

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6696513号  
(P6696513)

(45) 発行日 令和2年5月20日(2020.5.20)

(24) 登録日 令和2年4月27日(2020.4.27)

(51) Int.Cl.	F I
<b>C09D 11/322 (2014.01)</b>	C O 9 D 11/322
<b>B41J 2/01 (2006.01)</b>	B 4 1 J 2/01 5 0 1
<b>B41M 5/00 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00 1 2 0
	B 4 1 M 5/00 1 1 2

請求項の数 11 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2017-562512 (P2017-562512)	(73) 特許権者 000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(86) (22) 出願日 平成29年1月6日(2017.1.6)	(74) 代理人 100107515 弁理士 廣田 浩一
(86) 国際出願番号 PCT/JP2017/000329	(72) 発明者 木戸 正博 日本国 143-8555 東京都大田区 中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(87) 国際公開番号 W02017/126345	(72) 発明者 古川 壽一 日本国 143-8555 東京都大田区 中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(87) 国際公開日 平成29年7月27日(2017.7.27)	(72) 発明者 長島 英文 日本国 143-8555 東京都大田区 中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
審査請求日 平成30年7月18日(2018.7.18)	
(31) 優先権主張番号 特願2016-11064 (P2016-11064)	
(32) 優先日 平成28年1月22日(2016.1.22)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク、インクと基材のセット、インクジェット印刷方法、インクジェット印刷装置、及び印刷物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

樹脂を有する基材にインクを付与して印刷する印刷方法に用いるインクであって、前記インクが、水、有機溶剤、色材、及び樹脂粒子を含有し、前記有機溶剤として、沸点が170以上でありかつ下記数式1で表される比率Fhと、前記基材における前記樹脂の下記数式1で表される比率Fhとの差の絶対値が5%以下である化合物と、1, 2 - プロパンジオール、1, 2 - ブタンジオール、及び2, 3 - ブタンジオールから選択される少なくとも1種である炭素数3~4のジオール化合物及び2 - エチルヘキシルアルコールとを含むことを特徴とするインク。

<数式1>

$$Fh(\%) = [ H / ( D + P + H ) ] \times 100$$

ただし、前記数式1中、前記 Hはハンセンの溶解パラメータの水素結合項を表す。前記 Dは、ハンセンの溶解パラメータの分散項を表す。前記 Pは、ハンセンの溶解パラメータの極性項を表す。

【請求項2】

沸点が170以上でありかつ前記数式1で表される比率Fhと、前記基材における樹脂の上記数式1で表される比率Fhとの差の絶対値が5%以下である化合物が、3 - メトキシ - N, N - ジメチルプロピオンアミド、3 - ブトキシ - N, N - ジメチルプロピオンアミド、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジベンジルエーテル、テトラメチルウレア、2 - ピロリドン、1 - n - オクチル - 2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イ

ミダゾリジノン、プロピレン 1, 2 カarbonate、ジメチルスルホキシド、及びジエチレングリコールモノブチルエーテルから選択される少なくとも 1 種である請求項 1 に記載のインク。

【請求項 3】

前記沸点が 170 以上でありかつ前記数式 1 で表される比率 F h と、前記基材における樹脂の前記数式 1 で表される比率 F h との差の絶対値が 5 % 以下である化合物の含有量が、有機溶剤の総含有量に対して、10 質量 % 以上である請求項 1 から 2 のいずれかに記載のインク。

【請求項 4】

前記沸点が 170 以上でありかつ前記数式 1 で表される比率 F h と、前記基材における樹脂の前記数式 1 で表される比率 F h との差の絶対値が 5 % 以下である化合物の含有量が、有機溶剤の総含有量に対して、30 質量 % 以上である請求項 1 から 3 のいずれかに記載のインク。

10

【請求項 5】

前記 2 - エチルヘキシルアルコールの含有量が、有機溶剤の総含有量に対して、1 質量 % 以上である請求項 1 から 4 のいずれかに記載のインク。

【請求項 6】

前記有機溶剤の沸点が、170 以上 250 未満である請求項 1 から 5 のいずれかに記載のインク。

【請求項 7】

前記樹脂粒子が、ポリウレタン樹脂粒子を含む請求項 1 から 6 のいずれかに記載のインク。

20

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれかに記載のインクに、刺激を印加し、前記インクを吐出させて樹脂を有する基材上にインクを付与するインク吐出工程を少なくとも含むことを特徴とするインクジェット印刷方法。

【請求項 9】

請求項 1 から 7 のいずれかに記載のインクに、刺激を印加し、前記インクを吐出させて樹脂を有する基材上にインクを付与するインク吐出手段を少なくとも有することを特徴とするインクジェット印刷装置。

30

【請求項 10】

樹脂を有する基材と、前記基材上に印刷層を有する印刷物であって、前記印刷層が、有機溶剤、色材、及び樹脂を含有し、前記有機溶剤として、沸点が 170 以上でありかつ下記数式 1 で表される比率 F h と、前記基材における前記樹脂の下記数式 1 で表される比率 F h との差の絶対値が 5 % 以下である化合物と、1, 2 - プロパンジオール、1, 2 - ブタンジオール、及び 2, 3 - ブタンジオールから選択される少なくとも 1 種である炭素数 3 ~ 4 のジオール化合物及び 2 - エチルヘキシルアルコールとを含むことを特徴とする印刷物。

< 数式 1 >

$$F h (\%) = [ H / ( D + P + H ) ] \times 100$$

40

ただし、前記数式 1 中、前記 H はハンセンの溶解パラメータの水素結合項を表す。前記 D は、ハンセンの溶解パラメータの分散項を表す。前記 P は、ハンセンの溶解パラメータの極性項を表す。

【請求項 11】

水、有機溶剤、色材、及び樹脂粒子を含有するインクと、樹脂を有する基材とのインクと基材のセットであって、

前記インクが、有機溶剤として、沸点が 170 以上でありかつ下記数式 1 で表される比率 F h と、前記基材における前記樹脂の下記数式 1 で表される比率 F h との差の絶対値が 5 % 以下である化合物と、1, 2 - プロパンジオール、1, 2 - ブタンジオール、及び 2, 3 - ブタンジオールから選択される少なくとも 1 種である炭素数 3 ~ 4 のジオール化

50

合物及び2-エチルヘキシルアルコールとを含むことを特徴とするインクと基材のセット。

<数式1>

$$Fh(\%) = [H / (D + P + H)] \times 100$$

ただし、前記数式1中、前記Hはハンセンの溶解パラメータの水素結合項を表す。前記Dは、ハンセンの溶解パラメータの分散項を表す。前記Pは、ハンセンの溶解パラメータの極性項を表す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インク、インクと基材のセット、インクジェット印刷方法、インクジェット印刷装置、及び印刷物に関する。

【背景技術】

【0002】

広告、看板等の産業用途において、耐光性、耐水性、耐摩耗性等の耐久性を向上させるため、例えば、プラスチックフィルム等の非浸透性基材が使用されており、前記非浸透性基材に用いられるインクが種々開発されている。

【0003】

このようなインクとしては、例えば、有機溶剤をビヒクルとして用いた溶剤系インク、重合性モノマーを主成分とする紫外線硬化型インクが広く用いられている。しかし、前記溶剤系インクは、溶剤蒸発による環境への影響が懸念される。前記紫外線硬化型インクは、安全性の面から使用する重合性モノマーの選択肢が限られる場合がある。

そこで、環境負荷が少なく、非浸透性基材に直接記録できる水性インクが提案されている（例えば、特許文献1～2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2005-220352号公報

【特許文献2】特開2011-094082号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、非浸透性基材に対する定着性に優れ、高速印刷性、吐出信頼性、及び耐擦過性に優れたインクを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記課題を解決するための手段としての本発明のインクは、樹脂を有する基材にインクを付与して印刷する印刷方法に用いるインクであって、

前記インクが、水、有機溶剤、色材、及び樹脂粒子を含有し、

前記有機溶剤として、沸点が170以上でありかつ下記数式1で表される比率Fhと、前記基材における前記樹脂の下記数式1で表される比率Fhとの差の絶対値が5%以下である化合物と、炭素数3～4のジオール化合物及び2-エチルヘキシルアルコールとを含む。

<数式1>

$$Fh(\%) = [H / (D + P + H)] \times 100$$

ただし、前記数式1中、前記Hはハンセンの溶解パラメータの水素結合項を表す。前記Dは、ハンセンの溶解パラメータの分散項を表す。前記Pは、ハンセンの溶解パラメータの極性項を表す。

【発明の効果】

【0007】

10

20

30

40

50

本発明によると、非浸透性基材に対する定着性に優れ、高速印刷性、吐出信頼性、及び耐擦過性が良好であるインクを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、インクジェット記録装置の一例を示す斜視説明図である

【図2】図2は、インクジェット記録装置におけるメインタンクの一例を示す斜視説明図である。

【図3】図3は、インクジェット記録装置の加熱手段の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

(インク)

本発明のインクは、樹脂を有する基材にインクを付与して印刷する印刷方法に用いるインクであって、

前記インクが、水、有機溶剤、色材、及び樹脂粒子を含有し、

前記有機溶剤として、沸点が170以上でありかつ下記数式1で表される比率Fhと、前記基材における前記樹脂の下記数式1で表される比率Fhとの差の絶対値が5%以下である化合物と、炭素数3~4のジオール化合物及び2-エチルヘキシルアルコールとを含み、更に必要に応じてその他の成分を含有する。

<数式1>

$$Fh(\%) = [ H / ( D + P + H ) ] \times 100$$

ただし、前記数式1中、前記Hはハンセンの溶解パラメータの水素結合項を表す。前記Dは、ハンセンの溶解パラメータの分散項を表す。前記Pは、ハンセンの溶解パラメータの極性項を表す。

【0010】

本発明のインクは、従来の水性インクでは、非浸透性基材に対する定着性、高速印刷性、吐出信頼性、及び耐擦過性のすべての性能を満足できるものではなかったという知見に基づくものである。

【0011】

前記インクに含まれる成分のうち、前記有機溶剤の選定は印刷する基材へのインク定着性を左右するため、その果たす役割は非常に大きい。本発明者らは、印刷に用いる基材の樹脂のFh(ハンセンの溶解パラメータにおける水素結合項Hが3つの成分、水素結合項H、分散項D、極性項Pの和に占める割合)と近いFhを持つ化合物をインクに加えることでインクの定着性が著しく向上することを知見した。その理由については定かではないが、Fhの差が5%以内である有機溶剤を含むことにより、基材とインクの親和性が高まるためと推察される。前記インクの基材への定着性が向上することにより、高速印刷時においても隣接インク滴同士が着弾後に合一し収縮する現象(ビーディング)を抑制することができ、高品位の画像を得ることができる。また、定着速度の向上は、二次乾燥性向上も高めることができ、印刷後の基材巻き取り時に裏紙への転写を抑制できることを知見した。

更に、前記有機溶剤が比較的高沸点であることにより、インクジェット印刷装置のノズル先端近傍での目詰まりを抑制することが可能となり、高い吐出信頼性が得られることも見出した。更に、驚くべきことに前記有機溶剤を所定量添加することにより印刷後に形成される塗膜の堅牢性にも大きく向上することを知見した。

【0012】

<有機溶剤>

前記有機溶剤として、沸点が170以上でありかつ下記数式1で表される比率Fhと、印刷に用いる基材における樹脂の下記数式1で表される比率Fhとの差の絶対値が5%以下である化合物と、炭素数3~4のジオール化合物及び2-エチルヘキシルアルコールとを含むことが必要である。

<数式1>

10

20

30

40

50

$$F_h(\%) = [H / (D + P + H)] \times 100$$

ただし、前記数式1中、前記 H はハンセンの溶解パラメータの水素結合項を表す。前記 D は、ハンセンの溶解パラメータの分散項を表す。前記 P は、ハンセンの溶解パラメータの極性項を表す。

【0013】

前記ハンセンの溶解パラメータ(HSP)は、ヒルデブランド(Hildebrand)によって導入された溶解度パラメータを、分散項 D、極性項 P、水素結合項 H の3成分に分割し、三次元空間に表したものである。前記分散項 D は分散力による効果、前記極性項 P は双極子間力による効果、前記水素結合項 H は水素結合力による効果をそれぞれ示す。

10

【0014】

前記ハンセンの溶解パラメータ(HSP)の定義及び計算は、下記の文献に記載されている。

Charles M. Hansen 著、Hansen Solubility Parameters: A Users Handbook (CRCプレス、2007年)。  
B, John 著、Solubility parameters: theory and application, The Book and paper group annual Vol. 3 (1984年)。

溶剤の溶解パラメータ(HSP) [ D、P、H ] は、例えば、コンピュータソフトウェア Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP) を用いることによって、その化学構造から簡便に推算できる。本発明においては、HSPiPバージョン3.0.38のデータベースに登録されている溶剤に関してはその値を使用し、データベースに無い溶剤に関しては、HSPiPバージョン3.0.38により推算される値を使用する。

20

【0015】

前記溶解度パラメータの3つの成分(分散項 D、極性項 P、水素結合項 H)から、下記数式1及び下記数式2に従い、トータルの溶解度パラメータに対する各成分の比率(百分率)を F<sub>d</sub>、F<sub>p</sub>、F<sub>h</sub> として求め、溶剤の特性を知ることができる。

<数式1>

$$F_d(\%) = D / (D + P + H) \times 100$$

$$F_p(\%) = P / (D + P + H) \times 100$$

$$F_h(\%) = H / (D + P + H) \times 100$$

30

<数式2>

$$F_d + F_p + F_h = 100\%$$

【0016】

本発明においては、沸点が170 以上でありかつ前記数式1で表される比率 F<sub>h</sub> (ハンセンの溶解パラメータにおける水素結合項 H が3つの成分、水素結合項 H、分散項 D、極性項 P の和に占める割合) と、前記印刷に用いる基材における樹脂の前記数式1で表される比率 F<sub>h</sub> との差の絶対値が5%以下である化合物を含有するインクを用いて、前記基材上に画像を印刷した際に、インクの定着工程において前記有機溶剤が前記基材、特に非浸透性基材に瞬時に浸透する。その結果、インクの定着速度を向上させることができる。

40

前記有機溶剤の前記数式1で表される比率 F<sub>h</sub> と、印刷に用いる基材における樹脂の前記数式1で表される比率 F<sub>h</sub> との差の絶対値は、5%以下が好ましく、3%以下がより好ましい。前記 F<sub>h</sub> の差の絶対値が5%以下であると、より基材との親和性に優れ、インクの定着速度を更に高めることができるという利点がある。

【0017】

前記沸点が170 以上でありかつ前記数式1で表される比率 F<sub>h</sub> と、前記基材における樹脂の前記数式1で表される比率 F<sub>h</sub> との差の絶対値が5%以下である化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、3-メトキシ-N,

50

N - ジメチルプロピオンアミド (  $H : 4.1 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $Fh : 16\%$ 、沸点  $216$  )、3 - ブトキシ - N , N - ジメチルプロピオンアミド (  $H : 7.0^{1/2} \text{ MPa}$ 、 $Fh : 17\%$ 、沸点  $180$  )、ジエチレングリコールジエチルエーテル (  $H : 9.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $Fh : 26\%$ 、沸点  $298$  )、ジベンジルエーテル (  $H : 7.4 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $Fh : 26\%$ 、沸点  $298$  )、テトラメチルウレア (  $H : 8.1 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $Fh : 22\%$ 、沸点  $177$  )、2 - ピロリドン (  $H : 5.2 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $Fh : 20\%$ 、沸点  $245$  )、1 - n - オクチル - 2 - ピロリドン (  $H : 8.4 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $Fh : 21\%$ 、沸点  $170$  )、1 , 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン (  $H : 6.7 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $Fh : 21\%$ 、沸点  $224$  )、プロピレン 1 , 2 カarbonate (  $Fh : 10\%$ 、沸点  $242$  )、ジメチルスルホキシド (  $Fh : 23\%$ 、沸点  $189$  )、ジエチレングリコールモノエーテル (  $Fh : 32\%$ 、沸点  $230$  ) などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

10

## 【0018】

前記インクが、前記沸点が  $170$  以上でありかつ前記数式 1 で表される比率  $Fh$  と、前記基材における樹脂の前記数式 1 で表される比率  $Fh$  との差の絶対値が  $5\%$  以下である化合物を含有することにより、基材と、インクに含まれる前記有機溶剤との親和性を高め、高い定着性を確保できる。また、前記有機溶剤は比較的高い沸点を持つため、インクジェット印刷装置のノズル先端近傍での樹脂皮膜の形成を抑えることができ、高い吐出信頼性を確保できる。

## 【0019】

20

前記沸点が  $170$  以上でありかつ前記数式 1 で表される比率  $Fh$  と、前記基材における樹脂の前記数式 1 で表される比率  $Fh$  との差の絶対値が  $5\%$  以下である化合物の含有量は、インク中の有機溶剤の総含有量に対して、 $10$  質量%以上が好ましく、 $20$  質量%以上がより好ましく、 $30$  質量%以上が更に好ましい。前記含有量が、 $10$  質量%以上であると、インクと基材の親和性が高まり、インクジェット印刷方法に用いた場合に良好な定着性を得ることができる。

## 【0020】

前記樹脂を有する基材における樹脂とは、基材の最表面層の樹脂を指す。例えば、樹脂フィルムからなる基材の場合には、樹脂フィルムを構成する樹脂の  $Fh$  値を指す。また、樹脂フィルム上に、別の種類の樹脂層を設けた非浸透性基材である場合には最も外側の樹脂層の  $Fh$  値を指す。なお、前記基材の詳細については、後述する。

30

## 【0021】

前記沸点が  $170$  以上でありかつ前記数式 1 で表される比率  $Fh$  と、前記基材における樹脂の前記数式 1 で表される比率  $Fh$  との差の絶対値が  $5\%$  以下である化合物は、ガスクロマトグラフ質量分析 (  $GCMS$  ) 法により確認することができる。具体的には、インク全体を  $GCMS$  にかけて、含まれている溶剤の定性分析を行う。有機溶剤の種類が特定できれば、各有機溶剤の濃度の検量線を作成し、インク中に含まれる各有機溶剤の定量をすることができる。

## 【0022】

- 炭素数 3 ~ 4 のジオール化合物 -  
前記有機溶剤として、炭素数 3 ~ 4 のジオール化合物を含有することにより、耐擦過性、定着性、及び非転写性が向上する。

40

前記炭素数 3 ~ 4 のジオール化合物としては、例えば、1 , 2 - プロパンジオール、1 , 3 - プロパンジオール、1 , 2 - ブタンジオール、2 , 3 - ブタンジオールなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

前記炭素数 3 ~ 4 のジオール化合物の含有量は、有機溶剤の総含有量に対して、 $5$  質量%以上  $40$  質量%以下が好ましく、 $10$  質量%以上  $27$  質量%以下がより好ましい。

## 【0023】

- 2 - エチルヘキシルアルコール -  
前記有機溶剤は、2 - エチルヘキシルアルコールを含有する。

50

前記有機溶剤として、2-エチルヘキシルアルコールを含有することにより、樹脂や顔料の相溶性が向上するためインク中に分散された樹脂や顔料が凝集することなく存在することができ、インクの吐出信頼性が向上する。

前記2-エチルヘキシルアルコールの含有量は、有機溶剤の総含有量に対して、1質量%以上が好ましく、1質量%以上10質量%以下がより好ましく、3質量%以上5質量%以下が更に好ましい。

【0024】

本発明のインクには、前記化合物以外にも、必要に応じて他の有機溶剤を含有することができる。

前記他の有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,3-ブタントリオール、ペトリオール等の多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類；エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、 $\gamma$ -カプロラクタム、 $\epsilon$ -ブチロラクトン等の含窒素複素環化合物；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエチルアミン等のアミン類；ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物、プロピレンカーボネイト、炭酸エチレンなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0025】

前記有機溶剤の沸点は、インク中に含まれる総ての有機溶剤において、170以上250未満であることが好ましい。

前記沸点が170以上250未満であると、高い吐出信頼性が得られ、また、形成された画像の乾燥性も良好となる。

【0026】

前記有機溶剤の総含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、インク全量に対して、20質量%以上70質量%以下が好ましく、30質量%以上60質量%以下がより好ましい。前記含有量が、20質量%以上70質量%以下であると、乾燥性に優れ、かつ良好な吐出安定性が得られる。

【0027】

<樹脂粒子>

前記樹脂粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリエステル樹脂粒子、ポリウレタン樹脂粒子、エポキシ樹脂粒子、ポリアミド樹脂粒子、ポリエーテル樹脂粒子、アクリル樹脂粒子、アクリル-シリコーン樹脂粒子、フッ素系樹脂等の縮合系合成樹脂粒子、ポリオレフィン樹脂粒子、ポリスチレン系樹脂粒子、ポリビニルアルコール樹脂粒子、ポリビニルエステル樹脂粒子、ポリアクリル酸樹脂粒子、不飽和カルボン酸系樹脂等の付加系合成樹脂粒子、セルロース類、ロジン類、天然ゴム等の天然ポリマーなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0028】

これらの中でも、非浸透性基材に対する定着性の点から、アクリル樹脂粒子、アクリル-シリコーン樹脂粒子、ポリウレタン樹脂粒子が好ましく、ポリウレタン樹脂粒子がより

好ましい。また、画像の耐擦過性の点から、ポリエステル樹脂粒子、ポリ塩化ビニル樹脂粒子、ポリウレタン樹脂粒子が好ましい。また、非浸透性基材への密着性の点から、ポリウレタン樹脂粒子、ポリエステル樹脂粒子が好ましい。

【0029】

前記樹脂粒子としては、特に制限はなく、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。

【0030】

- ポリウレタン樹脂粒子 -

前記ポリウレタン樹脂粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるポリウレタン樹脂粒子などが挙げられる。

10

前記ポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオールなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0031】

- - ポリエーテルポリオール - -

前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば、活性水素原子を2個以上有する化合物の少なくとも1種を出発原料として、アルキレンオキシドを付加重合させたものなどが挙げられる。

【0032】

前記出発原料としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

20

【0033】

前記アルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0034】

前記ポリエーテルポリオールとしては、非常に優れた耐擦過性を付与できるインク用バインダーを得る点から、ポリオキシトラメチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコールなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

30

【0035】

- - ポリカーボネートポリオール - -

また、前記ポリウレタン樹脂粒子の製造に使用できるポリカーボネートポリオールとしては、例えば、炭酸エステルとポリオールとを反応させて得られるもの、ホスゲンとビスフェノールA等とを反応させて得られるものなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

40

【0036】

前記炭酸エステルとしては、例えば、メチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルカーボネート、ジエチルカーボネート、シクロカーボネート、ジフェニルカーボネートなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0037】

前記ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,5-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタン

50



ジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 11 - ウンデカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、ヒドロキノン、レゾルシン、ビスフェノール - A、ビスフェノール - F、4, 4' - ビフェノール等の比較的分子量のジヒドロキシ化合物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオールなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0038】

- - ポリエステルポリオール - -

前記ポリエステルポリオールとしては、例えば、低分子量のポリオールとポリカルボン酸とをエステル化反応して得られるもの、 $\epsilon$ -カプロラクトン等の環状エステル化合物を開環重合反応して得られるポリエステル、これらの共重合ポリエステルなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0039】

前記低分子量のポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコールなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

前記ポリカルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、これらの無水物又はエステル形成性誘導体などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0040】

- - ポリイソシアネート - -

前記ポリイソシアネートとしては、例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環式ジイソシアネートなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、本発明のインクは、ポスターや看板などの屋外向けの用途としても用いられるため、非常に高い長期耐候性を持つ塗膜を必要としており、前記長期耐候性の点から、脂肪族又は脂環式ジイソシアネートが好ましい。

【0041】

更に、少なくとも1種の脂環式ジイソシアネートを使用することにより、目的とする塗膜強度、及び耐擦過性を得やすくなる。

前記脂環式ジイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートが挙げられる。

前記脂環式ジイソシアネートの含有量としては、イソシアネート化合物全量に対して、60質量%以上が好ましい。

【0042】

< ポリウレタン樹脂粒子の製造方法 >

本発明のインクに用いるポリウレタン樹脂粒子は、従来一般的に用いられている製造方法により得ることができ、例えば、次の方法などが挙げられる。

まず、無溶剤下又は有機溶剤の存在下で、前記ポリオールと前記ポリイソシアネートを、イソシアネート基が過剰になる当量比で反応させて、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーを製造する。

次いで、前記イソシアネート末端ウレタンプレポリマー中のアニオン性基を必要に応じて中和剤により中和し、その後、鎖延長剤と反応させて、最後に必要に応じて系内の有機溶剤を除去することによって得ることができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 3 】

前記ポリウレタン樹脂粒子の製造に使用できる有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；アセトニトリル等のニトリル類；ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン、N - エチルピロリドン等のアミド類などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

前記鎖延長剤としては、例えば、ポリアミンやその他の活性水素基含有化合物などが挙げられる。

## 【 0 0 4 4 】

前記ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1, 2 - プロパンジアミン、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2, 5 - ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジアミン、1, 4 - シクロヘキサジアミン等のジアミン類；ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレントトラミン等のポリアミン類；ヒドラジン、N, N' - ジメチルヒドラジン、1, 6 - ヘキサメチレンビスヒドラジン等のヒドラジン類；コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等のジヒドラジド類などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 4 5 】

前記その他の活性水素基含有化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、サッカロース、メチレングリコール、グリセリン、ソルビトール等のグリコール類；ビスフェノールA、4, 4' - ジヒドロキシジフェニル、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、水素添加ビスフェノールA、ハイドロキノン等のフェノール類；水などが挙げられる。これらは、インクの保存安定性が低下しない範囲内であれば、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 4 6 】

前記ポリウレタン樹脂粒子としては、カーボネート基の高い凝集力により耐水性、耐熱性、耐摩耗性、耐候性、及び画像の耐擦過性の点から、ポリカーボネート系ウレタン樹脂粒子が好ましい。前記ポリカーボネート系ウレタン樹脂粒子である場合、屋外用途のような過酷な環境において使用される印刷物に適したインクが得られる。

## 【 0 0 4 7 】

前記ポリウレタン樹脂粒子としては、市販品を使用してもよく、例えば、ユーコートUX - 485（ポリカーボネート系ウレタン樹脂粒子）、ユーコートUWS - 145（ポリエステル系ウレタン樹脂粒子）、パーマリンUA - 368T（ポリカーボネート系ウレタン樹脂粒子）、パーマリンUA - 200（ポリエーテル系ウレタン樹脂粒子）（以上、三洋化成工業株式会社製）などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 4 8 】

- 塩化ビニル樹脂粒子 -

前記塩化ビニル樹脂粒子としては、インク中に含まれる顔料や他の樹脂粒子との混和性を確保する点から、塩化ビニル - エチレン共重合体、塩化ビニル - アクリル共重合体が好ましく、非極性基材に対する密着性に特に優れる点から、塩化ビニル - エチレン共重合体がより好ましい。

## 【 0 0 4 9 】

前記塩化ビニル樹脂粒子としては、特に制限はなく、市販品を使用することができ、市販のポリ塩化ビニル樹脂エマルジョン、市販の塩化ビニル - アクリル共重合体のエマルジョン、市販の塩化ビニル - エチレン共重合体のエマルジョンなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 0 】

前記市販のポリ塩化ビニル樹脂エマルジョンとしては、例えば、日信化学工業株式会社製のビニブラン（登録商標）シリーズのうち品番 9 8 5（固形分濃度：4 0 質量％、アニオン性）が挙げられる。これらは、1 種を単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

前記市販の塩化ビニル - アクリル共重合体のエマルジョンとしては、例えば、日信化学工業株式会社製のビニブラン（登録商標）シリーズのうち品番 2 7 8（固形分濃度：4 3 質量％、アニオン性）、7 0 0（固形分濃度：3 0 質量％、アニオン性）、7 0 1（固形分濃度：3 0 質量％、アニオン性）、7 1 1（固形分濃度：5 0 質量％、アニオン性）、7 2 1（固形分濃度：3 0 質量％、アニオン性）、7 0 0 F S（固形分濃度：3 0 質量％、アニオン性）、7 0 1 R L 3 5（固形分濃度：3 0 質量％、アニオン性）、7 0 1 R L（固形分濃度：3 0 質量％、アニオン性）、7 0 1 R L 6 5（固形分濃度：3 0 質量％、アニオン性）などが挙げられる。これらは、1 種を単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

10

前記市販の塩化ビニル - エチレン共重合体のエマルジョンとしては、例えば、住化ケムテックス株式会社製のスミエリート（登録商標）シリーズのうち品番 1 0 1 0（固形分濃度：5 0 ± 1 質量％、アニオン性）、1 2 1 0（固形分濃度：5 0 ± 1 質量％、アニオン性）、1 3 2 0（固形分濃度：5 0 ± 1 質量％、アニオン性）などが挙げられる。これらは、1 種を単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

その他の市販品としては、塩化ビニル樹脂にヒドロキシル成分を導入した W a c k e r C h e m i e A G 社製の V I N N O L シリーズのうち品番 E 1 5 / 4 8 A（固形分濃度：5 0 質量％、アニオン性）、E 2 2 / 4 8 A（固形分濃度：3 0 質量％、アニオン性）などが挙げられる。これらは、1 種を単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

20

## 【 0 0 5 1 】

- ポリエステル樹脂粒子 -

前記ポリエステル樹脂粒子としては、画像の耐水性を得るために、乳化剤やスルホン酸塩など乾燥後の被膜に残存する親水性成分を含有しないものが好ましい。

## 【 0 0 5 2 】

前記前記ポリエステル樹脂粒子としては、特に制限はなく、市販品を用いることができ、前記市販品のポリエステル樹脂エマルジョンとしては、例えば、ユニチカ株式会社製のエマルジョンエーテル（登録商標）シリーズのうち品番 K Z A - 1 4 4 9（固形分濃度：3 0 質量％、アニオン性）、K Z A - 3 5 5 6（固形分濃度：3 0 質量％、アニオン性）、K Z A - 0 1 3 4（固形分濃度：3 0 質量％、アニオン性）、高松油脂株式会社製のペスレジン A シリーズのうち品番 A - 1 2 4 G P（固形分濃度：3 0 質量％）、A - 1 2 5 S（固形分濃度：3 0 質量％）、A - 1 6 0 P（固形分濃度：2 5 質量％）などが挙げられる。これらは、1 種を単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

30

## 【 0 0 5 3 】

前記樹脂粒子は、特に制限はなく、水性のエマルジョンの状態で供給されたものを用いるのが好ましい。溶剤、着色剤、及び水と配合して水性のインクを調整する作業の容易性や、前記インク中にできるだけ均一に分散させること等を考慮すると、樹脂粒子が水を分散媒として安定に分散した状態である、樹脂エマルジョンの状態では、インクに添加することが好ましい。

40

## 【 0 0 5 4 】

前記樹脂粒子としては、実使用上はインク化する際に添加される水溶性有機溶剤によって造膜が容易となっており、溶剤及び水の蒸発に伴い樹脂粒子の造膜が促されることから、本発明のインクを使用する際に必ずしも加熱工程は必要ではない。

## 【 0 0 5 5 】

前記樹脂粒子を水性媒体中に分散させるにあたり、分散剤を利用した強制乳化型のものを用いることもできるが、塗膜に分散剤が残り強度を下げることを防止する点から、分子構造中にアニオン性基を有する、いわゆる自己乳化型の樹脂粒子が好適である。

前記自己乳化型の樹脂粒子のアニオン性基の酸価としては、水分散性、耐擦性、及び耐

50

薬品性の点から、5 mg KOH / g 以上 100 mg KOH / g 以下が好ましく、5 mg KOH / mg 以上 50 mg KOH / mg 以下が好ましい。

【0056】

前記アニオン性基としては、例えば、カルボキシル基、カルボキシレート基、スルホン酸基、スルホネート基などが挙げられる。これらの中でも、良好な水分散安定性を維持する点から、一部又は全部が塩基性化合物等によって中和されたカルボキシレート基やスルホネート基が好ましい。前記アニオン性基を樹脂中に導入するには、前記アニオン性基を持ったモノマーを使用すればよい。

【0057】

前記アニオン性基を有する樹脂粒子の水分散体を製造する方法としては、水分散体にアニオン性基の中和に使用できる塩基性化合物を添加することが挙げられる。

前記塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、モルホリンなどの有機アミン；モノエタノールアミンなどのアルカノールアミン；Na、K、Li、Caなどを含む金属塩基化合物などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

前記強制乳化型の樹脂粒子を用いて水分散体を製造する方法としては、例えば、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤などの界面活性剤を用いることができる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、耐水性の点から、ノニオン性界面活性剤が好ましい。

【0058】

前記ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレンポリオール、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン硬化ひまし油、ポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの中でも、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンが好ましい。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0059】

前記アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、メチルタウリル酸塩、スルホコハク酸塩、エーテルスルホン酸塩、エーテルカルボン酸塩、脂肪酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩、アルキルベタイン、アルキルアミンオキシドなどが挙げられる。これらの中でも、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、スルホコハク酸塩が好ましい。

【0060】

前記界面活性剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、樹脂粒子全量に対して、0.1質量%以上30質量%以下が好ましく、5質量%以上20質量%以下がより好ましい。前記含有量が、0.1質量%以上30質量%以下の範囲内であれば、好適に樹脂粒子が造膜し、付着性や耐水性に優れたインクが得られ、印刷物がブロッキングすることなく好適に用いられる。

【0061】

前記樹脂粒子の体積平均粒径は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、インクジェット印刷装置に使用することを考慮すると、10 nm以上1,000 nm以下が好ましく、10 nm以上200 nm以下がより好ましく、10 nm以上100 nm以下が特に好ましい。

前記体積平均粒径が10 nm以上1,000 nm以下の樹脂粒子を用いることで、水溶

10

20

30

40

50

性有機溶剤と樹脂粒子表面との接触部位が増加し、樹脂粒子の造膜性が高まり、強靱な樹脂の連続被膜が形成されるため、高い画像硬度を得ることができる。

前記体積平均粒径は、例えば、粒度分析装置（マイクロトラック MODEL UPA 9340、日機装株式会社製）を用いて測定することができる。

【0062】

前記樹脂粒子の含有量としては、非浸透性基材に対する定着性の点から、インク全量に対して、1質量%以上15質量%以下が好ましく、インク塗膜の平滑性がより向上し、高い光沢度を得ることができるとともに、非浸透性基材への定着性が向上する点から、5質量%以上12質量%以下がより好ましい。

【0063】

前記樹脂粒子の定性及び定量としては、例えば、「プラスチック材料の各動特性の試験法と評価結果（22）；安田武夫著、プラスチックス：日本プラスチック工業連盟誌 / 「プラスチック」編集委員会編」に詳述されているような手順で確認することができる。具体的には、赤外線分光分析（IR）、熱分析（DSC、TG/DTA）、熱分解ガスクロマトグラフィ（PyGC）、核磁気共鳴法（NMR）などで分析することにより確認することができる。

【0064】

本発明のインクは、印刷後に加熱を行うと、残留溶剤が低減して接着性を向上させることができる。特に、樹脂粒子の最低造膜温度（以下、「MFT」とも称することがある）が80を超え、樹脂の造膜不良をなく、画像堅牢性を向上する点から、加熱をすることが好ましい。

【0065】

なお、本発明のインクを得るために樹脂エマルジョンの最低造膜温度を調整する場合、例えば、樹脂のガラス転移点（以下、「Tg」とも称することがある）をコントロールすることで調整することができ、樹脂粒子が共重合体である場合には、前記共重合体を形成するモノマーの比率を変えることにより調整することができる。本発明において前記最低造膜温度とは、樹脂エマルジョンをアルミニウム等の金属板の上に薄く流延し、温度を上げていったときに透明な連続フィルムが形成される最低温度のことをいい、前記最低造膜温度未満の温度領域では、エマルジョンは白色粉末状となる点をいい、具体的には、「造膜温度試験装置」（株式会社井元製作所製）、「TP-801 MFTテスター」（テスター産業株式会社製）などの市販の最低造膜温度測定装置で測定される値のことをいう。

また、樹脂の粒子径の制御によっても変化するため、これらの制御因子により樹脂の最低造膜温度を狙いの値とすることが可能である。

【0066】

<色材>

前記色材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、顔料、染料などが挙げられる。これらの中でも、顔料が好ましい。

前記顔料としては、例えば、無機顔料、有機顔料などが挙げられる。

【0067】

前記無機顔料として、例えば、酸化チタン及び酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエローに加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

前記有機顔料としては、例えば、アゾ顔料（例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等を含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料等）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート等）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、

10

20

30

40

50

2種以上を併用してもよい。

その他、樹脂中空粒子、無機中空粒子の使用も可能である。

これらの顔料のうち、溶剤と親和性の良いものが好ましく用いられる。

【0068】

前記顔料の含有量としては、インク全量に対して、0.1質量%以上10質量%以下が好ましく、1質量%以上10質量%以下が好ましい。前記含有量が、0.1質量%以上10質量%以下であると、画像濃度、定着性、及び吐出安定性を向上できる。

【0069】

前記顔料の具体例としては、黒色用としては、例えば、ファーンブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック(C.I.ピグメントブラック7)類、又は銅、鉄(C.I.ピグメントブラック11)等の金属類、アニリンブラック(C.I.ピグメントブラック1)等の有機顔料が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

また、カラー用としては、例えば、C.I.ピグメントイエロー1、3、12、13、14、17、24、34、35、37、42(黄色酸化鉄)、53、55、74、81、83、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、138、150、153、155; C.I.ピグメントオレンジ5、13、16、17、36、43、51; C.I.ピグメントレッド1、2、3、5、17、22、23、31、38、48:2、48:2(パーマネントレッド2B(Ca))、48:3、48:4、49:1、52:2、53:1、57:1(ブリリアントカーミン6B)、60:1、63:1、63:2、64:1、81、83、88、101(べんがら)、104、105、106、108(カドミウムレッド)、112、114、122(キナクリドンマゼンタ)、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、209、219; C.I.ピグメントバイオレット1(ローダミンレーキ)、3、5:1、16、19、23、38、C.I.ピグメントブルー1、2、15(フタロシアニンプルー)、15:1、15:2、15:3(フタロシアニンプルー)、16、17:1、56、60、63; C.I.ピグメントグリーン1、4、7、8、10、17、18、36などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0070】

前記顔料(例えば、カーボンブラック)の表面にスルホン基やカルボキシル基等の官能基を付加し水中に分散可能とした自己分散顔料などが使用できる。

また、前記顔料をマイクロカプセルに包含させ、前記顔料を水中に分散可能なもの、すなわち、顔料粒子を含有させた樹脂粒子であってもよい。

この場合、インクに含有される顔料としては、すべて樹脂粒子に封入又は吸着されている必要はなく、本発明の効果が損なわれない範囲において、前記顔料がインク中に分散していてもよい。

【0071】

前記顔料の数平均粒径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、最大個数換算で最大頻度は20nm以上150nm以下が好ましい。数平均粒径が、20nm以上であると、分散操作、分級操作が容易になり、150nm以下であると、インクとしての顔料分散安定性が良くなるばかりでなく、吐出安定性にも優れ、画像濃度などの画像品質も高くなり好ましい。

前記数平均粒径は、例えば、粒度分析装置(マイクロトラック MODEL UPA9340、日機装株式会社製)を用いて測定することができる。

【0072】

分散剤を用いて顔料を分散する場合には、特に制限はなく、従来公知のものであればいずれも使用することができ、例えば、高分子分散剤、水溶性界面活性剤などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0073】

## &lt; 水 &gt;

前記水としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、超純水などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

## 【0074】

前記水の含有量は、インク全量に対して、15質量%以上60質量%以下が好ましく、20質量%以上40質量%以下がより好ましい。前記含有量が、15質量%以上であると、高粘度になることを防止し、吐出安定性を向上でき、60質量%以下であると、非浸透性基材への濡れ性が好適となり、画像品位を向上できる。

## 【0075】

## &lt; その他の成分 &gt;

前記その他の成分としては、例えば、界面活性剤、防腐防黴剤、防錆剤、pH調整剤、ヒンダードフェノールやヒンダードフェノールアミンのようなゴム及びプラスチック用無色老化防止剤などが挙げられる。

## 【0076】

## - 界面活性剤 -

前記界面活性剤は、基材への濡れ性を確保するために含有することができる。

## 【0077】

前記界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、分散安定性、及び画像品質の点から、ノニオン性界面活性剤が好ましい。

また、組成によってはフッ素系界面活性剤やシリコン系界面活性剤を併用又は単独使用することができる。

## 【0078】

前記ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アセチレンアルコールのエチレンオキサイド付加物などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

## 【0079】

前記界面活性剤の含有量としては、0.1質量%以上5質量%以下が好ましい。前記含有量が、0.1質量%以上であると、非浸透性基材への濡れ性が確保できるため、画像品質が向上でき、5質量%以下であると、インクが泡立ちにくくなるため、優れた吐出安定性が得られる。

## 【0080】

## - 消泡剤 -

消泡剤としては、特に制限はなく、例えば、シリコン系消泡剤、ポリエーテル系消泡剤、脂肪酸エステル系消泡剤などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、破泡効果に優れる点から、シリコン系消泡剤が好ましい。

## 【0081】

## - 防腐防黴剤 -

防腐防黴剤としては、特に制限はなく、例えば、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンなどが挙げられる。

## 【0082】

## - 防錆剤 -

防錆剤としては、特に制限はなく、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウムなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0083】

- pH調整剤 -

pH調整剤としては、pHを7以上に調整することが可能であれば、特に制限はなく、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミンなどが挙げられる。

## 【0084】

<インクの製造方法>

前記インクの製造方法としては、例えば、前記水、前記有機溶剤、前記樹脂粒子、前記色材、及び必要に応じて、前記その他の成分を、攪拌混合することにより製造することができる。前記攪拌混合としては、例えば、サンドミル、ホモジナイザー、ボールミル、ペイントシェイカー、超音波分散機、通常の攪拌羽を用いた攪拌機、マグネチックスターラー、高速の分散機などを用いることができる。

10

## 【0085】

前記インクの粘度としては、基材に印刷した場合の文字品位等の画像品質の点から、25で、 $2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上が好ましく、 $3\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下がより好ましい。前記粘度が、 $2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上であると、吐出信頼性を向上できる。

## 【0086】

(インクと基材のセット)

本発明のインクと基材のセットは、水、有機溶剤、色材、及び樹脂粒子を含有するインクと、樹脂を有する基材とのインクと基材のセットであって、

前記インクが、有機溶剤として、沸点が $170$ 以上でありかつ下記数式1で表される比率 $F_h$ と、前記基材における前記樹脂の下記数式1で表される比率 $F_h$ との差の絶対値が $5\%$ 以下である化合物と、炭素数 $3\sim 4$ のジオール化合物及び2-エチルヘキシルアルコールを含む。

20

<数式1>

$$F_h(\%) = [ H / ( D + P + H ) ] \times 100$$

ただし、前記数式1中、前記 $H$ はハンセンの溶解パラメータの水素結合項を表す。前記 $D$ は、ハンセンの溶解パラメータの分散項を表す。前記 $P$ は、ハンセンの溶解パラメータの極性項を表す。

前記インクとしては、本発明のインクが用いられる。

## 【0087】

<基材>

前記基材としては、樹脂を有し、表面に樹脂を有することが好ましく、例えば、浸透性基材、非浸透性基材などが挙げられる。これらの中でも、非浸透性基材が好ましい。

前記浸透性基材としては、例えば、普通紙、合成紙、布などが挙げられる。これらの浸透性基材を用いる場合には、例えば、前記普通紙上に樹脂を含む層を積層した基材を用いることができる。

前記非浸透性基材とは、水透過性、吸収性、及び吸着性の少なくともいずれかが低い表面を有する基材をいい、内部に多数の空洞があっても外部に開口していない材質も含まれ、より定量的には、ブリストー(Bristow)法において接触開始から $30\text{ m s e c}^{-1/2}$ までの水吸収量が $10\text{ mL}/\text{m}^2$ 以下である基材を意味する。

40

前記非浸透性基材としては、例えば、ポリ塩化ビニル(PVC)フィルム、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、塩素化ポリプロピレンフィルム、不飽和ポリエステルフィルム、ポリエチルメタクリレートフィルム、ポリビニルアセテートフィルム、ポリイソブチレンフィルム、ポリビニルブチラールフィルムなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

前記非浸透性基材としては、市販品を使用してもよいし、例えば、溶融押出成型法にて樹脂からフィルムを形成したものをを用いてもよい。

また、前記非浸透性基材の表面に樹脂層を有するものであってもよい。

前記基材としては、前記浸透性基材、前記非浸透性基材や、一般的な記録媒体として用

50



いられるものに限られず、壁紙や床材等の建材、衣料用等の布、テキスタイル、皮革等を適宜使用することができる。また、前記基材を搬送する経路の構成を調整することにより、セラミックスやガラス、金属などを使用することもできる。この場合、必要に応じて、樹脂を含む層を積層した基材として用いることができる。

本発明においては、前記インク中の有機溶剤の前記数式 1 で表される比率  $F_h$  と、印刷に用いる基材における樹脂の前記数式 1 で表される比率  $F_h$  との差の絶対値は、5%以下が好ましく、3%以下がより好ましい。このように、インク中の有機溶剤の  $F_h$  と基材における樹脂の  $F_h$  とが近い値を持つことにより、非浸透性基材に対する定着性が向上する。

ここで、前記基材における樹脂とは、基材の最表面層の樹脂を指す。例えば、樹脂フィルム上に、別の種類の樹脂層を設けた非浸透性基材である場合には最も外側の樹脂層の  $F_h$  値を指す。

前記基材の平均厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.3mm以上0.8mm以下が好ましい。

#### 【0088】

##### <インク収容容器>

本発明で用いられるインク収容容器は、本発明のインク、又は本発明のインクと基材のセットにおけるインクを容器に収容してなる。

前記インクカートリッジとしては、前記インクを容器中に収容してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の部材などを有してなる。

#### 【0089】

前記容器としては、特に制限はなく、目的に応じて、その形状、構造、大きさ、材質等を適宜選択することができ、例えば、アルミニウムラミネートフィルム、樹脂フィルム等で形成されたインク袋などを少なくとも有するものなどが挙げられる。

#### 【0090】

##### (インクジェット印刷方法及びインクジェット印刷装置)

本発明におけるインクジェット印刷装置は、インク飛翔手段を少なくとも有してなり、加熱手段を有することが好ましく、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段を有してなる。

本発明のインクジェット印刷方法は、インク飛翔工程を少なくとも含んでなり、加熱工程を有することが好ましく、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程を含んでなる。

本発明のインクジェット印刷方法は、本発明のインクジェット印刷装置により好適に実施することができる。前記インク飛翔工程は前記インク飛翔手段により好適に行うことができる。前記加熱工程は前記加熱手段により好適に行うことができる。前記その他の工程は前記その他の手段により好適に行うことができる。

#### 【0091】

##### <インク飛翔工程及びインク飛翔手段>

前記インク飛翔工程は、本発明のインク、又は本発明のインクと基材のセットにおけるインクに、刺激を印加し、前記インクを飛翔させて基材上にインクを付与する工程であり、インク飛翔手段により実施することができる。

前記インク飛翔手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、インクジェットヘッド、などが挙げられる。

#### 【0092】

前記インクジェットヘッドとして、インク流路内のインクを加圧する圧力発生手段として圧電素子を用いてインク流路の壁面を形成する振動板を変形させてインク流路内容積を変化させてインク滴を吐出させるいわゆるピエゾ型のもの(特開平2-51734号公報参照)、発熱抵抗体を用いてインク流路内でインクを加熱して気泡を発生させるいわゆるサーマル型のもの(特開昭61-59911号公報参照)、インク流路の壁面を形成する振動板と電極とを対向配置し、振動板と電極との間に発生させる静電力によって振動板を変形させることで、インク流路内容積を変化させてインク滴を吐出させる静電型のもの(

10

20

30

40

50

特開平6-71882号公報参照)などが挙げられる。

【0093】

前記刺激は、例えば、前記刺激発生手段により発生させることができ、前記刺激としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、熱(温度)、圧力、振動、光などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、熱、圧力が好ましい。

【0094】

前記インクの飛翔の態様としては、特に制限はなく、前記刺激の種類等に応じて異なり、例えば、前記刺激が「熱」の場合、記録ヘッド内の前記インクに対し、記録信号に対応した熱エネルギーを例えばサーマルヘッド等を用いて付与し、該熱エネルギーにより前記インクに気泡を発生させ、該気泡の圧力により、該吐出ヘッドのノズル孔から該インクを液滴として吐出噴射させる方法、などが挙げられる。また、前記刺激が「圧力」の場合、例えば、吐出ヘッド内のインク流路内にある圧力室と呼ばれる位置に接着された圧電素子に電圧を印加することにより、圧電素子が撓み、圧力室の容積が縮小して、前記吐出ヘッドのノズル孔から該インクを液滴として吐出噴射させる方法、などが挙げられる。

10

【0095】

前記飛翔させる前記インクの液滴は、その大きさとしては、例えば、3 p l以上40 p l以下とするのが好ましく、その吐出噴射の速さとしては5 m / s以上20 m / s以下とするのが好ましく、その駆動周波数としては1 k H z以上とするのが好ましく、その解像度としては300 d p i以上とするのが好ましい。

20

【0096】

<加熱工程及び加熱手段>

前記加熱工程は、インクを付与した基材を加熱する工程であり、加熱手段により実施することができる。

前記インクジェット印刷方法としては、前記基材としての非浸透性基材に高画像品質な印刷ができるが、より一層高画質で耐擦性、及び密着性の高い画像の形成、並びに高速の印刷条件にも対応できるようにするために、印刷後に前記非浸透性基材を加熱することが好ましい。印刷後に加熱工程を有すると、インク中に含有される樹脂の造膜が促進されるため、印刷物の画像硬度を向上させることができる。

【0097】

30

前記加熱手段としては、多くの既知の装置を使用することができ、例えば、強制空気加熱、輻射加熱、伝導加熱、高周波乾燥、マイクロ波乾燥等の装置などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記加熱温度としては、インク中に含まれる水溶性有機溶剤の種類や量、及び添加する樹脂エマルジョンの最低造膜温度に応じて変更することができ、更に印刷する基材の種類に応じて変更することができる。

前記加熱温度としては、乾燥性、及び造膜温度の点から、高いことが好ましく、40以上120以下がより好ましく、50以上90以下が特に好ましい。前記加熱温度が、40以上120以下であると、非浸透性基材の熱によるダメージを防止し、インクヘッドが温まることによる不吐出が生じることを抑制することができる。

40

【0098】

<その他の工程及びその他の手段>

前記その他の工程としては、例えば、刺激発生工程、制御工程などが挙げられる。

前記その他の手段としては、例えば、刺激発生手段、制御手段などが挙げられる。

前記刺激発生手段としては、例えば、加熱装置、加圧装置、圧電素子、振動発生装置、超音波発振器、ライトなどが挙げられ、具体的には、例えば、圧電素子等の圧電アクチュエーター、発熱抵抗体等の電気熱変換素子を用いて液体の膜沸騰による相変化を利用するサーマルアクチュエーター、温度変化による金属相変化を用いる形状記憶合金アクチュエーター、静電力を用いる静電アクチュエーターなどが挙げられる。

前記制御手段としては、前記各手段の動きを制御することができる限り特に制限はなく

50

、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シーケンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

【0099】

本発明のインクジェット印刷方法の一例としては、顔料を含まないクリアインク、又は着色剤として白色（ホワイト）の顔料を含有するインク（ホワイトインク）を基材に塗布する工程と、その他の色の顔料を有するインクを用いて印刷する印刷工程とを有する印刷方法とすることもできる。この際、クリアインク、又はホワイトインクは、基材の全面に塗布することも可能であり、また、基材の一部に塗布してもよい。基材の一部に塗布する場合は、例えば、印刷を行う箇所と同一の箇所に塗布してもよいし、又は印刷を行う箇所と一部共通する箇所に塗布してもよい。

10

【0100】

前記ホワイトインクを用いる場合、以下の印刷方法を用いることも有効である。ホワイトインクを基材に塗布し、その上に、ホワイト以外の色のインクで印刷する。この方法によれば、例えば、透明フィルムを用いた場合であっても、前記ホワイトインクを基材表面に付着させるため、印刷の視認性を確保することができる。本発明で用いるインクは、非浸透性基材に対しても良好な乾燥性、高光沢、耐擦過性等を有するので、視認性を向上させるために透明フィルム等の非浸透性基材にホワイトインクを塗布することが可能である。

【0101】

また、透明フィルムの上に印刷を行った後、ホワイトインクを塗布することによっても、同様の視認性に優れた画像を得ることが可能となる。ホワイトインクの代わりにクリアインクを用いれば、保護層としても機能することが可能である。

20

【0102】

なお、インクの使用方法としては、インクジェット記録方法に制限されず、広く使用することが可能である。インクジェット記録方法以外にも、例えば、ブレードコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ディップコート法、カーテンコート法、スライドコート法、ダイコート法、スプレーコート法などが挙げられる。

【0103】

実施態様の一例として、前記ホワイトインクを基材の全面に塗布する場合は、インクジェット印刷方法以外の塗工方法で塗工し、ホワイト以外の色のインクで印刷する場合は、インクジェット印刷方法で印刷する態様が可能である。

30

別の実施態様として、ホワイトインクを用いた印刷も、ホワイト以外の色のインクを用いた印刷も、インクジェット印刷方法で印刷する態様が可能である。

ホワイトインクの代わりにクリアインクを用いた場合も同様である。

【0104】

本発明のインクジェット印刷装置及びインクジェット印刷方法の例として、基材として記録媒体を用いた記録装置、記録方法の場合について説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0105】

<記録装置、記録方法>

40

本発明のインクは、インクジェット記録方式による各種記録装置、例えば、プリンタ、ファクシミリ装置、複写装置、プリンタ/ファックス/コピー複合機、立体造形装置などに好適に使用することができる。

本発明において、記録装置、記録方法とは、記録媒体に対してインクや各種処理液等を吐出することが可能な装置、当該装置を用いて記録を行う方法である。記録媒体とは、インクや各種処理液が一時的にでも付着可能なものを意味する。

この記録装置には、インクを吐出するヘッド部分だけでなく、記録媒体の給送、搬送、排紙に係わる手段、その他、前処理装置、後処理装置と称される装置などを含むことができる。

記録装置、記録方法は、加熱工程に用いる加熱手段、乾燥工程に用いる乾燥手段を有し

50

ても良い。加熱手段、乾燥手段には、例えば、記録媒体の印字面や裏面を加熱、乾燥する手段が含まれる。加熱手段、乾燥手段としては、特に限定されないが、例えば、温風ヒーター、赤外線ヒーターを用いることができる。加熱、乾燥は、印字前、印字中、印字後などに行うことができる。

また、記録装置、記録方法は、インクによって文字、図形等の有意な画像が可視化されるものに限定されるものではない。例えば、幾何学模様などのパターン等を形成するもの、3次元像を造形するものも含まれる。

また、記録装置には、特に限定しない限り、吐出ヘッドを移動させるシリアル型装置、吐出ヘッドを移動させないライン型装置のいずれも含まれる。

更に、この記録装置には、卓上型だけでなく、A0サイズの記録媒体への印刷も可能とする広幅の記録装置や、例えばロール状に巻き取られた連続用紙を記録媒体として用いることが可能な連帳プリンタも含まれる。

記録装置の一例について図1乃至図2を参照して説明する。図1は同装置の斜視説明図である。図2はメインタンクの斜視説明図である。記録装置の一例としての画像形成装置400は、シリアル型画像形成装置である。画像形成装置400の外装401内に機構部420が設けられている。ブラック(K)、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)の各色用のメインタンク410(410k、410c、410m、410y)の各インク収容部411は、例えばアルミニウムラミネートフィルム等の包装部材により形成されている。インク収容部411は、例えば、プラスチック製の収容容器ケース414内に収容される。これによりメインタンク410は、各色のインクカートリッジとして用いられる。

一方、装置本体のカバー401cを開いたときの開口の奥側にはカートリッジホルダ404が設けられている。カートリッジホルダ404には、メインタンク410が着脱自在に装着される。これにより、各色用の供給チューブ436を介して、メインタンク410の各インク排出口413と各色用の吐出ヘッド434とが連通し、吐出ヘッド434から記録媒体へインクを吐出可能となる。

#### 【0106】

この記録装置には、インクを吐出する部分だけでなく、前処理装置、後処理装置と称される装置などを含むことができる。

前処理装置、後処理装置の一態様として、ブラック(K)、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)などのインクの場合と同様に、前処理液や、後処理液を有する液体収容部と液体吐出ヘッドを追加し、前処理液や、後処理液をインクジェット記録方式で吐出する態様がある。

前処理装置、後処理装置の他の態様として、インクジェット記録方式以外の、例えば、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法による前処理装置、後処理装置を設ける態様がある。

#### 【0107】

なお、インクの使用方法としては、インクジェット記録方法に制限されず、広く使用することが可能である。インクジェット記録方法以外にも、例えば、ブレードコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ディップコート法、カーテンコート法、スライドコート法、ダイコート法、スプレーコート法などが挙げられる。

#### 【0108】

図3は、図1及び図2に示すインクジェット記録装置の加熱手段の一例を示す概略図である。この図3の加熱手段は、温風発生部としての加熱ファン201により温風202が搬送ベルト151上を搬送される基材142上に形成された画像に吹き付けることにより乾燥できるようになっている。

なお、搬送ベルト151の基材142と反対側には、ヒーター群203が設けられており、インクが付与された基材142を加熱可能である。図3中157、158は搬送手段としての搬送ローラである。210の矢印は搬送方向を示す。

#### 【0109】

10

20

30

40

50

(印刷物)

本発明の印刷物は、樹脂を有する基材と、前記基材上に、本発明のインク、又は本発明のインクと基材のセットにおけるインクを付与することで得られ、基材上に、本発明で用いられる前記インクにより印刷された画像を有する印刷物としてもよく、基材にインクを付与し、壁紙や、フローリング等の床材を含む建材とすることもできる。印刷物の形成は、文字や図形等の意味を持つ画像を基材に対して付与することだけでなく、パターン等の意味を持たない画像を基材に付与する(単に液滴を吐出する)ことをも意味する。

本発明の印刷物は、基材上に、本発明の前記インクと基材のセットにおけるインクにより印刷された画像を有する。

前記基材としては、前記インクと基材のセットと同様の基材を用いることができるが、本発明の前記インクと基材のセットにおけるインクは、非透過性基材に適用されるときにも良好な発色を備えた画像を提供することができる。

また、カラー印刷の際にカラーインクより前に、ホワイティンクを塗布することによって基材が着色されたもの(着色基材)であっても基材の色を白に揃えることができ、カラーインクの発色を向上させることができる。

前記着色基材としては、例えば、着色された紙や前記フィルム、生地、衣服、セラミックなどが挙げられる。

前記インクは、平滑な基材の少なくとも一方の面に塗布するだけでなく、立体物の表面に対して塗布してもよい。

【実施例】

【0110】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0111】

(樹脂粒子の調製例1)

<ポリカーボネート系ウレタン樹脂エマルジョンの調製>

攪拌機、還流冷却管、及び温度計を挿入した反応容器に、ポリカーボネートジオール(1,6-ヘキサジオールとジメチルカーボネートの反応生成物(数平均分子量(Mn):1,200)1,500g、2,2-ジメチロールプロピオン酸(以下、「DMPA」と称することもある)220g、及びN-メチルピロリドン(以下、「NMP」と称することもある)1,347gを窒素気流下で仕込み、60に加熱してDMPAを溶解させた。

次に、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート1,445g、ジブチルスズジラウレート(触媒)2.6gを加えて90まで加熱し、5時間かけてウレタン化反応を行い、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーを得た。この反応混合物を80まで冷却し、これにトリエチルアミン149gを添加し、混合したものの中から4,340gを抜き出して、強攪拌下、水5,400g、及びトリエチルアミン15gの混合溶液の中に加えた。

次に、氷1,500gを投入し、35質量%の2-メチル-1,5-ペンタンジアミン水溶液626gを加えて鎖延長反応を行い、固形分濃度が30質量%となるように溶剤を留去し、ポリカーボネート系ウレタン樹脂エマルジョン1を得た。

得られたポリカーボネート系ウレタン樹脂エマルジョン1について、「造膜温度試験装置」(株式会社井元製作所製)で測定したところ、最低造膜温度は55であった。

【0112】

(樹脂粒子の調製例2)

<ポリエーテル系ウレタン樹脂エマルジョンの調製>

温度計、窒素ガス導入管、及び攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリエーテルポリオール(「PTMG1000」、三菱化学株式会社製、重量平均分子量:1,000)100.2質量部、2,2-ジメチロールプロピオン酸15.7質量部、イソホロンジイソシアネート48.0質量部、及び有機溶剤としてメチルエチルケトン77.1質量部

10

20

30

40

50

を、触媒としてジブチルスズジレウレート（以下、「DMTDL」と称することもある）0.06質量部を使用し、反応させた。

前記反応を4時間継続した後、希釈溶剤としてメチルエチルケトン30.7質量部を供給し、更に反応を継続した。

前記反応物の重量平均分子量が20,000以上60,000以下の範囲に達した時点で、メタノール1.4質量部を投入し、前記反応を終了することによって、ウレタン樹脂の有機溶剤溶液を得た。

前記ウレタン樹脂の有機溶剤溶液に48質量%水酸化カリウム水溶液を13.4質量部加えることで前記ウレタン樹脂が有するカルボキシル基を中和した。次いで、水715.3質量部を加え十分に攪拌した後、エージング及び脱溶剤することによって、固形分濃度30質量%のポリエーテル系ウレタン樹脂エマルジョン2を得た。

得られたポリエーテル系ウレタン樹脂エマルジョン2について、前記ポリカーボネート系ウレタン樹脂エマルジョンの調製例1と同様にして測定した最低造膜温度は43であった。

#### 【0113】

（樹脂粒子の調製例3）

<ポリエステル系ウレタン樹脂エマルジョンの調製>

前記樹脂粒子の調製例2において、ポリエーテルポリオール（「PTMG1000」、三菱化学株式会社製、重量平均分子量：1,000）を、ポリエステルポリオール（「ポリライトOD-X-2251」、DIC株式会社製、重量平均分子量：2,000）に変更した以外は、前記樹脂粒子の調製例2と同様にして、固形分濃度30質量%のポリエステル系ウレタン樹脂エマルジョン3を得た。

得られたポリエステル系ウレタン樹脂エマルジョン3について、前記ポリカーボネート系ウレタン樹脂エマルジョンの調製例1と同様にして測定した最低造膜温度は74であった。

#### 【0114】

（顔料分散液の調製例1）

<ブラック顔料分散液の調製>

以下の処方混合物をプレミックスした後、ディスクタイプのピーズミル（シンマルエンタープライゼス社製KDL型、メディア：直径0.3mmジルコニアボール使用）で7時間循環分散してブラック顔料分散液（顔料固形分濃度15質量%）を得た。

・カーボンブラック顔料（商品名：Monarch800、キャボット社製）・・・15質量部

・アニオン性界面活性剤（パイオニンA-51-B、竹本油脂株式会社製）・・・2質量部

・イオン交換水・・・83質量部

#### 【0115】

（顔料分散液の調製例2）

<シアン顔料分散液の調製>

前記顔料分散液の調製例1において、カーボンブラック顔料を、ピグメントブルー15:3（商品名：LIONOLBLUEFG-7351、東洋インキ株式会社製）に変更した以外は、前記顔料分散液の調製例1と同様にして、シアン顔料分散液（顔料固形分濃度15質量%）を得た。

#### 【0116】

（顔料分散液の調製例3）

<マゼンタ顔料分散液の調製>

前記顔料分散液の調製例1において、カーボンブラック顔料を、ピグメントレッド122（商品名：トナーマゼンタEO02、クラリアントジャパン株式会社製）に変更した以外は、前記顔料分散液の調製例1と同様にして、マゼンタ顔料分散液（顔料固形分濃度15質量%）を得た。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 7 】

( 顔料分散液の調製例 4 )

&lt; イエロー顔料分散液の調製 &gt;

前記顔料分散液の調製例 1 において、カーボンブラック顔料を、ピグメントイエロー 7 4 ( 商品名：ファーストイエロー 5 3 1、大日精化工業株式会社製 ) に変更した以外は、前記顔料分散液の調製例 1 と同様にして、イエロー顔料分散液 ( 顔料固形分濃度 1 5 質量 % ) を得た。

## 【 0 1 1 8 】

( 顔料分散液の調製例 5 )

&lt; 樹脂分散ブラック顔料分散液の調製 &gt;

- ポリマー溶液 A の調製 -

機械式攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流管、及び滴下ロートを備えた 1 L のフラスコ内を十分に窒素ガス置換した後、スチレン 1 1 . 2 g、アクリル酸 2 . 8 g、ラウリルメタクリレート 1 2 . 0 g、ポリエチレングリコールメタクリレート 4 . 0 g、スチレンマクロマー ( 東亜合成株式会社製、商品名：A S - 6 ) 4 . 0 g、及びメルカプトエタノール 0 . 4 g を混合し、6 5 に昇温した。次に、スチレン 1 0 0 . 8 g、アクリル酸 2 5 . 2 g、ラウリルメタクリレート 1 0 8 . 0 g、ポリエチレングリコールメタクリレート 3 6 . 0 g、ヒドロキシエチルメタクリレート 6 0 . 0 g、前記スチレンマクロマー 3 6 . 0 g、メルカプトエタノール 3 . 6 g、アゾビスメチルバレロニトリル 2 . 4 g、及びメチルエチルケトン 1 8 . 0 g の混合溶液を、2 . 5 時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下後、アゾビスメチルバレロニトリル 0 . 8 g 及びメチルエチルケトン 1 8 . 0 g の混合溶液を、0 . 5 時間かけてフラスコ内に滴下した。6 5 で 1 時間熟成した後、アゾビスメチルバレロニトリル 0 . 8 g を添加し、更に 1 時間熟成した。反応終了後、フラスコ内にメチルエチルケトン 3 6 4 . 0 g を添加し、固形分濃度が 5 0 質量 % のポリマー溶液 A を 8 0 0 g 得た。

## 【 0 1 1 9 】

- ブラック顔料分散液の調製 -

前記ポリマー溶液 A を 2 8 g と、カーボンブラック ( デグサ社製、F W 1 0 0 ) 4 2 g、1 m o l / L の水酸化カリウム水溶液 1 3 . 6 g、メチルエチルケトン 2 0 g、及び水 1 3 . 6 g を十分に攪拌した後、ロールミルを用いて混練した。得られたペーストを純水 2 0 0 g に投入し、十分に攪拌した後、エバポレータでメチルエチルケトン及び水を留去し、更に粗大粒子を除くために、得られた分散液を平均孔径 5 . 0 μ m のポリビニリデンフロライドメンブランフィルターで加圧濾過し、顔料固形分濃度 1 5 質量 %、固形分濃度 2 0 質量 % のブラック顔料含有ポリマー粒子分散体を得た。

## 【 0 1 2 0 】

&lt; 基材 &gt;

下記表 1 に示す樹脂を用いて、溶融押出成型法により平均厚み 0 . 5 m m の樹脂フィルムを形成したものを印刷する基材として用いた。

## 【 0 1 2 1 】

【表 1】

No.	Polymer	trade name, supplier	$\theta_h$	Fh
A	Polystyrene	Polystyrene LO, BASF	4.3	14%
B	Poly methyl methacrylate	Rohm and Haas	7.5	20%
C	Chlorinated polypropylene	Parlon® P- 10, Hercules	5.4	17%
D	Saturated polyester	Desmophen® 850, Bayer	12.3	25%
E	Poly ethyl methacrylate	Lucite® 2042, DuPont	4.0	13%
F	Poly vinyl acetate	Mowilith® 50, Hoechst	9.6	23%
G	Poly vinyl chloride	Vilpa® KR, k=50, Montecatini	8.3	24%
H	Poly isobutylene	Lutonal® IC-123, BASF	4.7	22%
I	Poly vinyl butyral	Butvar® B-76, Shawnigan	13.0	36%

## 【 0 1 2 2 】

10

20

30

40

50

## (実施例1)

## &lt;インクの作製&gt;

前記調製例1のブラック顔料分散液(顔料固形分濃度15質量%)20質量%、前記調製例1のポリカーボネート系ウレタン樹脂エマルジョン(固形分濃度30質量%)25質量%、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミド(商品名:エクアミドM-100、出光興産株式会社製)12質量%、1,2-プロパンジオール(東京化成工業株式会社製)2質量%、1,2-ブタンジオール(東京化成工業株式会社製)10質量%、2,3-ブタンジオール(東京化成工業株式会社製)12質量%及び2-エチルヘキシルアルコール(東京化成工業株式会社製)3質量%、防腐剤として商品名:プロキセルLV(アーチ・ケミカルズ・ジャパン株式会社製)0.1質量%、フッ素系界面活性剤(商品名:ユニダインDSN-403N、ダイキン工業株式会社製)0.01質量%、及び高純水を残量となるように添加し、混合攪拌して、平均孔径0.2µmのポリプロピレンフィルターにて濾過することにより、インクNo.1を作製した。

## 【0123】

## (実施例2~10及び比較例1~2)

## &lt;インクの作製&gt;

実施例1において、表2~表4に記載の組成、及びに含有量に変更した以外は、実施例1と同様にして、インクNo.2~12を作製した。

## 【0124】

## 【表2】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	
インクNo.		1	2	3	4	5	
顔料分散液	調製例1のブラック顔料分散液	20	20	—	—	—	
	調製例2のシアン顔料分散液	—	—	—	—	20	
	調製例3のマゼンタ顔料分散液	—	—	20	—	—	
	調製例4のイエロー顔料分散液	—	—	—	20	—	
	調製例5の樹脂分散ブラック顔料分散液	—	—	—	—	—	
樹脂粒子	調製例1のポリカーボネート系ポリウレタン樹脂エマルジョン1	25	—	—	30	—	
	調製例2のポリエーテル系ポリウレタン樹脂エマルジョン2	—	25	—	—	25	
	調製例3のポリエステル系ポリウレタン樹脂エマルジョン3	—	—	30	—	—	
	ポリエステル樹脂エマルジョン(ペスレジンA-124GP:高松油脂(株)製)	—	—	—	—	—	
	エチレン-塩化ビニル系共重合体エマルジョン(スミエリート1210:住化ケムテックス(株)製)	—	—	—	—	—	
有機溶剤	A	3-メトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミド	12	14	—	—	—
		3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミド	—	—	16	—	—
		ジエチレングリコールジエチルエーテル	—	—	—	15	—
		プロピレン1,2カーボネート	—	—	—	—	7.3
		2-ピロリドン	—	—	—	—	—
		1-n-オクチル-2-ピロリドン	—	—	—	—	—
		1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	—	—	—	—	—
		ジメチルスルホキシド	—	—	—	—	—
	B	1,2-プロパンジオール	2	5	8	—	5
		1,2-ブタンジオール	10	5	4	5	5
		2,3-ブタンジオール	12	9	3	6	10
	C	2-エチルヘキシルアルコール	3	2	1	4	2
	防腐剤	プロキセルLV	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
界面活性剤	フッ素系界面活性剤	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
水	高純水	残量	残量	残量	残量	残量	
合計(質量%)		100	100	100	100	100	



【 0 1 2 5 】

【 表 3 】

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	
インクNo.		6	7	8	9	10	
顔料分散液	調製例1のブラック顔料分散液	—	20	18	—	20	
	調製例2のシアン顔料分散液	—	—	—	—	—	
	調製例3のマゼンタ顔料分散液	—	—	—	20	—	
	調製例4のイエロー顔料分散液	—	—	—	—	—	
	調製例5の樹脂分散ブラック顔料分散液	22	—	—	—	—	
樹脂粒子	調製例1のポリカーボネート系 ポリウレタン樹脂エマルジョン1	—	—	—	—	—	
	調製例2のポリエーテル系 ポリウレタン樹脂エマルジョン2	—	—	—	—	30	
	調製例3のポリエステル系 ポリウレタン樹脂エマルジョン3	25	—	—	30	—	
	ポリエステル樹脂エマルジョン (ペスレジンA-124GP:高松油脂(株)製)	—	30	—	—	—	
	エチレン-塩化ビニル系共重合体エマルジョン (スミエリート1210:住化ケムテックス(株)製)	—	—	20	—	—	
有機溶剤	A	3-メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド	—	—	—	—	—
		3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド	—	—	—	—	—
		ジエチレングリコールジエチルエーテル	—	—	—	—	—
		プロピレン1,2カーボネート	—	—	—	—	—
		2-ピロリドン	10	—	—	—	—
		1-n-オクチル-2-ピロリドン	—	15	—	—	—
		1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	—	—	12	—	—
		ジメチルスルホキシド	—	—	—	12	—
	B	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	—	—	—	—	18
		1, 2-プロパンジオール	—	5	4	—	—
		1, 2-ブタンジオール	11	5	5	8	5
	C	2, 3-ブタンジオール	12	10	7	10	7
		2-エチルヘキシルアルコール	0.5	3	2	5	1
	防腐剤	プロキセルLV	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	界面活性剤	フッ素系界面活性剤	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
水	高純水	残量	残量	残量	残量	残量	
合計(質量%)		100	100	100	100	100	

10

20

30

【 0 1 2 6 】

【表 4】

		比較例1	比較例2	
インクNo.		11	12	
顔料分散液	調製例1のブラック顔料分散液	20	20	
樹脂粒子	調製例1のポリカーボネート系 ポリウレタン樹脂エマルジョン1	30	30	
有機溶剤	A	3-メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド	10	—
		イソアミルアセテート	—	10
	B	1, 2-プロパンジオール	10	12
		1, 3-プロパンジオール	2	1
		1, 2-ブタンジオール	2	1
		2, 3-ブタンジオール	1	2
	C	2-エチルヘキシルアルコール	—	—
	D	2-メチル-2, 4-ペンタンジオール	2	2
		ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	1	3
	防腐剤	プロキセルLV	0.1	0.1
界面活性剤	フッ素系界面活性剤	0.01	0.01	
水	高純水	残量	残量	
合計(質量%)		100	100	

10

## 【0 1 2 7】

- 樹脂粒子 -

\* ポリエステル樹脂エマルジョン ( ペスレジン A - 1 2 4 G P、高松油脂株式会社製、固形分濃度 3 0 質量% )

\* エチレン - 塩化ビニル系共重合体エマルジョン ( スミエリート 1 2 1 0、住化ケムテック株式会社製、固形分濃度 5 0 質量% )

## 【0 1 2 8】

- 有機溶剤 A -

有機溶剤 A の詳細については、下記表 5 に示した。

【表 5】

No.	Solvent	Supplier	Fh(%)	沸点(°C)
a	3-メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド	東京化成工業株式会社製	16%	216
b	3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド	東京化成工業株式会社製	17%	180
c	ジエチレングリコールジエチルエーテル	東京化成工業株式会社製	26%	298
d	Propylene 1,2 carbonate	東京化成工業株式会社製	10%	242
e	2-ピロリドン	東京化成工業株式会社製	20%	245
f	1-n-オクチル-2-ピロリドン	東京化成工業株式会社製	21%	170
g	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	東京化成工業株式会社製	21%	224
h	Dimethylsulphoxide	東京化成工業株式会社製	23%	189
i	Diethylene glycol monobutyl ether	東京化成工業株式会社製	32%	230
j	Isoamyl acetate	東京化成工業株式会社製	28%	142

30

## 【0 1 2 9】

- 有機溶剤 B -

\* 1, 2 - プロパンジオール ( 東京化成工業株式会社製、 $H : 13.8 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $Fh : 35\%$ 、沸点 : 188 )

\* 1, 3 - プロパンジオール ( 東京化成工業株式会社製、 $H : 14.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $Fh : 38\%$ 、沸点 : 211 )

\* 1, 2 - ブタンジオール ( 東京化成工業株式会社製、 $H : 19.2 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $Fh : 43\%$ 、沸点 : 191 )

\* 2, 3 - ブタンジオール ( 東京化成工業株式会社製、 $H : 18.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $Fh : 43\%$ 、沸点 : 178 )

## 【0 1 3 0】

- 有機溶剤 C -

40

50

\* 2 - エチルヘキシルアルコール (東京化成工業株式会社製、 $H : 10.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $Fh : 34\%$ 、沸点: 185 )

【0131】

- 有機溶剤 D -

\* 2 - メチル - 2 , 4 - ペンタンジオール (東京化成工業株式会社製、 $H : 15.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $Fh : 39\%$ 、沸点: 197 )

\* ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (東京化成工業株式会社製、 $H : 10.8 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 $Fh : 31\%$ 、沸点: 190 )

【0132】

\* フッ素系界面活性剤 (ユニダイン DSN - 403N、ダイキン工業株式会社製)

10

\* 防腐剤 (プロキセル LV、アーチ・ケミカルズ・ジャパン株式会社製)

【0133】

< 画像形成 >

得られた No. 1 ~ 12 のインクをインクジェットプリンター (装置名: IPSIO GXe5500 改造機、株式会社リコー製) に充填し、表 6 に示す組み合わせの基材に対してそれぞれベタ画像を印刷した。印刷後、前記ベタ画像を表 6 に示す乾燥温度に設定したホットプレート (NINOS ND - 1、アズワン社製) 上で 1 時間乾燥させた。

なお、前記 IPSIO GXe5500 改造機は、IPSIO GXe5500 機を、150cm の印刷幅で  $30 \text{ m}^2 / \text{hr}$  の印刷速度相当の印刷を A4 サイズで再現できるように改造した。また、前記ホットプレートを設置し、印刷後の加熱条件 (加熱温度、加熱時間) を変えることができるように改造した。

20

【0134】

次に、以下のようにして、「吐出信頼性」、「定着性 (ビーディング)」、「非転写性」、及び「耐擦過性」を評価した。結果を表 7 に示した。

なお、屋外用途への利用を考慮して、前記「定着性 (ビーディング)」、前記「非転写性」、及び前記「耐擦過性」の評価については、一般の紙に印刷する場合と比べてかなり厳しい評価基準を採用している。

【0135】

< 吐出信頼性 >

前記インクジェットプリンター (IPSIO GXe5500 改造機、株式会社リコー製) を用いて吐出信頼性を評価した。

30

まず、得られた No. 1 ~ 12 のインクをインクジェットプリンター (装置名: IPSIO GXe5500 改造機、株式会社リコー製) に充填し、表 6 に示す組み合わせの基材に対して、ノズルチェックパターンを印刷し「ノズル抜け」が発生していないことを確認した後に 12 時間インクジェットプリンターを放置した。12 時間放置後、クリーニングメンテナンスを行わないでノズルチェックパターンを印刷し、発生した「ノズル抜け」をカウントし、下記評価基準に基づき、「吐出信頼性」を評価した。前記評価が B 以上であることが実使用上望ましい。なお、前記「ノズル抜け」とは、インクが吐出されず正常にインク画像が描画されないことを意味する。

[ 評価基準 ]

40

A : ノズル抜けが 1 箇所以内

B : ノズル抜けが 2 箇所以内

C : ノズル抜けが 4 箇所以内

D : ノズル抜けが 5 箇所以上

【0136】

< 定着性 (ビーディング) >

作成した各ベタ画像の印刷ムラを目視により観察し、下記評価基準に基づいて、「定着性 (ビーディング)」を評価した。前記評価が B 以上であることが実使用上望ましい。

[ 評価基準 ]

A : 非常に良好 (ビーディングが全くなかった)

50

B：良好（わずかにビーディングが観察された）

C：普通（ビーディングがあった）

D：不良（著しいビーディングがあった）

【0137】

<非転写性>

作成した各ベタ画像2枚を3cm×3cmのサイズに切り取り、2枚のベタ画像同士が接するように重ね、その上からプレス機で1.0MPaの圧力を10秒間かけた。その後、前記2枚の評価サンプルを剥がし、このときの剥がれやすさ及び剥がした後の画像の損傷の有無を目視で観察し、下記評価基準に基づいて、「非転写性」を評価した。前記評価がB以上であることが実使用上望ましい。

10

[評価基準]

A：2枚のベタ画像を剥がすときに、貼り付き感が無く自然に剥がれ、互いの基材へ色移りも見られなかった

B：2枚のベタ画像を剥がすときに、わずかな貼り付き感があるものの、画像の損傷は見られなかった

C：2枚のベタ画像を剥がすときに、貼り付き感があり、画像の損傷がわずかに見られた

D：2枚のベタ画像を剥がすときの貼り付き感が強く、画像の損傷が顕著であった

【0138】

<耐擦過性>

作成した各ベタ画像を乾いた木綿（カナキン3号）で400gの荷重をかけて擦過し、画像の状態を目視で観察し、下記評価基準に基づき、「耐擦過性」を評価した。前記評価がB以上であることが実使用上望ましい。

20

[評価基準]

AA：50回以上擦っても画像が変化しなかった

A：50回擦った段階で多少の傷が残るが画像濃度には影響しなかった

B：31回以上50回以下擦過する間に画像濃度が低下した

C：30回以下の擦過で画像濃度が低下した

【0139】

【表 6】

	インク			基材		差(Fha-Fhb) の絶対値(%)	印刷画像の乾 燥温度(°C)
	種類	有機溶剤A		種類	樹脂のFhb (%)		
		Fha(%)	沸点(°C)				
実施例1	1	16	216	A	14	2	80
実施例2	2	16	216	B	20	4	75
実施例3	3	17	180	C	17	0	90
実施例4	4	26	298	D	25	1	70
実施例5	5	10	242	E	13	3	80
実施例6	6	20	245	F	23	3	85
実施例7	7	21	170	G	24	3	70
実施例8	8	21	224	H	22	1	70
実施例9	9	23	189	B	20	3	80
実施例10	10	32	230	I	36	4	80
比較例1	11	16	216	D	25	9	80
比較例2	12	28	142	B	20	8	80

10

20

【 0 1 4 0 】

【表 7】

	定着性 (ビーディング)	非転写性	耐擦過性	吐出信頼性
実施例1	A	A	AA	A
実施例2	B	A	A	A
実施例3	A	A	AA	A
実施例4	A	B	A	A
実施例5	B	A	A	A
実施例6	A	A	A	B
実施例7	B	A	A	A
実施例8	A	A	A	A
実施例9	A	A	AA	A
実施例10	B	A	B	B
比較例1	D	C	C	B
比較例2	C	A	C	D

## 【 0 1 4 1 】

表 6 及び 7 の結果から、実施例 1、3、及び 9 は、非浸透性基材に対する定着性に非常に優れており、高速印刷を行ってもビーディングが発生しておらず、耐擦過性、及び非転写性に優れた画像が得られ、かつ高い吐出信頼性が得られていることがわかった。

実施例 2 は、定着性向上のために添加した有機溶剤 A と基材の樹脂の F h の差が若干大きいいため、実施例 1 に比べて定着性が劣る結果となった。

実施例 4 は、定着性向上のために添加した有機溶剤 A の沸点がやや高いため、実施例 1 に比べて非転写性が劣る結果となった。

実施例 5 は、定着性向上のために添加した有機溶剤 A の添加量がやや少なかった例であり、実施例 1 に比べて若干定着性が劣る結果となった。

実施例 6 は、2 - エチルヘキシルアルコールの添加量がやや少なかった例であり、実施例 1 に比べて吐出信頼性が若干劣る結果となった。

実施例 7 は、ポリエステル樹脂粒子を用いた例であり、ポリウレタン樹脂粒子を用いた実施例 1 に比べて若干耐擦過性が劣る結果となった。

実施例 8 は、エチレン - 塩化ビニル系共重合樹脂粒子を用いた例であり、ポリウレタン樹脂粒子を用いた実施例 1 に比べて若干耐擦過性が劣る結果となった。

実施例 10 は、定着性向上のために添加した有機溶剤と基材の樹脂の F h の差が若干大きく、かつ 2 - エチルヘキシルアルコールの添加量がやや少なかった例であり、実施例 1 に比べて定着性、耐擦過性、及び吐出信頼性が若干劣る結果となった。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 4 2 】

これに対して、比較例 1 及び 2 は、有機溶剤として、沸点が 170 以上でありかつ前記数式 1 で表される比率 F h と、前記基材における樹脂の前記数式 1 で表される比率 F h との差の絶対値が 5 % 以下である化合物を含まない例であり、比較例 1 は、実施例 1 に比べて定着性、非転写性、耐擦過性、及び吐出信頼性が劣っていた。比較例 2 は、実施例 1 に比べて定着性、耐擦過性、及び吐出信頼性が劣っていた。

## 【 0 1 4 3 】

従来の溶剤系インクは、インク中の有機溶剤により非浸透性基材を膨潤させながら定着するため、非浸透性基材に対する定着性に優れているが、前記水性インクは、最終印刷物はインク塗膜が基材にのっているだけの構成となるため、インク塗膜の基材への定着性が不十分であり、高速印刷性に劣るとい問題がある。

更に、屋外用途を想定した場合、印刷物の耐擦過性についても、屋内向けとは比べ物にならない強靱な耐擦過性、耐溶剤性、画像硬度などの性質が求められている。しかし、前記水性インクでは溶剤系インクに匹敵する十分な前記性質が得られていないという問題がある。

また更に、画像同士を重ね合せた際の画像の色移りや損傷を防止する非転写性についても改良が必要である。

## 【 0 1 4 4 】

前記評価結果から、実施例 1 ~ 10 のインクが屋外用途に適したものであることがわかった。また、実施例 1 ~ 10 インクは、従来の溶剤系インクと比較しても遜色のない、非浸透性基材に対する定着性、耐擦過性、非転写性、及び吐出信頼性を有していることがわかった。

## 【 0 1 4 5 】

( 実験例 )

< 加熱条件の影響 >

実施例 1 のインクと基材 A との組み合わせにおいて、下記表 8 の No. 1 ~ No. 8 に示すように印刷後の加熱条件 ( 加熱温度、加熱時間 ) を変えた以外は、実施例 1 と同様にして、定着性、非転写性、及び耐擦過性を評価した。結果を表 8 に示した。

なお、No. 8 は、実施例 1 のインクと基材 A との組み合わせを用い、実施例 1 と同様にしてベタ画像の印刷を行い、印刷後の加熱なし、25 で 24 時間放置により乾燥させた。

## 【 0 1 4 6 】

【表 8】

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8
加熱温度	80℃	70℃	75℃	85℃	90℃	80℃	80℃	なし
加熱時間	1時間	1時間	1時間	1時間	1時間	10分間	30分間	なし
定着性	A	A	A	A	A	A	A	A
非転写性	A	A	A	A	A	A	A	B
耐擦過性	AA	AA	AA	AA	AA	A	AA	B

## 【 0 1 4 7 】

本発明の態様としては、例えば、以下のとおりである。

< 1 > 樹脂を有する基材にインクを付与して印刷する印刷方法に用いるインクであって、

前記インクが、水、有機溶剤、色材、及び樹脂粒子を含有し、

前記有機溶剤として、沸点が 170 以上でありかつ下記数式 1 で表される比率 F h と、前記基材における前記樹脂の下記数式 1 で表される比率 F h との差の絶対値が 5 % 以下である化合物と、炭素数 3 ~ 4 のジオール化合物及び 2 - エチルヘキシルアルコールとを

含むことを特徴とするインクである。

<数式 1 >

$$F_h(\%) = [H / (D + P + H)] \times 100$$

ただし、前記数式 1 中、前記 H はハンセンの溶解パラメータの水素結合項を表す。前記 D は、ハンセンの溶解パラメータの分散項を表す。前記 P は、ハンセンの溶解パラメータの極性項を表す。

< 2 > 前記炭素数 3 ~ 4 のジオール化合物が、1, 2 - プロパンジオール、1, 2 - ブタンジオール、及び 2, 3 - ブタンジオールから選択される少なくとも 1 種である前記 < 1 > に記載のインクである。

< 3 > 前記沸点が 170 以上でありかつ前記数式 1 で表される比率  $F_h$  と、前記基材における樹脂の前記数式 1 で表される比率  $F_h$  との差の絶対値が 5 % 以下である化合物の含有量が、有機溶剤の総含有量に対して、10 質量% 以上である前記 < 1 > から < 2 > のいずれかに記載のインクである。

10

< 4 > 前記沸点が 170 以上でありかつ前記数式 1 で表される比率  $F_h$  と、前記基材における樹脂の前記数式 1 で表される比率  $F_h$  との差の絶対値が 5 % 以下である化合物の含有量が、有機溶剤の総含有量に対して、30 質量% 以上である前記 < 1 > から < 3 > のいずれかに記載のインクである。

< 5 > 前記 2 - エチルヘキシルアルコールの含有量が、有機溶剤の総含有量に対して、1 質量% 以上である前記 < 1 > から < 4 > のいずれかに記載のインクである。

< 6 > 前記有機溶剤の沸点が、170 以上 250 未満である前記 < 1 > から < 5 > のいずれかに記載のインクである。

20

< 7 > 前記有機溶剤の総含有量が、20 質量% 以上 70 質量% 以下である前記 < 1 > から < 6 > のいずれかに記載のインクである。

< 8 > 前記樹脂粒子が、ポリウレタン樹脂粒子を含む前記 < 1 > から < 7 > のいずれかに記載のインクである。

< 9 > 前記樹脂粒子の含有量が、1 質量% 以上 15 質量% 以下である前記 < 1 > から < 8 > のいずれかに記載のインクである。

< 10 > 前記樹脂粒子の体積平均粒径が、10 nm 以上 1,000 nm である前記 < 1 > から < 9 > のいずれかに記載のインクである。

< 11 > 前記色材が、顔料である前記 < 1 > から < 10 > のいずれかに記載のインクである。

30

< 12 > 前記基材が、表面に樹脂を有する非浸透性基材である前記 < 1 > から < 11 > のいずれかに記載のインクである。

< 13 > 前記 < 1 > から < 12 > のいずれかに記載のインクに、刺激を印加し、前記インクを吐出させて樹脂を有する基材上にインクを付与するインク吐出工程を少なくとも含むことを特徴とするインクジェット印刷方法である。

< 14 > 更に、画像を印刷した基材を加熱する加熱工程を含む前記 < 13 > に記載のインクジェット印刷方法である。

< 15 > 前記 < 1 > から < 12 > のいずれかに記載のインクに、刺激を印加し、前記インクを吐出させて樹脂を有する基材上にインクを付与するインク吐出手段を少なくとも有することを特徴とするインクジェット印刷装置である。

40

< 16 > 更に、画像を印刷した基材を加熱する加熱手段を有する前記 < 15 > に記載のインクジェット印刷装置である。

< 17 > 樹脂を有する基材と、前記基材上に印刷層を有する印刷物であって、

前記印刷層が、有機溶剤、色材、及び樹脂を含有し、前記有機溶剤として、沸点が 170 以上でありかつ下記数式 1 で表される比率  $F_h$  と、前記基材における前記樹脂の下記数式 1 で表される比率  $F_h$  との差の絶対値が 5 % 以下である化合物と、炭素数 3 ~ 4 のジオール化合物及び 2 - エチルヘキシルアルコールとを含むことを特徴とする印刷物である。

<数式 1 >

50



$$F_h(\%) = [H / (D + P + H)] \times 100$$

ただし、前記数式 1 中、前記 H はハンセンの溶解パラメータの水素結合項を表す。前記 D は、ハンセンの溶解パラメータの分散項を表す。前記 P は、ハンセンの溶解パラメータの極性項を表す。

< 18 > 水、有機溶剤、色材、及び樹脂粒子を含有するインクと、樹脂を有する基材とのインクと基材のセットであって、

前記インクが、有機溶剤として、沸点が 170 以上でありかつ下記数式 1 で表される比率 F<sub>h</sub> と、前記基材における前記樹脂の下記数式 1 で表される比率 F<sub>h</sub> との差の絶対値が 5 % 以下である化合物と、炭素数 3 ~ 4 のジオール化合物及び 2 - エチルヘキシルアルコールとを含むことを特徴とするインクと基材のセットである。

10

< 数式 1 >

$$F_h(\%) = [H / (D + P + H)] \times 100$$

ただし、前記数式 1 中、前記 H はハンセンの溶解パラメータの水素結合項を表す。前記 D は、ハンセンの溶解パラメータの分散項を表す。前記 P は、ハンセンの溶解パラメータの極性項を表す。

< 19 > 前記炭素数 3 ~ 4 のジオール化合物が、1, 2 - プロパンジオール、1, 2 - ブタンジオール、及び 2, 3 - ブタンジオールから選択される少なくとも 1 種である前記 < 18 > に記載のインクと基材のセットである。

< 20 > 前記沸点が 170 以上でありかつ前記数式 1 で表される比率 F<sub>h</sub> と、前記基材における樹脂の前記数式 1 で表される比率 F<sub>h</sub> との差の絶対値が 5 % 以下である化合物の含有量が、有機溶剤の総含有量に対して、10 質量% 以上である前記 < 18 > から < 19 > のいずれかに記載のインクと基材のセットである。

20

< 21 > 前記沸点が 170 以上でありかつ前記数式 1 で表される比率 F<sub>h</sub> と、前記基材における樹脂の前記数式 1 で表される比率 F<sub>h</sub> との差の絶対値が 5 % 以下である化合物の含有量が、有機溶剤の総含有量に対して、30 質量% 以上である前記 < 18 > から < 20 > のいずれかに記載のインクと基材のセットである。

< 22 > 前記 2 - エチルヘキシルアルコールの含有量が、有機溶剤の総含有量に対して、1 質量% 以上である前記 < 18 > から < 21 > のいずれかに記載のインクと基材のセットである。

< 23 > 前記有機溶剤の沸点が、170 以上 250 未満である前記 < 18 > から < 22 > のいずれかに記載のインクと基材のセットである。

30

< 24 > 前記有機溶剤の総含有量が、20 質量% 以上 70 質量% 以下である前記 < 18 > から < 23 > のいずれかに記載のインクと基材のセットである。

< 25 > 前記樹脂粒子が、ポリウレタン樹脂粒子を含む前記 < 18 > から < 24 > のいずれかに記載のインクと基材のセットである。

< 26 > 前記樹脂粒子の含有量が、1 質量% 以上 15 質量% 以下である前記 < 18 > から < 25 > のいずれかに記載のインクと基材のセットである。

< 27 > 前記樹脂粒子の体積平均粒径が、10 nm 以上 1,000 nm である前記 < 18 > から < 26 > のいずれかに記載のインクと基材のセットである。

< 28 > 前記色材が、顔料である前記 < 18 > から < 27 > のいずれかに記載のインクと基材のセットである。

40

< 29 > 前記基材が、表面に樹脂を有する非浸透性基材である前記 < 18 > から < 27 > のいずれかに記載のインクと基材のセットである。

< 30 > 前記 < 1 > から < 12 > のいずれかに記載のインク、又は前記 < 18 > から < 29 > のいずれかに記載のインクと基材のセットにおけるインクを容器に収容してなるインク収容容器である。

【0148】

前記 < 1 > から < 12 > のいずれかに記載のインク、前記 < 13 > から < 14 > のいずれかに記載のインクジェット印刷方法、前記 < 15 > から < 16 > のいずれかに記載のインクジェット印刷装置、前記 < 17 > に記載の印刷物、前記 < 18 > から < 29 > のい

50

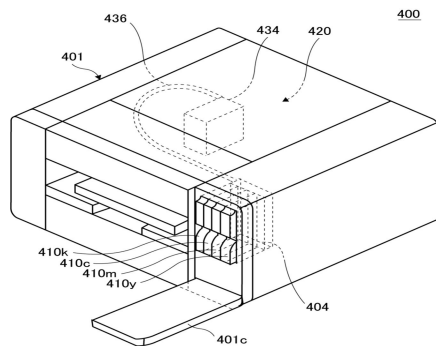
れかに記載のインクと基材のセット、及び前記< 30 >に記載のインク収容容器は、従来における前記諸問題を解決し、前記本発明の目的を達成することができる。

【符号の説明】

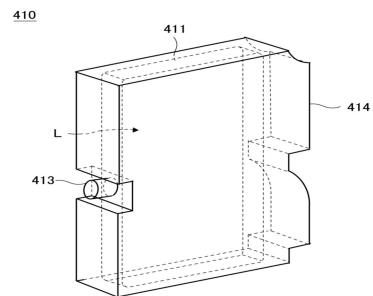
【0149】

- |                     |                                           |    |
|---------------------|-------------------------------------------|----|
| 400                 | 記録装置                                      |    |
| 401                 | 記録装置の外装                                   |    |
| 401c                | 装置本体のカバー                                  |    |
| 404                 | カートリッジホルダ                                 |    |
| 410                 | メインタンク                                    |    |
| 410k、410c、410m、410y | ブラック(K)、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)の各色用のメインタンク | 10 |
| 411                 | インク収容部                                    |    |
| 413                 | インク排出口                                    |    |
| 414                 | 収容容器ケース                                   |    |
| 420                 | 機構部                                       |    |
| 434                 | 吐出ヘッド                                     |    |
| 436                 | 供給チューブ                                    |    |

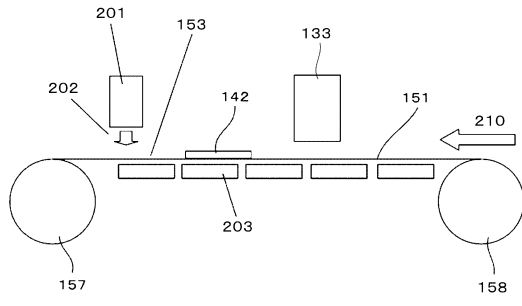
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 今永 之弘

日本国 143 - 8555 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 松原 宜史

(56)参考文献 特開2010 - 248357 (JP, A)

特開2016 - 003337 (JP, A)

特表2004 - 531416 (JP, A)

特開2011 - 201230 (JP, A)

小林 敏勝, 親和性をはかる - 溶解性パラメーター - , 色材協会誌, 一般社団法人 色材協会,  
2004年, 第77巻, 第4号, p188-192

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00 - 13/00

B41J 2/01

B41M 5/00

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )