(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6745652号
(P6745652)

(45)発行日　令和2年8月26日(2020.8.26)　(24)登録日　令和2年8月6日(2020.8.6)

(51)Int.Cl.		F I		
C09D 11/54	(2014.01)	C09D	11/54	
C09D 11/322	(2014.01)	C09D	11/322	
B41M 5/00	(2006.01)	B41M	5/00	120
B41J 2/01	(2006.01)	B41J	2/01	123
		B41J	2/01	501

請求項の数 5　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願2016-119620 (P2016-119620)
(22)出願日　平成28年6月16日 (2016.6.16)
(65)公開番号　特開2017-222793 (P2017-222793A)
(43)公開日　平成29年12月21日 (2017.12.21)
審査請求日　平成31年4月22日 (2019.4.22)

早期審査対象出願

(73)特許権者　000003322
大日本塗料株式会社
大阪府大阪市中央区南船場一丁目１８番１１号
(74)代理人　100114188
弁理士　小野　誠
(74)代理人　100119253
弁理士　金山　賢教
(74)代理人　100124855
弁理士　坪倉　道明
(74)代理人　100129713
弁理士　重森　一輝
(74)代理人　100137213
弁理士　安藤　健司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】インクセット及び印刷方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水系着色インクと水系コーティング液とを含むインクセットであって、

前記水系着色インクが、水、自己分散性顔料、水溶性溶剤及び樹脂を含み、前記水系コーティング液が、水、水溶性溶剤及び樹脂を含み、該水系コーティング液中に含まれる樹脂が第四級アンモニウムカチオンを有する水溶性ポリマーを含み、該水系コーティング液のｐＨが７．１～１０．０の範囲内にあり、ここで、該水系コーティング液が、ｐＨ調整剤として沸点が７０～２７０℃であるアミン化合物を含むことを特徴とするインクセット。

【請求項２】

前記水系コーティング液において、前記樹脂中に占める第四級アンモニウムカチオンを有する水溶性ポリマーの割合が５０質量％以上である、請求項１に記載のインクセット。

【請求項３】

前記水系着色インク及び前記コーティング液中に含まれる水溶性溶剤は、グリコールエーテル、三～五員環のラクトン化合物、アミド化合物及びアルカンジオールよりなる群から選択される少なくとも１種類を含む、請求項１に記載のインクセット。

【請求項４】

前記アミン化合物が、Ｎ－メチルジエタノールアミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、及びＮ，Ｎ－ジエチルエタノールアミンからなる群から選択される少なくとも一種である、請求項１～３のいずれか１項に記載のインクセ

ット。
【請求項５】
請求項１～４のいずれか１項に記載のインクセットを用いたインクジェットプリンタによってコーティング層と着色インク層とを備える印刷層を基材上に形成する印刷方法であって、
前記水系コーティング液をプリントヘッドから吐出させて、コーティング液滴を基材上に付着させることによりコーティング層を形成させる工程と、前記水系着色インクをプリントヘッドから吐出させて、インク液滴を前記コーティング層上に付着させることにより着色インク層を形成させる工程とを含む、印刷方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、インクセット及び該インクセットを用いた印刷方法に関し、特には、印刷層の滲みの発生及び印刷機器の腐食の発生を抑えると共に、光沢を低下させずに定着性が良好な印刷層を形成させることが可能なインクセットに関するものである。
【背景技術】
【０００２】
インクジェットプリンタによる印刷に用いるインクとしては、様々なインクが開発されているが、環境負荷を低減する観点から、水系インクが広く使用されている。しかしながら、水系インクは溶媒として水を含むため、印刷の際に滲みを発生させる傾向がある。印刷により形成される印刷層の滲みを改善する方法としては、例えば、着色インク中の顔料を凝集させる作用を有する処理液を併用することで、印刷層の滲みを抑え、基材に対する定着性が良好な印刷層を形成させる手法が知られている。このような処理液と着色インクを組み合わせた水系インクセットは、２液反応型水系インクセットと称される。
【０００３】
特開平６－５７１９２号公報（特許文献１）は、複数の着色インクからなるインクセットであって、アニオン染料を含むブラックインクと、カチオン染料を含むイエローインクとを含むインクセットを記載しており、これら染料の使用により、カラーとブラックとの間のブリードが軽減されることを記載しているが、更に、多価沈殿剤をイエローインクに配合することでブリードを軽減できることも記載している。特許文献１では、このイエローインクが処理液としても作用していると認められる。
【０００４】
特開２００９－１９０３７９号公報（特許文献２）は、架橋した水溶性ポリマーで被覆された顔料（水分散性顔料）を含む着色インクと、該顔料の凝集を促進する凝集促進剤を含む無色インクとを含むインクセットを記載しており、これにより、液安定性、吐出性が良好となり、また、インク付与後の被記録媒体のカール及び画像変形が抑制され得ると記載している。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開平６－５７１９２号公報
【特許文献２】特開２００９－１９０３７９号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかしながら、特許文献１に記載されるようなインクジェットインクセットを利用すると、インク中における多価沈殿剤の存在により、プリンタ等の印刷機器の金属部分（特にプリントヘッド）を腐食させる恐れがある。また、特許文献２に記載されるような凝集促進剤を用いた場合であっても、同様に、腐食を発生させる恐れがある。
【０００７】

また、耐水性等の塗膜性能を確保する観点から、水系インクのバインダーとしては、樹脂が広く利用されており、通常、エマルションの形態でインク中に分散している。しかしながら、この分散樹脂粒子が、２液反応型水系インクセットを構成する着色インクと処理液の両者に含まれていると、印刷層の基材への定着性が十分に得られないという問題がある。この問題を解決するため、水溶性ポリマーを処理液に配合させる手法が提案されているものの、水溶性ポリマーを含む処理液は一般的に酸性のものが多いため、腐食を発生させる恐れがある。また、腐食防止剤やその他中和剤等の添加により処理液を中性や塩基性にすることも考えられるが、この場合、処理液に期待される凝集効果が十分に発揮されず、滲みを発生させることになる。

【０００８】

なお、２液反応型水系インクセットにおいては、凝集のタイミングを制御することも重要である。例えば、処理液の凝集作用が強く、凝集の発生が早すぎると、印刷層の表面に凹凸が形成され、印刷層の光沢が低下する原因となる。

【０００９】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、印刷層の滲みの発生及び印刷機器の腐食の発生を抑えると共に、光沢を低下させずに定着性が良好な印刷層を形成させることが可能なインクセットを提供することにある。また、本発明の他の目的は、かかるインクセットを用いた印刷方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、水系着色インクの顔料として自己分散性顔料を用い、また、水系コーティング液の樹脂として第四級アンモニウムカチオンを有する水溶性ポリマーを用いることで、水系コーティング液のｐＨが塩基性領域であっても、所望の凝集効果を発揮できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【００１１】

即ち、本発明のインクセットは、水系着色インクと水系コーティング液とを含むインクセットであって、

前記水系着色インクが、水、自己分散性顔料、水溶性溶剤及び樹脂を含み、前記水系コーティング液が、水、水溶性溶剤及び樹脂を含み、該水系コーティング液中に含まれる樹脂が第四級アンモニウムカチオンを有する水溶性ポリマーを含み、該水系コーティング液のｐＨが７．１～１０．０の範囲内にあることを特徴とする。

【００１２】

本発明のインクセットの好適例においては、前記水系コーティング液において、前記樹脂中に占める第四級アンモニウムカチオンを有する水溶性ポリマーの割合が５０質量％以上である。

【００１３】

本発明のインクセットの他の好適例において、前記水系着色インク及び前記コーティング液中に含まれる水溶性溶剤は、グリコールエーテル、三～五員環のラクトン化合物、アミド化合物及びアルカンジオールよりなる群から選択される少なくとも１種類を含む。

【００１４】

また、本発明の印刷方法は、上記のインクセットを用いたインクジェットプリンタによってコーティング層と着色インク層とを備える印刷層を基材上に形成する印刷方法であって、前記水系コーティング液をプリントヘッドから吐出させて、コーティング液滴を基材上に付着させることによりコーティング層を形成させる工程と、前記水系着色インクをプリントヘッドから吐出させて、インク液滴を前記コーティング層上に付着させることにより着色インク層を形成させる工程とを含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【００１５】

本発明のインクセットによれば、印刷層の滲みの発生及び印刷機器の腐食の発生を抑えると共に、光沢を低下させずに定着性が良好な印刷層を形成させることが可能なインクセ

ットを提供することができる。また、本発明の印刷方法によれば、かかるインクセットを用いた印刷方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

以下に、本発明のインクセットを詳細に説明する。本発明のインクセットは、水系着色インクと水系コーティング液とを含むインクセットであって、前記水系着色インクが、水、自己分散性顔料、水溶性溶剤及び樹脂を含み、前記水系コーティング液が、水、水溶性溶剤及び樹脂を含み、該水系コーティング液中に含まれる樹脂が第四級アンモニウムカチオンを有する水溶性ポリマーを含み、該水系コーティング液のｐＨが７．１～１０．０の範囲内にあることを特徴とする。

【００１７】

本発明のインクセットは、水系着色インクと水系コーティング液とを含むインクセットである。水系着色インクは、単独で使用されてもよいが、二色以上の水系着色インクを組み合わせることもできる。ここで、「二色以上の水系着色インク」とは、異なる色を発する２種類以上の水系着色インクを意味する。

【００１８】

本発明のインクセットにおいて、水系着色インクは、水、自己分散性顔料、水溶性溶剤及び樹脂を含むインクであり、インクジェットインクであることが好ましい。なお、インクジェットインクとは、インクジェットプリンタ用のインク組成物である。また、本発明のインクセットにおいて、水系コーティング液は、基材を被覆し、着色インクを凝集させるための液であり、水、水溶性溶剤及び樹脂を含むものであり、インクジェットプリンタに使用可能なコーティング液であることが好ましい。なお、本発明においては、着色剤を０．１質量％を超える量で含む組成物を「インク」とし、着色剤を含まない又は着色剤を０．１質量％以下含む組成物を単に「液」として表現している。

【００１９】

本発明のインクセットにおいて、水系コーティング液は、ｐＨが７．１～１０．０の範囲内にある。このような塩基性領域に水系コーティング液のｐＨを設定することで、プリンタ等の印刷機器の金属部分（特にプリントヘッド）における腐食の発生を抑えることができる。一方、水系着色インクは、選択される顔料の種類等に応じてｐＨが変わるものの、同様の理由から、塩基性であることが好ましく、ｐＨが７．１～１０．０の範囲内にあることが好ましい。なお、ｐＨの調整には、ｐＨ調整剤を使用できるが、アミン化合物の使用が好ましく、沸点が７０～２７０℃であるアミン化合物の使用が更に好ましい。アミン化合物は、水系コーティング液や水系着色インク中のｐＨを適切に調整し、更には樹脂の凝集を防ぐ効果もある。またアミン化合物をインク又はコーティング液に配合することで、より一層腐食を起こり難くすることが可能である。更に、アミン化合物の沸点が７０～２７０℃の範囲であれば、蒸発し難く、アミン化合物が水系着色インク又は水系コーティング液中に長期にわたって留まることになり、水系着色インク又は水系コーティング液の吐出安定性が長期に亘って優れ、更に印刷層の光沢が高くなる傾向もある。沸点７０～２７０℃のアミン化合物の具体例としては、Ｎ－メチルジエタノールアミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルエタノールアミン等が挙げられる。これらアミン化合物は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、上記水系着色インク及び水系コーティング液中において、アミン化合物の含有量は、それぞれ独立して、０．１～２．０質量％が好ましい。

【００２０】

上記水系コーティング液に用いる樹脂は、第四級アンモニウムカチオンを有する水溶性ポリマーを含む。上記水溶性ポリマーは、第四級アンモニウムカチオン（カチオン化された窒素原子）を有するため、ｐＨが塩基性領域にある水系コーティング液中に存在していても、顔料を凝集する能力を発揮することができる。但し、上記水溶性ポリマーは、顔料を凝集させる能力が高いため、顔料の凝集の発生が著しく早く起こり、印刷層の光沢が低下する問題があるため、後述する自己分散性顔料との組み合わせが重要になる。これによ

り、印刷機器の腐食の発生を抑えつつ、印刷層の滲みの発生も抑えて、基材への定着性が良好な印刷層を形成できると共に、該印刷層の光沢の低下も防ぐことができる。

なお、本発明において、水溶性ポリマーとは、水、又は水溶性の有機溶剤を５０質量％未満含む水溶液に対して溶解するポリマーを意味する。

【００２１】

上記水系コーティング液中に含まれる樹脂に占める第四級アンモニウムカチオンを有する水溶性ポリマーの割合は、凝集作用を適切に制御する点から、５０質量％以上であることが好ましい。

【００２２】

なお、上記水系コーティング液に使用できる他の樹脂としては、インク業界において通常使用されている、第四級アンモニウムカチオンを有する水溶性ポリマー以外の水溶性樹脂を用いることができる。例えば、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、アクリルシリコーン樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、ロジン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、セルロース樹脂、ブチラール樹脂、マレイン酸樹脂、フマル酸樹脂、ビニル樹脂等が挙げられる。これら樹脂は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００２３】

上記第四級アンモニウムカチオンを有する水溶性ポリマーは、市販品を使用することができ、塩基性でも安定に存在できる観点から、例えばカチオマスターPD-7、PD-30（以上四日市合成製）、ハーサイズCP-230、CP-910（以上ハリマ化成製）、DK6810、DK6851、DK6853（以上星光PMC製）という名で市販されているエピクロロヒドリンとアルキルアミンの反応物が挙げられる。

【００２４】

上記水系着色インクに用いる樹脂は、特に限定されるものではなく、インク業界において通常使用されている樹脂を用いることができ、例えば、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、アクリルシリコーン樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、ロジン樹脂、石油樹脂、クマロン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、セルロース樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、ブチラール樹脂、マレイン酸樹脂、フマル酸樹脂、ビニル樹脂等が挙げられる。これら樹脂は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００２５】

上記水系着色インク中において、樹脂の含有量は、１～１０質量％であることが好ましい。また、上記水系コーティング液中において、樹脂の含有量は、０．５～１５質量％であることが好ましい。

【００２６】

上記水系着色インクは、自己分散性顔料を含む。自己分散性顔料とは、顔料分散剤を使用しなくても、インク中で分散状態を保つことができる顔料であり、通常、親水性に優れた官能基を表面に付与することで得られる。本発明者は、上述の第四級アンモニウムカチオンを有する水溶性ポリマーと自己分散性顔料の組み合わせであれば、凝集の発生が早すぎることで印刷層の表面に凹凸が形成されることを防ぐことができ、それにより印刷層の光沢の低下を防ぐことができることを見出した。

【００２７】

本発明において、上記自己分散性顔料としては、カルボキシルイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、水酸化物イオン等のアニオンが表面に直接結合している顔料が好ましい。このようなアニオン型の自己分散性顔料を用いることにより分散剤を添加せずに顔料をインク中で安定に分散させることができ、より鮮明な画像を印刷することができる。これらアニオン型の自己分散性顔料は市販品を好適に使用できる。

【００２８】

上記自己分散性顔料に使用できる顔料は、特に限定されず、インク業界において着色剤として通常使用されている有機顔料、無機顔料等の顔料を用いることができる。顔料とし

ては、例えば、ピグメントイエロー１２、１３、１４、１７、２０、２４、３１、４２、５３、５５、７４、８３、８６、９３、１０９、１１０、１１７、１２０、１２２、１２５、１２８、１２９、１３７、１３８、１３９、１４７、１４８、１５０、１５１、１５２、１５３、１５４、１５５、１６６、１６８、１８０、１８１、１８４、１８５、２１３；ピグメントオレンジ１６、３６、３８、４３、５１、５５、５９、６１、６４、６５、７１；ピグメントレッド９、４８、４９、５２、５３、５７、９７、１０１、１２２、１２３、１４９、１６８、１７７、１８０、１９２、２０２、２０６、２１５、２１６、２１７、２２０、２２３、２２４、２２６、２２７、２２８、２３８、２４０、２４４、２５４；ピグメントバイオレット１９、２３、２９、３０、３２、３７、４０、５０；ピグメントブルー１５、１５：１、１５：３、１５：４、１５：６、２２、２７、２８、２９、３０、６０、６４、８０；ピグメントグリーン７、３６；ピグメントブラウン２３、２５、２６；及びピグメントブラック１、７、２６、２７、２８、ピグメントホワイト６等が挙げられる。なお、これら顔料は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００２９】

上記水系着色インク中において、自己分散性顔料の含有量は、使用する顔料の種類等により任意に決定できるが、水系着色インク中０．５～１０質量％であることが好ましい。

【００３０】

上記水系着色インク及び水系コーティング液に用いる水溶性溶剤は、特に限定されるものではなく、インク業界において通常使用されている水溶性溶剤を用いることができる。なお、上記水系着色インク及び水系コーティング液中において、上記水溶性溶剤の含有量は、それぞれ独立して、６０質量％以下であることが好ましい。上記水溶性溶剤の含有量の下限は特に制限されないものの、通常、５質量％以上であることが好ましい。

【００３１】

上記水溶性溶剤は、インク及びコーティング液の吐出安定性、濡れ性及び保存安定性をより良好にする観点から、グリコールエーテル、三～五員環のラクトン化合物、アミド化合物及びアルカンジオールよりなる群から選択される少なくとも１種類を含むことが好ましい。

【００３２】

グリコールエーテルの具体例としては、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールプロピルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、エチレングリコールペンチルエーテル、エチレングリコールヘキシルエーテル、エチレングリコールシクロヘキシルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、エチレングリコールイソブチルエーテル、エチレングリコールターシャリブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールプロピルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールペンチルエーテル、ジエチレングリコールヘキシルエーテル、ジエチレングリコールシクロヘキシルエーテル、ジエチレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールベンジルエーテル、ジ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イソブチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエーテル、トリエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールプロピルエーテル、トリエチレングリコールブチルエーテル、トリエチレングリコールペンチルエーテル、トリエチレングリコールヘキシルエーテル、トリエチレングリコールシクロヘキシルエーテル、トリエチレングリコールフェニルエーテル、トリエチレングリコールベンジルエーテル及びトリエチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールエーテル類、並びにプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールペンチルエーテル、プロピレングリコールヘキシルエーテル、プロピレングリコールシクロヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコールプロピル

エーテル、ジプロピレングリコールブチルエーテル、ジプロピレングリコールペンチルエーテル、ジプロピレングリコールヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールシクロヘキシルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールエチルエーテル、トリプロピレングリコールプロピルエーテル、トリプロピレングリコールブチルエーテル、トリプロピレングリコールペンチルエーテル、トリプロピレングリコールヘキシルエーテル及びトリプロピレングリコールシクロヘキシルエーテル等のプロピレングリコールエーテル類等が挙げられる。これらの中でも、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールイソブチルエーテル、エチレングリコールターシャリブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールイソブチルエーテル及びトリエチレングリコールモノブチルエーテルが好ましい。

【００３３】

三～五員環のラクトン化合物は、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－を一部に含むラクトン環を有する化合物のうち、環を構成する原子数が３である三員環、原子数が４である四員環又は原子数が５である五員環の化合物である。具体例としては、α－アセトラクトン、β－プロピオンラクトン、γ－ブチロラクトン、δ－バレロラクトン等が挙げられる。これらの中でも、γ－ブチロラクトンが好ましい。

【００３４】

アミド化合物は、非環状のアミド化合物が好ましく、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、スルファニルアミド、トルエンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、Ｎ－ジメチル－β－メトキシプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル－β－ブトキシプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル－β－ペントキシプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル－β－ヘキソキシプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル－β－ヘプトキシプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル－β－２－エチルヘキソキシプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル－β－オクトキシプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル－β－メトキシプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル－β－ブトキシプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル－β－ペントキシプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル－β－ヘキソキシプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル－β－ヘプトキシプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル－β－オクトキシプロピオンアミド等が挙げられる。これらの中でも、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル－β－メトキシプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル－β－ブトキシプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル－β－メトキシプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル－β－ブトキシプロピオンアミドが好ましい。

【００３５】

アルカンジオールは、２つの水素原子が２つの水酸基で置換されているアルカン化合物であり、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，２－ペンタンジオール、１，２－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，２－ヘプタンジオール、１，２－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール等が挙げられる。これらの中でも、プロピレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，２－ヘキサンジオールが好ましい。

【００３６】

上記水系着色インク及び水系コーティング液は、当然ながら水が含まれており、使用される水としては、イオン交換水や蒸留水等の純水、超純水等が挙げられる。また、インクやコーティング液を長期保存する場合には、カビやバクテリアの発生を防止するため、紫外線照射等により滅菌処理した水を用いてもよい。更に、インクジェットプリンタによる印刷条件に合わせてインクやコーティング液を水で希釈することも可能である。上記水系着色インク及び水系コーティング液中において、水の含有量は、例えば２０～８０質量％の範囲であることが好ましい。

【００３７】

上記水系着色インク及び水系コーティング液には、更に必要に応じて、表面調整剤、消

泡剤、保湿剤、湿潤分散剤、防腐剤・防かび剤、溶解助剤、酸化防止剤、金属トラップ剤等を、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択して配合してもよい。

【００３８】

本発明のインクセットにおいて、上記水系着色インク及び水系コーティング液は、必要に応じて適宜選択される各種成分を混合することにより調製できる。

【００３９】

本発明のインクセットは、種々のインクジェットプリンタに使用できる。このようなインクジェットプリンタは、プリントヘッドを備えており、該プリントヘッドのノズルから、インクセットを構成するインク及びコーティング液を液滴状で吐出させる。

【００４０】

次に、本発明のインクセットを用いた印刷方法を詳細に説明する。例えば、上述した本発明のインクセットを用いたインクジェットプリンタによってコーティング層と着色インク層とを備える印刷層を基材上に形成する印刷方法であって、水系コーティング液をプリントヘッドから吐出させて、コーティング液滴を基材上に定着させることによりコーティング層を形成させる工程と、水系着色インクをプリントヘッドから吐出させて、インク液滴をコーティング層上に定着させることにより着色インク層を形成させる工程とを含むことを特徴とするような印刷方法が挙げられる。かかる印刷方法によれば、上記水系コーティング液から得られるコーティング層上に、上記水系着色インクの液滴を着弾させるため、水系着色インクがコーティング層に接触する部分で該インク中の顔料の凝集が起こり、着色インク層での滲みの発生を抑えて、基材への定着性が良好な印刷層を、光沢を低下させることなく、形成させることができる。

【００４１】

上記印刷方法において、基材は、特に限定されるものではなく、基材の用途に応じて、様々な形状の基材を選択することができるが、本発明のインクセットを用いれば、サインディスプレイ等の屋外用物品も好適に使用できる。なお、基材は、印刷層との付着性を向上させるため、プライマー等により一般的な表面処理がされていてもよい。

【００４２】

上記印刷方法においては、コーティング層の乾燥を待たずに（即ち、コーティング層の乾燥を行わずに）水系着色インクのインク液滴を該コーティング層上に付着させることができる。このため、上記印刷方法においては、各層の乾燥工程を行わなくてもよい。なお、上記印刷方法において、印刷直後（即ち、水や水溶性溶剤が蒸発する前）のコーティング層及び着色インク層の厚みは、合計して、１～２０μｍの範囲内にあることが好ましい。

【実施例】

【００４３】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【００４４】

＜水系コーティング液＞

表１に示す配合処方に従い、樹脂、アミン化合物、水溶性溶剤及びイオン交換水を公知の方法により混合し、水系コーティング液を調製した。なお、各水系コーティング液のｐＨについては、表４に示す。

【００４５】

下記表１に記載される配合剤は、下記の通りである。

＊１　第四級アンモニウムカチオンを有する水溶性ポリマーの水溶液Ａとしては以下を用いた

ＤＫ６８５１（星光ＰＭＣ製、樹脂固形分７０質量％）

＊２　第四級アンモニウムカチオンを有するポリマーの水分散液Ｂとしては以下を用いた

スーパーフレックス６５０（第一工業製薬製、樹脂固形分２８質量％）

＊３　スチレンアクリル共重合体の樹脂水溶液Ｃとしては以下を用いた

ジョンクリル６３（ＢＡＳＦ製、樹脂固形分３０質量％）

【００４６】

【表１】

表1 ｺｰﾃｨﾝｸﾞ液組成

	ｺｰﾃｨﾝｸﾞ液組成					
	ｺｰﾃｨﾝｸﾞ液1	ｺｰﾃｨﾝｸﾞ液2	ｺｰﾃｨﾝｸﾞ液3	ｺｰﾃｨﾝｸﾞ液4	ｺｰﾃｨﾝｸﾞ液5	ｺｰﾃｨﾝｸﾞ液6
第四級カチオンを有する樹脂の水溶液A（樹脂固形分70%）＊1	1.43	10.80	17.20	1.42		
第四級カチオンを有する樹脂の水分散液B（樹脂固形分28%）＊2					3.60	
スチレンアクリル共重合樹脂の水溶液C（樹脂固形分30%）＊3						3.30
N, N-ジメチルエタノールアミン	1.00	1.00	1.00		1.00	1.00
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
1, 4-ブタンジオール	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
ｲｵﾝ交換水	67.57	58.20	51.80	68.58	65.40	65.70
合計質量部	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

【００４７】

＜ポリカーボネート基含有ウレタン樹脂の分散液Ｄの調製＞

撹拌機、還流冷却管、温度計及び窒素導入管を付した四つ口フラスコに、１，６－ヘキサンジオールポリカーボネートポリオール（平均分子量２０００）１００．０質量部、ネオペンチルグリコール４．０質量部、トリメチロールプロパン１．０質量部、１，４－シクロヘキサンジメタノール１０．０質量部、ジメチロールプロピオン酸８．０質量部、ジブチル錫ジラウレート０．００１質量部及びメチルエチルケトン１１０．０質量部を仕込み、均一に混合した。その後、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）８０．０質量部を加え、７０℃で６時間反応させて、ポリカーボネート基含有イソシアネート基末端ウレタン樹脂のメチルエチルケトン溶液を得た。前記溶液を４０℃以下に冷却した後、トリエチルアミン６．０質量部を加え、４０℃で３０分間中和反応を行った。

【００４８】

次に、中和を行なった溶液を３０℃以下に冷却し、ディスパー羽根を用いて水４３０．０質量部を徐々に加えてポリカーボネート基含有イソシアネート基末端ウレタン樹脂中和物を分散させて分散液を得た。そして、ジエチレントリアミン１．３５質量部を水２０．０質量部に溶解したアミン水溶液を上記分散液に滴下し、更に、５０質量％ヒドラジン水溶液５．０質量部を加え、２時間反応させた。その後、３０℃で減圧し脱溶剤処理を行い、ポリカーボネート基含有ウレタン樹脂の分散液Ｄ（固形分３５質量％、平均分子量４０，０００）を得た。

【００４９】

＜自己分散性顔料を含む水系着色インクの調製＞

表２に示す配合処方に従い、自己分散性顔料水分散液、調製した樹脂分散液Ｄ、水溶性溶剤、ｐＨ調整剤、表面調整剤及びイオン交換水を公知の方法により混合し、水系着色インクを調製した。

【００５０】

【表２】

表2 自己分散性顔料を含む着色インク配合

		ｼｱﾝｲﾝｸ1	ﾏｾﾞﾝﾀｲﾝｸ1	ｲｴﾛｰｲﾝｸ1	ﾌﾞﾗｯｸｲﾝｸ1
自己分散性顔料水分散液＊4	CAB－O—JET 450C（顔料固形分10%）	20.00			
	CAB－O—JET—265M（顔料固形分15%）		20.00		
	CAB－O—JET 270Y（顔料固形分10%）			30.00	
	CAB－O—JET 352K（顔料固形分20%）				15.00
樹脂分散液	樹脂分散液D（固形分35%）	14.30	14.30	14.30	14.30
水溶性溶剤	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	10.00	10.00	10.00	10.00
	1, 4-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	20.00	20.00	20.00	20.00
pH調整剤	N, N-ジメチルエタノールアミン	1.00	1.00	1.00	1.00
表面調整剤＊5	TSF4446	0.01	0.01	0.01	0.01
水	ｲｵﾝ交換水	34.69	34.69	24.69	39.69
合計質量部		100.000	100.000	100.000	100.000

【００５１】
＜非自己分散型顔料水分散液の調製＞
表３に示す配合処方に従い、非自己分散型顔料、水溶性溶剤、消泡剤、湿潤分散剤、ｐＨ調整剤及びイオン交換水の混合物をジルコニアビーズを用いて、ペイントシェイカーで１５時間処理して「非自己分散型顔料を含む水系着色分散液」を得た。
【００５２】
＜非自己分散型顔料を含む水系着色インクの調製＞
得られた非自己分散型顔料を含む水系着色分散液に、調製した樹脂分散液Ｄならびに表面調整剤を加え、非自己分散型顔料を含む水系着色インクを得た。
【００５３】
【表３】
表3 非自己分散型顔料を含む着色インク配合

			ｼｱﾝｲﾝｸ2	ﾏｾﾞﾝﾀｲﾝｸ2	ｲｴﾛｰｲﾝｸ2	ﾌﾞﾗｯｸｲﾝｸ2
非自己分散型顔料を含む水系着色分散液	非自己分散型顔料＊６	FASTOGEN Blue FA5380	2.00			
		シンカシャマゼンタRT		3.00		
		Hostaperm Yellow H5G			3.00	
		Nerox－1000				3.00
	消泡剤＊７	SNデフォーマー1312	0.01	0.01	0.01	0.01
	水溶性溶剤	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	10.00	10.00	10.00	10.00
		1, 4-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	20.00	20.00	20.00	20.00
	pH調整剤	N, N-ジメチルエタノールアミン	1.00	1.00	1.00	1.00
	湿潤分散剤＊８	ノイゲンEA-157	0.50	0.50	0.50	0.50
	水	ｲｵﾝ交換水	52.19	51.19	51.19	51.19
樹脂分散液		樹脂分散液D（固形分35%）	14.30	14.30	14.30	14.30
表面調整剤＊５		TSF4446	0.01	0.01	0.01	0.01
合計質量部			100.000	100.000	100.000	100.000

【００５４】
上記表２に記載される配合剤は、下記の通りである。
＊４　自己分散性顔料分散液としては、以下を用いた。
・ＣＡＢ－Ｏ－ＪＥＴ　４５０Ｃ
（キャボット社製、シアンの自己分散性顔料水分散液、顔料固形分10質量％）
・ＣＡＢ－Ｏ－ＪＥＴ－２６５Ｍ
（キャボット社製、マゼンタの自己分散性顔料水分散液、顔料固形分15質量％）
・ＣＡＢ－Ｏ－ＪＥＴ　２７０Ｙ
（キャボット社製、イエローの自己分散性顔料水分散液、顔料固形分10質量％）
・ＣＡＢ－Ｏ－ＪＥＴ　３５２Ｋ
（キャボット社製、ブラックの自己分散性顔料水分散液、顔料固形分20質量％）
＊５　ＴＳＦ４４４６（モメンティブ社製、ポリエーテル変性シリコーンオイル）
上記表３に記載される配合剤は以下の通りである。
＊５　ＴＳＦ４４４６（モメンティブ社製、ポリエーテル変性シリコーンオイル）
＊６　非自己分散型顔料としては、以下を用いた。
・フタロシアニンブルー（ＦＡＳＴＯＧＥＮ　Ｂｌｕｅ　ＦＡ５３８０（ＤＩＣ製）、シアン）
・ジクロロキナクリドン（シンカシャマゼンタＲＴ（ＢＡＳＦ製）、マゼンタ）
・キノキサリンジオン（Ｈｏｓｔａｐｅｒｍ　Ｙｅｌｌｏｗ　Ｈ５Ｇ（クラリアント社製）、イエロー）
・カーボンブラック（Ｎｅｒｏｘ－１０００（オリオンエンジニアリドカーボン製）、ブラック）
＊７　ＳＮデフォーマー１３１２（サンノプコ（株）社製）
＊８　湿潤分散剤（ノイゲンＥＡ－１５７、第一工業製薬製）
【００５５】

水系着色インクと水系コーティング液を組み合わせてなるインクセットを用意し、各種評価を行った。なお、水系着色インクと水系コーティング液の組み合わせを表４に示す。

【００５６】

＜印刷時の滲み＞

武藤工業社製ラミレスＰＪ－１３０４ＮＸを用いて、まず、塩化ビニルシート表面にコーティング液を吐出させ、ベタ印刷を行い、コーティング層を形成させた。次いで、コーティング層を乾燥させずに、該コーティング層上に水系着色インクによりＪＩＳ　Ｘ９２０１　２００１　Ｎ３Ａで規定される画像を印刷し、滲みの程度を目視で評価した。

○：滲みがない

×：滲んでいる

【００５７】

＜付着性＞

武藤工業社製ラミレスＰＪ－１３０４ＮＸを用いて、まず、塩化ビニルシート表面にコーティング液を吐出させ、ベタ印刷を行い、コーティング層を形成させた。次いで、コーティング層を乾燥させずに、該コーティング層上に水系着色インクを吐出させ、ベタ印刷を行った。印刷部分に幅２４ｍｍのセロテープ（登録商標、ＮＩＣＨＩＢＡＮ社製）を密着させ、その後、テープを剥がし、剥離部分の状態を目視により下記の評価基準で評価した。

○：剥離しなかった

×：一部が剥離した

【００５８】

＜光沢＞

武藤工業社製ラミレスＰＪ－１３０４ＮＸを用いて、まず、白色ビニルシート表面にコーティング液を吐出させ、ベタ印刷を行い、コーティング層を形成させた。次いで、コーティング層を乾燥させずに、該コーティング層上に水系着色インクを吐出させ、ベタ印刷を行った。印刷部分の光沢値をＢＹＫ社製光沢計　ｍｉｃｒｏ－ＴＲＩ－ｇｒｏｓｓを用いて２０°光沢値を測定した。

○：２０°光沢値が２０以上である。

×：２０°光沢値が２０未満である。

【００５９】

＜腐食性＞

武藤工業社製ラミレスＰＪ－１３０４ＮＸに用いられるプリントヘッドをコーティング液と着色インクそれぞれに１週間浸漬させ、液滴が吐出されるノズル近傍の変化を顕微鏡で観察したところ、コーティング液４において腐食が確認された（評価結果：×）。残りのコーティング液や着色インクで、腐食は発生しなかった（評価結果：○）。

【００６０】

【表４】

表4 インクの組み合わせ及び物性試験結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
着色インク	シアンインク1	マゼンタインク1	イエローインク1	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	イエローインク1	ブラックインク1
コーティング液	コーティング液1				コーティング液2			
コーティング液のpH	7.3				7.2			
印刷時の滲み	○	○	○	○	○	○	○	○
付着性	○	○	○	○	○	○	○	○
光沢	○	○	○	○	○	○	○	○
コーティング液の腐食性	○	○	○	○	○	○	○	○

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
着色インク	シアンインク1	マゼンタインク1	イエローインク1	ブラックインク1
コーティング液	コーティング液3			
コーティング液のpH	7.1			
印刷時の滲み	○	○	○	○
付着性	○	○	○	○
光沢	○	○	○	○
コーティング液の腐食性	○	○	○	○

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
着色インク	シアンインク1			シアンインク2	マゼンタインク2	イエローインク2	ブラックインク2
コーティング液	コーティング液4	コーティング液5	コーティング液6	コーティング液1			
コーティング液のpH	5.5	7.5	9.0	7.3			
印刷時の滲み	○	×	×	○	○	○	○
付着性	○	×	○	○	○	○	○
光沢	○	○	○	×	×	×	×
コーティング液の腐食性	×	○	○	○	○	○	○

フロントページの続き

(74)代理人　100143823
　　弁理士　市川　英彦
(74)代理人　100151448
　　弁理士　青木　孝博
(74)代理人　100183519
　　弁理士　櫻田　芳恵
(74)代理人　100196483
　　弁理士　川嵜　洋祐
(74)代理人　100203035
　　弁理士　五味渕　琢也
(74)代理人　100185959
　　弁理士　今藤　敏和
(74)代理人　100160749
　　弁理士　飯野　陽一
(74)代理人　100160255
　　弁理士　市川　祐輔
(74)代理人　100202267
　　弁理士　森山　正浩
(74)代理人　100146318
　　弁理士　岩瀬　吉和
(74)代理人　100127812
　　弁理士　城山　康文
(72)発明者　河合　康寛
　　栃木県大田原市下石上１３８２－１２　大日本塗料株式会社那須事業所内
(72)発明者　濱中　政爾
　　栃木県大田原市下石上１３８２－１２　大日本塗料株式会社那須事業所内
(72)発明者　曽原　佑介
　　栃木県大田原市下石上１３８２－１２　大日本塗料株式会社那須事業所内

審査官　横山　敏志

(56)参考文献　特開２０１２－０４６６３３（ＪＰ，Ａ）
　　特開２００２－０７９７３９（ＪＰ，Ａ）
　　特開２０１２－１２６０５６（ＪＰ，Ａ）
　　特開２０１５－０６７７６６（ＪＰ，Ａ）
　　特開２００６－１５９９０７（ＪＰ，Ａ）
　　特開２０１４－１６８９１７（ＪＰ，Ａ）
　　特開２０１２－１７１２１６（ＪＰ，Ａ）
　　特開２０１５－２２７４６０（ＪＰ，Ａ）
　　特開２０１６－０６５１３８（ＪＰ，Ａ）
　　国際公開第２０１１／０２１６６５（WO，Ａ１）
　　米国特許出願公開第２００７／０１０００２２（ＵＳ，Ａ１）
　　特開２０１６－０６４６２７（ＪＰ，Ａ）
　　特開２００６－３２８４２２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
　　Ｃ０９Ｄ１／００－２０１／１０
　　Ｂ４１Ｊ２／０１

B41M5／00