

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第2部門第4区分  
 【発行日】令和6年11月21日(2024.11.21)

【国際公開番号】WO2023/176296  
 【出願番号】特願2024-507621(P2024-507621)

【国際特許分類】

B 4 1 M 5/00(2006.01)  
 B 4 1 J 2/01(2006.01)  
 B 4 1 J 2/21(2006.01)  
 C 0 9 D 11/54(2014.01)  
 C 0 9 D 11/40(2014.01)

10

【F I】

B 4 1 M 5/00 1 0 0  
 B 4 1 M 5/00 1 3 2  
 B 4 1 M 5/00 1 1 2  
 B 4 1 M 5/00 1 2 0  
 B 4 1 J 2/01 5 0 1  
 B 4 1 J 2/21  
 C 0 9 D 11/54  
 C 0 9 D 11/40

20

【手続補正書】

【提出日】令和6年9月9日(2024.9.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

30

【請求項1】

樹脂基材を準備する工程と、  
 水及び凝集剤を含有する前処理液を準備する工程と、  
 水、水溶性有機溶剤、及び顔料を含有し、着色インク及び白色インク的一方である第1  
 インクを準備する工程と、  
 水、水溶性有機溶剤、及び顔料を含有し、着色インク及び白色インク他方である第2  
 インクを準備する工程と、  
 20N/m以上の張力Tが印加された状態で搬送されている前記樹脂基材上に前記前処  
 理液を付与し、前記樹脂基材における前記前処理液が付与された領域上に、前記第1イン  
 ク及び前記第2インクをこの順に、それぞれインクジェット記録方式で付与する付与工程  
 と、

40

を含み、

下記式(X)で定義されるX値が、85以上である、  
 インクジェット記録方法。

$$X \text{ 値} = (d / A) \times H S P \quad \dots \quad \text{式 ( X )}$$

式(X)中、

dは、前記樹脂基材のμm単位での厚みを表し、

Aは、前記付与工程で前記樹脂基材上に付与される前記前処理液及び前記第1インクにお  
 ける水溶性有機溶剤のg/m<sup>2</sup>単位での総付与量を表し、

H S Pは、前記付与工程で前記樹脂基材上に付与される前記前処理液及び第1インクに

50

おける水溶性有機溶剤と、前記樹脂基材と、の  $\text{MPa}^{1/2}$  単位での H S P 距離を表す。

【請求項 2】

前記 X 値が、400 以下である、請求項 1 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 3】

前記張力 T を前記 X 値で除した値である  $T/X$  値が、0.30 以上 0.65 以下である、請求項 1 又は請求項 2 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 4】

前記 H S P が、10.0 以上 23.0 以下である、請求項 1 又は請求項 2 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 5】

前記張力 T が、200 N/m 以下である、請求項 1 又は請求項 2 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 6】

前記張力 T が、120 N/m 以下である、請求項 1 又は請求項 2 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 7】

前記張力 T が、30 N/m 以上である、請求項 1 又は請求項 2 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 8】

請求項 1 又は請求項 2 に記載のインクジェット記録方法に用いられ、

前記樹脂基材を巻き出すための巻き出し装置を備え、

前記巻き出し装置に対し前記樹脂基材の搬送方向上流側から、前処理液付与装置、前処理液乾燥ゾーン、第 1 インクジェットヘッド、第 1 乾燥ゾーン、第 2 インクジェットヘッド、第 2 乾燥ゾーン、及び巻き取り装置をこの順に備える、

インクジェット記録装置。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

- 式 (X) 中の d -

式 (X) 中、d は、樹脂基材の  $\mu\text{m}$  単位での厚みを表す。

d は、好ましくは 12 以上 200 以下であり、より好ましくは 12 以上 100 以下であり、更に好ましくは 12 以上 60 以下であり、更に好ましくは 15 以上 60 以下である。

d が 12 以上である場合には、樹脂基材の伸びがより抑制され、その結果、色間位置ずれがより低減される。また、樹脂基材の搬送バタつきがより低減され、その結果、スジ欠陥がより抑制される。

d が 200 以下である場合には、樹脂基材の熱容量が低減され、第 1 インク及び第 2 インクの乾燥性がより向上し、その結果、多次色画像における第 1 画像及び第 2 画像間での色間滲み（以下、単に「色間滲み」ともいう）がより抑制される。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0073】

- 多価金属化合物 -

多価金属化合物としては、多価金属塩が挙げられる。

多価金属塩としては、有機酸多価金属塩及び無機酸多価金属塩が挙げられる。

10

20

30

40

50

有機酸多価金属塩としては、上述した有機酸（例えば、ギ酸、酢酸、安息香酸等）の多価金属塩が好ましい。

無機酸多価金属塩としては、硝酸多価金属塩、塩酸多価金属塩、又はチオシアン酸多価金属塩が好ましい。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0106

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0106】

本開示において、「水溶性」とは、25 の水100gに対して1g以上溶解する性質を意味する。

本開示において、「水不溶性」とは、25 の水100gに対する溶解量が1g未満である性質を意味する。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0129

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0129】

第1インクの粘度(25 )は、0.5mPa・s~30mPa・sであることが好ましく、2mPa・s~20mPa・sであることがより好ましく、2mPa・s~15mPa・sであることがさらに好ましく、3mPa・s~10mPa・sであることがよりさらに好ましい。第1インクの粘度は、前処理液の粘度と同様の方法で測定することができる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0147

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0147】

(第1インク及び第2インクの付与)

付与工程では、樹脂基材上の前処理液が付与された領域上に第1インク及び第2インクをこの順に、それぞれインクジェット記録方式で付与する。

本工程により、樹脂基材上において、第1インク中の成分及び第2インク中の成分が、前処理液における凝集剤の作用によって凝集し、第1インク由来の画像である第1画像と、第2インク由来の画像である第2画像と、を含む多次色画像が得られる。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0154

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0154】

付与工程において、「第1インク及び第2インクをこの順に」付与するとは、搬送される樹脂基材上のある地点Pに対し、まず第1インクが付与され、次いで、付与された第1インク上に第2インクが付与されることを意味する。

要するに、付与工程では、樹脂基材上の前処理液が付与された領域上に第1インク及び第2インクをこの順に重ねて付与する。

第1インク及び第2インクの付与は、例えば、樹脂基材の搬送経路に沿って、樹脂基材の搬送方向の上流側から順に、第1インク用のラインヘッド及び第2インク用のラインへ

10

20

30

40

50

ッドが配置されたインクジェット記録装置を用いて実施することができる。この態様の場合、搬送される樹脂基材に対し、第1インク及び第2インクが別々の場所に同時に付与される場合があるが、このような場合も、「第1インク及び第2インクをこの順に」付与するとの概念に包含される。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0160

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0160】

10

<インクジェット記録装置の一例>

図1は、本開示のインクジェット記録方法に用いるインクジェット記録装置の一例を概念的に示す図である。

図1に示されるように、本一例に係るインクジェット記録装置は、ロールツーロール方式で樹脂基材を搬送する搬送機構を備えるインクジェット記録装置の一例であり、ロール状に巻き取られている長尺フィルム形状の樹脂基材A1を、巻き出し装置W1によって巻き出し、巻き出された樹脂基材A1をブロック矢印の方向に搬送させ、前処理液付与装置P1、前処理液乾燥ゾーンDP1、第1インクジェットヘッドIJ1、第1乾燥ゾーンD1、第2インクジェットヘッドIJ2、及び第2乾燥ゾーンD2をこの順に通過させ、最後に巻き取り装置W2にて巻き取る装置である。

20

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0163

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0163】

樹脂基材A1を巻き出すための巻き出し装置W1に対し、樹脂基材A1の搬送方向下流側（以下、単に「下流側」ともいう）には、樹脂基材A1の搬送方向上流側（以下、単に「上流側」ともいう）から順に、前処理液付与装置P1、前処理液乾燥ゾーンDP1、第1インクジェットヘッドIJ1、第1乾燥ゾーンD1、第2インクジェットヘッドIJ2、及び第2乾燥ゾーンD2が、この順に配置されている。

30

前処理液付与装置P1、第1インクジェットヘッドIJ1、及び第2インクジェットヘッドIJ2により、それぞれ、前処理液の付与、第1インクの付与、及び第2インクの付与が行われる。

この際、前処理液乾燥ゾーンDP1での前処理液の加熱乾燥、第1乾燥ゾーンD1での第1インクの加熱乾燥、及び第2乾燥ゾーンD2での第2インクの加熱乾燥のうちの少なくとも1つを行うことができる。

第1乾燥ゾーンD1では、第1インクの加熱乾燥に加え、実質的に前処理液の加熱乾燥が行われてもよい。

第2乾燥ゾーンD2では、第2インクの加熱乾燥に加え、実質的に、前処理液の加熱乾燥及び/又は第1インクの加熱乾燥が行われてもよい。

40

また、これらの各乾燥ゾーンの温度を室温とした状態で樹脂基材が各乾燥ゾーンを通過するようにすれば、加熱乾燥を省略することもできる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0169

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0169】

- 前処理液の組成 -

50

- ・グルタル酸〔凝集剤〕
- … 6 . 1 質量%
- ・プロピレングリコール ( P G ) 〔水溶性有機溶剤〕
- … 2 0 質量%
- ・オルフィン E 1 0 1 0 ( 日信化学社製 ) 〔界面活性剤〕
- … 0 . 5 質量%
- ・スーパーフレックス 5 0 0 M ( 第 1 工業製薬製 ) 〔ウレタン樹脂粒子の水分散物〕
- … 7 . 0 質量%
- ・トリイソプロパノールアミン〔pH調整剤〕
- … 0 . 2 質量%
- ・B Y K 0 2 4 ( B Y K 社製 ) 〔消泡剤〕
- … 0 . 0 1 質量%
- ・超純水

10

… 前処理液全体で 1 0 0 質量%となる残量

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 7 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 7 4】

20

( ホワイト顔料分散液の調製 )

- 顔料分散剤 P 1 の合成 -

攪拌機及び冷却管を備えた 5 0 0 0 m L の三口フラスコに、ジプロピレングリコール 9 6 5 g を加え、窒素雰囲気下で 8 5 ℃ に加熱した。

ベンジルメタクリレート 6 4 0 g、メタクリル酸 3 4 0 g、及び 2 -メルカプトプロピオン酸 1 9 . 9 4 g を、ジプロピレングリコール 3 7 0 . 2 8 g に溶解させて得られた溶液 I と、

t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート ( 製品名「パーブチル O」、日油化学製 ) 1 7 . 6 9 g をジプロピレングリコール 2 2 1 . 1 7 g に溶解させて得られた溶液 I I と、

30

をそれぞれ調製した。

上記三口フラスコに、溶液 I を 4 時間、溶液 I I を 5 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 2 時間反応させた。モノマーの消失は<sup>1</sup>H - NMR で確認した。

得られた反応溶液を 7 0 ℃ に加熱し、ここに 5 0 質量%水酸化カリウム水溶液を 2 4 8 . 0 2 g 添加した後、ここに、ジプロピレングリコール 1 0 7 . 4 8 g 及び純水 7 5 . 5 2 g を加えて攪拌し、ランダムポリマーの 3 7 質量%溶液を得た。このランダムポリマーを顔料分散剤 P 1 とした。

得られたランダムポリマーを構成する構造単位を<sup>1</sup>H - NMR で確認した。また、重量平均分子量 ( M w ) を G P C により求めた。得られた顔料分散剤 P 1 の重量平均分子量 ( M w ) は、8 4 0 0 であり、酸価は、2 2 1 . 7 m g K O H / g であった。

40

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 8 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 8 9】

- スジ欠陥の評価基準 -

A A : スジ欠陥が 0 本。

A : スジ欠陥が 1 本以上 4 本未満。

B : スジ欠陥が 4 本以上 8 本未満。

50

C：スジ欠陥が8本以上15本未満。

D：スジ欠陥が15本以上。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0190

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0190】

(吐出回復性)

上記インクジェット記録装置を用い、第1インクジェットヘッドから第1インクを吐出してシアンベタ画像を記録した後、第1インクジェットヘッドからの第1インクの吐出を1分間休止した。休止後、再度、第1インクジェットヘッドから第1インクを吐出してシアンベタ画像を記録した。休止後の吐出において、第1インクの吐出性（即ち、ドット形状、ドットの大きさ、及び打滴位置）が回復するまでに要した液滴の発数を確認し、下記評価基準に基づき、第1インクの吐出回復性を評価した。 10

下記評価基準において、第1インクの吐出回復性に最も優れるランクはAである。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0206

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0206】

<ブラックインクの組成>

・APD4000 Black (FujiFilm Imaging Colorants Ltd. 製)

... 顔料の含有量として4.0質量%

・水溶性有機溶剤

... 表の各実施例に記載の種類と添加量

・プロピレングリコールモノメチルエーテル(水溶性有機溶剤)

... 1.0質量%

・Neocryl A-1105(アクリル樹脂粒子分散液)(DSM社製)

... 樹脂粒子の含有量として5.0質量%

・オルフィンE1010(日信化学工業社製のアセチレングリコール系界面活性剤)

... 1.0質量%

・BYK3450(BYK社製のシリコン系界面活性剤)

... 1.0質量%

・PVPK15(ポリビニルピロリドンK15)

... 0.15質量%

・ST-XS(コロイダルシリカ分散液)(日産化学株式会社製)

... コロイダルシリカ粒子の含有量として0.05質量%

・水

... インク全体で100質量%となる残量

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0207

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0207】

<マゼンタインクの組成>

・APD4000 Magenta (FujiFilm Imaging Colorants Ltd. 製) 50

n t s L t d . 製 )	
... 顔料の含有量として 5 . 0 質量 %	
・水溶性有機溶剤	
... 表の各実施例に記載の種類と添加量	
・プロピレングリコールモノメチルエーテル (水溶性有機溶剤)	
... 1 . 0 質量 %	
・Neocryl A-1105 (アクリル樹脂粒子分散液) (DSM社製)	
... 樹脂粒子の含有量として 5 . 0 質量 %	
・オルフィンE1010 (日信化学工業社製のアセチレングリコール系界面活性剤)	
... 1 . 0 質量 %	10
・BYK3450 (BYK社製のシリコン系界面活性剤)	
... 1 . 0 質量 %	
・PVPK15 (ポリビニルピロリドンK15)	
... 0 . 1 5 質量 %	
・ST-XS (コロイダルシリカ分散液) (日産化学株式会社製)	
... コロイダルシリカ粒子の含有量として 0 . 0 5 質量 %	
・水	
... インク全体で 1 0 0 質量 % となる残量	
【 <b>手続補正16</b> 】	
【 <b>補正対象書類名</b> 】明細書	20
【 <b>補正対象項目名</b> 】0208	
【 <b>補正方法</b> 】変更	
【 <b>補正の内容</b> 】	
【 <b>0208</b> 】	
<イエローインクの調製>	
・APD4000 Yellow (Fujifilm Imaging Colorants Ltd. 製)	
... 顔料の含有量として 4 . 0 質量 %	
・水溶性有機溶剤	
... 表の各実施例に記載の種類と添加量	30
・プロピレングリコールモノメチルエーテル (水溶性有機溶剤)	
... 1 . 0 質量 %	
・Neocryl A-1105 (アクリル樹脂粒子分散液) (DSM社製)	
... 樹脂粒子の含有量として 5 . 0 質量 %	
・オルフィンE1010 (日信化学工業社製のアセチレングリコール系界面活性剤)	
... 1 . 0 質量 %	
・BYK3450 (BYK社製のシリコン系界面活性剤)	
... 1 . 0 質量 %	
・PVPK15 (ポリビニルピロリドンK15)	
... 0 . 1 5 質量 %	40
・ST-XS (コロイダルシリカ分散液) (日産化学株式会社製)	
... コロイダルシリカ粒子の含有量として 0 . 0 5 質量 %	
・水	
... インク全体で 1 0 0 質量 % となる残量	