

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年1月16日(16.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/012969 A1

(51) 国際特許分類:
B41M 5/00 (2006.01) *C09D 11/30* (2014.01)
B41J 2/01 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/025582

(22) 国際出願日: 2019年6月27日(27.06.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-130689 2018年7月10日(10.07.2018) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岡崎 啓明 (OKAZAKI Hiroaki);
〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 仁尾 剛啓(NIO Takahiro); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 合田 恵吾(GOUDA Keigo); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PRIMER FOR INKJET PRINTING INKS, RECORD-RECEIVING MEDIUM AND PRINTING SYSTEM

(54) 発明の名称: インクジェット印刷インク用プライマー、被記録媒体及び印刷システム

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a primer for inkjet printing inks, which is capable of preventing the occurrence of streaks in a printed material; a record-receiving medium; and a method for producing the same. The present invention relates to a primer for inkjet printing inks, which is characterized by containing an aqueous medium and one or more vinyl polymers (A) that are selected from the group consisting of vinyl polymers (A1) which have a structural unit derived from an aromatic vinyl monomer, while having a glass transition temperature of from 50°C to 100°C and vinyl halide polymers (A2) which have a glass transition temperature of from 50°C to 100°C.

(57) 要約: 本発明が解決しようとする課題は、印刷物にスジが発生することを防止可能なインクジェット印刷インク用プライマー、被記録媒体及びその製造方法を提供することである。本発明は、芳香族ビニル単量体由来の構造単位を有するガラス転移温度50°C~100°Cのビニル重合体(A1)及びガラス転移温度50°C~100°Cのハロゲン化ビニル重合体(A2)からなる群より選ばれる1種以上のビニル重合体(A)と、水性媒体とを含有することを特徴とするインクジェット印刷インク用プライマーに関するものである。

WO 2020/012969 A1

明 細 書

発明の名称：

インクジェット印刷インク用プライマー、被記録媒体及び印刷システム

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット印刷インク用プライマーに関するものである。

背景技術

[0002] 産業界では、インクジェットプリンターを用いて包装材料や広告宣伝媒体へ印刷する方式が検討されている。前記包装材料等としては、例えば板紙2枚の間に、波形状に加工された板紙が挟まれた状態で接着された構造を有する段ボールが挙げられる。

[0003] 前記段ボールとしては、例えばインクに含まれる溶媒を吸収しやすい板紙によって構成される段ボールや、前記板紙の表面にインク中の溶媒を吸収しにくい層が設けられた段ボール等が挙げられる。

[0004] 前記段ボール等の印刷に使用可能なインクとしては、例えばガラス転移点 16°C 以上でありかつ酸価 10mg KOH/g 以上の水性エマルジョン樹脂と顔料とを、固形分量が $15\text{重量}\%$ 以上となるように配合するとともに、分散安定剤としてアミノアルコールを配合したインクジェット印刷インク組成物が知られている（例えば特許文献1参照）。

[0005] しかし、前記インクに含まれる溶媒を吸収しにくい層を有する段ボール等の被記録媒体にインクジェット印刷インクを印刷した場合、インクが、前記被記録媒体の表面において、本来の着弾位置とは異なる位置に着弾しやすくなり、その結果、インクが付着していないスジ状の模様が形成され、高鮮明な画像を備えた印刷物を得ることができない場合があった。

[0006] 前記スジ状の模様は、とりわけ、被記録媒体の表面とインクジェットヘッドとの距離が長くなった場合に生じやすくなると考えられる。

[0007] 例えば、前記段ボールの表面にインクジェット記録方式で印刷する場合、

通常、シート状の段ボールの反り等に起因した、段ボール表面とインクジェットヘッドとの接触を防止するうえで、一定の距離を確保することが求められることが多い。

[0008] しかし、前記距離が長くなると、一般に、インクジェットヘッドのインク吐出口から吐出されたインクが段ボールの表面に着弾するまでの距離が長くなるため、前記着弾までの間にインク滴が過度に曲がりやすく（飛行曲がり、ミスディレクション）、また、前記段ボールの表面におけるインクの塗れ広がり不十分であるため、印刷物にスジが発生するなどの不具合が生じる場合があった。

[0009] とりわけ、被記録媒体として、前記板紙の表面にインク中の溶媒を吸収しにくい着色層が設けられた段ボール等の非吸収性または難吸収性の被記録媒体を用いた場合、着弾したインクが被記録媒体に吸収されにくく、かつ、被記録媒体の表面で濡れ広がりにくいため、前記スジの発生が顕著に見られる場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2011-12226号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明が解決しようとする課題は、印刷物にスジが発生することを防止可能なインクジェット印刷インク用プライマー、被記録媒体及びその製造方法を提供することである。

[0012] また、本発明が解決しようとする課題は、スジを有さず高鮮明な印刷物を製造可能な印刷システム及び印刷物の製造方法を提供することである。

[0013] また、本発明が解決しようとする第二の課題は、被記録媒体の表面とインクジェットヘッドとの距離が長い場合であっても、スジを有さない印刷物を製造できるインクを提供することである。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明は、芳香族ビニル単量体由来の構造単位を有するガラス転移温度 50℃～100℃のビニル重合体（A1）及びガラス転移温度 50℃～100℃のハロゲン化ビニル重合体（A2）からなる群より選ばれる 1 種以上のビニル重合体（A）と、水性媒体とを含有することを特徴とするインクジェット印刷インク用プライマー、前記インクジェット印刷インク用プライマーによって形成された層（z2）を有することを特徴とする被記録媒体等によって、前記課題を解決した。

発明の効果

[0015] 本発明のインクジェット印刷インク用プライマー及び特定の被記録媒体を使用することによって、印刷物にスジが発生することを防止することができる。

[0016] また、本発明の印刷システム及び印刷物の製造方法によって得られた印刷物は、被記録媒体の表面とインクジェットヘッドとの距離が長い場合であっても、スジを有さない印刷物を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明のインクジェット印刷インク用プライマーは、芳香族ビニル単量体由来の構造単位を有するガラス転移温度 50℃～100℃のビニル重合体（A1）及びガラス転移温度 50℃～100℃のハロゲン化ビニル重合体（A2）からなる群より選ばれる 1 種以上のビニル重合体（A）と、水性媒体とを含有することを特徴とする。

[0018] 本発明のインクジェット印刷インク用プライマーは、例えば、コート紙等の基材（z1）の表面の一部または全部に層（z2）を形成する場面で使用する。前記層（z2）は、前記層（z2）の表面にインクが印刷された際の前記スジの発生を効果的に抑制することができる。

[0019] 前記ビニル重合体（A）としては、芳香族ビニル単量体由来の構造単位を有するガラス転移温度 50℃～100℃のビニル重合体（A1）及びガラス転移温度 50℃～100℃のハロゲン化ビニル重合体（A2）からなる群よ

り選ばれる1種以上を使用する。前記ビニル重合体（A1）と前記ビニル重合体（A2）とは、それぞれ単独で使用してもよく、組み合わせ使用してもよい。

[0020] 前記ビニル重合体（A1）としては、芳香族ビニル単量体由来の構造単位を有するガラス転移温度50℃～100℃の範囲のものを使用する。これにより、前記スジの発生を効果的に抑制することができる。

[0021] 前記ビニル重合体（A1）としては、後述する層（z2）の表面でインクジェット印刷インクが濡れ広がりやすく、その結果、前記スジの発生を効果的に抑制するうえでガラス転移温度50℃以上100℃以下の範囲であるものを使用し、好ましくは75℃以上100℃以下の範囲のものを使用し、より好ましくは80℃以上100℃以下の範囲のものを使用する。

[0022] 前記ビニル重合体（A1）としては、例えば芳香族ビニル単量体由来の構造単位と、前記芳香族ビニル単量体以外の（メタ）アクリル単量体由来の構造単位を有する重合体を使用することができ、スチレン-アクリル共重合体を使用することが好ましい。

[0023] 前記ビニル重合体（A1）としては、前記ビニル重合体（A1）の全量に対して、芳香族ビニル単量体由来の構造単位を50質量%～99質量%有するものを使用することが好ましく、80質量%～99質量%有するものを使用することが、前記スジの発生をより一層効果的に抑制するうえでより好ましい。

[0024] また、前記芳香族ビニル単量体以外の（メタ）アクリル単量体由来の構造単位の合計は、前記ビニル重合体（A1）の全量に対して1質量%～50質量%の範囲であることが好ましく、1質量%～20質量%の範囲であることが、前記スジの発生をより一層効果的に抑制するうえでより好ましい。

[0025] 前記ビニル重合体（A1）の製造に使用可能な前記芳香族ビニル単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン等の芳香族環式構造を1個有するビニル単量体等を使用することができ、なかでもスチレンを使用することが好ましい。

。

[0026] 前記芳香族ビニル単量体は、前記ビニル重合体（A1）の製造に使用する単量体の全量に対して、50質量%～99質量%の範囲で使用するものが好ましく、80質量%～99質量%の範囲で使用するものが、前記スジの発生をより一層効果的に抑制するうえでより好ましい。

[0027] また、前記芳香族ビニル単量体以外の（メタ）アクリル単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸等の酸基を有する単量体を使用することができる。また、前記（メタ）アクリル単量体としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸-n-プロピル、（メタ）アクリル酸-i s o-プロピル、（メタ）アクリル酸-n-ブチル、（メタ）アクリル酸-s e c-ブチル、（メタ）アクリル酸-i s o-ブチル、（メタ）アクリル酸-t e r t-ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ネオペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸-i s o-オクチル等の（メタ）アクリル酸エステルを使用することができる。

[0028] 前記芳香族ビニル単量体以外の（メタ）アクリル単量体は、前記ビニル重合体（A1）の製造に使用する単量体の全量に対して、1質量%～50質量%の範囲で使用するものが好ましく、1質量%～20質量%の範囲で使用するものが、前記スジの発生をより一層効果的に抑制するうえでより好ましい。

[0029] 前記ビニル重合体（A1）としては、前記したなかでも、コアシェル構造を有するものを使用することが、前記スジの発生をより一層効果的に抑制するうえでより好ましい。

[0030] 前記コアシェル構造を有するビニル重合体としては、例えばコア部に前記芳香族ビニル単量体由来の構造単位が局在化し、シェル部に前記芳香族ビニル単量体以外の（メタ）アクリル単量体由来の構造単位が局在化したものなどを使用することができる。なかでも、前記コアシェル構造を有するビニル

重合体としては、コア部に存在する芳香族ビニル単量体由来の構造単位が、前記芳香族ビニル単量体由来の構造単位の全量に対して、好ましくは30質量%～100質量%の範囲であるものを使用することができる。

[0031] また、前記コアシェル構造を有するビニル重合体としては、シェル部に存在する芳香族ビニル単量体以外の（メタ）アクリル単量体由来の構造単位が、前記（メタ）アクリル単量体由来の構造単位の全量に対して、好ましくは0質量%～70質量%の範囲であるものを使用することができる。

[0032] 前記ビニル重合体（A1）は、前記した単量体を、例えば乳化重合法、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法で重合させることによって製造することができる。前記ビニル重合体（A1）のうち、前記コアシェル構造を有するビニル重合体は、例えば前記シェル部を構成し得る前記芳香族ビニル単量体以外の（メタ）アクリル単量体を含む単量体成分を、前記した方法で重合することによってシェルを構成する重合体（x）を製造した後、前記コア部を形成しうる芳香族ビニル単量体等を反応容器に供給し前記重合体（x）の粒子内で重合させることによって製造することができる。

[0033] 前記方法で得られたビニル重合体（A1）としては、酸価150以下であるものを使用することが好ましく、50～100の範囲のものを使用することがより好ましく、75～100の範囲のものを使用することがより好ましく、80～100のものを使用することが、前記スジの発生をより一層効果的に抑制するうえでより好ましい。

[0034] また、前記ビニル重合体（A1）としては、後述する層（z2）の表面でインクジェット印刷インクが良好な濡れ広がり、その結果、前記スジの発生を効果的に抑制するうえで、最低造膜温度（MFT）が10℃以上90℃以下であるものを使用することが好ましく、20℃以上70℃以下であるものを使用することがより好ましい。

[0035] 前記ビニル重合体（A1）としては、市販されている「JONCRYL PDX-7700」「JONCRYL PDX-7780」「JONCRYL 89-E」「JONCRYL 89J」（ビーエーエスエフジャパン株

式会社製)等のスチレン由来の構造単位と(メタ)アクリル単量体由来の構造単位を有するものを使用してもよい。

[0036] また、本発明のインクジェット印刷インク用プライマーに使用するビニル重合体(A)としては、前記したもの他に、ガラス転移温度50℃~100℃のハロゲン化ビニル重合体(A2)を使用することができる。

[0037] 前記ビニル重合体(A2)としては、後述する層(z2)の表面でインクジェット印刷インクが濡れ広がり、その結果、前記スジの発生を効果的に抑制するうえでガラス転移温度50℃以上100℃以下の範囲であるものを使用し、好ましくは50℃以上80℃以下の範囲のものを使用し、より好ましくは55℃以上70℃以下の範囲のものを使用する。

[0038] 前記ハロゲン化ビニル重合体(A2)としては、例えば、塩化ビニル重合体、塩素化ポリオレフィン、塩化ゴムを使用することができる。

[0039] 前記ハロゲン化ビニル重合体(A2)としては、具体的には塩化ビニル単量体由来の構造単位と、前記塩化ビニル単量体以外の(メタ)アクリル単量体由来の構造単位を有する塩化ビニル-アクリル重合体を使用することが、前記スジの発生をより一層効果的に抑制するうえで好ましい。

[0040] 前記塩化ビニル単量体以外の(メタ)アクリル単量体としては、前記ビニル重合体(A1)の製造に使用可能なものとして例示した芳香族ビニル単量体以外の(メタ)アクリル単量体と同様のものを使用することができる。

[0041] 前記ハロゲン化ビニル重合体(A2)としては、前記ハロゲン化ビニル重合体(A2)の全体に対して、前記ハロゲン化ビニル単量体由来の構造単位を30質量%~90質量%有するものを使用することが好ましく、50質量%~80質量%有するものを使用することがより好ましい。

[0042] また、前記ハロゲン化ビニル重合体(A2)としては、前記ハロゲン化ビニル重合体(A2)の全体に対して、ハロゲン化ビニル単量体以外の(メタ)アクリル単量体由来の構造単位を10質量%~70質量%有するものを使用することが好ましく、20質量%~50質量%有するものを使用することがより好ましい。

- [0043] 前記ハロゲン化ビニル重合体（A 2）としては、前記したなかでも、コアシェル構造を有するものを使用することが、前記スジの発生をより一層効果的に抑制するうえでより好ましい。
- [0044] 前記コアシェル構造を有するビニル重合体としては、例えばコア部に前記ハロゲン化ビニル単量体由来の構造単位が局在化し、シェル部に前記ハロゲン化ビニル単量体以外の（メタ）アクリル単量体由来の構造単位が局在化したものなどを使用することができる。なかでも、前記コアシェル構造を有するビニル重合体としては、コア部に存在するハロゲン化ビニル単量体由来の構造単位が、前記ハロゲン化ビニル単量体由来の構造単位の全量に対して、好ましくは90質量%～100質量%、より好ましくは95質量%～100質量%の範囲であるものを使用することができる。
- [0045] また、前記コアシェル構造を有するビニル重合体としては、シェル部に存在するハロゲン化ビニル単量体以外の（メタ）アクリル単量体由来の構造単位が、前記（メタ）アクリル単量体由来の構造単位の全量に対して、好ましくは0質量%～10質量%、より好ましくは0質量%～5質量%の範囲であるものを使用することができる。
- [0046] 前記ハロゲンビニル重合体（A 2）は、前記した単量体を、例えば乳化重合法、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法で重合させることによって製造することができる。前記ハロゲン化ビニル重合体（A 2）のうち、前記コアシェル構造を有するビニル重合体は、例えば前記シェル部を構成し得る前記ハロゲン化ビニル単量体以外の（メタ）アクリル単量体を含む単量体成分を、前記した方法で重合することによってシェルを構成する重合体（x）を製造した後、前記コア部を形成しうるハロゲン化ビニル単量体等を反応容器に供給し前記重合体（x）の粒子内で重合させることによって製造することができる。
- [0047] 前記方法で得られたハロゲン化ビニル重合体（A 2）としては、酸価150以下であるものを使用することが好ましく、100以下のものを使用することがより好ましく、50以下であることがより好ましく、20～40の範

囲であることが、前記スジの発生をより一層効果的に抑制するうえでより好ましい。

[0048] 前記ビニル重合体（A2）としては、市販されている「ハイロスX BE 7503」（星光PMC株式会社製）、「ビニブラン745」「ビニブラン747」（日信化学工業株式会社製）等を使用することができる。

[0049] 前記ビニル重合体（A）は、前記インクジェット印刷インク用プライマーの全量に対し0.5質量%～5.0質量%の範囲で使用するものが好ましく、2.0質量%～3.0質量%の範囲で使用するものが、インクのハジキ現象に起因したピンホールの発生を効果的に抑制し、かつ、スジの発生をより一層抑制する効果を奏するうえで特に好ましい。

[0050] また、本発明のインクジェット印刷インク用プライマーに含まれる水性媒体としては、例えば水を単独、または、水と後述する有機溶剤との混合溶媒を使用することができる。

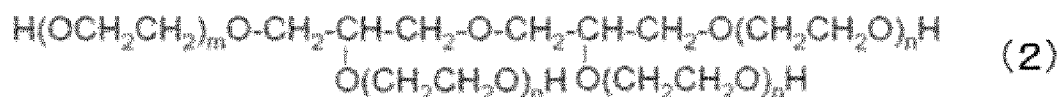
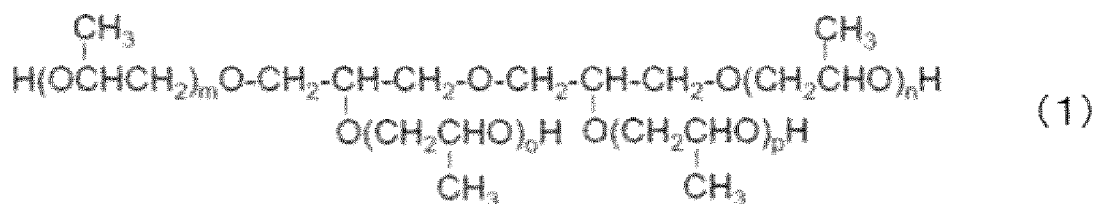
[0051] 前記水としては、具体的にはイオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水または超純水を使用することができる。

[0052] 前記水は、前記インクジェット印刷インク用プライマーの全量に対し1質量%～60質量%の範囲で使用するものが好ましく、30質量%～60質量%の範囲で使用するものが、前記プライマーをインクジェット方式で吐出する場合に求められる高い吐出安定性を備え、かつ、前記プライマーを前記基材（z1）の表面に比較的平滑に塗布でき、平滑な層（z2）を形成可能で鮮明な印刷物を得るうえで製造可能なインクジェット印刷インク用プライマーを得るうえで特に好ましい。

[0053] 前記水性媒体として、前記水と組み合わせ使用可能な有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、等のケトン類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メトキシエタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシ

エタン等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、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、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のグリコール類；ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール及びこれらと同族のジオール等のジオール類；ラウリン酸プロピレングリコール等のグリコールエステル；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、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールエーテル、ジプロピレングリコールエーテル、及び、トリエチレングリコールエーテルを含むセロソルブ等のグリコールエーテル類；スルホラン；γ-ブチロラクトン等のラクトン類；N-(2-ヒドロキシエチル)ピロリドン等のラクタム類；グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、ジグリセリン脂肪酸エステル、一般式(1)で表されるポリオキシプロピレン(n)ポリグリセリルエーテル、一般式(2)で表されるポリオキシエチレン(n)ポリグリセリルエーテル等を、単独または2種以上組み合わせ使用することができる。

[0054] [化1]



[0055] 一般式(1)及び一般式(2)中のm、n、o及びpは、各々独立して1～10の整数を示す。

[0056] また、前記有機溶剤としては、例えば3-メトキシ-1-ブタノール、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル、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プロピルエーテル、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モノイソブチルエーテル、エチレングリコール-*t*-ブチルエーテル、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、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン、エチルラクテート等を単独または2種以上組み合わせ使用することができる。

[0057] 次に、本発明の被記録媒体について説明する。

[0058] 本発明の被記録媒体は、基材（ $z1$ ）の少なくとも一方の面の全部または一部に、前記インクジェット印刷インク用プライマーによって形成された層（ $z2$ ）を有することを特徴とする。前記層（ $z2$ ）を有する被記録媒体は、前記層（ $z2$ ）を有しない基材（ $z1$ ）と比較して、セツ性、耐擦過性、耐水性を低下させることなく、スジの発生が抑制された印刷物を得ることができる。

[0059] 前記被記録媒体の具体的な実施形態としては、例えば基材（ $z1$ ）の片面側の全面に直接または他の層を介して前記層（ $z2$ ）を有する被記録媒体、基材（ $z1$ ）の両面側の全面に直接または他の層を介して前記層（ $z2$ ）を有する被記録媒体が挙げられる。

[0060] また、前記被記録媒体の具体的な実施形態としては、例えば前記基材（ $z1$ ）の片面または両面のうち、インクジェット印刷インクによって印刷が施される領域に前記層（ $z2$ ）を有する被記録媒体が挙げられる。

[0061] 前記被記録媒体は、例えば後述する基材（ $z1$ ）の全部または一部に、本発明のインクジェット印刷インク用プライマーを塗布し、乾燥させ層（ $z2$ ）を形成することによって製造することができる。

[0062] 前記基材（ $z1$ ）としては、例えばインクジェット印刷インクの吸収性を

全く有しない非吸収性基材、インクジェット印刷インクの吸水性の低い難吸収性の基材を使用することができる。

[0063] 本発明では、前記したプライマーによって前記層（z 2）を設けるため、基材（z 1）としては、前記基材（z 1）と水との接触時間100m秒における吸水量が10g/m²以下であるものを使用することができ、かかる基材（z 1）を使用した場合であっても、印刷物にスジが発生することを効果的に抑制することができる。

[0064] なお、前記の吸水量は、自動走査吸液計（熊谷理機工業（株）社製、KM500win）を用いて、23℃、相対湿度50%の条件下にて、純水の接触時間100msにおける吸水量を測定した。測定条件を以下に示す。

[0065] [Spiral Method]

Contact Time : 0.010~1.0 (sec)

Pitch : 7 (mm)

Length per sampling : 86.29 (degree)

Start Radius : 20 (mm)

End Radius : 60 (mm)

Min Contact Time : 10 (ms)

Max Contact Time : 1000 (ms)

Sampling Pattern : 50

Number of sampling points : 19

[Square Head]

Slit Span : 1 (mm)

Width : 5 (mm)

前記基材（z 1）としては、波形に成形された中芯の片面または両面にライナーを貼り合わせた段ボール、表面にインクジェット印刷インク中の溶媒を吸収しにくい着色層を有する段ボール、印刷本紙などのアート紙、コート紙、軽量コート紙、微塗工紙等の難吸収性基材を使用することができる。前記難吸収性基材としては、セルロースを主体とした一般に表面処理されてい

ない上質紙や中性紙等の表面にコート材を塗布してコート層を設けたものを使用することができ、例えば王子製紙（株）製の「OKエバーライトコート」及び日本製紙（株）製の「オーロラS」等の微塗工紙、王子製紙（株）製の「OKコートL」及び日本製紙（株）製の「オーロラL」等の軽量コート紙（A3）、王子製紙（株）製の「OKトップコート+（坪量104.7g/m²、接触時間100m秒における吸水量（以下の吸水量は同じ）4.9g/m²）」、日本製紙（株）製の「オーロラコート」、UPM社製のFiness Gloss（UPM社製、115g/m²、吸水量3.1g/m²）及びFiness Matt（115g/m²、吸水量4.4g/m²）等のコート紙（A2、B2）、王子製紙（株）製の「OK金藤+」及び三菱製紙（株）製の「特菱アート」等のアート紙（A1）等を使用することが使用できる。

[0066] 前記基材（z1）としては、とりわけ波形に成形された中芯の片面または両面にライナーを貼り合わせた段ボールや、前記着色層が設けられた段ボールを好適に使用することができる。前記段ボールとしては、片面段ボール、両面段ボール、複両面段ボール、複々両面段ボール等を使用することができる。

[0067] 本発明では、前記基材（z1）として前記非吸収性または難吸収性の基材を用いた場合であっても、前記インクジェット印刷インク用プライマーを使用し前記層（z2）を形成することによって、インクが層（z2）表面で濡れ広がりやすく、前記スジの発生を効果的に抑制した印刷物を得ることができる。

[0068] 前記基材（z1）に前記インクジェット印刷インク用プライマーを塗布する方法としては、例えばロールコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、ゲートロールコーター法、バーコーター法、サイズプレス法、スプレーコート法、またはグラビアコーター法、カーテンコーター法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、ディスペンサー印刷法、インクジェット印刷法等が挙げられる。

- [0069] 前記被記録媒体として、前記基材（ $z1$ ）の表面の一部に前記層（ $z2$ ）を設ける場合、前記インクジェット印刷インク用プライマーの塗布方法としては、インクジェット印刷法を適用することが好ましい。その場合、インクジェットプリンターのインクカートリッジ及びインクタンクにインクジェット印刷インク用プライマーを充填したものを用いて、前記基材（ $z1$ ）の全部または一部に塗布することができる。
- [0070] 前記プライマーは、前記基材（ $z1$ ）に、インクジェットヘッドのインク吐出口を有する面（ x' ）から、前記面（ x' ）の垂線と前記基材（ $z1$ ）の表面とが交わる位置（ y' ）までの距離が1 mm以上であるインクジェット印刷方式で吐出することができる。
- [0071] 前記面（ x' ）から、前記面（ x' ）に対して仮定した垂線と、前記基材（ $z1$ ）の表面とが交わる位置（ y' ）までの距離が1 mm以上、2 mm以上、さらには3 mm以上であるインクジェット印刷方式は、例えば基材（ $z1$ ）が大型で反りやすいものであったり、表面に凹凸を有するものである場合に採用される場合がある。
- [0072] 前記基材（ $z1$ ）の一部に前記インクジェット印刷インク用プライマーを塗布し前記層（ $z2$ ）を形成することによって、インクジェット印刷インク用プライマーの使用量を削減することができる。
- [0073] 前記インクジェット印刷インク用プライマーは、単位面積あたりの質量が $1\text{ g/m}^2 \sim 4\text{ g/m}^2$ の範囲となる量を前記基材（ $z1$ ）に対し塗布することが、印刷物のスジ発生を防止する効果を奏するうえで好ましい。
- [0074] 前記層（ $z2$ ）は、前記方法でインクジェット印刷インク用プライマーを塗布した後、必要に応じて乾燥させることによって形成される。
- [0075] 前記乾燥方法としては、例えば熱風で乾燥する法、赤外線等で加熱し乾燥する方法、減圧し乾燥する法を利用した方法が挙げられる。
- [0076] 乾燥条件は、前記インクジェット印刷インク用プライマーの成膜性や塗布量または基材（ $z1$ ）の種類によって異なる前記プライマーの濡れ広がりやすさに応じて適宜調整できるが、例えば室温（例えば $15 \sim 40^\circ\text{C}$ ）の環境

下に1秒以上放置することで乾燥させてもよく、好ましくは40℃～180℃に加熱し乾燥させてもよい。

[0077] 前記方法で得られた被記録媒体が有する前記層（z2）は、前記方法によって十分に乾燥した層であってもよく、また、タック感を有する半乾燥の状態の層であってもよい。前記乾燥した層または前記半乾燥の状態の層のいずれに対しても、後述するインクジェット印刷インクによって印刷することが可能であるが、前記半乾燥の状態の層に対して後述するインクジェット印刷インクを用い印刷することが、前記インクジェット印刷インクの層（z2）の表面での良好な濡れ広がり確保しやすく、前記スジの発生をより一層効果的に抑制できるため好ましい。

[0078] なお、前記半乾燥状態の層としては、例えば前記基材（z1）の表面に前記インクジェット印刷インク用プライマーを塗布した後、40℃～100℃条件で好ましくは60秒以内、より好ましくは10秒以内、さらに好ましくは1秒以上5秒以内乾燥させたものが挙げられる。

[0079] 前記層（z2）のうち、乾燥した層の単位面積あたりの質量は、0.025g/m²～0.1g/m²の範囲であることが好ましく、0.05g/m²～0.1g/m²の範囲であることが、印刷物のスジ発生を防止する効果を奏するうえでより好ましい。前記乾燥した層の厚さは、0.01μm～0.3μmの範囲であることが好ましく、0.025μm～0.1μmの範囲であることが、前記スジの発生をより一層効果的に抑制するうえでより好ましい。

[0080] また、前記層（z2）のうち、タック感を有する半乾燥の状態の層の単位面積あたりの質量は、1g/m²～4g/m²の範囲であるものを使用することが好ましく、2g/m²～4g/m²の範囲であるものを使用することが、インクのはじき現象に起因したピンホールの発生を効果的に抑制し、かつ、スジの発生をより一層効果的に抑制するうえで好ましい。前記半乾燥の状態の層の厚さは、1μm～6μmの範囲であることが好ましい。

[0081] 以上のような本発明の被記録媒体は、例えばインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面（x）から、前記面（x）の垂線と前記被記録媒体とが

交わる位置（ y ）までの距離が1 mm以上であるインクジェット記録方式で印刷する際に好適に使用することができる。

[0082] 次に、本発明の印刷システムについて説明する。

[0083] 本発明の印刷システムは、前記被記録媒体に、インクジェットヘッドのインク吐出口を有する面（ x ）から、前記面（ x ）の垂線と前記被記録媒体の前記層（ z 2）の表面とが交わる位置（ y ）までの距離が1 mm以上であるインクジェット記録方式で、インクジェット印刷インクを塗布することを特徴とする。

[0084] 前記面（ x ）から、前記面（ x ）に対して仮定した垂線と、被記録媒体の前記層（ z 2）の表面とが交わる位置（ y ）までの距離が1 mm以上、2 mm以上、さらには3 mm以上であるインクジェット記録方式による印刷システム及び印刷物の製造方法は、例えば被記録媒体が大型で反りやすいものであったり、表面に凹凸を有するものである場合に採用される場合がある。前記距離が1 mm以上、2 mm以上、さらには3 mm以上と長くなると、前記距離が1 mm未満の場合と比較して、吐出されたインク滴が被記録媒体に着弾する過程で曲がりやすく、その結果、スジ状の模様を発生させやすい傾向を示す。

[0085] 本発明の被記録媒体であれば、前記距離の下限が1 mm以上、2 mm以上、さらには3 mm以上であっても、印刷物に白色のスジ状の模様を発生させるにくい。前記距離の上限は、10 mm以下であることが好ましく、5 mm以下であることが特に好ましい。

[0086] 前記印刷システムで使用可能なインクジェット印刷インクとしては、例えば粘度2 mPa・s以上12 mPa・s未満の範囲で、かつ、表面張力20 mN/m～40 mN/mであるものを使用することが好ましく、粘度5 mPa・s以上8 mPa・s未満の範囲で、かつ、表面張力27 mN/m～33 mN/mであるものを使用することが、スジの発生を抑制するうえで好ましい。

[0087] 前記インクジェット印刷インクとしては、例えば顔料や染料等の色材、顔

料を使用する場合には顔料分散剤、水性媒体、必要に応じて界面活性剤、バインダー樹脂、尿素結合を有する化合物、有機溶剤などの任意成分を含有するものを使用することができる。

[0088] 前記顔料としては、特に限定はなく、水性グラビアインクや水性インクジェット印刷インクにおいて通常使用される有機顔料または無機顔料を使用することができる。

[0089] 前記顔料としては、未酸性処理顔料、酸性処理顔料のいずれも使用することができる。

[0090] 前記無機顔料としては、例えば、酸化鉄や、コンタクト法、ファーネス法またはサーマル法等の方法で製造されたカーボンブラック等を使用することができる。

[0091] 前記有機顔料としては、例えばアゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、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、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、レーキ顔料（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック等を使用することができる。

[0092] 前記顔料のうち、ブラックインクに使用可能なカーボンブラックとしては、三菱化学株式会社製のNo. 2300、No. 2200B、No. 900、No. 960、No. 980、No. 33、No. 40、No. 45、No. 45L、No. 52、HCF88、MA7、MA8、MA100、等が、コロンビア社製のRaven 5750、Raven 5250、Raven 5000、Raven 3500、Raven 1255、Raven 700等、キャボット社製のRegal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Mogul 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarc

h 1 4 0 0 等、デグサ社製の C o l o r B l a c k F W 1、同 F W 2、同 F W 2 V、同 F W 1 8、同 F W 2 0 0、同 S 1 5 0、同 S 1 6 0、同 S 1 7 0、P r i n t e x 3 5、同 U、同 V、同 1 4 0 0 U、S p e c i a l B l a c k 6、同 5、同 4、同 4 A、N I P E X 1 5 0、N I P E X 1 6 0、N I P E X 1 7 0、N I P E X 1 8 0 等を使用することができる。

[0093] また、イエローインクに使用可能な顔料の具体例としては、C. I. ピグメントイエロー 1、2、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、120、128、129、138、150、151、154、155、174、180、185 等が挙げられる。

[0094] また、マゼンタインクに使用可能な顔料の具体例としては、C. I. ピグメントレッド 5、7、12、48 (C a)、48 (M n)、57 (C a)、57 : 1、112、122、123、146、168、176、184、185、202、209、269、282 等、C. I. ピグメントバイオレット 19 等が挙げられる。

[0095] また、白インクに使用可能な顔料の具体例としては、アルカリ土類金属の硫酸塩、炭酸塩、微粉ケイ酸、合成ケイ酸塩等のシリカ類、ケイ酸カルシウム、アルミナ、アルミナ水和物、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、クレイ等が挙げられる。これらは、表面処理されていても良い。

[0096] また、シアンインクに使用可能な顔料の具体例としては、C. I. ピグメントブルー 1、2、3、15、15 : 3、15 : 4、16、22、60、63、66 等が挙げられる。

[0097] 前記顔料は、インク中に安定に存在させるために、水性媒体に良好に分散させる手段を講じてあることが好ましい。

[0098] 前記手段としては、例えば

(i) 顔料を顔料分散剤と共に、後述する分散方法で水性媒体中に分散させる方法

(i i) 顔料の表面に分散性付与基（親水性官能基及び／またはその塩）を

直接またはアルキル基、アルキルエーテル基またはアリール基等を介して間接的に結合させた自己分散型顔料を水性媒体に分散及び／または溶解させる方法が挙げられる。

[0099] 前記自己分散型顔料としては、例えば、顔料に物理的処理または化学的処理を施し、分散性付与基または分散性付与基を有する活性種を顔料の表面に結合（グラフト）させたものを使用することができる。前記自己分散型顔料は、例えば、真空プラズマ処理、次亜ハロゲン酸及び／または次亜ハロゲン酸塩による酸化処理、またはオゾンによる酸化処理等や、水中で酸化剤により顔料表面を酸化する湿式酸化法や、*p*-アミノ安息香酸を顔料表面に結合させることによりフェニル基を介してカルボキシル基を結合させる方法によって製造することができる。

[0100] 自己分散型顔料を含有する水性インクジェット印刷インクは、前記顔料分散剤を含む必要がないため、顔料分散剤に起因する発泡等がほとんどなく、吐出安定性に優れたインクジェット印刷インクを調製しやすい。また、自己分散型顔料を含有する水性インクジェット印刷インクは、取り扱いが容易で、顔料分散剤に起因する大幅な粘度上昇が抑えられるため顔料をより多く含有することが可能となり、印字濃度の高い印刷物の製造に使用することができる。

[0101] 自己分散型顔料としては、市販品を利用することも可能であり、そのような市販品としては、マイクロジェットCW-1（商品名；オリエント化学工業（株）製）、CAB-O-JET 200、CAB-O-JET 300（以上商品名；キャボット社製）が挙げられる。

[0102] また、前記色材としては、分散染料、溶剤染料、及び建染染料、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、及び可用性建染染料等が挙げられる。代表的なこれらの染料としては、それぞれC. I. Disperse、C. I. Solvent、C. I. Vat、C. I. Direct、C. I. Acid、C. I. Food、C. I. Basic、C. I. Reactive、C. I. Solubilised Vatから選択される

染料も使用することができる。

[0103] 本発明において、前記スジの発生を防止すべく、インクジェット印刷インクの組成を過度に変更しようとする、印刷物の印字濃度や耐擦過性が若干、低下する傾向がみられる場合がある。前記色材（D）は、前記スジの発生を防止するとともに、色材（D）の優れた分散安定性を維持し、かつ、印刷物の印字濃度や耐擦過性を向上させるうえで、前記インクジェット印刷インクの全量に対して1質量%～20質量%の範囲で使用する事が好ましく、2質量%～10質量%の範囲で使用する事がより好ましい。

[0104] （顔料分散剤）

前記顔料分散剤は、前記色材として顔料を使用する場合に、好適に使用することができる。

[0105] 前記顔料分散剤としては、例えばポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、アクリル酸－アクリル酸エステル共重合体などのアクリル樹脂、スチレン－アクリル酸共重合体、スチレン－メタクリル酸共重合体、スチレン－メタクリル酸－アクリル酸エステル共重合体、スチレン－ α －メチルスチレン－アクリル酸共重合体、スチレン－ α －メチルスチレン－アクリル酸－アクリル酸エステル共重合体などのスチレン－アクリル樹脂、スチレン－マレイン酸共重合体、スチレン－無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン－アクリル酸共重合体の水性樹脂、及び、前記水性樹脂の塩を使用することができる。前記顔料分散剤としては、味の素ファインテクノ（株）製のアジスパーPBシリーズ、ビックケミー・ジャパン（株）のDisperbykシリーズ、BASF社製のEFKAシリーズ、日本ルーブリゾール株式会社製のSOLSPERSEシリーズ、エボニック社製のTEGOシリーズ等を使用することができる。

[0106] 前記顔料分散剤としては、粗大粒子を著しく低減でき、その結果、本発明のインクジェット印刷インクをインクジェット方式で吐出する場合に求められる良好な吐出安定性を付与するうえで、後述するポリマー（G）を使用することもできる。

[0107] 前記ポリマー（G）としては、アニオン性基を有するものを使用することができ、なかでも、水への溶解度が $0.1\text{ g}/100\text{ ml}$ 以下であり、かつ、前記アニオン性基の塩基性化合物による中和率を100%にしたときに水中で微粒子を形成可能な、数平均分子量が1000～6000の範囲内のポリマーを使用することが好ましい。

[0108] 前記ポリマー（G）の水への溶解度は、次のように定義した。目開き $250\text{ }\mu\text{m}$ 及び $90\text{ }\mu\text{m}$ の篩を用い $250\text{ }\mu\text{m}\sim 90\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に粒子径を整えたポリマー 0.5 g を、 400 メッシュの金網を加工して得た袋に封入したものを試験片（M）とした。次に、前記試験片（M）を水 50 ml に浸漬し、 25°C の温度下で24時間緩やかに攪拌しながら放置した。24時間後、前記試験片（M）を 110°C に設定した乾燥機で2時間乾燥させた。前記試験片（M）を水に浸漬する前後の質量の変化を測定し、次式により溶解度を算出した。

[0109] 溶解度（ $\text{g}/100\text{ ml}$ ）＝〔（水に浸漬する前の試験片（M）の質量（ g ））－（水に浸漬した後の試験片（M）の質量（ g ））〕 $\times 2$

また、本発明において、アニオン性基の塩基性化合物による中和率を100%にしたときに水中で微粒子を形成するか否かは、次のように判断した。

（1）ポリマー（G）の酸価を予め、JIS試験方法K 0070-1992に基づく酸価測定方法により測定する。具体的には、テトラヒドロフランにポリマー（G） 0.5 g を溶解させ、フェノールフタレインを指示薬として、 0.1 M 水酸化カリウムアルコール溶液で滴定し酸価を求める。

（2）水 50 ml に対して、ポリマー（G）を 1 g 添加後、得られた酸価を100%中和するだけの 0.1 mol/L 水酸化カリウム水溶液を加え、100%中和とする。

（3）100%中和させた液を、 25°C の温度下で、2時間超音波洗浄器（株式会社エスエヌディ超音波洗浄器US-102、 38 kHz 自励発振）中で超音波を照射させた後24時間室温で放置する。

[0110] 24時間放置後、液面から2センチメートルの深部にある液をサンプリン

グしたサンプル液を、動的光散乱式粒子径分布測定装置（日機装株式会社製、動的光散乱式粒子径測定装置「マイクロトラック粒度分布計UPA-ST150」）を用い、微粒子形成による光散乱情報が得られるか判定することにより、微粒子が存在するか確認する。

[0111] 本発明で使用するポリマー（G）が形成する微粒子の水中で安定をより一層向上させるために、前記微粒子の粒子径は、5 nm～1000 nmの範囲であることが好ましく、7 nm～700 nmの範囲であることがより好ましく、10 nm～500 nmの範囲であることが最も好ましい。また、前記微粒子の粒度分布は、狭いほうがより分散安定性に優れる傾向にあるが、粒度分布が広い場合であっても、従来よりも優れた分散安定性を備えたインクジェット印刷インクを得ることができる。なお、前記粒子径及び粒度分布は、動的光散乱式粒子径分布測定装置（日機装株式会社製動的光散乱式粒子径測定装置「マイクロトラック粒度分布計UPA-ST150」）を用い測定した。

[0112] 本発明で使用するポリマー（G）の中和率は、以下の式により決定した。

$$\text{中和率（\%）} = \left[\left(\text{塩基性化合物の質量（g）} \times 56 \times 1000 \right) / \left(\text{前記ポリマー（G）の酸価（mg KOH/g）} \times \text{塩基性化合物の当量} \times \text{ポリマー（G）の質量（g）} \right) \right] \times 100$$

また、前記ポリマー（G）の酸価は、JIS試験方法K 0070-1992に基づいて測定した。具体的には、テトラヒドロフランに試料0.5 gを溶解させ、フェノールフタレインを指示薬として、0.1 M水酸化カリウムアルコール溶液で滴定することにより求めた。

[0113] 前記ポリマー（G）の数平均分子量は1000～6000の範囲のものを使用することが好ましく、1300～5000であることがより好ましく、1500～4500であることが、水性媒体中における顔料等の色材の凝集等を効果的に抑制でき、前記色材の良好な分散安定性を備えたインクジェット印刷インクを得るうえでより好ましい。

[0114] なお、前記数平均分子量は、GPC（ゲルパーミネーションクロマトグラ

フィー) によって測定されるポリスチレン換算の値とし、具体的には以下の条件で測定した値とする。

(数平均分子量 (M_n) の測定方法)

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) 法により、下記の条件で測定した。

測定装置：高速GPC装置 (東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」)

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

[0115] 「TSKgel G5000」(7.8mm I.D. × 30cm) × 1本
「TSKgel G4000」(7.8mm I.D. × 30cm) × 1本
「TSKgel G3000」(7.8mm I.D. × 30cm) × 1本
「TSKgel G2000」(7.8mm I.D. × 30cm) × 1本

検出器：RI (示差屈折計)

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン

流速：1.0mL/分

注入量：100μL (試料濃度0.4質量%のテトラヒドロフラン溶液)

標準試料：下記の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

(標準ポリスチレン)

東ソー株式会社製「TSKgel	標準ポリスチレン	A-500」
東ソー株式会社製「TSKgel	標準ポリスチレン	A-1000」
東ソー株式会社製「TSKgel	標準ポリスチレン	A-2500」
東ソー株式会社製「TSKgel	標準ポリスチレン	A-5000」
東ソー株式会社製「TSKgel	標準ポリスチレン	F-1」
東ソー株式会社製「TSKgel	標準ポリスチレン	F-2」
東ソー株式会社製「TSKgel	標準ポリスチレン	F-4」
東ソー株式会社製「TSKgel	標準ポリスチレン	F-10」
東ソー株式会社製「TSKgel	標準ポリスチレン	F-20」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-40」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-80」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-128」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-288」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-550」

前記ポリマー（G）としては、それを含むインクジェット印刷インクの表面張力が 30 dy n/cm 以上であることが好ましく、 40 dy n/cm 以上であることがより好ましく、水の表面張力に近い $65\text{ dy n/cm}\sim 75\text{ dy n/cm}$ であるものを使用することが特に好ましい。なお、前記表面張力は、ポリマー（G） 1 g を水に添加後、得られた酸価を 100% 中和するだけの 0.1 mol/L 水酸化カリウム水溶液を加え、 100% 中和したポリマー溶液について測定した値である。

[0116] 前記ポリマー（G）としては、水に対し、未中和の状態では不溶もしくは難溶性であり、且つ 100% 中和された状態では微粒子を形成するポリマーを使用することができ、親水性基であるアニオン性基のほかに疎水性基を1分子中に有するポリマーであるならば、特に限定はされない。

[0117] このようなポリマーとして、疎水性基を有するポリマーブロックとアニオン性基を有するポリマーブロックとを有するブロックポリマーがあげられる。ポリマー（G）において、前記アニオン性基の数と水への溶解度は、必ずしも酸価や、ポリマー設計時のアニオン性基の数で特定されるものではなく、例えば同一の酸価を有するポリマーであっても、分子量の低いものは水への溶解度が高くなる傾向にあり、分子量の高いものは水への溶解度は下がる傾向にある。このことから、本発明においては、ポリマー（G）を水への溶解度で特定している。

[0118] 前記ポリマー（G）は、ホモポリマーでも良いが、共重合体であることが好ましく、ランダムポリマーであってもブロックポリマーであっても、交互ポリマーであっても良いが、なかでもブロックポリマーであることが好ましい。また、ポリマーは分岐ポリマーであっても良いが、直鎖ポリマーである

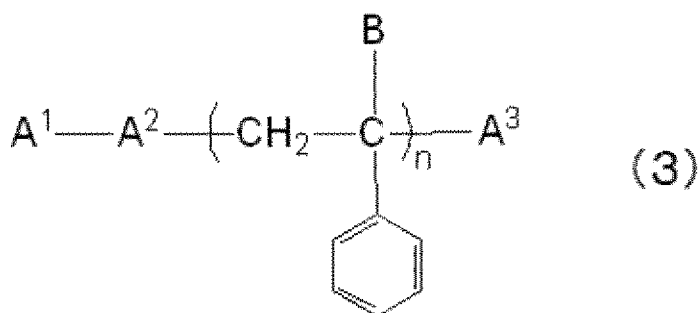
ことが好ましい。

[0119] また、前記ポリマー（G）は設計の自由度からビニルポリマーであることが好ましく、本発明において所望される分子量や、溶解度特性を有するビニルポリマーを製造する方法としては、リビングラジカル重合、リビングカチオン重合、リビングアニオン重合といった、「リビング重合」を用いることにより製造することが好ましい。

[0120] なかでも、前記ポリマー（G）は（メタ）アクリレートモノマーを原料の1つとして用い製造されるビニルポリマーであることが好ましく、そのようなビニルポリマーの製造方法としては、リビングラジカル重合、リビングアニオン重合が好ましく、さらにブロックポリマーの分子量や各セグメントをより精密に設計できる観点からリビングアニオン重合が好ましい。

[0121] リビングアニオン重合によって製造される前記ポリマー（G）は、具体的には、一般式（3）で表されるポリマーである。

[0122] [化2]



[0123] 一般式（3）中、 A^1 は有機リチウム開始剤残基を表し、 A^2 は芳香環または複素環を有するモノマーのポリマーブロックを表し、 A^3 はアニオン性基を含むポリマーブロックを表し、 n は1～5の整数を表し、 B は芳香族基またはアルキル基を表す。

[0124] 一般式（3）中、 A^1 は有機リチウム開始剤残基を表す。有機リチウム開始剤として具体的にはメチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム（ n -ブチルリチウム、 sec -ブチルリチウム、 iso -ブチルリチウム、 $tert$ -ブチルリチウムなど）、ペンチルリチウム、ヘキシルリチウム、メトキシメチルリチウム、エトキシメチルリチウムなどの

アルキルリチウム；ベンジルリチウム、 α -メチルスチリルリチウム、1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム、1,1-ジフェニルヘキシルリチウム、フェニルエチルリチウムなどのフェニルアルキレンリチウム；ビニルリチウム、アリルリチウム、プロペニルリチウム、ブテニルリチウムなどのアルケニルリチウム；エチニルリチウム、ブチニルリチウム、ペンチニルリチウム、ヘキシニルリチウムなどのアルキニルリチウム；フェニルリチウム、ナフチルリチウムなどのアリールリチウム；2-チエニルリチウム、4-ピリジルリチウム、2-キノリルリチウムなどのヘテロ環リチウム；トリ（ n -ブチル）マグネシウムリチウム、トリメチルマグネシウムリチウムなどのアルキルリチウムマグネシウム錯体などが挙げられる。

[0125] 有機リチウム開始剤は、有機基とリチウムとの結合が開裂し有機基側に活性末端が生じ、そこから重合が開始される。したがって、得られるポリマー末端には有機リチウム由来の有機基が結合している。本発明においては、該ポリマー末端に結合した有機リチウム由来の有機基を、有機リチウム開始剤残基と称する。例えばメチルリチウムを開始剤として使用したポリマーであれば、有機リチウム開始剤酸基はメチル基となり、ブチルリチウムを開始剤として使用したポリマーであれば、有機リチウム開始剤酸基はブチル基となる。

[0126] 前記一般式（3）中、 A^2 は疎水性基を有するポリマーブロックを表す。 A^2 は、前述の通り適度な溶解性のバランスを取る目的の他、顔料と接触したときに顔料への吸着の高い基であることが好ましく、その観点から、 A^2 は芳香環または複素環を有するモノマーのポリマーブロックであることが好ましい。

芳香環または複素環を有するモノマーのポリマーブロックとは、具体的には、スチレン系モノマー等の芳香族環を有するモノマーや、ビニルピリジン系モノマー等の複素環を有するモノマーを単独重合または共重合して得たホモポリマーまたはコポリマーのポリマーブロックである。

[0127] 芳香環を有するモノマーとしては、スチレン、*p*-*t* e r t -ブチルジメ

チルシロキシスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブトキシスチレン、*m*-*tert*-ブトキシスチレン、*p*-*tert*-(1-エトキシメチル)スチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-フロロスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチル- α -メチルスチレン、などのスチレン系モノマーや、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどがあげられる。

[0128] また、複素環を有するモノマーとしては、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンなどのビニルピリジン系モノマーがあげられる。これらのモノマーは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

[0129] 前記一般式(3)中、 A^3 はアニオン性基を含むポリマーブロックを表す。 A^3 は、前述の通り適度な溶解性を与える目的の他、顔料分散体となったときに水中で分散安定性を付与する目的がある。

前記ポリマーブロック A^3 におけるアニオン性基は、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基または燐酸基等があげられる。なかでも、カルボキシル基がその調製やモノマー品種の豊富さ入手し易さから好ましい。また2つのカルボキシル基が分子内または分子間において脱水縮合した酸無水基となってもよい。

[0130] 前記 A^3 のアニオン性基の導入方法は特に限定はなく、例えば該アニオン性基がカルボキシル基の場合は、(メタ)アクリル酸を単独重合もしくは他のモノマーと共重合させて得たホモポリマーまたはコポリマーのポリマーブロック(PB1)であってもよいし、脱保護をすることによりアニオン性基に再生可能な保護基を有する(メタ)アクリレート単独重合もしくは他のモノマーと共重合させて得たホモポリマーまたはコポリマーの、該アニオン性基に再生可能な保護基の一部または全てがアニオン性基に再生されたポリマーブロック(PB2)であってもよい。

[0131] なお、前記ポリマーブロック A^3 で使用する(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸とメタアクリル酸の総称を表し、(メタ)アクリレートとは、アクリレートとメタアクリレートとの総称を表す。

[0132] (メタ) アクリル酸や (メタ) アクリレートとしては、具体的には、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *i* s o - プロピル、(メタ) アクリル酸アリル、(メタ) アクリル酸 *n* - ブチル、(メタ) アクリル酸 *i* s o - ブチル、(メタ) アクリル酸 *s* e c - ブチル、(メタ) アクリル酸 *t* e r t - ブチル、(メタ) アクリル酸 *n* - アミル、(メタ) アクリル酸 *i* s o - アミル、(メタ) アクリル酸 *n* - ヘキシル、(メタ) アクリル酸 *n* - オクチル、(メタ) アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸 *n* - ラウリル、(メタ) アクリル酸 *n* - トリデシル、(メタ) アクリル酸 *n* - ステアリル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸 4 - *t* e r t - ブチルシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンタジエニル、(メタ) アクリル酸アダマンチル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ) アクリル酸 2 - メトキシエチル、(メタ) アクリル酸 2 - エトキシエチル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ) アクリル酸テトラフルオロプロピル、(メタ) アクリル酸ペンタフルオロプロピル、(メタ) アクリル酸オクタフルオロペンチル、(メタ) アクリル酸ペンタデカフルオロオクチル、(メタ) アクリル酸ヘプタデカフルオロデシル、*N* , *N* - ジメチル (メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリロイルモルホリン、(メタ) アクリロニトリル、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール - ポリブチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール - ポリブチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール (メタ) アク

リレート、オクトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレートなどのポリアルキレンオキサイド基含有（メタ）アクリレート等があげられる。これらのモノマーは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

[0133] リビングアニオン重合法においては、使用するモノマーがアニオン性基等の活性プロトンを持つ基を有するモノマーの場合、リビングアニオン重合ポリマーの活性末端が直ちにこれら活性プロトンを持つ基と反応し失活するため、ポリマーが得られない。リビングアニオン重合では活性プロトンを持つ基を有するモノマーをそのまま重合することは困難であるため、活性プロトンを持つ基を保護した状態で重合し、その後、保護基を脱保護することで活性プロトンを持つ基を再生することが好ましい。

[0134] このような理由から、前記ポリマーブロックA³においては、脱保護をすることによりアニオン性基に再生可能な保護基を有する（メタ）アクリレートを含むモノマーを用いることが好ましい。該モノマーを使用することで、重合時には前述の重合の阻害を防止できる。また保護基により保護されたアニオン性基は、ブロックポリマーを得た後に脱保護することにより、アニオン性基に再生することが可能である。

[0135] 例えばアニオン性基がカルボキシル基の場合、カルボキシル基をエステル化し、後工程として加水分解等で脱保護することによりカルボキシル基を再生することができる。この場合のカルボキシル基に変換可能な保護基としてはエステル結合を有する基が好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基等の第1級アルコキシカルボニル基；イソプロポキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニル基等の第2級アルコキシカルボニル基；t-ブト

キシカルボニル基等の第3級アルコキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基等のフェニルアルコキシカルボニル基；エトキシエチルカルボニル基等のアルコキシアルキルカルボニル基などが挙げられる。

[0136] アニオン性基がカルボキシル基の場合、使用できるモノマーとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート（ラウリル（メタ）アクリレート）、トリデシル（メタ）アクリレート、ペンタデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート（ステアリル（メタ）アクリレート）、ノナデシル（メタ）アクリレート、イコサニル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート等のフェニルアルキレン（メタ）アクリレート；エトキシエチル（メタ）アクリレート等のアルコキシアルキル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらの（メタ）アクリレートは、1種で用いることも2種以上併用することもできる。また、これらの（メタ）アクリレートの中でも、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートを用いると、カルボキシル基への変換反応が容易であることから好ましい。また、工業的に入手のしやすさを考慮すると、*t*-ブチル（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0137] 一般式（3）中、Bは芳香族基または炭素原子数1～10のアルキル基を表す。また*n*は1～5の整数を表す。

[0138] リビングアニオン重合法においては、（メタ）アクリレートモノマーを求核性の強いスチレン系ポリマーの活性末端に直接重合しようとした場合、カルボニル炭素への求核攻撃により、ポリマー化できない場合がある。このため、前記A¹—A²に（メタ）アクリレートモノマーの重合を行う際には反応調

整剤を使用し、求核性を調整した後、（メタ）アクリレートモノマーを重合することが行われる。一般式（3）におけるBは該反応調整剤に由来する基である。反応調整剤としては、具体的にはジフェニルエチレンや α -メチルスチレン、p-メチル- α -メチルスチレン等があげられる。

[0139] リビングアニオン重合法は、反応条件を整えることにより、従来のフリーラジカル重合で用いられるようなバッチ方式により実施できる他、マイクロリアクターによる連続的に重合する方法を挙げることでもできる。マイクロリアクターは、重合開始剤とモノマーの混合性が良好であるため、反応が同時に開始し、温度が均一で重合速度を揃えることができるため、製造される重合体の分子量分布を狭くできる。また同時に、成長末端が安定であるためブロックの両成分が混じりあわないブロック共重合体を製造することが容易になる。また、反応温度の制御性が良好であるため副反応を抑えることが容易である。

[0140] 第一のモノマーと重合を開始させる重合開始剤とを、それぞれチューブリアクターP1及びP2から、複数の液体を混合可能な流路を備えるT字型マイクロミキサーM1に導入し、T字型マイクロミキサーM1内で、第一のモノマーをリビングアニオン重合し第一の重合体を形成する（工程1）。

[0141] 次に、得られた第一の重合体をT字型マイクロミキサーM2に移動させ、同ミキサーM2内で、得られた重合体の成長末端を、チューブリアクターP3から導入された反応調整剤によりトラップし、反応調節を行う（工程2）。

なお、このとき反応調整剤の種類や使用量により、前記一般式（3）におけるnの数をコントロールすることが可能である。

[0142] 次に、前記T字型マイクロミキサーM2内の反応調節を行った第一の重合体を、T字型マイクロミキサーM3に移動させ、同ミキサーM3内で、チューブリアクターP4から導入された第二のモノマーと、前記反応調節を行った第一の重合体とを、連続的にリビングアニオン重合を行う（工程3）。

[0143] その後メタノール等活性プロトンを持つ化合物で反応をクエンチするこ

とで、ブロック共重合体を製造する。

[0144] 本発明の一般式(3)で表されるポリマー(G)を、前記マイクロリアクターで製造する場合は、前記第一のモノマーとして芳香環または複素環を有するモノマーを使用し、前記開始剤として有機リチウム開始剤により反応させることで、前記A²の芳香環または複素環を有するモノマーのポリマーブロック(該ポリマーブロックA²の片末端には前記A¹の有機リチウム開始剤残基である有機基が結合している)を得る。

次に、反応調整剤を使用して成長末端の反応性を調整した後、前記アニオン性基に再生可能な保護基を有する(メタ)アクリレートを含むモノマーを前記第二のモノマーとして反応させポリマーブロックを得る。

[0145] この後、加水分解等の脱保護反応によりアニオン性基に再生することにより、前記A³即ちアニオン性基を含むポリマーブロックが得られる。

[0146] 前記アニオン性基に再生可能な保護基のエステル結合を、加水分解等の脱保護反応によりアニオン性基に再生させる方法を詳細に述べる。

[0147] エステル結合の加水分解反応は、酸性条件下でも塩基性条件下でも進行するが、エステル結合を有する基によって条件がやや異なる。例えばエステル結合を有する基がメトキシカルボニル基等の第1級アルコキシカルボニル基又はイソプロポキシカルボニル基等の第2級アルコキシカルボニル基の場合は、塩基性条件下で加水分解を行うことでカルボキシル基を得ることができる。この際、塩基性条件下とする塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物などが挙げられる。

[0148] また、エステル結合を有する基が、*t*-ブトキシカルボニル基等の第3級アルコキシカルボニル基の場合は、酸性条件下で加水分解を行うことにより、カルボキシル基を得ることができる。この際、酸性条件下とする酸性化合物としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸等の鉱酸；トリフルオロ酢酸等のブレステッド酸；トリメチルシリルトリフラート等のルイス酸などが挙げられる。*t*-ブトキシカルボニル基の酸性条件下で加水分解の反応条件については、例えば、「日本化学会編第5版 実験化学講座16 有機化合物の合

成ⅠⅤ」に開示されている。

[0149] さらに、*t*-ブトキシカルボニル基をカルボキシル基に変換する方法として、上記の酸に代えて、陽イオン交換樹脂を用いた方法も挙げられる。前記陽イオン交換樹脂としては、例えば、ポリマー鎖の側鎖にカルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）、スルホ基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）等の酸基を有する樹脂が挙げられる。これらの中でも、当該樹脂の側鎖にスルホ基を有する強酸性を示す陽イオン交換樹脂が、反応の進行を速くできることから好ましい。本発明で使用する陽イオン交換樹脂の市販品としては、例えば、オルガノ株式会社製強酸性陽イオン交換樹脂「アンバーライト」等が挙げられる。この陽イオン交換樹脂の使用量は、効果的に加水分解できることから、前記一般式（3）で表されるポリマー100質量部に対し、5質量部～200質量部の範囲が好ましく、10質量部～100質量部の範囲がより好ましい。

[0150] また、エステル結合を有する基が、ベンジルオキシカルボニル基等のフェニルアルコキシカルボニル基の場合は、水素化還元反応を行うことにより、カルボキシル基に変換できる。この際、反応条件としては、室温下、酢酸パラジウム等のパラジウム触媒の存在下で、水素ガスを還元剤として用いて反応させることにより定量的にフェニルアルコキシカルボニル基をカルボキシル基に再生できる。

[0151] 上記のように、エステル結合を有する基の種類によってカルボキシル基への変換の際の反応条件が異なるため、例えば A^3 の原料として*t*-ブチル（メタ）アクリレートと*n*-ブチル（メタ）アクリレートを用い共重合して得られたポリマーは、*t*-ブトキシカルボニル基と*n*-ブトキシカルボニル基とを有することになる。ここで、*t*-ブトキシカルボニル基が加水分解する酸性条件下では、*n*-ブトキシカルボニル基は加水分解しないことから、*t*-ブトキシカルボニル基のみを選択的に加水分解してカルボキシル基へ脱保護が可能となる。したがって、 A^3 の原料モノマーであるアニオン性基に再生可能な保護基を有する（メタ）アクリレートを含むモノマーを適宜選択することにより親水ブロック（ A^3 ）の酸価の調整が可能となる。

[0152] また、前記一般式（３）で表されるポリマー（Ｇ）において、ポリマーブロック（ A^2 ）とポリマーブロック（ A^3 ）がランダムに配列して結合したランダム共重合体でなく、前記ポリマーブロックがある程度の長さのまとまりとなって規則的に結合したブロック共重合体であるほうが、前記顔料が前記ポリマー（Ｇ）によって水中に分散された水性顔料分散体の安定性を向上させるうえで有利である。水性顔料分散体は、インクジェット印刷インクの製造に使用する原料であり、前記顔料を前記ポリマー（Ｇ）を用いて高濃度で水中に分散させた液体である。ポリマーブロック（ A^2 ）とポリマーブロック（ A^3 ）のモル比 $A^2 : A^3$ は、 $100 : 10 \sim 100 : 500$ の範囲であることが好ましく、 $A^2 : A^3 = 100 : 10 \sim 100 : 450$ であることが、例えばインクジェット方式でインクを吐出する際に求められる良好な吐出安定性を維持することができ、かつ、より一層、発色性などに優れた印刷物を製造可能なインクジェット印刷インクを得るうえでより好ましい。

また、前記一般式（３）で表されるポリマー（Ｇ）において、ポリマーブロック（ A^2 ）を構成する芳香環または複素環を有するモノマー数は $5 \sim 40$ の範囲が好ましく、 $6 \sim 30$ の範囲がなお好ましく、 $7 \sim 25$ の範囲が最も好ましい。またポリマーブロック（ A^3 ）を構成するアニオン性基の数は、 $3 \sim 20$ の範囲が好ましく、 $4 \sim 17$ の範囲がなお好ましく、 $5 \sim 15$ の範囲が最も好ましい。

前記ポリマーブロック（ A^2 ）とポリマーブロック（ A^3 ）のモル比 $A^2 : A^3$ を、ポリマーブロック（ A^2 ）を構成する芳香環または複素環を有するモル数と、（ A^3 ）を構成するアニオン性基のモル数のモル比で表した場合は $100 : 7.5 \sim 100 : 400$ が好ましい。

[0153] また、前記一般式（３）で表されるポリマー（Ｇ）の酸価は $40 \text{ mg KOH/g} \sim 400 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $40 \text{ mg KOH/g} \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ でより好ましく、 $40 \text{ mg KOH/g} \sim 190 \text{ mg KOH/g}$ であることが、例えばインクジェット方式でインクを吐出する際に求められる良好な吐出安定性を維持することができ、かつ、耐擦過性等の点でより一

層優れた印刷物を製造可能なインクジェット印刷インクを得るうえでより好ましい。なお、前記酸価は、前記「アニオン性基の塩基性化合物による中和率を100%にしたときに水中で微粒子を形成するか否か」の判断方法で説明した酸価の測定方法と同様の方法で測定した。

[0154] 本発明のインクジェット印刷インクにおいて、前記ポリマー（G）のアニオン性基は中和されていることが好ましい。

[0155] 前記ポリマー（G）のアニオン性基を中和する塩基性化合物としては、公知慣用のものがいずれも使用出来、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等の無機塩基性物質や、アンモニア、トリエチルアミン、アルカノールアミンの様な有機塩基性化合物を用いることができる。

[0156] 前記水性顔料分散体中に存在する前記ポリマー（G）の中和量は、ポリマーの酸価に対して100%中和されている必要はない。具体的には、前記ポリマー（G）の中和率が20%～200%になるように中和されることが好ましく、80%～150%がなお好ましい。

[0157] 本発明のインクジェット印刷インクは、前記成分のほかに必要に応じて、界面活性剤、湿潤剤（乾燥抑止剤）、浸透剤、防腐剤、粘度調整剤、pH調整剤、キレート化剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等のその他の添加剤を含有するものを使用することができる。

[0158] 前記界面活性剤は、インクジェット印刷インクの表面張力を低下させるなどすることでインクジェット印刷インクのレベリング性を向上させるうえで使用することができる。さらに、前記界面活性剤は、インクジェットヘッドの吐出口から吐出されたインクジェット印刷インクが被記録媒体の前記層（z2）の表面に着弾後、表面で良好に濡れ広がらせることで、印刷物のスジ発生を防止することができる。

[0159] 前記界面活性剤としては、各種のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、これらの中では、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が好ましい。

[0160] アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩及びスルホン酸塩、高級アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩等が挙げられ、これらの具体例として、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、イソプロピルナフタレンスルホン酸塩、モノブチルフェニルフェノールモノスルホン酸塩、モノブチルビフェニルスルホン酸塩、ジブチルフェニルフェノールジスルホン酸塩などを挙げるができる。

[0161] 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ルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、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、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、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脂肪酸アミド、脂肪酸アルキロールアミド、アルキルアルカノールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー等を使用することができる。なかでも前記ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、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、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、脂肪酸アルキロールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマーを使用することが好ま

しい。なかでも、前記ノニオン性界面活性剤としては、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物を使用することが、被記録媒体の前記層（ ≥ 2 ）に対するインクジェット印刷インクの液滴の接触角が小さくなり、被記録媒体の表面でインクが濡れ広がりやすくなり、その結果、スジの発生がより一層効果的に抑制された印刷物を得られることからより好ましい。

[0162] その他の界面活性剤としては、ポリシロキサンオキシエチレン付加物のようなシリコン系界面活性剤；パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、オキシエチレンパーフルオロアルキルエーテルのようなフッ素系界面活性剤；スピクリスポール酸、ラムノリピド、リゾレシチンのようなバイオサーファクタント等も使用することができる。

[0163] 前記界面活性剤としては、水を主溶媒とするインクジェット印刷インクに前記界面活性剤が溶解した状態を安定的に維持するうえで、HLBが4～20の範囲であるものを使用することが好ましい。

[0164] 前記界面活性剤としては、前記インクジェット印刷インクの全量に対し、0.001質量%～2質量%の範囲で使用することが好ましく、0.001質量%～1.5質量%の範囲で使用することがより好ましく、0.5質量%～1.5質量%の範囲で使用することが好ましい。上記範囲の前記界面活性剤を含有するインクジェット印刷インクは、吐出液滴の被記録媒体の前記層（ ≥ 2 ）表面で十分な濡れ広がり有し、印刷物のスジ発生を防止する効果を奏するうえで好ましい。

[0165] また、前記インクジェット印刷インクに使用可能な湿潤剤としては、インクジェット印刷インクの乾燥を防止することを目的として使用することができる。湿潤剤は、前記インクジェット印刷インクの全量に対して3質量%～50質量%の範囲で使用することが好ましい。

[0166] 前記インクジェット印刷インクとしては、前記した顔料や染料等の色材、顔料を使用する場合には顔料分散剤、水性媒体、必要に応じて界面活性剤、バインダー樹脂、尿素結合を有する化合物、有機溶剤などの任意成分を混合

することによって製造することができる。

[0167] 前記混合の際には、例えば、ビーズミル、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ボールミル、ロールミル、サンドミル、サンドグラインダー、ダイノームル、ディスパーマット、SCミル、ナノマイザー等の分散機を使用することができる。

[0168] 前記インクジェット印刷インクの製造方法としては、より具体的には色材、顔料を使用する場合には顔料分散剤、水性媒体、必要に応じて界面活性剤、バインダー樹脂、尿素結合を有する化合物、有機溶剤などの任意成分を、一括して混合し、攪拌などすることによって製造する方法が挙げられる。

[0169] また、前記とは別のインクジェット印刷インクの製造方法としては、例えば

＜1＞前記ポリマー（G）等の顔料分散剤と、前記顔料等の色材と必要に応じて溶媒等とを混合することで色材を高濃度で含有する色材分散体aを製造する工程、＜2＞前記尿素結合を有する化合物と必要に応じて溶媒とを混合することによって組成物bを製造する工程、＜3＞前記バインダー樹脂と前記水性媒体等とを含有する組成物cを製造する工程、ならびに、＜4＞前記色材分散体aと前記組成物bと前記組成物cとを混合する工程を経ることによって製造する方法が挙げられる。

[0170] 前記方法で得られたインクジェット印刷インクは、必要に応じて遠心分離処理や濾過処理を行うことが、インクジェット印刷インク中に混入した不純物を除去するうえで好ましい。

[0171] 本発明のインクジェット印刷インクのpHは、インクジェット印刷インクの保存安定性及び吐出安定性を向上させ、前記被記録媒体の前記層（z2）に印刷した際の濡れ広がり、印字濃度、耐擦過性を向上させるうえで、好ましくは7.0以上、より好ましくは7.5以上、さらに好ましくは8.0以上である。前記インクジェット印刷インクのpHの上限は、インクジェット印刷インクの塗布または吐出装置を構成する部材（例えば、インク吐出口、インク流路等）の劣化を抑制し、かつ、インクジェット印刷インクが皮膚に

付着した場合の影響を小さくするうえで、好ましくは11.0以下、より好ましくは10.5以下、さらに好ましくは10.0以下である。

[0172] 前記インクジェット印刷インクとしては、加水分解性シリル基またはシラノール基を有するアクリル重合体を含有するものを使用することが、前記被記録媒体に印刷された印刷物が優れた耐水性、耐擦過性を示す効果を奏するうえで好ましい。

[0173] 前記インクジェット印刷インクとしては、前記インクジェット印刷インクの全量に対して前記加水分解性シリル基またはシラノール基を有するアクリル重合体を1質量%～7質量%含有するものを使用することが好ましく、2質量%～6質量%の範囲で含有するものを使用することが、前記被記録媒体に印刷された印刷物が優れた耐水性、耐擦過性を示す効果を奏するうえでより好ましい。

[0174] 前記したインクジェット印刷インクを用い前記被記録媒体に印刷することによって印刷物を製造する方法としては、前記被記録媒体に、インクジェットヘッドのインク吐出口を有する面(x)から、前記面(x)の垂線と前記被記録媒体とが交わる位置(y)までの距離が1mm以上であるインクジェット記録方式で、インクジェット印刷インクを塗布することを特徴とする方法が挙げられる。

[0175] また、本発明の印刷物の製造方法としては、前記基材(z1)の少なくとも一方の面側の全部または一部に、前記インクジェット印刷インク用プライマーを塗布することによって前記層(z2)を形成した後、前記水性媒体が存在した状態の層(z2)に、インクジェットヘッドのインク吐出口を有する面(x)から、前記面(x)の垂線と前記被記録媒体の前記層(z2)の表面とが交わる位置(y)までの距離が1mm以上であるインクジェット記録方式で、インクジェット印刷インクを塗布することを特徴とする印刷物の製造方法である。

[0176] また、本発明の印刷物の製造方法としては、前記基材(z1)の少なくとも一方の面側の全部または一部に、前記インクジェット印刷インク用プライ

マーを塗布し終えた時から60秒以内に、前記被記録媒体が有する前記層（ $z2$ ）の表面に、インクジェットヘッドのインク吐出口を有する面（ x ）から、前記面（ x ）の垂線と前記被記録媒体の前記層（ $z2$ ）の表面とが交わる位置（ y ）までの距離が1mm以上であるインクジェット記録方式で、インクジェット印刷インクを塗布することを特徴とする印刷物の製造方法である。

[0177] 前記印刷物の製造方法においては、本発明の印刷システムについて説明した事項を適用することができる。

[0178] 前記方法で得られた印刷物は、被記録媒体が有する前記層（ $z2$ ）の表面または層（ $z2$ ）内に、インクジェット印刷インクに含まれる顔料または染料を有するものである。

[0179] 前記印刷物としては、例えば段ボール等に印刷が施された包装材料、カレンダーや広告やカタログ等の各種印刷物が挙げられる。

実施例

[0180] 以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。

[0181] （実施例1）

スチレン-アクリル共重合体A（ガラス転移温度92℃、酸価46）と水とを含有する組成物A5.2質量部と、プロピレングリコール（旭硝子株式会社製）28.6質量部と、精製グリセリン（花王株式会社製）16.0質量部と、トリエタノールアミン（三井化学株式会社製）0.2質量部と、ACTICIDE B-20（Thor GmbH社製）0.1質量部と、Ethylene urea（BASF社製）5.6質量部と、サーフィノール420（EVONIK社製）0.6質量部と、水43.7質量部とを混合することによって、インクジェット印刷インク用プライマーの全量に対する前記スチレン-アクリル共重合体Aの含有量が2.5質量%のインクジェット印刷インク用プライマー（Y1）を得た。

[0182] 次に、基材として、片面に白色の着色層を有する厚さ2mmの段ボールの片面の全面に、前記インクジェット印刷インク用プライマー（Y1）を、イ

ンクジェット印刷装置（トライテック社製OnePassJET）を用いて塗布した。その際、インクジェット印刷インク用プライマー（Y1）の単位面積あたりの質量が 2 g/m^2 となるようにした。また、前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面（x）から、前記面（x）の垂線と前記基材が有する着色層の表面とが交わる位置（y）までの距離（ギャップ）は3 mmに設定した。

[0183] 次に、前記塗布面を1 kW×9本の近赤外線ヒーターを用いて、前記プライマーの塗布面までの照射距離が10.5 cmの位置から、1秒間照射し、乾燥させることによって、基材の片面側の全面にインクジェット印刷インク用プライマー（Y1）からなる層を有する被記録媒体を得た。その際、前記層は、完全に乾燥していないタック感が残る状態であった。

[0184] 次に、前記完全に乾燥していないタック感が残る状態の層の表面に、後述するインクジェット印刷インクを用い、トライテック社製OnePassJETを用いて100%のベタ画像を印刷することによって、印刷物を得た。その際、前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面（x）から、前記面（x）の垂線と前記被記録媒体の前記プライマー層の表面とが交わる位置（y）までの距離（ギャップ）は3 mmに設定した。

[0185] （実施例2）

前記組成物Aの代わりに、スチレン-アクリル共重合体B（ガラス転移温度80℃、酸価60）と水とを含有する組成物Bを使用し、インクジェット印刷インク用プライマーの全量に対する前記スチレン-アクリル共重合体Bの含有量が2.5質量%となる量を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット印刷インク用プライマー（Y2）、被記録媒体及び印刷物を得た。

[0186] （実施例3）

前記組成物Aの代わりに、スチレン-アクリル共重合体C（ガラス転移温度96、酸価149）と水とを含有する組成物Cを使用し、インクジェット

印刷インク用プライマーの全量に対する前記スチレン-アクリル共重合体Cの含有量が2.5質量%となる量を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット印刷インク用プライマー(Y3)、被記録媒体及び印刷物を得た。

[0187] (実施例4)

前記組成物Aの代わりに、塩化ビニル-アクリル重合体D(ガラス転移温度57、酸価35、塩化ビニル-アクリル重合体Dを構成する単量体の全量に対する塩化ビニルの使用割合50質量%)と水とを含有する組成物Dを使用し、インクジェット印刷インク用プライマーの全量に対する前記塩化ビニル-アクリル重合体Dの含有量が2.5質量%となる量を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット印刷インク用プライマー(Y4)、被記録媒体及び印刷物を得た。

[0188] (実施例5)

前記組成物Aの代わりに、塩化ビニル-アクリル重合体E(日信化学工業株式会社製、ガラス転移温度66、酸価35、塩化ビニル-アクリル重合体Eを構成する単量体の全量に対する塩化ビニルの使用割合70質量%)と水とを含有する組成物Eを使用し、インクジェット印刷インク用プライマーの全量に対する前記塩化ビニル-アクリル重合体Eの含有量が2.5質量%となる量を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット印刷インク用プライマー(Y5)、被記録媒体及び印刷物を得た。

[0189] (実施例6)

インクジェット印刷インク用プライマー(Y1)の単位面積あたりの質量を2g/m²から1g/m²に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

[0190] (実施例7)

インクジェット印刷インク用プライマー(Y1)の単位面積あたりの質量を2g/m²から3g/m²に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

[0191] (実施例 8)

インクジェット印刷インク用プライマー (Y 1) の単位面積あたりの質量を 2 g/m^2 から 4 g/m^2 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

[0192] (実施例 9)

インクジェット印刷インク用プライマー (Y 4) の単位面積あたりの質量を 2 g/m^2 から 1 g/m^2 に変更したこと以外は、実施例 4 と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

[0193] (実施例 10)

インクジェット印刷インク用プライマー (Y 4) の単位面積あたりの質量を 2 g/m^2 から 3 g/m^2 に変更したこと以外は、実施例 4 と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

[0194] (実施例 11)

インクジェット印刷インク用プライマー (Y 4) の単位面積あたりの質量を 2 g/m^2 から 4 g/m^2 に変更したこと以外は、実施例 4 と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

[0195] (実施例 12)

インクジェット印刷インク用プライマー (Y 1) の単位面積あたりの質量を 2 g/m^2 から 4.5 g/m^2 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

[0196] (実施例 13)

インクジェット印刷インク用プライマー (Y 1) の単位面積あたりの質量を 2 g/m^2 から 5 g/m^2 に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

(実施例 14)

インクジェット印刷インク用プライマー (Y 4) の単位面積あたりの質量を 2 g/m^2 から 4.5 g/m^2 に変更したこと以外は、実施例 4 と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

[0197] (実施例 15)

インクジェット印刷インク用プライマー (Y4) の単位面積あたりの質量を 2 g/m^2 から 5 g/m^2 に変更したこと以外は、実施例 4 と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

[0198] (実施例 16)

プライマーの乾燥方法を、近赤外線ヒーターを用いて 1 秒間照射する方法から、無風状態の 25°C の環境下に 12 時間放置する方法に変更したこと以外は、実施例 7 と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

[0199] (実施例 17)

プライマーの乾燥方法を、近赤外線ヒーターを用いて 1 秒間照射する方法から、無風状態の 25°C の環境下に 60 秒間放置する方法に変更したこと以外は、実施例 7 と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

[0200] (実施例 18)

プライマーの乾燥方法を、近赤外線ヒーターを用いて 1 秒間照射する方法から、無風状態の 25°C の環境下に 30 秒間放置する方法に変更したこと以外は、実施例 7 と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

[0201] (実施例 19)

プライマーの乾燥方法を、近赤外線ヒーターを用いて 1 秒間照射する方法から、無風状態の 25°C の環境下で 10 秒間放置する方法に変更したこと以外は、実施例 7 と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

[0202] (実施例 20)

プライマーの乾燥方法を、近赤外線ヒーターを用いて 1 秒間照射する方法から 3 秒間照射する方法に変更したこと以外は、実施例 7 と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

[0203] (実施例 21)

プライマーの乾燥方法を、近赤外線ヒーターを用いて 1 秒間照射する方法から、無風状態の 25°C の環境下に 1 秒以内放置する方法に変更し、前記放置後、直ちに後述するインクジェット印刷インクで印刷する方法に変更した

こと以外は、実施例 7 と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

[0204] (実施例 2 2)

前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面 (x) から、前記面 (x) の垂線と前記基材の着色層の表面とが交わる位置 (y) までの距離 (ギャップ) を 3 mm から 2 mm に変更し、かつ、前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面 (x) から、前記面 (x) の垂線と前記被記録媒体の前記プライマー層の表面とが交わる位置 (y) までの距離 (ギャップ) を 3 mm から 2 mm に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

[0205] (実施例 2 3)

前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面 (x) から、前記面 (x) の垂線と前記基材の着色層の表面とが交わる位置 (y) までの距離 (ギャップ) を 3 mm から 4 mm に変更し、かつ、前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面 (x) から、前記面 (x) の垂線と前記被記録媒体の前記プライマー層の表面とが交わる位置 (y) までの距離 (ギャップ) を 3 mm から 4 mm に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

[0206] (実施例 2 4)

前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面 (x) から、前記面 (x) の垂線と前記基材の着色層の表面とが交わる位置 (y) までの距離 (ギャップ) を 3 mm から 2 mm に変更し、かつ、前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面 (x) から、前記面 (x) の垂線と前記被記録媒体の前記プライマー層の表面とが交わる位置 (y) までの距離 (ギャップ) を 3 mm から 2 mm に変更したこと以外は、実施例 4 と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

[0207] (実施例 25)

前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面 (x) から、前記面 (x) の垂線と前記基材の着色層の表面とが交わる位置 (y) までの距離 (ギャップ) を 3 mm から 4 mm に変更し、かつ、前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面 (x) から、前記面 (x) の垂線と前記被記録媒体の前記プライマー層の表面とが交わる位置 (y) までの距離 (ギャップ) を 3 mm から 4 mm に変更したこと以外は、実施例 4 と同様の方法で被記録媒体及び印刷物を得た。

[0208] (比較例 1)

インクジェット印刷インク用プライマー (Y1) を使用せず、前記基材の前記着色層を有する面に、直接、後述するインクジェット印刷インクを塗布したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で印刷物を得た。その際、前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面 (x) から、前記面 (x) の垂線と前記基材が有する着色層の表面とが交わる位置 (y) までの距離 (ギャップ) は 3 mm に設定した。

[0209] (比較例 2)

前記組成物 A の代わりに、スチレンアクリル共重合体 A' と水とを含有する組成物 A' (ガラス転移温度 33、酸価 51) を使用し、インクジェット印刷インク用プライマーの全量に対する前記スチレンアクリル共重合体 A' の含有量が 2.5 質量% となる量を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法でインクジェット印刷インク用プライマー (Y2')、被記録媒体及び印刷物を得た。

[0210] (比較例 3)

前記組成物 A の代わりに、スチレンアクリル共重合体 B' と水とを含有する組成物 B' (ガラス転移温度 5、酸価 125) を使用し、インクジェット印刷インク用プライマーの全量に対する前記スチレンアクリル共重合体 B' の含有量が 2.5 質量% となる量を使用したこと以外は、実施例 1 と同様

の方法でインクジェット印刷インク用プライマー（Y 3'）、被記録媒体及び印刷物を得た。

[0211] （比較例 4）

前記組成物 A の代わりに、塩化ビニル-アクリル共重合体 C' と水とを含有する組成物 C'（ガラス転移温度 15、酸価 45、塩化ビニル-アクリル重合体 C' を構成する単量体の全量に対する塩化ビニルの使用割合 40 質量%）を使用し、インクジェット印刷インク用プライマーの全量に対する前記スチレン-アクリル共重合体 C' の含有量が 2.5 質量%となる量を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法でインクジェット印刷インク用プライマー（Y 4'）、被記録媒体及び印刷物を得た。

[0212] （比較例 5）

前記組成物 A の代わりに、水溶性スチレン-アクリル共重合体 D' と水とを含有する組成物 D'（ガラス転移温度 30、酸価 164）を使用し、インクジェット印刷インク用プライマーの全量に対する前記スチレン-アクリル共重合体 D' の含有量が 2.5 質量%となる量を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法でインクジェット印刷インク用プライマー（Y 5'）、被記録媒体及び印刷物を得た。

[0213] （比較例 6）

前記組成物 A の代わりに、水溶性アクリル重合体 E' と水との組成物 E'（ガラス転移温度 15、酸価 19）を使用し、インクジェット印刷インク用プライマーの全量に対する前記スチレン-アクリル共重合体 E' の含有量が 2.5 質量%となる量を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法でインクジェット印刷インク用プライマー（Y 6'）、被記録媒体及び印刷物を得た。

[0214] （比較例 7）

前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面（x）から、前記面（x）の垂線と前記基材の着色層の表面とが交わる位置（y）までの距離（ギャップ）を 3 mm から 1 mm に変更した

こと以外は、比較例 1 と同様の方法でインクジェット印刷インク用被記録媒体及び印刷物を得た。

(比較例 8)

前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面 (x) から、前記面 (x) の垂線と前記基材の着色層の表面とが交わる位置 (y) までの距離 (ギャップ) を 3 mm から 2 mm に変更したこと以外は、比較例 1 と同様の方法でインクジェット印刷インク用被記録媒体及び印刷物を得た。

[0215] (比較例 9)

前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面 (x) から、前記面 (x) の垂線と前記基材の着色層の表面とが交わる位置 (y) までの距離 (ギャップ) を 3 mm から 1 mm に変更し、かつ、前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面 (x) から、前記面 (x) の垂線と前記被記録媒体の前記プライマー層の表面とが交わる位置 (y) までの距離 (ギャップ) を 3 mm から 1 mm に変更したこと以外は、比較例 2 と同様の方法でインクジェット印刷インク用被記録媒体及び印刷物を得た。

[0216] (比較例 10)

前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面 (x) から、前記面 (x) の垂線と前記基材の着色層の表面とが交わる位置 (y) までの距離 (ギャップ) を 3 mm から 2 mm に変更し、かつ、前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面 (x) から、前記面 (x) の垂線と前記被記録媒体の前記プライマー層の表面とが交わる位置 (y) までの距離 (ギャップ) を 3 mm から 2 mm に変更したこと以外は、比較例 2 と同様の方法でインクジェット印刷インク用被記録媒体及び印刷物を得た。

[0217] (比較例 11)

前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出

口を有する面（x）から、前記面（x）の垂線と前記基材の着色層の表面とが交わる位置（y）までの距離（ギャップ）を3 mmから1 mmに変更し、かつ、前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面（x）から、前記面（x）の垂線と前記被記録媒体の前記プライマー層の表面とが交わる位置（y）までの距離（ギャップ）を3 mmから1 mmに変更したこと以外は、比較例4と同様の方法でインクジェット印刷インク用被記録媒体及び印刷物を得た。

[0218] （比較例12）

前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面（x）から、前記面（x）の垂線と前記基材の着色層の表面とが交わる位置（y）までの距離（ギャップ）を3 mmから2 mmに変更し、かつ、前記インクジェット印刷装置が備えるインクジェットヘッドのインク吐出口を有する面（x）から、前記面（x）の垂線と前記被記録媒体の前記プライマー層の表面とが交わる位置（y）までの距離（ギャップ）を3 mmから2 mmに変更したこと以外は、比較例4と同様の方法でインクジェット印刷インク用被記録媒体及び印刷物を得た。

[0219] （ガラス転移温度）

ビニル重合体のガラス転移温度（K）は、前記ビニル重合体を構成する単量体の各ホモポリマーのガラス転移温度を用い、次のFOX式により求められる理論計算値である。

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + \dots + W_n/T_{gn}$$

（式中、 T_g は、ビニル重合体のガラス転移温度（K）であり、 W_1 、 W_2 、 $\dots$ 、 W_n は、各モノマーの重量分率であり、 T_{g1} 、 T_{g2} 、 $\dots$ 、 T_{gn} は、各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度である）

上記計算に用いるホモポリマーのガラス転移温度は、「POLYMER HANDBOOK THIRD EDITION」（A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION）に収録された値を使用した。

[0220] (酸価)

酸価は、前記ビニル重合体の不揮発分 1 g を中和するのに理論上必要な水酸化カリウムの m g 数であり、前記ビニル重合体の製造に使用された酸基を有する単量体の使用量に基づき、その酸基をすべて中和するのに要する水酸化カリウムの質量をもとに算術的に求めた理論酸価である。

[0221] 前記方法で得られた印刷物のスジ状の模様等の有無を、下記方法で評価した。実施例及び比較例で得られた印刷物の白色のスジ状の模様及びピンホールの有無を目視で下記基準にしたがって評価した。

[0222] A A A ; 白色のスジ状の模様及びピンホールともに確認できなかった。

[0223] A A ; 長さ 1 c m 未満の白色のスジ状の模様が 3 ヶ所未満確認され、ピンホールは確認できなかった。

[0224] A ; 長さ 1 c m 未満の白色のスジ状の模様が 3 ヶ所以上 1 0 ヶ所未満確認され、ピンホールは確認できなかった。

[0225] B ; 白色のスジ状の模様は確認されなかったが、ピンホールが確認された。

[0226] C ; 長さ 1 c m 以上 5 c m 未満の白色のスジ状の模様が 3 ヶ所以上 1 0 ヶ所未満確認され、ピンホールは確認できなかった。

[0227] D ; 長さ 5 c m 以上 1 0 c m の白色のスジ状の模様が 1 0 ヶ所以上 2 0 ヶ所未満確認され、ピンホールは確認できなかった。

[0228] E ; 長さ 5 c m 以上 1 0 c m の白色のスジ状の模様が 2 0 ヶ所以上確認され、ピンホールは確認できなかった。

[0229]

[表1]

表 1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ビニル重合体	スチレン- アクリル共 重合体A	スチレン- アクリル共 重合体B	スチレン- アクリル共 重合体C	塩化ビニル -アクリル 重合体D	塩化ビニル -アクリル 重合体E
ガラス転移温度 (°C)	92	80	96	57	66
酸価	46	60	149	35	35
インクジェット 印刷インク用プ ライマーの単位 面積あたりの質 量(g/m ²)	2	2	2	2	2
ギャップ (mm)	3	3	3	3	3
乾燥方法 乾燥時間	近赤外線 1秒	近赤外線 1秒	近赤外線 1秒	近赤外線 1秒	近赤外線 1秒
スジ等の有無	AA	A	A	AA	AA

[0230] [表2]

表 2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ビニル重合体	—	スチレン- アクリル共 重合体A'	スチレン- アクリル 共重合体 B'	塩化ビニ ル-アクリ ル重合体 C'	水溶性ス チレン- アクリル 共重合体 D'	水溶性ア クリル重 合体E'
ガラス転移温 度(°C)	—	33	5	15	30	15
酸価	—	51	125	45	164	19
インクジェッ ト印刷インク 用プライマー の単位面積あ たりの質量 (g/m ²)	—	2	2	2	2	2
ギャップ (mm)	3	3	3	3	3	3
乾燥方法 乾燥時間	—	近赤外線 1秒	近赤外線 1秒	近赤外線 1秒	近赤外線 1秒	近赤外線 1秒
スジ等の有無	D	D	E	E	E	E

[0231]

[表3]

表 3	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
ビニル重合体	スチレン- アクリル共 重合体 A	スチレン- アクリル共 重合体 A	スチレン- アクリル共 重合体 A	塩化ビニル -アクリル 重合体 D
ガラス転移温 度 (°C)	92	92	92	57
酸価	46	46	46	35
インクジェッ ト印刷インク 用プライマー の単位面積あ たりの質量 (g/m ²)	1	3	4	1
ギャップ (mm)	3	3	3	3
乾燥方法 乾燥時間	近赤外線 1秒	近赤外線 1秒	近赤外線 1秒	近赤外線 1秒
スジ等の有無	A	AA	AA	A

[0232]

[表4]

表 4	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例14	実施例15
ビニル重合体	塩化ビ ニル- アクリ ル重合 体D	塩化ビ ニル- アクリ ル重合 体D	スチレ ン-ア クリル 共重合 体A	スチレ ン-ア クリル 共重合 体A	塩化ビニ ル-アク リル重合 体D	塩化ビニ ル-アク リル重合 体D
ガラス転移温 度 (°C)	57	57	92	92	57	57
酸価	35	35	46	46	35	35
インクジェッ ト印刷インク 用プライマー の単位面積あ たりの質量 (g/m ²)	3	4	4.5	5	4.5	5
ギャップ (mm)	3	3	3	3	3	3
乾燥方法 乾燥時間	近赤外 線 1秒	近赤外 線 1秒	近赤外 線 1秒	近赤外 線 1秒	近赤外線 1秒	近赤外線 1秒
スジ等の有無	AA	AA	B	B	B	B

[0233]

[表5]

表 5	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
ビニル重合体	スチレン- アクリル 共重合体 A	スチレン- アクリル 共重合体 A	スチレン- アクリル 共重合体 A	スチレン- アクリル 共重合体 A	スチレン- アクリル 共重合体 A	スチレン- アクリル 共重合体 A
ガラス転移温度 (°C)	92	92	92	92	92	92
酸価	46	46	46	46	46	46
インクジェット印刷インク用プライマーの単位面積あたりの質量 (g/m ²)	3	3	3	3	3	3
ギャップ (mm)	3	3	3	3	3	3
乾燥方法 乾燥時間	25°C無風 12時間	25°C無風 60秒間	25°C無風 30秒間	25°C無風 10秒間	近赤外線 3秒間	25°C無風 1秒以内
スジ等の有無	A	A	A	A	AA	A

[0234] [表6]

表 6	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	比較例7	比較例8
ビニル重合体	スチレン- アクリル 共重合体 A	スチレン- アクリル 共重合体 A	塩化ビニル-アクリル 重合体 D	塩化ビニル-アクリル 重合体 D	—	—
ガラス転移温度 (°C)	92	92	57	57	—	—
酸価	46	46	35	35	—	—
インクジェット印刷インク用プライマーの単位面積あたりの質量 (g/m ²)	2	2	2	2	—	—
ギャップ (mm)	2	4	2	4	1	2
乾燥方法 乾燥時間	—	近赤外線 1秒	近赤外線 1秒	近赤外線 1秒	近赤外線 1秒	近赤外線 1秒
スジ等の有無	AAA	A	AAA	A	C	C

[0235] [表7]

表 7	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
ビニル重合体	スチレン- アクリル共 重合体A'	スチレン- アクリル共 重合体A'	塩化ビニル -アクリル 重合体C'	塩化ビニル -アクリル 重合体C'
ガラス転移温 度 (°C)	33	33	15	15
酸価	51	51	45	45
インクジェッ ト印刷インク 用プライマー の単位面積あ たりの質量 (g/m ²)	2	2	2	2
ギャップ (mm)	1	2	1	2
乾燥方法 乾燥時間	近赤外線 1秒	近赤外線 1秒	近赤外線 1秒	近赤外線 1秒
スジ等の有無	D	D	D	D

[0236] なお、前記印刷物の製造の際には、下記で得られたインクジェット印刷インクを用いた。

[0237] (製造例 水性顔料分散体)

顔料としてカーボンブラック#960(三菱ケミカル株式会社製)100質量部、スチレン-アクリル酸樹脂ハイロース-X DX-100(星光PMC株式会社製)40質量部をインテンシブミキサー(株式会社日本アイリッヒ製)に仕込み、ローター周速2.9m/s、パン周速1m/sで混合した。次に、プロピレングリコール50質量部、34質量%水酸化カリウム水溶液13質量部を添加し、2時間混練した。

[0238] 次に、前記インテンシブミキサー内の混練物に、攪拌を継続しながら、分散媒としてイオン交換水464質量部を徐々に加えることによって、顔料濃度15質量%の水性顔料分散体(R1)を得た。

[0239] (製造例 バインダー樹脂)

攪拌機、温度計、冷却管、窒素導入管を装備した4つ口のフラスコに、「

ニューコール707SF」〔日本乳化剤(株)製アニオン性乳化剤〕16質量部、「ノイゲンTDS-200D」〔第一工業製薬(株)製ノニオン性乳化剤〕6.5質量部及び脱イオン水220質量部を仕込み、窒素気流下に80℃に昇温した後、過硫酸アンモニウム0.8質量部を脱イオン水16質量部に溶解させた水溶液を添加した。さらに2-エチルヘキシルアクリレート60質量部、スチレン100質量部、メタクリル酸メチル27質量部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.4質量部、アクリルアミド3質量部、メタクリル酸6質量部の混合液を、3時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間反応せしめた後、25℃まで冷却し、28質量%アンモニア水1.5質量部で中和せしめ、脱イオン水を加えて不揮発分を45質量%に調整して、ガラス転移温度(T_g)30℃、体積平均粒子径60nmのアクリル系樹脂水分散液(R2)を得た。

[0240] (製造例 インク)

前記水性顔料分散体(R1)37質量部と、アクリル系樹脂水分散液(R2)6.3質量部と、プロピレングリコール(旭硝子株式会社製)10.6質量部と、精製グリセリン(花王株式会社製)16.0質量部と、トリエタノールアミン(三井化学株式会社製)0.2質量部と、ACTICIDE B-20(Thor GmbH社製)0.1質量部と、Ethylene urea(BASF社製)5.6質量部と、サーフィノール420(EVONIK社製)1.0質量部と、水22.9質量部とを混合することによって、インクジェット印刷インクを得た。

請求の範囲

- [請求項1] 芳香族ビニル単量体由来の構造単位を有するガラス転移温度 50℃～100℃のビニル重合体（A1）及びガラス転移温度 50℃～100℃のハロゲン化ビニル重合体（A2）からなる群より選ばれる1種以上のビニル重合体（A）と、水性媒体とを含有することを特徴とするインクジェット印刷インク用プライマー。
- [請求項2] 前記ビニル重合体（A1）が、芳香族ビニル単量体由来の構造単位と、前記芳香族ビニル単量体以外の（メタ）アクリル単量体由来の構造単位とを有するものである請求項1に記載のインクジェット印刷インク用プライマー。
- [請求項3] 前記ビニル重合体（A1）が、前記ビニル重合体（A1）の全量に対して、前記芳香族ビニル単量体由来の構造単位を50質量%～99質量%有するものである請求項2に記載のインクジェット印刷インク用プライマー。
- [請求項4] 前記ハロゲン化ビニル重合体（A1）が、塩化ビニル単量体由来の構造単位と、前記塩化ビニル単量体以外の（メタ）アクリル単量体由来の構造単位を有するものである請求項1に記載のインクジェット印刷インク用プライマー。
- [請求項5] 前記ビニル重合体（A2）が、前記ビニル重合体（A2）の全量に対して、前記塩化ビニル単量体由来の構造単位を30質量%～90質量%有するものである請求項4に記載のインクジェット印刷インク用プライマー。
- [請求項6] 前記ビニル重合体（A）が酸価100以下である請求項1～5のいずれか1項に記載のインクジェット印刷インク用プライマー。
- [請求項7] 基材（z1）の少なくとも一方の面の全部または一部に、請求項1～6のいずれか1項に記載のインクジェット印刷インク用プライマーによって形成された層（z2）を有することを特徴とする被記録媒体。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか1項に記載のインクジェット印刷インク用プ

ライマーの単位面積あたりの質量が $1 \text{ g/m}^2 \sim 4 \text{ g/m}^2$ の範囲である請求項 7 に記載の被記録媒体。

- [請求項9] インクジェットヘッドのインク吐出口を有する面 (x) から、前記面 (x) の垂線と前記被記録媒体の前記層 (z 2) の表面とが交わる位置 (y) までの距離が 1 mm 以上であるインクジェット記録方式で印刷される請求項 8 に記載の被記録媒体。
- [請求項10] 前記基材 (z 1) の表面と水との接触時間 100 ms における、前記基材 (z 1) の吸水量が 10 g/m^2 以下である請求項 7～9 のいずれか 1 項に記載の被記録媒体。
- [請求項11] 前記基材 (z 1) が段ボールである請求項 7～9 のいずれか 1 項に記載の被記録媒体。
- [請求項12] 基材 (z 1) の少なくとも一方の面側の全部または一部に、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のインクジェット印刷インク用プライマーを塗布し、必要に応じて乾燥させることによって、層 (z 2) を形成することを特徴とする被記録媒体の製造方法。
- [請求項13] 前記インクジェット印刷インク用プライマーを塗布する工程が、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のインクジェット印刷インク用プライマーをジェット記録方式で塗布する工程である請求項 12 に記載の被記録媒体の製造方法。
- [請求項14] 請求項 7～9 のいずれか 1 項に記載の被記録媒体に、インクジェットヘッドのインク吐出口を有する面 (x) から、前記面 (x) の垂線と前記被記録媒体の前記層 (z 2) の表面とが交わる位置 (y) までの距離が 1 mm 以上であるインクジェット記録方式で、インクジェット印刷インクを塗布することを特徴とする印刷システム。
- [請求項15] 前記インクジェット印刷インクが、粘度 $2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $12 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満の範囲で、かつ、表面張力 $20 \text{ mN/m} \sim 40 \text{ mN/m}$ である請求項 14 に記載の印刷システム。
- [請求項16] 前記インクジェット印刷インクが、前記インクジェット印刷インクの

全量に対して、加水分解性シリルエーテル基を有するアクリル重合体を1質量%～7質量%含有するものである請求項14に記載の印刷システム。

[請求項17] 請求項7～9のいずれか1項に記載の被記録媒体が有する前記層（ z 2）の表面または層（ z 2）内に、インクジェット印刷インクに含まれる顔料または染料を有することを特徴とする印刷物。

[請求項18] 請求項7～9のいずれか1項に記載の被記録媒体に、インクジェットヘッドのインク吐出口を有する面（ x ）から、前記面（ x ）の垂線と前記被記録媒体の前記層（ z 2）の表面とが交わる位置（ y ）までの距離が1mm以上であるインクジェット記録方式で、インクジェット印刷インクを塗布することを特徴とする印刷物の製造方法。

[請求項19] 基材（ z 1）の少なくとも一方の面側の全部または一部に、請求項1～6のいずれか1項に記載のインクジェット印刷インク用プライマーを塗布することによって前記層（ z 2）を形成した後、前記水性媒体が存在した状態の層（ z 2）に、インクジェットヘッドのインク吐出口を有する面（ x ）から、前記面（ x ）の垂線と前記被記録媒体の前記層（ z 2）の表面とが交わる位置（ y ）までの距離が1mm以上であるインクジェット記録方式で、インクジェット印刷インクを塗布することを特徴とする印刷物の製造方法。

[請求項20] 基材（ z 1）の少なくとも一方の面側の全部または一部に、請求項1～6のいずれか1項に記載のインクジェット印刷インク用プライマーを塗布し終えた時から60秒以内に、前記被記録媒体が有する前記層（ z 2）の表面に、インクジェットヘッドのインク吐出口を有する面（ x ）から、前記面（ x ）の垂線と前記被記録媒体の前記層（ z 2）の表面とが交わる位置（ y ）までの距離が1mm以上であるインクジェット記録方式で、インクジェット印刷インクを塗布することを特徴とする印刷物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025582

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B41M5/00 (2006.01) i, B41J2/01 (2006.01) i, C09D11/30 (2014.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B41M5/00, B41J2/01, C09D11/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2015-91640 A (SEIKO EPSON CORP.) 14 May 2015, claims, paragraphs [0026]-[0061], examples 4, 9, 17, 19 & US 2015/0091974 A1, paragraphs [0043]-[0078], examples 4, 9, 17, 19, claims & EP 2857213 A1 & CN 104512140 A & KR 2015-0039556 A	1-10, 12-20 22
X Y	JP 2006-198856 A (OJI PAPER CO., LTD.) 03 August 2006, claims, paragraphs [0020], [0033]-[0034], examples 4, 7 (Family: none)	1-10, 12-20 11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 September 2019 (10.09.2019)

Date of mailing of the international search report
24 September 2019 (24.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025582

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2016-3287 A (HITACHI MAXELL, LTD.) 12 January 2016, claims, paragraph [0022], examples 3, 7, 11, 15 (Family: none)	1-10, 12-20 11
X Y	JP 2015-139996 A (HOKUETSU KISHU PAPER CO., LTD.) 03 August 2015, claims, paragraphs [0014], [0024], examples 1-7, 10-11 (Family: none)	1-10, 12-20 11
X Y	JP 2016-210015 A (RISO KAGAKU CORPORATION) 15 December 2016, claims, paragraphs [0020], [0050], examples 1-9, 14-20 (Family: none)	1-10, 12-20 11
X Y	JP 2017-19252 A (DNP FINE CHEMICALS CO., LTD.) 26 January 2017, claims, paragraphs [0051], [0086], example 19 (Family: none)	1-10, 12-20 11
X Y	JP 2011-121224 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) 23 June 2011, claims, paragraphs [0019], [0024], examples 3, 5 (Family: none)	1-10, 12-20 11
Y	WO 2016/194729 A1 (FUJIFILM CORP.) 08 December 2016, examples, claims & US 2018/0072073 A1, examples, claims & EP 3305537 A1 & CN 107614275 A	11
Y	JP 2007-136734 A (CANON FINETECH INC.) 07 June 2007, claims, examples (Family: none)	11
A	JP 2009-91487 A (KAO CORP.) 30 April 2009, claims, examples (Family: none)	16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B41M5/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, C09D11/30(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B41M5/00, B41J2/01, C09D11/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2015-91640 A（セイコーエプソン株式会社）2015.05.14, 特許請求の範囲, [0026]-[0061], 実施例 4, 9, 17, 19 & US 2015/0091974 A1, [0043]-[0078], 例 4, 9, 17, 19, 特許請求の範囲 & EP 2857213 A1 & CN 104512140 A & KR 2015-0039556 A	1-10, 12-20 11
X Y	JP 2006-198856 A（王子製紙株式会社）2006.08.03, 特許請求の範囲, [0020], [0033]-[0034], 実施例 4, 7（ファミリーなし）	1-10, 12-20 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.09.2019

国際調査報告の発送日

24.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

野田 定文

2H

9711

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2016-3287 A (日立マクセル株式会社) 2016. 01. 12, 特許請求の 範囲, [0022], 実施例 3, 7, 11, 15 (ファミリーなし)	1-10, 12-20 11
X Y	JP 2015-139996 A (北越紀州製紙株式会社) 2015. 08. 03, 特許請求 の範囲, [0014], [0024], 実施例 1-7, 10-11 (ファミリーなし)	1-10, 12-20 11
X Y	JP 2016-210015 A (理想科学工業株式会社) 2016. 12. 15, 特許請求 の範囲, [0020], [0050], 実施例 1-9, 14-20 (ファミリーなし)	1-10, 12-20 11
X Y	JP 2017-19252 A (株式会社DNPファインケミカル) 2017. 01. 26, 特許請求の範囲, [0051], [0086], 実施例 19 (ファミリーなし)	1-10, 12-20 11
X Y	JP 2011-121224 A (三菱製紙株式会社) 2011. 06. 23, 特許請求の範 囲, [0019], [0024], 実施例 3, 5 (ファミリーなし)	1-10, 12-20 11
Y	WO 2016/194729 A1 (富士フイルム株式会社) 2016. 12. 08, 実施例, 請求の範囲 & US 2018/0072073 A1, 例, 特許請求の範囲 & EP 3305537 A1 & CN 107614275 A	11
Y	JP 2007-136734 A (キヤノンファインテック株式会社) 2007. 06. 07, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	11
A	JP 2009-91487 A (花王株式会社) 2009. 04. 30, 特許請求の範囲, 実 施例 (ファミリーなし)	16