

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5327560号  
(P5327560)

(45) 発行日 平成25年10月30日 (2013. 10. 30)

(24) 登録日 平成25年8月2日 (2013. 8. 2)

(51) Int. Cl.

F I

**B 4 1 M 5/00 (2006. 01)**

B 4 1 M 5/00 A

**B 3 2 B 27/32 (2006. 01)**

B 3 2 B 27/32 1 O 1

**B 4 1 M 5/50 (2006. 01)**

B 4 1 M 5/00 B

**B 4 1 M 5/52 (2006. 01)**

B 4 1 M 5/00 E

**B 4 1 J 2/01 (2006. 01)**

B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2011-231686 (P2011-231686)

(22) 出願日 平成23年10月21日 (2011. 10. 21)

(65) 公開番号 特開2013-86461 (P2013-86461A)

(43) 公開日 平成25年5月13日 (2013. 5. 13)

審査請求日 平成25年3月14日 (2013. 3. 14)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002886

D I C株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(74) 代理人 100124970

弁理士 河野 通洋

(72) 発明者 池田 竹雄

埼玉県幸手市上吉羽2100番地28 D

I Cフィルテック株式会社内

(72) 発明者 松原 弘明

埼玉県幸手市上吉羽2100番地28 D

I Cフィルテック株式会社内

(72) 発明者 佐藤 芳隆

千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C株式

会社 総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性インクジェットインク用記録媒体、水性インクジェット印刷物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン系樹脂 (a 1) を主成分とする層 (A 1) と、変性率が 0.5 ~ 40 % の変性ポリオレフィン系樹脂であって、前記変性ポリオレフィン系樹脂が、炭素数 2 ~ 6 のアルケンであるオレフィン成分と、(メタ)アクリル酸エステル成分又は不飽和カルボン酸成分との共重合体である変性オレフィン系樹脂 (a 2) を含有する層 (A 2) とが積層されてなる多層フィルムの層 (A 2) 表面に、  
 少なくとも、色材と、極性基を有する樹脂と、水または水溶性有機溶媒とを含んでなり、  
 25 における表面張力が 15 mN / m ~ 30 mN / m の範囲であり、且つ粘度が 5 mPa · s 以下である水性インクを用い、インクジェット記録方式で印字することを特徴とする水性インクジェット印刷物の製造方法。

【請求項 2】

前記ポリオレフィン系樹脂 (a 1) の融点が 110 以上である請求項 1 記載の水性インクジェット印刷物の製造方法。

【請求項 3】

前記層 (A 2) が更にポリオレフィン系樹脂を含有する請求項 1 ~ 2 の何れか 1 項記載の水性インクジェット印刷物の製造方法。

【請求項 4】

前記層 (A 2) を形成する樹脂成分 100 質量部中に、前記変性オレフィン系樹脂 (a 2) を 20 質量部以上含有するものである請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項記載の水性インクジェ

ット印刷物の製造方法。

【請求項 5】

前記層（A 1）と前記層（A 2）とが共押出積層法で積層されたものである請求項 1～4 の何れか 1 項記載の水性インクジェット印刷物の製造方法。

【請求項 6】

前記水性インクが界面活性剤または低表面張力有機溶媒を含むものである請求項 1～5 の何れか 1 項記載の水性インクジェット印刷物の製造方法。

【請求項 7】

前記多層フィルムを加熱しながら印字するか、または印字後の当該多層フィルムを加熱する請求項 1～6 の何れか 1 項記載の水性インクジェット印刷物の製造方法。

10

【請求項 8】

前記（メタ）アクリル酸エステル成分又は不飽和カルボン酸成分が、  
（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、  
（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、  
（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸オクタ  
リル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸、クロト  
ン酸、及び不飽和ジカルボン酸のハーフエステル、ハーフアミドからなる群から選ばれる  
1 種以上の成分である、請求項 1～7 の何れか 1 項記載の水性インクジェット印刷物の製  
造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラスチック基板上であってもインクジェット印刷を可能とする水性インク  
ジェット記録媒体に関するものであり、詳しくは、水性インクジェットインクとプラスチ  
ック基板との密着性が優れ、印刷後の印刷面の剥がれ等が無い水性インクジェットイン  
ク用記録媒体とその印刷物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、マルチメディアの技術進歩に伴い、インクジェット方式のプリンターが業務用、  
民生用を問わず広く普及している。インクジェット方式のプリンターは、マルチカラー化  
および画像の大型化が容易であることや、平滑面だけでなく凹凸面への印刷が可能であ  
ったり、オンデマンド印刷が可能である等の多くの特徴を有している。中でも、油性イン  
クに比べて環境面や安全面で問題を生じにくい水性インクを利用したインクジェット印刷は  
、最近の主流となっている。

30

【0003】

インクジェット被記録材として紙を支持体としているものは、水に触れた際に支持体が  
波打つコックリングと呼ばれる現象が発生したり、あるいは破けたりすることにより見栄  
えが悪くなる問題があった。このような問題を解決するために、プラスチックフィルム自  
体を支持体とし、この上にインク受理層を設けたインクジェット記録媒体を用い、これに  
印刷を施すことが提案されている（例えば、特許文献 1～4 参照。）。このような媒体は  
、耐水性にも優れ、屋外広告やポスター、ラベル、壁紙等としても使用されうるものであ  
る。しかしながら、プラスチックフィルムの表面はインクジェットインクとの密着性が悪  
く、通常アンカー層、プライマー層、下引き層、接着層等と称される層を当該フィルム表  
面に形成させた上にポリウレタンやポリアクリル等を主成分とするインク受容層を設ける  
工程が必須であった。この様な表面処理工程は、コストアップに繋がるだけでなく、工程  
が増えることから生産に掛かる時間も多く必要となる。更には、表面処理を溶剤を含む塗  
料の塗布によって行なう場合には、含有する溶剤を除去する工程が必要であり、溶剤が有  
機溶剤である場合には環境への負荷も大きくなる。一方、インク受理剤を塗工する替わり  
にフィルム表面に微多孔を設け、該微多孔がインクを吸収することにより固着させるイン

40

50

クジェット記録媒体も報告されている（例えば、特許文献5参照。）。しかし、延伸工程が必要であることや、微多孔が光を乱反射するため、通常、フィルムが白色となり透明性が求められる分野によっては用途が制限される場合があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平10-119428号公報

【特許文献2】特開2001-150612号公報

【特許文献3】特開2002-103802号公報

【特許文献4】特開2007-130780号公報

【特許文献5】特開2001-181424号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、上記のような問題に鑑みなされたものであり、従来のプラスチックフィルムを基材として用いる際に必須の表面処理や延伸工程を行わずとも水性インクとの密着性が良好で、インクジェット印刷後の剥がれ等の問題が生じない水性インクジェットインク用記録媒体とその印刷物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、ポリオレフィン系樹脂（a1）を主成分とする層（A1）と、酸変性オレフィン系樹脂（a2）を含有する層（A2）とが積層されてなる多層フィルムを水性インクジェットインク用の記録媒体として用いることによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

即ち、本発明は、ポリオレフィン系樹脂（a1）を主成分とする層（A1）と、酸変性オレフィン系樹脂（a2）を含有する層（A2）とが（A1）/（A2）の順で積層されてなることを特徴とする水性インクジェットインク用記録媒体、及び当該記録媒体における層（A2）上に水性インクを用いたインクジェット印刷を施してなることを特徴とする印刷物並びにそれらの製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明によって得られる水性インクジェット印刷物は、多層フィルム上に直接インクジェット印刷を施すことにより簡便に得られるものである。目的とする性能（透明性、剛性、加工性等）や用途（包装材、ポスター、ラベル等）に応じて当該多層フィルムの層構成を選択することで容易に設計変更が可能であり、汎用性に優れる。得られる印刷物は、水性インクと多層フィルムとの密着性が良好であることにより、長期で保存しても印刷部分の剥がれ等が生じず、そのまま使用しても、又この印刷物を二次加工し、袋状等にすることも可能である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の水性インクジェット印刷物の支持体として機能するプラスチックフィルムは、少なくともポリオレフィン系樹脂（a1）を主成分とする層（A1）と酸変性オレフィン系樹脂（a2）を含有する層（A2）とを有するものである。この層（A2）は支持体としての機能と同時に、水性インクとの易接着層としても機能を有する。尚、本発明において「主成分とする」とは、当該特定の樹脂を、層を形成する樹脂組成物全量に対して80質量%以上含有する事を言うものであり、好ましくは、85質量%以上が特定の樹脂であることを言う。又、本発明において「含有する」とは、当該特定の樹脂を、層を形成する樹脂組成物全量に対して1質量%以上含有する事を言うものであり、好ましくは、20質量%以上が特定の樹脂であることを言う。

## 【0010】

本発明の水性インクジェット印刷物の印刷面の反対側は、ポリオレフィン系樹脂(a1)を主成分とする層(A1)である。ここで用いることができるポリオレフィン系樹脂(a1)としては、炭素数2~6の - オレフィンの単独重合体又は共重合体が挙げられる。共重合形式は、ブロック共重合体であってもランダム共重合体であってもよい。また、ポリオレフィン系樹脂(a1)としては、記録後の成形時における外観の保持、フィルム自体の反りの抑制の観点から、その融点が110 以上であるものを用いることが好ましい。

## 【0011】

前記ポリオレフィン系樹脂(a1)としては、例えば、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂等として知られているものを何れも用いることができる。例えば、ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレン単独重合体、プロピレン - エチレン共重合体、プロピレン - ブテン - 1 共重合体、プロピレン - エチレン - ブテン - 1 共重合体、エチレン - プロピレンブロック共重合体、メタロセン触媒系ポリプロピレン等が挙げられる。これらは単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。インクジェット印刷を施す前の水性インクジェットインク用記録媒体をロール状に巻き取り、長期間保管する場合は、ブロッキングを防止する観点から結晶性のプロピレン系樹脂を用いることが好ましい。なお、本願において結晶性とはDSC(示差走査熱量測定)において95~250 の範囲で0.5 J/g 以上のピークを有することを言うものである。

## 【0012】

また、上記のプロピレン系樹脂は、メルトフローレート(以下、「230 のMFR」という。; JIS K7210:1999に準拠して、230 、21.18Nで測定した値)が0.5~30.0 g/10分で、融点が120~165 であるものが好ましく、より好ましくは、230 のMFRが2.0~15.0 g/10分で、融点が125~162 のものである。MFR及び融点がこの範囲であれば、印刷物に加熱成形等を行なう場合においてもフィルムの収縮が少ないため、印刷面の外観を保持できると共に、媒体自身の反りを発生させることもなく、共押出多層フィルムとするときの成膜性も向上する。また、密度は0.890~0.910 g/cm<sup>3</sup>であることが好ましく、0.895~0.905 g/cm<sup>3</sup>であることがより好ましい。

## 【0013】

また、特に、層(A1)にプロピレン - エチレンブロック共重合体を用いる場合、表面が梨地状に改質され、多層フィルムをロール状に巻き取る際のシワの発生を抑制することができ、また、ロール状で保管した際のブロッキングを軽減できる。ここでプロピレン - エチレンブロック共重合体は、プロピレンとエチレンとをブロック重合した樹脂であり、例えば、プロピレン単独重合体の存在下で、エチレンの重合、又はエチレン及びプロピレンの重合を行って得られるプロピレン - エチレンブロック共重合体等が挙げられる。

## 【0014】

また、層(A1)に結晶性プロピレン系樹脂とエチレン・プロピレンゴム(以下、「EPR」という。)との混合樹脂を用いると、層(A1)の表面を梨地状に容易に改質することができる。このとき用いる結晶性プロピレン系樹脂としては、汎用性の高いプロピレン単独重合体が好ましい。一方、このとき用いるEPRとしては、重量平均分子量が40万~100万の範囲であるものがフィルム表面に凹凸を形成させて、表面を梨地状に改質できる点で好ましく、50~80万の範囲であることがより好ましい。また、混合樹脂中のEPRの含有率は、5~35質量%の範囲であることがフィルム表面を均質に梨地状に改質できる点で好ましい。この結晶性プロピレン系重合体とEPRとの混合樹脂のMFR(230 )は、0.5~15 g/10分の範囲であることが押出加工しやすい点で好ましい。なお、前記EPRの重量平均分子量は、該混合樹脂を、オルソジクロロベンゼンを溶媒として使用し、40 においてクロス分別法によって抽出した成分をGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によって算出して求めたものである。また、前記混合樹脂中のEPRの含有率は、該混合樹脂を、オルソジクロロベンゼンを溶媒として使用

10

20

30

40

50

し、40 においてクロス分別法によって抽出されたE P Rの抽出量より求めたものである。

#### 【0015】

前記結晶性プロピレン系樹脂とE P Rとの混合樹脂の製造方法は、特に制限はなく、具体例として例えば、プロピレン単独重合体とエチレン・プロピレングムとを、それぞれ別々にチーグラー型触媒を用いて溶液重合法、スラリー重合法、気相重合法等により製造した後、両者を混合機にて混合する方法や、2段重合法により、1段目でプロピレン単独重合体を生成させた後、2段目においてこの重合体の存在下でE P Rを生成させる方法等が挙げられる。

#### 【0016】

前記チーグラー型触媒は、所謂チーグラー・ナッタ触媒であり、チタン含有化合物などの遷移金属化合物、またはマグネシウム化合物などの担体に遷移金属化合物を担持させることによって、得られる担体担持触媒と有機アルミニウム化合物などの有機金属化合物の助触媒とを組み合わせたもの等が挙げられる。

#### 【0017】

前記ポリエチレン系樹脂としては中密度ポリエチレン(M D P E)、高密度ポリエチレン(H D P E)等が挙げられ、密度は $0.92 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。密度がこの範囲であれば、適度な剛性を有し、フィルム成膜性、押出適性が向上する。また、ポリエチレン系樹脂のM F R(190、21.18 N)は $2 \sim 20 \text{ g/10分}$ であることが好ましく、 $3 \sim 10 \text{ g/10分}$ であることがより好ましい。M F Rがこの範囲であれば、フィルムの押出成形性が向上し、多層フィルムをロール状に巻き取る際に起こりやすい、シワの発生を抑制することができ、ロール状からの繰り出し性に優れる。更に、これらのポリエチレン系樹脂は融点が $110 \sim 135$ のものであることが好ましく、より好ましくは、融点が $115 \sim 130$ のものである。融点がこの範囲であれば、印刷後の成形等によって加温された場合にもフィルムの収縮が少ないため、記録面の外観を保持でき、又フィルム自体の反りを抑制することができる。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

#### 【0018】

ポリオレフィン系樹脂(a 1)を主成分とする層(A 1)としては、単層であっても2層以上の多層構成を有するものであってもよい。より剛性や耐熱性に優れ、印刷物を二次加工する際の加工性に優れる点から、ポリプロピレン系樹脂を主体とする単層或いは多層構成のフィルムであることが好ましい。又、例えば、印刷物を包装体として用いる場合には、印刷面の反対の面の最表層を特開2006-213065号公報に記載のような1-ブテンとプロピレンとを必須成分としてなる1-ブテン系共重合体およびプロピレンとエチレンとを必須成分としてなる共重合体を含むヒートシール層とすることで、易開封性の袋とすることができる。又、同様に蓋材として用いる場合には、特開2004-75181号公報や特開2008-80543号公報に記載のような多層構成とすることによって、易開封性を有するものとすることが可能である。更に特開2010-234660号公報に記載のような環状ポリオレフィン系樹脂を多層構成の中の一つの層として使用すると、易引き裂き性を有する印刷物とすることも可能であり、印刷物の用途に応じて種々の多層構成を採用することが好ましい。

#### 【0019】

また、層(A 1)上〔後述する層(A 2)と反対の面〕に粘着剤層を設けることにより看板、車両等に貼り付け可能なインクジェット印刷物(ラベル)とすることもできる。粘着剤の種類は特に限定されるものではなく、例えば、天然ゴム系、合成ゴム系、アクリル系、ウレタン系、ビニルエーテル系、シリコン系、アミド系及びスチレン系粘着剤、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー等が挙げられる。前記粘着剤層には、粘着特性の制御等を目的として必要に応じて、例えば -ピネンや -ピネン重合体、ジテルペン重合体、 -ピネン・フェノール共重合体等のテルペン系樹脂、脂肪族系や芳香族系、脂肪族・芳香族共重合体系等の炭化水素系樹脂、その他ロジン系樹脂やクマロニイ

10

20

30

40

50

ンデン系樹脂、(アルキル)フェノール系樹脂やキシレン系樹脂など適当な粘着付与剤を配合できる。これらの中でも、層(A1)と後述する層(A2)とを共押出法で積層する際に、同時に層(A2)の反対面の層(A1)上に粘着層を共押出で積層させる方法が製造サイクル上好ましい。

#### 【0020】

本発明における層(A2)は酸変性オレフィン系樹脂(a2)を必須成分とし含有する層である。酸変性ポリオレフィン系樹脂(a2)の主成分であるオレフィン成分は特に限定されないが、エチレン、プロピレン、イソブチレン、2-ブテン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン等の炭素数2~6のアルケンが好ましく、これらの混合物を用いてもよい。この中で、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン等の炭素数2~4のアルケンがより好ましく、エチレン、プロピレンがさらに好ましく、エチレンが最も好ましい。また、酸変性ポリオレフィン系樹脂(a2)は、(メタ)アクリル酸エステル成分を含有している必要がある。(メタ)アクリル酸エステル成分としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル等が挙げられる。入手の容易さと接着性の点から、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシルがより好ましく、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルがより好ましい。また、(メタ)アクリル酸エステル成分は、前記オレフィン成分と共重合されていればよく、その形態は限定されず、共重合の状態としては、例えば、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合(グラフト変性)などが挙げられる。(なお、「(メタ)アクリル酸~」とは、「アクリル酸~またはメタクリル酸~」を意味する。)具体的には例えば、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体としては、エルバロイ(商品名:三井・デュポンポリケミカル株式会社製)、アクリフト(商品名:住友化学株式会社製)等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0021】

また、酸変性ポリオレフィン樹脂(a2)は、不飽和カルボン酸成分により酸変性されたものでもよい。不飽和カルボン酸成分としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等のほか、不飽和ジカルボン酸のハーフエステル、ハーフアミド等が挙げられる。中でもアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸が好ましく、特にアクリル酸、無水マレイン酸が好ましい。また、不飽和カルボン酸成分は、前記オレフィン成分と共重合されていればよく、その形態は限定されず、共重合の状態としては、例えば、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合(グラフト変性)などが挙げられる。具体的には例えば、エチレン-アクリル酸共重合体としては、ニユクレル(商品名:三井・デュポンポリケミカル株式会社製)等が挙げられる。エチレン-(メタ)アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体としては、ボンダイン(商品名:東京材料株式会社製)等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0022】

前記酸変性オレフィン系樹脂(a2)の酸変性率としては、水性インクジェットインクとの密着性と、多層フィルムを巻き取って保管する場合のブロッキングの抑制、印刷後のシワ等の外観不良の抑制等のバランスに優れる点から0.5~40%のものを用いることが好ましく、0.5~35%であることが更に好ましく、0.5~30%であることが特に好ましい。

#### 【0023】

本発明における層(A2)は前記酸変性オレフィン系樹脂(a2)に加えて更にその他の樹脂を併用してもよい。特に酸変性オレフィン系樹脂(a2)と混合し、且つ前記層(A1)との共押出が容易である点から、ポリオレフィン系樹脂を併用することが好ましい

。このとき、層（Ａ２）を形成する樹脂成分１００質量部中に、前記酸変性オレフィン系樹脂（ａ２）を好ましくは２０質量部以上、特に好ましくは５０質量部以上含有させる。

【００２４】

前記ポリオレフィン系樹脂としては、前記層（Ａ１）に用いるポリオレフィン系樹脂（ａ１）で例示したものを何れも好適に用いることができる。このとき層（Ａ１）と層（Ａ２）とで使用するポリオレフィン系樹脂が同一のものであっても、異なるものであって良い。又、層（Ａ２）で用いるポリオレフィン系樹脂としては、単一のものであっても複数種を混合して用いてもよい。

【００２５】

前記の各層（Ａ１）、（Ａ２）には、必要に応じて、防曇剤、帯電防止剤、熱安定剤、造核剤、酸化防止剤、滑剤、アンチブロッキング剤、離型剤、紫外線吸収剤、着色剤等の成分を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。特に、フィルム成形時の加工適性や印刷物を包装材とする場合の包装適性を付与するため、表面の摩擦係数は１．５以下、中でも１．０以下であることが好ましいので、多層フィルムの表面層に相当する樹脂層には、滑剤やアンチブロッキング剤や帯電防止剤を適宜添加することが好ましい。

【００２６】

前記の各層（Ａ１）、（Ａ２）の合計厚さとしては、印刷物の用途に応じて適宜設定できるものであるが、例えば、包装材（袋や蓋材）とする場合には、２０～５０μｍであり、ラベルやポスターとする場合には７０～１０００μｍの範囲であることが好ましい。又、層（Ａ１）、（Ａ２）の合計厚さに対する層（Ａ２）の厚みの割合としては、後述するインクジェットインクとの密着性を確保できる観点から５～４０％の範囲であることが好ましく、層（Ａ２）の厚みとしては、２～３０μｍの範囲であることが好ましい。

【００２７】

前述の層（Ａ１）と層（Ａ２）とを積層する方法としては、層（Ａ１）と層（Ａ２）とが隣接して積層される共押出積層成形法であることが好ましく、例えば、２台以上の押出機を用いて溶融押出する、共押出多層ダイス法、フィードブロック法等の種々の共押出法により溶融状態で層（Ａ１）と層（Ａ２）を積層した後、インフレーション、Ｔダイ・チルロール法等の方法で長尺巻フィルムに加工する方法が好ましく、Ｔダイを用いた共押出法がより好ましい。

【００２８】

又、多層フィルムの製造に際して層（Ａ２）表面を、加熱下または不活性ガスの雰囲気下でコロナ放電もしくはプラズマ放電等を用いて連続的に表面処理を施すことが望ましい。

【００２９】

本発明によって得られる印刷物は、前記で得られた多層フィルム上に水性インクを使用しインクジェット印刷したものである。

【００３０】

（水性インク）

本発明で使用する水性インクは、色材と、極性基を有する樹脂と、水または水溶性有機溶媒とを含んでなり、２５℃における表面張力が１５ｍＮ／ｍ～３０ｍＮ／ｍの範囲であり、且つ粘度が５ｍＰａ・ｓ以下である水性インクである。

【００３１】

（色材）

水性インクに使用される色材は、通常顔料や染料が使用されるが、印刷物の耐久性の点から顔料を使用することが好ましい。染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、など通常インクジェット記録に使用される各種染料が挙げられる。また、顔料としては、硫酸バリウム、硫酸鉛、酸化チタン、黄色鉛、ベンガラ、酸化クロム、カーボンブラック等の無機顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ジスアゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、イソインドリン系顔料、ジオキサジン系顔料、キナクリドン系顔料、ペリノン系顔料、

10

20

30

40

50

ベンズイミダゾロン系顔料等が挙げられる。これらを単独または混合して用いることができる。汎用のカラー印刷においては、黒色顔料、シアン顔料、マゼンタ顔料、及びイエロー顔料を使用した黒インク、シアンインク、マゼンタインク、及びイエローインクが使用される。

#### 【0032】

黒色顔料としては、耐光性に優れ、隠蔽力の高いファーンズブラック、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などのカーボンブラック、チタンブラック等を使用するのが好ましい。

#### 【0033】

さらに、色の三原色である、シアン、マゼンタ、およびイエローの代表的な有機顔料の中で、本発明において好適に使用できる顔料を以下に例示する。

10

#### 【0034】

シアンの顔料としては、たとえば、C.I.ピグメント ブルー 1、C.I.ピグメント ブルー 2、C.I.ピグメント ブルー 3、C.I.ピグメント ブルー 15、C.I.ピグメント ブルー 15:1、C.I.ピグメント ブルー 15:3、C.I.ピグメント ブルー 15:4、C.I.ピグメント ブルー 16、C.I.ピグメント ブルー 22、C.I.ピグメント ブルー 60、などが挙げられる。

#### 【0035】

マゼンタの顔料としては、たとえば、C.I.ピグメント レッド 5、C.I.ピグメント レッド 7、C.I.ピグメント レッド 12、C.I.ピグメント レッド 48、C.I.ピグメント レッド 48:1、C.I.ピグメント レッド 57、C.I.ピグメント レッド 112、C.I.ピグメント レッド 122、C.I.ピグメント レッド 123、C.I.ピグメント レッド 146、C.I.ピグメント レッド 168、C.I.ピグメント レッド 184、C.I.ピグメント レッド 202、C.I.ピグメント バイオレッド19、などが挙げられる。

20

#### 【0036】

イエローの顔料としては、たとえば、C.I.ピグメント イエロー 1、C.I.ピグメント イエロー 2、C.I.ピグメント イエロー 3、C.I.ピグメント イエロー 12、C.I.ピグメント イエロー 13、C.I.ピグメント イエロー 14、C.I.ピグメント イエロー 16、C.I.ピグメント イエロー 17、C.I.ピグメント イエロー 73、C.I.ピグメント イエロー 74、C.I.ピグメント イエロー 75、C.I.ピグメント イエロー 83、C.I.ピグメント イエロー 93、C.I.ピグメント イエロー 95、C.I.ピグメント イエロー 97、C.I.ピグメント イエロー 98、C.I.ピグメント イエロー 109、C.I.ピグメント イエロー 114、C.I.ピグメント イエロー 128、C.I.ピグメント イエロー 129、C.I.ピグメント イエロー 138、C.I.ピグメント イエロー 151、C.I.ピグメント イエロー 154、C.I.ピグメント イエロー 155、などが挙げられる。

30

#### 【0037】

前記顔料の粒子径は、一次粒子径が1~500nmの範囲にあるのが好ましく、さらに好ましいのは20~200nmの範囲である。また、媒体中に分散した後の顔料の粒子径は、10~300nmの範囲にあるのが好ましく、さらに好ましいのは、50~150nmの範囲である。顔料の一次粒子径の測定は、電子顕微鏡や、ガスまたは溶質による吸着法、空気流通法、X線小角散乱法などで行うことができる。分散後の顔料粒子径の測定は、種々の方式、例えば、遠心沈降方式、レーザー回折方式(光散乱方式)、ESA方式、キャピラリー方式、電子顕微鏡方式などで行うことができる。

40

#### 【0038】

(極性基を有する樹脂)

本発明で使用する極性基を有する樹脂は、例えば、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、アルブミンなどのタンパク質類;アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類;サボニン

50



などのグルコシド類；アルギン酸およびアルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体；メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体等の天然高分子や、ポリビニルアルコール類；ポリビニルピロリドン類；ポリアクリル酸、アクリル酸 - アクリロニトリル共重合体、アクリル酸カリウム - アクリロニトリル共重合体、酢酸ビニル - アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸 - アクリル酸アルキルエステル共重合などのアクリル系樹脂；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 - アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン - - メチルスチレン - アクリル酸共重合体、スチレン - - メチルスチレン - アクリル酸 - アクリル酸アルキルエステル共重合体などのスチレン - アクリル酸樹脂；スチレン - マレイン酸；スチレン - 無水マレイン酸；ビニルナフタレン - アクリル酸共重合体；ビニルナフタレン - マレイン酸共重合体；酢酸ビニル - エチレン共重合体、酢酸ビニル - 脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニルマレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニルクロトン酸共重合体、酢酸ビニルアクリル酸共重合などの酢酸ビニル系共重合体およびこれらの塩等、合成高分子が挙げられる。

#### 【 0 0 3 9 】

これらのなかで特に、カルボキシル基（塩の形態であることが好ましい）を有する高分子化合物（例えば、上記スチレン - アクリル酸樹脂、スチレン - マレイン酸、スチレン - 無水マレイン酸、ビニルナフタレン - アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン - マレイン酸共重合体、酢酸ビニルアクリル酸共重合体）、疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体、および、疎水性基と親水性基とを合わせ持ったモノマーからなる重合体上記の塩としては、アルカリ金属、ジエチルアミン、アンモニア、エチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、モルホリンなどとの塩が好ましい。これらの共重合体は、重量平均分子量が 3, 0 0 0 ~ 3 0 0, 0 0 0 であることが好ましく、より好ましくは 1 0, 0 0 0 ~ 2 5 0, 0 0 0 である。

#### 【 0 0 4 0 】

また、前記高分子が微粒子状となって水に分散してなる水分散体を使用するのも好ましい。これらの水分散体は、アクリル酸やメタクリル酸等の前記酸モノマーを含む合成高分子を適宜中和して得ることができる。酸モノマーの含有量は、全モノマーの 1 重量% ~ 1 5 重量% とすることが好ましく、比較的長期間にわたって比較的安定で、凝集に対し耐性を有するインクジェットインクを与えることができる。

#### 【 0 0 4 1 】

またこれらの微粒子は架橋していてもよい。例えば、全モノマーの 0 . 1 質量% ~ 3 質量% を 2 官能以上の架橋性モノマーとすることで、架橋構造を有する微粒子とすることができる。架橋性モノマーはあまり大量に使用するとゲル化を生じさせるおそれがあるので、3 重量% を超えないように使用することがこのましい。

#### 【 0 0 4 2 】

このような水分散体の好ましい例は、例えば、スチレン、炭素原子数 1 ~ 8 の（メタ）クリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、及び（メタ）アクリル酸等を使用した合成高分子を適宜中和してなる水分散体が挙げられる。

#### 【 0 0 4 3 】

前記極性基を有する樹脂の分子量は、重量平均分子量に換算して 1 0, 0 0 0 ~ 2, 0 0 0, 0 0 0 の範囲がこのましく、より好ましくは、2 0, 0 0 0 ~ 2 5 0, 0 0 0 の範囲である。重量平均分子量が 2 0, 0 0 0 より低いとインクの保存安定性が悪くなることがある。2 5 0, 0 0 0 より高いとインク吐出性に影響し、目詰まり等発生し易くなることがある。またガラス転移温度は - 2 0 ~ + 3 0 の範囲が好ましい。また前記微粒子の粒径は、粒径が 2 0 nm ~ 5 0 0 nm の範囲であり、より好ましくは、1 0 0 nm ~ 3 0 0 nm の範囲であり、吐出性に問題のないインクを得ることができる。

## 【 0 0 4 4 】

ここで粒子径の測定は、遠心沈降方式、レーザー回折方式（光散乱方式）、E S A方式、キャピラリー方式、電子顕微鏡方式などで行うことができる。好ましいのは、動的光散乱法を利用したマイクロトラックUPAによる測定である。

## 【 0 0 4 5 】

（水または水溶性有機溶媒）

水性インクに使用される水は、イオン交換、蒸留等の精製工程を経た純水または超純水が望ましい。また水溶性有機溶剤としては、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、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 - 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、2 - ピロリドン、L E G - 1、グリセロール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、及び/又はその類を使用することができる。

## 【 0 0 4 6 】

（界面活性剤または低表面張力有機溶媒）

水性インクには表面張力を適宜調整するため、界面活性剤または低表面張力有機溶媒を添加することができる。界面活性剤は特に限定されるものではなく、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。

## 【 0 0 4 7 】

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、モノブチルピ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事ができる。

## 【 0 0 4 8 】

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、アルキルフェノールエトキシレート類、等を挙げる事ができ、これらの中では、ポリオキシエチレン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、アルキルフェノールエトキシレート類が好ましい。

## 【 0 0 4 9 】

その他の界面活性剤として、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

10

20

30

40

50

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。

#### 【 0 0 5 0 】

これらの界面活性剤は、単独で用いることもでき、又 2 種類以上を混合して用いることもできる。また、界面活性剤の溶解安定性等を考慮すると、その H L B は、7 ~ 2 0 の範囲であることが好ましい。

#### 【 0 0 5 1 】

市販のフッ素系界面活性剤として、ノベック F C - 4 4 3 0、F C - 4 4 3 2 ( 以上、住友スリーエム製)、ゾニール F S O - 1 0 0、F S N - 1 0 0、F S - 3 0 0、F S O ( 以上、デュボン製)、エフトップ E F - 1 2 2 A、E F - 3 5 1、3 5 2 8 0 1、8 0 2 ( ジェムコ製)、メガファック F - 4 7 0、F - 1 4 0 5、F 4 7 4、F - 4 4 4 ( D I C 製)、サーフロン S - 1 1 1、S - 1 1 2、S - 1 1 3、S 1 2 1、S 1 3 1、S 1 3 2、S - 1 4 1、S - 1 4 5 ( 旭硝子製)、フタージェントシリーズ ( ネオス製)、フルオラッド ( F l u o r a d ) F C シリーズ ( ミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチュアリング・カンパニー製)、モンフロール ( M o n f l o r ) ( インペリアル・ケミカル・インダストリー製)、リコベット ( L i c o w e t ) V P F シリーズ ( ファルベベルケ・ヘキスト製) が挙げられる。

#### 【 0 0 5 2 】

シリコン系界面活性剤として、K F - 3 5 1 A、K F - 6 4 2、オルフィン P D - 5 0 1、オルフィン P D - 5 0 2、オルフィン P D - 5 7 0 ( 信越化学工業製)、B Y K 3 4 7、B Y K 3 4 8 ( ピックケミー・ジャパン製) などが挙げられる。

#### 【 0 0 5 3 】

ポリオキシエチレンアルキルエーテル系活性剤としては、B T シリーズ ( 日光ケミカルズ)、ノニポールシリーズ ( 三洋化成)、D -、P - シリーズ ( 竹本油脂)、E M A L E X D A P E シリーズ ( 日本エマルジョン)、ペグノールシリーズ ( 東邦化学工業) が挙げられる。ポリエチレングリコールアルキルエステル系として、ペグノール ( 東邦化学工業) が挙げられる。

#### 【 0 0 5 4 】

アセチレングリコール系界面活性剤としては、オルフィン E 1 0 1 0、S T G、Y ( 以上、日信化学社製)、サーフィノール 1 0 4、8 2、4 2 0、4 4 0、4 6 5、4 8 5、T G ( A i r P r o d u c t s a n d C h e m i c a l s I n c . 製) が挙げられる。

#### 【 0 0 5 5 】

また、低表面張力有機溶媒を使用することもできる。例えばグリコールエーテル化合物としては、ジエチレングリコールモノ ( 炭素数 1 ~ 8 のアルキル) エーテル、トリエチレングリコールモノ ( 炭素数 1 ~ 8 のアルキル) エーテル、プロピレングリコールモノ ( 炭素数 1 ~ 6 のアルキル) エーテル、ジプロピレングリコールモノ ( 炭素数 1 ~ 6 のアルキル) エーテルを挙げることができ、これらを 1 種または 2 種以上の混合物として使用することができる。

#### 【 0 0 5 6 】

具体的には、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 - i s o - 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 - t - 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プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - i s o - プロピルエーテル、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 - t - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘプチルエーテル、ジエチレングリコールモノオクチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコ

10

20

30

40

50

ールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノペンチルエーテル、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノヘブチルエーテル、トリエチレングリコールモノオクチルエーテル、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 - i s o - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノペンチルエーテル、プロピレングリコールモノヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - i s o - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノペンチルエーテル、ジプロピレングリコールモノヘキシルエーテルなどを挙げることができる。

10

#### 【 0 0 5 7 】

グリコールエーテルや界面活性剤等は、インクの表面張力を調整するのに使用することができる。具体的にはインクの表面張力が  $15 \text{ mN/m} \sim 30 \text{ mN/m}$  以下になるよう適宜添加でき、界面活性剤の添加量は、インク組成物に対して  $0.1 \sim 10$  質量% 程度の範囲が好ましく、より好ましくは  $0.3 \sim 2$  質量% である。表面張力は  $16 \sim 28$  の範囲とすることがなお好ましく、 $18 \sim 25$  の範囲が最も好ましい。

#### 【 0 0 5 8 】

( 湿潤剤 )

20

さらに水性インクには、インクの乾燥防止を目的として、湿潤剤を同様に添加することができる。乾燥防止を目的とする湿潤剤のインク中の含有量は  $3 \sim 50$  質量% であることが好ましい。前記湿潤剤としては特に限定はないが、水との混和性がありインクジェットプリンターのヘッドの目詰まり防止効果が得られるものが好ましい。例えば、グリセリン、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、分子量  $2000$  以下のポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、 $1, 3$  - プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、 $1, 2$  - 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、 $1, 5$  - ペンタンジオール、 $1, 2$  - ヘキサジオール、 $1, 6$  - ヘキサジオール、 $2$  - メチルペンタン -  $2, 4$  - ジオール、 $1, 2$  - ヘブタンジオール、 $1, 2$  - ノナンジオール、 $1, 2$  - オクタンジオール、 $1, 2$  - ヘキサジオール、 $1, 2$  - ヘブタンジオール、 $1, 2$  - ノナンジオール、 $1, 2$  - オクタンジオール等のジオール化合物、 $1, 4$  - ブタンジオール、 $1, 3$  - ブタンジオール、メソエリスリトール、ペンタエリスリトール、 $N$  - メチル -  $2$  - ピロリドン、 $N$  - ヒドロキシエチル -  $2$  - ピロリドン、 $2$  - ピロリドン、 $1, 3$  - ジメチルイミダゾリジノン、 $\gamma$  - カプロラクタム等の含窒素複素環化合物等が挙げられる。中でも、プロピレングリコール、 $1, 3$  - ブチルグリコールを含むことが安全性を有し、かつインク乾燥性、吐出性能に優れた効果が見られる。

30

#### 【 0 0 5 9 】

( 浸透剤 )

40

さらに水性インクは、被記録媒体であるフィルムへの浸透性改良や記録媒体上でのドット径調整を目的として浸透剤を添加することができる。浸透剤としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、エチレングリコールヘキシルエーテルやジエチレングリコールブチルエーテル等のアルキルアルコールのエチレンオキシド付加物やプロピレングリコールプロピルエーテル等のアルキルアルコールのプロピレンオキシド付加物等が挙げられる。インク中の浸透剤の含有量は  $0.01 \sim 10$  質量% であることが好ましい。

#### 【 0 0 6 0 】

その他必要に応じて防腐剤、粘度調整剤、 $pH$  調整剤、キレート化剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を添加することができる。

50

## 【 0 0 6 1 】

## ( 製造方法 )

本発明で使用する水性インクの製造方法には何ら限定されるものではない。前記顔料等の色材と、前記極性基を有する樹脂と、水または水溶性有機溶媒と、必要に応じて界面活性剤等の添加剤と仕込み分散させて水性インクとしてもよいし、予め顔料等色材の濃度の高いミルベースを作成し、希釈・適宜添加剤を添加して水性インクとしてもよい。以下、後者のミルベースを作成した後水性インクとする方法について述べる。

## 【 0 0 6 2 】

ミルベースの製造方法としては、

( 1 ) 顔料分散剤及び水を含む水性媒体に色材を添加した後、攪拌・分散装置を用いて色材を該水性媒体中に分散させることにより、水性顔料分散液を調製する方法。

10

( 2 ) 色材、及び顔料分散剤を2本ロール、ミキサー等の混練機を用いて混練し、得られた混練物を水を含む水性媒体中に添加し、攪拌・分散装置を用いて水性顔料分散液を調製する方法。

( 3 ) メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等のような水と相溶性を有する有機溶剤中に顔料分散剤を溶解して得られた溶液に色材を添加した後、攪拌・分散装置を用いて白色顔料を有機溶液中に分散させ、次いで水性媒体を用いて転相乳化させた後、前記有機溶剤を留去し水性顔料分散液を調製する方法。

などが挙げられる。

## 【 0 0 6 3 】

20

攪拌・分散装置としては、例えば、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、ダイノミル、ディスパーマット、SCミル、ナノマイザー等を挙げることができ、これらのうちの1つを単独で用いてもよく、2種類以上装置を組み合わせ用いてもよい。

## 【 0 0 6 4 】

印刷方法についてはインクジェット印刷であることが好ましいが、オフセット印刷、活版印刷、グラビア印刷、シルクスクリーン印刷等他の印刷方法によって印刷しても、またこれらの2種以上の印刷方法を組み合わせて印刷しても構わない。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 6 5 】

30

以下に実施例と比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、例中の部及び%は特に断りの無い限り質量基準である。

## 【 0 0 6 6 】

## 〔 インクの塗工適性評価 〕

パーコーター( No . 6 ) でA4サイズのフィルムに水性インクを塗工し、目視にてはじきの数を計測した。

： はじきが無い。

×： はじきが一箇所以上ある。

## 【 0 0 6 7 】

## 〔 フィルムの耐熱性評価 〕

40

印刷後、90℃で1分間乾燥させた時のフィルムの外観について目視にて評価した。

： よれ、皺、フィルムの変形等の外観不良がほとんど無い。

： 若干のよれ、皺、フィルムの変形等の外観不良が見られる。

×： 著しいよれ、皺、フィルムの変形等の外観不良が見られる。

## 【 0 0 6 8 】

## 〔 被印刷適性評価 〕

記録媒体の( A 2 ) 面に対して安定したインク転移( 印刷 ) が行われたか否かを目視にて評価した。

： 印刷がかすれたり、印字できない部分等が無く、良好に印刷された。

×： 印刷がかすれたり、印字できない部分等があり、印刷不良がある。

50

## 【 0 0 6 9 】

〔印刷後のインク密着性評価〕

セロハンテープ（ニチバン製）剥離試験を行い、目視にて評価した。

：剥離無し。

×：剥離有り。

## 【 0 0 7 0 】

〔水性インクの調製例〕

水性インクは、市販のシアン色インク（ヒューレッドパッカー社製、H P D E S I G N J E T L 2 5 5 0 0）を用い、インク塗工適性評価を行った。インクを表面張力計（協和界面科学製：C B V P - A 3）を用いて、白金プレート法により温度 2 5 における表面張力を測定した結果、1 8 . 2 m N / mであった。同様に、粘度計（東亜ディーケーケー製：T V E - 2 5 L）を用いて、2 5 における粘度測定した結果、3 . 2 2 m P a · sであった。

10

## 【 0 0 7 1 】

水性インクを用いた印刷物の調整に関しては記録媒体の（A 2）面に対して、インクジェット印刷機「H P D E S I G N J E T L 2 5 5 0 0」（ヒューレッドパッカー製）を用い、インクジェット印刷を行った。

## 【 0 0 7 2 】

## 実施例 1

樹脂層（A 1）用樹脂として、ホモポリプロピレン〔M F R：1 0 G / 1 0 分（2 3 0、2 1 . 1 8 N）、融点：1 6 3 ；以下、「H O P P」と記載〕を用いた。また、樹脂層（A 2）用樹脂として、エチレン - （メタ）アクリル酸メチル共重合体〔密度：0 . 9 4 0 g / c m<sup>3</sup>、M A 含有量 1 8 %；以下、「M A 1」と記載〕を用いた。これらの樹脂をそれぞれ、樹脂層（A 1）用押出機（口径 5 0 m m）及び樹脂層（A 2）用押出機（口径 5 0 m m）に供給して 2 0 0 ~ 2 5 0 で溶融し、その溶融した樹脂をフィードブロックを有する T ダイ・チルロール法の共押出多層フィルム製造装置（フィードブロック及び T ダイ温度：2 5 0 ）にそれぞれ供給して共溶融押出を行って、フィルムの層構成が（A 1）/（A 2）の 2 層構成で、各層の厚さが 9 6 μ m / 2 4 μ m（合計 1 2 0 μ m）である共押出多層フィルムを得た。この支持体の（A 2）層の面に濡れ張力が 4 0 m N / m となるようコロナ放電処理をした後、調製例で得られた水性インクを使用して印刷することで、実施例 1 の印刷物を作製した。

20

30

## 【 0 0 7 3 】

## 実施例 2

実施例 1 のフィルムの層構成（A 1）/（A 2）の各層の厚さを 5 6 μ m / 1 4 μ m（合計 7 0 μ m）とした以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット印刷物を作製した。

## 【 0 0 7 4 】

## 実施例 3

実施例 1 のフィルムの層構成（A 1）/（A 2）の各層の厚さを 2 4 μ m / 6 μ m（合計 3 0 μ m）とした以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット印刷物を作製した。

## 【 0 0 7 5 】

## 実施例 4

実施例 1 の樹脂層（A 2）の酸変性オレフィン系樹脂をエチレン - アクリル酸メチル共重合体〔M A 含有量 1 2 %、密度：0 . 9 3 3 g / c m<sup>3</sup>；以下、「M A 2」と記載〕に置き換えた以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット印刷物を作製した。

40

## 【 0 0 7 6 】

## 実施例 5

実施例 1 の樹脂層（A 2）の酸変性オレフィン系樹脂をエチレン - アクリル酸メチル - 無水マレイン酸共重合体〔密度：1 . 0 0 g / c m<sup>3</sup>、コポリマー含有量 1 5 %；以下、「M A 3」と記載〕に置き換えた以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット印刷物を作製した。

50

## 【 0 0 7 7 】

## 実施例 6

実施例 1 の樹脂層 ( A 2 ) 用の樹脂 M A 1 を 5 0 % とプロピレン - エチレン共重合体〔密度：  $0.900 \text{ g/cm}^3$ 、MFR：  $7 \sim 9 \text{ g/10分}$  ( 230 、 21.18 N )、融点： 150 ；以下「COPP」と記載〕 5 0 % との配合物に置き換えた以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット印刷物を作製した。

## 【 0 0 7 8 】

## 実施例 7

実施例 1 の樹脂層 ( A 2 ) 用の樹脂 M A 1 を 2 0 % と COPP を 8 0 % との配合物に置き換えた以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット印刷物を作製した。

10

## 【 0 0 7 9 】

## 実施例 8

実施例 6 の樹脂層 ( A 1 ) の HOPP を高密度ポリエチレン〔密度：  $0.963 \text{ g/cm}^3$ 、MFR：  $7 \text{ g/10分}$  ( 190 、 21.18 N )、融点 130 ；以下、「HDPE」と記載〕に置き換えた以外は実施例 6 と同様にしてインクジェット印刷物を作製した。

## 【 0 0 8 0 】

## 実施例 9

実施例 6 の樹脂層 ( A 1 ) の HOPP を中密度ポリエチレン〔密度：  $0.934 \text{ g/cm}^3$ 、MFR：  $5.3 \text{ g/10分}$  ( 190 、 21.18 N )、融点 119 ；以下、「MDPE」と記載〕に置き換えた以外は実施例 6 と同様にしてインクジェット印刷物を作製した。

20

## 【 0 0 8 1 】

## 実施例 1 0

実施例 1 のアクリル酸変性樹脂をエチレン - ( メタ ) アクリル酸共重合体〔密度：  $0.940 \text{ g/cm}^3$ 、酸変性率 12 % ；以下、「MA4」と記載〕に置き換えた以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット印刷物を作製した。

## 【 0 0 8 2 】

## 実施例 1 1

実施例 1 のフィルムの層構成 ( A 1 ) / ( A 2 ) の各層の厚さを  $114 \mu\text{m} / 6 \mu\text{m}$  ( 合計  $120 \mu\text{m}$  ) とした以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット印刷物を作製した。

30

## 【 0 0 8 3 】

## 実施例 1 2

実施例 1 のフィルムの層構成 ( A 1 ) / ( A 2 ) の各層の厚さを  $90 \mu\text{m} / 30 \mu\text{m}$  ( 合計  $120 \mu\text{m}$  ) とした以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット印刷物を作製した。

## 【 0 0 8 4 】

## 比較例 1

実施例 1 の樹脂層 ( A 2 ) の酸変性オレフィン系樹脂を COPP に置き換えた以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット印刷物を作製した。

## 【 0 0 8 5 】

## 比較例 2

実施例 1 の樹脂層 ( A 2 ) の酸変性オレフィン系樹脂を HDPE に置き換えた以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット印刷物を作製した。

40

## 【 0 0 8 6 】

以上で得られた印刷物に対しての評価結果を表 1 ～ 2 に示す。

## 【 0 0 8 7 】

【表 1】

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
(A1)層樹脂組成	HOPP	100	100	100	100	100	100	100
(A1)層の厚さ(μm)		96	56	24	96	96	96	96
(A2)層樹脂組成	MA1	100	100	100			50	20
	MA2				100			
	MA3					100		
	MA4							
	COPP						50	80
(A2)層の厚さ(μm)		24	14	6	24	24	24	24
全フィルムの厚さ(μm)		120	70	30	120	120	120	120
水性インクに対する適性								
インクの塗工適性		○	○	○	○	○	○	○
フィルムの耐熱性		○	○	○	○	○	○	○
被印刷適性		○	○	○	○	○	○	○
インクの密着性		○	○	○	○	○	○	○

10

【 0 0 8 8 】

【表 2】

		実施例					比較例	
		8	9	10	11	12	1	2
(A1)層樹脂組成	HOPP			100	100	100	100	100
	HDPE	100						
	MDPE		100					
(A1)層の厚さ(μm)		96	96	96	114	90	96	96
(A2)層樹脂組成	MA1	50	50		100	100		
	MA4			100				
	COPP	50	50				100	
	HDPE							100
(A2)層の厚さ(μm)		24	24	24	6	30	24	24
全フィルムの厚さ(μm)		120	120	120	120	120	120	120
水性インクに対する適性								
インクの塗工適性		○	○	○	○	○	○	○
フィルムの耐熱性		○	△	○	○	○	○	○
被印刷適性		○	○	○	○	○	○	○
インクの密着性		○	○	○	○	○	×	×

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 9 】

本発明のインクジェット印刷物は、例えば、屋外広告（ポスター、のぼり等）、ラベル、壁紙、包装用フィルム、葉書、OHPシート、インジェット紙、くじ券、帳票等、種々の目的に用いることができる。



---

フロントページの続き

(72)発明者 原田 寛

埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4 4 7 2番地1 D I C株式会社 埼玉工場内

(72)発明者 佐藤 義浩

埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4 4 7 2番地1 D I C株式会社 埼玉工場内

審査官 野田 定文

(56)参考文献 特表2004-531416(JP,A)

特開2004-134440(JP,A)

特開2001-198998(JP,A)

特開2002-219851(JP,A)

特開2010-228192(JP,A)

国際公開第2007/007547(WO,A1)

特開平09-001920(JP,A)

特開2002-283505(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

B41M 5/00 - 5/52

B32B 27/32

B41J 2/01