

(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
2014 年 9 月 12 日(12.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/136355 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2014.01) *B41J 2/01* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083930
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 18 日(18.12.2013)
- (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 2013-043382 2013 年 3 月 5 日(05.03.2013) JP
- (71) 出願人: シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中西 康哲(NAKANISHI, Yasunori). 河合英嗣(KAWAI, Hidetsugu). 中島 吉紀(NAKAJIMA, Yoshinori).
- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 Osaka (JP).

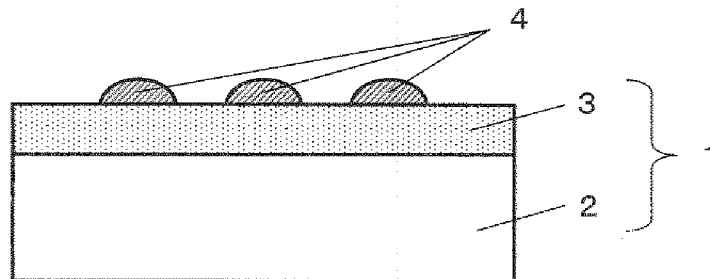
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NON-AQUEOUS INKJET INK COMPOSITION FOR HYDRAULIC TRANSFER PRINTING USE, AND PRINTED MATTER PRODUCED USING SAME

(54) 発明の名称: 水圧転写向け非水系インクジェット用インク組成物およびこれを用いた印刷物



(57) Abstract: An inkjet ink composition according to the present invention comprises at least a pigment, a dispersant for dispersing the pigment, a resin and an organic solvent, said composition being characterized in that the resin is an acrylic resin containing a basic functional group, and a glycol ether having a boiling point of 180°C or higher is contained as the organic solvent in an amount of 80 wt% or more relative to the whole solvent amount.

(57) 要約: 本発明のインクジェット用インク組成物は、顔料と、顔料を分散させる分散剤と、樹脂と、有機溶媒とを少なくとも含んでおり、前記樹脂は塩基性官能基含有のアクリル樹脂であり、前記有機溶媒として沸点 180°C 以上のグリコールエーテルを全溶媒量に対して 80 重量%以上含有することを特徴とする。



WO 2014/136355 A1

明 細 書

発明の名称：

水圧転写向け非水系インクジェット用インク組成物およびこれを用いた印刷物

技術分野

[0001] 本発明は、水圧転写用フィルム上にインクジェット印刷によって絵柄を形成するための非水系インクジェット用インク組成物とこれを用いて印刷したフィルム印刷物に関する。

背景技術

[0002] 水圧転写とは、木目や大理石模様等の装飾絵柄の印刷された水溶性または水膨潤性フィルムを水面上に浮かべ、前記フィルムを柔軟化させた状態に被転写体を押し当てることで装飾絵柄を転写する方法であり、曲面を有する三次元形状に対しても転写可能であることから、平面印刷装置では対応できない立体形状物への絵柄付与に利用される。

[0003] 現在用いられている転写フィルム上の装飾絵柄は、主にグラビア印刷法により形成されたものである。グラビア印刷法では同一絵柄の大量印刷に向いている一方で、少量印刷の場合は印刷コストのうち製版コストの占める割合が高くなるために適していない。そのため、グラビア印刷では対応困難な少量多品種印刷の場合、製版コストの不要なインクジェット印刷法が適している。特許文献1でも示されているように、インクジェット印刷では、装飾絵柄の変更が容易でオンデマンド生産に向いており、個別のデザイン要求に対しても迅速に対応可能である。

[0004] グラビア印刷では、印刷するインク自体の粘度が高く、印刷後でも流動することなく固化するので、水溶性または水膨潤性フィルム上に直接、絵柄形成することができる。一方、インクジェット印刷では、使用するインク粘度が低く、固形分濃度も低いため、乾燥して固化するまでに液滴が濡れ広がってしまうため、直接、水溶性または水膨潤性フィルムに絵柄を描画すること

は困難である。そのため、着弾直後の液滴着弾径に近い状態を保持したまま固化させるには、印刷される転写フィルム表面にはインク吸収層を設けることが必要となる。すなわち、インクジェット印刷で転写フィルム上に高精細な装飾絵柄を形成するには、インク吸収層を有する転写フィルムが重要となる。

[0005] インク吸収層の本来の目的は上記に記載した通りであるが、今回の水圧転写という用途から、インクを吸収するだけでなく、十分な伸展性のある材料特性を備えていなければならない。これは、被転写体を転写フィルムに押し当てた際に、その被転写体の形状に沿ってシワなく密着していかなければ、絵柄の品質劣化の原因となる。材料への伸展性付与のためには分子構造の柔軟化、低分子化、分子間相互作用の抑制などの材料設計が必要となる。また、柔軟性を高めることは、逆を言えば膜強度が脆弱になる傾向になるため、溶剤に対する耐性を弱くなり、溶解性の強いインクに対しては浸食される懸念がある。このように、水圧転写用のインク吸収層は、一般的なインクジェット用紙のインク吸収層とは異なるという認識が必要で、インク組成についても今回のインク吸収層に見合ったものに調整することで、転写フィルム上に高品質な絵柄を実現できる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第3952748号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 水圧転写に適したインクジェット用インクとしては、安定したインクジェット吐出性能だけでなく、インク吸収層を有する転写フィルムに対して高精細な印刷を実現できる印刷品質が求められる。ノズル詰まりを起こしにくい吐出性のよいインクというのは、これまでも数多く提案されており、市販インクジェットプリンタ向けにも販売されている。

[0008] しかしながら、従来の吐出性のよいインクジェット用インクで転写フィルムに印刷を行った場合、色がにじんだり、色目が淡かったりと十分な印刷品質が得られない。これはインク吸収層が水圧転写プロセスに適した伸展性を重視した材料設計によって樹脂構造が最適化されており、その結果、一般のインクジェット用紙のインク吸収層とはインクの浸透性や溶解力の影響力が異なるからである。これにより、インクのインク吸収層への浸透力が弱いとインクを吸収しきれずに形状がぼやけてしまうし、インクの溶解力が強すぎるとインク吸収層自体を溶かしてフィルムを損傷してしまうなどの問題が生じる。

[0009] 上記の事情を鑑み、本発明は、絵柄印刷側の最表面がアクリル樹脂からなる水圧転写用フィルム上にインクジェット印刷で高品質な装飾絵柄を得るために、柔軟性の高いインク吸収層に対して浸透性に優れ、なおかつ溶剤によってインク吸収層を損傷しないインク組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するため、この発明のインク組成物は、

水溶性もしくは水膨潤性の樹脂からなる支持体フィルムと前記支持体フィルムの片面に支持体フィルムの変形に追従可能な可撓性を有する樹脂からなるインク吸収層を積層してなる水圧転写用フィルムに対して、インクジェット印刷にて絵柄を形成するためのインク組成物であって、前記インク組成物は顔料と、顔料を分散させる分散剤と、樹脂と、有機溶媒とを少なくとも含んでおり、前記樹脂は塩基性官能基含有のアクリル樹脂であり、前記有機溶媒は沸点180℃以上のグリコールエーテルを全溶媒量に対して80重量%以上含有することを特徴とする。

[0011] また、一実施形態のインク組成物では、

前記グリコールエーテルがジエチ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のいずれか、もしくは2つの混合溶媒である。

[0012] また、一実施形態のインク組成物では、

前記グリコールエーテルがジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテ

ルあるいはジエチレングリコールモノエチルエーテルまたはジプロピレングリコールモノメチルエーテルのいずれか、もしくは2つの混合溶媒である。

[0013] また、一実施形態のインク組成物では、

前記樹脂の重量平均分子量が5000以上かつ20000以下の塩基性官能基含有のアクリル樹脂である。

[0014] また、一実施形態のインク組成物では、

前記インク吸収層がアクリル樹脂である水圧転写用フィルムに対して、インクジェット印刷にて絵柄を形成する。

[0015] また、この発明のフィルム印刷物では、

上記インクジェット用インク組成物を、水溶性もしくは水膨潤性の支持体フィルムと前記支持体フィルムの片面に支持体フィルムの変形に追従可能な可撓性を有する樹脂からなるインク吸収層を積層してなる水圧転写用フィルムに、インクジェット印刷によって装飾絵柄を形成する。

発明の効果

[0016] 本発明の水圧転写向け非水系インクジェット用インク組成物を用いることにより、インクジェットの吐出性能を損なわず、なおかつ水圧転写用のインク吸収層においても高精細の絵柄が得られ、三次元形状に高品位な装飾を施すことが実現できる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は本発明の装飾絵柄を形成した水圧転写用フィルムの断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明による非水系インクジェット用インク組成物は、顔料と、顔料を分散させる分散剤と、樹脂と、溶媒の成分が少なくとも含まれている。以下、各成分について説明する。

[0019] (顔料)

非水系インクジェット用インク組成物に使用される顔料は特に限定されるものではなく、無機顔料でも有機顔料でも適宜選択できる。

[0020] 無機顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、カオリナイト、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、べんがら、クロムバーミリオン、黄鉛、クロムイエロー、カドミウムイエロー、チタンイエロー、酸化クロム、コバルトグリーン、コバルトブルー、群青、紺青などが挙げられる。

[0021] 有機顔料としては、モノアゾ顔料、ジアゾ顔料、ジアゾ縮合顔料、アゾメチン顔料などのアゾ顔料、イソインドリノン顔料、イソインドリン顔料、キノフタロン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、イミダゾロン顔料、ベンズイミダゾロン顔料、ペリノン顔料、ペリレン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、オキサジン顔料、ジオキサジン顔料、フタロシアニン顔料などの多環式顔料などが挙げられる。

[0022] 具体的には、例えば、ピグメントイエロー1、3、12、13、14、17、34、35、37、42、53、65、74、81、83、93、94、95、110、111、128、129、138、150、151、153、154、155、157、175、180、ピグメントブルー15、15:1、15:3、15:4、15:6、17:1、27、29、60、ピグメントグリーン7、36、ピグメントレッド5、17、22、48:1、48:2、48:3、48:4、49:1、53:1、57:1、101、112、122、146、177、178、179、185、202、254、255、ピグメントバイオレット、19、23、50、ピグメントオレンジ13、16、ピグメントブラック7、ピグメントホワイト6、18、21などが挙げられる。これらの顔料は1種もしくは2種以上を混合して用いることができる。

[0023] 分散処理後の顔料の平均一次粒子径は、分散性と吐出性を考慮すると50～200nmであることが好ましく、さらには60～150nmであることがより好ましい。顔料の平均一次粒子径が前記範囲より小さい場合、凝集性が高まったり、発色性が悪くなったりする。また、逆に前記範囲より大きい場合、ノズルの目詰まりが起こりやすくなり、吐出性が不安定化する。

[0024] インク組成物に占める配合量として、好ましくは1～15重量%であり、より好ましくは、2～10重量%である。顔料の配合量が前記範囲より少ない場合、発色性が悪くなり、淡い色目しか表現できず、逆に前記範囲より多い場合、インク組成物自体の粘度安定性が悪くなり、インク品質が十分に保てなくなる。

[0025] これらの顔料を顔料分散剤にて効果的に有機溶剤中に安定に分散させるためには、顔料の表面に反応性の官能基（ヒドロキシル基、カルボキシ基、スルホン酸基等）を備えているほうが、顔料分散剤との相互作用が高まり好適である。反応性の官能基がない場合でも、酸素プラズマ処理、UV照射処理などの表面処理を行えば、反応性の官能基を導入できる。

[0026] （顔料分散剤）

非水系インクジェット用インク組成物に使用される顔料分散剤としては、イオン性の界面活性剤や、アニオン性、もしくはカチオン性の高分子化合物等が使用できる。特に、塩基性官能基が分子鎖中に含まれる高分子化合物が、有機溶媒中での顔料表面に吸着性がよく、安定した分散効果が得られるので好ましい。

[0027] 具体的には、市販の商品として、BYK Chemie社製Disperbyk-161、162、163、166、182、183、184、185、2000、2050、2150、味の素ファインテクノ株式会社製アジスパーPB-821、822、881、楠本化成株式会社製ディスパロンDA-703-50などが挙げられる。

[0028] 顔料分散剤は、顔料の種類、使用する有機溶剤の種類に応じて適宜選択する必要がある。顔料分散剤のインク組成物に占める配合量として、有機顔料に対しては好ましくは10～100重量%、より好ましくは15～80重量%で、無機顔料に対しては、好ましくは0.5～8重量%、より好ましくは1～5重量%で添加される。前記範囲より小さい場合、目的の分散性能が発揮されず凝集性が高くなり、逆に前記範囲より大きい場合、粘度が高くなるために吐出性が不安定化もしくはノズル目詰まりを引き起こす。

[0029] (樹脂)

本発明に用いる非水系インクジェット用インク組成物に含まれる樹脂としては、インクジェット吐出性の観点から求められる制約条件と水圧転写用フィルム上への描画性の観点から求められる制約条件とを両立させることが不可欠である。吐出性について、まずインクジェット装置に見合った吐出するのにふさわしい粘度範囲で、なおかつ、吐出状態のばらつきが少なく、経時安定性も高くないといけない。そのためには分子量が高過ぎず、なおかつ分子構造や重合度のばらつきが少ない樹脂であることが望ましい。描画性について、柔軟なインク吸収層の伸展挙動に対して着弾形状も追従性を高めるためには、分子量が高過ぎず、なおかつ分子設計の自由度が高い樹脂であることが重要である。柔軟なインク吸収層として、構造設計性に優れるアクリル樹脂を対象とする場合、インク組成物の分子設計の必要性を考慮した上で、本発明に用いる樹脂としてはアクリル樹脂がもっとも好適である。

[0030] アクリル樹脂としては、単体のモノマーもしくは複数のモノマーを公知のラジカル重合によって共重合させることで得られる。モノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル等のメタクリル酸エステルなどが挙げられる。他には、官能基を持つモノマーも用いることができ、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基含有モノマー、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等のヒドロキシル基含有アクリル酸エステル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル等のヒドロキシル基含有メタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸アミド、フマル酸アミド等のアミド基含有モノマー、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジ

エチルアミノエチル等の3級アミノ基含有モノマーなどが挙げられる。これらのモノマーは単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせても使用できる。

[0031] 本発明に用いられるアクリル樹脂の重量平均分子量は5000～20000の範囲が好ましく、さらには7000～15000であることがより好ましい。重量平均分子量が前記範囲より小さい場合、樹脂添加により機能を付与しなかった造膜性、色の定着性、光沢性が得られない。また、逆に前記範囲より大きい場合、ノズルの目詰まりが起こりやすくなり、吐出性が不安定になる。

[0032] インク組成物に占める配合量として、好ましくは1～15重量%であり、より好ましくは、2～8重量%である。樹脂の配合量が前記範囲より少ない場合、着弾後の形状保持力が弱くなったり、顔料の定着性が悪くなったりという問題が生じ、逆に前記範囲より多い場合、インク組成物の粘度が高くなり、インクジェットの出吐安定性が悪くなる。

[0033] また、吐出性能や描画性能が低下しない範囲で、上記樹脂以外にも、エステル系樹脂、ウレタン系樹脂、ロジン系樹脂、アルキッド系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、セルロース系樹脂などを併用することで、着弾形状や発色性などの特性を補完することも可能である。

[0034] (溶剤)

本発明の非水系インクジェット用インク組成物に含まれる主溶媒は、上記の顔料、顔料を分散させる分散剤、樹脂を溶解することができ、かつインクジェット吐出に適した溶液特性を与え得る、グリコールエーテルが好適である。

[0035] 溶媒の沸点は、180℃以上であるのが好ましく、さらには200℃以上であることがより好ましい。これ以下の沸点では揮発性が高くなり、溶液特性の保持が困難になるだけでなく、ノズル詰まりの原因、インクジェットでの着弾形状のばらつきの原因になる。

[0036] 溶媒の粘度は、インク調製で溶媒の他に顔料、顔料分散剤、樹脂を添加す

ることで粘度が高くなることを考えると、室温で1～10 mPa・sの溶媒を用いるのがよい。

[0037] 上記の特性に見合う溶媒を以下に挙げる。溶剤名の後の括弧の数値は沸点を示す。

[0038] 例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（194℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（202℃）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（189℃）、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル（230℃）、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル（212℃）、ジエチレングリコールジブチルエーテル（256℃）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（249℃）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（216℃）、トリエチレングリコールモノエチルエーテル（256℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（189℃）、ジプロピレングリコール-*n*-プロピルエーテル（212℃）、ジプロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル（229℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（242℃）、トリプロピレングリコールジメチルエーテル（215℃）などが挙げられる。

[0039] この中でも、インク吸収層の樹脂材料に対する溶解性や浸透性を加味することでより好適なものが選択できる。インク吸収層がアクリル樹脂の場合、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-*n*-ブチルエーテルが好ましい。

[0040] また、上記仕様に沿わない沸点の溶媒でも一部であれば添加してもよく、120～180℃の溶媒でも、全溶媒量の0～30重量%の範囲で、吐出性能に支障がない場合には混合しても構わない。低沸点の溶媒は高沸点に比べて粘度が低く、インク組成物全体の粘度低下に寄与することができる。このような溶媒としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル（124℃）、エチレングリコールモノエチルエーテル（135℃）、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル（144℃）、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル（152℃）、エチレングリコールモノ-*n*-ブ

チルエーテル（１７１℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（１２１℃）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（１３３℃）、プロピレングリコールモノ－*n*－プロピルエーテル（１５０℃）、プロピレングリコールモノ－*n*－ブチルエーテル（１７０℃）、ジプロピレングリコールジメチルエーテル（１７１℃）などが挙げられる。中でも、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－*n*－ブチルエーテルが好ましい。

[0041] また、グリコールエーテル以外の溶剤として、グリコールエステルも一部であれば添加してもよく、全溶媒量の０～３０重量％の範囲で、吐出性能に支障がない場合には混合しても構わない。グリコールエステルの溶剤は樹脂溶解性がよく、利用することのできる樹脂の適用範囲が広がる。例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ－*n*－ブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノ－*n*－ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。中でも、ジエチレングリコールモノ－*n*－ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。

[0042] 本発明では、このような溶媒を単独でまたは複数を組み合わせて用いることで印刷品質が向上する。

[0043] （インク製造方法）

本発明の非水系インクジェット用インク組成物は、上記した材料成分を、ビーズミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル等の分散機を用いて攪拌・分散し、粘度を３～１５ｍＰａ・ｓとなるように調整することで得ることができる。攪拌・分散されたインク組成物はメンブレンフィルター、カートリッジフィルター等のフィルターで濾過し、大きな粒子を除去することで、目的の非水系インクジェット用インク組成物が得られる。

[0044] (水圧転写用フィルム上へのインクジェット印刷)

本発明による非水系インクジェット用インク組成物を用いての水圧転写用フィルム上へのインクジェット印刷は、インクジェット装置によりインク組成物の微小液滴を吐出し、インク吸収層上に着弾させることで形成される。インクジェット装置としては、静電吸引型、圧電方式等、種々のインクジェット駆動方式を採用することができる。

[0045] 図1はインクジェット印刷によって装飾絵柄を形成した水圧転写用フィルムの断面模式図である。印刷をする水圧転写用フィルム1としては、水溶性または水膨潤性フィルム2上にインク吸収層3をコーティングしたものである。水溶性または水膨潤性フィルム2は、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デキストリン、ヒドロキシエチルセルロース、アセチルブチルセルロース等の樹脂をシート状に形成したものが用いられ、中でもポリビニルアルコールが好ましい。また、インク吸収層3は吸収性とフィルムの柔軟性を考慮したものとして、アクリル樹脂などが用いられる。

[0046] 絵柄層4は、インクジェット装置から吐出されたインク組成物がインク吸収層に着弾後、インク組成物の溶媒成分がインク吸収層2に吸収され固形分がインク吸収層2上に残ることで形成される。

[0047] (実施例)

以下、本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明するが、これらの実施例により本発明が限定されるものではない。

[0048] (実施例1～12)

顔料としてピグメントブルー15:4を10重量%、顔料分散剤としてBYK Chemie社製Disperbyk-2001を8重量%、ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル82重量%の割合でビーズミルに仕込んで10時間分散を行い、顔料分散品(A)得た。

[0049] 次に、ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテルの溶媒でアクリル酸ブチルとメタクリル酸ジエチルアミノエチルのモノマーを用いてラジカル重合により得られた重量平均分子量9800のアクリル共重合体の樹脂液(

A) を、固形分濃度 50% で得た。

[0050] 上記の顔料分散剤 (A) と樹脂液 (A) を表 1 の組成に従って配合し、3 時間攪拌を行うことで実施例 1 ～ 5 のインクジェット用インク組成物を調製した。

[0051] また、樹脂液 (A) と同様の作製方法にて、重量平均分子量 18000 のアクリル共重合体の樹脂液 (B) を、固形分濃度 50% で得たのち、表 1 の実施例 6 の組成に従って配合した。

[0052] また、顔料分散品の作製において、顔料分散品 (A) の溶媒をジエチレングリコールモノエチルエーテルに変更して後は同様にして作製することで、顔料分散品 (B) を、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルに変更して後は同様にして作製することで顔料分散品 (C) をそれぞれ得た。

[0053] 顔料分散品 (B) または顔料分散品 (C) と、実施例 1 ～ 5 で用いたのと同じ樹脂液 (A) とを表 1 の組成に従って配合し、3 時間攪拌を行うことで実施例 7 ～ 12 のインクジェット用インク組成物を調製した。

[0054] なお、表中の DEGBE はジエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、DEGEE はジエチレングリコールモノエチルエーテル、DPGME はジプロピレングリコールモノメチルエーテル、PGME はプロピレングリコールモノメチルエーテル、PGMEA はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートをそれぞれ示しており、表中の数字はインク総重量に占める比率である。

[0055] (表 1) インク組成表

	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
顔料分散剤(A)	40	40	40	40	40	40						
顔料分散剤(B)							40	40	40			
顔料分散剤(C)										40	40	40
樹脂液(A)	5	5	5	5	5		5	5	5	5	5	5
樹脂液(B)						5						
DEGBE	55	50	50	40	40	50						
DEGEE							55	50	50			
DPGME										55	50	50
PGME		5		15				5			5	
PGMEA			5		15	5			5			5

[0056] (実施例 1 3 ~ 2 1)

顔料分散品の作製において、顔料分散品 (A) の顔料をピグメントレッド 1 2 2 に変更して後は同様にして作製することで、顔料分散品 (D) を、ピグメントイエロー 1 3 8 に変更して後は同様にして作製することで顔料分散品 (E) を、ピグメントブラック 7 に変更して後は同様にして作製することで顔料分散品 (F) を、それぞれ得た。

[0057] 顔料分散品 (D)、顔料分散品 (E)、もしくは顔料分散品 (F) と実施例 1 ~ 5 で用いたのと同じ樹脂液 (A) とを表 2 の組成に従って配合し、3 時間攪拌を行うことで実施例 1 3 ~ 2 1 のインクジェット用インク組成物を調製した。

なお、表中の略称は表 1 と同様で、表中の数字はインク総重量に占める比率である。

[0058] (表 2) インク組成表

	実施例								
	13	14	15	16	17	18	19	20	21
顔料分散剤(D)	40	40	40						
顔料分散剤(E)				40	40	40			
顔料分散剤(F)							40	40	40
樹脂液(A)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
DEGBE	55	50	50	55	50	50	55	50	50
PGME		5			5			5	
PGMEA			5			5			5

[0059] (比較例 1 ～ 1 2)

上記実施例で作製した顔料分散品 (A) と樹脂液 (A)、さらには樹脂液 (A) と同様の作製方法にて得た重量平均分子量 4 4 0 0、2 5 0 0 0、3 8 0 0 0 のアクリル共重合体からなる固形分濃度 5 0 % の樹脂液 (C)、樹脂液 (D)、樹脂液 (E)、をそれぞれ表 3 の組成に従って配合し、3 時間攪拌を行うことで比較例 1 ～ 1 2 のインクジェット用インク組成物を調製した。

[0060] 比較例 1 ～ 6 は沸点 1 8 0 °C 以上の溶媒の混合比率が全溶媒量に対して 8 0 % 以下の場合、比較例 5 ～ 9 は沸点 1 8 0 °C 以下の溶媒を主溶媒とした場合、比較例 1 0 ～ 1 2 は樹脂の重量平均分子量が 5 0 0 0 未満あるいは 2 0 0 0 0 より高い場合と、それぞれ本発明の範囲外のインク組成物となっている。

[0061] なお、表中の P G B E はプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルであり、その他の略称は表 1 と同様で、表中の数字はインク総重量に占める比率である。

[0062] (表 3) インク組成表

	比較例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
顔料分散剤(A)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
樹脂液(A)	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
樹脂液(C)										5		
樹脂液(D)											5	
樹脂液(E)												5
DEGBE	30	30	15	15						50	50	50
PGBE							55	50	50			
PGME	25		40		55			5				
PGMEA		25		40		55			5	5	5	5

[0063] (インク評価)

上記実施例に示した非水系インクジェット用インク組成物に対して、インクジェットの吐出安定性、着弾形状の評価を行った。

[0064] [吐出性]

インクジェット吐出評価機を用いて、インクジェット用インク組成物をガラス基板上の定められた位置にめがけて吐出させた際の、飛翔状態の観察、および着弾位置の測定を行い定常状態での吐出安定性を確認した。また、吐出を一旦停止し、3分停止後、5分停止後に再吐出を行うことで、吐出の経時安定性についても確認を行った。判定基準は次の通りである。

判定基準

○：不吐出、液滴形状のばらつきや飛散、飛翔方向の乱れがほとんどなく良好

△：不吐出、液滴形状のばらつきや飛散、飛翔方向の乱れが一部のノズルであるいは時々見られる

×：吐出中にシブキが見られたり、ノズル目詰まりが頻発する

[0065] [着弾形状]

インク吸収層の付いた水圧転写用フィルムに1滴吐出した際の着弾径を顕微鏡観察により見積もり、ノズル径を“1”とした場合の相対的な大きさ（例えば、ノズル径 $20\mu\text{m}$ のインクジェットヘッドから吐出されたインクの着弾径が $40\mu\text{m}$ の場合、「2」、 $60\mu\text{m}$ の場合「3」）を表記している。

[0066] 吐出安定性と着弾形状の評価結果を表4に示す。

[0067] (表4) 評価結果

	吐出性 (初期)	吐出性 (3分)	吐出性 (5分)	着弾形状
実施例 1	○	○	○	1.8
実施例 2	○	○	○	1.7
実施例 3	○	○	○	1.8
実施例 4	○	○	△	1.7
実施例 5	○	○	○	1.7
実施例 6	○	○	○	1.7
実施例 7	○	○	○	1.7
実施例 8	○	○	○	1.7
実施例 9	○	○	○	1.7
実施例 10	○	○	○	1.7
実施例 11	○	○	△	1.7
実施例 12	○	○	○	1.6
実施例 13	○	○	○	1.8
実施例 14	○	○	○	1.7
実施例 15	○	○	○	1.7
実施例 16	○	○	○	1.7
実施例 17	○	○	○	1.7
実施例 18	○	○	○	1.7
実施例 19	○	○	○	1.7
実施例 20	○	△	△	1.6
実施例 21	○	○	○	1.7
比較例 1	△	△	×	1.7
比較例 2	○	△	△	1.7
比較例 3	△	×	×	1.6
比較例 4	○	△	×	1.7
比較例 5	×	×	×	1.6
比較例 6	×	×	×	1.7
比較例 7	○	△	△	1.7
比較例 8	△	×	×	1.7
比較例 9	△	△	×	1.6
比較例 10	○	○	○	1.9
比較例 11	△	△	×	1.6
比較例 12	△	×	×	1.6

[0068] [柔軟性]

本発明のインクジェット用インク組成物を用いて水圧転写用フィルムにインクジェット印刷したのちに十分溶媒乾燥させた後、フィルムの引き伸ばし試験により、柔軟性の評価を行なった。実施例1～21および比較例1～9、11、12ではフィルムを1.8倍に引き伸ばしても印刷物にひび割れは生じなかったが、比較例10では、1.2倍に引き伸ばした時点で印刷物に

ひび割れが生じた。

[0069] これらのインク評価の結果より、本発明のインクはインクジェット印刷に必要な吐出安定性と着弾精度を有しており、なおかつ転写工程に必要な絵柄伸展性にも優れているインクといえる。

[0070] 本発明は、インクジェット印刷により水圧転写用のフィルムに高品位な絵柄層形成を可能とし、オンデマンド性の高い立体装飾の技術として広く利用することができる。

符号の説明

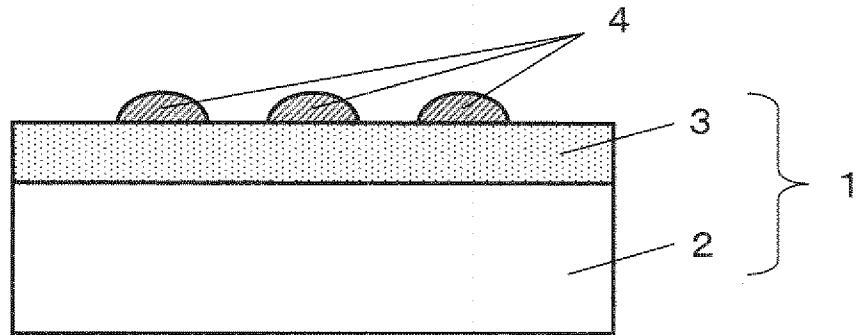
- [0071] 1 水圧転写用フィルム
2 水溶性または水膨潤性フィルム
3 インク吸収層
4 絵柄層

請求の範囲

- [請求項1] 水溶性もしくは水膨潤性の樹脂からなる支持体フィルム（２）と前記支持体フィルム（２）の片面に支持体フィルム（２）の変形に追従可能な可撓性を有する樹脂からなるインク吸収層（３）を積層してなる水圧転写用フィルム（１）に対して、インクジェット印刷にて絵柄（４）を形成するためのインク組成物であって、前記インク組成物は顔料と、顔料を分散させる分散剤と、樹脂と、有機溶媒とを少なくとも含んでおり、前記樹脂は塩基性官能基含有のアクリル樹脂であり、前記有機溶媒は沸点 180℃以上のグリコールエーテルを全溶媒量に対して80重量%以上含有することを特徴とする非水系インクジェット用インク組成物。
- [請求項2] 前記グリコールエーテルがジエチ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のいずれか、もしくは2つの混合溶媒である請求項1に記載の非水系インクジェット用インク組成物。
- [請求項3] 前記グリコールエーテルがジエチレングリコールモノｎ－ブチルエーテルあるいはジエチレングリコールモノエチルエーテルまたはジプロピレングリコールモノメチルエーテルのいずれか、もしくは2つの混合溶媒である請求項2に記載の非水系インクジェット用インク組成物。
- [請求項4] 前記樹脂の重量平均分子量が5000以上かつ20000以下の塩基性官能基含有のアクリル樹脂である請求項1または3に記載のインクジェット用インク組成物。
- [請求項5] 前記インク吸収層（３）がアクリル樹脂である水圧転写用フィルム（１）に対して、インクジェット印刷にて絵柄（４）を形成するための請求項1～4のいずれか一つに記載のインクジェット用インク組成物。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれか一つに記載のインクジェット用インク組成物を、水溶性もしくは水膨潤性の支持体フィルム（２）と前記支持体

フィルム（２）の片面に支持体フィルム（２）の変形に追従可能な可撓性を有する樹脂からなるインク吸収層（３）を積層してなる水圧転写用フィルム（１）に、インクジェット印刷によって装飾絵柄（４）を形成したフィルム印刷物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083930

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)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)

C09D11/00, B41J2/01

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 2008-173980 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 31 July 2008 (31.07.2008), claims 1, 6; paragraphs [0008], [0050], [0053], [0055], [0059], [0061] to [0065], [0128] (Family: none)	1-6
A	JP 2007-254700 A (Mikuni Color Ltd.), 04 October 2007 (04.10.2007), claims 1, 8; paragraphs [0001], [0010], [0014], [0027], [0043] to [0070] (Family: none)	1-6

☒ 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
19 March, 2014 (19.03.14)

Date of mailing of the international search report
01 April, 2014 (01.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083930

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-050589 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 06 March 2008 (06.03.2008), claims 1, 8, 10; paragraphs [0005], [0027], [0036], [0041], [0044] to [0063] (Family: none)	1-6
A	JP 2005-224956 A (Cubic Co., Ltd.), 25 August 2005 (25.08.2005), claims 1, 9; paragraphs [0017], [0030], [0035], [0050] to [0056] & US 2007/0051458 A1 & EP 1637349 A1 & WO 2004/108434 A1 & NO 20055748 A & CA 2527990 A & CN 1812890 A & RU 2005141545 A & HK 1092432 A & AU 2004245352 A & KR 10-1147935 B	1-6
A	JP 2008-080633 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), claims 1, 4; paragraphs [0001], [0005], [0021], [0024], [0039] to [0048] (Family: none)	1-6
A	JP 2008-201919 A (Fujifilm Corp.), 04 September 2008 (04.09.2008), claim 1; paragraphs [0006], [0011], [0096], [0126] to [0127], [0170] to [0184] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D11/00(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)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（I P C））

Int.Cl. C09D11/00, B41J2/01

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
A	JP 2008-173980 A（大日本印刷株式会社）2008.07.31, 【請求項1】, 【請求項6】, 段落【0008】, 【0050】, 【0053】, 【0055】, 【0059】, 【0061】 - 【0065】, 【0128】 （ファミリーなし）	1-6
A	JP 2007-254700 A（御国色素株式会社）2007.10.04, 【請求項1】, 【請求項8】, 段落【0001】, 【0010】, 【0014】, 【0027】, 【0043】 - 【0070】 （ファミリーなし）	1-6

☒ 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

1 9 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

仁科 努

4 Z

4 0 7 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

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
A	JP 2008-050589 A (大日精化工業株式会社) 2008. 03. 06, 【請求項 1】, 【請求項 8】, 【請求項 10】, 段落 【0005】, 【0027】, 【0036】, 【0041】, 【0044】 - 【0063】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2005-224956 A (株式会社キュービック) 2005. 08. 25, 【請求項 1】, 【請求項 9】, 段落 【0017】, 【0030】, 【0035】, 【0050】 - 【0056】 & US 2007/0051458 A1 & EP 1637349 A1 & WO 2004/108434 A1 & NO 20055748 A & CA 2527990 A & CN 1812890 A & RU 2005141545 A & HK 1092432 A & AU 2004245352 A & KR 10-1147935 B	1-6
A	JP 2008-080633 A (大日本印刷株式会社) 2008. 04. 10, 【請求項 1】, 【請求項 4】, 段落 【0001】, 【0005】, 【0021】, 【0024】, 【0039】 - 【0048】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2008-201919 A (富士フイルム株式会社) 2008. 09. 04, 【請求項 1】, 段落 【0006】, 【0011】, 【0096】, 【0126】 - 【0127】, 【0170】 - 【0184】 (ファミリーなし)	1-6