

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-94902

(P2018-94902A)

(43) 公開日 平成30年6月21日 (2018.6.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 1 3 2	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J 2/01 1 2 3	2 H 1 8 6
C 0 9 D 11/54 (2014.01)	C 0 9 D 11/54	4 J 0 3 9
C 0 9 D 11/30 (2014.01)	C 0 9 D 11/30	
B 4 1 J 2/18 (2006.01)	B 4 1 J 2/01 5 0 1	
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 53 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-31904 (P2017-31904)
 (22) 出願日 平成29年2月23日 (2017.2.23)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-34407 (P2016-34407)
 (32) 優先日 平成28年2月25日 (2016.2.25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-243438 (P2016-243438)
 (32) 優先日 平成28年12月15日 (2016.12.15)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
 (74) 代理人 100116713
 弁理士 酒井 正己
 (74) 代理人 100094709
 弁理士 加々美 紀雄
 (72) 発明者 中川 智裕
 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株
 会社リコー内
 (72) 発明者 岡田 典晃
 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株
 会社リコー内

最終頁に続く

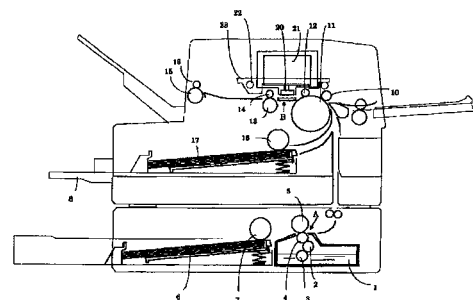
(54) 【発明の名称】 被印刷物の表面処理用液体組成物、インクセット、記録方法、記録装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 長期に渡る貯蔵安定性があり、高いラミネート強度が得られる被印刷物の表面処理用液体組成物を提供する。

【解決手段】 ノニオン性樹脂粒子と、多価金属塩とを含む被印刷物 6 の表面処理用液体組成物 1。この表面処理用液体組成物 1 とインクとを組み合わせ、被印刷物 6 に表面処理用液体組成物 1 を塗布した後、インクを塗布することにより、印刷部のラミネート強度、画像濃度、耐擦過性、ネガ文字潰れ性が良好な印刷物が得られる。

【選択図】 図 1 0



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ノニオン性樹脂粒子と、多価金属塩とを含む被印刷物の表面処理用液体組成物。

【請求項 2】

前記ノニオン性樹脂粒子が、ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂、スチレンブタジエン樹脂およびこれらの共重合体から選ばれる少なくとも 1 つの樹脂からなる請求項 1 に記載の表面処理用液体組成物。

【請求項 3】

前記多価金属塩が、カルシウム塩、マグネシウム塩、ニッケル塩、およびアルミニウム塩から選ばれる少なくとも 1 つである請求項 1 又は 2 に記載の表面処理用液体組成物。

10

【請求項 4】

前記アルミニウム塩が硫酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウムのいずれかである請求項 3 に記載の表面処理用液体組成物。

【請求項 5】

前記ノニオン性樹脂粒子の液体組成物全体に対する含有率が 0.5～20 質量%である請求項 1～4 のいずれかに記載の表面処理用液体組成物。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載の表面処理用液体組成物と、色材を含むインクとからなるインクセット。

【請求項 7】

前記インクが体積平均粒径が 30～110 nm である非白色の色材及び熱可塑性樹脂粒子を有する請求項 6 に記載のインクセット。

20

【請求項 8】

前記インクが白色の色材及び熱可塑性樹脂粒子を有する請求項 6 に記載のインクセット。

【請求項 9】

体積平均粒径が 30～110 nm である非白色の色材及び熱可塑性樹脂粒子を有する非白色インクと、白色の色材及び熱可塑性樹脂粒子を有する白色インクを有する請求項 6 に記載のインクセット。

【請求項 10】

非白色インク及び白色インクのうち、少なくとも 1 つのインクが、該インク中における、質量基準による前記熱可塑性樹脂粒子の含有率 (R) と、前記色材の含有率 (P) の比率が $R/P = 0.5 \sim 3.0$ の範囲にある請求項 9 に記載のインクセット。

30

【請求項 11】

前記表面処理用液体組成物に含まれるノニオン性樹脂粒子のガラス転移温度 T_{g1} が、前記インクに含まれる熱可塑性樹脂粒子のガラス転移温度 T_{g2} よりも低い請求項 6～10 のいずれかに記載のインクセット。

【請求項 12】

被印刷物に表面処理用液体組成物を付与する工程と、インクを吐出する印刷工程とを有する記録方法であって、前記表面処理用液体組成物およびインクとして、請求項 6～11 のいずれかに記載のインクセットを用いる記録方法。

40

【請求項 13】

被印刷物を表面改質する表面改質工程を有する請求項 12 に記載の記録方法。

【請求項 14】

前記印刷工程が、インクを吐出するノズルと、前記ノズルに連通する複数の個別液室と、インクを個別液室に流入させるための流入流路と、インクを前記個別液室から流出させるための流出流路と、を有するインク吐出ヘッドを用い、インクを吐出して印刷する印刷工程であり、更に、前記インクを前記流出流路から前記流入流路に向かって循環させる循環工程とを含む請求項 12 又は 13 に記載の記録方法。

【請求項 15】

50

請求項 6～11 のいずれかに記載のインクセットと、前記インクセットのインクを吐出させるインク吐出ヘッドとを有する記録装置。

【請求項 16】

前記インク吐出ヘッドが、インクを吐出するノズル、前記ノズルに連通する複数の個別液室と、前記個別液室にインクを流入させるための流入流路と、インクを前記個別液室から流出させるための流出流路と、を有し、更に、前記インクを前記流出流路から前記流入流路に向かって循環させる循環手段を備えている請求項 15 に記載の記録装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、被印刷物の表面処理用液体組成物、インクセット、記録方法、及び記録装置に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェットプリンタは低騒音、低ランニングコスト、カラー印刷が容易であるなどの利点を有するので、デジタル信号の出力機器として一般家庭に広く普及している。

近年では、家庭用のみならず、例えば食品、飲料、日用品などの包装材料にインクジェットで作像する技術が発展してきている。

日本国内ではインクジェットを適用する被印刷物としてプラスチックフィルムなどの非吸収性被印刷物が使用されており、そのためのインクが開発されてきている。

20

【0003】

このようなプラスチックフィルムにインクジェットで直接印刷するニーズの例としては、例えば食品や日用品の包装印刷用途が挙げられ、こういった用途は印字物を至近距離で見る機会が多いことから、非常に高い画像品質が求められる。

しかしながら、非吸収性被印刷物上にインクジェット印刷を行った場合、浸透乾燥が起こらないため、インク滴が過剰に広がって白抜き文字（ネガ文字とも言う）が潰れてしまって可読できなくなることがある。白抜き文字が潰れる状態を「ネガ文字潰れ」という。

【0004】

こういった問題に対応するために、非吸収性被記録媒体に、凝集剤を含む反応液、色材を含むインクの順に付与する技術が知られている（特許文献 1 参照）。

30

【0005】

表面処理用液体組成物として、一般に用いられている電荷反発型樹脂エマルションは多価金属塩との共存下で十分な分散安定性を確保できないため、長期に渡る貯蔵安定性に優れた被印刷物の表面処理用液体組成物は存在していない。

また、このような包装用途の大半はプラスチックフィルムの裏面に印刷した後、印刷層の上に接着剤を塗布し、ヒートシールできるフィルムを貼り合わせてラミネート加工した包装材料が一般的ではあるが、プライマーが露出している非印字部でも、プライマーがインクで覆われている印字部でも十分なラミネート強度が出せるプライマーが存在していなかった。

【0006】

40

さらに、市場顧客や食品メーカーからの要求により、ますます高い画像濃度が求められる傾向にあるが、高い画像濃度を達成するためにインクの付着量を上げてしまうとフィルム上で液が乾かなくなり、印刷機としての生産性を大きくそこなってしまうため、高い画像濃度と生産性を両立できないという問題も存在する。

【0007】

また、ラミネート加工されることが多いとはいえ、ラミネートするまでの輸送、搬送中の振動による傷付きの恐れがあり、ラミネートをしない表刷り印刷においては、印刷層が隣接する包装物の印刷層や箱などと直接接触し、その摩擦によって印刷層が削られ、印刷内容が不鮮明になるおそれがあるために耐擦過性も求められる。

【0008】

50

液体を吐出する液体吐出ヘッド（液滴吐出ヘッド）として、複数の個別液室内の液体を循環させる循環型ヘッドが知られている。

例えば、圧力発生室となる各個別液室に液体を供給する共通液室と、各個別液室に通じる循環流路に通じる循環共通液室とを、各個別液室及び循環流路を生成する複数の板状部材で構成される流路部材で形成したものが知られている（特許文献２及び特許文献３参照）。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本発明は、かかる現状を鑑みてなされたものであり、長期に渡る貯蔵安定性があり、かつ高いラミネート強度が得られる被印刷物の表面処理用液体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】

本発明は下記（１）に記載する通りの表面処理用液体組成物に係るものである。

（１）ノニオン性樹脂粒子と、多価金属塩とを含む被印刷物の表面処理用液体組成物。

【発明の効果】

【００１１】

本発明の表面処理用液体組成物は長期に渡る貯蔵安定性を有しており、また、被印刷物の表面に塗工することにより、高いラミネート強度が得られる。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】本発明の記録装置の一例を示す図である。

【図２】本発明に係るインクを収容するメインタンクの斜視図である。

【図３】本発明の実施形態に係る液体吐出ヘッドの外観斜視説明図である。

【図４】同ヘッドのノズル配列方向と直交する方向の断面説明図である。

【図５】同ヘッドのノズル配列方向と平行な方向の一部断面説明図である。

【図６】同ヘッドのノズル板の平面説明図である。

【図７】同ヘッドの流路部材を構成する各部材の平面説明図である。

【図８】同ヘッドの共通液室部材を構成する各部材の平面説明図である。

【図９】本発明に係る液体循環システムの一例を示すブロック図である。

【図１０】本発明の記録装置の一例を示す断面説明図である。

【図１１】本発明の表面処理用液体組成物を塗布する装置の他の例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

以下、上記本発明（１）について詳しく説明する。なお、本発明（１）の実施の形態には、次の（２）～（１６）も含まれるので、これらについても併せて説明する。

（２）前記ノニオン性樹脂粒子が、ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂、スチレンブタジエン樹脂およびこれらの共重合体から選ばれる少なくとも１つの樹脂からなる前記（１）に記載の表面処理用液体組成物。

（３）前記多価金属塩が、カルシウム塩、マグネシウム塩、ニッケル塩、およびアルミニウム塩から選ばれる少なくとも１つである前記（１）又は（２）に記載の表面処理用液体組成物。

（４）前記アルミニウム塩が硫酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウムのいずれかである前記（３）に記載の表面処理用液体組成物。

（５）前記ノニオン性樹脂粒子の液体組成物全体に対する含有率が０．５～２０質量％である前記（１）～（４）のいずれかに記載の表面処理用液体組成物。

（６）前記（１）～（５）のいずれかに記載の表面処理用液体組成物と、色材を含むインクとからなるインクセット。

(7) 前記インクが体積平均粒径が30～110nmである非白色の色材及び熱可塑性樹脂粒子を有する前記(6)に記載のインクセット。

(8) 前記インクが白色の色材及び熱可塑性樹脂粒子を有する前記(6)に記載のインクセット。

(9) 体積平均粒径が30～110nmである非白色の色材及び熱可塑性樹脂粒子を有する非白色インクと、白色の色材及び熱可塑性樹脂粒子を有する白色インクを有する前記(6)に記載のインクセット。

(10) 非白色インク及び白色インクのうち、少なくとも1つのインクが、該インク中における、質量基準による前記熱可塑性樹脂粒子の含有率(R)と、前記色材の含有率(P)の比率が $R/P=0.5\sim 3.0$ の範囲にある前記(9)に記載のインクセット。

(11) 前記表面処理用液体組成物に含まれるノニオン性樹脂粒子のガラス転移温度 T_g1 が、前記インクに含まれる熱可塑性樹脂粒子のガラス転移温度 T_g2 よりも低い前記(6)～(10)のいずれかに記載のインクセット。

(12) 被印刷物に表面処理用液体組成物を付与する工程と、インクを吐出する印刷工程とを有する記録方法であって、前記表面処理用液体組成物およびインクとして、前記(6)～(11)のいずれかに記載のインクセットを用いる記録方法。

(13) 被印刷物を表面改質する表面改質工程を有する前記(12)に記載の記録方法。

(14) 前記印刷工程が、インクを吐出するノズルと、前記ノズルに連通する複数の個別液室と、インクを個別液室に流入させるための流入流路と、インクを前記個別液室から流出させるための流出流路と、を有するインク吐出ヘッドを用い、インクを吐出して印刷する印刷工程であり、更に、前記インクを前記流出流路から前記流入流路に向かって循環させる循環工程とを含む前記(12)又は(13)に記載の記録方法。

(15) 前記(6)～(11)のいずれかに記載のインクセットと、前記インクセットのインクを吐出させるインク吐出ヘッドとを有する記録装置。

(16) 前記インク吐出ヘッドが、インクを吐出するノズル、前記ノズルに連通する複数の個別液室と、前記個別液室にインクを流入させるための流入流路と、インクを前記個別液室から流出させるための流出流路と、を有し、更に、前記インクを前記流出流路から前記流入流路に向かって循環させる循環手段を備えている前記(15)に記載の記録装置。

【0014】

本発明の被印刷物の表面を処理するための表面処理用液体組成物はノニオン性樹脂粒子と、多価金属塩を含む。なお、色材は実質的に含まない。実質的に色材を含まないとは、表面処理用液体組成物(以下では単に「液体組成物」ということがある。)の成分として積極的に色材を添加することはしないということを意味する。

本発明者らは、多価金属塩との共存下における樹脂粒子の長期的な保存安定のためには一般的に用いられている電荷反発型エマルジョンではなく、立体障害で分散したノニオン性樹脂粒子によって達成できることを見出して本発明を完成した。

電荷反発型の中でもアニオン型樹脂粒子の場合、多価金属塩と混合すると凝集することが分かり、特に多価金属塩の中でも電離すると3価の陽イオンを生じる多価金属塩は瞬時に凝集することが分かった。価数が大きい陽イオンほど早く多量に凝集を促し、分散物を塩析させる効果が高い。

カチオン型樹脂粒子では常温放置程度では十分に安定であるが、長期安定性を見越した加速試験として加温下で静置すると、やはり増粘が見られる結果となった。

【0015】

前記ノニオン性樹脂粒子が、ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂、スチレンブタジエン樹脂およびこれらの樹脂の共重合体から選ばれる少なくとも1つであるとき、強い基材密着性により特に優れたラミネート適性が得られるため好適である。

【0016】

前記多価金属塩が、カルシウム塩、マグネシウム塩、ニッケル塩、およびアルミニウム塩から選ばれる少なくとも1つであるとき、特に優れたインク滴凝集効果によりネガ文字

10

20

30

40

50

潰れを抑制でき、さらに優れた貯蔵安定性の観点からも好適である。

前記多価金属塩が、アルミニウム塩であるとき、特に優れたインク滴凝集効果によりネガ文字潰れを抑制できる。加えてアルミニウムイオンはイオンとして安定で、鉄(III)イオンのように酸化により価数変化しない。

【0017】

前記ノニオン性樹脂粒子の液体組成物全体に対する含有率が0.5～20質量%であるとき、十分な樹脂量が確保でき、かつ膜厚増による内部応力が抑えられるため非印字部のラミネート強度が特に優れたものとなるため好適である。

【0018】

前記多価金属塩の液体組成物全体に対する濃度が0.05～0.5モル/kgであるとき、特に優れた貯蔵安定性ととも、ネガ文字潰れが抑えられるため好適である。

10

【0019】

前記ノニオン性樹脂粒子のガラス転移温度が-25～25℃であるとき、適度な柔軟性となるため、ラミネート強度と耐擦過性のバランスに優れたものとなるため好適である。

【0020】

前記表面処理用液体組成物と、色材を含むインクとからなるインクセットであるとき、耐擦過性と画像濃度に優れた印字物が得られるため好適である。

【0021】

前記インクセットは、前記インクが、樹脂粒子を有するインクであり、非白色インクを有し、該非白色インクは、前記色材が体積平均粒径が30～110nmである非白色の色材であり、樹脂粒子が熱可塑性樹脂粒子であるインクセットであるとき、特に発色性に優れ、高濃度が得られるため好適である。

20

前記インクセットは、前記インクが、樹脂粒子を有するインクであり、白色インクを有し、該白色インクは、前記色材が白色の色材であり、前記樹脂粒子が熱可塑性樹脂粒子であるインクセットであるとき、特に発色性に優れ、高濃度が得られるため好適である。

前記インクセットは、前記インクが、樹脂粒子を有するインクであり、白色インクと非白色インクとを有し、該白色インクは、前記色材が白色の色材であって、前記樹脂粒子が熱可塑性樹脂粒子であり、該非白色インクは、前記色材が体積平均粒径が30～110nmである非白色の色材であり、前記樹脂粒子が熱可塑性樹脂粒子であるインクセットであるとき、特に発色性に優れ、高濃度が得られ、色域に優れるため好適である。

30

【0022】

前記樹脂粒子が、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂から選ばれる少なくとも1つであるインクセットであるとき、優れた耐擦過性が得られるため好適である。

【0023】

前記インクは樹脂粒子を有するインクであり、質量基準による前記樹脂粒子の含有率(R)と前記色材の含有率(P)の比率が $R/P=0.5\sim3.0$ の範囲にあるインクセットであるとき、さらに優れた耐擦過性が得られるため好適である。

白色インクについて、質量基準による前記樹脂粒子の含有率(R)と前記色材の含有率(P)の比率を $R/P=0.5\sim3.0$ の範囲とすることもでき、非白色インクについて質量基準による前記樹脂粒子の含有率(R)と前記色材の含有率(P)の比率を $R/P=0.5\sim3.0$ の範囲としても良く、白色インクと非白色インクの両方について、質量基準による前記樹脂粒子の含有率(R)と前記色材の含有率(P)の比率を $R/P=0.5\sim3.0$ の範囲としても良い。

40

【0024】

前記表面処理用液体組成物に含まれるノニオン性樹脂粒子のガラス転移温度 T_g1 が、前記インクに含まれる樹脂粒子のガラス転移温度 T_g2 よりも低いインクセットであるとき、印字部のラミネート強度が優れたものとなるため好適である。

【0025】

記録方法が、被印刷物(以下「記録媒体」ということもある)を表面改質する表面改質工程と、前記表面処理用液体組成物を被印刷物に付与する表面処理用液体組成物付与工程

50

と、前記インクを被印刷物に付与するインク付与工程を有するとき、印字部および非印字部のラミネート強度が向上するため好ましく、さらに表面改質工程がコロナ放電処理又はストリーマ放電処理であるときさらに向上するため好適である。

【0026】

前記記録方法が、更に印字後に加熱処理工程を有するとき、熱によりインク中の熱可塑性樹脂の造膜が促され、耐擦過性が向上するため望ましい。

【0027】

前記表面処理用液体組成物付与工程において、液体組成物の付着量が $0.4 \sim 2 \text{ g/m}^2$ であるとき、ネガ文字つぶれとラミネート強度の両立が図りやすい為好適である。

【0028】

前記インク付与工程において、インクの付着量が $4 \sim 14 \text{ g/m}^2$ であるとき、画像濃度と速乾性の両立が図りやすいため好適である。

【0029】

記録方法が、インクを被印刷物に付与するインク付与工程として、前記非白色インクを被印刷物に付与するインク付与工程と、前記白色インクを被印刷物に付与するインク付与工程を有するとき、広い色域と高濃度の画像が得られるため好適である。

【0030】

以下、本発明の液体組成物の構成成分であるノニオン性樹脂粒子及び多価金属塩について説明する。

【0031】

<ノニオン性樹脂粒子>

本発明におけるノニオン性樹脂粒子とは、電荷を利用せずとも分散可能な樹脂粒子である。

本発明におけるノニオン性樹脂粒子とは、液体組成物から遠心分離により固形分を単離後、熱分解GC-MS（例えば、島津製作所製GC-17Aなど）により、カルボキシル基、スルホ基などの酸性官能基、あるいはアミノ基などの塩基性官能基を含有するモノマーが検出されない樹脂微粒子を指す。

樹脂粒子の化学構造に特に限定はなく、ノニオン分散可能な樹脂粒子であればどのようなものでも使用することが出来るが、ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂、スチレンブタジエン樹脂およびこれらの樹脂の共重合体から選ばれる少なくとも1つであるとき、様々な基材に対する強固な密着性が得られるため好ましく、さらにエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニル共重合樹脂、オレフィン変性ウレタン樹脂であることがさらに好ましい。

【0032】

ノニオン性樹脂粒子のガラス転移温度 T_g は $-30 \sim 30^\circ\text{C}$ であることが好ましく、また、 $-25 \sim 25^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。

T_g が -30°C 以上であれば樹脂皮膜が十分強靱なものとなり、先塗り層がより堅牢なものとなり、 30°C 以下であれば樹脂の成膜性が向上し、十分な柔軟性も担保されるため基材密着性が強固なものとなり好ましい。

【0033】

添加量は液体組成物総量に対して固形分として 0.5 質量%以上 20 質量%以下となるように添加することが好ましい。

0.5 質量%以上で樹脂が十分に基材を被覆することが出来るため密着性が向上し、 20 質量%以下であれば膜厚が厚くなりすぎないため密着性の低下の恐れが無い。

【0034】

<多価金属塩>

多価金属塩はインク中の色材を着滴後に速やかに凝集させ、ネガ文字潰れを抑制するとともに、発色性を向上させる。

多価金属塩としては、以下に限定されないが、例えば、チタン、クロム、銅、コバルト、ストロンチウム、バリウム、鉄、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム及びニッケ

10

20

30

40

50

ルの塩（多価金属塩）が挙げられる。

【0035】

これら多価金属塩の中でも、顔料を効果的に凝集させることができるため、カルシウム塩、マグネシウム塩、ニッケル塩、アルミニウム塩からなる群より選択される一種以上が好ましく、2価の陽イオンを電離により生じるカルシウムやマグネシウム等のアルカリ土類金属塩がより好ましい。

また、3価の陽イオンを電離により生じるアルミニウムや鉄等の金属塩が好ましく、アルミニウム塩がより好ましい。

特に、上記多価金属塩がカルシウム塩、アルミニウム塩である場合、反応液の安定性がより良好となる。

【0036】

上記の多価金属塩の具体例としては、炭酸カルシウム、硝酸カルシウム、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、硫酸カルシウム、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化ニッケル、硫酸バリウム、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸鉄（III）、硫酸カリウムアルミニウム、カリウム鉄ミョウバン、アンモニウム鉄ミョウバンなどが挙げられる。

これらの中でも、潮解性による先塗り層の強度低下を防ぐ目的で酢酸カルシウム、硫酸アルミニウムが好ましい。

【0037】

前記多価金属塩の液体組成物全体に対する濃度が0.05～0.5モル/kgであるとき、特に優れた貯蔵安定性ととも、ネガ文字潰れが抑制されるため好適である。

【0038】

本発明の液体組成物の媒体は、水性媒体であるが、必要に応じて水以外のものを添加しても良く、そのようなものとして例えば水溶性有機溶剤、界面活性剤、その他微量添加剤などが挙げられる。

【0039】

<有機溶剤>

本発明に使用する有機溶剤としては特に制限されず、水溶性有機溶剤を用いることができる。例えば、多価アルコール類、多価アルコールアルキルエーテル類や多価アルコールアリールエーテル類などのエーテル類、含窒素複素環化合物、アミド類、アミン類、含硫黄化合物類が挙げられる。

水溶性有機溶剤の具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,3-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジオール、1,5-ヘキサンジオール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、エチル-1,2,4-ブタントリオール、1,2,3-ブタントリオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ペトリオール等の多価アルコール類、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ブチルエーテル、テトラエチ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等の多価アルコールアルキルエーテル類、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類、2-ピロリドン、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、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ε-カプロラクタム、γ-ブチロラクトン等の含窒素複

10

20

30

40

50

素環化合物、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド等のアミド類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエチルアミン等のアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン等が挙げられる。

湿潤剤として機能するだけでなく、良好な乾燥性を得られることから、沸点が250℃以下の有機溶剤を用いることが好ましい。

【0040】

有機溶剤の液体組成物中における含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、液体組成物の乾燥性及び吐出信頼性の点から、5質量%以上60質量%以下が好ましく、10質量%以上30質量%以下がより好ましく、10質量%以上25質量%以下がさらに好ましい。

10

【0041】

また、液体組成物が有機溶剤として1, 2-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオールのうちいずれかを含有する場合、樹脂の造膜性が向上し、さらに耐擦過性が向上するので好ましい。

【0042】

<界面活性剤>

界面活性剤としては、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤のいずれも使用可能である。

20

シリコーン系界面活性剤には特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができる。

中でも高pHでも分解しないものが好ましく、例えば、側鎖変性ポリジメチルシロキサン、両末端変性ポリジメチルシロキサン、片末端変性ポリジメチルシロキサン、側鎖両末端変性ポリジメチルシロキサン等が挙げられ、変性基としてポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン基を有するものが、水系界面活性剤として良好な性質を示すので特に好ましい。また、前記シリコーン系界面活性剤として、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤を用いることもでき、例えば、ポリアルキレンオキシド構造をジメチルシロキサンのSi部側鎖に導入した化合物等が挙げられる。

フッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸化合物、パーフルオロアルキルカルボン酸化合物、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物及びパーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物が、起泡性が小さいので特に好ましい。前記パーフルオロアルキルスルホン酸化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸塩等が挙げられる。前記パーフルオロアルキルカルボン酸化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。前記パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物としては、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの硫酸エステル塩、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの塩等が挙げられる。これらフッ素系界面活性剤における塩の対イオンとしては、Li、Na、K、NH₄、NH₃CH₂CH₂OH、NH₂(CH₂CH₂OH)₂、NH(CH₂CH₂OH)₃等が挙げられる。

30

40

両性界面活性剤としては、例えばラウリルアミノプロピオン酸塩、ラウリルジメチルベタイン、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタインなどが挙げられる。

ノニオン系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フェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、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アルキルアミド、ポリオキシエチレンプロピレンブロックポリマー、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、アセチレンアルコールのエチレンオキサイド付加物などが挙げられる。

50

アニオン系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酢酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートの塩、などが挙げられる。

これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0043】

その他の微量添加剤としては、消泡剤、防腐防黴剤、防錆剤などを含有してよい。

【0044】

<消泡剤>

消泡剤としては、特に制限はなく、例えば、シリコーン系消泡剤、ポリエーテル系消泡剤、脂肪酸エステル系消泡剤などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、破泡効果に優れる点から、シリコーン系消泡剤が好ましい。

【0045】

<防腐防黴剤>

防腐防黴剤としては、特に制限はなく、例えば、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンなどが挙げられる。

【0046】

<防錆剤>

防錆剤としては、特に制限はなく、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0047】

<インク>

次に、本発明のインクについて説明する。

インクは、色材を含む。インクは、更に樹脂粒子を含むことが好ましい。

【0048】

<樹脂粒子>

樹脂粒子の体積平均粒径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、良好な定着性、高い画像硬度を得る点から、10nm以上1,000nm以下が好ましく、10nm以上200nm以下がより好ましく、10nm以上100nm以下が特に好ましい。

前記体積平均粒径は、例えば、粒度分析装置（ナノトラック Wave-UT151、マイクロトラック・ベル株式会社製）を用いて測定することができる。

【0049】

樹脂の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、定着性、インクの保存安定性の点から、インク全量に対して、1質量%以上30質量%以下が好ましく、5質量%以上20質量%以下がより好ましい。

【0050】

前記樹脂粒子は、熱可塑性樹脂粒子であることが好ましい。

例えば、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリルスチレン系樹脂、アクリルシリコーン系樹脂などが挙げられる。

【0051】

前記樹脂粒子としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。

該市販の樹脂粒子としては、例えば、マイクロジェルE-1002、E-5002（スチレン-アクリル系樹脂粒子、日本ペイント株式会社製）、ボンコート4001（アクリル系樹脂粒子、大日本インキ化学工業株式会社製）、ボンコート5454（スチレン-アクリル系樹脂粒子、大日本インキ化学工業株式会社製）、SAE-1014（スチレン-アクリル系樹脂粒子、日本ゼオン株式会社製）、サイビノールSK-200（アクリル系樹脂粒子、サイデン化学株式会社製）、プライマルAC-22、AC-61（アクリル系

10

20

30

40

50

樹脂粒子、ローム・アンド・ハース製）、ナノクリルＳＢＣＸ－２８２１、３６８９（アクリルシリコン系樹脂粒子、東洋インキ製造株式会社製）、＃３０７０（メタクリル酸メチル重合体樹脂粒子、御国色素株式会社製）などが挙げられる。

これらの中でも、プライマーとの密着と優れた耐擦過性を得る観点からアクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂であることがより好ましい。

【００５２】

前記樹脂粒子のガラス転移温度 T_g ２は、室温よりも高い方が好ましく、３０℃以上９０℃程度までがより好ましい。

また、前記樹脂粒子のガラス転移温度 T_g ２は、前記表面処理用液体組成物に含まれるノニオン性樹脂粒子のガラス転移温度 T_g １よりも高い方が、印字部のラミネート強度が優れたものとなるため好適である。前記樹脂粒子のガラス転移温度 T_g ２は、前記表面処理用液体組成物に含まれるノニオン性樹脂粒子のガラス転移温度 T_g １よりも２０℃以上高い方がより好ましい。

【００５３】

<色材>

本発明のインクの色は、特に限定されず、例えば、白インク、非白色インクが挙げられる。

白インクの白色度の基準としては、ＩＳＯ－２４６９（ＪＩＳ－８１４８）があり、一般的にはその値が７０以上の場合、白色の色材として用いられる。

白インクに用いる色材としては、金属酸化物が好ましく、例えば、酸化チタン、酸化鉄、酸化スズ、酸化ジルコニウム、チタン酸鉄（鉄とチタンの複合酸化物）等があげられる。

また、中空構造を有する白色粒子も好ましい。

白インクに用いる中空構造を有する白色粒子としては、中空樹脂粒子、無機中空粒子があげられる。中空樹脂粒子の樹脂組成としては、例えば、アクリル樹脂、スチレン－アクリル樹脂、架橋型スチレン－アクリル樹脂等のアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、マレイン系樹脂などが挙げられる。無機中空粒子の材質としては、例えば、白色を呈するシリコン、アルミニウム、チタン、ストロンチウム、ジルコニウム、などの金属の酸化物、窒化物、酸化窒化物、および、各種ガラス、シリカ等の無機化合物があげられる。

白インクに用いる色材として、金属酸化物を用いた場合は白色度が高まるという点で優れ、中空構造を有する白色粒子を用いた場合は沈降しにくく、沈降性という点で優れる。

【００５４】

非白色インクとしては、例えば、カラーインク、黒色インク、灰色インク、クリアインク、メタリックインクなどが挙げられる。

前記カラーインクとしては、例えば、シアンインク、マゼンタインク、イエローインク、ライトシアンインク、ライトマゼンタインク、レッドインク、グリーンインク、ブルーインク、オレンジインク、バイオレットインクなどが挙げられる。

前記非白色インクに用いられる色材としては、非白色を呈するものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、染料、顔料などが挙げられる。これらは、１種単独で用いても、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、顔料が好ましい。

前記顔料としては、例えば、無機顔料、有機顔料などが挙げられる。

【００５５】

前記無機顔料として、例えば、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエローに加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックなどが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００５６】

前記有機顔料としては、例えば、アゾ顔料（例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等を含む）、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

10

20

30

40

50

料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料等)、染料キレート(例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート等)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

その他、中空樹脂粒子、無機中空粒子の使用も可能である。

これらの顔料のうち、溶媒と親和性の良いものが好ましく用いられる。

【0057】

前記顔料としては、黒色用としては、例えば、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等のカーボンブラック(C. I. ピグメントブラック7)類、銅、鉄(C. I. ピグメントブラック11)、アニリンブラック(C. I. ピグメントブラック1)等の有機顔料などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0058】

また、カラー用としては、例えば、C. I. ピグメントイエロー1、3、12、13、14、17、24、34、35、37、42(黄色酸化鉄)、53、55、74、81、83、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、138、150、153、155; C. I. ピグメントオレンジ5、13、16、17、36、43、51; C. I. ピグメントレッド1、2、3、5、17、22、23、31、38、48:2、48:2(パーマネントレッド2B(Ca))、48:3、48:4、49:1、52:2、53:1、57:1(ブリリアントカーミン6B)、60:1、63:1、63:2、64:1、81、83、88、101(べんがら)、104、105、106、108(カドミウムレッド)、112、114、122(キナクリドンマゼンタ)、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、209、219; C. I. ピグメントバイオレット1(ローダミンレーキ)、3、5:1、16、19、23、38、C. I. ピグメントブルー1、2、15(フタロシアニンブルー)、15:1、15:2、15:3(フタロシアニンブルー)、16、17:1、56、60、63; C. I. ピグメントグリーン1、4、7、8、10、17、18、36などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

【0059】

前記染料として、例えば、C. I. アシッドイエロー17、23、42、44、79、142; C. I. アシッドレッド52、80、82、249、254、289; C. I. アシッドブルー9、45、249; C. I. アシッドブラック1、2、24、94; C. I. フードブラック1、2; C. I. ダイレクトイエロー1、12、24、33、50、55、58、86、132、142、144、173; C. I. ダイレクトレッド1、4、9、80、81、225、227; C. I. ダイレクトブルー1、2、15、71、86、87、98、165、199、202; C. I. ダイレクトブラック19、38、51、71、154、168、171、195; C. I. リアクティブレッド14、32、55、79、249; C. I. リアクティブブラック3、4、35などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

30

40

メタリックインクに用いる色材としては、金属単体、合金、又は金属化合物を微粉砕してなる微粉末であり、より具体的には、アルミニウム、銀、金、ニッケル、クロム、スズ、亜鉛、インジウム、チタン、シリコン、銅、又はプラチナよりなる一群の金属単体の何れか1種類若しくは複数よりなるものであって、又はこれらの一群の金属を組み合わせて得られる合金であって良く、又はこれらの一群の金属単体若しくは合金の酸化物、窒化物、硫化物、又は炭化物の何れか1種類若しくは複数、を微粉砕して得られるものである。

【0060】

インク中の色材の含有量は、画像濃度の向上、良好な定着性や吐出安定性の点から、0.1質量%以上15質量%以下が好ましく、より好ましくは1質量%以上10質量%以下である。

50

【0061】

顔料を分散してインクを得るためには、顔料に親水性官能基を導入して自己分散性顔料とする方法、顔料の表面を樹脂で被覆して分散させる方法、分散剤を用いて分散させる方法、などが挙げられる。

顔料に親水性官能基を導入して自己分散性顔料とする方法としては、例えば、顔料（例えばカーボン）にスルホン基やカルボキシル基等の官能基を付加することで、水中に分散可能とする方法が挙げられる。

顔料の表面を樹脂で被覆して分散させる方法としては、顔料をマイクロカプセルに包含させ、水中に分散可能とする方法が挙げられる。これは、樹脂被覆顔料と言い換えることができる。この場合、インクに配合される顔料はすべて樹脂に被覆されている必要はなく、本発明の効果が損なわれない範囲において、被覆されない顔料や、部分的に被覆された顔料がインク中に分散していてもよい。

分散剤を用いて分散させる方法としては、界面活性剤に代表される、公知の低分子型の分散剤、高分子型の分散剤を用いて分散する方法が挙げられる。

分散剤としては、顔料に応じて例えば、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤等を使用することが可能である。

竹本油脂社製RT-100（ノニオン系界面活性剤）や、ナフタレンスルホン酸Naホルマリン縮合物も、分散剤として好適に使用できる。

分散剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0062】

<顔料分散体>

色材に、水や有機溶剤などの材料を混合してインクを得ることが可能である。また、顔料と、その他水や分散剤などを混合して顔料分散体としたものに、水や有機溶剤などの材料を混合してインクを製造することも可能である。

前記顔料分散体は、水、顔料、顔料分散剤、必要に応じてその他の成分を分散し、粒径を調整して得られる。分散は分散機を用いると良い。

顔料分散体における顔料の粒径については特に制限はないが、非白色顔料については、顔料の分散安定性が良好となり、吐出安定性、画像濃度などの画像品質も高くなる点から、体積平均粒径が30～110nmであることが好ましい。また、白色顔料については、高い白色度が得られる点から、金属酸化物については、体積平均粒径が150～400nmであることが好ましく、より好ましくは200～300nmである。中空樹脂粒子については、平均体積粒径が200～1000nmであることが好ましい。無機中空粒子については、高い分散安定性と高い白色度が得られる点から、平均体積粒径が10～200nmであることが好ましい。顔料の粒径は、粒度分析装置（ナノトラック Wave-UT 151、マイクロトラック・ベル株式会社製）を用いて測定することができる。

前記顔料分散体における顔料の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、良好な吐出安定性が得られ、また、画像濃度を高める点から、0.1質量%以上50質量%以下が好ましく、0.1質量%以上30質量%以下がより好ましい。

前記顔料分散体は、必要に応じて、フィルター、遠心分離装置などで粗大粒子をろ過し、脱気することが好ましい。

【0063】

本発明のインクは前記表面処理用液体組成物と同様、必要に応じて水溶性有機溶剤、界面活性剤、その他微量添加剤などを添加してもよく、具体例も上述のとおりである。

【0064】

本発明のインクは前記構成成分を水性媒体中に分散又は溶解し、更に必要に応じて攪拌混合して作製する。

攪拌混合は、通常の攪拌羽を用いた攪拌機、マグネチックスターラー、高速の分散機等で行なうことができる。

【0065】

インクの物性としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例え

10

20

30

40

50

ば、粘度、表面張力、pH等が以下の範囲であることが好ましい。

インクの25℃での粘度は、印字濃度や文字品位が向上し、また、良好な吐出性が得られる点から、5mPa・s以上30mPa・s以下が好ましく、5mPa・s以上25mPa・s以下がより好ましい。ここで、粘度は、例えば回転式粘度計（東機産業社製RE-80L）を使用することができる。測定条件としては、25℃で、標準コーンローター（1°34'×R24）、サンプル液量1.2mL、回転数50rpm、3分間で測定可能である。

インクの表面張力としては、記録媒体上で好適にインクがレベリングされ、インクの乾燥時間が短縮される点から、25℃で、35mN/m以下が好ましく、32mN/m以下がより好ましい。

インクのpHとしては、接液する金属部材の腐食防止の観点から、7～12が好ましく、8～11がより好ましい。

【0066】

<インクセット>

前記表面処理用液体組成物と、前記インクとからなるインクセットとすることができる。

前記インクセットのインクとしては、非白色インク及び／又は白色インクを用いることができる。

【0067】

<被印刷物>

本発明に用いる被印刷物としては、特に制限なく用いることができ、普通紙、光沢紙、特殊紙、布などを用いることもできるが、非浸透性基材に対して特に好適に用いることができる。

本発明における非浸透性基材とは、水透過性、吸収性及び／又は吸着性が低い表面を有する基材を指しており、内部に多数の空洞があっても外部に開口していない材質も含まれる。

より定量的には、ブリストー（Bristow）法において接触開始から30msec^{1/2}までの水吸収量が10mL/m²以下である基材を指す。

【0068】

前記非浸透性基材の中でも、樹脂フィルムが好ましく、特にポリプロピレンフィルムフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ナイロンフィルムに対して良好な密着性が得られる。

前記ポリプロピレンフィルムの例としては、東洋紡製P-2002、P-2102、P-2161、P-4166、SUNTOX製PA-20、PA-30、PA-20W、フタムラ化学製FOA、FOS、FORなどが挙げられる。

前記ポリエチレンテレフタレートフィルムの例としては、東洋紡製E-5100、E-5102、東レ製P60、P375、帝人デュボンフィルム製G2、G2P2、K、SLなどが挙げられる。

前記ナイロンフィルムの例としては、東洋紡製ハーデンフィルムN-1100、N-1102、N-1200、ユニチカ製ON、NX、MS、NKなどが挙げられる。

本発明のインクは、印字後に加熱工程を設けた場合、インク塗膜中の残留溶剤が減少するため、より一層基材密着性が向上するため望ましい。

【0069】

<記録方法、記録装置>

本発明の記録方法は、被印刷物に表面処理用液体組成物とインクを付着させる記録方法であって、前記表面処理用液体組成物及びインクとして、本発明のインクセットを用いる。

本発明の記録方法は、被印刷物を表面改質する表面改質工程と、前記表面処理用液体組成物を被印刷物に付与する表面処理用液体組成物付与工程と、前記インクを被印刷物に付与するインク付与工程とを有することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0070】

<表面改質工程>

前記表面改質工程においては、液体組成物の塗工時のムラをなくし、密着性をあげることの出来る処理方法のいずれを用いてもよく、例えばコロナ処理、大気圧プラズマ処理、フレイム処理、紫外線照射処理、等が挙げられる。

これらの処理方法は、公知の装置を用いて実施することができる。

【0071】

上記の処理方法の中でも、記録面の表面改質は、記録面にコロナ放電処理を行うコロナ処理工程かストリーマ放電処理を行うストリーマ処理（プラズマ処理）が好ましい。これらは、大気圧プラズマ処理、フレイム処理および紫外線照射処理と比較して、コロナ放電の出力安定性に優れていることや、記録面に対して均一に表面処理が行えるということから、好ましく用いられる。

10

【0072】

<インク付与工程>

前記インク付与工程は、インクジェット方式が好適に用いられる。

前記インク付与工程が、インクを吐出するノズルと、前記ノズルに連通する複数の個別液室と、インクを個別液室に流入させるための流入流路と、インクを前記個別液室から流出させるための流出流路と、を有するインク吐出ヘッドを用い、インクを吐出して印刷する印刷工程と、前記インクを前記流出流路から前記流入流路に向かって循環させる循環工程とを含むことが好ましい。

20

樹脂成分が含まれているインクにおいては、経時の変動で、吐出乱れが起き易い場合があるが、循環工程有することで、吐出乱れといった画像欠陥の少ない高品位な画像を、高い生産性で得ることができる。

【0073】

前記インク付与工程の後に、加熱処理工程を有することが好ましい。

インクとして、非白色インクと白色インクを用いる場合は、インクの付与は非白色インク、白色インクの順に行う態様と、白色インク、非白色インクの順に行う態様がある。また、前記非白色インク付与工程の後に、及び、前記白色インク付与工程の後に、加熱処理工程を有することが好ましい。

加熱処理としては、十分に乾燥の効果を得られ、また、被印刷物に損傷を与えないという点から、30℃以上100℃以上、60℃以上80℃以下で加熱処理することが好ましい。加熱時間は、十分に乾燥の効果を得られ、また、被印刷物に損傷を与えないという点から、10秒以上10分以内、1分以上2分以内とすることが好ましい。

30

また、前記非白色インクを被印刷物に付与するインク付与工程と前記白色インクを被印刷物に付与するインク付与工程において、非白色インク及び白色インクの付着量が4～14 g/m²であることが好ましい。

白色インクは、被印刷物の全面に付与して、背景及び下地を形成しても良く、また、被印刷物の一部に付与して、下地を形成しても良い。また、被印刷物の一部に白色インクを付与する場合は、例えば、非白色インクを用いて印刷を行う箇所と同一の箇所に付与しても良いし、又は印刷を行う箇所と一部共通する箇所に付与しても良い。白色インクからなる層の上に、非白色インクを用いて印刷を行うと、被印刷物として透明基材を用いた場合に、透明基材上に直接非白色インクを付与する場合と比較して、画像の視認性が向上する。画像を形成しない箇所に、白色インクを付与した場合、背景を形成することができるなど、種々の画像を形成することが可能である。

40

ここで言う下地とは、非白色インクを付与した画像面から見た場合に下地であることを意味する。被印刷物に対し、非白色インク、白色インクの順に、インクを付与した場合も、非白色インクを付与した画像面から見た場合、白色インクは下地となる。

【0074】

本発明の記録装置は、本発明のインクセットと、前記インクセットのインクを吐出させる吐出ヘッドと、を有する。

50

前記インク吐出ヘッドが、インクを吐出するノズル、前記ノズルに連通する複数の個別液室と、前記個別液室にインクを流入させるための流入流路と、インクを前記個別液室から流出させるための流出流路と、を有するインク吐出ヘッドを備え、更に、前記インクを前記流出流路から前記流入流路に向かって循環させる循環手段を備えていることが好ましい。

【0075】

本発明に用いるインクは、インクジェット記録方式による各種記録装置、例えば、プリンタ、ファクシミリ装置、複写装置、プリンタ／ファックス／コピー複合機、立体造形装置などに好適に使用することができる。

本願において、記録装置、記録方法とは、記録媒体に対してインクや本発明の表面処理用液体組成物を付着させることが可能な装置、当該装置を用いて記録を行う方法である。記録媒体とは、インクや各種処理液が一時的にでも付着可能なものを意味する。

この記録装置には、表面処理用液体組成物を付着させ装置、及びインクを吐出するヘッド部分だけでなく、記録媒体の給送、搬送、排紙に係わる手段、その他、前処理装置、後処理装置と称される装置などを含むことができる。

記録装置、記録方法は、加熱工程に用いる加熱手段、乾燥工程に用いる乾燥手段を有しても良い。加熱手段、乾燥手段には、例えば、記録媒体の印字面や裏面を加熱、乾燥する手段が含まれる。加熱手段、乾燥手段としては、特に限定されないが、例えば、温風ヒーター、赤外線ヒーターを用いることができる。加熱、乾燥は、印字前、印字中、印字後などに行うことができる。

また、記録装置、記録方法は、インクによって文字、図形等の有意な画像が可視化されるものに限定されるものではない。例えば、幾何学模様などのパターン等を形成するもの、3次元像を造形するものも含まれる。

また、記録装置には、特に限定しない限り、吐出ヘッドを移動させるシリアル型装置、吐出ヘッドを移動させないライン型装置のいずれも含まれる。

【0076】

更に、この記録装置には、卓上型だけでなく、A0サイズの記録媒体への印刷も可能とする広幅の記録装置や、例えばロール状に巻き取られた連続用紙を記録媒体として用いることが可能な連帳プリンタも含まれる。

本発明の記録装置の一例について図1乃至図2を参照して説明する。

図1は同装置の斜視説明図である。図2はメインタンクの斜視説明図である。記録装置の一例としての画像形成装置400は、シリアル型画像形成装置である。画像形成装置400の外装401内に機構部420が設けられている。図1には図示されていないが、本発明の表面処理用液体組成物を付与する前処理装置を有している。ブラック(K)、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)の各色用のメインタンク410(410k、410c、410m、410y)の各インク収容部411は、例えばアルミニウムラミネートフィルム等の包装部材により形成されている。インク収容部411は、例えば、プラスチック製の収容容器ケース414内に収容される。これによりメインタンク410は、各色のインクカートリッジとして用いられる。

ここでは、イエロー(Y)、シアン(C)、マゼンタ(M)、ブラック(K)を用いた場合について説明したが、イエロー(Y)、シアン(C)、マゼンタ(M)、ブラック(K)の少なくともいずれかを白色インクに代えて、又は、これらに白色インクを追加することができる。

【0077】

一方、装置本体のカバー401cを開いたときの開口の奥側にはカートリッジホルダ404が設けられている。カートリッジホルダ404には、メインタンク410が着脱自在に装着される。これにより、各色用の供給チューブ436を介して、メインタンク410の各インク排出口413と各色用の吐出ヘッド434とが連通し、吐出ヘッド434から記録媒体へインクを吐出可能となる。

【0078】

被印刷物に本発明の表面処理用液体組成物を前処理液として付与した後、インクで画像を形成するための装置について、図10により説明する。図10は、インクジェット記録用ヘッドを走査して画像形成するタイプの記録装置の一例を示す図である。

図10の装置において、被印刷物6は給紙ローラ7によって送り出され、付与ローラ4とカウンタローラ5によって前処理液1が被印刷物6に均一に薄く付与される。前処理液1は汲み上げローラ3によって汲み上げられ、膜厚制御ローラ2によって付与ローラ4に均一に付与される。前処理液1を付与された被印刷物6は、インクジェット記録ヘッド20のある記録走査部まで送られる。

前処理液装置の別の例を図11に示す。図11に示す前処理装置は、前処理液収容容器204の内部に、前処理液205が貯留されている。ここで、攪拌・供給ローラ206、移送ローラ207及び薄膜化ローラ208により、塗布ローラ209の表面に、前処理液205の薄膜が形成される。そして、塗布ローラ209は、回転する対向ローラ201に押し付けられながら回転し、その間を記録媒体203が通過することで、記録媒体203の表面に前処理液205が塗布される。このとき、圧力調整装置202により、対向ローラ201と塗布ローラ209の間のニップ圧を調整することができ、前処理液205の塗布量を制御することができる。また、塗布ローラ209及び対向ローラ201の回転速度を調整することにより、前処理液205の塗布量を制御することもできる。塗布ローラ209、対向ローラ201は、駆動モーター等の動力源により駆動され、動力源のエネルギーを調整することにより、塗布ローラ209、対向ローラ201の回転速度を制御することができる。

【0079】

このように、塗布ローラ209を用いて、記録媒体203の記録領域に前処理液205を塗布すると、比較的粘度の高い前処理液205を記録媒体203上に薄く塗布することができ、色むらの発生をさらに抑制することができる。

前処理部における前処理液の塗布方法としては、ロールコート法に限定されず、ブレードコート法、グラビアコート法、グラビアオフセットコート法、バーコート法、ロールコート法等が挙げられる。

なお、前処理液205は、記録媒体203の記録領域の全域に塗布してもよいし、画像が形成される領域のみに塗布してもよい。

【0080】

乾燥した記録媒体203は、インクジェット記録部により、画像データに応じて、画像が形成される。

【0081】

本発明の実施形態に係る液体吐出ヘッドの一例について図3ないし図8を参照して説明する。図3は同液体吐出ヘッドの外観斜視説明図、図4は同ヘッドのノズル配列方向と直交する方向の断面説明図、図5は同ヘッドのノズル配列方向と平行な方向の断面説明図、図6は同ヘッドのノズル板の平面説明図、図7は同ヘッドの流路部材を構成する各部材の平面説明図、図8は同ヘッドの共通液室部材を構成する各部材の平面説明図である。

【0082】

この液体吐出ヘッドは、ノズル板1と、流路板2と、壁面部材としての振動板部材3とを積層接合している。そして、振動板部材3を変位させる圧電アクチュエータ11と、共通液室部材20と、カバー29を備えている。

ノズル板1は、液体を吐出する複数のノズル4を有している。

流路板2は、ノズル4に通じる個別液室6、個別液室6に通じる流体抵抗部7、流体抵抗部7に通じる液導入部8を形成している。また、流路板2は、ノズル板1側から複数枚の板状部材41～45を積層接合して形成され、これらの板状部材41～45と振動板部材3を積層接合して流路部材40が構成されている。

振動板部材3は、液導入部8と共通液室部材20で形成される共通液室10とを通じる開口としてのフィルタ部9を有している。

前記流入流路は、個別液室6に接続された流路であって個別液室流入「前」の流路であ

ればよく、前記液導入部 8 や共通液室 10 が流入流路に該当する。

振動板部材 3 は、流路板 2 の個別液室 6 の壁面を形成する壁面部材である。この振動板部材 3 は 2 層構造（限定されない）とし、流路板 2 側から薄肉部を形成する第 1 層と、厚肉部を形成する第 2 層で形成され、第 1 層で個別液室 6 に対応する部分に変形可能な振動領域 30 を形成している。

【0083】

ここで、ノズル板 1 には、図 6 にも示すように、複数のノズル 4 が千鳥状に配置されている。

流路板 2 を構成する板状部材 41 には、図 7（a）に示すように、個別液室 6 を構成する貫通溝部（溝形状の貫通穴の意味）6a と、流体抵抗部 51、循環流路 52 を構成する貫通溝部 51a、52a が形成されている。

同じく板状部材 42 には、図 7（b）に示すように、個別液室 6 を構成する貫通溝部 6b と、循環流路 52 を構成する貫通溝部 52b が形成されている。

同じく板状部材 43 には、図 7（c）に示すように、個別液室 6 を構成する貫通溝部 6c と、循環流路 53 を構成するノズル配列方向を長手方向とする貫通溝部 53a が形成されている。

同じく板状部材 44 には、図 7（d）に示すように、個別液室 6 を構成する貫通溝部 6d と、流体抵抗部 7 を構成する貫通溝部 7a と、液導入部 8 を構成する貫通溝部 8a と、循環流路 53 を構成するノズル配列方向を長手方向とする貫通溝部 53b が形成されている。

同じく板状部材 45 には、図 7（e）に示すように、個別液室 6 を構成する貫通溝部 6e と、液導入部 8 を構成するノズル配列方向を長手方向とする貫通溝部 8b（フィルタ下流側液室となる）と、循環流路 53 を構成するノズル配列方向を長手方向とする貫通溝部 53c が形成されている。

振動板部材 3 には、図 7（f）に示すように、振動領域 30 と、フィルタ部 9 と、循環流路 53 を構成するノズル配列方向を長手方向とする貫通溝部 53d が形成されている。

このように、流路部材を複数の板状部材を積層接合して構成することで、簡単な構成で複雑な流路を形成することができる。

以上の構成により、流路板 2 及び振動板部材 3 からなる流路部材 40 には、各個別液室 6 に通じる流路板 2 の面方向に沿う流体抵抗部 51、循環流路 52 及び循環流路 52 に通じる流路部材 40 の厚み方向の循環流路 53 が形成される。なお、循環流路 53 は後述する循環共通液室 50 に通じている。

前記流出流路は、個別液室 6 に接続された流路であって個別液室流入「後」の流路であればよく、前記循環流路 52、53、循環共通液室 50 が流出流路に該当する。

【0084】

一方、共通液室部材 20 には、供給・循環機構から液体が供給される共通液室 10 と循環共通液室 50 が形成されている。

共通液室部材 20 を構成する第 1 共通液室部材 21 には、図 8（a）に示すように、圧電アクチュエータ用貫通穴 25a と、下流側共通液室 10A となる貫通溝部 10a と、循環共通液室 50 となる底の有る溝部 50a が形成されている。

同じく第 2 共通液室部材 22 には、図 8（b）に示すように、圧電アクチュエータ用貫通穴 25b と、上流側共通液室 10B となる溝部 10b が形成されている。

また、図 3 も参照して、第 2 共通液室部材 22 には、共通液室 10 のノズル配列方向の一端部と供給ポート 71 を通じる供給口部となる貫通穴 71a が形成されている。

同様に、第 1 共通液室部材 21 及び第 2 共通液室部材 22 には、循環共通液室 50 のノズル配列方向の他端部（貫通穴 71a と反対側の端部）と循環ポート 81 を通じる貫通穴 81a、81b が形成されている。

なお、図 8 において、底の有る溝部については面塗りを施して示している（以下の図でも同じである）。

【0085】

このように、共通液室部材 20 は、第 1 共通液室部材 21 及び第 2 共通液室部材 22 によって構成され、第 1 共通液室部材 21 を流路部材 40 の振動板部材 3 側に接合し、第 1 共通液室部材 21 に第 2 共通液室部材 22 を積層して接合している。

ここで、第 1 共通液室部材 21 は、液導入部 8に通じる共通液室 10の一部である下流側共通液室 10A と、循環流路 53に通じる循環共通液室 50とを形成している。また、第 2 共通液室部材 22 は、共通液室 10の残部である上流側共通液室 10Bを形成している。

このとき、共通液室 10の一部である下流側共通液室 10A と循環共通液室 50とはノズル配列方向と直交する方向に並べて配置されるとともに、循環共通液室 50は共通液室 10内に投影される位置に配置される。

これにより、循環共通液室 50の寸法が流路部材 40で形成される個別液室 6、流体抵抗部 7及び液導入部 8を含む流路に必要な寸法による制約を受けることがなくなる。

そして、循環共通液室 50と共通液室 10の一部が並んで配置され、循環共通液室 50は共通液室 10内に投影される位置に配置されることで、ノズル配列方向と直交する方向のヘッドの幅を抑制することができ、ヘッドの大型化を抑制できる。共通液室部材 20は、ヘッドタンクや液体カートリッジから液体が供給される共通液室 10と循環共通液室 50を形成する。

【0086】

一方、振動板部材 3の個別液室 6とは反対側に、振動板部材 3の振動領域 30を変形させる駆動手段としての電気機械変換素子を含む圧電アクチュエータ 11を配置している。

この圧電アクチュエータ 11は、図 5に示すように、ベース部材 13上に接合した圧電部材 12を有し、圧電部材 12にはハーフカットダイシングによって溝加工して 1つの圧電部材 12に対して所要数の柱状の圧電素子 12A、12Bを所定の間隔で櫛歯状に形成している。

ここでは、圧電部材 12の圧電素子 12Aは駆動波形を与えて駆動させる圧電素子とし、圧電素子 12Bは駆動波形を与えないで単なる支柱として使用しているが、すべての圧電素子 12A、12Bを駆動させる圧電素子として使用することもできる。

そして、圧電素子 12Aを振動板部材 3の振動領域 30に形成した島状の厚肉部である凸部 30aに接合している。また、圧電素子 12Bを振動板部材 3の厚肉部である凸部 30bに接合している。

この圧電部材 12は、圧電層と内部電極とを交互に積層したものであり、内部電極がそれぞれ端面に引き出されて外部電極が設けられ、外部電極にフレキシブル配線部材 15が接続されている。

【0087】

このように構成した液体吐出ヘッドにおいては、例えば圧電素子 12Aに与える電圧を基準電位から下げることによって圧電素子 12Aが収縮し、振動板部材 3の振動領域 30が下降して個別液室 6の容積が膨張することで、個別液室 6内に液体が流入する。その後、圧電素子 12Aに印加する電圧を上げて圧電素子 12Aを積層方向に伸長させ、振動板部材 3の振動領域 30をノズル 4に向かう方向に変形させて個別液室 6の容積を収縮させることにより、個別液室 6内の液体が加圧され、ノズル 4から液体が吐出される。

そして、圧電素子 12Aに与える電圧を基準電位に戻すことによって振動板部材 3の振動領域 30が初期位置に復元し、個別液室 6が膨張して負圧が発生するので、このとき、共通液室 10から個別液室 6内に液体が充填される。そこで、ノズル 4のメニスカス面の振動が減衰して安定した後、次の吐出のための動作に移行する。

なお、このヘッドの駆動方法については上記の例（引き一押し打ち）に限るものではなく、駆動波形の与えた方によって引き打ちや押し打ちなどを行なうこともできる。また、上述した実施形態では、個別液室 6に圧力変動を与える圧力発生手段として積層型圧電素子を用いて説明したが、これに限定されず、薄膜状の圧電素子を用いることも可能である。更に、個別液室 6内に発熱抵抗体を配し、発熱抵抗体の発熱によって気泡を生成して圧力変動を与えるものや、静電気力を用いて圧力変動を生じさせるものを使用することがで

10

20

30

40

50

きる。

【0088】

次に、本実施形態にかかる液体吐出ヘッドを用いた液体循環システムの一例を、図9を用いて説明する。

図9は、本実施形態に係る液体循環システムを示すブロック図である。

図9に示すように、液体循環システムは、メインタンク、液体吐出ヘッド、供給タンク、循環タンク、コンプレッサ、真空ポンプ、第一送液ポンプ、第二送液ポンプ、レギュレータ(R)、供給側圧力センサ、循環側圧力センサなどで構成されている。供給側圧力センサは、供給タンクと液体吐出ヘッドとの間であって、液体吐出ヘッドの供給ポート71(図3参照)に繋がった供給流路側に接続されている。循環側圧力センサは、液体吐出ヘッドと循環タンクとの間であって、液体吐出ヘッドの循環ポート81(図3参照)に繋がった循環流路側に接続されている。

循環タンクの一方は第一送液ポンプを介して供給タンクと接続されており、循環タンク他方は第二送液ポンプを介してメインタンクと接続されている。これにより、供給タンクから供給ポート71を通して液体吐出ヘッド内に液体が流入し、循環ポートから排出されて循環タンクへ排出され、更に第一送液ポンプによって循環タンクから供給タンクへ液体が送られることによって液体が循環する。

また、供給タンクにはコンプレッサがつけられていて、供給側圧力センサで所定の正圧が検知されるように制御される。一方、循環タンクには真空ポンプがつけられていて、循環側圧力センサで所定の負圧が検知されるよう制御される。これにより、液体吐出ヘッド内を通して液体を循環させつつ、メニスカスの負圧を一定に保つことができる。

また、液体吐出ヘッドのノズルから液滴を吐出すると、供給タンク及び循環タンク内の液体量が減少していくため、適宜メインタンクから第二送液ポンプを用いて、メインタンクから循環タンクに液体を補充することが望ましい。メインタンクから循環タンクへの液体補充のタイミングは、循環タンク内のインクの液面高さが所定高さよりも下がったら液体補充を行うなど、循環タンク内に設けた液面センサなどの検知結果によって制御することができる。

【0089】

次に、液体吐出ヘッド内における液体の循環について説明する。図3に示すように、共通液室部材20の端部に、共通液室に連通する供給ポート71と、循環共通液室50に連通する循環ポート81が形成されている。供給ポート71及び循環ポート81は夫々チューブを介して液体を貯蔵する供給タンク・循環タンク(図9参照)に繋がれている。そして、供給タンクに貯留されている液体は、供給ポート71、共通液室10、液導入部8、流体抵抗部7を経て、個別液室6へ供給される。

更に、個別液室6内の液体が圧電素子12の駆動によりノズル4から吐出される一方で、吐出されずに個別液室6内に留まった液体の一部もしくは全ては流体抵抗部51、循環流路52、53、循環共通液室50、循環ポート81を経て、循環タンクへと循環される。

なお、液体の循環は液体吐出ヘッドの動作時のみならず、動作休止時においても実施することができる。動作休止時に循環することによって、個別液室内の液体は常にリフレッシュされると共に、液体に含まれる成分の凝集や沈降を抑制できるので好ましい。

【0090】

更に、ヘッドの吐出不良を回復するための回復装置を配置しても良い。回復装置はキャップ手段と吸引手段とクリーニング手段を有している。ヘッドは印字待機中にはこの回復装置側に移動されてキャッピング手段でヘッドをキャッピングされ、吐出口部を湿潤状態に保つことによりインク乾燥による吐出不良を防止する。また、記録途中などに記録と関係しないインクを吐出することにより、全ての吐出口のインク粘度を一定にし、安定した吐出性能を維持する。

吐出不良が発生した場合等には、キャッピング手段でヘッドの吐出口(ノズル孔)を密封し、チューブを通して吸引手段で吐出口からインクとともに気泡等を吸い出し、吐出口

面に付着したインクやゴミ等はクリーニング手段により除去され吐出不良が回復される。また、吸引されたインクは、本体下部に設置された廃インク溜に排出され、廃インク溜内部のインク吸収体に吸収保持される。

【0091】

この記録装置には、インクを吐出する部分だけでなく、前処理液として本発明の液体組成物を付着させる前処理装置を含み、後処理装置と称される装置なども含むことができる。

前処理装置、後処理装置の一態様として、ブラック（K）、シアン（C）、マゼンタ（M）、イエロー（Y）などのインクの場合と同様に、前処理液や、後処理液を有する液体収容部と液体吐出ヘッドを追加し、前処理液や、後処理液をインクジェット記録方式で吐出する態様がある。

前処理装置、後処理装置の他の態様として、インクジェット記録方式以外の、例えば、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法による前処理装置、後処理装置を設ける態様がある。

【0092】

なお、インクの使用方法としては、インクジェット記録方法に制限されず、広く使用することが可能である。インクジェット記録方法以外にも、例えば、ブレードコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ディップコート法、カーテンコート法、スライドコート法、ダイコート法、スプレーコート法などが挙げられる。

【0093】

<カートリッジ>

本発明の表面処理用液体組成物を容器中に収容し、更に必要に応じて適宜選択したその他の部材等を有し、カートリッジとしても良い。

前記容器としては、特に制限はなく、目的に応じてその形状、構造、大きさ、材質等を適宜選択することができ、例えば、アルミニウムラミネートフィルム、樹脂フィルム等で形成された収容部などを少なくとも有するもの、などが好適に挙げられる。

【0094】

<印刷物>

本発明に係る印刷物は、本発明の記録方法を用いて画像が形成されたものである。

【実施例】

【0095】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、例中の「部」は「質量部」であり、「％」は、評価基準中のものを除き、「質量％」である。

【0096】

（ノニオン性樹脂粒子のエマルションの調製）

<エチレン酢酸ビニル樹脂エマルションAの調製>

窒素吹き込み口、温度計、攪拌機を備えた耐圧50リットルオートクレーブにPVA {重合度1700、けん化度88モル％、株式会社クラレ製PVA-217}を1061g、イオン交換水19440g、L（＋）酒石酸ナトリウム12.7g、酢酸ナトリウム10.6g、塩化第一鉄0.4gを仕込み、95℃で完全に溶解し、その後60℃に冷却し、窒素置換を行った。

次に酢酸ビニル22360gを仕込んだ後、エチレンを45kg/cm²まで加圧して導入し、0.4％過酸化水素水溶液1000gを5時間かけて圧入し、60℃で乳化重合を行った。

重合初期のpHを確認したところ、pH=5.2であった。

【0097】

残存酢酸ビニル量が10％となったところで、エチレンを放出し、エチレン圧力20kg/cm²とし、3％過酸化水素水溶液50gを圧入し、重合を継続した。

エマルション中の残存酢酸ビニルモノマー量が1.5％になった段階でエチレンを放出

10

20

30

40

50

し冷却した。

冷却後、pHを確認したところpH=4.8であった。 ついで亜硫酸水素ナトリウム20gを添加し、30℃、100mmHgの減圧下で、1時間脱エチレンした。

反応系を窒素で大気圧に戻した後、t-ブチルヒドロパーオキシド10gを添加し2時間攪拌した。

重合終了時のpHを確認したところ、pH=4.7であった。

【0098】

このエマルションを濾過し、固形分を50%に調整してエチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂エマルションAを得た。

エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂エマルションAのT_gをDSC（リガク製Thermo plus EVO2/DSC）にて測定したところ0℃であった。

10

【0099】

＜ウレタン樹脂エマルションAの調製＞

1, 6-ヘキサンジオール1モルに対して、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート1.4モル、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート三量体1モルに対して分子量1,000のポリエチレングリコールモノメチルエーテルを1/3モル反応させたジイソシアネート化合物0.1モル、全質量の15%のN-メチル-2-ピロリドン反応フラスコに仕込み、窒素気流下で、90℃で2時間反応させてプレポリマーを得た。

20

【0100】

シリコーン系消泡剤SE-21（ワッカーシリコン社製）0.2gを溶解した600gの水に上記で得られた固形分85%のプレポリマー組成物450gを15分で滴下し、25℃で10分攪拌後、下記式（1）の化合物とエチレンジアミン、アジピン酸ヒドラジドを滴下してポリウレタン樹脂エマルションAを得た。

【化1】



ポリウレタン樹脂エマルションAのT_gをDSC（リガク製Thermo plus EVO2/DSC）にて測定したところ20℃であった。

30

【0101】

＜ポリエステル樹脂エマルションAの調製＞

先ず、あらかじめ225部の水に、ヒドロキシエチルセルロース（メトロズ60SH-50、信越化学社製）3.0部及びノニオン性乳化剤（エマルゲン1108、花王社製）を30部を固形分換算で溶解させて、乳化剤水溶液を調製した。

次いで、温度計、窒素導入管、攪拌機及び冷却管を備えた反応容器に、ポリ乳酸（バイオエコールBE-450、東洋紡製）150部をトルエン300部に溶解させ、上記乳化剤水溶液を加えて、45℃で30分間、攪拌混合して予備乳化を行った。

上記予備乳化物をマントンガウリン社製高圧乳化機によって300Kg/m²の圧力で乳化して微細乳化物を得た。

40

【0102】

この微細乳化物を130mmHgの条件下で加熱減圧蒸留してトルエンを除去した後、固形分を調製し、固形分45%、pH2.4、粒子径0.32μmのポリエステルエマルションを得た後、25%アンモニア水にてpHを7.0に調整した。

このポリエステルエマルションに増粘剤（プライマルASE-60、ロームアンドハースジャパン社製）を0.6部添加し、固形分を40%に調整して、ポリエステル樹脂エマルションAを得た。

ポリエステル樹脂エマルションAのT_gをDSC（リガク製Thermo plus EVO2/DSC）にて測定したところ0℃であった。

【0103】

50

＜液体組成物実施例 1＞

以下の配合で調合後、混合攪拌し、5 μm のフィルター（ザルトリウス社製ミニザルト）で濾過して、液体組成物実施例 1 の液体組成物を得た。

1, 2-プロパンジオール	10 部
エマルゲン L S-106（花王社製ノニオン界面活性剤）	1 部
酢酸カルシウム 1 水和物	1.76 部
エチレン酢酸ビニル樹脂エマルジョン A（固形分として）	10 部
プロキセル LV（アビシア製防腐剤）	0.1 部
イオン交換水	77.14 部

【0104】

＜液体組成物実施例 2～43、液体組成物比較例 1～9＞

表 1-1～表 1-5 に記載の処方で液体組成物実施例 1 と同様にして液体組成物実施例 2～43 の液体組成物及び液体組成物比較例 1～9 の液体組成物を調製した。

【0105】

ただし、上記に記載のない表中の樹脂には以下の市販品を使用した。

エチレン-酢酸ビニル樹脂 B：

住化ケムテックス製スミカフレックス 951HQ（Tg：-25℃）

エチレン-酢酸ビニル樹脂 C：

住化ケムテックス製スミカフレックス 408HQE（Tg：-30℃）

エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニル共重合樹脂 A：

住化ケムテックス製スミカフレックス 808HQ（Tg：25℃）

エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニル共重合樹脂 B：

住化ケムテックス製スミカフレックス 850HQ（Tg：30℃）

酢酸ビニル-アクリル樹脂 A：

日信化学製ビニブラン 1225（Tg：9℃）

スチレンブタジエン樹脂 A：

日本エイアンドエル製ナルスター SR-130（Tg：-1℃）

また、表 1-4 及び表 1-5 中のアニオン樹脂及びカチオン樹脂は以下の通りである。

アニオン樹脂：三井化学製タケラック W-5661（ウレタン樹脂）

カチオン樹脂：ユニチカ製アローベース CB-1200（ポリオレフィン樹脂）

【0106】

＜液体組成物の貯蔵安定性評価＞

作製した液体組成物を密閉容器に入れ、80℃の恒温槽で2週間静置し、保管前後の粘度変化から液体組成物の貯蔵安定性を評価した。

判定は以下の基準にて行い、Bまでを許容範囲とした。

[評価基準]

A：粘度変化率が10%以内である。

B：粘度変化率が10%を超え、20%以内である。

C：粘度変化率が20%を超え、30%以内である。

D：粘度変化率が30%を超えているか、凝集物が発生している。

【0107】

＜非印字部ラミネート評価＞

作製した液体組成物をバーコーター No. 1 にて OPP フィルム、PET フィルムに塗工し、80℃にて乾燥させた。

その上からドライラミネート用接着剤（主剤 TM-320 / 硬化剤 CAT-13B、東洋モートン社製）をバーコーター No. 4 で塗工し、CPP（東洋紡社製パイレン P1128）を貼りあわせた後、40℃で48時間エージングした。

積層物を15mm幅にカットしたのち、T型剥離強度を測定し、以下の基準にて判定し、Bまでを許容範囲とした。

[評価基準]

10

20

30

40

50

- A : 5 N / 15 mm以上の強度が得られる。
B : 3 N / 15 mm以上 5 N / 15 mm未満の強度が得られる。
C : 1 N / 15 mm以上 3 N / 15 mm未満の強度が得られる。
D : 1 N / 15 mm未満の強度しか得られない。

基材密着試験で使用した各種フィルムのメーカー名とグレードは以下の通りである。

O P P (二軸延伸ポリプロピレン) : 東洋紡製パイレン P 2 1 0 2

P E T (ポリエチレンテレフタレート) : 東洋紡製エスベット E 5 1 0 0

尚、液体組成物比較例 1 は、酢酸カルシウム水溶液とアニオン樹脂が混ざった瞬間にゲル化して、フィルムに塗工することができず、非印字部ラミネート評価を行うことができなかった。液体組成物比較例 7 も同様に、ゲル化して、フィルムに塗工することができず、非印字部ラミネート評価を行うことができなかった。

10

【0108】

【表 1 - 1】

	成分	液体組成物 実施例 No.													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
配合比	1, 2-プロパンジオール	10.00		5.00			3.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	1, 2-ブタンジオール		10.00			10.00	3.00								
	2, 3-ブタンジオール			5.00	10.00		3.00								
	4-メチル-1, 2-ペンタンジオール			2.00		2.00	3.00								
	3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール				10.00	10.00	3.00								
	エマルゲン LS-106	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	FS-300														
	酢酸カルシウム 1水和物	1.76		7.05				1.76	1.76			1.76	1.76	0.35	10.57
	塩化カルシウム 6水和物		1.10												
	硫酸マグネシウム (無水)				6.02	1.20									
	塩化ニッケル 6水和物						7.13								
	硫酸亜鉛 (無水)									3.23					
	硫酸アルミニウム 16水和物										12.60				
	エチレン-酢酸ビニル樹脂 A (固形分量)	10.00	5.00							10.00	10.00	0.30	21.00	10.00	10.00
	エチレン-酢酸ビニル樹脂 B (固形分量)			15.00											
	エチレン-酢酸ビニル樹脂 C (固形分量)														
	エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニル 共重合樹脂 A (固形分量)						0.50								
	エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニル 共重合樹脂 B (固形分量)														
	酢酸ビニル-アクリル樹脂 A (固形分量)				20.00										
評価結果	ウレタン樹脂 A (固形分量)					3.00									
	スチレンブタジエン樹脂 A (固形分量)							10.00							
	ポリエスチル樹脂 A (固形分量)								10.00						
	プロキセル LV	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	水														
	総量 (部)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	貯蔵安定性評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A	B
	非印字部ラミネート評価 (OPP)	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	B	B	A	B
	非印字部ラミネート評価 (PET)	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A

【表 1 - 2】

成分	液体組成物 実施例 No.													
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
1, 2 - プロパンジオール	10.00	10.00	10.00	10.00	5.00			3.00	10.00		5.00			3.00
1, 2 - ブタンジオール							10.00	3.00		10.00			10.00	3.00
2, 3 - ブタンジオール					5.00	10.00		3.00			5.00	10.00		3.00
4 - メチル - 1, 2 - ペンタンジオール					2.00		2.00	3.00			2.00		2.00	3.00
3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノール						10.00	10.00	3.00				10.00	10.00	3.00
エマルゲン S - 106	1.00	1.00	2.00		1.50		1.20		2.00		1.50		1.20	
FS-300				0.50		0.70		2.50		0.50		0.70		2.50
酢酸カルシウム 1 水和物	1.76	1.76	1.76		7.05				1.76		7.05			
塩化カルシウム 6 水和物				1.10						1.10				
硫酸マグネシウム (無水)														
塩化ニッケル 6 水和物						6.02	1.20	7.13				6.02	1.20	7.13
硫酸亜鉛 (無水)														
硫酸アルミニウム 16 水和物														
エチレン - 酢酸ビニル樹脂 A (固形分量)			10.00	5.00					5.00	3.00				
エチレン - 酢酸ビニル樹脂 B (固形分量)					15.00				5.00		8.00			
エチレン - 酢酸ビニル樹脂 C (固形分量)	10.00												2.00	
エチレン - 酢酸ビニル - 塩化ビニル 共重合樹脂 A (固形分量)								0.50						0.50
エチレン - 酢酸ビニル - 塩化ビニル 共重合樹脂 B (固形分量)		10.00										10.00		
酢酸ビニル - アクリル樹脂 A (固形分量)						20.00				2.00				
ウレタン樹脂 A (固形分量)							3.00				8.00		2.00	
スチレンブタジエン樹脂 A (固形分量)												10.00		1.00
ポリエスチル樹脂 A (固形分量)														
プロキセル LV	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
総量 (部)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
評価結果	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
貯蔵安定性評価														
非印字部ラミネート評価 (OPP)	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
非印字部ラミネート評価 (PET)	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

配合比

【表 1 - 3】

	成分	液体組成物 実施例No.														
		29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
配合比	1, 2 - プロパンジオール		5.00			3.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	1, 2 - プロパンジオール	10.00			10.00	3.00										
	2, 3 - プロパンジオール		5.00	10.00		3.00										
	4 - メチル - 1, 2 - ペンタンジオール		2.00		2.00	3.00										
	3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタノール			10.00	10.00	3.00										
	エマルゲン LS - 106	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	硫酸アルミニウム 16水和物		25.22				2.96	2.96			2.96	2.96	1.26	37.82	2.96	2.96
	ポリ塩化アルミニウム(Al ₂ (OH) _n Cl _{6-n})m (但し、1≦n≦5、m≦10)	105.67														
	リン酸アルミニウム AlPO ₄			6.10	1.22											
	硫酸カリウムアルミニウム 12水和物					14.23										
	AlK(SO ₄) ₂ ・12H ₂ O							9.80		10.06	10.00	0.30	21.00	10.00	10.00	
	硫酸鉄 (Ⅲ) 5水和物															
	カリウム鉄ミョウバン FeK(SO ₄) ₂ ・12H ₂ O															
	エチレン - 酢酸ビニル樹脂 A (固形分量)	5.00							10.00	10.00	10.00	0.30	21.00	10.00	10.00	
	エチレン - 酢酸ビニル樹脂 B (固形分量)		15.00													
	エチレン - 酢酸ビニル樹脂 C (固形分量)														10.00	
	エチレン - 酢酸ビニル - 塩化ビニル 共重合樹脂 A (固形分量)					0.50										
エチレン - 酢酸ビニル - 塩化ビニル 共重合樹脂 B (固形分量)															10.00	
酢酸ビニル - アクリル樹脂 A (固形分量)			20.00													
ウレタン樹脂 A (固形分量)				3.00			10.00									
スチレンブタジエン樹脂 A (固形分量)																
ポリエステル樹脂 A (固形分量)							10.00									
プロキセル LV	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	
総量 (部)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
評価結果	貯蔵安定性評価															
	非印部物ラミネート評価 (OPP)															
	非印字部ラミネート評価 (PET)															

【 0 1 1 1 】

10

20

30

40

50

【表 1 - 4】

	成分	液体組成物 比較例 No.					
		1	2	3	4	5	6
配合比	1, 2 - プロパンジオール	10.00	10.00	10.00	10.00		3.00
	エマルゲン L S - 1 0 6	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	酢酸カルシウム 1 水和物	1.76	1.76		1.76		
	酢酸ナトリウム (無水)			2.72		2.72	
	エチレン - 酢酸ビニル樹脂 A (固形分量)					10.00	10.00
	アニオン樹脂 (固形分量)	10.00					
	カチオン樹脂 (固形分量)			10.00	10.00		
	プロキセル L V	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	水	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	総量 (部)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
評価結果	貯蔵安定性評価	D	A	C	C	A	A
	非印部物ラミネート評価 (OPP)	評価不能	C	A	A	A	A
	非印字部ラミネート評価 (PET)	評価不能	C	A	A	A	A

10

【0 1 1 2】

【表 1 - 5】

	成分	液体組成物 比較例 No.		
		7	8	9
配合比	1, 2 - プロパンジオール	10.00	10.00	10.00
	エマルゲン L S - 1 0 6	1.00	1.00	1.00
	硫酸アルミニウム 16 水和物	12.60	12.60	12.60
	酢酸ナトリウム (無水)			
	エチレン - 酢酸ビニル樹脂 A (固形分量)			
	アニオン樹脂 (固形分量)	10.00		
	カチオン樹脂 (固形分量)			10.00
	プロキセル L V	0.10	0.10	0.10
	水	残量	残量	残量
	総量 (部)	100.00	100.00	100.00
評価結果	貯蔵安定性評価	D	A	C
	非印部物ラミネート評価 (OPP)	評価不能	C	A
	非印字部ラミネート評価 (PET)	評価不能	C	A

20

30

【0 1 1 3】

< 顔料分散体の調製 >

(ブラック顔料分散体 A の調製)

東海カーボン社製のカーボンブラック：シースト S P (S R F - L S) 1 0 0 g を、2 . 5 N (規定) の次亜塩素酸ナトリウム溶液 3 0 0 0 m L に添加し、温度 6 0 ° C 、速度 3 0 0 r p m で攪拌し、1 0 時間反応させて酸化処理を行い、カーボンブラックの表面にカルボン酸基が付与された顔料を得た。

40

この反応液を濾過し、濾別したカーボンブラックを水酸化ナトリウム溶液で中和し、限外濾過を行った。

次いで、該顔料分散体とイオン交換水を用いて透析膜による限外濾過を行い、更に、超音波分散を行って、顔料固形分を 2 0 % に濃縮した体積平均粒径 1 0 0 n m のブラック顔料分散体 A を得た。

【0 1 1 4】

(ブラック顔料分散体 B の調製)

ブラック分散体 A の調製において、使用するカーボンブラックをシースト T A (F T 級) を使用する他は同様にして体積平均粒径 1 2 5 n m のブラック顔料分散体 B を得た。

【0 1 1 5】

50

(ブラック顔料分散体 C の調製)

ブラック分散体 A の調製において、使用するカーボンブラックをシースト K H (N 3 9) を使用する他は同様にして体積平均粒径 2 4 n m のブラック顔料分散体 C を得た。

【 0 1 1 6 】

(ブラック顔料分散体 D の調製)

ブラック分散体 A の調製において、使用するカーボンブラックを東海カーボン社製アクアブラック 1 6 2 を使用する他は同様にして体積平均粒径 1 1 0 n m のブラック顔料分散体 D を得た。

【 0 1 1 7 】

(ブラック顔料分散体 E の調製)

ブラック分散体 A の調製において、使用するカーボンブラックを三菱カーボンブラック社製汎用カラー R C F # 3 0 を使用する他は同様にして体積平均粒径 3 0 n m のブラック顔料分散体 E を得た。

【 0 1 1 8 】

(シアン顔料分散体 A の調製)

ブラック分散体 A の調製において、使用する色材をクラリアント社製 H o s t a p e r m B l u e B 4 G を使用する他は同様にして体積平均粒径 6 2 n m のシアン顔料分散体 A を得た。

【 0 1 1 9 】

(シアン顔料分散体 B の調製)

ブラック分散体 A の調製において、使用する色材を東洋インキ株式会社製銅フタロシニン顔料 (C . I . ピグメントブルー 1 5 : 4 、商品名 : L X 4 0 3 3) にする他は同様にして体積平均粒径 7 5 n m のシアン顔料分散体 B を得た。

【 0 1 2 0 】

(マゼンタ顔料分散体 A の調製)

ブラック分散体 A の調製において、使用する色材をクラリアント社製 H o s t a p e r m P i n k E 0 2 を使用する他は同様にして体積平均粒径 8 7 n m のマゼンタ顔料分散体 A を得た。

【 0 1 2 1 】

(マゼンタ顔料分散体 B の調製)

ブラック分散体 A の調製において、使用する色材を S u n C h e m i c a l 社製 P i g m e n t R e d 1 2 2 にする他は同様にして体積平均粒径 7 3 n m のマゼンタ顔料分散体 B を得た。

【 0 1 2 2 】

(イエロー顔料分散体 A の調製)

ブラック分散体 A の調製において、使用する色材をクラリアント社製 H a n s a B r i l l i a n t Y e l l o w 5 G X 0 3 を使用する他は同様にして体積平均粒径 7 5 n m のイエロー顔料分散体 A を得た。

【 0 1 2 3 】

(イエロー顔料分散体 B の調製)

ブラック分散体 A の調製において、使用する色材を大日精化工業株式会社製イエロー顔料 (ピグメントイエロー 7 4 、商品名 : イエロー N O . 4 6) にする他は同様にして体積平均粒径 8 2 n m のイエロー顔料分散体 B を得た。

【 0 1 2 4 】

(白色顔料分散体 A の調製)

酸化チタン S T R - 1 0 0 W (堺化学工業株式会社製) 2 5 g 、顔料分散剤 T E G O D i s p e r s 6 5 1 (エポニック社製) 5 g 、水 7 0 g を混合し、ビーズミル (リサーチラボ、株式会社シンマルエンタープライゼス製) にて、 0 . 3 m m Φ のジルコニアビーズを充填率 6 0 % 、 8 m / s にて 5 分間分散し、体積平均粒径 2 8 5 n m の白色顔料分散体 A を得た。

【 0 1 2 5 】

10

20

30

40

50

(白色顔料分散体 B の調製)

白色顔料分散体 A の調製において、使用する酸化チタンを S T A - 1 0 0 A を使用する他は同様にして体積平均粒径 1 4 2 n m の白色顔料分散体 B を得た。

【0126】

(白色顔料分散体 C の調製)

白色顔料分散体 A の調製において、使用する酸化チタンを S T R - 6 0 N を使用する他は同様にして体積平均粒径 1 4 2 n m の白色顔料分散体 C を得た。

【0127】

(白色顔料分散体 D (中空樹脂粒子分散体) の調製)

中空樹脂粒子分散体は市販品「ローペイク ウルトラ」(スチレン・アクリル共重合体中空顔料エマルジョン、平均粒子径 (D 5 0) 3 8 0 n m、固形分濃度 3 0. 0 %、ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社製)を用いた。

【0128】

(白色顔料分散体 E (無機中空粒子分散体) の調製)

ビーカー中で D I S P E R B Y K - 2 0 0 8 (B Y K 製アクリルコポリマー、有効成分 6 0 %) 1 0. 0 g を高純水 2 9 4. 0 g に溶解させ、日本精機製作所製エクセルオートホモジナイザーで 5 0 0 0 r p m、3 0 分間攪拌を行いながら、無機中空粒子(シリナックス(登録商標):日鉄鉱業製中空シリカ(一次粒子径 8 0 ~ 1 3 0 n m、シリカ膜厚 5 ~ 1 5 n m)) 5 0. 0 g を 1 0 分割して添加し混合させ、塊のない状態まで分散し、徐々に回転数を上げていき 1 0 0 0 0 r p m で 3 0 分間攪拌を行った。

得られた顔料分散液を水冷しながら日本精機製作所製超音波ホモジナイザー U S - 3 0 0 T (チップφ 2 6) にて 2 0 0 μ A で 1 時間処理し、5 μ m のメンブランフィルター(セルロースアセテート膜)にて濾過を行って、無機中空粒子が 1 4. 1 質量%の無機中空粒子分散体を得た。得られた分散体中の分散粒子について、粒度分布測定装置(マイクロトラック U P A、日機装株式会社製)で測定した平均粒子径 (D 5 0) は 3 0 0 n m であった。

【0129】

<インクの調製方法>

インクの調製は、表 2 - 1 ~ 表 2 - 4 に記載したとおりの処方で混合攪拌し、非白色インクは 0. 2 μ m ポリプロピレンフィルターにて、白色インクは 0. 5 μ m ポリプロピレンフィルターにて濾過することにより作製した。

なお、界面活性剤は以下のものを使用した。

F S - 3 0 0 (D u P o n t 社製フッ素系界面活性剤)

また、使用した樹脂は以下の通りである。

ウレタン樹脂 A :

第一工業製薬製スーパーフレックス 2 1 0 (T g : 4 1 °C)

ウレタン樹脂 B :

第一工業製薬製スーパーフレックス 4 2 0 (T g : - 1 0 °C)

アクリル樹脂 A :

D I C 製ボンコート C F - 6 1 4 0 (T g : 1 2 °C)

スチレンアクリル樹脂 A :

日信化学製ビニブラン 2 6 8 5 (T g : 5 0 °C)

スチレンアクリル樹脂 B :

D I C 製ボンコート C G - 8 4 0 0 (T g : 2 5 °C)

ポリエステル樹脂 A :

ユニチカ製エリーテル K A - 5 0 3 4 (T g : 6 7 °C)

塩化ビニル樹脂 A :

日信化学製ビニブラン 7 3 5 (T g : 4 2 °C)

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂 A :

日信化学製ソルバイン T A 3 (T g : 6 5 °C)

【 0 1 3 0 】

【 表 2 - 1 】

成分		インク調製例 No.												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ブラック顔料分散体 A	固形分の含量	4	4	4	4	4			4	4	4	4	4	4
ブラック顔料分散体 B							4							
ブラック顔料分散体 C								4						
ウレタン樹脂 A		7					7	7			1.6	12.4		
ウレタン樹脂 B													7	
アクリル樹脂 A			2											
スチレンアクリル樹脂 A				8										
スチレンアクリル樹脂 B														7
ホリスエステル樹脂 A					6									
塩化ビニル樹脂 A									7					
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂 A										7				
FS-300		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1, 2-プロパンジオール		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ジエチレングリコールモノブチルエーテル		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
プロキセル LV (アビシア社製)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イオン交換水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
総量		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

10

【 0 1 3 1 】

【 表 2 - 2 】

20

	インク 調製例14	インク 調製例15	インク 調製例16	インク 調製例17	インク 調製例18
ブラック顔料分散体 D (固形分として記載)	4				
ブラック顔料分散体 E (固形分として記載)		4			
シアン分散体 A (固形分として記載)			4		
マゼンタ分散体 A (固形分として記載)				4	
イエロー分散体 A (固形分として記載)					4
ウレタン樹脂 A (固形分として記載)	7	7	7	7	7
FS-300	2	2	2	2	2
1, 2-プロパンジオール	30	30	30	30	30
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5	5	5	5	5
プロキセル LV (アビシア社製)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量
総量 (部)	100	100	100	100	100

30

【 0 1 3 2 】

【表 2 - 3】

	インク 調製例19	インク 調製例20	インク 調製例21	インク 調製例22	インク 調製例23	インク 調製例24
白色顔料分散体A（固形分として記載）	7					
白色顔料分散体B（固形分として記載）		7				
白色顔料分散体C（固形分として記載）			7			
シアン顔料分散体B（固形分として記載）				4		
マゼンタ顔料分散体B（固形分として記載）					4	
イエロー顔料分散体B（固形分として記載）						4
ウレタン樹脂A（固形分として記載）	7	7	7	7	7	7
FS-300	2	2	2	2	2	2
1, 2-プロパンジオール	30	30	30	30	30	30
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5	5	5	5	5	5
プロキセルLV（アビシア社製）	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量
総量（部）	100	100	100	100	100	100

10

【0133】

【表 2 - 4】

	インク 調製例25	インク 調製例26
白色顔料分散体D（固形分として記載）	7	
白色顔料分散体E（固形分として記載）		7
白色顔料分散体A（固形分として記載）		
シアン顔料分散体B（固形分として記載）		
マゼンタ顔料分散体B（固形分として記載）		
イエロー顔料分散体B（固形分として記載）		
ウレタン樹脂A（固形分として記載）	7	7
FS-300	2	2
1, 2-プロパンジオール	30	30
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5	5
プロキセルLV（アビシア社製）	0.1	0.1
イオン交換水	残量	残量
総量（部）	100	100

20

30

【0134】

作製したインク調製例1～13のインクについて、以下の吐出安定性の評価を行った。

<吐出安定性評価>

作製したインクを図3で示した循環型の液滴吐出装置であるインクジェットプリンター（リコー製IPSiO GXe5500改造機）に充填し、ヘッドのキャッピングを外した状態で温度25℃、湿度15%RHで1時間放置した後、ノズルチェックパターンを印

40

す。Bまでが許容範囲である。

A： 不吐出、噴射乱れが全く存在しない。

B： 若干の噴射乱れが認められる。

C： 不吐出が認められるノズルが存在する。

D： 不吐出が認められるノズルが大量に存在する。

【0135】

【表 3】

	インク 調製例1	インク 調製例2	インク 調製例3	インク 調製例4	インク 調製例5	インク 調製例6	インク 調製例7	インク 調製例8	インク 調製例9	インク 調製例10	インク 調製例11	インク 調製例12	インク 調製例13
吐出安定性評価	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A	B	A	A

【0136】

＜インクセットの実施例＞

（インクセット実施例 1～25）

インクセットは表 4－1 及び表 4－2 に示した液体組成物とインクの組み合わせ、および条件により、液体組成物の塗工およびインクの吐出を行い、印字部ラミネート強度評価、画像濃度評価、ネガ文字潰れ評価、耐擦過性評価、乾燥性評価を実施し、評価結果を表 4－1 及び表 4－2 に記載した。評価方法は以下に記載したとおりである。

【0137】

（インクセット実施例 26～33）

インクセット実施例 26 では、インクセット実施例 1 と同じインクセットを用い、片面がコロナ処理された OPP フィルム（東洋紡製パイレン P 2102）のコロナ処理されていない面（印字面と逆側）を用いて評価を行った。

インクセット実施例 27 では、インクセット実施例 1 と同じインクセットを用い、通常 80℃2 分の乾燥条件のところ、室温で一晩放置したあとに評価を行った。

インクセット実施例 28 では、インクセット実施例 1 と同じインクセットを用い、液体組成物の塗工をバーコーター No. 1（巻線径 0.025 mm、付着量 1.4 g/m²）で行うところ、ロールコーターで付着量 0.3 g/m² になるように調整して評価を行った。

インクセット実施例 29 では、インクセット実施例 1 と同じインクセットを用い、液体組成物の塗工をバーコーター No. 1（巻線径 0.025 mm、付着量 1.4 g/m²）で実施していたところ巻線 0.035 mm（付着量 2.3 g/m²）で評価を行った。

インクセット実施例 30 では、インクセット実施例 1 と同じインクセットを用い、インクをプリンタで 10 g/m² となるよう吐出させているところを 3 g/m² となるように調製して評価を行った。

インクセット実施例 31 では、インクセット実施例 1 と同じインクセットを用い、インクをプリンタで 10 g/m² となるよう吐出させているところを 15 g/m² となるように調製して評価を行った。

インクセット実施例 32 では、インクセット実施例 1 と同じインクセットを用い、液体組成物の塗工をバーコーター No. 1（巻線径 0.025 mm、付着量 1.4 g/m²）で行うところ、ロールコーターで付着量 0.4 g/m² になるように速度を調整して評価を行った。

インクセット実施例 33 では、インクセット実施例 1 と同じインクセットを用い、液体組成物の塗工をバーコーター No. 1（巻線径 0.025 mm、付着量 1.4 g/m²）で実施していたところ巻線 0.03 mm（付着量 2.0 g/m²）で評価を行った。

実施例 26～33 の評価結果は表 4－3 に記載した通りであった。

【0138】

（インクセット実施例 34～38）

インクセットは表 4－4 に示した液体組成物とインクの組み合わせ、および条件により、液体組成物の塗工およびインクの吐出を行い、印字部ラミネート強度評価、画像濃度評価、ネガ文字潰れ評価、耐擦過性評価、乾燥性評価を実施し、評価結果を表 4－4 に記載した。評価方法は以下に記載したとおりである。

【0139】

（インクセット実施例 39～46）

インクセットは表 4－5 に示した液体組成物とインクの組み合わせ、および条件により

、液体組成物の塗工およびインクの吐出を行い、印字部ラミネート強度評価、画像濃度評価、ネガ文字潰れ評価、耐擦過性評価、乾燥性評価、色域評価、白インク沈降性評価を実施し、評価結果を表４－５に記載した。評価方法は以下に記載したとおりである。

インクセット実施例３９では、インクセット実施例１の液体組成物およびブラックインク、インク調製例１９の白色インクを用いて評価を行った。この際、インクの付与はブラックインク、白色インクの順に行った。

インクセット実施例４０では、インクセット実施例１の液体組成物およびブラックインク、インク調製例２０の白色インクを用いて評価を行った。この際、インクの付与はブラックインク、白色インクの順に行った。

インクセット実施例４１では、インクセット実施例１の液体組成物およびブラックインク、インク調製例２１の白色インクを用いて評価を行った。この際、インクの付与はブラックインク、白色インクの順に行った。

インクセット実施例４２では、インクセット実施例１の液体組成物およびブラックインク、インク調製例２２～２４のシアンインク、マゼンタインク、イエローインク、インク調製例１９の白色インクを用いて色域評価を行った。この際、インクの付与は非白色インク、白色インクの順に行った。

インクセット実施例４３では、インクセット実施例１の液体組成物およびブラックインク、インク調製例２２～２４のシアンインク、マゼンタインク、イエローインクを用いて色域評価を行った。

インクセット実施例４４では、インクセット実施例１の液体組成物およびブラックインク、インク調製例２５の白色インクを用いて評価を行った。この際、インクの付与はブラックインク、白色インクの順に行った。

インクセット実施例４５では、インクセット実施例１の液体組成物およびブラックインク、インク調製例２６の白色インクを用いて評価を行った。この際、インクの付与はブラックインク、白色インクの順に行った。

インクセット実施例４６では、インクセット実施例１の液体組成物およびブラックインク、インク調製例２２～２４のシアンインク、マゼンタインク、イエローインク、インク調製例２５の白色インクを用いて評価を行った。この際、インクの付与は非白色インク、白色インクの順に行った。

【０１４０】

（インクセット実施例４７～７０）

インクセットは表４－６～表４－７に示した液体組成物とインクの組み合わせ、および条件により、液体組成物の塗工およびインクの吐出を行い、印字部ラミネート強度評価、画像濃度評価、ネガ文字潰れ評価、耐擦過性評価、乾燥性評価を実施し、評価結果を表４－６～表４－７に記載した。評価方法は以下に記載したとおりである。

【０１４１】

（インクセット実施例７１～７６）

インクセット実施例７１では、インクセット実施例１０と同じインクセットを用い、片面がコロナ処理されたOPPフィルム（東洋紡製パイレンP2102）のコロナ処理されていない面（印字面と逆側）を用いて評価を行った。

インクセット実施例７２では、インクセット実施例１０と同じインクセットを用い、通常８０℃２分の乾燥条件のところ、室温で一晩放置したあとに評価を行った。

インクセット実施例７３では、インクセット実施例１０と同じインクセットを用い、液体組成物の塗工をバーコーターNo. １（巻線径０．０２５mm、付着量１．４g/m²）で行うところ、ロールコーターで付着量０．３g/m²になるように調整して評価を行った。

インクセット実施例７４では、インクセット実施例１０と同じインクセットを用い、液体組成物の塗工をバーコーターNo. １（巻線径０．０２５mm、付着量１．４g/m²）で実施していたところ巻線０．０３５mm（付着量２．３g/m²）で評価を行った。

インクセット実施例７５では、インクセット実施例１０と同じインクセットを用い、イ

10

20

30

40

50

ンクをプリンタで 10 g/m^2 となるよう吐出させているところを 3 g/m^2 となるように調製して評価を行った。

インクセット実施例 76 では、インクセット実施例 10 と同じインクセットを用い、インクをプリンタで 10 g/m^2 となるよう吐出させているところを 15 g/m^2 となるように調製して評価を行った。

インクセット実施例 71 ～ 76 の評価結果は表 4-8 に記載した通りであった。

【0142】

(インクセット実施例 77 ～ 81)

インクセットは表 4-9 に示した液体組成物とインクの組み合わせ、および条件により、液体組成物の塗工およびインクの吐出を行い、印字部ラミネート強度評価、画像濃度評価、ネガ文字潰れ評価、耐擦過性評価、乾燥性評価を実施し、評価結果を表 4-9 に記載した。評価方法は以下に記載したとおりである。

【0143】

(インクセット実施例 82 ～ 93)

インクセットは表 4-10 に示した液体組成物とインクの組み合わせ、および条件により、液体組成物の塗工およびインクの吐出を行い、印字部ラミネート強度評価、画像濃度評価、ネガ文字潰れ評価、耐擦過性評価、乾燥性評価を実施し、評価結果を表 4-10 に記載した。評価方法は以下に記載したとおりである。

【0144】

<インクセット比較例 1 ～ 6>

インクセットの比較例には表 4-11 に示した通りの液体組成物とインクの組み合わせ、および条件により、液体組成物の塗工およびインクの吐出を行い、印字部ラミネート強度評価、画像濃度評価、ネガ文字潰れ評価、耐擦過性評価、乾燥性評価を行った。評価結果を表 4-11 に記載した。

【0145】

尚、液体組成物の塗工は、インクセット実施例 26 及び 71 以外では、OPP フィルム（東洋紡製パイレン P2102）のコロナ処理面に、更に表 4-1 ～ 表 4-11 に記載の表面改質処理を行い、表面改質処理を行った面に、表 4-1 ～ 表 4-11 に記載の条件で液体組成物を塗工した。インクセット実施例 26 及び 71 においては、OPP フィルム（東洋紡製パイレン P2102）のコロナ処理されていない面に、表 4-3、表 4-8 に記載の条件で液体組成物を塗工した。

【0146】

<印字部ラミネート強度評価>

作製したインクをインクジェットプリンタ（株式会社リコー製 IPSiO GXe5500）に充填し、予めバーコーター No. 1 で液体組成物を塗工したのち乾燥させた OPP フィルム（東洋紡製パイレン P2102）に対して、表 4-1 ～ 表 4-11 に記載の条件で、インクを用いてベタ画像を印刷し、乾燥させた。ブラックインクおよびカラーインクを用いる場合は、混合ベタ画像を印刷した。

ベタ部にドライラミネート用接着剤（主剤 TM-320 / 硬化剤 CAT-13B、東洋モートン社製）をバーコーターで塗工し、CPP（東洋紡社製パイレン P1128）を貼りあわせた後、 40°C で 48 時間エージングした。

積層物を 15 mm 幅にカットしたのち、剥離強度を測定した。

B までが許容範囲である。

[評価基準]

A： $5 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 以上の強度が得られる。

B： $3 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 以上 $5 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 未満の強度が得られる。

C： $1 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 以上 $3 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 未満の強度が得られる。

D： $1 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 未満の強度しか得られない。

【0147】

<画像濃度評価>

10

20

30

40

50

作製したインクをインクジェットプリンタ（株式会社リコー製 I P S i O G X e 5 5 0 0）に充填し、予めバーコーター N o . 1 で液体組成物を塗工したのち乾燥させた O P P フィルム（東洋紡製パイレン P 2 1 0 2）に対して、1 2 0 0 × 1 2 0 0 d p i で表 4 - 1 ~ 表 4 - 1 1 に記載の条件で、インク（ブラックインク）を用いて、ベタ印字を行った後、乾燥させてベタ部の濃度を測定し、以下の基準で判断した。

B までが許容範囲である。

[評価基準]

A : 画像濃度 2 . 0 以上

B : 画像濃度 1 . 5 以上 2 . 0 未満

C : 画像濃度 1 . 0 以上 1 . 5 未満

D : 画像濃度 1 . 0 未満

10

【0 1 4 8】

<ネガ文字潰れ評価>

作製したインクをインクジェットプリンタ（株式会社リコー製 I P S i O G X e 5 5 0 0）に充填し、予めバーコーター N o . 1 で液体組成物を塗工したのち乾燥させた O P P フィルム（東洋紡製パイレン P 2 1 0 2）に対して、表 4 - 1 ~ 表 4 - 1 1 に記載の条件で、インク（ブラックインク）を用いて、ゴシック体の白抜け文字チャートを印字し、乾燥した。

得られた画像の文字の可読性を肉眼で判断し、以下の基準で目視評価し、B までを許容範囲とした。

20

[評価基準]

S : 2 p t ゴシック体が可読である。

A : 2 p t は非可読であるが、3 p t は可読である。

B : 3 p t は非可読であるが、4 p t は可読である。

C : 4 p t は非可読であるが、5 p t は可読である。

D : 5 p t が非可読である。

また、カラーインクを用いたインクセット実施例 4 2、4 3、4 6 について、カラーインク単独でゴシック体の白抜け文字チャートを印字し、ブラックインクと同様に文字の可読性を評価した。評価結果は、ブラックインクの結果と同じであった。

30

【0 1 4 9】

<耐擦過性評価>

作製したインクをインクジェットプリンタ（株式会社リコー製 I P S i O G X e 5 5 0 0）に充填し、予めバーコーター N o . 1 で液体組成物を塗工したのち乾燥させた O P P フィルム（東洋紡製パイレン P 2 1 0 2）に対して、表 4 - 1 ~ 表 4 - 1 1 に記載の条件で、インクを用いて、ベタ画像を印刷した後、乾燥させた。ブラックインクおよびカラーインクを用いる場合は、混合ベタ画像を印刷した。

ベタ部を乾いた木綿（カナキン 3 号）で 4 0 0 g の加重をかけて擦過し、下記基準により耐擦過性を判定し、B までが許容範囲とした。

[評価基準]

A : 1 0 0 回以上擦っても画像が変化しない。

B : 1 0 0 回擦った段階で多少の傷が残るが画像濃度には影響しない。

C : 1 0 0 回擦過する間に画像濃度が低下してしまう。

D : 5 0 回以下の擦過にて画像濃度が低下してしまう。

40

【0 1 5 0】

<乾燥性評価>

作製したインクをインクジェットプリンタ（株式会社リコー製 I P S i O G X e 5 5 0 0）に充填し、予めバーコーター N o . 1 で液体組成物を塗工したのち乾燥させた O P P フィルム（東洋紡製パイレン P 2 1 0 2）に対して、表 4 - 1 ~ 表 4 - 1 1 に記載の条件で、インクを用いてベタ画像を印刷した後、2 5 ° C で所定の時間乾燥させた。ブラックインクおよびカラーインクを用いる場合は、混合ベタ画像を印刷した。

50

乾燥後のベタ部に濾紙を押し当て、濾紙へのインクの転写の具合から以下の基準により判定した。

- A：25℃15分の乾燥条件で濾紙への転写がなくなる。
- B：25℃30分の乾燥条件で濾紙への転写がなくなる。
- C：25℃60分の乾燥条件で濾紙への転写がなくなる。
- D：25℃60分の乾燥条件でも濾紙への転写がなくなる。

【0151】

<色域の評価>

インクセット実施例42、43および46のインクを、インクジェットプリンタ（株式会社リコー製IPSIO GX5500）に充填し、予めバーコーターNo. 1で液体組成物を塗工したのち乾燥させたOPP（東洋紡製パイレンP2102）に対して、1200×1200dpiで表4-5に記載の条件で、カラーチャート画像を印刷した後、乾燥させた。その後、測色器Xrite exact（Xrite社製）を用いてカラーチャート画像を測定し、各インクセットのL*値a*値b*値からガマット体積を算出し、以下の基準で判断した。Bまでが許容範囲である。

[評価基準]

- A：ガマット値300，000以上
- B：ガマット値200，000以上300，000未満
- C：ガマット値200，000未満

【0152】

<白インク沈降性評価>

調製したインクの中空粒子および顔料の沈降性は、タービスキャンMA2000（英弘精機株式会社製）を用いて評価した。

方法としては、評価インクを超音波分散処理（100W、40分）し、均一状態にしてから、ピペットを用いて装置専用のガラスセルに評価インクを5.5ml入れた。

セル内の評価インクの液面が安定した30分後に測定を行い、この時間を沈降性評価開始とした。

その後、23℃で静置し、120時間後まで測定を行い、沈降性評価開始を基準とした偏差表示にて、沈降性を確認した。沈降性を確認は、主に、上澄みの生成による後方散乱光の変化を、ピークの積算（相対値モード）で行い、以下の基準で評価した。

- A：評価開始120時間後の相対変化が5%未満
- B：評価開始120時間後の相対変化が5%以上10%未満
- C：評価開始120時間後の相対変化が10%以上

【0153】

10

20

30

【表 4-1】

[illegible]

【表 4 - 2】

	インクセット 実施例14	インクセット 実施例15	インクセット 実施例16	インクセット 実施例17	インクセット 実施例18	インクセット 実施例19	インクセット 実施例20	インクセット 実施例21	インクセット 実施例22	インクセット 実施例23	インクセット 実施例24	インクセット 実施例25
使用液	液体組成物	インク	インク R/P	インク樹脂粒子Tg2	インク樹脂粒子Tg1	被印刷物表面改質処理	インク付与後加熱工程	液体組成物の付着量 (g/m ²)	インクの付着量 (g/m ²)	印字部ラミネート強度評価 (OPP)	画像濃度	ネガ文字つぶれ
	調整例1	調整例1	調整例1	調整例1	調整例1	調整例1	調整例1	調整例1	調整例1	調整例1	調整例1	調整例1
	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
	41°C	41°C	41°C	41°C	41°C	41°C	41°C	41°C	41°C	41°C	41°C	41°C
条件	0°C	-30°C	30°C	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C
	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ
	80°C2分	80°C2分	80°C2分	80°C2分	80°C2分	80°C2分	80°C2分	80°C2分	80°C2分	80°C2分	80°C2分	80°C2分
	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
評価結果	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	B	A	B	B	A	B	B	B	B	B	A	B
	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐擦過性	B	B	A	B	A	B	B	B	B	B	B	B
	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【表 4 - 3】

使用液	液体組成物	インクセット 実施例26	インクセット 実施例27	インクセット 実施例28	インクセット 実施例29	インクセット 実施例30	インクセット 実施例31	インクセット 実施例32	インクセット 実施例33	
		実施例1								
		インク								
		調整例1								
条件	インク R/P	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	
	インク樹脂粒子Tg2	41℃	41℃	41℃	41℃	41℃	41℃	41℃	41℃	
	液体組成物ノニオン性樹脂粒子Tg1	0℃	0℃	0℃	0℃	0℃	0℃	0℃	0℃	
	被印刷物表面改質処理	未処理	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	
条件	インク付与後加熱工程	80℃2分	非加熱	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	
	液体組成物の付着量（g/m2）	1.4	1.4	0.3	2.3	1.4	1.4	1.4	2.0	
	インクの付着量（g/m2）	10	10	10	10	3	15	10	10	
	印字部ラミネート強度評価（OPP）	B	B	A	B	A	A	A	A	
評価結果	画像濃度	A	A	A	B	B	A	A	A	
	ネガ文字つぶれ	A	A	B	A	A	B	A	A	
	耐擦過性	A	B	A	B	B	A	A	A	
	乾燥性	A	A	A	B	A	B	A	A	

【 0 1 5 6 】

10

20

30

40

【表 4 - 4】

		インクセット 実施例34	インクセット 実施例35	インクセット 実施例36	インクセット 実施例37	インクセット 実施例38
使用液	液体組成物	実施例1	実施例1	実施例1	実施例1	実施例1
	インク	調製例14	調製例15	調製例16	調製例17	調製例18
	インク R/P	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
	インク樹脂粒子Tg2	41℃	41℃	41℃	41℃	41℃
	液体組成物ノニオン性樹脂粒子Tg1	0℃	0℃	0℃	0℃	0℃
条件	被印刷物表面改質処理	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ
	インク付与後加熱工程	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分
	液体組成物の付着量 (g/m ²)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	インクの付着量 (g/m ²)	10	10	10	10	10
評価結果	印字部ラミネート強度評価(OPP)	A	A	A	A	A
	画像濃度	A	A	A	A	A
	ネガ文字つぶれ	A	A	A	A	A
	耐擦過性	A	A	A	A	A
	乾燥性	A	A	A	A	A

【 0 1 5 7 】

【 0 1 5 8 】

使用液	液体組成物	インクセット 実施例39	インクセット 実施例40	インクセット 実施例41	インクセット 実施例42	インクセット 実施例43	インクセット 実施例44	インクセット 実施例45	インクセット 実施例46
	ブラックインク	実施例1	実施例1	実施例1	実施例1	実施例1	実施例1	実施例1	実施例1
	カラーインク	調製例1	調製例1	調製例1	調製例1	調製例1	調製例1	調製例1	調製例1
		—	—	—	調製例22～24	調製例22～24	—	—	調製例22～24
	白インク	調製例19	調製例20	調製例21	調製例19	—	調製例25	調製例26	調製例25
条件	ブラックインク R/P	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
	ブラックインク樹脂粒子Tg2	41℃	41℃	41℃	41℃	41℃	41℃	41℃	41℃
	カラーインク R/P	—	—	—	全て1.75	全て1.75	—	—	全て1.75
	カラーインク樹脂粒子Tg2	—	—	—	全て41℃	全て41℃	—	—	全て41℃
	白インク R/P	1.00	1.00	1.00	1.00	—	1.00	1.00	1.00
条件	白インク樹脂粒子Tg2	41℃	41℃	41℃	41℃	—	41℃	41℃	41℃
	液体組成物ノニオン性樹脂粒子Tg1	0℃	0℃	0℃	0℃	0℃	0℃	0℃	0℃
	被印刷物表面改質処理	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ
	インク付与後加熱工程	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分
	液体組成物の付着量 (g/m2)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
評価結果	インクの付着量 (g/m2)	10	10	10	10	10	10	10	10
	印字部ラミネート強度評価面(OPP)	A	A	A	A	A	A	A	A
	画像濃度	A	B	B	A	B	A	A	A
	ネガ文字つぶれ	A	A	A	A	A	A	A	A
	耐擦過性	A	A	A	A	A	A	A	A
白インク評価面	乾燥性	A	A	A	A	A	A	A	A
	色域	—	—	—	A	B	—	—	A
白インク評価面	白インク洗降性	B	B	B	B	—	A	A	A

40

【表 4-6】

[illegible]

【表 4 - 7】

	インクセット 実施例59	インクセット 実施例60	インクセット 実施例61	インクセット 実施例62	インクセット 実施例63	インクセット 実施例64	インクセット 実施例65	インクセット 実施例66	インクセット 実施例67	インクセット 実施例68	インクセット 実施例69	インクセット 実施例70
使用液	液体組成物	実施例42	実施例43	実施例10	実施例10	実施例10	実施例10	実施例10	実施例10	実施例10	実施例10	実施例33
	インク	調製例1	調製例1	調製例5	調製例6	調製例7	調製例8	調製例9	調製例10	調製例11	調製例12	調製例13
	インク R/P	1.75	1.75	—	1.75	1.75	1.75	1.75	0.40	3.10	1.75	1.75
条件	インク樹脂粒子Tg2	41℃	41℃	—	41℃	41℃	42℃	65℃	41℃	41℃	-10℃	25℃
	液体組成物/ニオン性樹脂粒子Tg1	0℃	30℃	0℃	0℃	0℃	0℃	0℃	0℃	0℃	0℃	25℃
	被印刷物表面改質処理	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ
	インク付与後加熱工程	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分
評価結果	液体組成物の付着量 (g/m2)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	インクの付着量 (g/m2)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	印字部ラミネート強度評価(OPP)	B	A	B	B	A	B	B	B	B	A	B
	画像濃度	A	A	A	B	A	B	B	B	A	A	A
評価結果	ネガ文字つぶれ	S	S	S	S	S	S	S	S	A	S	S
	耐擦過性	B	B	A	B	A	B	B	B	A	B	B
	乾燥性	A	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A

【表 4 - 8】

	インクセット 実施例71	インクセット 実施例72	インクセット 実施例73	インクセット 実施例74	インクセット 実施例75	インクセット 実施例76
液体組成物	実施例10	実施例10	実施例10	実施例10	実施例10	実施例10
インク	調製例1	調製例1	調製例1	調製例1	調製例1	調製例1
インク R/P	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
インク樹脂粒子Tg2	41°C	41°C	41°C	41°C	41°C	41°C
液体組成物ノニオン性樹脂粒子Tg1	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C	0°C
被印刷物表面改質処理	未処理	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ
インク付与後加熱工程	80°C2分	非加熱	80°C2分	80°C2分	80°C2分	80°C2分
液体組成物の付着量 (g/m ²)	1.4	1.4	0.3	2.3	1.4	1.4
インクの付着量 (g/m ²)	10	10	10	10	3	15
印字部ラミネート強度評価(OPP)	B	B	A	B	A	A
画像濃度	A	A	A	B	B	A
ネガ文字つぶれ	S	S	A	S	S	A
耐擦過性	A	B	A	B	B	A
乾燥性	A	A	A	B	A	B

【 0 1 6 1】

10

20

30

40

【表 4 - 9】

	インクセット 実施例77	インクセット 実施例78	インクセット 実施例79	インクセット 実施例80	インクセット 実施例81
使用液	液体組成物	インク	インク R/P	インク樹脂粒子Tg2	インク樹脂粒子Tg1
	被印刷物表面改質処理	インク付与後加熱工程	液体組成物の付着量 (g/m ²)	インクの付着量 (g/m ²)	印字部ラミネート強度評価(OPP)
	画像濃度	ネガ文字つぶれ	耐擦過性	乾燥性	
条件	インク付与後加熱工程	液体組成物の付着量 (g/m ²)	インクの付着量 (g/m ²)	印字部ラミネート強度評価(OPP)	画像濃度
	ネガ文字つぶれ	耐擦過性	乾燥性		
評価結果	インク付与後加熱工程	液体組成物の付着量 (g/m ²)	インクの付着量 (g/m ²)	印字部ラミネート強度評価(OPP)	画像濃度
	ネガ文字つぶれ	耐擦過性	乾燥性		

【 0 1 6 2 】

10

20

30

【表 4 - 1 0】

使用液	インク	インクセット 実施例82 調整例1	インクセット 実施例83 調整例2	インクセット 実施例84 調整例3	インクセット 実施例85 調整例4	インクセット 実施例86 調整例1	インクセット 実施例87 調整例2	インクセット 実施例88 調整例1	インクセット 実施例89 調整例2	インクセット 実施例90 調整例3	インクセット 実施例91 調整例4	インクセット 実施例92 調整例1	インクセット 実施例93 調整例2
	インク R/P	1.75 41℃ 0℃	0.50 12℃ 0℃	2.00 50℃ -25℃	1.50 67℃ 9℃	1.75 41℃ 20℃	0.50 12℃ 25℃	1.75 41℃	0.50 12℃	2.00 50℃	1.50 67℃	1.75 41℃	0.50 12℃
条件	液体組成物/ニオン性樹脂粒子Tg1	Tgが-30～30℃のものを併用											
	被印刷物表面改質処理	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	ブラズマ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	コロナ	ブラズマ
評価結果	インク付与後加熱工程	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分	80℃2分
	液体組成物の付着量 (g/m2)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	インクの付着量 (g/m2)	10	6	4	10	13	14	10	6	4	10	13	14
	印字部ラミネート強度評価(OPP)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	画像濃度	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
評価結果	ネガ文字つぶれ	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	耐擦過性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	乾燥性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【表 4－1 1】

使用液		インクセット 比較例1	インクセット 比較例2	インクセット 比較例3	インクセット 比較例4	インクセット 比較例5	インクセット 比較例6
		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
		調整例1	調整例2	調整例3	調整例4	調整例5	調整例6
評価結果	液体組成物	—	C	C	B	A	A
	インク	—	A	B	C	A	A
	印字部ラミネート強度評価(OPP)	—	A	A	A	C	D
	画像濃度	—	D	D	C	A	A
	ネガ文字つぶれ	—	A	A	A	A	A
	耐擦過性	—	A	A	A	A	A
	乾燥性	—	A	A	A	A	A

【符号の説明】

【0 1 6 4】

(図 1、図 2 について)

4 0 0 画像形成装置

4 0 1 画像形成装置の外装

4 0 1 c 装置本体のカバー

4 0 4 カートリッジホルダ

4 1 0 メインタンク

4 1 0 k、4 1 0 c、4 1 0 m、4 1 0 y ブラック (K)、シアン (C)、マゼンタ (M)、イエロー (Y) の各色用のメインタンク

4 1 1 インク収容部

4 1 3 インク排出口

4 1 4 収容容器ケース

- 4 2 0 機構部
- 4 3 4 吐出ヘッド
- 4 3 6 供給チューブ

【0165】

(図3～図8について)

- 1 ノズル板
- 2 流路板
- 3 振動板部材
- 4 ノズル
- 6 個別液室 10
- 6 a、6 b、6 c、6 d、6 e 個別液室を構成する貫通溝部
- 7 流体抵抗部
- 7 a 流体抵抗部を構成する貫通溝部
- 8 液導入部
- 8 a、8 b 液導入部を構成する貫通溝部
- 9 フィルタ部
- 10 共通液室
- 10 A 下流側共通液室
- 10 a 貫通溝部
- 10 B 上流側共通液室 20
- 10 b 溝部
- 11 圧電アクチュエータ
- 12 圧電部材
- 12 A、12 B 圧電素子
- 13 ベース部材
- 15 フレキシブル配線部材
- 20 共通液室部材
- 21 第1共通液室部材
- 22 第2共通液室部材
- 25 a、25 b 圧電アクチュエータ用貫通孔 30
- 30 振動領域
- 30 a、30 b 凸部
- 40 流路部材
- 41～45 板状部材
- 50 循環共通液室
- 50 a 溝部
- 51 流体抵抗部
- 51 a 流体抵抗部を構成する貫通溝部
- 52、53 循環流路
- 52 a、52 b 循環流路を構成する貫通溝部 40
- 53 a、53 b、53 c、53 d 循環流路を構成する貫通溝部
- 71 供給ポート
- 71 a 貫通穴
- 81 循環ポート
- 81 a、81 b 貫通穴

【0166】

(図10について)

- 1 前処理液
- 2 膜厚制御ローラ
- 3 汲み上げローラ 50

- 4 付与ローラ
- 5 カウンタローラ
- 6 被印刷物
- 7 給紙ローラ
- 20 インクジェット記録ヘッド

【0167】

(図11について)

- 201 対向ローラ
- 202 圧力調整装置
- 203 記録媒体
- 204 前処理液収容容器
- 205 前処理液
- 206 攪拌・供給ローラ
- 207 移送ローラ
- 208 薄膜化ローラ
- 209 塗布ローラ

【先行技術文献】

【特許文献】

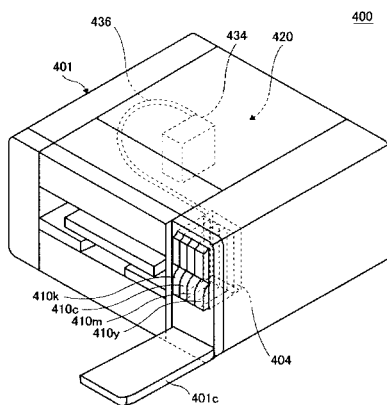
【0168】

- 【特許文献1】特開2015-71738号公報
- 【特許文献2】特開2008-290292号公報
- 【特許文献3】特開2015-71289号公報

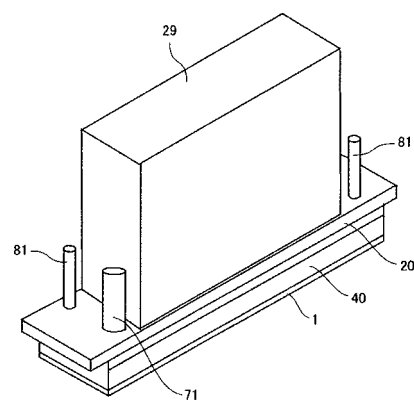
10

20

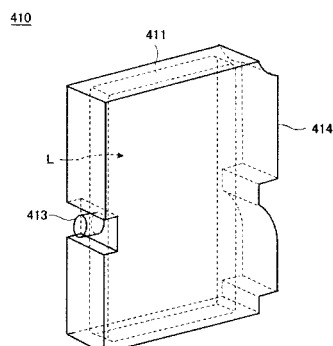
【図1】



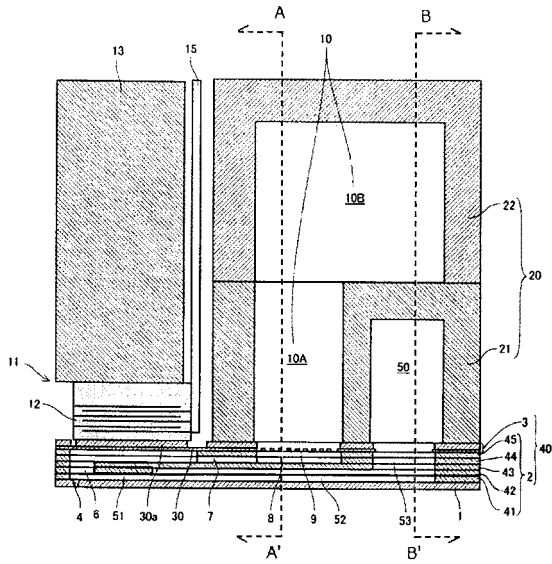
【図3】



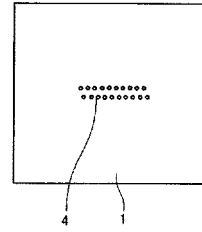
【図2】



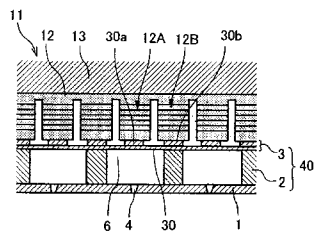
【図 4】



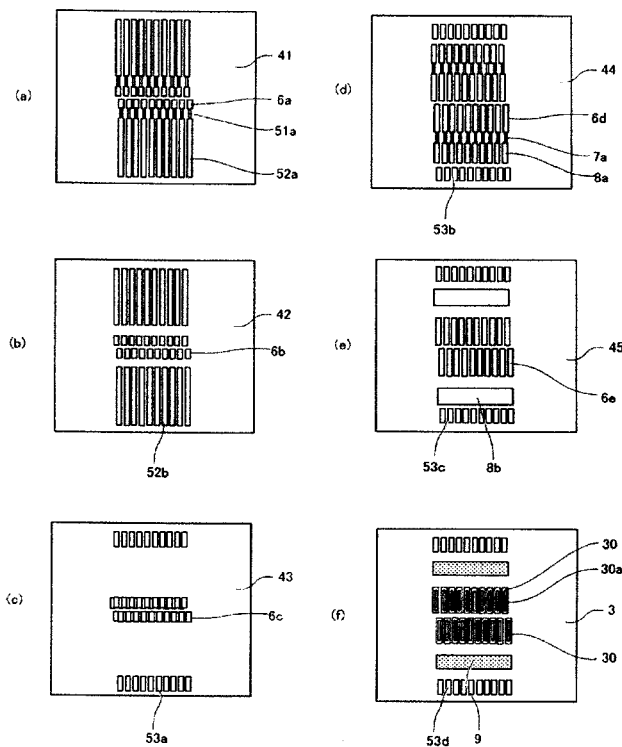
【図 6】



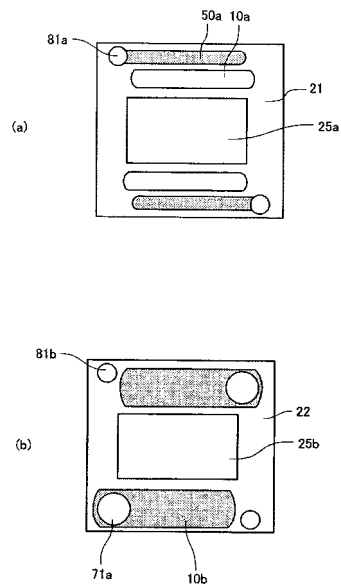
【図 5】



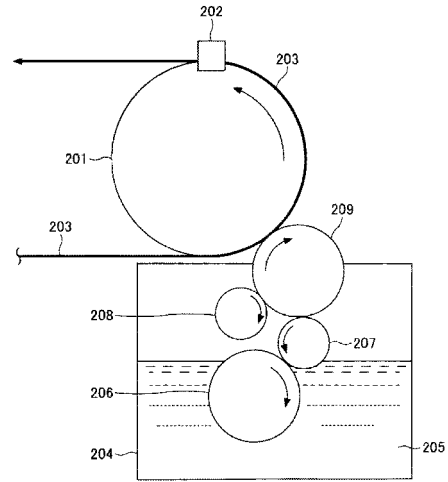
【図 7】



【図 8】



【 図 1 1 】



A detailed technical drawing of a mechanical device, likely a pump or a specialized transport mechanism, shown in a cross-sectional view. The device is composed of several main sections. At the top, there is a housing (1) containing a central component (2) with a spring (3) and a piston-like part (4). A shaft (5) extends from this section. Below this is a middle section with a large cylindrical component (10) and a smaller one (11). A lever arm (12) is attached to the side. The bottom section features a long, angled channel (13) with a piston (14) and a spring (15). A shaft (16) enters from the left. Various other components are labeled with numbers: 17, 18, 19, 20, 21, 22. The drawing is a black and white line drawing with clear labels for each part.

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	B 4 1 J	2/18
	B 4 1 M	5/00 1 2 0
	B 4 1 M	5/00 1 1 2

(72)発明者 花澤 宏文
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 古川 壽一
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 関口 聖之
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 今永 之弘
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 田中 彩加
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム (参考) 2C056 EA13 EE18 FA04 FA10 FC02 HA05 HA42 HA60 KB16
2H186 AB02 AB27 AB39 AB45 AB46 AB47 AB53 AB54 AB56 AB57
BA08 DA10 FA07 FB11 FB16 FB17 FB18 FB22 FB25 FB29
FB48 FB55 FB56 FB58
4J039 AD03 AD10 BD02 BE01 BE12 BE22 CA06 EA15 EA16 EA17
EA18 EA19 EA36 EA42 FA02 GA24