(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
2018年4月12日(12.04.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/066539 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/36 (2014.01) *B41M 5/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) *C09D 11/322* (2014.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/035925

(22) 国際出願日： 2017年10月3日(03.10.2017)

(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 2016-196584 2016年10月4日(04.10.2016) JP

(71) 出願人: 東洋インキＳＣホールディングス株式会社(**TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目２番１号 Tokyo (JP). 東洋インキ株式会社(**TOYO INK CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 浅井 太郎(**ASAI Taro**); 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目２番１号 東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP). 山田 康平(**YAMADA Kohei**); 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目２番１号 東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP). 佐々木 寛(**SASAKI Hiroshi**); 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目２番１号 東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 三好 秀和，外(**MIYOSHI Hidekazu** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目２番８号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) **Title:** NONAQUEOUS INKJET INK

(54) 発明の名称： 非水性インクジェットインキ

(57) **Abstract:** The present invention provides a nonaqueous inkjet ink which has excellent printing properties such as continuous ejection stability, while having good storage stability, and which is mainly suitable for printing on vinyl chloride substrates and enables the achievement of a printed material that has excellent gloss and endurance. One embodiment of the present invention provides a nonaqueous inkjet ink which contains an organic solvent, a pigment and a vinyl chloride-vinyl acetate copolymer resin, and which is characterized in that: the weight average absolute molecular weight (|Mw|) of the vinyl chloride-vinyl acetate copolymer resin is 20,000 to 40,000; the ratio of the weight average absolute molecular weight (|Mw|) to the number average absolute molecular weight (|Mn|), namely (|Mw|/|Mn|) is from 1.3 to 2.2 (inclusive); and the vinyl chloride-vinyl acetate copolymer resin is an emulsion polymerization product of a vinyl chloride monomer and a vinyl acetate monomer.

(57) 要約：本発明は、連続吐出安定性等の印刷性能に優れ、良好な保存安定性を有するとともに、光沢や耐性に優れた印刷物を得ることが可能な、主に塩化ビニル基材への印刷に適した非水性インクジェットインキを提供する。本発明の一実施形態は、有機溶剤、顔料、及び塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂を含有する非水性インクジェットインキであって、前記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂の重量平均絶対分子量（｜Ｍｗ｜）が２０，０００～４０，０００であり、かつ、前記重量平均絶対分子量（｜Ｍｗ｜）と数平均絶対分子量（｜Ｍｎ｜）との比（｜Ｍｗ｜／｜Ｍｎ｜）が１．３以上２．２以下であり、前記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂が、塩化ビニル単量体及び酢酸ビニル単量体の乳化重合物であることを特徴とする、非水性インクジェットインキを提供する。

WO 2018/066539 A1

［続葉有］

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て：

一　先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て（規則4.17(iii)）

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 非水性インクジェットインキ

技術分野

[0001] 本発明は、連続吐出安定性等の印刷性能に優れ、良好な保存安定性を有するとともに、光沢や耐性に優れた印刷物を得ることが可能な、主に塩化ビニル基材への印刷に適した非水性インクジェットインキに関する。

背景技術

[0002] インクジェット記録方式は、非常に微細なノズルからインク液滴を記録部材に直接吐出し、付着させて文字や画像を得る記録方式である。この方式によれば、使用する装置の騒音が小さく、操作性がよいという利点を有するのみならず、カラー化が容易であり、かつ記録部材として普通紙を使用することができるという利点があるため、オフィスや家庭での出力機として広く用いられている。

[0003] 一方、産業用途においても、インクジェット技術の向上によりデジタル印刷の出力機として利用され、非水性（溶剤型、ＵＶ型）インクジェットインキが塩化ビニル（ＰＶＣ）、ＰＥＴなどのプラスチック基材に対して印刷可能な印刷機が実際に市販されている。

[0004] 溶剤型の非水性インクジェットインキは主にＰＶＣ基材への印刷用途が多く、屋外での使用がメインとなるため印刷物の光沢や耐性が非常に重視される。印刷物の光沢や耐性は主にインキ中のバインダー樹脂に依存し、バインダー樹脂としてはアクリル樹脂や塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂（以下、「塩酢ビ樹脂」とも言う）が広く使用されている（特許文献１，２）。特許文献３では、印刷物の耐アルコール性と連続吐出安定性を向上させるために、特定の分子量分布を持つ塩酢ビ樹脂とポリアルキレングリコールジアルキルエーテル溶剤とを含むインクジェットインキが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００５－１０５１２６号公報

特許文献2：特開２０１４－０６２１６３号公報

特許文献3：特開２０１５－０６７７６３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、印刷物の光沢や耐性を維持したまま、連続吐出安定性やミスト（主たる液滴以外の微小液滴が基材に付着する現象）等の性能、更にはインキの保存安定性を両立させるのは困難だった。なお、連続吐出安定性に係る具体的な現象として、長時間にわたって印刷する際、ノズル詰まりを起こすことで画像にヌケが生じる「ノズル抜け」や、インクジェットインキの液滴が所望の位置に着弾しない「偏向」がある。例えば上記特許文献３では、印刷を続けることで偏向が発生し、連続的に良質な画像を得ることが困難であった。

[0007] 塩酢ビ樹脂の物性に関与する大きな要因に分子量があるが、従来はポリスチレン換算のＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）での相対分子量が用いられている。しかしながら、このような相対分子量の場合、標準物質であるポリスチレンの樹脂構造と塩酢ビ樹脂の樹脂構造との間に差があることや、カラム吸着の影響により樹脂中の高分子量成分やゲル成分の量を正確に測定できないことのため、実際の樹脂の状態を反映した値とは言えず、分子量と樹脂物性との関連をみるには不十分であった。

[0008] 本発明は、前記課題に鑑みたものであり、連続吐出安定性等の印刷性能に優れ、良好な保存安定性を有するとともに、光沢や耐性に優れた印刷物を得ることが可能な、主に塩化ビニル基材への印刷に適した非水性インクジェットインキを提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の一実施形態は、有機溶剤、顔料、及び塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂を含有する非水性インクジェットインキであって、

前記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂の重量平均絶対分子量（｜Ｍｗ

｜）が２０，０００～４０，０００であり、かつ、前記重量平均絶対分子量（｜Ｍｗ｜）と数平均絶対分子量（｜Ｍｎ｜）の比（｜Ｍｗ｜／｜Ｍｎ｜）が１．３以上２．２以下であり、

前記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂が、塩化ビニル単量体及び酢酸ビニル単量体の乳化重合物であることを特徴とする、非水性インクジェットインキを提供する。

[0010] 本発明の一実施形態はまた、前記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂が、絶対分子量（｜Ｍ｜）２００，０００以上の樹脂を含まないか、前記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂全量中１０重量％以下含有することを特徴とする、上記非水性インクジェットインキであってよい。

[0011] 本発明の一実施形態はさらに、有機溶剤が、一般式（ａ）～一般式（ｄ）で表される溶剤のいずれか１つ以上を含むことを特徴とする、上記非水性インクジェットインキであってよい：

$R_1CO(OR_2)_ZOR_3$ （ａ）

$R_4CO(OR_5)_ZOCOR_6$ （ｂ）

$R_7(OR_8)_ZOR_9$ （ｃ）

$R_{10}COOR_{11}$ （ｄ）。

[0012] なお上式中、R_2、R_5、R_8はそれぞれ独立して、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基から選択されるいずれかであり、R_1、R_3、R_4、R_6はそれぞれ独立して炭素数１～４のアルキル基であり、R_7、R_9はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、R_{10}は２－ヒドロキシエチル基であり、R_{11}は炭素数１～８のアルキル基であり、Ｚは１～３の整数を表す。

[0013] 本発明の一実施形態はまた、有機溶剤が、含窒素系または含硫黄系またはラクトン系溶剤を更に含有することを特徴とする上記非水性インクジェットインキであってよい。

[0014] 本発明の一実施形態は、顔料分散剤を更に含むことを特徴とする、上記非水性インクジェットインキであってよい。

発明の効果

[0015] 本発明により、連続吐出安定性等の印刷性能に優れ、良好な保存安定性を有するとともに、光沢や耐性に優れた印刷物を得ることが可能な、主に塩化ビニル基材への印刷に適した非水性インクジェットインキを提供することが可能となった。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明について説明する。なお本発明において「非水性」とは、意図的に水を添加しないことを意味するものであり、例えば非水性インクジェットインキ全量に対し５重量％以下であれば、原料に含まれる水分や外気の吸湿による水分が含まれても差し支えない。

[0017] 本発明は、非水性インクジェットインキに用いる塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂が塩化ビニル単量体及び酢酸ビニル単量体の乳化重合物であり、その重量平均絶対分子量（｜Ｍｗ｜）が２０，０００～４０，０００であり、かつ、前記重量平均絶対分子量（｜Ｍｗ｜）と数平均絶対分子量（｜Ｍｎ｜）の比（｜Ｍｗ｜／｜Ｍｎ｜）が１．３以上２．２以下であることを特徴とする。

[0018] 従来技術にて説明した通り、溶剤型の非水性インクジェットインキの主な対象基材であるＰＶＣ基材に対応するためには、印刷物の光沢や耐性、更にはＰＶＣ基材に対する密着性に優れる、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂の使用が好ましい。

[0019] これら塩酢ビ樹脂を合成する方法として、懸濁重合法や乳化重合法が知られている。

[0020] このうち懸濁重合法は、塩化ビニル、酢酸ビニル、及び必要に応じて共重合可能な単量体の混合物（以下、「塩化ビニル系単量体」と記す）に対し、前記塩化ビニル系単量体に可溶な重合開始剤、分散剤、乳化剤、安定化剤等を加え、ホモジナイザー等の分散機によって分散媒中に分散させ、均質化処理した上で重合させる方法である。懸濁重合法は、前記分散媒として主に水

を用いること、合成温度を調整しやすいこと、重合体の取出しが容易であることから、工業生産で一般的に使われる重合方法である。しかしながら、分散剤や安定化剤が不溶解分となって生成物に残留しやすく、インクジェットインキに用いた場合、前記不溶解分がインクジェットヘッドに詰まる、あるいは付着することで、連続吐出安定性が悪化してしまう。また得られる重合体の分子量分布が広くなりやすく、やはり連続吐出安定性に悪影響を与えることから、好ましいものではない。

[0021] 一方で乳化重合法は、塩化ビニル系単量体を、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の乳化剤とともに媒体（水）に加えて乳化させたのち、過硫酸アンモニウム等の水溶性重合開始剤を加えて重合させる方法である。乳化重合法は、重合反応が高速で進行すること、主な媒体として水を用いること、合成温度を調整しやすいことから、乳化重合法もまた工業生産に向いた合成方法といえる。更に乳化重合法では、懸濁重合法に比べて不溶解分の量が少なく、また連鎖移動剤を併用することで、分子量分布が比較的狭い重合体を得ることができることから、本発明において好適に選択される。

[0022] しかしながら、乳化重合法で製造した塩酢ビ樹脂には、全体的に重合度の高いポリマーが得られやすい、といった問題点が存在する。従来から周知の通り、インクジェットインキに含まれる、塩酢ビ樹脂を始めとしたバインダー樹脂の分子量は、連続吐出安定性や、印刷物の光沢や耐性に大きく影響する。すなわちバインダー樹脂の分子量特性を正確に知ることにより、前記バインダー樹脂を用いたインクジェットインキの諸特性を把握することができる。

[0023] 上記観点のもと本発明者らが鋭意検討したところ、一般的なポリスチレン換算のＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法により得られる相対分子量特性が同じ塩酢ビ樹脂同士であっても、連続吐出安定性の優劣に大きな差が生じることが判明した。更なる調査の結果、連続吐出安定性の優劣が塩酢ビ樹脂の絶対分子量特性に大きく相関していることを突き止めた

。

[0024] 具体的には、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂の｜Ｍｗ｜が２０，０００～４０，０００であり、かつ、｜Ｍｗ｜／｜Ｍｎ｜が１．３以上２．２以下であることで、連続吐出安定性が極めて優れるだけでなく、印刷物の光沢や耐性、更にはインキの保存安定性が良好なインクジェットインキが得られることが判明した。

[0025] 本明細書において、重量平均絶対分子量（｜Ｍｗ｜）、数平均絶対分子量（｜Ｍｎ｜）、及び絶対分子量（｜Ｍ｜）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー・マルチアングルライトスカッターリング法（以下ＧＰＣ－ＭＡＬＳ法）で求められる重量平均分子量、数平均分子量、及び分子量を表す。具体的には、ＴＳＫｇｅｌカラム（東ソー社製）、及び多角度光散乱検出器（Ｗｙａｔｔ社製、ｍｉｎｉＤａｗｎ　ＴＲＥＯＳ）を装備したＧＰＣ（Ｗａｔｅｒｓ社製、Ａｌｌｉａｎｃｅ　ＧＰＣ）を使用し、展開溶媒にＴＨＦを用いることで測定できる値であり、従来のＧＰＣ法で得られるポリスチレン換算値（相対値）とは異なり、樹脂自身の絶対分子量を求めることができる。

[0026] ＧＰＣ－ＭＡＬＳ法では、樹脂構造やカラム吸着の影響を受けることがないため、連続吐出安定性に大きく影響を与える、樹脂中の高分子量成分やゲル成分の量を正確に測定できるものであり、相対分子量の測定結果からは予測できない測定値となる。このように、樹脂の状態を反映した値である絶対分子量は、各種物性との関係について検討するのに特に適した方法である。

[0027] なお、本発明者らが調査した限り、市販されている塩酢ビ樹脂の乳化重合品に、上記好適な｜Ｍｗ｜や｜Ｍｗ｜／｜Ｍｎ｜（以下総称して「好適な絶対分子量分布」ともいう）を満たしているものはなく、これらの特性は、本発明において初めて見出されたものである。従来市販されている塩酢ビ樹脂は、一般的なポリスチレン換算のＧＰＣ法により相対値である分子量や分子量分布が測定されているものが多く、上記の高分子量成分やゲル成分については認識されておらず、当該成分が除去されないまま販売されているものと

考えられる。

[0028] 続いて以下に、本実施形態の主要となる各成分について述べる。

[0029] 〔バインダー樹脂〕

本発明の塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂の｜Ｍｗ｜は、上記の通り２０，０００～４０，０００であってよく、２０，０００～３５，０００であることが好ましく、２５，０００～３０，０００であることが特に好ましい。この範囲内であれば連続吐出安定性や印刷物の光沢や耐性、及びインキの保存安定性に優れたインクジェットインキを得ることができる。また｜Ｍｗ｜／｜Ｍｎ｜は１．３以上２．２以下であってよく、１．４以上２．１以下であることがより好ましく、１．５以上２．０以下であることが特に好ましい。この範囲内であればインクジェットインキのノズル抜けを抑制でき、連続吐出安定性を更に高めることができる。

[0030] 更に、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂において、絶対分子量（｜Ｍ｜）２００，０００以上の樹脂の含有率が、前記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂全量中０～１０重量％であることが好ましく、０～５重量％であることがより好ましく、０重量％であることが特に好ましい。なお上記において「０重量％」とは、対象となる成分を含まないことを意味する。また、｜Ｍ｜が２００，０００以上の樹脂の含有率が０重量％であるもののうち、｜Ｍ｜が１５０，０００以上の樹脂を含まないか、あるいは前記共重合体樹脂全量中の含有量が１０重量％以下であることが更により好ましい。高絶対分子量成分の配合量を上記範囲まで減らすことで、連続吐出安定性に極めて優れたインクジェットインキを得ることができる。なお、ある｜Ｍ｜以上の樹脂の含有率は、ＧＰＣ－ＭＡＬＳ法で測定される分子量分布のグラフから面積を計算することで算出される。

[0031] 本発明では、上記の通り、好適な絶対分子量分布を有する樹脂を得るために、乳化重合法により得られる塩酢ビ樹脂を使用する。なお乳化重合においては、末端にイオン性基を有する重合開始剤を用いることが好ましい。また環境負荷低減の観点から、乳化重合の原料として、有機塩素化合物が含まれ

ないことが好ましい。

[0032] 乳化重合において、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂の｜Ｍｗ｜や｜Ｍｗ｜／｜Ｍｎ｜を上記の好適な範囲に収める方法として、例えば連鎖移動剤及び乳化剤の種類及び量を調整すること、塩化ビニル及び酢酸ビニルの量及び比率を調整すること、並びに前記の組合せが挙げられる。

[0033] 具体的には、連鎖移動剤の配合量を、塩化ビニル系単量体全量に対し、例えば１．８～２．５重量％、好ましくは２．０～２．３重量％とすることにより、媒体中で形成される乳化物が小さくなり、結果として塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂の｜Ｍｗ｜や｜Ｍｗ｜／｜Ｍｎ｜が好適なものとなる。

[0034] また、塩化ビニル及び酢酸ビニルの比率を調整することにより好適な絶対分子量分布に収めるべく、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂中における酢酸ビニルの割合は、１０～２５重量％とすることが好ましく、１２～２２重量％とすることがより好ましく、１４～２０重量％とすることが更に好ましい。酢酸ビニルの割合を上記範囲内とすることで、｜Ｍｗ｜や｜Ｍｗ｜／｜Ｍｎ｜を好適な範囲内に収められるだけでなく、印刷物の光沢性や耐溶剤性に優れるインクジェットインキを得ることができる。

[0035] なお上記の通り、市販の塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂の乳化重合品には、本発明において好適な絶対分子量分布を有するものはないが、例えば超音波処理装置やメディア分散機等を利用することによって、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体鎖を切断することにより、市販品を原料として好適な絶対分子量分布を有する塩酢ビ樹脂を得ることができる。

[0036] 超音波処理装置を利用する場合、市販の塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂の乳化重合品を、非水性インクジェットインキに用いる有機溶剤に溶解させた溶液を作製したのち、前記溶液に対し超音波処理を施す方法が好適である。超音波処理前記装置としては、超音波ホモジナイザーが好適に利用される。なお、上記の好適な絶対分子量分布に収めるため、超音波の周波数は１０～３０ｋＨｚであることが好ましく、また振幅範囲としては２０～６０

μｍであることが好ましい。

[0037] 上記方法により、本発明に好適な塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂を調製する場合、具体的に用いることができる市販品としては、ワッカーケミー社製のＶＩＮＮＯＬ（登録商標）Ｅ１５／４５、Ｅ１５／４５Ｍ、Ｅ１５／４０Ｍ、Ｅ１５／４８Ａ、Ｅ２２／４８Ａ、Ｅ１５／４０Ａ　ＴＦ、Ｅ１５／４５Ｍ　ＴＦ、Ｅ１５／４５ＴＦ等が挙げられるが、これらに限定されない。中でも前記絶対分子量分布を好適なものに収めやすく、連続吐出安定性に優れた非水性インクジェットインキを得られる点から、ＶＩＮＮＯＬ　Ｅ１５／４５、Ｅ１５／４５Ｍ、Ｅ１５／４０Ｍ、Ｅ１５／４８Ａ、Ｅ１５／４５ＴＦが好ましく、印刷物の耐性の面も考慮すると、ＶＩＮＮＯＬ　Ｅ１５／４５、Ｅ１５／４５ＴＦが特に好ましい。なお、ＶＩＮＮＯＬ　Ｅ１５／４５、Ｅ１５／４５ＴＦはともに、乳化重合法で製造され、樹脂全量に対し塩化ビニルを約８５重量％、酢酸ビニルを約１５重量％含むものである。

[0038] 塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂を合成する場合、及び市販品を用いて調製する場合のどちらにおいても、前記樹脂を構成する塩化ビニル系単量体として、塩化ビニル、及び酢酸ビニルの他に、例えばマレイン酸やビニルアルコールを含んでいてもよい。

[0039] また本発明の非水性インクジェットインキに含まれる、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体の含有量としては、非水性インクジェットインキ全量に対し０．５～２０重量％が好ましく、１～１０重量％がより好ましく、２～８重量％が更に好ましい。上記範囲とすることでより高い連続吐出安定性を発揮することができる。

[0040] 本発明において、基材密着性や塗膜耐性等を向上させる目的で、バインダー樹脂としてその他の樹脂を更に併用することができる。本発明において使用されるバインダー樹脂としては、インキ塗膜の耐擦性、耐溶剤性、延伸性、光沢性、基材汎用性などの機能を発揮するものであれば制限されるものでない。バインダー樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、スチレン－アクリ

ル系樹脂、スチレン－マレイン酸系樹脂、ロジン系樹脂、ロジンエステル系樹脂、エチレン－酢ビ系樹脂、石油樹脂、クマロンインデン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ系樹脂、セルロース系樹脂、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、ブチラール樹脂、マレイン酸樹脂、フマル酸樹脂、ケトン樹脂、アルデヒド樹脂等、一般的に使用される樹脂が使用できる。これらバインダー樹脂は、単独で使用しても、２種類以上を併用しても良い。

[0041] 本発明では、バインダー樹脂として、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂の他に、アクリル樹脂、スチレン－アクリル系樹脂、及びスチレン－マレイン酸系樹脂から選択される少なくとも１種を使用することが好ましい。本明細書において、アクリル樹脂とは、（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸エステルを重合した樹脂を指す。また本明細書において、スチレン－アクリル系樹脂とは、前記スチレン－アクリル系樹脂の構成成分中５０重量％を超えない範囲でスチレンを含み、残りが（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸エステルにより構成される樹脂であり、マレイン酸等で変性されていても良い。塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂の他にバインダー樹脂に含まれ得る上記樹脂を構成する成分として好適なものを例示すると、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸－２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ベンジル、スチレン、マレイン酸などが挙げられるが、これらに限定されない。本発明ではインキ中への樹脂の溶解性や印刷物の耐性の面から、バインダー樹脂としては、メタクリル酸メチル及び／又はメタクリル酸ブチルを構成成分とした樹脂であることがより好ましく、メタクリル酸メチル及び／又はメタクリル酸ブチルと更にアクリル酸とを含む樹脂であることが特に好ましい。本明細書において「（メタ）アクリル」とは、「アクリル」及び「メタクリル」から選ばれる少なくとも１種であることを意味する。

[0042] 本発明においてアクリル樹脂、スチレン－アクリル系樹脂を併用する場合（以下、「アクリル系樹脂」とも言う）、適した絶対分子量分布を有するアクリル系樹脂を選択することが好ましい。好適に用いられるアクリル系樹脂の重量平均絶対分子量（｜Ｍｗ｜）は４，０００～５０，０００であり、この範囲であれば印刷時にミストを生じることなく、また高い耐性を有する印刷物を得ることが可能となる。ここで、併用する樹脂がアクリル樹脂の場合には、重量平均絶対分子量（｜Ｍｗ｜）は、より好ましくは１０，０００～４５，０００であり、更により好ましくは１５，０００～４０，０００である。併用する樹脂がスチレン－アクリル系樹脂の場合には、重量平均絶対分子量（｜Ｍｗ｜）は、より好ましくは４，０００～２０，０００であり、更により好ましくは４，０００～１５，０００である。塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂と併用するアクリル系樹脂として、上記アクリル樹脂と上記スチレン－アクリル系樹脂とをともに含有することもできる。

[0043] また、好適に用いられるアクリル系樹脂として、絶対分子量２００，０００以上の樹脂の含有量が、全アクリル系樹脂中１０％以下であることが好ましく、５％以下であることがより好ましく、全く含まないことが特に好ましい。

[0044] 更に、併用する樹脂がアクリル樹脂である場合には、そのアクリル樹脂の酸価は０～３０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。この範囲であれば高い耐アルコール性を発揮することが可能である。より好ましくは０～２０ｍｇＫＯＨ／ｇ、更に好ましくは０～１５ｍｇＫＯＨ／ｇである。また、併用する樹脂がスチレン－アクリル系樹脂の場合には、スチレン－アクリル系樹脂の酸価は０～２５０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。この範囲であればインキの分散安定性が良好であり、連続吐出安定性に優れる。より好ましくは５０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇ、更に好ましくは７５～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇである。ここで「酸価」とは、アクリル樹脂１ｇあたりの酸価を表し、ＪＩＳ　Ｋ　００７０に準じ、電位差滴定法によって求めることができる。

[0045] アクリル系樹脂のガラス転移点は４０～１５０℃であることが好ましい。この範囲であれば印刷物の耐性が良好であり、フレキシブルな印刷媒体へ印刷した場合にも塗膜のワレなどの不具合が生じにくい。より好ましくは５０～１２０℃であり、更に好ましくは６０～１００℃であり、更により好ましくは７０～９０℃である。

[0046] アクリル系樹脂を併用する場合、非水性インクジェットインキ全量に対する含有量として０．１～１０重量％であることが好ましい。この範囲であればインキの連続吐出安定性に悪影響を与えず、また、ミストも生じることなく印刷が可能であるため好ましい。より好ましくは１～８重量％、更に好ましくは１．５～６重量％である。

[0047] またアクリル系樹脂の含有量を決定する際は、併用する塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂の含有量も考慮するのが良い。両者を併用する場合、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂の含有量に対するアクリル系樹脂の含有量の比は、０．０１～１．２５であることが好ましく、０．０１～１であることがより好ましく、０．０３～０．８であることが更により好ましく、０．０５～０．６であることが特に好ましい。上記範囲に収めることで、連続吐出安定性、印刷物の耐擦性、光沢を高いレベルで満足することが可能となる。

[0048] 好適に用いられるアクリル系樹脂の具体例としては、

三菱レイヨン社製のダイヤナール（登録商標）ＢＲ－５０、ＢＲ－５２、ＭＢ－２５３９、ＢＲ－６０、ＢＲ－６４、ＢＲ－７３、ＢＲ－７５、ＭＢ－２３８９、ＢＲ－８０、ＢＲ－８２、ＢＲ－８３、ＢＲ－８４、ＢＲ－８５、ＢＲ－８７、ＢＲ－８８、ＢＲ－９０、ＢＲ－９５、ＢＲ－９６、ＢＲ－１００、ＢＲ－１０１、ＢＲ－１０２、ＢＲ－１０５、ＢＲ－１０６、ＢＲ－１０７、ＢＲ－１０８、ＢＲ－１１０、ＢＲ－１１３、ＭＢ－２６６０、ＭＢ－２９５２、ＭＢ－３０１２、ＭＢ－３０１５、ＭＢ－７０３３、ＢＲ－１１５、ＭＢ－２４７８、ＢＲ－１１６、ＢＲ－１１７、ＢＲ－１１８、ＢＲ－１２２、ＥＲ－５０２；

ダウ・ケミカル社製のパラロイド（登録商標）Ａ－１１、Ａ－１２、Ａ－１４、Ａ－２１、Ｂ－３８、Ｂ－６０、Ｂ－６４、Ｂ－６６、Ｂ－７２、Ｂ－８２、Ｂ－４４、Ｂ－４８Ｎ、Ｂ－６７、Ｂ－９９Ｎ、ＤＭ－５５；

ＢＡＳＦ社製のＪＯＮＣＲＹＬ（登録商標）６７、６７８、５８６、６１１、６８０、６８２、６８３、６９０、８１９、ＪＤＸ－Ｃ３０００、ＪＤＸＣ３０８０などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0049] 〔有機溶剤〕

本発明の非水性インクジェットインキに含まれる有機溶剤は、下記一般式（ａ）～一般式（ｄ）で表される溶剤のいずれか１つ以上を含むことが好ましい：

$R_1CO(OR_2)_ZOR_3$ （ａ）

$R_4CO(OR_5)_ZOCOR_6$ （ｂ）

$R_7(OR_8)_ZOR_9$ （ｃ）

$R_{10}COOR_{11}$ （ｄ）。

[0050] 上記式中、R_2、R_5、R_8はそれぞれ独立してエチレン基、プロピレン基、ブチレン基から選択されるいずれかであり、R_1、R_3、R_4、R_6はそれぞれ独立して炭素数１～４のアルキル基であり、R_7、R_9はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、R_{10}は２－ヒドロキシエチル基であり、R_{11}は炭素数１～８のアルキル基であり、Ｚは１～３の整数を表す。

[0051] 上記の中でも、インキの保存安定性、印刷時のミストの低減が可能である点から、上記（ａ）及び／または（ｃ）で表される有機溶剤を含むことが好ましく、少なくとも（ａ）で表される有機溶剤を含むことが特に好ましい。

[0052] また、本発明の非水性インクジェットインキに含まれる有機溶剤としては、沸点が１５０～２００℃である有機溶媒を選択し、かつ、その含有量を、非水性インクジェットインキ全重量を基準として５０～９８重量％とすることが、印刷速度向上の観点から好ましい。

[0053] 本発明において好適に用いられ得る、沸点が１５０～２００℃であり上記

式（ａ）及び／または（ｃ）で表される有機溶剤として、３－メトキシブタノール（沸点１５８℃）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（沸点１６２℃）、３－メチルメトキシブタノール（沸点１７４℃）、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル（沸点１７６℃）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（沸点１８９℃）、ジエチレングリコールメチルイソプロピルエーテル（沸点１７９℃）、ジプロピレングリコールジメチルエーテル（沸点１７１℃）、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（沸点１９２℃）、３－メトキシブチルアセテート（沸点１７１℃）、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート（沸点１８８℃）等が挙げられるが、これらに限定されない。中でもインキの保存安定性の観点から、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートを使用することが好ましく、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートを使用することがより好ましい。

[0054] また、上記沸点が１５０～２００℃であり上記式（ａ）及び／または（ｃ）で表される有機溶剤以外の、上記式（ａ）～（ｄ）で表される有機溶剤を例示すると、ジエチレングリコールメチルブチルエーテル（沸点２１２℃）、ジエチルグリコールジブチルエーテル（沸点２５６℃）、トリエチレングリコールメチルブチルエーテル（沸点２６１℃）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（沸点２７５℃）、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート（沸点２１７℃）、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテート（沸点２４５℃）、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（沸点１４６℃）、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（沸点２１３℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（沸点２３０℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１９０℃）、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル（沸点２３０℃）、乳酸エチル（沸点１５４℃）、プロピレングリコールジアセテート（沸点１９０℃）等が挙げられる。

[0055] 上記本発明の非水性インクジェットインキに含まれる有機溶剤は、非水性インクジェットインキ全重量を基準として５０～９８重量％含有することが好ましく、より好ましくは６０～９５重量％、更に好ましくは６５～９０重量％、更により好ましくは７０～８５重量％である。

[0056] 本発明では、上記式（ａ）～（ｄ）で表される有機溶剤に加えて、更に含窒素系または含硫黄系またはラクトン系溶剤を併用することができる。これらの含窒素系または含硫黄系またはラクトン系溶剤はいずれも、炭素以外の元素を含む環状構造を有する溶剤であり、使用することで基材に対するインキの浸透性が増し、印刷時の乾燥性や印刷物の耐擦性、耐アルコール性が高まるため好ましい。本発明で使用できる含窒素系または含硫黄系またはラクトン系溶剤として、例えば、

３－メチル－２－オキサゾリジノン、３－エチル－２－オキサゾリジノン等のオキサゾリジノン構造を有する溶剤；

２－ピロリドン（γ－ブチロラクタム）、１－メチル－２－ピロリドン、１－エチル－２－ピロリドン、γ－バレロラクタム、γ－ヘキサラクタム、γ－ヘプタラクタム、γ－オクタラクタム、γ－ノナラクタム、γ－デカラクタム、γ－ウンデカラクタム、δ－バレロラクタム、δ－ヘキサラクタム、δ－ヘプタラクタム、δ－オクタラクタム、δ－ノナラクタム、δ－デカラクタム、δ－ウンデカラクタム、及びε－カプロラクタム等のラクタム構造を有する溶剤；

γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、γ－カプロラクトン、γ－カプリロラクトン、γ－ラウロラクトン、γ－ラクトン、γ－ヘキサラクトン、γ－ヘプタラクトン、γ－オクタラクトン、γ－ノナラクトン、γ－デカラクトン、γ－ウンデカラクトン、δ－バレロラクトン、δ－ヘキサラクトン、δ－ヘプタラクトン、δ－オクタラクトン、δ－ノナラクトン、δ－デカラクトン、δ－ウンデカラクトン、ε－カプロラクトン、及びε－ラクトン等のラクトン構造を有する溶剤；

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及び１，２－ブチレン

カーボネート等の含酸素系溶剤等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0057] 中でも、基材へのインキの浸透性や印刷時の乾燥性の点から、本発明に用いられる含窒素系または含硫黄系またはラクトン系溶剤として、３－メチル－２－オキサゾリジノン（沸点２６６℃）、２－ピロリドン（γ－ブチロラクタム）（沸点２４５℃）、１－メチル－２－ピロリドン（沸点２０２℃）、ε－カプロラクタム（沸点２６７℃）、γ－ブチロラクトン（沸点２０４℃）、γ－バレロラクトン（沸点２３０℃）、及びε－カプロラクトン（沸点２３７℃）、プロピレンカーボネート（沸点２４０℃）等が好ましく、３－メチル－２－オキサゾリジノン（沸点２６６℃）、γ－ブチロラクトン（沸点２０４℃）、及びε－カプロラクトン（沸点２３７℃）がより好ましく選択される。

[0058] 含窒素系または含硫黄系またはラクトン系溶剤を使用する場合、その沸点は２００℃～３００℃であることが好ましい。含窒素系または含硫黄系またはラクトン系溶剤の沸点を前記範囲とすることで、基材への浸透性と、溶剤の揮発性のバランスを取ることができ、印刷時の乾燥性が高く、印刷物の耐性に優れた非水性インクジェットインキを得ることができる。また、含窒素系または含硫黄系またはラクトン系溶剤の沸点をインキの構成成分中最も高くすることが好ましい。インキ乾燥時、溶解性の高い含窒素系または含硫黄系またはラクトン系溶剤が最後まで残留し、インクジェットヘッドにおいて非水性インクジェットインキ中の不揮発成分の固化を防ぐことで、ノズル抜けを防止することができる。

[0059] 含窒素系または含硫黄系またはラクトン系溶剤の配合量は、インクジェットインキ全重量を基準として１～２５重量％であることが好ましい。含窒素系または含硫黄系またはラクトン系溶剤の配合量がこの範囲であれば良好な乾燥性を示し、印刷物の耐性向上が見込めるため好ましい。含窒素系または含硫黄系またはラクトン系溶剤の配合量は、より好ましくは２～２０重量％、更に好ましくは４～１５重量％、更により好ましくは５～１３重量％である。

[0060] 本発明ではインキの粘度や吐出性の調整を目的として、上記に記載した以外の溶剤も併用することができる。具体的には、乳酸メチル（沸点１４４℃）、乳酸プロピル（沸点１７０℃）、乳酸ブチル（沸点１８９℃）、Ｎ，Ｎ－ジメチル－β－ブトキシプロピオンアミド（沸点２１６℃）、Ｎ，Ｎ－ジブチル－β－ブトキシプロピオンアミド（沸点２５２℃）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0061] 〔顔料〕

本発明の非水性インクジェットインキに使用される顔料は、印刷用途及び塗料用途のインキに一般的に使用されるものの中から、発色性及び耐光性等の所望の用途に応じて適切に選択することができる。また、顔料は１種単独で用いてもよいし、２種以上混合して用いても良い。

[0062] 顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無彩色の顔料、及び／または有彩色の有機顔料が使用できる。

[0063] 本発明に好ましく用いられる有機顔料をカラーインデックス（Ｃ．Ｉ．）ナンバーで例示すると、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２、１３、１４、１５、１６、１７、２０、２４、５５、７４、８３、８６、８７、９３、１０９、１１０、１１７、１２０、１２５、１２４、１２８、１２９、１３７、１３８、１３９、１４７、１４８、１５０、１５１、１５３、１５４、１５５、１６６、１６８、１７０、１７１、１７２、１７４、１７６、１８０、１８５、１８８、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ１６、３６、４３、５１、５５、５９、６１、６４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド９、４８、４９、５２、５３、５７、９７、１２２、１２３、１４６、１４７、１４９、１５０、１６８、１７７、１８０、１８５、１９２、２０２、２０６、２０７、２０９、２１５、２１６、２１７、２２０、２２３、２２４、２２６、２２７、２２８、２３８、２４０、２４５、２６９、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット１９、２３、２９、３０、３７、４０、５０、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５、１５：１、１５：３、１５：４、１５：６、２２、６０、６４、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン７、３６、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラウン２３、２５、

２６、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック１、６、７等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0064] これらの顔料のインキ中の含有量は、着色力、保存安定性、インクジェット粘度適性の点から、１～１５重量％が好ましく、１～８重量％がより好ましい。画像粒状感を低減するために淡色インクを用いる場合は、顔料の含有量を濃色インクの場合の１／１０～１／２とすることが好ましい。

[0065] 非水性インクジェットインキ中の顔料の平均粒径（Ｄ５０）は、５０～３００ｎｍであることが好ましい。Ｄ５０が５０ｎｍ以上であれば、耐光性と着色力が得られ、３００ｎｍ以下であれば、インキ保存安定性や連続吐出安定性が安定になる。なお前記Ｄ５０は、例えば、非水性インクジェットインキを酢酸エチルで２００～１０００倍に希釈し、日機装社製 ＭＩＣＲＯＴＲＡＣ ＵＰＡ１５０により測定することができる。またＤ５０は、メジアン径を指す。

[0066] 〔顔料分散剤〕

本発明では、顔料の分散性及びインキの保存安定性を向上させるために、顔料分散剤を使用することが好ましい。顔料分散剤としては、従来既知の化合物を使用することできる。連続吐出安定性やインキの保存安定性の点から、塩基性官能基を有する樹脂型分散剤が好ましい。

[0067] 顔料分散剤の市販例として、ルーブリゾール社製のソルスパース３２０００、７６４００、７６５００、Ｊ２００、及びＪ１８０等；

ビックケミー社製のＤｉｓｐｅｒｂｙｋ－１６１、１６２、１６３、１６４、１６５、１６６、１６７、及び１６８等；

味の素ファインテクノ社製のアジスパーＰＢ８２１、ＰＢ８２２等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0068] 顔料分散剤の重量平均分子量（以下Ｍｗ）は、５，０００～２０，０００が好ましく、１０，０００～２０，０００がより好ましい。Ｍｗが５，０００以上であれば、インキに使用される有機溶剤中での顔料分散剤自体の安定性が良好のため顔料分散体の安定性が向上する。Ｍｗが２０，０００以下で

あれば、バインダー樹脂との相溶性が良好となりインキ塗膜の白化現象が抑制され、発色性が良好になる。

[0069] 更に、顔料分散剤は、ＧＰＣにより求めた数平均分子量（以下Ｍｎ）に対する重量平均分子量（Ｍｗ）の比（Ｍｗ／Ｍｎ）が１～２．５であることが好ましく、Ｍｗ／Ｍｎが１～２であることがより好ましく、１～１．８が特に好ましい。Ｍｗ／Ｍｎを２．５以下とすることにより、顔料の粒径のばらつきの少ない顔料分散体を得ることができ、顔料分散体の低粘度化と保存安定性の両立が可能となる。

[0070] なお上記ＭｗやＭｎは、一般的なゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によりスチレン換算分子量として求めることができる。例えば、ＴＳＫｇｅｌカラム（東ソー社製）を用い、ＲＩ検出器を装備したＧＰＣ（東ソー社製、ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ）で、展開溶媒にＤＭＦを用いたときのポリスチレン換算分子量で示すことができる。

[0071] 本発明で好適に用いられる顔料分散剤の酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）は５～２０が好ましく、５～１５がより好ましい。またアミン価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）は５～５０が好ましく、２０～４５がより好ましく、２０～４０がより好ましく、２５～４０が特に好ましい。顔料分散剤の酸価、アミン価が上記の範囲内である場合、顔料分散工程において、顔料分散体の粘度がインクジェットインキに相応しい程度の低粘度になるまでの時間が短くなり、更に、インキの保存安定性が良好になるため好ましい。なお上記酸価は、アクリル樹脂の場合と同様にして求めることができる。また「アミン価」は、分散剤固形分１ｇあたりのアミン価を表し、０．１Ｎの塩酸水溶液を用い、電位差滴定法によって求めた後、水酸化カリウムの当量に換算した値をいう。

[0072] 〔顔料誘導体〕

本発明のインキには、顔料誘導体も使用することができる。顔料誘導体は、分散剤と顔料との吸着性を強固にし、保存安定性を良化させる目的で使用される。顔料誘導体としては、有機顔料残基に、スルホン酸基やカルボキシル基等の酸性基を有する化合物が好ましく使用される。

[0073] 顔料誘導体の含有量は、顔料に対して０．１重量％以上２０重量％以下が好ましく、１重量％以上１５重量％以下が特に好ましい。顔料誘導体の含有量が０．１重量％以上であれば、安定性、発色性が良好になり、２０％重量以下であれば、インキの粘度が好適な範囲で仕上がり、保存安定性が良好となるため、好ましい。

[0074] 〔添加剤〕

本発明のインキは、印刷適性や印刷物耐性を高めるため、表面調整剤、スリップ剤、可塑剤、紫外線防止剤、光安定化剤、酸化防止剤、加水分解防止剤、防錆剤等の種々の添加剤を使用することができる。

[0075] 表面調整剤としては、シリコン系、フッ素系、アクリル系、アセチレングリコール系が挙げられ、中でもシリコン系が好ましい。またシリコン系の表面調整剤の中でも、ジメチルポリシロキサンのメチル基の一部に有機基を導入した変性ポリシロキサン化合物であることが好ましい。変性の例として、ポリエーテル変性、メチルスチレン変性、アルコール変性、アルキル変性、アラルキル変性、脂肪酸エステル変性、エポキシ変性、アミン変性、アミノ変性、メルカプト変性などが挙げられ、ポリエーテル変性、アラルキル変性であることが、連続吐出安定性等の点で好ましく、アラルキル変性であることが、連続吐出安定性や、インキの乾燥性の点で特に好ましい。

[0076] ポリエーテル変性ポリシロキサン化合物の例として、例えば、信越化学工業株式会社製のＫＦ－３５３Ａ、ＫＦ－３５４Ｌ、ＫＦ６０１７、Ｘ－２２－６５５１、ＡＷ－３、日信化学工業株式会社製のＳＡＧ００１、ＳＡＧ００２、ＳＡＧ００３、ＳＡＧ００５、ＳＡＧ５０３Ａ、ＳＡＧ００８、ＳＡＧ０１０、東レ・ダウコーニング株式会社製の８０１９ＡＤＤＩＴＩＶＥ、８０２９ＡＤＤＩＴＩＶＥ、８０３２ＡＤＤＩＴＩＶＥ、８０５４ＡＤＤＩＴＩＶＥ、８５２６ＡＤＤＩＴＩＶＥ、８６１６ＡＤＤＩＴＩＶＥ、５７ＡＤＤＩＴＩＶＥ、６７ＡＤＤＩＴＩＶＥ、Ｌ７００１、Ｌ７００２、Ｌ７６０４、ＦＺ２１０５、ＦＺ２１１０、ＦＺ２１２３、ＦＺ２１９１、ビックケミー・ジャパン株式会社製のＢＹＫ－３００、３０２、３０６、３０７、

３３０、３７７、エボニックデグサ社製のＴＥＧＯ　Ｇｌｉｄｅ　１００，１１０、１３０、４０６、４１０、４１５、４２０、４３２、４３５、４４０、４５０；

が挙げられるが、これらに限定されない。

[0077] またアラルキル変性ポリシロキサン化合物の例として、例えば、ビックケミー・ジャパン株式会社製のＢＹＫ－３２２、３２３、信越化学工業（株）社製のＫＦ－４１０、東レダウコーニング（株）製のＳＭ　７００１ＥＸ、ＳＭ　７００２ＥＸ等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0078] 上記のとおり、これらの材料の中でも、アラルキル変性ポリシロキサン化合物であるＢＹＫ－３２２、３２３が特に好ましく用いられる。

[0079] 表面調整剤の含有量は、非水性インクジェットインキ全重量を基準として、０～２重量％であることが好ましく、０．００１～１質量％であることが好ましく、０．０１～０．５重量％であることが更に好ましい。

[0080] 〔記録媒体〕

本発明で用いられる記録媒体については特に限定はなく、軟質ＰＶＣ、硬質ＰＶＣ、ポリスチレン、発泡スチロール、ＰＭＭＡ、ポリプロピレン、ポリエチレン、ＰＥＴ、ポリカーボネート等のプラスチック基材やこれらの混合品または変性品、上質紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙等の紙基材、ガラス、ステンレス等の金属基材等が挙げられるが、これらに限定されない。中でも、価格や加工性の点から、上記の通り、非吸収性基材である軟質ＰＶＣや硬質ＰＶＣが好ましく用いられる。

[0081] 〔インキの製造方法〕

本発明のインキは既知の方法によって製造することができる。具体的に例示すると、まず初めに、単一有機溶剤もしくは混合した有機溶剤、顔料、及び、配合する場合にはバインダー樹脂、分散剤等を混合した後、ペイントシェーカー、サンドミル、ロールミル、メディアレス分散機等によって顔料を分散することで顔料分散体を調製する。得られた顔料分散体に対し、所望のインキ特性を有するように、有機溶剤の残部、バインダー樹脂の残部、その

他添加剤（たとえば表面調整剤）を添加し、前記バインダー樹脂を溶解させたのち、フィルター等により粗大粒子を除去することで得ることができる。

[0082] 〔インクジェットインキの物性〕

本発明の非水性インクジェットインキは、インクジェットヘッドからの吐出性、着弾後のドット形成の信頼性とのバランスの観点から、２５℃における表面張力が２０ｍＮ／ｍ以上５０ｍＮ／ｍ以下であることが好ましく、２５ｍＮ／ｍ以上４０ｍＮ／ｍ以下であることがより好ましい。同様の観点から、２５℃における粘度は、２ｍＰａ・ｓ以上２０ｍＰａ・ｓ以下が好ましく、５ｍＰａ・ｓ以上１５ｍＰａ・ｓ以下がより好ましい。

[0083] なお、表面張力の測定は、協和界面科学社製　自動表面張力計ＣＢＶＰ－Ｚを用いて、２５℃の環境下で白金プレートをインキで濡らしたときの表面張力を確認することにより測定することができる。粘度の測定は、東機産業社製　ＴＶＥ２５Ｌ型粘度計を用いて、２５℃環境下で、５０ｒｐｍ時の粘度を読み取ることにより測定することができる。

実施例

[0084] 以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。なお、以下の記載において、「部」及び「％」とあるものは特に断らない限りそれぞれ「重量部」、「重量％」を表す。

[0085] 〔塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂Ａの製造〕

撹拌機、温度計、窒素ガス導入口を備えた耐圧容器内を窒素置換したのち、脱イオン水７５０部、酢酸ビニル２９０部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム２０部、連鎖移動剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル２０部を添加した。続いて容器内部を減圧にして塩化ビニル７００部を添加したのち、撹拌しながら６０℃に昇温させた。重合開始剤として過硫酸アンモニウム５部を脱イオン水１００部に溶解させた溶液を滴下し、容器内部の温度を６０～７０℃に保持しながら２０時間反応を行ったのち、３０℃まで冷却することで重合を終了させた。前記反応溶液に、１

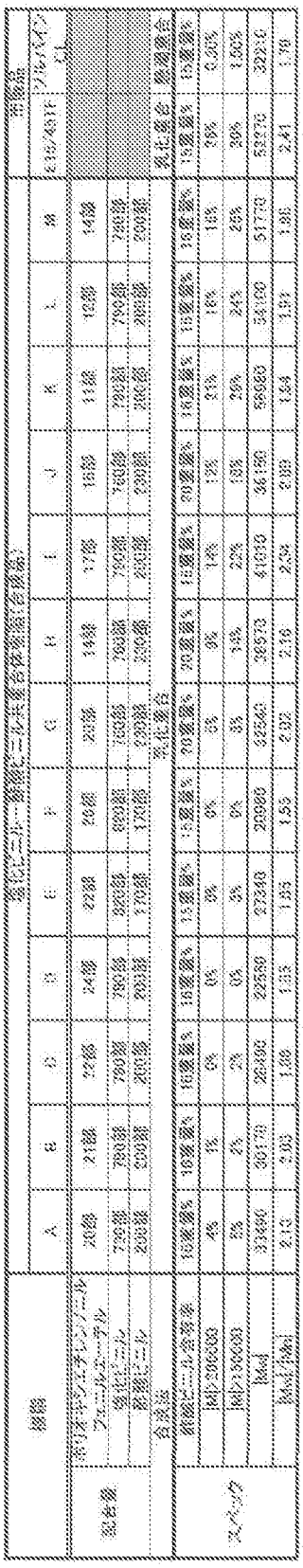
Ｍ塩化ナトリウム水溶液１８００部を少しずつ添加し、得られた沈殿物を濾別した後、脱イオン水による洗浄を３回繰返すことで、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂Ａを得た。

[0086] 〔塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂Ｂ～Ｍの製造〕

連鎖移動剤の量、塩化ビニルの量、及び酢酸ビニルの量を、下記表１に示したものに変える以外は、上記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂Ａと同様にして、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂Ｂ～Ｍを製造した。

[0087]

[表1]



[0088] なお表１には、後述する実施例に用いた、ＶＩＮＮＯＬ　Ｅ１５／４５Ｔ Ｆ（ワッカーケミー社製乳化重合品）、及びソルバインＣＬ（日信化学工業製懸濁重合品）についても、そのスペックを記載した。表１において｜Ｍ｜は絶対分子量、｜Ｍｗ｜は重量平均絶対分子量、｜Ｍｎ｜は数平均絶対分子量である。

[0089] 〔顔料分散液の製造例〕

顔料としてピグメントブルー１５：４を２０部、顔料分散樹脂としてソルスパースJ２００（重量平均分子量１５，０００、酸価１２ｍｇＫＯＨ／ｇ、アミン価２２ｍｇＫＯＨ／ｇ）を７部、エチレングリコールブチルエーテルアセテート７３部を混合し、ディスパーで予備分散した後、直径０．５ｍｍのジルコニアビーズ１８００ｇを充填した容積０．６Ｌのダイノーミルを用いて２時間本分散を行い、顔料分散液を得た。

[0090] 〔実施例１〕

表２の配合比になるように、顔料分散液を２０部、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂を５．４部、ＪＯＮＣＲＹＬ５８６（ＢＡＳＦ社製スチレン－アクリル共重合樹脂、重量平均絶対分子量４０００、ガラス転移点６０℃、酸価１０８ｍｇＫＯＨ／ｇ）を１．４部、ダイヤナールＢＲ－１１３（三菱レイヨン社製アクリル樹脂、重量平均絶対分子量３５０００、ガラス転移点７５℃、酸価３．５ｍｇＫＯＨ／ｇ）を０．３部、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート８０．０部、γ－ブチロラクトン７．５部をディスパーで撹拌を行いながら順次投入し、十分に均一になるまで攪拌した。その後、目開き１．０μｍのメンブランフィルターで濾過を行い、ヘッドつまりの原因となる粗大粒子を除去し本発明のインクジェットインキを作成した。

[0091] 〔実施例２～１８〕

下記表２の材料を用いる以外は、実施例１と同様にして、実施例２～１８の非水性インクジェットインキを作製した。

[0092] 〔比較例１～７〕

下記表３の材料を用いる以外は、実施例１と同様にして、比較例１～７の非水性インクジェットインキを作製した。

[0093] [表2]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
顔料		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
顔料分散剤		1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂	A	5.4								6.0	7.0	6.1	5.1	4.2	3.0				
	B		5.4																
	C			5.6												5.6	5.6	5.6	5.6
	D				5.6														
	E					5.0													
	F						5.0												
	G							5.5											
	H								5.0										
	I																		
	J																		
	K																		
	L																		
	M																		
	E15/45TF																		
	ソルバインCL																		
アクリル系樹脂	JONCRYL586	1.4	1.4	1.4	1.4	1.3	1.4	1.4	1.4				1.3	2.0	3.0	1.4	1.4	1.4	1.4
	BR-113	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3				0.3	0.5	0.7	0.3	0.3	0.3	0.3
有機溶剤	BGAc	80.0	80.0	79.8	79.8	80.5	80.4	79.9	80.4	81.1	82.6	88.5	82.9	80.4	77.9		29.8	29.8	29.8
	DEDG															79.8	50.0	50.0	
	乳酸エチル																		50.0
	PGDA																		
	GBL	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	5.0			7.5	10.0	7.5	7.5	7.5	7.5
	ECL												5.0						
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
評価	連続吐出性	B	B	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	A	B	A	B	B
	偏向	B	B	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	A	A	A	A	B	B
	耐アルコール性	A	A	A	B	A	B	B	A	A	A	B	A	A	B	A	A	A	A
	光沢	B	B	A	B	A	B	B	B	A	A	B	B	B	B	A	A	A	A
	保存安定性	A	A	A	B	A	B	B	B	A	B	A	B	A	A	B	B	B	B

[0094]

[表3]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
顔料		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
顔料分散剤		1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂	A							
	B							
	C							
	D							
	E							
	F							
	G							
	H							
	I	4.4						
	J		4.7					
	K			3.7				
	L				3.8			
	M					3.9		
	E15/45TF						4.2	
	ソルバインCL							5.1
アクリル系樹脂	JONCRYL586	1.2	0.9	0.9	1.0	1.0	1.1	
	BR-113	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
有機溶剤	BGAc	81.2	81.2	82.2	82.0	81.9	81.5	82.0
	DEDG							
	乳酸エチル							
	PGDA							
	GBL	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	ECL							
合計		100	100	100	100	100	100	100
評価	連続吐出性	C	C	D	D	D	D	E
	偏向	C	C	C	C	C	C	C
	耐アルコール性	A	C	A	A	B	A	A
	光沢	B	B	B	B	C	B	D
	保存安定性	B	B	C	B	B	C	B

[0095] なお、表２中および表３中で使用した有機溶剤は以下の通りである：

・ＢＧＡｃ（エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、沸点１９２℃）

・ＤＥＤＧ（ジエチレングリコールジエチルエーテル、沸点１８９℃）

・乳酸エチル（沸点１５４℃）

・ＰＧＤＡ（プロピレングリコールジアセテート、沸点１９０℃）

・ＧＢＬ（γ－ブチロラクトン、沸点２０４℃）

・ＥＣＬ（ε－カプロラクトン、沸点２３７℃）。

[0096] 〔印刷評価〕

得られたインクジェットインキを、ワイドフォーマットインクジェットプリンタ（セイコーアイ・インフォテック社製ＣｏｌｏｒＰａｉｎｔｅｒ６４

Ｓ）に充填し、ポリ塩化ビニルシート（メタマーク社製ＭＤ－５）を印刷媒体として印刷評価を行った。

[0097] 〔連続吐出安定性評価〕

印刷媒体へ３０ｍ²／ｈの速度で、１０ｍ²ベタ印刷し、ノズルチェックパターンを印刷しノズル抜けの本数を確認した。評価基準は以下のとおりとし、Ｂ以上を良好とした：

Ａ：印刷後に０本のノズル抜け

Ｂ：印刷後に１本以上３本以下のノズル抜け

Ｃ：印刷後に４本以上７本以下のノズル抜け

Ｄ：印刷後に８本以上２０本以下のノズル抜け

Ｅ：印刷後に２０本超のノズル抜け。

[0098] 〔偏向評価〕

印刷媒体へ３０ｍ²／ｈの速度で、１０ｍ²ベタ印刷し、ノズルチェックパターンを印刷し、インクジェットインキの液滴が所望の位置に着弾しているかを確認した。評価は、光学顕微鏡（キーエンス社製デジタルマイクロスコープＶＨＸ－５００、観察倍率：１００倍）または目視による観察により行った。評価基準は以下のとおりとし、Ｂ以上を良好とした：

Ａ：光学顕微鏡観察でもインクジェットインキの液滴のズレが見られない

Ｂ：目視ではインクジェットインキの液滴のズレが見られない

Ｃ：目視でもインクジェットインキの液滴のズレが見られる。

[0099] 〔耐アルコール性評価〕

印刷媒体へ４ｍ²／ｈの速度で単色ベタ印刷を行った印刷物を、エタノール水溶液を浸した綿棒で擦ることにより、耐アルコール性の評価を行った。アルコール水溶液の濃度を変え、綿棒へのインキ塗膜の色移りを確認し、以下の基準にて評価を行い、Ｂ以上を良好とした：

Ａ：８０％エタノール溶液にて綿棒への色移りが生じない

Ｂ：６０％エタノール溶液にて綿棒への色移りが生じない

Ｃ：６０％エタノール溶液で綿棒への色移りが生じる。

[0100] 〔光沢評価〕

印刷媒体へ４ｍ^2／ｈの速度で印刷を行ったベタ印刷物について、光沢度計（ＢＹＫ社製マイクロトリグロス）を用いて６０°光沢度を測定した。評価基準は以下のとおりとし、Ｂ以上を良好とした：

Ａ：光沢度７０以上

Ｂ：光沢度５０以上～７０未満

Ｃ：光沢度３０以上～５０未満

Ｄ：光沢度３０未満。

[0101] 〔保存安定性評価〕

作成したインキの粘度を、Ｅ型粘度計（東機産業社製ＴＶＥ－２０Ｌ）を用いて、２５℃において回転数５０ｒｐｍという条件で測定した。このインキを７０℃の恒温機に保存し、経時促進させた後、経時前後でのインキの粘度変化を評価した。評価基準は下記のとおりとし、Ｂ以上を良好とした：

Ａ：６週間保存後の粘度変化率が±１０％未満

Ｂ：６週間保存後の粘度変化率が±１０以上～２０％未満

Ｃ：６週間保存後の粘度変化率が±２０％以上。

[0102] 〔評価結果〕

以上の評価試験の結果について、上記表２および表３に記載した。

[0103] 表２および表３に記載の通り、バインダー樹脂として、重量平均絶対分子量（｜Ｍｗ｜）が２０，０００～４０，０００であり、かつ、前記重量平均絶対分子量（｜Ｍｗ｜）と数平均絶対分子量（｜Ｍｎ｜）の比（｜Ｍｗ｜／｜Ｍｎ｜）が１．３以上２．２以下である塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂を用いたことにより、連続吐出安定性、偏向といった印刷適性に関する評価が良好であり、高い品質の印刷物を得ることができた。一方、比較例では印刷適性、印刷物の品質を満足するインキは得られなかった。

請求の範囲

[請求項1] 有機溶剤、顔料、及び塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂を含有する非水性インクジェットインキであって、

前記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂の重量平均絶対分子量（｜Ｍｗ｜）が２０，０００～４０，０００であり、かつ、前記重量平均絶対分子量（｜Ｍｗ｜）と数平均絶対分子量（｜Ｍｎ｜）との比（｜Ｍｗ｜／｜Ｍｎ｜）が１．３以上２．２以下であり、

前記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂が、塩化ビニル単量体及び酢酸ビニル単量体の乳化重合物であることを特徴とする、非水性インクジェットインキ。

[請求項2] 前記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂が、絶対分子量（｜Ｍ｜）２００，０００以上の樹脂を含まないか、または前記塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂全量中１０重量％以下で含有することを特徴とする、請求項１に記載の非水性インクジェットインキ。

[請求項3] 前記有機溶剤が、一般式（ａ）～一般式（ｄ）で表される溶剤のいずれか１つ以上を含むことを特徴とする、請求項１または２に記載の非水性インクジェットインキ。

$R_1CO(OR_2)_zOR_3$ （ａ）

$R_4CO(OR_5)_zOCOR_6$ （ｂ）

$R_7(OR_8)_zOR_9$ （ｃ）

$R_{10}COOR_{11}$ （ｄ）

（式中、R_2、R_5、R_8はそれぞれ独立して、エチレン基、プロピレン基、及び、ブチレン基から選択されるいずれかであり、

R_1、R_3、R_4、R_6はそれぞれ独立して炭素数１～４のアルキル基であり、

R_7、R_9はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数１～４のアルキル基であり、

R_{10}は２－ヒドロキシエチル基であり、

R_{11}は炭素数１～８のアルキル基であり、

Ｚは１～３の整数を表す。）

[請求項4] 前記有機溶剤が、含窒素系または含硫黄系またはラクトン系溶剤を更に含有することを特徴とする、請求項１～３いずれかに記載の非水性インクジェットインキ。

[請求項5] 顔料分散剤を更に含むことを特徴とする、請求項１～４いずれかに記載の非水性インクジェットインキ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/035925

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D11/36(2014.01)i, *B41J2/01*(2006.01)i, *B41M5/00*(2006.01)i, *C09D11/322*(2014.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D11/36, B41J2/01, B41M5/00, C09D11/322

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 2016-160419 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 05 September 2016 (05.09.2016), (Family: none)	1-5
A	JP 2015-067763 A (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), 13 April 2015 (13.04.2015), (Family: none)	1-5
A	JP 2005-200469 A (The Inctec Inc.), 28 July 2005 (28.07.2005), (Family: none)	1-5
A	JP 2016-121343 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 07 July 2016 (07.07.2016), (Family: none)	1-5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
23 October 2017 (23.10.17)	07 November 2017 (07.11.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/035925

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 2008-101203 A (Toray Industries, Inc.), 01 May 2008 (01.05.2008), & US 2010/0087605 A1 & WO 2008/035601 A1 & EP 2065410 A1 & KR 10-2009-0068215 A & CN 101616940 A & MY 145624 A	1-5
A	JP 2011-178987 A (General Corp.), 15 September 2011 (15.09.2011), & US 2011/0190427 A1 & EP 2354195 A1	1-5
A	WO 2016/132640 A1 (DIC Corp.), 25 August 2016 (25.08.2016), & TW 201702306 A	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３５９２５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D11/36(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09D11/322(2014.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D11/36, B41J2/01, B41M5/00, C09D11/322

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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 2016-160419 A（東洋インキＳＣホールディングス株式会社）2016.09.05,（ファミリーなし）	１－５
A	JP 2015-067763 A（大日本塗料株式会社）2015.04.13,（ファミリーなし）	１－５
A	JP 2005-200469 A（ザ・インクテック株式会社）2005.07.28,（ファミリーなし）	１－５

☑　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	国際調査報告の発送日
２３．１０．２０１７	０７．１１．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｚ　９４５４
上條　のぶよ
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

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 2016-121343 A（東洋インキＳＣホールディングス株式会社）2016.07.07,（ファミリーなし）	１－５
Ａ	JP 2008-101203 A（東レ株式会社）2008.05.01, & US 2010/0087605 A1 & WO 2008/035601 A1 & EP 2065410 A1 & KR 10-2009-0068215 A & CN 101616940 A & MY 145624 A	１－５
Ａ	JP 2011-178987 A（ゼネラル株式会社）2011.09.15, & US 2011/0190427 A1 & EP 2354195 A1	１－５
Ａ	WO 2016/132640 A1（ＤＩＣ株式会社）2016.08.25, & TW 201702306 A	１－５