

(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
2021年10月7日(07.10.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/201149 A1

- (51) 国際特許分類:
B41J 2/01 (2006.01) *B41M 5/00* (2006.01)
C09D 11/36 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/013971
- (22) 国際出願日: 2021年3月31日(31.03.2021)
- (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 2020-063669 2020年3月31日(31.03.2020) JP
- (71) 出願人: 株式会社 D N P ファインケミカル(DNP FINE CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2260022 神奈川県横浜市緑区青砥町 4 5 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 岡 良平(OKA Ryouhei); 〒2260022 神奈川県横浜市緑区青砥町 4 5 0 番地 株式会社 D N P ファインケミカル内 Kanagawa (JP). 前川 喜哉(MAEGAWA Yoshiya); 〒2260022 神奈川県横浜市緑区青砥町 4 5 0 番地 株式会社 D N P ファインケミカル内 Kanagawa (JP). 吉行 圭太(YOSHIYUKI Keita); 〒2260022 神奈川県横浜市緑区青砥町 4 5 0 番地 株式会社 D N P ファインケミカル内 Kanagawa (JP). 岩澤 佳瑠樹(IWASAWA Karuna); 〒2260022 神奈川県横浜市緑区青砥町 4 5 0 番地 株式会社 D N P ファインケミカル内 Kanagawa (JP). 折笠 由佳(ORIKASA Yuka); 〒2260022 神奈川県横浜市緑区青砥町 4 5 0 番地 株式会社 D N P ファインケミカル内 Kanagawa (JP). 吉森 圭士郎(YOSHIMORI Keishiro); 〒2260022 神奈川県横浜市緑区青砥町 4 5 0 番地 株式会社 D N P ファインケミカル内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 - 7 - 1 2 サピアタワー 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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: NON-AQUEOUS INK COMPOSITION, INKJET RECORDING METHOD, AND METHOD FOR MANUFACTURING PRINTED MATTER

(54) 発明の名称: 非水性インク組成物、インクジェット記録方法及び印刷物の製造方法

(57) Abstract: Provided is a non-aqueous ink composition which has superior printing performance, such as continuous discharge stability, and also has excellent storage stability and excellent coloring properties, and with which printed matter having superior durability can be obtained. A non-aqueous ink composition discharged using an inkjet method, the composition containing an organic solvent, a colorant, and a resin, wherein: the resin contains at least one resin selected from the group consisting of acrylic resins, vinyl chloride-vinyl acetate copolymer resins, and cellulose resins; and a resin having intrinsic viscosity at 25°C of 90 mL/g or more accounts for up to 5 mass% of the entire resin.

(57) 要約: 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、良好な発色性を有し、耐性に優れた印刷物を得ることが可能な非水性インク組成物を提供する。有機溶媒と、色材と、樹脂と、を含有するインクジェット方式で吐出される非水性インク組成物であって、前記樹脂は、アクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、及びセルロース系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種以上を含有し、前記樹脂には、25°Cにおける固有粘度が90 mL/g以上の樹脂が樹脂全量中5質量%以下である非水性インク組成物である。

WO 2021/201149 A1

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：

非水性インク組成物、インクジェット記録方法及び印刷物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非水性インク組成物、インクジェット記録方法及び印刷物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] インク組成物として、各種の色材を有機溶剤との混合液に溶解又は分散させた非水性インク組成物が広く用いられている。このインク組成物をインクジェット方式等により紙等の基材に直接又は他の層を介して塗布し、付着させて非水性インク組成物が乾燥することにより文字や画像を得ることができ

[0003] 例えば、特許文献1には、樹脂を含む着色樹脂粒子と、ノニオン性界面活性剤と、非水系溶剤とを含むインクジェットインクに関する技術が開示されている。この特許文献1には、印刷物の耐擦過性及び発色性に優れ、分散体の収容容器内で異物の発生を防止できることが記載されている。

[0004] このように非水性インク組成物に樹脂を含有させることは従来から行われている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2019-006886号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 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、良好な発色性を有し、耐性に優れた印刷物を得ることが可能な非水性インク組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために、鋭意研究を重ねたところ、樹脂を含有する非水性インク組成物において、所定の固有粘度を示す樹脂の含有量を制御することにより、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] (1) 有機溶媒と、色材と、樹脂と、を含有するインクジェット方式で吐出される非水性インク組成物であって、前記樹脂は、アクリル系樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂、及びセルロース系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種以上を含有し、前記樹脂には、25℃における固有粘度が90 mL/g以上の樹脂が樹脂全量中5質量%以下である非水性インク組成物。

[0009] (2) 非水性インク組成物に含有される樹脂は非水性インク組成物全量中3.0質量%以上13.0質量%以下の割合で含有する(1)に記載の非水性インク組成物。

[0010] (3) 前記樹脂は、高分子分散剤を含有する(1)又は(2)に記載の非水性インク組成物。

[0011] (4) 前記有機溶媒には、グリコールエーテル系溶媒、アミド系溶媒、ラクトン系溶媒、及びカーボネート系溶媒からなる群より選択される少なくとも1種以上を含有する(1)から(3)のいずれかに記載の非水性インク組成物。

[0012] (5) (1)から(4)のいずれかに記載の非水性インク組成物を、インクジェット方式にて媒体の表面に吐出するインクジェット記録方法。

[0013] (6) (1)から(4)のいずれかに記載の非水性インク組成物を、インクジェット方式にて媒体の表面に吐出する工程を含む、印刷物の製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、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、良好な発色性を有し、耐性に優れた印刷物を得ることが

可能な非水性インク組成物である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の具体的な実施形態について、詳細に説明するが、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。また、本明細書において、「～」との表記は、「以上」「以下」を意味し、「X : Y ~ A : B」との表記は「X : Y」及び「A : B」そのものを含み、「X : Y」と「A : B」との間の範囲を意味する。

[0016] <非水性インク組成物>

本実施の形態に係る非水性インク組成物は、有機溶媒と、色材と、樹脂と、を含有するインクジェット方式で吐出される非水性インク組成物である。ここで、非水性インク組成物とは、水を主成分とする水性インク組成物とは異なり、水を意図的に含有させずに製造された有機溶剤を含むインク組成物であることを意味する。

[0017] そして、樹脂は、アクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、及びセルロース系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種以上を含有しており、樹脂には、25℃における固有粘度が90 mL/g以上の樹脂が樹脂全量中5質量%以下であることを特徴としている。

[0018] 本明細書における固有粘度とは、対象となる樹脂を展開溶媒に分散させGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）における粒状ゲルを充填したカラムにより樹脂に含まれる分子を分離した後の比粘度 $[\eta_{SP}]$ （ $(\eta - \eta_0) / \eta_0$ （ η_0 : 溶媒粘度、 η : 溶液粘度））及び濃度Cを求め、式 $\lim ([\eta_{SP}] / C)$ において、濃度Cを0に外挿（ $C \rightarrow 0$ ）することにより求めることができる。なお、展開溶媒は特に限定されるものではないが、例えばテトラヒドロフランを使用することができる。

[0019] このようなアクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、及びセルロース系樹脂を含む樹脂は、複数の固有粘度を示すこと、及び固有粘度が90 mL/g以上の樹脂を樹脂全量中5質量%超の割合で含むことによっ

て、インクジェット方式で吐出した場合の吐出安定性等が低下することが本発明者らの研究により明らかになった。

[0020] そこで、25℃における固有粘度が90 mL/g以上の樹脂の含有量が樹脂全量中5質量%以下になるように制御された非水性インク組成物であれば、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、良好な発色性を有し、耐性に優れた印刷物を得ることができる。

[0021] なお、25℃における固有粘度が90 mL/g以上の樹脂の含有量は樹脂全量中5.0質量%以下であればよいが、4.0質量%以下であることが好ましく、3.5質量%以下であることがより好ましく、2.5質量%以下であることが最も好ましい。25℃における固有粘度が90 mL/g以上の樹脂の含有量の下限は特に制限はされるものでもなく、例えば樹脂全量中0質量%であっても本発明の効果を奏するものである。その中でも、25℃における固有粘度が90 mL/g以上の樹脂の含有量が樹脂全量中0.5質量%以上であれば、インクジェット方式で吐出された非水性インク組成物のインク滴にサテライト滴が発生して画像を印字する際のベタ埋まりが良好となる。ベタ埋まり性の観点から25℃における固有粘度が90 mL/g以上の樹脂の含有量が樹脂全量中1.0質量%以上であることが最も好ましい。なお、25℃における固有粘度が90 mL/g以上の樹脂の含有量が樹脂全量中5.0質量%を超えるとベタ埋まりが悪化し、8.2質量%以上となるとベタ印刷部分にムラが見られるようになる。

[0022] また、25℃における固有粘度が100 mL/g以上の樹脂の含有量を所定量に制御することも好ましく、における固有粘度が100 mL/g以上の樹脂の含有量は樹脂全量中3.0質量%以下であることが好ましく、2.0質量%以下であることがさらに好ましい。25℃における固有粘度が100 mL/g以上の樹脂の含有量の下限は特に制限はされるものでもなく、例えば樹脂全量中0質量%であってもよいが、25℃における固有粘度が100 mL/g以上の樹脂の含有量が樹脂全量中0.2質量%以上であれば、インクジェット方式で吐出された非水性インク組成物のインク滴にサテライト滴

が発生して画像を印字する際のベタ埋まりが良好となる。ベタ埋まり性の観点から25℃における固有粘度が100 mL/g以上の樹脂の含有量が樹脂全量中0.5質量%以上であることが最も好ましい。

[0023] 以下、本実施の形態に係る非水性インク組成物に含有される樹脂と、有機溶媒と、色材と、その他の添加剤について説明する。

[0024] [樹脂]

本実施形態の非水製インク組成物には樹脂を含有する。樹脂としては、アクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、及びセルロース系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種以上を含有する。アクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、及びセルロース系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種以上を含有することにより、吐出安定性、耐水性及び耐溶剤性を向上させることができる。なお、これらのアクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、及びセルロース系樹脂は、いわゆる塗膜を形成するバインダー樹脂であり、色材（顔料）を分散させる高分子分散剤とは区別される。

[0025] アクリル樹脂は、（メタ）アクリル酸エステルモノマーを構成するモノマーの主成分として含むものであれば特に限定されるものではない。アクリル樹脂は、1種のラジカル重合性モノマーの単独重合体であってもよいし、ラジカル重合性モノマーを2種以上選択して用いた共重合体のいずれであってもよく、特に、本実施の形態に係る油性インク組成物として好ましいアクリル樹脂は、メタクリル酸メチル単独の重合体、或いは、メタクリル酸メチルと、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸エトキシエチル、及びメタクリル酸ベンジルよりなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の化合物との共重合体である。

[0026] 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂は、塩化ビニル単量体及び酢酸ビニル単量体の重合体である。塩化ビニル酢酸ビニル系共重合樹脂としては、例えば、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル/酢酸ビニル/マレイン酸共重合体、塩化ビニル/酢酸ビニル/ビニルアルコール共重合体、塩化ビ

ニル／酢酸ビニル／ヒドロキシアルキルアクリレート共重合体など、及びそれらの混合物が挙げられる。

[0027] 塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂は塩化ビニル単量体及び酢酸ビニル単量体の重合することにより得ることができる。重合する方法は、従来公知の重合方法であればよい。重合する方法は、乳化重合または懸濁重合であることが好ましく、懸濁重合であることがより好ましい。

[0028] セルロース系樹脂とは、セルロースを原料として生物的または化学的に官能基を導入して得られるセルロース骨格を有する樹脂である。例えば、セルロース系樹脂としては、例えばセルロースアセテートブチレート樹脂、セルロースアセテートプロピオネート樹脂、セルロースアセテートプロピオネートブチレート樹脂などのセルロースアセテートアルキレート樹脂、セルロースアセテート樹脂、ニトロセルロース樹脂及びそれらの混合物が挙げられる。

[0029] また、これらのアクリル系樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂、及びセルロース系樹脂は、単独で使用してもよいが、2種を混合して使用することが好ましく、アクリル系樹脂と塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂と、を混合した樹脂を使用することがより好ましい。アクリル系樹脂と塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂との含有比率により、非水性インクに要求される発色、乾燥性、塗膜物性、印字適性などの要求を満たすように制御することができる。アクリル系樹脂と塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂と、を混合する場合、混合比は特に制限されるものではなく、適宜変更することができる。例えば、アクリル系樹脂と塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂と、を混合する場合、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂の含有量＝80：20～20：80が好ましく、70：30～30：70がより好ましい。

[0030] アクリル系樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体樹脂、及びセルロース系樹脂の含有量は、樹脂全量中90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、99質量%以上であることがさらに

好ましい。

[0031] 樹脂の重量平均分子量（相対分子質量）は、5000以上であることが好ましく、15000以上であることがより好ましい。重量平均分子量（相対分子質量）は、100000以下であることが好ましく、50000以下であることがより好ましい。樹脂の相対分子量は、通常のGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）により測定することができる。

[0032] 非水性インク組成物に含有される樹脂は、非水性インク組成物全量中3.0質量%以上の割合で含有することが好ましく、5.0質量%以上の割合で含有することがより好ましく、5.5質量%以上の割合で含有することがさらに好ましい。非水性インク組成物に含有される樹脂は、非水性インク組成物全量中13.0質量%以下の割合で含有することが好ましく、11.0質量%以下の割合で含有することがより好ましく、8.5質量%以下の割合で含有することがさらに好ましい。

[0033] また、非水性インク組成物に含有される固有粘度が90 mL/g以上の樹脂は、非水性インク組成物全量中0.35質量%以下であることが好ましく、0.25質量%以下であることがより好ましく、0.20質量%以下であることがさらに好ましい。非水性インク組成物に含有される固有粘度が90 mL/g以上の樹脂は、非水性インク組成物全量中0質量%以上であることが好ましく、0.10質量%以上であることがより好ましい。25℃における固有粘度が90 mL/g以上の樹脂の含有量の下限は特に制限はされるものでもなく、例えばインク組成物全量中0質量%であってもよいが、25℃における固有粘度が90 mL/g以上の樹脂の含有量がインク組成物全量中0.1質量%以上であれば、インクジェット方式で吐出された非水性インク組成物のインク滴にサテライト滴が発生して画像を印字する際のベタ埋まりが良好となる。

[0034] 非水性インク組成物に含有される固有粘度が100 mL/g以上の樹脂は、非水性インク組成物全量中0.20質量%以下であることが好ましく、0.15質量%以上であることがより好ましく、0.10質量%以上であるこ

とがさらに好ましい。25℃における固有粘度が100 mL/g以上の樹脂の含有量の下限は特に制限はされるものでもなく、例えばインク組成物全量中0質量%であってもよいが、25℃における固有粘度が100 mL/g以上の樹脂の含有量がインク組成物全量中0.05質量%以上であれば、インクジェット方式で吐出された非水性インク組成物のインク滴にサテライト滴が発生して画像を印字する際のベタ埋まりが良好となる。インク組成物全量中の固有粘度が90 mL/g以上の樹脂の含有量は、「樹脂全量中の固有粘度が90 mL/g以上の樹脂の含有量」と、「インク組成物全量中の樹脂の含有量」と、の積により求めることができる。なお、非水性インク組成物に複数の種類の樹脂を含有する場合には、それぞれの樹脂に含まれる90 mL/g以上の樹脂の含有量を足し合わせることで求めることができる。インク組成物全量中の固有粘度が100 mL/g以上の樹脂の含有量についても同様である。

[0035] なお、本実施形態の非水製インク組成物に含有される樹脂は、アクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、及びセルロース系樹脂以外の樹脂を含んでいてもよい。そのような樹脂としては、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ウレタン樹脂、ロジン変性樹脂、フェノール樹脂、テルペン系樹脂、ポリアミド樹脂、ビニルトルエン- α -メチルスチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル系共重合体シリコーン（シリコン）樹脂、アクリルアミド樹脂、エポキシ樹脂、あるいはこれらの共重合樹脂や混合物を用いることができる。

[0036] また、アクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、及びセルロース系樹脂以外の樹脂としては、非水性インク組成物に含有される色材（顔料）を分散させる高分子分散剤であってもよい。

[0037] こうしたる高分子分散剤としては、主鎖がポリエステル系、ポリアクリル系、ポリウレタン系、ポリアミン系、ポリカプロラクトン系などからなり、側鎖としてアミノ基、カルボキシル基、スルホン基、ヒドロキシル基などの極性基を有するものである。ポリアクリル系分散剤では、例えば、D i s p

erbyk-2000、2001、2008、2009、2010、2020、2020N、2022、2025、2050、2070、2095、2150、2151、2155、2163、2164、BYKJET-9130、9131、9132、9133、9151（ビック・ケミー社製）が用いられる。ポリカプロラクトン系分散剤では、例えば、アジスパーPB821、PB822、PB881（味の素ファインテクノ（株）製）が用いられる。好ましい分散剤としては、ポリエステル系分散剤であり、例えばヒノアクトKF-1000、T-6000、T-7000、T-8000、T-8000E、T-9050（川研ファインケミカル（株）製）、Solisperse20000、24000、32000、32500、32550、32600、33000、33500、34000、35200、36000、37500、39000、71000、86000、88000（ルーブリゾール社製）、フローレンDOPA-15BHFS、17HF、22、G-700、900、NC-500、GW-1500（共栄社化学（株）製）、Efka4310、4320、4330、4401、4402、4403N、4570、7411、7477、7700、PX4300、PX4310、PX4320、PX4330、PX4700、PX4701、PX4731、PX4732（BASF社製）の単独、又はそれらの混合物を用いることができる。

[0038] [有機溶媒]

有機溶媒は、本実施の形態に係る非水性インク組成物に含有される各成分を分散又は溶解することができるものである。例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ペンタノール等の炭素数1~5のアルキルアルコール類；3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシ-*n*-ブタノール等の1価のアルコール類；1-ジメチルホルムアミド、ジメ

チルアセトアミド、3-メトキシプロパンアミド、3-ブトキシプロパンアミド、N,N-ジメチル-3-メトキシプロパンアミド、N,N-ジブチル-3-メトキシプロパンアミド、N,N-ジブチル-3-ブトキシプロパンアミド、N,N-ジメチル-3-ブトキシプロパンアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシエチレン又はオキシプロピレン共重合体；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、イソブチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,2-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、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール等のジオール類；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール等のトリオール類；メソエリスリトール、ペンタエリスリトール等の4価アルコール類；エチレングリコールモノメチル（又はエチル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル）エーテル、プロピレングリコールモノメチル（又はエチル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル）エーテル、ジプロピレングリコールモノメチル（又はエチル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル）エーテル等のモノアルキルエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレング

リコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピ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、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等の多価アルコールのジアルキルエーテル類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン等のアルカノールアミン類；N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素複素環化合物； γ -ブチロラクトン、スルホラン等の環状化合物等が挙げられる。

[0039] 上記の有機溶媒の中でもグリコールエーテル系溶媒、アミド系溶媒、ラクトン系溶媒、及びカーボネート系溶媒からなる群より選択される少なくとも1種以上を含有することが好ましい。

[0040] グリコールエーテル系溶媒としては、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルブチルエーテル、ジエチルブチルジブチルエーテル、トリエチレングリコールメチルブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

[0041] アミド系溶剤としては、例えば、 β -メトキシプロピオンアミド、 β -ブ

トキシプロピオンアミド、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド等が挙げられる。

[0042] ラクトン系溶剤としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 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、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が挙げられる。

[0043] [色材]

本実施形態の非水性インク組成物に含有される色材は、特に限定されるものではなく、染料系であってもよいし、顔料系であってもよいが、印刷物の耐水性や耐光性等の耐性が良好であるという観点から顔料系色材を使用することが好ましい。本実施形態のインク組成物において、用いることのできる顔料は特に限定されず、従来のインク組成物に使用されている有機顔料又は無機顔料等が挙げられる。これらは1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0044] 具体的な有機顔料としては、例えば、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、染料からの誘導体、フタロシアニン系有機顔料、キナクリドン系有機顔料、ペリレン系有機顔料、ジオキサジン系有機顔料、ニッケルアゾ系顔料、イソインドリノン系有機顔料、ピランスロン系有機顔料、チオインジゴ系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料、ベンズイミダゾロン系有機顔料、キノフタロン系有機顔料、イソインドリン系有機顔料、キナクリドン系固溶体顔料、ペリレン系固溶体顔料等の有機固溶体顔料、その他の顔料として、カーボンブラック等が挙げられる。

[0045] 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1、2、3、12、13、14、16、17、20、24、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、117、120、125、128、129、130、137、

138、139、147、148、150、151、153、154、155、166、168、180、185、213、214、C. I. ピグメントレッド5、7、9、12、48、49、52、53、57、97、112、122、123、149、168、177、180、184、192、202、206、209、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、254、C. I. ピグメントオレンジ16、36、43、51、55、59、61、64、71、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、16、22、60、64、C. I. ピグメントグリーン7、36、58、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7等が挙げられる。

[0046] 本実施形態のインク組成物において、用いることのできる無機顔料の具体例としては、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、炭酸バリウム、シリカ、タルク、クレイ、合成マイカ、アルミナ、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、べんがら（赤色酸化鉄（I I I））、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー、チタンブラック、合成鉄黒、無機固溶体顔料等を挙げることができる。

[0047] 本実施形態の非水性インク組成物において、含有することのできる顔料の平均分散粒径は、所望の発色が可能なものであればよく、特に限定されない。用いる顔料の種類によっても異なるが、顔料の分散性及び分散安定性が良好で、十分な着色力を得る点から、数平均粒子径が5 nm以上の範囲内であることが好ましく、20 nm以上であることがより好ましく、30 nm以上であることが更に好ましい。数平均粒子径が上記の上限値以下であれば、非水性インク組成物中の溶剤が揮発して非水性インク組成物の粘度が高くなることを抑制し、非水性インク組成物の吐出安定性を向上させることができる。数平均粒子径が300 nm以下の範囲内であることが好ましく、200 nm以下であることがより好ましく、150 nm以下であることが更に好まし

い。数平均粒子径が上記の下限値以下の場合には耐光性が低下する場合がある。なお、本実施形態において、顔料の数平均粒子径は、測定温度25℃にて濃厚系粒径アナライザー（大塚電子（株）製、型式：FPAR-1000）を用いて測定したものである。

[0048] 本実施形態の非水性インク組成物において、用いることのできる顔料の含有量としては、所望の画像を形成可能であれば特に限定されるものではなく、適宜調整されるものである。具体的には、顔料の種類によっても異なるが、非水性インク組成物全量中0.05質量%以上であることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましい。非水性インク組成物全量中20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。顔料の含有量が0.05質量%以上、又は20質量%以下の範囲内であることにより、顔料の分散安定性と着色力のバランスに優れたものとすることができる。

[0049] [界面活性剤]

本実施形態の非水性インク組成物においては、ノズル部やチューブ内等の機器内でのインク組成物の揮発抑制、固化防止、又、固化した際の再溶解性を目的として、又、表面張力を低下させ記録媒体との濡れ性を向上させる目的で、界面活性剤を添加してもよい。例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類であるノニオンP-208、P-210、P-213、E-202S、E-205S、E-215、K-204、K-220、S-207、S-215、A-10R、A-13P、NC-203、NC-207（日本油脂（株）製）、エマルゲン106、108、707、709、A-90、A-60（花王（株）製）、フローレンG-70、D-90、TG-740W（共栄社化学（株）製）、ポエムJ-0081HV（理研ビタミン（株）製）、アデカトールNP-620、NP-650、NP-660、NP-675、NP-683、NP-686、アデカコールCS-141E、TS-230E（（株）アデカ製）等、ソルゲン30V、40、TW-20、TW-80、ノイゲンCX-100（第一工業製薬（株）製）等、フッ素系界

面活性剤としては、フッ素変性ポリマーを用いることが好ましく、具体例としては、BYK-340（ビッケミー・ジャパン社製）等、シリコン系界面活性剤としては、ポリエステル変性シリコンやポリエーテル変性シリコンを用いることが好ましく、具体例としては、BYK-347、348、BYK-UV3500、3510、3530、3570（いずれもビッケミー・ジャパン社製）等、アセチレングリコール系界面活性剤としては、具体例として、サーフィノール（登録商標）82、104、465、485、TG（いずれもエアプロダクツジャパン社製）、オルフィン（登録商標）STG、E1010（いずれも日信化学株式会社製）等が例示される。

[0050] 界面活性剤としては、上記に限られずアニオン系、カチオン系、両性又は非イオン系のいずれの界面活性剤も用いることができ、添加目的に合わせて適宜選択されればよい。又、必要に応じて、更に他の成分を含んでもよい。

[0051] [媒体]

本実施形態の非水性インク組成物に使用できる媒体としては、表面が主として樹脂からなるものが好適に用いられる。樹脂としては、ポリ塩化ビニル系重合体やアクリル、PET、ポリカーボネート、PE、PP等が用いられる。特に、表面が硬質又は軟質ポリ塩化ビニル系重合体からなる媒体への塗布に適している。表面がポリ塩化ビニル重合体からなる媒体としては、ポリ塩化ビニル基材（フィルム又はシート）等が例示できる。

[0052] [インクジェット記録方法]

本実施形態の非水性インク組成物を用いたインクジェット記録方法は、非水性インク組成物をインクジェット方式で吐出して媒体に記録を行うインクジェット記録方法である。好ましくは、インクジェットヘッドのクリーニングシステムを備えたインクジェット記録装置を用いて媒体に記録を行う。本実施形態の非水性インク組成物は、吐出安定性、印刷物の乾燥性、耐ブロッキング性が良好であるため、インクジェット記録方法を用いた印刷物の生産性を良好にすることができる。

[0053] [印刷物の製造方法]

本実施形態の非水性インク組成物を用いて印刷物を製造することもできる。この印刷物の製造方法は本実施形態の非水性インク組成物を用いることにより、良好な発色性を有し、耐性に優れた高品質の印刷物を得ることができる。

実施例

[0054] 以下、実施例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの記載に何ら制限を受けるものではない。

[0055] 1. 樹脂の作製

(1) アクリル系樹脂

100℃に保たれたジエチレングリコールジエチルエーテル300g中に、メタクリル酸メチル150g及びメタクリル酸ブチル50gと所定量のt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（重合開始剤）との混合物を1.5時間かけて滴下した。滴下終了後、100℃で2時間反応させた後冷却して、無色透明のメタクリル酸メチルの重合体溶液（固形分39.5%）を得た。このとき重合開始剤であるt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートの量を変更して、メタクリル酸メチル（アクリル系樹脂）の重合平均分子量を15000~120000になるように制御した（このとき使用した重合開始剤の質量を下記表1に記載した。表1中「開始剤量」と表記した。）。

[0056] (2) 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂

攪拌装置を備えたオートクレーブに、窒素置換後、脱イオン水100部、メタノール40部、塩化ビニル32部、酢酸ビニル5部、グリシジルメタクリレート0.2部、ヒドロキシプロピルアクリレート3.55部、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（懸濁剤）を0.1部、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート（重合開始剤）を0.026部、ジ-3,5,5-トリメチルヘキサノールパーオキサイド（重合開始剤）を所定量仕込み、窒素ガス雰囲気下に攪拌しながら63℃に昇温し、63℃に到達直後に塩化ビニル48部を6時間で、グリシジルメタクリレート0.6部、ヒドロキ

シプロピルアクリレート10.65部を混合したものを5.4時間で連続圧入し、共重合反応させた。オートクレーブ内圧が0.3MPaになった時点で残圧を抜き、冷却して樹脂スラリーを取り出し、ろ過、乾燥して塩化ビニル系共重合樹脂を得た。このとき重合開始剤であるジ-3,5,5-トリメチルヘキサノールパーオキシドの量を変更して、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂の重合平均分子量を40000~75000になるように制御した（このとき使用した重合開始剤の質量を下記表1に記載した。表1中「開始剤量」と表記した。）。

[0057] (3) セルロース系樹脂

市販品のセルロース系樹脂（EASTMAN CHEMICAL社のCAB551-0.01、CAB553-0.4）を用いた。

[0058] 表1に各樹脂（ポリエステル系高分子分散剤、アクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、セルロース系樹脂）の重量平均分子量（相対分子質量）、並びに25℃における固有粘度が90mL/g以上の樹脂の割合及び25℃における固有粘度が100mL/g以上の樹脂の割合を示す。なお、重量平均分子量（相対分子質量）はGPC（ゲル浸透クロマトグラフィ）により測定した。また、固有粘度が90mL/g以上（100mL/g以上）の樹脂の割合は、島津製作所SEC（GPC）システムに粘度検出器（WYATT社製ViscoStar111）と屈折率検出器（WYATT社製Optilab-TerEX）を接続し、展開溶媒にテトラヒドロフランを用いて、まず島津製作所SEC（GPC）システムでは試料を40℃に加熱したカラムを通過させ、その後25℃に冷却した通過物を粘度検出器により比粘度 $[\eta_{SP}]$ を求め、屈折率検出器により濃度Cを求め $Lim([\eta_{SP}]/C)$ において、濃度Cを0に外挿することにより固有粘度を求めた。

[0059]

[表1]

		重量平均 分子量 (相対分 子質量)	品番	開始剂量 (g)	90 mL /g 以上	100 mL /g 以 上
ポリエステル系高分子分散剤			—	—	0.0	0.0
アクリル系樹脂	アクリル 系樹脂 1	Mw=15000	—	3.30	0.0	0.0
	アクリル 系樹脂 2	Mw=30000	—	1.20	0.0	0.0
	アクリル 系樹脂 3	Mw=55000	—	0.40	0.1	0.0
	アクリル 系樹脂 4	Mw=80000	—	0.20	2.2	0.9
	アクリル 系樹脂 5	Mw=105000	—	0.10	8.1	3.0
	アクリル 系樹脂 6	Mw=120000	—	0.09	10.7	5.7
塩化ビニル-酢 酸ビニル共重 合体樹脂	塩酢ビ樹 脂 1	Mw=40000	—	0.58	0.3	0.0
	塩酢ビ樹 脂 2	Mw=50000	—	0.37	1.4	0.5
	塩酢ビ樹 脂 3	Mw=60000	—	0.25	3.8	1.4
	塩酢ビ樹 脂 4	Mw=75000	—	0.14	8.2	4.5
セルロース系樹 脂	セルロー ス系樹脂 1	—	CAB551- 0.01	—	4.9	3.1
	セルロー ス系樹脂 2	—	CAB553- 0.4	—	29.0	24.0

[0060] 2. 非水性インク組成物の製造 1

表2、3の組成比（質量部）になるように非水性インク組成物を製造した。具体的には、ペイントシェイカーを用いてジルコニアビーズにて各成分を分散させて非水性インク組成物を調製した。

[0061] なお、表2、3中、それぞれの樹脂に記載した括弧内の数字はその樹脂全量中の固有粘度が90 mL / g 以上の樹脂の含有量を意味する。また、溶剤は、いずれもジエチレングリコールジエチルエーテル80質量%、メチルエチルジグリコール10質量、ガンマブチロラクトン10質量%の混合溶媒（グリコールエーテル系溶媒とラクトン系溶媒とを含む溶媒）を使用した。

[0062] 3. 非水性インク組成物の評価1

<吐出安定性試験>

実施例、比較例の非水性インク組成物について吐出安定性を評価した。具体的には、インクジェットプリンターにより、実施例及び比較例の油性インク組成物を用いて、双方向の高速印刷モード（360×360dpi）にて細線を上記記録媒体に印刷し、目視で確認して評価した（表中、「吐出安定性」と表記）。

（評価基準）

○：細線が正しく再現できている。

△：わずかに曲がりが見られる。

×：着弾位置がずれ、曲がりが見られる。

[0063] <ベタ埋まり確認試験>

実施例、比較例の非水性インク組成物についてベタ埋まりを評価した。具体的には、インクジェットプリンターにより、実施例及び比較例の非水性インク組成物を用いて、印刷を実施し、ベタ印字を行った部分の埋まり（白抜け）を確認した（表中、「ベタ埋まり」と表記）。

（評価基準）

○：印刷ムラ、白抜けが観察されず、ベタ部が十分にインクで埋まっていた（ドット径が十分に広がっていた）

△：わずかにムラがあるが、ベタ部は埋まっていた。

×：ベタ部の埋まりが不十分で、ムラがみられた。

[0064] <間欠吐出性試験>

実施例、比較例の非水性インク組成物について間欠吐出性を評価した。具体的には、インクジェットプリンターにより、実施例及び比較例の非水性インク組成物を用いて、長期間に亘り、常温下で、上記記録媒体に断続的な印刷を実施し、ドット抜け、飛行曲がり及びインクの飛び散りの有無を観察し、発生回数を計数し評価した（表中、「間欠吐出性」と表記）。

（評価基準）

○：24時間の試験期間内で、ドット抜け、飛行曲がり又はインクの飛び散りの発生が10回未満であった。

△：24時間の試験期間内で、ドット抜け、飛行曲がり又はインクの飛び散りの発生が10回以上20回未満であった。

×：24時間の試験期間内で、ドット抜け、飛行曲がり又はインクの飛び散りの発生が20回以上であった。

[0065] <塗膜耐擦性試験>

実施例、比較例の非水性インク組成物について塗膜耐擦性を評価した。具体的には、インクジェットプリンターにより、実施例及び比較例の非水性インク組成物を用いて、印刷物（ベタ印刷）を製造し、印刷物の印刷面を試験用布片にて荷重200g、50往復で擦り、目視で耐擦過性を評価した。（表中、「塗膜耐擦性」と表記）。

[0066] （評価基準）

- インク膜が剥がれなかった。
- △ インク膜がわずかに剥がれた
- × インク膜が剥がれて基材が露出した。

[0067] <OD値（発色）試験>

実施例、比較例の非水性インク組成物についてOD値（発色）を評価した。具体的には、インクジェットプリンターにより、実施例及び比較例の非水性インク組成物を用いて、印刷物（ベタ印刷）を製造し、OD値を測定した（表中、「OD値（発色）」と表記）。OD値は、X-Rite exact（エックスライト社製）を用い、視野角2°、測定範囲4mmφ、D65光源の条件で反射濃度を測定することにより求めた。

[0068] （評価基準）

- ：OD値は2.5以上であった。
- △：OD値は2.0以上2.5未満であった。
- ×：OD値は2.0未満であった。

[表2]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 3	実施例 8	実施例 9
顔料	カーボンブラック	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	ポリエステル系高分散剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
樹脂	アクリル系樹脂1(0.0)	10.0											
	アクリル系樹脂2(0.0)		7.5					4.5	2.6	4.2	2.4		
	アクリル系樹脂3(0.1)			6.5									
	アクリル系樹脂4(2.2)				5.2								
	アクリル系樹脂5(8.1)					4.5		1.5	2.6				
	アクリル系樹脂6(10.7)						3.9			1.4	2.4		
塩酢ビ樹脂	塩酢ビ樹脂1(0.3)											6.2	
	塩酢ビ樹脂2(1.4)												5.6
	塩酢ビ樹脂3(3.8)												
	塩酢ビ樹脂4(8.2)												
セルロース樹脂	セルロース系樹脂1(4.9)												
	セルロース系樹脂1(29.0)												
合計樹脂分		12.0	9.5	8.5	7.2	6.5	5.9	8.0	7.2	7.6	6.8	8.2	7.6
溶剤													
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
固有粘度(%) (樹脂全量中)	90mL/g以上	0.0	0.0	0.1	2.2	8.1	10.7	2.0	4.1	2.7	5.4	0.3	1.4
	100mL/g以上	0.0	0.0	0.0	0.9	3.0	5.7	1.4	2.9	1.4	2.9	0.0	0.5
評価	吐出性	○	○	○	○	×	×	○	△	○	×	○	○
	画質	△	△	△	○	△	×	○	○	○	△	△	○
	液物性	○	○	○	○	△	△	○	△	○	△	○	○
	塗膜物性	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	品位	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○	○	○
残部													
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
吐出安定性	90mL/g以上	0.0	0.0	0.1	2.2	8.1	10.7	2.0	4.1	2.7	5.4	0.3	1.4
	100mL/g以上	0.0	0.0	0.0	0.9	3.0	5.7	1.4	2.9	1.4	2.9	0.0	0.5
評価	吐出安定性	○	○	○	○	×	×	○	△	○	×	○	○
	ベタ埋まり	△	△	△	○	△	×	○	○	○	△	△	○
	間欠吐出性	○	○	○	○	△	△	○	△	○	△	○	○
	塗膜耐擦性	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	OD値(発色)	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○	○	○

[0069] [表3]

顔料	実施例-10	比較例-4	実施例-11	実施例-12	実施例-13	比較例-5	実施例-14	比較例-6	比較例-7	実施例-15	実施例-16
カーボンブラック	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
ポリエステル系高分子分散剤(0.0)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
樹脂	アクリル系樹脂1(0.0)		7.2	0.5	4.5	1.4					
	アクリル系樹脂2(0.0)									2.2	3.1
	アクリル系樹脂3(0.1)										
	アクリル系樹脂4(2.2)										
	アクリル系樹脂5(8.1)						0.4	3.4			
	アクリル系樹脂6(10.7)										
塩酸比樹脂	塩酸比樹脂1(0.3)										
	塩酸比樹脂2(1.4)										
	塩酸比樹脂3(3.8)	4.8		0.8	4.5		3.6	1.5		1.1	1.2
	塩酸比樹脂4(8.2)		4.2			1.9	3.3				
セルロース樹脂	セルロース系樹脂1(4.9)									1.1	
	セルロース系樹脂1(29.0)	6.8	6.2	10.0	7.0	8.4	6.7	6.0	6.9	6.4	7.0
樹脂分											
溶剤											
合計											
固有粘度(%) (樹脂全量中)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
吐出性	3.8	8.2	0.4	3.4	2.5	5.7	4.2	6.8	29.0	2.2	4.6
吐出安定性	1.4	4.5	0.1	1.3	1.4	3.2	1.6	2.5	24.0	1.1	3.4
面質	△	×	○	○	○	×	△	×	×	○	△
液物性	○	×	△	○	○	△	○	△	×	○	○
塗膜耐擦性	△	△	○	△	○	△	△	×	○	○	△
品位	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○
OD値(発色)	○	△	○	○	△	×	○	△	×	○	○

[0070] 表2、3より、25℃における固有粘度が90 mL/g以上の樹脂が樹脂全量中5質量%以下である非水性インク組成物であれば、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、良好な発色性を有し、耐性に優れた印刷物を得ることができることが分かる。

[0071] なお、25℃における固有粘度が90 mL/g以上の樹脂の含有量が樹脂全量中1.0質量%以上5.0質量%以下含有する実施例4～7、9、10、12～16は、他の実施例や比較例と比較してもベタ埋まりが良好となっていた。一方、90 mL/g以上の樹脂の含有量が樹脂全量中8.2質量%以上含有する比較例2、4、7では、ベタ印刷部分にムラが見られるようになった。

[0072] 4. 非水性インク組成物の製造2

表4の組成比（質量部）になるように実施例17～33及び比較例8～11の非水性インク組成物を製造した。具体的には、ペイントシェイカーを用いてジルコニアビーズにて各成分を分散させて非水性インク組成物を調製した。

[0073] なお、表4中、それぞれの樹脂に記載した括弧内の数字はその樹脂全量中の固有粘度が90 mL/g以上の樹脂の含有量を意味する。また、実施例17～27及び比較例8～10の非水性インク組成物に含有される溶剤は、いずれもジエチレングリコールジエチルエーテル80質量%、メチルエチルジグリコール10質量%、ガンマブチロラクトン10質量%の混合溶媒を使用した。そして、実施例28～33及び比較例11の非水性インク組成物に含有される溶剤は、いずれもジエチレングリコールジエチルエーテル80質量%、メチルエチルジグリコール10質量%、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド10質量%の混合溶媒（グリコールエーテル系溶媒とアミド系溶媒とを含む溶媒）を使用した。

[0074] 4. 非水性インク組成物の評価2

実施例17～33及び比較例8～11の非水性インク組成物について、上

記の非水性インク組成物の評価1と同様に試験を行った。なお、カーボンブラックとは異なる顔料を含有する実施例及び比較例の非水性インク組成物におけるOD値（発色）試験については、以下の評価基準により評価を行った。

[0075] (評価基準)

○：OD値は1.6以上であった。

△：OD値は1.2以上1.6未満であった。

×：OD値は1.2未満であった。

[0076]

[0077] 表4より、含有される顔料の種類を変更した実施例17～27の非水性インク組成物であっても、同様に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、良好な発色性を有し、耐性に優れた印刷物を得ることができることが分かる。

[0078] また、含有される有機溶媒をジエチレングリコールジエチルエーテル80質量%、メチルエチルジグリコール10質量、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド10質量%の混合溶媒（グリコールエーテル系溶媒とアミド系溶媒とを含む溶媒）に変更した実施例28～33の非水性インク組成物であっても、同様に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、良好な発色性を有し、耐性に優れた印刷物を得ることができることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 有機溶媒と、色材と、樹脂と、を含有するインクジェット方式で吐出される非水性インク組成物であって、
前記樹脂は、アクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、及びセルロース系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種以上を含有し、
前記樹脂には、25℃における固有粘度が90 mL/g以上の樹脂が樹脂全量中5質量%以下である
非水性インク組成物。
- [請求項2] 非水性インク組成物に含有される樹脂は非水性インク組成物全量中3.0質量%以上13.0質量%以下の割合で含有する
請求項1に記載の非水性インク組成物。
- [請求項3] 前記樹脂は、高分子分散剤を含有する
請求項1又は2に記載の非水性インク組成物。
- [請求項4] 前記有機溶媒には、グリコールエーテル系溶媒、アミド系溶媒、ラクトン系溶媒、及びカーボネート系溶媒からなる群より選択される少なくとも1種以上を含有する
請求項1から3のいずれかに記載の非水性インク組成物。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれかに記載の非水性インク組成物を、インクジェット方式にて媒体の表面に吐出するインクジェット記録方法。
- [請求項6] 請求項1から4のいずれかに記載の非水性インク組成物を、インクジェット方式にて媒体の表面に吐出する工程を含む、印刷物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/013971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B41J 2/01(2006.01)i; C09D 11/36(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i FI: C09D11/36; B41J2/01 501; B41M5/00 120 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) B41J2/01; C09D11/36; B41M5/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Published examined utility model applications of Japan</td> <td>1922-1996</td> </tr> <tr> <td>Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td>1971-2021</td> </tr> <tr> <td>Registered utility model specifications of Japan</td> <td>1996-2021</td> </tr> <tr> <td>Published registered utility model applications of Japan</td> <td>1994-2021</td> </tr> </table> Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021	Registered utility model specifications of Japan	1996-2021	Published registered utility model applications of Japan	1994-2021
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996									
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021									
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021									
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021									
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
X	JP 2018-095688 A (SAKATA INX CORP.) 21 June 2018 (2018-06-21) claims 1-5, paragraphs [0019]-[0026], examples, table 1	1-6								
X	JP 2018-028032 A (SAKATA INX CORP.) 22 February 2018 (2018-02-22) claims 1-5, paragraphs [0019]-[0027], examples, table 1	1-6								
X	JP 2017-197697 A (SAKATA INX CORP.) 02 November 2017 (2017-11-02) claims 1-5, paragraphs [0021]-[0037], examples, table 1	1-6								
X	JP 2017-031272 A (SAKATA INX CORP.) 09 February 2017 (2017-02-09) claims, 1-4, paragraphs [0018]-[0024], examples, table 1	1-6								
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.										
<input checked="" type="checkbox"/> 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 18 June 2021 (18.06.2021)		Date of mailing of the international search report 29 June 2021 (29.06.2021)								
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/013971

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-186505 A (DNP FINE CHEMICALS CO., LTD.) 12 October 2017 (2017-10-12) claims 1, 7, 9-11, paragraphs [0105], [0128]-[0144], examples, tables 2-3	1-6
X	WO 2015/129744 A1 (DNP FINE CHEMICALS CO., LTD.) 03 September 2015 (2015-09-03) claims 1-4, paragraphs [0092]-[0100], examples, tables 1-2	1-6
A	WO 2009/110266 A1 (DAI NIPPON TORYO CO., LTD.) 11 September 2009 (2009-09-11) claims 1, 11-12, paragraphs [0055]-[0087], examples, tables 1-8	1-6
A	JP 2011-084680 A (KONICA MINOLTA IJ TECHNOLOGIES, INC.) 28 April 2011 (2011-04-28) paragraph [0024]	1-6
A	JP 2015-529702 A (OMYA INTERNATIONAL AG) 08 October 2015 (2015-10-08) paragraphs [0044]-[0045]	1-6
A	JP 2012-126869 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 05 July 2012 (2012-07-05) paragraphs [0015]-[0016]	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/013971

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-095688 A	21 Jun. 2018	US 2019/0284415 A1 claims 1-5, paragraphs [0053]- [0090], examples, table 1 WO 2018/105696 A1 EP 3553140 A1 CN 109963915 A KR 10-2019-0088978 A	
JP 2018-028032 A	22 Feb. 2018	US 2019/0177563 A1 claims 1-5, paragraphs [0058]- [0090], examples, table 1 WO 2018/034090 A1 EP 3502199 A1 CN 109563365 A	
JP 2017-197697 A	02 Nov. 2017	US 2019/0144694 A1 claims 1-5, paragraphs [0051]- [0077], examples, table 1 WO 2017/187745 A1 EP 3450514 A1 CN 109071982 A KR 10-2019-0003498 A	
JP 2017-031272 A	09 Feb. 2017	US 2018/0327620 A1 claims 1-4, paragraphs [0049]- [0092], examples, tables 1-2 WO 2017/018050 A1 EP 3330330 A1 CN 107922774 A KR 10-2018-0030558 A	
JP 2017-186505 A	12 Oct. 2017	(Family: none)	
WO 2015/129744 A1	03 Sep. 2015	US 2017/0015849 A1 claims 1-4, paragraphs [0144]- [0169], examples 1- 12, tables 1-2 EP 3112428 A1	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/013971

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2009/110266 A1	11 Sep. 2009	US 2011/00095:37 A1 claims 1, 11-12, paragraphs [0095]- [0145], examples, tables 1-8 JP 2009-242649 A JP 2009-235383 A JP 2010-16858:3 A EP 2284226 A1 CA 2717762 A1 CN 101959979 A KR 10-2010-0124752 A	
JP 2011-084680 A	28 Apr. 2011	(Family: none)	
JP 2015-529702 A	08 Oct. 2015	US 2015/0141551 A1 paragraph [0057] WO 2014/009:396 A2 EP 2684999 A1 CA 2876786 A1 CN 104428464 A KR 10-2015-0024402 A	
JP 2012-126869 A	05 Jul. 2012	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B41J 2/01(2006.01)i; C09D 11/36(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i FI: C09D11/36; B41J2/01 501; B41M5/00 120		
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）） B41J2/01; C09D11/36; B41M5/00 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 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2018-095688 A（サカティンクス株式会社）21.06.2018（2018-06-21） 請求項1-5, 段落[0019]-[0026], 実施例, 表1	1-6
X	JP 2018-028032 A（サカティンクス株式会社）22.02.2018（2018-02-22） 請求項1-5, 段落[0019]-[0027], 実施例, 表1	1-6
X	JP 2017-197697 A（サカティンクス株式会社）02.11.2017（2017-11-02） 請求項1-5, 段落[0021]-[0037], 実施例, 表1	1-6
X	JP 2017-031272 A（サカティンクス株式会社）09.02.2017（2017-02-09） 請求項1-4, 段落[0018]-[0024], 実施例, 表1	1-6
X	JP 2017-186505 A（株式会社DNPファインケミカル）12.10.2017（2017-10-12） 請求項1, 7, 9-11, 段落[0105], [0128]-[0144], 実施例, 表2-3	1-6
X	WO 2015/129744 A1（株式会社DNPファインケミカル）03.09.2015（2015-09-03） 請求項1-4, 段落[0092]-[0100], 実施例, 表1-2	1-6
X	WO 2009/110266 A1（大日本塗料株式会社）11.09.2009（2009-09-11） 請求項1, 11-12, 段落[0055]-[0087], 実施例, 表1-8	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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 18.06.2021	国際調査報告の発送日 29.06.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 田澤 俊樹 4Z 3836 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2011-084680 A (コニカミノルタ I J 株式会社) 28.04.2011 (2011 - 04 - 28) 段落[0024]	1-6
A	JP 2015-529702 A (オムヤ インターナショナル アーゲー) 08.10.2015 (2015 - 10 - 08) 段落[0044]-[0045]	1-6
A	JP 2012-126869 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 05.07.2012 (2012 - 07 - 05) 段落[0015]-[0016]	1-6

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-095688 A	21.06.2018	US 2019/0284415 A1 請求項1-5, 段落[0053]- [0090], Examples, TABLE1 WO 2018/105696 A1 EP 3553140 A1 CN 109963915 A KR 10-2019-0088978 A	
JP 2018-028032 A	22.02.2018	US 2019/0177563 A1 請求項1-5, 段落[0058]- [0090], EXAMPLES, TABLE1 WO 2018/034090 A1 EP 3502199 A1 CN 109563365 A	
JP 2017-197697 A	02.11.2017	US 2019/0144694 A1 請求項1-5, 段落[0051]- [0077], EXAMPLES, TABLE1 WO 2017/187745 A1 EP 3450514 A1 CN 109071982 A KR 10-2019-0003498 A	
JP 2017-031272 A	09.02.2017	US 2018/0327620 A1 請求項1-4, 段落[0049]- [0092], EXAMPLES, TABLES1-2 WO 2017/018050 A1 EP 3330330 A1 CN 107922774 A KR 10-2018-0030558 A	
JP 2017-186505 A	12.10.2017	(ファミリーなし)	
WO 2015/129744 A1	03.09.2015	US 2017/0015849 A1 請求項1-4, 段落[0144]- [0169], Examples1-12, TABLES1-2 EP 3112428 A1	
WO 2009/110266 A1	11.09.2009	US 2011/0009537 A1 請求項1, 11-12, 段落 [0095]-[0145], EXAMPLES, TABLES1-8 JP 2009-242649 A JP 2009-235383 A JP 2010-168583 A EP 2284226 A1 CA 2717762 A1 CN 101959979 A KR 10-2010-0124752 A	
JP 2011-084680 A	28.04.2011	(ファミリーなし)	
JP 2015-529702 A	08.10.2015	US 2015/0141551 A1 段落[0057] WO 2014/009396 A2 EP 2684999 A1 CA 2876786 A1 CN 104428464 A	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/013971

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
KR 10-2015-0024402 A			
JP	2012-126869	A	05.07.2012
(ファミリーなし)			