(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
2020年5月7日(07.05.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/090212 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/322 (2014.01) *C09D 11/54* (2014.01)
B41J 2/01 (2006.01) *D06M 13/188* (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01) *D06M 13/207* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/034106

(22) 国際出願日： 2019年8月30日(30.08.2019)

(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 2018-205138 2018年10月31日(31.10.2018) JP

(71) 出願人:理想科学工業株式会社(**RISO KAGAKU CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1088385 東京都港区芝５丁目３４番７号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 林 暁子(**HAYASHI Akiko**); 〒3050818 茨城県つくば市学園南２丁目８番１ 理想科学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 山崎 貴久(**YAMAZAKI Takahisa**); 〒3050818 茨城県つくば市学園南２丁目８番１ 理想科学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 甲 こころ(**KINOE Kokoro**); 〒3050818 茨城県つくば市学園南２丁目８番１ 理想科学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 浦野 裕貴(**URANO Yuki**); 〒3050818 茨城県つくば市学園南２丁目８番１ 理想科学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 我有 紘彰(**GAU Hiroaki**); 〒3050818 茨城県つくば市学園南２丁目８番１ 理想科学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 伊藤 正規(**ITO Masanori**); 〒3050818 茨城県つくば市学園南２丁目８番１ 理想科学工業株式会社内 Ibaraki (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, 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, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) Title: AQUEOUS INKJET INK, METHOD FOR PRODUCING PRINTED MATERIAL, AND INK SET

(54) 発明の名称： インクジェット用水性インク、印刷物の製造方法、及びインクセット

(57) Abstract: The present invention discloses an aqueous inkjet ink which contains a colorant, a water-dispersible urethane resin that has a film elongation of 600% or more, a water-dispersible polyolefin resin and water. The present invention also discloses a method for producing a printed material, and an ink set.

(57) 要約：色材、皮膜伸度６００％以上の水分散性ウレタン樹脂、水分散性ポリオレフィン樹脂、及び水を含む、インクジェット用水性インクが開示される。印刷物の製造方法、及び、インクセットも開示される。

WO 2020/090212 A1

明　細　書

発明の名称 ：

インクジェット用水性インク、印刷物の製造方法、及びインクセット

技術分野

[0001]　本発明の実施形態は、インクジェット用水性インク、印刷物の製造方法、及びインクセットに関する。

背景技術

[0002]　織物、編み物、不織布等の布帛等の基材に、文字、絵、図柄等の画像を印刷する方法として、スクリーン印刷やローラー印刷の他に、近年では、コンピュータで画像処理して実質無版で印刷することができるインクジェット方法が注目されている。

[0003]　水性インクを用いた布帛等へのインクジェット方法として、特許文献１は、ウレタン樹脂、スチレン－アクリル樹脂、およびアクリル樹脂よりなる群から選択される少なくとも１種の樹脂を含むエマルションを用いたインクを用いる方法を開示している。特許文献２は、ウレタン系樹脂およびアクリル系樹脂から選択される少なくとも１種を含むインクを用いる方法を開示している。

[0004]　プラスチック基材等の非浸透性基材に画像を印刷する方法としても、インクジェット方法は注目されている。

[0005]　水性インクを用いたプラスチック基材へのインクジェット方法として、特許文献３は、脂環式炭化水素基を有する（メタ） アクリル酸エステル由来の構造単位を１０質量％以上５０質量％未満含有する（メタ）アクリル樹脂を含むインクを用いる方法を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１５－１６０８６０号公報

特許文献2：特開２０１４－１４８５６３号公報

特許文献3：特開２０１５－２４５０８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の実施形態は、湿潤摩擦堅牢度に優れた印刷物を製造することができるインクジェット用水性インク、印刷物の製造方法、及びインクセット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

[0008] 本発明の一実施形態によれば、色材、皮膜伸度６００％以上の水分散性ウレタン樹脂、水分散性ポリオレフィン樹脂、及び水を含む、インクジェット用水性インクが提供される。

本発明の他の実施形態によれば、上記実施形態のインクジェット用水性インクを用いて、基材にインクジェット印刷する工程を含む、印刷物の製造方法が提供される。

本発明の他の実施形態によれば、上記実施形態のインクジェット用水性インクと、凝集剤を含む前処理液とを含む、インクセットが提供される。

発明の効果

[0009] 本発明の実施形態のインクジェット用水性インクによれば、湿潤摩擦堅牢度に優れた印刷物を製造することができる。

本発明の実施形態の印刷物の製造方法によれば、湿潤摩擦堅牢度に優れた印刷物を製造することができる。

本発明の実施形態のインクセットによれば、湿潤摩擦堅牢度に優れた印刷物を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施形態を詳しく説明するが、本発明がこれらの実施形態に限定されることはなく、様々な修正や変更を加えてもよいことはいうまでもない。

[0011] ＜インクジェット用水性インク＞

一実施形態のインクジェット用水性インクは、色材、皮膜伸度６００％以上の水分散性ウレタン樹脂、水分散性ポリオレフィン樹脂、及び水を含む。

以下、「インクジェット用水性インク」を、単に「インク」又は「水性インク」という場合もある。

[0012] このインクによれば、湿潤摩擦堅牢度に優れた印刷物を製造することができる。

その理由については、下記のように推測される。

皮膜伸度６００％以上の水分散性ウレタン樹脂を用いることで、インク皮膜に伸縮性を付与することができ、それにより、基材へのインクの定着性を向上させることができる。

一方、ポリオレフィン樹脂は、一般に疎水性が強く、ウレタン樹脂と相溶しにくい傾向があり、また、ウレタン樹脂に比べて比重が小さい傾向がある。また、ポリオレフィン樹脂は、一般に、ウレタン樹脂に比べ、比較的固く、摩擦係数も低い傾向にある。このため、上述の水分散性ウレタン樹脂とともに水分散性ポリオレフィン樹脂を用いることで、ポリオレフィン樹脂は、基材上で、インク皮膜表面に存在しやすく、かつ、インク皮膜表面のポリオレフィン樹脂により、インク皮膜表面の摩擦係数を低下させて、外からの摩擦の影響を軽減し、皮膜の脱落を抑制することができると推測される。

[0013] インクは、色材を含むことが好ましい。

色材としては、顔料及び染料のいずれであってもよく、顔料又は染料を単独で用いてもよく、両者を併用してもよい。

[0014] 印刷物の耐候性および耐水性の観点から、インクは、色材として顔料を含むことが好ましい。顔料は、当該技術分野で一般に用いられているものを任意に使用することができる。

顔料としては、非白色の顔料、白色顔料、又はこれらの組み合わせを用いることができる。

[0015] 非白色の顔料としては、たとえば、アゾ系、フタロシアニン系、染料系、縮合多環系、ニトロ系、ニトロソ系等の有機顔料（ブリリアントカーミン６

Ｂ、レーキレッドＣ、ウォッチングレッド、ジスアゾイエロー、ハンザイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アルカリブルー、アニリンブラック等）；コバルト、鉄、クロム、銅、亜鉛、鉛、チタン、バナジウム、マンガン、ニッケル等の金属類、金属酸化物および硫化物、ならびに黄土、群青、紺青等の無機顔料、ファーネスカーボンブラック、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類を用いることができる。これらの顔料の平均粒径は、発色性の観点から５０ｎｍ以上であることが好ましく、吐出安定性の観点から５００ｎｍ以下であることが好ましい。これらの顔料の平均粒径は、例えば、５０～５００ｎｍであることが好ましく、５０～２００ｎｍであることがより一層好ましい。

[0016] 白色顔料としては、例えば、酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛、酸化アンチモン、酸化ジルコニウムなどの無機顔料が挙げられる。無機顔料以外に、中空樹脂微粒子や、高分子微粒子を使用することもできる。中でも、隠蔽力の観点から、酸化チタンを使用することが好ましい。酸化チタンの平均粒径は、隠蔽性の観点から５０ｎｍ以上であることが好ましく、吐出安定性の観点から５００ｎｍ以下であることが好ましい。酸化チタンを使用する場合は、光触媒作用を抑制するために、アルミナやシリカで表面処理されたものを使用することが好ましい。表面処理量は、顔料中に５～２０質量％程度であることが好ましい。

[0017] 顔料の体積基準の平均粒子径は、５０～５００ｎｍが好ましく、５０～２００ｎｍがより好ましい。

[0018] 顔料表面を親水性官能基で修飾した自己分散顔料を使用してもよい。自己分散顔料の市販品としては、たとえば、キャボット社製ＣＡＢ－Ｏ－ＪＥＴシリーズ（「ＣＡＢ－Ｏ－ＪＥＴ２００」、「ＣＡＢ－Ｏ－ＪＥＴ３００」、「ＣＡＢ－Ｏ－ＪＥＴ２５０Ｃ」、「ＣＡＢ－Ｏ－ＪＥＴ２６０Ｍ」、「ＣＡＢ－Ｏ－ＪＥＴ２７０」等（いずれも商品名））、オリヱント化学工業株式会社製「ＢＯＮＪＥＴ　ＢＬＡＣＫ　ＣＷ－１Ｓ」、「ＢＯＮＪＥＴ

ＢＬＡＣＫ　ＣＷ－２」、「ＢＯＮＪＥＴ　ＢＬＡＣＫ　ＣＷ－３」等（いずれも商品名））などが挙げられる。

顔料を樹脂で被覆したマイクロカプセル化顔料を使用してもよい。

顔料分散剤で顔料があらかじめ分散された顔料分散体を使用してもよい。顔料分散剤で分散された顔料分散体の市販品としては、たとえば、クラリアント社製ＨＯＳＴＡＪＥＴシリーズ（商品名）、富士色素株式会社製ＦＵＪＩ　ＳＰシリーズ（商品名）等が挙げられる。後述する顔料分散剤で分散された顔料分散体を使用してもよい。

[0019] 顔料は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

顔料の配合量は、使用する顔料の種類によっても異なるが、発色等の観点から、インク中に、インク全量に対して０．１～３０質量％程度含まれていることが好ましく、０．１～１５質量％であることがより好ましい。

[0020] 水中に顔料を安定して分散させるために、インクは顔料分散剤をさらに含んでもよい。

顔料分散剤としては、たとえば市販品として、ＥＶＯＮＩＫ社製のＴＥＧＯディスパースシリーズ（「ＴＥＧＯディスパース７４０Ｗ」、「ＴＥＧＯディスパース７５０Ｗ」、「ＴＥＧＯディスパース７５５Ｗ」、「ＴＥＧＯディスパース７５７Ｗ」、「ＴＥＧＯディスパース７６０Ｗ」（いずれも商品名））、日本ルーブリゾール株式会社製のソルスパースシリーズ（「ソルスパース２００００」、「ソルスパース２７０００」、「ソルスパース４１０００」、「ソルスパース４１０９０」、「ソルスパース４３０００」、「ソルスパース４４０００」、「ソルスパース４６０００」（いずれも商品名））、ＢＡＳＦジャパン株式会社製のジョンクリルシリーズ（「ジョンクリル５７」、「ジョンクリル６０」、「ジョンクリル６２」、「ジョンクリル６３」、「ジョンクリル７１」、「ジョンクリル５０１」（いずれも商品名））、ビックケミー・ジャパン株式会社製の「ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１０２」、「ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１８５」、「ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１９０」、

「ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１９３」、「ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１９９」（いずれも商品名）、第一工業製薬株式会社製の「ポリビニルピロリドンＫ－３０」、「ポリビニルピロリドンＫ－９０」（いずれも商品名）等が挙げられる。

界面活性剤型分散剤としては、たとえば、花王株式会社製デモールシリーズ（「デモールＥＰ」、「デモールＮ」、「デモールＲＮ」、「デモールＮＬ」、「デモールＲＮＬ」、「デモールＴ－４５」（いずれも商品名））などのアニオン性界面活性剤、花王株式会社製エマルゲンシリーズ（「エマルゲンＡ－６０」、「エマルゲンＡ－９０」、「エマルゲンＡ－５００」、「エマルゲンＢ－４０」、「エマルゲンＬ－４０」、「エマルゲン４２０」（いずれも商品名））などの非イオン性界面活性剤が挙げられる。

[0021] 顔料分散剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

顔料分散剤を使用する場合のインク中の配合量は、その種類によって異なり特に限定はされないが、一般に、有効成分（固形分量）の質量比で顔料１に対し、０．００５～０．５の範囲で使用されることが好ましい。

[0022] 染料としては、印刷の技術分野で一般に用いられているものを使用でき、特に限定されない。具体的には、塩基性染料、酸性染料、直接染料、可溶性バット染料、酸性媒染染料、媒染染料、反応染料、バット染料、硫化染料等が挙げられ、これらのうち、水溶性のもの及び還元等により水溶性となるものが使用できる。より具体的には、アゾ染料、ローダミン染料、メチン染料、アゾメチン染料、キサンテン染料、キノン染料、トリフェニルメタン染料、ジフェニルメタン染料、メチレンブルー等が挙げられる。これらの染料は単独で用いてもよいし、２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0023] 染料は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

染料は、その種類によっても異なるが、発色等の観点から、水性インク全量に対し、固形分量で０．１～３０質量％が好ましく、０．５～１５質量％

がより好ましく、１～１０質量％がさらに好ましい。

[0024] インクは、皮膜伸度６００％以上の水分散性ウレタン樹脂を含むことが好ましい。

皮膜伸度６００％以上の水分散性ウレタン樹脂を用いることで、インク皮膜に伸縮性を付与することができ、これにより、基材へのインクの定着性を向上させることができる。伸縮性を付与されたインク皮膜は、例えば、布帛のような伸縮性を有する基材を用いた場合には、基材の伸縮に柔軟に追従でき、また、例えば、プラスチック基材のような非浸透性基材を用いた場合には、基材が摩擦された場合にも基材と摩擦子との間に生じる振動を吸収することができる。このようにして、基材へのインクの定着性を向上させることができる。

以下、皮膜伸度６００％以上の水分散性ウレタン樹脂を水分散性樹脂Ａという場合もある。

[0025] 水分散性樹脂Ａは、水に安定に分散させるために必要な親水成分が導入された自己乳化型のものでもよいし、外部乳化剤の使用により水分散性となるものでもよい。

水分散性樹脂Ａは、インクの製造に際しては、例えば、水中油型の樹脂エマルションとして配合することができる。

[0026] 水分散性樹脂Ａの皮膜伸度は、６００％以上が好ましく、７５０％以上がより好ましく、１０００％以上がより好ましい。一方、水分散性樹脂Ａの皮膜伸度は、例えば、２０００％以下が好ましく、１８００％以下がより好ましい。水分散性樹脂Ａの皮膜伸度は、例えば、６００～２０００％が好ましく、７５０～２０００％がより好ましく、１０００～１８００％がさらに好ましい。

[0027] 水分散性樹脂Ａの皮膜伸度は、次のようにして測定したものである。まず、乾燥後の膜厚が５００μｍになるように、ポリテトラフルオロエチレンシート上に水分散性樹脂Ａを塗布し、２３℃で１５時間乾燥し、さらに８０℃で６時間、及び１２０℃で２０分の乾燥を行った後、シートから剥離して樹

脂フィルムを作製する。引張試験機を用い、測定温度２０℃、測定スピード２００ｍｍ／ｍｉｎで、得られた樹脂フィルムを伸長させて樹脂フィルムが破断するまでに伸長する長さを測定し、もとの長さに対するその割合をパーセントで表した値を皮膜伸度とする。引張試験機としては、テンシロン万能試験機ＲＴＣ－１２２５Ａ（株式会社オリエンテック製）を用いることができる。

[0028] 水分散性ウレタン樹脂としては、例えば、主鎖にエーテル結合を含むポリエーテル型ウレタン樹脂、主鎖にエステル結合を含むポリエステル型ウレタン樹脂、主鎖にカーボネート結合を含むポリカーボネート型ウレタン樹脂などを挙げることができる。

[0029] 水分散性樹脂Ａの樹脂エマルションの市販品としては、住化コベストロウレタン株式会社製「インプラニールＤＬＰ－Ｒ」、「インプラニールＤＬ１５３７」（いずれも商品名）、第一工業製薬株式会社製「スーパーフレックス３００」、「スーパーフレックス７４０」、「スーパーフレックス５００Ｍ」（いずれも商品名）、ダイセル株式会社製「ＤＡＯＴＡＮ　ＴＷ６４９１」、「ＤＡＯＴＡＮ　ＴＷ６４９５」（いずれも商品名）等が挙げられる。

水分散性樹脂Ａは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0030] 水分散性樹脂Ａのインク中の量は、インク全量に対して、０．５質量％以上が好ましく、１質量％以上がより好ましく、２質量％以上がさらに好ましく、４質量％以上がさらに好ましい。一方、水分散性樹脂Ａのインク中の量は、インク全量に対して、２０質量％以下が好ましく、１８質量％以下がさらに好ましく、１５質量％以下がさらに好ましく、１２質量％以下がさらに好ましい。水分散性樹脂Ａのインク中の量は、インク全量に対して、例えば、０．５～２０質量％が好ましく、１～１８質量％がより好ましく、２～１５質量％がさらに好ましく、４～１２質量％がさらに好ましい。なお、水分散性樹脂の量は、固形分換算の量（即ち樹脂のみの量）であり、以下も同様

である。

[0031] インクは、水分散性ポリオレフィン樹脂を含むことが好ましい。以下、水分散性ポリオレフィン樹脂を水分散性樹脂Ｂという場合もある。

[0032] 水分散性樹脂Ｂは、水に安定に分散させるために必要な親水成分が導入された自己乳化型のものでもよいし、外部乳化剤の使用により水分散性となるものでもよい。

水分散性樹脂Ｂは、インクの製造に際しては、例えば、水中油型樹脂エマルションとして配合することができる。

[0033] 水分散性樹脂Ｂとしては、例えば、水分散性ポリプロピレン樹脂、水分散性ポリエチレン樹脂等のポリオレフィン樹脂が挙げられる。

インク皮膜の表層をより固くし、摩擦係数をより低下させて、湿潤摩擦堅牢度をより向上させる観点から、水分散性樹脂Ｂとしては、水分散性ポリプロピレン樹脂、水分散性ポリエチレン樹脂が好ましく、水分散性ポリプロピレン樹脂がより好ましい。

[0034] インク皮膜の表層をより固くし、摩擦係数をより低下させて、湿潤摩擦堅牢度をより向上させる観点から、水分散性ポリオレフィン樹脂の融点は、１００℃以上であることが好ましく、１２０℃以上であることがより好ましい。

[0035] 水分散性樹脂Ｂの樹脂エマルションの市販品としては、ユニチカ株式会社製アローベースシリーズ（「アローベースＤＢ－４０１０」、「アローベースＴＣ－４０１０」、「アローベースＳＢ－１０１０」、「アローベースＳＥ－１０１０」等（いずれも商品名））、東洋紡株式会社製ハードレンシリーズ（「ハードレンＮＺ１００４」、「ハードレンＥＷ５２５０」、「ハードレンＥＨ８０１Ｊ」等（いずれも商品名））、ビックケミー株式会社製ＡＱＵＡＣＥＲシリーズ（ＡＱＵＡＣＥＲ２７２、ＡＱＵＡＣＥＲ４９７、ＡＱＵＡＣＥＲ５３１、ＡＱＵＡＣＥＲ５３７等（いずれも商品名））等が挙げられる。

水分散性樹脂Ｂは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて

用いてもよい。

[0036] 水分散性樹脂Ｂのインク中の量は、インク全量に対して、０．１質量％以上が好ましく、０．５質量％以上がより好ましく、１質量％以上がより好ましい。一方、水分散性樹脂Ｂのインク中の量は、インク全量に対して、１５質量％以下が好ましく、１０質量％以下がより好ましく、５質量％以下がさらに好ましい。水分散性樹脂Ａのインク中の量は、インク全量に対して、例えば、０．１～１５質量％が好ましく、０．５～１０質量％がより好ましく、１～５質量％がさらに好ましい。

[0037] 水分散性樹脂Ａ及び水分散性樹脂Ｂのインク中の合計量は、インク皮膜の摩擦耐性を向上させて、湿潤摩擦堅牢度をさらに向上させる観点から、インク全量に対して、２質量％以上が好ましく、５質量％以上がより好ましく、１０質量％以上がさらに好ましい。

水分散性樹脂Ａ及び水分散性樹脂Ｂのインク中の合計量は、インクジェット用プリンタヘッドからの吐出性能の観点から、インク全量に対して２０質量％以下が好ましく、１８質量％以下がより好ましく、１５質量％以下がさらに好ましい。

水分散性樹脂Ａ及び水分散性樹脂Ｂのインク中の合計量は、インク全量に対して、例えば、２～２０質量％が好ましく、５～１８質量％がより好ましく、１０～１５質量％がさらに好ましい。

[0038] 水分散性樹脂Ａに対する水分散性樹脂Ｂのインク中の量の質量比（水分散性樹脂Ｂ／水分散性樹脂Ａ）は、水分散性樹脂Ａと水分散性樹脂Ｂとのバランスを保ち、湿潤摩擦堅牢度をさらに向上させる観点から、３．０以下が好ましく、１．５以下がより好ましく、０．８以下がさらに好ましい。

水分散性樹脂Ａに対する水分散性樹脂Ｂのインク中の量の質量比（水分散性樹脂Ｂ／水分散性樹脂Ａ）は、水分散性樹脂Ａと水分散性樹脂Ｂとのバランスを保ち、湿潤摩擦堅牢度をさらに向上させる観点から、０．０５以上が好ましく、０．１以上がより好ましく、０．２以上がさらに好ましい。

水分散性樹脂Ａに対する水分散性樹脂Ｂのインク中の量の質量比（水分散

性樹脂Ｂ／水分散性樹脂Ａ）は、例えば、０．０５～３．０が好ましく、０．１～１．５がより好ましく、０．２～０．８がさらに好ましい。

[0039] インクは、水性溶媒として主に水を含むことが好ましい。水としては、特に制限されないが、イオン成分をできる限り含まないものが好ましい。特に、インクの保存安定性の観点から、カルシウム等の多価金属イオンの含有量が少ないことが好ましい。水としては、例えば、イオン交換水、蒸留水、超純水等が挙げられる。

水は、粘度調整の観点から、インク中に、インク全量に対して２０質量％～８０質量％含まれていることが好ましく、３０質量％～７０質量％含まれていることがより好ましい。

[0040] インクは、水溶性有機溶剤を含有することが好ましい。

水溶性有機溶剤としては、粘度調整と保湿効果の観点から、室温で液体であって水に溶解可能な水溶性有機溶剤が好ましい。たとえば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、イソプロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、イソブタノール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，２－ブタンジオール、１，２－ペンタンジオール、１，２－ヘキサンジオール、２－メチル－２－プロパノール等の低級アルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類；グリセリン；アセチン類（モノアセチン、ジアセチン）；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ブチルエーテル、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モノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコ

ールモノエチルエーテル、テトラ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等のグリコール類の誘導体；トリエタノールアミン、１－メチル－２－ピロリドン、β－チオジグリコール、スルホランを用いることができる。平均分子量２００、３００、４００、６００等の平均分子量が１９０～６３０の範囲にあるポリエチレングリコール、平均分子量４００等の平均分子量が２００～６００の範囲にあるジオール型ポリプロピレングリコール、平均分子量３００、７００等の平均分子量が２５０～８００の範囲にあるトリオール型ポリプロピレングリコール等の低分子量ポリアルキレングリコールを用いることもできる。

[0041] 水溶性有機溶剤は、１種を単独で、または２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0042] 水溶性有機溶剤は、粘度調整と保湿効果の観点から、インク中に、インク全量に対して、１～８０質量％含まれていることが好ましく、１～６０質量％であることがより好ましく、例えば、１～５０質量％、又は５～４０質量％であってよい。

[0043] インク中の水及び水溶性有機溶剤の合計量（どちらか一方のみ含まれる場合にはその量）は、インク全量に対して５０質量％～９５質量％が好ましく、７０質量％～９０質量％がより好ましい。

[0044] インクは、その他の成分を適宜含んでもよい。その他の成分としては、分散助剤、表面張力調整剤（界面活性剤）、酸化防止剤、防腐剤、架橋剤等が挙げられる。

[0045] 表面張力調整剤(界面活性剤)として、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤のいずれを用いてもよい。界面活性剤は、例えば、高分子系界面活性剤、低分子系界面活性剤のいずれを用いてもよい。界面活性剤としては、例えば、後述するアセチレングリコール系界面活性剤等のアセチレン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、フッ素系の界面活性剤等が好ましい。

[0046] 界面活性剤を配合することにより、インクジェット方式でインクを安定に吐出させることがより容易となり、かつ、ドットサイズを適切に制御しやすくすることができるために好ましい。その添加量は（顔料分散剤として界面活性剤が使用される場合はその合計量として）、界面活性剤の種類によっても異なるが、インクの表面張力、及び、布帛等の基材への浸透速度の観点から、インク中に０．１～１０質量％の範囲であることが好ましい。

[0047] 具体的には、アニオン性界面活性剤としては、花王株式会社製エマールシリーズ（エマール０、エマール１０、エマール２Ｆ、エマール４０、エマール２０Ｃ）、ネオペレックスシリーズ（ネオペレックスＧＳ、ネオペレックスＧ－１５、ネオペレックスＧ－２５、ネオペレックスＧ－６５）、ペレックスシリーズ（ペレックスＯＴ－Ｐ、ペレックスＴＲ、ペレックスＣＳ、ペレックスＴＡ、ペレックスＳＳ－Ｌ、ペレックスＳＳ－Ｈ）、デモールシリーズ（デモールＮ、デモールＮＬ、デモールＲＮ、デモールＭＳ）が挙げられる。

カチオン性界面活性剤としては、たとえば、花王株式会社製アセタミンシリーズ（アセタミン２４、アセタミン８６）、コータミンシリーズ（コータミン２４Ｐ、コータミン８６Ｐ、コータミン６０Ｗ、コータミン８６Ｗ）、サニゾールシリーズ（サニゾールＣ、サニゾールＢ－５０）が挙げられる。

[0048] 非イオン性界面活性剤としては、エボニックインダストリーズ社製サーフィノールシリーズ（「サーフィノール１０４Ｅ」、「サーフィノール１０４Ｈ」、「サーフィノール４２０」、「サーフィノール４４０」、「サーフィノール４６５」、「サーフィノール４８５」等（いずれも商品名））及び日信化学工業株式会社製の「オルフィンＥ１００４」、「オルフィンＥ１０１０」、「オルフィンＥ１０２０」等（いずれも商品名）などのアセチレン系界面活性剤（例えば、アセチレングリコール系界面活性剤など）；花王株式会社製エマルゲンシリーズ（「エマルゲン１０２ＫＧ」、「エマルゲン１０３」、「エマルゲン１０４Ｐ」、「エマルゲン１０５」、「エマルゲン１０６」、「エマルゲン１０８」、「エマルゲン１２０」、「エマルゲン１４７

」、「エマルゲン１５０」、「エマルゲン２２０」、「エマルゲン３５０」、「エマルゲン４０４」、「エマルゲン４２０」、「エマルゲン７０５」、「エマルゲン７０７」、「エマルゲン７０９」、「エマルゲン１１０８」、「エマルゲン４０８５」、「エマルゲン２０２５Ｇ」等）などのポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤等が挙げられる。

[0049] 両性界面活性剤としては、花王株式会社製アンヒトールシリーズ（「アンヒトール２０ＢＳ」、「アンヒトール２４Ｂ」、「アンヒトール８６Ｂ」、「アンヒトール２０ＹＢ」、「アンヒトール２０Ｎ」等（いずれも商品名））などが挙げられる。

[0050] インクは、基材への濡れ性の向上、及びそれにより高いドットゲインを得る観点から、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤またはこれらの組み合わせを含むことが好ましい。

[0051] シリコーン系界面活性剤としては、例えば、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤、アルキル・アラルキル共変性シリコーン系界面活性剤、アクリルシリコーン系界面活性剤等が挙げられる。

シリコーン系界面活性剤の市販品としては、例えば、日信化学工業株式会社製の「シルフェイスＳＡＧ００２」、「シルフェイスＳＡＧ０１６」、「シルフェイスＳＡＧ００５」、「シルフェイスＳＡＧ００８」、「シルフェイスＳＡＧ５０３Ａ」等（いずれも商品名）、ビックケミージャパン株式会社製「ＢＹＫ－３３１」、「ＢＹＫ－３４８」、「ＢＹＫ－３４９」、「ＢＹＫ－３７８」、「ＢＹＫ－３４５５」（いずれも商品名）等が挙げられる。

[0052] フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えば、ＡＧＣセイミケミカル株式会社製サーフロンシリーズ（「サーフロンＳ２１１」、「サーフロンＳ２２１」、「サーフロンＳ２３１」、「サーフロンＳ４２０」、「サーフロンＳ２４１」、「サーフロンＳ２４２」「サーフロンＳ２４３」、「サーフロンＳ３８６」、「サーフロンＳ６１１」、「サーフロンＳ６４７」、「サーフロンＳ６５１」等（いずれも商品名））、ネオス株式会社製フタージェン

トシリーズ（「フタージェント１００」、「フタージェント１５０」、「フタージェント４００ＳＷ」、「フタージェント２５１」、「フタージェント２１２Ｍ」、「フタージェント７１０ＦＬ」等（いずれも商品名））、ＤＩＣ株式会社製メガファックシリーズ（「メガファックＦ４１０」、「メガファックＦ４７７」、「メガファックＦ５５４」、「メガファックＦ５５６」、「メガファックＦ５６５」等（いずれも商品名））、住友３Ｍ株式会社製「ＦＣ－４４３０」（商品名）等が挙げられる。

[0053] インクのｐＨは、インクの保存安定性の観点から、７．０～１１．０が好ましく、７．０～１０．０がより好ましく、７．５～１０がさらに好ましく、７．５～９．０がさらに好ましい。

[0054] インクの粘度は適宜調節することができるが、たとえば吐出性の観点から、２３℃における粘度が１～３０ｍＰａ・ｓであることが好ましい。

[0055] インクの製造方法は、特に限定されず、公知の方法により適宜製造することができる。例えば、スリーワンモーター等の攪拌機に全成分を一括又は分割して投入して分散させ、所望により、メンブレンフィルター等のろ過機を通すことにより調製できる。

[0056] 本実施形態のインクジェット用水性インクを用いて印刷する基材は、特に限定されない。基材としては、例えば、普通紙、コート紙、特殊紙等の印刷用紙、布帛、木材基材、金属基材、ガラス基材、プラスチック基材等が挙げられる。また、布帛のように伸縮性を有する基材、布帛、普通紙、コート紙のように浸透性を有する基材、プラスチック基材のように非浸透性の基材等のいずれを用いてもよい。

例えば、布帛のような伸縮性を有する基材、又はプラスチック基材のような非浸透性基材を用いた場合にも、湿潤摩擦堅牢度に優れた印刷物を製造することができる。

[0057] 布帛は、特に限定されないが、例えば、綿、絹、羊毛、麻、ナイロン、ポリエステル、レーヨン、アセテート、キュプラ等の任意の天然繊維及び／又は合成繊維を含む布帛を用いることができる。布帛としては、織物、編物、

または不織布等が挙げられる。ポリエステルを含む布帛において、より優れた湿潤摩擦堅牢度及び画質を得ることができる。

[0058] プラスチック基材は、特に限定されないが、例えば、ポリ塩化ビニル、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ニトロセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、（メタ）アクリル樹脂等が挙げられる。

[0059] ＜印刷物の製造方法＞

実施形態の印刷物の製造方法は、上記のインクジェット用水性インクを用いて、基材にインクジェット印刷する工程（以下、「インクジェット印刷工程」という場合もある。）を含む、印刷物の製造方法である。

この印刷物の製造方法によれば、湿潤摩擦堅牢度に優れた印刷物を製造することができる。

[0060] 基材については特に限定されず、例えば、インクジェット用水性インクに用いることができる基材として説明したものを用いることができる。例えば、この印刷物の製造方法の一実施形態において、基材として布帛を用いて捺染物を製造してもよい。

[0061] インクジェット印刷工程において使用するインクジェットプリンタは、ピエゾ方式、静電方式、サーマル方式など、いずれの方式のものであってもよく、例えば、デジタル信号に基づいてインクジェットヘッドからインクの液滴を吐出させ、吐出されたインク液滴を基材上に付着させるようにすることができる。

[0062] インクの基材への塗布量は特に限定されないが、基材の単位面積あたり、５００ｇ／ｍ^{2}以下であることが好ましく、１００ｇ／ｍ^{2}以下であることがより好ましく、５０ｇ／ｍ^{2}以下であることがさらに好ましい。

[0063] 画質の向上の観点から、印刷物の製造方法は、インクジェット印刷工程の前に、凝集剤を含む前処理液を基材に付与する工程（以下、「前処理液付与工程」という場合もある。）を含むことが好ましい。

[0064] 凝集剤を含む前処理液を付与する前処理液付与工程を行った後に、インクジェット印刷工程を行うと、インクが基材に着弾した直後のドットを凝集し、ドットの合一を防ぎ、画像濃度を向上させることができる。

前処理液は、例えば、基材にあわせて選択することができる。前処理液は、１種のみを使用してもよく、２種以上をくみあわせて使用してもよい。また、基材に合わせて付与量を選択することもできる。

[0065] 前処理液は凝集剤を含むことができる。

凝集剤としては、例えば、金属塩、カチオン性ポリマー、有機酸等が挙げられる。前処理液は、凝集剤として、これらを１種単独で、または２種以上を組み合わせて含んでよい。これら凝集剤は、例えば、基材の種類等を考慮して適宜選択してもよい。

[0066] 例えば、プラスチック基材のような非浸透性基材に対しては、凝集剤は、カチオン性ポリマーを含むことが好ましく、カチオン性ポリマーとしてエピクロルヒドリンと窒素含有化合物との重合体を含むことがより好ましい。

例えば、布帛のような浸透性基材に対しては、前処理液が基材に浸透しても凝集力を維持できることが好ましい。布帛のような浸透性基材に対しては、凝集剤は、例えば、金属塩、カチオン性ポリマー、有機酸等またはそれらの組み合わせ等を用いることができるが、少量で優れた凝集力を発揮できる傾向があることから、金属塩を含むことが好ましく、多価金属塩を含むことがさらに好ましい。

[0067] 前処理液中の凝集剤の含有量は、例えば、画質の向上の観点から、前処理液全量に対して、０．５質量％以上が好ましく、１質量％以上がより好ましく、３質量％以上がさらに好ましい。前処理液中の凝集剤の量は、前処理液全量に対して、例えば、５質量％以上または８質量％以上であってよい。

一方、前処理液中の凝集剤の含有量は、前処理液全量に対して、３０質量％以下が好ましく、１５質量％以下がより好ましく、１２質量％以下がさらに好ましい。

前処理液中の凝集剤の量は、前処理液全量に対して、例えば、０．５～３

０質量％が好ましく、１～３０質量％がより好ましく、１～１５質量％がさらに好ましい。前処理液中の凝集剤の量は、前処理液全量に対して、例えば、３～３０質量％、５～１５質量％または８～１２質量％であってよい。

[0068] 前処理液中の凝集剤の含有量は、基材や凝集剤の種類を考慮して選択することもできる。例えば、プラスチック基材のような非浸透性基材に対しては、前処理液中の凝集剤の量は、前処理液全量に対して、０．５～１２質量％が好ましく、０．５～１０質量％がより好ましい。一方、例えば、布帛のような浸透性基材に対しては、前処理液中の凝集剤の量は、前処理液全量に対して、１～１５質量％が好ましく、３～１２質量％がより好ましい。

[0069] 金属塩としては、多価金属塩が好ましい。

多価金属塩は、２価以上の多価金属イオンとアニオンから構成される。２価以上の多価金属イオンとしては、たとえば、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Ba^{2+}が挙げられる。アニオンとしては、Cl^{-}、NO_3^{-}、CH_3COO^{-}、I^{-}、Br^{-}、ClO_3^{-}が例示できる。塩として具体的には、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸銅、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウムなどが挙げられる。

[0070] これらの金属塩は、１種を単独で使用しても、複数種を混合して用いてもよい。

金属塩の前処理液中の濃度は、前処理液全量に対して０．５質量％以上が好ましく、１質量％以上がより好ましく、３質量％以上がさらに好ましく、例えば、５質量％以上であってもよい。多価金属塩等の金属塩の前処理液中の濃度は、前処理液全量に対して３０質量％以下が好ましく、２５質量％以下がより好ましく、２０質量％以下がさらに好ましく、１５質量％以下がさらに好ましく、１２質量％以下がさらに好ましい。多価金属塩等の金属塩の前処理液中の濃度は、前処理液全量に対して、例えば、０．５～３０質量％が好ましく、１～２５質量％がより好ましく、１～２０質量％がさらに好ましく、１～１５質量％がさらに好ましく、例えば、３～１２質量％、又は５～１２質量％であってよい。

[0071] カチオン性ポリマーは、カチオン性水溶性樹脂及びカチオン性水分散性樹脂のいずれであってもよく、これらを組み合わせて用いてもよい。

[0072] カチオン性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアミン、ポリアリルアミンおよびその塩、アクリルアミドの共重合体等が挙げられる。

カチオン性ポリマーとしては、具体的には、例えば、エピクロルヒドリンと窒素含有化合物との重合体、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド等が好ましい。

[0073] エピクロルヒドリンと窒素含有化合物との重合体において、窒素含有化合物は、とくに限定されず、例えば、アミン化合物、アンモニア等が挙げられる。窒素含有化合物は、１種のみを用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。アミン化合物は特に限定されず、例えば、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン等が挙げられる。窒素含有化合物としては、アミン化合物、アンモニア又はこれらの組み合わせが好ましく、ジメチルアミン等のジアルキルアミン、アンモニア、またはこれらの組み合わせ等がより好ましい。

エピクロルヒドリンと窒素含有化合物との重合体は、エピクロルヒドリンに由来する構造、窒素含有化合物に由来する構造、及び、必要に応じてその他の構造を有するポリマーであってよい。エピクロルヒドリンと窒素含有化合物との重合体は、エピクロルヒドリンと窒素含有化合物とが縮合した構造を有する構成単位を１種または２種以上含むことが好ましく、必要に応じて、その他の化合物由来の構成単位等のその他の構成単位をさらに含んでよい。

[0074] エピクロルヒドリンと窒素含有化合物との重合体の具体例としては、ジメチルアミン－エピクロルヒドリン重合体、ジメチルアミン－アンモニア－エピクロルヒドリン重合体等が挙げられる。

[0075] カチオン性ポリマーの市販品の例として、例えば、第一工業製薬株式会社製シャロールシリーズ（「シャロールＤＣ－３０３Ｐ」、「シャロールＤＣ－９０２Ｐ」等（いずれも商品名））、スーパーフレックスシリーズ（「ス

ーパーフレックス６２０」、「スーパーフレックス６５０」等（いずれも商品名））、センカ株式会社製ユニセンスシリーズ（「ユニセンスＦＣＡ１０００Ｌ」、「ユニセンスＦＰＡ１００Ｌ」、「ユニセンスＫＨＥ１００Ｌ」、「ユニセンスＫＨＥ１０４Ｌ」等（いずれも商品名））、ＳＮＦ社製ＦＬＯＱＵＡＴシリーズ（「ＦＬＯＱＵＡＴ　ＦＬ２２５０」、「ＦＬＯＱＵＡＴ ＦＬ２３５０」、「ＦＬＯＱＵＡＴ ＦＬ２５５０」、「ＦＬＯＱＵＡＴ ＦＬ２６５０」、「ＦＬＯＱＵＡＴ ＦＬ２８５０」等（いずれも商品名）、ハイモ社製「ハイマックスＳＣ－５０６」等、四日市合成社製カチオマスターシリーズ（「カチオマスターＰＤ－７」、「カチオマスターＰＤ－３０」「カチオマスターＰＤＴ－２）等（いずれも商品名））、大阪有機化学工業株式会社ＨＣポリマーシリーズ（「ＨＣポリマー１Ｓ」、「ＨＣポリマー１Ｎ」、「ＨＣポリマー１ＮＳ」、「ＨＣポリマー２」、「ＨＣポリマー２Ｌ」等（いずれも商品名））、などが挙げられる。

[0076] カチオン性ポリマーの例としては、カチオン性の水分散性樹脂も挙げられる。カチオン性水分散性樹脂は、樹脂粒子の表面がプラスに帯電した、正電荷を帯びた樹脂粒子であり、水に溶解することなく粒子状に分散して、水中油（Ｏ／Ｗ）型のエマルションを形成できるものである。自己乳化型樹脂のように、樹脂が有するカチオン性の官能基が粒子表面に存在するものでもよいし、樹脂粒子表面にカチオン性の分散剤を付着させる等の表面処理されたものでもよい。カチオン性の官能基は、代表的には第１級、第２級又は第３級アミノ基、ピリジン基、イミダゾール基、ベンズイミダゾール基、トリアゾール基、ベンゾトリアゾール基、ピラゾール基、又はベンゾピラゾール基等であり、カチオン性の分散剤は、１級、２級、３級又は４級アミノ基含有アクリルポリマー、ポリエチレンイミン、カチオン性ポリビニルアルコール樹脂、カチオン性水溶性多分岐ポリエステルアミド樹脂等である。カチオン性水分散性樹脂としては、例えば、エチレン－塩化ビニル共重合樹脂、（メタ）アクリル樹脂、スチレン－無水マレイン酸共重合体樹脂、ウレタン樹脂、酢酸ビニル－（メタ）アクリル共重合体樹脂、酢酸ビニル－エチレン共重

合体樹脂、及びそれらの樹脂エマルション等において、これらの樹脂にカチオン性の官能基を導入するか、又は、カチオン性分散剤等で表面処理して、プラスの表面電荷を与えたものを用いることができる。

[0077] カチオン性ポリマーは、１種を単独で使用しても、複数種を混合して用いてもよい。

カチオン性ポリマーの前処理液中の含有量は、前処理液全量に対して、０．５質量％以上が好ましく、１質量％以上がより好ましい。カチオン性ポリマーの前処理液中の含有量は、前処理液全量に対して、２０質量％以下が好ましく、１２質量％以下がより好ましく、１０質量％以下がさらに好ましい。カチオン性ポリマーの前処理液中の含有量は、前処理液全量に対して、例えば、０．５～２０質量％が好ましく、０．５～１２質量％がより好ましく、０．５～１０質量％がさらに好ましく、１～１０質量％がさらに好ましい。

[0078] 有機酸としては、ギ酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、アスコルビン酸等が挙げられる。なかでも、２３℃で液体の有機酸が好ましく、２３℃で液体の有機酸としては、例えば、酢酸、乳酸等が好ましい。

[0079] 湿潤摩擦堅牢度のさらなる向上の観点から、凝集剤は、有機酸等の液体が好ましい。凝集剤が、基材表面に液体として付与されることで、摩擦による影響を受けにくくすることができる。また、前処理液をインクジェット法で付与する場合、凝集剤として有機酸等の液体を用いた場合、長期にわたって使用した場合においても、インクジェットヘッドの不吐出を起こしにくく、良好な吐出性を得られやすい傾向がある。

[0080] 前処理液に含まれる有機酸は沸点１２０℃以上の有機酸であることが好ましい。

インクジェット印刷工程において、インクを充填したヘッドは前処理液を付与した基材の上部を移動しながら印刷を行う。沸点１２０℃以上の有機酸を用いると、前処理液を付与した基材から有機酸が揮発しにくいため、インクジェットヘッドのノズル部分のインクと有機酸が接触しにくく、有機酸に

よるインクの変質が起こりにくい。このため、インクジェットヘッドからのインクの吐出不良を抑制することができ、インクジェットヘッドのメンテナンス回数を低減することも可能である。

[0081] 有機酸は、１種を単独で使用しても、複数種を混合して用いてもよい。

前処理液中の有機酸の含有量は、画質の向上の観点から、前処理液全量に対して、１質量％以上が好ましく、３質量％以上が好ましく、５質量％以上がさらに好ましく、８質量％以上がさらに好ましい。一方、前処理液中の有機酸の含有量は、前処理液全量に対して、３０質量％以下が好ましく、１５質量%以下がより好ましく、１２質量％以下がさらに好ましい。前処理液中の有機酸の量は、親水性の低い基材でも高画質を形成する観点から、前処理液全量に対して、例えば、１～３０質量％が好ましく、３～３０質量％がより好ましく、５～１５質量％がさらに好ましく、８～１２質量％がさらに好ましい。

[0082] 前処理液は、水及び／又は水溶性有機溶剤を含むことが好ましい。

例えば、前処理液は、水性溶媒として主に水を含むことが好ましい。水としては、特に制限されないが、例えば、イオン交換水、蒸留水、超純水等が挙げられる。

水は、前処理液中に、例えば、前処理液全量に対して３０質量％以上含まれることが好ましく、４０質量％以上含まれることがより好ましい。一実施形態において、水は、前処理液中に、例えば、前処理液全量に対して５０質量％以上含まれることが好ましく、６５質量％以上含まれることがより好ましい。前処理液中の水の含有量は、前処理液全量に対して、例えば、９５質量％以下であってよく、９０質量％以下であってよい。前処理液中の水の量は、前処理液全量に対して、例えば、３０～９５質量％、４０～９５質量％、５０～９５質量％、または６５～９０質量％であってよい。

[0083] 前処理液は、水溶性有機溶剤を含むことが好ましい。水溶性有機溶剤としては、例えば、インクに使用できるものと同様のものを１種または２種以上選択して用いることができる。

[0084] 前処理液中の水溶性有機溶剤の量は、前処理液全量に対して、例えば、１質量％以上が好ましく、５質量％以上がより好ましい。一実施形態において、水溶性有機溶剤の量は、前処理液全量に対して、例えば、３０質量％以上が好ましく、４０質量％以上がより好ましい。

前処理液中の水溶性有機溶剤の量は、前処理液全量に対して、例えば、８０質量％以下であってよく、７０質量％以下であってよく、例えば、６０質量％以下が好ましい。一実施形態において、前処理液中の水溶性有機溶剤の量は、例えば、４０質量％以下または２０質量％以下であってよい。

前処理液中の水溶性有機溶剤の量は、前処理液全量に対して、例えば、１～８０質量％が好ましく、１～７０質量％がより好ましく、５～６０質量％がさらに好ましい。

一実施形態において、前処理液中の水溶性有機溶剤の量は、前処理液全量に対して、例えば、１～４０質量％が好ましく、５～２０質量％がより好ましい。

一実施形態において、前処理液中の水溶性有機溶剤の量は、前処理液全量に対して、例えば、３０～８０質量％が好ましく、４０～７０質量％がより好ましく、４０～６０質量％がさらに好ましい。

[0085] 前処理液が水及び／又は水溶性有機溶剤を含む場合、前処理液中の水及び水溶性有機溶剤の合計量（どちらか一方のみ含まれる場合にはその量、以下同じ）は、前処理液全量に対して５０質量％以上が好ましく、７０質量％以上がより好ましい。一方、前処理液中の水及び水溶性有機溶剤の合計量は、前処理液全量に対して、例えば、９９質量％以下であってよい。前処理液中の水及び水溶性有機溶剤の合計量は、前処理液全量に対して、例えば、５０～９９質量％または７０～９９質量％であってよい。

[0086] 前処理液は、必要に応じて、例えば、界面活性剤、消泡剤、ｐＨ調整剤、酸化防止剤、防腐剤等の他の成分を含有してもよい。これらについても、それぞれ、インクに使用できるものと同様のものを１種または２種以上選択して用いることができる。

[0087] 界面活性剤としては、例えば、アセチレングリコール系界面活性剤等のアセチレン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が好ましい。

画像濃度の向上の観点から、界面活性剤は、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤またはこれらの組み合わせを含むことがより好ましい。基材への濡れ性を向上させて、高いドットゲインを可能とし、それにより画像濃度を向上させることができる。

[0088] 前処理液中の界面活性剤の量は、界面活性剤の種類によっても異なるが、前処理液の表面張力、及び、基材への浸透速度の観点から、前処理液中に０．１～１０質量％の範囲であることが好ましい。

[0089] 前処理液の製造方法は、特に限定されず、公知の方法により適宜製造することができる。例えば、スリーワンモーター等の攪拌機に全成分を一括又は分割して投入して分散させ、所望により、メンブレンフィルター等のろ過機を通すことにより調製できる。

[0090] 前処理液は、基材の、少なくともインクジェット印刷工程でインクを印刷する領域（以下、「印刷領域」という場合もある。）に塗布することが好ましく、印刷領域を含む基材の全面に付与してもよい。

前処理液付与工程における前処理液を付与する方法は特に限定されず、例えば、スプレー法（例えばエアブラシ等）、浸漬法、パッド法、コーティング法等の任意の方法を使用することができ、インクジェット印刷法やスクリーン印刷法等を用いてもよい。

インクジェット法の場合に用いることができるインクジェットプリンタとしては、例えば、上述のインクジェット印刷工程で述べたもの等が挙げられる。

[0091] 前処理液の基材への付与量は、例えば、基材の単位面積当たり、０．５ｇ／ｍ^{2}以上であってよく、２ｇ／ｍ^{2}以上が好ましく、５ｇ／ｍ^{2}以上がより好ましい。一方、前処理液の基材への付与量は、例えば、基材の単位面積当たり、１００ｇ／ｍ^{2}以下が好ましく、５０ｇ／ｍ^{2}以下がより好ましく、例え

ば、２０ｇ／ｍ^{2}以下であってもよい。前処理液の基材への付与量は、基材の単位面積当たり、例えば、０．５～１００ｇ／ｍ^2、２～５０ｇ／ｍ^2、又は５～２０ｇ／ｍ^{2}であってよい。

前処理液の基材への付与量は、基材の種類等を考慮して適宜決定してもよい。例えば、基材として布帛を用いる場合、前処理液の基材への付与量は、例えば、基材の単位面積当たり、５～１００ｇ／ｍ^{2}が好ましく、１０～５０ｇ／ｍ^{2}がより好ましい。一方、例えば、基材として、プラスチック基材のような非浸透性基材を用いる場合、前処理液の基材への付与量は、例えば、基材の単位面積当たり、１～５０ｇ／ｍ^{2}が好ましく、１～２０ｇ／ｍ^{2}がより好ましい。

[0092] 湿潤摩擦堅牢度のさらなる向上の観点から、印刷物の製造方法は、インクジェット印刷工程の後に、樹脂を含む後処理液を基材に付与する工程（以下、「後処理液付与工程」という場合もある。）を含むことが好ましい。例えば、基材として、プラスチック基材のような非浸透性基材を用いた場合に、後処理液付与工程を行うことが好ましい。

[0093] 後処理液は、定着性向上の観点から、樹脂を含むことが好ましい。後処理液に含まれる樹脂は、ウレタン樹脂、オレフィン樹脂またはその組み合わせを含むことが好ましい。後処理液が、インクに含まれる樹脂と同じ骨格の樹脂であるウレタン樹脂及び／又はオレフィン樹脂を含むと、インクとの親和性が向上し、定着促進を容易にすることができる。

ウレタン樹脂としては、例えば、主鎖にエーテル結合を含むポリエーテル型ウレタン樹脂、主鎖にエステル結合を含むポリエステル型ウレタン樹脂、主鎖にカーボネート結合を含むポリカーボネート型ウレタン樹脂等を挙げることができる。

オレフィン樹脂としては、例えば、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等を挙げることができる。

[0094] 後処理液に含まれる樹脂は、水溶性樹脂、水分散性樹脂またはそれらの組み合わせであってよいが、水分散性樹脂を含むことが好ましい。水分散性樹

脂は、水に安定に分散させるために必要な親水成分が導入された自己乳化型のものでもよいし、外部乳化剤の使用により水分散性となるものでもよい。水分散性樹脂は、後処理液の製造に際しては、例えば、水中油型樹脂エマルションとして配合することができる。

[0095] 湿潤摩擦堅牢度向上の観点から、後処理液に含まれる樹脂は、前処理液に含まれる凝集剤と反応することができる樹脂であることが好ましい。この観点から、金属塩、カチオン性ポリマー、有機酸、またはこれらの組み合わせを含む前処理液を用いる場合、後処理液に含まれる樹脂は、アニオン性樹脂であることが好ましい。

[0096] アニオン性ウレタン樹脂の樹脂エマルションの市販品の例として、例えば、第一工業製薬株式会社製スーパーフレックスシリーズ（「スーパーフレックス２１０」（商品名）等）などが挙げられる。

[0097] 樹脂は、後処理液中に、後処理液全量に対して１質量％以上含まれることが好ましく、３質量％以上含まれることがより好ましい。後処理液中の樹脂の含有量は、例えば、後処理液全量に対して３０質量％以下が好ましく、２０質量％以下がより好ましい。後処理液中の樹脂の含有量は、例えば、後処理液全量に対して１～３０質量％が好ましく、３～２０質量％がより好ましい。

[0098] 後処理液は、水及び／又は水溶性有機溶剤を含むことが好ましい。

例えば、後処理液は、溶媒として主に水を含むことが好ましい。水としては、特に制限されないが、例えば、イオン交換水、蒸留水、超純水等が挙げられる。

水は、後処理液中に、後処理液全量に対して１０質量％以上含まれることが好ましく、３０質量％以上含まれることがより好ましい。後処理液中の水の含有量は、後処理液全量に対して例えば、８０質量％以下が好ましく、６０質量％以下がより好ましい。後処理液中の水の量は、後処理液全量に対して、例えば、１０～８０質量％が好ましく、３０～６０質量％がより好ましい。

[0099] 後処理液は、水溶性有機溶剤を含むことが好ましい。水溶性有機溶剤としては、例えば、インクに使用できるものと同様のものを１種または２種以上選択して用いることができる。

後処理液中の水溶性有機溶剤の量は、例えば、後処理液全量に対して、１０質量％以上が好ましく、３０質量％以上がより好ましい。後処理液中の水溶性有機溶剤の量は、例えば、後処理液全量に対して、８０質量％以下が好ましく、６０質量％以下が好ましい。後処理液中の水溶性有機溶剤の量は、後処理液全量に対して、例えば、１０～８０質量％が好ましく、３０～６０質量％がより好ましい。

[0100] 後処理液が水及び／又は水溶性有機溶剤を含む場合、後処理液中の水及び水溶性有機溶剤の合計量（どちらか一方のみ含まれる場合にはその量、以下同じ）は、後処理液全量に対して５０質量％以上が好ましく、７０質量％以上より好ましい。一方、前処理液中の水及び水溶性有機溶剤の合計量は、前処理液全量に対して、例えば、９９質量％以下であってよい。前処理液中の水及び水溶性有機溶剤の合計量は、前処理液全量に対して、例えば、５０～９９質量％または７０～９９質量％であってよい。

[0101] 後処理液は、必要に応じて、例えば、界面活性剤、消泡剤、ｐＨ調整剤、酸化防止剤、防腐剤等の他の成分を含有してもよい。これらについても、それぞれ、インクに使用できるものと同様のものを１種または２種以上選択して用いることができる。

[0102] 界面活性剤としては、例えば、アセチレングリコール系界面活性剤等のアセチレン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤が好ましい。

画像濃度の向上の観点から、界面活性剤は、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤またはこれらの組み合わせを含むことがより好ましい。基材への濡れ性を向上させて、画像濃度を向上させることができる。

[0103] 後処理液中の界面活性剤の量は、界面活性剤の種類によっても異なるが、後処理液の表面張力等の観点から、後処理液中に０．１～１０質量％の範囲

であることが好ましい。

[0104] 後処理液の製造方法は、特に限定されず、公知の方法により適宜製造することができる。例えば、スリーワンモーター等の攪拌機に全成分を一括又は分割して投入して分散させ、所望により、メンブレンフィルター等のろ過機を通すことにより調製できる。

[0105] 後処理液は、基材の、少なくとも印刷領域に塗布することが好ましく、印刷領域を含む基材の全面に付与してもよい。

後処理液付与工程における後処理液を付与する方法は特に限定されず、例えば、前処理液を付与する方法の例として挙げたものから適宜選択することができる。後処理液の基材への付与量は、例えば、基材の単位面積当たり、１～５０ｇ／ｍ^{2}が好ましく、５～２０ｇ／ｍ^{2}がより好ましい。

[0106] 印刷物の製造方法は、インクジェット印刷工程の後に、基材を加熱する工程（以下、加熱工程という場合もある。）を含むことが好ましい。これにより、インクを乾燥させるとともに、水分散性樹脂を製膜させて、強固なインク膜を形成しやすい。

印刷物の製造方法が、インクジェット印刷工程の後に、後処理液を基材に付与する後処理液付与工程を含む場合は、加熱工程は、後処理液付与工程の後に行うことが好ましい。

[0107] インクジェット印刷工程の後に行われる基材を加熱する加熱工程における加熱温度は、湿潤摩擦堅牢度の向上の観点から、６０℃以上が好ましく、８０℃以上がより好ましく、１００℃以上がさらに好ましく、１３０℃以上がさらに好ましい。この加熱工程における加熱温度は、例えば、１５０℃以上であってもよい。一方、この加熱工程における加熱温度は、湿潤摩擦堅牢度の向上の観点から、２００℃以下が好ましい。この加熱工程における加熱温度は、例えば、６０～２００℃が好ましく、８０～２００℃がより好ましく、１００～２００℃がさらに好ましく、１３０～２００℃がさらに好ましく、例えば、１５０～２００℃であってもよい。例えば、この加熱工程の加熱温度が１５０℃以上であると、ポリオレフィン樹脂のレベリングが進み、イ

ンク皮膜の被覆面積が大きくなるため、摩擦の影響を一層受けにくくすることができる。この加熱工程の加熱温度が２００℃以下であると、加熱による基材のダメージが緩和されやすい。

[0108] 印刷物の製造方法は、前処理液付与工程と、インクジェット印刷工程との間に、基材を加熱する工程等の前処理液を乾燥する工程を含んでもよい。しかし、本実施形態の印刷物の製造方法では、上述のインク及び前処理液を使用することで、前処理液付与工程とインクジェット印刷工程との間に基材を加熱する工程等の前処理液を乾燥する工程を行わずに、前処理液が乾燥していない状態の基材の上にインクで印刷を行った場合も、優れた画質と湿潤摩擦堅牢度を得ることができる。

印刷物の製造方法は、その他の処理工程等の他の工程を含んでもよい。

[0109] ＜インクセット＞

実施形態のインクセットは、上述のインクジェット用水性インクと、凝集剤を含む前処理液と、を含む。インクジェット用水性インクについては、上述の通りであり、前処理液については、上述の印刷物の製造方法において用いることができる前処理液として説明したものを用いることができる。

インクセットは、例えば、上述の後処理液をさらに含んでもよい。

インクセットは、例えば、その他のインク、及び／又はその他の処理液等を含んでもよい。

[0110] 本開示は、下記の実施形態を含むが、本発明は、下記に記載される実施形態に限定されない。

＜１＞ 色材、皮膜伸度６００％以上の水分散性ウレタン樹脂、水分散性ポリオレフィン樹脂、及び水を含む、インクジェット用水性インク。

＜２＞ 前記水分散性ポリオレフィン樹脂が、水分散性ポリプロピレン樹脂を含む、＜１＞に記載のインクジェット用水性インク。

＜３＞ 前記水分散性ポリオレフィン樹脂が、融点１００℃以上の水分散性ポリオレフィン樹脂を含む、＜１＞又は＜２＞に記載のインクジェット用水性インク。

[0111] ＜４＞ ＜１＞～＜３＞のいずれか１項に記載のインクジェット用水性インクを用いて、基材にインクジェット印刷する工程を含む、印刷物の製造方法。

＜５＞ 前記インクジェット印刷する工程の前に、凝集剤を含む前処理液を前記基材に付与する工程をさらに含む、＜４＞に記載の印刷物の製造方法。

＜６＞ 前記凝集剤が有機酸、金属塩、カチオン性ポリマー又はこれらの組み合わせを含む、＜５＞に記載の印刷物の製造方法。

＜７＞ 前記カチオン性ポリマーが、エピクルロヒドリンと窒素含有化合物の重合体を含む、＜６＞に記載の印刷物の製造方法。

＜８＞ 前記インクジェット印刷する工程の後に、樹脂を含む後処理液を前記基材に付与する工程をさらに含む、＜４＞～＜７＞のいずれか１項に記載の印刷物の製造方法。

＜９＞ ＜１＞～＜３＞のいずれか１項に記載のインクジェット用水性インクと、凝集剤を含む前処理液とを含む、インクセット。

＜１０＞ 樹脂を含む後処理液をさらに含む、＜９＞に記載のインクセット。

[0112] ＜Ａ１＞ 顔料、皮膜伸度６００％以上の水分散性ウレタン樹脂、水分散性ポリオレフィン樹脂、及び水を含む、捺染インクジェット用水性顔料インク。

＜Ａ２＞ 前記水分散性ポリオレフィン樹脂が、水分散性ポリプロピレン樹脂を含む、＜Ａ１＞に記載の捺染インクジェット用水性顔料インク。

＜Ａ３＞ 前記水分散性ポリオレフィン樹脂が、融点１００℃以上の水分散性ポリオレフィン樹脂を含む、＜Ａ１＞又は＜Ａ２＞に記載の捺染インクジェット用水性顔料インク。

[0113] ＜Ａ４＞ ＜Ａ１＞～＜Ａ３＞のいずれか１項に記載の捺染インクジェット用水性顔料インクを用いて、布帛にインクジェット印刷する工程を含む、捺染物の製造方法。

＜Ａ５＞　前記インクジェット印刷する工程の後に、前記布帛を１００℃以上の温度で加熱する工程をさらに含む、＜Ａ４＞に記載の捺染物の製造方法。

＜Ａ６＞　前記加熱する工程において前記布帛を１５０℃～２００℃の温度で加熱する、＜Ａ５＞に記載の捺染物の製造方法。

＜Ａ７＞　前記インクジェット印刷する工程の前に、凝集剤を含む前処理液を前記布帛に付与する工程をさらに含む、＜Ａ４＞～＜Ａ６＞のいずれか１項に記載の捺染物の製造方法。

＜Ａ８＞　前記凝集剤が有機酸を含む、＜Ａ７＞に記載の捺染物の製造方法。

＜Ａ９＞　前記有機酸は、沸点が１２０℃以上である、＜Ａ８＞に記載の捺染物の製造方法。

＜Ａ１０＞　前記有機酸の含有量が、前記前処理液の全量に対して、３～３０質量％である、＜Ａ８＞又は＜Ａ９＞に記載の捺染物の製造方法。

＜Ａ１１＞

前記前処理液を付与する工程と、前記インクジェット印刷する工程との間に、前記布帛を加熱する工程を含まない、＜Ａ７＞～＜Ａ１０＞のいずれか１項に記載の捺染物の製造方法。

＜Ａ１２＞　＜Ａ１＞～＜Ａ３＞のいずれか１項に記載の捺染インクジェット用水性顔料インクと、凝集剤を含む前処理液とを含む、インクセット。

[0114]　日本国特許出願第２０１８－２０５１３８号の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

実施例

[0115]　以下、本発明を実施例に基づきより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。特に断らない限り、「％」は「質量％」である。表中の各成分の配合量も「質量％」で示す。

[0116] ＜試験片＞

綿１００％織物を２１０ｍｍ×７４ｍｍに裁断したものを試験片１とした

。

ポリエステル１００％織物を２１０ｍｍ×７４ｍｍに裁断したものを試験片２とした。

ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム（桜井株式会社製「ＣＦ３００」）を２１０ｍｍ×７４ｍｍに裁断したものを試験片３とした。

ポリ塩化ビニルシート（リンテック株式会社製「ＧＩＹ－１１Ｚ５」）を２１０ｍｍ×７４ｍｍに裁断したものを試験片４とした。

[0117] ＜インク１～１８の調製＞

表１～５に記載の原材料を混合し、スリーワンモーターで１００ｒｐｍの速度で1分間撹拌した。撹拌後、０．８μｍのメンブレンフィルターで濾過し、インク１～１８を得た。表１～５中の各原材料の配合量は、質量％で示す。表１～５中の各原材料の配合量は、揮発分が含まれる成分については、揮発分を含めた量である。

[0118] 表１～５に記載の原材料は下記の通りである。

顔料分散体：「ＣＡＢ－Ｏ－ＪＥＴ３００」（キャボット社製カーボンブラック分散体）

水分散性ウレタン樹脂１：「インプラニールＤＬＰ－Ｒ」（水分散性ウレタン樹脂の水系樹脂エマルション、住化コベストロウレタン株式会社製）

水分散性ウレタン樹脂２：「インプラニールＤＬ１５３７」（水分散性ウレタン樹脂の水系樹脂エマルション、住化コベストロウレタン株式会社製）

水分散性ウレタン樹脂３：「スーパーフレックス１３０」（水分散性ウレタン樹脂の水系樹脂エマルション、第一工業製薬株式会社製）

水分散性ポリオレフィン樹脂１：「アローベースＤＢ－４０１０」（水分散性ポリプロピレン樹脂の水系樹脂エマルション、ユニチカ株式会社製）

水分散性ポリオレフィン樹脂２：「アローベースＴＣ－４０１０」（水分散性ポリプロピレン樹脂の水系樹脂エマルション、ユニチカ株式会社製）

水分散性ポリオレフィン樹脂３：「アローベースＳＢ－１０１０」（水分散性ポリエチレン樹脂の樹脂エマルション、ユニチカ株式会社製）

水分散性ポリオレフィン樹脂４：「アローベースＳＥ－１０１０」（水分散性ポリエチレン樹脂の樹脂エマルション、ユニチカ株式会社製）

水分散性ポリエステル樹脂：「エリーテルＫＴ－８８０３」（水分散性ポリエステル樹脂の水系樹脂エマルション、ユニチカ株式会社製）

[0119] 架橋剤：「カルボジライトＳＶ０２」（カルボジイミド、日清紡ケミカル株式会社製）

界面活性剤１：「サーフィノール４８５」（アセチレングリコール系界面活性剤、エボニックインダストリーズ社製）

界面活性剤２：「シルフェイスＳＡＧ００２」（シリコーン系界面活性剤、日信化学工業株式会社製）

界面活性剤３：「サーフロンＳ２４３」（フッ素系界面活性剤、ＡＧＣセイミケミカル株式会社製）

水溶性有機溶剤１：トリエチレングリコール、富士フイルム和光純薬株式会社製

水溶性有機溶剤２：グリセリン、富士フイルム和光純薬株式会社製

水溶性有機溶剤３：ジエチレングリコール、富士フイルム和光純薬株式会社製

[0120] 以下の表に記載される水分散性ウレタン樹脂の皮膜伸度は、以下のようにして得られた値である。

乾燥後の膜厚が５００μｍになるように、ポリテトラフルオロエチレンシート上に水分散性ウレタン樹脂を塗布し、２３℃で１５時間乾燥し、さらに８０℃で６時間、及び１２０℃で２０分の乾燥を行った後、シートから剥離して、樹脂フィルムを作製した。

テンシロン万能試験機ＲＴＣ－１２２５Ａ（株式会社オリエンテック製）を用い、測定温度２０℃、測定スピード２００ｍｍ／ｍｉｎで、得られた樹脂フィルムを伸長させて樹脂フィルムが破断するまでに伸長する長さを測定し、もとの長さに対するその割合をパーセントで皮膜伸度として表した。

[0121] ＜実施例１～１１及び比較例１～７＞

Ａ．印刷物の製造

実施例１～１１及び比較例１～７については、印刷物を以下のように作製した。

実施例１～７及び比較例１～４は、試験片１を用い、実施例８～１１及び比較例５～７は試験片３を用いた。マスターマインド社製インクジェットプリンタＭＭＰ８１３ＢＴ－３により、試験片に、表１～５に記載されるインクを用いて単色ベタ画像を印刷した。インク付与量は約２０ｇ／ｍ^{2}とした。

実施例１～７及び比較例１～４は、印刷後、ＨｏｔｒｏｎｉｘＦｕｓｉｏｎヒートプレスを用いて１８０℃で６０秒間試験片を加熱した。実施例８～１１及び比較例５～７は、印刷後、恒温槽を用いて１１０℃で１２０秒間試験片を加熱した。

このようにして、実施例１～１１及び比較例１～７の印刷物を得た。

[0122] Ｂ．評価（湿潤摩擦堅牢度）

上記のようにして作製した実施例１～１１及び比較例１～７の印刷物の湿潤摩擦堅牢度を、以下のようにして評価した。結果を表１～５に示す。

実施例１～７及び比較例１～４については、学振試験機ＲＴ－２００（株式会社大栄科学精器製作所製）を使用し、綿１００％白色布カナキン３号を取り付け、試験片１（浸透性基材）を用いた実施例１～７及び比較例１～４の印刷物については、重り無しの状態で１００往復擦過し、試験片３（非浸透性基材）を用いた実施例８～１１及び比較例５～７の印刷物については、重り無しの状態で２５往復擦過した。白色布は白色布と同重量のイオン交換水を湿らせた状態で使用した。

摩擦後の印刷物の変退色をＪＩＳ Ｌ ０８４９に規定される変退色用グレースケールで評価し、その結果を下記の基準で評価した。

Ｓ：３級以上

Ａ：２－３級

Ｂ：２級

Ｃ：１－２級以下

[0123] [表1]

表1　（試験片1）		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
原材料（質量%）	固形分	インク1	インク2	インク3	インク4
顔料分散体	15%	20.0	20.0	20.0	13.3
水分散性ウレタン樹脂1（皮膜伸度1600%）	50%	18.0	13.5		12.0
水分散性ウレタン樹脂2（皮膜伸度1200%）	59%			15.3	
水分散性ポリオレフィン樹脂1（水分散性ポリプロピレン樹脂、融点150℃）	25%	12.0	9.0	12.0	12.0
水分散性ポリオレフィン樹脂2（水分散性ポリプロピレン樹脂、融点150℃）	25%				
水分散性ポリオレフィン樹脂3（水分散性ポリエチレン樹脂、融点83℃）	26%				
水分散性ポリオレフィン樹脂4（水分散性ポリエチレン樹脂、融点95℃）	21%				
水分散性ポリエステル樹脂	30%				
架橋剤	40%				
界面活性剤1		0.5	0.5	0.5	0.5
界面活性剤2					
界面活性剤3					
水溶性有機溶剤1					20.0
水溶性有機溶剤2		15.0	15.0	15.0	
水溶性有機溶剤3					
イオン交換水		34.5	42.0	37.2	42.2
合計（質量%）		100.0	100.0	100.0	100.0
水分散性樹脂Aの量[A]（質量%）		9.0	6.8	9.0	6.0
水分散性樹脂Bの量[B]（質量%）		3.0	2.3	3.0	3.0
[A]+[B]（質量%）		12.0	9.0	12.0	9.0
[B]／[A]		0.33	0.33	0.33	0.50
印刷後加熱（温度、時間）		180℃、60秒			
湿潤摩擦堅牢度		A	A	A	A

[0124]

[表2]

表2　（試験片1）		実施例5	実施例6	実施例7
原材料（質量%）	固形分	インク5	インク6	インク7
顔料分散体	15%	13.3	13.3	13.3
水分散性ウレタン樹脂1（皮膜伸度1600%）	50%	12.0	12.0	12.0
水分散性ウレタン樹脂2（皮膜伸度1200%）	59%			
水分散性ポリオレフィン樹脂1（水分散性ポリプロピレン樹脂、融点150℃）	25%			
水分散性ポリオレフィン樹脂2（水分散性ポリプロピレン樹脂、融点150℃）	25%	12.0		
水分散性ポリオレフィン樹脂3（水分散性ポリエチレン樹脂、融点83℃）	26%		11.5	
水分散性ポリオレフィン樹脂4（水分散性ポリエチレン樹脂、融点95℃）	21%			14.4
水分散性ポリエステル樹脂	30%			
架橋剤	40%			
界面活性剤1		0.5	0.5	0.5
界面活性剤2				
界面活性剤3				
水溶性有機溶剤1		20.0	20.0	20.0
水溶性有機溶剤2				
水溶性有機溶剤3				
イオン交換水		42.2	42.7	39.8
合計（質量%）		100.0	100.0	100.0
水分散性樹脂Aの量[A]（質量%）		6.0	6.0	6.0
水分散性樹脂Bの量[B]（質量%）		3.0	3.0	3.0
[A]+[B]（質量%）		9.0	9.0	9.0
[B]／[A]		0.50	0.50	0.50
印刷後加熱（温度、時間）		180℃、60秒		
湿潤摩擦堅牢度		A	B	B

[0125]

[表3]

表3　（試験片3）		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
原材料（質量%）	固形分	インク8	インク9	インク10	インク11
顔料分散体	15%	28.6	28.6	21.4	28.6
水分散性ウレタン樹脂1（皮膜伸度1600%）	50%	18.0	18.0	13.5	18.0
水分散性ウレタン樹脂2（皮膜伸度1200%）	59%				
水分散性ポリオレフィン樹脂1（水分散性ポリプロピレン樹脂、融点150℃）	25%	12.0		9.0	
水分散性ポリオレフィン樹脂2（水分散性ポリプロピレン樹脂、融点150℃）	25%		12.0		
水分散性ポリオレフィン樹脂3（水分散性ポリエチレン樹脂、融点83℃）	26%				
水分散性ポリオレフィン樹脂4（水分散性ポリエチレン樹脂、融点95℃）	21%				14.3
水分散性ポリエステル樹脂	30%				
架橋剤	40%				
界面活性剤1					
界面活性剤2		1.5	1.5	0.5	1.5
界面活性剤3					
水溶性有機溶剤1					
水溶性有機溶剤2		15.0	15.0	20.0	15.0
水溶性有機溶剤3		17.0	17.0	20.0	17.0
イオン交換水		7.9	7.9	15.6	5.6
合計（質量%）		100.0	100.0	100.0	100.0
水分散性樹脂Aの量[A]（質量%）		9.0	9.0	6.8	9.0
水分散性樹脂Bの量[B]（質量%）		3.0	3.0	2.3	3.0
[A]+[B]（質量%）		12.0	12.0	9.0	12.0
[B]／[A]		0.33	0.33	0.33	0.33
印刷後加熱（温度、時間）		110℃、120秒			
湿潤摩擦堅牢度		S	S	S	A

[0126]

[表4]

表4　（試験片1）		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
原材料（質量%）	固形分	インク12	インク13	インク14	インク15
顔料分散体	15%	13.3	20.0	13.3	20.0
水分散性ウレタン樹脂1（皮膜伸度1600%）	50%	12.0	24.0	16.0	
水分散性ウレタン樹脂2（皮膜伸度1200%）	59%				
水分散性ウレタン樹脂3（皮膜伸度330%）	30%				30.0
水分散性ポリオレフィン樹脂1（水分散性ポリプロピレン樹脂、融点150℃）	25%				12.0
水分散性ポリオレフィン樹脂2（水分散性ポリプロピレン樹脂、融点150℃）	25%				
水分散性ポリオレフィン樹脂3（水分散性ポリエチレン樹脂、融点83℃）	26%				
水分散性ポリオレフィン樹脂4（水分散性ポリエチレン樹脂、融点95℃）	21%				
水分散性ポリエステル樹脂	30%	10.0			
架橋剤	40%		3.0		
界面活性剤1		0.5	0.5	0.5	0.5
界面活性剤2					
界面活性剤3					
水溶性有機溶剤1		20.0			
水溶性有機溶剤2			15.0	10.0	15.0
水溶性有機溶剤3					
イオン交換水		44.2	37.5	60.2	22.5
合計（質量%）		100.0	100.0	100.0	100.0
水分散性樹脂Aの量[A]（質量%）		6.0	12.0	8.0	0.0
水分散性樹脂Bの量[B]（質量%）		0.0	0.0	0.0	3.0
[A]+[B]（質量%）		6.0	12.0	8.0	3.0
[B]／[A]		0.00	0.00	0.00	−
印刷後加熱（温度、時間）		180℃、60秒			
湿潤摩擦堅牢度		C	C	C	C

[0127]

[表5]

表5　（試験片3）		比較例5	比較例6	比較例7
原材料（質量%）	固形分	インク16	インク17	インク18
顔料分散体	15%	21.4	21.4	21.4
水分散性ウレタン樹脂1（皮膜伸度1600%）	50%	18.0		
水分散性ウレタン樹脂2（皮膜伸度1200%）	59%			
水分散性ウレタン樹脂3（皮膜伸度330%）	30%			22.5
水分散性ポリオレフィン樹脂1（水分散性ポリプロピレン樹脂、融点150℃）	25%		36.0	9.0
水分散性ポリオレフィン樹脂2（水分散性ポリプロピレン樹脂、融点150℃）	25%			
水分散性ポリオレフィン樹脂3（水分散性ポリエチレン樹脂、融点83℃）	26%			
水分散性ポリオレフィン樹脂4（水分散性ポリエチレン樹脂、融点95℃）	21%			
水分散性ポリエステル樹脂	30%			
架橋剤	40%			
界面活性剤1				
界面活性剤2		0.5	0.5	0.5
界面活性剤3				
水溶性有機溶剤1				
水溶性有機溶剤2		20.0	20.0	20.0
水溶性有機溶剤3		20.0	20.0	20.0
イオン交換水		20.1	2.1	6.6
合計（質量%）		100.0	100.0	100.0
水分散性樹脂Aの量[A]（質量%）		9.0	0.0	0.0
水分散性樹脂Bの量[B]（質量%）		0.0	9.0	2,3
[A]+[B]（質量%）		9.0	9.0	2.3
[B]／[A]		0.00	−	−
印刷後加熱（温度、時間）		110℃、120秒		
湿潤摩擦堅牢度		C	C	C

[0128] ＜前処理液の調製＞

表６及び７に記載の原材料を混合し、スリーワンモーターで１００ｒｐｍ

の速度で1分間撹拌した。撹拌後、０．８μｍのメンブレンフィルターで濾過し、前処理液１～７を得た。表６及び７中の各原材料の配合量は、質量％で示す。表６及び７中の各原材料の配合量は、揮発分が含まれる成分については、揮発分を含めた量である。

[0129] 表６及び７に記載の原材料は以下の通りである。

有機酸１：乳酸、富士フイルム和光純薬株式会社製

有機酸２：酢酸、富士フイルム和光純薬株式会社製

金属塩１：塩化カルシウム、富士フイルム和光純薬株式会社製

カチオン性ポリマー１：「ユニセンスＫＨＥ１００Ｌ」（ジメチルアミン－アンモニア－エピクロルヒドリン重合体の水溶液、センカ株式会社製）

界面活性剤３：「サーフロンＳ２４３」（フッ素系界面活性剤、ＡＧＣセイミケミカル株式会社製）

水溶性有機溶剤２：グリセリン、富士フイルム和光純薬株式会社製

水溶性有機溶剤３：ジエチレングリコール、富士フイルム和光純薬株式会社製

[0130] [表6]

表6　前処理液原材料（質量%）		前処理液1	前処理液2	前処理液3	前処理液4
凝集剤	有機酸1（沸点122℃/12mmHg（沸点267℃/760mmHg））	10.0	2.5		
	有機酸2（沸点118℃/760mmHg）			2.5	
	金属塩1				2.5
	カチオン性ポリマー1（固形分60質量%）				
界面活性剤3					
水溶性有機溶剤2		10.0	10.0	10.0	10.0
水溶性有機溶剤3					
イオン交換水		80.0	87.5	87.5	87.5
合計（質量%）		100.0	100.0	100.0	100.0

[0131] [表7]

表7　前処理液原材料（質量%）		前処理液5	前処理液6	前処理液7
凝集剤	有機酸1（沸点122℃/12mmHg（沸点267℃/760mmHg））			
	有機酸2（沸点118℃/760mmHg）			
	金属塩1		5.0	
	カチオン性ポリマー1（固形分60質量%）	2.0		5.0
界面活性剤3		1.0	1.0	1.0
水溶性有機溶剤2		5.0	5.0	5.0
水溶性有機溶剤3		45.0	45.0	45.0
イオン交換水		47.0	44.0	44.0
合計（質量%）		100.0	100.0	100.0

[0132] ＜インク１９及び２０の調製＞

表８に記載の原材料を混合し、スリーワンモーターで１００ｒｐｍの速度で1分間撹拌した。撹拌後、０．８μｍのメンブレンフィルターで濾過し、インク１９及び２０を得た。表８中の各原材料の配合量は、質量%で示す。表８中の各原材料の配合量は、揮発分が含まれる成分については、揮発分を含めた量である。なお、表８に記載のインク１、１９及び２０は、実施例１２～２８で用いられものであるが、このうち、インク１は、表１に記載の実施例１で用いられたインク１である。

[0133] 表８に記載の各原材料の詳細は、表１～５に記載されるものと同じである。

[0134]

[表8]

表8 原材料　　（質量%）	固形分	インク1	インク19	インク20
顔料分散体	15%	20.0	20.0	20.0
水分散性ウレタン樹脂1 （皮膜伸度1600%）	50%	18.0	14.0	14.0
水分散性ウレタン樹脂2 （皮膜伸度1200%）	59%			
水分散性ポリオレフィン樹脂1 （水分散性ポリプロピレン樹脂、融点150℃）	25%	12.0	12.0	12.0
水分散性ポリオレフィン樹脂2 （水分散性ポリプロピレン樹脂、融点150℃）	25%			
水分散性ポリオレフィン樹脂3 （水分散性ポリエチレン樹脂、融点83℃）	26%			
水分散性ポリオレフィン樹脂4 （水分散性ポリエチレン樹脂、融点95℃）	21%			
水分散性ポリエステル樹脂	30%			
架橋剤	40%			
界面活性剤1		0.5	1.0	
界面活性剤2				
界面活性剤3				1.0
水溶性有機溶剤1				
水溶性有機溶剤2		15.0	10.0	10.0
水溶性有機溶剤3			32.0	32.0
イオン交換水		34.5	11.0	11.0
合計　（質量%）		100.0	100.0	100.0
水分散性樹脂Aの量[A]（質量%）		9.0	7.0	7.0
水分散性樹脂Bの量[B]（質量%）		3.0	3.0	3.0
[A]+[B]（質量%）		12.0	10.0	10.0
[B]／[A]		0.33	0.43	0.43

[0135] ＜後処理液の製造＞

表９に記載の原材料を混合し、スリーワンモーターで１００ｒｐｍの速度

で1分間撹拌した。撹拌後、０．８μｍのメンブレンフィルターで濾過し、後処理液１を得た。表９中の各原材料の配合量は、質量％で示す。表９中の各原材料の配合量は、揮発分が含まれる成分については、揮発分を含めた量である。

[0136] 表９に記載の原材料は以下の通りである。

樹脂１：「スーパーフレックス２１０」（アニオン性水分散性ウレタン樹脂の水系樹脂エマルション、第一工業製薬株式会社製）

界面活性剤１：「サーフィノール４８５」（アセチレングリコール系界面活性剤、エボニックインダストリーズ社製）

水溶性有機溶剤２：グリセリン、富士フイルム和光純薬株式会社製

水溶性有機溶剤３：ジエチレングリコール、富士フイルム和光純薬株式会社製

[0137] [表9]

表9 後処理液原材料　　（質量%）	後理液1
樹脂1（固形分35質量%）	28.6
界面活性剤1	1.0
水溶性有機溶剤2	5.0
水溶性有機溶剤3	40.0
イオン交換水	25.4
合計　　（質量%）	100.0

[0138] ＜実施例１２～２８＞

Ａ．印刷物の製造

実施例１２～２８の印刷物を以下のように作製した。

[0139] 実施例１２～１８については、表１０～１１に記載の試験片に、株式会社エアテックス社製エアブラシを用いて表１０～１１に記載の前処理液を均一に付与した。実施例１２～１８については、前処理液の付与量は２０g／m^2とした。実施例２１～２８については、表１２～１３に記載の試験片に、マスターマインド社製インクジェットプリンタＭＭＰ８１３ＢＴ－３を用いて

表１２～１３に記載の前処理液を均一に付与した。実施例２１～２８については、前処理液の付与量は、試験片１及び２（浸透性基材）は、２０g／m²とし、試験片３及び４（非浸透性基材）は５g／m²とした。これを工程１とする。

[0140] これらのうち、実施例１２～１７及び２１～２８については、工程１の後、マスターマインド社製インクジェットプリンタＭＭＰ８１３ＢＴ－３により、表１０～１３に記載されるインクを用いて単色ベタ画像を印刷した。インク付与量は約２０ｇ／ｍ²とした。これを工程２とする。

実施例１２～１７では、印刷後（すなわち工程２の後）、ＨｏｔｒｏｎｉｘＦｕｓｉｏｎヒートプレスを用いて６０秒間試験片を加熱した。加熱温度は、実施例１２及び１４～１７では１８０℃として、実施例１３では１２０℃とした。

実施例２１～２６及び２８では、印刷後（すなわち工程２の後）、恒温槽を用いて１１０℃で１２０秒間試験片を加熱した。

実施例２７では、印刷後（すなわち工程２の後）、マスターマインド社製インクジェットプリンタＭＭＰ８１３ＢＴ－３を用い、後処理液１を塗布した。後処理液１の付与量は１０ｇ／ｍ²とした。後処理液１塗布後に、恒温槽を用いて１１０℃で１２０秒間試験片を加熱した。

このようにして、実施例１２～１７及び２１～２８の印刷物を得た。

[0141] 実施例１８については、工程１の後、ＨｏｔｒｏｎｉｘＦｕｓｉｏｎヒートプレスを用いて１８０℃で６０秒間試験片加熱し、前処理液を乾燥させてから、工程２、すなわち、マスターマインド社製インクジェットプリンタＭＭＰ８１３ＢＴ－３により、表に記載されるインクを用いて単色ベタ画像を印刷した。インク付与量は約２０ｇ／ｍ²とした。印刷後、ＨｏｔｒｏｎｉｘＦｕｓｉｏｎヒートプレスを用いて１８０℃で６０秒間試験片を加熱した。このようにして、実施例１８の印刷物を得た。

[0142] 実施例１９の印刷物は、実施例１と同様にして作製した。

実施例２０の印刷物は、試験片として、試験片１（綿１００％織物）にか

えて、試験片２（ポリエステル１００％織物）を用いた以外は実施例１９と同様にして、作製した。

したがって、実施例１９及び２０では、工程１は行われなかった。

[0143] Ｂ．評価（湿潤摩擦堅牢度、画質、インク吐出性）

１．湿潤摩擦堅牢度

上記のようにして作製した実施例１２～２８の印刷物の湿潤摩擦堅牢度を、実施例１～１１及び比較例１～７と同様にして評価した。なお、実施例１～１１及び比較例１～７の湿潤摩擦堅牢度の評価と同様、試験片１又は２（浸透性基材）を用いた印刷物については、重り無しの状態で１００往復擦過し、試験片３又は４（非浸透性基材）を用いた印刷物については、重り無しの状態で２５往復擦過した。結果を表１０～１３に示す。

[0144] ２．画質

上記のようにして作製した実施例１２～２８の印刷物の画質を、以下のようにして評価した。結果を表１０～１３に示す。

印刷物のＯＤ値を分光測色計Ｘ－Ｒｉｔｅ ｅＸａｃｔ（エックスライト社製）を用いて測定し、下記の基準で評価した。

Ｓ：ＯＤ値１．５以上

Ａ：ＯＤ値１．４以上１．５未満

Ｂ：ＯＤ値１．２以上１．４未満

Ｃ：ＯＤ値１．１以上１．２未満

Ｄ：ＯＤ値１．１未満

[0145] ３．インクジェットヘッドからのインクの吐出性

実施例１２～１８の印刷物の製造において、前処理液が付与された試験片又は前処理液が付与された後、加熱が行われた試験片（具体的には、実施例１２～１７では、工程１が行われた試験片、実施例１８では、工程１の後、１８０℃で６０秒間加熱された試験片）に対して、Ａ４サイズの単色ベタ画像を５枚印刷し、インクジェットヘッドからの吐出性を下記の評価基準で評価した。結果を表１０及び１１に「吐出性」として示す。

A：途中でヘッドクリーニングを実施することなく不吐出のない印刷ができた。

B：途中でヘッドクリーニングを実施することで不吐出のない印刷ができた。

[0146] [表10]

表10	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
前処理液	前処理液1	前処理液1	前処理液2	前処理液3	前処理液4
前処理液付与量	20g/m^2	20g/m^2	20g/m^2	20g/m^2	20g/m^2
インク	インク1	インク1	インク1	インク1	インク1
インク付与量	20g/m^2	20g/m^2	20g/m^2	20g/m^2	20g/m^2
後処理液	なし	なし	なし	なし	なし
後処理液付与量	—	—	—	—	—
試験片	試験片1	試験片1	試験片1	試験片1	試験片1
工程2後の加熱(温度、時間)	180℃、60秒	120℃、60秒	180℃、60秒	180℃、60秒	180℃、60秒
工程1と工程2との間の加熱	なし	なし	なし	なし	なし
湿潤摩擦堅牢度	A	B	A	A	B
画質	A	A	B	B	B
吐出性	A	A	A	B	A

[0147]

[表11]

表11	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
前処理液	前処理液1	前処理液1	なし	なし
前処理液付与量	20g/m^2	20g/m^2	—	—
インク	インク1	インク1	インク1	インク1
インク付与量	20g/m^2	20g/m^2	20g/m^2	20g/m^2
後処理液	なし	なし	なし	なし
後処理液付与量	—	—	—	—
試験片	試験片2	試験片1	試験片1	試験片2
工程2後の加熱(温度、時間)	180℃、60秒	180℃、60秒	180℃、60秒	180℃、60秒
工程1と工程2との間の加熱	なし	あり	—	—
湿潤摩擦堅牢度	S	A	A	S
画質	S	B	C	B
吐出性	A	A	—	—

[0148]

[表12]

表12	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
前処理液	前処理液6	前処理液7	前処理液6	前処理液6
前処理液付与量	20g/m^2	20g/m^2	20g/m^2	20g/m^2
インク	インク19	インク19	インク20	インク19
インク付与量	20g/m^2	20g/m^2	20g/m^2	20g/m^2
後処理液	なし	なし	なし	なし
後処理液付与量	—	—	—	—
試験片	試験片1	試験片1	試験片1	試験片2
工程2後の加熱(温度、時間)	110℃、120秒	110℃、120秒	110℃、120秒	110℃、120秒
工程1と工程2との間の加熱	なし	なし	なし	なし
湿潤摩擦堅牢度	A	A	A	A
画質	A	A	A	A

[0149]

[表13]

表13	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28
前処理液	前処理液5	前処理液5	前処理液5	前処理液5
前処理液付与量	5g/m^2	5g/m^2	5g/m^2	5g/m^2
インク	インク19	インク20	インク19	インク19
インク付与量	20g/m^2	20g/m^2	20g/m^2	20g/m^2
後処理液	なし	なし	後処理液1	なし
後処理液付与量	—	—	10g/m^2	—
試験片	試験片3	試験片3	試験片3	試験片4
工程2後の加熱(温度、時間)	110℃、120秒	110℃、120秒	110℃、120秒	110℃、120秒
工程1と工程2との間の加熱	なし	なし	なし	なし
湿潤摩擦堅牢度	A	A	S	A
画質	S	S	S	S

[0150] 表に示されるように、皮膜伸度６００％以上の水分散性ウレタン樹脂と水分散性ポリオレフィン樹脂とを含むインクを用いた実施例１～２８では、湿潤摩擦堅牢度に優れた印刷物を作製できた。これに対して、比較例１～７では、湿潤摩擦堅牢度が低かった。

[0151] また、実施例１～７のうち、水分散性ポリプロピレン樹脂を含むインクが用いられた実施例１～５において、湿潤摩擦堅牢度がさらに優れていた。また、実施例８～１１のうち、水分散性ポリプロピレン樹脂を含むインクが用いられた実施例８～１０において、湿潤摩擦堅牢度がさらに優れていた。

[0152] また、凝集剤を含む前処理液の付与（工程１）が行われた場合に、より優れた画質が得られた。

[0153] 工程２後の加熱温度を１８０℃とした実施例１２は、工程２後の加熱温度が１２０℃である実施例１３に比べて、湿潤摩擦堅牢度がさらに優れていた。

[0154] 有機酸を含む前処理液を用いた実施例１４及び１５は、金属塩を含む前処理液を用いた実施例１６に比べて、湿潤摩擦堅牢度がさらに優れていた。

[0155] 乳酸を含む前処理液を用いた実施例１４は、沸点１１８℃の酢酸を含む前処理液を用いた実施例１５に比べて、吐出性に優れていた。

[0156] 有機酸の含有量が前処理液全量に対して１０質量％である前処理液を用いた実施例１２は、有機酸の含有量が前処理液全量に対して２．５質量％である前処理液を用いた実施例１４に比べて、より優れた画質が得られた。

[0157] 工程１と工程２との間に加熱を行わなかった実施例１２においても、工程１と工程２との間に加熱を行った実施例１８と同様に、優れた湿潤摩擦堅牢度が示された。

請求の範囲

[請求項1] 色材、皮膜伸度６００％以上の水分散性ウレタン樹脂、水分散性ポリオレフィン樹脂、及び水を含む、インクジェット用水性インク。

[請求項2] 前記水分散性ポリオレフィン樹脂が、水分散性ポリプロピレン樹脂を含む、請求項１に記載のインクジェット用水性インク。

[請求項3] 前記水分散性ポリオレフィン樹脂が、融点１００℃以上の水分散性ポリオレフィン樹脂を含む、請求項１又は２に記載のインクジェット用水性インク。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか１項に記載のインクジェット用水性インクを用いて、基材にインクジェット印刷する工程を含む、印刷物の製造方法。

[請求項5] 前記インクジェット印刷する工程の前に、凝集剤を含む前処理液を前記基材に付与する工程をさらに含む、請求項４に記載の印刷物の製造方法。

[請求項6] 前記凝集剤が有機酸、金属塩、カチオン性ポリマー又はこれらの組み合わせを含む、請求項５に記載の印刷物の製造方法。

[請求項7] 前記カチオン性ポリマーが、エピクロルヒドリンと窒素含有化合物との重合体を含む、請求項６に記載の印刷物の製造方法。

[請求項8] 前記インクジェット印刷する工程の後に、樹脂を含む後処理液を前記基材に付与する工程をさらに含む、請求項４～７のいずれか１項に記載の印刷物の製造方法。

[請求項9] 請求項１～３のいずれか１項に記載のインクジェット用水性インクと、凝集剤を含む前処理液とを含む、インクセット。

[請求項10] 樹脂を含む後処理液をさらに含む、請求項９に記載のインクセット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/034106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C09D11/322(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09D11/54(2014.01)i, D06M13/188(2006.01)i, D06M13/207(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C09D11/322, B41J2/01, B41M5/00, C09D11/54, D06M13/188, D06M13/207

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
X Y	JP 2015-183112 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 22 October 2015, claims, paragraphs [0044]-[0047], [0075], examples (Family: none)	1-4, 8 1-10
X Y	JP 2014-94495 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 22 May 2014, claims, paragraphs [0087], [0099]-[0103], examples & US 2014/0132684 A1, paragraphs [0090], [0102]-[0106], examples & EP 2730424 A1 & CN 103802518 A	1-4, 8 1-10

☒ 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
10.10.2019

Date of mailing of the international search report
21.10.2019

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/JP2019/034106

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2017-132946 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 03 August 2017, claims, paragraphs [0022]-[0029], [0049]-[0051], [0070]-[0075], examples (Family: none)	1-10
Y	JP 2016-204809 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 08 December 2016, claims, paragraphs [0082]-[0088], [0094], [0121], examples & US 2016/0311233 A1 & US 2019/0016154 A1, claims, paragraphs [0102]-[0109], [0114], [0241], examples & US 2016/0311233 A1 & CN 106065533 A	1-10
Y	JP 2018-162341 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 18 October 2018, claims, paragraphs [0065]-[0084], [0166], [0167], examples & US 2018/0273789 A1, claims, paragraphs [0065]-[0085], [0168]-[0170], examples & US 2018/0273789 A1 & CN 108624132 A	1-10
Y	JP 2017-24365 A (FUJIFILM CORPORATION) 02 February 2017, claims, paragraphs [0036]-[0049], [0069]-[0081], [0136]-[0140], examples (Family: none)	1-10
P, X	JP 2019-112504 A (SAKATA INX CORPORATION) 11 July 2019, claims, examples & WO 2019/124473 A1	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０３４１０６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D11/322(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09D11/54(2014.01)i, D06M13/188(2006.01)i, D06M13/207(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D11/322, B41J2/01, B41M5/00, C09D11/54, D06M13/188, D06M13/207

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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９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 Y	JP 2015-183112 A（セイコーエプソン株式会社）2015.10.22, 請求項、［００４４］－［００４７］、［００７５］、実施例 （ファミリーなし）	1-4,8 1-10
X Y	JP 2014-94495 A（セイコーエプソン株式会社）2014.05.22, 請求項、［００８７］、［００９９］－［０１０３］、実施例 & US 2014/0132684 A1, [0090], [0102]-[0106], Example & EP 2730424 A1 & CN 103802518 A	1-4,8 1-10

☑　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
１０．１０．２０１９	２１．１０．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｖ	４０４１
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	田村　直寛 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３		

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
Y	JP 2017-132946 A (セイコーエプソン株式会社) 2017.08.03, 請求項、［００２２］－［００２９］、［００４９］－［００５１］、［００７０］－［００７５］、実施例 （ファミリーなし）	1-10
Y	JP 2016-204809 A (セイコーエプソン株式会社) 2016.12.08, 請求項、［００８２］－［００８８］、［００９４］、［０１２１］、実施例 & US 2016/0311233 A1 & US 2019/0016154 A1, Claim, [0102]-[0109], [0114], [0241], Example & US 2016/0311233 A1 & CN 106065533 A	1-10
Y	JP 2018-162341 A (セイコーエプソン株式会社) 2018.10.18, 請求項、［００６５］－［００８４］、［０１６６］－［０１６７］、実施例 & US 2018/0273789 A1, Claim, [0065]-[0085], [0168]-[0170], Example & US 2018/0273789 A1 & CN 108624132 A	1-10
Y	JP 2017-24365 A (富士フイルム株式会社) 2017.02.02, 請求項、［００３６］－［００４９］、［００６９］－［００８１］、［０１３６］－［０１４０］、実施例 （ファミリーなし）	1-10
P,X	JP 2019-112504 A (サカタインクス株式会社) 2019.07.11, 請求項、実施例 & WO 2019/124473 A1	1-4