

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-245331

(P2013-245331A)

(43) 公開日 平成25年12月9日(2013.12.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09D 11/00 (2006.01)</b>	C09D 11/00	2C056
<b>B41M 5/00 (2006.01)</b>	B41M 5/00 E	2H186
<b>B41J 2/01 (2006.01)</b>	B41J 3/04 1O1Y	4J039

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2012-121904 (P2012-121904)	(71) 出願人	000002886 D I C株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成24年5月29日 (2012.5.29)	(74) 代理人	100124970 弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	木村 利久 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C株式会社埼玉工場内
		(72) 発明者	川原田 雪彦 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C株式会社埼玉工場内
		(72) 発明者	佐藤 義浩 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C株式会社埼玉工場内
		Fターム(参考)	2C056 EA05 FB02 FC02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水性インクセット

(57) 【要約】

【課題】 プラスチックフィルムに印字しても、滲み、色間滲み等の画像の乱れがなく印刷直後の耐擦性に優れる2液型のインクジェット記録用水性インクセットを提供する。

【解決手段】 少なくとも2種類以上のインクを用いたインクジェット記録用インクセットであって、第1のインクは色材、ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂、水溶性溶媒及び/または水を含み、第2のインクは、ジアリルアミン系ポリマー、水溶性溶媒及び/または水を含むインクジェット記録用水性インクセット。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

少なくとも 2 種類以上のインクを用いたインクジェット記録用インクセットであって、第 1 のインクは色材、ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂、水溶性溶媒及び/または水を含み、第 2 のインクは、ジアリルアミン系ポリマー、水溶性溶媒及び/または水を含むことを特徴とするインクジェット記録用水性インクセット。

**【請求項 2】**

非吸収性基材に印字する請求項 1 に記載のインクジェット記録用水性インクセット。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】**

10

**【0001】**

本発明はインクジェット記録用水性インクセットに関する。

**【背景技術】****【0002】**

インクジェットプリンター記録装置による印刷は、ノズルよりインクを噴射し被記録材に付着せしめる方式であり、従来印刷方法と異なり版を使用しない印刷方式であることから、少量多品種に対応できるオンデマンド印刷方式として広範囲にわたる利用分野が期待されている印刷方式である。特に近年では、被記録材として、従来紙等の吸収基材に対する印刷から、プラスチック等の非吸収基材に対する印刷の検討が数多くなされ、中でも耐候性等の観点から、顔料インクを使用した印刷の検討がなされている。

20

**【0003】**

プラスチックフィルムを被記録材とする印刷の場合、プラスチックは非吸収性であるために、水性インクを使用すると乾燥性が著しく低下し、この結果、インク付着時のインクの広がり不均一となることにより滲み、色間滲み等の画像の乱れや良好な発色が得られず画質が低下する等の問題があった。このため通常は、プラスチックフィルム上に受理層を設けることが行われる（例えば、特許文献 1 参照）。しかしながら、プラスチックフィルムの表面はインクジェットインクとの密着性が悪く、通常アンカー層、プライマー層、下引き層、接着層等と称される層を当該フィルム表面に形成させた上にポリウレタンやポリアクリル等を主成分とするインク受容層を設ける工程が必須であった。このような表面処理工程は、コストアップに繋がるだけでなく、工程が増えることから生産に掛かる時間も多く必要となる。

30

**【0004】**

これに対し、プラスチック等の非吸収基材に対して記録媒体のインク吸収性によらず画質と耐擦性に優れ、吐出安定性にも優れる水性インクジェット記録方式の印刷方法として、

色インク、樹脂インク、および反応インクを塗布して画像を印刷する印刷方法が知られている（例えば特許文献 2 参照）。具体的には、水不溶性の着色剤、水溶性および/または非水溶性の樹脂成分、水溶性溶剤、界面活性剤を含む色インクと、水溶性樹脂溶剤、水には不溶であるが前記水溶性樹脂溶剤には相溶する熱可塑性の樹脂粒子を含み、かつ当該樹脂粒子の総含有率が前記色インクに含まれる前記着色剤の含有率以上である樹脂インクと

40

、多価金属塩、ポリアリルアミンおよびその誘導体から選択される反応剤と、界面活性剤を含む反応インクの 3 つのインクを塗布して画像を形成する。

しかしながら該方法は少なくとも 3 種のインクを準備しなければならず、高度な吐出精度を有するインクジェット装置を必要とする。

**【0005】**

一方、2 種のインクを使用した 2 液型印刷方法として、カチオン性物質を含有する液体組成物及びアニオン性物質を含有するインクを被記録媒体に、互いに記録媒体上で接するように付与する工程を有する印刷方法で、滲み、色間滲み等の画像の乱れを解消する方法が知られている（例えば特許文献 3 参照）。しかしながら該方法は、紙を被記録材として検討したものであり、特許文献 3 に記載の組み合わせ、すなわちカチオン性物質として重量

50

平均分子量が400～1400の範囲にあるカチオン性物質、具体的にはステアリルトリメチルアンモニウムクロライドやポリアリルアミン酢酸塩とアクリル酸共重合体との組み合わせでは、プラスチックフィルムへの印字について所望の物性が得られないといった問題があった。

また、特許文献3に記載のアニオン性物質を含有するインクは色材濃度が1%以下であり、いわゆるカラーインクとしては低濃度のため、着色力に劣るといった問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平10-119428号公報

10

【特許文献2】特開2010-115854号公報

【特許文献3】特開2000-43399号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、プラスチックフィルムに印字しても、滲み、色間滲み等の画像の乱れがなく印刷直後の耐擦性に優れる2液型のインクジェット記録用水性インクセットを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

20

本発明者は、ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂を含む、第1の顔料インクと、ジアリルアミン系ポリマーを含む第2のインクとを組み合わせた2液型のインクジェット記録用水性インクセットとすることで、上記課題を解決した。

【0009】

即ち本発明は、少なくとも2種類以上のインクを用いたインクジェット記録用インクセットであって、第1のインクは色材、ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂、水溶性溶媒及び/または水を含み、第2のインクは、ジアリルアミン系ポリマー、水溶性溶媒及び/または水を含むことを特徴とするインクジェット記録用水性インクセットを提供する。

【発明の効果】

30

【0010】

本発明により、プラスチックフィルムに印字しても、滲み、色間滲み等の画像の乱れがなく、印刷直後の耐擦性に優れる印刷物を与えるインクジェット記録用水性インクセットを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明のインクジェット記録用水性インクセットは、第1のインクは色材、ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂、水溶性溶媒及び/または水を含むインクであり、第2のインクは、ジアリルアミン系ポリマー、水溶性溶媒及び/または水を含むインクである。

40

両インクを重ね刷りすることで被印刷物に対して迅速に固着する。この結果、滲み、色間滲み等の画像の乱れがなく、且つ印刷直後の耐擦性に優れるインキを得ることができる。

【0012】

両インクを重ね刷りすることで被印刷物に対して迅速に固着することについて、そのメカニズムは明確ではないが、以下を推定している。

ジアリルアミン系ポリマーがトリガーとなって、ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂の分子間水素結合により巨大会合体へと成長し、ファンデルワールス力などの相互作用によりそれらが束になって網目状に絡まり相互に運動を妨げあって流動性を失い、印刷物表面に固定化されている可能性がある。あるいは、第1のインク中に存在するヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂と、第2のインクに存在するジ

50

アリルアミン系ポリマーとが反応して、印刷物表面に固定化されている可能性もある。

【0013】

(第1のインク ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂)

本発明で使用する第1のインクは色材、ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂、水溶性溶媒及び/または水を含む。

【0014】

ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂としては、公知慣用のヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂を使用すればよく特に限定はない。

【0015】

本願発明におけるヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂は、少なくともヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂を有すればよく、オレフィン系、アクリル系、塩化ビニル系、酢酸ビニル系、エポキシ系などのいずれの樹脂であってもよい。当該カルボキシル基を有する樹脂の入手形態は特に限定されない。また取扱いの容易さから、固体よりも樹脂の水分散体、いわゆる樹脂エマルジョンが好ましく用いられる。また市販品の樹脂エマルジョンを用いても良い。

これらの中でも、オレフィン系、ウレタン系、アクリル系等の樹脂粒子が水に分散した樹脂エマルジョンが好ましい。

【0016】

前記第一のインク中の前記ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、2.0質量%以上15.0質量%以下であることが好ましく、3.0質量%以上8.0質量%以下がなお好ましく、3.0質量%以上5.0質量%以下が更により好ましい。

【0017】

前記ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂の酸価は、樹脂固形分あたり10~200mg KOH/gであることが好ましい。酸価が10mg KOH/g未満では、インクの貯蔵安定性に劣る恐れがある。一方、酸価が200mg KOH/gを超えると、好ましい耐久性、耐水性等の物性が得られないことがある。

より好ましくは5~100mg KOH/gの範囲であり、さらに好ましくは10~80mg KOH/gの範囲であり、さらに好ましくは15~60mg KOH/gの範囲である

【0018】

前記ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂の水酸基価は、樹脂固形分あたり30mg KOH/g以下であることが好ましい。水酸基価が30mg KOH/gを超えると、インクの貯蔵安定性に劣る恐れがある。より好ましくは20mg KOH/g以下であり、さらに好ましくは10mg KOH/g以下である。

なお、ここでいう酸価と水酸基価は、JIS 0070に準拠した方法により測定した値である。

【0019】

また、前記ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂のガラス転移点温度(以下、Tgと略す)は、所望する用途に応じて適宜設定することが好ましい。例えば食品用の包装材料用途等の可とう性を有するプラスチックフィルムに印字する場合は、フレキシビリティ(柔軟性)が要求されることから、Tgはあまり高くないほうが好ましい。適当なフィルムへの密着性とフレキシビリティとを両立させるために、前記ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂のTgは-80~80の範囲であることが好ましく、-80~30の範囲であることが特に好ましい。

【0020】

また、前記ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂の重量平均分子量(ポリスチレン換算)が10,000以上1,000,000以下、さらには20,000以上700,000以下であることが、インクの物性バランスを発現しやすいので好ましい。

なお、ここでいう重量平均分子量(Mw)は、下記の条件でGPC測定により求めたも

10

20

30

40

50

のとする。

【0021】

[GPC測定条件]

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8220 GPC」、

カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「SuperHZ-L」（内径4.6mm×2cm）

+東ソー株式会社製「TSKgel SuperHZ4000」（内径4.6mm×15cm）

+東ソー株式会社製「TSKgel SuperHZ3000」（内径4.6mm×15cm）

+東ソー株式会社製「TSKgel SuperHZ2000」（内径4.6mm×15cm）

+東ソー株式会社製「TSKgel SuperHZ1000」（内径4.6mm×15cm）

測定条件：カラム温度 40

流速 0.35ml/分

試料：樹脂水溶液を乾燥固化し、樹脂固形分換算で0.5質量%のテトラヒドロフラン（THF）溶液をマイクロフィルターでろ過したもの（10μl）。

校正曲線：単分散標準ポリスチレンSTK standardポリスチレン（東ソー株式会社製）分子量4000000～250までのサンプルによる校正曲線を使用した。

【0022】

本発明で使用するヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂が樹脂エマルション等の樹脂粒子の水分散体の場合、その平均粒子径が大きすぎるとヘッド詰まりの原因となり吐出不良を引き起す。そのため、前記ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂粒子の平均粒子径はできるだけ小さいことが吐出不良への影響が少ないことから好ましい。具体的には10nm～500nmの範囲であることが好ましく、10～300nmの範囲であることが特に好ましい。

ここで粒子径の測定は、公知慣用の遠心沈降方式、レーザー回折方式（光散乱方式）、ESA方式、キャピラリー方式、電子顕微鏡方式などで行うことができる。好ましいのは、動的光散乱法を利用したマイクロトラックUPAによる測定である。

【0023】

本発明のインクに使用できる樹脂エマルションは、例えば、乳化剤の存在下で、モノマー及び重合開始剤を滴下し、重合させる方法や、樹脂の水溶液ないしは水懸濁液を攪拌することなどによる乳化方法などにより得られるものであることが好ましい。乳化剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類などのノニオン性乳化剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、水溶性のアクリル樹脂のようなポリカルボン酸塩などのカルボン酸型、アルキルベンゼンスルホン酸塩などのスルホン酸型、アルコール硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類などのアニオン性乳化剤などが挙げられる。

【0024】

本発明のインクに使用できる樹脂エマルションは、市販のものを使用することもできる。例えば、ポリオレフィン樹脂系エマルションとしては、ユニチカ社製アローベースシリーズ、三井化学社製ケミパールシリーズ、東邦化学社製ハイテックシリーズ、住友精化社製ザイクセンシリーズなどが挙げられる。ポリエステル樹脂系エマルションとしては、ユニチカ社製エリーテルシリーズ、東洋紡社製パイロナールシリーズなど、ポリウレタン樹脂系エマルションとしては、旭電化社製アデカボンタイターシリーズや三井化学社製タケラックシリーズなど、アクリル樹脂系エマルションとしては楠本化成社製NeoCrylシリーズなどがそれぞれ挙げられる。

【0025】

10

20

30

40

50

## (第1のインク 色材)

本発明で使用する色材は、特に限定はなく、水性インクジェットインクにおいて通常使用される色材を使用することができ、顔料や染料等が挙げられる。耐候性、耐水性を要求される用途であれば、顔料を使用することが好ましい。顔料としては、公知慣用の有機顔料あるいは無機顔料を使用することができる。

## 【0026】

本発明で使用する顔料は、公知慣用の有機顔料あるいは無機顔料の中から選ばれる少なくとも一種の顔料である。また、本発明は未処理顔料、処理顔料のいずれでも適用することができる。

プラスチックを被記録材とする印刷の場合、インクジェットインクとしては、イエローインク、シアンインク、マゼンタインク、ブラックインク等のほか、視認性を高める目的から白色インクも使用される。これらの使用される顔料は特に限定はなく、通常水性インクジェット記録用インク用の顔料として使用されているものが使用できる。具体的には、水や水溶性有機溶剤に分散可能であり、公知の無機顔料や有機顔料が使用できる。無機顔料としては例えば、酸化鉄、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法等の公知の方法によって製造されたカーボンブラック等がある。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用することができる。

## 【0027】

例えばブラックインクに使用される顔料としては、カーボンブラックとして、三菱化学社製のNo. 2300、No. 2200B、No. 900、No. 960、No. 980、No. 33、No. 40、No. 45、No. 45L、No. 52、HCF88、MA7、MA8、MA100、等が、コロンビア社製のRaven5750、Raven5250、Raven5000、Raven3500、Raven1255、Raven700等が、キャボット社製のRegal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Mogul 700、Monarch800、Monarch880、Monarch900、Monarch1000、Monarch1100、Monarch1300、Monarch1400等が、デグサ社製のColor Black FW1、同FW2、同FW2V、同FW18、同FW200、同S150、同S160、同S170、Printex 35、同U、同V、同1400U、Special Black 6、同5、同4、同4A、NIPEX150、NIPEX160、NIPEX170、NIPEX180等が挙げられる。

## 【0028】

またイエローインクに使用される顔料の具体例としては、C.I.ピグメントイエロー1、2、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、120、128、129、138、150、151、154、155、174、180、185等が挙げられる。

## 【0029】

また、マゼンタインクに使用される顔料の具体例としては、C.I.ピグメントレッド5、7、12、48(Ca)、48(Mn)、57(Ca)、57:1、112、122、123、146、168、176、184、185、202、209、等が挙げられる。

## 【0030】

また、シアンインクに使用される顔料の具体例としては、C.I.ピグメントブルー1、2、3、15、15:3、15:4、16、22、60、63、66等が挙げられる。

## 【0031】

また、白インクに使用される顔料の具体例としては、アルカリ土類金属の硫酸塩、炭酸

塩、微粉ケイ酸、合成珪酸塩、等のシリカ類、ケイ酸カルシウム、アルミナ、アルミナ水和物、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、クレイ等があげられる。また、前記無機白色顔料が各種表面処理方法で表面処理されていてもよい。

【0032】

また、染料としては、例えば、C.I.アシッド ブラック1、2、7、16、17、24、26、28、31、41、48、52、58、60、63、94、107、109、112、118、119、121、122、131、155、156；C.I.アシッド イエロー1、3、4、7、11、12、13、14、17、18、19、23、25、29、34、38、40、41、42、44、49、53、55、59、61、71、72、76、78、79、99、111、114、116、122、135、142、161、172、；C.I.アシッド オレンジ7、8、10、19、20、24、28、33、41、45、51、56、64；C.I.アシッド レッド1、4、6、8、13、14、15、18、19、21、26、27、30、32、34、35、37、40、42、44、51、52、54、57、80、82、83、85、87、88、89、92、94、97、106、108、110、111、114、115、119、129、131、133、134、135、143、143：1、144、152、154、155、172、176、180、184、186、187、249、254、256、289、317、318；C.I.アシッド バイオレット7、11、15、34、35、41、43、49、51、75；C.I.アシッド ブルー1、7、9、15、22、23、25、27、29、40、41、43、45、49、51、53、55、56、59、62、78、80、81、83、90、92、93、102、104、111、113、117、120、124、126、138、145、167、171、175、183、229、234、236、249；C.I.アシッド グリーン3、9、12、16、19、20、25、27、41、44；C.I.アシッド ブラウン4、14等の酸性染料や、

10

20

【0033】

C.I.ベイシック ブラック2、8；C.I.ベイシック イエロー1、2、11、12、14、21、32、36；C.I.ベイシック オレンジ2、15、21、22；C.I.ベイシック レッド1、2、9、12、13、37；C.I.ベイシック バイオレット1、3、7、10、14；C.I.ベイシック ブルー1、3、5、7、9、24、25、26、28、29；C.I.ベイシック グリーン1、4；ベイシック ブラウン1、12等の塩基性染料や、

30

【0034】

C.I.ダイレクト ブラック2、4、9、11、14、17、19、22、27、32、36、38、41、48、49、51、56、62、71、74、75、77、78、80、105、106、107、108、112、113、117、132、146、154、168、171、194；I.C.ダイレクト イエロー1、2、4、8、11、12、24、26、27、28、33、34、39、41、42、44、50、51、58、72、85、86、87、88、98、100、110、127、135、141、142、144；C.I.ダイレクト オレンジ6、8、10、26、29、41、49、52、102；C.I.ダイレクト レッド1、2、4、8、9、11、13、15、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、46、47、48、51、59、62、63、73、75、77、80、81、83、84、85、87、89、90、94、95、99、101、108、110、145、189、197、220、224、225、226、227、230、250、254、256、257；C.I.ダイレクト バイオレット1、7、9、12、35、48、51、90、94；C.I.ダイレクト ブルー1、2、6、8、15、22、25、34、69、70、71、72、75、76、78、80、81、82、83、86、90、98、106、110、110、120、123、158、163、165、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、218、236、237

40

50

、239、246、258、287；ダイレクト グリーン1、6、8、28、33、37、63、64；C.I.ダイレクト ブラウン1A、2、6、25、27、44、58、95、10、101、106、112、173、194、195、209、210、211等の直接染料や、

【0035】

C.I.リアクテブ ブラック1、3、5、6、8、12、14；C.I.リアクテブ イエロー1、2、3、13、14、15、17；C.I.リアクテブ オレンジ2、5、7、16、20、24；リアクテブ レッド6、7、11、12、15、17、21、23、24、35、36、42、63、66、84、184；C.I.リアクテブ パイオレット2、4、5、8、9；C.I.リアクテブ ブルー2、5、7、12、13、14、15、17、18、19、20、21、25、27、28、37、38、40、41；C.I.リアクテブ グリーン5、7；リアクテブ ブラウン1、7、16等の反応性染料や、

10

【0036】

C.I.フード ブラック1、2；C.I.フード イエロー3、4、5；C.I.フード レッド2、3、7、9、14、52、87、92、94、102、104、105、106；C.I.フード パイオレット2；C.I.フード ブルー1、2；C.I.フード グリーン2、3等の食品用色素等が挙げられる。

【0037】

本発明においては、顔料表面に水分散性付与基を有し、分散剤が無くとも安定に分散状態が維持できる、いわゆる自己分散型顔料（表面処理顔料）でも良いし、顔料表面の全体をポリマーで被覆し、これにより分散剤が無くとも安定に分散状態が維持できる、いわゆるカプセル顔料（水分散性ポリマー包含顔料）でも良いし、分散剤により分散された顔料を使用してもよい。

20

前記顔料の平均粒子径は、通常インクジェットインクに使用される粒径であることが好ましく、具体的には50～500nmが好ましく、カラーインクに関しては50～300nmがより好ましい。

【0038】

前記顔料は、公知慣用の顔料分散剤やバインダーを使用して水に分散してもよいし、界面活性剤を使用してもよい。

30

前記顔料分散剤としては水性樹脂がよく、好ましい例としては、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン- -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- -メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのスチレン-アクリル樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、及び該水性樹脂の塩が挙げられる。

前記共重合体の塩を形成するための化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの水酸化アルカリ金属類、およびジエチルアミン、アンモニア、エチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、モルホリンなどが挙げられる。これらの塩を形成するための化合物の使用量は、前記共重合体の中和当量以上であることが好ましい。

40

また市販品を使用することも勿論可能である。市販品としては、味の素ファインテクノ（株）製品のアジスパーPBシリーズ、ビックケミー・ジャパン（株）のDisperbykシリーズ、BYK-シリーズ、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製のEFKAシリーズ等を使用できる。

【0039】

（第1のインク 水溶性溶媒及び/または水）

50

本発明で使用する水溶性溶媒及び/または水は、水単独で使用してもよいし、水と水溶性溶媒からなる混合溶媒でもよい。水溶性溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、等のケトン類；メタノール、エタノール、2-プロパノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ブタノール、2-メトキシエタノール、等のアルコール類；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、等のアミド類が挙げられ、とりわけ炭素数が3~6のケトン及び炭素数が1~5のアルコールからなる群から選ばれる化合物を用いるのが好ましい。

#### 【0040】

(第1のインクの製造方法)

本発明で使用する第1のインクは、前記顔料の分散液(顔料ペースト)を作成し、それを水で希釈し、前記ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂を加え、必要に応じて湿潤剤(乾燥抑止剤)、浸透剤、あるいはその他の添加剤を添加して、インクを調製することができる。

#### 【0041】

(顔料ペースト)

前記顔料ペーストを調製する方法としては、下記の方法を採用することができる。

(1) 顔料分散剤及び水を含む水性媒体に、顔料を添加した後、攪拌・分散装置を用いて顔料を該水性媒体中に分散させることにより、顔料ペーストを調製する方法。

(2) 顔料、及び顔料分散剤を2本ロール、ミキサー等の混練機を用いて混練し、得られた混練物を、水を含む水性媒体中に添加し、攪拌・分散装置を用いて顔料ペーストを調製する方法。

(3) メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等のような水と相溶性を有する有機溶剤中に顔料分散剤を溶解して得られた溶液に顔料を添加した後、攪拌・分散装置を用いて顔料を有機溶液中に分散させ、次いで水性媒体を用いて転相乳化させた後、前記有機溶剤を留去し顔料ペーストを調製する方法。

#### 【0042】

混練機としては、特に限定されることなく、例えば、ヘンシェルミキサー、加圧ニーダー、パンバリーミキサー、プラネタリーミキサーなどがあげられる。また、攪拌・分散装置としても特に限定されることなく、例えば、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ボールミル、ロールミル、サンドミル、サンドグラインダー、ダイノミル、ディスパーマット、SCミル、ナノマイザー等を挙げられる。

これらのうちの1つを単独で用いてもよく、2種類以上装置を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0043】

前記顔料ペーストに占める顔料量は5~60質量%であることが好ましく、10~50質量%であることがより好ましい。顔料量が5質量%より少ない場合は、前記顔料ペーストから調製した水性インクの着色が不十分であり、十分な画像濃度が得られない傾向にある。また、逆に60質量%よりも多い場合は、顔料ペーストにおいて顔料の分散安定性が低下する傾向がある。

#### 【0044】

また、インクの調製例の際には、粗大粒子が、ノズル詰まり、その他の画像特性を劣化させる原因になるため、インク調製後に、遠心分離、あるいは濾過処理等により粗大粒子を除去することが好ましい。

#### 【0045】

(湿潤剤)

前記湿潤剤は、インクの乾燥防止を目的として添加する。乾燥防止を目的とする湿潤剤のインク中の含有量は3~50質量%であることが好ましい。

本発明で使用する湿潤剤としては特に限定はないが、水との混和性がありインクジェットプリンターのヘッドの目詰まり防止効果が得られるものが好ましい。例えば、グリセリ

10

20

30

40

50

ン、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、分子量 2000 以下のポリ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、1,3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、メソエリスリトール、ペンタエリスリトール、等が挙げられる。中でも、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオールを含むことが安全性を有し、かつインク乾燥性、吐出性能に優れた効果が見られる。

【0046】

(浸透剤)

前記浸透剤は、被記録媒体への浸透性改良や記録媒体上でのドット径調整を目的として添加する。浸透剤としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、エチレングリコールヘキシルエーテルやジエチレングリコールブチルエーテル等のアルキルアルコールのエチレンオキシド付加物やプロピレングリコールプロピルエーテル等のアルキルアルコールのプロピレンオキシド付加物等が挙げられる。

インク中の浸透剤の含有量は 0.01 ~ 10 質量%であることが好ましい。

【0047】

(界面活性剤)

前記界面活性剤は、表面張力等のインク特性を調整するために添加する。このために添加することのできる界面活性剤は特に限定されるものではなく、各種のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、これらの中では、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が好ましい。

【0048】

アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩及びスルホン酸塩、高級アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩等が挙げられ、これらの具体例として、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、イソプロピルナフタレンスルホン酸塩、モノブチルフェニルフェノールモノスルホン酸塩、モノブチルピフェニルスルホン酸塩、ジブチルフェニルフェノールジスルホン酸塩などを挙げるができる。

【0049】

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、脂肪酸アルキロールアミド、アルキルアルカノールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー、等を挙げることができ、これらの中では、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルキロールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマーが好ましい。

【0050】

その他の界面活性剤として、ポリシロキサンオキシエチレン付加物のようなシリコーン系界面活性剤；パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、オキシエチレンパーフルオロアルキルエーテルのようなフッ素系界面活性剤；スピクリ

10

20

30

40

50

スボール酸、ラムノリピド、リゾレシチンのようなバイオサーファクタント等も使用することができる。

【0051】

これらの界面活性剤は、単独で用いることもでき、又2種類以上を混合して用いることもできる。また、界面活性剤の溶解安定性等を考慮すると、そのHLBは、7~20の範囲であることが好ましい。界面活性剤を添加する場合は、その添加量はインクの全質量に対し、0.001~2質量%の範囲が好ましく、0.001~1.5質量%であることがより好ましく、0.01~1質量%の範囲であることがさらに好ましい。界面活性剤の添加量が0.001質量%未満の場合は、界面活性剤添加の効果が得られない傾向にあり、2質量%を超えて用いると、画像が滲むなどの問題を生じやすくなる。

10

【0052】

また、必要に応じて防腐剤、粘度調整剤、pH調整剤、キレート化剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を添加することができる。

【0053】

前記顔料ペーストから調製するインクジェット記録用インクに占める顔料量は、十分な画像濃度を得る必要性と、インク中での顔料の分散安定性を確保するために、1~20質量%であることが好ましい。

【0054】

本発明において第1のインクの表面張力は、20mN/m以上60mN/m以下であることが好ましい。より好ましくは、20mN以上45mN/m以下であり、更に好ましくは、20mN/m以上40mN/m以下である。表面張力が20mN/m未満となるとノズル面に液体が溢れ出し、正常に印字できない場合がある。一方、60mN/mを超えると非吸収基材でののはじきが発生し易い傾向がある。

20

【0055】

本発明において第1のインクの粘度は、1.2mPa·s以上20.0mPa·s以下であることが好ましく、より好ましくは2.0mPa·s以上15.0mPa·s未満、更に好ましくは3.0mPa·s以上12.0mPa·s未満である。粘度がこの範囲において、優れた吐出性と、長期間にわたる良好な噴射性の維持が達成できる。

第1のインクの表面張力や粘度は、含有する界面活性剤や水溶性溶媒の種類や添加量を調製するにより上記の好ましい範囲に維持することができる。

30

【0056】

(第2のインク ジアリルアミン系ポリマー)

本発明で使用する第2のインクは、ジアリルアミン系ポリマーを含む。

ジアリルアミン系ポリマーは具体的には、ジアリルアミンを必須モノマーとして単重合または他のモノマーと共重合させて得る重量平均分子量900~20,000のポリマーであり、具体的には、下記一般式(1)~(2)で表される繰り返し単位を1つもしくは複数有するポリマーである。

【0057】

本発明に用いるジアリルアミンは、一般式(1)に示したように、N-置換又は無置換のジアリルアミンの付加塩を意味する。具体的には、無置換-ジアリルアミン(以下、単にジアリルアミンと記載することもある)、N-メチルジアリルアミン、N-エチルジアリルアミン、N-プロピルジアリルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ジアリルアミン、N-(2-ヒドロキシプロピル)ジアリルアミン、N-(3-ヒドロキシプロピル)ジアリルアミンなどの付加塩を例示することができる。該付加塩としては、例えば塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、リン酸塩などが挙げられる。

40

ジアリルアミン系ポリマーは、例えば、ジアリルアミン無機酸塩(例えば塩酸塩)の重合によって得られるアリルアミン無機酸塩重合体に水酸化ナトリウムのような強塩基を加えて脱酸して製造する。脱酸の際に副生する塩(例えば食塩)は透析のような手段によって除去することができる。

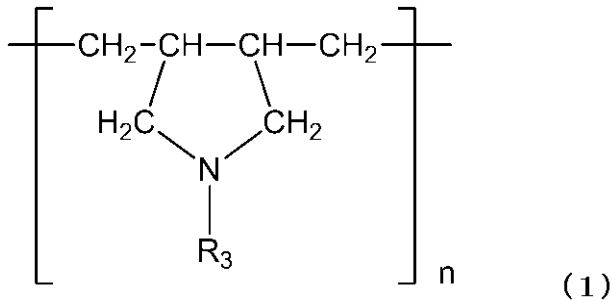
また、脱酸する前の、一般式(2)で表されるジアリルアミン無機酸塩重合体をそのま

50

ま使用することもできる。無機酸としては、塩酸、酢酸、硫酸、リン酸等が好ましい。また、ジアルルアミン無機酸塩に代えてジアルルアミン有機酸塩（例えば、酢酸塩）を使用することもできる。有機酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、クエン酸等が上げられ、酢酸、クエン酸等が好ましい。

【 0 0 5 8 】

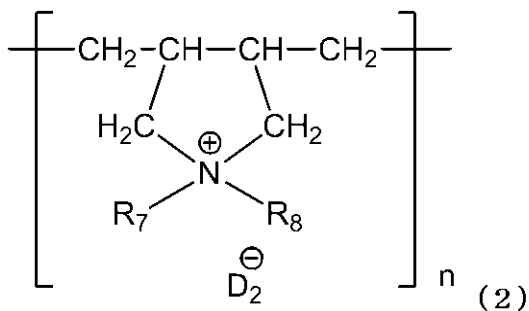
【 化 1 】



10

【 0 0 5 9 】

【 化 2 】



20

【 0 0 6 0 】

一般式 ( 1 ) 中、 $\text{R}_3$  は水素原子または水酸基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基または炭素原子数 7 ~ 10 のアラルキル基を示す。

また、一般式 ( 2 ) 中、 $\text{R}_7 \sim \text{R}_8$  は各々独立して  $\text{D}^-$  と対になる陽イオン成分 (水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、または価数 + 1 ~ + 7 の遷移金属) を表し、 $\text{D}_2^-$  はマイナス価の陰イオンを示す。

30

また、一般式 ( 1 ) ~ ( 2 ) 中、 $m$  または  $n$  は、繰り返し数を表す。

【 0 0 6 1 】

ジアルルアミン系ポリマーの重量平均分子量は、以下のように定義するものとする。

ジアルルアミン系ポリマーの重量平均分子量の測定

ジアルルアミン系ポリマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、日立 L - 6000 型高速液体クロマトグラフを使用し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) によって測定した。溶離液流路ポンプは日立 L - 6000、検出器はショーデックス RI S E - 61 示差屈折率検出器、カラムはアサヒパックの水系ゲル濾過タイプの GS - 220 HQ (排除限界分子量 3,000) と GS - 620 HQ (排除限界分子量 200 万) とをダブルに接続したものをを用いた。サンプルは溶離液で 0.5 g / 100 ml の濃度に調整し、20  $\mu$ l をを用いた。溶離液には、0.4 mol / L の塩化ナトリウム水溶液を使用した。カラム温度は 30 で、流速は 1.0 ml / 分で実施した。標準サンプルとして分子量 106、194、440、600、1470、4100、7100、10300、12600、23000 などのポリエチレングリコールを用いて較正曲線を求め、その較正曲線を基に共重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を求めた。

40

重量平均分子量は、中でも 1,000 ~ 20,000 が好ましく、1,000 ~ 15,000 がより好ましい。

【 0 0 6 2 】

50

ジアリルアミン系ポリマーは、ジアリルアミン等のモノマーを公知のラジカル重合法等により重合させて得たものを使用してもよい。またその際、共重合成分、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルエステル、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、二酸化硫黄等を共重合させてもよい。共重合法としては公知のラジカル重合法等を用いることができる。

また市販品を使用してもよい。市販品としては、例えばニットーポーメディカル(株)製「PAS」シリーズ、センカ(株)製「ユニセンスKCA」シリーズが挙げられる。

#### 【0063】

前記ジアリルアミン系ポリマーは、第2のインクの溶媒である水溶性溶媒及び/または水中で分散するものである。その分散した樹脂粒子の平均粒子径としては、安定した吐出性を確保しやすいとの観点から、5nm~1000nmであることが好ましく、より好ましくは10nm~400nmである。

#### 【0064】

前記ジアリルアミン系ポリマーは、前記第2のインク中、固形分に換算して1重量%~50重量%含むことが好ましく、3重量%~30重量%の範囲がなお好ましく、3~10重量%の範囲が最も好ましい。1重量%未満では硬化が十分に得られない問題があり、50重量%超える量では吐出安定性が劣り、画像鮮明性が低下するおそれがある。

#### 【0065】

本発明で使用する第2のインクは、前記第1のインクで使用する色材や、湿潤剤(乾燥抑止剤)、浸透剤、あるいはその他の添加剤を適宜添加してインクを調製することができる。

第2のインクの表面張力は、20mN/m以上60mN/m以下であることが好ましい。より好ましくは、20mN以上45mN/m以下であり、更に好ましくは、20mN/m以上40mN/m以下である。表面張力が20mN/m未満となるとノズル面に液体が溢れ出し、正常に印字できない場合がある。一方、60mN/mを超えると記録媒体への浸透性の低下、はじきが発生することから画像再現性が劣る傾向がある。

#### 【0066】

第2インクの粘度は、1.2mPa·s以上20.0mPa·s以下であることが好ましく、より好ましくは2.0mPa·s以上15.0mPa·s未満、更に好ましくは3.0mPa·s以上12.0mPa·s未満である。粘度がこの範囲において、優れた吐出性と、長期間にわたる良好な噴射性の維持が達成できる。

第2のインクの表面張力や粘度は、含有する界面活性剤や水溶性溶媒の種類や添加量を調整することにより上記の好ましい範囲に維持することができる。

#### 【0067】

(インクセット)

本発明のインクジェット記録用水性インクセットは、少なくとも前記第1のインクと第2のインクとを含むものであり、これら前記第1のインクと、第2のインクとが互いに接するように非吸収性基材上に付与され、画像が形成されることになる。

#### 【0068】

(非吸収基材)

本発明で用いる非吸収基材であるプラスチックフィルムとしては、例えば食品用の包装材料に使用されているもの等を使用することができ、公知のプラスチックフィルムが使用できる。具体例としては、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンフィルム、ナイロン等のポリアミド系フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、ポリ乳酸フィルム等の生分解性フィルム等が挙げられる。特にポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルム、ポリアミド系フィルムが好ましく、さらにポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ナイロンが好ましい。またバリア性を付与するためのポリ

10

20

30

40

50

塩化ビニリデン等のコーティングをした上記フィルムでもよいし、必要に応じてアルミニウム等の金属、あるいはシリカやアルミナ等の金属酸化物の蒸着層を積層したフィルムを併用してもよい。

【0069】

前記プラスチックフィルムは、未延伸フィルムであってもよいが、1軸もしくは2軸方向に延伸されたものが好ましい。さらにフィルムの表面は、未処理であってもよいが、コロナ放電処理、オゾン処理、低温プラズマ処理、フレイム処理、グロー放電処理等、接着性を向上させるための各種処理を施したものが好ましい。

前記プラスチックフィルムの膜厚は用途に応じて適宜変更されるが、例えば軟包装用途である場合は、柔軟性と耐久性、耐カール性を有しているものとして、膜厚が10 $\mu$ m~100 $\mu$ mであることが好ましい。より好ましくは10 $\mu$ m~30 $\mu$ mである。

【0070】

本発明のインクジェット記録用水性インクセットは、通常のインクジェット記録装置は勿論、インクのドライイングを制御するためのヒーター等を搭載した記録装置、または、中間体転写機構を搭載し、中間体に記録材料を印字した後、非吸収基材等の記録媒体に転写する記録装置等においても用いることもできる。

インクジェット記録方式としては、従来公知の方式がいずれも使用できる。例えば圧電素子の振動を利用して液滴を吐出させる方法（電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いた記録方法）や熱エネルギーを利用する方法が挙げられる。

【0071】

本発明の方法においては、前記第1のインクと第2のインクとを、互いに接するように非吸収基材上に付与するに際して、その付与する順には特に制限はなく、第1のインクの付与後に第2のインクを付与してもよく、第2のインクの付与後に第1のインクを付与してもよく、同時に付与してもよい。

【0072】

1画素を形成するために付与される前記第1のインクと第2のインクの付与量は、必ずしも等量でなくてもよいが、質量比で1:10~10:1の範囲内となるようにインクを付与することが好ましい態様である。

【実施例】

【0073】

以下、実施例により、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、下記実施例に何ら制限されるものではない。なお、以下実施例中にある部とは、質量部を表す。

【0074】

(調製例 シアンインク)

DIC(株)製のシアン顔料「FANTOGEN BLUE FSJ-SD」20部、顔料分散剤としてビッケミー・ジャパン(株)社製の「Disperbyk-190」30部、イソプロピルアルコール5部、純水45部を攪拌混合した。次にビーズミルを用いて練肉分散した後、遠心分離機にかけて粗大粒子を取り除き、純水を加えて、顔料濃度15質量%に調製したシアン顔料分散液を得た。当該シアン顔料分散液を27部、樹脂部(固形分)3部、プロピレングリコール15部、1,3-ブタンジオール10部、サーフィノール440 0.5部、純水 残量、を混合し 該混合液を0.5 $\mu$ mのフィルターで濾過して、シアンインク(C-1)~(C-7)および(HC-8)を得た。

【0075】

(調製例 イエローインク)

クラリアントジャパン(株)製のイエロー顔料「NOVOPERM YELLOW 4G 01」20部、顔料分散剤としてビッケミー・ジャパン(株)社製の「Disperbyk-190」30部、イソプロピルアルコール5部、純水45部を攪拌混合した。次にビーズミルを用いて練肉分散した後、遠心分離機にかけて粗大粒子を取り除き、純水を加えて、顔料濃度15質量%に調製したイエロー顔料分散液を得た。

10

20

30

40

50

当該イエロー顔料分散液を34部、樹脂部(固形分)3部、プロピレングリコール15部、1.3-ブタンジオール10部、サーフィノール440 0.5部、純水 残量、を混合し 該混合液を0.5 μmのフィルターで濾過して、イエローインク(Y-1)~(Y-6)を得た。

【0076】

(調製例 マゼンタインク)

BASF(株)製のマゼンタ顔料「Irgazin Magenta 2012」20部、顔料分散剤としてビッケミー・ジャパン(株)社製の「Disperbyk-190」30部、イソプロピルアルコール5部、純水45部を攪拌混合した。次にビーズミルを用いて練肉分散した後、遠心分離機にかけて粗大粒子を取り除き、純水を加えて、顔料濃度15質量%に調製したマゼンタ顔料分散液を得た。

当該マゼンタ顔料分散液を47部、樹脂部(固形分)3部、プロピレングリコール15部、1.3-ブタンジオール10部、サーフィノール440 0.5部、純水(残量)、を混合し 該混合液を0.5 μmのフィルターで濾過して、マゼンタインク(M-1)~(M-7)および(HM-8)を得た。

【0077】

(調製例 ブラックインク)

三菱化学(株)製のブラック顔料「カーボンブラック#960」20部、顔料分散剤としてビッケミー・ジャパン(株)社製の「Disperbyk-190」30部、イソプロピルアルコール5部、純水45部を攪拌混合した。次にビーズミルを用いて練肉分散した後、遠心分離機にかけて粗大粒子を取り除き、純水を加えて、顔料濃度15質量%に調製したブラック顔料分散液を得た。

当該ブラック顔料分散液を30部、樹脂部(固形分)3部、プロピレングリコール15部、1.3-ブタンジオール10部、サーフィノール440 0.5部、純水(残量)、を混合し 該混合液を0.5 μmのフィルターで濾過して、ブラックインク(K-1)~(K-7)および(HK-8)を得た。

【0078】

各々の組成を表1~表9に示す。

【0079】

(第2のインク調製例)

表10、11の組成に従い、第2のインクを調製した。

【0080】

表1~11中の記載物質等の詳細は以下の通りである。特に表記がないものは、試薬をそのまま用いた。

アプトロックBW-5550(商品名):オレフィン系エマルション(三菱化学(株)製、pH:8、酸価:18mg KOH/g、固形分30%)

ハードレンNA-3002(商品名):オレフィン系エマルション(東洋紡績(株)製、pH:8、酸価:33mg KOH/g、固形分30%)

バイロナールMD-2000:ポリエステル系エマルション(東洋紡績(株)製、pH:6、固形分40%)

アローベースTC-4010(商品名):ポリオレフィン系エマルション(ユニチカ(株)製、pH:10、酸価:23mg KOH/g、固形分25%)

アローベースCB-1200(商品名):変性ポリオレフィン樹脂エマルション(ユニチカ(株)製、pH:3、酸価:22mg KOH/g、固形分23%)

ハイドランAP-40F(商品名):ポリエステル系ウレタンエマルション(DIC(株)製、pH:7、酸価:25mg KOH/g、固形分22%)

ボンコートWKA-565(商品名):ポリエーテル系水性ウレタンエマルション(DIC(株)製、pH:9、酸価:16mg KOH/g、固形分36%)

ジョンクリル780(商品名):アクリル系水性エマルション(BASF(株)製、pH:8、酸価:46mg KOH/g、固形分48%)

10

20

30

40

50

サーフィノール440(商品名):エアプロダクツジャパン(株)製

PAS 21(商品名):ジアリルアミン重合体(ニッポーメディカル(株)製)、分子量4,000、濃度:15%、pH:1.1

PAS-M-1L(商品名):メチルジアリルアミン塩酸塩重合体(ニッポーメディカル(株)製)、分子量5,000、濃度:25%、pH:2~3

PAS-92A(商品名):ジアリルアミン酢酸塩・二酸化硫黄共重合体、(ニッポーメディカル(株)製)、分子量5,000濃度:20%、pH:5~6

PA A-01(商品名):アリルアミン重合体(ニッポーメディカル(株)製)、分子量1,600、濃度15%、pH:1.1

PA A-1112(商品名):アリルアミン・ジメチルアリルアミン共重合体(ニッポーメディカル(株)製)分子量1,000、濃度:15%、pH:1.1

ユニセンスKCA-101LU(商品名):ジアリルアミン酢酸塩・アクリルアミド重合物、(センカ(株)製)、分子量15,000、濃度:39%、pH:5

ユニセンスKCA-102LU(商品名):ジアリルアミンクエンサン塩・アクリルアミド重合物、(センカ(株)製)、分子量13,000、濃度:50%、pH:3

【0081】

【表1】

表1 第1のイウ		調製例 C-1	調製例 C-2	調製例 C-3	調製例 C-4
シソソソソ名		(C-1)	(C-2)	(C-3)	(C-4)
ヒソソソ基 及び/また はカホソソ基 を有す る樹脂(等 )	(製品名)	ホソソソ系	ホソソソ系	ホソソソ系	ホソソソ系
		アソソソ BW-5550	ハソソソ NA-3002	アソソソ TC-4010	ハソソソ MD-2000
	樹脂量(部)(固形分)	3	3	3	3
	酸価(mgKOH/g)	18	33	23	<2
	水酸基価(mgKOH/g)	—	—	—	6
	Tg(°C)	-24	0	-27	67
	重量平均分子量	130,000	78,000	65,000	27,000
シソソソソ分散液(部)		27	27	27	27
アソソソソソソソ(部)		15	15	15	15
1,3-アソソソソソ(部)		10	10	10	10
サーフィノール440(部)		0.5	0.5	0.5	0.5
純水		残量	残量	残量	残量
合計(部)		100	100	100	100

【0082】

【表2】

表2 第1のインク		調製例 C-5	調製例 C-6	調製例 C-7
インク名		(C-5)	(C-6)	(C-7)
ヒドロキシ基及び/またはカルボキシ基を有する樹脂(等)	(製品名)	ポリエステル系 ポリウレタン	ポリエステル系 ポリウレタン	アクリル系
		ハイトラン AP-40F	ボンコート WKA-565	ジヨングリル 780
	樹脂量(部) (固形分)	3	3	3
	酸価(mgKOH/g)	25	16	46
	水酸基価(mgKOH/g)	—	—	—
	Tg(°C)	49	-24	92
	重量平均分子量	40,000	180,000	260,000
インク顔料分散液(部)		27	27	27
プロピレングリコール(部)		15	15	15
1,3-ブタンジオール(部)		10	10	10
サファイナル440(部)		0.5	0.5	0.5
純水		残量	残量	残量
合計(部)		100	100	100

10

20

【0083】

【表3】

表3 第1のインク		調製例 Y-1	調製例 Y-2	調製例 Y-3	調製例 Y-4
インク名		(Y-1)	(Y-2)	(Y-3)	(Y-4)
ヒドロキシ基及び/またはカルボキシ基を有する樹脂(等)	(製品名)	オレフィン系	オレフィン系	オレフィン系	ポリエステル系
		アプトロック BW-5550	ハードレイン NA-3002	アロハース TC-4010	ハイポール MD-2000
	樹脂量(部) (固形分)	3	3	3	3
	酸価(mgKOH/g)	18	33	23	<2
	水酸基価(mgKOH/g)	—	—	—	6
	Tg(°C)	-24	0	-27	67
	重量平均分子量	130,000	78,000	65,000	27,000
インク顔料分散液(部)		34	34	27	34
プロピレングリコール(部)		15	15	15	15
1,3-ブタンジオール(部)		10	10	10	10
サファイナル440(部)		0.5	0.5	0.5	0.5
純水		残量	残量	残量	残量
合計(部)		100	100	100	100

30

40

【0084】

【表4】

表4 第1のイナ		調製例 Y-5	調製例 Y-6	調製例 Y-7
イナ名		(Y-5)	(Y-6)	(Y-7)
ヒドロキシル基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂(等)	(製品名)	ポリエステル系 ポリウレタン	ポリエステル系 ポリウレタン	アクリル系
		ハドレン AP-40F	ボンコート WKA-565	ジヨンクリル 780
	樹脂量(部) (固形分)	3	3	3
	酸価(mgKOH/g)	25	16	46
	水酸基価(mgKOH/g)	—	—	—
	Tg(°C)	49	-24	92
	重量平均分子量	40,000	180,000	260,000
イナ顔料分散液(部)		34	34	34
プロピレングリコール(部)		15	15	15
1,3-ブタンジオール(部)		10	10	10
カーフィナル440(部)		0.5	0.5	0.5
純水		残量	残量	残量
合計(部)		100	100	100

10

20

【0085】

【表5】

表5 第1のイナ		調製例 M-1	調製例 M-2	調製例 M-3	調製例 M-4
イナ名		(M-1)	(M-2)	(M-3)	(M-4)
ヒドロキシル基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂(等)	(製品名)	オレフィン系	オレフィン系	オレフィン系	ポリエステル系
		アブトック BW-5550	ハドレン NA-3002	アローベース TC-4010	ハイナル MD-2000
	樹脂量(部) (固形分)	3	3	3	3
	酸価(mgKOH/g)	18	33	23	<2
	水酸基価(mgKOH/g)	—	—	—	6
	Tg(°C)	-24	0	-27	67
	重量平均分子量	130,000	78,000	65,000	27,000
イナ顔料分散液(部)		47	47	27	47
プロピレングリコール(部)		15	15	15	15
1,3-ブタンジオール(部)		10	10	10	10
カーフィナル440(部)		0.5	0.5	0.5	0.5
純水残量		残量	残量	残量	残量
合計(部)		100	100	100	100

30

40

50

【 0 0 8 6 】

【 表 6 】

表6 第1のインク		調製例 M-5	調製例 M-6	調製例 M-7
マゼンタインク名		(M-5)	(M-6)	(M-7)
ヒドロキシル 基及び/ またはカル ボキシル基 を有する 樹脂(等)	(製品名)	ポリエステル系 ポリウレタン	ポリエステル系 ポリウレタン	アクリル系
		ハイトラン AP-40F	ホソコート WKA-565	ジエチルグリ 780
	樹脂量(部) (固形分)	3	3	3
	酸価(mgKOH/g)	25	16	46
	水酸基価(mgKOH/g)	—	—	—
	Tg(°C)	49	-24	92
	重量平均分子量	40,000	180,000	260,000
マゼンタ顔料分散液(部)		47	47	47
プロピレングリコール(部)		15	15	15
1,3-ブタンジオール(部)		10	10	10
カーフィナル440(部)		0.5	0.5	0.5
純水		残量	残量	残量
合計(部)		100	100	100

10

20

【 0 0 8 7 】

【表7】

表7 第1のインク		調製例 K-1	調製例 K-2	調製例 K-3	調製例 K-4
ブラックインク名		(K-1)	(K-2)	(K-3)	(K-4)
ヒドロキシル 基及び/ またはカル ボキシル基 を有する 樹脂(製 品名)	(製品名)	オレフィン系	オレフィン系	オレフィン系	ポリエステル系
		アプトロック BW-5550	ハードレン NA-3002	アロハース TC-4010	ハイナル MD-2000
	樹脂量(部)(固形分)	3	3	3	3
	酸価(mgKOH/g)	18	33	23	<2
	水酸基価(mgKOH/g)	—	—	—	6
	Tg(°C)	-24	0	-27	67
	重量平均分子量	130,000	78,000	65,000	27,000
ブラック顔料分散液(部)		30	30	27	30
プロピレングリコール(部)		15	15	15	15
1,3-ブタンジオール(部)		10	10	10	10
カーフィナル440(部)		0.5	0.5	0.5	0.5
純水		残量	残量	残量	残量
合計(部)		100	100	100	100

10

20

【0088】

【表8】

表8 第1のインク		調製例 K-5	調製例 K-6	調製例 K-7
ブラックインク名		(K-5)	(K-6)	(K-7)
ヒドロキシル 基及び/ またはカル ボキシル基 を有する 樹脂(等)	(製品名)	ポリエステル系 ポリウレタン	ポリエステル系 ポリウレタン	アクリル系
		ハイトラン AP-40F	ボンコート WKA-565	ジヨンクリル 780
	樹脂量(部)(固形分)	3	3	3
	酸価(mgKOH/g)	25	16	46
	水酸基価(mgKOH/g)	—	—	—
	Tg(°C)	49	-24	92
	重量平均分子量	40,000	180,000	260,000
ブラック顔料分散液(部)		30	30	30
プロピレングリコール(部)		15	15	15
1,3-ブタンジオール(部)		10	10	10
カーフィナル440(部)		0.5	0.5	0.5
純水		残量	残量	残量
合計(部)		100	100	100

30

40

50

【 0 0 8 9 】

【 表 9 】

表9 第1のイタ		比較調製 例C-7	比較調製 例M-7	比較調製 例K-7
イタ名		(HC-8)	(HM-8)	(HK-8)
ヒドロキシル 基及びカル ボキシル基 を有さない樹脂(等)	(製品名)	ポリオレフィン系	ポリオレフィン系	ポリオレフィン系
		アロハース CB-1200	アロハース CB-1200	アロハース CB-1200
	樹脂量(部)(固形分)	3	3	3
	酸価(mgKOH/g)	***	***	***
	水酸基価(mgKOH/g)	***	***	***
	Tg(°C)	—	—	—
	重量平均分子量	***	***	***
顔料ペースト(K) (部)		27	47	30
プロピレングリコール(部)		15	15	15
1,3-ブタンジオール(部)		10	10	10
サーフィノール440(部)		0.5	0.5	0.5
純水		残量	残量	残量
合計(部)		100	100	100

10

20

\* \* \* 測定不可能もしくは定量下限以下

【 0 0 9 0 】

【表 10】

表10 第2のイナ		調製例2-1	調製例2-2	調製例2-3	調製例2-4	調製例2-5
		(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)
ジアルミン 系ポリマー 等	(製品名)	PAS-21	PAS-M-1L	PAS-92A	KCA-101LU	KCA-102LU
		ジアルミン重 合体	対ジアルミン 塩酸塩重 合体	ジアルミン酢 酸塩・二酸 化硫黄共重 合体	ジアルミン 酢酸塩・ア リマト重 合物	ジアルミン エン酸塩・ア リマト重 合物
		2級アミン	3級アミン	2級アミン/ SO <sub>2</sub>	2級アミン	2級アミン
	重量平均分 子量	4,000	5,000	5,000	15,000	13,000
	配合量(固 形分)(部)	5	5	5	5	5
プロピレングリコール(部)		15	15	15	15	15
1,3-ブタンジオール(部)		10	10	10	10	10
ホフニール440(部)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
純水(部)		残量	残量	残量	残量	残量
合計(部)		100	100	100	100	100

10

20

【0091】

【表 1 1】

表11 第2のイカ		比較調製 例2-1	比較調製例 2-2
		(H-1)	(H-2)
ジアルミン 系ポリマー 等	(製品名)	PAA-01	PAA-1112
		アルミン重 合体	アルミン・ジメ チルアルミン共 重合体
		1級アルミン	1級/3級アルミン
	重量平均 分子量	1,600	1,000
	配合量(固 形分)(部)	5	5
プロピレングリコール(部)		15	15
1,3-ブタンジオール(部)		10	10
サフィノール440(部)		0.5	0.5
純水(部)		残量	残量
合計(部)		100	100

10

20

## 【0092】

(酸価の測定方法)

酸価の測定はJISのK0070に準拠した方法で測定した。なお本発明では、測定用溶剤として以下に示す溶剤を用いた。

30

上記樹脂水溶液を乾燥固化した樹脂10gを300mlの三角フラスコに秤量し、エタノール：ベンゼン＝1：2の混合溶媒約50ml加えて樹脂を溶解する。次いで、フェノールフタレイン指示薬を用い、あらかじめ標定された0.1mol/Lの水酸化カリウムエタノール溶液で滴定し、滴定に用いた水酸化カリウムエタノール溶液の量から、計算式(1)に従い酸価(mg KOH/g)を求める。

## 【0093】

【数1】

$$A = (B \times f \times 5.611) / S \quad (1)$$

40

## 【0094】

式中、Aは樹脂の酸価(mg KOH/g)、Bは滴定に用いた0.1mol/L水酸化カリウムエタノール溶液の量(ml)、fは0.1mol/リットル水酸化カリウムエタノール溶液のファクター、Sは、樹脂の質量(g)、5.611は、水酸化カリウムの式量の1/10の値(56.11/10)である。

## 【0095】

なお樹脂によって、エタノール：ベンゼン＝1：2の混合溶媒約50mlに溶解しないものは、エタノール50ml、あるいは、エタノール/純水＝1：1の混合溶媒約50mlのどちらか溶解するほうを選択して、他は同じ操作にて滴定を行う。

## 【0096】

50

(水酸基価の測定方法)

水酸基価の測定は J I S の K 0 0 7 0 に準拠した方法で測定した。本発明では、測定用溶剤として以下に示す溶剤を用いた。

上記樹脂水溶液を乾燥固化した樹脂 3 g を 1 0 0 m l の三角フラスコに秤量し、無水酢酸溶液 1 0 . 0 m l を加え 1 5 分攪拌する。水 2 m l 、ピリジン+水 ( 3 + 1 ) 1 0 . 0 m l 加え 5 分攪拌する。ピリジン 1 0 . 0 m l を加え、0 . 5 m o l / l 水酸化カリウムエタノール水溶液で滴定を行い、計算式 ( 2 ) に従い水酸基価 ( m g K O H / g ) を求めた。

【 0 0 9 7 】

【数 2】

$$A = (B - C) \times f \times D \times E / S \quad (2)$$

10

【 0 0 9 8 】

式中、A は樹脂の水酸基価 ( m g K O H / g )、B はブランク値、C は滴定に用いた 0 . 5 m o l / l 水酸化カリウムエタノール水溶液の量 ( m l )、f は滴定液のファクター、D は濃度換算係数、E は単位換算係数、S は試料採取量である。

【 0 0 9 9 】

( T g ( ガラス転移温度 ) の測定方法)

D S C 測定は、デュボン社製熱分析装置 D S C 1 0 を用い、J I S 7 1 2 2 に準じて、昇温速度 5 / 分にて測定した。

20

【 0 1 0 0 】

( ヒドロキシル基及び / またはカルボキシル基を有する樹脂等の重量平均分子量 ( M w ) の測定方法)

ヒドロキシル基及び / またはカルボキシル基を有する樹脂等の M w は、下記の条件で G P C 測定により求めた。

[ G P C 測定条件 ]

測定装置：東ソー株式会社製「H L C - 8 2 2 0 G P C」、

カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「S u p e r H Z - L」( 内径 4 . 6 m m x 2 c m )

30

+ 東ソー株式会社製「T S K g e l S u p e r H Z 4 0 0 0」( 内径 4 . 6 m m x 1 5 c m )

+ 東ソー株式会社製「T S K g e l S u p e r H Z 3 0 0 0」( 内径 4 . 6 m m x 1 5 c m )

+ 東ソー株式会社製「T S K g e l S u p e r H Z 2 0 0 0」( 内径 4 . 6 m m x 1 5 c m )

+ 東ソー株式会社製「T S K g e l S u p e r H Z 1 0 0 0」( 内径 4 . 6 m m x 1 5 c m )

測定条件：カラム温度 4 0

流速 0 . 3 5 m l / 分

40

試料：樹脂水溶液を乾燥固化し、樹脂固形分換算で 0 . 5 質量% のテトラヒドロフラン ( T H F ) 溶液をマイクロフィルターでろ過したもの ( 1 0 μ l ) 。

校正曲線：単分散標準ポリスチレン S T K s t a n d a r d ポリスチレン ( 東ソー株式会社製 ) 分子量 4 0 0 0 0 0 0 ~ 2 5 0 までのサンプルによる校正曲線を使用した。

【 0 1 0 1 】

( ジアリルアミン系ポリマー等の重量平均分子量 ( M w ) の測定方法)

ジアリルアミン系ポリマーの重量平均分子量は、以下のように定義するものとする。

ジアリルアミン系ポリマーの重量平均分子量の測定

ジアリルアミン系ポリマーの重量平均分子量 ( M w ) は、日立 L - 6 0 0 0 型高速液体クロマトグラフを使用し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー ( G P C ) によ

50

って測定した。溶離液流路ポンプは日立 L - 6000、検出器はショーデックス R I S E - 61 示差屈折率検出器、カラムはアサヒパックの水系ゲル濾過タイプの G S - 220 H Q ( 排除限界分子量 3, 000 ) と G S - 620 H Q ( 排除限界分子量 200 万 ) とをダブルに接続したものをを用いた。サンプルは溶離液で 0.5 g / 100 ml の濃度に調製し、20  $\mu$  l をを用いた。溶離液には、0.4 mol / L の塩化ナトリウム水溶液を使用した。カラム温度は 30 で、流速は 1.0 ml / 分で実施した。標準サンプルとして分子量 106、194、440、600、1470、4100、7100、10300、12600、23000 などのポリエチレングリコールを用いて校正曲線を求め、その校正曲線を基に共重合体の重量平均分子量 ( M w ) を求めた。

#### 【0102】

( 実施例 1 ~ 112、比較例 1 ~ 4 )

256 ノズル x 2 列の piezo 型インクジェットノズルを有するインクジェット記録装置 ( コニカミノルタ ( 株 ) 製 E B - 100 ) に、各インクセットを装填し、被記録材として O P P フィルム ( フタムラ化学 ( 株 ) 製 F O R # 20、膜厚 20  $\mu$  m ) 上への画像記録を行った。液滴サイズは約 42 p l とし、360 x 360 d p i ( d p i とは 2.54 c m あたりのドット数 ) の解像度で射出できるようにし、駆動周波数 2 k H z にて駆動した。フィルムの表面が 60 程度になるようにヒーターにてプレヒートしながら、下記インク付与順番に従い印字を行い、乾燥 ( 80 / 60 秒 ) させた。

#### 【0103】

( インク付与順番 )

タイプ A : 第 1 のインクの付与後に第 2 のインクを付与。

タイプ B : 第 2 のインクの付与後に第 1 のインクを付与。

タイプ C : 第 1 のインクと第 2 のインクを同時付与。

#### 【0104】

( 粘度測定方法 )

E 型粘度計「V - 25 型 ( 東機産業 ( 株 ) 製 )」を用いて、測定 ( インク温度 25 ) した。

#### 【0105】

( p H 測定方法 )

M M - 60 R ( 東亜ディーケーケー ( 株 ) 製 ) を用いて測定 ( インク温度 25 ) した。

#### 【0106】

( 評価方法 )

吐出性、及び得られた印字について、恒温恒湿室 ( 室温 25、湿度 50 % ) において、以下 ( 1 ) ~ ( 4 ) の物性を評価した。

#### 【0107】

( 1 ) 吐出性

連続 12 枚印刷後のノズルの目詰り等を評価した。

○ : ノズル周辺にインク付着無く、ノズルの目詰り無し。

△ : ノズル周辺にインク付着があるが、ノズルの目詰り無し。

× : ノズルの目詰り有り。

#### 【0108】

( 2 ) 滲み性 ( ブリード )

○ : 網点ドット、ベタ部の境界でインクが滲まない。

△ : 網点ドット、ベタ部の境界で若干滲みがある。

× : 網点ドット、ベタ部の境界が滲む。

#### 【0109】

( 3 ) ハジキ性

○ : 網点ドット、ベタ部でインクがはじかない。

△ : 網点ドット、ベタ部で若干インクがはじく。

10

20

30

40

50

×：網点ドット、ベタ部でインクがはじく。

【0110】

(4) ベタ部再現性

：ベタ画像印字部で濃度ムラ無くインクが再現する。

：ベタ画像印字部の濃度ムラが印字部に対して20%未満。

×：ベタ画像印字部の濃度ムラが印字部に対して20%以上。

評価結果を、表12～32に示す。

【0111】

【表12】

表12		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
インク付与順番		タイプA	タイプA	タイプA	タイプA	タイプB	タイプB	タイプC
第1の インク	名称	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	7/3	3/7	9/1	5/5	7/3	7/3
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ぼけ性	○	○	○	○	○	○	○
	ベタ部 再現性	○	○	○	○	○	○	○

10

20

【0112】

インク付与順番

タイプA：第1のインクの付与後に第2のインクを付与

タイプB：第2のインクの付与後に第1のインクを付与

タイプC：第1のインクと第2のインクを同時付与

インク混合比率(質量比)：ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分)/ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

30

【0113】

【表13】

表13		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
インク付与順番		タイプA	タイプA	タイプA	タイプB	タイプB	タイプC	タイプC
第1の インク	名称	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	7/3	3/7	9/1	5/5	5/5	7/3
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ぼけ性	○	○	○	○	○	○	○
	ベタ部 再現性	○	○	○	○	○	○	○

40

【0114】

インク付与順番

50

タイプ A : 第 1 のインクの付与後に第 2 のインクを付与

タイプ B : 第 2 のインクの付与後に第 1 のインクを付与

タイプ C : 第 1 のインクと第 2 のインクを同時付与

インク混合比率(質量比) : ヒドロキシ基及び / またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分) / ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

【 0 1 1 5 】

【表 1 4】

表14		実施例1 5	実施例1 6	実施例1 7	実施例1 8	実施例1 9	実施例2 0	実施例2 1
インク付与順番		タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ B	タイプ B	タイプ C	タイプ C
第1の インク	名称	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	7/3	3/7	9/1	5/5	5/5	7/3
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ハジキ性	○	○	○	○	○	○	○
	べた部 再現性	○	○	○	○	○	○	○

10

20

【 0 1 1 6 】

インク付与順番

タイプ A : 第 1 のインクの付与後に第 2 のインクを付与

タイプ B : 第 2 のインクの付与後に第 1 のインクを付与

タイプ C : 第 1 のインクと第 2 のインクを同時付与

インク混合比率(質量比) : ヒドロキシ基及び / またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分) / ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

30

【 0 1 1 7 】

【表 1 5】

表15		実施例2 2	実施例2 3	実施例2 4	実施例2 5	実施例2 6	実施例2 7	実施例2 8
インク付与順番		タイプ A	タイプ B	タイプ C	タイプ A	タイプ B	タイプ A	タイプ C
第1の インク	名称	C-4	C-4	C-4	C-5	C-5	C-6	C-7
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	7/3	3/7	9/1	5/5	5/5	7/3
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ハジキ性	○	○	○	○	○	○	○
	べた部 再現性	○	○	○	○	○	○	○

40

【 0 1 1 8 】

インク付与順番

50

タイプ A : 第 1 のインクの付与後に第 2 のインクを付与

タイプ B : 第 2 のインクの付与後に第 1 のインクを付与

タイプ C : 第 1 のインクと第 2 のインクを同時付与

インク混合比率(質量比) : ヒドロキシ基及び / またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分) / ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

【 0 1 1 9 】

【 表 1 6 】

表16		実施例2 9	実施例3 0	実施例3 1	実施例3 2	実施例3 3	実施例3 4	実施例3 5
インク付与順番		タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ B	タイプ B	タイプ C
第1の インク	名称	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1	Y-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	7/3	3/7	9/1	5/5	7/3	7/3
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ぼけ性	○	○	○	○	○	○	○
	べた部	○	○	○	○	○	○	○
	再現性							

10

20

【 0 1 2 0 】

インク付与順番

タイプ A : 第 1 のインクの付与後に第 2 のインクを付与

タイプ B : 第 2 のインクの付与後に第 1 のインクを付与

タイプ C : 第 1 のインクと第 2 のインクを同時付与

インク混合比率(質量比) : ヒドロキシ基及び / またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分) / ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

【 0 1 2 1 】

【 表 1 7 】

表17		実施例5 0	実施例5 1	実施例5 2	実施例5 3	実施例5 4	実施例5 5	実施例5 6
インク付与順番		タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ B	タイプ B	タイプ C	タイプ C
第1の インク	名称	Y-2	Y-2	Y-2	Y-2	Y-2	Y-2	Y-2
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	7/3	3/7	9/1	5/5	5/5	7/3
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ぼけ性	○	○	○	○	○	○	○
	べた部	○	○	○	○	○	○	○
	再現性							

30

40

【 0 1 2 2 】

インク付与順番

タイプ A : 第 1 のインクの付与後に第 2 のインクを付与

タイプ B : 第 2 のインクの付与後に第 1 のインクを付与

50

タイプC：第1のインクと第2のインクを同時付与  
 インク混合比率(質量比)：ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分)/ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

【0123】

【表18】

表18		実施例5 7	実施例5 8	実施例5 9	実施例6 0	実施例6 1	実施例6 2	実施例6 3
インク付与順番		タイプA	タイプA	タイプA	タイプB	タイプB	タイプC	タイプC
第1の インク	名称	Y-3	Y-3	Y-3	Y-3	Y-3	Y-3	Y-3
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	7/3	3/7	9/1	5/5	5/5	7/3
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ぼけ性	○	○	○	○	○	○	○
	べた部 再現性	○	○	○	○	○	○	○

10

20

【0124】

インク付与順番

タイプA：第1のインクの付与後に第2のインクを付与

タイプB：第2のインクの付与後に第1のインクを付与

タイプC：第1のインクと第2のインクを同時付与

インク混合比率(質量比)：ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分)/ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

【0125】

【表19】

表19		実施例6 4	実施例6 5	実施例6 6	実施例6 7	実施例6 8	実施例6 9	実施例7 0
インク付与順番		タイプA	タイプB	タイプC	タイプA	タイプB	タイプA	タイプC
第1の インク	名称	Y-4	Y-4	Y-4	Y-5	Y-5	Y-6	Y-7
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	7/3	3/7	9/1	5/5	5/5	7/3
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ぼけ性	○	○	○	○	○	○	○
	べた部 再現性	○	○	○	○	○	○	○

30

40

【0126】

インク付与順番

タイプA：第1のインクの付与後に第2のインクを付与

タイプB：第2のインクの付与後に第1のインクを付与

タイプC：第1のインクと第2のインクを同時付与

インク混合比率(質量比)：ヒドロキシ基及び/またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分)

50

分) / ジアリルアミン系ポリマー (固形分)

【 0 1 2 7 】

【 表 2 0 】

表20		実施例7 1	実施例7 2	実施例7 3	実施例7 4	実施例7 5	実施例7 6	実施例7 7
インク付与順番		タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ B	タイプ B	タイプ C
第1の インク	名称	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	7/3	3/7	9/1	5/5	7/3	7/3
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ぼけ性	○	○	○	○	○	○	○
	べた部 再現性	○	○	○	○	○	○	○

10

【 0 1 2 8 】

インク付与順番

タイプ A : 第 1 のインクの付与後に第 2 のインクを付与

タイプ B : 第 2 のインクの付与後に第 1 のインクを付与

タイプ C : 第 1 のインクと第 2 のインクを同時付与

インク混合比率(質量比) : ヒドロキシ基及び / またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分) / ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

【 0 1 2 9 】

【 表 2 1 】

表21		実施例7 8	実施例7 9	実施例8 0	実施例8 1	実施例8 2	実施例8 3	実施例8 4
インク付与順番		タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ B	タイプ B	タイプ C	タイプ C
第1の インク	名称	M-2	M-2	M-2	M-2	M-2	M-2	M-2
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	7/3	3/7	9/1	5/5	5/5	7/3
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ぼけ性	○	○	○	○	○	○	○
	べた部 再現性	○	○	○	○	○	○	○

30

40

【 0 1 3 0 】

インク付与順番

タイプ A : 第 1 のインクの付与後に第 2 のインクを付与

タイプ B : 第 2 のインクの付与後に第 1 のインクを付与

タイプ C : 第 1 のインクと第 2 のインクを同時付与

インク混合比率(質量比) : ヒドロキシ基及び / またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分) / ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

【 0 1 3 1 】

50

【表 2 2】

表22		実施例8 5	実施例8 6	実施例8 7	実施例8 8	実施例8 9	実施例9 0	実施例9 1
インク付与順番		タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ B	タイプ B	タイプ C	タイプ C
第1の インク	名称	M-3	M-3	M-3	M-3	M-3	M-3	M-3
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	7/3	3/7	9/1	5/5	5/5	7/3
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ハジキ性	○	○	○	○	○	○	○
	ベタ部 再現性	○	○	○	○	○	○	○

10

## 【 0 1 3 2】

インク付与順番

タイプ A : 第 1 のインクの付与後に第 2 のインクを付与

タイプ B : 第 2 のインクの付与後に第 1 のインクを付与

タイプ C : 第 1 のインクと第 2 のインクを同時付与

インク混合比率(質量比) : ヒドロキシ基及び / またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分) / ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

20

## 【 0 1 3 3】

【表 2 3】

表23		実施例9 2	実施例9 3	実施例9 4	実施例9 5	実施例9 6	実施例9 7	実施例9 8
インク付与順番		タイプ A	タイプ B	タイプ C	タイプ A	タイプ B	タイプ A	タイプ C
第1の インク	名称	M-4	M-4	M-4	M-5	M-5	M-6	M-7
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	7/3	3/7	9/1	5/5	5/5	7/3
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ハジキ性	○	○	○	○	○	○	○
	ベタ部 再現性	○	○	○	○	○	○	○

30

## 【 0 1 3 4】

インク付与順番

タイプ A : 第 1 のインクの付与後に第 2 のインクを付与

タイプ B : 第 2 のインクの付与後に第 1 のインクを付与

タイプ C : 第 1 のインクと第 2 のインクを同時付与

インク混合比率(質量比) : ヒドロキシ基及び / またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分) / ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

40

## 【 0 1 3 5】

【表 2 4】

表24		実施例9	実施例100	実施例101	実施例102	実施例103	実施例104	実施例105
インク付与順番		タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ B	タイプ B	タイプ C
第1の インク	名称	K-1	K-1	K-1	K-1	K-1	K-1	K-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	7/3	3/7	9/1	5/5	7/3	7/3
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ぼけ性	○	○	○	○	○	○	○
	ベタ部 再現性	○	○	○	○	○	○	○

10

## 【 0 1 3 6】

インク付与順番

タイプ A : 第 1 のインクの付与後に第 2 のインクを付与

タイプ B : 第 2 のインクの付与後に第 1 のインクを付与

タイプ C : 第 1 のインクと第 2 のインクを同時付与

インク混合比率(質量比) : ヒドロキシ基及び / またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分) / ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

20

## 【 0 1 3 7】

【表 2 5】

表25		実施例106	実施例107	実施例108	実施例109	実施例110	実施例111	実施例112
インク付与順番		タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ B	タイプ B	タイプ C	タイプ C
第1の インク	名称	K-2	K-2	K-2	K-2	K-2	K-2	K-2
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	7/3	3/7	9/1	5/5	5/5	7/3
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ぼけ性	○	○	○	○	○	○	○
	ベタ部 再現性	○	○	○	○	○	○	○

30

## 【 0 1 3 8】

インク付与順番

タイプ A : 第 1 のインクの付与後に第 2 のインクを付与

タイプ B : 第 2 のインクの付与後に第 1 のインクを付与

タイプ C : 第 1 のインクと第 2 のインクを同時付与

インク混合比率(質量比) : ヒドロキシ基及び / またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分) / ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

40

## 【 0 1 3 9】

【表 2 6】

表26		実施例1 13	実施例1 14	実施例1 15	実施例1 16	実施例1 17	実施例1 18	実施例1 19
インク付与順番		タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ B	タイプ B	タイプ C	タイプ C
第1の インク	名称	K-3	K-3	K-3	K-3	K-3	K-3	K-3
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	7/3	3/7	9/1	5/5	5/5	7/3
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ぼけ性	○	○	○	○	○	○	○
	ベタ部 再現性	○	○	○	○	○	○	○

10

## 【 0 1 4 0】

インク付与順番

タイプ A : 第 1 のインクの付与後に第 2 のインクを付与

タイプ B : 第 2 のインクの付与後に第 1 のインクを付与

タイプ C : 第 1 のインクと第 2 のインクを同時付与

インク混合比率(質量比) : ヒドロキシ基及び / またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分) / ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

20

## 【 0 1 4 1】

【表 2 7】

表27		実施例1 20	実施例1 21	実施例1 22	実施例1 23	実施例1 24	実施例1 25	実施例1 26
インク付与順番		タイプ A	タイプ B	タイプ C	タイプ A	タイプ B	タイプ A	タイプ C
第1の インク	名称	K-4	K-4	K-4	K-5	K-5	K-6	K-7
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	7/3	3/7	9/1	5/5	5/5	7/3
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ぼけ性	○	○	○	○	○	○	○
	ベタ部 再現性	○	○	○	○	○	○	○

30

## 【 0 1 4 2】

インク付与順番

タイプ A : 第 1 のインクの付与後に第 2 のインクを付与

タイプ B : 第 2 のインクの付与後に第 1 のインクを付与

タイプ C : 第 1 のインクと第 2 のインクを同時付与

インク混合比率(質量比) : ヒドロキシ基及び / またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分) / ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

40

## 【 0 1 4 3】

【表 2 8】

表28		実施例1 27	実施例1 28	実施例1 29	実施例1 30	実施例1 31	実施例1 32	実施例1 33
インク付与順番		タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A
第1の インク	名称	C-1	C-2	C-4	C-7	Y-1	Y-3	Y-5
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ぼけ性	○	○	○	○	○	○	○
	ベタ部 再現性	○	○	○	○	○	○	○

10

## 【 0 1 4 4】

インク付与順番

タイプ A : 第 1 のインクの付与後に第 2 のインクを付与

タイプ B : 第 2 のインクの付与後に第 1 のインクを付与

タイプ C : 第 1 のインクと第 2 のインクを同時付与

インク混合比率(質量比) : ヒドロキシ基及び / またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分) / ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

20

## 【 0 1 4 5】

【表 2 9】

表29		実施例1 34	実施例1 35	実施例1 36	実施例1 37	実施例1 38	実施例1 39	実施例1 40
インク付与順番		タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A
第1の インク	名称	Y-6	M-1	M-3	M-7	M-4	K-1	K-3
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2	A-2
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ぼけ性	○	○	○	○	○	○	○
	ベタ部 再現性	○	○	○	○	○	○	○

30

## 【 0 1 4 6】

インク付与順番

タイプ A : 第 1 のインクの付与後に第 2 のインクを付与

タイプ B : 第 2 のインクの付与後に第 1 のインクを付与

タイプ C : 第 1 のインクと第 2 のインクを同時付与

インク混合比率(質量比) : ヒドロキシ基及び / またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分) / ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

40

## 【 0 1 4 7】

【表 3 0】

表30		実施例1 41	実施例1 42	実施例1 43	実施例1 44	実施例1 45	実施例1 46	実施例1 47
インク付与順番		タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A
第1の インク	名称	C-1	C-2	C-4	C-7	Y-1	Y-3	Y-5
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ぼけ性	○	○	○	○	○	○	○
	ベタ部 再現性	○	○	○	○	○	○	○

10

## 【 0 1 4 8】

インク付与順番

タイプ A : 第 1 のインクの付与後に第 2 のインクを付与

タイプ B : 第 2 のインクの付与後に第 1 のインクを付与

タイプ C : 第 1 のインクと第 2 のインクを同時付与

インク混合比率(質量比) : ヒドロキシ基及び / またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分) / ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

20

## 【 0 1 4 9】

【表 3 1】

表31		実施例1 48	実施例1 49	実施例1 50	実施例1 51	実施例1 52	実施例1 53	実施例1 54
インク付与順番		タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A
第1の インク	名称	Y-6	M-1	M-3	M-7	M-4	K-1	K-3
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3	A-3
	吐出性	○	○	○	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
印刷物 の評価	滲み性	○	○	○	○	○	○	○
	ぼけ性	○	○	○	○	○	○	○
	ベタ部 再現性	○	○	○	○	○	○	○

30

## 【 0 1 5 0】

インク付与順番

タイプ A : 第 1 のインクの付与後に第 2 のインクを付与

タイプ B : 第 2 のインクの付与後に第 1 のインクを付与

タイプ C : 第 1 のインクと第 2 のインクを同時付与

インク混合比率(質量比) : ヒドロキシ基及び / またはカルボキシル基を有する樹脂(固形分) / ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

40

## 【 0 1 5 1】

【表 3 2】

表32		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
インク付与順番		タイプ A	タイプ A	タイプ A	タイプ A
第1の インク	名称	HC-8	C-1	C-2	C-3
	吐出性	○	○	○	○
第2の インク	名称	A-1	H-1	H-1	H-1
	吐出性	○	○	○	○
インク混合比率 (質量比)		5/5	5/5	5/5	5/5
印刷物 の評価	滲み性	×	×	×	×
	ハジキ性	×	△	×	×
	ベタ部 再現性	×	×	×	×

10

## 【 0 1 5 2】

インク付与順番

タイプ A : 第 1 のインクの付与後に第 2 のインクを付与

タイプ B : 第 2 のインクの付与後に第 1 のインクを付与

タイプ C : 第 1 のインクと第 2 のインクを同時付与

インク混合比率(質量比) : ヒドロキシ基及びカルボキシル基を有さない樹脂(固形分) / ジアリルアミン系ポリマー(固形分)

20

## 【 0 1 5 3】

この結果、実施例 1 ~ 1 5 4 で得たインクセットは、いずれも滲み性、ハジキ性、ベタ部再現性は良好であった。一方、比較例 1 は第 1 のインクにおけるバインダー樹脂としてヒドロキシ基及びカルボキシル基を有さない樹脂を用いた例であるが、印刷物の評価はいずれも × であった。比較例 2 ~ 4 はジアリルアミン系ポリマーを有さないアリルアミン系ポリマーの例であるが、所望の効果が得られなかった。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H186 AB05 BA08 DA08 FA08 FA15 FB11 FB15 FB16 FB17 FB25  
FB29 FB48 FB55 FB58  
4J039 AD01 AD09 AD23 AE04 BC07 BC12 BC18 BE01 BE02 EA36  
EA47 FA02 GA24