

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年1月25日(25.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/016141 A1

(51) 国際特許分類:
B41M 5/00 (2006.01) *C09D 11/326* (2014.01)
B41J 2/01 (2006.01) *C09D 11/54* (2014.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/015150

(22) 国際出願日: 2017年4月13日(13.04.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-141788 2016年7月19日(19.07.2016) JP

(71) 出願人: サカタインクス株式会社 (SAKATA INX CORPORATION) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番37号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 佐藤 洋一 (SATO, Yoichi); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番37号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP). 森安員揮 (MORIYASU, Kazuki); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番37号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人朝日奈特許事務所 (ASAHI NA & CO.); 〒5400012 大阪府大阪府中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka (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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PRIMER INK FOR INKJET RECORDING AND INK SET FOR INKJET RECORDING

(54) 発明の名称: インクジェット記録用プライマーインクおよびインクジェット記録用インクセット

(57) Abstract: A primer ink for inkjet recording, which is provided on a recording medium that is formed of a plastic film, and which contains a water-soluble polyvalent metal salt (component (A)), a hydrazine derivative having at least two hydrazine residues (component (B)), at least one of an acrylic emulsion or a vinyl acetate emulsion (component (C)), and water (component (D)).

(57) 要約: プラスチックフィルムからなる被記録媒体に設けられるインクジェット記録用プライマーインクであり、(A)成分である水溶性多価金属塩と、(B)成分である少なくとも2個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体と、(C)成分であるアクリル系エマルジョンまたは酢酸ビニルエマルジョンのうち少なくともいずれか一方と、(D)成分である水を含む、インクジェット記録用プライマーインク。



WO 2018/016141 A1

明 細 書

発明の名称：

インクジェット記録用プライマーインクおよびインクジェット記録用インクセット

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット記録用プライマーインクおよびインクジェット記録用インクセットに関する。より詳細には、本発明は、保存安定性が優れ、プラスチックフィルムからなる各種被記録媒体との密着性を向上させ、かつインクジェット記録用インク組成物で印字した際の画像の密着性、滲み性、ムラ性および耐水性を向上させ得るインクジェット記録用プライマーインクおよびインクジェット記録用インクセットに関する。

背景技術

[0002] 画像データ信号に基づき、紙等の被記録媒体に画像を形成する画像記録方法として、電子写真方式、昇華型・溶融型の熱転写方式、インクジェット方式等が知られている。これらの中でもインクジェット方式は、安価な装置で実施可能であり、かつ、必要とされる画像部のみにインクを吐出して被記録媒体上に直接画像を形成可能である。そのため、インクジェット方式は、インクを効率よく使用でき、ランニングコストを低減でき、騒音が少なく、画像記録方式として優れている。

[0003] しかしながら、インクジェット方式で用いられるインク（インクジェット記録用インク）は、水性インクが中心である。そのため、インクジェット記録用インクは、紙のようにインク吸収性のある材料への印刷には適しているが、合成樹脂や金属等のようにインク吸収性のない材料や、インク吸収性の低い材料（インク非吸収性材料）への印刷には適していない。そこで、合成樹脂や金属等のインク非吸収性材料にも印刷可能なインクジェット記録用プライマーインク等が提案されている。

[0004] 特許文献1には、プラスチックフィルムからなる被記録媒体に、塩素化ポ

リオレフィン、酢酸ビニル・アクリル共重合体、ポリエステル、アクリル酸エステル酢酸ビニル共重合体等から選ばれる少なくとも1種の重合体を含むプライマー層を設け、その層の上に水溶性樹脂または吸収性樹脂を主体とするインク受理層を設ける記録用シートが提案されている。また、特許文献2には、記録用紙がプロピレン系樹脂フィルムを支持体とし、この表面層に、少なくとも2個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体、カルボニル基含有アクリル系共重合物を主成分とする水性分散体よりなる常温架橋型アクリル系水性エマルジョンを塗布し、乾燥させて窒素基含有アクリル系樹脂層のプライマー塗工層を設け、更にこのプライマー塗工層の表面に、インク受理層を設けたものである、インクジェット記録用紙が提案されている。また、特許文献3には、プラスチックフィルムからなる被記録媒体に、環状アミド化合物、熱可塑性樹脂、主溶媒を塗布して下地膜を形成した後、水性顔料インク組成物を印字する記録方法が提案されている。さらに、特許文献4には、ポリオレフィンからなる被記録媒体に、フッ素・アクリル系複合樹脂、シリコーン・アクリル系複合樹脂、塩化ビニル・アクリル系複合樹脂、エチレン-塩化ビニル共重合体樹脂および塩素化ポリオレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂と、水と、有機溶剤とを含むインクジェット記録用プライマーインクを塗布してプライマー層を形成した後、水性顔料インク組成物を印字する記録方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平10-309863号公報

特許文献2：特開平10-119428号公報

特許文献3：特開2006-281570号公報

特許文献4：特開2015-168796号公報

発明の概要

[0006] しかしながら、特許文献1および特許文献2に記載の方法は、プラスチックフィルムからなる被記録媒体上に中間層とインク受理層を設ける必要があ

る。また、この方法は、印刷物の滲み性、ムラ性が不十分である。また、特許文献3および特許文献4に記載の方法は、各種プラスチックフィルムに対する密着性がなく、かつ、印刷物の乾燥性および滲み性が不十分である。

[0007] 本発明は、このような従来の課題に鑑みてなされたものであり、保存安定性が優れ、プラスチックフィルムからなる各種被記録媒体との密着性を向上させ、かつインクジェット記録用インク組成物で印字した際の画像の密着性、滲み性、ムラ性および耐水性を向上させ得るインクジェット記録用プライマーインクおよびインクジェット記録用インクセットを提供することを目的とする。

[0008] 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、プラスチックフィルムからなる各種被記録媒体に塗布するインクジェット記録用プライマーインク組成物として、水溶性多価金属塩と、少なくとも2個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体と、アクリル系エマルジョンまたは酢酸ビニルエマルジョンのうち少なくともいずれか一方とを併用することにより、プラスチックフィルムからなる各種被記録媒体との密着性を向上させ、かつインクジェット記録用インク組成物で印字した画像の密着性、滲み性、ムラ性および耐水性に優れることを見出し、本発明を完成した。

[0009] すなわち、上記課題を解決する本発明の一局面のインクジェット記録用プライマーインクおよびインクジェット記録用インクセットは、プラスチックフィルムからなる被記録媒体に設けられるインクジェット記録用プライマーインクであり、(A)成分である水溶性多価金属塩と、(B)成分である少なくとも2個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体と、(C)成分であるアクリル系エマルジョンまたは酢酸ビニルエマルジョンのうち少なくともいずれか一方と、(D)成分である水とを含む、インクジェット記録用プライマーインクである。

[0010] また、上記課題を解決する本発明の一局面のインクジェット記録用インクセットは、上記インクジェット記録用プライマーインクと、インクジェット記録用インク組成物とを含む、インクジェット記録用インクセットである。

発明を実施するための形態

[0011] [インクジェット記録用プライマーインク]

本発明の一実施形態のインクジェット記録用プライマーインク（以下、プライマーインクともいう）は、プラスチックフィルムからなる被記録媒体に設けられる。プライマーインクは、（Ａ）成分である水溶性多価金属塩と、（Ｂ）成分である少なくとも２個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体と、（Ｃ）成分であるアクリル系エマルジョンまたは酢酸ビニルエマルジョンのうち少なくともいずれか一方と、（Ｄ）成分である水とを含む。

[0012] <（Ａ）成分>

プライマーインクは、（Ａ）成分として水溶性多価金属塩を含む。水溶性多価金属塩は、 Ca 、 Mg 等のアルカリ土類金属の解離性塩が例示される。具体的には、水溶性多価金属塩は、硝酸カルシウム、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ 、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ 、 $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ 、 MgSO_4 等が例示される。これらの中でも、水溶性多価金属塩は、カルシウム塩であることが好ましく、硝酸カルシウム、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ 、 $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ 等であることがより好ましい。

[0013] 水溶性多価金属塩の含有量は、特に限定されない。一例を挙げると、水溶性多価金属塩の含有量は、プライマーインク中に固形分換算で０．５質量％以上であることが好ましく、１質量％以上であることがより好ましい。水溶性多価金属塩の含有量は、プライマーインク中に固形分換算で１０質量％以下であることが好ましく、５質量％以下であることがより好ましい。水溶性多価金属塩の含有量が０．５質量％未満である場合、得られる印刷物は、鮮明性および滲み性が低下しやすい。一方、水溶性多価金属塩の含有量が１０質量％を超える場合、得られる印刷物は、耐水性が低下しやすい。

[0014] <（Ｂ）成分>

プライマーインクは、（Ｂ）成分として少なくとも２個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体を含む。少なくとも２個のヒドラジン残基を有す

るヒドラジン誘導体としては、2～10個、特に4～6個の炭素原子を含む下記のジカルボン酸ジヒドラジドが例示される。これらの中でも、少なくとも2個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体は、酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、こはく酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジドおよび／またはイタコン酸ジヒドラジド、2～4個の炭素原子を有する脂肪族の水溶性ジヒドラジン、たとえばエチレンー1,2-ジヒドラジン、プロピレンー1,3-ジヒドラジンおよびブチレンー1,4-ジヒドラジンが好ましく、これらの中でもアジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドがより好ましい。

[0015] 少なくとも2個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体の含有量は、特に限定されない。一例を挙げると、少なくとも2個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体の含有量は、プライマーインク中に固形分換算で、0.5質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましい。また、少なくとも2個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体の含有量は、プライマーインク中に固形分換算で、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。含有量が0.5質量%より小さいと、プライマーインクは、ポリオレフィンフィルムへの密着性が低下しやすい。一方、10質量%を超えると、ヒドラジン誘導体が全て溶解せず、プライマーインクの保存安定性が低下しやすい。

[0016] < (C) 成分 >

プライマーインクは、(C)成分としてアクリル系エマルジョンまたは酢酸ビニルエマルジョンのうち少なくともいずれか一方を含む。本実施形態において、これらアクリル系エマルジョンまたは酢酸ビニルエマルジョンは、水溶性多価金属塩の存在下でも安定性が良好なものが使用され得る。

[0017] (C)成分の含有量は、特に限定されない。一例を挙げると、(C)成分は、プライマーインク中に固形換算分で、0.5質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましい。また、(C)成分は、プ

ライマーインク中に固形換算分で、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。(C)成分の含有量が0.5質量%未満である場合、プライマーインクは、ポリエステルフィルム、ナイロンフィルムへの密着性が低下しやすい。一方、(C)成分の含有量が10質量%を超える場合、プライマーインクは、保存安定性が低下しやすい。

[0018] アクリル系エマルジョンは、水溶性多価金属塩の存在下でも安定性が良好なものが好ましい。一例を挙げると、アクリル系エマルジョンは、アクリルエマルジョン、スチレンーアクリル系エマルジョン、アクリルー酢酸ビニル系エマルジョン、アクリルー塩化ビニル系エマルジョン、アクリルーシリコーン系エマルジョン、アクリルーコロイダルシリカ系エマルジョン等である。また、これらの中でも、アクリル系エマルジョンは、被記録媒体との密着性が良好である点から、ガラス転移温度が $-10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ であるものがより好ましい。

[0019] 酢酸ビニルエマルジョンは、水溶性多価金属塩の存在下でも安定性が良好なものが好ましい。中でも、酢酸ビニルエマルジョンは、被記録媒体との密着性が良好である点から、ガラス転移温度が $-10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ であるものがより好ましい。

[0020] これらの中でも、(C)成分は、被記録媒体との密着性が良好である点から、アクリル系エマルジョンは、アクリルエマルジョン、スチレンーアクリル系エマルジョン、アクリルー酢酸ビニル系エマルジョン、アクリルー塩化ビニル系エマルジョンまたは酢酸ビニルエマルジョンのうち少なくともいずれか1つを含むことが好ましい。

[0021] <(D)成分>

プライマーインクは、(D)成分として水を含む。また、水の含有量は特に限定されない。水の含有量は、プライマーインクにおける、上記(A)～(C)成分および後述する任意成分以外の残部であってよい。

[0022] <任意成分>

プライマーインクは、上記した(A)～(D)成分以外に、必要に応じて

任意成分が配合されてもよい。任意成分としては、塩素化ポリオレフィンエマルジョン等のエマルジョンや、水溶性有機溶剤や、各種添加剤が例示される。添加剤としては、界面活性剤、保存性向上剤、消泡剤等が例示される。

[0023] 塩素化ポリオレフィンエマルジョンとしては、ポリオレフィン樹脂を塩素化し、エマルジョン化したものである。塩素化ポリオレフィンとしては、塩素化ポリプロピレン樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂等が例示される。本実施形態では、塩素化ポリオレフィンエマルジョンは、水溶性多価金属塩の存在下でも安定性が良好なものが使用される。塩素化ポリオレフィン樹脂における塩素含有量は特に限定されない。一例を挙げると、塩素含有量は、樹脂全体に対して1質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましい。また、塩素含有量は、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましい。

[0024] 水溶性有機溶剤としては、モノアルコール類、多価アルコール類、多価アルコールの低級アルキルエーテル類、ケトン類、エーテル類、エステル類、窒素含有化合物類等が例示される。これらは併用されてもよい。なお、得られるプライマー層の乾燥性の点から、水溶性有機溶剤は、用いられない方が好ましい。

[0025] 界面活性剤としては、アセチレンジオールおよびその誘導体、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が例示される。

[0026] 保存性向上剤としては、ヒンダートアミン、紫外線吸収剤、酸化防止剤等が例示される。ヒンダートアミンとしては、N-CH₃タイプ、N-Hタイプ、N-ORタイプ等が例示される。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ニッケル錯塩系紫外線吸収剤等が例示される。酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等が例示される。

[0027] 消泡剤としては、シリコーン系消泡剤、プルロニック系消泡剤等が例示さ

れる。

[0028] プライマーインク全体の説明に戻り、本実施形態のプライマーインクの製造方法は特に限定されない。一例を挙げると、プライマーインクは、(D)成分である水に、(A)成分である水溶性多価金属塩、(B)成分である少なくとも2個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体、(C)成分であるアクリル系エマルジョンまたは酢酸ビニルエマルジョンのうち少なくともいずれか一方、必要に応じて水溶性有機溶剤や各種添加剤を加え、ディスペー等で攪拌混合することにより製造し得る。

[0029] 以上のプライマーインクは、保存安定性が優れる。また、プラスチックフィルムからなる被記録媒体に、このインクジェット記録用プライマーインクによるプライマー層を設けることにより、プラスチックフィルムからなる各種被記録媒体との密着性を向上させ、かつインクジェット記録用インク組成物で印字した際の画像の密着性、滲み性および耐水性が向上する。

[0030] [インクジェット記録用インクセット]

本発明の一実施形態のインクジェット記録用インクセット（以下、インクセットともいう）は、インクジェット記録用プライマーインクと、インクジェット記録用インク組成物（以下、インク組成物ともいう）とを含む。インクジェット記録用プライマーインクは、上記実施形態において詳述したプライマーインクと同様である。

[0031] 本実施形態のインクセットは、上記したプライマーインクが使用される。そのため、プラスチックフィルムからなる被記録媒体に、プライマーインクによるプライマー層を設け、次いで、インクジェット記録用インク組成物で印字することにより、得られる画像の密着性、滲み性および耐水性が向上する。

[0032] <インクジェット記録用インク組成物>

インクジェット記録用インク組成物（以下、インク組成物ともいう）としては特に限定されない。本実施形態のインク組成物は、安全性が高く、無臭であり、VOCを削減し得る点において、水性顔料型インクジェット記録用

インク組成物であることが好ましい。また、インク組成物の組成は特に限定されない。以下、一例として、インク組成物が水性顔料型インクジェット記録用インク組成物である場合について説明する。

[0033] インク組成物は、好適には、顔料と、塩基性化合物と、樹脂エマルジョンと、水溶性有機溶剤とを含む。このようなインク組成物は、吐出信頼性が高い。

[0034] (顔料)

顔料は、アルカリ可溶性樹脂で被覆されていない顔料であってもよく、アルカリ可溶性樹脂で被覆された顔料であってもよい。本実施形態の顔料は、保存安定性が優れる点において、アルカリ可溶性樹脂で被覆された顔料であることが好ましい。さらに、アルカリ可溶性樹脂が2官能以上の架橋剤で架橋してなる樹脂で被覆された顔料であることが好ましい。

[0035] 顔料としては、一般にインクジェット用インクで使用される各種の無機顔料や有機顔料が例示される。無機顔料としては、酸化チタン、ベンガラ、アンチモンレッド、カドミウムイエロー、コバルトブルー、群青、紺青、カーボンブラック、黒鉛等の有色顔料（白色、黒色等の無彩色の着色顔料も含める）、および、炭酸カルシウム、カオリン、クレイ、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルク等の体質顔料が例示される。有機顔料としては、溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料、縮合多環顔料等が例示される。これらは併用されてもよい。

[0036] また、顔料としては、鮮明な色相が表現され得る点において、C. I. Pigment Red 5、7、12、57：1、122、146、202、282等の赤色系顔料；C. I. Pigment Blue 1、2、15：3、15：4、16、17、60等の青色系顔料；C. I. Pigment Violet 19等の紫色系顔料；C. I. Pigment Yellow 12、13、14、17、74、83、93、128、139、151、154、155、180、185、213等の黄色系顔料；C. I. Black 7（カーボンブラック）等が好ましい。

[0037] アルカリ可溶性樹脂で被覆された顔料の製造方法は特に限定されない。一例を挙げると、アルカリ可溶性樹脂で被覆された顔料は、塩基性化合物の存在下に以下に記載のアルカリ可溶性樹脂を溶解した水性溶液に顔料を分散させて得られた分散液を、酸析法や再公表WO 2005 / 116147号公報に記載のイオン交換手段や転相乳化法等により、顔料表面にアルカリ可溶性樹脂を析出させ、得られた沈殿物をろ過、水洗い、さらに必要であれば乾燥することにより得られ得る。

[0038] アルカリ可溶性樹脂で被覆された顔料は、アルカリ可溶性樹脂で被覆された顔料のアニオン性基の酸基の一部を中和するために必要な塩基性化合物をインク中に含有させて中和し、各種分散機を用いて水性媒体中に再分散させて使用し得る。なお、中和される酸基の割合は、50%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましい。また、酸基の割合は、90%以下であることが好ましく、80%以下であることが好ましい。これにより、得られる顔料は、分散安定性が向上し得る。

[0039] アルカリ可溶性樹脂としては、通常のインクや塗料の顔料分散用として使用されている、塩基性化合物の存在下で水性媒体に可溶の共重合体樹脂が利用され得る。一例を挙げると、アルカリ可溶性樹脂は、カルボキシル基を有する単量体、顔料との吸着性を向上させるための疎水性基を含有する単量体、好ましくは、炭素数12以上24以下のアルキル基および芳香族の環状炭化水素基を有する単量体との共重合体、あるいはこれらの単量体と必要に応じて他の重合可能な単量体と共に反応させて得られる共重合体が例示される。

[0040] カルボキシル基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、2-カルボキシエチル（メタ）アクリレート、2-カルボキシプロピル（メタ）アクリレート、無水マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、シトラコン酸、無水シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキルエステル等が例示される。

[0041] 上記顔料との吸着性を向上させるための疎水性基を含有する単量体として

は、長鎖アルキル基を有する単量体として、（メタ）アクリル酸等のラジカル重合性不飽和カルボン酸の炭素数が8以上のアルキルエステル類（例えば、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシステアリル（メタ）アクリレート等）、炭素数が8以上のアルキルビニルエーテル類（たとえば、ドデシルビニルエーテルなど）、炭素数が8以上の脂肪酸のビニルエステル類（たとえば、ビニル2-エチルヘキサノエート、ビニルラウレート、ビニルステアレートなど）、脂環族炭化水素基を有する単量体として、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等、芳香族炭化水素基を有する単量体として、ベンジル（メタ）アクリレート、スチレン、 α -スチレン、ビニルトルエン等のスチレン系単量体等、好ましくは、炭素数12以上24以下のアルキル基を有する単量体、芳香族の環状炭化水素基を有する単量体との共重合体が例示される。

[0042] 上記必要に応じて使用される他の重合可能な単量体としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシルなどの（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等が例示される。

[0043] アルカリ可溶性樹脂の酸価としては、40 mg KOH/g 以上であることが好ましく、70 mg KOH/g 以上であることがより好ましい。また、アルカリ可溶性樹脂の酸価は、300 mg KOH/g 以下であることが好ましく、250 mg KOH/g 以下であることがより好ましい。アルカリ可溶性樹脂の酸価が40 mg KOH/g 未満である場合、得られるアルカリ可溶性樹脂で被覆された顔料の水性分散液の分散安定性が低下しやすい。一方、アルカリ可溶性樹脂の酸価が300 mg KOH/g を超える場合、親水性が高くなり過ぎるため、貯蔵安定性、耐水性が低下しやすい。

[0044] アルカリ可溶性樹脂の分子量（重量平均分子量）としては、3000以上

であることが好ましく、7000以上であることがより好ましい。また、アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、200000以下であることが好ましく、100000以下であることがより好ましい。アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量が3000未満である場合、顔料の分散安定性や得られる印刷物の耐擦過性が低下しやすい。一方、アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量が200000を超える場合、粘度が高くなり、取扱性が低下しやすい。

[0045] なお、本実施形態において、酸価は、アルカリ可溶性樹脂を合成するために用いる単量体の組成に基づいて、アルカリ可溶性樹脂1gを中和するのに理論上要する水酸化カリウムのmg数を算術的に求めた理論酸価である。

[0046] また、重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法によって測定することができる。一例を挙げると、重量平均分子量は、GPC装置としてWater 2690（ウォーターズ社製）を用い、カラムとしてPLgel 5μ MIXED-D（Polymer Laboratories社製）を使用してクロマトグラフィーを行ない、ポリスチレン換算の重量平均分子量として求め得る。

[0047] （塩基性化合物）

塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのような無機塩基性化合物や、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、モノエタノールアミン、N，N－ジメチルエタノールアミン、N，N－ジエチルエタノールアミン、N，N－ジブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N－メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、N－メチルモルホリン、N－エチルモルホリンのような有機塩基性化合物等が例示される。これらの中でも、顔料分散性が優れる点から、塩基性化合物は、モノエタノールアミン、N，N－ジメチルエタノールアミン、N，N－ジエチルエタノールアミン、N，N－ジブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N－メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミンが好ましい。塩基性化合物は、併用されてもよい。

[0048] （アルカリ可溶性樹脂が2官能以上の架橋剤で架橋してなる樹脂で被覆され

た顔料)

アルカリ可溶性樹脂が2官能以上の架橋剤で架橋してなる樹脂で被覆された顔料の製造方法は特に限定されない。一例を挙げると、このような顔料は、まず、酸基が塩基性化合物で中和されてなるアルカリ可溶性樹脂と顔料を水性溶媒中に溶解または分散して、次いで、該アルカリ可溶性樹脂を塩析等して、不溶化された樹脂とすると共に顔料表面に付着させる。この付着してなる不溶化された樹脂を、50～90%の酸基を中和し、得られたアルカリ可溶性樹脂によって被覆された顔料を、分散された分散液を得、この分散液に架橋剤(2官能以上のエポキシ化合物の具体例としては、エポライト40E、100E、200E、400E、70P、200P、400P、1500NP、1600、80MF(共栄社化学(株)製)、デナコールEX-201、EX-211、EX-212、EX-313、EX-314、EX-321、EX-411、EX-421、EX-512、EX-521、EX-611、EX-612、EX-614、EX-614B、EX-622(ナガセケムテックス(株)製)等が例示できる。2官能以上の架橋剤の使用量は、アルカリ可溶性樹脂の酸基の50～90%が塩基性化合物で中和され、残存している酸基のうちの10～100%、好ましくは20～80%が架橋するように使用することが好ましい。)を添加した後、これを加熱することによって、顔料表面を被覆しているアルカリ可溶性樹脂を架橋させ不溶化させて被覆顔料を製造することができる。

[0049] (樹脂エマルジョン)

樹脂エマルジョンは、得られる印刷物の耐摩擦性を向上させるために好適に含有される。樹脂エマルジョンとしては、ガラス転移温度が20℃以下である樹脂が好ましい。中でも、樹脂エマルジョンは、ガラス転移温度が20℃以下であるアクリル系樹脂エマルジョン、スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、ポリエステル系樹脂エマルジョン、ポリウレタン系樹脂エマルジョン、ポリ酢酸ビニル系樹脂エマルジョン、ポリ塩化ビニル系樹脂エマルジョン、ポリブタジエン系樹脂エマルジョン、ポリエチレン系樹脂エマルジ

ン等が例示される。これらの中でも、得られる印刷物の外観および各種耐性が優れる点において、樹脂エマルジョンは、スチレンーアクリル系樹脂エマルジョンが好ましい。樹脂エマルジョンは、ガラス転移温度が20℃以下である樹脂が使用されることにより、得られる印刷物の塗膜の乾燥性やプラスチックフィルムからなる被記録媒体への密着性が良好となりやすい。

[0050] 樹脂エマルジョンの含有量は、インク組成物中、固形分換算で1質量%以上であることが好ましく、2質量%以上であることがより好ましい。また、樹脂エマルジョンの含有量は、インク組成物中、固形分換算で10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。樹脂エマルジョンの含有量が固形分換算で1質量%未満の場合、得られる印刷物は、外観および各種耐性が低下しやすい。一方、樹脂エマルジョンの含有量が固形分換算で10質量%を超える場合、インクの吐出が不安定になりやすい。

[0051] なお、本実施形態において、ガラス転移温度は、下記のw o o dの式により求めた理論上のガラス転移温度である。

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + W_3/T_{g3} + \dots + W_x/T_{gx}$$

(式中、 $T_{g1} \sim T_{gx}$ はアルカリ可溶性樹脂を構成する単量体1、2、3、 $\dots$ 、 x のそれぞれの単独重合体のガラス転移温度、 $W_1 \sim W_x$ は単量体1、2、3、 $\dots$ 、 x のそれぞれの重合分率、 T_g は理論ガラス転移温度を表す。w o o dの式におけるガラス転移温度は絶対温度である)。

[0052] (水溶性有機溶剤)

水溶性有機溶剤は、水と共に水性媒体として使用され得る。水としては、金属イオン等を除去したイオン交換水または蒸留水が例示される。また、水溶性有機溶剤を含有させることにより、インク組成物は、保存安定性、吐出安定性、インクの飛翔性等が改良され得る。

[0053] 水溶性有機溶剤としては、モノアルコール類、多価アルコール類、多価アルコールの低級アルキルエーテル類、ケトン類、エーテル類、エステル類、

窒素含有化合物類等が例示される。これらは併用されてもよい。

[0054] モノアルコール類としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、*n*-デカノール、またはこれらの異性体、シクロペンタノール、シクロヘキサノール等が例示される。これらの中でもモノアルコール類は、アルキル基の炭素数が1～6のアルコールであることが好ましい。

[0055] 多価アルコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノンジオール、1,10-デカンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール等が例示される。

[0056] 多価アルコールの低級アルキルエーテル類としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル等が例示される。

[0057] ケトン類としては、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、ジイソプロピルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が例示される。

[0058] エーテル類としては、イソプロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン等が例示される。

[0059] エステル類としては、プロピレンカルボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、乳酸エチル、酪酸エチル、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、および ϵ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクタム等の環状エステル等が例示される。

[0060] 窒素含有化合物類としては、尿素、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、オクチルピロリドン等が例示される。

[0061] 水溶性有機溶剤の含有量は、インク組成物中、20～40質量%であることが好ましい。水溶性有機溶剤の含有量が20質量%未満である場合、ノズル詰まりを起こしやすい。一方、水溶性有機溶剤の含有量が40質量%を超える場合、フィルム上での乾燥性が低下しやすい。

[0062] (添加剤)

本実施形態のインク組成物は、目的に応じて、適宜公知の顔料分散剤、表面張力を調整するために界面活性剤、防黴剤、防錆剤、増粘剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、保存性向上剤、消泡剤、pH調整剤等の添加剤が添加されてもよい。

[0063] 界面活性剤としては、アセチレングリコール系化合物、アセチレンジオール系化合物にエチレンオキサイドを付加して得られる化合物、シリコーン系界面化成剤およびフッ素系界面活性剤から選ばれる少なくとも1種が例示される。

[0064] 防黴剤としては、有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系、ハロアリルスルホン系、ヨードプロパギル系、*N*-ハロアルキルチオ系、ベンゾチアゾール系、ニトリル系、ピリジン系、8-オキシキノリン系、イソチアゾ

リン系、ジチオール系、ピリジンオキシド系、ニトロプロパン系、有機スズ系、フェノール系、第4アンモニウム塩系、トリアジン系、チアジアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイト系、ブロム化インダノン系、ベンジルブロムアセテート系、無機塩系等が例示される。

[0065] 防錆剤としては、ベンゾトリアゾール等が例示される。

[0066] 増粘剤としては、各種合成高分子、多糖類、多糖類誘導体、無機増粘剤等が例示される。

[0067] 酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等が例示される。

[0068] 紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチレート系、シアノアクリレート系、p-アミノ安息香酸のエステル類およびシュウ酸アニリド系等の紫外線吸収剤が例示される。

[0069] 保存性向上剤としては、ヒンダートアミン等が例示される。ヒンダートアミンとしては、N-CH₃タイプ、N-Hタイプ、N-ORタイプ等が例示される。

[0070] 消泡剤としては、シリコーン系化合物（シリコーン系消泡剤）、プルロニック系化合物（プルロニック系消泡剤）等が例示される。

[0071] pH調整剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム等が例示される。

[0072] インク組成物全体の説明に戻り、本実施形態のインク組成物の製造方法は特に限定されない。一例を挙げると、インク組成物は、（１）顔料、塩基性化合物の存在下にアルカリ可溶性樹脂を水中に溶解した水性樹脂ワニス、必要に応じて顔料分散剤等を混合した後、各種分散機（ボールミル、アトライター、ロールミル、サンドミル、アジテーターミル等）を利用して顔料を分散した後、さらに残りの材料を添加する方法、（２）顔料、塩基性化合物の存在下にアルカリ可溶性樹脂を水中に溶解した水性樹脂ワニス、必要に応じて顔料分散剤等を混合した後、各種分散機（ボールミル、アトライター、ロールミル、サンドミル、アジテーターミル等）を利用して顔料を分散した後

、酸析法や再公表WO 2005 / 116147号公報に記載のイオン交換手段や転相乳化法等により、顔料表面にアルカリ可溶性樹脂を析出させた顔料を得、次いで得られた顔料表面にアルカリ可溶性樹脂を析出させた顔料を塩基性化合物で中和し、各種分散機（高速攪拌装置等）を用いて水に再分散し、さらに残りの材料を添加して、水性顔料型インクジェット記録用インク組成物を調製する方法、（3）顔料、塩基性化合物の存在下にアルカリ可溶性樹脂を水中に溶解した水性樹脂ワニス、必要に応じて顔料分散剤等を混合した後、各種分散機、例えばボールミル、アトライター、ロールミル、サンドミル、アジテーターミル等を利用して顔料を分散した後、酸析法や再公表WO 2005 / 116147号公報に記載のイオン交換手段や転相乳化法等により、顔料表面にアルカリ可溶性樹脂を析出させた顔料を得、次いで得られた顔料表面にアルカリ可溶性樹脂を析出させた顔料をアルカリ可溶性樹脂の酸基の50～90%を塩基性化合物で中和し、各種分散機（高速攪拌装置等）を用いて水に再分散し、次いで2官能以上の架橋剤を加え、50～80℃で加熱し、架橋させ、さらに残りの材料を添加して、水性顔料型インクジェット用インク組成物を調製する方法等を挙げることができる。

[0073] 得られたインク組成物は、初期粘度が2.0 mPa・s以上に調整されることが好ましく、3.0 mPa・s以上に調整されることがより好ましい。また、インク組成物の初期粘度は、10.0 mPa・s以下に調整されることが好ましく、7.0 mPa・s以下に調整されることがより好ましい。また、インク組成物の静的表面張力は、27～32 mN/mに調整されることが好ましい。

[0074] 以上のインク組成物を含むインクセットは、プラスチックフィルムからなる被記録媒体に、プライマーインクによるプライマー層を設け、次いで、インク組成物で印字することにより、得られる画像の密着性、滲み性および耐水性が向上する。

[0075] [インクジェット記録用インクセットの印刷方法]

本発明一実施形態のインクジェット記録用インクセットの印刷方法（以下

、印刷方法ともいう）は、プライマーインクと、インク組成物とを含むインクセットを用いて被記録媒体に印刷する方法である。

[0076] 被記録媒体としては、ポリオレフィンフィルム、ポリエステルフィルム、ナイロンフィルム等のプラスチックフィルムが例示される。プライマーインクは、プラスチックフィルムからなる被記録媒体に対し、塗工またはインクジェット印字されることにより、被記録媒体に設けられる。

[0077] 塗工方法は特に限定されない。塗工は、従来周知の各種塗工装置を用いて実施し得る。一例を挙げると、塗工は、ブレードコータ、エアナイフコータ、ロールコータ、バーコータ、グラビアコータ、ロッドブレードコータ、リップコータ、カーテンコータおよびダイコータ等の各種塗工装置を用いることにより実施し得る。

[0078] インクジェット印字の方法は特に限定されない。一例を挙げると、プライマーインクは、インクカートリッジに收容され、シングルパス方式等のインクジェット記録装置に装着されたうえで、ノズルから被記録媒体に噴射され得る。また、インク組成物は、インクカートリッジに收容され、シングルパス方式等のインクジェット記録装置に装着されたうえで、ノズルから被記録媒体に噴射され得る。この際、噴射されたプライマーインクは、適宜乾燥され、プライマー層が形成される。その後、インク組成物は、プライマー層上に噴射される。その結果、被記録媒体上に、画像が形成され得る。

[0079] 以上の印刷方法によれば、プラスチックフィルムからなる被記録媒体において、密着性、滲み性および耐水性が優れた画像が形成され得る。

[0080] 以上、本発明の一実施形態について説明した。本発明は、上記実施形態に格別限定されない。なお、上記した実施形態は、以下の構成を有する発明を主に説明するものである。

[0081] (1) プラスチックフィルムからなる被記録媒体に設けられるインクジェット記録用プライマーインクであり、(A)成分である水溶性多価金属塩と、(B)成分である少なくとも2個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体と、(C)成分であるアクリル系エマルジョンまたは酢酸ビニルエマル

ジョンのうち少なくともいずれか一方と、(D)成分である水とを含む、インクジェット記録用プライマーインク。

[0082] このような構成によれば、インクジェット記録用プライマーインクは、保存安定性が優れる。また、このインクジェット記録用プライマーインクによるプライマー層を設けることにより、プラスチックフィルムからなる各種被記録媒体との密着性を向上させ、かつインクジェット記録用インク組成物で印字した際の画像の密着性、滲み性、ムラ性および耐水性が向上する。

[0083] (2) 前記(A)成分の含有量は、前記インクジェット記録用プライマーインク全体に対して、固形分換算で0.5～10質量%であり、前記(B)成分の含有量は、前記インクジェット記録用プライマーインク全体に対して、固形分換算で0.5～10質量%であり、前記(C)成分の含有量は、前記インクジェット記録用プライマーインク全体に対して、固形分換算で0.5～10質量%である、(1)記載のインクジェット記録用プライマーインク。

[0084] このような構成によれば、インクジェット記録用プライマーインクは、保存安定性がより優れる。また、プラスチックフィルムからなる被記録媒体に、このインクジェット記録用プライマーインクによるプライマー層を設けることにより、プラスチックフィルムからなる各種被記録媒体との密着性を向上させ、かつインクジェット記録用インク組成物で印字した際の画像の密着性、滲み性、ムラ性および耐水性がより向上する。さらに、得られる印刷物の鮮明性が向上する。

[0085] (3) 前記(C)成分は、アクリルエマルジョン、スチレンーアクリル系エマルジョン、アクリルー塩化ビニル系エマルジョン、アクリルー酢酸ビニル系エマルジョンまたは酢酸ビニルエマルジョンのうち少なくともいずれか1つを含む、(1)または(2)記載のインクジェット記録用プライマーインク。

[0086] このような構成によれば、プラスチックフィルムからなる被記録媒体に、このインクジェット記録用プライマーインクによるプライマー層を設けるこ

とにより、インクジェット記録用インク組成物で印字した際の画像の密着性がさらに向上する。

[0087] (4) (1) ~ (3) のいずれかに記載のインクジェット記録用プライマーインクと、インクジェット記録用インク組成物とを含む、インクジェット記録用インクセット。

[0088] このような構成によれば、プラスチックフィルムからなる被記録媒体に、このインクジェット記録用プライマーインクによるプライマー層を設け、次いで、インクジェット記録用インク組成物で印字することにより、得られる画像の密着性、滲み性および耐水性が向上する。

[0089] (5) 前記インクジェット記録用インク組成物は、水性顔料型インクジェット記録用インク組成物である、(4) 記載のインクジェット記録用インクセット。

[0090] このような構成によれば、水性顔料型インクジェット記録用インク組成物は、UV硬化型インクジェット用インク組成物と比較して、安全性が高く取り扱いし易く、溶剤性インクジェット用インク組成物と比較して、無臭でVOCの低減ができる。

[0091] (6) 前記水性顔料型インクジェット記録用インク組成物は、アルカリ可溶性樹脂で被覆された顔料と、塩基性化合物と、樹脂エマルジョンと、水溶性有機溶剤とを含む、(5) 記載のインクジェット記録用インクセット。

[0092] このような構成によれば、水性顔料型インクジェット記録用インク組成物は、吐出信頼性が高い。

[0093] (7) 前記水性顔料型インクジェット記録用インク組成物は、アルカリ可溶性樹脂が2官能以上の架橋剤で架橋してなる樹脂で被覆された顔料と、塩基性化合物と、樹脂エマルジョンと、水溶性有機溶剤とを含む、(5) または(6) 記載のインクジェット記録用インクセット。

[0094] このような構成によれば、水性顔料型インクジェット記録用インク組成物は、吐出信頼性が高く、滲み性が良好で、高色域を有する。

実施例

[0095] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。本発明は、これら実施例に何ら限定されない。なお、特に制限のない限り、「%」は「質量%」を意味し、「部」は「質量部」を意味する。

[0096] 使用した原料および調製方法を以下に示す。

(A) 成分（水溶性多価金属塩）：

(A-1) 酢酸カルシウム

(A-2) ギ酸カルシウム

(A-3) 硝酸カルシウム

(A-4) 塩化カルシウム

(A-5) 塩化マグネシウム

(B) 成分（少なくとも2個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体）：
：

(B-1) アジピン酸ジヒドラジド

(B-2) セバシン酸ジヒドラジド

(C) 成分（アクリル系エマルジョンまたは酢酸ビニルエマルジョン）：

(C-1) アクリルエマルジョン（ビニブラン2687、日信化学工業（株）製）

(C-2) スチレン-アクリルエマルジョン（NeoCryl XK-88、DSM Neoresins社製）

(C-3) アクリル-塩化ビニルエマルジョン（ビニブラン711、日信化学工業（株）製）

(C-4) アクリル-酢酸ビニルエマルジョン（ビニブランA70J9、日信化学工業（株）製）

(C-5) アクリル-シリコンエマルジョン（シャリーヌR-170S、日信化学工業（株）製）

(C-6) 酢酸ビニルエマルジョン（ビニブラン1129、日信化学工業（株）製）

（その他の成分）

界面活性剤：オルフィンE1010（固形分100%、HLB13、日信化学工業（株）製）

[0097] <プライマーインクの調製>

以下の表1に示される質量割合にしたがって（A）～（D）成分および界面活性剤を攪拌混合し、実施例1～24および比較例1～4のプライマーインクを調製した。

[0098]

[表1]

		表 1																								比較例			
		実施例																											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	1	2	3	4
(A)成分:水溶性多価金属塩 (固形分)	(A-1)酢酸カルシウム	2	0.5	1	5	10	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-	-	-	-	2	-	2	2	-
	(A-2)ギ酸カルシウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A-3)硝酸カルシウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-
	(A-4)塩化カルシウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-
	(A-5)塩化マグネシウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-
(B)成分:少なくとも2個のヒドロキシ残基を有するビドラジン誘導体 (固形分)	(B-1)アジピン酸ビドラジド	2	2	2	2	2	2	2	2	0.5	1	5	10	2	2	2	2	2	2	-	2	2	2	2	2	2	2	2	4
	(B-2)セバシン酸ビドラジド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C)成分:アクリル系エマルジョン/酢酸ビニルエマルジョン (固形分)	(C-1)アクリル	2	2	2	2	2	0.5	1	5	10	2	2	2	2	2	-	-	-	-	2	-	-	-	-	2	2	-	2	-
	(C-2)スチレン-アクリル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-3)アクリル-塩化ビニル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-4)アクリル-酢酸ビニル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	2	2	2	2	-	-	-	-	-
	(C-5)アクリル-シリコーン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C-6)酢酸ビニル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(D)成分:水		93.5	95	94.5	90.5	85.5	95	94.5	90.5	85.5	95	94.5	90.5	85.5	93.5	93.5	93.5	93.5	93.5	93.5	93.5	93.5	93.5	93.5	93.5	95.5	95.5	95.5	95.5
界面活性剤		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
保存安定性		○	○	○	○	△	○	○	○	△	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ポリプロピレン	密着性	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1
	滲み	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐水性	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○
PET	密着性	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	滲み	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐水性	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○
ナイロン	密着性	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	滲み	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐水性	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0099] <インク組成物1の調製>

(水性樹脂ワニス)

ガラス転移温度40℃、重量平均分子量30000、酸価185mg KOH/gの、アクリル酸/ラウリルアクリレート/ベンジルメタクリレート/スチレン共重合体25質量部を水酸化カリウム3.9質量部と水71.1質量部との混合溶液に溶解させ、固形分25%の水性樹脂ワニスを調製した。

[0100] (水性ブラックインクベースの調製)

上記水性樹脂ワニスの32質量部に水48質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスを調製した。このワニスに、さらにカーボンブラック(商品名プリンテックス90、デグサ社(現オリオンエンジニアードカーボンス社、以下同じ)製)を20質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性ブラックインクベースを調製した。

[0101] 上記ブラックインクベースを顔料濃度が5%となるように水で希釈した後、希釈液に対して陽イオン交換樹脂(DOWEX MONOSPHERE (H)650C、ダウ・ケミカル社製)を5%添加し攪拌し、pHが4未満となるまでイオン交換し、樹脂被覆顔料を得た。その後、イオン交換樹脂をメッシュで濾過し、吸引濾過し、樹脂被覆顔料を含有する含水ケーキ(固形分25%)を作製した。

[0102] (水性顔料分散液の製造)

上記含水ケーキに、樹脂被覆顔料中のアルカリ可溶性樹脂酸価の80%を中和するために要する水酸化ナトリウムと顔料濃度を12%とするために要する水を加え、高圧乳化分散装置(ゴーリンホモジナイザー(A.P.V. GAULIN INK. 社製))で攪拌し、水性顔料分散液を得た。

[0103] 次いで、上記水性顔料分散液の34質量部、樹脂エマルジョン(ネオクリルA-1092(固形分48.5%、スチレン-アクリル系エマルジョン、DSM Neoresins社製、ガラス転移温度6℃))を7質量部、プロピレングリコールを25質量部、界面活性剤(オルフィンE1010(固形分100%、HLB13、日信化学工業(株)製))を0.5質量部、水を33.5質量部を攪拌混合し、インク組成物1を調製した。

[0104] <インク組成物2の調製>

(水性樹脂ワニス)

重量平均分子量 30,000、酸価 185 KOHmg/g の、アクリル酸／ラウリルアクリレート (LA)／スチレン＝25／30／45 の共重合体 25 質量部を水酸化カリウム 4.9 質量部と水 70.1 質量部との混合溶液に溶解させて、固形分 25 % の水性樹脂ワニスを得た。

[0105] (水性顔料ベースインク)

上記水性樹脂ワニス (固形分 25 %) 32 質量部に水 48 質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスを調製した。このワニスに、さらにカーボンブラック (商品名 プリントックス 90、デグサ社 (現オリオンエンジニアードカーボنز社) 製) 20 質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性ブラックベースインクを調製した。

[0106] (アルカリ可溶性樹脂で被覆された顔料の製造)

上記ベースインクを顔料濃度が 5 % となるように水で希釈した後、希釈液に対して陽イオン交換樹脂 (DOWEX MONOSPHERE (H) 650C、ダウケミカル社製) を 5 % 添加し攪拌して、pH が 4 未満となるまでイオン交換し、樹脂被覆顔料を得た。その後、イオン交換樹脂をメッシュで濾過した後、吸引濾過し、樹脂被覆顔料を含有する含水ケーキ (固形分 25 %) を得た。

[0107] (水性顔料分散液) (樹脂：顔料＝8：20)

上記樹脂被覆顔料を含有する含水ケーキに、樹脂被覆顔料中のアルカリ可溶性樹脂酸価の 65 % を中和する水酸化ナトリウムと顔料濃度が 12 % となるような水を加えた後、高圧乳化分散装置：ゴーリンホモジナイザー (A.P.V. GAULIN INK. 社製) で攪拌し、水性顔料分散液を得た。

[0108] (架橋粒子水性分散液)

水性顔料分散液の 75 質量部、2 官能以上の架橋剤 (エポライト 1600) の 1.2 質量部と水の 23.8 質量部を加え、60℃で 24 時間加熱し、架橋粒子水性分散液を得た。

[0109] (インク組成物 2)

次いで、水性顔料分散液の、40 質量部、樹脂エマルジョン (ネオクリル

A1091)の10質量部、プロピレングリコール21質量部、界面活性剤(サーフィノール440、エアープロダクツ社製)の1質量部、水の28質量部を攪拌混合して、インク組成物2を得た。

[0110] <プライマー層の形成>

実施例1～24および比較例1～4で調製したそれぞれのプライマーインクを、ポリプロピレンフィルム(P2161、25 μ m、東洋紡(株)製)、ナイロンフィルム(N1100、15 μ m、東洋紡(株)製)、PETフィルム(E5100、12 μ m、東洋紡(株)製)に#4のバーコートで塗布し、加熱乾燥させることにより、プライマーインクベタ印刷物(プライマー層)を作製した。この時のプライマー層の膜厚は、1 μ mとした。

[0111] (印刷物)

それぞれのプライマー層の上に、セイコーエプソン(株)製のインクジェットプリンタ(PX-105)を用いてそれぞれのインク組成物を吐出して印刷し、加熱乾燥させることにより、それぞれ実施例1～24および比較例1～4の印刷物を作製した。

[0112] 実施例1～24および比較例1～4において調製したそれぞれのプライマーインクについて、以下の評価方法にしたがって保存安定性を評価した。また、それぞれの印刷物について、以下の評価方法にしたがって密着性、滲み、耐水性を評価した。結果を表1に示す。

[0113] <保存安定性>

それぞれのプライマーインクをガラス瓶に充填し、60℃で7日間静置した後、分離および析出物の有無を観察し、以下の評価基準にしたがって保存安定性を評価した。

(評価基準)

○：プライマーインクは、液相の分離および析出物がなく、均一であった。

△：プライマーインクは、液相の分離および析出物がわずかにみられた。

×：プライマーインクは、液相の分離および析出物が認められ、かつ、不

均一であった。

[0114] <密着性>

それぞれの印刷物の表面に、ニチバン（株）製の粘着シート（セロテープ（登録商標））の粘着層側の面を貼り付け、引き剥がす操作を行い、以下の評価基準にしたがって密着性を評価した。

（評価基準）

○：印刷物が全く剥離しなかった。

△：印刷物が一部剥離した。

×：粘着シートを貼りつけた部分の印刷物の全面が剥離した。

[0115] <滲み>

それぞれの印刷物の表面に、約0.3mmの細線を印刷し、滲みによる太りを観察し、以下の評価基準にしたがって滲みを評価した。

（評価基準）

○：印刷物は、滲みがなく、そのままの太さで印刷できていた。

△：印刷物は、部分的に太りがみられたが、2倍以上の太りは観察されなかった。

×：印刷物は、全体的に2倍以上の太りが観察された。

[0116] <耐水性>

それぞれの印刷物の表面に文字を印刷し、その部分を濡らした綿棒で20回摩擦した後の印刷物の状態を観察し、以下の評価基準にしたがって耐水性を評価した。

（評価基準）

○：印字がかすれなかった。

△：印字がわずかにかすれたが、文字がはっきりと判読できた。

×：印字がかすれて文字が判読できなかった。

[0117] 表1に示されるように、（A）～（D）成分を含む本発明のプライマー組成物は、いずれも保存安定性が良好であり、かつ、得られた印刷物の密着性、滲み性および耐水性が優れていた。一方、（A）成分である水溶性多価金

属塩を含んでいない比較例 1 のプライマー組成物を含むインクセットは、得られた印刷物に滲みが多く生じた。また、(C) 成分を含んでいない比較例 2 のプライマー組成物を含むインクセットは、特にナイロンや PET フィルムに対する密着性が劣った。さらに、(B) 成分である少なくとも 2 個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体を含んでいない比較例 3 のプライマー組成物を含むインクセットは、特にポリプロピレンフィルムに対する密着性が劣った。加えて、(A) 成分および (C) 成分を含んでいない比較例 4 のプライマー組成物を含むインクセットは、特に各種被記録媒体に適用された際に滲みが生じただけでなく、特にナイロンや PET フィルムに対する密着性が劣った。

請求の範囲

- [請求項1] プラスチックフィルムからなる被記録媒体に設けられるインクジェット記録用プライマーインクであり、
- (A) 成分である水溶性多価金属塩と、
- (B) 成分である少なくとも2個のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体と、
- (C) 成分であるアクリル系エマルジョンまたは酢酸ビニルエマルジョンのうち少なくともいずれか一方と、
- (D) 成分である水とを含む、インクジェット記録用プライマーインク。
- [請求項2] 前記(A)成分の含有量は、前記インクジェット記録用プライマーインク全体に対して、固形分換算で0.5～10質量%であり、
- 前記(B)成分の含有量は、前記インクジェット記録用プライマーインク全体に対して、固形分換算で0.5～10質量%であり、
- 前記(C)成分の含有量は、前記インクジェット記録用プライマーインク全体に対して、固形分換算で0.5～10質量%である、請求項1記載のインクジェット記録用プライマーインク。
- [請求項3] 前記(C)成分は、アクリルエマルジョン、スチレンーアクリル系エマルジョン、アクリルー塩化ビニル系エマルジョン、アクリルー酢酸ビニル系エマルジョンまたは酢酸ビニルエマルジョンのうち少なくともいずれか1つを含む、請求項1または2記載のインクジェット記録用プライマーインク。
- [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記録用プライマーインクと、インクジェット記録用インク組成物とを含む、インクジェット記録用インクセット。
- [請求項5] 前記インクジェット記録用インク組成物は、水性顔料型インクジェット記録用インク組成物である、請求項4記載のインクジェット記録用インクセット。

[請求項6] 前記水性顔料型インクジェット記録用インク組成物は、アルカリ可溶性樹脂で被覆された顔料と、塩基性化合物と、樹脂エマルジョンと、水溶性有機溶剤とを含む、請求項5記載のインクジェット記録用インクセット。

[請求項7] 前記水性顔料型インクジェット記録用インク組成物は、アルカリ可溶性樹脂が2官能以上の架橋剤で架橋された樹脂で被覆された顔料と、塩基性化合物と、樹脂エマルジョンと、水溶性有機溶剤とを含む、請求項5または6記載のインクジェット記録用インクセット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M5/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, C09D11/326(2014.01)i, C09D11/54(2014.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41M5/00, B41J2/01, C09D11/326, C09D11/54

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2004-142226 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 20 May 2004 (20.05.2004), claims; paragraphs [0042] to [0059], [0069], [0099], [0106], [0115]; examples 7, 10 to 11 (Family: none)	1, 3-5 6 2, 7
Y	JP 2004-137302 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 13 May 2004 (13.05.2004), claims; examples 9 to 17 (Family: none)	6
A	JP 2011-178895 A (Fujifilm Corp.), 15 September 2011 (15.09.2011), (Family: none)	6-7

☒ 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
15 June 2017 (15.06.17)

Date of mailing of the international search report
27 June 2017 (27.06.17)

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/JP2017/015150

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-97597 A (Seiko Epson Corp.), 14 April 2005 (14.04.2005), & US 2005/0124728 A1	6
A	JP 2004-351618 A (Fujifilm Corp.), 16 December 2004 (16.12.2004), (Family: none)	1
A	JP 2005-22329 A (Canon Inc.), 27 January 2005 (27.01.2005), (Family: none)	1
A	JP 2007-245370 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B41M5/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, C09D11/326(2014.01)i, C09D11/54(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B41M5/00, B41J2/01, C09D11/326, C09D11/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2004-142226 A（旭化成ケミカルズ株式会社）2004.05.20, 特許請求の範囲, [0042]-[0059], [0069], [0099], [0106], [0115], 実施例7, 10-11（ファミリーなし）	1, 3-5 6 2, 7
Y	JP 2004-137302 A（三菱製紙株式会社）2004.05.13, 特許請求の範囲, 実施例9-17（ファミリーなし）	6
A	JP 2011-178895 A（富士フイルム株式会社）2011.09.15, （ファミリーなし）	6-7

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

15.06.2017

国際調査報告の発送日

27.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

野田 定文

2H

9711

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-97597 A (セイコーエプソン株式会社) 2005. 04. 14, & US 2005/0124728 A1	6
A	JP 2004-351618 A (富士フイルム株式会社) 2004. 12. 16, (ファミリーなし)	1
A	JP 2005-22329 A (キヤノン株式会社) 2005. 01. 27, (ファミリーなし)	1
A	JP 2007-245370 A (三菱製紙株式会社) 2007. 09. 27, (ファミリーなし)	1