(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
2024年10月31日(31.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/225212 A1

(51) 国際特許分類:
B41M 5/00 (2006.01)　*C09D 11/322* (2014.01)
B41J 2/01 (2006.01)　*C09D 11/54* (2014.01)
B41J 2/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2024/015692

(22) 国際出願日：　2024年4月22日(22.04.2024)

(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 2023-072102　2023年4月26日(26.04.2023)　JP

(71) 出願人: コニカミノルタ株式会社 (**KONICA MINOLTA, INC.**) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目７番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小俣　猛憲 (**OMATA Takenori**); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目７番２号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).

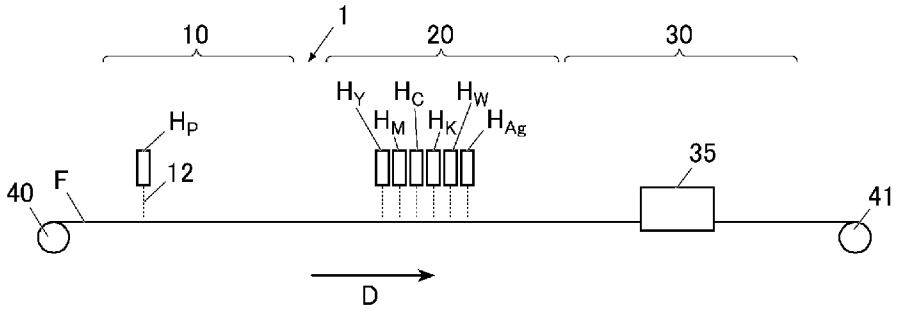
(74) 代理人: 弁理士法人光陽国際特許事務所 (**KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番３号 東京宝塚ビル１７階 Tokyo (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** IMAGE FORMING METHOD AND IMAGE FORMING SYSTEM

(54) 発明の名称： 画像形成方法及び画像形成システム



(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing an image forming method and an image forming system that can achieve both rapid drying and injection stability of ink, and that do not damage a base material. This image forming method is characterized by comprising a step of discharging and applying, onto a base material, a first ink and a second ink containing at least one of a pigment, an inorganic particle, an organic particle and a resin, water, and a water-soluble solvent, and at least one drying step of drying a coating film by microwave irradiation, wherein a complex dielectric constant ε"2 of the second ink at a drying rate of 95% is larger than a complex dielectric constant ε"1 of the first ink at a drying rate of 95%, and a drying rate D1 when the first ink is dried at 80°C for 20 seconds is larger than a drying rate D2 when the second ink is dried at 80°C for 20 seconds.

WO 2024/225212 A1

[続葉有]

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明の課題は、インクの高速乾燥と射出安定性を両立でき、かつ基材ダメージのない画像形成方法及び画像形成システムを提供することである。 基材上に、少なくとも、顔料、無機粒子、有機粒子及び樹脂のいずれか一種以上と、水及び水溶性溶媒を含有する第１インク及び第２インクを吐出し塗布する工程と、マイクロ波を照射することにより塗膜を乾燥させる少なくとも一つの乾燥工程と、を有し、かつ、前記第２インクの乾燥率９５％での複素誘電率ε"２が、前記第１インクの乾燥率９５％での複素誘電率ε"１より大きく、前記第１インクを８０℃にて２０秒間乾燥させたときの乾燥率Ｄ１が、前記第２インクを８０℃にて２０秒間乾燥させたときの乾燥率Ｄ２より大きいことを特徴とする画像形成方法。

明　細　書

発明の名称 ： 画像形成方法及び画像形成システム

技術分野

[0001] 本発明は、画像形成方法及び画像形成システムに関する。より詳しくは、インクの高速乾燥と射出安定性を両立でき、かつ基材ダメージのない画像形成方法等に関する。

背景技術

[0002] 最近、軟包装やラベルの印刷を高速化したいとの要望が強いが、従来の雰囲気を温める方法、例えば熱風を当てる方法や赤外線ヒーターによって加熱する方法では、インクだけでなく、基材も同時に加熱されるため、当該基材にダメージを多く与えるような熱量は付与できない。

[0003] そして、インクの射出安定性を向上させるためには、インクがヘッドノズルで乾燥して固着することを防ぐために当該インクに沸点の高い保湿剤を多く含有させることが必要となるが、これにより当該インクの乾燥にはさらに多量の熱量が必要となり、限定された熱量で乾燥時間を長くするか、低速で印刷するしかない状態であった。したがって、乾燥性とインクの射出安定性とはトレードオフの関係となっている。

[0004] インク全体を加熱・乾燥するその他の方法としては、例えば特許文献１及び特許文献２に開示されている技術のように樹脂を含有しない水性インクにマイクロ波を照射する方法が挙げられる。

[0005] マイクロ波を照射する方法は、マイクロ波吸収能を有する物質のみに直接マイクロ波を作用させることにより乾燥対象物を熱する方法であるため、当該乾燥対象物のみを乾燥することができる指向性が高い乾燥方法である。基材は加熱せずに直接インクを加熱することができ、基材ダメージを意識せずに高速乾燥に必要な出力をかけうる方法である。

[0006] しかしながら、上記の特許文献１及び特許文献２に開示されている技術においては、通常インクジェット印刷ではＹＭＣＫＷ等の複数のインクを同時

に射出して一括して乾燥する形で使用されるが、このような方法だとインク材料種の乾燥性に応じて乾燥不足や過剰乾燥による基材ダメージが生じる問題があった。

[0007] 特許文献３には、導電率の高いカーボンブラック及び樹脂を含有するインクと誘電加熱方式を組み合わせることによってスパークを防止し、乾燥性制御を行う技術が開示されている。しかしながら、乾燥性制御には別の観点からのアプローチも考えられることから改善の余地が残されていた。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平５－２７８２５９号公報

特許文献2：特開２０２２－１４７０５２号公報

特許文献3：特開２０１９－１５１０７１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、インクの高速乾燥と射出安定性を両立でき、かつ基材ダメージのない画像形成方法及び画像形成システムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討した結果、複素誘電率及び乾燥率をある特定の範囲内に制御した第１インク及び第２インクにマイクロ波を照射することによって上記課題を解決できることを見いだし本発明に至った。

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0011] １．インクの塗布工程と乾燥工程とを有する画像形成方法であって、前記インクが、少なくとも、顔料、無機粒子、有機粒子及び樹脂のいずれか一種以上と、水及び水溶性溶媒を含有し、前記インクの塗布工程が、基材上に少なくとも第１インク及び第２インクを吐出し塗布する工程であり、前記乾燥

工程のうち少なくとも一つの乾燥工程が、マイクロ波を照射することにより塗膜を乾燥させる工程であり、前記第１インク及び前記第２インクの乾燥率９５％での複素誘電率を、それぞれ、ε′′１及びε′′２としたとき、当該ε′′１及びε′′２が下記式（１）を満たし、

式（１）：　ε′′１＜ε′′２

前記第１インク及び前記第２インクを８０℃にて２０秒間乾燥させたときの乾燥率を、それぞれ、Ｄ１及びＤ２としたとき当該Ｄ１及びＤ２が下記式（２）を満たす

式（２）：　Ｄ２＜Ｄ１

ことを特徴とする画像形成方法。

[0012] ２．前記第１インクの複素誘電率ε′′１及び前記第２インクの複素誘電率ε′′２が、下記式（３）を満たす

式（３）：　（ε′′２／ε′′１）＜２０

ことを特徴とする第１項に記載の画像形成方法。

[0013] ３．前記水溶性溶媒が、沸点が２００℃以上である保湿剤を含有し、前記保湿剤の含有量が、前記第１インク又は前記第２インクに対して３～２０質量％の範囲内であり、前記第１インク又は前記第２インクに対して、前記マイクロ波を周波数２．４５ＧＨｚにて照射したときの、２５℃における複素誘電率ε′′が、１３～６０．０の範囲内であることを特徴とする第１項に記載の画像形成方法。

[0014] ４．前記保湿剤の含有量が、前記第１インクより前記第２インクにおいて多いことを特徴とする第３項に記載の画像形成方法。

[0015] ５．前記インクが、ヒドロキシ基を有する界面活性剤を含有することを特徴とする第１項に記載の画像形成方法。

[0016] ６．前記インクが、ジオール構造を有する界面活性剤を含有することを特徴とする第１項に記載の画像形成方法。

[0017] ７．前記基材が、樹脂フィルムであることを特徴とする第１項に記載の画像形成方法。

[0018] ８．前記インクの塗布工程において、撥水膜を有するインクジェットヘッドを用い、かつ、当該撥水膜に対する前記第１インク及び前記第２インクの接触角が、２５℃において６０～８０の範囲内であることを特徴とする第１項に記載の画像形成方法。

[0019] ９．インクの塗布工程の前に、プレコート液の塗布工程を有することを特徴とする第１項に記載の画像形成方法。

[0020] １０．前記インクジェットヘッドが、ノズル循環機構を備えることを特徴とする第８項に記載の画像形成方法。

[0021] １１．前記インクジェットヘッドが、インクが注入される少なくとも１つの圧力室と、前記圧力室の圧力変動を生じさせる圧力発生手段と、前記圧力室に連通し、該圧力室の圧力変動により該圧力室内から外部に吐出されるインクの流路となるノズルと、前記圧力室に連通し、該ノズルよりも内方のインクを排出させて該圧力室への注入経路に戻す循環路と、を備え、前記循環路が２つ以上あることを特徴とする第１０項に記載の画像形成方法。

[0022] １２．前記マイクロ波の照射による乾燥工程にて、１００℃以下の風を当てることによって第１インク及び第２インクの塗布物を乾燥させることを特徴とする第１項に記載の画像形成方法。

[0023] １３．インクの塗布手段と乾燥手段とを有する画像形成システムであって、

前記インクが、少なくとも、顔料、無機粒子、有機粒子及び樹脂のいずれか一種以上と、水及び水溶性溶媒を含有し、

前記インクの塗布手段が、基材上に少なくとも第１インク及び第２インクを吐出し塗布する手段であり、

前記乾燥手段のうち少なくとも一つの乾燥手段が、マイクロ波を照射することにより塗膜を乾燥させる手段であり、

前記第１インク及び前記第２インクの乾燥率９５％での複素誘電率を、それぞれ、ε′′１及びε′′２としたとき、当該ε′′１及びε′′２が下記式（１）を満たし、

式（１）：　ε′′１＜ε′′２

前記第１インク及び前記第２インクを８０℃にて２０秒間乾燥させたときの乾燥率を、それぞれ、Ｄ１及びＤ２としたとき当該Ｄ１及びＤ２が下記式（２）を満たす

式（２）：　Ｄ２＜Ｄ１

ことを特徴とする画像形成システム。

発明の効果

[0024] 本発明の上記手段により、インクの高速乾燥と射出安定性を両立でき、かつ基材ダメージのない画像形成方法及び画像形成システムを提供することができる。

[0025] 本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

[0026] 本発明の画像形成方法は、複素誘電率及び乾燥率をある特定の範囲内に制御した第１インク及び第２インクにマイクロ波を照射することによって画像形成時のインクの高速乾燥と射出安定性を両立でき、かつ基材ダメージがない。

[0027] 前述のように、従来技術においては、画像形成時における乾燥性制御を、雰囲気を温めることやマイクロ波を照射することによって行っていた。しかしながら、乾燥性とインクの射出安定性とのトレードオフの関係が解消できないことや、時間経過に伴う一部のインクの過剰乾燥によるインク塗膜表面の荒れ及び基材ダメージを生じること等の画像不良の問題があった。

[0028] 本発明の画像形成方法においては、主に、指向性の高いマイクロ波照射によってインクを乾燥させるため乾燥対象物以外のものを直接加熱することがないため基材ダメージがない。

[0029] また、インクの乾燥時に雰囲気の温度を高めすぎなくてよく、インク吐出時にヘッドのノズル部分にて当該インクが乾燥し、それにより射出性が低下することがない。また、基

材も加熱されないので加熱された基材によってインク吐出部が加温されるこ

ともなく、射出性が低下することもない。

[0030] しかしながら、複数の種類のインクによって形成された画像のマイクロ波吸収能は、各インクの乾燥が進んでいない乾燥前期では大きな差はないが、乾燥が進んだ乾燥後期の各インクのマイクロ波吸収能に差があることがわかった。乾燥後期ではインクの色や樹脂等の固形分の種類によって大きな差がでるため、マイクロ波の照射によって乾燥させる時間が長くなると一部のインクが過剰に乾燥し、インクによって形成された塗膜の表面が荒れたり、基材にダメージを与えてしまう。このように、乾燥後期のマイクロ波吸収能の差が一括乾燥時の乾燥不足や基材ダメージにつながることが分かった。

[0031] そこで、各々のインクの色や樹脂等の固形分の種類によって差がでるマイクロ波吸収能を第１インク及び第２インクの複素誘電率をある特定の範囲内にすることによって制御し、かつ、乾燥率をも考慮しているため、速乾性のある均一な乾燥性制御をすることができ、これによって良質な画像を形成することができると推察される。

[0032] すなわち、インクに直接作用し、基材や雰囲気を加熱しないマイクロ波の照射による乾燥を行うことにより、高速乾燥と射出性を両立しうる状態となった。しかし、一方で当該マイクロ波の照射による乾燥によっても、複数の色を同時に印刷し乾燥するような形態においては、特に、各インクの乾燥後期のマイクロ波吸収性の違いによって乾燥性が大きく異なる。

[0033] したがって、何の考慮もせずにマイクロ波で一括乾燥すると、乾燥後期において一部インクが過剰乾燥されて基材ダメージが生じたり、乾燥不足が生じる等の不具合が出ていた。

[0034] このことから、本発明では、乾燥後期のマイクロ波吸収性の違いを考慮し、複素誘電率に応じて各インクの乾燥性制御を行うことで、この問題を解消し、良質な画像を形成できたと推察される。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]本発明に好ましい記録装置の一例の模式図

[図2A]循環型インクジェットヘッドＨのメンテナンス動作においてインクを

圧力室に引き込む様子を表す概念図

[図2B]循環型インクジェットヘッドのメンテナンス動作においてインクが形成するメニスカスが復帰される様子を表す概念図

[図3]ベタ領域の画像パターンの一例

[図4]ベタ領域がそれぞれ個別に描画された画像パターンの一例

発明を実施するための形態

[0036] 本発明の画像形成方法は、インクの塗布工程と乾燥工程とを有する画像形成方法であって、前記インクが、少なくとも、顔料、無機粒子、有機粒子及び樹脂のいずれか一種以上と、水及び水溶性溶媒を含有し、前記インクの塗布工程が、基材上に少なくとも第１インク及び第２インクを吐出し塗布する工程であり、前記乾燥工程のうち少なくとも一つの乾燥工程が、マイクロ波を照射することにより塗膜を乾燥させる工程であり、前記第１インク及び前記第２インクの乾燥率９５％での複素誘電率を、それぞれ、ε′′１及びε′′２としたとき、当該ε′′１及びε′′２が前記式（１）を満たし、前記第１インク及び前記第２インクを８０℃にて２０秒間乾燥させたときの乾燥率を、それぞれ、Ｄ１及びＤ２としたとき当該Ｄ１及びＤ２が前記式（２）を満たすことを特徴とする。この特徴は、下記各実施形態（態様）に共通する又は対応する技術的特徴である。

[0037] 本発明の実施態様としては、前記第１インクの複素誘電率ε′′１及び前記第２インクの複素誘電率ε′′２が、前記式（３）を満たすことが、均一な乾燥性制御の観点から好ましい。

[0038] 前記水溶性溶媒が、沸点が２００℃以上である保湿剤を含有し、前記保湿剤の含有量が、前記第１インク又は前記第２インクに対して３～２０質量％の範囲内であり、前記第１インク又は前記第２インクに対して、前記マイクロ波を周波数２．４５ＧＨｚにて照射したときの、２５℃における複素誘電率ε′′が、１３～６０．０の範囲内であることが、均一な乾燥性制御の観点から好ましい。

[0039] 前記保湿剤の含有量が、前記第１インクより前記第２インクにおいて多い

ことが、均一な乾燥性制御の観点からより好ましい。

[0040] 前記インクが、ヒドロキシ基を有する界面活性剤を含有することが、前記第１インク及び前記第２インクの塗布性の観点から好ましい。

[0041] 前記インクが、ジオール構造を有する界面活性剤を含有することが、前記第１インク及び前記第２インクの塗布性の観点からより好ましい。

[0042] 前記基材が、樹脂フィルムであったとしても基材へのダメージがないため、好適に用いることができる。

[0043] 前記インクの塗布工程において、撥水膜を有するインクジェットヘッドを用い、かつ、当該撥水膜に対する前記第１インク及び前記第２インクの接触角が、２５℃において６０～８０の範囲内であることが、インクの射出安定性を向上させ、高速乾燥を可能とする観点から好ましい。

[0044] インクの塗布工程の前に、プレコート液の塗布工程を有することが、前記第１インク及び前記第２インクのピニング性及び均一な乾燥性制御の観点から好ましい。

[0045] 前記インクジェットヘッドが、ノズル循環機構を備えることが、前記第１インク及び前記第２インクの射出安定性の観点から好ましい。

[0046] 前記インクジェットヘッドが、インクが注入される少なくとも１つの圧力室と、前記圧力室の圧力変動を生じさせる圧力発生手段と、前記圧力室に連通し、該圧力室の圧力変動により該圧力室内から外部に吐出されるインクの流路となるノズルと、前記圧力室に連通し、該ノズルよりも内方のインクを排出させて該圧力室への注入経路に戻す循環路と、を備え、前記循環路が２つ以上あることが、前記第１インク及び前記第２インクの射出安定性の観点から好ましい。

[0047] 前記マイクロ波の照射による乾燥工程にて、１００℃以下の風を当てることによって第１インク及び第２インクの塗布物を乾燥させることが、乾燥性制御の観点から好ましい。

[0048] 本発明の画像形成システムは、インクの塗布手段と乾燥手段とを有する画像形成システムであって、前記インクが、少なくとも、顔料、無機粒子、有

機粒子及び樹脂のいずれか一種以上と、水及び水溶性溶媒を含有し、前記インクの塗布手段が、基材上に少なくとも第１インク及び第２インクを吐出し塗布する手段であり、前記乾燥手段のうち少なくとも一つの乾燥手段が、マイクロ波を照射することにより塗膜を乾燥させる手段であり、前記第１インク及び前記第２インクの乾燥率９５％での複素誘電率を、それぞれ、ε′′１及びε′′２としたとき、当該ε′′１及びε′′２が前記式（１）を満たし、前記第１イ

ンク及び前記第２インクを８０℃にて２０秒間乾燥させたときの乾燥率を、それぞれ、Ｄ１及びＤ２としたとき当該Ｄ１及びＤ２が前記式（２）を満たすことを特徴し、本発明の画像形成方法に好適に用いられる。

[0049] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0050] [本発明の画像形成方法の概要]

本発明の画像形成方法は、インクの塗布工程と乾燥工程とを有する画像形成方法であって、前記インクが、少なくとも、顔料、無機粒子、有機粒子及び樹脂のいずれか一種以上と、水及び水溶性溶媒を含有し、前記インクの塗布工程が、基材上に少なくとも第１インク及び第２インクを吐出し塗布する工程であり、前記乾燥工程のうち少なくとも一つの乾燥工程が、マイクロ波を照射することにより塗膜を乾燥させる工程であり、前記第１インク及び前記第２インクの乾燥率９５％での複素誘電率を、それぞれ、ε′′１及びε′′２としたとき、当該ε′′１及びε′′２が下記式（１）を満たし、

式（１）： ε′′１＜ε′′２

前記第１インク及び前記第２インクを８０℃にて２０秒間乾燥させたときの乾燥率を、それぞれ、Ｄ１及びＤ２としたとき当該Ｄ１及びＤ２が下記式（２）を満たす

式（２）： Ｄ２＜Ｄ１

ことを特徴とする。

[0051] 前述のように、画像形成時における乾燥性制御を、雰囲気を温めることやマイクロ波を照射することによって行うだけでは、乾燥性とインクの射出安定性とのトレードオフの関係が解消できないことや、時間経過に伴う一部のインクの過剰乾燥によるインク塗膜表面の荒れ及び基材ダメージを生じること等の画像不良の問題がある。

[0052] 本発明においては、インクに直接作用し、基材や雰囲気を加熱しないマイクロ波の照射による乾燥を行うことにより、高速乾燥と射出性を両立し得る。しかし、一方で当該マイクロ波の照射による乾燥によっても、複数の色を同時に印刷し乾燥するような形態においては、特に、各インクの乾燥後期のマイクロ波吸収性の違いによって乾燥性が大きく異なる。

[0053] したがって、何の考慮もせずにマイクロ波で一括乾燥すると、乾燥後期において一部インクが過剰乾燥されて基材ダメージが生じたり、乾燥不足が生じる等の不具合が生じる。

[0054] これに対して、本願発明においては、上記構成の画像形成方法において、乾燥後期のマイクロ波吸収性の違いを考慮し、複素誘電率に応じて各インクの乾燥性制御を行うことで、この問題を解消し、良質な画像を形成する。

以下において、各工程及び構成要素について順次説明をする。

[0055] １．画像形成方法

（１．１）インクの塗布工程

本発明に係るインクの塗布工程は、基材上に少なくとも第１インク及び第２インクを吐出し塗布する工程である。なお、第１インク塗布工程と第２インク塗布工程におけるそれぞれのインクの塗布はほぼ同時である。

[0056] （１．１．１）インク

本発明に係るインクは、その目的に応じて、顔料、樹脂、水、水溶性溶媒及び界面活性剤の含有割合等においてその種類が異なり、乾燥後期における複素誘電率、すなわち本発

明においては乾燥率９５％での各インクの複素誘電率が異なる。

[0057] したがって、乾燥後期の複素誘電率が他のインクに比べて相対的に小さい

インク（第１インク）は、当該インクの乾燥率が相対的に大きい方が均一な乾燥性制御に優れる。また、乾燥後期の複素誘電率が第１インクに比べて相対的に大きいインク（第２インク）は、当該インクの乾燥率が相対的に小さい方が均一な乾燥性制御に優れている。

[0058] このような観点から、前記第１インク及び前記第２インクの乾燥率９５％での複素誘電率を、それぞれ、ε′′１及びε′′２としたとき、当該ε′′１及びε′′２が下記式（１）を満たし、

式（１）： ε′′１＜ε′′２

前記第１インク及び前記第２インクを８０℃にて２０秒間乾燥させたときの乾燥率を、それぞれ、Ｄ１及びＤ２としたとき当該Ｄ１及びＤ２が下記式（２）を満たす

式（２）： Ｄ２＜Ｄ１

ことで、インクの高速乾燥と射出安定性を両立でき、かつ基材ダメージがなくなる。

[0059] なお、本発明においては、上記のように成分、含有量等が異なる種類の複数のインクを用いるが、例えば二種類のインクに着目した場合、一方のインクを第１インクとし、他方を第２インクとする。そして、当該第１インクと第２インクは、前述のようにそれらの乾燥後期における複素誘電率及び乾燥率が、相対的に異なることを特徴としている。

[0060] 複素誘電率及び乾燥率は、例えばインクが含有する色材や水溶性溶媒に含まれる保湿剤等の量によって制御することができる。

[0061] 前記第１インクと前記第２インクとは、基材上の同じ箇所に塗布されるだけでなく、別々の箇所に塗布されてもよい。

[0062] （顔料）

本発明に係るインクは、顔料としては、アニオン性の分散顔料、例えば表面にアニオン性基を有する自己分散性顔料や、アニオン性の高分子分散剤により分散された顔料、表面をアニオン性の樹脂で被覆されて分散された顔料を用いることが好ましい。また、前記顔料を分散させるための顔料分散剤を

含有することが好ましい。特に、アニオン性高分子分散剤で分散された顔料を用いることが、分散性に優れ、プレコート液と顔料が適度に反応してピニングする点で好ましい。

[0063] 顔料としては、従来公知のものを特に制限なく使用でき、例えば酸化チタン等の無機粒子を含有する無機顔料及び不溶性顔料、レーキ顔料等の有機粒子を含有する有機顔料を好ましく用いることができる。

[0064] 〔不溶性顔料〕

不溶性顔料としては、特に限定するものではないが、例えばアゾ、アゾメチン、メチン、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、キナクリドン、アントラキノン、ペリレン、インジゴ、キノフタロン、イソインドリノン、イソインドリン、アジン、オキサジン、チアジン、ジオキサジン、チアゾール、フタロシアニン、ジケトピロロピロール等が好ましい。

[0065] 〔有機顔料〕

好ましく用いることのできる具体的な有機顔料としては、以下の顔料が挙げられる。

[0066] マゼンタ又はレッド用の顔料としては、例えばＣ．Ｉ．ピグメントレッド２、Ｃ．Ｉ．
ピグメントレッド３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５７：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１３９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２２２、Ｃ．Ｉ．ピグメント・バイオレット１９等が挙げられる。

[0067] オレンジ又はイエロー用の顔料としては、例えばＣ．Ｉ．ピグメントオレ

ンジ３１、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ４３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１７、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー７４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２８、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３８、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５５等が挙げられる。特に色調と耐光性のバランスにおいて、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５５が好ましい。

[0068] グリーン又はシアン用の顔料としては、例えばＣ．Ｉ．ピグメントブルー１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー６０、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン７等が挙げられる。

[0069] また、ブラック用の顔料としては、例えばＣ．Ｉ．ピグメントブラック１、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック６、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック７等が挙げられる。

[0070] 〔無機顔料〕

無機顔料としては、種々の色の無機顔料を用いることができる。特に白色顔料として、無機顔料を用いることが好ましい。白色顔料は、当該白色顔料を含有するインクが硬化して形成される硬化膜を、白色に呈させる顔料であれば、特に制限されない。

[0071] 白色顔料としては、例えば酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、微粉ケイ酸や合成ケイ酸塩等のシリカ類、タルク、クレイ等が挙げられる。中でも、白色度（発色性）の観点から、白色金属酸化物であることが好ましく、酸化チタンであることがより好ましい。これらは、一種単独で用いても、二種以上併用してもよい。

[0072] なお、インク吐出安定性と密着性の確保が一般に困難な酸化チタンにおいて、本発明により特に好適に滲みを生じにくくし、かつ、密着性を高めるこ

とができる。酸化チタンには、アナターゼ型、ルチル型及びブルーカイト型の三つの結晶形態があるが、汎用なものとしてはアナターゼ型とルチル型に大別できる。特に限定するものではないが、屈折率が大きく隠蔽性が高いルチル型が好ましい。具体的には、富士チタン工業株式会社のＴＲシリーズ、テイカ株式会社のＪＲシリーズや石原産業株式会社のタイペークなどが挙げられる。

[0073] 〔顔料分散剤〕

本発明に係るインクは、顔料を含有する場合には、前記顔料を分散させるための顔料分散剤を含有することが好ましい。本発明に係る顔料を分散させるための顔料分散剤は、格別限定されないがアニオン性基を有する高分子分散剤が好ましく、分子量が５０００～２０００００の範囲内のものを好適に用いることができる。

[0074] 高分子分散剤としては、例えばスチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた二種以上の単量体に由来する構造を有するブロック共重合体、ランダム共重合体及びこれらの塩、ポリオキシアルキレン、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル等を挙げることができる。高分子分散剤は、アクリロイル基を有することが好ましく中和塩基で中和して添加することが好ましい。

[0075] 特に、顔料が酸化チタンであるとき、酸化チタンは、アクリロイル基を有する高分子分散剤で分散されていることが好ましい。中和塩基は特に限定されないが、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン等の有機塩基であることが好ましい。

[0076] また、高分子分散剤の添加量は、顔料に対して、１０～１００質量％の範囲内であることが好ましく、１０～４０質量％の範囲内がより好ましい。

[0077] 顔料は、顔料を上記高分子分散剤で被覆した、いわゆるカプセル顔料の形態を有することが特に好ましい。顔料を高分子分散剤で被覆する方法としては、公知の種々の方法を用いることができるが、例えば転相乳化法、酸析法

、又は、顔料を重合性界面活性剤により分散し、そこへモノマーを供給し、重合しながら被覆する方法などを好ましく例示できる。

[0078] 特に好ましい方法として、水不溶性樹脂を、メチルエチルケトンなどの有機溶媒に溶解し、さらに塩基にて樹脂中の酸性基を部分的、若しくは完全に中和後、顔料及びイオン交換水を添加し、分散したのち、有機溶媒を除去し、必要に応じて加水して調製する方法を挙げることができる。

[0079] 前記インク中における顔料の分散状態の平均粒径は、５０ｎｍ以上、２００ｎｍ未満であることが好ましい。これにより、顔料の分散安定性を向上でき、前記インクの保存安定性を向上できる。顔料の粒子径測定は、動的光散乱法、電気泳動法等を用いた市販の粒径測定機器により求めることができるが、動的光散乱法による測定が簡便で、かつ該粒子径領域を精度よく測定できる。

[0080] 顔料は、分散剤及びその他所望する諸目的に応じて必要な添加物とともに、分散機により分散して用いることができる。

[0081] 分散機としては、従来公知のボールミル、サンドミル、ラインミル、高圧ホモジナイザー等を使用できる。中でもサンドミルによって顔料を分散させると、粒度分布がシャープとなるため好ましい。また、サンドミル分散に使用するビーズの材質は、格別限定されないが、ビーズ破片の生成やイオン成分のコンタミネーションを防止する観点から、ジルコニア又はジルコンであることが好ましい。さらに、このビーズ径は、０．３～３ｍｍの範囲内であることが好ましい。

[0082] 前記インクにおける顔料の含有量は格別限定されないが、酸化チタンについては、７～１８質量％の範囲内が好ましく、有機顔料については０．５～７質量％の範囲内が好ましい範囲である。

[0083] （樹脂）

インクに樹脂が含有されると、当該インクの記録媒体への定着性を高めることができる。樹脂としては、例えば塩化ビニル系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、

ポリエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂等が挙げられる。その中でも、前記インクが、イオン性を有する樹脂を含有することが、定着性、成膜性等の観点から好ましい。

[0084] 後述する乾燥工程にてマイクロ波による乾燥を行う際には、イオン性を有する樹脂がマイクロ波によって直接加熱されるため、製膜性が向上し、かつ、基材への密着性が向上する。上記のイオン性を有する樹脂は、水不溶性樹脂微粒子であることが好ましく、樹脂微粒子のガラス転移温度（Ｔｇ）が４０～９０℃の範囲内であることが好ましい。

[0085] 前記ガラス転移温度は、ＤＳＣ（示差走査熱量測定装置）を用いて－３０～２００℃の範囲内の温度域で昇温速度１０℃／分の条件で昇温させたときの吸熱ピークから、ガラス転移温度（Ｔｇ）を読み取ることによって特定することができる。

[0086] 本発明で好ましく用いられる水不溶性樹脂は、インクを受容でき、当該インクに対して溶解性又は親和性を示す水不溶性樹脂である。本発明において用いられる「水不溶性樹脂微粒子」とは、本来水不溶性であるが、ミクロな微粒子として樹脂が水系媒体中に分散する形態を有するものであり、乳化剤等を用いて強制乳化させ水中に分散している非水溶性樹脂、又は、分子内に親水性の官能基を導入して、乳化剤や分散安定剤を使用することなくそれ自身で安定な水分散体を形成する自己乳化できる非水溶性樹脂である。これらの樹脂は通常、水又は水／アルコール混合溶媒中に乳化分散させた状態で用いられる。

[0087] なお、本発明において、「水不溶性」とは、樹脂を１０５℃で２時間乾燥させた後、２５℃の水１００ｇに溶解させたときに、その溶解量が１０ｇ以下、好ましくは５ｇ以下、さらに好ましくは１ｇ以下である樹脂をいう。ただし、樹脂が塩生成基を有する場合、溶解量は、その種類に応じて、樹脂の塩生成基を酢酸又は水酸化ナトリウムで１００％中和したときの溶解量である。

[0088] 前記ガラス転移温度（Ｔｇ）が４０～９０℃の範囲内の樹脂としては、ア

クリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル又はウレタン樹脂とアクリル樹脂の複合樹脂のいずれかであることが好ましい。特に、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル又はウレタン樹脂とアクリル樹脂の複合樹脂であり、これら樹脂微粒子の平均粒径が２００ｎｍ以下であることが好ましい。また、前記平均粒径は、１００～１５０ｎｍの範囲内であることがより好ましい。

[0089] 上記ポリエステル、ウレタン樹脂、アクリル樹脂又はウレタン樹脂とアクリル樹脂の複合樹脂微粒子は、アニオン性であることが好ましい。中でも、インクに含有される樹脂微粒子は、酸構造を有することが好ましく、界面活性剤の添加量が少なくても、水中に分散させることが可能となり、耐水性が向上する。これを、自己乳化型といい、界面活性剤を使用することなく又は使用量が少なくても分子イオン性のみで、水中に樹脂が分散安定化しうることを意味する。

[0090] 酸構造の例には、カルボキシ基（－ＣＯＯＨ）、スルホン酸基（－SO_3H）等の酸基等が含まれる。酸構造は、樹脂において側鎖に存在していてもよく、末端に存在していてもよい。本発明に係るインクは、特にスルホン酸基を有する水分散性ポリエステルを含有することが好ましく、これにより基材に対する高い密着性が得られる。

[0091] 上記酸構造の一部又は全部は、中和されていることが好ましく、酸構造を中和することにより、樹脂の水分散性を向上させることができる。酸構造を中和する中和剤としては、例えば有機アミン類が好ましく、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミンを用いることが好ましい。また、本発明に係るインクは、０．１５質量％の酢酸カルシウム水溶液との凝集性が０．２以下である樹脂微粒子を、３～１５質量％の範囲内で含有することが好ましい。

[0092] このように凝集性の低い樹脂微粒子を用いることにより、基材への高い濡れ性を確保しつつ高い射出安定性を得られ、より高画質で、基材密着性に優

れる。

[0093] 以下、各樹脂について説明する。

[0094] 〔ポリエステル〕

水不溶性樹脂粒子として用いられるポリエステル骨格を有するポリエステルは、多価アルコール成分と多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステル等の多価カルボン酸成分とを用いて得ることができる。

[0095] 前記多価アルコール成分としては、二価のアルコール（ジオール）、具体的には炭素数２～３６の範囲内のアルキレングリコール（エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，４－ブチレングリコール、１，６－ヘキサンジオール等）、炭素数４～３６の範囲内のアルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等）、炭素数６～３６の範囲内の脂環式ジオール（１，４－シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールＡ等）、前記脂環式ジオールの炭素数２～４の範囲内のアルキレンオキシド（エチレンオキシド（以下、ＥＯと略記する。）、プロピレンオキシド（以下、ＰＯと略記する。）、ブチレンオキシド（以下、ＢＯと略記する。））付加物（付加モル数１～３０の範囲）又はビスフェノール類（ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ等）の炭素数２～４の範囲内のアルキレンオキシド（ＥＯ、ＰＯ、ＢＯ等）付加物（付加モル数２～３０の範囲）等が挙げられる。これらは、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0096] 前記多価カルボン酸成分としては、二価のカルボン酸（ジカルボン酸）、具体的には炭素数４～３６の範囲内のアルカンジカルボン酸（コハク酸、アピジン酸、セバシン酸等）、アルケニルコハク酸（ドデセニルコハク酸等）、炭素数４～３６の範囲内の脂環式ジカルボン酸（ダイマー酸（２量化リノール酸）等）、炭素数４～３６の範囲内のアルケンジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸等）、又は炭素数８～３６の範囲

内の芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸又はこれらの誘導体、ナフタレンジカルボン酸等）等が挙げられる。これらは、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0097] 前記ポリエステルとしては、分子内にアニオン性基を有するポリエステルが好ましく、中でもスルホン酸基を含有するポリエステルが好ましい。

[0098] スルホン酸基を含むポリエステルを得る公知の合成法としては、例えばスルホン酸基を有するジカルボン酸とジオールとの重縮合反応等の方法によって得ることもできる。また、ジカルボン酸とスルホン酸塩を有するジオールとの重縮合反応等の方法により得ることもできる。

[0099] スルホン酸基を有するジカルボン酸成分としては、例えば２－スルホテレフタル酸、５－スルホイソフタル酸、４－スルホナフタレンイソフタル酸－２，７－ジカルボン酸及び５－（４－スルホフェノキシ）イソフタル酸、又はそれらのアルカリ金属塩等を挙げられる。

[0100] スルホン酸基を有するジオールとしては、例えば２－スルホ－１，４－ブタンジオール、２，５－ジメチル－３－スルホ－２，５－ヘキサンジオール、又はそれらのアルカリ金属塩等が挙げられる。

[0101] 前記ポリエステルの数平均分子量としては、１０００～５００００の範囲内が好ましく、２０００～２００００の範囲内がより好ましい。

[0102] 前記ポリエステルとしては、市販品を使用してもよく、スルホン酸基を有する水分散性ポリエステルの市販品としては、例えば東洋紡社製バイロナールＭＤ－１１００、ＭＤ－１２００、ＭＤ－１２４５、ＭＤ－１４８０、ＭＤ－１５００、ＭＤ－２０００、互応化学社製プラスコートＺ－２２１、Ｚ－４４６、Ｚ－５６１、Ｚ－８８０、Ｚ－３３１０、高松油脂社製ペスレジンＡ－５２０、Ａ－６１３Ｄ、Ａ－６１５ＧＥ、Ａ－６４０、Ａ－６４５ＧＨ、Ａ－６４７ＧＥＸ、Ａ－１１０Ｆ、Ａ－１６０Ｐなどが挙げられる。

[0103] 前記の中でも、ガラス転移温度（Ｔｇ）が４０～９０℃の範囲内の樹脂が特に好ましく、例えば東洋紡社製バイロナールＭＤ－１１００、ＭＤ－１２００、ＭＤ－１２４５、ＭＤ－１５００、ＭＤ－２０００、互応化学社製プ

ラスコートＺ－２２１、Ｚ－４４６、Ｚ－５６１、高松油脂社製ペスレジンＡ－５２０、Ａ－６１３Ｄ、Ａ－６１５ＧＥ、Ａ－６４０、Ａ－６４５ＧＨ、Ａ－６４７ＧＥＸなどが挙げられる。これらは、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0104] 〔ウレタン樹脂〕

本発明に係る水不溶性樹脂粒子として用いられるウレタン樹脂としては、親水基を有するものを用いることができる。ウレタン樹脂は、その分子内に水溶性官能基すなわち親水基を有する自己乳化型ウレタンを分散させた水分散体、又は界面活性剤を併用して強力な機械剪断力の下で乳化した強制乳化型ウレタンの水分散体であることが好ましい。水分散体におけるウレタン樹脂は、ポリオールと有機ポリイソシアネート及び親水基含有化合物との反応により得ることができる。

[0105] 上記ウレタン樹脂の水分散体の調製に使用し得るポリオールの例には、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、及びポリオレフィン系ポリオールなどが含まれる。

[0106] ポリエステルポリオールの例には、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、１，２－及び１，３－プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，３－及び１，４－ブタンジオール、３－メチルペンタンジオール、ヘキサメチレングリコール、１，８－オクタンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、ビスフェノールＡ、水添ビスフェノールＡ、トリメチロールプロパン、シクロヘキサンジメタノール等の低分子ポリオール；コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、テトラヒドロフラン酸、エンドメチンテトラヒドロフラン酸、及びヘキサヒドロフタル酸などの多価カルボン酸との縮合物が含まれる。

[0107] ポリエーテルポリオールの例には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレンポリテトレメチレングリコール、及びポリテトラメチレングリコールな

どが含まれる。

[0108] ポリカーボネートポリオールの例には、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート又はホスゲン等の炭酸誘導体と、ジオールとの反応により得ることができる。

[0109] 上記ジオールの例には、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、１，２－及び１，３－プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，３－及び１，４－ブタンジオール、３－メチルペンタンジオール、ヘキサメチレングリコール、１，８－オクタンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、ビスフェノールＡ、水添ビスフェノールＡ、トリメチロールプロパン、及びシクロヘキサンジメタノールなどが含まれる。

[0110] また、ウレタン樹脂の水分散体の調製に使用し得る有機ポリイソシアネートの例には、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、ポリメリックＭＤＩ、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ）などの芳香族イソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＭＤＩ）などの脂肪族イソシアネート；イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、４，４′－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加ＭＤＩ、Ｈ１２ＭＤＩ）などの脂環族イソシアネートが含まれる。これらは、一種類のみを単独で使用してもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0111] また、ウレタン樹脂の水分散体の調製に使用し得る親水基含有化合物の例には、２，２－ジメチロールプロピオン酸、２，２－ジメチロールブタン酸、２，２－ジメチロール酪酸、２，２－ジメチロール吉草酸、グリシンなどのカルボン酸含有化合物、及びそのナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩などの誘導体；タウリン（すなわち、アミノエチルスルホン酸）、エトキシポリエチレングリコールスルホン酸などのスルホン酸含有化合物、及びそのナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩等の誘導体が含まれる。

[0112] ウレタン樹脂は、公知の方法により得ることができる。例えば上述したポ

リオールと有機ポリイソシアネートと、親水基含有化合物とを混合し、３０～１３０℃の範囲内で３０分～５０時間反応させることにより、ウレタンプレポリマーを得ることができる。ウレタンプレポリマーは、鎖伸長剤により伸長してポリマー化することで、親水基を有するウレタン樹脂となる。

[0113] 鎖伸長剤としては、水及び／又はアミン化合物であることが好ましい。鎖伸長剤として水やアミン化合物を用いることにより、遊離イソシアネートと短時間で反応して、イソシアネート末端プレポリマーを効率よく伸長させることができる。

[0114] 鎖伸長剤としてのアミン化合物の例には、エチレンジアミン、トリエチレンジアミンなどの脂肪族ポリアミン；メタキシレンジアミン、トルイレンジアミンなどの芳香族ポリアミン；ヒドラジン、アジピン酸ジヒドラジド等のポリヒドラジノ化合物等が含まれる。アミン化合物には、上記ポリアミンとともに、ポリマー化を大きく阻害しない程度で、ジブチルアミンなどの一価のアミンやメチルエチルケトオキシム等を反応停止剤として含んでいてもよい。

[0115] なお、ウレタンプレポリマーの合成においては、イソシアネートと不活性であり、ウレタンプレポリマーを溶解しうる溶媒を用いてもよい。これらの溶媒の例には、ジオキサン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、トルエン、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が含まれる。反応段階で使用されるこれらの親水性有機溶媒は、最終的に除去されるのが好ましい。

[0116] また、ウレタンプレポリマーの合成においては、反応を促進させるために、アミン触媒（例えばトリエチルアミン、Ｎ－エチルモルフォリン、トリエチルジアミン等）、スズ系触媒（例えばジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、オクチル酸スズ
等）、及びチタン系触媒（例えばテトラブチルチタネート等）などの触媒を添加してもよい。

[0117] ウレタン樹脂の数平均分子量は、分岐構造や内部架橋構造を導入して可能

な限り大きくすることが好ましく、数平均分子量５００００～１０００００００の範囲内であることが好ましい。分子量を上記範囲内にすることにより、ウレタン樹脂が溶媒に溶けにくくなるので、耐候性、耐水性に優れた塗膜が得られるからである。また、ウレタン樹脂は市販品を用いてもよい。ウレタン樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）が４０～９０℃の範囲内の市販品の例には、楠本化成社製のＮｅｏｒｅｚ　Ｒ－９６７、Ｒ－６００、Ｒ－９６７１、日華化学社製のエバファノールＨＡ－５６０、第一工業製薬社製のＳＦ８７０などが含まれる。

[0118] なお、数平均分子量（Ｍｎ）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定される値であり、例えば株式会社島津製作所製「ＲＩＤ－６Ａ」（カラム：東ソー株式会社製「ＴＳＫ－ＧＥＬ」、溶媒：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、カラム温度：４０℃）を用いて、ポリスチレン標準試料で作成した検量線から求めることができる。

[0119] 〔アクリル樹脂〕

水不溶性樹脂粒子として用いられるアクリル樹脂は、アクリル酸エステル成分、メタクリル酸エステル成分、またスチレン成分等との共重合体を用いて得ることができる。

[0120] アクリル酸エステル成分、メタクリル酸エステル成分の例には、（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）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸－４－ヒドロキブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸、ジ（メタ）アクリル酸（ジ）エチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸－１，４－ブタンジオール、ジ（メタ）アクリル酸－１，６－ヘキサンジオール、トリ（メタ）アクリル酸トリメチロールプロパン、ジ（メタ）アク

リル酸グリセリン、（メタ）アクリル酸－２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル、及びアクリルアミド等が含まれる。

[0121] スチレン成分の例には、スチレン、４－メチルスチレン、４－ヒドロキシスチレン、４－アセトキシスチレン、４－アセチルスチレン及びスチレンスルホン酸などが含まれる。これらの成分は、一種類のみを単独で使用してもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0122] 上記アクリル樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）は、１０００～５００００の範囲内であることが好ましく、２０００～２００００の範囲内であることがより好ましい。上記アクリル樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）が１０００以上であると、塗膜の凝集力が強くなり、密着性が向上し、５００００以下であると、有機溶媒に対する溶解性が良く、乳化分散体の粒子径の微小化が促進されるからである。

[0123] また、上記アクリル樹脂としては、市販品を用いてもよい。アクリル樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）が４０～９０℃の範囲内の市販品の例には、ジャパンコーティングレジン社製モビニール６８９９Ｄ、６９６９Ｄ、６８００、トーヨーケム社製ＴＯＣＲＹＬ　Ｗ－７１４６、Ｗ－７１４７、Ｗ－７１４８、Ｗ－７１４９、Ｗ－７１５０などのアクリル系エマルジョン等が含まれる。

[0124] なお、数平均分子量（Ｍｎ）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定される値であり、例えば株式会社島津製作所製「ＲＩＤ－６Ａ」（カラム：東ソー株式会社製「ＴＳＫ－ＧＥＬ」、溶媒：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、カラム温度：４０℃）を用いて、ポリスチレン標準試料で作成した検量線から求めることができる。

[0125] 〔複合樹脂微粒子〕

インクに含有しうる複合樹脂微粒子は、アクリル樹脂が、ウレタン樹脂に乳化されてなる複合樹脂微粒子であることが好ましい。すなわち、アクリル樹脂から構成される内部層、及びウレタン樹脂から構成される表面層を有す

る複合樹脂微粒子であることが好ましい。

[0126] ここで、上記ウレタン樹脂は、水不溶性樹脂粒子としてのアクリル樹脂と連続相である水との界面に存在して、水不溶性樹脂粒子を保護する樹脂と異なる水不溶性樹脂粒子層として機能する。このようにアクリル樹脂をウレタン樹脂により乳化させてなる複合樹脂微粒子とすることで、アクリル樹脂とウレタン樹脂とをそれぞれ乳化させて混合するのと比べて、画像（塗膜）の物性を向上させることができるとともに、複合樹脂微粒子の貯蔵安定性も改善することができる。

[0127] 上記アクリル樹脂がウレタン樹脂に乳化されてなる複合樹脂微粒子において、ウレタン樹脂（Ｕ）とアクリル樹脂（Ａ）との質量比率の値（Ｕ／Ａ）は、（４０／６０）～（９５／５）の範囲内であることが好ましい。ウレタン樹脂（Ｕ）の存在割合がそのような範囲内であると、分散剤との相溶性が向上し、耐溶媒性も向上する。

[0128] また、アクリル樹脂（Ａ）の存在割合が上記範囲であると、アクリル系フィルムに対する密着性に優れる。上記存在割合において、ウレタン樹脂（Ｕ）とアクリル樹脂（Ａ）との質量比率の値（Ｕ／Ａ）は、（４０／６０）～（８０／２０）の範囲内であることが好ましい。

[0129] 複合樹脂微粒子中におけるアクリル樹脂とウレタン樹脂とを合わせた合計の樹脂濃度は、特に限定されないが、５．０質量％以上であることが好ましく、１０．０～７０．０質量％の範囲内であることがより好ましい。上記樹脂濃度がそのような範囲内であると、インクの記録媒体への定着性が良好となる。

[0130] また、ウレタン樹脂によるアクリル樹脂の乳化においては、上記ウレタン樹脂とともに、乳化剤として作用する界面活性剤を用いることができる。ここで、乳化剤を添加することにより、複合樹脂微粒子の貯蔵安定性を向上させることができる。上記乳化剤としては、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤を用いることができる。アクリル樹脂が、ウレタン樹脂に乳化されてなる複合樹脂微粒子を用いることにより、吸収性基材又は非吸収性

基材に対する画像（塗膜）の定着性を向上させることができる。

[0131] 前記複合樹脂微粒子の平均粒径は、特に限定されないが、１０～５００ｎｍの範囲内であることが好ましく、１０～３００ｎｍの範囲内であることがより好ましく、１０～２００ｎｍの範囲内であることがさらに好ましい。平均粒径の測定は、動的光散乱法、電気泳動法等を用いた市販の粒径測定機器により求めることができるが、動的光散乱法による測定が簡便で、かつ当該粒子径領域を精度よく測定できる。

[0132] （無機粒子）

本発明に係るインクが含有する無機粒子は、例えば顔料に含有されることにより無機顔料として用いられる。無機粒子が含有される顔料としては、例えば軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、
硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、ケイ酸アルミニウム、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。

[0133] 一般的に、インクに含有される無機粒子としては、酸化チタンが挙げられるが、酸化チタンは、インク吐出安定性と密着性の確保が困難であり、複素誘電率が高いことにより後述する乾燥工程におけるマイクロ波による発熱効果の影響を大きく受ける。本発明においては、例えば前述したプレコート液を適切な付与量にて塗布することによりマイクロ波による発熱効果を適切に制御することができるため、上記のような酸化チタンの欠点を補うことができる。

[0134] （有機粒子）

本発明に係るインクが含有する有機粒子は、例えば顔料に含有されることにより有機顔料として用いられる。本発明に係る有機粒子は、沸点が１２０℃以上の水溶性有機溶媒により溶解又は膨潤する水に不溶の有機粒子である

。その材質は、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、エラストマー、エチレン－酢酸ビニル共重合体、スチレン－（メタ）アクリル共重合体、ポリエステル、ポリビニルエーテル、ポリビニルアセタール、ポリアミド、ポリウレタン、ポリオレフィン、ＳＢＲ、ＮＢＲ、ポリテトラフルオロエチレン、クロロプレン、タンパク質、多糖類、ロジンエステル、セラック樹脂等、従来公知のものから選ばれる。

[0135] 特に好ましい有機粒子の材質は、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ロジンエステル系樹脂、（メタ）アクリレート系樹脂、ＳＢＲ等であり、変成や共重合によって二種以上の単量体からなる樹脂も好ましく用いられる。また、樹脂に対して特定の修飾基を付加したものや脱離基を除いたものでもよく、二種以上の材質を混合して有機粒子を形成してもよく、更には二種類以上の有機粒子を混合して用いてもよい。

[0136] 本発明でいう「溶解」とは、有機粒子とインク中の水溶性有機溶媒が平衡状態で単一の相をなすことを指し、「膨潤」とは有機粒子が同水溶性有機溶媒を吸収して体積を増加させることを言う。

[0137] 本発明に係る有機粒子は、インクジェット記録中で溶解しないために、水に不溶でなければならない。ただし、インク吸収速度を妨げない範囲で水を吸収することは許される。有機粒子の質量に対し２０質量％までの水の吸収をしてもよい。また、本発明に係る有機粒子には、水溶性有機溶媒に対する溶解や膨潤に支障のない範囲で架橋剤を使用してもよい。

[0138] 本発明において、架橋剤としては有機物・無機物を問わず、従来公知の架橋剤を適宜選択して用いることができる。また、有機粒子自体としては、親水性ではあっても水溶性ではないことが好ましいので、１０質量％以上５０質量％未満の範囲の含有率に調製されることが好ましい。

[0139] 通常、インクジェット記録用紙は、室温下で使用されるが、使用前の保存状態は必ずしも室温とは限らない。特に、夏場の密閉された車中では非常に高温状態となるため、そのような環境を経た後でも支障なく使用できること

が望まれる。このため、前述の記載の態様の有機粒子のガラス転移温度（Ｔｇ）は７０℃以上であることが必要であるが、好ましくは、８０℃以上であり、更に好ましくは、９０～１２０℃の範囲内である。

[0140] 有機粒子のガラス転移温度（Ｔｇ）が７０℃未満の場合には、加熱による有機粒子の融着を生じやすくなり、その結果として、記録用紙表面の空隙が縮小または減少し、インク吸収速度の低減が起こりやすくなる。

[0141] （水）

本発明に係る水は、水溶液を界面活性剤とともに構成するものであり、当該水としては、公知の水が使用可能であり、特に制限されるものではない。

[0142] （水溶性溶媒）

本発明に係るインクが含有する水溶性溶媒としては、例えばエタノール（沸点：７８℃）、エチレングリコール（沸点：１９８℃）、プロピレングリコール（沸点：１８８℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（沸点：２３０℃）、１，２－ヘキサンジオール（沸点：１７０℃）、ジプロピレングリコール（沸点：２３０℃）、グリセリン（沸点：２９０℃）、１，３－プロパンジオール（沸点：２１５℃）、１，２－ペンタンジオール（沸点：２４２℃）等の溶媒が挙げられる。水溶性溶媒は、一種単独の溶媒でも複数種の溶媒でもよく、複数種である場合、その内の一種が、沸点が１５０℃以上の溶媒が好ましい。これによりインクジェットヘッドのノズル近傍でインク乾燥を抑制し、固形分が析出してノズル等が詰まって射出性に不具合が出ることを防止することができる。また、さらに好ましくは水溶性溶媒の一種は保湿剤であることが好ましい。

[0143] 〔保湿剤〕

本発明に係る「保湿剤」とは、マイクロ波又は高周波電波の吸収性が高く、かつ沸点が高い溶媒をいう。そして、本発明に係るインクが含有する水溶性溶媒に含有されることによりインク組成物中の水の蒸発を抑制してインク中の顔料やポリマー粒子等の固形分の凝集を防止する作用を有する。そして、当該インクの乾燥速度を遅らせる役割を担う。

[0144] 沸点の高い保湿剤が水溶性溶媒に含有されると、当該保湿剤は蒸発にしくいが、マイクロ波を利用することにより水溶性溶媒自体を直接加熱することができる。保湿剤は、マイクロ波の照射によっては乾燥しやすい溶媒であるが、通常雰囲気下では乾燥しにくい溶媒であるため、均一な乾燥性制御に好適である。

[0145] 保湿剤としては、沸点が２００℃以上であることが好ましい。高沸点かつマイクロ波又は高周波誘電波による直接加熱されやすい溶媒（複素誘電率が高い）、かつ沸点が２００℃以上の溶媒を添加したインクで保湿性を付与することで射出安定化を図ることができる。そして、これをマイクロ波及び高周波誘電で乾燥することで高速に乾燥できるため、高速乾燥と射出安定を両立できる。

[0146] 上記の保湿剤がインクに含有されることにより、インクジェットヘッドからインクが吐出される場合には、当該インクジェットヘッドが備えるノズルの部分でインクが乾燥することによるノズル詰まりを防止することができるため、インクの射出安定性が向上する。

[0147] また、前記保湿剤の含有量が、前記第１インク又は前記第２インクに対して３～２０質量％の範囲内であり、前記第１インク又は前記第２インクに対して、前記マイクロ波を周波数２．４５ＧＨｚにて照射したときの、２５℃における複素誘電率ε′′が、１３～６０．０の範囲内であることが、均一な乾燥性制御の観点から好ましい。

[0148] さらに、前記保湿剤の含有量が、第１インク（複素誘電率が相対的に低いインク）より第２インク（複素誘電率が相対的に高いインク）において多いことが、均一な乾燥性制御の観点からより好ましい。

[0149] 保湿剤としては、例えばジプロピレングリコール（沸点：２３０℃）、１，４ブタンジオール（沸点：２３０）、グリセリン（沸点：２９０℃）、１，２－ペンタンジオール（沸点：２４２℃）、１，５ペンタンジオール（沸点：２４２℃）及び１，３－プロパンジ
オール（沸点：２１５℃）等を挙げることができる。

[0150] （界面活性剤）

本発明に係るインクは界面活性剤を含有しており、これによって、インクの吐出安定性の向上、及び、記録媒体に着弾したインクの液滴の広がり（ドット径）を制御することができる。

[0151] 界面活性剤は、特に制限されないが、インクの構成成分にアニオン性の化合物が含まれる場合は、界面活性剤のイオン性はアニオン性、ノニオン性（「非イオン」ともいう。）又は両性のいずれであってもよく、両性イオン界面活性剤としては、ベタイン型であることが好ましい。本発明では、アニオン性の界面活性剤にアルカリ成分が含まれると、定着樹脂として含まれる樹脂微粒子が凝集しやすくなり、定着性が低下するため、界面活性剤はノニオン性であることが好ましい。

[0152] 界面活性剤としては、静的な表面張力の低下能が高いフッ素系又はシリコーン系界面活性剤や、動的な表面張力の低下能が高いジオクチルスルホサクシネートなどのアニオン性界面活性剤、比較的低分子量の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、アセチレングリコール類、プルロニック（登録商標）型界面活性剤、ソルビタン誘導体などのノニオン性界面活性剤であることが好ましい。なお、静的な表面張力の低下能が高い界面活性剤と、動的な表面張力の低下能が高い界面活性剤を併用して用いてもよい。

[0153] 本発明においては、界面活性剤として、例えばＴＥＧＯＷＥＴ－ＫＬ２４５（ポリエーテル変性シロキサンコポリマー；エボニック社製）を用いることが好ましい。

[0154] 前記インクが、ヒドロキシ基を有する界面活性剤を含有することが、本発明に係るインクの表面張力や粘度を適切に制御し、当該インクの塗布性が向上するため好ましく、当該界面活性剤が、ジオール構造を有することがより好ましい。インクの乾燥時に最終的に残る界面活性剤がマイクロ波吸収能が高いので、乾燥性が速く、膜の均質性が向上する想定外の効果も発現する。また、乾燥後期の複素誘電率が高くなっている。そして、界面活性剤が、ジ

オール構造を有することでさらにその効果が大きくなる。

[0155] （その他の成分）

本発明に係るインクは、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性等、その他の目的に応じて、公知の各種添加剤を含有してもよい。本発明に係るインクには、ｐＨ調整剤、架橋剤、防黴剤、殺菌剤等及び他の成分を適宜配合することができる。

[0156] （１．１．２）インクの物性

（複素誘電率）

本発明における「複素誘電率」とは、外部から電場が与えられたときの分子の応答（誘電分極の度合い）を示す数値であり、物質に固有で、真空での誘電率ε_0（電気定数）を基準とした際の無次元量のことである。

[0157] マイクロ波は、複素誘電率が高いほど発熱効果が大きいため、複素誘電率が相対的に低いインク（第１インク）と、複素誘電率が相対的に高いインク（第２インク）とを用いて適切な処方を施すことによって乾燥性を制御することが可能となる。

[0158] 本発明に係る第１インク及び第２インクの複素誘電率が、後述するプレコート液の複素誘電率未満であると、後述する乾燥工程にてマイクロ波による乾燥を行う際には、前記プレコート液が前記第１インク及び前記第２インクよりマイクロ波の発熱効果の影響を強く受けることになる。

[0159] これによって、当該プレコート液が前記第１インク及び前記第２インクと混合して、それぞれのインクの乾燥性が向上し、本発明の画像形成方法において乾燥性を上げたい箇所に速乾性を付与することができる。これにより均一な乾燥性制御をすることができると共に粒状性がなく均一なドットを形成し、光沢や色域に優れた画像を形成することができる。また、前記第１インク及び前記第２インクが塗布されていない領域に対してプレコート液を塗布すると、マイクロ波の影響を前記第１インク及び前記第２インクの塗布領域にあわせて制御することができるため好ましい。

[0160] 本発明においては、前記第１インク及び前記第２インクの乾燥率９５％で

の複素誘電率を、それぞれ、ε′′１及びε′′２としたとき、当該ε′′１及びε′′２が下記式（１）を満たすことを特徴とする。

[0161] 式（１）： ε′′１＜ε′′２

[0162] なお、マイクロ波は複素誘電率が高いほど発熱効果が大きいため、第１インクの複素誘電率ε′′１と第２インクの複素誘電率ε′′２とが下記式（３）の関係を満たすことによって発熱効果を適切な範囲内に収め、均一な乾燥性制御をするために好ましい。

[0163] 式（３）： （ε′′２／ε′′１）＜２０

[0164] 複素誘電率の測定は、複素誘電率測定装置（例えば東陽テクニカ製マテリアルインピーダンスアナライザ ＭＩＡ－５Ｍ（ＳＨ２－Ｚ型 ４端子サンプルホルダ））を用いて測定する。

[0165] （粘度、表面張力等）

本発明のインクの物性は、特に制限されず、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、粘度、表面張力、ｐＨ等が以下の範囲内であることが好ましい。

[0166] ２５℃におけるインクの粘度は、印字濃度や文字品位が向上し、また、インクジェットヘッドのノズルからの良好な吐出安定性が得られる観点から、５～３０ｍＰａ・ｓの範囲内であることが好ましく、５～２５ｍＰａ・ｓの範囲内であることがより好ましい。なお、粘度は、例えば、東機産業社製、回転式粘度計「ＲＥ－８０Ｌ」を使用し、測定条件を、２５℃で、標準コーンローター（１°３４′×Ｒ２４）、サンプル液量１．２ｍＬ、回転数５０ｒｐｍ、３分間として、測定することができる。

[0167] インクの表面張力は、記録媒体上で好適にインクがレベリングされ、インクの乾燥時間が短縮される点から、２５℃において、１～５５ｍＮ／ｍの範囲内であることが好ましく、１～４０ｍＮ／ｍ以下であることがより好ましく、１～３５ｍＮ／ｍの範囲内であることが更に好ましい。なお、表面張力は、協和界面科学社製、表面張力計「ＣＢＶＰ－Ｚ」等を用いて、ウィルヘルミー法で測定できる。

[0168] インクのｐＨ値は、本発明の効果発現の観点から、３～９の範囲内であることが好ましく、６～９範囲内であることがより好ましい。

[0169] （１．１．３）インクの塗布方法

本発明に係る第１インク及び第２インクを基材上に塗布、又はプレコート液が塗布された基材上に塗布する方法は、前述のプレコート液と同様、特に限定されないが、インクジェット方式で塗布することがインクの均一性や濃度を制御する観点から好ましい。

[0170] 前記第１インクの後に前記第２インクを塗布する場合、前記第１インク塗布後、０．１～５秒以内で前記第２インクの塗布を行うことが好ましい。前記第１インク塗布後、すぐに前記第２インクの塗布を行うことによって当該第１インクと当該第２インクの拡散が起こり、濡れ性が向上する。

[0171] （１．２）インクの乾燥工程

本発明に係る乾燥工程は、第１インク及び第２インクを乾燥させる工程（以下、単に「インクの乾燥工程」ともいう。）がある。インクの乾燥工程においては、基材上に塗布された第１インク及び第２インク、必要に応じてプレコート液等を、これらに対してマイクロ波を照射し、均一な乾燥性制御をおこなう。

[0172] ここでいう「均一な乾燥性制御」とは、ある特定の乾燥対象部分に速乾性を付与し、かつ、当該対象部分以外の部分とそうでない部分とを均一に乾燥させるようにコントロールすることをいう。

[0173] （１．２．１）乾燥方法

基材上に塗布された第１インク及び第２インクは、インクの乾燥工程にてマイクロ波を照射されることにより乾燥し、塗膜を形成する。なお、上記の「塗膜」には、第１インク及び第２インクによって形成されたものだけでなく、プレコート液と第１インクと第２インクとによって形成されたものを含むものとする。

[0174] 以上のようにして得られる前記塗膜の厚さは、０．３～３．０μｍの範囲内であることが好ましく、０．３～２．０μｍの範囲内であることがより好

ましい。前記前記塗膜の厚さが０．３μｍ以上であると、画像の密着性や耐擦強度を高めやすい。また、前記塗膜の厚さが３．０μｍ以下であると、インク層に与えられる変形応力を低減できるので、画像の密着性が損なわれにくい。

[0175] （マイクロ波）

本発明に係る前記乾燥工程のうち少なくとも一つの乾燥工程、すなわち、インクの乾燥工程が、マイクロ波を照射することにより塗膜を乾燥させる工程である。

[0176] 本発明の画像形成方法においては、インクを乾燥させる際にマイクロ波を用いる。マイクロ波は、指向性が高く、複素誘電率の高い材料にマイクロ波が直接作用するため、乾燥効率が高く、プラスチック基材等へダメージがない。

[0177] また、乾燥性制御に雰囲気下による条件（風や温度等による条件）を加える必要性がなくなるため、インクジェット塗布時のノズルの乾燥を防止することができ、ノズル乾燥を気にせずに印字直後に乾燥させることが可能となる。さらに、プレコート液に金属塩等が含まれている場合には、凝集効果が高くなり、耐久性や堅牢度が向上する。

[0178] なお、本明細書において、上記の「塗膜」とは、前記プレコート液が基材上のインクの塗布領域外に塗布された直後、前記インクが基材上に塗布された直後、又は、前記プレコート液と前記インクとが基材上で混合された直後の濡れ拡がり性又は浸透性等の流動性を有する液状の状態及びそれ以降の状態（乾燥後の状態）が含まれるものとする。

[0179] また、上記「流動性を有する液状の状態」とは、液体（本発明においては半固体状のものを含む。）が基材上又は塗膜上において濡れ拡がる又は浸透するように移動する状態のことをいうものとする。

[0180] マイクロ波照射は、複素誘電率が高いものについてはジュール熱を発生して発熱しやすいという傾向がある。本発明においては、第１インク及び第２インクの複素誘電率や、乾燥性を制御するため顔料、樹脂、水、水溶性溶媒

及び界面活性剤等の性質や組合せ等によりマイクロ波照射による発熱効果を均一に制御することができる。

[0181] 本発明に係るマイクロ波照射では、例えば島田理化工業社製のマイクロ波発生装置を用いることができるが、山本ビニター社製のバッチ式マイクロ波乾燥機等の市販のマイクロ波乾燥機を用いてもよい。

[0182] また、本発明には、上記のマイクロ波照射による乾燥に加えて、例えば乾燥炉や熱風送風機などのような非接触加熱型の乾燥装置を用いて行ってもよいし、ホットプレートや熱ローラーなどのような接触加熱型の乾燥装置を用いて行ってもよい。また、マイクロ波に変えて高周波（１３～５０ＭＨｚ）照射による乾燥でも同様な効果が期待できる。

[0183] 上記の加熱温度は、６０～１２０℃の範囲内であることが好ましく、当該加熱時間は、基材の種類と前記プレコート液の塗布量及び前記第１インク及び前記第２インクの塗布量に合わせて適宜調整される。

[0184] 乾燥温度は、（ａ）乾燥炉や熱風送風機等のような非接触加熱型の乾燥装置を用いる場合には、炉内温度又は熱風温度などのような雰囲気温度、（ｂ）ホットプレートや熱ローラーなどのような接触加熱型の乾燥装置を用いる場合には、接触加熱部の温度、又は、（ｃ）被乾燥面の表面温度から選ばれるいずれか１つをプレコート液及びインクの乾燥の全期間において測定することで得ることができ、測定場所としては（ｃ）被乾燥面の表面温度を測定することがより好ましい。

[0185] 上記のように、前記プレコート液塗布量及び前記インクが塗布された領域を加熱することにより、当該プレコート液及び当該インクの溶媒成分を除去すると同時に、特に金属基材においては多価金属塩を熱分解温度以上の温度で乾燥して熱分解する。また、画像耐擦性及び基材への密着性が良好となる。

[0186] （風乾燥）

マイクロ波照射による乾燥工程にて、１００℃以下の風を当てることによって第１インク及び第２インクの塗布物を乾燥させることが、乾燥性制御の

観点から好ましい。また、風速は５～４０ｍ／ｓであることが好ましい。

[0187] （１．２．２）乾燥率

本発明に係る第１インク及び第２インクは、基材上に塗布された後、８０℃にて２０秒間乾燥させたときの乾燥率を、それぞれ、Ｄ１及びＤ２としたとき当該Ｄ１及びＤ２が下記式（２）を満たす

式（２）：　Ｄ２＜Ｄ１

ことを特徴とする。

[0188] 例えば乾燥性を考慮しない場合、マイクロ波照射時には、乾燥が進んでいない乾燥前期では第１インクと第２インクは複素誘電率に大きな差はないが、乾燥後期では本発明に係る第２インクは複素誘電率が第１インクより大幅に高いため、当該第２インクの方が乾燥性が高くすばやく乾燥する。しかしながら、上記の第１インクの乾燥率（Ｄ１）を、上記
の第２インクの乾燥率（Ｄ２）より大きくすることにより当該第１インクと当該第２インクとの乾燥性のバランスがとれるため、均一な乾燥性の制御が可能となる。

[0189] 第１インク及び第２インクを８０℃にて２０秒間乾燥させたときの乾燥率は、以下のようにして測定し、算出する。

[0190] １０ｃｍ×１０ｃｍにカットしたＰＥＴ基材の上にワイヤーバーでインクを塗布し、乾燥率測定用のサンプルを得る。その後、すぐに電子天秤でサンプルの質量を測定し、この測定値をサンプルの「乾燥前の質量」とする。当該サンプルを熱風式オーブン８０℃で２０秒間乾燥し、その後再度電子天秤で質量を測定し、この測定値をサンプルの「乾燥後の質量」とする。

[0191] １０ｃｍ×１０ｃｍにカットしたＰＥＴ基材上に塗布されたインクの塗布量から当該インクの総質量を求める。そしてインク全体に対する溶媒の割合からインク中の溶媒の総質量を求める。

[0192] （乾燥前の質量－乾燥後の質量）は、インクが蒸発によって失った質量と考えられるため、乾燥率は下記式で表される。

[0193] 乾燥率［％］＝（乾燥前の質量－乾燥後の質量）／インク中の溶媒の総質

量×１００

[0194] （１．３）その他の工程

インクの塗布工程やインクの乾燥工程の前にプレコート液の塗布工程を有することが好ましい。本発明に係るプレコート液は、第１インク及び第２インクを記録媒体上に固定（ピニング）する役割を担う。

[0195] 上記のプレコート液は、第１インク及び第２インクが基材上に塗布される前に当該プレコート液を塗布することもできるが、当該第１インク及び第２インクが基材上に塗布された後に当該プレコート液を塗布することもできる。

[0196] また、例えば複素誘電率が高いプレコート液をインクの吐出前に塗布することによって、当該プレコート液の塗布部分の乾燥性を向上させることができる。第１インクや第２インクの複素誘電率の差に応じてプレコート量を調節して乾燥性を制御することもできる。

[0197] したがって、インクの塗布工程の前に、プレコート液の塗布工程を有することが、前記第１インク及び前記第２インクのピニング性及び均一な乾燥性制御の観点から好ましい。

[0198] プレコート液は、通常、インクを適度に凝集させ、かつ凝集ムラ抑制及びインクのピニング性の向上等の目的・観点から用いられる。例えば前記プレコート液が、インクを記録媒体上に固定（ピニング）する役割を担う場合、当該プレコート液は、インクを塗布する前に基材上に塗布され、当該プレコート液乾燥後に、前記基材上にてインクと混ざり合うことでインク凝集層を形成する。

[0199] 本発明の画像形成方法においては、上記のプレコート液を用いなくてもよいが、プレコート液とインクの反応による凝集効果を利用し、かつ、速乾性も付与することができるため、当該プレコート液を用いることによって、より均一な乾燥性制御が可能となる。また、複素誘電率が高いプレコート液を所望の箇所に塗布することによって均一な乾燥性制御が可能となる。

[0200] （１．３．１）プレコート液

本発明に係るプレコート液には、例えば樹脂、金属塩、有機酸、無機酸、溶媒及び界面活性剤等が含有される。この中でも、金属塩、樹脂（特にカチオン性樹脂）、又は有機酸は、インクと混ざり合った時に反応して増粘し、凝集剤としての効果をもつため、例えば非吸収性の基材上にて画像形成を行ったとしても高画質な画像が形成できる。また、これらは一種又は二種以上を組み合わせて含有することができる。

[0201] 後述する乾燥工程にてマイクロ波による乾燥を行う際には、これらの材料の組み合わせによってプレコート液の複素誘電率を変えることができるため、マイクロ波の発熱効果を制御することができ、プレコート液とインクの凝集ピニング効果に加えて、マイクロ波による乾燥ピニング効果が重畳してより粒状性がなく光沢や色域の高い画像を形成できる。

[0202] 前記プレコート液の複素誘電率が、前記第１インク及び前記第２インクの複素誘電率以上であることが当該プレコート液と当該インクとの混合塗膜の乾燥性を上げると共に粒状性がなく均一なドットを形成し、光沢や色域の観点から好ましい。

[0203] （樹脂）

本発明に係るプレコート液は、樹脂としては、例えば塩化ビニル系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂等が挙げられる。中でも、前記プレコート液が、イオン性を有する樹脂を含有することが定着性、成膜性等の観点から好ましい。

[0204] 本発明に係るプレコート液に含有される樹脂は、水溶性であってもよい。通常、顔料がアニオン性の成分であることから、プレコート液に含有される樹脂はカチオン性樹脂であることで、インクと混ざり合いインク凝集層を形成するため好ましい。

[0205] （金属塩）

本発明に係るプレコート液は、金属塩としては、無機又は有機の多価金属塩を含有することが好ましく、当該多価金属塩を含有すると、基材上でプレコート液と混合されたインク中のアニオン性の成分が塩析によって凝集する

。

[0206] 前記多価金属塩としては、二価以上の価数をもつ金属の塩を用いることができる。多価金属塩を構成する金属（カチオン）の種類は特に限定されないが、例えばCa^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Ba^{2+}などの二価金属イオン、Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}、Y^{3+}などの三価金属イオン及びZr^{4+}などの四価金属イオン等が挙げられる。

[0207] 多価金属塩を構成する塩の種類は特に限定されないが、例えば炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、有機酸塩、ホウ酸塩及びリン酸塩などの公知の塩を使用できる。特に、例えば塩化カルシウムや塩化マグネシウム、硝酸カルシウムや硝酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウムや乳酸マグネシウム、パントテン酸カルシウムのようなカルボン酸のカルシウム塩又はマグネシウム塩などが好ましい。

[0208] 多価金属塩以外の金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等の一価の金属塩が、挙げられ、例えば硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等が挙げられる。

[0209] （有機酸）

有機酸は、前記インク中に含まれうる顔料を凝集し得るものである。プレコート液に凝集剤として有機酸が含有されると、ｐＨ変動によってインク中のアニオン性の成分を凝集させることができる。

[0210] 有機酸としては、多価金属塩の凝集力を弱めることがないという観点から、一価のカルボン酸が好ましく、例えばギ酸、マロン酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、安息香酸等が挙げられる。

[0211] また、有機酸を用いることでプレコート液の保存安定性を維持しやすく、プレコート液を塗布、乾燥した後にブロッキングが起きにくい。この観点から好ましい有機酸としては、ギ酸、マロン酸、酢酸、プロピオン酸及び安息香酸などが挙げられる。

[0212] （無機酸）

有機酸以外の酸としては、無機酸が挙げられ、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸

等が挙げられる、これらは一種単独で用いてもよいし、二種以上併用してもよい。

[0213] （溶媒）

本発明に係るプレコート液には、溶媒として水溶性溶媒と非水溶性溶媒の両方を用いることができる。

[0214] 〔水溶性溶媒〕

本発明に係るプレコート液は、溶媒として、沸点が１５０～２５０℃の範囲内である水溶性溶媒を含有することができる。このような沸点の高い水溶性溶媒が含有されると、プレコート液が蒸発しにくくなって乾燥性が下がるため、均一な乾燥性制御の観点から好ましい。

[0215] よって、例えば本発明の画像形成方法において乾燥性を下げたい箇所に、上記のように高い沸点をもつ水溶性溶媒を含有するプレコート液を塗布することにより、特定の箇所の乾燥速度を遅くすることができ、均一な乾燥性制御のために好適である。

[0216] 上記の水溶性溶媒としては、例えばアルコール類、多価アルコール類、アミン類、アミド類、グリコールエーテル類、炭素数が４以上である１，２－アルカンジオール類などが挙げられる。この中でも、沸点１８０℃以上の水溶性溶媒を含有することが、乾燥性の制御の観点から好ましい。

[0217] 沸点が１８０～３００℃の範囲内の水溶性溶媒としては、エチレングリコール、プロピレングリコール及びジプロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、グリセリン等が挙げられる。

[0218] 〔非水溶性溶媒〕

本発明に係るプレコート液は、溶媒として、沸点１５０～２５０℃の範囲内の水溶性溶媒以外の非水溶性溶媒を含有することもできる。非水溶性溶媒としては、例えばトリメチロールプロパン、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等が挙げられる。

[0219] （界面活性剤）

本発明に係るプレコート液は、界面活性剤を含むことが好ましい。界面活

性剤としては、特に限定されないが、例えばポリシロキサン系界面活性剤及びアセチレングリコール系界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。

[0220] これらの中でも、プレコート液への溶解度が大きくなりプレコート液中に異物が一層発生し難くなるため、ポリシロキサン系界面活性剤がより好ましい。

[0221] ポリシロキサン系界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、ＴＥＧＯＷＥＴ－ＫＬ２４５（ポリエーテル変性シロキサンコポリマー；エボニック社製）、ＢＹＫ－３４７（ビックケミー株式会社製）、ＢＹＫ－３４８（ビックケミー株式会社製）、ＢＹＫ－３４９（ビックケミー株式会社製）、ＢＹＫ－３５５０（ビックケミー株式会社製）、ＢＹＫ－ＵＶ３５１０（ビックケミー株式会社製）等を用いることができる。

[0222] また、アセチレングリコール系界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば２，４，７，９－テトラメチル－５－デシン－４，７－ジオール及び２，４，７，９－テトラメチル－５－デシン－４，７－ジオールのアルキレンオキサイド付加物、並びに２，４－ジメチル－５－デシン－４－オール及び２，４－ジメチル－５－デシン－４－オールのアルキレンオキサイド付加物から選択される一種以上が好ましい。

[0223] これらは、オルフィン１０４シリーズやオルフィンＥ１０１０等のＥシリーズ（エアプロダクツ社（Ａｉｒ Ｐｒｏｄｕｃｔｓ Ｊａｐａｎ，Ｉｎｃ．）製）、オルフィンＰＤ－００２Ｗ、サーフィノール４６５やサーフィノール６１（日信化学工業社（Ｎｉｓｓｉｎ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｉｎｄｕｓｔｒｙ ＣＯ．，Ｌｔｄ．）製）等の市販品として入手可能である。

[0224] 上記の界面活性剤の含有量は、反応液の総質量１００質量％に対し、０．１～１０質量％の範囲内が好ましい。

[0225] （その他の構成成分）

本発明に係るプレコート液は、本発明の効果を損なわない範囲で、水、架

橋剤、防黴剤、殺菌剤及びその他の成分を適宜配合することができる。

[0226] さらに、例えば特開昭５７－７４１９３号公報、同５７－８７９８８号公報及び同６２－２６１４７６号公報に記載の紫外線吸収剤、特開昭５７－７４１９２号公報、同５７－８７９８９号公報、同６０－７２７８５号公報、同６１－１４６５９１号公報、特開平１－９５０９１号公報及び同３－１３３７６号公報等に記載の退色防止剤、アニオン、カチオン又は非イオンの各種界面活性剤、特開昭５９－４２９９３号公報、同５９－５２６８９号公報、同６２－２８００６９号公報、同６１－２４２８７１号公報及び特開平４－２１９２６６号公報等に記載の蛍光増白剤、消泡剤、ジエチレングリコール等の潤滑剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤等、公知の各種添加剤を含有させることもできる。

[0227] （１．３．２）プレコート液の物性

（複素誘電率）

本発明に係るプレコート液の複素誘電率が、第１インク及び第２インクの複素誘電率以上であることが、当該プレコート液と当該第１インク及び当該第２インクとの混合塗膜の乾燥性を上げると共に粒状性がなく均一なドットを形成し、光沢や色域の観点から好ましい。なお、複素誘電率の詳細については、インクの物性にて説明した通りである。

[0228] （粘度、表面張力等）

本発明に係るプレコート液の物性は、特に制限されず、目的に応じて適宜選択することができる。例えば ２５℃におけるプレコート液の粘度は、インクジェットヘッドのノズ

ルからの良好な吐出安定性が得られる観点から、５～３０ｍＰａ・ｓの範囲内であることが好ましい。

[0229] プレコート液の表面張力は、記録媒体上で好適にインクがレベリングされ、インクの乾燥時間が短縮される点から、２５℃において、１～５５ｍＮ／ｍの範囲内であることが好ましい。

[0230] （１．３．３）プレコート液の塗布方法

プレコート液を基材上に塗布する方法は、特に限定されないが、例えばインクジェット法、ローラー塗布法、カーテン塗布方法、スプレー塗布法などを好ましく挙げることができる。

[0231] 本発明の実施態様としては、前記プレコート液をインクジェット方式で塗布することがプレコート液の量や適用範囲を自在に制御する観点から好ましい。これには、例えばプレコート液を装填したインクジェットヘッドを備えるプリンターを用いることができる。

[0232] 絶縁性に近い複素誘電率の低いインクとしては、例えばイエローインク（Y）、マゼンタインク（M）及びシアンインク（C）が挙げられ、複素誘電率の高いインクとしては、例えばブラックインク（K）及びホワイトインク（W）が挙げられる。導電性の高い金属酸化物や金属を有するインクも複素誘電率が高い。

[0233] ここで、本発明に係るプレコート液の付与量を、絶縁性に近い複素誘電率の低いインクの付与量と複素誘電率の高いインクの付与量に応じてインクジェット等の方法により適切に制御することにより、複素誘電率の高いインクが絶縁性に近い複素誘電率の低いインクに比して過剰に乾燥されることなく、均一な乾燥性制御を行うことができ、良質な印刷物が得られる。

[0234] （１．４）その他

（１．４．１）基材

本発明に適用可能な基材（記録媒体）としては、特に限定されるものではなく、例えばインク非吸収性又は低吸収性の基材等を挙げることができる。本発明においては、第１インク及び第２インクを乾燥させる際にマイクロ波を用いているため、当該マイクロ波を吸収しない基材は発熱しない。したがって、基材へのダメージを抑制することができる。

[0235] また、第１インク及び第２インクの乾燥をマイクロ波によって行っているため、雰囲気下による条件（風や温度等による条件）によって当該第１インク及び第２インクを乾燥させる必要がなくなるため、インクジェット塗布時のノズルの乾燥を防止することができる。したがって、前記基材が、熱の影

響を受けやすい樹脂フィルムであったとしても基材へのダメージを与えることなく、インクの射出安定性を確保できる。

[0236] インク非吸収性の基材としては、例えばインクジェット印刷用に表面処理をしていない（すなわち、インク吸収層を形成していない）樹脂フィルム、紙等の基材上に樹脂がコーティングされているものや樹脂フィルムが接着されているもの等が挙げられる。

[0237] 樹脂フィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート（ＴＡＣ）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（ＣＡＰ）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル又はポリアリレート類、アートン（商品名、ＪＳＲ社製）又はアペル（商品名、三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等のフィルムが挙げられる。

[0238] インク低吸収性の基材として、アート紙、コート紙、マット紙等の印刷本紙が挙げられ

る。ここで、本明細書において「インク非吸収性及び低吸収性の基材」とは、「ブリストー（Ｂｒｉｓｔｏｗ）法において接触開始から３０ｍｓｅｃ$^{1/2}$までの水吸収量が１０ｍＬ／ｍ^{2}以下である記録媒体」を示す。このブリストー法は、短時間での液体吸収量の測定方法として最も普及している方法であり、日本紙パルプ技術協会（ＪＡＰＡＮ　ＴＡＰＰＩ）でも採用されている。試験方法の詳細は「ＪＡＰＡＮ　ＴＡＰＰＩ紙パルプ試験方法２０００年

版」の規格Ｎｏ．５１「紙及び板紙－液体吸収性試験方法－ブリストー法」に述べられている。

[0239] （１．４．２）インクジェットヘッド

本発明に係るインクを吐出し塗布する方法としては、インクジェット方式による方法であることが好ましい。

[0240] 本発明の画像形成方法においては、インクを乾燥させる際にマイクロ波を用いる。マイクロ波は、指向性が高いため、乾燥性制御に雰囲気による条件（風や温度等による条件）を過剰に加える必要性がなく、例えばインク以外の部分であるインクジェットヘッドのノズル部分を不要に乾燥させることがない。したがって、優れたインク射出性を維持することができ、ノズル乾燥を気にせずに印字直後に乾燥させることが可能となる。

[0241] （撥水膜）

インクジェット方式に用いられるインクジェットヘッドは、撥水膜を有することが好ましい。この撥水膜は、インクジェットヘッドのインク吐出側の表面に形成され、当該インクの吐出性能を向上させ、維持する。

[0242] ここで、インクジェットヘッドのインクの吐出性能に与える影響は、当該インクジェットヘッドが備えるノズルの液体吐出面の表面特性によるところが大きい。そのため、一般にノズルのインク吐出面の表面に撥水膜（「撥液膜」、又は「撥液層」ともいう。）を形成し、ノズル周辺部の液体の付着を防止することにより、インクの吐出性能を向上させることができる。

[0243] 本発明に係る撥水膜は、フッ素系シランカップリング剤を塗布、又は蒸着することにより形成されることが好ましい。「フッ素系シランカップリング剤」とは、Y_nSiX_{4-n}（ｎ＝１～３）で表されるケイ素化合物において、Ｙがフッ化アルキル基などのフッ素を含む基であり、Ｘがハロゲン、メトキシ基、エトキシ基、又はアセトキシ基など基質表面のヒドロキシ基あるいは吸着水との縮合により結合可能な基からなるものである。

[0244] 具体的には、パーフルオロオクチルエチルトリメトキシシラン、パーフルオロオクチルエチルトリプロポキシシラン、パーフルオロオクチルエチルト

リアミノシラン、パーフルオロオクチルエチルトリクロロシラン等が挙げられる。

[0245] シランカップリング剤を用いて本発明に係る撥水膜を形成する方法としては、シランカップリング剤の溶液を塗布するか、又はシランカップリング剤の溶液中に浸漬した後、乾燥する方法や、シランカップリング剤を噴霧する方法が用いられる。

[0246] フッ素系シランカップリング剤の溶剤としては、イソプロピルアルコール、アセトンや、ハイドロフルオロエーテル、パーフルオロポリエーテル、ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロカーボン、ハイドロフルオロポリエーテルなどフッ素系アルコールよりなる群から選ばれるものが用いられる。シランカップリング剤としては、具体的にはダイキン工業社製オプツール、メルク社製ＷＲ４、フロロテクノロジー社製ＦＧ－５０８０、ＦＧ－５０１０などを用いることができる。

[0247] 本発明に係る撥水膜は、４族又は５族元素、窒素元素及び酸素元素を含有してもよい。前記４族元素としては、チタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ハフニウム（Ｈｆ）等が挙げられる。前記５族元素としては、バナジウム（Ｖ）、ニオブ（Ｎｂ）、タンタル（Ｔａ）等が挙げられ、これらの中でもタンタル（Ｔａ）、チタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）が好ましく、タンタル（Ｔａ）が特に好ましい。

[0248] 〔撥水膜の形成方法〕

撥水膜の形成方法としては、例えば湿式法や乾式法等の薄膜形成方法を適宜選択することができる。湿式法としては、スプレーコーティング、スピンコーティング、はけコーティング、ディップコーティング、ワイヤーバーコーティング等を用いることができる。乾式法（真空製膜法の総称）としては、物理気相成長法（ＰＶＤ）及び化学気相成長法（ＣＶＤ）が挙げられる。物理気相成長法（ＰＶＤ）としては、例えば抵抗加熱式真空蒸着法、電子ビーム加熱式真空蒸着法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト真空蒸着法、スパッタ法等が挙げられる。化学気相成長法（ＣＶＤ）としては

、例えばプラズマＣＶＤ、熱ＣＶＤ、有機金属ＣＶＤ、光ＣＶＤ等を挙げることができる。

[0249] 前記撥水膜が、蒸着膜であることが、前記撥水膜と基材との接着性及び製造性の観点から好ましい。なお、本明細書において、「蒸着膜」とは、蒸着法によって形成された膜、すなわち上記にいう物理気相成長法（ＰＶＤ）又は化学気相成長法（ＣＶＤ）によって形成された膜をいうものとする。

[0250] 撥水膜の形成前処理として、プラズマ処理を行ってもよい。プラズマ処理としては、酸素ガス、又はアルゴンガスやこれらの混合ガスによるプラズマ処理を行うことができる。プラズマ処理を行うことで、プライマー層の表面の汚染除去効果、又は表面活性化効果が得られ、反応性、密着性が向上し、耐アルカリ性、及び化学機械研磨に対する耐久性を上げることができる。

[0251] 〔接触角〕

本発明において「接触角」とは、濡れの程度を定量化するものであり、静止液体の自由表面が、固体壁に接する場所で、液面と固体面とのなす各（液の内部にある各）と定義される。

[0252] 固体表面（半固体の状態を含む）に対する液体の濡れ性は、一般に液体の接触角により定量的に表現される。前述のようにインクジェット方式に用いられるインクジェットヘッドは、撥水膜を有することが好ましく、これによりインクの吐出性能が向上し、維持される。この撥水膜に対し、インクの濡れ性が低く抑えられていればインクジェットヘッドに当該インクが濡れて、その後乾燥することでノズルが詰まりやすくなることがない。

[0253] このような観点から、前記撥水膜に対する前記第１インク及び前記第２インクの接触角が、２５℃において６０～８０°の範囲内であることでインクがヘッド表面で適度にハジキ、乾燥してノズル表面に固着することを防止できる。結果として射出性が良好なインクとなる。

[0254] 撥水膜を有するインクジェットヘッドとして、特開２０１８－２０２７６８号公報のコニカミノルタ社製の独立駆動型インクジェットヘッドを用いて当該インクジェットヘッドが有する撥水膜に対する接触角を測定した。後述

する実施例において調製したプレコート液〔Ｐ１〕イエローインク〔Ｙ１〕、マゼンタインク〔Ｍ１〕、シアンインク〔Ｃ１〕及びブラックインク〔Ｋ１〕に対する２５℃における接触角は以下の通りであった。

[0255] プレコート液〔Ｐ１〕：２５℃における接触角は６５°

イエローインク〔Ｙ１〕：２５℃における接触角は７５°

マゼンタインク〔Ｍ１〕：２５℃における接触角は７６°

シアンインク〔Ｃ１〕：２５℃における接触角は７４°

ブラックインク〔Ｋ１〕：２５℃における接触角は７５°

[0256] なお、本発明に係る接触角の測定は、以下のようにして行った。

[0257] 撥水膜を有するインクジェットヘッドから、当該撥水膜が形成されているノズルプレートを剥がした。ノズルプレートに形成されている撥水膜にインクを滴下してから６０ｍｓ経過後の２５℃における接触角を測定した。接触角の測定には、協和界面科学株式会社製のＤＭ５００水接触角計を用いた。

[0258] （循環機構）

前記インクジェットヘッドが、ノズル循環機構を備えることによって、圧力室内の気泡の除去、インク内粒子の沈降防止、初期導入時のインク廃棄量の低減、デキャップの防止の効果が期待できる。したがって、前記第１インク及び前記第２インクの射出安定性の観点から好ましい。

[0259] インクジェット技術においては、長期間安定して良好な射出状態を維持することが重要であり、射出不良が発生した場合には、従来技術においては長時間メンテナンスを行うことが必要である。しかしながら、本発明における前記インクジェットヘッドが、ノズル循環機構を備えることによってメンテナンスを行う必要がなくなる。

[0260] 一般的なインクジェットヘッドは、片側にのみ循環流路が設けられた構造のため、反対側にインクが滞留する等の原因により排出できないといった問題が起こりやすい。これに対して、本発明に係る「ノズル循環機構」とは、インクチャネルの両端に循環流路が設けられており、その内の一つの循環流路はインク排出用であるような機構をいう。

[0261] 本発明に係るノズル循環機構を備えるインクジェットヘッドにおいては、インクチャネルと練通した循環流路から常時インクが排出されることによってインクチャネルとノズルのインクがリフレッシュされ、粒子沈降・ノズル内のインク乾燥・気泡による射出不良を抑制することが可能である。

[0262] 前記インクジェットヘッドが、インクが注入される少なくとも１つの圧力室と、前記圧力室の圧力変動を生じさせる圧力発生手段と、前記圧力室に連通し、該圧力室の圧力変動により該圧力室内から外部に吐出されるインクの流路となるノズルと、前記圧力室に連通し、該ノズルよりも内方のインクを排出させて該圧力室への注入経路に戻す循環路と、を備え、前記循環路が２つ以上あることが、上記のノズル循環機構の性能をより向上させるため、前記第１インク及び前記第２インクの射出安定性の観点からより好ましい。

[0263] 図２は、循環型インクジェットヘッドＨのメンテナンス動作を概念的に示す断面図であり、返送圧力制御ポンプ（図示せず）により、インク排出圧を制御するメンテナンス動作を示している。図２において、１２１はノズルプレート、１２２はノズル、１２３はインクチャネル（圧力室）、個別インク循環路は１２６ａ、共通インク循環路は１２６ｂを表す。また、ｈは溝、１Ｓはインク吐出面を表している。

[0264] インクチャネル（圧力室）１２３には、個別インク循環路１２６ａが連通されている。インクチャネル（圧力室）１２３に連通した個別インク循環路１２６ａは、共通インク循環路１２６ｂに連通することにより合流している。インクチャネル（圧力室）１２３内と共通インク循環路１２６ｂ内との間の圧力差により、インクチャネル（圧力室）１２３から共通インク循環路１２６ｂへのインクの流動が生じる。

[0265] なお、図示しないが、インクチャネル（圧力室）１２３とダミーチャネル（図示せず）との間の隔壁は、一対の圧電素子により構成されている。圧電素子は、図示しない電源回路からＦＰＣ基板及び配線基板の配線パターンを介して電圧を印加されることによって、せん断変形する。インクチャネル（圧力室）１２３の両壁部をなす圧電素子がせん断変形することにより、イン

クチャネル（圧力室）１２３の圧力変動（膨張による減圧又は収縮による増圧）が生じる。インクチャネル（圧力室）１２３の圧力変動（減圧又は増圧）により、ノズル１２２よりも内方、すなわち、インクチャネル（圧力室）１２３内のインクに圧力が付与され、このインクがノズル１２２を介して吐出される。

[0266] このメンテナンス動作は、返送圧力制御ポンプにより、メニスカスブレイク水頭値よりも大きな負圧を発生させ、インク排出圧を強めて、図２Ａに示すように、ノズル１２２内に滞留しているインクの全てをインクチャネル（圧力室）１２３内に引き込む。このとき、ノズル１２２内に滞留していたインクは、メニスカスが破壊されて、インクチャネル（圧力室）１２３内に移動され、ノズル１２２内は空になる。このとき、ノズル１２２からは、外方の空気が気泡としてインクとともにインクチャネル（圧力室）１２３内に引き込まれることが多い。

[0267] ノズル１２２内のインクが形成するメニスカス（屈曲した界面）は、通常は、その外周部がノズル１２２の出口側の周縁部（エッジ部）に固定されている。したがって、メニスカスの破壊とは、メニスカスの外周部が、ノズル１２２の出口側の周縁部から外れることをいう。このようにメニスカスが破壊されると、その形状も滑らかな曲面に維持されないことが多く、このとき、外方の空気が気泡として引き込まれる。

[0268] その後に、インク排出圧を通常の強さに戻すと、図２Ｂに示すように、ノズル１２２内のインクが形成するメニスカスが復帰される。このようにメニスカスが復帰したとき、ノズル１２２内に滞留していたインクは、十分にインクチャネル（圧力室）１２３内の新しいインクに置換されている。

[0269] 記録媒体へのインクの吐出が行われない状態（非印刷状態）が続く場合には、メンテナンス動作を所定の一定周期で繰返し行う。メンテナンス動作を所定の一定周期で繰返し行うことにより、ノズル１２２内のインク内粒子の沈降及びインクの粘度増加が防止される。

[0270] 以上のようなメンテナンス動作により、インク注入圧及びインク排出圧の

何れか一方又は両方を制御し、ノズル１２２内に滞留しているインクが形成するメニスカスを破壊し、該インクをノズル１２２の吐出側出口の周囲部又はノズル１２２よりも内方（圧力室１２３内）に移動させ、その後にメニスカスを復帰させ、ノズル１２２内に滞留しているインクの少なくとも一部をノズル１２２よりも内方（圧力室１２３内）のインクに置換する。

[0271] 上記のようなインクジェットヘッドとしては、例えば特開２０１８－２０２７６８号公報のインクジェットヘッドを挙げることができ、本発明の画像形成方法に好適に用いることができる。

[0272] ２．画像形成システム

本発明の画像形成システムは、インクの塗布手段と乾燥手段とを有する画像形成システムであって、前記インクが、少なくとも、顔料、無機粒子、有機粒子及び樹脂のいずれか一種以上と、水及び水溶性溶媒を含有し、前記インクの塗布手段が、基材上に少なくとも第１インク及び第２インクを吐出し塗布する手段であり、前記乾燥手段のうち少なくとも

一つの乾燥手段が、マイクロ波を照射することにより塗膜を乾燥させる手段であり、前記第１インク及び前記第２インクの乾燥率９５％での複素誘電率を、それぞれ、ε′′１及びε′′２としたとき、当該ε′′１及びε′′２が下記式（１）を満たし、

式（１）： ε′′１＜ε′′２

前記第１インク及び前記第２インクを８０℃にて２０秒間乾燥させたときの乾燥率を、それぞれ、Ｄ１及びＤ２としたとき当該Ｄ１及びＤ２が下記式（２）を満たす

式（２）： Ｄ２＜Ｄ１

ことを特徴とする。

[0273] 本発明に係るインクの塗布手段には、特に制限はなく、前述の画像形成方法にて説明した第１インク及び第２インクを塗布できるような従来公知の塗布装置を用いることができる。

[0274] また、本発明に係るインクの乾燥手段においても、特に制限はなく、前述

の画像形成方法にて説明した乾燥方法を実現できる従来公知の乾燥装置を用いることができる。

[0275] ３．記録装置

本発明の画像形成方法及び画像形成システムに用いることのできる記録装置は、インクの塗布手段と、乾燥手段と、を有する記録装置であり、当該インクの塗布手段の前にプレコート液の塗布手段を有していてもよい。

[0276] 図１は、本発明に好ましい記録装置の一例の模式図である。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

[0277] （３．１）記録装置の構成

記録装置１は、主に、プレコート液の塗布部１０、インクの塗布部２０及びインクの乾燥部３０から構成されている。

[0278] 図１の記録装置１において、例えばプレコート液の塗布部１０にて、送り出しローラー４０から繰り出された基材Ｆ上に、インクジェットヘッドＨｐにより必要に応じてプレコート液１２が塗布される。

[0279] 次に、インクの塗布部２０にて当該プレコート液１２上又は基材Ｆ上に、インクジェットヘッドH_Y、H_M、H_Cから第１インク２１が塗布され、インクジェットヘッドH_W、H_K及びH_{Ag}から第２インク２２が塗布される。

[0280] その後、インクの乾燥部３０にて、プレコート液１２、第１インク２１及び第２インク２２が塗布された領域を、乾燥装置３５によって少なくともマイクロ波を照射することで加熱・乾燥することにより均一な乾燥性制御を行い画像記録を行う。

[0281] その後、巻取りローラー４１によって上記のように画像記録された基材Ｆが巻き取られ画像記録物が得られる。

[0282] なお、図１では、基材Ｆがフィルム基材である場合を示したが、金属基材などの場合は、搬送ベルト上に金属基材を配置し、ベルトを搬送しながら上記のプレコート液１２、第１インク２１及び第２インク２２をワンパスで塗布し、乾燥前の混合塗膜を形成することができる。

[0283] なお、本発明においては、プレコート液１２を塗布しない場合もあり得る

ため、上記のプレコート液の塗布部１０についてはこれを省略することができるが、以下の説明においてはプレコート液の塗布部１０があるものとして説明する。

[0284] （３．２）プレコート液の塗布部

プレコート液１２としては、前述の画像形成方法において説明したプレコート液を用いることができる。

[0285] 画像記録手順としては、まず、プレコート液の塗布部１０において、基材Ｆ上にプレコート液１２が塗布される。このとき、必要に応じてプレコート液１２が塗布された領域に形成されたプレコート液の塗膜を、一部乾燥してもよい。

[0286] プレコート液の塗布部１０における当該プレコート液の塗布方法としては、プレコート液１２を基材に塗布できる構成であれば特に限定されるものではなく、バーコーターを用いるロールコーター方式等であってもよいが、インクジェットヘッドＨｐを用いたインクジェット方式であることが乾燥性制御の観点から好ましい。

[0287] （３．３）インクの塗布部

前述のように、本発明に係るインクは、その目的に応じて、顔料、樹脂、水、水溶性溶媒及び界面活性剤の含有割合等においてその種類が異なり、乾燥後期における複素誘電率、すなわち本発明においては乾燥率９５％での各インクの複素誘電率が異なる。

[0288] したがって、乾燥後期の複素誘電率が他のインクに比べて相対的に小さいインク（第１インク）は、当該インクの乾燥率が相対的に大きい方が均一な乾燥性制御に優れる。また、乾燥後期の複素誘電率が第１インクに比べて相対的に大きいインク（第２インク）は、当該インクの乾燥率が相対的に小さい方が均一な乾燥性制御に優れている。

[0289] なお、本発明においては、上記のように成分、含有量等が異なる種類の複数のインクを用いるが、例えば二種類のインクに着目した場合、一方のインクを第１インクとし、他方を第２インクとする。そして、当該第１インクと

第２インクは、前述のようにそれらの乾燥後期における複素誘電率及び乾燥率が、相対的に異なることを特徴としている。

[0290] 前記第１インクと前記第２インクとは、基材上の同じ箇所に塗布されるだけでなく、別々の箇所に塗布されてもよい。

[0291] 図１において、インクの塗布部２０における第１インク２１及び第２インク２２の塗布方法は、インクジェットヘッドH_Y、H_M、H_C、H_W、H_K及びH_{Ag}を用いたインクジェット方式である。なお、インクジェットヘッドH_Yからはイエローインク、インクジェットヘッドH_Mからはマゼンタインク、インクジェットヘッドH_Cからはシアンインク、インクジェットヘッドH_Wからはホワイトインク、インクジェットヘッドH_Kからはブラックインク、インクジェットヘッドH_{Ag}からは銀ナノ粒子含有インクが吐出される。

[0292] なお、図１においては、プレコート液１２を第１インク２１及び第２インク２２より先に基材Ｆ上に塗布する構成としたが、図１以外の構成にて第１インク及び第２インクをプレコート液より先に基材Ｆ上に塗布してもよい。

[0293] インクの塗布部２０において、基材Ｆ上の所望の範囲に第１インク２１及び第２インク２２が塗布されるか、又はプレコート液１２上の所望の範囲に第１インク２１及び第２インク２２が塗布される。

[0294] 第１インク２１と第２インク２２は複数であってもよく、また、どちらを先に塗布してもよいが、第１インク２１又は第２インク２２の塗布後すぐに当該第１インク２１又は当
該第２インク２２が塗布される。このとき、基材Ｆ上には、例えばプレコート液１２、第１インク２１及び第２インク２２がそれぞれ単独で塗布された領域と、各々がそれぞれ異なる組み合わせで混合塗布された領域とが存在していてもよい。

[0295] インクの塗布部２０においては、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク、ホワイトインク、ブラックインク及び銀ナノ粒子含有インク等が様々な組み合わせにより塗布され、後述するインクの乾燥部において一括乾燥される。そして、このときこれらのインク同士の複素誘電率や乾燥率の相

対的な関係により第１インクと第２インクが決定される。

[0296] 例えば、上記インクの塗布部２０において、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク及びブラックインクが塗布される場合には、イエローインク、マゼンタインク及びシアンインクが第１インクとなり、ブラックインクが第２インクとなる。イエローインク、マゼンタインク、シアンインク及びホワイトインクが塗布される場合には、イエローインク、マゼンタインク、シアンインクが第１インクとなり、ホワイトインクが第２インクとなる。ホワイトインク及びブラックインクが塗布される場合には、ホワイトインクが第１インクとなり、ブラックインクが第２インクとなる。

[0297] 例えば、上記インクの塗布部２０において、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク及びブラックインクが塗布される場合には、が第１インクとなり、が第２インクとなる。

[0298] （３．４）インクの乾燥部

インクの乾燥部３０において、乾燥装置３５によって基材上に塗布されたプレコート液、第１インク及び第２インクを乾燥する。乾燥装置３５としては前述の画像形成方法にて説明した乾燥方法を実現することのできる装置であれば特に制限はない。上記の乾燥装置３５としては、本発明において少なくともマイクロ波を照射することによってプレコート液、第１インク及び第２インクによって形成された塗膜を乾燥させる。

[0299] （３．５）その他

さらに、図１で示す記録装置以外の装置として、フラットベッドタイプのプリンターをプレコート液１２、第１インク２１及び第２インク２２の塗布に用いることも好ましい。フラットベッドタイプのプリンターは、基材が固定され、インクジェットヘッドを主走査方向と、主走査方向と交差する副走査方向に動かすことが可能で、基材を搬送せずに印刷を行うことが可能である。

[0300] ブリキなどの金属基材では、樹脂フィルム機材のように、ロールｔｏロール搬送ができないために、基材を搬送する必要のない、フラットベッドタイ

プのプリンターを用いることが好ましい。このようなフラットベッドタイプのプリンターとしては、特開２０１５－７４１６１号公報の図１や特開２０１７－１７７５７８号公報の図１に記載されているプリンターを一例として挙げることができる。

[0301] なお、上記インクジェットヘッドは、オンデマンド方式及びコンティニュアス方式のいずれのインクジェットヘッドでもよい。オンデマンド方式のインクジェットヘッドの例には、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型及びシェアードウォール型を含む電気－機械変換方式、並びにサーマルインクジェット型及びバブルジェット（「バブルジェット」は、キャノン株式会社の登録商標）型を含む電気－熱変換方式等が含まれる。

[0302] 上記インクジェットヘッドの中では、電気－機械変換方式に用いられる電気－機械変換
素子として圧電素子を用いたインクジェットヘッド（ピエゾ型インクジェットヘッドともいう）であることが好ましい。

[0303] また、インクジェットプリンターは、スキャン方式及びシングルパス方式のいずれのインクジェットヘッドでもよいシングルパス方式の場合には、ラインヘッド方式のインクジェットヘッドを使用することが好ましい。

[0304] ラインヘッド方式のインクジェットヘッドとは、印字範囲（プレコート液の塗布範囲を含む）の幅以上の長さを持つインクジェットヘッドのことをいう。ラインヘッド方式のインクジェットヘッドとしては、一つのヘッドで印字範囲（プレコート液の塗布範囲を含む）の幅以上であるものを用いてもよいし、複数のヘッドを組み合わせて印字範囲（プレコート液の塗布範囲を含む）の幅以上となるように構成してもよい。また、複数のヘッドを、互いのノズルが千鳥配列となるように並設して、これらヘッド全体としての解像度を高くしてもよい。

[0305] 基材である記録媒体の搬送速度は、例えば１～１２０ｍ／ｍｉｎの範囲内で設定することができる。搬送速度が速いほど画像形成速度が速まる。

実施例

[0306] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」又は「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」又は「質量%」を表す。

[0307] Ａ．プレコート液の調製

（Ａ．１）プレコート液〔Ｐ１〕の調製

凝集剤として酢酸カルシウム・一水和物３．００質量%、溶媒としてジプロピレングリコール（ＤＰＧ）１２．００質量%、プロピレングリコール（ＰＧ）（１，２－ＨＤＯ）２０．００質量%、界面活性剤として「ＴＥＧＯＷＥＴ－ＫＬ２４５」（ポリエーテル変性シロキサンコポリマー；エボニック社製）１．００質量%、防黴剤として「Ｐｒｏｘｅｌ　ＧＸＬ（Ｓ）」（１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン　；ダイワ化成株式会社製）０．１０質量%及びイオン交換水（残部；全量が１００質量%なる量）を撹拌しながら添加し、得られた混合液を１μｍのフィルターにより濾過してプレコート液〔Ｐ１〕を調製した。プレコート液〔Ｐ１〕の処方を以下の表Iにまとめた。なお、表Iにおける各略称は以下のとおりである。

[0308] [表1]

表Ｉ

ﾌﾟﾚｺｰﾄ液	凝集剤		溶媒		界面活性剤		防腐剤 Proxel GXL	水
P1	酢酸ｶﾙｼｳﾑ	3.00	DPG	12.00	KL245	1.00	0.1	残部
			PG	20.00				

表中の数値は、質量%を表す。

[0309] ＜略称＞

（凝集剤）

「酢酸カルシウム」：酢酸カルシウム・一水和物

（溶媒）

「ＤＰＧ」：ジプロピレングリコール

「ＰＧ」：プロピレングリコール

（界面活性剤）

「ＫＬ２４５」：ＴＥＧＯＷＥＴ－ＫＬ２４５（ポリエーテル変性シロキサンコポリマー；エボニック社製）

（防黴剤）

「Ｐｒｏｘｅｌ　ＧＸＬ」：「Ｐｒｏｘｅｌ　ＧＸＬ（Ｓ）」（１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン　；ダイワ化成株式会社製）

[0310] Ｂ．各インクに含有させる顔料分散液の調製

（Ｂ．１）ホワイト顔料分散液〔Ｗ〕の調製

顔料としてホワイト顔料（酸化チタン　ＣＲ－５０－２；石原産業株式会社製）４０質量％に、顔料分散剤として「Ｊｏｎｃｒｙｌ　８１９」（アニオン性高分子分散剤、ジメチルアミノエタノール中和されたカルボキシ基を有するアクリル系分散剤、酸価７５ｍｇＫＯＨ／ｇ、固形分２０質量％　ＢＡＳＦ社製）４質量％、及び「Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ－２０１９」（無溶剤型湿潤分散剤　ビックケミー社製）４質量％、溶媒としてプロピレングリコール（ＰＧ）２０質量％、防黴剤として１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン（Ｐｒｏｘｅｌ　ＧＸＬ（Ｓ））０．１質量％、イオン交換水（残部；全量が１００質量％となる量）を加えた混合液をプレミックスした。

[0311] その後、０．３ｍｍのジルコニアビーズを体積率で５０％充填したビーズミルを用いて分散し、顔料の含有量が２０質量％のホワイト顔料分散液〔Ｗ〕を調製した。

[0312] この顔料分散液に含まれる顔料粒子の平均粒径は２５０ｎｍであった。なお、平均粒径の測定はマルバルーン社製「ゼータサイザー　Ｎａｎｏ　Ｓ－９０」により行った。

[0313] （Ｂ．２）マゼンタ顔料分散液〔Ｍ〕の調製

顔料の種類をマゼンタ顔料（ピグメント・レッド１２２とピグメント・バイオレット１９の混晶）とし、顔料分散剤として「Ｊｏｎｃｒｙｌ　８１９」のみを８質量％加えたこと以外はホワイト顔料分散液〔Ｗ〕と同様の調製を行い、顔料の含有量が２０質量％のマゼンタ顔料分散液〔Ｍ〕を調製した。

[0314] この顔料分散液に含まれる顔料粒子の平均粒径は２５０ｎｍであった。

なお、平均粒径の測定はマルバルーン社製「ゼータサイザー　Ｎａｎｏ　Ｓ－９０」により行った。

[0315] （Ｂ．３）イエロー顔料分散液〔Ｙ〕、シアン顔料分散液〔Ｃ〕及びブラック顔料分散液〔Ｋ〕の調製

マゼンタ顔料をそれぞれイエロー顔料（ピグメントイエロー１５０；ランクセス株式会社製）、シアン顔料（ピグメントブルー１５；東京化成工業株式会社製）、ブラック顔料（ピグメントブラック７；三菱化学株式会社製）に変更した以外は、マゼンタ顔料分散液〔Ｍ〕の調製と同様にして顔料の含有量が２０質量％のイエロー顔料分散液〔Ｙ〕、シアン顔料分散液〔Ｃ〕及びブラック顔料分散液〔Ｋ〕の調製を行った。

[0316] これらの顔料分散液に含まれる顔料粒子の平均粒径は全て２５０ｎｍであった。

なお、平均粒径の測定はマルバルーン社製「ゼータサイザー　Ｎａｎｏ　Ｓ－９０」により行った。

[0317] （Ｂ．４）銀ナノ粒子顔料分散液〔Ａｇ〕の調製

銀ナノ粒子顔料分散液（「Ｐｉｃｏｓｉｌ　Ｒ」；ダイセル株式会社製）を水で調整し顔料の含有量が２０質量％の銀ナノ粒子分散液〔Ａｇ〕の調製を行った。

[0318] Ｃ．インクの調製

（Ｃ．１）ホワイトインクの調製

顔料分散液としてホワイト顔料分散液〔Ｗ〕４０．００質量％に、樹脂微粒子分散液としてプラスコートＺ－４４６（互応化学工業社製）５．００質量％（固形分換算）、水溶性溶媒としてプロピレングリコール（ＰＧ）１５．００質量％、保湿剤としてジプロピレングリコール（ＤＰＧ）１０．００質量％、界面活性剤として「ＴＥＧＯＷＥＴ－ＫＬ２４５」（ポリエーテル変性シロキサンコポリマー；エボニック社製）１．００質量％、シリコーン変性界面活性剤ＫＦ－３５１Ａ（信越シリコーン社製）０．０５質量％、防

黴剤として「Ｐｒｏｘｅｌ」：「Ｐｒｏｘｅｌ　ＧＸＬ（Ｓ）」（１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン　；ダイワ化成株式会社製）０．１０質量％、イオン交換水（残部；全量が１００質量％なる量）を撹拌しながら添加し、得られた混合液を１μｍのフィルターにより濾過してホワイトインク〔Ｗ１〕を調製した。

[0319] 濾過前後で実質的な組成変化はなかった。

[0320] （Ｃ．２）イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックインクの調製

顔料分散液、樹脂微粒子分散液、水溶性溶媒、保湿剤、界面活性剤の種類、防黴剤及び水の種類及び量を表II及び表IIIのように変更した以外はホワイトインク〔Ｗ１〕と同様

にしてイエローインク〔Ｙ１〕、マゼンタインク〔Ｍ１〕～〔Ｍ８〕、シアンインク〔Ｃ１〕及びブラックインク〔Ｋ１〕～〔Ｋ２０〕を調製した。

[0321] （Ｃ．３）銀ナノ粒子含有インクの調製

また、顔料分散液として銀ナノ粒子顔料分散液〔Ａｇ〕２０．００質量％に、水溶性溶媒としてプロピレングリコール（ＰＧ）１５．００質量％、保湿剤としてジプロピレングリコール（ＤＰＧ）１０．００質量％、界面活性剤として「ＴＥＧＯＷＥＴ－ＫＬ２４５」（ポリエーテル変性シロキサンコポリマー；エボニック社製）１．００質量％、防黴剤として「Ｐｒｏｘｅｌ」：「Ｐｒｏｘｅｌ　ＧＸＬ（Ｓ）」（１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン　；ダイワ化成株式会社製）０．１０質量％、イオン交換水（残部；全量が１００質量％なる量）を撹拌しながら添加し、得られた混合液を１μｍのフィルターにより濾過して銀ナノ粒子含有インク〔Ａｇ１〕を調製した。濾過前後で実質的な組成変化はなかった。

[0322] インクの顔料分散液、樹脂、水溶性溶媒、保湿剤、界面活性剤、防腐剤及び水の含有量[質量％]を表IIに示す。なお、樹脂微粒子分散液としてプラスコートＺ－４４６（互応化学工業社製）を添加した。表II中の顔料分散液中の「顔料の量」の数値は、固形分換算で添加した量である。例えばイエローインク〔Ｙ１〕においては、固形分２０質量％のイエロー顔料分散液〔Ｙ〕

を２０質量％添加したことにより顔料の含有量は固形分換算で４質量％となり、その数値が記載されている。樹脂Ｚ－４４６の数値は、固形分換算で添加した量である。なお、表IIにおける各略称は以下のとおりである。

[0323]

[表2]

表II

ｲﾝｸ	顔料		樹脂 Z-446	水溶性溶媒		保湿剤		界面活性剤		防腐剤 Proxel GXL	水
	種類	顔料量									
Y 1	Y	4.0	5.0	PG	25.0	DPG	3.0	KL245	1.0	0.1	残部
M 1	M	4.0	5.0	PG	25.0	—	—	KL245	1.0	0.1	残部
M 2	M	4.0	5.0	PG	20.0	—	—	KL245	1.0	0.1	残部
				ｴﾀﾉｰﾙ	5.0						
M 3	M	4.0	5.0	PG	25.0	DPG	3.0	KL245	1.0	0.1	残部
M 4	M	4.0	5.0	PG	25.0	DPG	3.0	SF-8428	1.0	0.1	残部
M 5	M	4.0	5.0	PG	25.0	DPG	3.0	E1010	1.0	0.1	残部
M 6	M	4.0	5.0	PG	25.0	PenDO	5.0	E1010	1.0	0.1	残部
M 7	M	4.0	5.0	PG	25.0	Gly	3.0	E1010	1.0	0.1	残部
M 8	M	4.0	5.0	PG	5.0	—	—	KL245	1.0	0.1	残部
				ｴﾀﾉｰﾙ	20.0						
C 1	C	4.0	5.0	PG	25.0	DPG	3.0	KL245	1.0	0.1	残部
W 1	W	4.0	5.0	PG	15.0	DPG	10.0	KL245	1.0	0.1	残部
K 1	K	4.0	5.0	PG	35.0	—	—	KL245	1.0	0.1	残部
K 2	K	4.0	5.0	PG	30.0	—	—	KL245	1.0	0.1	残部
K 3	K	4.0	5.0	PG	25.0	—	—	KL245	1.0	0.1	残部
				HexDo	10.0						
K 4	K	4.0	5.0	PG	25.0	—	—	KL245	1.0	0.1	残部
				DEGBE	5.0						
K 5	K	4.0	5.0	PG	25.0	DPG	3.0	KL245	1.0	0.1	残部
K 6	K	4.0	5.0	PG	15.0	DPG	10.0	KL245	1.0	0.1	残部
K 7	K	4.0	5.0	PG	5.0	DPG	20.0	KL245	1.0	0.1	残部
K 8	K	4.0	5.0	PG	15.0	DPG	10.0	KL245	1.0	0.1	残部
K 9	K	4.0	5.0	PG	5.0	DPG	20.0	KL245	1.0	0.1	残部
K10	K	4.0	5.0	PG	25.0	Gly	5.0	KL245	1.0	0.1	残部
K11	K	4.0	5.0	PG	25.0	PDO	5.0	KL245	1.0	0.1	残部
K12	K	4.0	5.0	PG	25.0	PenDO	5.0	KL245	1.0	0.1	残部
K13	K	4.0	5.0	PG	15.0	DPG	10.0	SF-8428	1.0	0.1	残部
K14	K	4.0	5.0	PG	15.0	DPG	10.0	E1010	1.0	0.1	残部
K15	K	4.0	5.0	PG	15.0	PenDO	10.0	E1010	1.0	0.1	残部
K16	K	4.0	5.0	PG	25.0	Gly	6.0	E1010	1.0	0.1	残部
K17	K	6.0	5.0	PG	15.0	DPG	10.0	KL245	1.0	0.1	残部
K18	K	4.0	5.0	PG	25.0	DPG	5.0	KL245	1.0	0.1	残部
K19	K	4.0	5.0	PG	26.0	DPG	4.0	KL245	1.0	0.1	残部
K20	K	4.0	5.0	PG	5.0	—	—	KL245	1.0	0.1	残部
				ｴﾀﾉｰﾙ	20.0						
Ag1	Ag	4.0	—	PG	15.0	DPG	10.0	KL245	1.0	0.1	残部

表中の数値は、質量%を表す。表中の「顔料量」の数値は、固形分換算で添加した量である。
例えばｲｴﾛｰｲﾝｸ〔Y1〕においては、固形分20質量%のｲｴﾛｰ顔料分散液〔Y〕を20質量%添加したことにより顔料量は固形分換算で4質量%となり、その数値が記載されている。「樹脂Z-446」の数値は、固形分換算で添加した量である。

[0324] ＜略称＞

（樹脂微粒子分散液）

「Ｚ－４４６」：プラスコートＺ－４４６（互応化学工業社製）

（水溶性溶媒）

「ＰＧ」：プロピレングリコール

「ＨｅｘＤｏ」：１，２－ヘキサンジオール

「ＤＥＧＢＥ」：ジエチレングリコールモノブチルエーテル

（保湿剤）

「ＤＰＧ」：ジプロピレングリコール

「ＰｅｎＤＯ」：１，２－ペンタンジオール

「Ｇｌｙ」：グリセリン

「ＰＤＯ」：１，３－プロパンジオール

（界面活性剤）

「ＫＬ２４５」：ＴＥＧＯＷＥＴ－ＫＬ２４５（ポリエーテル変性シロキサンコポリマー；エボニック社製）

「ＳＦ－８４２８」：ＳＦ－８４２８（カルビノール変性シリコーン；ダウ・東レ社製）

「Ｅ１０１０」：オルフィンＥ１０１０（アセチレングリコール；日信化学社製）

（防黴剤）

「Ｐｒｏｘｅｌ　ＧＸＬ」：Ｐｒｏｘｅｌ　ＧＸＬ（Ｓ）（１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン；ダイワ化成株式会社製）

[0325] Ｄ．水、水溶性溶媒及び保湿剤の複素誘電率及び沸点

水、水溶性溶媒及び保湿剤の複素誘電率及び沸点についての各数値は表IIIのとおりで

ある。

[0326]

[表3]

表III

水、水溶性溶媒及び保湿剤		複素誘電率	沸点
名称	略称	(2450MHz、25℃)	[℃]
ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ	EG	50	198
ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ	PG	31	188
ｼﾞﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ	DPG	30	230
1,4-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	1,4-BuDO	22	230
ｸﾞﾘｾﾘﾝ	Gly	28	290
水	水	10	100
1,2-ﾍﾟﾝﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	1,2-PenDO	20	242
1,2-ﾍｷｻﾝｼﾞｵｰﾙ	1,2-HexDo	16	170
1,5-ﾍﾟﾝﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	1,5-PenDO	21	242
1,6-ﾍｷｻﾝｼﾞｵｰﾙ	1,6-HexDo	17	249
1,3-ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ	PDO	46	215
ｼﾞｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙﾓﾉﾌﾞﾁﾙｴｰﾃﾙ	DEGBE	8	230

[0327] Ｅ．各インクの乾燥率及び複素誘電率の測定

（Ｅ．１）複素誘電率

ＰＥＴ基材（「ＦＥ２００１」フタムラ化学社製）上にインクを別々の箇所にワイヤーバーにて塗布量１３ｇ／ｍ^{2}で塗布し、熱風式オーブンにて８０℃で３分間乾燥し、各インクの複素誘電率測定用のサンプルを作製した。

[0328] 上記のインクの乾燥率及び複素誘電率の測定についてイエローインク〔Ｙ１〕を例に説明する。

[0329] １０ｃｍ×１０ｃｍにカットしたＰＥＴ基材（質量：０．１６８ｇ）の上にワイヤーバーでイエローインク〔Ｙ１〕を塗布量１３ｇ／ｍ^{2}で塗布し、サンプル〔Ｙ１〕を得た。

[0330] その後、すぐに電子天秤でサンプル〔Ｙ１〕の質量を測定したところ０．２９８ｇであり、これをサンプル〔Ｙ１〕の「乾燥前の質量」とした。

[0331] サンプル〔Ｙ１〕を熱風式オーブン８０℃で３分間乾燥し、その後再度電子天秤で質量を測定し、０．１８７ｇをサンプル〔Ｙ１〕の「乾燥後の質量」とした。

[0332] したがって、イエローインク〔Ｙ１〕の乾燥によって蒸発した質量は、上記の「乾燥前の質量」－「乾燥後の質量」である。

[0333] イエローインク〔Ｙ１〕は、１０ｃｍ×１０ｃｍにカットしたＰＥＴ基材

上に塗布量１３ｇ／ｍ^{2}で塗布されているため、当該イエローインク〔Ｙ１〕の総質量は、１３×０．０１＝０．１３０ｇとなる。

[0334] イエローインク〔Ｙ１〕の８９．９％が溶媒であることから０．１３０×０．８９９＝０．１１７ｇがイエローインク〔Ｙ１〕中の溶媒の総質量となる。

[0335] これを下記式に代入し、乾燥率を算出したところ９５％となった。

[0336] 乾燥率［％］＝（乾燥前の質量－乾燥後の質量）／インク中の溶媒の総質量×１００

[0337] 上記のサンプル〔Ｙ１〕を東陽テクニカ製マテリアルインピーダンスアナライザ　ＭＩＡ－５Ｍ（ＳＨ２－Ｚ型　４端子サンプルホルダ）を用いて、イエローインク〔Ｙ１〕の乾燥率９５％での複素誘電率を測定した。複素誘電率の測定結果を表IVに示す。

[0338] （Ｅ．２）乾燥率

ＰＥＴ基材（「ＦＥ２００１」フタムラ化学社製）上に第１インク及び第２インクを別々の箇所にワイヤーバーにて塗布量１３ｇ／ｍ^{2}で塗布し、熱風式オーブン８０℃にて２０秒間乾燥し、各インクの乾燥率測定用のサンプルを作製した。乾燥率の測定結果を表Vに示す。

[0339] なお、前記第１インク及び前記第２のインクを８０℃にて２０秒間乾燥させたときの乾燥率は以下の式により算出した。

[0340] 乾燥率[％]＝（乾燥前の質量－乾燥後の質量）／インク中の溶媒総質量×１００

[0341]

[表4]

表ＩＶ

ｲﾝｸ	複素誘電率 ＊1	乾燥率[%] ＊2
	値	値
Ｍ１	0.01	65
Ｍ２	0.01	75
Ｍ３	0.01	55
Ｍ４	0.02	55
Ｍ５	0.04	55
Ｍ６	0.04	55
Ｍ７	0.04	50
Ｍ８	0.01	100
Ｙ１	0.01	55
Ｃ１	0.01	55
Ｗ１	0.04	40
Ｋ１	0.13	55
Ｋ２	0.13	60
Ｋ３	0.13	55
Ｋ４	0.13	55
Ｋ５	0.13	55
Ｋ６	0.13	40
Ｋ７	0.13	20
Ｋ８	0.13	40
Ｋ９	0.13	20
K10	0.13	40
K11	0.13	45
K12	0.13	45
K13	0.13	40
K14	0.13	40
K15	0.13	40
K16	0.13	35
K17	0.20	40
K18	0.13	50
K19	0.13	52
K20	0.13	100
Ag1	0.34	40

＊1:表中の「複素誘電率」は、ｲﾝｸの乾燥率95%での複素誘電率を表す。
＊2：表中の「乾燥率」は、ｲﾝｸを80℃にて20秒間乾燥させたときの乾燥率を表す。

[0342] Ｆ．画像形成準備１

図１のような記録装置の構成にて画像形成準備を行った。基材の搬送方向は、図１のＤ方向とし、搬送速度３００ｍｍ／ｓｅｃに設定し、２５℃・５０％ＲＨの環境下にて行い、記録媒体ＦとしてＰＰ基材（「＃２０　ＦＯＲ」フタムラ化学社製）を用いた。

[0343] 特開２０１８－２０２７６８号公報のコニカミノルタ社製の独立駆動型インクジェットヘッド（３６０ｎｐｉ、吐出量６ｐＬ若しくは１４ｐＬ、１０２４ノズル）５個（H_W、H_Y、H_M、H_C、H_K）を搭載したスキャン型プリンターの他に金属ナノ粒子含有インク用のインクジェットヘッドH_{Ag}を搭載し、インクジェットヘッドを合計６個としたス
キャン型プリンターを準備した。また、プレコート液塗布用としてインクジェットヘッドH_Pを準備した。なお。この各インクジェットヘッドに備えられているノズルプレートは撥水膜を有している。

[0344] （実施例１の画像形成準備）

インクの塗布部２０において使用するインクジェットヘッド（H_M）にマゼンタインク〔Ｍ１〕、インクジェットヘッド（H_K）にブラックインク〔Ｋ１〕を充填した。

[0345] （実施例２～２１、比較例１及び２の画像形成準備）

インクの塗布部２０において使用する各インクに適したインクジェットヘッドに表Vの
組み合わせにてインクを充填した。

[0346] （実施例２２の画像形成準備）

プレコート液の塗布部１０において使用するインクジェットヘッドH_Pにプレコート液〔Ｐ１〕を充填した。また、インクの塗布部２０において使用するインクジェットヘッド（H_M）にマゼンタインク〔Ｍ３〕、インクジェットヘッド（H_K）にとしてブラックインク〔Ｋ８〕を充填した。

[0347] Ｇ．画像形成準備２

図１のような記録装置の構成にて画像形成準備を行った。画像形成準備１と同様の準備を行ったが、画像形成準備１とは異なり、乾燥装置３５内にてマイクロ波照射による乾燥方法だけでなく、熱風や赤外線ヒーターによる乾燥方法も行えるようにした。

[0348] （実施例２３の画像形成準備）

インクの塗布部２０において使用するインクジェットヘッド（H_M）にマゼ

ンタインク〔Ｍ３〕、インクジェットヘッド（H_K）にブラックインク〔Ｋ８〕を充填した。

[0349] （実施例２４及び２５の画像形成準備）

インクの塗布部２０において使用する各インクに適したインクジェットヘッドに表Vの

組み合わせにてインクを充填した。

[0350] （比較例３の画像形成準備）

インクの塗布部２０において使用するインクジェットヘッド（H_M）及びインクジェットヘッド（H_K）に実施例２３と同様のインクを充填した。

[0351] （比較例４の画像形成準備）

インクの塗布部２０において使用するインクジェットヘッド（H_M）及びインクジェットヘッド（H_K）に実施例２３と同様のインクを充填した。

[0352] （比較例５の画像形成準備）

インクの塗布部２０において使用するインクジェットヘッド（H_M）及びインクジェットヘッド（H_K）に実施例２３と同様のインクを充填した。

[0353] （比較例６の画像形成準備）

インクの塗布部２０においては、インクジェットヘッド（H_M）にマゼンタインク〔Ｍ８〕、インクジェットヘッド（H_K）にブラックインク〔Ｋ２０〕を充填した。

[0354] Ｈ．画像形成と各種評価

（評価用画像の形成）

図１の構成を有する記録装置にて画像形成を行った。

[0355] ＜画像形成方法１（実施例１～２１、比較例１及び２の画像形成）＞

基材としては、ＰＰ基材（「＃２０　ＦＯＲ」フタムラ化学社製）を使用した。プレコート液の塗布部１０においては、特に何もせず、インクの塗布部２０において各インクジェットヘッドから、表Vの組み合わせで各インクを塗布量１３ｇ／m^2にて吐出して、ベ

タ状の画像を印字し、図３及び図４のような画像形成パターンを印字した。

[0356] 図３及び図４の画像パターンはいずれも、イエローのベタ領域ｙ、マゼンタのベタ領域ｍ、シアンのベタ領域ｃ、ブラックのベタ領域ｋ、レッドのベタ領域ｒ、グリーンのベタ領域ｇ及びブルーのベタ領域ｂを主体として構成されている。

[0357] １次色ベタ領域となる、イエローのベタ領域ｙ、マゼンタのベタ領域ｍ、シアンのベタ領域ｃ及びブラックのベタ領域ｋは、インクとしては、それぞれ、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク及びブラックインクのみを付与することで形成した。

[0358] ２次色ベタ領域となる、レッドのベタ領域ｒ、グリーンのベタ領域ｇ及びブルーのベタ領域ｂは、それぞれ、二種のインクを重ね合わせて付与することで形成した。レッドのベタ領域ｒはイエローインクとマゼンタインクの重ね合わせで形成した。グリーンのベタ領域ｇはイエローインクとシアンインクの重ね合わせで形成した。ブルーのベタ領域ｂはマゼンタインクとシアンインクの重ね合わせで形成した。

[0359] 図３は、上記各色ベタ領域で構成されており、各色ベタ領域が互いに隣接する箇所と、抜き文字（４ｐｔ、６ｐｔ、８ｐｔ）が描画された画像パターンである。いずれの記録方法でも、図３に基づいた画像におけるインクの付与量は、１次色ベタ領域ｙ、ｍ、ｃ、ｋでは１３ｇ／ｍ^2、２次色ベタ領域ｒ、ｇ、ｂでは１３．０ｇ／ｍ^{2}とした。

[0360] 図４は、上記各色ベタ領域がそれぞれ個別に描画された画像パターンである。いずれの記録方法でも、図４に基づいた画像におけるインクの付与量は、１次色ベタ領域ｙ、ｍ、ｃ、ｋでは１３ｇ／ｍ^2、２次色ベタ領域ｒ、ｇ、ｂでは１３．０ｇ／ｍ^{2}とした。

[0361] なお、ホワイトインクと銀ナノ粒子含有インクに関しては図３におけるブラックインク（ｋ）と同様の部分に印字することとした。

[0362] その後、インクの乾燥部３０において、乾燥装置３５内でマイクロ波処理を行い乾燥させ評価用画像を形成した。なお、乾燥装置としては、マイクロ波発生装置（ＥＳＧ－２４５０Ｓ－２Ａ　島田理化工業社製）を用いて、マ

イクロ波（発振周波数：２．４５ＧＨｚ、出力：１００Ｗ）を３秒間照射することにより処理を行い乾燥させた。

[0363] ＜画像形成方法２（実施例２２の画像形成）＞

基材としては、ＰＰ基材（「＃２０　ＦＯＲ」フタムラ化学社製）を使用した。プレコート液の塗布部１０においては、インクジェットヘッドH_Pから塗布量４ｇ／m^2でプレコート液〔Ｐ１〕を吐出して塗布した。インクの塗布部２０及びインクの乾燥部３０においては、画像形成方法１と同様の手順にて評価用画像を形成した。

[0364] ＜画像形成方法３（実施例２３～２５の画像形成）＞

基材としては、ＰＰ基材（「＃２０　ＦＯＲ」フタムラ化学社製）を使用した。プレコート液の塗布部１０においては、特に何もせず、インクの塗布部２０においては、画像形成方法１と同様の手順にて、ベタ状の画像を印字した。その後、インクの乾燥部３０において、乾燥装置３５内でマイクロ波処理と同時に熱風処理を行い乾燥させ評価用画像を形成した。乾燥装置３５内では、マイクロ波処理（発振周波数：２．４５ＧＨｚ、出力：１００Ｗ）と、熱風処理（温度１００℃で、風速１６ｍ／ｓｅｃ）とを３秒間施した。

[0365] ＜画像形成方法４（比較例３及び６の画像形成）＞

基材としては、ＰＰ基材（「＃２０　ＦＯＲ」フタムラ化学社製）を使用した。プレコート液の塗布部１０においては、特に何もせず、インクの塗布部２０においては、画像形成方法１と同様の手順にて、ベタ状の画像を印字した。その後、インクの乾燥部３０において、乾燥装置３５内で熱風処理（温度７０℃で、風速１６ｍ／ｓｅｃ）のみを３秒間行い乾燥させ評価用画像を形成した。

[0366] ＜画像形成方法５（比較例４の画像形成）＞

基材としては、ＰＰ基材（「＃２０　ＦＯＲ」フタムラ化学社製）を使用した。プレコート液の塗布部１０においては、特に何もせず、インクの塗布部２０においては、画像形成方法１と同様の手順にて、ベタ状の画像を印字

した。その後、インクの乾燥部３０において、乾燥装置３５内でマイクロ波処理も熱風処理も行わず、赤外線ヒーターによる処理のみを３秒間行い乾燥させ評価用画像を形成した。なお、乾燥装置内における赤外線ヒーターによる処理は、ヘレウス社製中波長赤外線ヒーター１００ＫＷ／ｍ^{2}で基材とのＧＡＰを２０ｍｍの条件にて行った。

[0367] ＜画像形成方法６（比較例５の画像形成）＞

基材としては、ＰＰ基材（「＃２０　ＦＯＲ」フタムラ化学社製）を使用した。プレコート液の塗布部１０においては、特に何もせず、インクの塗布部２０においては、画像形成方法１と同様の手順にて、ベタ状の画像を印字した。その後、インクの乾燥部３０において、乾燥装置３５内で熱風処理と同時に赤外線ヒーターによる処理を行い乾燥させ評価用画像を形成した。乾燥装置３５内では、熱風処理（温度１００℃で、風速１６ｍ／ｓｅｃ）と赤外線ヒーターによる処理（ヘレウス社製中波長赤外線ヒーター１００ＫＷ／ｍ^{2}で基材とのＧＡＰを２０ｍｍ）とを３秒間施した。

[0368] （Ｈ．１）乾燥性

（評価方法）

評価方法としては、評価用画像として形成された各実施例及び比較例における図３のような画像に対して、旭化成製ベンコットＡＺ－８を用いて該当色のベタ部を１０回擦り、乾燥性を評価した。下記の評価基準にて評価し、結果がＡ及びＢである場合を実用性あり、Ｃである場合を実用上問題があるとした。評価結果は表Ⅴに示す。

[0369] （評価基準）

Ａ　該当色の双方で印刷サンプルにカスレなし。

Ｂ　該当色の双方で印刷サンプルにやや表面がカスレて光沢感が落ちる、ベンコットに色移りなし。

Ｃ　該当色の一方がカスレてとれる。ベンコットに色移りがある。

[0370] （Ｈ．２）基材ダメージ

（評価方法）

基材ダメージ評価用画像としては、図３のような画像を用いた。サンプルを目視で確認し基材変形や縮みがあるかどうかを下記の評価基準にて評価し、結果がＡである場合を実用性あり、Ｃである場合を実用上問題があるとした。評価結果は表Vに示す。

[0371] （評価基準）

Ａ　基材ダメージなし。平置きした際に波打ちがない。

Ｃ　どちらか一方の色で基材が大きく変形している。平置きした際に波打ちがある。

[0372] （Ｈ．３）射出性

（評価方法）

図３のような画像を連続で３０分印字、５分静置を繰り返し３回行い、３回目の最後のベタ状の画像を目視観察して射出性を下記の評価基準にて評価し、結果がＡ及びＢである場合を実用性あり、Ｃである場合を実用上問題があるとした。評価結果は表Vに示す。

[0373] （評価基準）

Ａ　欠や曲がり（白抜け）なし。

Ｂ　欠や曲がりが１か所以内。

Ｃ　欠や曲がりが多数発生。

[0374] （Ｈ．４）画質

（評価方法）

図３及び図４のような画像を印字し、ベタ状の画像パターンを目視観察で画像の粒状性を評価した。ホワイトインクと銀ナノ粒子インクについてはＫインクの場所に印字して下記の評価基準にて評価した。銀ナノ粒子インクは、「ＴＥＣ－ＰＡ－０１０」（ＩｎｋＴｅｃ社製）を用いた。

[0375] （評価基準）

Ａ　ｄｏｔが均質であり、ベタ部の濃度が薄い部分でも粒状感がない画像である。

Ｂ　ベタ部の濃度が濃い部分は粒状感がないが、濃度が薄い部分でやや粒

状感がある。

C　全体的に粒状感が強い。

[0376] [表5]

表Ｖ

実施例又は比較例	Pr液塗布工程	ｲﾝｸの塗布工程				ｲﾝｸの乾燥工程	評価			
		第1ｲﾝｸ	第2ｲﾝｸ	物性値			乾燥性	基材ﾀﾞﾒｰｼﾞ	射出性	画質
				e′′$_{21}$ ＊3	D差 ＊4					
実施例 1	無	Ｍ１	Ｋ１	13	10	ﾏｲｸﾛ波	B	A	B	B
実施例 2	無	Ｍ２	Ｋ２	13	15	ﾏｲｸﾛ波	B	A	B	B
実施例 3	無	Ｍ１	Ｋ３	13	10	ﾏｲｸﾛ波	B	A	B	B
実施例 4	無	Ｍ１	Ｋ４	13	10	ﾏｲｸﾛ波	B	A	B	B
実施例 5	無	Ｍ１	Ｋ５	13	10	ﾏｲｸﾛ波	B	A	B	B
実施例 6	無	Ｍ１	Ｋ６	13	25	ﾏｲｸﾛ波	B	A	B	B
実施例 7	無	Ｍ１	Ｋ７	13	45	ﾏｲｸﾛ波	B	A	B	B
実施例 8	無	Ｍ３	Ｋ８	13	15	ﾏｲｸﾛ波	B	A	A	B
実施例 9	無	Ｍ３	Ｋ９	13	35	ﾏｲｸﾛ波	B	A	A	B
実施例10	無	Ｍ３	K10	13	15	ﾏｲｸﾛ波	B	A	A	B
実施例11	無	Ｍ３	K11	13	10	ﾏｲｸﾛ波	B	A	A	B
実施例12	無	Ｍ３	K12	13	10	ﾏｲｸﾛ波	B	A	A	B
実施例13	無	Ｍ４	K13	7	15	ﾏｲｸﾛ波	A	A	A	A
実施例14	無	Ｍ５	K14	3	15	ﾏｲｸﾛ波	A	A	A	A
実施例15	無	Ｍ６	K15	3	15	ﾏｲｸﾛ波	A	A	A	A
実施例16	無	Ｍ７	K16	3	15	ﾏｲｸﾛ波	A	A	A	A
実施例17	無	Ｍ３	K17	20	15	ﾏｲｸﾛ波	B	A	A	B
実施例18	無	Ｍ３	Ｗ１	4	15	ﾏｲｸﾛ波	B	A	A	B
実施例19	無	Ｙ１	Ｋ８	13	15	ﾏｲｸﾛ波	B	A	A	B
実施例20	無	Ｃ１	Ｋ８	13	15	ﾏｲｸﾛ波	B	A	A	B
実施例21	無	Ｍ３	Ag1	34	15	ﾏｲｸﾛ波	B	A	A	B
実施例22	有	Ｍ３	Ｋ８	13	15	ﾏｲｸﾛ波	A	A	A	A
比較例 1	無	Ｍ３	Ｋ５	13	0	ﾏｲｸﾛ波	B	C	A	B
比較例 2	無	Ｍ４	Ｋ５	7	-5	ﾏｲｸﾛ波	B	C	A	B
実施例23	無	Ｍ３	Ｋ８	13	15	ﾏｲｸﾛ波、熱風	B	A	A	B
実施例24	無	Ｍ３	K18	13	5	ﾏｲｸﾛ波、熱風	B	A	A	B
実施例25	無	Ｍ３	K19	13	3	ﾏｲｸﾛ波、熱風	B	A	A	B
比較例 3	無	Ｍ３	Ｋ８	13	15	熱風	C	A	A	B
比較例 4	無	Ｍ３	Ｋ８	13	15	IR	B	C	A	B
比較例 5	無	Ｍ３	Ｋ８	13	15	熱風、IR	B	C	A	B
比較例 6	無	Ｍ８	K20	13	0	熱風	B	A	C	B

＊3:表中「e′′$_{21}$」は、e′′2／e′′1の値

＊4:表中「D差」は、D1-D2[%]の値

表中「Pr」はﾌﾟﾚｺｰﾄ液、「IR」は赤外線ﾋｰﾀｰ

[0377] Ｉ．まとめ

上記表Vから分かるように、実施例の評価には、Ｃ（実用上問題あり）の評価がなく、実施例の方が比較例より総合的に優れ、インクの高速乾燥と射出

安定性を両立でき、かつ基材ダメージのない良質な画像を形成していることが分かる。

産業上の利用可能性

[0378] インクの高速乾燥と射出安定性を両立でき、かつ基材ダメージのない画像形成方法及び画像形成システムを提供することができる。

符号の説明

[0379] １　記録装置

１０　プレコート液の塗布部

１２　プレコート液

２０　インクの塗布部

２１　第１インク

２２　第２インク

３０　インクの乾燥部

３５　乾燥装置

４０　送り出しローラー

４１　巻取りローラー

１２１　ノズルプレート

１２２　ノズル

１２３　インクチャネル（圧力室）

１２６ａ　個別インク循環路

１２６ｂ　共通インク循環路

Ｆ　基材、記録媒体

Ｄ　基材の搬送方向

Ｈ　循環型インクジェットヘッド

H_W、H_Y、H_M、H_C、H_K　インク塗布用のインクジェットヘッド

H_P　プレコート液塗布用のインクジェットヘッド

H_{Ag}　金属ナノ粒子含有インク塗布用のインクジェットヘッド

１Ｓ　インク吐出面

h　溝

請求の範囲

[請求項1] インクの塗布工程と乾燥工程とを有する画像形成方法であって、

前記インクが、少なくとも、顔料、無機粒子、有機粒子及び樹脂のいずれか一種以上と、水及び水溶性溶媒を含有し、

前記インクの塗布工程が、基材上に少なくとも第１インク及び第２インクを吐出し塗布する工程であり、

前記乾燥工程のうち少なくとも一つの乾燥工程が、マイクロ波を照射することにより塗膜を乾燥させる工程であり、

前記第１インク及び前記第２インクの乾燥率９５％での複素誘電率を、それぞれ、ε′′１及びε′′２としたとき、当該ε′′１及びε′′２が下記式（１）を満たし、

式（１）：　ε′′１＜ε′′２

前記第１インク及び前記第２インクを８０℃にて２０秒間乾燥させたときの乾燥率を、それぞれ、Ｄ１及びＤ２としたとき当該Ｄ１及びＤ２が下記式（２）を満たす

式（２）：　Ｄ２＜Ｄ１

ことを特徴とする画像形成方法。

[請求項2] 前記第１インクの複素誘電率ε′′１及び前記第２インクの複素誘電率ε′′２が、下記式（３）を満たす

式（３）：　（ε′′２／ε′′１）＜２０

ことを特徴とする請求項１に記載の画像形成方法。

[請求項3] 前記水溶性溶媒が、沸点が２００℃以上である保湿剤を含有し、

前記保湿剤の含有量が、前記第１インク又は前記第２インクに対して３～２０質量％の範囲内であり、

前記第１インク又は前記第２インクに対して、前記マイクロ波を周波数２．４５ＧＨｚにて照射したときの、２５℃における複素誘電率ε′′が、１３～６０．０の範囲内である

ことを特徴とする請求項１に記載の画像形成方法。

[請求項4] 前記保湿剤の含有量が、前記第１インクより前記第２インクにおいて多い
ことを特徴とする請求項３に記載の画像形成方法。

[請求項5] 前記インクが、ヒドロキシ基を有する界面活性剤を含有する
ことを特徴とする請求項１に記載の画像形成方法。

[請求項6] 前記インクが、ジオール構造を有する界面活性剤を含有する
ことを特徴とする請求項１に記載の画像形成方法。

[請求項7] 前記基材が、樹脂フィルムである
ことを特徴とする請求項１に記載の画像形成方法。

[請求項8] 前記インクの塗布工程において、撥水膜を有するインクジェットヘッドを用い、かつ、
当該撥水膜に対する前記第１インク及び前記第２インクの接触角が、２５℃において６０～８０の範囲内である
ことを特徴とする請求項１に記載の画像形成方法。

[請求項9] インクの塗布工程の前に、プレコート液の塗布工程を有する
ことを特徴とする請求項１に記載の画像形成方法。

[請求項10] 前記インクジェットヘッドが、ノズル循環機構を備える
ことを特徴とする請求項８に記載の画像形成方法。

[請求項11] 前記インクジェットヘッドが、
インクが注入される少なくとも１つの圧力室と、
前記圧力室の圧力変動を生じさせる圧力発生手段と、
前記圧力室に連通し、該圧力室の圧力変動により該圧力室内から外部に吐出されるインクの流路となるノズルと、
前記圧力室に連通し、該ノズルよりも内方のインクを排出させて該圧力室への注入経路に戻す循環路と、
を備え、前記循環路が２つ以上ある
ことを特徴とする請求項１０に記載の画像形成方法。

[請求項12] 前記マイクロ波の照射による乾燥工程にて、１００℃以下の風を当

てることによって第１インク及び第２インクの塗布物を乾燥させることを特徴とする請求項１に記載の画像形成方法。

[請求項13] インクの塗布手段と乾燥手段とを有する画像形成システムであって、

前記インクが、少なくとも、顔料、無機粒子、有機粒子及び樹脂のいずれか一種以上と、水及び水溶性溶媒を含有し、

前記インクの塗布手段が、基材上に少なくとも第１インク及び第２インクを吐出し塗布する手段であり、

前記乾燥手段のうち少なくとも一つの乾燥手段が、マイクロ波を照射することにより塗膜を乾燥させる手段であり、

前記第１インク及び前記第２インクの乾燥率９５％での複素誘電率を、それぞれ、ε′′１及びε′′２としたとき、当該ε′′１及びε′′２が下記式（１）を満たし、

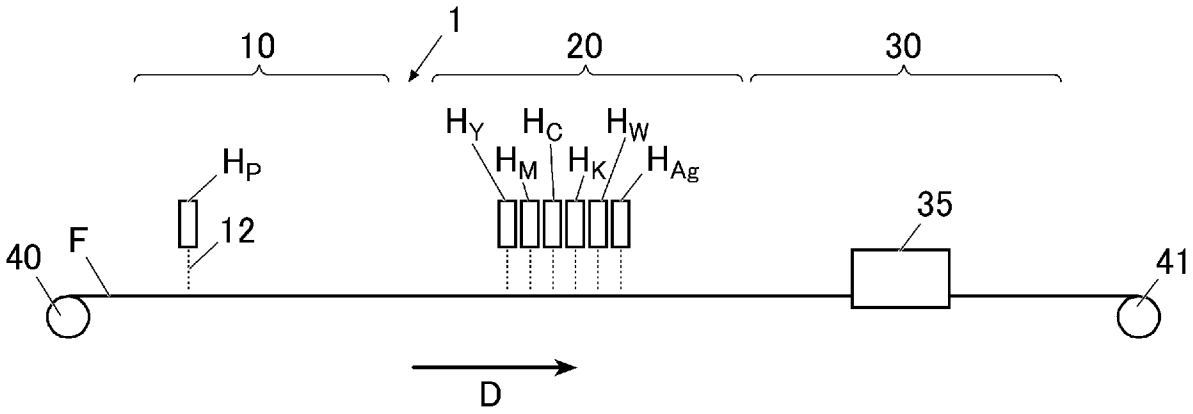
式（１）： ε′′１＜ε′′２

前記第１インク及び前記第２インクを８０℃にて２０秒間乾燥させたときの乾燥率を、それぞれ、Ｄ１及びＤ２としたとき当該Ｄ１及びＤ２が下記式（２）を満たす

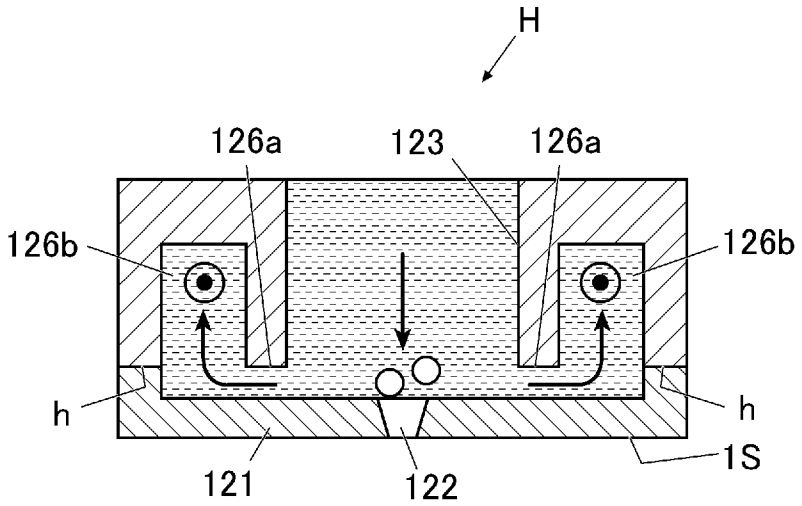
式（２）： Ｄ２＜Ｄ１

ことを特徴とする画像形成システム。

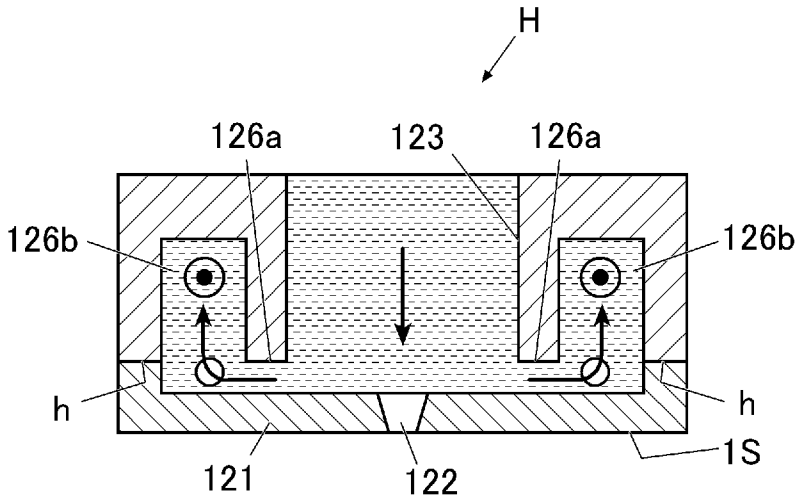
[図1]


1
10
20
30
H_Y H_C H_W
H_M H_K H_{Ag}
H_P
12
35
40
F
41
D

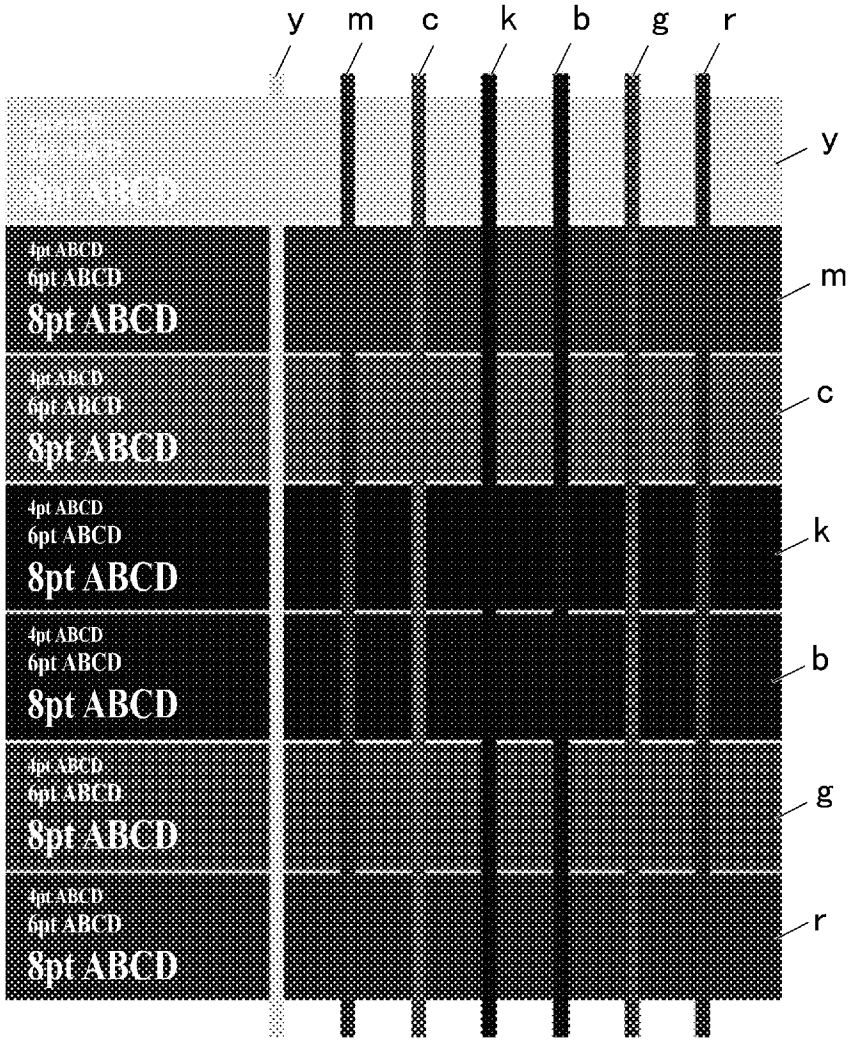
[図2A]


H
126a
123
126a
126b
126b
h
h
121
122
1S

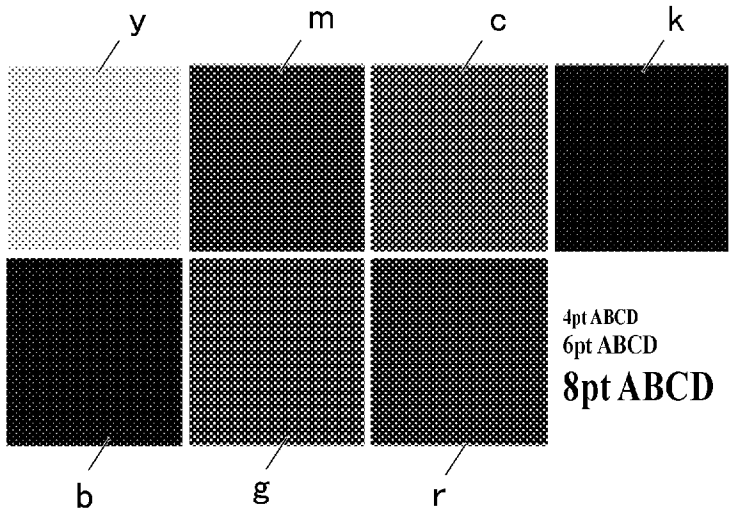
[図2B]


H
126a
123
126a
126b
126b
h
h
121
122
1S

[図3]


y
m
c
k
b
g
r
4pt ABCD
6pt ABCD
8pt ABCD

[図4]


y
m
c
k
4pt ABCD
6pt ABCD
8pt ABCD
b
g
r

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/015692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M 5/00(2006.01)i; ***B41J 2/01***(2006.01)i; ***B41J 2/18***(2006.01)i; ***C09D 11/322***(2014.01)i; ***C09D 11/54***(2014.01)i
FI: B41M5/00 100; C09D11/322; C09D11/54; B41M5/00 120; B41M5/00 112; B41M5/00 132; B41J2/01 501; B41J2/01 127; B41J2/18; B41J2/01 125

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; B41J2/18; C09D11/322; C09D11/54

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	JP 2010-36455 A (FUJIFILM CORPORATION) 18 February 2010 (2010-02-18) paragraphs [0017]-[0307]	1-9, 12-13
Y	paragraphs [0017]-[0307]	10-11
Y	JP 2021-24150 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 22 February 2021 (2021-02-22) paragraphs [0041]-[0059]	10-11

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 May 2024	**02 July 2024**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/015692

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2010-36455 A	18 February 2010	US 2010/0033527 A1 paragraphs [0013]-[0462]	
JP 2021-24150 A	22 February 2021	US 2021/0031552 A1 paragraphs [0036]-[0070]	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/015692

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B41M 5/00(2006.01)i; B41J 2/01(2006.01)i; B41J 2/18(2006.01)i; C09D 11/322(2014.01)i; C09D 11/54(2014.01)i
FI: B41M5/00 100; C09D11/322; C09D11/54; B41M5/00 120; B41M5/00 112; B41M5/00 132; B41J2/01 501; B41J2/01 127; B41J2/18; B41J2/01 125

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））

B41M5/00; B41J2/01; B41J2/18; C09D11/322; 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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2010-36455 A (富士フイルム株式会社) 18.02.2010 (2010-02-18) [0017]-[0307]	1-9, 12-13
Y	[0017]-[0307]	10-11
Y	JP 2021-24150 A (セイコーエプソン株式会社) 22.02.2021 (2021-02-22) [0041]-[0059]	10-11

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
10.05.2024	02.07.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
高草木　綾音 2C 4782
電話番号 03-3581-1101 内線 3221

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/015692

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2010-36455 A	18.02.2010	US 2010/0033527 A1 [0013]-[0462]	
JP 2021-24150 A	22.02.2021	US 2021/0031552 A1 [0036]-[0070]	