

(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3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/203687 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 11/38 (2014.01) B41M 5/00 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) C09D 11/322 (2014.01)
B41J 2/21 (2006.01) C09D 11/40 (2014.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/010936

(22) 国際出願日: 2024年3月21日(21.03.2024)

(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 2023-048009 2023年3月24日(24.03.2023) JP
特願 2023-048010 2023年3月24日(24.03.2023) JP
特願 2024-011611 2024年1月30日(30.01.2024) JP
特願 2024-011612 2024年1月30日(30.01.2024) JP

(71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 石井 竜(ISHII Toru); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-1-2 サピアタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: AQUEOUS INK COMPOSITION, INK SET, AND METHOD FOR PRODUCING INKJET-PRINTED MATTER

(54) 発明の名称: 水系インク組成物、インクセット、及びインクジェット印刷物の製造方法

(57) Abstract: Provided is an aqueous ink composition comprising a non-white colorant, a water-soluble organic solvent, a humectant, a surfactant, and water, wherein the humectant comprises a sugar alcohol, the water-soluble organic solvent comprises one or more specific solvents each having a ClogP value of 0.5-2.0, the content of the water-soluble organic solvent is 0-5 mass%, excluding 0 mass%, and the content of a water-soluble organic solvent having a boiling point of 250°C or lower at 1 atm is 3 mass% or less. Also provided are: an ink set including the aqueous ink composition; and a method for producing an inkjet-printed matter using the aqueous ink composition.

(57) 要約: 非白色色材、水溶性有機溶剤、保湿剤、界面活性剤、及び水を含む、保湿剤が糖アルコールを含み、水溶性有機溶剤が、ClogP値が0.5以上2.0以下である特定溶剤を1種以上含み、水溶性有機溶剤の含有率が0質量%超5質量%以下であり、1気圧下における沸点が250°C以下である水溶性有機溶剤の含有率が3質量%以下である水系インク組成物を提供する。また、該水系インク組成物を備えるインクセット、及び該水系インク組成物を用いたインクジェット印刷物の製造方法を提供する。



WO 2024/203687 A1

明 細 書

発明の名称：

水系インク組成物、インクセット、及びインクジェット印刷物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水系インク組成物、インクセット、及びインクジェット印刷物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 段ボール箱の製造方式として、ロール状に巻き取られたライナ紙又はコートボールに対して印刷を行う印刷工程と、印刷後のライナ紙又はコートボールと中芯とを貼り合わせて段ボールシートを得る貼合工程と、得られた段ボールシートに対して切り込みを入れて段ボール箱を成型する製箱工程とを連続的に行うプレプリント方式が知られている。

[0003] プレプリント方式では、溶剤系フレキソインク又は溶剤系グラビアインクを用いたアナログ印刷が主に採用されている。しかし、アナログ印刷で用いられるインクには揮発性有機溶剤が多量に含まれており、揮発した有機溶剤による環境及び人体に対する負荷が非常に大きいという課題がある。また、アナログ印刷では製版が必要なことから、コストが増大し、且つ、印刷までに時間を要するという課題がある。このため、製版が不要でオンデマンド印刷が可能であり、さらには揮発性有機溶剤を可能な限り低減した水系インクを用いた、インクジェット印刷によるプレプリント方式が望まれている。

[0004] 一般に、揮発性有機溶剤を低減したインクを用いてインクジェット印刷を行う場合、プリントヘッドのノズル内でインクが乾燥してしまい、ノズル閉塞の原因となることがある。この点、印刷工程から製箱工程までを連続して行うプレプリント方式では、ノズル閉塞等による印刷トラブルが発生した場合、印刷工程後の各工程まで影響が出てしまう。

[0005] また、段ボール独自の製造工程である、ライナ紙又はコートボールと中芯とを接着剤等を介して貼り合わせる貼合工程、すなわちコルゲータ処理工程

において、ライナ紙又はコートボールのインク印刷面が加熱手段（加熱加圧ロール、熱盤等）に直接接する過酷な熱条件に曝され、その際に加熱手段にインク層が融着して段ボールシートを製造できなくなる、或いは該融着によってインク層の割れ等が生じて品質が低下する等の問題が生じることがある。特に、コートボール等の表面塗工された基材に対して印刷を行う場合、インクの浸透性不足、定着性不足、乾燥性不良等により、加熱手段等へインクが転写してしまうという深刻な問題が生じることがある。

[0006] さらに、ライナ紙に対してインクジェット印刷を行う場合、美粧性を高めるために水系白色インクを付与した後に水系カラーインクを付与することがあるが、その場合、水系白色インクのインク層に水系カラーインクが沈み込んでしまい、水系カラーインクのドット径が小さくなるとともに発色性が低下するという問題が生じることがある。

[0007] このような事情から、揮発性有機溶剤を低減しながらもノズル閉塞を起こし難く、且つ、ライナ紙又は表面塗工された基材に対して印刷を行った際にも転写を生じ難く、水系白色インクのインク層上に付与した場合においても良好な発色性を示すインクジェット記録用の水系インクが市場から強く要望されている。

[0008] 特許文献1には、ライナ原紙の表面にコルゲータ処理に対応したインク受容層を設けたライナ紙が開示されている。しかし、特許文献1の技術では、インク受容層を設けたライナ紙を使用する必要があることから、通常のライナ紙を使用する場合よりも高コストである。このため、通常のライナ紙を使用できるように、水系インク自体を改良することが望まれる。

[0009] 特許文献2には、循環機構を備えたインクジェットヘッドを用いた記録方法が開示されている。特許文献3には、多量の溶剤とソルビトールとを含有する水性インクが開示されている。特許文献4には、顔料、顔料分散樹脂、高分子粒子、及び水の含有量の合計が組成物全体に対して95.0質量%以上であるインク組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2006-150694号公報
特許文献2：特開2021-154610号公報
特許文献3：特許第6787264号公報
特許文献4：特開2020-105481号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、揮発性有機溶剤を低減しながらもノズル閉塞を起こし難く、且つ、ライナ紙又は表面塗工された基材に対して印刷を行った際にも転写を生じ難く、水系白色インクのインク層上に付与した場合においても良好な発色性を示すインクジェット記録用の水系インク組成物、該水系インク組成物を備えるインクセット、及び該水系インク組成物を用いたインクジェット印刷物の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 上記課題を解決するための具体的な手段には、以下の実施態様が含まれる。

<1>

非白色色材、水溶性有機溶剤、保湿剤、界面活性剤、及び水を含有し、
前記保湿剤が糖アルコールを含み、
前記水溶性有機溶剤が、ClogP値が0.5以上2.0以下である特定溶剤を1種以上含み、
前記水溶性有機溶剤の含有率が0質量%超5質量%以下であり、
1気圧下における沸点が250℃以下である水溶性有機溶剤の含有率が3質量%以下である水系インク組成物。

<2>

前記糖アルコールの含有率が4質量%以上10質量%以下である、<1>に記載の水系インク組成物。

< 3 >

前記糖アルコールがソルビトールを含む、< 1 >又は< 2 >に記載の水系インク組成物。

< 4 >

< 1 >~< 3 >のいずれか 1 項に記載の水系インク組成物と、白色色材及び水を含む水系白色インク組成物とを備えるインクセット。

< 5 >

前記白色色材が酸化チタンを含む、< 4 >に記載のインクセット。

< 6 >

< 1 >~< 3 >のいずれか 1 項に記載の水系インク組成物の液滴をインクジェットヘッドから吐出し、印刷メディアに付着させて印刷物を得ることを含むインクジェット印刷物の製造方法。

< 7 >

前記印刷メディアが、段ボール、ライナ紙、及びコートボールからなる群より選択される少なくとも 1 種である、< 6 >に記載のインクジェット印刷物の製造方法。

< 8 >

前記印刷メディアがコート紙である、< 6 >に記載のインクジェット印刷物の製造方法。

< 9 >

< 1 >~< 3 >のいずれか 1 項に記載の水系インク組成物の液滴をインクジェットヘッドからシングルパス方式で吐出し、ライナ紙又はコートボールに付着させて印刷物を得る印刷工程と、前記印刷物と中芯とを貼り合わせて段ボールシートを得る貼合工程とを連続して行うインクジェット印刷物の製造方法。

< 10 >

前記印刷工程では、白色色材及び水を含む水系白色インク組成物の液滴を前記ライナ紙又は前記コートボールに付着させた後、水系インク組成物

の液滴を前記ライナ紙又は前記コートボールに付着させて前記印刷物を得る、＜9＞に記載のインクジェット印刷物の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、揮発性有機溶剤を低減しながらもノズル閉塞を起こし難く、且つ、ライナ紙又は表面塗工された基材に対して印刷を行った際にも転写を生じ難く、水系白色インクのインク層上に付与した場合においても良好な発色性を示すインクジェット記録用の水系インク組成物、該水系インク組成物を備えるインクセット、及び該水系インク組成物を用いたインクジェット印刷物の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を適用した具体的な実施形態について詳細に説明する。本明細書において、「C. I.」とは、カラーインデックスの略語である。また、本明細書において、「(メタ)アクリル酸」との用語は、「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の両方を意味する。「(メタ)アクリレート」等の用語についても同様である。

[0015] <<水系インク組成物>>

本実施形態に係る水系インク組成物は、非白色色材、水溶性有機溶剤、保湿剤、界面活性剤、及び水を含み、保湿剤が糖アルコールを含み、水溶性有機溶剤が、 ClogP 値が0.5以上2.0以下である特定溶剤を含み、水溶性有機溶剤の含有率が0質量%超5質量%以下であり、1気圧下における沸点が250℃以下である水溶性有機溶剤の含有率が3質量%以下である。

[0016] 以下、本実施形態に係る水系インク組成物に含有される各成分について詳細に説明する。なお、以下の各成分は、いずれも1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0017] <非白色色材>

本実施形態に係る水系インク組成物は、非白色色材を含有する。非白色色材としては、例えば、顔料、分散染料、溶剤染料等が挙げられる。これらの

中でも、記録画像の耐光性、耐水性等の画像堅牢性の観点から、顔料が好ましい。顔料としては、無機顔料、有機顔料、体質顔料等が挙げられる。

[0018] 無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、金属酸化物、金属水酸化物、金属硫化物、金属フェロシアン化物、金属塩化物等が挙げられる。

[0019] 黒色のインク組成物とする場合、無機顔料としては、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックの市販品としては、例えば、Raven 760 ULTRA、Raven 780 ULTRA、Raven 790 ULTRA、Raven 1060 ULTRA、Raven 1080 ULTRA、Raven 1170、Raven 1190 ULTRA II、Raven 1200、Raven 1250、Raven 1255、Raven 1500、Raven 2000、Raven 2500 ULTRA、Raven 3500、Raven 5000 ULTRA II、Raven 5250、Raven 5750、Raven 7000（以上、コロンビア・カーボン社製）；Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400、Regal 1330R、Regal 1400R、Regal 1660R、Mogul L（以上、キャボット社製）；Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Printex 140V、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 5、Special Black 6、Nerox305、Nerox505、Nerox510、Nerox600、Nerox605、NIPex18

OIQ、NIPex170IQ、NIPex160IQ、NIPex150IQ（以上、オリオンエンジニアドカーボンス社製）；MA7、MA8、MA100、MA600、MCF-88、No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300（以上、三菱ケミカル株式会社製）；等が挙げられる。

[0020] 有機顔料としては、例えば、アゾ、ジスアゾ、フタロシアニン、キナクリドン、イソインドリノン、ジオキサジン、ペリレン、ペリノン、チオインジゴ、アンソラキノン、キノフタロン等の各種の顔料が挙げられる。有機顔料の具体例としては、例えば、C. I. Pigment Yellow 1、2、3、12、13、14、16、17、24、55、73、74、75、83、93、94、95、97、98、108、114、128、129、138、139、150、151、154、155、180、185、193、199、202、213等のイエロー顔料；C. I. Pigment Red 5、7、12、48、48:1、57、88、112、122、123、146、149、150、166、168、177、178、179、184、185、202、206、207、254、255、257、260、264、272等のレッド顔料；C. I. Pigment Blue 1、2、3、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、22、25、60、66、80等のブルー顔料；C. I. Pigment Violet 19、23、29、37、38、50等のバイオレット顔料；C. I. Pigment Orange 13、16、68、69、71、73等のオレンジ顔料；C. I. Pigment Green 7、36、54等のグリーン顔料；C. I. Pigment Black 1等のブラック顔料；などが挙げられる。

[0021] 体質顔料としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、硫酸バリウム、ホワイトカーボン等が挙げられる。

[0022] 上述した顔料の中でも、無機顔料としては、カーボンブラックが好ましい。また、有機顔料としては、C. I. Pigment Blue 15:3

、15:4; C. I. Pigment Yellow 74、155; C. I. Pigment Red 122、150; 及びC. I. Pigment Violet 19; からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、C. I. Pigment Blue 15:4; C. I. Pigment Yellow 155; C. I. Pigment Red 122、150; 及びC. I. Pigment Violet 19; からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。非白色色材として顔料を用いる場合、色相の調整等を目的として、色相の異なる2種以上の顔料を併用することもできる。

[0023] 分散染料の具体例としては、例えば、C. I. Disperse Yellow 3、4、5、7、9、13、24、30、33、34、42、44、49、50、51、54、56、58、60、63、64、66、68、71、74、76、79、82、83、85、86、88、90、91、93、98、99、100、104、114、116、118、119、122、124、126、135、140、141、149、160、162、163、164、165、179、180、184:1、182、183、184、186、192、198、199、201、202、204、210、211、215、216、218、224、231、232、241等のイエロー染料; C. I. Disperse Orange 1、3、5、7、11、13、17、20、21、25、26、29、30、31、32、33、37、38、42、43、44、45、47、48、50、53、54、55、56、57、58、59、61、66、76、78、80、89、90、91、93、96、97、119、127、130、139、142等のオレンジ染料; C. I. Disperse Red 1、4、5、7、11、12、13、15、17、27、43、44、50、52、53、54、55、56、58、59、60、65、72、73、74、75、76、78、81、82、86、88、90、91、93、96、103、105、106、107、108、110、111、113、117、11

8、121、122、126、127、128、131、132、134、135、137、143、145、146、151、152、153、154、157、159、164、167、169、177、179、181、183、184、185、188、189、190、191、192、200、201、202、203、205、206、207、210、221、224、225、227、229、239、240、257、258、277、278、279、281、288、289、298、302、303、310、311、312、320、324、328、343、362、364等のレッド染料；C. I. Disperse Violet 1、4、8、17、23、26、27、28、31、33、35、36、38、40、43、46、48、50、51、52、56、57、59、61、63、69、77等のバイオレット染料；C. I. Disperse Green 6：1、9等のグリーン染料；C. I. Disperse Brown 1、2、4、9、13、19、26、27等のブラウン染料；C. I. Disperse Blue 3、7、9、14、16、19、20、26、27、35、43、44、54、55、56、58、60、62、64、71、72、73、75、79、81、82、83、87、91、93、94、95、96、102、106、108、112、113、115、118、120、122、125、128、130、139、141、142、143、146、148、149、153、154、158、165、167、171、173、174、176、181、183、185、186、187、189、197、198、200、201、205、207、211、214、224、225、257、259、267、268、270、284、285、287、288、291、293、295、297、301、315、330、332、333、334、343、359、360等のブルー染料；C. I. Disperse Black 1、3、10、24等のブラック染料；などが挙げられる。

[0024] 溶剤染料の具体例としては、例えば、C. I. Solvent Yell

ow 2、6、14、16、21、25、29、30、33、51、56、77、80、82、88、89、93、116、150、160：1、163、179等のイエロー染料：C. I. Solvent Orange 1、2、14、45、60等のオレンジ染料：C. I. Solvent Red 1、3、7、8、9、18、19、23、24、25、27、49、100、109、121、122、125、127、130、132、135、218、225、230等のレッド染料：C. I. Solvent Violet 13、31等のバイオレット染料：C. I. Solvent Green 3等のグリーン染料：C. I. Solvent Brown 3、5等のブラウン染料：C. I. Solvent Blue 2、11、14、24、25、35、36、38、48、55、59、63、67、68、70、73、83、105、111、132等のブルー染料：C. I. Solvent Black 3、5、7、23、27、28、29、34等のブラック染料：などが挙げられる。

[0025] 本実施形態に係る水系インク組成物中における非白色色材の含有率は、通常0.5質量%以上30質量%以下であり、1質量%以上10質量%以下であることが好ましく、2質量%以上7質量%以下であることがより好ましく、3質量%以上7質量%以下であることがさらに好ましく、3質量%以上6質量%以下であることが特に好ましい。このような含有率とすることで、水系インク組成物の保存安定性及び印刷安定性並びに印刷画像の耐擦過性が向上する傾向にあり、また、水系白色インク組成物のインク層上に付与した場合においてもドット径が小さくなり難くなるとともに、良好な発色性を示す傾向にある。

[0026] <水溶性有機溶剤>

本実施形態に係る水系インク組成物は、水溶性有機溶剤を含有する。本明細書において、水溶性有機溶剤とは、25℃における水100gへの溶解度が0.05g以上である有機溶剤を意味する。

[0027] 水溶性有機溶剤は、ClogP値が0.5以上2.0以下である特定溶剤

を1種以上含み、2種以上含むことが好ましく、3種以上含むことがより好ましい。水溶性有機溶剤が特定溶剤を含むことにより、水系インク組成物が乾燥した場合の再分散性が良好になり、ノズル内での閉塞を防止することができる傾向にある。

[0028] ここで、 $C\log P$ 値とは、計算により算出した $\log P$ 値（1-オクタノール/水の分配係数）を意味する。 $C\log P$ 値は、フラグメント法、原子アプローチ法等により算出することができる。より具体的に、 $C\log P$ 値を算出するには、文献（C. Hansch and A. Leo, "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology" (John Wiley & Sons, New York, 1969)）に記載のフラグメント法、又は市販のソフトウェアパッケージを用いればよい。本明細書に記載する $C\log P$ 値は、市販のソフトウェアパッケージであるChem Draw Ultra (CambridgeSoft Corporation, USA)を用いて計算したものである。なお、本明細書中において、 $C\log P$ 値は、小数点第1位～第3位まで記載する場合があります。記載した小数点数字の最下位桁は、該小数点数字の最下位桁のさらに1桁下の数字を四捨五入したものである。

[0029] 特定溶剤としては、例えば、ジエチレングリコールジエチルエーテル（0.52）、1,2-ヘキサジオール（0.53）、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル（0.54）、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（0.62）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（0.67）、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル（0.75）、2,2-ジエチルー1,3-プロパンジオール（0.82）、プロピレングリコールモノブチルエーテル（1.15）、クエン酸トリエチル（1.17）、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル（1.25）、2-エチルー1,3-ヘキサジオール（1.26）、1,2-オクタジオール（1.59）、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル（1.72）、エチレング

リコールモノヘキシルエーテル（1.90）等が挙げられる。なお、括弧内の数値は、各有機溶剤のClogP値を示している。これらの中でも、ClogP値が0.52以上1.9以下である特定溶剤が好ましく、ClogP値が0.53以上1.8以下である特定溶剤がより好ましい。

[0030] 本実施形態に係る水系インク組成物中における特定溶剤の含有率は、0質量%超5質量%以下であり、0.4質量%以上5質量%以下であってもよく、0.4質量%以上3.5質量%以下であってもよく、0.4質量%以上3%質量%以下であってもよく、0.4質量%以上2.5質量%以下であってもよく、0.4質量%以上2質量%以下であってもよく、0.4質量%以上1.5質量%以下であってもよい。

[0031] 水溶性有機溶剤は、ClogP値が0.5未満である水溶性有機溶剤や、ClogP値が2.0超である水溶性有機溶剤をさらに含んでもよい。ClogP値が0.5未満である水溶性有機溶剤としては、例えば、乳酸エチル（0.33）、3-メトキシ-1-ブタノール（0.02）、プロピレングリコール（-1.06）、1,4-ブタンジオール（-1.16）、ジエチレングリコール（-1.30）、エチレングリコール（-1.37）、トリエチレングリコール（-1.48）、グリセリン（-1.54）、テトラエチレングリコール（-1.66）等が挙げられる。ClogP値が2.0超である水溶性有機溶剤としては、例えば、1-ヘプタノール（2.41）、ジブチルカルビトール（2.63）、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル（2.65）、テキサノール（2.74）等が挙げられる。なお、括弧内の数値は、各有機溶剤のClogP値を示している。

[0032] 本実施形態に係る水系インク組成物中における特定溶剤を含む水溶性有機溶剤の含有率は、0質量%超5質量%以下であり、0.4質量%以上5質量%以下であってもよく、0.4質量%以上3.5質量%以下であってもよく、0.4質量%以上3%質量%以下であってもよく、0.4質量%以上2.5質量%以下であってもよく、0.4質量%以上2質量%以下であってもよく、0.4質量%以上1.5質量%以下であってもよい。このような含有

率とすることで、印刷時に大気中に揮散する有機溶剤の量を低減することができる傾向にある。

[0033] 本実施形態に係る水系インク組成物における、1気圧下における沸点が250℃以下である水溶性有機溶剤の含有率は、3質量%以下であり、2.5質量%以下であることが好ましく、2質量%以下であることがより好ましい。このような含有率とすることで、印刷時に大気中に揮散する有機溶剤の量をより低減し、人体及び環境に対する有害性を抑えることができる傾向にある。

[0034] <保湿剤>

本実施形態に係る水系インク組成物は、保湿剤を含有する。保湿剤としては、水との混和性があり、インクジェットヘッドの吐出ノズルにおける閉塞防止効果や、水系インク組成物が乾燥した場合の再溶解効果が得られるものが好ましい。保湿剤としては、室温（25℃）で固体の保湿剤を用いることもできる。固体の保湿剤は、液体の保湿剤に比べて、より多くの水を保持することができるため、インクジェット記録用の水性インク組成物に好適である。固体の保湿剤としては、例えば、炭酸エチレン、尿素、エチレン尿素、ジメチルエチレン尿素、アセトアミド、ε-カプロラクタム等が挙げられる。中でも、水溶性且つ固体の保湿剤（以下、「水溶性固体保湿剤」ともいう。）が好ましい。水溶性固体保湿剤は、インクジェットヘッドの吐出ノズルにおける水系インク組成物の乾燥を防止することを目的として添加される。

[0035] 本実施形態に係る水系インク組成物は、水溶性固体保湿剤として糖アルコールを含有する。糖アルコールとは、糖化合物（例えば、アルドース及びケトース）を還元することで形成される化合物をいう。糖アルコールは、多数の水酸基を有するため、水に対する溶解性に優れる。

[0036] 糖アルコールは、1気圧下における融点が25℃超である。そのため、糖アルコールは、室温（25℃）で固体である。糖アルコールの融点は、通常25℃超270℃以下であり、50℃以上250℃以下であることが好ましく、50℃以上200℃以下であることがより好ましく、50℃以上170

℃以下であることがさらに好ましく、50℃以上150℃以下であることが特に好ましい。このような融点範囲にある糖アルコールを用いることで、定着性、乾燥性、耐擦過性、耐転写性に優れた画像が得られる傾向にある。

[0037] 糖アルコールとしては、例えば、トレイトール（融点：88～90℃）、エリトリトール（融点：121℃）、アラビトール（融点：103℃）、リビトール（融点：102℃）、キシリトール（融点：92～96℃）、ソルビトール（グルシトール）（融点：95℃）、マンニトール（融点：164～169℃）、イジトール（融点：75～79℃）、ガラクトール（融点：186～191℃）、アリトール（融点：150～154℃）、マルチトール（融点：145℃）、イソマルチトール（融点：98～103℃）、ラクチトール（融点：146℃）、ペンタエリトリトール（融点：190～263℃）等が挙げられる。これらの中でも、ソルビトール（グルシトール）が好ましい。なお、糖アルコールは、不純物として還元前の糖化合物（グルコース等）を含んでいてもよい。

[0038] 本実施形態に係る水系インク組成物中における糖アルコールの含有率は、通常4質量%以上10質量%以下であり、4質量%以上9質量%以下であることが好ましく、4.5質量%以上8質量%以下であることがより好ましく、5質量%以上8質量%以下であることがさらに好ましく、6質量%以上7.5質量%以下であることが特に好ましい。このような含有率とすることで、再分散性、乾燥性、及び耐転写性をバランスよく両立させることが可能となる。

[0039] 上述した特定溶剤と糖アルコールとは、任意の比率で使用することができる。特定溶剤と糖アルコールとの比率を変化させることによって、再分散性、乾燥性、及び耐転写性を良好なものとし、さらには発色性も向上させることが可能となる。本実施形態に係る水系インク組成物中における特定溶剤の含有量をA（質量部）とし、糖アルコールの含有量をB（質量部）とし、その比率を「A/B」で求められる値で示したとき、A/Bは、通常0.01以上1.25以下であり、0.10以上1.00以下であることが好ましく

、0.10以上0.90以下であることがより好ましく、0.10以上0.80以下であることがさらに好ましく、0.10以上0.70以下であることが特に好ましい。

[0040] <界面活性剤>

本実施形態に係る水系インク組成物は、表面張力調整等を目的に、界面活性剤を含有する。界面活性剤としては、例えば、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。これらの中でも、アニオン、ノニオン、及びシリコーン系の各界面活性剤が好ましく、ノニオン及びシリコーン系の各界面活性剤がより好ましい。

[0041] アニオン界面活性剤としては、例えば、アルキルスルホカルボン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、N-アシルアミノ酸又はその塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸塩、ロジン酸石鹼、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、アルキルフェノール型燐酸エステル、アルキル型燐酸エステル、アルキルアリールスルホン酸塩、ジエチルスルホ琥珀酸塩、ジエチルヘキシルスルホ琥珀酸塩、ジオクチルスルホ琥珀酸塩等が挙げられる。市販品としては、例えば、ハイテノール LA-10、LA-12、LA-16、ネオハイテノール ECL-30S、ECL-45（以上、第一工業製薬株式会社製）等が挙げられる。

[0042] カチオン界面活性剤としては、例えば、2-ビニルピリジン誘導体、ポリ4-ビニルピリジン誘導体等が挙げられる。

[0043] ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテ

ル等のエーテル系；ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレート等のエステル系；2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオール、3，6-ジメチル-4-オクチン-3，6-ジオール、3，5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール等のアセチレングリコール（アルコール）系；サーフィノール 104、104PG50、105PG50、82、420、440、465、485、オルフィン STG（以上、日信化学工業株式会社製）；ポリグリコールエーテル系（例えば、SIGMA-ALDRICH社製のTergitol 15-S-7等）；などが挙げられる。

[0044] 両性界面活性剤としては、例えば、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシン、イミダゾリン誘導体等が挙げられる。

[0045] シリコン系界面活性剤としては、例えば、ポリエーテル変性シロキサン、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。市販品としては、例えば、BYK-306、BYK-307、BYK-333、BYK-341、BYK-345、BYK-346、BYK-347、BYK-348、BYK-349、BYK-3420、BYK-3450、BYK-3455、BYK-3565、BYK-3760（以上、ビッケミー社製）；KF-351A、KF-352A、KF-353、KF-354L、KF-355A、KF-615A、KF-945、KF-640、KF-642、KF-643、KF-6020、X-22-4515、KF-6011、KF-6012、KF-6015、KF-6017（以上、信越化学工業株式会社製）；などが挙げられる。

[0046] フッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸

化合物、パーフルオロアルキルカルボン酸系化合物、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付与物、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物等が挙げられる。市販品としては、例えば、Zonyl TBS、FSP、FSA、FSN-100、FSN、FSO-100、FSO、FS-300（以上、DuPont社製）；Capstone FS-30、FS-31、FS-3100（以上、Chemours社製）；PF-151N、PF-154N（以上、オムノバ社製）；F-114、F-410、F-444、EXP. TF-2066、EXP. TF-2148、EXP. TF-2149、F-430、F-477、F-552、F-553、F-554、F-555、F-556、F-557、F-558、F-559、F-561、F-562、R-40、R-41、RS-72-K、RS-75、RS-76-E、RS-76-NS、RS-77、EXP. TF-1540、EXP. TF-1760（以上、DIC株式会社製）；BYK-340、BYK-3440、BYK-3441（以上、ビッケミー社製）；等が挙げられる。

[0047] 本実施形態に係る水系インク組成物中における界面活性剤の含有率は、通常0.1質量%以上5質量%以下であり、0.3質量%以上4質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上3質量%以下であることがより好ましい。このような含有率とすることで、基材への浸透性や、水性インク組成物中における非白色色材の分散安定性が向上する傾向にある。

[0048] <水>

本実施形態に係る水系インク組成物は、水を含有する。水としては、金属イオン等の不純物の含有量が少ない水、すなわち、イオン交換水、蒸留水等が好ましい。

[0049] 本実施形態に係る水系インク組成物中における水の含有率は、通常50質量%以上90質量%以下であり、60質量%以上90質量%以下であることが好ましく、70質量%以上90質量%以下であることがより好ましい。

[0050] <インク調製剤>

本実施形態に係る水系インク組成物は、上記の各成分以外に、インク調製剤をさらに含有していてもよい。インク調製剤としては、例えば、粘度調整剤、消泡剤、防黴剤、防腐剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、分散剤、樹脂エマルジョン、ワックス剤、酸化防止剤等が挙げられる。

[0051] [粘度調整剤]

産業用インクジェットプリンタは、搭載するプリンタヘッドの仕様に基づき、通常は、吐出できるインクの粘度範囲が決まっている。このため、インク組成物に粘度調整剤を加え、その粘度を適正な範囲に調整することが重要となる場合がある。

[0052] 粘度調整剤としては、水系インク組成物の粘度を調整できる物質であれば特に制限されず、公知の物質を使用することができる。その具体例としては、例えば、後述する水溶性高分子化合物等が挙げられる。

[0053] [消泡剤]

消泡剤としては、例えば、シリコーン系、シリカ鉱物油系、オレフィン系、アセチレン系等の化合物が挙げられる。市販品としては、例えば、サーフィノール DF37、DF58、DF110D、DF220、MD-20、オルフィン SK-14（以上、日信化学工業株式会社製）；BYK-1719、BYK-1724、BYK-1770（以上、ビッケミー社製）；等が挙げられる。

[0054] [防黴剤]

防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。

[0055] [防腐剤]

防腐剤としては、例えば、有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系

、ハロアリアルスルホン系、ヨードプロパギル系、ハロアルキルチオ系、ニトリル系、ピリジン系、8-オキシキノリン系、ベンゾチアゾール系、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、無機塩系等の化合物が挙げられる。有機ハロゲン系化合物の具体例としては、例えば、ペンタクロロフェノールナトリウム等が挙げられる。ピリジンオキシド系化合物の具体例としては、例えば、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム等が挙げられる。イソチアゾリン系化合物の具体例としては、例えば、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンマグネシウムクロライド、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド等が挙げられる。その他の防腐防黴剤の具体例としては、例えば、無水酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム；プロクセル GXL (S)、プロクセル XL-2 (S) (以上、アーケミカル社製)；等が挙げられる。

[0056] [pH調整剤]

pH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール等のアルカノールアミン；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化アンモニウム（アンモニア水）；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩；ケイ酸ナトリウム、酢酸カリウム等の有機酸のアルカリ金属塩；リン酸二ナトリウム等の無機塩基；などが挙げられる。なお、pH調整剤は、上述した水溶性有機溶剤ではないものとして扱う。

[0057] [キレート試薬]

キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラシル二酢酸ナトリウム等が挙げられる。

[0058] [防錆剤]

防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト等が挙げられる。

[0059] [水溶性紫外線吸収剤]

水溶性紫外線吸収剤としては、例えば、スルホ化されたベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸系化合物、桂皮酸系化合物、トリアジン系化合物等が挙げられる。

[0060] [水溶性高分子化合物]

水溶性高分子化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、多糖類、ポリアミン、ポリイミン、スチレン-アクリル系共重合体の中和水溶液等が挙げられる。

[0061] [分散剤]

分散剤としては、例えば、スチレン及びその誘導体；ビニルナフタレン及びその誘導体； α 、 β -エチレン性不飽和性カルボン酸の脂肪族アルコールエステル；（メタ）アクリル酸及びその誘導体；マイレン酸及びその誘導体；イタコン酸及びその誘導体；フマル酸及びその誘導体；酢酸ビニル、ビニルアルコール、ビニルピロリドン、アクリルアミド、及びそれらの誘導体；等のモノマーから選択される少なくとも2種類のモノマー（好ましくは、このうち少なくとも1種類が親水性のモノマー）から構成される共重合体が挙げられる。親水性のモノマーとしては、（メタ）アクリル酸等の重合後にカルボキシ基が残るモノマーが挙げられる。

[0062] そのような共重合体としては、例えば、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸ー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレートー（メタ）アクリル酸共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体等が挙げられる。これらの中でも、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸ー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体、及びポリエチレングリコール（メタ）アクリレートー（メタ）アクリル酸共重合体が好ましく、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸ー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、及び（メタ）アクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体がより好ましく、（メタ）アクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体がさらに好ましく、メタクリル酸エステルーメタクリル酸共重合体が特に好ましい。共重合体の種類としては、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体等が挙げられ、ブロック共重合体であることが好ましい。これらの共重合体は、塩の形態であってもよい。

[0063] 分散剤は、合成することも市販品として入手することもできる。

[0064] 市販品として入手可能な分散剤としては、例えば、ジョンクリル 62、67、68、678、687（BASF社製のスチレンーアクリル系共重合体）；モビニールS-100A（ジャパンコーティングレジジン株式会社製の変性酢酸ビニル共重合体）；ジュリマーAT-210（日本純薬株式会社製のポリアクリル酸エステル共重合体）；等が挙げられる。

[0065] 合成により得られる分散剤としては、例えば、国際公開第2013/115071号に開示されたA-Bブロックポリマーが挙げられる。国際公開第2013/115071号に開示されたA-BブロックポリマーのAブロックを構成するモノマーは、（メタ）アクリル酸、及び直鎖状又は分岐鎖状のC4アルキル（メタ）アクリレートから選択される少なくとも1種のモノマーであり、メタクリル酸及びn-ブチルメタクリレートから選択される少な

くとも1種のモノマーが好ましく、これら2種のモノマーを併用するのがより好ましい。また、国際公開第2013/115071号に開示されたA-BブロックポリマーのBブロックを構成するモノマーは、ベンジルメタクリレート及びベンジルアクリレートから選択される少なくとも1種のモノマーであり、ベンジルメタクリレートが好ましい。A-Bブロックポリマーの具体例としては、国際公開第2013/115071号の合成例3~8に開示されたブロック共重合体が挙げられる。

[0066] [樹脂エマルション]

樹脂エマルションとしては、上記分散剤と異なるものであれば特に制限されず、例えば、ウレタン系樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリルスチレン系樹脂、アクリルシリコン系樹脂等が挙げられる。市販品としては、例えば、スーパーフレックス 126、150、170、210、420、470、820、830、860、890（以上、第一工業製薬株式会社製のウレタン系樹脂エマルション）；ハイドラン HW-350、HW-178、HW-163、HW-171、AP-20、AP-30、AP-40F、WLS-201、WLS-210（以上、DIC株式会社製のウレタン系樹脂エマルション）；0569、0850Z、2108（以上、JSR株式会社製のスチレン-ブタジエン系樹脂エマルション）；AE980、AE981A、AE982、AE986B、AE104（以上、株式会社イーテック製のアクリル系樹脂エマルション）；サイビノール SK-200（サイデン化学株式会社製のアクリル系樹脂エマルション）；ボンコート 4001、5454（以上、DIC株式会社製のアクリル系樹脂エマルション）；等が挙げられる。

[0067] 本実施形態に係る水系インク組成物が樹脂エマルションを含有する場合、その固形分の含有率は、通常0.1質量%以上10質量%以下であり、0.3質量%以上9質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上8質量%以下であることがより好ましく、1質量%以上8質量%以下であることがさらに好ましく、1.5質量%以上8質量%以下であることが特に好ましい

。

[0068] [ワックス剤]

ワックス剤としては、ワックスエマルジョンが好ましく、水系ワックスエマルジョンがより好ましい。ワックス剤としては、天然ワックス及び合成ワックスを用いることができる。天然ワックスとしては、例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油系ワックス；モンタンワックス等の褐炭系ワックス；カルナバワックス、キャンデリアワックス等の植物系ワックス；蜜蝋、ラノリン等の動植物系ワックス；などが挙げられる。合成ワックスとしては、例えば、ポリアルキレンワックス（好ましくは、ポリC₂-C₄アルキレンワックス）、酸化ポリアルキレンワックス（好ましくは、酸化ポリC₂-C₄アルキレンワックス）、パラフィンワックス等が挙げられる。これらの合成ワックスの中でも、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、酸化ポリプロピレンワックス、及びパラフィンワックスから選択される少なくとも1種のワックスが好ましく、酸化ポリエチレンワックスがより好ましい。また、ワックスの平均粒子径は、インクジェットヘッドの目詰まりを防止するために、50 nm以上5 μm以下であることが好ましく、100 nm以上1 μm以下であることが好ましい。

[0069] ワックスエマルジョンの市販品としては、例えば、ビッケミー・ジャパン株式会社製のAQUACER 515（酸価：5 mg KOH/g）、東邦化学株式会社製のHYTEC E-6500（酸価：10~20 mg KOH/g）等が挙げられる。

[0070] 本実施形態に係る水系インク組成物がワックス剤を含有する場合、その固形分の含有率は、通常0.1質量%以上5質量%以下であり、0.2質量%以上3質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上3質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以上2質量%以下であることがさらに好ましく、0.5質量%以上1.5質量%以下であることが特に好ましい。

。

[0071] [酸化防止剤]

酸化防止剤としては、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機系の褪色防止剤の例としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類等が挙げられる。

[0072] <水系インク組成物の調製方法>

本実施形態に係る水系インク組成物の調製方法としては、特に制限されず、公知の調製方法を採用することができる。調製方法の例としては、非白色色材及び分散剤を含有する水性分散液を調製し、その水性分散液に、水、水溶性有機溶剤、糖アルコール、界面活性剤、及び必要に応じてインク調製剤を加えて混合する方法等が挙げられる。

[0073] 本実施形態に係る水系インク組成物をインクジェット記録に用いる場合、水系インク組成物を濾過し、凝集物等を除去することが好ましい。濾過の方法としては、公知の方法を適宜採用することができる。例えば、ガラス濾紙GC-50（保留径：0.5 μm 、アドバンテック社製）、ガラス濾紙GA-100（保留粒子径：1.0 μm 、アドバンテック社製）等の濾紙を使用して吸引濾過を行う方法等が挙げられる。

[0074] 本実施形態に係る水系インク組成物の25℃における粘度は、通常2.0 mPa·s以上10 mPa·s以下であり、3.0 mPa·s以上8.0 mPa·s以下であることが好ましく、3.5 mPa·s以上7.5 mPa·s以下であることがより好ましく、4.0 mPa·s以上7.5 mPa·s以下であることがさらに好ましい。水系インク組成物の粘度は、市販のE型粘度計を用いて測定することができる。市販のE型粘度計としては、例えば、TR-100E型粘度計、TV-100E型粘度計、TP-200E型粘度計、RE-215型粘度計（以上、東機産業株式会社製）等が挙げられる。

[0075] 本実施形態に係る水系インク組成物は、再分散性及び保存安定性に優れる

。また、本実施形態に係る水系インク組成物で記録された画像は、水系白色インク組成物のインク層上に形成された画像である否かに関わらず、発色性及び彩度に優れ、さらには耐擦過性、耐熱擦過性、耐転写性、耐水性、耐光性、耐熱性、耐酸化ガス性（例えば、耐オゾンガス性）等の各種堅牢性に優れる。また、本実施形態に係る水系インク組成物は、画像形成の際の乾燥性に優れ、塗工ムラ及び滲みが少なくドット径が大きくなるため、画像形成性にも優れる。

[0076] ≪インクセット≫

本実施形態に係るインクセットは、上述した本実施形態に係る水系インク組成物と、白色色材及び水を含有する水系白色インク組成物とを備える。

[0077] <水系白色インク組成物>

水系白色インク組成物は、白色色材及び水を含有する。以下、水系白色インク組成物に含有される各成分について詳細に説明する。なお、以下の各成分は、いずれも1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0078] [白色色材]

水系白色インク組成物は、白色色材を含有する。白色色材は、人間の目で白色と視認できるものであれば特に限定されず、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム等の白色無機顔料；白色の中空樹脂粒子、高分子粒子等の白色有機顔料；などが挙げられる。具体例としては、C. I. Pigment White 1（塩基性炭酸鉛）、C. I. Pigment White 4（酸化亜鉛）、C. I. Pigment White 5（硫化亜鉛と硫酸バリウムとの混合物）、C. I. Pigment White 6（酸化チタン）、C. I. Pigment White 6：1（他の金属酸化物を含有する酸化チタン）、C. I. Pigment White 7（硫化亜鉛）、C. I. Pigment White 18（炭酸カルシウム）、C. I. Pigment White 19（クレー）、C. I. Pigment White 20（雲母チタン）、C. I. Pigment White 21（硫酸バリウム）、C

. 1. Pigment White 22 (天然硫酸バリウム)、C. 1. Pigment White 23 (グロスホワイト)、C. 1. Pigment White 24 (アルミナホワイト)、C. 1. Pigment White 25 (石膏)、C. 1. Pigment White 26 (酸化マグネシウム・酸化ケイ素)、C. 1. Pigment White 27 (シリカ)、C. 1. Pigment White 28 (無水ケイ酸カルシウム) 等が挙げられる。

[0079] 酸化チタンは、シリカやアルミナで表面処理された酸化チタンを使用することもできる。このように表面処理された酸化チタンは、発色性及び隠蔽性に優れる点から好ましい。また、酸化チタンの結晶型としては、ルチル型が好ましい。

[0080] 酸化チタンの市販品としては、例えば、Tipaque R-580、R-670、R-780、R-850、R-855、CR-60 (以上、石原産業株式会社製) ; JR-301、JR-403、JR-405、JR-804、JR-806、JR-600A、JR-800 (以上、テイカ株式会社製) ; 等が挙げられる。

[0081] 白色色材は、分散された状態の分散液 (スラリー) としたのも好ましく使用することができる。該分散液 (スラリー) の市販品としては、例えば、TF-5760 WHITE (D2B) (大日精化工業株式会社製の酸化チタンスラリー、酸化チタン固形分濃度 : 60%、平均粒子径 : 300 nm) 等が挙げられる。

[0082] また、白色色材は、固体状態のものを、分散剤を用いて分散し、分散液とすることもできる。

[0083] 白色の中空樹脂粒子としては、例えば、米国特許第4880465号明細書、特許第3562754号公報、特許第6026234号公報、特許第5459460号公報、特開2003-268694号公報、特許第4902216号公報等に記載されている公知の白色の中空樹脂粒子を用いることができる。

[0084] なお、水系白色インク組成物は、白色度や明度の調整等を目的に、本発明の効果을阻害しない範囲で、その他の色材をさらに含有していてもよい。

[0085] 水系白色インク組成物中における白色色材の含有率は、通常1質量%以上30質量%以下であり、1質量%以上20質量%以下であることが好ましく、2質量%以上15質量%以下であることがさらに好ましく、5質量%以上15質量%以下であることが特に好ましい。

[0086] [水]

水系白色インク組成物は、水を含有する。水としては、金属イオン等の不純物の含有量が少ない水、すなわち、イオン交換水、蒸留水等が好ましい。

[0087] 水系白色インク組成物中における水の含有率は、通常10質量%以上90質量%以下であり、20質量%以上80質量%以下であることが好ましく、30質量%以上80質量%以下であることが更に好ましく、40質量%以上80質量%以下であることが特に好ましい。

[0088] [その他の成分]

水系白色インク組成物は、上記の各成分以外に、水溶性有機溶剤、界面活性剤、及びインク調製剤をさらに含有していてもよい。水溶性有機溶剤、界面活性剤、及びインク調製剤としては、上述した本実施形態に係る水系インク組成物において例示したものが挙げられる。

[0089] [水系白色インク組成物の調製方法]

水系白色インク組成物の調製方法としては、特に制限されず、公知の調製方法を採用することができる。調製方法の例としては、白色色材を含有する水性分散液を調製し、その水性分散液に、水、及び必要に応じてインク調製剤を加えて混合する方法等が挙げられる。

[0090] 水系白色インク組成物は、上述した本実施形態に係る水系インク組成物と同様に、ガラス濾紙等を用いて精密濾過しておくことが好ましい。

[0091] 水系白色インク組成物の25℃における粘度は、通常2.0 mPa・s以上10 mPa・s以下であり、3.0 mPa・s以上8.0 mPa・s以下であることが好ましく、3.5 mPa・s以上7.5 mPa・s以下である

ことがより好ましく、4. 0 m P a · s 以上 7. 5 m P a · s 以下であることがさらに好ましい。

[0092] 《インクジェット印刷物の製造方法》

本実施形態に係るインクジェット印刷物の製造方法は、上述した本実施形態に係る水系インク組成物の液滴をインクジェットヘッドから吐出し、印刷メディアに付着させて印刷物を得ることを含む。

[0093] 印刷メディアは、本実施形態に係る水系インク組成物が付着できる媒体（メディア）を指し、インク吸収性の印刷メディアと、インク難吸収性の印刷メディアとに大別することができる。

[0094] インク吸収性の印刷メディアとしては、インクジェット専用紙、インクジェット専用フィルム、光沢紙、段ボール、段ボール等に含まれるライナ紙等が挙げられる。ライナ紙の具体例としては、王子マテリア株式会社、日本製紙株式会社、大王製紙株式会社等から市販されているKライナ、Cライナ、軽量ライナ等が挙げられる。

[0095] インク難吸収性の印刷メディアとしては、グラビア印刷、オフセット印刷等の用途に用いられるコート紙、軽量コート紙、微塗工紙、コートボール、アート紙等の各種の用紙；ラベル印刷用途に用いられるキャストコート紙；などが挙げられる。これらの印刷メディアは、表面処理をされていない上質紙等に対して、白色度等を付与するためにコート剤を塗布してコート層を設けたものであり、具体例としては、OKトップコート+、ミラーコート・プラチナ（以上、王子製紙株式会社製）；オーロラコート（日本製紙株式会社製）；パールコート（三菱製紙株式会社製）；マリコート（北越コーポレーション株式会社製）；雷鳥コート（中越パルプ工業株式会社製）；等が挙げられる。

[0096] 本実施形態に係る水系インク組成物は、いずれの印刷メディアにも適用することができるが、ライナ紙及びインク難吸収性の印刷メディアに好適に用いることができ、段ボール、ライナ紙、及びコートボールに対して特に好適に用いることができる。

- [0097] インク難吸収性の印刷メディアを使用する場合には、色材の定着性等を向上させる目的で、印刷メディアに対して表面改質処理を施すことも好ましく行われる。
- [0098] 表面改質処理としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、及びフレイム処理からなる群より選択される少なくとも1種の処理を行うことが好ましい。印刷メディアに対する表面改質は、望みの効果が得られるように、処理の回数、処理の時間、及び印可する電圧等を適宜調整して行うことができる。表面改質の状態は、公知の方法で接触角を測定するなどして確認することができる。なお、表面改質処理の効果は、経時的に減弱することが一般的に知られている。このため、印刷メディアに対して表面改質処理を施した場合には、速やかにインクジェット記録を行うことが好ましい。
- [0099] 本実施形態に係るインクジェット印刷物の製造方法で使用するインクジェットプリンタのノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。
- [0100] インクジェットプリンタの印刷方式としては、公知の方式を採用することができる。その一例としては、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式；ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）；電気信号を音響ビームに変えてインクに照射し、その放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式；インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式；等が挙げられる。また、上記の印刷方式には、無色透明のインク組成物を用いることにより、色材の定着性を向上させる方式等も含まれる。産業用インクジェットプリンタにおいては、印刷速度を高速にする目的で、ラインヘッド型のインクジェットプリンタを用いたシングルパスでの印刷も好ましく行われる。本実施形態に係る水系インク組成物によれば、そのような印刷条件においても、良好な印刷物を得ることができる。
- [0101] インクジェットヘッドとしては、インク循環機構を有するものと、インク循環機構を有しないものとのいずれも用いることができる。ノズル近傍での

インク組成物の乾燥を防ぐ観点から、インク循環機構を有するインクジェットヘッドを用いることが好ましい。

[0102] [段ボールシートの製造]

本実施形態に係るインクジェット印刷物の製造方法は、プレプリント方式により段ボールシートを製造する際に好適に採用することができる。

[0103] 段ボールシートを製造する場合には、上述した本実施形態に係る水系インク組成物の液滴をインクジェットヘッドからシングルパス方式で吐出し、ライナ紙又はコートボールに付着させて印刷物を得る印刷工程と、得られた印刷物と中芯とを貼り合わせて段ボールシートを得る貼合工程とを連続して行う。

[0104] (印刷工程)

印刷工程では、本実施形態に係る水系インク組成物の液滴をインクジェットヘッドからシングルパス方式で吐出し、ライナ紙又はコートボールに付着させて印刷物を得る。

[0105] インクジェットプリンタのノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。また、インクジェットプリンタの印刷方式としては、公知の方式を採用することができる。

[0106] 美粧性を高めるため、印刷工程では、白色色材及び水を含有する水系白色インク組成物の液滴をライナ紙又はコートボールに付着させた後、本実施形態に係る水系インク組成物の液滴をライナ紙又はコートボールに付着させて印刷物を得るようにしてもよい。本実施形態に係る水系インク組成物は、このように水系白色インク組成物のインク層上に付着させる場合においても、良好な発色性を示す。

[0107] (貼合工程)

貼合工程では、印刷工程で得られた印刷物と中芯とを貼り合わせて段ボールシートを得る。

[0108] 貼合工程では、中芯の表面に、接着性物質の塗布により接着剤層を形成してから、印刷物と中芯とを重ね合わせ、加圧及び加熱して接着するコルゲー

タ処理を採用することができる。中芯としては、一般の段ボールシートに使用されているものを特に制限なく使用することができる。接着性物質としては、澱粉糊；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、エチレン-不飽和カルボン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル系共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体等の合成樹脂；などが挙げられる。

[0109] 上記のコルゲータ処理を1回実施することで、片面段ボールシートを製造することができ、複数回繰り返し実施することで、両面段ボールシートや複数段の段ボールシートを製造することができる。両面段ボールシートは、例えば、ライナ紙と中芯とを加熱加圧ロールで貼合して片面段ボールシートとするシングルフェーサ（SF）と、シングルフェーサで得られた片面段ボールシートの中芯側にさらにライナ紙を重ね、加圧しながら熱盤上を走行させて貼合するダブルフェーサ（DF）とを有するコルゲータを用いて製造することができる。加熱加圧条件は特に制限されないが、例えば、シングルフェーサの加熱温度を150～200℃、線圧を20～40kN/m、加圧時間を0.01～0.20秒とし、ダブルフェーサの加熱温度を150～200℃、線圧を0.1～1.0kN/m、加圧時間を2～7秒とすることが好ましい。

[0110] 以上のようにして得られた段ボールシートに対して切り込みを入れて成型することにより、段ボール箱を得ることができる。

[0111] 上述した全ての事項について、好ましいもの同士の組み合わせはより好ましく、より好ましいもの同士の組み合わせはさらに好ましい。好ましいものより好ましいものとの組み合わせ、より好ましいものとさらに好ましいものとの組み合わせ等についても同様である。

実施例

[0112] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、実施例

により限定されるものではない。

[0113] 実施例においては、特に断りのない限り、「部」は質量部を、「%」は質量%をそれぞれ意味する。分散液中の顔料固形分の定量が必要なときは、株式会社エイ・アンド・デイ製のMS-70を用いた乾燥重量法により、顔料固形分のみ換算値として算出した。

[0114] <調製例1：ブラック分散液の調製>

国際公開第2013/115071号の合成例3を追試することにより、ブロック共重合体（分散剤）を得た。得られたブロック共重合体（6部）をメチルエチルケトン（20部）に溶解させ、均一な溶液とした。この液に、水酸化ナトリウム（0.45部）を水（53.55部）に溶解させた混合液を加えた後、カーボンブラック（オリオンエンジニアドカーボonz社製、Nerox 605）（20部）を加え、1500rpmの条件下で15時間、サンドグラインダー中で分散処理を行い、液を得た。得られた液に水（100部）を加え、ガラス濾紙GA-100を用いて濾過することにより凝集物等を取り除き、濾液を得た。エバポレーターを用いて濾液中のメチルエチルケトン及び一部の水を減圧蒸留し、顔料固形分12.0%のブラック分散液（Kdp）を得た。

[0115] <調製例2：シアン分散液の調製>

調製例1で用いたカーボンブラックの代わりにC. I. Pigment Blue 15:4（大日精化株式会社製、Chromofine blue 4851）を用いる以外は調製例1と同様にして、顔料固形分12.5%のシアン分散液（Cdp）を得た。

[0116] <調製例3：マゼンタ分散液の調製>

調製例1で用いたカーボンブラックの代わりにC. I. Pigment Red 122（クラリアント社製、Inkjet Magenta E02VP2621）を用いる以外は調製例1と同様にして、顔料固形分12.1%のマゼンタ分散液（Mdp）を得た。

[0117] <調製例4：イエロー分散液の調製>

調製例1で用いたカーボンブラックの代わりにC. I. Pigment Yellow 155 (クラリアント社製、Ink Jet Yellow 4G VP2532)を用いる以外は調製例1と同様にして、顔料固形分11.8%のイエロー分散液(Ydp)を得た。

[0118] <調製例5：樹脂エマルションの調製>

国際公開第2015/147192号の調製例4を追試することにより、酸価6mg KOH/g、固形分25%の樹脂エマルションを調製した。この樹脂エマルションを「樹脂1」とする。

[0119] <実施例1～25及び比較例1～9：水系インク組成物の調製>

下記表1～3に記載の各成分を混合した後、孔径3 μ mのメンブランフィルターで濾過することにより、評価試験用の各水系インク組成物を得た。

[0120] <参考例1：水系白色インク組成物の調製>

下記表4に記載の各成分を混合した後、孔径3 μ mのメンブランフィルターで濾過することにより、評価試験用の水系白色インク組成物を得た。

[0121] 下記表1～4中の各成分の欄の数値は、その成分の添加量(部)を表し、空欄は、その成分を使用していないことを意味する。また、下記表1～4中の略号等は、以下の意味を有する。

Kdp：調製例1で得たブラック分散液

Cdp：調製例2で得たブラック分散液

Mdp：調製例3で得たブラック分散液

Ydp：調製例4で得たブラック分散液

TF-5760 WHITE (D2B)：ホワイト分散液(大日精化工業株式会社製、固形分：60%、酸化チタン分散液)

DEGHe：ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル(ClogP：1.72、沸点：259.1 $^{\circ}$ C)

EGHe：エチレングリコールモノヘキシルエーテル(ClogP：1.90、沸点：208 $^{\circ}$ C)

DEGPh：ジエチレングリコールモノフェニルエーテル(ClogP：1

. 25、沸点：283℃)

PnB：プロピレングリコールモノブチルエーテル (ClogP：1.15、沸点：171℃)

1,2HD：1,2-ヘキサンジオール (ClogP：0.53、沸点：223℃)

EHDG：ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル (ClogP：2.65、沸点：272℃)

PG：プロピレングリコール (ClogP：-1.06、沸点：188℃)

TEG：トリエチレングリコール (ClogP：-1.48、沸点：276℃)

GL：グリセリン (ClogP：-1.54、沸点：290℃)

グリセリス-26：ポリオキシエチレングリセリン (酸化エチレンの平均付加モル数：26)

AMP：2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール

TEA：トリエタノールアミン

BYK-3420：BYK-3420 (ビッケミー社製)

SF440：サーフィノール440 (日信化学工業株式会社製)

SF465：サーフィノール465 (日信化学工業株式会社製)

樹脂1：調製例5で得た樹脂エマルション

水：イオン交換水

[0122]

[表1]

実施例														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
アラク分散液	Kdp	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	
シアノ分散液	Cdp													
マセック分散液	Mdp													
イソ分散液	Ydp													
水溶性有機溶剤	DEGHe	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
	EGHe								0.30					
	DEGPh	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	
	PnB	1.00	2.00	3.00	2.00	2.00	1.50	3.00	2.00	2.00	1.00	1.00		
	1,2-HD										2.00			
	EHDG													
	FG				0.50	1.00	1.50							
	TEG							1.60					4.60	
	AMP	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	BYK3420													
界面活性剤	SF440	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	
	SF465													
	ソルビトール	7.50	7.50	7.50	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	10.00	4.00	7.50	10.00	
糖アルコール	ハンテトール													
	キシトール													
樹脂 ¹	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
水														
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
総溶剤量 (%)	1.4	2.4	3.4	2.9	3.4	3.4	5.0	2.4	2.4	1.4	1.4	5.0	0.4	
沸点250°C以下の溶剤量 (%)	1.0	2.0	3.0	2.5	3.0	3.0	3.0	2.0	2.3	1.0	1.0	0.0	0.0	

[0123] [表2]

		実施例													
		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25		
ブラック分散液	Kdp	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7					
シアノ分散液	Cdp										32.0				
マゼンタ分散液	Mdp										41.3				
イエロー分散液	Ydp												42.4		
水溶性有機溶剤	DEGHe						0.30	1.00		0.30	0.30	0.30	0.30		
	EGHe	0.30	0.30												
	DEGPh	0.10	0.10				0.10	1.00		0.10	0.10	0.10	0.10		
	PnB	2.00	2.00												
	1,2-HD			1.50	2.00	3.00	2.00	3.00	2.00	2.00					
	EHDG								0.50						
	PG								1.00						
	TEG											4.60	4.60	4.60	
	AMP	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	
	BYK3420		0.50												
界面活性剤	SF440	0.50		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50		
	SF465	2.50													
	ソルビトール	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00		6.00	6.00	5.00	7.50	7.50	7.50		
糖アルコール	マンニトール									1.00					
	キシトール						6.00								
樹脂1	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0		
水		残部													
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		
総溶剤量 (%)		2.4	2.4	1.5	2.0	3.0	2.4	5.0	3.5	2.4	5.0	5.0	5.0		
沸点250°C以下の溶剤量 (%)		2.3	2.3	1.5	2.0	3.0	2.0	3.0	3.0	2.0	0.0	0.0	0.0		

[0124] [表3]

		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
ブランク分散液	Kdp	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7	41.7			
シアノ分散液	Cdp							32.0		
マゼンタ分散液	Mdp								41.3	
イエロー分散液	Ydp									42.4
水溶性 有機溶剤	DEGHe	0.30	0.30	0.30						
	DEGPh	0.10	0.10	0.10						
	PnB	2.00	1.00	2.00						
	PG	3.00	3.00		2.50					
	GL					5.10	10.00	10.00	10.00	10.00
	TEG			2.70	2.50					
	AMP	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56
界面活性剤	SF440	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	
糖アルコール	ソルビトール	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	
樹脂1		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
水										
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
総溶剤量 (%)		5.4	4.4	5.1	5.0	5.1	5.0	5.1	5.0	5.0
沸点250℃以下の溶剤量 (%)		5.0	4.0	2.0	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

[0125]

[表4]

	参考例1
TF-5760 WHITE (D2B)	25.0
グリセリス-26	5.0
PG	10.0
GL	5.0
TEA	0.4
SF465	0.2
樹脂I	16.7
水	残部
合計	100.0

[0126] <評価>

[ドット径評価試験]

各実施例及び比較例の水系インク組成物を用いて1%刻みで階調印刷を行い、印刷画像を得た。印刷は、京セラ株式会社製のインクジェットヘッドであるKJ4Bを備えた印刷治具を用い、周波数10kHz、2値（中滴）、印刷ギャップ1mmの条件で行った。印刷メディアとしては、王子製紙株式会社製の「OKトップコート+」、及び北越製紙株式会社製の「マリコートF」を使用した。得られた印刷画像を100℃設定のIRヒーター下で3秒間、乾燥することにより、試験片を得た。

[0127] 得られた試験片の2%濃度部分に対し、QEA社製の印刷画像評価装置PIAS-11を用いてドット径を測定し、得られた数値の小数点以下を四捨五入した値を用いて下記A～Dの4段階の評価基準で評価した。評価結果を下記表5～7に示す。

(評価基準：OKトップコート+)

(Black)

A：67.5μm以上

B：65.5μm以上67.5μm未満

C：63.5μm以上65.5μm未満

D：63.5μm未満

(Cyan)

A : 75.0 μm 以上

B : 73.0 μm 以上75.0 μm 未満

C : 71.0 μm 以上73.0 μm 未満

D : 71.0 μm 未満

(Magenta)

A : 70.0 μm 以上

B : 68.0 μm 以上70.0 μm 未満

C : 66.0 μm 以上68.0 μm 未満

D : 66.0 μm 未満

(Yellow)

A : 67.5 μm 以上

B : 65.5 μm 以上67.5 μm 未満

C : 63.5 μm 以上65.5 μm 未満

D : 63.5 μm 未満

(評価基準：マリコートF)

(Black)

A : 70.0 μm 以上

B : 68.0 μm 以上70.0 μm 未満

C : 66.0 μm 以上68.0 μm 未満

D : 66.0 μm 未満

(Cyan)

A : 77.0 μm 以上

B : 75.0 μm 以上77.0 μm 未満

C : 73.0 μm 以上75.0 μm 未満

D : 73.0 μm 未満

(Magenta)

A : 70.0 μm 以上

B : 68.0 μm 以上70.0 μm 未満

C : 66.0 μm 以上68.0 μm 未満

D : 66.0 μm 未満

(Yellow)

A : 70.0 μm 以上

B : 68.0 μm 以上70.0 μm 未満

C : 66.0 μm 以上68.0 μm 未満

D : 66.0 μm 未満

[0128] [発色性評価試験]

各実施例及び比較例の水系インク組成物を用いて1%刻みで階調印刷を行い、印刷画像を得た。印刷は、京セラ株式会社製のインクジェットヘッドであるKJ4Bを備えた印刷治具を用い、周波数10kHz、12PI、印刷ギャップ1mmの条件で行った。印刷メディアとしては、王子製紙株式会社製の「OKトップコート+」、北越製紙株式会社製の「マリコートF」、ライナ紙（Kライナ、坪量：170g/m²、茶系ライナ）、及び上記ライナ紙に対して参考例1の水系白色インク組成物を塗工した「白色インク塗工ライナ紙」を使用した。「白色インク塗工ライナ紙」は、京セラ株式会社製のインクジェットヘッドであるKJ4Bを備えた印刷治具を用い、ライナ紙に対し、12PIの条件で100%ベタ印刷を2回行った後、乾燥させることにより作製した。得られた印刷画像を100℃設定のIRヒーター下で3秒間、乾燥することにより、試験片を得た。

[0129] 得られた試験片の100%濃度部分に対し、測色計（X-Rite社製、SpectroEye）にて発色性（印字濃度）を測定し、得られた数値を下記A～Dの4段階の評価基準で評価した。評価結果を下記表5～7に示す。

（評価基準：OKトップコート+）

(Black)

A : 2.10以上

B : 2.00以上2.10未満

C : 1.90以上2.00未満

D : 1.90未満

(Cyan)

A : 2.00以上

B : 1.90以上2.00未満

C : 1.80以上1.90未満

D : 1.80未満

(Magenta)

A : 1.70以上

B : 1.60以上1.70未満

C : 1.50以上1.60未満

D : 1.50未満

(Yellow)

A : 1.00以上

B : 0.90以上1.00未満

C : 0.80以上0.90未満

D : 0.80未満

(評価基準：マリコートF)

(Black)

A : 2.00以上

B : 1.90以上2.00未満

C : 1.80以上1.90未満

D : 1.80未満

(Cyan)

A : 1.90以上

B : 1.80以上1.90未満

C : 1.70以上1.80未満

D : 1.70未満

(Magenta)

A : 1.60以上

B : 1.50以上1.60未満

C : 1.40以上1.50未満

D : 1.40未満

(Yellow)

A : 1.05以上

B : 0.95以上1.05未満

C : 0.85以上0.95未満

D : 0.85未満

(評価基準：ライナ紙及び白色インク塗工ライナ紙)

(Black)

A : 1.08以上

B : 1.07以上1.08未満

C : 1.06以上1.07未満

D : 1.06未満

(Cyan)

A : 1.00以上

B : 0.99以上1.00未満

C : 0.98以上0.99未満

D : 0.98未満

(Magenta)

A : 1.00以上

B : 0.99以上1.00未満

C : 0.98以上0.99未満

D : 0.98未満

(Yellow)

A : 0.85 以上

B : 0.75 以上 0.85 未満

C : 0.65 以上 0.75 未満

D : 0.65 未満

[0130] [耐転写性試験]

各実施例及び比較例の水系インク組成物を王子製紙株式会社製の「OKトップコート+」に塗工し、室温で20秒間放置してインクを乾燥させた。塗工には、自動塗工機（テスター産業株式会社製、PI-1210）及びバーコーターNo. 8を使用した。インクを乾燥させた直後、白紙のOKトップコート+を重ね合わせ、その上から1kgの円盤分銅を載せて3秒間放置した後、重ね合わせたOKトップコート+を剥がした。剥がした後の塗工物をスキャナー（キヤノン株式会社製、imageRUNNER ADVANCE C5535F）で取り込み、画像解析ソフトImageJにて解析を行い、中間グレー値を算出し、以下の評価基準に基づいて評価した。評価が良好であるほど乾燥性及び定着性が良好であり、貼合工程及び高速印刷に適したインクであることを表している。A又はBの場合は耐転写性良好、C又はDの場合は耐転写性不良と評価した。評価結果を下記表5～7に示す。

（評価基準）

（Black）

A : 70 未満

B : 70 以上 80 未満

C : 80 以上 90 未満

D : 90 以上

（Cyan）

A : 95 未満

B : 95 以上 105 未満

C : 105 以上 115 未満

D : 115 以上

(Yellow)

A : 180未満

B : 180以上190未満

C : 190以上200未満

D : 200以上

(Magenta)

A : 120未満

B : 120以上130未満

C : 130以上140未満

D : 140以上

[0131]

[0132] [表6]

		実施例														
		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25			
色		Black														
ドット径	OKトッポコート+	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
	リコートF	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
コート紙 発色性	OKトッポコート+	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	リコートF	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
ライナー紙 発色性	クライナー	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	白色インク塗工ライナー紙	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐転写性	OKトッポコート+	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0133]

[表7]

		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
ドット径	色	Black								
		B	B	B	A	A	A	C	D	B
コート紙 発色性	OKトッポコート+	B	B	C	B	A	D	A	C	B
	マリコートF	B	B	B	A	A	D	A	C	B
ライナー紙 発色性	OKトッポコート+	C	A	A	C	A	D	A	C	B
	マリコートF	B	B	B	C	B	D	A	A	A
耐転写性	白色インク塗工ライナー紙	A	D	D	D	D	D	A	B	A
	OKトッポコート+	D	B	A	D	C	D	A	A	A

[0134] 表5～7に示すとおり、実施例1～25の水系インク組成物は、インクジェット印刷した際のドット径が大きく、良好な発色性を示した。特に、実施例1～25の水系インク組成物は、水系白色インク組成物のインク層上にインクジェット印刷した際にも良好な発色性を示した。また、実施例1～25の水系インク組成物は、表面塗工された基材に対して印刷を行った際にも転写を生じ難かった。

請求の範囲

- [請求項1] 非白色色材、水溶性有機溶剤、保湿剤、界面活性剤、及び水を含有し、
前記保湿剤が糖アルコールを含み、
前記水溶性有機溶剤が、C l o g P 値が0.5以上2.0以下である特定溶剤を1種以上含み、
前記水溶性有機溶剤の含有率が0質量%超5質量%以下であり、
1気圧下における沸点が250℃以下である水溶性有機溶剤の含有率が3質量%以下である水系インク組成物。
- [請求項2] 前記糖アルコールの含有率が4質量%以上10質量%以下である、請求項1に記載の水系インク組成物。
- [請求項3] 前記糖アルコールがソルビトールを含む、請求項1に記載の水系インク組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の水系インク組成物と、白色色材及び水を含有する水系白色インク組成物とを備えるインクセット。
- [請求項5] 前記白色色材が酸化チタンを含む、請求項4に記載のインクセット。
- [請求項6] 請求項1～3のいずれか1項に記載の水系インク組成物の液滴をインクジェットヘッドから吐出し、印刷メディアに付着させて印刷物を得ることを含むインクジェット印刷物の製造方法。
- [請求項7] 前記印刷メディアが、段ボール、ライナ紙、及びコートボールからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項6に記載のインクジェット印刷物の製造方法。
- [請求項8] 前記印刷メディアがコート紙である、請求項6に記載のインクジェット印刷物の製造方法。
- [請求項9] 請求項1～3のいずれか1項に記載の水系インク組成物の液滴をインクジェットヘッドからシングルパス方式で吐出し、ライナ紙又はコートボールに付着させて印刷物を得る印刷工程と、前記印刷物と中芯

とを貼り合わせて段ボールシートを得る貼合工程とを連続して行うインクジェット印刷物の製造方法。

[請求項10] 前記印刷工程では、白色色材及び水を含有する水系白色インク組成物の液滴を前記ライナ紙又は前記コートボールに付着させた後、水系インク組成物の液滴を前記ライナ紙又は前記コートボールに付着させて前記印刷物を得る、請求項9に記載のインクジェット印刷物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/010936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09D 11/38</i> (2014.01)i; <i>B41J 2/01</i> (2006.01)i; <i>B41J 2/21</i> (2006.01)i; <i>B41M 5/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 11/322</i> (2014.01)i; <i>C09D 11/40</i> (2014.01)i FI: C09D11/38; C09D11/40; B41M5/00 120; B41J2/21; B41M5/00 100; C09D11/322; B41J2/01 501		
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) C09D11/38; B41J2/01; B41J2/21; B41M5/00; C09D11/322; C09D11/40		
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 2011-178981 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 15 September 2011 (2011-09-15) claims, paragraphs [0004]-[0005], [0032], [0051], [0133], examples, comparative example	1-3, 6, 8
Y	claims, paragraphs [0004]-[0005], [0032], [0051], [0133], examples, comparative example	4-5, 7
A	claims, paragraphs [0004]-[0005], [0032], [0051], [0133], examples, comparative example	9-10
Y	WO 2018/123902 A1 (KAO CORPORATION) 05 July 2018 (2018-07-05) paragraphs [0002]-[0003]	4-5, 7
A	paragraphs [0002]-[0003]	1-3, 6, 8-10
A	JP 2022-154397 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 13 October 2022 (2022-10-13) paragraph [0092]	1-10
A	JP 2017-203112 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 16 November 2017 (2017-11-16) paragraph [0111]	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 20 May 2024		Date of mailing of the international search report 04 June 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/010936

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2011-178981	A	15 September 2011	(Family: none)	
WO	2018/123902	A1	05 July 2018	US	2019/0352434 A1
				paragraphs [0002]-[0004]	
				EP	3564328 A1
				CN	110088213 A
				JP	2018-104697 A
JP	2022-154397	A	13 October 2022	US	2022/0325122 A1
				paragraph [0114]	
				CN	115141516 A
JP	2017-203112	A	16 November 2017	(Family: none)	
JP	2022-049649	A	29 March 2022	US	2023/0331000 A1
				entire text, all drawings	
				WO	2022/058819 A1
				EP	4214061 A1
				CN	116018273 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 11/38(2014.01)i; B41J 2/01(2006.01)i; B41J 2/21(2006.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; C09D 11/322(2014.01)i; C09D 11/40(2014.01)i FI: C09D11/38; C09D11/40; B41M5/00 120; B41J2/21; B41M5/00 100; C09D11/322; B41J2/01 501		
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）） C09D11/38; B41J2/01; B41J2/21; B41M5/00; C09D11/322; C09D11/40 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 2011-178981 A (セイコーエプソン株式会社) 15.09.2011 (2011-09-15) 特許請求の範囲、段落 [0004] - [0005]、[0032]、[0051]、[0133]、実施例、比較例	1-3, 6, 8
Y	特許請求の範囲、段落 [0004] - [0005]、[0032]、[0051]、[0133]、実施例、比較例	4-5, 7
A	特許請求の範囲、段落 [0004] - [0005]、[0032]、[0051]、[0133]、実施例、比較例	9-10
Y	WO 2018/123902 A1 (花王株式会社) 05.07.2018 (2018-07-05) 段落 [0002] - [0003]	4-5, 7
A	段落 [0002] - [0003]	1-3, 6, 8-10
A	JP 2022-154397 A (セイコーエプソン株式会社) 13.10.2022 (2022-10-13) 段落 [0092]	1-10
A	JP 2017-203112 A (セイコーエプソン株式会社) 16.11.2017 (2017-11-16) 段落 [0111]	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 20.05.2024	国際調査報告の発送日 04.06.2024	
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） 松原 宜史 4Z 4162 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2022-049649 A (株式会社リコー) 29.03.2022 (2022 - 03 - 29) 全文、全図	1-10

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/JP2024/010936

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-178981 A	15.09.2011	(ファミリーなし)	
WO 2018/123902 A1	05.07.2018	US 2019/0352434 A1 段落 [0002] - [0004] EP 3564328 A1 CN 110088213 A JP 2018-104697 A	
JP 2022-154397 A	13.10.2022	US 2022/0325122 A1 段落 [0114] CN 115141516 A	
JP 2017-203112 A	16.11.2017	(ファミリーなし)	
JP 2022-049649 A	29.03.2022	US 2023/0331000 A1 全文、全図 WO 2022/058819 A1 EP 4214061 A1 CN 116018273 A	