

(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  
2023年3月16日(16.03.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/037825 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B41J 2/01* (2006.01) *C09D 11/54* (2014.01)  
*B41J 2/21* (2006.01) *B41M 5/00* (2006.01)  
*C09D 11/322* (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/030840
- (22) 国際出願日: 2022年8月15日(15.08.2022)
- (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 2021-145667 2021年9月7日(07.09.2021) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 綾人 (SATO Ayato); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 仮屋 俊博 (KARIYA Toshihiro); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 宮戸 健志 (MIYATO Takeshi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Kanagawa (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, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: INKJET INK, INK SET, IMAGE-RECORDING METHOD, AND PRODUCTION METHOD FOR LAMINATE BODY

(54) 発明の名称: インクジェットインク、インクセット、画像記録方法、及びラミネート体の製造方法

(57) Abstract: Provided are: an inkjet ink that has excellent adhesion to a base material and the like (e.g., the laminate strength with respect to a base material that is for a laminate and that is disposed on the image surface of an image recording object); and an application of the inkjet ink. The inkjet ink contains water, a white pigment, and at least two resins, and has an acid value of at most 8.0 mgKOH/g.

(57) 要約: 基材等への密着性 (例えば、画像記録物の画像面に配置するラミネート用基材とのラミネート強度) に優れる画像を記録することが可能なインクジェットインク及びその応用を提供する。インクジェットインクは、水、白色顔料、及び少なくとも2種の樹脂を含み、酸価が8.0 mg KOH/g以下である。



WO 2023/037825 A1

## 明 細 書

発明の名称：

インクジェットインク、インクセット、画像記録方法、及びラミネート体の製造方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、インクジェットインク、インクセット、画像記録方法、及びラミネート体の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、インクを用いた画像記録に関し、様々な検討がなされている。

[0003] 例えば、特許文献1には、樹脂粒子と、アミノアルコール類と、を含有し、樹脂粒子の樹脂の酸価が10mg KOH/g以下であり、アミノアルコール類の標準沸点が320℃以下であり、色材として顔料を含有するか又は含有しないものであり、樹脂粒子と、顔料と、の合計の含有量が、インク組成物の総質量に対し17質量%以下であるインク組成物が記載されている。特許文献2には、樹脂微粒子と、ノニオン性界面活性剤と、樹脂溶解性溶剤と、水と、を含み、水系インクジェットインク組成物における、樹脂微粒子の酸価量と、水系インクジェットインク組成物が分散剤樹脂を含む場合には分散剤樹脂の酸価量との合計の酸価量が、200mg KOH/100g以下である、水系インクジェットインク組成物が記載されている。特許文献3には、色材と、水と、有機溶剤と、樹脂粒子と、を含む、インクジェットインク組成物であって、樹脂粒子は、弾性率が400MPa以上1000MPa以下である樹脂を含み、有機溶剤中のピロリドン類及びグリコールモノエーテル類の合計含有量が、インクジェットインク組成物の総量に対して、1.5質量%以下である、インクジェットインク組成物が記載されている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2021-91822号公報

特許文献2：特開2018-165314号公報

特許文献3：特開2017-190370号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 記録される画像は、使用態様に応じて種々の基材に対して密着性を有していることが求められる。

基材上に画像を記録して画像記録物を得た後、画像記録物における画像上に、ラミネート用基材をラミネートして、ラミネート体を製造する場合がある。そして、画像記録物とラミネート用基材とのラミネート強度を向上させることが求められる場合がある。

[0006] 本開示はこのような事情に鑑みてなされたものであり、本開示の実施形態が解決しようとする課題は、基材等への密着性（例えば、画像記録物の画像面に配置するラミネート用基材とのラミネート強度）に優れる画像を記録することが可能なインクジェットインク、インクセット、及び画像記録方法を提供することである。

本開示の別の実施形態が解決しようとする課題は、ラミネート用基材と画像記録物との間のラミネート強度に優れるラミネート体を製造することが可能なラミネート体の製造方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本開示は以下の態様を含む。

<1>

水、白色顔料、及び少なくとも2種の樹脂を含み、  
酸価が8.0 mg KOH/g以下である、インクジェットインク。

<2>

酸価が1.5 mg KOH/g～4.0 mg KOH/gである、<1>に記載のインクジェットインク。

<3>

固化によって形成されるインク膜の弾性率が2.5 GPa～5.0 GPa

である、＜1＞又は＜2＞に記載のインクジェットインク。

＜4＞

少なくとも2種の樹脂のうち、少なくとも1種の樹脂は、酸価が40 mg KOH/g以下である、＜1＞～＜3＞のいずれか1つに記載のインクジェットインク。

＜5＞

少なくとも2種の樹脂のうち、少なくとも一種の樹脂は、樹脂粒子として存在する、＜1＞～＜4＞のいずれか1つに記載のインクジェットインク。

＜6＞

樹脂粒子の含有量は、インクジェットインクの全量に対して、3質量%～8質量%である、＜4＞又は＜5＞に記載のインクジェットインク。

＜7＞

＜1＞～＜6＞のいずれか1つに記載のインクジェットインクである第1インクと、

水、白色顔料以外の顔料、及び樹脂を含むインクジェットインクである第2インクと、を備えるインクセット。

＜8＞

第2インクの酸価が8.0 mg KOH/g以下である、＜7＞に記載のインクセット。

＜9＞

第2インクの酸価が1.0 mg KOH/g～5.0 mg KOH/gである、＜7＞に記載のインクセット。

＜10＞

第1インクの酸価と第2インクの酸価との差の絶対値が2.0 mg KOH/g以下である、＜7＞～＜9＞のいずれか1つに記載のインクセット。

＜11＞

第2インクは、固化によって形成されるインク膜の弾性率が2.5 GPa～5.0 GPaである、＜7＞～＜10＞のいずれか1つに記載のインクセ

ット。

<12>

水及び樹脂を含む前処理液をさらに備える、<7>~<11>のいずれか1項に記載のインクセット。

<13>

前処理液の固化によって形成される前処理液膜の弾性率は、第2インクの固化によって形成されるインク膜の弾性率と同じであるか、又は、第2インクの固化によって形成されるインク膜の弾性率より小さい、<12>に記載のインクセット。

<14>

<1>~<6>のいずれか1つに記載のインクジェットインクが用いられ、基材上に、インクジェットインクをインクジェット記録方式で付与する工程を含む画像記録方法。

<15>

<7>~<11>のいずれか1つに記載のインクセットが用いられ、基材上に、第1インク及び第2インクをインクジェット記録方式で付与する工程を含む画像記録方法。

<16>

<12>又は<13>に記載のインクセットが用いられ、基材上に、前処理液を付与する工程と、前処理液が付与された基材上に、第1インク及び第2インクをインクジェット記録方式で付与する工程と、を含む画像記録方法。

<17>

<14>~<16>のいずれか1つに記載の画像記録方法により、基材と基材上に配置された画像とを備える画像記録物を得る工程と、

画像記録物の画像が配置された側にラミネート用基材をラミネートしてラミネート体を得る工程と、

を含むラミネート体の製造方法。

## 発明の効果

[0008] 本開示の実施形態によれば、基材等への密着性（例えば、画像記録物の画像面に配置するラミネート用基材とのラミネート強度）に優れる画像を記録することが可能なインクジェットインク、インクセット、及び画像記録方法が提供される。

本開示の別の実施形態によれば、ラミネート用基材と画像記録物との間のラミネート強度に優れるラミネート体を製造することが可能なラミネート体の製造方法が提供される。

## 図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、実施例における、文字品質の評価基準の詳細を説明するための図である。

## 発明を実施するための形態

[0010] 以下、本開示のインクジェットインク、インクセット、画像記録方法、及びラミネート体の製造方法について詳細に説明する。

[0011] 本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0012] 本明細書において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

本明細書において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本明細書において、「工程」という語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成さ

れば、本用語に含まれる。

[0013] 本明細書において、「画像」とは、前処理液及びインクをこの順に付与することによって形成される膜全般を意味し、「画像記録」とは、画像（すなわち、膜）の形成を意味する。

また、本明細書における「画像」の概念には、ベタ画像（solid image）も包含される。

[0014] 本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートの両方を包含する概念である。また、「（メタ）アクリル」は、アクリル及びメタクリルの両方を包含する概念である。

[0015] [インクジェットインク]

本開示のインクジェットインク（以下、単に「インク」ともいう）は、水、白色顔料、及び少なくとも2種の樹脂を含み、酸価が8.0mg KOH/g以下である。

[0016] 本開示のインクによれば、インクによって記録される画像の基材等への密着性に優れる。特に、画像記録物の画像面にラミネート用基材を配置する態様では、インクによって記録される画像上にラミネート用基材をラミネートした場合に、画像とラミネート用基材との間のラミネート強度に優れる。

ここで、ラミネート強度とは、上記ラミネートによって形成されたラミネート体〔すなわち、「ラミネート用基材／画像記録物」の積層構造（詳しくは、「ラミネート用基材／画像／基材」の積層構造）を有するラミネート体〕におけるラミネート用基材と画像記録物とを剥離する場合の剥離強度を意味する。

[0017] 本開示のインクにより、上記効果が奏される理由は、以下のように推測される。

本開示のインクは、酸価が8.0mg KOH/g以下であることにより、記録された画像の基材等への密着性に優れたものとなる。画像記録物の画像面にラミネート用基材を配置したラミネート体の場合、ラミネート体におけるラミネート強度を向上させるためには、インクによって形成されるインク

層とラミネート用基材との密着性を向上させる必要がある。

本開示のインクは、酸価が8.0 mg KOH/g以下であることにより、インク層とラミネート用基材との密着性が向上するため、ラミネート強度が向上すると推測される。

[0018] 一方、特許文献1～特許文献3では、白色顔料を含むインクにおける酸価には着目していない。

[0019] 以下、本開示のインクに含まれる各成分について説明する。

[0020] (白色顔料)

本開示のインクは、白色顔料を含む。インクに含まれる白色顔料は、1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。

[0021] 白色顔料としては、例えば、二酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、硫化亜鉛、マイカ、タルク、及びパールが挙げられる。

[0022] 中でも、白色顔料は、二酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、又は酸化亜鉛であることが好ましく、二酸化チタンであることがより好ましい。

[0023] 白色顔料の平均一次粒子径は、隠蔽性の観点から、150 nm以上であることが好ましく、200 nm以上であることがより好ましい。また、白色顔料の平均一次粒子径は、インクの吐出性の観点から、400 nm以下であることが好ましく、350 nm以下であることがより好ましい。

[0024] 本開示において、白色顔料の平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて測定される値である。具体的には、TEMで観察した視野内に存在する任意の白色顔料を50個選び、50個の一次粒子径を測定して平均した値である。透過型電子顕微鏡として、日本電子株式会社製の透過型電子顕微鏡1200EXを用いることができる。

[0025] インク中、白色顔料の含有量は、画像濃度及びインクの吐出性の観点から、インクの全量に対して5質量%～25質量%であることが好ましく、10質量%～20質量%であることがより好ましい。

## [0026] (樹脂)

本開示のインクは、少なくとも2種の樹脂を含む。インクに含まれる樹脂は、2種であってもよく、3種以上であってもよい。

[0027] 樹脂は、白色顔料を分散させる機能を有する分散剤であってもよく、分散剤とは別にインクに添加される樹脂であってもよい。以下、分散剤として機能する樹脂を「分散樹脂」ともいう。また、分散剤として機能する樹脂以外の樹脂を「添加樹脂」ともいう。少なくとも2種の樹脂は、少なくとも2種の分散樹脂であってもよく、少なくとも1種の分散樹脂及び少なくとも1種の添加樹脂であってもよく、少なくとも2種の添加樹脂であってもよい。

[0028] 基材と画像との密着性を向上させる観点から、少なくとも2種の樹脂は、少なくとも1種の分散樹脂及び少なくとも1種の添加樹脂であることが好ましい。また、後述するように、画像記録物のラミネート強度を向上させる観点から、添加樹脂は、樹脂粒子として存在することが好ましい。よって、本開示のインクにおいて、少なくとも2種の樹脂は、少なくとも1種の分散樹脂及び少なくとも1種の樹脂粒子であることが好ましい。

[0029] 樹脂の種類は特に限定されず、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエーテル、ポリアミド、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ビニル樹脂（例：塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、ビニルブチラール系樹脂）、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アミノアルキド共縮合樹脂、及び尿素樹脂が挙げられる。中でも、樹脂は、画像の基材等への密着性（特に、画像とラミネート基材との間のラミネート強度）を向上させる観点から、アクリル樹脂であることが好ましい。

[0030] 本開示において、アクリル樹脂とは、アクリロイル基 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$ ) 又はメタクリロイル基 ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-$ ) を有する(メタ)アクリル化合物に由来する構造単位を含むポリマーを意味する。(メタ)アクリル化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、及び(メタ)アクリルアミドが挙げられる。アク

リル樹脂において、(メタ)アクリル化合物に由来する構造単位以外の構造単位としては、例えば、スチレンに由来する構造単位が挙げられる。スチレンアクリル樹脂は、アクリル樹脂に包含される。

[0031] インク中、樹脂の合計含有量は、吐出性の観点から、インクの全量に対して30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。樹脂の含有量の下限値は特に限定されず、例えば、0.1質量%である。

[0032] インクに含まれる少なくとも2種の樹脂のうち、少なくとも1種の樹脂は、インクの酸価を8mg KOH/g以下とする観点から、酸価が90mg KOH/g以下であることが好ましく、60mg KOH/g以下であることがより好ましく、40mg KOH/g以下であることがさらに好ましく、20mg KOH/g以下であることが特に好ましい。酸価の下限値は、特に限定されず、0mg KOH/gであってもよい。インクに含まれる樹脂粒子の酸価は、1mg KOH/g以上であることが好ましく、2mg KOH/g以上であることがより好ましい。

本開示において、酸価は、JIS K0070:1992に記載の方法により測定される値である。

[0033] 分散剤として機能する樹脂(分散樹脂) —

分散樹脂は、通常、あらかじめ顔料と共に混合されて顔料分散液に含まれる。分散樹脂は、従来公知の分散剤から適宜選択すればよく、ランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であってもよい。また、分散樹脂は、架橋構造を有していてもよい。

中でも、分散樹脂は、ランダム共重合体であることが好ましい。

[0034] ランダム共重合体は、疎水性モノマーに由来する構造単位と、アニオン性基を含有するモノマー(以下、「アニオン性基含有モノマー」という)に由来する構造単位と、を含むことが好ましい。疎水性モノマーに由来する構造単位aとアニオン性基含有モノマーに由来する構造単位bとの含有比率(a:b)は、分散安定性の観点から、8:1~1:1であることが好ましい。

[0035] ランダム共重合体に含まれる、疎水性モノマーに由来する構造単位は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

ランダム共重合体に含まれる、アニオン性基含有モノマーに由来する構造単位は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0036] 疎水性モノマーは、炭素数4以上の炭化水素基を有するモノマーを含むことが好ましく、炭素数4以上の炭化水素基を有するエチレン不飽和モノマーを含むことがより好ましく、炭素数4以上の炭化水素基を有する（メタ）アクリレートを含むことがさらに好ましい。炭化水素基は、鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基、及び芳香族炭化水素基のいずれであってもよい。炭化水素基の炭素数は、6以上がより好ましく、10以上がさらに好ましい。炭化水素基の炭素数の上限値は、例えば、20である。

[0037] 炭素数4以上の鎖状炭化水素基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、n-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、及びステアリル（メタ）アクリレートが挙げられる。鎖状炭化水素基の炭素数は6以上であることがより好ましく、8以上であることがさらに好ましく、12以上であることが特に好ましい。中でも、炭素数4以上の鎖状炭化水素基を有するエチレン不飽和モノマーは、ラウリル（メタ）アクリレート又はステアリル（メタ）アクリレートであることが好ましい。

[0038] 炭素数4以上の脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、（メタ）アクリル酸（ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプチル-2）、1-アダマンチル（メタ）アクリレート、2-アダマンチル（メタ）アクリレート、3-メチル-1-アダマンチル（メタ）アクリレート、3, 5-ジメチル-1-アダマンチル（メタ）アクリレート、3-エチルアダマンチル（メタ）アクリレート、3-メチル-5-エチル-1-アダマンチル（メタ）アクリレート、3, 5, 8-トリエチル-1-アダマンチル（メタ）アクリレート、3, 5-ジメチル-8-エチル-1-アダマンチル（メタ）アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート、2-エチ

ル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸オクタヒドロ-4,7-メンタノインデン-5-イル、(メタ)アクリル酸オクタヒドロ-4,7-メンタノインデン-1-イルメチル、1-メンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカン(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシ-2,6,6-トリメチル-ビスクロ[3,1,1]ヘプチル、(メタ)アクリル酸-3,7,7-トリメチル-4-ヒドロキシ-ビスクロ[4,1,0]ヘプチル、(ノル)ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2,2,5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、及びシクロヘキシル(メタ)アクリレートが挙げられる。脂環式炭化水素基の炭素数は6以上であることがより好ましい。中でも、炭素数4以上の脂環式炭化水素基を有するエチレン不飽和モノマーは、イソボルニル(メタ)アクリレート又はシクロヘキシル(メタ)アクリレートであることが好ましい。

[0039] 炭素数4以上の芳香族炭化水素基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ナフチル、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、及びベンジル(メタ)アクリレートが挙げられる。中でも、炭素数4以上の芳香族炭化水素基を有するエチレン不飽和モノマーは、ベンジル(メタ)アクリレートが好ましい。

[0040] 疎水性モノマーは、炭素数1~3の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートをさらに含んでもよい。

[0041] 炭素数1~3の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、及びヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0042] 中でも、分散樹脂に含まれる、疎水性モノマーに由来する構造単位は、白色顔料の分散安定性を向上させる観点から、炭素数4以上の鎖状炭化水素基を有する(メタ)アクリレートに由来する構造単位、及び、炭素数4以上の

芳香族炭化水素基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位を含むことが好ましい。

[0043] アニオン性基含有モノマーにおけるアニオン性基としては、例えば、カルボキシ基、カルボキシ基の塩、スルホ基、スルホ基の塩、リン酸基、リン酸基の塩、ホスホン酸基及びホスホン酸基の塩が挙げられる。

[0044] 塩における対イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等のアルカリ金属イオン；カルシウムイオン、マグネシウムイオン等のアルカリ土類金属イオン；及びアンモニウムイオンが挙げられる。

[0045] 中でも、アニオン性基は、カルボキシ基又はカルボキシ基の塩であることが好ましい。

[0046] カルボキシ基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、 $\beta$ -カルボキシエチルアクリレート、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、及びクロトン酸が挙げられる。

[0047] アニオン性基含有モノマーは、分散安定性の観点から、（メタ）アクリル酸又は $\beta$ -カルボキシエチルアクリレートであることが好ましく、（メタ）アクリル酸であることがより好ましい。

[0048] 白色顔料の含有量と分散樹脂の含有量との比率は、質量基準で、1 : 0.04 ~ 1 : 3が好ましく、1 : 0.05 ~ 1 : 1がより好ましく、1 : 0.05 ~ 1 : 0.5がさらに好ましい。

[0049] 分散樹脂の酸価は、分散安定性の観点から、100 mg KOH / g 以上であることが好ましく、120 mg KOH / g 以上であることがより好ましい。一方、分散樹脂の酸価は、インクの酸価を8 mg KOH / g 以下とする観点から、300 mg KOH / g 以下であることが好ましく、230 mg KOH / g 以下であることがより好ましい。

[0050] インクが、樹脂として分散樹脂を含有する場合、分散樹脂の含有量は、インクの全量に対して、0.1質量% ~ 10質量%であることが好ましく、0.3質量% ~ 5質量%であることがより好ましく、0.5質量% ~ 2.5質量%であることがさらに好ましい。

[0051] ー分散剤として機能する樹脂以外の樹脂（添加樹脂）ー

インクは、例えば、顔料分散液に、添加樹脂を添加することにより調製することができる。添加樹脂としては、例えば、水溶性樹脂及び水不溶性樹脂が挙げられる。水不溶性樹脂は、水中で分散し、樹脂粒子として存在する。

[0052] 本開示において、「水溶性」とは、25℃の水100gに対する溶解量が1g以上である性質を意味する。「水溶性」として、好ましくは、25℃の水100gに対する溶解量が3g以上（より好ましくは10g以上）である性質である。

本開示において、「水不溶性」とは、25℃の水100gに対する溶解量が1g未満である性質を意味する。「水不溶性」として、好ましくは、25℃の水100gに対する溶解量が0.5g未満である性質である。

[0053] 中でも、添加樹脂は、樹脂粒子として存在することが好ましく、インクに含まれる少なくとも2種の樹脂のうち、少なくとも1種の樹脂は、樹脂粒子として存在することが好ましい。すなわち、インクは、樹脂粒子を含むことが好ましい。インクに樹脂粒子が含まれると、インク膜の強度が向上し、画像記録物のラミネート強度が向上する。中でも、樹脂粒子は、アクリル樹脂の粒子又はウレタン樹脂の粒子であることが好ましい。

[0054] 樹脂粒子に含まれる樹脂は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0055] 樹脂粒子に含まれる樹脂は、脂肪族環又は芳香環を有することが好ましく、芳香環を有することがより好ましい。

[0056] 脂肪族環は、炭素数5～10の脂環式炭化水素であることが好ましく、シクロヘキサン環構造、ジシクロペンタニル環構造、ジシクロペンテニル環、又は、アダマンタン環であることが好ましい。

[0057] 芳香環は、ナフタレン環又はベンゼン環であることが好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

[0058] 樹脂粒子に含まれる樹脂は、樹脂粒子の水分散性をより向上させる観点から、イオン性基を有することが好ましい。

- [0059] イオン性基は、アニオン性基であってもよく、カチオン性基であってもよいが、導入の容易性の観点から、アニオン性基が好ましい。
- [0060] アニオン性基としては、特に限定されないが、カルボキシ基、又は、スルホ基であることが好ましく、スルホ基であることがより好ましい。
- [0061] 樹脂粒子における樹脂の重量平均分子量は、1,000~300,000であることが好ましく、2,000~200,000であることがより好ましく、5,000~100,000であることがさらに好ましい。
- [0062] 樹脂粒子の平均粒子径は、吐出安定性の観点から、1nm~200nmであることが好ましく、3nm~200nmであることがより好ましく、5nm~50nmであることがさらに好ましい。なお、樹脂粒子の平均粒子径は、粒度分布測定装置、例えば、日機装社製の製品名「ナノトラックUPA-EX150」を用いて、動的光散乱法により体積平均粒子径を測定することにより求められるものである。
- [0063] 樹脂粒子の酸価は、インクの酸価を8mg KOH/g以下とする観点から、90mg KOH/g以下であることが好ましく、60mg KOH/g以下であることがより好ましく、40mg KOH/g以下であることがさらに好ましく、20mg KOH/g以下であることが特に好ましい。樹脂粒子の酸価の下限値は、特に限定されず、0mg KOH/gであってもよい。インクに含まれる樹脂粒子の酸価は、1mg KOH/g以上であることが好ましく、2mg KOH/g以上であることがより好ましい。

樹脂粒子の酸価の測定方法は、上記分散樹脂の酸価と同様である。

- [0064] インクが、樹脂として樹脂粒子を含有する場合、樹脂粒子の含有量は、インクの全量に対し、2質量%~10質量%であることが好ましく、3質量%~8質量%であることがより好ましい。樹脂粒子の含有量が2質量%以上であると、画像記録物のラミネート強度が向上する。一方、樹脂粒子の含有量が10質量%以下であると、分散安定性が向上する。

- [0065] (水)

本開示のインクは、水を含む。水の含有量は特に限定されず、例えば、4

0質量%～70質量%である。

[0066] (有機溶剤)

本開示のインクは、有機溶剤を含むことが好ましい。インクに含まれる有機溶剤は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

[0067] 有機溶剤は、吐出安定性とラミネート強度との観点から、沸点が200℃未満の有機溶剤を含むことが好ましく、沸点が120℃～200℃の有機溶剤を含むことがより好ましい。

[0068] 沸点200℃以上の有機溶剤の含有量は、インクの全量に対して、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く、0質量%であることがさらに好ましい。すなわち、沸点200℃以上の有機溶剤はインクに含まれないことが好ましい。インクが有機溶剤を含有する場合に、有機溶剤は、沸点が200℃未満の有機溶剤であることが好ましい。

[0069] 沸点200℃以上の有機溶剤の含有量が5質量%以下であると、画像記録物のラミネート強度が向上する。

[0070] 本開示において、「沸点」は、1気圧(101325Pa)下での沸点を意味する。沸点は、沸点計により測定され、例えば、沸点測定器(製品名「DosaTherm300」、タイタンテクノロジーズ社製)を用いて測定される。

[0071] 沸点200℃未満の有機溶剤としては、  
エチレングリコール(197℃)、プロピレングリコール(187℃)等の  
アルキレングリコール；  
ジエチレングリコールモノメチルエーテル(194℃)、ジエチレングリ  
コールジメチルエーテル(162℃)、ジエチレングリコールエチルメチルエ  
ーテル(176℃)、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル(1  
79℃)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(121℃)、プロ  
ピレングリコールモノブチルエーテル(170℃)、プロピレングリコール  
モノプロピルエーテル(150℃)、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタ  
ノール(174℃)、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネ

ート（160℃）、メチルセロソルブ（エチレングリコールモノメチルエーテル、125℃）、エチルセロソルブ（エチレングリコールモノエチルエーテル、135℃）、ブチルセロソルブ（エチレングリコールモノブチルエーテル、171℃）、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル（153℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（188℃）等のアルキレングリコールアルキルエーテル；

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート（145℃）、酢酸エチル（154℃）、乳酸エチル（154℃）、酢酸3-メトキシブチル（172℃）等のエステル；及びジアセトンアルコール（169℃）、シクロヘキサノン（156℃）、シクロペンタノン（131℃）等のケトンが挙げられる。なお、括弧内の数値は沸点を示す。

[0072] 沸点200℃以上の有機溶剤としては、例えば、1,3-ブタンジオール（207℃）、1,4-ブタンジオール（228℃）、ベンジルアルコール（205℃）、テルピネオール（217℃）等のアルコール；ジエチレングリコール（244℃）、トリエチレングリコール（287℃）、ジプロピレングリコール（230℃）等のアルキレングリコール；ジエチレングリコールモノエチルエーテル（202℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（231℃）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（249℃）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（216℃）、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル（261℃以上）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（243℃）等のアルキレングリコールアルキルエーテル；及びジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（217℃）等のエステルが挙げられる。なお、括弧内の数値は沸点を示す。

[0073] インク中、有機溶剤の含有量は、インクの全量に対して、5質量%~40質量%であることが好ましく、10質量%~30質量%であることがより好ましい。

[0074] （添加剤）

インクは、必要に応じて、界面活性剤、共増感剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、導電性塩、塩基性化合物等の添加剤を含有してもよい。

[0075] (物性)

本開示のインクは、酸価が  $8 \text{ mg KOH/g}$  以下であり、 $1.5 \text{ mg KOH/g} \sim 4.0 \text{ mg KOH/g}$  であることがより好ましい。インクの酸価が  $8 \text{ mg KOH/g}$  以下であるため、ラミネート強度に優れる。

[0076] インクの酸価が  $8 \text{ mg KOH/g}$  以下であると、ラミネート基材とラミネートする際に用いる接着剤が浸透しやいため、ラミネート強度が向上すると考えられる。

[0077] インクの酸価は、JIS K0070:1992に記載の方法により測定される値である。

[0078] なお、インクに分散樹脂及び添加樹脂が含まれている場合には、分散樹脂の酸価及び含有量、並びに、添加樹脂の酸価及び含有量を用い、下記式により算出することができる。

インクの酸価 = (分散樹脂の酸価 × 分散樹脂の含有量) / 100 + (添加樹脂の酸価 × 添加樹脂の含有量) / 100

[0079] 本開示のインクは、固化によって形成されるインク膜の弾性率が  $2.5 \text{ GPa} \sim 5.0 \text{ GPa}$  であることが好ましく、 $2.5 \text{ GPa} \sim 4.0 \text{ GPa}$  であることがより好ましい。インク膜の弾性率が  $2.5 \text{ GPa}$  以上であると、インク膜の界面への応力集中が緩和されるため、画像記録物のラミネート強度がより向上する。一方、インク膜の弾性率が  $5.0 \text{ GPa}$  以下であると、インク膜の内部への応力集中が緩和されるため、画像記録物のラミネート強度がより向上する。

[0080] 固化によって形成されるインク膜とは、インクを基材上に付与した後、インクに含まれる水及び有機溶剤が蒸発した状態の膜を意味する。

[0081] 本開示において、インク膜の弾性率は、ナノインデーション法を用いて測定される値である。測定装置として、Hysitron社製のナノトライボインデーターT1-950を用いることができる。ナノインデンテーシ

オン用圧子として、キューブコーナー圧子を用い、押し込み深さ500nmで測定される。

[0082] インクのpHは、吐出安定性を向上させる観点から、7~10であることが好ましく、7.5~9.5であることがより好ましい。pHは、pH計を用いて25℃で測定され、例えば、東亜DKK社製のpHメーター（型番「HM-31」）を用いて測定される。

[0083] インクの粘度は、0.5mPa・s~30mPa・sであることが好ましく、2mPa・s~20mPa・sであることがより好ましく、2mPa・s~15mPa・sであることが好ましく、3mPa・s~10mPa・sであることがさらに好ましい。粘度は、粘度計を用いて25℃で測定され、例えば、東機産業社製のTV-22型粘度計を用いて測定される。

[0084] インクの表面張力は、60mN/m以下であることが好ましく、20mN/m~50mN/mであることがより好ましく、30mN/m~45mN/mであることがさらに好ましい。表面張力は、表面張力計を用いて25℃で測定され、例えば、協和界面科学社製の自動表面張力計（製品名「CBVP-Z」）を用いて、プレート法によって測定される。

[0085] [インクセット]

本開示のインクセットは、本開示のインクである第1インクと、水、白色顔料以外の顔料、及び樹脂を含むインクジェットインクである第2インクと、を備えることが好ましい。第1インクの詳細は、上記インクと同様であるため、説明を省略する。

[0086] -第2インク-

第2インクは、水、白色顔料以外の顔料、及び樹脂を含み、さらに他の成分を含んでいてもよい。

[0087] (白色顔料以外の顔料)

第2インクは、白色顔料以外の顔料（以下、「カラー顔料」ともいう）を含む。カラー顔料は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

[0088] カラー顔料は、通常市販されている有機顔料及び無機顔料のいずれであっ

てもよい。顔料としては、例えば、伊藤征司郎編「顔料の事典」（2000年刊）、W. Herbst, K. Hunger「Industrial Organic Pigments」、特開2002-12607号公報、特開2002-188025号公報、特開2003-26978号公報及び特開2003-342503号公報に記載の顔料が挙げられる。

[0089] また、カラー顔料は、分散剤によって水に分散可能な水不溶性の顔料であってもよく、自己分散型顔料であってもよい。自己分散型顔料とは、分散剤を使用しなくても水に分散可能な顔料である。自己分散型顔料とは、例えば、カルボニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基等の親水性基及びそれらの塩からなる群より選択される少なくとも1種が、直接又は他の基を介して、顔料の表面と化学結合している化合物である。

[0090] カラー顔料の種類は特に限定されず、例えば、シアン顔料、マゼンタ顔料、イエロー顔料、及びブラック顔料が挙げられる。

[0091] 第2インク中、カラー顔料の含有量は、画像濃度及びインクの吐出性の観点から、第2インクの全量に対して1質量%~20質量%が好ましく、1質量%~15質量%がより好ましく、1質量%~10質量%がさらに好ましい。

[0092] (樹脂)

樹脂は、カラー顔料を分散させる機能を有する分散剤であってもよく、分散剤とは別にインクに添加される樹脂であってもよい。したがって、インクは、分散樹脂のみを含んでいてもよく、分散樹脂と添加樹脂とを含んでいてもよい。また、カラー顔料が自己分散顔料である場合には、分散剤を含まず、添加樹脂のみを含んでいてもよい。

[0093] 基材と画像との密着性を向上させる観点から、第2インクに含まれる樹脂は、2種以上であることが好ましく、分散樹脂及び添加樹脂を含むことが好ましい。

[0094] 第2インクに含まれる樹脂の種類は特に限定されず、上記インク（第1インク）に含まれる樹脂と同様のものが挙げられる。

- [0095] 第2インク中、樹脂の含有量は、吐出性の観点から、第2インクの全量に対して30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。樹脂の含有量の下限値は特に限定されず、例えば、0.1質量%である。
- [0096] ー分散剤として機能する樹脂（分散樹脂）ー
- 分散樹脂は、通常、あらかじめ顔料と共に混合されて顔料分散液に含まれる。分散樹脂は、従来公知の分散剤から適宜選択すればよく、ランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体であってもよい。また、分散樹脂は、架橋構造を有していてもよい。
- [0097] 中でも、第2インクに含まれる分散樹脂は、ランダム共重合体であることが好ましい。第2インクに含まれる分散樹脂の具体例は、上記インク（第1インク）に含まれる分散樹脂の具体例と同様である。
- [0098] 第2インクに含まれる分散樹脂に含まれる、疎水性モノマーに由来する構造単位は、カラー顔料の分散安定性を向上させる観点から、炭素数4以上の芳香族炭化水素基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位を含むことが好ましい。
- [0099] カラー顔料の含有量と分散樹脂の含有量との比率は、質量基準で、1：0.04～1：3が好ましく、1：0.05～1：1がより好ましく、1：0.05～1：0.5がさらに好ましい。
- [0100] 分散樹脂の酸価は、分散安定性の観点から、80mg KOH/g以上であることが好ましく、100mg KOH/g以上であることがより好ましい。一方、分散樹脂の酸価は、第2インクの酸価を8mg KOH/g以下とする観点から、250mg KOH/g以下であることが好ましく、200mg KOH/g以下であることがより好ましく、150mg KOH/g以下であることがさらに好ましい。
- [0101] 第2インクが、樹脂として分散樹脂を含有する場合、分散樹脂の含有量は、第2インクの全量に対して、0.1質量%～10質量%であることが好ましく、0.5質量%～8質量%であることがより好ましく、1質量%～5質

量%であることがさらに好ましい。

[0102] 分散剤として機能する樹脂以外の樹脂（添加樹脂）

第2インクは、例えば、顔料分散液に、添加樹脂を添加することにより調製することができる。添加樹脂としては、例えば、水溶性樹脂及び水不溶性樹脂が挙げられる。水不溶性樹脂は、水中で分散し、樹脂粒子として存在する。

[0103] 中でも、第2インクは、樹脂粒子を含むことが好ましい。第2インクに含まれる樹脂粒子の好ましい態様は、上記インク（第1インク）に含まれる樹脂粒子の好ましい態様と同様である。

[0104] 第2インクが、樹脂として樹脂粒子を含有する場合、樹脂粒子の含有量は、インクの全量に対し、2質量%～10質量%であることが好ましく、3質量%～8質量%であることがより好ましい。樹脂粒子の含有量が2質量%以上であると、画像記録物のラミネート強度が向上する。一方、樹脂粒子の含有量が10質量%以下であると、分散安定性が向上する。

[0105] (水)

第2インクは、水を含む。水の含有量は特に限定されず、例えば、40質量%～70質量%である。

[0106] (有機溶剤)

第2インクは、有機溶剤を含むことが好ましい。第2インクに含まれる有機溶剤は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。第2インクに含まれる有機溶剤の好ましい態様は、上記インク（第1インク）に含まれる有機溶剤の好ましい態様と同様である。

[0107] (添加剤)

第2インクは、必要に応じて、界面活性剤、共増感剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、導電性塩、塩基性化合物等の添加剤を含有してもよい。

[0108] (物性)

第2インクは、酸価が8 mg KOH/g以下であることが好ましく、1.

0 mg KOH/g ~ 5.0 mg KOH/g であることがより好ましい。第2インクの酸価が8 mg KOH/g 以下であると、画像の基材等への密着性（特に、画像とラミネート基材との間のラミネート強度）がより向上する。

第2インクの酸価の測定方法は、既述の第1インクの酸価の測定方法と同様である。

[0109] ラミネート強度をより向上させる観点から、第1インクの酸価と第2インクの酸価との差の絶対値は2.0 mg KOH/g 以下であることが好ましく、1.5 mg KOH/g 以下であることがより好ましい。上記差の絶対値の下限値は特に限定されず、例えば、0 mg KOH/g であり、0.1 mg KOH/g であることが好ましい。第1のインクの酸価は、第2インクの酸価より高くてもよく、第2インクの酸価より低くてもよいが、第2インクの酸価より低い方が好ましい。

[0110] 第1インクの酸価と第2インクの酸価との差の絶対値が2.0 mg KOH/g 以下であると、第1インクによって形成されるインク膜と、第2インクによって形成されるインク膜との間の密着性が向上する。これにより、画像の基材等への密着性（特に、画像とラミネート基材との間のラミネート強度）が向上するものと考えられる。

[0111] 第2インクは、固化によって形成されるインク膜の弾性率が2.5 GPa ~ 5.0 GPa であることが好ましく、2.5 GPa ~ 4.0 GPa であることがより好ましい。インク膜の弾性率が2.5 GPa 以上であると、インク膜の界面への応力集中が緩和されるため、画像記録物の基材等への密着性（特に、ラミネート基材との間のラミネート強度）がより向上する。一方、インク膜の弾性率が5.0 GPa 以下であると、インク膜の内部への応力集中が緩和されるため、画像記録物の基材等への密着性（特に、ラミネート基材との間のラミネート強度）がより向上する。

[0112] ラミネート強度をより向上させる観点から、第1インクの固化によって形成されるインク膜の弾性率と、第2インクの固化によって形成されるインク膜の弾性率との差の絶対値は、2.0 GPa 以下であることが好ましい。上

記差の絶対値の下限値は特に限定されず、例えば、0 GPaであり、0.1 GPaであることが好ましい。第1インク膜の弾性率は、第2インク膜の弾性率より高くてもよく、第2インク膜の弾性率より低くてもよいが、第2インク膜の弾性率より高い方が好ましい。

[0113] 第2インクのpH、表面張力、及び粘度の好ましい態様は、上記インク（第1インク）のpH、表面張力、及び粘度の好ましい態様と同様である。

[0114] ー前処理液ー

本開示のインクセットは、水及び樹脂を含む前処理液をさらに備えることが好ましい。前処理液が付与された基材にインクを付与すると、インクに含まれる樹脂と前処理液中の成分とが接触し、分散が不安定化することにより、インクが増粘する。これにより、着弾干渉が抑制され、画質が向上する。

[0115] (樹脂)

前処理液は、樹脂を含む。前処理液に含まれる樹脂は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

[0116] 前処理液に含まれる樹脂の種類は特に限定されず、インクに含まれる樹脂として例示した樹脂と同様のものが挙げられる。中でも、前処理液に含まれる樹脂は、ポリエステル樹脂又はアクリル樹脂を含むことが好ましく、ポリエステル樹脂を含むことがより好ましい。

[0117] 本開示において、ポリエステル樹脂とは、主鎖にエステル結合を含む高分子化合物を意味する。ポリエステル樹脂としては、多価カルボン酸（例えばジカルボン酸）とポリアルコール（例えばジオール）との重縮合物が挙げられる。

[0118] 前処理に含まれる樹脂は、画質（特に、文字品質）を向上させる観点から、樹脂粒子を含有することが好ましい。前処理液に含まれ得る樹脂粒子の種類は特に限定されず、インクに含まれる樹脂として例示した樹脂と同様のものが挙げられる。

[0119] 前処理液を調製する際、樹脂粒子の水分散液の市販品を用いてもよい。樹脂粒子の水分散液の市販品としては、ペスレジンA124GP、ペスレ

ジンA645GH、ペスレジンA615GE、ペスレジンA520（以上、高松油脂社製）、Eastek1100、Eastek1200（以上、Eastman Chemical社製）、プラスコートRZ570、プラスコートZ687、プラスコートZ565、プラスコートRZ570、プラスコートZ690（以上、互応化学工業社製）、バイロナールMD1200（東洋紡社製）、及びEM57DOC（ダイセルファインケム社製）が挙げられる。

[0120] 前処理液中、樹脂の含有量は、吐出性の観点から、前処理液の全量に対して5質量%～30質量%であることが好ましく、1質量%～20質量%であることがより好ましく、1質量%～15質量%であることが特に好ましい。

[0121] (水)

前処理液は、水を含む。水の含有量は特に限定されず、例えば、50質量%～90質量%である。

[0122] (凝集剤)

前処理液は、画質（特に、文字品質）を向上させる観点から、凝集剤を含むことが好ましい。凝集剤は、インク中の成分を凝集させる成分であれば特に限定されない。凝集剤は、多価金属化合物、有機酸、金属錯体、及びカチオン性ポリマーからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、有機酸を含むことがより好ましい。

[0123] ー多価金属化合物ー

多価金属化合物としては、周期表の第2族のアルカリ土類金属（例えば、マグネシウム、カルシウム）、周期表の第3族の遷移金属（例えば、ランタン）、周期表の第13族の金属（例えば、アルミニウム）及びランタニド類（例えば、ネオジム）の塩が挙げられる。

[0124] これらの金属の塩は、後述する有機酸の塩、硝酸塩、塩化物、又はチオシアン酸塩であることが好ましい。

[0125] 中でも、多価金属化合物は、有機酸（例えば、ギ酸、酢酸、安息香酸等）のカルシウム塩若しくはマグネシウム塩；硝酸のカルシウム塩若しくはマグネシウム塩；塩化カルシウム、塩化マグネシウム、又は、チオシアン酸のカ

ルシウム塩若しくはマグネシウム塩であることが好ましい。

[0126] 多価金属化合物は、前処理液中において、少なくとも一部が多価金属イオンと対イオンとに解離していることが好ましい。

[0127] ー有機酸ー

有機酸としては、酸性基を有する有機化合物が挙げられる。

[0128] 酸性基としては、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、硫酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、及びカルボキシ基が挙げられる。

[0129] 中でも、インクの凝集速度の観点から、酸性基は、リン酸基又はカルボキシ基であることが好ましく、カルボキシ基であることがより好ましい。

[0130] 酸性基は、前処理液中において、少なくとも一部が解離していることが好ましい。

[0131] カルボキシ基を有する有機化合物としては、(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸、酢酸、蟻酸、安息香酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸(好ましくは、DL-リンゴ酸)、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、アジピン酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、フタル酸、4-メチルフタル酸、乳酸、ピロリドンカルボン酸、ピロンカルボン酸、ピロールカルボン酸、フランカルボン酸、ピリジンカルボン酸、クマリン酸、チオフェンカルボン酸及びニコチン酸が挙げられる。

[0132] 中でも、インクの凝集速度の観点から、カルボキシ基を有する有機化合物は、2価以上のカルボン酸(以下、多価カルボン酸ともいう。)であることが好ましく、ジカルボン酸であることがより好ましい。

[0133] 具体的には、多価カルボン酸は、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、アジピン酸、フマル酸、酒石酸、4-メチルフタル酸、又はクエン酸であることが好ましく、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、アジピン酸又はクエン酸であることがより好ましい。

[0134] 有機酸は、 $pK_a$ が低い(例えば、1.0~5.0)ことが好ましい。これにより、カルボキシ基等の弱酸性の官能基で分散安定化しているインク中

の顔料、樹脂粒子等の粒子の表面電荷を、より  $pK_a$  の低い有機酸と接触させることにより減じ、分散安定性を低下させることができる。

[0135] 有機酸は、 $pK_a$  が低く、水に対する溶解度が高く、価数が 2 価以上であることが好ましい。また、有機酸は、インク中の粒子を分散安定化させている官能基（例えば、カルボキシ基等）の  $pK_a$  よりも低い  $pH$  領域に高い緩衝能を有することがより好ましい。

[0136] – 金属錯体 –

金属錯体は、金属元素として、ジルコニウム、アルミニウム、及びチタンからなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましい。

[0137] 金属錯体は、配位子として、アセテート、アセチルアセトネート、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、オクチレングリコレート、ブトキシアセチルアセトネート、ラクテート、ラクテートアンモニウム塩、及びトリエタノールアミネートからなる群より選択される少なくとも 1 種を含む金属錯体が好ましい。

[0138] 金属錯体は、市販品であってもよい。様々な有機配位子、特に金属キレート触媒を形成し得る様々な多座配位子が市販されている。そのため、金属錯体は、市販の有機配位子と金属とを組み合わせで調製した金属錯体であってもよい。

[0139] 金属錯体としては、例えば、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-150」）、ジルコニウムモノアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-540」）、ジルコニウムビスアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-550」）、ジルコニウムモノエチルアセトアセテート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-560」）、ジルコニウムアセテート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-115」）、チタンジイソプロポキシビス（アセチルアセトネート）（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-100」）

、チタンテトラアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-401」）、チタンジオクチロキシビス（オクチレングリコレート）（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-200」）、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-750」）、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-700」）、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-540」）、ジルコニウムモノブトキシアセチルアセトネート ビス（エチルアセトアセテート）（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-570」））、ジルコニウムジブトキシ ビス（エチルアセトアセテート）（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-580」）、アルミニウムトリシアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス AL-80」）、チタンラクテートアンモニウム塩（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-300」）、チタンラクテート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-310、315」）、チタントリエタノールアミネート（マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-400」）、及び塩化ジルコニル化合物（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-126」）が挙げられる。

[0140] 中でも、金属錯体は、チタンラクテートアンモニウム塩（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-300」）、チタンラクテート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-310、315」）、チタントリエタノールアミネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-400」）、又は塩化ジルコニル化合物（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-126」）であることが好ましい。

## [0141] −カチオン性ポリマー−

また、前処理液は、凝集成分として1種又は2種以上のカチオン性ポリマーを含む形態であってもよい。カチオン性ポリマーは、第一級〜第三級アミノ基、又は第四級アンモニウム塩基を有するカチオン性モノマーの単独重合体、カチオン性モノマーと非カチオン性モノマーとの共重合体又は縮重合体であることが好ましい。カチオン性ポリマーとしては、水溶性ポリマー又は水分散性ラテックス粒子のいずれの形態で用いてもよい。

カチオン性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルピリジン塩、ポリアルキルアミノエチルアクリレート、ポリアルキルアミノエチルメタクリレート、ポリビニルイミダゾール、ポリエチレンイミン、ポリビグアニド、ポリグアニド、ポリアリルアミン及びこれらの誘導体が挙げられる。

[0142] カチオン性ポリマーの重量平均分子量は、前処理液の粘度の観点から、小さい方が好ましい。前処理液をインクジェット記録方式で記録媒体に付与する場合には、1,000〜500,000が好ましく、1,500〜200,000がより好ましく、さらに好ましくは2,000〜100,000である。重量平均分子量が1000以上であると凝集速度の観点で有利である。重量平均分子量が500,000以下であると吐出信頼性の点で有利である。ただし、前処理液をインクジェット記録方式以外の方法で記録媒体に付与する場合には、この限りではない。

[0143] 前処理液に含有される凝集剤は、1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。

[0144] 凝集剤の含有量は、前処理液の全量に対して0.1質量%〜40質量%であることが好ましく、0.1質量%〜30質量%であることがより好ましく、1質量%〜20質量%であることがさらに好ましく、1質量%〜10質量%であることが特に好ましい。

[0145] (有機溶剤)

前処理液は、有機溶剤を含むことが好ましい。前処理液に含まれる有機溶剤は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。前処理液に含まれる

有機溶剤の好ましい態様は、上記インク（第1インク）に含まれる有機溶剤の好ましい態様と同様である。

[0146]（その他の成分）

前処理液は、必要に応じて、樹脂及び水以外のその他の成分を含んでもよい。前処理液に含有され得るその他の成分としては、界面活性剤、固体湿潤剤、コロイダルシリカ、無機塩、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、粘度調整剤、防錆剤、キレート剤、水溶性高分子化合物（例えば、特開2013-001854号公報の段落0026～0080に記載された水溶性高分子化合物）等の公知の添加剤が挙げられる。

[0147]（物性）

前処理液は、固化によって形成される前処理液膜の弾性率が2.5 GPa～5.0 GPaであることが好ましく、2.5 GPa～4.0 GPaであることがより好ましい。前処理液膜の弾性率が2.5 GPa以上であると、前処理液膜の界面への応力集中が緩和されるため、画像記録物のラミネート強度がより向上する。一方、前処理液膜の弾性率が5.0 GPa以下であると、前処理液膜の内部への応力集中が緩和されるため、画像記録物のラミネート強度がより向上する。

[0148] 画像記録物のラミネート強度をより向上させる観点から、前処理液膜の弾性率は、第2インクの固化によって形成されるインク膜の弾性率と同じであるか、又は、第2インクの固化によって形成されるインク膜の弾性率より小さいことが好ましい。

[0149] 前処理液膜の弾性率が、第2インクの固化によって形成されるインク膜の弾性率より小さい場合、前処理液膜の弾性率と、第2インクの固化によって形成されるインク膜の弾性率との差は、0.1 GPa～2.0 GPaであることが好ましい。

[0150] 前処理液のpHは、インクの凝集速度の観点から、0.1～4.5であることが好ましく、0.2～4.0であることがより好ましい。pHは、pH

計を用いて25℃で測定され、例えば、東亜DKK社製のpHメーター（型番「HM-31」）を用いて測定される。

[0151] 前処理液の粘度は、インクの凝集速度の観点から、0.5 mPa・s～10 mPa・sであることが好ましく、1 mPa・s～5 mPa・sであることがより好ましい。粘度は、粘度計を用い、25℃で測定される値である。粘度は、粘度計を用いて25℃で測定され、例えば、東機産業社製のTV-22型粘度計を用いて測定される。

[0152] 前処理液の表面張力は、60 mN/m以下であることが好ましく、20 mN/m～50 mN/mであることがより好ましく、30 mN/m～45 mN/mであることがさらに好ましい。表面張力は、25℃の温度下で測定される値である。表面張力は、表面張力計を用いて25℃で測定され、例えば、協和界面科学社製の自動表面張力計（製品名「CBVP-Z」）を用いて、プレート法によって測定される。

[0153] <画像記録方法>

—第1態様—

本開示の画像記録方法の第1態様は、上記インクが用いられ、基材上に、上記インクをインクジェット記録方式で付与する工程を含むことが好ましい。

[0154] (基材)

基材としては特に限定されず、公知の基材を使用することができる。

[0155] 基材としては、例えば、紙基材、樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙基材、樹脂基材、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等の金属の板）、上述した金属がラミネートされ又は蒸着された紙基材、及び上述した金属がラミネートされ又は蒸着された樹脂基材が挙げられる。

[0156] また、基材は、テキスタイル基材であってもよい。

テキスタイル基材の素材としては、綿、絹、麻、羊毛等の天然繊維；ビスコースレーヨン、レオセル等の化学繊維；ポリエステル、ポリアミド、アク

リル等の合成繊維；天然繊維、化学繊維、及び合成繊維からなる群より選ばれる少なくとも2種の混合物が挙げられる。テキスタイル基材は、国際公開第2015/158592号の段落[0039]～[0042]に記載されたテキスタイル基材であってもよい。

[0157] 基材は、非浸透性基材であることが好ましい。

[0158] 本開示において、非浸透性基材における非浸透性とは、ASTM D570-98(2018)に準拠して測定された24時間での吸水率が2.5%以下である性質をいう。ここで、吸水率の単位である「%」は、質量基準である。上記吸水率は、1.0%以下であることが好ましく、0.5%以下であることがより好ましい。

[0159] 非浸透性基材の材質としては、例えば、ガラス、金属（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）及び樹脂（例えば、ポリ塩化ビニル、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ナイロン、アクリル樹脂等）が挙げられる。

[0160] 非浸透性基材の材質は、樹脂であることが好ましい。

中でも、汎用性の点から、非浸透性基材の材質は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、アクリル樹脂、又はポリ塩化ビニルであることが好ましい。

[0161] 非浸透性基材の形状は、シート状（フィルム状）又は板状であることが好ましい。このような形状を有する非浸透性基材としては、ガラス板、金属板、樹脂シート（樹脂フィルム）、プラスチックがラミネートされた紙、金属がラミネート又は蒸着された紙、及び、金属がラミネート又は蒸着されたプラスチックシート（プラスチックフィルム）が挙げられる。

[0162] 樹脂製の非浸透性基材としては、樹脂シート（樹脂フィルム）が挙げられ、具体的には、食品等を包装する軟包装材、及び、量販店のフロア案内用のパネルが挙げられる。

- [0163] 非浸透性基材としては、シート状（フィルム状）又は板状の非浸透性基材以外にも、非浸透性を有する繊維によって形成された、テキスタイル（織物）及び不織布も挙げられる。
- [0164] 非浸透性基材の厚さは、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $1,000\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $800\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ ～ $500\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。
- [0165] 非浸透性基材には、親水化処理が施されてもよい。親水化処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理、熱処理、摩耗処理、光照射処理（例えばUV処理）及び火炎処理が挙げられるが、これらに限定されるものではない。コロナ処理は、例えば、コロナマスター（製品名「PS-10S」、信光電気計装社製）を用いて行うことができる。コロナ処理の条件は、非浸透性基材の種類等に応じて適宜選択すればよい。
- [0166] （インクジェット記録方式）
- インクジェット記録方式におけるインクの吐出方式には特に制限はなく、公知の方式、例えば、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、 piezo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インクに照射して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、及び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（バブルジェット（登録商標））方式のいずれであってもよい。
- [0167] インクジェット記録方式としては、特に、特開昭54-59936号公報に記載の方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット記録方式を有効に利用することができる。インクジェット記録方式として、特開2003-306623号公報の段落番号0093～0105に記載の方法も適用できる。
- [0168] 非浸透性基材上へのインクジェット記録方式によるインクの付与は、インクジェットヘッドのノズルからインクを吐出することにより行う。

[0169] インクジェットヘッドの方式としては、短尺のシリアルヘッドを、被記録媒体の幅方向に走査させながら記録を行なうシャトル方式と、被記録媒体の1辺の全域に対応して記録素子が配列されているラインヘッドを用いたライン方式と、がある。

[0170] ライン方式では、記録素子の配列方向と交差する方向に被記録媒体を走査させることで被記録媒体の全面に画像記録を行なうことができる。ライン方式では、シャトル方式における、短尺ヘッドを走査するキャリッジ等の搬送系が不要となる。また、ライン方式では、シャトル方式と比較して、キャリッジの移動と被記録媒体との複雑な走査制御が不要になり、被記録媒体だけが移動する。このため、ライン方式によれば、シャトル方式と比較して、画像記録の高速化が実現される。

[0171] インクの付与は、300 dpi以上（より好ましくは600 dpi以上、さらに好ましくは800 dpi以上）の解像度を有するインクジェットヘッドを用いて行うことが好ましい。ここで、dpiは、dot per inchの略であり、1 inch（1インチ）は2.54 cmである。

[0172] インクの打滴量は、高精細な画像を得る観点から、1 pL（ピコリットル）～10 pLが好ましく、1.5 pL～6 pLがより好ましい。

[0173] ー第2態様ー

本開示の画像記録方法の第2態様は、上記第1インク及び上記第2インクを備えるインクセットが用いられ、基材上に、第1インク及び第2インクをインクジェット記録方式で付与する工程を含むことが好ましい。

[0174] 白色顔料を含む第1インク（すなわち、白色インク）と、白色顔料以外の顔料を含む第2インク（すなわち、カラーインク）とを備えるインクセットを用いることにより、多次色画像を記録することができる。

[0175] 基材上に第1インク及び第2インクを付与する順番は特に限定されないが、第2インクを付与した後に第1インクを付与することが好ましい。例えば、基材上に、第2インク（すなわち、カラーインク）によって記録されたカラーのパターン画像（文字、図形等）と、第1インク（すなわち、白色イン

ク)によってパターン画像を覆い隠すように記録されたベタ画像状の白画像と、がこの順に配置されている多次色画像を記録することができる。この場合、パターン画像を、基材の裏面側（すなわち、画像が記録されていない側）から、基材を通して視認することができる。

[0176] 第2態様における、基材及びインクジェット記録方式の詳細は、第1態様における、基材及びインクをインクジェット記録方式と同様である。

[0177] –第3態様–

本開示の画像記録方法の第3態様は、上記第1インク、上記第2インク、及び上記前処理液を備えるインクセットが用いられ、基材上に、前処理液を付与する工程と、前処理液が付与された基材上に、第1インク及び第2インクをインクジェット記録方式で付与する工程と、を含むことが好ましい。

[0178] 白色顔料を含む第1インク（すなわち、白色インク）と、白色顔料以外の顔料を含む第2インク（すなわち、カラーインク）と、前処理液と、を備えるインクセットを用いることにより、高精細な多次色画像を記録することができる。

[0179] 第3態様における、基材及びインクジェット記録方式の詳細は、第1態様における、基材及びインクをインクジェット記録方式と同様である。

[0180] 前処理液の付与方法は特に限定されず、塗布法、浸漬法、インクジェット記録方式等の公知の方法が挙げられる。

[0181] 塗布法としては、バーコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター等を用いた公知の塗布方法が挙げられる。

[0182] 前処理液を付与した後、基材上に付与された前処理液を加熱乾燥させてもよい。前処理液の加熱乾燥を行うための手段としては、ヒータ等の公知の加熱手段、ドライヤ等の公知の送風手段、及び、これらを組み合わせた手段が挙げられる。

[0183] 前処理液の加熱乾燥を行うための方法としては、例えば、基材の前処理液

が付与された面とは反対側からヒータ等で熱を与える方法、基材の前処理液が付与された面に温風又は熱風をあてる方法、基材の前処理液が付与された面又は前処理液が付与された面とは反対側から、赤外線ヒータで熱を与える方法、及び、これらの複数を組み合わせた方法が挙げられる。

[0184] 前処理液の加熱乾燥時の加熱温度は、35℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましい。加熱温度の上限値は特に制限はないが、100℃が好ましく、90℃がより好ましく、70℃がさらに好ましい。

[0185] 加熱乾燥の時間は特に制限されないが、0.5秒～60秒が好ましく、0.5秒～20秒がより好ましく、0.5秒～10秒がさらに好ましい。

[0186] [ラミネート体の製造方法]

本開示のラミネート体の製造方法は、本開示の画像記録方法により、基材と基材上に配置された画像とを備える画像記録物を得る工程と、画像記録物の画像が配置された側にラミネート用基材をラミネートしてラミネート体を得る工程と、を含む。

[0187] 本開示の画像記録方法によれば、基材と非浸透性基材上に記録された画像とを備える画像記録物であって、上記画像上にラミネート用基材をラミネートした場合に、ボイル処理後のラミネート強度に優れる画像記録物を製造できる。

[0188] したがって、本開示の画像記録方法は、上記画像記録物と、画像記録物の画像が記録されている側にラミネートされたラミネート用基材と、を備えるラミネート体の製造に好適に用いられる。

[0189] 本開示のラミネート体の製造方法によれば、画像記録物とラミネート用基材とのラミネート強度に優れるラミネート体を製造できる。

[0190] 画像記録物を得る工程については、本開示の画像記録方法を参照できる。

ラミネート体を得る工程は、画像記録物の画像が配置された側にラミネート用基材をラミネートしてラミネート体を得る工程である。ラミネートは、画像記録物の画像が配置された側に例えば他の層（例えば接着層）を介してラミネート用基材を重ねて貼り付ける方法、又は、画像記録物の画像が配置

された側にラミネート用基材を重ねた状態でラミネータに通して貼り付ける方法等により行うことができる。後者の場合、市販のラミネータを用いることができる。

[0191] ラミネートする場合のラミネート温度は、特に限定されない。例えば、画像記録物とラミネート用基材とを他の層（例えば接着層）を介して貼り付ける場合は、20℃以上の範囲であればよい。また、ラミネータを用いる場合は、ラミネートロールの温度を20℃～80℃の範囲としてもよい。ラミネートロール対の圧着力は、必要に応じて適宜選択すればよい。

[0192] ラミネート用基材は、樹脂基材であることが好ましい。樹脂基材としては特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂からなる基材が挙げられる。

[0193] 樹脂基材としては、例えば、熱可塑性樹脂をシート状に成形した基材が挙げられる。

樹脂基材は、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリエチレン、又は、ポリイミドを含むことが好ましい。

[0194] 樹脂基材の形状は特に限定されないが、シート状の樹脂基材であることが好ましい。樹脂基材の厚さは、10μm～200μmが好ましく、10μm～100μmがより好ましい。

[0195] ラミネート体を得る工程では、ラミネート用基材を、画像記録物の画像が配置された側に、直接ラミネートしてもよいし、他の層（例えば接着層）を介してラミネートしてもよい。

[0196] ラミネート用基材を、画像記録物の画像が配置された側に、直接ラミネートする場合のラミネートは、熱圧着、熱融着等の公知の方法によって実施できる。

[0197] また、ラミネート用基材を、画像記録物の画像が配置された側に接着層を介してラミネートする場合のラミネートは、例えば、画像記録物の画像が配置された側に接着剤を塗布した後、ラミネート用基材を載せ、次いで、画像記録物とラミネート用基材とを貼り合わせる方法によって実施できる。

[0198] また、画像記録物の画像が配置された側に接着層を介してラミネートする

場合のラミネートは、押し出しラミネート（即ち、サンドイッチラミネート）等の方法によっても実施できる。

[0199] 接着層は、イソシアネート化合物を含むことが好ましい。接着層がイソシアネート化合物を含む場合には、この接着層と画像との密着性がより向上するため、ラミネート強度をより向上させることができる。

## 実施例

[0200] 以下、本開示を実施例によりさらに具体的に説明するが、本開示はその主旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0201] インクを調製するにあたり、まず、分散樹脂を合成した。

[0202] ー分散樹脂 1 の合成ー

攪拌機、冷却管を備えた三口フラスコにジプロピレングリコールを 100 g 加え、窒素雰囲気下で 85℃ に加熱した。

ステアリルメタクリレート 14.0 g、ベンジルメタクリレート 35.3 g、ヒドロキシエチルメタクリレート 20.0 g、メタクリル酸 30.7 g、及び、2-メルカプトプロピオン酸 0.55 g を混合した溶液 1 と、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート（製品名「パーブチル O」、日油社製） 1.0 g を、ジプロピレングリコール 20 g に溶解させて得られた溶液 2 と、をそれぞれ調製した。上記三口フラスコに溶液 1 を 4 時間、溶液 2 を 5 時間かけて滴下した。

滴下終了後、更に 2 時間反応させた後、95℃ に昇温し、3 時間加熱攪拌して未反応モノマーをすべて反応させた。モノマーの消失は核磁気共鳴（<sup>1</sup>H-NMR）法で確認した。

得られた反応溶液を 70℃ に加熱し、アミン化合物としてジメチルエタノールアミンを 12.0 g 添加した後、プロピレングリコールを加えて攪拌し、ポリマーである分散樹脂 1 の 30 質量% 溶液を得た。

得られた分散樹脂 1 の構造単位は、<sup>1</sup>H-NMR により確認した。また、GPC により求めた重量平均分子量（M<sub>w</sub>）は 28000 であった。

なお、分散樹脂 1 における各構造単位の質量比は、ステアリルメタクリレ

ート由来の構造単位／ベンジルメタクリレート由来の構造単位／ヒドロキシエチルメタクリレート由来の構造単位／メタクリル酸由来の構造単位＝14／35.3／20／30.7であった。ただし、上記質量比は、ジメチルアミノエタノールは含まない値である。

分散樹脂1の酸価は、200mg KOH/gであった。

[0203] 分散樹脂2の合成

攪拌機、冷却管を備えた三口フラスコにジプロピレングリコール100gを加え、窒素雰囲気下で85℃に加熱した。

ステアリルメタクリレート14.0g、ベンジルメタクリレート43.0g、ヒドロキシエチルメタクリレート20.0g、メタクリル酸23.0g、及び、2-メルカプトプロピオン酸0.55gを混合した溶液1と、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート（製品名「パーブチルO」、日油社製）1.0gを、ジプロピレングリコール20gに溶解させて得られた溶液2と、をそれぞれ調製した。上記三口フラスコに溶液1を4時間、溶液2を5時間かけて滴下した。

滴下終了後、更に2時間反応させた後、95℃に昇温し、3時間加熱攪拌して未反応モノマーをすべて反応させた。モノマーの消失は核磁気共鳴（<sup>1</sup>H-NMR）法で確認した。

得られた反応溶液を70℃に加熱し、アミン化合物としてジメチルエタノールアミンを12.0g添加した後、プロピレングリコールを加えて攪拌し、ポリマーである分散樹脂2の30質量%溶液を得た。

得られた分散樹脂2の構造単位は、<sup>1</sup>H-NMRにより確認した。また、GPCにより求めた重量平均分子量（M<sub>w</sub>）は26000であった。

なお、分散樹脂2における各構造単位の質量比は、ステアリルメタクリレート由来の構造単位／ベンジルメタクリレート由来の構造単位／ヒドロキシエチルメタクリレート由来の構造単位／メタクリル酸由来の構造単位＝14／43／20／23であった。ただし、上記質量比は、ジメチルアミノエタノールは含まない値である。

分散樹脂2の酸価は、150mg KOH/gであった。

[0204] 分散樹脂3の合成

攪拌機、冷却管を備えた三口フラスコにジプロピレングリコールを100g加え、窒素雰囲気下で85℃に加熱した。

ステアリルメタクリレート14.0g、ベンジルメタクリレート27.6g、ヒドロキシエチルメタクリレート20.0g、メタクリル酸38.4g、及び、2-メルカプトプロピオン酸0.55gを混合した溶液1と、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート（製品名「パーブチルO」、日油社製）1.0gを、ジプロピレングリコール20gに溶解させて得られた溶液2と、をそれぞれ調製した。上記三口フラスコに溶液1を4時間、溶液2を5時間かけて滴下した。

滴下終了後、更に2時間反応させた後、95℃に昇温し、3時間加熱攪拌して未反応モノマーをすべて反応させた。モノマーの消失は核磁気共鳴（<sup>1</sup>H-NMR）法で確認した。

得られた反応溶液を70℃に加熱し、アミン化合物としてジメチルエタノールアミンを12.0g添加した後、プロピレングリコールを加えて攪拌し、ポリマーである分散樹脂3の30質量%溶液を得た。

得られた分散樹脂3の構造単位は、<sup>1</sup>H-NMRにより確認した。また、GPCにより求めた重量平均分子量（M<sub>w</sub>）は22,000であった。

なお、分散樹脂3における各構造単位の質量比は、ステアリルメタクリレート由来の構造単位/ベンジルメタクリレート由来の構造単位/ヒドロキシエチルメタクリレート由来の構造単位/メタクリル酸由来の構造単位=14/27.6/20/38.4であった。ただし、上記質量比は、ジメチルアミノエタノールは含まない値である。

分散樹脂3の酸価は、250mg KOH/gであった。

[0205] 分散樹脂4の合成

攪拌機及び冷却管を備えた1000mLの三口フラスコに、メチルエチルケトン88gを加えて窒素雰囲気下で72℃に加熱し、ここに、メチルエチ

ルケトン50gにジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート0.85g、ベンジルメタクリレート71.6g、メタクリル酸18.4g、及びメチルメタクリレート10.0gを溶解させた溶液を、3時間かけて滴下した。滴下終了後、更に1時間反応させた後、メチルエチルケトン2gにジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート0.42gを溶解させた溶液を加え、78℃に昇温して4時間加熱した。得られた反応溶液を大過剰量のヘキサンに2回再沈殿させ、析出した樹脂を乾燥し、分散樹脂4を得た。

得られた分散樹脂4の構造単位は、<sup>1</sup>H-NMRにより確認した。また、GPCによりポリスチレン換算で求めた重量平均分子量(Mw)は44600であった。

なお、分散樹脂4における各構造単位の質量比は、ベンジルメタクリレート由来の構造単位/メチルメタクリレート由来の構造単位/メタクリル酸由来の構造単位=71.6/10/18.4であった。

分散樹脂4の酸価は、120mg KOH/gであった。

#### [0206] 分散樹脂5の合成

攪拌機及び冷却管を備えた1000mLの三口フラスコに、メチルエチルケトン88gを加えて窒素雰囲気下で72℃に加熱し、ここに、メチルエチルケトン50gにジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート0.85g、ベンジルメタクリレート62.4g、メタクリル酸27.6g、及びメチルメタクリレート10.0gを溶解させた溶液を、3時間かけて滴下し、分散樹脂4と同様の方法で、分散樹脂5を得た。

得られた分散樹脂5の構造単位は、<sup>1</sup>H-NMRにより確認した。また、GPCによりポリスチレン換算で求めた重量平均分子量(Mw)は44800であった。

なお、分散樹脂5における各構造単位の質量比は、ベンジルメタクリレート由来の構造単位/メチルメタクリレート由来の構造単位/メタクリル酸由来の構造単位=62.4/10/27.6であった。

分散樹脂5の酸価は、180mg KOH/gであった。

## [0207] ー分散樹脂6の合成ー

攪拌機及び冷却管を備えた1000mLの三口フラスコに、メチルエチルケトン88gを加えて窒素雰囲気下で72℃に加熱し、ここに、メチルエチルケトン50gにジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート0.85g、ベンジルメタクリレート53.2g、メタクリル酸36.8g、及びメチルメタクリレート10.0gを溶解させた溶液を、3時間かけて滴下し、分散樹脂4と同様の方法で、分散樹脂6を得た。

得られた分散樹脂6の構造単位は、<sup>1</sup>H-NMRにより確認した。また、GPCによりポリスチレン換算で求めた重量平均分子量(Mw)は42000であった。

なお、分散樹脂6における各構造単位の質量比は、ベンジルメタクリレート由来の構造単位/メチルメタクリレート由来の構造単位/メタクリル酸由来の構造単位=53.2/10/36.8であった。

分散樹脂6の酸価は、240mgKOH/gであった。

## [0208] [実施例1]

## ー顔料分散液1の調製ー

レディーミル モデルLSG-4U-08(アイメックス社製)を使用し、顔料分散液1を調製した。

ジルコニア製の容器に、白色顔料である二酸化チタン粒子(平均一次粒子径:210nm、商品名「PF-690」、石原産業株式会社製)45質量部、上記分散樹脂1の30質量%溶液15質量部、及び超純水40質量部を加えた。更に、0.5mmφジルコニアビーズ(TORAY社製、トレセラムビーズ)40質量部を加えて、スパチュラで軽く混合した。得られた混合物を含むジルコニア製の容器をレディーミルに入れ、回転数1000rpm(revolutions per minute)で5時間分散した。分散終了後、ろ布でろ過してビーズを取り除き、白色顔料の濃度が45質量%である顔料分散液1を得た。

## [0209] ーインクの調製ー

顔料分散液 1、1, 2-プロパンジオール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、界面活性剤（製品名「オルフィン（登録商標）E1010」、日信化学工業社製）、及び水を用い、下記組成を有するインクを調製した。

- [0210] ・白色顔料… 15質量%
- ・分散樹脂：分散樹脂1… 1.5質量%
  - ・1, 2-プロパンジオール… 15質量%
  - ・プロピレングリコールモノメチルエーテル： 5質量%
  - ・界面活性剤… 1質量%
  - ・水… 全体で100質量%となる残量

[0211] [実施例2～実施例18、比較例1～比較例6]

実施例2～実施例18、比較例1～比較例6では、分散樹脂の種類及び含有量が表1に記載の種類及び含有量となるように実施例1と同様の方法で顔料分散液を調製し、さらに、表1に記載の添加樹脂を用いて、インクを調製した。白色顔料、1, 2-プロパンジオール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、及び界面活性剤の含有量は、実施例1と同じである。なお、表1中の樹脂1、樹脂2及び樹脂3は、上記分散樹脂1、分散樹脂2及び分散樹脂3を示す。

[0212] 表1に記載する添加樹脂の詳細は、以下のとおりである。エマルジョンは、樹脂を含む分散液を意味し、液中において、樹脂は樹脂粒子として存在する。水溶性樹脂は、樹脂を含む水溶液を意味する。なお、表1中、樹脂の種類欄において、スチレンアクリル樹脂は、単に、「アクリル樹脂」と記載した。

ネオクリルA-1105：アクリル樹脂エマルジョン、DSM社製

ネオクリルXK-12：アクリル樹脂エマルジョン、DSM社製

ネオクリルA-1127：アクリル樹脂エマルジョン、DSM社製

ネオクリルA-6092：アクリル樹脂エマルジョン、DSM社製

ネオクリルA-1091：スチレンアクリル樹脂エマルジョン、DSM社製

ビニブラン715：塩化ビニル系エマルジョン、日信化学工業社製  
パーマリンUA-200：ウレタン樹脂エマルジョン、三洋化成工業社製  
ジョンクリルJDX-6500：水溶性アクリル樹脂、BASF社製

[0213] <画像記録>

調製したインクを用いて画像記録を行った。

長尺状の基材を連続搬送するための搬送系と、インクを付与するためのインクジェットヘッドと、を備えたインクジェット記録装置を準備した。

また、基材としては、非浸透性基材である、ポリエチレンテレフタレート（PET）基材（フタムラ化学社製「FE2001」（厚さ12 $\mu$ m、幅780mm、長さ4000m）；以下、「非浸透性基材A」とする）を準備した。

[0214] インクジェット記録装置を用い、非浸透性基材Aを50m/分で連続搬送させながら、上記インクを以下の付与条件にてベタ画像状に付与し、付与されたインクを、80℃で30秒間、温風で乾燥させることにより、ベタ画像を記録し、画像記録物を得た。

[0215] -インクの付与条件-

インクジェットヘッド：1200dpi/30inch幅ピエゾフルラインヘッド

インクジェットヘッドからのインク吐出量：3.0 $\mu$ L（ピコリットル）

駆動周波数：41kHz（基材の搬送速度：50m/分）

[0216] [測定]

各実施例及び各比較例に関して、インクの酸価、及びインクの固化によって形成されるインク膜の弾性率の測定を行った。測定方法は以下のとおりである。測定結果を表1に示す。

[0217] （酸価）

インクの酸価は、JIS K0070：1992に記載の方法に従い、測定した。

[0218] （弾性率）

画像記録物の画像が記録されている側の表面の弾性率を、ナノインデンテーション法を用いて測定した。測定装置として、Hysitron社製のナノトライインデントーターT1-950を用いた。ナノインデンテーション用圧子として、キューブコーナー圧子を用い、押し込み深さ500nmで測定した。

[0219] [評価]

各実施例及び各比較例に関して、画像記録物のラミネート強度、密着性、保存安定性、及び文字品質の評価を行った。評価方法は以下のとおりである。評価結果を表1に示す。

[0220] (ラミネート強度)

画像記録物から、全面にベタ画像が設けられている長さ500mm×幅200mmの領域を切り出し、ラミネート強度評価サンプルとした。

ラミネート強度評価サンプルにおけるベタ画像上に、ドライラミネート用接着剤（主剤TM-320（イソシアネート化合物）／硬化剤CAT-13B（アルコール化合物）、東洋モートン株式会社製）をバーコーターを用いて塗工し、その上に、ラミネート用基材として、直鎖状低密度ポリエチレンフィルム（商品名「LL-XMTN」、フタムラ化学社製、厚さ40 $\mu$ m）を重ねた。この状態で、ラミネート用基材とラミネート強度評価サンプルとを貼り合わせ、ラミネート体を得た。

[0221] 得られたラミネート体を40℃で48時間エージングした。

エージング後のラミネート体から、長さ100mm×幅15mmのサンプル片を切り出した。

次に、サンプル片における長手方向一端から長さ30mmまでの領域における、ラミネート用基材とラミネート強度評価サンプルとを手で剥離した。残りの長さ70mmの領域については、ラミネート用基材とラミネート強度評価サンプルとを貼り合わせたまま残した。

次に、サンプル片における、剥離した部分のラミネート用基材と剥離した部分のラミネート強度評価サンプルとを、反対方向に引っ張る引っ張り試験

を実施した。引っ張る方向は、上記残りの長さ70mmの領域（ラミネート用基材とラミネート強度評価サンプルとを貼り合わせたまま残した領域）に対して垂直な方向とした。

この引っ張り試験により、上記残りの長さ70mmの領域における、ラミネート用基材とラミネート強度評価サンプルとを剥離した際の剥離強度を求めた。得られた剥離強度を、ラミネート強度とした。評価基準は以下のとおりである。

なお、上記引っ張り試験は、引っ張り試験機（製品名「TENSION RTM-25」、オリエンテック社製）を用いて行った。

[0222] 6：画像記録物とラミネート用基材とのラミネート強度が2.5N/15mm以上である。

5：画像記録物とラミネート用基材とのラミネート強度が2N/15mm以上2.5N/15mm未満である。

4：画像記録物とラミネート用基材とのラミネート強度が1.5N/15mm以上2N/15mm未満である。

3：画像記録物とラミネート用基材とのラミネート強度が1N/15mm以上1.5N/15mm未満である。

2：画像記録物とラミネート用基材とのラミネート強度が0.5N/15mm以上1N/15mm未満である。

1：画像記録物とラミネート用基材とのラミネート強度が0.5N/15mm未満である。

[0223]（密着性）

画像記録物におけるベタ画像上に、セロテープ（登録商標、No. 405、ニチバン（株）製、幅12mm、以下、単に「テープ」ともいう。）のテープ片を貼り付け、次いでテープ片を剥離することにより、密着性を評価した。

テープの貼り付け及び剥離は、具体的には、下記の方法により行った。

一定の速度でテープを取り出し、約75mmの長さにカットし、テープ片

を得た。

得られたテープ片をベタ画像上に重ね、テープ片の中央部の幅12mm、長さ25mmの領域を指で貼り付け、指先でしっかりこすった。

テープ片を貼り付けてから5分以内に、テープ片の端をつかみ、できるだけ60°に近い角度で0.5～1.0秒で剥離した。

剥離したテープ片における付与物の有無と、ベタ画像の剥がれの有無と、を目視で観察した。評価基準は以下のとおりである。

- [0224] 5：テープ片に付与物が認められず、画像の剥がれも認められない。
- 4：テープ片に若干の付与物が認められたが、画像の剥がれは認められない。
- 3：テープ片に若干の付与物が認められ、画像に若干の剥がれが認められるが、実用上許容できる範囲内である。
- 2：テープ片に付与物が認められ、画像に剥がれも認められ、実用上許容できる範囲を超えている。
- 1：テープ片に付与物が認められ、画像がほとんど剥がれ、基材が視認される。

[0225] (保存安定性)

以下のようにして、上記インクの保存安定性を評価した。

インク調製後に25℃の条件下で1時間静置したインクの粘度（以下、「保存前粘度」とする）、及び、インク調製後に密封した状態で、50℃、14日間の条件下で保存したインクの粘度（以下、「保存後粘度」とする）を、それぞれ測定した。保存前粘度及び保存後粘度は、いずれも、VISCOMETER TV-22（TOKI SANGYO CO. LTD製）を用いて、30℃、100rpm（revolutions per minute）の条件で測定した。ここで、密封した状態とは、内容物を容器内に封入した状態であって、内容物を50℃、14日間の条件下で保存した場合の、内容物の質量の減少量が1質量%未満である状態を指す。

保存後粘度から保存前粘度を差し引いた値を、粘度増加度として算出した

。粘度増加度が小さいほど、保存安定性に優れる。評価基準は以下のとおりである。

5：粘度増加度が、 $0.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満であった。

4：粘度増加度が、 $0.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $0.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満であった。

3：粘度増加度が、 $0.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $1.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満であった。

2：粘度増加度が、 $1.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $2.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満であった。

1：粘度増加度が、 $2.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であった。

[0226] (文字品質)

上記画像記録と同様の方法で、非浸透性基材Aに文字画像が記録された画像記録物を得た。文字画像として、図1に示す文字(Unicode: U+9DF9)を、4pt、6pt、8pt、及び10ptで出力した。ここで、ptはフォントサイズを表すDTPポイントを意味し、1ptは $1/72 \text{ inch}$ である。

画像記録物上の各文字画像を観察し、再現可能であるか否かを判定することにより、文字品質を評価した。「再現可能」とは、0.5m離れた場所から確認した場合に、図1に記載の文字画像において、図1に記載の11で表された横線と、図1に記載の12で表された横線とが、分離されていることを意味する。評価基準は以下のとおりである。

評価結果を表1及び表2に示す。

[0227] 5：4pt文字が再現可能である。

4：6pt文字が再現可能であったが、4ptの文字は再現できなかった。

3：8pt文字が再現可能であったが、6pt以下の文字は再現できなかった。

2：10pt文字が再現可能であったが、8pt以下の文字は再現できなかった。

1：10pt文字が再現できなかった。

[0228] 表1中、酸価の単位は「 $\text{mg KOH/g}$ 」であり、弾性率の単位は「 $\text{GPa}$ 」であるが、省略している。また、測定していないか又は評価していない

ものには「-」を記載した。

[0229] [表1]

	分散樹脂			添加樹脂				インク濃縮	弾性率	評価			
	種類	粒径	含有率 (質量%)	種類	製品名	濃縮	含有率 (質量%)			ラミネート 強度	密着性	保存 安定性	文字 品質
実施例1	樹脂1	200	1.5	-				3.0	2.0	3	3	5	3
実施例2	樹脂1	200	1.5	アクリル	ネオクリルA-1105	10	4	3.4	3.5	6	5	5	3
実施例3	樹脂1	200	1.5	アクリル	ネオクリルXX-12	11	4	3.4	2.6	6	5	5	3
実施例4	樹脂1	200	1.5	アクリル	ネオクリルA-1127	18	4	3.7	2.4	5	5	5	3
実施例5	樹脂1	200	1.5	アクリル	ネオクリルA-6092	33	4	4.3	3.4	5	5	5	3
実施例6	樹脂1	200	1.5	アクリル	ネオクリルA-1091	62	4	5.5	4.2	4	5	5	3
実施例7	樹脂1	200	1.5	塩化ビニル	ビニブロン715	8	4	3.3	4.4	6	5	5	3
実施例8	樹脂1	200	1.5	ウレタン	パーマリンUA200	21	4	3.8	2.1	5	5	5	3
実施例9	樹脂1	200	0.75	アクリル (水溶性)	ジョンフル JDX-6500	85	4	4.9	3.0	4	5	5	3
実施例10	樹脂1	200	0.75	アクリル	ネオクリルA-1105	10	4	1.9	3.3	6	5	5	3
実施例11	樹脂1	200	3.0	アクリル	ネオクリルA-1105	10	4	6.4	3.6	5	5	5	3
実施例12	樹脂1	200	3.75	アクリル	ネオクリルA-1105	10	4	7.9	3.6	5	5	5	3
実施例13	樹脂1	200	1.5	アクリル	ネオクリルA-1105	10	2	3.2	2.4	5	3	5	3
実施例14	樹脂1	200	1.5	アクリル	ネオクリルA-1105	10	8	3.8	3.4	6	5	5	3
実施例15	樹脂1	200	1.5	アクリル	ネオクリルA-1105	10	10	4.0	3.5	6	5	3	3
実施例16	樹脂2	150	1.5	アクリル	ネオクリルA-1105	10	4	2.7	3.0	6	5	5	3
実施例17	樹脂3	250	1.5	アクリル	ネオクリルA-1105	10	4	4.2	3.7	5	5	5	3
実施例18	樹脂2	150	0.75	アクリル	ネオクリルA-1105	10	2	1.3	2.3	5	3	3	3
比較例1	樹脂1	200	3.75	アクリル	ネオクリルA-1105	10	8	8.3	-	1	-	-	3
比較例2	樹脂3	250	3.75	アクリル	ネオクリルA-1105	10	4	9.8	-	1	-	-	3
比較例3	樹脂1	200	3.0	アクリル	ネオクリルA-1091	62	4	8.5	-	1	-	-	3
比較例4	樹脂3	250	3.0	アクリル	ネオクリルA-1127	18	4	8.2	-	1	-	-	3
比較例5	樹脂2	150	3.0	アクリル	ネオクリルA-1091	62	8	9.5	-	1	-	-	3
比較例6	樹脂3	250	1.5	アクリル	ネオクリルA-1091	62	8	8.7	-	1	-	-	3

[0230] 表1に示すように、実施例1～実施例18では、水、白色顔料、及び少なくとも2種の樹脂を含み、インクの酸価が8.0mg KOH/g以下であるため、画像記録物のラミネート強度に優れることが分かった。

[0231] 一方、比較例1～比較例6では、インクの酸価が8.0mg KOH/g超であり、画像記録物のラミネート強度に劣ることが分かった。

[0232] 実施例16では、インクの酸価が1.5mg KOH/g以上であり、実施例18と比較して、ラミネート強度が高く、安定性に優れる。また、実施例

16では、インクの酸価が4.0mg KOH/g以下であり、実施例17と比較して、ラミネート強度が高い。

[0233] 実施例3では、インク膜の弾性率が2.5GPa以上であり、実施例4、実施例8、及び実施例13と比較して、ラミネート強度が高い。

[0234] 実施例2では、樹脂粒子を含み、実施例1と比較して、ラミネート強度が高く、密着性に優れる。

[0235] 実施例2では、樹脂粒子の酸価が、40mg KOH/g以下であり、実施例6及び実施例9と比較して、ラミネート強度が高い。

[0236] 実施例14では、樹脂粒子の含有量がインクの全量に対して、3質量%以上であり、実施例13と比較して、密着性に優れる。実施例14では、樹脂粒子の含有量がインクの全量に対して、8質量%以下であり、実施例15と比較して、安定性に優れる。

[0237] [実施例101]

#### <第1インクの調製>

実施例1と同様に、顔料分散液1を得た。表2に記載の添加樹脂を用いて、実施例1と同様の方法で第1インクを調製した。白色顔料、1,2-プロパンジオール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、及び界面活性剤の含有量は、実施例1と同じである。

[0238] <第2インクの調製>

#### ー顔料分散液4の調製ー

シアン顔料であるC. I. ピグメントブルー15:3 (大日精化工業社製) (4質量部) と、分散樹脂4 (2質量部) と、メチルエチルケトン (42質量部) と、1mol/LのNaOH水溶液 (5.5質量部) と、水 (87.2質量部) とを混合した。ビーズミルにより0.1mmφジルコニアビーズを用いて、回転数2500rpmで6時間分散した。得られた分散液をメチルエチルケトンが十分に留去できるまで、55℃で減圧濃縮し、更に一部の水を除去した。その後、高速遠心冷却機7550 (久保田製作所社製) を用いて、回転数8000rpmで30分間遠心処理 (50mL遠心管を使用

) を行い、沈殿物を除去し、上澄み液を回収した。

以上により、分散樹脂4によって一部が被覆されているシアン顔料を含む顔料分散液4を得た。

[0239] -第2インクの調製-

顔料分散液4、1, 2-プロパンジオール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、界面活性剤(製品名「オルフィン(登録商標)E1010」、日信化学工業社製)、表2に記載の添加樹脂、及び水を用い、下記組成を有するインクを調製した。

- [0240] ・シアン顔料… 5質量%
- ・分散樹脂：分散樹脂4… 2.5質量%
  - ・1, 2-プロパンジオール… 20質量%
  - ・プロピレングリコールモノメチルエーテル： 5質量%
  - ・界面活性剤… 1質量%
  - ・添加樹脂… 6質量%
  - ・水… 全体で100質量%となる残量

[0241] <画像記録>

調製した第1インク及び第2インクを用いて画像記録を行った。

長尺状の基材を連続搬送するための搬送系と、第1インクを付与するための第1インクジェットヘッドと、第2インクを付与するための第2インクジェットヘッドと、を備えたインクジェット記録装置を準備した。

また、基材としては、非浸透性基材である、ポリエチレンテレフタレート(PET)基材(フタムラ化学社製「FE2001」(厚さ12 $\mu$ m、幅780mm、長さ4000m);以下、「非浸透性基材A」とする)を準備した。

- [0242] インクジェット記録装置を用い、非浸透性基材Aを50m/分で連続搬送させながら、第2インクを、第2インクジェットヘッドから吐出してベタ画像状に付与し、付与された第2インク上に第1インクを、第1インクジェットヘッドから吐出してベタ画像状に付与した。付与されたインクを、80 $^{\circ}$ C

で30秒間、温風で乾燥させることにより、ベタ画像を記録し、画像記録物を得た。

[0243] ーインクの付与条件ー

インクジェットヘッド：1200dpi／30inch幅ピエゾフルラインヘッド

インクジェットヘッドからのインク吐出量：3.0pL（ピコリットル）

駆動周波数：41kHz（基材の搬送速度：50m／分）

[0244] [実施例102～実施例120]

実施例102～実施例120では、分散樹脂の種類及び含有量が、表2に記載の種類及び含有量となるように実施例101と同様の方法で顔料分散液を調製した。さらに、表2に記載の添加樹脂を用いて、実施例101と同様の方法で第1インク及び第2インクを調製した。第1インクにおいて、白色顔料、1，2－プロパンジオール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、及び界面活性剤の含有量は、実施例101と同じである。第2インクにおいて、シアン顔料、1，2－プロパンジオール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、及び界面活性剤の含有量は、実施例101と同じである。

[0245] [実施例121～実施例122]

ー第1インク及び第2インクの調製ー

実施例121における第1インク及び第2インクは、実施例101における第1インク及び第2インクと同じである。

実施例122における第1インク及び第2インクは、実施例102における第1インク及び第2インクと同じである。

[0246] ー前処理液の調製ー

下記成分を下記の含有量となるように混合し、前処理液を調製した。

- ・凝集剤：グルタル酸 …4.1質量%
- ・ポリエステル樹脂：ペスレジンA-520（高松油脂社製） …6質量%  
（固形分である樹脂粒子としての含有量）

- ・プロピレングリコール … 10質量%
- ・水 … 79.9質量%

[0247] <画像記録>

調製した前処理液、第1インク、及び第2インクを用いて画像記録を行った。

長尺状の基材を連続搬送するための搬送系と、基材に前処理液を塗布するためのワイヤーバーコーターと、第1インクを付与するための第1インクジェットヘッドと、第2インクを付与するための第2インクジェットヘッドと、を備えたインクジェット記録装置を準備した。

また、基材としては、非浸透性基材である、ポリエチレンテレフタレート（PET）基材（フタムラ化学社製「FE2001」（厚さ12 $\mu$ m、幅780mm、長さ4000m；以下、「非浸透性基材A」とする）を準備した。

[0248] 非浸透性基材A上に上記前処理液を、ワイヤーバーコーターによって約1.7g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、次いで50℃で2秒間乾燥させた。

インクジェット記録装置を用い、非浸透性基材Aを50m/分で連続搬送させながら、非浸透性基材Aの前処理液が塗布された面に、第2インクを、第2インクジェットヘッドから吐出してベタ画像状に付与し、付与された第2インク上に第1インクを、第1インクジェットヘッドから吐出してベタ画像状に付与した。付与されたインクを、80℃で30秒間、温風で乾燥させることにより、ベタ画像を記録し、画像記録物を得た。

[0249] ーインクの付与条件ー

インクジェットヘッド：1200dpi/30inch幅ピエゾフルラインヘッド

インクジェットヘッドからのインク吐出量：3.0pL（ピコリットル）

駆動周波数：41kHz（基材の搬送速度：50m/分）

[0250] [評価]

各実施例に関して、第1インク、第2インク、及び前処理液の酸価、並び

に、各弾性率の測定を行い、画像記録物のラミネート強度及び文字品質の評価を行った。第1インク、第2インク、及び前処理液の酸価の測定方法、並びに、ラミネート強度及び文字品質の評価方法は、実施例1と同じである。各弾性率の測定方法は、以下のとおりである。測定結果及び評価結果を表2に示す。

[0251] (第1インクの固化によって形成されるインク膜の弾性率)

上記画像記録で得られた画像記録物の画像が記録されている側の表面の弾性率を、ナノインデーテンション法を用いて測定した。測定装置として、Hysitron社製のナノトライポインデーターT1-950を用いた。ナノインデンテーション用圧子として、キューブコーナー圧子を用い、押し込み深さ500nmで測定した。

[0252] (第2インクの固化によって形成されるインク膜の弾性率)

インクジェット記録装置を用い、非浸透性基材Aを50m/分で連続搬送させながら、非浸透性基材A上に、第2インクをインクジェットヘッドから吐出してベタ画像状に付与した。付与されたインクを、80℃で30秒間、温風で乾燥させることにより、ベタ画像を記録し、画像記録物を得た。この画像記録物を用いて、上記と同様の方法で弾性率を測定した。

[0253] (前処理液の固化によって形成される前処理液膜の弾性率)

非浸透性基材A上に前処理液を、ワイヤーバーコーターによって約1.7g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、次いで80℃で30秒間乾燥させた。形成された前処理液膜に対して、上記と同様の方法で弾性率を測定した。

[0254] 表2中、第1インクの酸価をA1、第2インクの酸価をA2で表した。第1インクの酸価から第2インクの酸価を差し引いた値を「A1-A2」として記載した。また、第1インクの固化によって形成されるインク膜の弾性率をB1、第2インクの固化によって形成されるインク膜の弾性率をB2、前処理液の固化によって形成される前処理液膜の弾性率をB3と表した。第1インク膜の弾性率から第2インク膜の弾性率を差し引いた値を「B1-B2」とし、第2インク膜の弾性率から前処理液膜の弾性率を差し引いた値を「

B 2 - B 3」として記載した。

[0255]



[0256] 表2に示すように、実施例101～実施例122では、水、白色顔料、及び少なくとも2種の樹脂を含む第1インクと、水、白色顔料以外の顔料、及び樹脂を含む第2インクと、を備え、第1インクの酸価が8 mg KOH/gであるため、ラミネート強度が高いことが分かった。

[0257] 実施例121及び実施例122では、さらに前処理液を備え、文字品質に優れることが分かった。特に、実施例121では、前処理液の固化によって形成される前処理液膜の弾性率は、第2インクの固化によって形成されるインク膜の弾性率より小さく、文字品質に優れ、かつ、ラミネート強度が高いことが分かった。

### 符号の説明

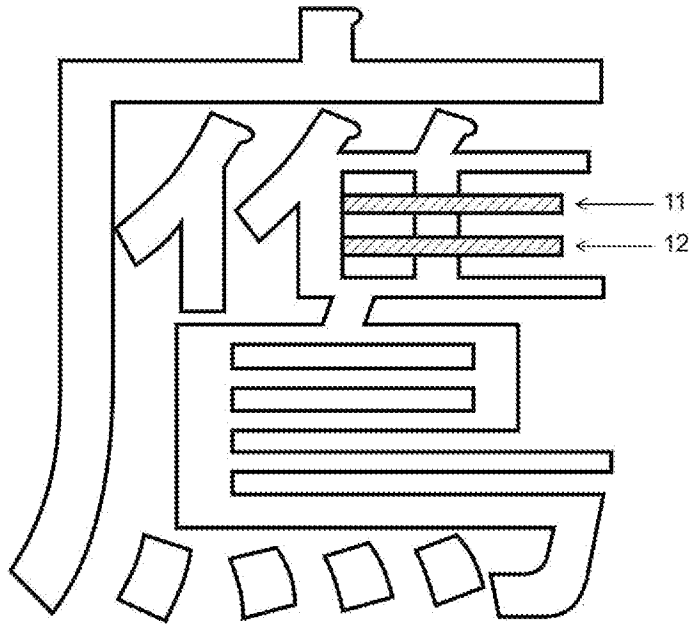
[0258] 11, 12 文字中の横線

## 請求の範囲

- [請求項1] 水、白色顔料、及び少なくとも2種の樹脂を含み、酸価が $8.0 \text{ mg KOH/g}$ 以下である、インクジェットインク。
- [請求項2] 前記酸価が $1.5 \text{ mg KOH/g}$ ～ $4.0 \text{ mg KOH/g}$ である、請求項1に記載のインクジェットインク。
- [請求項3] 固化によって形成されるインク膜の弾性率が $2.5 \text{ GPa}$ ～ $5.0 \text{ GPa}$ である、請求項1又は請求項2に記載のインクジェットインク。
- [請求項4] 前記少なくとも2種の樹脂のうち、少なくとも1種の樹脂は、酸価が $40 \text{ mg KOH/g}$ 以下である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のインクジェットインク。
- [請求項5] 前記少なくとも2種の樹脂のうち、少なくとも1種の樹脂は、樹脂粒子として存在する、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のインクジェットインク。
- [請求項6] 前記樹脂粒子の含有量は、インクジェットインクの全量に対して、3質量%～8質量%である、請求項5に記載のインクジェットインク。
- [請求項7] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のインクジェットインクである第1インクと、  
水、白色顔料以外の顔料、及び樹脂を含むインクジェットインクである第2インクと、を備えるインクセット。
- [請求項8] 前記第2インクの酸価が $8.0 \text{ mg KOH/g}$ 以下である、請求項7に記載のインクセット。
- [請求項9] 前記第2インクの酸価が $1.0 \text{ mg KOH/g}$ ～ $5.0 \text{ mg KOH/g}$ である、請求項7に記載のインクセット。
- [請求項10] 前記第1インクの酸価と前記第2インクの酸価との差の絶対値が $2.0 \text{ mg KOH/g}$ 以下である、請求項7～請求項9のいずれか1項に記載のインクセット。

- [請求項11] 前記第2インクは、固化によって形成されるインク膜の弾性率が2.5 GPa～5.0 GPaである、請求項7～請求項10のいずれか1項に記載のインクセット。
- [請求項12] 水及び樹脂を含む前処理液をさらに備える、請求項7～請求項11のいずれか1項に記載のインクセット。
- [請求項13] 前記前処理液の固化によって形成される前処理液膜の弾性率は、前記第2インクの固化によって形成されるインク膜の弾性率と同じであるか、又は、前記第2インクの固化によって形成されるインク膜の弾性率より小さい、請求項12に記載のインクセット。
- [請求項14] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のインクジェットインクが用いられ、基材上に、前記インクジェットインクをインクジェット記録方式で付与する工程を含む画像記録方法。
- [請求項15] 請求項7～請求項11のいずれか1項に記載のインクセットが用いられ、  
基材上に、前記第1インク及び前記第2インクをインクジェット記録方式で付与する工程を含む画像記録方法。
- [請求項16] 請求項12又は請求項13に記載のインクセットが用いられ、  
基材上に、前記前処理液を付与する工程と、  
前記前処理液が付与された基材上に、前記第1インク及び前記第2インクをインクジェット記録方式で付与する工程と、  
を含む画像記録方法。
- [請求項17] 請求項14～請求項16のいずれか1項に記載の画像記録方法により、前記基材と前記基材上に配置された画像とを備える画像記録物を得る工程と、  
前記画像記録物の前記画像が配置された側にラミネート用基材をラミネートしてラミネート体を得る工程と、  
を含むラミネート体の製造方法。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2022/030840**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>B41J 2/01</i> (2006.01)i; <i>B41J 2/21</i> (2006.01)i; <i>C09D 11/322</i> (2014.01)i; <i>C09D 11/54</i> (2014.01)i; <i>B41M 5/00</i> (2006.01)i FI: C09D11/322; C09D11/54; B41M5/00 132; B41M5/00 120; B41M5/00 134; B41J2/01 501; B41J2/21; B41J2/01 123		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B41J2/01; B41J2/21; C09D11/322; C09D11/54; B41M5/00		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-82885 A (DIC CORP) 09 May 2013 (2013-05-09) paragraphs [0132], [0139], [0153]	1-17
A	JP 2021-91822 A (SEIKO EPSON CORP) 17 June 2021 (2021-06-17) entire text, all drawings	1-17
<input 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 "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 <b>28 September 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>11 October 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/030840**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2013-82885	A	09 May 2013	(Family: none)	
JP	2021-91822	A	17 June 2021	US 2021/0179873 A1 entire text, all drawings	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B41J 2/01(2006.01)i; B41J 2/21(2006.01)i; C09D 11/322(2014.01)i; C09D 11/54(2014.01)i;                  B41M 5/00(2006.01)i                  FI: C09D11/322; C09D11/54; B41M5/00 132; B41M5/00 120; B41M5/00 134; B41J2/01 501; B41J2/21; B41J2/01 123</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B41J2/01; B41J2/21; C09D11/322; C09D11/54; B41M5/00</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年	
日本国実用新案公報	1922 - 1996年										
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年										
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年										
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年										
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2013-82885 A (D I C株式会社) 09.05.2013 (2013 - 05 - 09) [0132]、[0139]、[0153]</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-91822 A (セイコーエプソン株式会社) 17.06.2021 (2021 - 06 - 17) 全文、全図</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table>			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 2013-82885 A (D I C株式会社) 09.05.2013 (2013 - 05 - 09) [0132]、[0139]、[0153]	1-17	A	JP 2021-91822 A (セイコーエプソン株式会社) 17.06.2021 (2021 - 06 - 17) 全文、全図	1-17
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 2013-82885 A (D I C株式会社) 09.05.2013 (2013 - 05 - 09) [0132]、[0139]、[0153]	1-17									
A	JP 2021-91822 A (セイコーエプソン株式会社) 17.06.2021 (2021 - 06 - 17) 全文、全図	1-17									
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>28.09.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>11.10.2022</p>										
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>福山 駿 4Z 4803</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p>										

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/JP2022/030840

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-82885 A	09.05.2013	(ファミリーなし)	
JP 2021-91822 A	17.06.2021	US 2021/0179873 A1 全文、全図	