

(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
2017年9月21日(21.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/159685 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)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/010214
- (22) 国際出願日: 2017年3月14日(14.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-049656 2016年3月14日(14.03.2016) JP
- (71) 出願人: 東洋インキ S C ホールディングス株式会社(TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP). 東洋インキ株式会社(TOYO INK CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 義人(SUZUKI Yoshihito); 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP). 杉原 真広(SUGIHARA Masahiro); 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP). 宇都木 正貴(UTSUGI Masayoshi); 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP). 城内 一博(JONAI Kazuhiro); 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外(MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (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).

規則 4.17 に規定する申立て:

- 先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て(規則 4.17(iii))

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: WATER-BASED INK-JET INK

(54) 発明の名称: 水性インクジェットインキ

(57) Abstract: A water-based ink-jet ink which at least contains a pigment, a water-soluble organic solvent, and a surfactant (A), wherein the water-soluble organic solvent is a water-soluble organic solvent having an HLB value determined by Griffin's method of 8 or less, the water-soluble organic solvent being contained in an amount of 10-50 wt% with respect to the total weight of the water-based ink-jet ink, and the surfactant (A) comprises an acetylenediol-based surfactant (a1) having an HLB value determined by Griffin's method of 3 or less.

(57) 要約: 少なくとも、顔料、水溶性有機溶剤、及び界面活性剤 (A) を含む水性インクジェットインキであって、上記水溶性有機溶剤として、グリフィン法による HLB 値が 8 以下である水溶性有機溶剤を水性インクジェットインキの全重量に対して 10 重量%~50 重量%含有し、上記界面活性剤 (A) が、グリフィン法による HLB 値が 3 以下であるアセチレンジオール系界面活性剤 (a1) を含有する、水性インクジェットインキ。



WO 2017/159685 A1

明 細 書

発明の名称：水性インクジェットインキ

技術分野

[0001] 本開示は、水性インクジェットインキに関する。本開示は、より詳細には、難吸収性基材等の印刷基材に対する印刷において、インキの濡れ性不足に起因する白抜け、及び、色相の異なるインキ液滴の合合に起因する色境界にじみや凝集むらのない、高品質な印刷物を形成可能であり、かつ、保存安定性、及びインクジェットノズルからの吐出性に優れた、水性インクジェットインキに関する。

背景技術

[0002] デジタル印刷は、オフセット印刷等の従来の有版印刷とは違い、版を必要としない印刷方式であるため、コスト削減や省スペース化の実現が可能である。中でも、インクジェット記録方式では、非常に微細なノズルからインキ液滴を記録部材に直接吐出、及び付着させることによって、文字や画像を形成する。この記録方式によれば、使用する装置の騒音が小さく、操作性及びカラー化が容易であり、かつ記録部材として紙基材を使用することができるという利点が得られる。そのため、デジタル印刷の出力機は、オフィスだけでなく、家庭でも広く用いられている。

[0003] また、インクジェット技術の向上により、産業用途においても、デジタル印刷の出力機の利用が期待されている。実際に、ポリ塩化ビニル、PET等のプラスチック基材に対し、溶剤インキやUVインキを印刷する装置が市販されている。しかし、近年、環境や人に対する有害性への配慮及び対応といった点から、溶剤やモノマーに対する使用規制が進められている。そのため、規制のある材料を含む溶剤インキやUVインキの代わりとして、水性インキの需要が高まっている。

[0004] インクジェット用の水性インキとして、従来から、普通紙や写真光沢紙のような専用紙を印刷対象とした水性インキの開発が進められている（特許文

献 1、2、3)。一方、近年では、インクジェット記録方式の用途拡大が期待されており、アート紙、コート紙、及び微塗工紙のような難吸収性基材への直接印刷のニーズが高まっている。

[0005] しかし、水性インキの主溶媒である水は表面張力が高いため、水性インキは上記のような難吸収性基材上では濡れ広がりにくく、また、基材中に浸透もしにくい。そのため、水性インキを用いて難吸収性基材上に印刷を行った場合、インキの濡れ広がりが不十分であることに起因する白抜け、及び、色相の異なる未乾燥のインキの液滴同士が合一することに起因する色境界にじみや凝集むらが発生しやすく、画質が低下しやすい。

[0006] 一般に、インキの濡れ広がり性を改善するために、インキの構成成分として界面活性剤が用いられる。例えば、特許文献 4 は、界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテルを含むインキを使用した場合、フェザリング等の画像欠陥が抑制され、画質が改善されるとともに、インクジェットノズルからの吐出特性の低下が抑制されることを開示している。上記特許文献 4 で開示されたインキは、XEROX 社製 4200 紙等の吸水性の高い基材に対して使用した場合にはフェザリング抑制効果が得られる。しかし、コート紙等の難吸収性の印刷基材（以下、難吸収性基材という）に対して上記インキを使用した場合、白抜け、色境界にじみや凝集むらを抑えることが難しい。これは、上記界面活性剤を使用しても、難吸収性基材に対しては、インキを十分に濡れ広がらせることができず、また、乾燥性不足に起因するインキ液滴同士の合一が生じやすいためだと考えられる。

[0007] 以上のように、従来の水性インクジェットインキは、特に、難吸収性基材に対する印刷において、白抜け、色境界にじみや凝集むらのない、高品質な印刷物を形成可能であるとは言えず、かつ、インクジェットノズルからの吐出性に優れるものではない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献 1：特開 2001-354888 号公報

特許文献2：特開2004-210996号公報

特許文献3：特開2008-247941号公報

特許文献4：特開2012-211260号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、上記の状況に鑑みてなされたものであって、その目的は、難吸収性基材等の印刷基材に対する印刷において、インキの濡れ性不足に起因する白抜け、及び、色相の異なるインキ液滴同士の合一に起因する色境界にじみや凝集むらのない、高品質な印刷物を形成可能であり、かつ、保存安定性や、インクジェットノズルからの吐出性に優れた水性インクジェットインキを提供することに関する。

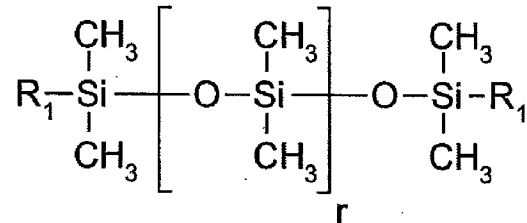
発明を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、水性インクジェットインキの構成成分について鋭意研究を重ね、それぞれ特定のHLB値を有する有機溶剤と界面活性剤とを併用することで上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0011] すなわち、本発明の一態様は、水性インクジェットインキに関する。上記水性インクジェットインキは、少なくとも、顔料、水溶性有機溶剤、及び界面活性剤（A）を含む水性インクジェットインキであって、上記水溶性有機溶剤として、グリフィン法によるHLB値が8以下である水溶性有機溶剤を水性インクジェットインキの全重量に対して10重量%～50重量%の範囲で含有し、上記界面活性剤（A）が、グリフィン法によるHLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤（a1）を含有することを特徴とする。
- [0012] 一実施形態において、上記界面活性剤（A）は、更に、グリフィン法によるHLB値が4以下であるポリシロキサン系界面活性剤（a2）を含有することが好ましい。
- [0013] 一実施形態において、上記界面活性剤（A）は、更に、グリフィン法によるHLB値が8～20であるポリシロキサン系界面活性剤（a3）を含有す

ることが好ましい。

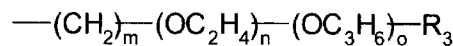
一実施形態において、上記グリフィン法によるHLB値が8以上20以下であるポリシロキサン系界面活性剤(a3)は、下式で表される化合物を含有することが好ましい。

[化1]



[式中、rは1～80の整数を示す。また、R₁は下式で示される基である。

[化2]



(式中、mは1～6の整数、nは0～50の整数、oは0～50の整数であり、n+oは1以上の整数である。R₃は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又は(メタ)アクリル基である。)

[0014] 一実施形態において、上記HLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤(a1)の含有量は、水性インクジェットインキの全重量に対して、0.25重量%～5.0重量%の範囲であることが好ましい。

[0015] 一実施形態において、上記HLB値が4以下であるポリシロキサン系界面活性剤(a2)の含有量と、前記HLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤(a1)の含有量との比、すなわち(a2):(a1)は、0.1:1.0～4.0:1.0であることが好ましい。

[0016] 一実施形態において、上記HLB値が8以上20以下であるポリシロキサン系界面活性剤(a3)の含有量と、上記HLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤(a1)の含有量との比、すなわち(a3):(a1)は、0.05:1.0～2.5:1.0であることが好ましい。

- [0017] 一実施形態において、上記HLB値が8以下である水溶性有機溶剤は、ポリオール系溶剤を含むことが好ましい。
- [0018] 一実施形態において、上記水性インクジェットインキは、更に、酸価が1～80mg KOH/gである水溶性樹脂を含有することが好ましい。
- [0019] 一実施形態において、上記水溶性樹脂の含有量は、水性インクジェットインキの全重量に対し、0.25重量%～15重量%の範囲であることが好ましい。
- [0020] 本発明の第2の態様は、印刷基材と、上記印刷基材の上に上記水性インクジェットインキを用いて形成された塗膜とを有する、印刷物に関する。

発明の効果

- [0021] 本発明によれば、難吸収性基材等の印刷基材に対する印刷において、インキの濡れ性不足に起因する白抜け、及び、色相の異なるインキ液滴同士の合一に起因する色境界にじみや凝集むらのない、高品質な印刷物を形成可能であり、かつ、保存安定性や、インクジェットノズルからの吐出性に優れた水性インクジェットインキを提供することが可能である。

本明細書の開示は、2016年3月14日に出願された特願2016-049656号の主題に関し、この明細書の開示は全体的に参照のために本願明細書に組み込むものとする。

発明を実施するための形態

- [0022] 以下に、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される変形例も含む。また、特に断りのない限り、「部」及び「%」の記載は、「重量部」及び「重量%」を表す。
- [0023] 先に説明した通り、水性インクジェットインキ（以下、単に「インキ」とも記載する）の主溶媒である水は表面張力が高い。そのため、インキは印刷基材に対して濡れ広がりにくい特性を有しており、画像品質の悪化原因となる、白抜け、色境界にじみや凝集むらといった不具合が生じやすい。

画像品質を向上させるためには、インキの表面張力を低下させることが有

効である。そのため、一般的に、インキの構成成分として界面活性剤や疎水性水溶性溶剤が使用され、インキの表面張力の低下が図られている。しかし、インキの表面張力を低下させるだけでは十分な画像品質の改善は得られない。すなわち、濡れ広がったインキの液滴同士が合一すると、色境界にじみや凝集むらが発生するため、これらを抑制しなければ画像品質の改善にはつながらない。また、上記界面活性剤や疎水性水溶性溶剤を過剰に使用した場合、他の問題も生じやすくなる。例えば、インキ中の顔料が凝集しやすくなるため、インキの保存安定性が低下する。インクジェットノズルからのインキ溢れが生じやすくなるため、吐出性が悪化する。

[0024] 上記課題を解決すべく本発明者らが鋭意検討した結果、それぞれ特定のHLB値を有する有機溶剤と界面活性剤とを併用することで、上記課題を解決できることを見出した。

[0025] 一実施形態において、水性インクジェットインキは、顔料と、水溶性有機溶剤と、界面活性剤（A）とを含有し、少なくとも、上記水溶性有機溶剤としてHLB値が8以下である水溶性有機溶剤を使用し、かつ上記界面活性剤（A）としてグリフィン法によるHLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤（a1）を使用することを特徴とする。

[0026] HLB（Hydrophile-Lipophile Balance）値とは、材料の親水性、及び疎水性を表すパラメータの一つである。HLB値の算出方法には、グリフィン法、デビス法、及び川上法等、種々の方法があるが、本発明ではグリフィン法を用いてHLB値の算出を行う。

[0027] 一般に、グリフィン法は、非イオン性の材料に対して用いられ、その親水性及び疎水性の程度を表すものとして知られており、対象の材料の分子量を用いて、下記式（1）に従って求められる。なお、HLB値は、小さいほど材料の疎水性が高く、大きいほど材料の親水性が高い。一般に、疎水性の観点では、HLB値が3以下の場合は疎水性が高く、HLB値が3～8の場合は疎水性が中程度であり、HLB値が8以上の場合は疎水性が低いと認識される。

[0028] 一般式（１）：

$$\text{HLB 値} = 20 \times (\text{親水性部分の分子量の総和}) \div (\text{材料の分子量})$$

[0029] なお、本明細書において記載した「HLB 値」は、使用する化合物の構造が明確にわかる場合は、上述のグリフィン法を用いて算出した HLB 値を意味する。一方、構造不明の化合物の場合は、例えば「界面活性剤便覧」（西一郎ら編、産業図書株式会社、１９６０年）の p. ３２４に記載されている方法によって、実験的に求めた HLB 値で代用する。具体的には、先ず、界面活性剤 0.５ g をエタノール 5 mL に溶解させる。次いで、得られた溶解液を 25℃ の温度下で攪拌しながら、2 重量％フェノール水溶液で滴定し、液の混濁が確認できた時に終点とする。終点までに要した上記フェノール水溶液の量を A（mL）として、下記式（２）に従って HLB 値を算出することができる。

[0030] 式（２）：

$$\text{HLB 値} = 0.89 \times A + 1.11$$

[0031] HLB 値が 3 以下であるアセチレンジオール系界面活性剤（a 1）は、印刷基材上にインキが着弾後、数十マイクロ秒以下という極微小の時間でインキ液滴表面に配向し、インキの濡れ性を著しく向上させるとともに、インキ着弾の直後から初期において、インキ液滴同士の合一の抑制を可能にすると考えられる。また、インキ液滴が素早く濡れ広がることで表面積が大きくなり、乾燥や基材への浸透の効率を向上させることが可能であり、この点からもインキ液滴同士の合一の抑制に寄与すると考えられる。

[0032] 一方、上記のように HLB 値が小さい（すなわち、疎水性が高い）材料を使用してインキを構成した場合、経時による分離や、他の材料に影響を及ぼすことによる保存安定性の悪化といった問題が生じやすい。これに対し、本発明者らは、インキ成分として、更に、HLB 値が 8 以下である水溶性有機溶剤を一定量添加することで、上記問題点の解決を図れることを見出した。すなわち、疎水性が高いアセチレンジオール系界面活性剤（a 1）と、疎水性が中程度の水溶性有機溶剤とを併用した場合、上記アセチレンジオール系

界面活性剤（a 1）が他のインキ成分と相溶化し、分離することなく安定に存在できる。また、他のインキ成分への影響も最小限に抑えることができる。そして、これら結果として、保存安定性及び吐出性の改善が可能になると考えられる。

[0033] 以上のように、それぞれ特定のHLB値を有する水溶性有機溶剤と界面活性剤とを併用した水性インクジェットインキによって、白抜け、色境界にじみ、及び凝集むらが改善され、高品質な印刷物を形成することが可能となり、かつ、優れた保存安定性及び吐出性を得ることが可能となる。なお、上記のメカニズムは推論であり、何ら本発明を限定するものではない。以下、水性インクジェットインキの主要となる成分について説明する。

[0034] <界面活性剤（A）>

<アセチレンジオール系界面活性剤（a 1）>

一実施形態において、水性インクジェットインキは、界面活性剤（A）として、グリフィン法によるHLB値が3以下である特定のアセチレンジオール系界面活性剤（a 1）を含む。上記アセチレンジオール系界面活性剤（a 1）のHLB値は、好ましくは1.0以上2.9以下であり、より好ましくは2.0以上2.8以下であり、更に好ましくは2.2以上2.7以下である。

上記の通り、HLB値が3以下のアセチレンジオール系界面活性剤（a 1）は、インキ液滴表面への配向速度に優れることから、濡れ性を向上させるとともに液滴同士の合一を抑制することができると考えられる。また、後述するHLB値が8以下の水溶性有機溶剤と併用することで、インキの保存安定性や吐出性を好適なレベルのまま維持することが可能となる。

[0035] HLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤（a 1）の含有量は、上記インキの全重量に対して、0.25重量%以上5.0重量%以下であることが好ましい。一実施形態において、上記含有量は、0.5重量%以上5.0重量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.7重量%以上4重量%以下であり、更に好ましくは1.0重量%以上3.0重量%

以下である。上記含有量が0.5重量%以上の場合、界面活性剤としての機能を十分に発現させることができる。また、上記含有量が5.0重量%以下の場合、インキの保存安定性や吐出性を好適なレベルに維持することが可能である。

[0036] HLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤(a1)の具体例として、例えば、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、2,5,8,11-テトラメチル-6-ドデシン-5,8-ジオール、ヘキサデカ-8-イン-7,10-ジオール、7,10-ジメチルヘキサデカ-8-イン-7,10-ジオール、4,7-ジプロピル-デカ-5-イン-4,7-ジオール、6,9-ジメチル-テトラデカ-7-イン-6,9-ジオール、3,6-ジイソプロピル-2,7-ジメチルオクタ-4-イン-3,6-ジオール、オクタデカ-9-イン-8,11-ジオール、7,10-ジメチルヘキサデカ-8-イン-7,10-ジオール、5,8-ジブチルドデカ-6-イン-5,8-ジオール、4,7-ジイソブチル-2,9-ジメチル-デカ-5-イン-4,7-ジオール、及び5,14-ジエチル-8,11-ジメチルオクタデカ-9-イン-8,11-ジオール等を挙げることができる。

界面活性剤(a1)として、上記化合物の1種を単独で使用してもよく、又は2種以上を組合せて使用してもよい。一実施形態において、水性インクジェットインキとの相溶性の観点から、2,5,8,11-テトラメチル-6-ドデシン-5,8-ジオール、ヘキサデカ-8-イン-7,10-ジオール、6,9-ジメチル-テトラデカ-7-イン-6,9-ジオール、4,7-ジプロピル-デカ-5-イン-4,7-ジオール、7,10-ジメチルヘキサデカ-8-イン-7,10-ジオール、及び2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールからなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

上記化合物は、公知の合成方法により合成したものを用いてもよく、又は市販品を用いてもよい。界面活性剤(a1)の合成方法として、例えば、特

開 2 0 0 2 - 3 5 6 4 5 1 号公報で開示された実施例 1 に記載の方法を適用することができる。

[0037] <ポリシロキサン系界面活性剤>

一実施形態において、界面活性剤（A）は、HLB 値が 3 以下であるアセチレンジオール系界面活性剤（a 1）に加え、ポリシロキサン系界面活性剤を含むことが好ましい。一般に、ポリシロキサン系界面活性剤は、アセチレンジオール系界面活性剤に比べて、液体表面への配向速度が遅い。そのため、両者を併用することによって、色境界にじみや凝集むらを更に改善することが可能となる。また、ポリシロキサン系界面活性剤の使用は、印刷物に撥水性や耐摩擦性を付与することが容易であり、インキの表面張力や吐出性の制御が容易となる点でも好ましい。

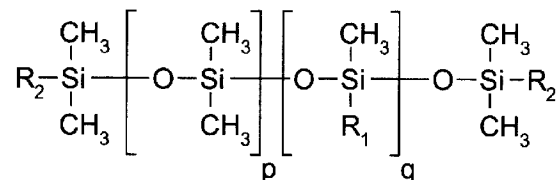
[0038] 一実施形態において、界面活性剤（A）として、HLB 値が 3 以下であるアセチレンジオール系界面活性剤（a 1）と、HLB 値が 4 以下であるポリシロキサン系界面活性剤（a 2）、及び HLB 値が 8 以上 20 以下であるポリシロキサン系界面活性剤（a 3）からなる群から選択される少なくとも 1 つとを併用することが好ましい。なお、上記ポリシロキサン系界面活性剤（a 2）及び（a 3）の各 HLB 値もグリフィン法を用いて算出される。

[0039] HLB 値が 4 以下であるポリシロキサン系界面活性剤（a 2）は、ポリシロキサン系界面活性剤の中でもインキ中での配向が早く、また表面張力を低下させる能力に優れているため、インキの濡れ性を向上させる効果を有している。一方、HLB 値が 8 以上 20 以下であるポリシロキサン系界面活性剤（a 3）は、HLB 値が 3 以下であるアセチレンジオール系界面活性剤（a 1）や、HLB 値が 4 以下のポリシロキサン系界面活性剤（a 2）と比べて、インキ液滴同士の合一を抑制する効果が特に高い。したがって、一実施形態において、界面活性剤（A）は、アセチレンジオール系界面活性剤（a 1）に加えて、HLB 値が 4 以下であるポリシロキサン系界面活性剤（a 2）と、HLB 値が 8 以上 20 以下であるポリシロキサン系界面活性剤（a 3）との双方を含むことが特に好ましい。

[0040] 上記ポリシロキサン系界面活性剤（a 2）及び（a 3）は、下記一般式（2）、又は下記一般式（4）で表される化合物であってよい。

[0041] [化3]

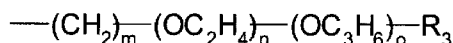
一般式（2）



[0042] 一般式（2）中、pは0以上の整数、及びqは1以上の整数である。また、R₁は下記一般式（3）で表される基であり、R₂は炭素数1～6のアルキル基である。

[0043] [化4]

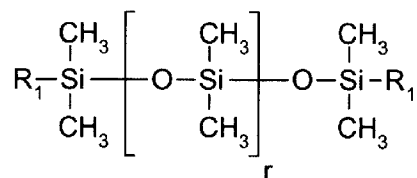
一般式（3）



[0044] 一般式（3）中、mは1～6の整数、nは0～50の整数、oは0～50の整数であり、n+oは1以上の整数である。R₃は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又は（メタ）アクリル基である。

[0045] [化5]

一般式（4）



[0046] 一般式（4）中、rは1～80の整数を示す。R₁は上記一般式（3）で表される基である。

[0047] 上記一般式（2）で表される化合物は、インキの表面張力、濡れ性や吐出性の調整への寄与が大きい。また、上記一般式（4）で表される化合物は、基材上でのインキの液滴同士の合一の抑制性やインキの保存安定性（表面張

力の安定性)を増す効果がある。そのため、界面活性剤(A)として使用する化合物は、HLB値を考慮し、上記一般式(2)、又は上記一般式(4)で表される一連の化合物から適宜選択することができる。

[0048] ポリシロキサン系界面活性剤として使用可能な上記一般式(2)又は(4)で表される化合物は、公知の合成方法により合成したものであっても、市販品であってもよい。

上記一般式(2)で表される化合物の市販品の例として、東レ・ダウコーニング社製のSF8428、FZ-2162、8032ADDITIVE、SH3749、FZ-77、L-7001、L-7002、FZ-2104、FZ-2110、F-2123、SH8400、及びSH3773M；ビックケミー社製のBYK-345、BYK-346、BYK-347、BYK-348、及びBYK-349；エボニックデグサ社製のTegowet 250、Tegowet 260、Tegowet 270、及びTegowet 280、

信越化学工業社製のKF-351A、KF-352A、KF-353、KF-354L、KF355A、KF-615A、KF-640、KF-642、及びKF-643；日信化学工業社のシルフェイスSAGシリーズ等が挙げられる。

[0049] また、上記一般式(4)で表される化合物の市販品の例として、東レ・ダウコーニング社製のBY16-201、及びSF8427；ビックケミー社製のBYK-331、BYK-333、及びBYK-UV3500；エボニックデグサ社製のTegoglide 410、Tegoglide 432、Tegoglide 435、Tegoglide 440、及びTegoglide 450等が挙げられる。

[0050] <HLB値が4以下であるポリシロキサン系界面活性剤(a2)>

HLB値が4以下であるポリシロキサン系界面活性剤(a2)は、上記の通り、主にインキの濡れ性に寄与するものであり、そのHLB値は、2.0以上3.8以下であることが好ましく、より好ましくは2.4以上3.6以

下である。

[0051] HLB値が4以下であるポリシロキサン系界面活性剤(a2)の含有量は、上記インキの全重量に対し、0.1重量%以上が好ましく、0.2重量%以上がより好ましい。一方、上記含有量は4.0重量%以下が好ましく、3.5重量%以下がより好ましい。一実施形態において、上記含有量は、0.1重量%以上4.0重量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5重量%以上3.0重量%以下、更に好ましくは1.0重量%以上2.5重量%以下である。上記含有量を上記範囲内に調整することにより、基材に対する優れた濡れ性を有し、また、吐出性、及び保存安定性の優れたインキを得ることが容易である。

[0052] また、HLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤(a1)の含有量を1とした、HLB値が4以下であるポリシロキサン系界面活性剤(a2)の含有量の比、すなわち(a2)/(a1)の重量比は、0.1以上が好ましく、0.2重量%以上がより好ましい。一方、上記重量比は、4.0以下が好ましく、3.5以下がより好ましい。

一実施形態において、上記重量比は、0.2～3.3が好ましく、0.4～2.5がより好ましく、特に好ましくは0.5～1.5である。一般に、複数の界面活性剤を併用した場合、各界面活性剤の他のインキ成分との相溶性が変化すると考えられる。これに対し、上記含有量の比を上記範囲内に調整することによって、各界面活性剤の相溶性を好適にすることが容易となると考えられる。

[0053] HLB値が4以下であるポリシロキサン系界面活性剤(a2)は、上記の通りインキの濡れ性に寄与する材料であることから、インキの表面張力に対する寄与の大きい上記一般式(2)で表される構造を有することが特に好ましい。特に限定するものではないが、先に例示した市販品の中でも、Tegowet 270やTegowet 280を好適に使用することができる。

[0054] <HLB値が8以上20以下であるポリシロキサン系界面活性剤(a3)>
HLB値が8以上20以下であるポリシロキサン系界面活性剤(a3)は

、主に、基材上でのインキの液滴同士の合一を抑制するために用いられる。
上記界面活性剤（a 3）のHLB値は、10以上18以下であることがより好ましく、更に好ましくは12以上16以下である。

[0055] HLB値が8以上20以下であるポリシロキサン系界面活性剤（a 3）の含有量は、上記インキの全重量に対して、0.05重量%以上1.0重量%以下が好ましく、より好ましくは0.1重量%以上0.8重量%以下、更に好ましくは0.2重量%以上0.7重量%以下である。含有量を上記範囲内に収めることにより、基材上でのインキ液滴の合一が生じにくく、かつ、保存安定性、及び吐出性の優れたインキを得ることが容易となる。

[0056] また、HLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤（a 1）の含有量を1としたときの、HLB値が8以上20以下であるポリシロキサン系界面活性剤（a 3）の含有量の重量比、すなわち（a 3）／（a 1）の値は、0.05以上が好ましく、0.1以上が好ましい。一方、上記重量比は、2.5以下が好ましく、2.0以下がより好ましい。一実施形態において、上記重量比は、0.1～2.0であることが好ましく、より好ましくは0.15～1.5であり、更に好ましくは0.2～1.0である。上記含有量の重量比を上記範囲内に調整することにより、各界面活性剤の相溶性を好適にすることが容易となると考えられる。

[0057] HLB値が8以上20以下であるポリシロキサン系界面活性剤（a 3）は、上記の通り、基材上でのインキ液滴同士の合一の抑制性に寄与する材料であり、上記一般式（4）で表される構造を有することが特に好ましい。特に限定するものではないが、先に例示した市販品の中でも、Tegoglide 440やBYK-UV3500を好適に使用することができる。

[0058] <その他の界面活性剤>

一実施形態において、上記各種効果を阻害しない範囲で、上記界面活性剤（a 1）～（a 3）以外の界面活性剤を適宜組合せて使用することもできる。界面活性剤としては、用途に合わせて様々なものが知られている。中でも、インキの表面張力を好適な状態に保持し、かつ濡れ性や吐出性を確保する

観点、更に親水性のインキ材料と安定に共存できる点から、上記界面活性剤（a 1）以外のアセチレン系界面活性剤を使用してもよい。更に、グリコールエーテル系、フッ素系等の界面活性剤を使用することもできる。

[0059] <水溶性有機溶剤>

一実施形態において、水性インクジェットインキは、HLB値が8以下である水溶性有機溶剤を、上記インキの全重量に対して、10重量%～50重量%の範囲で含有することを特徴とする。上記HLB値が8以下である水溶性有機溶剤は、併用するHLB値の小さい界面活性剤を水中に相溶させる機能を有していると考えられる。従って、親水性を損なわない範囲内で、HLB値が小さい水溶性有機溶剤を用いることが好ましい。具体的には、水溶性有機溶剤のHLB値は、1以上7.8以下であることが好ましく、2以上7.6以下であることが特に好ましい。なお、上記水溶性有機溶剤のHLB値もグリフィン法を用いて算出される。

[0060] 使用する水溶性有機溶剤の沸点は、1気圧下において180℃以上250℃以下の範囲内であることが好ましく、180℃以上230℃以下の範囲内であることが更に好ましい。水溶性有機溶剤として、沸点が180℃以上である水溶性有機溶剤を使用した場合、インクジェットヘッドのノズル界面で外気と接しているインキの乾燥を抑制でき、その結果としてインキの吐出安定性を向上させることが容易となる。一方、沸点が250℃以下の水溶性有機溶剤と使用した場合、印刷基材上での乾燥性を好適な状態に維持しながら、色境界にじみや凝集むらといった画像品質の低下を更に抑えることが容易となる。

[0061] HLB値が8以下である水溶性有機溶剤の具体例として、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール等のポリオール系溶剤；

プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノエーテル系溶剤；

プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル等のプロピレングリコールジエーテル系溶剤；

3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール等のメトキシブタノール系溶剤等が挙げられる。これらは単独で使用しても、2種以上を組合せて使用してもよい。

上記具体例の中でも、1気圧下における沸点が180℃以上250℃以下である溶剤として、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルが挙げられる。これらを単独で、又は2種以上を組合せて使用することが特に好ましい。

一実施形態において、水溶性有機溶剤は、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール

ル、ジプロピレングリコール、3-メトキシ-1-ブタノール、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0062] 一実施形態において、水溶性有機溶剤として、ポリオール系溶剤を選択することが特に好ましい。HLB値が8以下であるポリオール系溶剤を使用したインキは、ポリオール系溶剤以外のHLB値が8以下である水溶性有機溶剤を使用したインキと比べて、保存安定性及び吐出性において特に優れている。推測ではあるが、ポリオール系溶剤はヒドロキシル基を複数有しているため、併用するアセチレンジオール系界面活性剤が有するヒドロキシル基や、ポリシロキサン系界面活性剤が有する酸素原子との間で水素結合を形成することが可能となり、上記界面活性剤と水との相溶効果を更に高めているものと考えられる。

[0063] 更に、一実施形態において、上記ポリオール系溶剤として1, 2-アルカンジオールを使用することが最も好ましい。1, 2-アルカンジオールは、親水性ユニットであるヒドロキシル基と疎水性ユニットであるアルキル基とが局在化しており、水に対する親和性が高い一方で、インキの表面張力を好適な範囲まで低下させることができる。そのため、インキの濡れ性を向上させ、画像品質に優れた印刷物を得ることが容易になると考えられる。このような観点から、上記例示した化合物の中でも、HLB値が8以下である1, 2-アルカンジオールを使用することが最も好ましい。具体例として、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサンジオールを挙げることができる。

[0064] 一実施形態において、HLB値が8以下である水溶性有機溶剤の含有量は、上記インキの全重量に対して、10重量%以上50重量%以下である。上記含有量は、好ましくは15重量%以上40重量%以下、更に好ましくは20重量%以上30重量%以下である。上記含有量を10重量%以上にした場合、HLB値の小さい界面活性剤を十分に相溶化させることができ、保存安定性や吐出性を確保することが容易となる。また、上記含有量を50重量%

以下にした場合、インキ粘度を好適な範囲に収めることができ、良好な吐出性を得ることが容易となる。

[0065] また、HLB値が8以下である水溶性有機溶剤は、HLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤(a1)の相溶化剤として機能することから、両者の含有比を適切に調整することが好ましい。一実施形態において、HLB値が8以下である水溶性有機溶剤の含有量は、HLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤(a1)の含有量を1としたとき、5～100であることが好ましく、10～70であることがより好ましく、15～40であることが特に好ましい。両者の含有比率を上記範囲内に調整した場合、HLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤(a1)が好適に溶解し、均一なインキを得ることが容易である。

[0066] なお、一実施形態において、水溶性有機溶剤として、先に例示した以外の水溶性有機溶剤を単独もしくは複数併用することが可能である。但し、所望とする効果が低減しない程度に、その含有量を調整することが好ましい。

先に例示した以外の水溶性有機溶剤の具体例として、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコール-2-エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールメチルブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラエチレングリコー

ルメチルブチルエーテル、グリセリン、2-ピロリドン、N-メチルオキサゾリジノン、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等が挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

[0067] <バインダー樹脂>

一実施形態において、水性インクジェットインキは、印刷物の塗膜耐性を向上させる点から、バインダー樹脂を含むことが好ましい。一般に、インクジェットインキに使用されるバインダー樹脂として、樹脂微粒子と水溶性樹脂とが知られている。

[0068] (樹脂微粒子)

樹脂微粒子は、水溶性樹脂と比較して、高分子量であること、またインキ粘度を低くすることができるため、より多量の樹脂をインキ中に配合することが可能となることから、印刷物の耐性を高めるのに適している。樹脂微粒子を構成する樹脂の種類として、例えば、アクリル系樹脂、スチレンアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、スチレンブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、等が挙げられる。中でも、インキの保存安定性、印刷物の耐性の面を考慮すると、アクリル系樹脂、及び／又はスチレンアクリル系樹脂から構成される樹脂微粒子が好ましく使用される。

[0069] 但し、バインダー樹脂として樹脂微粒子を使用した場合、上記樹脂微粒子の最低造膜温度 (MFT) を考慮する必要がある。MFTの低い樹脂微粒子を使用した場合、インキに添加される水溶性有機溶剤によって樹脂微粒子のMFTが更に低下する。そのため、室温であっても樹脂微粒子が融着や凝集を起こし、その結果、インクジェットヘッドノズルの目詰まりが発生し易くなる。また、バインダー樹脂として樹脂微粒子を使用した場合、一度成膜してしまうと、樹脂微粒子はインキに再溶解しないため、固着した樹脂成分によって吐出性が低下することになる。このような不具合を回避するために、樹脂微粒子を構成するモノマー成分及び配合量を調整することにより、樹脂微粒子のMFTを60℃以上にすることが好ましい。なお上記MFTは、例えば、テスター産業社製のMFTテスターによって測定することができる。

[0070] (水溶性樹脂)

一方、水溶性樹脂は、樹脂微粒子とは異なり、樹脂自身が溶解性を有する。そのため、バインダー樹脂として水溶性樹脂を含むインキは、疎水性が高い（すなわち、HLBが小さい）水溶性有機溶剤を使用した場合や、又は気液界面においてインキから水が揮発した後でも、樹脂成分が即座に析出及び被膜化することはない。そのため、インクジェットヘッドノズルでの目詰まりが起きにくく、優れた吐出性を得ることが容易である。また、一実施形態において、水溶性樹脂の構成材料を適切に選択することで、HLB値の小さい界面活性剤の相溶化剤として機能させることも可能である。これらの点から、バインダー樹脂として水溶性樹脂を使用することが好ましい。

[0071] 中でも、上記水溶性樹脂は、分子内に疎水ユニットとなるアルキル鎖（アルキル基）を有することが好ましい。一実施形態において、水溶性樹脂は炭素数8～36のアルキル基を有することが好ましい。上記アルキル基を含む疎水ユニットを有する水溶性樹脂は、上記のようにHLB値の小さい界面活性剤の相溶化剤として機能させることができ、上記水溶性樹脂を使用することによって印刷時の画質やインキの保存安定性を更に向上させることが容易となる。

[0072] 水溶性樹脂の分子内に有するアルキル基は、直鎖構造、分岐構造、環状構造のいずれであってもよいが、直鎖構造がより好ましい。アルキル基の炭素数は、8以上が好ましく、10以上がより好ましく、12以上が更に好ましい。一方、アルキル基の炭素数は、30以下が好ましく、26以下がより好ましく、更に24以下、22以下の順に好ましい。一実施形態において、アルキル基は、好ましくは炭素数10～30であり、より好ましくは炭素数12～26であり、更に好ましくは炭素数18～24である。

直鎖のアルキル基の例として、オクチル基（C8）、ノニル基（C9）、デシル基（C10）、ラウリル基（C12）、ミリスチル基（C14）、セチル基（C16）、ステアリル基（C18）、アラキル基（C20）、ベヘニル基（C22）、リグノセリル基（C24）、セロトイル基（C26）、モンタニル基（C2

8)、メリッシル基(C₃₀)、ドトリアコンタノイル基(C₃₂)、テトラトリアコンタノイル基(C₃₄)、ヘキサトリアコンタノイル基(C₃₆)等が挙げられる。

[0073] アルキル基を有する水溶性樹脂の種類としては、アクリル系、スチレンアクリル系、ウレタン系、ポリオレフィン系、等が挙げられる。中でも、インキの保存安定性に加えて、印刷物の耐性についても考慮すると、上記樹脂微粒子の場合と同様に、アクリル系、スチレンアクリル系の水溶性樹脂が好ましく使用される。本発明では、水溶性樹脂として公知の合成方法により合成したものをを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。また、その構成についても特に制限はなく、例えば、ランダム構造、ブロック構造、櫛形構造、星型構造等の構造を有する水溶性樹脂を任意に用いることができる。

一実施形態において、上記水溶性樹脂は、スチレンと、(メタ)アクリル酸と、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体であってよい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルのアルキル基の炭素数を調製することによって、所望とする、分子内に炭素数が8～36のアルキル基を有する水溶性樹脂を構成することができる。

特に限定するものではないが、一実施形態において、スチレン：(メタ)アクリル酸：(メタ)アクリル酸アルキルエステルの配合比(重量比)は、0～35：0.5～15：50～99.5の範囲とすることが好ましい(但し、合計量を100とする)。上記配合比は、4～20：1～10：70～95の範囲がより好ましい。

[0074] バインダー樹脂として水溶性樹脂を使用する場合、水溶性樹脂の重量平均分子量(M_w)は、5,000以上50,000以下の範囲内であることが好ましく、7,500以上30,000以下の範囲内であることがより好ましく、10,000以上20,000以下の範囲内であることが特に好ましい。重量平均分子量を5,000以上に調整した場合、印刷物において良好な塗膜耐性を得ることが容易となる。また、重量平均分子量を50,000以下に調整した場合、インクジェットヘッドからの吐出安定性を良好な状態

にすることが容易である。

[0075] また、バインダー樹脂として水溶性樹脂を使用する場合、水溶性樹脂は分子量分布幅が小さいことが好ましい。上記水溶性樹脂の分子量分布幅が大きいと、印刷品質に悪影響を与える可能性がある高分子量成分や低分子量成分の割合が多くなる。そのため、例えば、高分子量成分に起因したインキの増粘や吐出遅れや白抜けが発生するか、あるいは、低分子量成分に起因した塗膜耐性の悪化が発生しやすくなる。したがって、分子量分布幅が小さい水溶性樹脂を使用することで、印刷品質の低下を抑制することができる。

[0076] 一実施形態において、バインダー樹脂として、数平均分子量 (M_n) に対する重量平均分子量 (M_w) の比 (M_w/M_n) で表される分子量分布幅が 1.0 ~ 2.5 である水溶性樹脂を使用することが好ましい。上記水溶性樹脂の分子量分布幅は 1.0 ~ 2.0 であることが特に好ましい。上記水溶性樹脂の分子量分布幅を上記範囲内に調整した場合、印刷初期を含めた吐出安定性の向上が容易である。また、印刷物において優れた画質や優れた塗膜耐性を得ることが容易である。

これは、 M_w/M_n で表される分子量分布幅が小さいバインダー樹脂ほど、高分子量成分や低分子量成分の量が少なくなることによって起因する。すなわち、分子量分布幅が小さく、高分子量成分の少ない水溶性樹脂を用いることで、HLB値が8以下である水溶性有機溶剤と併用した場合にも、気液界面におけるインキの増粘を抑えることができるためと考えられる。このように、分子量分布幅が上記範囲内の水溶性樹脂を使用することで、吐出遅れの発生を抑制し、吐出性を更に高めることが可能となる。また、印刷時は、溶媒が揮発する過程でもインキが流動性を保持し、濡れ性を向上させ均一なドットを形成することが可能となり、白抜け等のない印刷画質に優れた印刷物を得ることが可能となる。更に、バインダー樹脂として、好適な範囲の分子量分布幅を有する、すなわち低分子量体の少ない水溶性樹脂を用いることで、十分な塗膜耐性を有する印刷物を得ることが容易となる。

[0077] なお、バインダー樹脂の重量平均分子量や、数平均分子量は、常法によっ

て測定することができる。例えば、重量平均分子量は、TSKgellカラム（東ソー社製）を用い、RI検出器を装備したGPC（東ソー社製、HLC-8120GPC）で、展開溶媒にTHFを用いて測定したポリスチレン換算の測定値である。

[0078] 水溶性樹脂を選択する際には酸価も重要となる。一実施形態において、水溶性樹脂の酸価は、 $1 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $5 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましい。一実施形態において、水溶性樹脂の酸価は、 $1 \sim 70 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $3 \sim 65 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましく、 $5 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ であることが更に好ましく、 $7 \sim 55 \text{ mg KOH/g}$ であることが特に好ましい。上記酸価が 1 mg KOH/g 以上である場合、インキが固化した後でも、再度溶解させることが可能となり、インクジェットヘッドノズル上での目詰まりを抑制し、印刷安定性が向上することが容易となる。また、上記酸価が 70 mg KOH/g 以下である場合、耐水性に優れた印刷物を得ることが容易となり、また、インキの保存安定性が向上する点で好ましい。更に、本発明者らは、一実施形態において、上記酸価が $5 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ の水溶性樹脂を使用した場合、印刷初期における吐出性が特に良好となることを見出した。詳細な理由は不明であるが、バインダー樹脂中の酸基を介して、上記バインダー樹脂やアセチレンジオール系界面活性剤（a1）が水素結合を形成し、インキの粘弾性が好適な状態になるためと考えられる。

[0079] なお、上記酸価は、例えば、京都電子工業社製の電位差自動滴定装置AT-710Sを用い、水酸化カリウムのエタノール溶液（ 0.1 mol/L ）でバインダー樹脂の溶液を滴定したときの滴定量から算出できる。

[0080] 一実施形態において、上記水溶性樹脂は、「ハイドロゾル」と呼ばれる形態であってもよい。通常、ハイドロゾルは、水溶性樹脂とエマルジョン（水分散性樹脂）の中間に位置する材料として認識されるが、本明細書では、水溶性樹脂の概念に含まれる材料として定義する。ハイドロゾルは、樹脂中に存在する酸性及び／又は塩基性の官能基が中和された状態で、樹脂が水性媒

体中に存在する材料であり、粒子性を有する一方で、その表面の少なくとも一部が膨潤及び溶解しているという特徴を有する。また、ハイドロゾルは、エマルジョンと比較して、粒子径が小さい、重量平均分子量が小さい、酸価が大きい、及び濁度が小さいといった特徴がある。

ハイドロゾルは、例えば、溶液重合法等に従い、有機溶媒中で樹脂を合成した後、アミン等で樹脂を中和し、次いで、中和した樹脂を水性媒体に添加し、分散処理することで得られる。別法として、アミン等を含む水性媒体中に、上記樹脂の溶液を添加することによって、中和、及び分散処理を同時に行うことで得ることもできる。

一実施形態において好適に用いられるハイドロゾルの重量平均分子量及び酸価は、先に説明した水溶性樹脂の重量平均分子量及び酸価の範囲と同様である。

[0081] 使用可能なハイドロゾルの種類としては、アクリル系、スチレンアクリル系、ウレタン系、ポリオレフィン系等の樹脂の中和物を水性媒体中に分散処理した材料が挙げられる。中でも、上記水溶性樹脂の場合と同様に、アクリル系、スチレンアクリル系の樹脂のハイドロゾルが好ましく使用される。バインダー樹脂としてハイドロゾルを使用する場合、公知の合成方法により合成したものを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。その構成についても、例えば、ランダム構造、ブロック構造、楕円構造、星型構造等の構造を有する樹脂を任意に用いることができる。ハイドロゾルの場合、粒子性を有する部分と、水性媒体で膨潤及び溶解する部分とを明確に区分できる構成が好適である。そのため、一実施形態において、ブロック構造、又は楕円構造を有する樹脂を水性媒体中で中和して得られるハイドロゾルが好ましい。

[0082] 上述のように、バインダー樹脂として、樹脂微粒子、及び水溶性樹脂のいずれを使用してもよいが、水溶性樹脂を使用することがより好ましい。一実施形態において、バインダー樹脂として水溶性樹脂を使用する場合、後述する「ローディングインデックス値」が10以下である水溶性樹脂が好ましい。ここで、上記水溶性樹脂は、先に説明したハイドロゾルの形態も含む。

本明細書において「ローディングインデックス値」とは、試料であるバインダー樹脂の水溶液にレーザー光を照射した時の散乱光総量から算出される値を意味する。水溶性樹脂の水溶液では、樹脂全体が水に溶解し、またハイドロゾルの場合には、その表面が水に膨潤及び溶解している。そのため、樹脂が水に全く溶解しないエマルジョンの形態と比べて、樹脂表面での散乱が弱くなると考えられる。このような観点から、ローディングインデックス値によって、水に対する樹脂の溶解性を判断することができる。

通常、上記値が10より大きければ、樹脂微粒子において、信頼性の高い粒度分布を得ることができる。一方、上記値が10以下であるバインダー樹脂は、その少なくとも一部が水に溶解していると考えられる。このようなバインダー樹脂を用いたインキは、乾燥時に即座に析出や被膜化を起こすことがなく、優れた吐出性を得ることが容易である。

「ローディングインデックス値」は、例えば、動的光散乱式粒子分布測定装置である、マイクロトラック・ベル社製のUPA-EX150を用いて、以下の方法によって確認することができる。まず、25℃の環境下において、水を分散媒として、セットゼロ（バックグラウンド測定）を実施する。次に、上記装置のサンプルセル内に、固形分濃度が10重量%となるように調整した、バインダー樹脂の水溶液を投入する。水溶液の液面が静かになった後、サンプルローディングを実行して、表示されるローディングインデックス値を確認する。

[0083] バインダー樹脂の含有量は、上記インキの全重量に対して、0.25重量%以上が好ましく、0.5重量%以上がより好ましい。一方、上記含有量は、15重量%以下が好ましく、10重量%以下がより好ましい。一実施形態において、上記含有量は、0.5重量%以上10重量%以下が好ましく、より好ましくは1重量%以上8重量%以下であり、更に好ましくは2重量%以上6重量%以下である。バインダー樹脂の含有量が0.5重量%以上の場合、HLB値の小さい界面活性剤を十分に相溶化させることができ、インキの保存安定性を向上させることができる。また、バインダー樹脂の含有量が1

0重量%以下の場合、インキ粘度を好適な範囲内に調整することが容易であり、また吐出性に優れたインキを提供することが容易である。

[0084] 一実施形態において、バインダー樹脂として、先に説明した水溶性樹脂を使用し、かつ水溶性樹脂の含有量を上記範囲内に調整することが好ましい。

[0085] 一実施形態において、顔料と、上記水溶性樹脂と、水溶性有機溶剤とを含む水性インクジェットインキを構成することもできる。この実施形態において、水溶性樹脂として、分子量分布幅が1.0～2.5であり、かつ、酸価が1～70mg KOH/gである樹脂を使用することが好ましい。また、水溶性有機溶剤は、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、ジプロピレングリコール、3-メトキシ-1-ブタノール、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

上記実施形態のインキは、必要に応じて、界面活性剤を含んでもよいが、特定の水溶性樹脂と、特定の水溶性有機溶剤との組合せによって、印刷初期を含めた吐出安定性、印刷物の品質、及び、塗膜耐性の向上といった効果を得ることが可能である。そのため、必ずしもグリフィン法によるHLBが3以下のアセチレン系界面活性剤(a1)を使用する必要はなく、各種界面活性剤を選択して使用することができる。

[0086] <顔料>

使用する顔料は、無機顔料、及び有機顔料のいずれであってよい。

無機顔料の一例として、酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛、鉛白、炭酸カルシウム、沈降性硫酸バリウム、ホワイトカーボン、アルミナホワイト、カオリンクレイ、タルク、ベントナイト、黒色酸化鉄、カドミウムレッド、ベンガラ、モリブデンレッド、モリブデートオレンジ、クロムバーミリオン、黄鉛、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、チタンイエロー、酸化クロム、ビリジアン、チタンコバルトグリーン、コバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、ピクトリアグリーン、群青、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、コバルトシリカブルー、コバルト亜鉛シリカブルー、マンガンバイオレ

ット、及びコバルトバイオレット、等が挙げられる。

[0087] 有機顔料の一例として、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料、染料レーキ顔料、蛍光顔料等が挙げられる。具体的にカラーインデックスで例示すると、以下のとおりである。

[0088] シアン顔料としては、C. I. Pigment Blue 1、2、3、15 : 1、15 : 3、15 : 4、15 : 6、16、21、22、60、64等が挙げられる。

[0089] マゼンタ顔料としては、C. I. Pigment Red 5、7、9、12、31、48、49、52、53、57、97、112、120、122、146、147、149、150、168、170、177、178、179、184、188、202、206、207、209、238、242、254、255、264、269、282、C. I. Pigment Violet 19、23、29、30、32、36、37、38、40、50等が挙げられる。

[0090] イエロー顔料としては、C. I. Pigment Yellow 1、2、3、12、13、14、16、17、20、24、74、83、86、93、94、95、109、110、117、120、125、128、129、137、138、139、147、148、150、151、154、155、166、168、180、185、213等が挙げられる。

[0091] また、ブラック顔料としては、ファーネス法、チャネル法で製造されたカーボンブラックが挙げられる。例えば、これらのカーボンブラックの中でも、一次粒子径が11～40 nm、BET法による比表面積が50～400 m²/g、揮発分が0.5～10重量%、pH値が2～10等の特性を有するものが好適である。

上記特性を有する市販品として、例えば、No. 33、40、45、52、900、2200B、2300、MA7、MA8、及びMCF88（以上、三菱化学製）、RAVEN1255（コロニアンカーボン製）、REG

A330R、400R、660R、MOGUL L、及びELFTEX415（以上、キャボット製）、Nipex90、Nipex150T、Nipex160IQ、Nipex170IQ、Nipex75、Printex85、Printex95、Printex90、Printex35、及びPrintexU（以上、エボニックデグサ製）等が挙げられる。例示したいずれの市販品も、好ましく使用することができる。

[0092] 一実施形態において、上記カーボンブラックの他にも、例えば、アニリンブラック、ルモゲンブラック、アゾメチンアゾブラック等をブラック顔料として使用することができる。また、上記のシアン顔料、マゼンタ顔料、イエロー顔料や、下記のブラウン顔料、オレンジ顔料等の有彩色顔料を複数使用し、ブラック顔料を構成することもできる。

[0093] 先に例示したシアン、マゼンタ、イエロー、及びブラック以外の顔料として、C. I. Pigment Green 7、10、36、C. I. Pigment Brown 3、5、25、26、C. I. Pigment Orange 2、5、7、13、14、15、16、24、34、36、38、40、43、62、63、64、71等が挙げられる。

[0094] 一実施形態において、顔料の含有率は、インキの全重量に対して、0.1重量%以上15重量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5重量%以上10重量%以下であり、1重量%以上8重量%以下が特に好ましい。

[0095] <顔料分散樹脂>

長期間のインキの安定性を維持するため、上記顔料はインキ中に分散して使用される。顔料の分散方法は、顔料を酸化処理や樹脂被覆等により顔料を表面改質し、分散剤なしで分散させる方法や、界面活性剤や樹脂を分散剤として使用し分散させる方法がある。一実施形態において、印刷物の光沢を向上させるとともに、より保存安定性や吐出性に優れたインキを得るために、顔料分散樹脂を使用して顔料を分散することが好ましい。

[0096] 顔料分散樹脂の種類としては、特に制限はないが、例えば、アクリル系樹

脂、スチレンアクリル系樹脂、マレイン酸系樹脂、スチレンマレイン酸系樹脂、ウレタン系樹脂、エステル系樹脂、アミド系樹脂、イミド系樹脂等が挙げられる。中でも、顔料の吸着を強固にし、顔料分散体を安定化させるという観点から、アクリル系樹脂、スチレンアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、エステル系樹脂からなる群から選択される１種以上の樹脂を用いることが好ましい。また、これら樹脂の構成についても特に制限はなく、例えば、ランダム構造、ブロック構造、楕円構造、星型構造等の構造を有する樹脂を任意に用いることができる。

[0097] また、顔料分散樹脂は、樹脂骨格内に炭素数 10～36 のアルキル基を有することが好ましい。上記アルキル基を有する顔料分散樹脂を使用した場合、インキの保存安定性の観点、及び HLB 値の小さい界面活性剤との相溶性の観点で、良好な結果を得ることが容易である。なお、アルキル基を有する樹脂を合成する方法の一例として、基本となる樹脂骨格におけるカルボン酸等の官能基に対して、アルキル基を有するアルコールやアミンを縮合させる方法が挙げられる、別法として、樹脂合成時にアルキル基を有するモノマーを使用することでアルキル基を有する樹脂を合成する方法が挙げられる。

[0098] 顔料分散樹脂の分子量は、重量平均分子量が 1,000 以上 100,000 以下の範囲内であることが好ましく、5,000 以上 50,000 以下の範囲であることがより好ましい。重量平均分子量を上記範囲内に調整した場合、水中で顔料を安定的に分散することができる。また、良好な吐出安定性が容易に得られるため好ましい。なお、顔料分散樹脂の重量平均分子量は、上記のバインダー樹脂の場合と同様に測定することができる。

[0099] 顔料分散樹脂の酸価は、100～400 mg KOH/g であることが好ましい。酸価が 100 mg KOH/g 以上であれば、顔料分散樹脂が水に対して溶解しやすくなり、分散体の粘度を低く抑えることもできる。また、400 mg KOH/g 以下であれば、界面活性剤との相互作用を好適にすることができ、インキの粘度の上昇を防ぐことができる。顔料分散樹脂の酸価は、好ましくは 120～350 mg KOH/g であり、更に好ましくは 150～

300 mg KOH / g である。

[0100] 顔料分散樹脂は、水への溶解度を上げるために、樹脂中の酸基を塩基で中和したものが好ましい。塩基としては、アンモニア水、ジメチルアミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機塩基、又は水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基などを使用することができる。

[0101] 顔料と顔料分散樹脂との重量比率は 2 / 1 ~ 100 / 1 であることが好ましい。顔料分散樹脂の比率を上記範囲内に調整した場合、顔料分散体やインキの粘度を低く保つことが容易となる。また、分散性や、粘度、及び分散等の安定性を向上することが容易である。顔料と顔料分散樹脂との比率（重量比）は、より好ましくは 20 / 9 ~ 50 / 1 であり、更に好ましくは 5 / 2 ~ 25 / 1 であり、最も好ましくは 20 / 7 ~ 20 / 1 である。

[0102] なお、本実施形態において、顔料分散樹脂は、顔料に吸着し得る官能基の量によって、先に説明したバインダー樹脂と区別される。本明細書において、顔料分散樹脂は、芳香環構造を含む構造単位の割合が、上記顔料分散樹脂の全重量に対して 25 重量%以上であり、及び／又は酸価が 100 mg KOH / g より大きい樹脂として定義される。これに対し、バインダー樹脂は、上記特性を満たさない樹脂、すなわち、芳香環構造を含む構造単位の割合が、上記顔料分散樹脂の全重量に対して 25 重量%未満であり、かつ酸価が 100 mg KOH / g 以下である樹脂として定義される。樹脂中の芳香環構造を含む構造単位の重量比率は、例えば、顔料分散樹脂を製造するために使用した、芳香環構造を含むモノマー成分の仕込み量から算出される。

[0103] <水>

一実施形態において、インキに含まれる水は、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。インキにおける水の含有量は、インキの全重量に対して、20 重量% ~ 90 重量%の範囲であることが好ましい。

[0104] <その他の成分>

一実施形態において、水性インクジェットインキは、所望の物性値を得るために、上記各種成分の他に、必要に応じて、消泡剤、防腐剤等の添加剤を含んでもよい。これらの添加剤の含有量としては、特に限定するものではないが、インキの全重量に対して、0.01重量%以上10重量%以下の範囲にすることが好ましい。

[0105] 特に限定するものではないが、好ましい一実施形態では、顔料、水溶性有機溶剤、界面活性剤（A）を含む水性インクジェットインキにおいて、上記水溶性有機溶剤として、少なくとも1,2-ブタンジオールを含むポリオール系溶剤を使用する。また、上記界面活性剤（A）として、少なくとも、2,5,8,11-テトラメチル6-ドデシン-5,8-ジオール、又は2,4-7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールを含む、グリフィン法によるHLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤（a1）を使用する。上記界面活性剤（A）は、更にグリフィン法によるHLB値が4以下であるポリシロキサン系界面活性剤（a2）及びグリフィン法によるHLB値が8～20であるポリシロキサン系界面活性剤（a3）からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。上記水性インクジェットインキが、バインダー樹脂を含む場合、酸価が1～70mg KOH/gであり、分子量分布幅が1.0～2.5の水溶性樹脂を含むことが好ましい。

[0106] <印刷物>

上記実施形態の水性インクジェットインキは、各種印刷基材に対して好適に塗布することができ、白抜け、色境界にじみや凝集むらのない塗膜（印刷層）を形成することができる。したがって、上記インキを使用して、高品質の印刷物を提供することができる。一実施形態において、印刷物は、印刷基材と、上記印刷基材の上に水性インクジェットインキを用いて形成された塗膜とを有する。特に限定するものではないが、印刷基材として難吸収性基材を使用し、該難吸収性基材に対して上記水性インクジェットインキを適用した場合、顕著な効果が得られる点で好ましい。

難吸収性基材とは、水を吸収し難い、もしくは吸収速度が遅い記録媒体を意味する。具体的には、ブリストー法（J. T A P P I 紙パルプ試験方法 N o. 5 1 - 8 7）により測定した、水に対する吸収係数が $0 \sim 0.6 \text{ ml} / \text{m}^2 \text{ m s e c}^{1/2}$ であるものを指す。なお上記吸収係数は、例えば、熊谷理機工業社製の自動走査吸液計を用いることで測定することができる。具体的には、上記装置と水とを使用し、接触時間 $100 \sim 1000$ ミリ秒の間で得られた水の吸液量（ ml / m^2 ）と接触時間の平方根（ $\text{m s e c}^{1/2}$ ）の関係図から、最小二乗法により求められる直線の勾配を吸収係数とする。

[0107] 難吸収性基材の具体例として、例えば、コート紙、アート紙、キャスト紙、微塗工紙、合成紙の様な紙基材；ポリカーボネート、硬質塩ビ、軟質塩ビ、ポリスチレン、発砲スチロール、PMMA、ポリプロピレン、ポリエチレン、PET等のプラスチック基材；アルミ、ステンレス等の金属基材；ガラス等が挙げられる。但し、上記インキを適用可能な印刷基板は、これらに限定されない。本実施形態の水性インクジェットインキは、普通紙、布帛、木材等の難吸収性基材以外の印刷基材に対しても好適に用いることができ、高品質な印刷物を得ることができる。

[0108] <印刷方法>

印刷物を製造するために、印刷基材に対して、様々な印刷方法に従い上記水性インクジェットインキを適用することができる。良好な吐出性が得られる点から、特に、インクジェットインキを印刷する方法として、インクジェットヘッドのノズルからインキを吐出させ、印刷基材上にインキ液滴を付着させる方法を用いることが好ましい。

実施例

[0109] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、以下の記載において、「部」、「%」及び「比率」とあるものは特に断らない限り重量基準である。

[0110] 1. 顔料分散液の製造例

<シアン顔料分散液 1>

顔料としてL I O N O G E N B L U E F G - 7 3 5 8 G (C. I. P i g m e n t B l u e 1 5 : 3、トーヨーカラー社製)を20部、顔料分散樹脂としてスチレンアクリル樹脂(スチレン:アクリル酸:ベヘニルメタクリレート=35:30:35(重量比)のランダム重合体、分子量:16000、酸価:250)の水性化溶液(不揮発分20%)を15部、及び水65部を混合した後、ディスパーで予備分散処理を行った。スチレンアクリル樹脂の水性化溶液は、特開2012-188581号明細書、製造例2に記載の方法を利用して調製した。

次いで、得られた混合物について、直径0.5mmのジルコニアビーズ1800gを充填した容積0.6Lのダイノームルを用いて、本分散処理を行い、シアン顔料分散液1を得た。

[0111] <イエロー顔料分散液2>

顔料をL I O N O L Y E L L O W T T - 1 4 0 5 G (C. I. P i g m e n t Y e l l o w 1 4、トーヨーカラー社製)に変えた以外は、シアン顔料分散液と同様の方法で、イエロー顔料分散液2を得た。

[0112] <マゼンタ顔料分散液3>

顔料をF A S T O G E N S u p e r M a g e n t a R T S (C. I. P i g m e n t R e d 1 2 2、DIC社製)に変えた以外は、シアン顔料分散液と同様の方法で、マゼンタ顔料分散液3を得た。

[0113] <ブラック顔料分散液4>

顔料をP r i n t e X 8 5 (カーボンブラック、オリオンエンジニアドカーボonz社製)に変えた以外は、シアン顔料分散液と同様の方法で、ブラック顔料分散液4を得た。

[0114] 2. バインダー樹脂の製造例

<バインダー樹脂1>

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌器を備えた反応容器に、ブタノール93.4部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を110℃に加熱し、重合性モノマーとしてスチレン20部、メタクリル酸10部、及びメ

チルメタクリレート 70 部と、重合開始剤として V-601（和光純薬製）9 部との混合物を 2 時間かけて滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、更に 110℃で 3 時間反応させた後、V-601（和光純薬製）0.9 部を添加し、更に 110℃で 1 時間反応を続けて、バインダー樹脂 1 の溶液を得た。東ソー社製 HLC-8120GPC を用いて測定した、上記バインダー樹脂 1 の重量平均分子量は約 12000、分子量分布幅は 2.3 であった。

更に、上記バインダー樹脂 1 の溶液を室温まで冷却した後、ジメチルアミノエタノールを 37.1 部添加して中和した後、水を 100 部添加して水性化した。次いで、得られた溶液を、100℃以上に加熱し、ブタノールを水と共沸させてブタノールを留去した後、固形分が 50% になるように調整することで、バインダー樹脂 1 の水性化溶液（固形分 50%）を得た。京都電子工業社製の電位差自動滴定装置 AT-710S を用いて測定及び算出した、上記バインダー樹脂 1 の酸価は 65 であった。

また、上記バインダー樹脂 1 の水性化溶液 10 部に水 40 部を加え、固形分濃度 10% の水溶液とした。マイクロトラック・ベル社製の UPA-EX150 を用いて、上記水溶液のローディングインデックス値を測定したところ、10 以下であった。このことから、上記バインダー樹脂 1 は、本発明において水溶性樹脂として好適に使用できることが分かる。

[0115] <バインダー樹脂 2～23>

重合性モノマー、及び中和のため添加するジメチルアミノエタノールを、それぞれ表 1 記載の配合に変更したこと以外は、全てバインダー樹脂 1 の製造と同様にして、バインダー樹脂 2～23 の水性化溶液（固形分 50%）を得た。表 1 に示した、重量平均分子量、分子量分布幅、及び酸価は、それぞれバインダー樹脂 1 と同様の方法で測定した値である。

上記バインダー樹脂 2～23 の水性化溶液 10 部、それぞれに対して、水 40 部を加え、固形分濃度 10% の水溶液とした。バインダー樹脂 1 と同様にして、上記水溶液のローディングインデックス値を測定したところ、いずれも 10 以下であった。このことから、上記バインダー樹脂 2～23 は、本

発明において水溶性樹脂として好適に使用できることが分かる。

[0116]

【表1】

【表1】

ハインダー 樹脂	重合性モノマー																DMAE (重量部)	特性		
	アルキル基を有する重合性モノマー										その他の重合性モノマー							Mw	Mw/Mn	酸価
	C1	C6	C8	C10	C12	C18	C22		Ar		COOH									
							VMA	VA	St	BzMA	AA	MAA								
1	70									20			10	37.1	12000	2.3	65			
2	50	20								20			10	37.1	13000	2.2	65			
3	50		20							20			10	37.1	13500	2.2	65			
4	50			20						20			10	37.1	14500	2.2	65			
5	50				20					20			10	37.1	15000	2.2	65			
6	50					20				20			10	37.1	15000	2.2	65			
7	50						20			20			10	37.1	17000	2.2	65			
8	50							20		20			10	37.1	18000	2.2	65			
9	50									20	20		10	37.1	18000	2.2	65			
10	68				10						10		12	44.5	14000	2.2	78			
11	71				10						10		9	33.6	14000	2.2	59			
12	74				10						10		6	22.2	14500	2.2	39			
13	77				10						10		3	11.4	14500	2.2	20			
14	79				10						10		1	3.9	14500	2.2	7			
15	79.5				10						10		0.5	2.3	15000	2.3	4			
16	80			15								5		22.2	26000	2.2	39			
17	80			15								5		22.2	19500	1.8	39			
18	80			15								5		22.2	16500	1.4	39			
19	80			15								5		22.2	6000	1.5	39			
20	65			15							15		5	22.2	17000	1.5	39			
21	65			15							15		5	18.8	18000	1.5	33			
22	77						10				10		3	11.4	6000	1.5	20			
23	77						10				10		3	11.4	26000	1.4	20			

[0117] なお、表 1 に記載した略語は、以下の通りである。

MMA : メチルメタクリレート (炭素数 1 のアルキル基含有モノマー)

HeMA : ヘキシルメタクリレート (炭素数 6 のアルキル基含有モノマー)

2EHMA : 2-エチルヘキシルメタクリレート (炭素数 8 のアルキル基含有モノマー)

DeMA : デシルメタクリレート (炭素数 10 のアルキル基含有モノマー)

LMA : ラウリルメタクリレート (炭素数 12 のアルキル基含有モノマー)

LA : ラウリルアクリレート (炭素数 12 のアルキル基含有モノマー)

StMA : ステアリルアクリレート (炭素数 18 のアルキル基含有モノマー)

VMA : ベヘニルメタクリレート (炭素数 22 のアルキル基含有モノマー)

VA : ベヘニルアクリレート (炭素数 22 のアルキル基含有モノマー)

St : スチレン (芳香環 (Ar) 含有モノマー)

BzMA : ベンジルメタクリレート (芳香環 (Ar) 含有モノマー)

AA : アクリル酸 (カルボキシル (-COOH) 基含有モノマー)

MAA : メタクリル酸 (カルボキシル (-COOH) 基含有モノマー)

DMAE : ジメチルアミノエタノール

Mw : 重量平均分子量

Mw/Mn : 分子量分布幅

[0118] <バインダー樹脂 24>

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌器を備えた反応容器に、重合性モノマー A としてメタクリル酸 3 部、及びメチルメタクリレート 7 部と、重合開始剤として V-65 (和光純薬製) 2.4 部と、2-ヨード-2-シア

ノプロパン 1.8 部と、2-tert-ブチル-4,6-ジメチルフェノール 0.18 部と、ジエチレングリコールジメチルエーテル 103.5 部との混合物を仕込んだ。次いで、反応容器内を窒素ガスで置換し、更に反応容器内を 75℃ に加熱し、3 時間にわたって重合反応を行った。

次に、上記反応容器内に、重合性モノマー B としてスチレン 10 部、メチルメタクリレート 70 部、及びステアリルメタクリレート 10 部と、重合開始剤として V-65（和光純薬製）0.06 部との混合物を加え、75℃ で 3 時間にわたって重合反応を続けることで、バインダー樹脂 24 の溶液を得た。バインダー樹脂 24 の重量平均分子量は約 18000 であり、分子量分布幅は 1.3 であった。これらの値は、バインダー樹脂 1 と同様に測定及び算出した値である。

バインダー樹脂 24 の溶液を室温まで冷却した後、ジメチルアミノエタノールを 11.5 部添加して中和した後、水を 100 部添加し水性化した。得られた溶液を減圧下で 100℃ 以上に加熱し、ジエチレングリコールジメチルエーテルを留去し、次いで固形分が 30% になるように調整することで、バインダー樹脂 24 の水性化溶液（固形分 30%）を得た。

得られたバインダー樹脂 24 は、上記重合性モノマー A の重合体により構成される A ブロックと、上記重合性モノマー B の重合体により構成される B ブロックとからなるブロック重合体である。バインダー樹脂 1 と同様に測定及び算出した、バインダー樹脂 24 の酸価は 20 であった。

上記バインダー樹脂 24 の水性化溶液 16.7 部に対し、水 33.3 部を加え、固形分濃度 10% の水溶液とした。バインダー樹脂 1 と同様にして、上記水溶液のローディングインデックス値を測定したところ、10 以下であった。このことから、上記バインダー樹脂 24 は、本発明において水溶性樹脂として好適に使用できることが分かる。

[0119] <バインダー樹脂 25>

重合性モノマー A としてラウリルメタクリレート 10 部を使用し、重合性モノマー B としてアクリル酸 4.5 部及びメチルメタクリレート 85.5 部

を使用し、中和のために添加するジメチルアミノエタノール量を20.0部に変更した以外は、全てバインダー樹脂24と同様の方法により、バインダー樹脂25の水溶性溶液（固形分30%）を得た。

得られたバインダー樹脂25は、上記重合性モノマーAの重合体により構成されるAブロックと、上記重合性モノマーBの重合体により構成されるBブロックとからなるブロック重合体である。また、バインダー樹脂25の重量平均分子量は約11000であり、分子量分布幅は1.5であり、酸価は35であった。それぞれの値は、バインダー樹脂1と同様に測定及び算出した値である。

また、バインダー樹脂24と同様にして、バインダー樹脂25の10%水溶液のローディングインデックス値を測定したところ、10以下であった。このことから、上記バインダー樹脂25は、本発明において水溶性樹脂として好適に使用できることが分かる。

[0120] <バインダー樹脂26>

温度計、滴下ロート、コンデンサー、攪拌器を備えた反応容器に、イオン交換水40部と、乳化剤としてアクアロンKH-10（第一工業製薬製）0.2部とを仕込んだ。一方、2-エチルヘキシルアクリレート15部と、メタクリル酸メチル69部と、アクリル酸1部と、スチレン15部と、イオン交換水53部と、乳化剤としてアクアロンKH-10（第一工業製薬社製）1.8部とを、別途ホモキサーで攪拌混合し、乳化液とした。

上記乳化液を5部分取し、上記反応容器に加えた。添加後、反応容器の内温を60℃に昇温し、十分に窒素置換した後、過硫酸カリウムの5%水溶液3部と、無水重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液4部とを添加し、重合反応を開始した。

反応開始後、内温を60℃に保ちながら、上記乳化液の残りと、過硫酸カリウムの5%水溶液2部と、無水重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液の6部とを1.5時間かけて滴下し、更に2時間にわたって攪拌を継続した。反応終了後、温度を30℃まで冷却し、ジエチルアミノエタノールを添加して、p

Hを8.5とした。更に、イオン交換水を加えて固形分を40%に調整することで、バインダー樹脂26の溶液（固形分40%）を得た。

上記バインダー樹脂26の重量平均分子量は約350000であり、分子量分布幅は1.7であった。また、バインダー樹脂26の酸価は7であった。これらの値は、バインダー樹脂1の場合と同様に測定及び算出した値である。

上記バインダー樹脂26の溶液12.5部に対して、水37.5部を加え、固形分濃度10%の溶液とした。バインダー樹脂1と同様にして、上記溶液のローディングインデックス値を測定したところ、約40であった。このことから、上記バインダー樹脂26は、本発明において水溶性樹脂として使用するには適さないことが分かる。

[0121] <バインダー樹脂27>

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌器を備えた反応容器に、重合性モノマーとしてポリプロピレングリコール#2000を42部と、触媒としてジブチルスズジラウレート0.01部とを仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を100℃に加熱し、4時間にわたって重合反応を行った後、反応容器内が60℃以下になるまで冷却した。

次に、上記反応容器に、重合性モノマーとして、ネオペンチルグリコール3部と、ジメチロールプロピオン酸3部と、イソホロンジイソシアネート45部と、メチルエチルケトン150部とを添加した。次いで、反応容器内を80℃まで加温し、6時間にわたって重合反応を続けることで、バインダー樹脂27の溶液を得た。バインダー樹脂1と同様にして測定した、バインダー樹脂27の重量平均分子量は約36000、分子量分布幅は2.3であった。

バインダー樹脂27の溶液を室温まで冷却した後、ジメチルアミノエタノールを22部添加して中和した後、水を100部添加して水性化した。得られた溶液を、減圧下で80℃以上に加熱し、メチルエチルケトンを留去した後、固形分が10%になるように調整することで、ウレタン樹脂であるバイ

ンダー樹脂 27 の水性化溶液（固形分 10%）を得た。バインダー樹脂 1 と同様に測定及び算出した、バインダー樹脂 27 の酸価は 39 であった。

上記バインダー樹脂 27 の水性化溶液を用いて、上記バインダー樹脂 1 と同様にして、上記水溶液のローディングインデックス値を測定したところ、10 以下であった。このことから、上記バインダー樹脂 27 は、本発明において水溶性樹脂として好適に使用できることが分かる。

[0122] 3. 界面活性剤の合成例

<アセチレンジオール系界面活性剤（a1）>

特開 2002-356451 号明細書、実施例 1 記載の方法を利用し、原料ケトンとしてメチルイソアミルケトンを用いることで、2, 5, 8, 11-テトラメチルー6-ドデシン-5, 8-ジオールを合成した。なお、上記化合物のHLB値は2.7であった。

また、同様にして、原料ケトンとして使用する化合物を変更して各種化合物を合成した。具体的には、ジ-n-プロピルケトン（4-ヘプタノン）を用いることで4, 7-ジプロピルーデカ-5-イン-4, 7-ジオール（HLB値=2.7）を、メチルヘキシルケトン（2-オクタノン）を用いることで7, 10-ジメチルヘキサデカ-8-イン-7, 10-ジオール（HLB値=2.4）を、メチルイソブチルケトンを用いることで2, 4, 7, 9-テトラメチルー5-デシン-4, 7-ジオール（HLB値=3.0）を、それぞれ得た。

[0123] <ポリシロキサン系界面活性剤 1>

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、エチレングリコールアリルメチルエーテル 360 g と、塩化白金酸の 0.5 重量% トルエン溶液 0.5 g とを仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を 70 °C に加熱した後、シロキサン鎖の両末端が水素原子であるヘキサデカメチルオクタシロキサン 480 g を 30 分かけて滴下した。

次いで、反応容器内を 110 °C まで加熱し、攪拌しながら 3 時間保持することで、上記材料を反応させた。反応終了後、低沸分を減圧下で留去するこ

とで、ポリエーテル変性シロキサン 1 を得た。得られたポリエーテル変性シロキサン 1 は、一般式 (4) の構造で表され、 $r = 6$ であり、また R_1 は一般式 (3) において $m = 3$ 、 $n = 1$ 、 $o = 0$ 、 $R_3 = CH_3$ である化合物である。上記化合物の HLB 値は 3.8 であった。

[0124] <ポリシロキサン系界面活性剤 2>

エチレングリコールアリルメチルエーテルの添加量を 180 g とし、またヘキサデカメチルオクタシロキサンの代わりに、中心のケイ素原子に水素原子が 1 個結合しているヘプタメチルトリシロキサンを 200 g 用いた以外は、ポリシロキサン系界面活性剤 1 と同様の方法により、ポリシロキサン系界面活性剤 2 を得た。得られたポリエーテル変性シロキサン 1 は、一般式 (2) の構造で表され、 $p = 0$ 、 $q = 1$ 、 $R_2 = CH_3$ であり、また R_1 は一般式 (3) において $m = 3$ 、 $n = 1$ 、 $o = 0$ 、 $R_3 = CH_3$ である化合物である。上記化合物の HLB 値は 4.6 であった。

[0125] <ポリシロキサン系界面活性剤 3>

エチレングリコールアリルメチルエーテルの代わりに、ジエチレングリコールアリルメチルエーテルを 500 g 用い、またヘキサデカメチルオクタシロキサンの代わりに、シロキサン鎖の両末端が水素原子であるヘキサメチルトリシロキサンを 180 g 用いた以外は、ポリシロキサン系界面活性剤 1 と同様の方法により、ポリシロキサン系界面活性剤 3 を得た。得られたポリエーテル変性シロキサン 3 は、一般式 (4) の構造で表され、 $r = 1$ であり、また R_1 は一般式 (3) において $m = 3$ 、 $n = 2$ 、 $o = 0$ 、 $R_3 = CH_3$ である化合物である。上記化合物の HLB 値は 19.5 であった。

[0126] (実施例 1 ~ 82、比較例 1 ~ 4)

(1) インキ組成物の製造例

<インキ 1C、1M、1Y、1K の製造例>

シアン顔料分散液 1 を 20 部と、1, 2-ブタンジオール 25 部と、2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオール 1 部とを混合容器に順次投入した後、インキ全体で 100 部になるように水を加えて調

整し、これらをディスパーで十分に均一になるまで攪拌した。その後、得られた混合物を、孔径 $1\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過を行い、ヘッドつまりの原因となる粗大粒子を除去することによって、インキ 1 C を得た。

なお、上記シアン顔料分散液 1 に代えて、イエロー顔料分散液 2、マゼンタ顔料分散液 3、ブラック顔料分散液 4 をそれぞれ用いた以外は、全て上記インキ 1 C と同様にして、インキ 1 Y、1 M、1 K を得た。

[0127] <インキ 2～86 の製造例>

表 2～7 に記載の配合に従い、インキ 1 C の製造例と同様にして、インキ 2～86（それぞれ C、Y、M、K の 4 色）を製造した。

[0128] (2) インキの評価

作製したインキ 1～86 を用いて、以下に示す各種評価を行った。評価結果は表 2～7 に示す通りである。

[0129] <評価 1：ベタ部の白抜けの評価>

京セラ社製ヘッド (QA06NTB) を搭載したインクジェット吐出装置により、周波数 20kHz 、 $600\times 600\text{dpi}$ の印字条件で、上記 1 C～86 C のシアンインキを吐出し、印字率 100% のベタ印刷を行った。なお、印刷基材として UPM Finess Gloss 紙 (コート紙) を用いた。印刷後、 50°C エアオーブンをを用いて印刷物を 3 分間乾燥させ、印刷物の白抜け度合をルーペ及び目視で確認することで、白抜けの評価を行った。

評価基準は下記のとおりである。「2」以上の評価が実用可能な領域である。

4：ルーペ及び目視で白抜けが見られなかった。

3：ルーペでは僅かに白抜けが見られたが、目視で白抜けが見られなかった。

2：目視で僅かに白抜けが見られた。

1：目視で明らかに白抜けが見られた。

[0130] <評価 2：色間の境界にじみの評価>

京セラ社製ヘッド（Q A O 6 N T B）を４個、印刷基材の搬送方向に並べて設置したインクジェット吐出装置を準備し、上流側から、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックのインキを充填した。続いて、評価１と同じ印刷基材を準備し、上記ヘッドの下部を一定速度で通過させた。その際、周波数 20 kHz、600×600 dpi の印字条件で、各ヘッドからインキを吐出させ、1 cm×1 cm の 100%ベタパッチを、各色が隣り合うように印刷した。印刷後、50℃エアオーブンをういて印刷物を３分間乾燥させ、ベタの色間の境界にじみの度合をルーペ及び目視で確認することで、境界にじみを評価した。

評価基準は下記のとおりである。「２」以上の評価が実用可能な領域である。

４：ルーペ及び目視で色間の境界にじみが見られなかった。

３：ルーペでは僅かに色間の境界にじみが見られたが、目視では見られなかった。

２：目視で僅かに色間の境界にじみが見られた。

１：目視で明らかに色間の境界にじみが見られた。

[0131] <評価３：凝集むらの評価>

評価１と同様の印刷基材、及び印字条件で、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの各色について、印字率 10%から 100%まで 10%刻みとなるように、グラデーションパターンを印刷した。印刷後、50℃エアオーブンをういて印刷物を３分間乾燥させ、印字率 20%、50%、80%の印刷部分の凝集むらの度合をルーペ及び目視で確認することで、凝集むらの評価を行った。

評価基準は下記のとおりである。「２」以上の評価が実用可能な領域である。なお、表 2～7 に示した結果は、評価を行った４色のうち、最も結果の悪かった色の結果に関する。

４：印字率 20%、50%、及び 80%のいずれの箇所においても、ルーペ及び目視で凝集むらが見られなかった。

3 : 印字率 20 %、50 %、及び 80 % のいずれか 1 箇所以上において、ルーペでは凝集むらが見られたが、目視では見られなかった。

2 : 印字率 20 %、50 %、及び 80 % のいずれか 1 箇所以上において、目視で僅かに凝集むらが見られた。

1 : 印字率 20 %、50 %、及び 80 % のいずれか 1 箇所以上において、目視で明らかに凝集むらが見られた。

[0132] <評価 4 : 吐出性の評価>

評価 1 と同様の印刷基材、及び印字条件で、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの各色について、印字率 100 % のベタ印刷を行った。印刷後、25℃の環境下で一定時間インクジェット吐出装置を待機させた後、再度、同様の印刷基材、及び印字条件で、印字率 100 % のベタ印刷を行った。その際、ベタの打ち始めの部分が印刷されているか目視及びルーペで確認を行うことで、吐出性の評価を行った。

評価基準は下記のとおりである。「2」以上の評価が実用可能な領域である。なお、表 2～7 に示した結果は、評価を行った 4 色のうち、最も結果の悪かった色の結果に関する。

4 : 3 時間待機させた後に印刷しても、打ち始めの部分に欠けが見られなかった。

3 : 3 時間待機させた後に印刷すると、打ち始めの部分に欠けが見られたが、2 時間半待機時には欠けが見られなかった。

2+ : 2 時間半待機させた後に印刷すると、打ち始めの部分に欠けが見られたが、2 時間待機時には欠けが見られなかった。

2 : 2 時間待機させた後に印刷すると、打ち始めの部分に欠けが見られたが、1 時間待機時には欠けが見られなかった。

1 : 1 時間待機させた後に印刷しても、打ち始めの部分に欠けが見られなかった。

[0133] <評価 5 : 乾燥性の評価>

評価 2 と同様の吐出装置、印刷基材、及び印字条件で、シアン、マゼンタ

、イエローそれぞれの印字率100%ベタを掛け合わせ、印字率300%ベタを印刷した。50℃エアオープンを用いて、所定の時間加熱させた後、印刷物を指で触ることで、印刷物の乾燥性の評価を行った。

評価基準は下記のとおりである。「2」以上の評価が実用可能な領域である。

4：オープン投入から1分後、指で触ってもインキが付着しなかった。

3：オープン投入から1分後には指にインキが付着したが、2分後は付着しなかった。

2：オープン投入から2分後には指にインキが付着したが、3分後は付着しなかった。

1：オープン投入から3分後でも、指にインキが付着した。

[0134] <評価6：インキの保存安定性の評価>

インキ1～86の各色について、E型粘度計（東機産業社製TVE-20L）を用いて、25℃、回転数50rpmという条件で粘度を測定した。このインキを密閉容器に入れ、70℃の恒温機に保存し、経時促進させた後、再度上記装置を用いて粘度を測定し、経時前後でのインキの粘度変化を算出することで、インキの保存安定性を評価した。

評価基準は下記のとおりである。「2」以上の評価が実用可能な領域である。なお、表2～7に示した結果は、評価を行った4色のうち、最も結果の悪かった色の結果に関する。

4：4週間保存後の粘度変化率が±5%未満である。

3：2週間保存後の粘度変化率が±5%未満である。

2+：10日保存後の粘度変化率が±5%未満である。

2：1週間保存後の粘度変化率が±5%未満である。

1：1週間保存後の粘度変化率が±5%以上である。

[0135] <評価7：初期吐出安定性の評価>

インキ46～86については、下記に示す方法で、初期吐出安定性の評価を実施した。評価1と同様の吐出装置に、シアン、マゼンタ、イエロー、ブ

ラックの各インキを充填した後、ノズルチェックパターンを印刷し、全てのノズルから正常にインキが吐出されていることを確認した。そのまま1分間放置した後、周波数30kHz、600×600dpiの印字条件で印字率100%ベタを印刷した。その際、100%ベタの打ち始めの部分が印刷されているか目視及びルーペで確認を行うことで、初期吐出安定性の評価を行った。

評価基準は下記のとおりである。「2」以上が実用可能な領域である。なお、表5～7に示した結果は、評価を行った4色のうち、最も結果の悪かった色の結果に関する。また、印刷基材は、評価1と同様である。

4：目視及びルーペで確認しても、打ち始めの部分に、全く欠けが見られなかった

3：目視では欠けが見られないが、ルーペで確認すると、打ち始めの部分に、わずかに欠けが見られた

2+：目視ではわずかに欠けが見られ、ルーペで確認すると、打ち始めの部分に、明らかに欠けが見られた

2：目視で確認すると、打ち始めの部分に欠けが見られたが、実使用上問題ないレベルであった

1：目視で確認すると、打ち始めの部分に欠けが見られ、実使用上問題となるレベルであった。

[0136] <評価8：耐アルコール性（塗膜耐性）の評価>

インキ46～86については、下記に示す方法で、耐アルコール性（塗膜耐性）の評価を実施した。評価1と同様の印刷基材、及び印字条件で、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの各色について、印字率100%のベタ印刷を行った。印刷後に70℃エアオーブンをを用いて印刷物を1分間乾燥させた後、エタノール50%水溶液を染み込ませた綿棒で印刷物をラビングし、インキが剥がれ、下地が見えるまでのラビング回数を確認することで、塗膜耐性（耐アルコール性）の評価を行った。

評価基準は下記のとおりである。「2」以上が実用可能な領域である。な

お、表5～7に示した結果は、評価を行った4色のうち、最も結果の悪かった色の結果に関する。

4：下地が見えるまでのラビング回数が20回以上であった。

3：下地が見えるまでのラビング回数が15～19回であった。

2+：下地が見えるまでのラビング回数が11～14回であった。

2：下地が見えるまでのラビング回数が6～10回であった。

1：下地が見えるまでのラビング回数が5回以下であった。

[0137] 表2～7において記載した略語は以下のとおりである。

[0138] <1>水溶性有機溶剤

(HLB値が8以下である1, 2-アルカンジオール)

12BD：1, 2-ブタンジオール

12HD：1, 2-ヘキサジオール

12PD：1, 2-ペンタンジオール

(HLB値が8以下である水溶性有機溶剤)

DPG：ジプロピレングリコール

3MB：3-メトキシ-1-ブタノール

PGME：プロピレングリコールモノメチルエーテル

13BD：1, 3-ブタンジオール

(HLB値が8より大きい水溶性有機溶剤)

PG：プロピレングリコール

[0139] <2>アセチレンジオール系界面活性剤

(HLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤(a1))

TMDDD：2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオール

TMDD：2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール

(HLB値が3よりも大きいアセチレンジオール系界面活性剤)

サーフィノール440：エアプロダクト社製、HLB値=8.0

サーフィノール 465 : エアプロダクト社製、HLB 値 = 13.0

[0140] <3>ポリシロキサン系界面活性剤

(HLB 値が 4 以下であるポリシロキサン系界面活性剤 (a2))

Tegwet 280 : エボニックデグサ社製、HLB 値 = 3.5 (実測値)

界面活性剤 1 : 界面活性剤の合成例に記載したポリシロキサン系界面活性剤 1 に対応する (HLB 値 = 3.8)

(HLB 値が 8 以上 20 以下であるポリシロキサン系界面活性剤 (a3))

BYK-333 : ビックケミー社製、HLB 値 = 10.1

Tegoglide 440 : エボニックデグサ社製、HLB 値 = 13.5 (実測値)

FZ-77 : 東レ・ダウコーニング社製、HLB 値 = 11.0、

KF-640 : 信越化学工業社製、HLB 値 = 13.5

界面活性剤 3 : 界面活性剤の合成例に記載したポリシロキサン系界面活性剤 3 に対応する (HLB 値 = 19.5)

(その他のポリシロキサン系界面活性剤)

界面活性剤 2 : 界面活性剤の合成例に記載したポリシロキサン系界面活性剤 2 に対応する (HLB 値 = 4.6)

<4>バインダー樹脂

バインダー樹脂 1 ~ 27 : バインダー樹脂の製造例に記載したバインダー樹脂 1 ~ 27 に対応する。

[0141]

[表2]

		実施例														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
インキ		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
<1>	顔料分散液(顔料濃度20%)	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%
	1,2-アルカンジオール	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%
	12BD	HLB: 7.6														
<2>	界面活性剤(a1)	1%				0.25%	0.6%	3%	6%							
	TMDDD	HLB: 2.7														
	4,7-ジプロピル-デカ-5-イン-4,7-ジオール	HLB: 2.7	1%							1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%
<3>	界面活性剤(a2)			1%												
	TMDD	HLB: 3.0														
	7,10-ジメチルヘキサデカ-8-イン-7,10-ジオール	HLB: 2.4			1%											
<3>	界面活性剤1	HLB: 3.8									1%					
	Tegowet280	HLB: 3.5								1%			0.1%	0.25%	3%	3.5%
	その他の界面活性剤	HLB: 4.6										1%				
水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
評価1: ベタ部の白抜け		3	3	2	4	2	3	3	4	4	4	3	3	4	4	4
評価2: 色間の境界にじみ		2	2	2	2	2	2	2	2	3	4	3	3	3	3	3
評価3: 凝集むら		2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3
評価4: 吐出性		4	4	4	3	4	4	3	2	4	4	4	4	4	4	4
評価5: 乾燥性		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
評価6: 保存安定性		3	3	3	2	3	3	2	2	3	2	3	3	3	3	2

<1>水溶性有機溶剤、<2>アセチレン系界面活性剤、<3>ポリシロキサン系界面活性剤

[0142] [表3]

		実施例																	
		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30			
インキ		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30			
顔料分散液(顔料濃度20%)		25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%			
<1>	1,2-アルカンジオール	12HD	HLB:5.8											25%					
		12PD	HLB:6.5											25%					
		12BD	HLB:7.6	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%							
	溶剤 (HLB 8以下)	DPG	HLB:4.5																
3MB		HLB:2.4													25%				
<2>	界面活性剤 (a1)	TMDDD	HLB:2.7	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	25%			
<3>	界面活性剤 (a2)	Tegowet280	HLB:3.5												1%	1%			
		BYK-333	HLB:10.1	0.1%															
	界面活性剤 (a3)	TegoGlide440	HLB:13.5	0.1%			0.05%	0.25%	0.5%	2%	2.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%			
		FZ-77	HLB:11.0		0.1%														
		KF-640	HLB:13.5			0.1%													
		界面活性剤3	HLB:19.5				0.1%												
水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量			
評価1:ベタ部の白抜け		3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	4	4	4	4	4			
評価2:色間の境界にじみ		3	4	3	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4			
評価3:凝集むら		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4			
評価4:吐出性		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3			
評価5:乾燥性		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3	4			
評価6:保存安定性		3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3			

<1>水溶性有機溶剤、<2>アセチレン系界面活性剤、<3>ポリシロキサン系界面活性剤

[0143] [表4]

【表4】	実施例																	比較例																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
	インキ																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
	顔料分散液(顔料濃度20%)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
<1>	1,2-アルカンジオール	12HD	HLB:5.8	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%

[0144] [表5]

【表5】				実施例																												
インキ				42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61									
<1>	顔料分散液(顔料濃度20%)	12BD	HLB:7.6	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	
		TMDDD	HLB:2.7	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	
<4>	界面活性剤 (a1)	バインダー樹脂1		10%																												
		バインダー樹脂2		10%																												
		バインダー樹脂3			10%																											
		バインダー樹脂4				10%																										
		バインダー樹脂5					10%																									
		バインダー樹脂6						10%																								
		バインダー樹脂7							10%																							
		バインダー樹脂8								10%																						
		バインダー樹脂9									10%																					
		バインダー樹脂10										10%																				
		バインダー樹脂11											10%																			
		バインダー樹脂12												10%																		
		バインダー樹脂13													10%																	
		バインダー樹脂14														10%																
		バインダー樹脂15															10%															
		バインダー樹脂16																10%														
水				残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	
評価1:ベタ部の白抜け				3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
評価2:色間の境界にじみ				2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
評価3:凝集むら				2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
評価4:吐出性				2	2	2	2+	2+	2+	3	3	3	3	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	
評価5:乾燥性				3	3	3	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
評価6:保存安定性				2	2	2	2	2	2	2+	2+	2+	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
評価7:初期吐出安定性				2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
評価8:耐アルコール性				2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+

<1>水溶性有機溶剤、<2>アセチレン系界面活性剤、<4>バインダー樹脂の水性化溶液

[0145] [表6]

インキ		実施例															
		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73
顔料分散液(顔料濃度20%)		62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77
<1>	12-アルカンジオール	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%
	HLB:5.8														5%	5%	
	HLB:7.6	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	20%	10%	
	PGME																10%
<2>	HLB:3.8																
	HLB:8.9																15%
	TMDDD	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%
	HLB:2.7																
<3>	Tegowet280																
	HLB:3.5																
	バインダー樹脂5							10%									
	バインダー樹脂13								10%								
<4>	バインダー樹脂17	10%															
	バインダー樹脂18		10%														
	バインダー樹脂19			10%													
	バインダー樹脂20				10%												
	バインダー樹脂21									10%							
	バインダー樹脂22										10%						
	バインダー樹脂23											10%					
	バインダー樹脂24												10%		10%	10%	
	バインダー樹脂25													10%			
	バインダー樹脂26					10%											
	バインダー樹脂27						10%										
水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
評価1:ベタ部の白抜け		3	3	3	3	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3
評価2:色間の境界にじみ		2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4
評価3:凝集むら		2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4
評価4:吐出性		3	3	3	3	2	3	4	3	4	4	2+	4	4	4	4	3
評価5:乾燥性		3	3	3	3	2	3	3	4	4	3	4	4	4	4	4	4
評価6:保存安定性		4	4	4	4	3	4	2+	3	4	2	3	4	4	4	4	4
評価7:初期吐出安定性		3	3	3	3	2	3	2+	2+	3	3	2	4	4	4	4	3
評価8:耐アルコール性		4	4	3	4	4	3	3	4	4	2	4	4	3	4	4	4

<1>水溶性有機溶剤、<2>アセチレン系界面活性剤、<3>ポリシロキサン系界面活性剤、<4>バインダー樹脂の水溶性化溶液

[0146]

[表7]

【表7】

		実施例									
		74	75	76	77	78	79	80	81	82	
インキ		78	79	80	81	82	83	84	85	86	
顔料分散液(顔料濃度20%)		25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	25%	
<1>	1,2-アルカンジオール	12BD	HLB: 7.6								
<2>	界面活性剤(a1)	TMDDD	HLB: 2.7								
<3>	界面活性剤(a2)	Tegowet280	HLB: 3.5								
	界面活性剤(a3)	TegoGlide440	HLB: 13.5								
<4>		バインダー樹脂1									
		バインダー樹脂2		10%							
		バインダー樹脂5			10%	0.5%	1%	2%	20%	30%	
		バインダー樹脂8				10%					
水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	
評価1:ベタ部の白抜け		4	4	4	4	4	4	4	4	3	
評価2:色間の境界にじみ		4	4	4	4	4	4	4	4	4	
評価3:凝集むら		4	4	4	4	4	4	4	4	4	
評価4:吐出性		4	4	4	4	4	4	4	4	3	
評価5:乾燥性		4	4	4	4	4	4	4	4	4	
評価6:保存安定性		3	3	4	4	3	4	4	4	4	
評価7:初期吐出安定性		2	2	2+	2+	3	3	3	2+	2	
評価8:耐アルコール性		2+	2+	3	2+	2	2+	2+	3	4	

<1>水溶性有機溶剤、<2>アセチレン系界面活性剤、<3>ポリシロキサン系界面活性剤、<4>バインダー樹脂の水性化溶液

<1>水溶性有機溶剤、<2>アセチレン系界面活性剤、<3>ポリシロキサン系界面活性剤、<4>バインダー樹脂の水溶性化溶液

[0147] 表1～4に示すように、実施例1～4は、HLB値が8以下である水溶性有機溶剤を水性インクジェットインキの全重量に対して、10重量%～50重量%の範囲で含有し、かつHLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤(a1)を含有する実施形態に関し、本発明の実施形態に対応する。これらの実施形態では、印刷物の白抜け、色境界にじみ、凝集むら、

及び、インキの吐出性、乾燥性、保存安定性の全てが実用可能な領域であった。

[0148] 一方、比較例 1 は、HLB 値が 8 以下である水溶性有機溶剤の含有量が 10 重量%未満であった実施形態である。比較例 1 では、HLB 値が 3 以下のアセチレンジオール系界面活性剤 (a 1) として 2, 5, 8, 11-テトラメチルー 6-ドデシン-5, 8-ジオールを使用することで、印刷物のベタの白抜け、凝集むら等は実用可能な領域であった。しかし、インキの吐出性、保存安定性が悪い結果となった。これは、HLB 値が 8 以下の溶剤である 1, 2-ブタンジオールの含有量が少なく、上記界面活性剤のインキに対する相溶性が不十分であったためと考えられる。

比較例 2 は、HLB 値が 3 以下のアセチレンジオール系界面活性剤 (a 1) を使用せず、HLB 値が 4 以下であるポリシロキサン系界面活性剤 (a 2)、及び HLB 値が 8~20 であるポリシロキサン系界面活性剤 (a 3) を使用した系であり、印刷物において凝集むらが観察された。

比較例 3 及び 4 は、HLB 値が 3 以下のアセチレンジオール系界面活性剤 (a 1) に代えて、HLB 値が 3 よりも大きいアセチレンジオール系界面活性剤を使用した系であり、印刷物において色境界にじみ、凝集むら、ベタ部の白抜けが観察された。

[0149] 表 5~7 に示すように、実施例 42~82 は、HLB 値が 8 以下である水溶性有機溶剤、及び HLB 値が 3 以下であるアセチレンジオール系界面活性剤 (a 1) に加え、バインダー樹脂として水溶性樹脂を含有する実施形態に関する。バインダー樹脂として使用した水溶性樹脂の酸価は、4~78 mg KOH/g である。また、上記水溶性樹脂は、アルキル基を含む疎水ユニットを有することに加え、重量平均分子量が 6,000 以上 26,000 であり、分子量分布幅が 1.3~2.3 である。これらの実施形態では、上記実施例 1~41 において良好であった印刷品質に加えて、初期吐出安定性や、耐アルコール性 (塗膜耐性) も実用可能な領域であることが確認された。

[0150] 中でも、実施例 64~73 は、界面活性剤として、HLB 値が 3 以下であ

るアセチレンジオール系界面活性剤（a 1）に加え、HLB値が4以下であるポリシロキサン系界面活性剤（a 2）を含有し、更に、バインダー樹脂として特定の水溶性樹脂を含有する実施形態である。これらの実施形態で使用した水溶性樹脂は炭素数10以上のアルキル基を含む疎水ユニットを有することに加えて、酸価が20～65 mg KOH/gである。また、上記水溶性樹脂は、重量平均分子量が6,000以上26,000であり、分子量分布幅が1.3～2.2である。特に、実施例66、69、71、72、及び73において使用した水溶性樹脂は、炭素数10以上のアルキル基を含む疎水ユニットを有することに加え、酸価が20～33 mg KOH/gである。また、上記水溶性樹脂の重量平均分子量は約18,000であり、分子量分布幅が1.3～1.5である。これらの実施形態では、全ての評価が「3」以上であり、各種特性において極めて優れた評価結果が得られることが確認された。

[0151] また、実施例74～82は、界面活性剤として、HLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤（a 1）に加え、HLB値が4以下であるポリシロキサン系界面活性剤（a 2）とHLB値が8～20であるポリシロキサン系界面活性剤（a 3）とを併用し、かつ、アルキル基を含む疎水ユニットを有する水溶性樹脂を含有する実施形態である。これらの実施形態で使用した上記水溶性樹脂は、酸価が65 mg KOH/gであり、重量平均分子量が12,000以上18,000であり、分子量分布幅が2.2～2.3である。特に、実施例76、77、79、80、及び81において使用した水溶性樹脂は、炭素数12以上のアルキル基を含む疎水ユニットを有し、重量平均分子量が15,000以上18,000である。これらの実施形態では、印刷物の白抜け、色境界にじみ、凝集むら、及び、インキの吐出性、乾燥性、保存安定性の全ての評価項目が「4」であり非常に優れた結果が得られ、加えて初期吐出安定性や耐アルコール性が実用可能な領域であることが確認された。

[0152] 以上のように、本発明の水性インクジェットインキによれば、印刷におい

て、コート紙等の難吸収基材に対しても高画質な画像を形成することが可能となる。また、上記インキは、吐出安定性、及び保存安定性にも優れる。そのため、特に、難吸収性基材を用いた商業印刷向けの高速及び高記録解像度のインクジェット印刷において、本発明の水性インクジェットインキを好適に利用することができる。

請求の範囲

【請求項1】 少なくとも、顔料、水溶性有機溶剤、及び界面活性剤（A）を含む水性インクジェットインキであって、

前記水溶性有機溶剤として、グリフィン法によるHLB値が8以下である水溶性有機溶剤を、水性インクジェットインキの全重量に対して10重量%～50重量%の範囲で含有し、

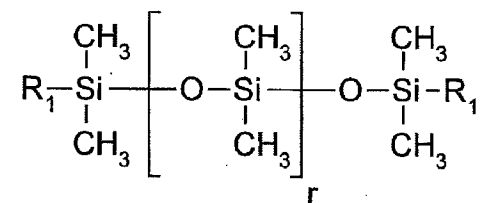
前記界面活性剤（A）が、グリフィン法によるHLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤（a1）を含有する、水性インクジェットインキ。

【請求項2】 前記界面活性剤（A）が、更に、グリフィン法によるHLB値が4以下であるポリシロキサン系界面活性剤（a2）を含有する、請求項1記載の水性インクジェットインキ。

【請求項3】 前記界面活性剤（A）が、更に、グリフィン法によるHLB値が8以上20以下であるポリシロキサン系界面活性剤（a3）を含有する、請求項1又は2に記載の水性インクジェットインキ。

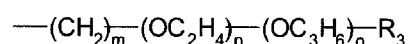
【請求項4】 前記グリフィン法によるHLB値が8以上20以下であるポリシロキサン系界面活性剤（a3）が、下式で表される化合物を含有する、請求項3に記載の水性インクジェットインキ。

【化1】



〔式中、rは1～80の整数を示す。また、R₁は下式で示される基である。〕

【化2】



(式中、 m は1～6の整数、 n は0～50の整数、 o は0～50の整数であり、 $n+o$ は1以上の整数である。 R_3 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又は(メタ)アクリル基である。)]

[請求項5] 前記HLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤(a1)の含有量が、水性インクジェットインキの全重量に対して0.25重量%～5.0重量%の範囲である、請求項1～4のいずれか1項に記載の水性インクジェットインキ。

[請求項6] 前記HLB値が4以下であるポリシロキサン系界面活性剤(a2)の含有量と、前記HLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤(a1)の含有量との比が、0.1:1.0～4.0:1.0である、請求項2～5のいずれか1項に記載の水性インクジェットインキ。

[請求項7] 前記HLB値が8以上20以下であるポリシロキサン系界面活性剤(a3)の含有量と、前記HLB値が3以下であるアセチレンジオール系界面活性剤(a1)の含有量との比が、0.05:1.0～2.5:1.0である、請求項3～6のいずれか1項に記載の水性インクジェットインキ。

[請求項8] 前記HLB値が8以下である水溶性有機溶剤が、ポリオール系溶剤を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の水性インクジェットインキ。

[請求項9] 更に、酸価が1～80mg KOH/gである水溶性樹脂を含有する、請求項1～8のいずれか1項に記載の水性インクジェットインキ。

[請求項10] 前記水溶性樹脂の含有量が、水性インクジェットインキの全重量に対して0.25重量%～15重量%の範囲である、請求項9に記載の水性インクジェットインキ。

[請求項11] 印刷基材と、前記印刷基材の上に請求項1～10のいずれか1項に記載の水性インクジェットインキを用いて形成された塗膜とを有する、印刷物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/010214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/38(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09D11/322(2014.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D11/38, B41J2/01, B41M5/00, C09D11/322

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-251047 A (Seiko Epson Corp.), 20 December 2012 (20.12.2012), claims; paragraphs [0125] to [0130], [0177] to [0181], [0204] to [0211], [0228] to [0231], [0256]; examples (Family: none)	1-11
A	JP 2014-162819 A (Seiko Epson Corp.), 08 September 2014 (08.09.2014), claims; paragraph [0117]; examples & US 2014/0240393 A1 claims; paragraph [0127]; examples & CN 104004414 A	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
27 April 2017 (27.04.17)

Date of mailing of the international search report
16 May 2017 (16.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/010214

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-124238 A (Seiko Epson Corp.), 06 July 2015 (06.07.2015), claims; paragraph [0089]; examples & US 2015/0175825 A1 claims; paragraph [0094]; examples & EP 002889344 A1 & CN 104745004 A & KR 10-2015-0075359 A	1-11
A	JP 2016-017126 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 01 February 2016 (01.02.2016), claims; examples (Family: none)	1-11
A	JP 2015-183027 A (Toyo Ink SC Holdings Co. Ltd.), 22 October 2015 (22.10.2015), claims; examples (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D11/38(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09D11/322(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D11/38, B41J2/01, B41M5/00, C09D11/322

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

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 2012-251047 A (セイコーエプソン株式会社) 2012.12.20, 【特許請求の範囲】、【0125】-【0130】、【0177】-【0181】、【0204】-【0211】、【0228】-【0231】、 【0256】、実施例 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.04.2017

国際調査報告の発送日

16.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

上條 のぶよ

4 V

6288

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-162819 A (セイコーエプソン株式会社) 2014. 09. 08, 【特許請求の範囲】、【0 1 1 7】、実施例 & US 2014/0240393 A1, claims, [0127], examples & CN 104004414 A	1-11
A	JP 2015-124238 A (セイコーエプソン株式会社) 2015. 07. 06, 【特許請求の範囲】、【0 0 8 9】、実施例 & US 2015/0175825 A1, claims, [0094], examples & EP 002889344 A1 & CN 104745004 A & KR 10-2015-0075359 A	1-11
A	JP 2016-017126 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2016. 02. 01, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2015-183027 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2015. 10. 22, 【特許請求の範囲】、実施例 (ファミリーなし)	1-11