

(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
2015 年 7 月 30 日(30.07.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/111645 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/38 (2014.01) *B41M 5/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/051621
- (22) 国際出願日: 2015 年 1 月 22 日(22.01.2015)
- (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 2014-010016 2014 年 1 月 23 日(23.01.2014) JP
- (71) 出願人: サカタインクス株式会社(SAKATA INX CORPORATION) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目 2 3 番 3 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 洋一(SATO Yoichi); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目 2 3 番 3 7 号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP). 小西 廣幸(KONISHI Hiroyuki); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目 2 3 番 3 7 号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP). 森安 員揮(MORIYASU Kazuki); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目 2 3 番 3 7 号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 長谷部 善太郎, 外(HASEBE Zentaro et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 2-9-1 4 発明会館ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: INK COMPOSITION FOR AQUEOUS INK JET

(54) 発明の名称: 水性インクジェット用インク組成物

(57) Abstract: Provided is an ink composition for an aqueous ink jet having superior storage stability, dot extendability and uniformity, even when printing on non-absorbent media. The ink composition for an aqueous ink jet contains a pigment, an alkali-soluble resin, a basic compound, a water-soluble organic solvent, a surfactant (A) and a surfactant (B), and is characterized in that: the surfactant (A) is an acetylenic diol surfactant with a hydrophile-lipophile balance (HLB) of 4 to 9, and the content of the surfactant (A) in the ink composition for an aqueous ink jet is 0.1 to 10 mass%; and the surfactant (B) is an acetylenic diol surfactant with an HLB of 13 to 16, and the content of the surfactant (B) in the ink composition for an aqueous ink jet is 0.1 to 10 mass%.

(57) 要約: 非吸収性メディアに印刷しても、ドット拡張性、ベタ均一性、及び保存安定性に優れる水性インクジェット用インク組成物を提供すること。顔料、アルカリ可溶性樹脂、塩基性化合物、水溶性有機溶剤、界面活性剤 A、及び、界面活性剤 B を含有する水性インクジェット用インク組成物であって、界面活性剤 A が HLB 4～9 のアセチレンジオール系界面活性剤であり、含有量が、水性インクジェット用インク組成物中に 0.1～10 質量%であり、界面活性剤 B が HLB 13～16 のアセチレンジオール系界面活性剤であり、含有量が、水性インクジェット用インク組成物中に 0.1～10 質量%であることを特徴とする、水性インクジェット用インク組成物。



WO 2015/111645 A1

明 細 書

発明の名称：水性インクジェット用インク組成物

技術分野

[0001] 本発明は、コート紙や、ポリ塩化ビニルシートなどの非吸収性メディアに印刷しても、ドット拡張性、ベタ均一性、及び保存安定性に優れる水性インクジェット用インク組成物に関する。

背景技術

[0002] インクジェット印刷方式は、非常に微細なノズルからインク液滴を印刷・記録用基材に直接吐出し、付着させて文字や画像を得る印刷・記録方式である。

水性インクジェット印刷方式は、かつて、印刷ヘッドが走査型であるために印刷に時間がかかる、水性媒体の乾燥が遅いなどの問題から、多量の印刷物の製造に適さないとされていた。

しかし、一方で、通常の印刷方式のような製版工程を必要とせず、また、電子写真方式を含めても、非常に簡単な装置の構成で印刷が可能であるなどの利点があるため、個人や家庭で利用されることがほとんどであった。

[0003] そのため、上記の印刷や乾燥にかかる時間などの問題を解決できれば、オフィスや商業印刷等の産業用途においても、他の印刷方式と競合してなお利用する価値は十分にあると考えられる。このような理由から、インクジェット印刷方式を産業用途で利用するために、最近では印刷装置とインクの両面から、積極的に印刷の高速化と低価格の印刷用紙を適用する技術が検討されている。

[0004] また、産業用途では、安価な普通紙や通常のオフセット紙のような未コート紙だけでなく、コート紙やポリ塩化ビニルシート等の非吸収性メディアの利用も、印刷用基材として検討されている。このようなメディアは、未コート紙等のメディアに比べて表面張力が低いため、インク液滴のメディアに対する接触角が大きくなり、インク液滴が着弾した際にメディア上で濡れ広が

りにくく、そのためドットが十分に拡張せず、濃度感に欠ける印刷物となる。

また、水性インクは非吸収性メディアに対して不均一に濡れ広がる傾向があり、均一な濃度のベタ画像部分で、まだら状の模様が発生する。

[0005] このような不具合は印刷物の価値を損なうため、対策が求められている。加えて、本来のインクジェット印刷方式で要求されるインク性能である、保存安定性、ノズル詰りを起こさずに安定して吐出できる吐出安定性、液滴の飛翔性なども備えていなければならない。

[0006] 非吸収性メディアに対する水性インクの濡れを改善する技術として、インク中に界面活性剤を導入する事が挙げられる。とりわけ、アセチレンジオール系界面活性剤は、他種の界面活性剤と比較して、水性インクジェット用インク組成物の表面張力を低下させ、また、インク液膜をメディア上に均一に形成させる能力に秀でている。このような技術の例は特許文献 1、2 に挙げられている。

しかしながら、このような技術を利用しても、ドット拡張性及びベタ部の均一性は不十分であるため、近年更に高まっている印刷品質の要求レベルに達していない。

また、アセチレンジオール系界面活性剤は、水性インクジェット用インク組成物の表面張力を低下させる効果が高い一方で、水性インクジェット用インク組成物から分離する傾向が強く、保存安定性に対する悪影響が認められる。

[0007] 以上のように、水性インクジェット印刷方式で、コート紙やポリ塩化ビニルシート等の非吸収性メディアの利用が検討される中、ドット拡張性に優れ、かつベタ部の均一性に優れ、さらに保存安定性が良好な水性インクジェット用インク組成物を得ることは困難というのが現状である。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2010-89370号

特許文献2：特開2013-129711号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、保存安定性に優れ、かつ非吸収性メディア（コート紙、ポリ塩化ビニルシート等）に印刷しても、ドット拡張性に優れ、及びベタ部の均一性に優れる水性インクジェット用インク組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、以下の水性インクジェット用インク組成物を発明した。

（１）顔料、アルカリ可溶性樹脂、塩基性化合物、水溶性有機溶剤、界面活性剤A、及び、界面活性剤Bを含有する水性インクジェット用インク組成物であって、界面活性剤AがHLB4～9のアセチレンジオール系界面活性剤であり、界面活性剤Aの含有量が、水性インクジェット用インク組成物中に0.1～10質量％であり、界面活性剤BがHLB13～16のアセチレンジオール系界面活性剤であり、界面活性剤Bの含有量が、水性インクジェット用インク組成物中に0.1～10質量％である水性インクジェット用インク組成物。

（２）界面活性剤Aの含有量が、水性インクジェット用インク組成物中に0.2～3質量％である（１）記載のインクジェット用インク組成物。

（３）界面活性剤Bの含有量が、水性インクジェット用インク組成物中に0.2～3質量％である（１）又は（２）記載のインクジェット用インク組成物。

（４）水溶性有機溶剤の含有量が、水性インクジェット用インク組成物中に20～30質量％である請求項（１）～（３）のいずれかに記載の水性インクジェット用インク組成物。

（５）樹脂エマルションを含んでなる（１）～（４）のいずれかに記載の水性インクジェット用インク組成物。

発明の効果

[0011] 本発明の水性インクジェット用インク組成物によれば、インク組成物自体の保存安定性に優れると共に、非吸収性メディア（コート紙、ポリ塩化ビニルシート等）に印刷しても、ドット拡張性に優れ、かつベタ部の均一性にも優れるという顕著な効果を発揮することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明者等は、特にHLBが4～9と低いアセチレンジオール系界面活性剤、及びHLBが13～16と高いアセチレンジオール系界面活性剤の双方を水性インクジェット用インクに含有させることにより、新規の水性インクジェット用インク組成物を開発した。

[0013] 本発明によると、印刷時においてインクがメディアの表面に着弾後、HLBが低いアセチレンジオール系界面活性剤により低下されたインクの表面張力を反映して、インク液滴のメディア表面に対する接触角を低下させてメディア表面への濡れを促進し、ドットを十分に拡張させる。さらに、HLBが高いアセチレンジオール系界面活性剤により、インク液滴をメディア上で均一に濡れ広がらせ、ベタ画像部分で均一なベタを形成する。

さらに、HLBが高いアセチレンジオール系界面活性剤は、HLBが低いアセチレンジオール系界面活性剤と水性インクジェット用インク組成物を相溶させる機能を持ち、両者が分離することを抑制する。

このような機構により、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

[0014] 上記HLBは、界面活性剤の分野で利用されている分子の親水性部分と疎水性部分のバランス（Hydrophile-Lipophile Balance）を表すものであり、0から20までの値を有し、HLBの数値が大きいものほど親水性が高いと言える。本発明では、以下のグリフィンの式により定義されるHLB値を用いている。

〔グリフィンの式〕

$$HLB = 20 \times \text{界面活性剤中の親水部の式量の総和} / \text{界面活性剤の分子量}$$

[0015] 以下、本発明の水性インクジェット用インク組成物について、その成分毎に具体的に説明する。

(顔料)

上記顔料としては、一般にインクジェット用インクで使用される各種の無機顔料や有機顔料を挙げることができる。具体的には、上記無機顔料としては、酸化チタン、ベンガラ、アンチモンレッド、カドミニウムイエロー、コバルトブルー、群青、紺青、カーボンブラック、黒鉛等の有色顔料（白色、黒色等の無彩色の着色顔料も含める）、及び、炭酸カルシウム、カオリン、クレー、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルク等の体質顔料を挙げることができる。上記有機顔料としては、溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料、縮合多環顔料等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、上記顔料としては、特に、鮮明な色相の表現を可能とする点から、具体的には、C. I. Pigment Red 5、7、12、57：1、122、146、202、282等の赤色系顔料；C. I. Pigment Blue 1、2、15：3、15：4、16、17、60等の青色系顔料；C. I. Pigment Violet 19等の紫色系顔料；C. I. Pigment Yellow 12、13、14、17、74、83、93、128、139、151、154、155、180、185、213等の黄色系顔料；C. I. Black 7（カーボンブラック）等が好ましい。

[0016] なお、本発明においては、顔料として、顔料粒子の表面に極性官能基を化学反応で導入した自己分散顔料、顔料をポリマー粒子で被覆した被覆型顔料粒子も使用可能である。尚、上記自己分散顔料、被覆型顔料粒子以外の顔料を使用する場合は、後述するアルカリ可溶性樹脂及び塩基性化合物を使用して顔料分散用樹脂とし、水性媒体中に顔料を分散させるとよい。

本発明の水性インクジェット用インク組成物中の上記顔料の含有量は、1

～10質量%であることが好ましく、2～6質量%であることがより好ましい。

[0017] (アルカリ可溶性樹脂)

上記アルカリ可溶性樹脂としては、通常のインクや塗料の顔料分散用として使用されている、塩基性化合物の存在下で水性媒体に可溶の共重合体樹脂が利用できる。

このようなアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、カルボキシル基を有する単量体、好ましくは、顔料との吸着性を向上させるための疎水性基を含有する単量体との共重合体、あるいはこれらの単量体と必要に応じて他の重合可能な単量体と共に反応させて得られる共重合体を利用できる。

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

[0018] また、上記顔料との吸着性を向上させるための疎水性基を含有する単量体としては、例えば、長鎖アルキル基を有する単量体として、(メタ)アクリル酸等のラジカル重合性不飽和カルボン酸の炭素数が8以上のアルキルエステル類(例えば、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシステアリル(メタ)アクリレート等)、炭素数が8以上のアルキルビニルエーテル類(例えば、ドデシルビニルエーテルなど)、炭素数が8以上の脂肪酸のビニルエステル類(例えば、ビニル2-エチルヘキサノエート、ビニラウレート、ビニルステアレートなど)、脂環族炭化水素基を有する単量体として、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等、芳香族炭化水素基を有する単量体として、ベンジル(メタ)アクリレート、スチレン、 α -スチレン、ビニルトルエン等のスチレン系単量体等が挙げられる。

[0019] また、上記必要に応じて使用する他の重合可能な単量体としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシルなどの（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等が挙げられる。

上記の単量体を共重合して得られるアルカリ可溶性樹脂において、水性媒体中への樹脂の溶解性向上及び印刷物の耐水性の低下防止を考慮する場合には、ガラス転移温度 $10\sim50^{\circ}\text{C}$ 、酸価 $100\sim300\text{mg KOH/g}$ 、重量平均分子量が $10,000\sim50,000$ である。アルカリ可溶性樹脂の酸価が 100mg KOH/g 未満の場合は水性媒体中への樹脂の溶解性が低下する傾向があり、一方 300mg KOH/g を超えると得られる印刷物の耐水性が低下する傾向がある。

[0020] また、印刷物の耐ブロッキング性の向上及び耐折り曲げ性の向上を図る場合には、アルカリ可溶性樹脂のガラス転移温度が $10\sim50^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $20\sim45^{\circ}\text{C}$ であることがさらに好ましい。アルカリ可溶性樹脂のガラス転移温度が 10°C 未満の場合は得られる印刷物の耐ブロッキング性が低下する傾向があり、一方 50°C を超えると耐折り曲げ性が低下する傾向がある。

[0021] さらに、印刷物の耐擦過性をさらに向上させ、かつ顔料の分散性の向上を図る場合には、アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量を $10,000\sim50,000$ とすることが好ましく、 $20,000\sim30,000$ とすることがさらに好ましい。

アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量が $10,000$ 未満の場合には顔料の分散安定性や得られる印刷物の耐擦過性が低下する傾向にあり、一方 $50,000$ を超えると、粘度が高くなるため好ましくない。

上記アルカリ可溶性樹脂の含有量は、水性インクジェット用インク組成物に含まれる顔料 100 質量部に対して $10\sim60$ 質量部であることが好まし

く、15～50質量部であることがさらに好ましい。アルカリ可溶性樹脂の含有量が上記の範囲より少ない場合は、水性媒体への顔料の分散性が低下する傾向にある。一方、上記の範囲を超える場合は、粘度が高くなるため好ましくない。

[0022] ここで、上記したアルカリ可溶性樹脂のガラス転移温度、酸価、及び重量平均分子量は、以下の方法により求めることができる。

<ガラス転移温度>

ガラス転移温度は、下記のW o o dの式により求めた理論上のガラス転移温度である。

W o o dの式： $1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + W_3/T_{g3} + \dots + W_x/T_{gx}$

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

[0023] <酸価>

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

[0024] <重量平均分子量>

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

[0025] (塩基性化合物)

本発明にて使用される塩基性化合物の具体例としては、水酸化ナトリウム

、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、メチルアミン、エチルアミン、モノエタノールアミン、N，N－ジメチルエタノールアミン、N，N－ジエチルエタノールアミン、N，N－ジブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N－メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、N－メチルモルホリン、N－エチルモルホリン等の有機塩基性化合物を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0026] (水性媒体)

本発明の水性インクジェット用インク組成物で使用する水性媒体としては、水及び水溶性有機溶剤から構成される水性媒体を挙げることができる。

上記水としては、金属イオン等を除去したイオン交換水ないし蒸留水が好ましい。

また、水溶性有機溶剤を含有させることにより、保存安定性、吐出安定性、インクの飛翔性等で、より優れたインクジェット印刷適性を付与することができる場合がある。このような水溶性有機溶剤としては、例えば、モノアルコール類、多価アルコール類、多価アルコールの低級アルキルエーテル類、ケトン類、エーテル類、エステル類、窒素含有化合物類等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0027] 上記モノアルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、n－プロパノール、n－ブタノール、n－ペンタノール、n－ヘキサノール、n－ヘプタノール、n－オクタノール、n－ノニルアルコール、n－デカノール、またはこれらの異性体、シクロペンタノール、シクロヘキサノール等が挙げられ、好ましくはアルキル基の炭素数が1～6のアルコールである。

[0028] 上記多価アルコールの具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，3－ブチレングリコール、1，4－ブチレングリコール、1，2－ペンタンジオール、1，5－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1，2－ヘキサジオール、1，6－ヘキサジオール、1，2－シクロヘキサジオール、ヘプタンジオール、1，8－オクタンジオール、

1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール等が挙げられる。

[0029] 上記多価アルコールの低級アルキルエーテル類の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル等が挙げられる。

[0030] 上記ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

上記エーテル類の具体例としては、イソプロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン等が挙げられる。

上記エステル類の例としては、プロピレンカルボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、乳酸エチル、酪酸エチル、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、及び ϵ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクタム等の環状エステル等が挙げられる。

上記窒素含有化合物の例としては、尿素、ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、オクチルピロリドン等が挙げられる。

上記水溶性有機溶剤の含有量は、水性インクジェット用インク組成物中20～30質量%が好ましい。

[0031] (界面活性剤)

本発明にて使用される界面活性剤Aとしては、エアープロダクツ社製のサーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノール104BC、サーフィノール104DPM、サーフィノール104PA、サーフィノール104PG-50、サーフィノール420、サーフィノール440、日信化学工業社製のオルフィンE1004等が挙げられる。

上記界面活性剤Aの含有量は、水性インクジェット用インク組成物中0.1～10質量%であることが好ましく、0.2～3質量%であることがさらに好ましく、0.4～3質量%であることがより好ましい。界面活性剤Aの含有量が0.1質量%未満の場合はドット拡張性が悪化する傾向にあり、一方10質量%を超える場合はインクの保存安定性が悪化する傾向にあるので好ましくない。

[0032] 本発明にて使用される界面活性剤Bの例としては、エアープロダクツ社製のサーフィノール465、日信化学工業社製のオルフィンE1010、オルフィンE1020等が挙げられる。

上記界面活性剤Bの含有量は、水性インクジェット用インク組成物中0.1～10質量%であることが好ましく、0.2～3質量%であることがさらに好ましく、0.4～3質量%であることがより好ましい。界面活性剤Bの含有量が0.1質量%未満の場合はインクの保存安定性及び印刷物のベタ均一性が低下する傾向にあり、一方10質量%を超える場合はインクの保存安定性が悪化する傾向にあるので好ましくない。

[0033] (樹脂エマルション)

上記樹脂エマルションの例としては、アクリル系樹脂エマルション、スチレン-アクリル系樹脂エマルション、ポリエステル系樹脂エマルション、ポリウレタン系樹脂エマルション、ポリ酢酸ビニル系樹脂エマルション、ポリ

塩化ビニル系樹脂エマルション、ポリブタジエン系樹脂エマルション、ポリエチレン系樹脂エマルション等が挙げられる。中でも、得られる印刷物の外観及び各種耐性に優れることから、スチレン-アクリル系樹脂エマルションが好ましい。

上記樹脂エマルションの含有量は、インクジェット用インク組成物中、固形分として1～10質量%であることが好ましく、2～5質量%であることがさらに好ましい。

樹脂エマルションの含有量が固形分として1質量%未満の場合は、得られる印刷物の外観及び各種耐性が低下する傾向にあり、一方10質量%を超える場合はインクの吐出が不安定になる傾向にあるので好ましくない。

[0034] (添加剤)

さらに、本発明の水性インクジェット用インク組成物には、目的に応じて公知の顔料分散剤、防黴剤、防錆剤、増粘剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、保存性向上剤、消泡剤、PH調整剤等の添加剤も添加することもできる。

[0035] [水性インクジェット用インク組成物の製造方法]

以上の構成成分を用いて本発明の水性インクジェット用インク組成物を製造する方法としては、

(1) 顔料、塩基性化合物の存在下にアルカリ可溶性樹脂を水中に溶解した水性樹脂ワニス、必要に応じて顔料分散剤等を混合した後、各種分散機、例えばボールミル、アトライター、ロールミル、サンドミル、アジテーターミル等を利用して顔料を分散し、さらに残りの材料を添加して、水性インクジェット用インク組成物を調製する方法（以下、製造方法1と記載する）、

(2) 上記の方法で顔料を分散した後、酸析法や再公表WO2005/116147号公報に記載のイオン交換手段等により、顔料表面にアルカリ可溶性樹脂を析出させた樹脂被覆顔料を得、次いで得られた樹脂被覆顔料を塩基性化合物で中和し、各種分散機（高速攪拌装置等）を用いて水に再分散し、さらに残りの材料を添加して、水性インクジェット用インク組成物を調製する方法（以下、製造方法2と記載する）等を挙げることができる。

中でも、水性インクジェット用インク組成物の保存安定性が更に良好になることから製造方法（２）が好ましい。

このようにして得られた本発明の水性インクジェット用インク組成物は製造後の初期粘度が $2.0 \sim 10.0 \text{ mmPa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $3.0 \sim 7.0 \text{ mmPa} \cdot \text{s}$ の範囲とする。

[0036] [印刷方法]

次に、本発明の水性インクジェット用インク組成物を用いた印刷方法について説明する。

本発明の水性インクジェット用インク組成物の印刷用メディアとしては、アート紙、インクジェット専用紙、インクジェット光沢紙等のコート紙、ポリ塩化ビニルシートのようなプラスチック系基材等の他、普通紙やオフセット紙等の未コート紙も利用できる。

そして、例えば、本発明の上記水性インクジェット用インク組成物を、インクカートリッジに収容し、該インクカートリッジをシングルパス方式等のインクジェット記録装置に装着して、ノズルから上記印刷用基材へ噴射することによりインクジェット印刷をすることができる。

実施例

[0037] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「％」は「質量％」を意味するものである。

[0038] <水性樹脂ワニス>

ガラス転移温度 40°C 、重量平均分子量 $30,000$ 、酸価 185 mg KOH/g の、アクリル酸／*n*-ブチルアクリレート／ベンジルメタクリレート／スチレン共重合体 20 質量部を水酸化カリウム 2.5 質量部と水 77.5 質量部との混合溶液に溶解させて、固形分 20% の水性樹脂ワニスを得た。

[0039] <水性ブラックインクベースの調製>

上記水性樹脂ワニスの２３．７質量部に水６４．３質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスを調製した。このワニスに、更にカーボンブラック（商品名プリンテックス９０、デグサ社製）の１２質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性ブラックインクベースを調製した。

[0040] ＜水性イエローインクベースの調製＞

上記水性樹脂ワニスの２３．７質量部に水６４．３質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスを調製した。このワニスに、更にイエロー顔料（商品名ノバパームイエロー４Ｇ０１、クラリアント社製）の１２質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性イエローインクベースを調製した。

[0041] ＜水性マゼンタインクベースの調製＞

上記水性樹脂ワニスの２３．７質量部に水６４．３質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスを調製した。このワニスに、更にマゼンタ顔料（商品名インクジェットマゼンタＥ５Ｂ０２、クラリアント社製）の１２質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性マゼンタインクベースを調製した。

[0042] ＜水性シアンインクベースの調製＞

上記水性樹脂ワニスの２３．７質量部に水６４．３質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスを調製した。このワニスに、更にシアン顔料（商品名ヘリオゲンブルーＬ７１０１Ｆ、ＢＡＳＦ社製）の１２質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性シアンインクベースを調製した。

[0043] ＜界面活性剤Ａ＞

サーフィノール４２０（固形分１００％、ＨＬＢ４、エアープロダクツ社製）

オルフィンＥ１００４（固形分１００％、ＨＬＢ７～９、日信化学社製）

[0044] ＜界面活性剤Ｂ＞

オルフィンE1010（固形分100%、HLB13～14、日信化学社製）

オルフィンE1020（固形分100%、HLB15～16、日信化学社製）

[0045] ＜樹脂エマルション＞

ネオクリルA-1091（固形分45%、スチレン-アクリル系エマルション、DSM Neoresins社製）

[0046] ＜実施例1～11、比較例1～7の水性インクジェット用インク組成物＞

表1の質量割合となるように、上記水性各色インクベース、上記界面活性剤、上記エマルション、水溶性有機溶剤としてのプロピレングリコール、及び、水を攪拌混合して、実施例1～11、比較例1～7の水性インクジェット用インク組成物を得た。

[0047] ＜水性インクジェット用インク組成物の印刷評価＞

以下の評価方法により評価し、それらの結果を表1に示す。

（保存安定性）

実施例1～11、比較例1～7の水性インクジェット用インク組成物をガラス瓶に充填し、23℃で1日間静置した後、水性インクジェット用インク組成物の分離状態を観察して、保存安定性を評価した。

評価基準

○：液相の分離がなく、均一であるもの

×：液相の分離が認められる、不均一なもの

[0048] （ドット拡張性）

実施例1～11、比較例1～7の水性インクジェット用インク組成物の2μLをOKトップコート+紙（王子製紙社製）の上に滴下して、23℃において接触角計DM701（協和界面科学社製）を用いて接触角を測定して、ドット拡張性を評価した。

評価基準

○：接触角が16°以下のもの

[illegible]

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
ブラックインクベース		34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0
イエローインクベース								
マゼンタインクベース								
シアンインクベース								
樹脂エマルジョン	ネオクリルA-1091	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
界面活性剤A	サーフィノール420	0.5	1.0			0.5		
	オルフィンE1004			1.0		1.0	12.0	1.0
界面活性剤B	オルフィンE1010				1.0		1.0	12.0
	オルフィンE1020							
水溶性有機溶剤	プロピレングリコール	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
水		33.5	33.0	33.0	33.0	32.5	21.0	21.0
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
保存安定性		○	×	○	○	○	×	×
ドット拡張性		△	△	△	×	○	○	○
ベタ均一性		△	△	△	○	△	○	○

[0051] 実施例1～11の結果によると、本発明の水性インクジェット用インク組成物は、保存安定性、ドット拡張性、及びベタ均一性が良好であり、顔料の種類に影響されず安定した性質を有することが分かる。

比較例1では、界面活性剤Aとしてサーフィノール420のみを使用した場合には、ドット拡張性及びベタ均一性が不十分であった。

そこで、比較例2として、比較例1においてサーフィノール420を増量すると、かえって保存安定性が損なわれた。

比較例3では、界面活性剤AとしてオルフィンE1004のみを使用した場合、比較例1と同様にドット拡張性及びベタ均一性が不十分であった。

比較例4では、界面活性剤BとしてオルフィンE1010のみを使用した場合、保存安定性とベタ均一性が良好であるが、ドットが拡張しない結果であった。

比較例5では、界面活性剤Aとしてサーフィノール420とオルフィンE1004を併用した場合には、保存安定性とドット拡張性が良好であるが、ベタ均一性が不十分であった。

比較例6及び7では、界面活性剤AまたはBを過剰に含有すると、いずれ

の場合でも保存安定性が損なわれた。

請求の範囲

- [請求項1] 顔料、アルカリ可溶性樹脂、塩基性化合物、水溶性有機溶剤、界面活性剤A、及び、界面活性剤Bを含有する水性インクジェット用インク組成物であって、界面活性剤AがHLB4～9のアセチレンジオール系界面活性剤であり、界面活性剤Aの含有量が、水性インクジェット用インク組成物中に0.1～10質量%であり、界面活性剤BがHLB13～16のアセチレンジオール系界面活性剤であり、界面活性剤Bの含有量が、水性インクジェット用インク組成物中に0.1～10質量%である水性インクジェット用インク組成物。
- [請求項2] 界面活性剤Aの含有量が、水性インクジェット用インク組成物中に0.2～3質量%である請求項1記載のインクジェット用インク組成物。
- [請求項3] 界面活性剤Bの含有量が、水性インクジェット用インク組成物中に0.2～3質量%である請求項1又は2記載のインクジェット用インク組成物。
- [請求項4] 水溶性有機溶剤の含有量が、水性インクジェット用インク組成物中に20～30質量%である請求項1～3のいずれかに記載の水性インクジェット用インク組成物。
- [請求項5] 樹脂エマルションを含んでなる請求項1～4のいずれかに記載の水性インクジェット用インク組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/051621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-235387 A (Seiko Epson Corp.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims; paragraphs [0034] to [0043], [0050], [0073] to [0078], [0083]; examples; tables 2 to 76 & US 2009/0233059 A1	1-5 5
X Y	JP 2008-138064 A (Seiko Epson Corp.), 19 June 2008 (19.06.2008), claims; paragraphs [0013] to [0023], [0026], [0028] to [0030]; examples (Family: none)	1-5 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 April 2015 (16.04.15)

Date of mailing of the international search report
28 April 2015 (28.04.15)

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/JP2015/051621

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2003/033602 A1 (Seiko Epson Corp.), 24 April 2003 (24.04.2003), claims; examples; particularly, paragraphs [0398], [0425], [0633], [0654], [0966], [0987], [1028], [1049], [1090], [1111], [1149], [1170] & JP 2008-69355 A & US 2005/0124726 A1 & US 2014/0221536 A1 & EP 1443085 A1 & TW 243843 B & CN 1585804 A & CN 101575469 A	1-4 5
X Y	JP 2007-277287 A (Seiko Epson Corp.), 25 October 2007 (25.10.2007), claims; examples; particularly, paragraphs [0040] to [0042], [0045] (Family: none)	1-4 5
X Y	JP 2004-306441 A (Seiko Epson Corp.), 04 November 2004 (04.11.2004), claims; examples; particularly, paragraphs [0189], [0252] (Family: none)	1-4 5
X Y	JP 2004-98403 A (Seiko Epson Corp.), 02 April 2004 (02.04.2004), claims; examples; particularly, paragraphs [0208], [0271] (Family: none)	1-4 5
X Y	JP 2004-98402 A (Seiko Epson Corp.), 02 April 2004 (02.04.2004), claims; examples; particularly, paragraphs [0206], [0269] (Family: none)	1-4 5
X Y	JP 2004-98401 A (Seiko Epson Corp.), 02 April 2004 (02.04.2004), claims; examples; particularly, paragraphs [0210], [0273] (Family: none)	1-4 5
X Y	JP 2004-74434 A (Seiko Epson Corp.), 11 March 2004 (11.03.2004), claims; examples; particularly, paragraphs [0209], [0271] (Family: none)	1-4 5
X Y	JP 2004-74433 A (Seiko Epson Corp.), 11 March 2004 (11.03.2004), claims; examples; particularly, paragraphs [0219], [0282] (Family: none)	1-4 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/051621

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-101043 A (Seiko Epson Corp.), 01 May 2008 (01.05.2008), claims; examples; particularly, paragraphs [0039] to [0042] (Family: none)	1-4 5
A	JP 2013-170198 A (Sakata INX Corp.), 02 September 2013 (02.09.2013), claims; examples (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

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

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-235387 A（セイコーエプソン株式会社）2009.10.15, 特許 請求の範囲, 【0034】 - 【0043】, 【0050】, 【0073】 - 【0078】, 【0083】, 実施例, 表 2-表 76 & US 2009/0233059 A1	1-5 5
X Y	JP 2008-138064 A（セイコーエプソン株式会社）2008.06.19, 特許 請求の範囲, 【0013】 - 【0023】, 【0026】, 【0028】 - 【0030】, 実施 例（ファミリーなし）	1-5 5

☒ 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

1 6 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

服部 芙美

4 V

4 7 6 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

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
X Y	WO 2003/033602 A1 (セイコーエプソン株式会社) 2003.04.24, 特許請求の範囲, 実施例, 特に【0398】, 【0425】, 【0633】, 【0654】, 【0966】, 【0987】, 【1028】, 【1049】, 【1090】, 【1111】, 【1149】, 【1170】 & JP 2008-69355 A & US 2005/0124726 A1 & US 2014/0221536 A1 & EP 1443085 A1 & TW 243843 B & CN 1585804 A & CN 101575469 A	1-4 5
X Y	JP 2007-277287 A (セイコーエプソン株式会社) 2007.10.25, 特許請求の範囲, 実施例, 特に【0040】 - 【0042】, 【0045】 (ファミリーなし)	1-4 5
X Y	JP 2004-306441 A (セイコーエプソン株式会社) 2004.11.04, 特許請求の範囲, 実施例, 特に【0189】, 【0252】 (ファミリーなし)	1-4 5
X Y	JP 2004-98403 A (セイコーエプソン株式会社) 2004.04.02, 特許請求の範囲, 実施例, 特に【0208】, 【0271】 (ファミリーなし)	1-4 5
X Y	JP 2004-98402 A (セイコーエプソン株式会社) 2004.04.02, 特許請求の範囲, 実施例, 特に【0206】, 【0269】 (ファミリーなし)	1-4 5
X Y	JP 2004-98401 A (セイコーエプソン株式会社) 2004.04.02, 特許請求の範囲, 実施例, 特に【0210】, 【0273】 (ファミリーなし)	1-4 5
X Y	JP 2004-74434 A (セイコーエプソン株式会社) 2004.03.11, 特許請求の範囲, 実施例, 特に【0209】, 【0271】 (ファミリーなし)	1-4 5
X Y	JP 2004-74433 A (セイコーエプソン株式会社) 2004.03.11, 特許請求の範囲, 実施例, 特に【0219】, 【0282】 (ファミリーなし)	1-4 5
X Y	JP 2008-101043 A (セイコーエプソン株式会社) 2008.05.01, 特許請求の範囲, 実施例, 特に【0039】 - 【0042】 (ファミリーなし)	1-4 5
A	JP 2013-170198 A (サカタインクス株式会社) 2013.09.02, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-5