

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月24日(24.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/219022 A1

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/046904

(22) 国際出願日: 2023年12月27日(27.12.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-067340 2023年4月17日(17.04.2023) 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23番37号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 中島 興範 (NAKASHIMA, Okinori); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目23番37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23番37号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP). 植田 恵理 (UEDA, Eri); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP). 佐野 孝明 (SANO, Takaaki); 〒5500002 大阪府大

阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人お茶の水内外特許事務所 (OCHANOMIZU INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1010061 東京都千代田区神田三崎町2-21-2 プライム水道橋ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,

(54) Title: INK COMPOSITION FOR INK-JET PRINTING

(54) 発明の名称: インクジェット印刷用インク組成物

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of improving the image quality by stabilizing the discharge stability of an aqueous ink composition for inkjet printing that contains a resin emulsion. Provided as a solution is an ink composition for inkjet printing that contains a pigment (A), a water-soluble organic solvent (B), a resin emulsion (C), a surfactant (D), and water (E). The water-soluble organic solvent (B) has two or more hydroxyl groups in the molecule and has an SP value of $12.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ or more. The water-soluble organic solvent (B) content is 15.0-50.0 mass%. The solids content of the resin emulsion (C) is 0.1-10 mass%. The surfactant (D) contains predetermined amounts of an acetylene glycol surfactant (D-1), a silicone surfactant (D-2), and an alcohol ethoxylate surfactant (D-3).

(57) 要約: 樹脂エマルジョンを含有する、インクジェット印刷用の水性インク組成物において、その吐出安定性を安定化させて、印刷物の画質を高めることを課題とする。解決手段として、顔料 (A)、水溶性有機溶媒 (B)、樹脂エマルジョン (C)、界面活性剤 (D) および水 (E) を含有し: 水溶性有機溶媒 (B) は、分子内に2以上の水酸基を有し、かつ $12.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上のSP値を有し; 水溶性有機溶媒 (B)の含有量は15.0~50.0質量%であり; 樹脂エマルジョン (C)の固形分含有量は0.1~10質量%であり; 界面活性剤 (D)が、アセチレングリコール系界面活性剤 (D-1)、シリコン系界面活性剤 (D-2)、アルコールエトキシレート系界面活性剤 (D-3)を所定量含む、インクジェット印刷用インク組成物を提供する。

IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： インクジェット印刷用インク組成物

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット印刷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による印刷層は一般的に薄膜であるため、インクジェット印刷用インク組成物に樹脂微粒子を添加することで、インク塗膜の成膜性を高めたり、乾燥速度を上げて、かつ印刷層の剥がれを抑制したりすることができる。また、インクジェット印刷用インク組成物に樹脂微粒子を添加することで、印刷層の画質の向上等も図られる。

[0003] しかしながら、樹脂微粒子を含有するインクジェット印刷用インク組成物は、固形分を含有するために、その吐出安定性が低下することがあった。この吐出安定性を改善するための技術がいくつか提案されている（特許文献1及び2）。特許文献1及び2には、樹脂微粒子を構成するバインダー樹脂のモノマー組成を特定のものとしつつ、溶媒を特定のSP値を有する水溶性有機溶媒としたインクジェット印刷用インク組成物が提案されている。

[0004] また、インクジェット印刷用インク組成物に2種以上の界面活性剤を含有させることで、画像品質を改善することが報告されている（特許文献3～6）。特許文献3には、シリコーン界面活性剤とアセチレングリコール系界面活性剤とを配合した水系インク組成物が開示されており；特許文献4には、シリコーン系界面活性剤とノニオン系界面活性剤とを配合したインクが開示されており；特許文献5には、界面活性剤とともに特定の消泡剤を配合したインク組成物が開示されており、それぞれ、高画質な画像を提供するインクジェット印刷用インクであるとしており；特許文献6には、アセチレン系界面活性剤とノニオン性界面活性剤とを配合したインク組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2020-180178号公報
特許文献2：国際公開第2020/218287号
特許文献3：特開2019-119786号公報
特許文献4：特開2020-50705号公報
特許文献5：特開2012-193268号公報
特許文献6：特許第7210802号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 前述の通り、樹脂微粒子等の固形分を含有するインクジェット印刷用インク組成物の吐出安定性を改善する技術が提案されているが、依然として、十分な吐出安定性が得られないことがある。特に、高速のインクジェット印刷をする（インク吐出周波数を高速化する）場合や、インクジェット印刷で連続印刷する場合に吐出安定性が悪化して、ベタ印刷部にスジが発生したり、直線印刷部が蛇行してしまったりすることがあった。また、アセチレン系界面活性剤は、インク組成物の吐出安定性を高める作用がある一方、印刷物のブロッキングが発生しやすくなることがあった。また、シリコーン系界面活性剤は、インク組成物の吐出安定性を高める作用がある一方、ラミネート性が低下する懸念があった。

- [0007] そこで本発明は、樹脂エマルジョンを含有する、インクジェット印刷用の水性インク組成物であって、その吐出安定性（特に、連続印刷したときの吐出安定性）を安定化させて画質を高めつつ、好ましくは印刷物のブロッキングの発生を抑制し、更に好ましくは印刷塗膜のラミネート性の低下を抑制することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0008] すなわち本発明は、以下に示すインクジェット印刷用インク組成物に関する。

[1] 顔料 (A)、水溶性有機溶媒 (B)、樹脂エマルジョン (C)、界面活性剤 (D)、および水 (E) を含有する、インクジェット印刷用インク組成物であって：

前記水溶性有機溶媒 (B) は、その分子内に 2 以上の水酸基を有し、かつ $12.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上の、式： $\{ (\Delta H - RT) \div (M \div D) \}^{1/2}$ (式において、 ΔH は蒸発潜熱 (cal/mol)、 R は気体定数 (1.99 (cal/K · mol))、 T は温度 (K)、 M は分子量 (g/mol)、 D は密度 (g/cm³) を示す) で算出される 25°C (298K) での SP 値を有し；

前記水溶性有機溶媒 (B) のインク組成物に対する含有量は 15.0 ~ 50.0 質量% であり；

前記樹脂エマルジョン (C) のインク組成物に対する固形分含有量は 0.1 ~ 10 質量% であり；

前記界面活性剤 (D) が、アセチレングリコール系界面活性剤 (D-1) と、シリコーン系界面活性剤 (D-2) と、アルコールエトキシレート系界面活性剤 (D-3) と、を含み；

前記界面活性剤 (D) のインク組成物に対する合計含有量は 0.1 質量% 以上かつ 3.0 質量% 以下であり；

前記アセチレングリコール系界面活性剤 (D-1) と前記シリコーン系界面活性剤 (D-2) との質量含有比率 $[(D-1) / (D-2)]$ が、1.0 ~ 10.0 であり；かつ

前記アセチレングリコール系界面活性剤 (D-1) と前記アルコールエトキシレート系界面活性剤 (D-3) との質量含有比率 $[(D-1) / (D-3)]$ が、0.1 ~ 10.0 である

インクジェット印刷用インク組成物。

[0009] また本発明は、好ましい形態として、以下に示すインクジェット印刷用インク組成物に関する。

[2] 前記シリコーン系界面活性剤 (D-2) と前記アルコールエトキシレート系界面活性剤 (D-3) との含有質量比率 $[(D-2) / (D-3)]$ が、0.

1～2. 0である、前記〔1〕に記載のインクジェット印刷用インク組成物。

〔3〕前記インクジェット印刷用インク組成物に溶解しているアルカリ可溶性樹脂をさらに含む、前記〔1〕又は〔2〕に記載のインクジェット印刷用インク組成物。

〔4〕前記水溶性有機溶媒（B）は、 $16.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下の前記SP値を有する、前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のインクジェット印刷用インク組成物。

発明の効果

[0010] 本発明のインクジェット印刷用インク組成物は、固形分である樹脂エマルジョンを含有しながら、吐出安定性、とりわけ高速のインクジェット印刷をする（インク吐出周波数を高速化する）場合や、インクジェット印刷で連続印刷する場合に吐出安定性が高く、かつ高品質な画質を有する印刷物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] [1. インクジェット印刷用インク組成物の組成]

本発明のインクジェット印刷用インク組成物（以下、単に「インク組成物」ともいう）は、顔料（A）、水溶性有機溶媒（B）、樹脂エマルジョン（C）、界面活性剤（D）、および水（E）を含有し、その他の任意の成分を含んでいてもよい。

[0012] [1-1. 顔料（A）]

本発明のインクジェット印刷用インク組成物に含まれる顔料（A）は、インク組成物に着色力や隠蔽力等を付与するために添加される成分であり、例えば着色顔料、白色顔料、金属パウダー等が挙げられる。このような顔料としては、従来からインク組成物に使用されている、例えば下記の有機及び／又は無機顔料を特に制限なく挙げるができる。

[0013] 顔料の例には、染料レーキ顔料、アゾ系、ベンゾイミダゾロン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アントラキノン系、ジオキサジン系、インジ

ゴ系、チオインジゴ系、ペリレン系、ペリノン系、ジケトピロロピロール系、イソインドリノン系、ニトロ系、ニトロソ系、フラバンスロン系、キノフタロン系、ピランスロン系、インダンスロン系の各種有機顔料、及び各種無機顔料等が挙げられる。

[0014] イエロー顔料としては、例えば、C. I. Pigment Yellow 1、2、3、12、13、14、16、17、42、73、74、75、81、83、87、93、95、97、98、108、109、114、120、128、129、138、139、150、151、155、166、180、184、185、213等が挙げられる。

[0015] マゼンタ顔料としては、例えば、C. I. Pigment Red 5、7、12、22、38、48 : 1、48 : 2、48 : 4、49 : 1、53 : 1、57、57 : 1、63 : 1、101、102、112、122、123、144、146、149、168、177、178、179、180、184、185、190、202、209、224、242、254、255、270、C. I. Pigment Violet 19等が挙げられる。

[0016] シアン顔料としては、例えば、C. I. Pigment Blue 1、2、3、15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 6、16、18、22、27、29、60等が挙げられる。

[0017] ブラック顔料としては、例えば、カーボンブラック (C. I. Pigment Black 7) 等が挙げられる。

[0018] ホワイト顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化アルミニウム等が挙げられ、アルミナ、シリカ等の種々の材料で表面処理されていてもよい。

[0019] インク組成物における顔料の含有量は、顔料の種類と目的とする着色や隠蔽の程度に応じて異なり、特に限定されないが、インク組成物の全体に対して、例えば、1.0~20.0質量%程度であり、好ましくは3.0~15.0質量%程度でありうる。なお、着色されたインク組成物を調製する場合、補色として他の色の顔料や染料を併用したり、他の色のインク組成物を添加したりすることもできる。

[0020] [1-2. 水溶性有機溶媒 (B)]

本発明のインクジェット印刷用インク組成物に含まれる水溶性有機溶媒 (B) は、その分子内に2以上の水酸基を有するとともに、所定のSP値を有する。SP値とは、溶解性パラメータ (Solubility Parameter) を意味し、水溶性有機溶媒 (B) のSP値は以下の式1で求めることができる。

[0021] [式1] $SP \text{ 値 (単位: } (\text{cal/cm}^3)^{1/2}) = \{ (\Delta H - RT) \div (M \div D) \}^{1/2}$

[0022] 式1において、 ΔH は水溶性有機溶媒 (B) の蒸発潜熱 (cal/mol) を示し； R は気体定数を示し、 $1.99 \text{ (cal/K} \cdot \text{mol)}$ であり； T は温度 (ここでは 25°C つまり 298K とする) であり； M は水溶性有機溶媒 (B) の分子量 (g/mol) を示し； D は水溶性有機溶媒 (B) の密度 (g/cm³) を示す。式1で示されるSP値の算出は、「Plastics Materials 6th Edition」 (J.A. Brydson, Butterworth-Heinemann, 1995) に詳細に説明されている。

[0023] 水溶性有機溶媒 (B) は、 $12.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上の 25°C でのSP値 (25°C) を有する。また、水溶性有機溶媒 (B) のSP値 (25°C) は $16.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下であることが好ましく、 $14.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下であることがより好ましい。SP値 (25°C) が $12.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上の水溶性有機溶媒を水とともに配合することで、インク組成物中に水溶性有機溶媒が均一に混合しやすくなり；そのため、インク組成物中の固形成分 (樹脂エマルジョンを含む) が凝集したりすることを防止し、インク組成物の保存安定性を高める。一方、SP値 (25°C) が $16.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下の水溶性有機溶媒は、顔料の分散安定性を維持することができる。

[0024] 水溶性有機溶媒 (B) の例には、SP値 (25°C) が $12.2 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であるジエチレングリコール； $12.6 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ である1,2-プロパンジオール (プロピレングリコールともいう)； $13.3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ である1,3-プロパンジオール； $14.9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であるグリセリン、等が含まれる。

[0025] インクジェット印刷用インク組成物に含まれる水溶性有機溶媒 (B) の含

有量は、インク組成物全体に対して15.0質量%以上であり、20.0質量%以上であることが好ましく、25.0質量%以上であることがより好ましく；また、50.0質量%以下であり、45.0質量%以下であることが好ましく、40.0質量%以下であることがより好ましい。また、インクジェット印刷用インク組成物に含まれる水溶性有機溶媒（B）の含有量は、水（E）に対して、30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることが更に好ましく；また、400質量%以下であることが好ましく、200質量%以下であることがより好ましく、150質量%以下であることが更に好ましい。

[0026] インクジェット印刷用インク組成物は、水溶性有機溶媒（B）以外の水溶性有機溶媒を含んでいてもよいが、その含有量は本発明の効果を損なわないように設定されるべきであり、通常は、インクジェット印刷用インク組成物に対して3質量%以下である。

[0027] [1-3. 樹脂エマルジョン（C）]

本発明のインクジェット印刷用インク組成物に含まれる樹脂エマルジョンは、インク組成物において微粒子として分散している樹脂粒子である。前記樹脂エマルジョンは、水性インクジェット印刷用インク組成物に使用される公知の樹脂エマルジョンが使用でき、アクリル系樹脂エマルジョン、スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、ポリエステル系樹脂エマルジョン、ポリウレタン系樹脂エマルジョン、ポリ酢酸ビニル系樹脂エマルジョン、ポリ塩化ビニル系樹脂エマルジョン、ポリブタジエン系樹脂エマルジョン、ポリオレフィン系樹脂エマルジョン等が挙げられる。インク組成物は、樹脂エマルジョンを1種単独で、又は2種以上を組み合わせる含有することができる。

[0028] 樹脂エマルジョンは、インク組成物の耐擦過性、塗膜乾燥性及び耐ハジキ性を向上させ得る。更に、樹脂エマルジョンの樹脂は、インク組成物の印刷物の塗膜の乾燥性や基材への密着性を向上させる観点から、20℃以下のガラス転移温度を有することが好ましい。なお、ガラス転移温度は、製造元のカタログ値が参考となるが、これが入手できない場合、示差走査熱量測定（

DSC) によって求められ、通常、ガラス転移が起こる温度範囲の midpoint により算出される。

[0029] 樹脂エマルションの樹脂粒子の体積平均粒径は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、印刷物の耐擦過性を高め、画質を改善し、インクジェット吐出安定性を高める点から、10 nm 以上であることが好ましく、20 nm 以上であることがより好ましく；一方、600 nm 以下が好ましく、400 nm 以下であることがより好ましい。

[0030] 樹脂エマルションは市場から入手することも可能であり、例えば、AQUACER 531 (ビックケミー社、ポリエチレン系樹脂エマルション)；ヨドゾール AD 173 (ヘンケル社、アクリル樹脂エマルション)；NeoRez R-966 (コベストロ社、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂エマルション)；セポルジョン ES (住友精化社、ポリエステル系樹脂エマルション)；アクリット WEM-031U、WEM-200U、WEM-321、WEM-3000、WEM-202U、WEM-3008、(大成ファインケミカル社、アクリルウレタン樹脂エマルション)；アクリット UW-550CS、UW-223SX、AKW107、RKW-500 (大成ファインケミカル社、アクリル樹脂エマルション)；LUBRIJET N240 (ルーブリゾール社、アクリル樹脂エマルション)；スーパーフレックス 150、210、420NS、470、500M、620、650、740、E2000、E4800、R5002 (第一工業製薬社、ウレタン樹脂エマルション)；ビニブラン 1245L (日信化学工業社、酢酸ビニル-アクリル樹脂エマルション)；ビニブラン 278、701FE35、701FE50、701FE65、700、701、711、737、747 (日信化学工業社、塩化ビニル-アクリル樹脂エマルション)；ビニブラン 2706、2685 (日信化学工業社、アクリル樹脂エマルション)；ビニブラン GV6181 (日信化学工業社、酢酸ビニル樹脂エマルション)；モビニール 743N、6520、6600、6820、7470、7720 (ジャパンコーティングレジジン社、アクリル樹脂エマルション)；PRIMAL AC-26

1 P、AC-818（ダウ・ケミカル社、アクリル樹脂粒子エマルジョン）；NeoCryl A1092、A2091、A2092、A639、A655、A662（DSM Coating Resin社、スチレン-アクリル樹脂粒子エマルジョン）；QE-1042、KE-1062（星光PMC社、スチレン-アクリル樹脂粒子エマルジョン）；JE-1056（星光PMC社、アクリル樹脂粒子エマルジョン）；JONCRYL7199、PDX-7630A（BASF社、スチレン-アクリル樹脂エマルジョン）；シャリーヌR170BX（日信化学工業社、シリコン-アクリル樹脂エマルジョン）；タケラックW-6010（三井化学社、ウレタン樹脂エマルジョン）；エリーテルKA-5071S（ユニチカ社、ポリエステル樹脂エマルジョン）；ポリゾールAP-1350（昭和電工社、アクリル樹脂エマルジョン）等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

[0031] インク組成物における樹脂エマルジョン (C) の含有量は、固形分含量として0.1質量%以上であり、0.3質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく；また、10.0質量%以下であり、8.0質量%以下であることが好ましく、5.0質量%以下であることがより好ましい。樹脂エマルジョン (C) の含有量が一定以上（0.1質量%以上）であると、インク組成物の印刷物の画質が改善し、また耐擦過性が向上する。また、樹脂エマルジョン (C) の含有量が一定以下（10.0質量%以下）であると、インク組成物の吐出安定性がよくなり、また保存安定性も改善する。

[0032] [1-4. 界面活性剤 (D)]

本発明のインクジェット印刷用インク組成物に含まれる界面活性剤は、3種の界面活性剤であるアセチレングリコール系界面活性剤 (D-1) と、シリコン系界面活性剤 (D-2) と、アルコールエトキシレート系界面活性剤 (D-3) と、を含む。

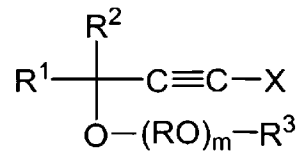
[0033] [1-4-1. アセチレングリコール系界面活性剤 (D-1)]

アセチレングリコール系界面活性剤 (D-1) とは、アセチレンアルコール

、又はアセチレン結合とグリコールユニットとを併せ持つ化合物であり、以下の構造式 1 で示されうる。アセチレン結合部位が疎水性部位となり、アルコール部位又はグリコール部位が親水性部位となり、界面活性機能を発現しうる。

[化1]

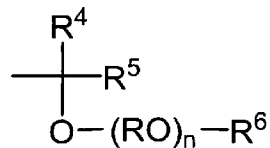
構造式 1



[0034] 上記構造式 1 において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 16 のアルキル基を示し； R^3 は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又はフェニル基を示し； R は炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基を示し； m は 0 ~ 40 を示し； X は水素原子又は下記構造式 2 で示される基を示す。

[化2]

構造式 2

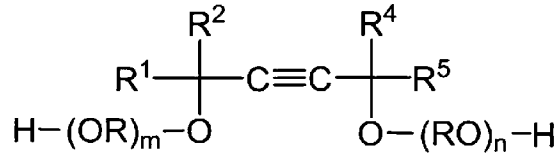


[0035] 上記構造式 2 において、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 16 のアルキル基を示し； R^6 は水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又はフェニル基を示し； R は炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基を示し； n は 0 ~ 40 を示す。

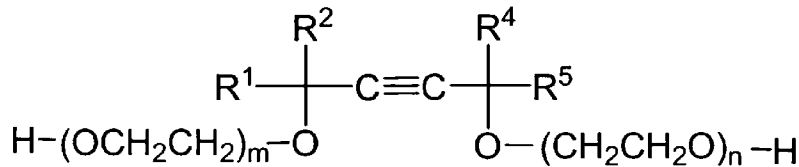
[0036] アセチレングリコール系界面活性剤 (D-1) は、好ましくは、分子構造の中央にアセチレン結合を有し、左右対称の分子構造をした界面活性剤であり、下記構造式 3 及び 4 のいずれかで示されうる。

[化3]

構造式 3



構造式 4



[0037] 上記構造式 3 及び 4 において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 及び R 並びに m 及び n は、それぞれ上記式 1 及び 2 と同様であるが； m と n の合計は、1 以上又は 1 超であることが好ましく；また、45 以下であることが好ましく、より好ましくは 40 以下、更に好ましくは 30 以下、より更に好ましくは 20 以下、より更に好ましくは 15 以下である。

[0038] アセチレングリコール系界面活性剤 (D-1) の具体例には、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2, 4-ジメチル-5-ヘキシン-3-オール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール、2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオール等のアセチレン系ジオール、及びそれらのエチレンオキシド付加物が挙げられる。

[0039] アセチレングリコール系界面活性剤 (D-1) は、市場から入手することも可能であり、商品名：SURFYNOL 104E、SURFYNOL 104H、SURFYNOL 104A、SURFYNOL 104BC、SURFYNOL 104DPM、SURFYNOL 104PA、SURFYNOL 104PG-50、SURFYNOL 420、SURFYNOL 440、SURFYNOL 465、SURFYNOL 485、オルフィン1004

、オルフィンE1004、オルフィンE1010、オルフィンE1020（日信化学工業社）等として入手可能である。例えば、サーフィノール465は、2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオールのエチレンオキサイド付加物である。

[0040] [1-4-2. シリコン系界面活性剤（D-2）]

シリコン系界面活性剤（D-2）は、ジメチルポリシロキサン（化学式： $(C_2H_6OSi)_n$ ）等のポリシロキサン又はその変性体であるが、ポリシロキサンをポリエーテル変性した界面活性剤（ポリエーテル変性シリコン系界面活性剤）が好ましい。ポリエーテル変性シリコン系界面活性剤は、インク粘度の上昇を抑制することができるため、高速印刷においてムラのない良好な記録物を得ることに寄与すると考えられる。

[0041] ポリエーテル変性シリコン系界面活性剤は、シリコンオイルの側鎖及び／又は末端の炭化水素基を、ポリエーテル基で置換した構造を有する。ポリエーテル基としては、ポリエチレンオキシ基、ポリプロピレンオキシ基、エチレンオキシ基（EO）とプロピレンオキシ基（PO）がブロック状又はランダムに付加したポリアルキレンオキシ基が好適であり、シリコン主鎖にポリエーテル基がグラフト結合した化合物、シリコンとポリエーテル基がブロック状に結合した化合物等を用いることができる。

[0042] シリコン系界面活性剤（D-2）は、2.0以上のHLB（親水性親油性バランス）値を有することが好ましく、より好ましくは3.0以上、更に好ましくは4.0以上、より更に好ましくは4.5以上のHLB値を有する。シリコン系界面活性剤（D-2）の水系インク組成物への溶解性を確保するためである。

[0043] HLB値は、界面活性剤の水及び油への親和性を示す値であり、グリフィン法により次式から求めることができる。

$$HLB = 20 \times [(\text{界面活性剤中に含まれる親水基の分子量}) / (\text{界面活性剤の分子量})]$$

[0044] シリコン系界面活性剤（D-2）は市場から入手することもでき、具体例

には：KF-351A、KF-352A、KF-353、KF-354L、KF-355A、KF-615A、KF-945、KF640、KF-642、KF643、KF-644、KF6020、KF6011等（信越化学工業社KFシリーズ）；シルフェイスSAG（日信化学工業社）；BYK-345、347、348、349等（ビッケミー社BYKシリーズ）；TEGO GLIDE410、450等、TEGO Twin400等（エボニック社）が挙げられる。

[0045] [1-4-3. アルコールエトキシレート系界面活性剤（D-3）]

アルコールエトキシレート系界面活性剤（D-3）とは、ポリオキシエチレン鎖とアルキル基とがエーテル結合で結合した化合物であり、「 $R_A-O-(CH_2CH_2O)_d-H$ 」の分子式で示されることができ、ポリ（オキシエチレン）アルキルエーテルと称されることもある。アルコールエトキシレート系界面活性剤（D-3）における、アルキル基（ R_A ）の炭素数、及びエチレンオキシ鎖の平均付加モル数（ d ）に制限はないが：例えば、アルキル基（ R_A ）の炭素数は11～15程度であることが好ましく、炭素数が12～13程度であることがより好ましく；また、エチレンオキシ鎖の平均付加モル数（ d ）が3～15程度であることが好ましく、エチレンオキシ基の平均付加モル数が5～10程度であることがより好ましい。

[0046] アルコールエトキシレート系界面活性剤（D-3）は、7以上のHLB値を有することが好ましく、9以上のHLB値を有することがより好ましい。HLB値とは、グリフィン法によって算出される界面活性剤の親水性と親油性の程度を表す指標であり、HLB値が小さいほど親油性が高く、HLB値が大きいほど親水性が高いことを示す。HLB値が一定以上（7以上）であると、アルコールエトキシレート系界面活性剤（D-3）のインク組成物中での相溶性が高まる。

[0047] アルコールエトキシレート系界面活性剤（D-3）の例には、商品名エマルゲン705、エマルゲン104、エマルゲン106、エマルゲン707、エマルゲン1108、エマルゲン1118S-70、エマルゲン1135S-

70、エマルゲン1150S-60（花王社）；商品名アデカトールLA-675B、アデカトールLA-775（ADEKA社）；商品名TRITON（登録商標）HW1000（Dow社）；商品名サンノニックSS70（三洋化成社）等が挙げられる。

[0048] [1-4-4. 他の界面活性剤]

本発明のインクジェット印刷用インク組成物は、界面活性剤（D-1）、（D-2）及び（D-3）以外の界面活性剤（他の界面活性剤）を含有してもよい。他の界面活性剤の例には、アルコールアルコキシレート系界面活性剤、アニオン性界面活性剤等が含まれる。

[0049] [1-4-5. 界面活性剤の含有量]

本発明のインク組成物に含まれる界面活性剤（D）の含有量（界面活性剤（D-1）、（D-2）及び（D-3）、並びに他の界面活性剤の合計含有量）は、0.1質量%以上であり、0.5質量%以上であることが好ましく；また、3.0質量%以下であり、2.5質量%以下であることが好ましく、2.0質量%以下であることがより好ましい。また、界面活性剤（D-1）、（D-2）及び（D-3）の合計含有量は、インク組成物に対して、0.1質量%以上であり、0.5質量%以上であることが好ましく；また、3.0質量%以下であり、2.5質量%以下であることが好ましく、2.0質量%以下であることがより好ましい。界面活性剤（D）の合計含有量が少ないと、インク組成物の表面張力が高くなるため、印刷基材（特に、濡れ性の低い印刷基材）にインク組成物が濡れ広がりにくくなり印刷物の画質が低下しやすくなる。また、インク組成物の印刷における吐出安定性も低下しやすい。一方、界面活性剤の量が多すぎると、印刷物の耐ブロッキング性が低下しやすい。

[0050] また、界面活性剤（D-1）、（D-2）、（D-3）のそれぞれの含有量は、いずれも0.1質量%～1.0質量%であることが好ましく；アセチレングリコール系界面活性剤（D-1）の含有量は、0.1質量%～1.0質量%であることが好ましく；シリコーン系界面活性剤（D-2）の含有量は、0.1質量%～1.0質量%であることが好ましく；アルコールエトキシレート系界面活

性剤 (D-3) の含有量は、0.3質量%~0.7質量%であることが好ましい。その範囲で、界面活性剤 (D-1)、(D-2)、(D-3) の相対含有比率を、以下の通り調整することが好ましい。

[0051] アセチレングリコール系界面活性剤 (D-1) とシリコーン系界面活性剤 (D-2) との含有質量比率 $[(D-1) / (D-2)]$ は1.0以上であり、3.0以上であることが好ましく；また、10.0以下であり、8.0以下であることが好ましい。アセチレングリコール系界面活性剤 (D-1) とシリコーン系界面活性剤 (D-2) はいずれも、インク組成物の吐出安定性を高める傾向がみられるが；そのメカニズムが不明であるものの、界面活性剤 (D-1) と (D-2) の比率をよりの確に調整すると、連続印刷時の吐出安定性がより改善できる。また、シリコーン系界面活性剤 (D-2) の含有量が多いと、保存安定性と吐出安定性に悪影響を及ぼすことがあり、また印刷物のラミネート特性が悪化する懸念があるため；含有質量比率 $[(D-1) / (D-2)]$ の調整により、ラミネート特性の悪化を防止することが好ましい。

[0052] アセチレングリコール系界面活性剤 (D-1) とアルコールエトキシレート系界面活性剤 (D-3) との含有質量比率 $[(D-1) / (D-3)]$ は、0.1以上であり、0.2以上であることが好ましく；また、10.0以下であり、5.0以下であることが好ましい。アセチレングリコール系界面活性剤 (D-1) は、インク組成物の吐出安定性を高める傾向がみられるが、界面活性剤 (D-1) と (D-3) の比率をよりの確に調整すると、連続印刷時の吐出安定性がより改善できる。また、アセチレングリコール系界面活性剤 (D-1) の含有量が多いと、印刷物のブロッキングが発生しやすくなることがあるため；含有質量比率 $[(D-1) / (D-3)]$ の調整により、ブロッキングを防止することが好ましい。

[0053] シリコーン系界面活性剤 (D-2) とアルコールエトキシレート系界面活性剤 (D-3) との含有質量比率 $[(D-2) / (D-3)]$ は0.1以上であることが好ましく、0.2以上であることがより好ましく；一方、2.0以下であることが好ましい。

[0054] [1-5. 水 (E)]

本発明のインクジェット印刷用インク組成物は水を含む。インク組成物に対する水の含有量は、40質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく；また、70質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましい。

[0055] [1-6. 他の成分]

本発明のインクジェット印刷用インク組成物は、任意の他の成分を含むことができ；他の成分の例には、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調整剤等の添加剤が含まれる。

[0056] 特に、インクジェット印刷用インク組成物は顔料分散剤を含むことが好ましい。顔料分散剤は、高分子型顔料分散剤であり、アルカリ可溶性樹脂であることが好ましい。また、アルカリ可溶性樹脂は、インク組成物中で溶解されていることが好ましい。アルカリ可溶性樹脂を溶解させるため、インク組成物は塩基性化合物を含有することができる。

[0057] アルカリ可溶性樹脂は、通常のインクや塗料の顔料分散用やバインダーとして利用できるアルカリ可溶性樹脂であって、塩基性化合物の存在下で水性媒体中に溶解できるものである。前記アルカリ可溶性樹脂は、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基 ($-P(=O)(OH_2)$) 等のアニオン性を有することが好ましい。

[0058] アルカリ可溶性樹脂は、 100 mg KOH/g 以上 250 mg KOH/g 以下の酸価を有することが好ましい。酸価が 100 mg KOH/g より小さいと樹脂の溶解性が下がるため、保存安定性、連続吐出安定性が低下する場合がある。また、酸価が 250 mg KOH/g より大きいと、親水性が高くなり過ぎるため、保存安定性、耐擦過性が低下する場合がある。なお、上記の酸価は、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。

[0059] 前記アルカリ可溶性樹脂は、さらに、主に顔料との吸着性を向上させるための疎水性部分を分子中に有することが好ましい。分子内に導入する疎水性部分としては、例えば、長鎖アルキル基、脂環族、芳香族の環状炭化水素基等の疎水性基が挙げられる。

[0060] 前記アルカリ可溶性樹脂のガラス転移温度は、印刷物の耐ブロッキング性を向上させる観点から、0℃以上であることが好ましく、10℃以上であることがより好ましい。前記アルカリ可溶性樹脂のガラス転移温度は、印刷物の耐折り曲げ性を向上させる観点から、100℃以下であることが好ましく、80℃以下であることがより好ましい。

[0061] 前記アルカリ可溶性樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、アルカリ可溶性樹脂がアクリル系共重合体樹脂の場合、下記のWoodの式により求めた理論ガラス転移温度である。

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、Woodの式におけるガラス転移温度は絶対温度である。]

[0062] 前記アルカリ可溶性樹脂のガラス転移温度は、アルカリ可溶性樹脂がアクリル系共重合体樹脂以外の場合、熱分析により求めた実測ガラス転移温度である。熱分析の方法としては、JIS K7121（プラスチックの転移温度測定方法）に準じ、一例として、パーキンエルマー社製Pyris 1 DSCを用いて、昇温速度20℃/分、窒素ガス流速20ミリリットル/分の条件下でガラス転移温度を測定することができる。

[0063] 前記アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量（ M_w ）は、印刷物の耐水性を向上させる観点から、5000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましい。前記アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、水性媒体への溶解性を高める観点から、100000以下であることが好ま

しく、50000以下であることがより好ましい。

[0064] 前記重量平均分子量は、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）を使用して、展開溶媒としてテトラヒドロフラン、カラム温度25 $^{\circ}$ C、流速1ミリリットル/分、RI検出器、試料注入濃度10ミリグラム/ミリリットル、注入量100マイクロリットルの条件下、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。

[0065] 前記アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、アクリル系共重合樹脂、マレイン酸系共重合樹脂、縮重合反応によって得られるポリエステル樹脂、及びポリウレタン樹脂等が挙げられる。このようなアルカリ可溶性樹脂を合成するための材料については、例えば、特開2000-94825号公報に開示されており、該公報に記載されている材料を使用して得られるアクリル系共重合樹脂、マレイン酸系共重合樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂等が利用可能である。さらには、これら以外のその他の材料を用いて得られた樹脂も利用可能である。前記アルカリ可溶性樹脂は単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0066] インクジェット印刷用インク組成物がアルカリ可溶性樹脂を含む場合には、アルカリ可溶性樹脂を溶解させる塩基性化合物を含むことが好ましい。前記塩基性化合物の例には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基性化合物；アンモニア、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等が挙げられる。前記塩基性化合物は単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0067] 本発明の水溶性インクジェット印刷用インク組成物中の前記塩基性化合物の割合は、前記アルカリ可溶性樹脂を媒体中に溶解させる量であればよいが、通常、アルカリ可溶性樹脂の分散安定性を高める観点から、0.05質量%以上であることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましく；一方、印刷物の耐水性を高める観点から、1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましい。

[0068] [2. インクジェット印刷用インク組成物の物性・調製]

インクジェット印刷用インク組成物は、23℃において測定される静的表面張力が27mN/m以上33mN/m以下であり、最大泡圧法により23℃において測定される動的表面張力が、寿命時間10m秒において33mN/m以上39mN/m以下である。上記の静的表面張力が27mN/m未満33mN/m超の場合、メニスカスが不安定となる、あるいはノズル面でインクが供給不足となるため、吐出安定性及び連続吐出安定性が不良となる可能性がある。また、上記の動的表面張力が33mN/m未満39mN/m超の場合も同様に、メニスカスが不安定となる、あるいはノズル面でインクが供給不足となるため、吐出安定性及び連続吐出安定性が不良となる可能性がある。

[0069] インクジェット印刷用インク組成物の粘度は、2.0~15.0mPa·s、好ましくは3.0~12.0mPa·sの範囲である。粘度は、例えば、E型粘度計（商品名「RE100L型粘度計」、東機産業社）により測定できる。

[0070] インクジェット印刷用インク組成物の調製（製造）方法は特に限定されず、上記の成分を順次に、あるいは同時に添加して、混合すればよい。例えば、（1）前記塩基性化合物の存在下にアルカリ可溶性樹脂を水に溶解した水性樹脂ワニスと顔料との混合物を、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）を利用して顔料分散液（インクベース）を調製し、さらに残りの材料（水溶性有機溶媒、樹脂エマルジョン、界面活性剤を含む）を添加して、水性インクジェット印刷用

インク組成物を調製する方法；（２）上記（１）と同様に顔料分散液（インクベース）を調製した後、酸析法や再公表特許WO 2005/116147号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て、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（水溶性有機溶媒、樹脂エマルジョン、界面活性剤を含む）を添加して、水性インクジェット印刷用インク組成物を調製する方法、等が挙げられる。

[0071] [3. インクジェット印刷用インク組成物による印刷]

本発明のインクジェット印刷用インク組成物は、インクジェット法によって被印刷物に印刷をするために用いることができる。具体的には、前記水性インクジェット印刷用インク組成物を、被印刷物にインクジェット印刷機を用いて印刷（塗工）して得られる。

[0072] インクジェット印刷用インク組成物を印刷する被印刷物としては、例えば、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；ポリプロピレンフィルムや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非吸収性印刷媒体；普通紙、オフセット紙等の未コート紙；綿等の布帛等が挙げられる。とくに、本発明のインクジェット印刷用インク組成物は、非吸収性印刷媒体に好適である。

[0073] インクジェット印刷用インク組成物によるインクジェット印刷方法は、従来公知の条件が適宜採用できるが、例えば、インクジェット印刷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、ノズルから被印刷物へ噴射することによりインクジェット印刷をする方法が挙げられる。

[0074] 被印刷物に塗工されたインク組成物は乾燥されることによって、被印刷物に印刷層として定着する。乾燥の手段は特に限定されないが、加熱乾燥法、熱風乾燥法、赤外線乾燥法、マイクロ波乾燥法、ドラム乾燥法などが知られている。また、乾燥後の膜厚（印刷層の膜厚）が、例えば、1～10 μ mと

なるように、インクジェット印刷用インク組成物を塗工することが好ましい。

[0075] 特に、本発明のインクジェット印刷用インク組成物は、高速印刷（インク吐出周波数を高速化する）した場合や、連続印刷した場合に、本発明の効果である吐出安定性の維持が効果的に発揮され、高画質な印刷を得ることができる。高速印刷とは、例えば、1分あたり30枚(A4縦)以上の被印刷物を印刷する印刷速度であり；連続印刷とは、例えば、50枚(A4縦)以上の被印刷物を連続で印刷することである。

実施例

[0076] 以下において、実施例を参照して本発明をより詳細に説明するが、本発明の範囲が実施例の内容によって限定して解釈されてはならない。表1～表4に示される各成分の処方量は、質量部である。

[0077] < A. 顔料インクベースの調製 >

まず、以下に示す手順にて、ホワイト顔料、イエロー顔料、マゼンタ顔料、シアン顔料、ブラック顔料のインクベース（顔料分散物）を調製した。アルカリ可溶性樹脂は、アクリル酸とステアリルアクリレートとスチレンとの共重合体であるが、水酸化カリウムによって中和されており、酸価180 mg KOH/g、ガラス転移温度50℃、重量平均分子量Mw30000であった。

[0078] < A-a. 水性ブラック顔料インクベース (BASE-K) >

上記アルカリ可溶性樹脂の32質量部に水48質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニス調製した。このワニスに、更にカーボンブラック（ピグメントブラック7，商品名プリンテックス90、オリオン・エンジニアドカーボンス社）の20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、水性ブラック顔料インクベース（顔料含有率=20質量%）を調製した。

[0079] < A-b. 水性シアン顔料インクベース (BASE-C) >

上記アルカリ可溶性樹脂の32質量部に水48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（ピグメントブルー 15 : 4, 商品名ヘリオゲンブルー L 7 1 0 1 F、BASF社製）の 20 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、水性シアン顔料インクベース（顔料含有率=20質量%）を調製した。

[0080] <A-c. 水性マゼンタ顔料インクベース (BASE-M) >

上記アルカリ可溶性樹脂の 32 質量部に水 48 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（ピグメントバイオレット 19, 商品名インクジェットマゼンタ E 5 B 0 2、クラリアント社製）の 20 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、水性マゼンタ顔料インクベース（顔料含有率=20質量%）を調製した。

[0081] <A-d. 水性イエロー顔料インクベース (BASE-Y) >

上記アルカリ可溶性樹脂の 32 質量部に水 48 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（ピグメントイエロー 155, 商品名ノバパームイエロー 4 G 0 1、クラリアント社製）の 20 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、水性イエロー顔料インクベース（顔料含有率=20質量%）を調製した。

[0082] <A-e. 水性ホワイト顔料インクベース (BASE-W) >

上記アルカリ可溶性樹脂の 32 質量部に水 28 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、酸化チタン顔料（商品名 CR-90、石原産業社製）の 40.0 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、水性ホワイト顔料インクベース（顔料含有率=40質量%）を得た。

[0083] <B. インクジェット印刷用インク組成物の調製>

上記A. で調製した各顔料インクベースと、以下に示す成分を用いて、インクジェット印刷用インク組成物を調製した。

[0084] <B-a. 水溶性有機溶剤>

・プロピレングリコール : SP値12.6 (cal/cm³)^{1/2}

- ・グリセリン：SP値14.9 (cal/cm³)^{1/2}
- ・トリプロピレングリコール：SP値9.0 (cal/cm³)^{1/2}
- ・ブチルカルビトール：SP値8.9 (cal/cm³)^{1/2}

[0085] <B-b. 樹脂微粒子（樹脂エマルション）>

- ・AQUACER 531（BYK社）：ポリエチレン系樹脂
- ・ヨドゾールAD173（ヘンケル社）：アクリル樹脂
- ・NeoCryl A-1092（コベストロ社）：スチレン-アクリル樹脂
- ・ビニブラン1245L（日信化学工業社）：酢酸ビニル-アクリル樹脂
- ・ビニブラン278（日信化学工業社）：塩化ビニル-アクリル樹脂
- ・ビニブランGV6181（日信化学工業社）：酢酸ビニル樹脂
- ・スーパーフレックス740（第一工業製薬社）：ポリエステル系ポリウレタン樹脂
- ・NeoRez R-966（コベストロ社）：ポリエーテル系ポリウレタン樹脂
- ・スーパーフレックス420NS（第一工業製薬社）：ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂
- ・セポルジョンES（住友精化社）：ポリエステル系樹脂

[0086] <B-c. 界面活性剤>

- ・SURFYNOL 465（日信化学工業社）：アセチレングリコール系界面活性剤
- ・オルフィン1004（日信化学工業社）：アセチレングリコール系界面活性剤
- ・TEGO GLIDE 450（エボニック社）：シリコーン系界面活性剤
- ・シルフェイスSAG（日信化学工業社）：シリコーン系界面活性剤
- ・エマルゲン705（花王社）：アルコールエトキシレート系界面活性剤
- ・エマルゲン 104（花王社）：アルコールエトキシレート系界面活性剤
- ・パーソフトEF（ADEKA社）：アニオン性界面活性剤

[0087] <B-d. インク組成物の調製手順>

表1～4に示す処方組成に沿って、各実施例及び比較例のインク組成物を調製した。具体的には、A.で調製した顔料インクベースに、水溶性有機溶剤と、樹脂微粒子と、界面活性剤と、水と、を加えて攪拌混合した。表1～

4 に示される樹脂微粒子の含有量は、固形分含量を示す。

[0088] <C. インクジェット印刷用インク組成物の評価>

各実施例及び比較例で得られた実施例 1～35、比較例 1～14 の水性インクジェット印刷用インク組成物を、以下の項目について評価した。

<C-a. 保存安定性>

実施例 1～35、比較例 1～14 の水性インクジェット印刷用インク組成物をガラス瓶にとり、25℃の粘度を粘度計（東機産業社製 RE100L 型）で測定した。その後、密栓し60℃、1ヵ月間保存し、保存後の粘度（25℃）を粘度計により同様に測定した。経時安定性を、粘度変化率〔（保存後の粘度－保存前の粘度）／保存前の粘度〕で評価した。

評価基準

- ：粘度変化率が5%未満のもの
- △：粘度変化率が5%以上、10%未満のもの
- ×：粘度変化率が10%以上、30%未満のもの

[0089] <C-b. 吐出安定性>

実施例 1～35、比較例 1～14 の水性インクジェット印刷用インク組成物を、エプソン社製プリンターPX105のカートリッジに詰めて、写真用紙GL-101A450（キヤノン社製）または遮蔽紙（Wインクのみ）に印字を行い、吐出安定性を評価した。

評価基準

- ：印字の乱れがなく、安定して吐出できるもの
- △：多少印字の乱れがあるものの、吐出できるもの
- ×：印字の乱れがあり、安定して吐出できないもの

[0090] <C-c. 連続吐出安定性>

実施例 1～35、比較例 1～14 の水性インクジェット印刷用インク組成物を、エプソン社製プリンターPX105のカートリッジに詰めて、写真用紙GL-101A450（キヤノン社製）または遮蔽紙（Wインクのみ）に15cmx20cmのベタ画像を50枚連続で印刷し、連続吐出安定性を評価した。

評価基準

- ：画質が良好で、安定して吐出できるもの
- △：多少スジ等画質の劣化が見られるものの、吐出できるもの
- ×：スジ等画質の劣化が見られ、安定して吐出できないもの

[0091] <C-d. 耐擦過性>

上記<C-c>で得た各印刷物を80℃のオーブンで3分間乾燥させたあと、綿棒で印刷面をこすって耐擦過性を評価した。

評価基準

- ：塗膜面を綿棒で10回摩擦した後も全くかすれなかった
- △：塗膜面を綿棒で10回摩擦した後、綿棒に色が移り、摩擦部分がわずかにかすれた
- ×：塗膜面を綿棒で10回摩擦した後、摩擦部分が全て剥がれた

[0092] <C-e. 耐ブロッキング性>

上記<C-c>で得た各印刷物の印刷面と非印刷面とを合わせて、バイスでしめこみ、40℃で1日経過後に手で剥がし、インキの剥離の程度と剥離抵抗の強度から、以下の評価基準で印刷物の耐ブロッキング性を評価した。

評価基準

- ：印刷皮膜の剥離が全くなかった
- △：印刷皮膜が少し剥離し、剥離抵抗が強く感じられた
- ×：印刷皮膜がほとんど剥離し、剥離抵抗が強く感じられた

[0093] <C-f. 画質（吸収メディア）>

実施例1～35、比較例1～14の水性インクジェット印刷用インク組成物を、エプソン社製プリンターPX105のカートリッジに詰めて、写真用紙GL-101A450（キヤノン社製）または遮蔽紙（Wインクのみ）に15cm×20cmのベタ画像を印刷し、印刷物のベタ部の埋まり具合を目視で評価した。

評価基準

- ：ベタ部がきれいに埋まり、スジ感がほとんどない
- ×：全体的にスジが目立つ

[0094] <C-g. 画質（難吸収メディア）>

実施例1～35、比較例1～14の水性インクジェット印刷用インク組成物を、エプソン社製プリンターPX105のカートリッジに詰めて、OKトッポコート+（王子製紙製）に15cm×20cmのベタ画像を印刷し、印刷物のベタ部の埋まり具合を目視で評価した。

評価基準

- ：ベタ部がきれいに埋まり、スジ感がほとんどない
- ×：全体的にスジが目立つ

[0095]

[表1]

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
顔料 分散液	BASE-K	25.0	—	—	—	—	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	BASE-C	—	15.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	BASE-M	—	—	25.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	BASE-Y	—	—	—	25.0	—	—	—	—	—	—	—	—
	BASE-W	—	—	—	—	25.0	—	—	—	—	—	—	—
水溶性 有機溶剤	プロピレングリコール	35.0	45.0	35.0	35.0	35.0	—	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
	グリセリン	—	—	—	—	—	28.0	—	—	—	—	—	—
樹脂 微粒子 (固形)	AQUACER531	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—	—	—
	ヨドゾール AD173	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—
	NeoCryl A-1092	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—
	ビニبران 1245L	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—
	ビニبران 278	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—
	ビニبران GV6181	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—
	スーパーフレックス 740	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0
	NeoRez R-966	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	スーパーフレックス 420NS	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
セボルジョン ES	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
界面 活性剤	SURFYNOL 465 (D-1)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	TEGO GLIDE450 (D-2)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	エマルゲン 705 (D-3)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	パーソフト EF	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
水	37.9	37.9	37.9	37.9	37.9	44.9	37.9	37.9	37.9	37.9	37.9	37.9	
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
(D-1) + (D-2) + (D-3)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	
(D-1)/(D-2)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
(D-1)/(D-3)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
評価	保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	吐出安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	連続吐出安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐擦過性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐ブロッキング性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	画質: 吸収メディア	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	画質: 難吸収メディア	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[表2]

		実施例											
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
顔料分散液	BASE-K	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	BASE-C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BASE-M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BASE-Y	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BASE-W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
水溶性有機溶剤	プロピレングリコール	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
	グリセリン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
樹脂微粒子(固形)	AQUACER531	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ヨドゾール AD173	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	NeoCryl A-1092	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ビニブラン 1245L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ビニブラン 278	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ビニブラン GV6181	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	スーパーフレックス 740	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	NeoRez R-966	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	スーパーフレックス 420NS	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
セポルジョン ES	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
界面活性剤	SURFYNOL 465 (D-1)	0.5	0.5	0.5	0.1	0.9	1	0.5	0.1	1	0.3	0.9	0.5
	TEGO GLIDE450 (D-2)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.9	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	エマルゲン 705 (D-3)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	0.1	0.3	0.9	0.5
	パーソフト EF	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-
水		37.9	37.9	37.9	38.3	36.7	37.4	37.5	37.8	37.8	38.3	37.1	37.9
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(D-1)+(D-2)+(D-3)		1.1	1.1	1.1	0.7	2.3	1.6	1.1	1.2	1.2	0.7	1.9	1.1
(D-1)/(D-2)		5	5	5	1	1	10	5	1	10	3	9	5
(D-1)/(D-3)		1	1	1	0.2	1.8	2	1	0.1	10	1	1	1
評価	保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	吐出安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	連続吐出安定性	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐擦過性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐ブロッキング性	○	○	○	○	△	△	○	○	△	○	△	○
	画質:吸収メディア	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	画質:難吸収メディア	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0097]

[表3]

		実施例										
		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
顔料分散液	BASE-K	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
水溶性有機溶剤	プロピレングリコール	18.0	48.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
樹脂微粒子(固形)	AQUACER531	1.0	1.0	0.2	9.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
界面活性剤	SURFYNOL 465 (D-1)	0.5	0.5	0.5	0.5	—	0.5	0.5	—	—	0.5	—
	オルフィン 1004(D-1)	—	—	—	—	0.5	—	—	0.5	0.5	—	0.5
	TEGO GLIDE450 (D-2)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	—	0.1	—	0.1	—	—
	シルフェイス SAG(D-2)	—	—	—	—	—	0.1	—	0.1	—	0.1	0.1
	エマルゲン 705 (D-3)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—	0.5	—	—	—
	エマルゲン 104 (D-3)	—	—	—	—	—	—	0.5	—	0.5	0.5	0.5
水		54.9	24.9	38.7	29.9	37.9	37.9	37.9	37.9	37.9	37.9	37.9
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(D-1)+(D-2)+(D-3)		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
(D-1)/(D-2)		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(D-1)/(D-3)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
評価	保存安定性	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	吐出安定性	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	連続吐出安定性	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	耐擦過性	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐ブロッキング性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	画質:吸収メディア	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	画質:難吸収メディア	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0098]

[表4]

		比較例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
顔料分散液	BASE-K	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
水溶性有機溶剤	プロピレングリコール	10.0	60.0	-	-	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
	トリプロピレングリコール	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ブチルカルビトール	-	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
樹脂微粒子(固形)	AQUACER531	1.0	1.0	1.0	1.0	0.01	15.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
界面活性剤	SURFYNOL 465 (D-1)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0	0.01	0.05	1.5	2	0.09	0.1	1.5
	TEGO GLIDE450 (D-2)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.5	2.0	0.01	1.5	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1
	エマルゲン 705 (D-3)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2	0.1	1.5	0.1
水		62.9	12.9	37.9	37.9	38.5	23.5	34.5	38.5	37.0	37.0	34.9	38.7	37.3	37.3
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(D-1) + (D-2) + (D-3)		1.1	1.1	1.1	1.1	1.5	1.5	4.5	0.52	2.05	2.05	4.1	0.29	1.7	1.7
(D-1)/(D-2)		5	5	5	5	1	1	1	1	0.03	30	20	0.9	1	15
(D-1)/(D-3)		1	1	1	1	1	1	4	0.02	0.1	3	1	0.9	0.07	15
評価	保存安定性	○	×	×	×	○	×	×	○	○	○	△	○	○	△
	吐出安定性	×	△	○	×	○	×	△	△	○	○	△	△	△	△
	連続吐出安定性	×	○	○	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	耐擦過性	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐ブロッキング性	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×	×	○	○	×
	画質: 吸収メディア	×	○	○	○	○	×	○	×	○	○	○	×	○	○
	画質: 難吸収メディア	×	○	○	○	○	×	○	×	○	×	○	×	○	○

[0099] 表4の比較例1に示されるように、水溶性有機溶剤（プロピレングリコール）の含有量が10.0質量%であるインク組成物は、吐出安定性が十分でなく、印刷物の画質も低下した。また、比較例2に示されるように、水溶性有機溶剤（プロピレングリコール）の含有量が60.0質量%であるインク組成物は、保存安定性が十分でなかった。また、水溶性有機溶剤（プロピレングリコール）の含有量が18.0質量%である表3の実施例25のインク組成物、及び水溶性有機溶剤（プロピレングリコール）の含有量が48.0質量%である表3の実施例26のインク組成物は、いずれも実用上可能な性能を有していたものの、実施例25では、連続吐出安定性が若干劣り、実施例26では、保存安定性が若干劣る結果となった。これに対して、水溶性有

機溶剤（プロピレングリコール又はグリコール）の含有量が28.0～45.0質量%の範囲にある各実施例のインク組成物は、いずれも保存安定性がよく、吐出安定性も十分で画質もよかった。

[0100] 表4の比較例3及び4に示されるように、水溶性有機溶剤をトリプロピレングリコール（SP値 $9.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ）又はブチルカルビトール（SP値 $8.9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ）としたインク組成物は、保存安定性がいずれも十分ではなく、比較例4のインク組成物では吐出安定性も悪化した。

[0101] 表4の比較例5に示されるように、樹脂微粒子（AQUACER531）の含有量が0.01質量%であるインク組成物は、印刷物の耐擦過性が十分ではなかった。また、比較例6に示されるように、樹脂微粒子（AQUACER531）の含有量が15.0質量%であるインク組成物は、保存安定性が十分ではなく、吐出安定性も悪化、印刷物の画質も低下した。また、樹脂微粒子の固形分含有量が、0.2質量%である表3の実施例27のインク組成物、及び9.0質量%である表3の実施例28のインク組成物は、いずれも実用上可能な性能を有していたものの、実施例27では耐擦過性が若干劣り、実施例28では吐出安定性と連続吐出安定性が若干劣る結果となった。これに対して、樹脂微粒子の含有量が1.0質量%であるインク組成物は、いずれも印刷物の耐擦過性が高く、保存安定性がよく、吐出安定性もよかった。

[0102] 表4の比較例7に示されるように、界面活性剤の合計含有量（(D-1)と(D-2)と(D-3)の合計）が4.5質量%であるインク組成物は、保存安定性が十分ではなく、連続印刷したときの吐出安定性も悪化し、耐ブロッキング性も低下した。これに対して、界面活性剤の合計含有量が0.1以上かつ3.0質量%以下であるインク組成物は、保存安定性がよく、吐出安定性もよく、耐ブロッキング性も高かった。

[0103] 表4の比較例8及び比較例13に示されるように、界面活性剤(D-1)と(D-3)との質量含有比率 $[(D-1)/(D-3)]$ が0.1を下回ると、吐出安定性、特に連続吐出安定性が悪くなることがわかる。特に、比率 $[(D-1)/(D-3)]$ が0.02であり、かつ界面活性剤の合計含有量が比較的低い(0

、52質量%)比較例8では、印刷物の画質も悪化した。

[0104] 表4の比較例14に示されるように、比率 $[(D-1)/(D-3)]$ が15であるインク組成物は、インクの保存安定性が低下するとともに、吐出安定性、特に連続吐出安定性が悪くなり、耐ブロッキング性が悪化したことがわかる。

[0105] 表4の比較例9及び12に示されるように、界面活性剤(D-1)と(D-2)との質量含有比率 $[(D-1)/(D-2)]$ が1.0を下回ると、連続吐出安定性が悪化した。比較例9では、質量含有比率 $[(D-1)/(D-2)]$ が0.03と特に低く、つまり、界面活性剤(D-2)の相対比率が高く、耐ブロッキング性も低下した。比較例12は、界面活性剤の合計含有量が少なめであることもあり、印刷物の画質が低下した。

[0106] 表4の比較例10及び11に示されるように、比率 $[(D-1)/(D-2)]$ が1.0を上回る(3.0及び2.0)と、連続吐出安定性が悪化し、耐ブロッキング性が低下した。このように、界面活性剤(D-1)と(D-2)との質量含有比率 $[(D-1)/(D-2)]$ が1.0を上回ると、ブロッキングが発生しやすくなることがわかる。また、比較例10のインク組成物は、界面活性剤(D-2)の相対量が少なく、インク組成物のレベリング性能が低下し、難吸収メディアへの印刷物の画質が低下した。

[0107] 表1～表4に示される通り、実施例1～35のインク組成物は、保存安定性、吐出安定性等のいずれの評価も十分であった。ただし、実施例16に示される通り、質量含有比率 $[(D-1)/(D-3)]$ が低めである(0.2)と、連続印刷したときの吐出安定性が低下する傾向がみられた。

[0108] また、表2の実施例18、21及び23に示される通り、質量含有比率 $[(D-1)/(D-2)]$ が高めである(9又は10)と、印刷物の耐ブロッキング性が低下する傾向がみられた。更に、実施例17に示される通り、界面活性剤の合計量が多めである(2.3質量%)と、印刷物の耐ブロッキング性が低下する傾向がみられた。

[0109] さらに、実施例1～28と、実施例29～実施例35との対比からわかる

ように、アセチレングリコール系界面活性剤（D-1）がSURFONYL 465又はオルフィン1004のいずれであっても、シリコーン系界面活性剤（D-2）がTEGO GLIDE 450又はシルフェイスSAGのいずれであっても、更にアルコールエトキシレート系界面活性剤（D-3）のいずれであっても、十分に良好な評価となった。このように、アセチレングリコール系界面活性剤（D-1）と、シリコーン系界面活性剤（D-2）と、アルコールエトキシレート系界面活性剤（D-3）とを組み合わせることで、各評価、特に、連続印刷したときの吐出安定性において、よい評価となることがわかる。

産業上の利用可能性

[0110] 本発明のインク組成物は、インクジェット印刷によって印刷されることができ、耐擦過性が高く、かつ画質のよい印刷物が得られる。しかも、インクジェット印刷における吐出安定性、特に、連続印刷したときの吐出安定性がよいため、インクジェット印刷用インク組成物として幅広い用途に適用可能である。

請求の範囲

[請求項1]

顔料 (A)、水溶性有機溶媒 (B)、樹脂エマルジョン (C)、界面活性剤 (D)、および水 (E) を含有する、インクジェット印刷用インク組成物であって：

前記水溶性有機溶媒 (B) は、その分子内に 2 以上の水酸基を有し、かつ $12.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上の、式： $\{ (\Delta H - RT) \div (M \div D) \}^{1/2}$ (式において、 ΔH は蒸発潜熱 (cal/mol)、 R は気体定数 (1.99 cal/K · mol)、 T は温度 (K)、 M は分子量 (g/mol)、 D は密度 (g/cm³) を示す) で算出される 25℃ (298K) での SP 値を有し；

前記水溶性有機溶媒 (B) のインク組成物に対する含有量は 15.0 ~ 50.0 質量% であり；

前記樹脂エマルジョン (C) のインク組成物に対する固形分含有量は 0.1 ~ 10 質量% であり；

前記界面活性剤 (D) が、アセチレングリコール系界面活性剤 (D-1) と、シリコーン系界面活性剤 (D-2) と、アルコールエトキシレート系界面活性剤 (D-3) と、を含み；

前記界面活性剤 (D) のインク組成物に対する合計含有量は 0.1 質量% 以上かつ 3.0 質量% 以下であり；

前記アセチレングリコール系界面活性剤 (D-1) と前記シリコーン系界面活性剤 (D-2) との質量含有比率 $[(D-1) / (D-2)]$ が、1.0 ~ 10.0 であり；かつ

前記アセチレングリコール系界面活性剤 (D-1) と前記アルコールエトキシレート系界面活性剤 (D-3) との質量含有比率 $[(D-1) / (D-3)]$ が、0.1 ~ 10.0 である

インクジェット印刷用インク組成物。

[請求項2]

前記シリコーン系界面活性剤 (D-2) と前記アルコールエトキシレート系界面活性剤

(D-3) との含有質量比率 $[(D-2) / (D-3)]$ が、0.1 ~ 2.0

である、請求項1に記載のインクジェット印刷用インク組成物。

[請求項3] 前記インクジェット印刷用インク組成物に溶解しているアルカリ可溶性樹脂をさらに含む、請求項1又は2に記載のインクジェット印刷用インク組成物。

[請求項4] 前記水溶性有機溶媒(B)は、 $16.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下の前記SP値を有する、請求項1又は2に記載のインクジェット印刷用インク組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046904

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09D 11/322</i> (2014.01)i; <i>B41J 2/01</i> (2006.01)i; <i>B41M 5/00</i> (2006.01)i FI: C09D11/322; B41M5/00 120; B41J2/01 501		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D11/322; B41J2/01; B41M5/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-8319 A (KAO CORPORATION) 12 January 2017 (2017-01-12) claims, examples (table 8, examples 21, 22)	1-4
X	JP 7210802 B1 (SAKATA INX CORP.) 23 January 2023 (2023-01-23) claims, examples 23, 22	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 February 2024		Date of mailing of the international search report 27 February 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/046904

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-8319 A	12 January 2017	US 2018/0187034 A1 claims, examples (table 8, examples 21, 22) WO 2016/208719 A1 EP 3315566 A1 CN 107735464 A	
----- JP 7210802 B1	----- 23 January 2023	----- (Family: none)	-----

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 11/322(2014.01)i; B41J 2/01(2006.01)i; B41M 5/00(2006.01)i FI: C09D11/322; B41M5/00 120; B41J2/01 501		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09D11/322; 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 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2017-8319 A（花王株式会社）12.01.2017（2017-01-12） 特許請求の範囲、実施例（表8の実施例21、22等）	1-4
X	JP 7210802 B1（サカタインクス株式会社）23.01.2023（2023-01-23） 特許請求の範囲、実施例23、22	1-4
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	05.02.2024	国際調査報告の発送日 27.02.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 堀 洋樹 4Z 3034 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/046904

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-8319 A	12.01.2017	US 2018/0187034 A1 特許請求の範囲、実施例 (表8の実施例21、22等)	
		WO 2016/208719 A1	
		EP 3315566 A1	
		CN 107735464 A	
-----	-----	-----	-----
JP 7210802 B1	23.01.2023	(ファミリーなし)	
-----	-----	-----	-----