

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6958813号
(P6958813)

(45) 発行日 令和3年11月2日 (2021.11.2)

(24) 登録日 令和3年10月11日 (2021.10.11)

(51) Int.Cl.	F I
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 1 0 0
C 0 9 D 11/30 (2014.01)	B 4 1 M 5/00 1 1 2
B 4 1 J 2/01 (2006.01)	C 0 9 D 11/30
B 4 1 J 2/21 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 1 2 0
	B 4 1 J 2/01 5 0 1
請求項の数 7 (全 26 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2017-254822 (P2017-254822)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成29年12月28日 (2017.12.28)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2019-119115 (P2019-119115A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	令和1年7月22日 (2019.7.22)		〇号
審査請求日	令和2年9月16日 (2020.9.16)	(74) 代理人	100089185
			弁理士 片岡 誠
		(74) 代理人	100118131
			弁理士 佐々木 渉
		(72) 発明者	松本 雄大
			和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株
			式会社研究所内
		(72) 発明者	黒田 あずさ
			和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株
			式会社研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

低吸液性記録媒体上に、第1インクと第2インクを重ねて記録するインクジェット記録方法であって、

第1インク及び第2インクが、着色剤 (A)、ポリマー (B)、有機溶媒 (C)、及び水を含有する水系インクであり、第1インク及び第2インクの静的表面張力と粘度との関係が、下記式 (1) 及び (2) を満たし、

$$[T_2 - T_1] < 0 \text{ mN/m} \quad (1)$$

$$[V_2 - V_1] \geq 1.0 \text{ mPa} \cdot \text{s} \quad (2)$$

〔式中、 T_2 は第2インクの静的表面張力、 T_1 は第1インクの静的表面張力を示し、 V_2 は第2インクの32℃における粘度、 V_1 は第1インクの32℃における粘度を示す。〕

1以上の第1インクで画像を形成した後、形成された画像の少なくとも一部を重ねて、第2インクで背景用画像を形成する、インクジェット記録方法。

【請求項2】

第2インクの32℃における粘度が、7 mPa・s以上25 mPa・s以下である、請求項1に記載のインクジェット記録方法。

【請求項3】

第1インクの着色剤 (A) が、少なくとも有彩色有機顔料及びカーボンブラックから選ばれる1種以上の顔料である、請求項1又は2に記載のインクジェット記録方法。

10

20

【請求項 4】

低吸液性記録媒体が樹脂フィルムである、請求項 1～3 のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項 5】

樹脂フィルムが、コロナ放電処理されたポリエステルフィルム又はコロナ放電処理された延伸ポリプロピレンフィルムである、請求項 4 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 6】

第 1 インクが乾燥する前に、第 2 インクで背景用画像を形成する、請求項 1～5 のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項 7】

1 以上の第 1 インクと第 2 インクを含むインクセットであって、
第 1 インクが画像用インク、第 2 インクが背景用画像インクであり、
第 1 インク及び第 2 インクが、着色剤 (A)、ポリマー (B)、有機溶媒 (C)、及び水を含む水系インクであり、第 1 インク及び第 2 インクの静的表面張力と粘度との関係が、下記式 (1) 及び (2) を満たす、インクセット。

$$[T_2 - T_1] < 0 \text{ mN/m} \quad (1)$$

$$[V_2 - V_1] \geq 1.0 \text{ mPa} \cdot \text{s} \quad (2)$$

〔式中、 V_2 は第 2 インクの 32℃における粘度、 V_1 は第 1 インクの 32℃における粘度を示し、 T_2 は第 2 インクの静的表面張力、 T_1 は第 1 インクの静的表面張力を示す。〕

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット記録方法、及びインクセットに関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方式は、非常に微細なノズルからインク液滴を記録媒体に直接吐出し、付着させて、文字や画像を得る方式である。この方式は、フルカラー化が容易で、かつ安価であり、記録媒体として普通紙が使用可能、被印刷物に対して非接触、という数多くの利点があるため普及が著しい。

一方で、従来の普通紙、コピー紙と呼ばれる低吸液性記録媒体への印刷に加えて、オフセットコート紙のような低吸液性のコート紙、又はポリ塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂等の非吸液性樹脂のフィルムを用いた商業印刷向けの記録媒体への印刷が求められてきている。特に樹脂フィルム等の白地ではない記録媒体に対する印刷の場合、カラー画像の視認性を高める目的で白色インクが使用される。

【0003】

これらの低吸液性、非吸液性の記録媒体への印刷では、従来、有機溶剤を分散媒とする溶剤系顔料インクや、UV硬化型のインクが主に使用されてきた。しかしながら、従来型のインクでは、インクが乾燥する際に有機溶剤が大気中に拡散されることによる環境への影響や、UV硬化型インクに用いられるラジカル開始剤やモノマーによる安全性の懸念がある。このため、現在は、作業環境、自然環境への負担が少ない水系インクの開発が進められている。

【0004】

例えば、特許文献 1 には、特殊な印字ヘッドを用いなくてもインクの滲みを発生させることなく厚盛り印字を行えるインクジェット印字方法として、粘度の異なる少なくとも 2 種類の水性インクを用いて、印字領域に 2 層以上の印字層を形成し、印字媒体の表面に接する印字層を形成する際に、最も粘度の低いインクを用いるインクジェット印字方法が開示されている。

特許文献 2 には、耐ブリード性、耐擦過性等に優れたインクセットとして、全ての水系インクが同じイオン性の水不溶性色材を含有し、1つのインクの粘度と他のインクの粘度

10

20

30

40

50

との差が $0.7 \sim 4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であるインクの組み合わせを 1 組以上有するインクセットを用いて、異なる色のインクを隣接して印字する際に、粘度の低いインクを吐出させた後に粘度の高いインクを吐出させる印字方法が開示されている。

特許文献 3 には、プラスチックフィルムへの接着性に優れ、色インクと重ね刷りした場合においても画像はじき等を生じないインクジェット記録方法として、白色顔料、親水性基を有するスチレン系共重合体からなる顔料分散剤、バインダー、水を含む水性白インクと、該水性白インクとは異なる色インクとを用いて、非吸収性基材上にインクジェット記録法で印刷層を形成する方法が開示されている。また、白インクの表面張力が、色インクの表面張力より低いことが開示されている。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2009-292138 号公報

【特許文献 2】特開 2005-154607 号公報

【特許文献 3】特開 2013-82885 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来、透明な記録媒体にカラー画像を形成し、さらに画像に重ねて背景をベタ印刷をする、いわゆる裏刷り印刷を行う場合、水系インクを用いるインクジェット記録方式では、背景用インクのベタ印刷均一性が不十分となり画像の隠蔽性が劣ったり、画像との間で滲みが発生し、良好な印刷物を得ることが困難であるという問題がある。

20

特許文献 1～3 の技術では、低吸液性、非吸液性の記録媒体上に、十分に満足しうる画質を与えることができないというのが実情である。

例えば、特許文献 1 は、機械的に検出できる厚盛り印字層を備えた印字物を得ることが目的であり、低吸液性や非吸液性の記録媒体を用いる場合の画質に関するものではない。特許文献 2 は、インクの紙への浸透速度を制御する技術であり、低吸液性や非吸液性の記録媒体に対するものではない。特許文献 3 の技術は、裏刷り印刷で画像印刷後に乾燥しない場合には、背景用画像の白インクによる隠蔽性及び色間滲みの抑制が不十分であった。

本発明は、2 以上の水系インクの特性を調整することにより、裏刷り印刷における背景用画像のベタ印刷均一性に優れ、色間混色が少なく、良好な画像を得ることができるインクジェット記録方法、及びインクセットを提供することを課題とする。

30

なお、本発明において、裏刷り印刷における背景用画像のベタ印刷均一性には、画像の隠蔽性の影響によるものを含む。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、第 1 インクと第 2 インクの静的表面張力と粘度を特定の関係に調整することにより、上記課題を解決し得ることを見出した。

すなわち、本発明は、次の [1] 及び [2] を提供する。

[1] 低吸液性記録媒体上に、第 1 インクと第 2 インクを重ねて記録するインクジェット記録方法であって、

40

第 1 インク及び第 2 インクが、着色剤 (A)、ポリマー (B)、有機溶媒 (C)、及び水を含む水系インクであり、第 1 インク及び第 2 インクの静的表面張力と粘度との関係が、下記式 (1) 及び (2) を満たし、

$$[T_2 - T_1] < 0 \text{ mN/m} \quad (1)$$

$$[V_2 - V_1] \geq 1.0 \text{ mPa} \cdot \text{s} \quad (2)$$

[式中、 T_2 は第 2 インクの静的表面張力、 T_1 は第 1 インクの静的表面張力を示し、 V_2 は第 2 インクの 32°C における粘度、 V_1 は第 1 インクの 32°C における粘度を示す。]

1 以上の第 1 インクで画像を形成した後、形成された画像の少なくとも一部に重ねて、

50

第2インクで背景用画像を形成する、インクジェット記録方法。

[2] 1以上の第1インクと第2インクを含むインクセットであって、

第1インクが画像用インク、第2インクが背景用画像インクであり、

第1インク及び第2インクが、着色剤(A)、ポリマー(B)、有機溶媒(C)、及び水を含有する水系インクであり、第1インク及び第2インクの静的表面張力と粘度との関係が、前記式(1)及び(2)を満たす、インクセット。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、裏刷り印刷における背景用画像のベタ印刷均一性に優れ、色間混色が少なく、良好な画像を得ることができるインクジェット記録方法、及びインクセットを提供することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0009】

[インクジェット記録方法]

本発明のインクジェット記録方法は、低吸液性記録媒体上に、第1インクと第2インクを重ねて記録するインクジェット記録方法であって、

第1インク及び第2インクが、着色剤(A)、ポリマー(B)、有機溶媒(C)、及び水を含有する水系インクであり、第1インク及び第2インクの静的表面張力と粘度との関係が、下記式(1)及び(2)を満たし、

$$[T_2 - T_1] < 0 \text{ mN/m} \quad (1)$$

20

$$[V_2 - V_1] \geq 1.0 \text{ mPa} \cdot \text{s} \quad (2)$$

[式中、 T_2 は第2インクの静的表面張力、 T_1 は第1インクの静的表面張力を示し、 V_2 は第2インクの32℃における粘度、 V_1 は第1インクの32℃における粘度を示す。]

1以上の第1インクで画像を形成した後、形成された画像の少なくとも一部を重ねて、第2インクで背景用画像を形成することを特徴とする。

【0010】

$[T_2 - T_1]$ は、第2インクの静的表面張力の値から第1インクの静的表面張力の値を引いた値、 $[V_2 - V_1]$ は、第2インクの32℃における粘度から第1インクの32℃における粘度を引いた値、を意味する。

30

2以上の第1インクで画像を形成する場合、第1インクの少なくとも1のインクが式(1)及び(2)を満たせばよく、第1インクの中でより多くのインクが式(1)及び(2)を満たすことが好ましい。例えば、第1インクが2以上の場合、好ましくは2以上のインクが式(1)及び(2)を満たすことが好ましい。また、第1インクが4以上の場合、好ましくは2以上のインク、より好ましくは3以上のインク、更に好ましくは4以上のインクが式(1)及び(2)を満たすことが好ましい。

さらに、2以上の第1インクで画像を形成する場合、全てのインクが式(1)を満たし、少なくとも1のインクが式(2)を満たすことがより好ましい。

また、2以上の第1インクを順番に吐出して画像を形成した後、第1インクと第2インクを重ねて記録する際に、第1インクの内、最後に吐出される1のインクが式(1)及び(2)を満たすことがより好ましい。

40

【0011】

なお、本明細書において、「水系」とは、インクに含有される媒体中で、水が最大割合を占めていることを意味するものであり、媒体が水の場合もあり、水と一種以上の有機溶媒との混合溶媒の場合も含まれる。

「記録」とは、文字や画像を記録する印刷、印字を含む概念であり、「記録媒体」とは、文字や画像が記録された印刷物、印字物を含む概念である。

また、「低吸液性」とは、水及び／又はインクの低吸液性及び非吸液性を含む概念であり、低吸液性は、純水の吸水性で評価することができる。より具体的には、記録媒体と純水との接触時間100m秒における該記録媒体の吸水量が、 0 g/m^2 以上 10 g/m^2

50

以下、好ましくは 0 g/m^2 以上 6 g/m^2 以下であることを意味する。なお、前記の吸水量は、実施例に記載の方法により測定される。

【0012】

本発明のインクジェット記録方法によれば、裏刷り印刷における背景用画像印刷のベタ印刷均一性に優れ、色間混色が少なく、良好な画像を得ることができるという効果を奏する。その理由は定かではないが、以下のように考えられる。

背景用画像インクのベタ印刷均一性を向上させるためには、画像が無い部位の低吸液性記録媒体への濡れ性を高めることが有効と考えられ、そのためにインクの表面張力を小さくしたり、粘度を下げる検討がなされてきた。しかしながら、十分に満足できる結果は得られず、画像を形成しているカラーインクとの滲みの問題も解消しなかった。

そこで、本発明では、第1インク（画像用インク）で低吸液性記録媒体上に画像を形成した後、第1インクよりも静的表面張力の差が特定値よりも小さく、粘度の差が特定値よりも大きい第2インク（背景用画像インク）を使用することで、ベタ印刷均一性の向上と第1インクとの滲み抑制を両立することができた。これは、第2インク（背景用画像インク）の静的表面張力を小さくすることにより、低吸液性記録媒体上に先に着弾した第1インク（画像用インク）の液滴のドットの上で、後発の第2インク液滴のドット拡張が促進されるためであると考えられる。その一方で、第2インク（背景用画像インク）の粘度を高くすることにより、低吸液性記録媒体に着弾する第2インクの液滴の拡張速度を抑制し、両者のバランスを適切に制御することにより、色間混色が少ない良好な画像を得ることができたと考えられる。

【0013】

〔水系インク〕

本発明の記録方法においては、第1インクと第2インクを用いるが、第1インクと第2インクは、共に、着色剤（A）、着色剤を分散するためのポリマー（B）、有機溶媒（C）、及び水を含有する水系インク（以下、単に「インク」ともいう）である。

第1インクは、裏刷り印刷において、画像を形成するインクであり、1以上のインクを用いる。例えば、フルカラー画像の形成のために3以上のインクを用いることができる。第2インクは、裏刷り印刷において、背景用画像を形成するインクであり、通常は1のインクを用いるが、例えば、背景用画像をストライプ等の模様にするために2以上のインクを用いることもできる。

【0014】

＜着色剤（A）＞

本発明に用いられる着色剤（A）としては、顔料及び疎水性染料が挙げられるが、耐水性の観点から、顔料を用いることが好ましい。顔料は、無機顔料及び有機顔料のいずれであってもよい。また、必要に応じて、それらと体質顔料を併用することもできる。

無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、金属酸化物、金属硫化物、金属塩化物等が挙げられる。これらの中で、特に黒色インクにおいては、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、サーマルランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。

白色インクにおいては、酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム等の白色顔料を用いることができるが、隠蔽性に優れた酸化チタンが好ましい。

有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、ジアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アントラキノン顔料、キノフタロン顔料等が挙げられる。色相は特に限定されず、イエロー、マゼンタ、シアン、ブルー、レッド、オレンジ、グリーン等の有彩色顔料をいずれも用いることができる。好ましい有彩色の有機顔料の具体例としては、C. I. ピグメント・イエロー、C. I. ピグメント・レッド、C. I. ピグメント・オレンジ、C. I. ピグメント・バイオレット、C. I. ピグメント・ブルー、及びC. I. ピグメント・グリーンから選ばれる1種以上の各品番製品が挙げられる。

【0015】

本発明において、第1インクは、好ましくは有彩色顔料及び黒色顔料から選ばれる1種以上の顔料を含み、より好ましくは有彩色有機顔料及びカーボンブラックから選ばれる1種以上の顔料を含む。また、第2インクは、好ましくは白色顔料を含み、より好ましくは白色無機顔料、更に好ましくは酸化チタンを含む。

第1インク中の有彩色顔料及び黒色顔料の平均粒径は、着色力と分散安定性の向上の観点から、好ましくは60nm以上180nm以下である。第2インク中の白色顔料の平均粒径は、白色度向上の観点から、好ましくは150nm以上400nm以下である。

上記の顔料は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0016】

本発明に用いられる着色剤(A)、好ましくは有彩色顔料及び黒色顔料は、(i)自己分散型顔料、及び(ii)ポリマー分散剤として顔料を分散させた粒子から選ばれる1種以上の形態で用いることが好ましく、特に、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、(iii)顔料を含有する水不溶性ポリマー(BX)の粒子(以下、「顔料含有ポリマー粒子」ともいう)として水系インク中に含有されることがより好ましい。ポリマー分散剤及び水不溶性ポリマー(BX)のポリマーとして、ポリマー(B)を用いることができる。

【0017】

(i)自己分散型顔料とは、親水性官能基の1種以上を、直接又はアルカンジイル基等の他の原子団を介して顔料の表面に結合することで、界面活性剤や樹脂を用いることなく水系媒体に分散可能である顔料を意味する。自己分散型顔料の市販品としては、キャボットジャパン株式会社製のCAB-O-JETシリーズ等が挙げられる。

(ii)顔料をポリマー(B)で分散させた粒子は、例えば、1)顔料とポリマーとを混練し、その混練物を水等の媒体中に分散させた粒子、2)顔料とポリマーを水等の媒体中で攪拌し、顔料を水等の媒体中に分散させた粒子、3)ポリマー原料と顔料を機械的に分散させた状態でポリマー原料を重合し、得られたポリマーにより顔料が水等の媒体中に分散している粒子、等が挙げられる。

また、水系インク中での保存安定性を向上する観点から、顔料をポリマー(B)で分散させた粒子に対して、架橋剤を添加し、ポリマー(B)を架橋してもよい。

【0018】

[ポリマー(B)]

ポリマー(B)は、顔料を分散させるための顔料分散ポリマー(B-1)、及び画像の定着性を向上させるための定着助剤ポリマー(B-2)として用いることができ、これらを併用することもできる。

ポリマー(B)としては、ポリウレタン及びポリエステル等の縮合系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、及びアクリルシリコン系樹脂等のビニル系ポリマーから選ばれる1種以上が挙げられるが、ビニル系ポリマーが好ましい。

ポリマー(B)の重量平均分子量は、顔料の分散性を向上する観点及び得られる画像の定着性を向上する観点から、好ましくは1万以上、より好ましくは2万以上、更に好ましくは3万以上、より更に好ましくは4万以上であり、そして、好ましくは250万以下、より好ましくは100万以下である。

【0019】

<顔料分散ポリマー(B-1)>

顔料分散ポリマー(B-1)としては、顔料の分散安定性の観点から、ビニル単量体(ビニル化合物、ビニリデン化合物、ビニレン化合物)の付加重合により得られるビニル系ポリマーが好ましい。顔料分散ポリマー(B-1)は、適宜合成したものを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。

顔料分散ポリマー(B-1)の重量平均分子量は、顔料の分散性を向上する観点から、好ましくは2万以上、より好ましくは3万以上、更に好ましくは4万以上であり、そして

、好ましくは50万以下、より好ましくは30万以下、更に好ましくは20万以下である。

【0020】

＜定着助剤ポリマー（B-2）＞

定着助剤ポリマー（B-2）は、顔料を含有しないポリマー粒子として用いることが好ましい。定着助剤ポリマー（B-2）の分散体は、記録媒体上で成膜してインクの定着性を向上させる。

定着助剤ポリマー（B-2）としては、ビニル系ポリマーが好ましく、記録媒体上での乾燥性を早め、画像の定着性を向上させる観点から、アクリル系ポリマーが好ましい。

また、定着助剤ポリマー（B-2）は、水系インクの生産性を向上させる観点から、ポリマー粒子を含む分散液として用いることが好ましい。定着助剤ポリマー（B-2）は、例えば乳化重合法等により製造したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。

【0021】

定着助剤ポリマー（B-2）の市販品例としては、Neocryl A1127（DSM NeoResins社製、アニオン性自己架橋水系アクリル樹脂）；ジョンクリル390（BAS Fジャパン株式会社製）等のアクリル樹脂；WBR-2018、WBR-2000U（大成ファインケミカル株式会社製）等のウレタン樹脂；SR-100、同102（日本エイアンドエル株式会社製）等のスチレン-ブタジエン樹脂；ジョンクリル7100、同7600、同537J、同538J、同780、ジョンクリルPDX-7164（BAS Fジャパン株式会社製）等のスチレン-アクリル樹脂；及びビニブラン700、同ビニブラン701（日信化学工業株式会社製）等の塩化ビニル系樹脂等が挙げられる。

定着助剤ポリマー（B-2）の形態としては、水中に分散した粒子が挙げられる。

【0022】

定着助剤ポリマー（B-2）の重量平均分子量は、定着性の観点から、好ましくは1万以上、より好ましくは2万以上、更に好ましくは3万以上であり、そして、好ましくは250万以下、より好ましくは100万以下である。

また、定着助剤ポリマー（B-2）粒子を含有する分散体中又はインク中の定着助剤ポリマー（B-2）粒子の平均粒径は、インクの保存安定性の観点から、好ましくは10nm以上、より好ましくは30nm以上、更に好ましくは50nm以上であり、そして、好ましくは300nm以下、より好ましくは200nm以下、更に好ましくは150nm以下、より更に好ましくは130nm以下である。

【0023】

＜水不溶性ポリマー（BX）＞

水不溶性ポリマー（BX）は、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、顔料を含有する水不溶性ポリマーの粒子（顔料含有ポリマー粒子）のポリマーとして用いることが好ましい。ここで「水不溶性」とは、乾燥して恒量に達したポリマーを、25℃の水100gに飽和するまで溶解させたときの溶解量が10g未満、好ましくは5g以下、より好ましくは1g以下であることを意味する。水不溶性ポリマー（BX）がアニオン性ポリマーの場合は、ポリマーのアニオン性基をNaOHで100%中和した時の溶解量である。

水不溶性ポリマー（BX）としては、インクの保存安定性を向上させる観点から、ビニルモノマーの付加重合により得られるビニル系ポリマーが好ましい。ビニル系ポリマーとしては、（b-1）イオン性モノマーと、（b-2）疎水性モノマーとを含むモノマー混合物を共重合させてなるビニル系ポリマーが好ましい。このビニル系ポリマーは、（b-1）成分由来の構成単位と（b-2）成分由来の構成単位を有する。水不溶性ポリマー（BX）は、更に（b-3）マクロモノマー由来の構成単位、及び（b-4）ノニオン性モノマー由来の構成単位から選ばれる1種以上を含有することができる。

【0024】

（b-1）イオン性モノマーとしては、アニオン性モノマー及びカチオン性モノマーが挙げられ、アニオン性モノマーが好ましい。アニオン性モノマーとしては、カルボン酸モ

10

20

30

40

50

ノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー等が挙げられる。

カルボン酸モノマーとしては、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-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等が挙げられる。上記の中では、インクの分散安定性を向上させる観点から、カルボン酸モノマーが好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸がより好ましい。

【0025】

(b-2) 疎水性モノマーとしては、アルキル(メタ)アクリル酸エステル、芳香族基含有モノマー等から選ばれる1種以上が挙げられる。

アルキル(メタ)アクリル酸エステルとしては、炭素数1~22のアルキル基を有するものが好ましく、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、(イソ)ステアシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

なお、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートから選ばれる1種以上を意味する。以下における「(メタ)」も同義である。また、「(イソ)」は、これらの基が存在する場合としない場合の双方を意味し、これらの基が存在しない場合には、ノルマルを示す。

芳香族基含有モノマーとしては、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数6~22の芳香族基を有するビニルモノマーが好ましく、スチレン系モノマー、芳香族基含有(メタ)アクリル酸エステルがより好ましい。

スチレン系モノマーとしてはスチレン、2-メチルスチレン、及びジビニルベンゼンが好ましく、スチレンがより好ましい。芳香族基含有(メタ)アクリル酸エステルとしては、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等が好ましく、ベンジル(メタ)アクリレートがより好ましい。

【0026】

(b-3) マクロモノマーは、片末端に重合性官能基を有する数平均分子量500以上100,000以下の化合物である。片末端に存在する重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基が好ましい。

(b-3) マクロモノマーの数平均分子量は1,000以上10,000以下が好ましい。なお、数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定される。

(b-3) マクロモノマーとしては、インクの分散安定性を向上させる観点から、芳香族基含有モノマー系マクロモノマー及びシリコン系マクロモノマーが好ましく、芳香族基含有モノマー系マクロモノマーがより好ましい。

芳香族基含有モノマー系マクロモノマーを構成する芳香族基含有モノマーとしては、前記(b-2)疎水性モノマーで記載した芳香族基含有モノマーが挙げられ、スチレン及びベンジル(メタ)アクリレートから選ばれる1種以上が好ましく、スチレンがより好ましい。

スチレン系マクロモノマーの具体例としては、AS-6(S)、AN-6(S)、HS-6(S)(東亜合成株式会社の商品名)等が挙げられる。

【0027】

(b-4) ノニオン性モノマーとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられるが、インクの分散安定性を向上させる観点から、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートが好ましい。

ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートとしては、ポリプロピレングリコール(n=2~30、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す。以下同じ)(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(n=2~30)(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(n=1

10

20

30

40

50

～30) (メタ) アクリレート等のアルコキシポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシ (エチレングリコール・プロピレングリコール共重合) ($n=1\sim 30$ 、その中のエチレングリコール： $n=1\sim 29$) (メタ) アクリレート等が挙げられる。これらの中では、ポリプロピレングリコール ($n=2\sim 30$) (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール ($n=2\sim 30$) (メタ) アクリレート、及びメトキシポリエチレングリコール ($n=1\sim 30$) (メタ) アクリレートから選ばれる1種以上が好ましい。

商業的に入手しうる (b-4) 成分の具体例としては、新中村化学工業株式会社のNKエステルM-20G、同40G、同90G、同230G等、日油株式会社のブレンマーPE-90、同200、同350等、PME-100、同200、同400等、PP-500、同800、同1000等、AP-150、同400、同550等、50PEP-300、50POEP-800B、43PAPE-600B等が挙げられる。

上記 (b-1) ～ (b-4) 成分は、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0028】

水不溶性ポリマー (BX) 中における (b-1) ～ (b-4) 成分に由来する構成単位の含有量は、インクの分散安定性を向上させる観点から、次のとおりである。

(b-1) 成分の含有量は、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは7質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

(b-2) 成分の含有量は、好ましくは25質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは35質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下、更に好ましくは50質量%以下である。

(b-3) 成分の含有量は、0質量%以上、好ましくは5質量%以上、より好ましくは8質量%以上、更に好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

(b-4) 成分の含有量は、0質量%以上、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは45質量%以下、更に好ましくは40質量%以下である。

【0029】

〔水不溶性ポリマー (BX) の製造〕

水不溶性ポリマー (BX) は、公知の重合法、例えば溶液重合法により共重合させることにより得ることができる。水不溶性ポリマー (BX) は、後述する顔料含有ポリマー粒子の水分散体の生産性を向上させる観点から、重合反応に用いた溶剤を除去せずに、含有する有機溶媒を後述する工程Iに用いる有機溶媒として用いるために、そのまま水不溶性ポリマー溶液として用いることが好ましい。

【0030】

水不溶性ポリマー (BX) の重量平均分子量は、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、好ましくは5,000以上、より好ましくは1万以上、更に好ましくは2万以上であり、そして、好ましくは50万以下、より好ましくは40万以下、更に好ましくは30万以下、より更に好ましくは20万以下、より更に好ましくは10万以下である。

水不溶性ポリマー (BX) の水系インク中での存在形態は、該ポリマーが顔料を内包 (カプセル化) した粒子形態、該ポリマー中に顔料が均一に分散された粒子形態、該ポリマーの粒子表面から顔料が露出した粒子形態、該ポリマーが顔料に吸着している形態、及び該ポリマーが顔料に吸着していない形態等が含まれ、これらが混合した形態も含まれる。顔料の分散安定性の観点から、本発明においては顔料含有ポリマー粒子の形態が好ましく、水不溶性ポリマー (BX) が顔料を含有している顔料内包形態がより好ましい。

【0031】

〔顔料を含有する水不溶性ポリマー (BX) の粒子 (顔料含有ポリマー粒子) の製造〕

顔料含有ポリマー粒子は、水分散体として下記の工程 I、工程 II、及び必要に応じて更に工程 III を有する方法により、効率的に製造することができる。

工程 I：水不溶性ポリマー（BX）、有機溶媒、顔料、及び水を含む混合物（以下、「顔料混合物」ともいう）を分散処理して、顔料含有ポリマー粒子の分散体を得る工程

工程 II：工程 I で得られた分散体から前記有機溶媒を除去して、顔料含有ポリマー粒子の水分散体（以下、「顔料水分散体」ともいう）を得る工程

工程 III：工程 II で得られた水分散体と架橋剤を混合し、架橋処理して水分散体を得る工程

【0032】

（工程 I）

工程 I では、まず、水不溶性ポリマー（BX）を有機溶媒に溶解させ、次に顔料、水、及び必要に応じて中和剤、界面活性剤等を、得られた有機溶媒溶液に加えて混合し、水中油型の分散体を得る方法が好ましい。

水不溶性ポリマー（BX）を溶解させる有機溶媒に制限はないが、水不溶性ポリマーを溶液重合で合成した場合には、重合で用いた溶媒をそのまま用いてもよい。

水不溶性ポリマー（BX）がアニオン性ポリマーの場合、中和剤を用いて水不溶性ポリマー中のアニオン性基を中和してもよい。中和剤としては、アルカリ金属の水酸化物、アンモニア、有機アミン等が挙げられる。

工程 I における分散処理方法に特に制限はないが、好ましくは顔料混合物を予備分散させた後、更に剪断応力を加えて本分散を行い、顔料粒子の平均粒径を所望の粒径とするよう制御することが好ましい。予備分散装置としては、アンカー翼、ディスパー翼等の一般に用いられている混合攪拌装置が挙げられるが、高速攪拌混合装置が好ましい。

また、本分散装置としては、ロールミル、ニーダー等の混練機、マイクロフルイダイザー（Microfluidic社製）等の高圧ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ビーズミル等のメディア式分散機が挙げられるが、顔料を小粒子径化する観点から、高圧ホモジナイザーが好ましい。高圧ホモジナイザーを用いて本分散を行う場合、処理圧力やパス回数の制御により、顔料を所望の粒径になるように制御することができる。

【0033】

（工程 II）

工程 II では、工程 I で得られた分散体から、公知の方法で有機溶媒を除去して顔料水分散体を得ることができる。得られた顔料水分散体中の有機溶媒は実質的に除去されていることが好ましいが、本発明の目的を損なわない限り、多少残存していてもよい。

得られた顔料水分散体は、顔料を含む固体の水不溶性ポリマー（BX）粒子が水を主媒体とする媒体中に分散しているものである。ここで、顔料含有ポリマー粒子の形態は特に制限はないが、前記のとおり、顔料を含む顔料内包状態がより好ましい。

【0034】

（工程 III）

工程 III は、任意の工程であるが、工程 III を行うことが、顔料水分散体及びインクの保存安定性の観点から好ましい。

ここで、架橋剤は、水不溶性ポリマー（BX）がアニオン性基を有するアニオン性水不溶性ポリマーである場合において、該アニオン性基と反応する官能基を有する化合物が好ましく、該官能基を分子中に 2 以上、好ましくは 2 ～ 6 有する化合物がより好ましい。

架橋剤の好適例としては、分子中に 2 以上のエポキシ基を有する化合物、分子中に 2 以上のオキサゾリン基を有する化合物、分子中に 2 以上のイソシアネート基を有する化合物が挙げられ、これらの中では、分子中に 2 以上のエポキシ基を有する化合物が好ましく、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテルがより好ましい。

【0035】

得られた顔料水分散体の固形分濃度は、顔料水分散体の分散安定性を向上させる観点等から、好ましくは 10 質量%以上、より好ましくは 15 質量%以上であり、また、好ましくは 35 質量%以下、より好ましくは 30 質量%以下である。なお、顔料水分散体の固形

10

20

30

40

50

分濃度は、実施例に記載の方法により測定される。

顔料水分散体中の顔料含有ポリマー粒子の平均粒径は、粗大粒子を低減し、連続吐出性を向上させる観点から、好ましくは40 nm以上、より好ましくは60 nm以上、更に好ましくは80 nm以上、より更に好ましくは85 nm以上であり、そして、好ましくは150 nm以下、より好ましくは130 nm以下、更に好ましくは125 nm以下である。

なお、顔料含有ポリマー粒子の平均粒径は、実施例に記載の方法により測定される。

【0036】

<有機溶媒(C)>

有機溶媒(C)は、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、沸点が90℃以上250℃未満であるものが好ましい。有機溶媒(C)の沸点は、より好ましくは130℃以上、更に好ましくは140℃以上、より更に好ましくは150℃以上であり、そして、より好ましくは245℃以下、更に好ましくは240℃以下、より更に好ましくは235℃以下である。

かかる有機溶媒(C)としては、多価アルコール(c-1)、及びグリコールエーテル(c-2)から選ばれる1種以上が好適に挙げられる。

【0037】

(多価アルコール(c-1))

多価アルコール(c-1)としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール等の1, 2-アルカンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 3-ブタントリオール、ペトリオール等が挙げられる。

これらの中では、インクの保存安定性及び連続吐出性を向上させる観点から、プロピレングリコール(沸点188℃)、ジエチレングリコール(沸点245℃)、1, 2-ヘキサジオール(沸点223℃)等の炭素数2以上6以下のアルカンジオール、及び分子量500~1000のポリプロピレングリコールから選ばれる1種以上が好ましく、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等の炭素数3以上4以下の1, 2-アルカンジオール、及び前記ポリプロピレングリコールから選ばれる1種以上がより好ましい。

【0038】

(グリコールエーテル(c-2))

グリコールエーテル(c-2)の具体例としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、アルキレングリコールジアルキルエーテル等から選ばれる1種以上が挙げられるが、連続吐出性を向上させ、かつベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、アルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。アルキレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基の炭素数は、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上であり、そして、好ましくは6以下、より好ましくは4以下である。アルキレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基は、直鎖でも分岐鎖でもよい。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルの具体例としては、エチレングリコールエチルエーテル、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プロピルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールイソブチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル等から選ばれる1種以上が挙げられる。

これらの中では、エチレングリコールイソプロピルエーテル(沸点144℃)、エチレングリコールプロピルエーテル(沸点151℃)、ジエチレングリコールメチルエーテル

(沸点 194℃)、ジエチレングリコールイソプロピルエーテル(沸点 207℃)、ジエチレングリコールイソブチルエーテル(沸点 230℃)、及びジエチレングリコールブチルエーテル(沸点 230℃)から選ばれる 1 種以上が好ましく、エチレングリコールイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルエーテル、及びジエチレングリコールイソブチルエーテルから選ばれる 1 種以上がより好ましい。

【0039】

(その他の有機溶媒)

本発明においては、前記の有機溶媒(C)以外に、水系インクに通常配合されるその他のアルコール、該アルコールのアルキルエーテル、グリコールエーテル、NMP等の含窒素複素環化合物、アミド、アミン、含硫黄化合物等を含有することができる。

10

例えば、1,6-ヘキサンジオール(沸点 250℃)、トリエチレングリコール(沸点 285℃)、トリプロピレングリコール(沸点 273℃)、ポリプロピレングリコール(沸点 250℃以上)、グリセリン(沸点 290℃)等を沸点が 250℃未満の溶媒と組み合わせ用いることができる。

【0040】

<界面活性剤(D)>

本発明で用いられる水系インクは、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、界面活性剤(D)を含有することが好ましく、界面活性剤(D)としては、シリコーン系界面活性剤(d-1)を含むものが好ましい。

シリコーン系界面活性剤(d-1)は、目的に応じて適宜選択することができるが、インク粘度の上昇を抑制し、連続吐出性を向上させ、かつベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤が好ましい。

20

【0041】

(ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤)

ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤は、シリコー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された構造を有するものである。該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、シリコーン主鎖にポリエーテル基がグラフトした化合物、シリコー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。

30

ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤のHLB値は、水系インクへの溶解性の観点から、好ましくは3.0以上、より好ましくは4.0以上、更に好ましくは4.5以上である。ここで、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。なお、次式において「界面活性剤中に含まれる親水基」としては、例えば、水酸基及びエチレンオキシ基が挙げられる。

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

ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤の具体例としては、信越化学工業株式会社製のKFシリーズ、日信化学工業株式会社製のシルフェイスSAG、ビックケミー・ジャパン株式会社製のBYKシリーズ等が挙げられる。

40

【0042】

(その他の界面活性剤)

本発明においては、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤以外の界面活性剤を併用することができる。それらの中では、ノニオン性界面活性剤が好ましい。

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、(1)炭素数8~22の脂肪族又は芳香族アルコール又は多価アルコールに、アルキレンオキシドを付加したポリオキシアルキレンのアルキルエーテル、アルケニルエーテル、(2)炭素数8~22の炭化水素基を有するアルコールと多価脂肪酸とのエステル、(3)炭素数8~20のアルキル基又はアルケニル基を有するポリオキシアルキレン脂肪族アミン、(4)炭素数8~22の高級脂肪酸と多価アルコールのエステル化合物又はそれにアルキレンオキシドを付加した化合物、(5)

50

アセチレングリコールにアルキレンオキシドを付加した化合物等が挙げられる。これらの中でも、アセチレングリコールにアルキレンオキシドを付加した化合物が好ましい。

ノニオン性界面活性剤の市販品例としては、アセチレングリコールにアルキレンオキシドを付加した化合物として、日信化学工業株式会社のサーフィノールシリーズ、川研ファインケミカル株式会社製のアセチレノールシリーズ、脂肪族アルコールにアルキレンオキシドを付加したポリオキシアルキレンのアルキルエーテルとして、花王株式会社製のエマルゲン120（ポリオキシエチレンラウリルエーテル）等が挙げられる。

【0043】

[水系インクの各成分の含有量、インク物性]

本発明に用いられる水系インクは、上記成分を適宜混合し、攪拌することにより得ることができる。得られる水系インクの各成分の含有量、物性は以下のとおりである。

10

(着色剤(A)の含有量)

第1インク(有彩色インク及び／又は黒色インク)中の着色剤(A)の含有量は、水系インクの記録濃度を向上させる観点から、好ましくは2質量%以上、より好ましくは4質量%以上、更に好ましくは6質量%以上である。また、溶媒揮発時のインク粘度を低くし、連続吐出性を向上させ、かつベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、より更に好ましくは10質量%以下である。

第2インク(背景用画像インク)中の着色剤(A)の含有量は、第1インクを吐出して画像1を形成した後、画像1と重なる記録面のベタ印刷均一性を高め、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、好ましくは4質量%以上、より好ましくは6質量%以上、更に好ましくは8質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは15質量%以下である。

20

【0044】

(ポリマー(B)の含有量)

水系インク中のポリマー(B)の含有量は、定着性の観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは3質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは13質量%以下、更に好ましくは8質量%以下である。

30

ポリマー(B)を顔料分散ポリマー(B-1)として用いる場合の顔料分散ポリマー(B-1)の含有量は、定着性の観点から、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

ポリマー(B)を定着助剤ポリマー(B-2)として用いる場合の定着助剤ポリマー(B-2)の含有量は、インクの定着性の観点から、好ましくは0.9質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは1.2質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは6質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。

なお、顔料を含有する水不溶性ポリマー(BX)の粒子を用いる場合は、水系インク中のポリマー(B)の含有量は、顔料含有ポリマー粒子の顔料分散ポリマー(B-1)と定着助剤ポリマー(B-2)を含む合計量である。

40

【0045】

(有機溶媒(C)の含有量)

水系インク中の有機溶媒(C)の含有量は、インクの連続吐出性を向上させる観点から、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは25質量%以上であり、そして、好ましくは45質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは35質量%以下である。

水系インク中の多価アルコール(c-1)の含有量は、インクの保存安定性及び連続吐出性を向上させる観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上であり、そして、好ましくは45質量%以下、より好ま

50

しくは40質量%以下、更に好ましくは35質量%以下である。

水系インク中のグリコールエーテル(c-2)の含有量は、インクの保存安定性及び連続吐出性を向上させる観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは3質量%以上であり、そして、好ましくは15質量%以下、より好ましくは12質量%以下、更に好ましくは8質量%以下である。

本発明に用いられる水系インクは、高速印刷において、適度な乾燥性を付与し、ムラや混色を防止する観点から、沸点250℃以上の高沸点有機溶媒の含有量が、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。

【0046】

(界面活性剤(D)の含有量)

水系インク中の界面活性剤(D)の含有量は、インク粘度の上昇を抑制し、インクの連続吐出性を向上させ、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、好ましくは0.1質量%以上であり、より好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、そして、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは2.5質量%以下である。

水系インク中のシリコン系界面活性剤(d-1)の含有量は、上記と同様の観点から、好ましくは0.005質量%以上、より好ましくは0.03質量%以上、更に好ましくは0.04質量%以上であり、そして、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.4質量%以下、更に好ましくは0.3質量%以下である。

水系インク中のポリエーテル変性シリコン系界面活性剤の含有量は、上記と同様の観点から、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.02質量%以上、更に好ましくは0.03質量%以上であり、そして、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.4質量%以下、更に好ましくは0.2質量%以下である。

水系インク中のノニオン性界面活性剤(d-2)の含有量は、上記と同様の観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.8質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上であり、そして、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3.5質量%以下、更に好ましくは2.5質量%以下である。

【0047】

(水の含有量)

水系インク中の水の含有量は、インクの連続吐出性及び保存安定性を向上させ、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは40質量%以上であり、そして、好ましくは85質量%以下、より好ましくは80質量%以下、更に好ましくは75質量%以下である。

本発明で用いられる水系インクには、上記成分の他に、通常用いられる保湿剤、湿潤剤、浸透剤、消泡剤、防腐剤、防黴剤、防錆剤等の各種添加剤を添加することができる。

本発明で用いられる水系インクには、食品パッケージ等に印刷する際の安全性及び不快な臭気を低減する観点から、ラジカル重合性化合物を含有しないことが好ましい。

【0048】

<水系インクの物性>

本発明の記録方法に用いられる第1インク(有彩色インク及び/又は黒色インク)、及び第2インク(背景用画像インク)の20℃における静的表面張力は、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、好ましくは22mN/m以上、より好ましくは24mN/m以上、更に好ましくは25mN/m以上であり、そして、好ましくは45mN/m以下、より好ましくは40mN/m以下、更に好ましくは35mN/m以下である。

第1インク及び第2インクの32℃における粘度は、インクの連続吐出性を向上させる観点から、好ましくは2mPa・s以上、より好ましくは3mPa・s以上、更に好ましくは4mPa・s以上であり、そして、好ましくは20mPa・s以下、より好ましくは18mPa・s以下、更に好ましくは16mPa・s以下である。

さらに第2インクの32℃における粘度は、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、好ましくは7 mPa・s以上、より好ましくは8 mPa・s以上、更に好ましくは9 mPa・s以上であり、そして、好ましくは25 mPa・s以下、より好ましくは23 mPa・s以下、更に好ましくは21 mPa・s以下、より更に好ましくは18 mPa・s以下である。

【0049】

さらに、第1インク及び第2インクの静的表面張力と粘度との関係は、下記式(1)及び(2)を満たす。

$$[T_2 - T_1] < 0 \text{ mN/m} \quad (1)$$

$$[V_2 - V_1] \geq 1.0 \text{ mPa} \cdot \text{s} \quad (2)$$

[式中、 T_2 は第2インクの静的表面張力、 T_1 は第1インクの静的表面張力を示し、 V_2 は第2インクの32℃における粘度、 V_1 は第1インクの32℃における粘度を示す。]

【0050】

第1インク及び第2インクの静的表面張力が上記式(1)を満たすことにより、低吸液性記録媒体上に先に着弾した第1インクの液滴のドットの上で、後発の第2インク液滴のドット拡張が促進されることが考えられる。

水系インクの静的表面張力は、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、 $[T_2 - T_1]$ が、好ましくは-0.3 mN/m以下、より好ましくは-1 mN/m以下、更に好ましくは-1.5 mN/m以下、より更に好ましくは-1.8 mN/m以下、より更に好ましくは-2 mN/m以下である。また、水系インクの静的表面張力は、印刷条件設定の観点から、 $[T_2 - T_1]$ が、好ましくは-6 mN/m以上である。

インクの静的表面張力は、例えば、有機溶媒(C)や界面活性剤(D)の種類や含有量を選択することにより調整することができる。インクの静的表面張力は、20℃における値である。

【0051】

第1インク及び第2インクの粘度との関係が上記式(2)を満たすことにより、低吸液性記録媒体に着弾する第2インクの液滴の拡張速度が抑制され、インクの静的表面張力と粘度のバランスが適切に制御され、色間混色が少ない良好な画像を得ることができたと考えられる。

水系インクの32℃における粘度は、上記と同様の観点から、 $[V_2 - V_1]$ が、好ましくは2 mPa・s以上、より好ましくは4 mPa・s以上、更に好ましくは5 mPa・s以上、より更に好ましくは6 mPa・s以上である。また、水系インクの32℃における粘度は、印刷条件設定の観点から、 $[V_2 - V_1]$ が、好ましくは30 mPa・s以下である。

インクの粘度は、例えば、定着助剤ポリマー(B-2)、有機溶媒(C)や界面活性剤(D)の種類や含有量を選択することにより調整することができる。

【0052】

水系インクに含まれる粒子の平均粒径は、第1インク(画像用インク：有彩色インク及び/又は黒色インク)の場合、保存安定性、吐出性の観点から、好ましくは40 nm以上、より好ましくは60 nm以上、更に好ましくは80 nm以上であり、そして、好ましくは250 nm以下、より好ましくは220 nm以下、更に好ましくは200 nm以下、より更に好ましくは180 nm以下である。

第2インク(背景用画像インク)の場合、含まれる粒子の平均粒径は、第1インクにより形成された画像1を被覆する観点から、好ましくは100 nm以上、より好ましくは150 nm以上、更に好ましくは200 nm以上であり、そして、好ましくは400 nm以下、より好ましくは350 nm以下、更に好ましくは300 nm以下、より更に好ましくは280 nm以下である。

水系インクのpHは、保存安定性等の観点、及びベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少

10

20

30

40

50

ない良好な画像を得る観点から、から、好ましくは7.0以上、より好ましくは8.0以上、更に好ましくは8.5以上、より更に好ましくは8.7以上であり、部材耐性、皮膚刺激性の観点から、好ましくは11.0以下、より好ましくは10.0以下である。

なお、静的表面張力、粘度、平均粒径、pHは、実施例に記載の方法により測定される。

【0053】

<インクジェット記録方法>

本発明のインクジェット記録方法では、低吸液性記録媒体に、1以上の第1インクで画像を形成した後、形成された画像の少なくとも一部に重ねて、第2インクで背景用画像を形成する。好ましくは、有彩色インク及び黒色インクから選ばれる1種以上の第1インク（画像用インク）を吐出して画像1を形成し、第2インク（背景用画像インク）を吐出して背景用画像を形成する。背景用画像は、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、画像1の少なくとも一部と重ね、画像1を被覆することがより好ましい。背景用画像インクは白色インクが好ましい。

更に、混色を防止するために、必要に応じて、定着・硬化手段を設けることもできる。定着・硬化手段としては、例えば、ヒーター等の熱エネルギーを付与する装置や熱風ファン等が挙げられる。さらに、背景用画像の面から、赤外線ヒーター等で加熱して乾燥させれば、背景用画像の面を短時間で、生産性よく加熱して乾燥させることができる。

【0054】

（低吸液性記録媒体）

本発明で用いられる低吸液性記録媒体としては、低吸液性のコート紙及び樹脂フィルムが挙げられ、裏刷り印刷を行う観点から、透過性の記録媒体であることが好ましい。低吸液性記録媒体は、枚葉状の媒体でも巻き取り状の媒体でもよいが、生産性の観点から、巻き取り状の記録媒体が好ましい。本発明で用いられる低吸液性記録媒体は、処理液を塗布する等の前処理をしない記録媒体を用いることが好ましい。

コート紙としては、汎用光沢紙「OKトップコートプラス」（王子製紙株式会社製、接触時間100m秒における吸水量（以下同じ）4.9g/m²）、多色フォームグロス紙（王子製紙株式会社製、吸水量5.2g/m²）、UPMFinesse Gloss（UPM社製、吸水量3.1g/m²）等が挙げられる。

樹脂フィルムとしては、透過性を有する透明合成樹脂フィルムが挙げられ、例えば、ポリエステルフィルム、塩化ビニルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ナイロンフィルム等が挙げられる。これらのフィルムは、二軸延伸フィルム、一軸延伸フィルム、無延伸フィルムであってもよい。これらの中では、ポリエステルフィルム、延伸ポリプロピレンフィルムがより好ましく、コロナ放電処理されたポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム等のポリエステルフィルム、コロナ放電処理された二軸延伸ポリプロピレン（OPP）フィルム等の延伸ポリプロピレンフィルムがより好ましい。

【0055】

樹脂フィルムの厚さは特に制限はない。厚さ1～20μm未満の薄肉フィルムでもよいが、記録媒体の外観不良の抑制、及び入手性の観点から、好ましくは20μm以上、より好ましくは30μm以上、更に好ましくは35μm以上であり、そして、好ましくは100μm以下、より好ましくは80μm以下、更に好ましくは75μm以下である。

透明合成樹脂フィルムの市販品例としては、ルミラーT60（東レ株式会社製、PET）、太閤FE2001（フタムラ化学株式会社製、コロナ放電処理PET）、太閤FOR-AQ（フタムラ化学株式会社製、コロナ放電処理OPP）、PVC80B P（リンテック株式会社製、塩化ビニル）、カイナスKEE70CA（リンテック株式会社製、ポリエチレン）、ユポSG90 PAT1（リンテック株式会社製、PP）、ボニールRX（興人フィルム&ケミカルズ株式会社製、ナイロン）等が挙げられる。

【0056】

（記録方法）

本発明においては、シリアルヘッド方式及びラインヘッド方式のいずれの記録ヘッドも

用いることができるが、ラインヘッド方式が好ましい。ラインヘッド方式は、ヘッドを固定して、記録媒体を搬送方向に移動させ、この移動に連動してヘッドのノズル開口からインク液滴を吐出させ、記録媒体に付着させる方式であり、画像等をワンパス方式で記録することができる。

インク液滴の吐出方式はピエゾ方式が好ましい。ピエゾ方式では、多数のノズルが、各々圧力室に連通しており、この圧力室の壁面をピエゾ素子で振動させることにより、ノズルからインク液滴を吐出させる。なお、サーマル方式を採用することもできる。

記録ヘッドの印加電圧は、高速印刷の効率性等の観点から、好ましくは5 V以上、より好ましくは10 V以上、更に好ましくは15 V以上であり、そして、好ましくは40 V以下、より好ましくは35 V以下、更に好ましくは30 V以下である。

10

駆動周波数は、高速印刷の効率性等の観点から、好ましくは2 kHz以上、より好ましくは5 kHz以上、更に好ましくは8 kHz以上であり、そして、好ましくは80 kHz以下、より好ましくは70 kHz以下、更に好ましくは60 kHz以下である。

【0057】

(記録条件等)

インクの吐出液滴量は、インク液滴の着弾位置の精度を維持する観点及び画質向上の観点から、1滴あたり好ましくは0.5 pL以上、より好ましくは1.0 pL以上、更に好ましくは1.5 pL以上、より更に好ましくは1.8 pL以上であり、そして、好ましくは20 pL以下、より好ましくは15 pL以下、更に好ましくは13 pL以下である。

記録ヘッド解像度は、好ましくは400 dpi (ドット/インチ)以上、より好ましくは500 dpi以上、更に好ましくは550 dpi以上である。

20

記録時のヘッド内、好ましくはラインヘッド内の温度は、インクの粘度を下げ、連続吐出性を向上させる観点から、好ましくは20℃以上、より好ましくは25℃以上、更に好ましくは30℃以上であり、そして、好ましくは45℃以下、より好ましくは40℃以下、更に好ましくは38℃以下である。

記録速度は、生産性の観点から、記録媒体が記録の際に移動する方向に対する搬送速度換算で通常5 m/min以上であり、好ましくは10 m/min以上、より好ましくは20 m/min以上、更に好ましくは30 m/min以上であり、そして、操作性の観点から、好ましくは75 m/min以下である。

水系インクの記録媒体上の付着量は、記録物の画質向上及び記録速度の観点から、固形分として、好ましくは0.1 g/m²以上であり、そして、好ましくは25 g/m²以下、より好ましくは20 g/m²以下である。

30

【0058】

本発明のインクジェット記録方法においては、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、表面処理低吸液性基材の処理面上にインクジェット記録方式によりインク液滴を吐出して画像を形成した後、該処理面上に着弾したインク液滴を乾燥する工程を有することが好ましい。

乾燥工程における表面温度は、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、好ましくは30℃以上、より好ましくは40℃以上、更に好ましくは50℃以上であり、そして、熱による印刷基材の変形抑制とエネルギー低減の観点から、好ましくは200℃以下、より好ましくは150℃以下、更に好ましくは120℃以下、より更に好ましくは90℃以下である。

40

乾燥工程における乾燥時間は、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、好ましくは3分以上、より好ましくは5分以上であり、そして、熱による印刷基材の変形抑制とエネルギー低減の観点から、好ましくは30分以下、より好ましくは15分以下である。

また、記録媒体上のインクの乾燥を促進する観点から、記録媒体をヒーター等で加温して、印刷を行うことができる。

【0059】

<インクセット>

50

本発明のインクセットは、1以上の第1インクと第2インクを含むインクセットであって、第1インクが画像用インク、第2インクが背景用画像インクであり、第1インク及び第2インクが、着色剤(A)、ポリマー(B)、有機溶媒(C)、及び水を含有する水系インクであり、第1インク及び第2インクの静的表面張力と粘度との関係が、下記式(1)及び(2)を満たす。

$$[T_2 - T_1] < 0 \text{ mN/m} \quad (1)$$

$$[V_2 - V_1] \geq 1.0 \text{ mPa} \cdot \text{s} \quad (2)$$

[式中、 V_2 は第2インクの32℃における粘度、 V_1 は第1インクの32℃における粘度を示し、 T_2 は第2インクの静的表面張力、 T_1 は第1インクの静的表面張力を示す。]

第1インクは、有彩色有機顔料及び黒色顔料から選ばれる1種以上の顔料、ポリマー、有機溶媒及び水を含むことが好ましく、第2インクは、白色無機顔料、ポリマー、有機溶媒及び水を含むことが好ましい。

本発明のインクセットは、透過性の記録媒体を用いた裏刷り印刷用として、好適に用いることができる。

【実施例】

【0060】

以下の合成例、製造例、実施例及び比較例において、「部」及び「%」は特記しない限り「質量部」及び「質量%」である。なお、各物性等の測定方法は以下のとおりである。

また、本実施例では、ベタ印刷均一性及び色間混色の評価の点から、第1インク（画像用インク）に黒インク、第2インク（背景用画像インク）に白インクの例を示したが、インクの色には限定されない。例えば、画像用インクがマゼンタインク、イエローインク及びシアンインクのいずれであっても、黒インクと同様に本発明の効果を発現する。

【0061】

(1) 水不溶性ポリマーの重量平均分子量の測定

N、N-ジメチルホルムアミドに、リン酸及びリチウムブロマイドをそれぞれ60 mmol/Lと50 mmol/Lの濃度となるように溶解した液を溶離液として、ゲル浸透クロマトグラフィー法〔東ソー株式会社製GPC装置(HLC-8120GPC)、東ソー株式会社製カラム(TSK-GEL、 α -M $\times$ 2本)、流速：1 mL/min〕により、標準物質として、予め分子量が既知の単分散ポリスチレンを用いて測定した。

【0062】

(2) 水分散体又はインク中の顔料含有ポリマー粒子及びポリマー粒子の平均粒径の測定

レーザー粒子解析システム「ELS-Z-1000」（大塚電子株式会社製）を用いてキュムラント解析を行い測定した。測定濃度が 5×10^{-3} 質量%（固形分濃度換算）になるように水で希釈して行った。測定条件は、温度25℃、入射光と検出器との角度165°、積算回数100回であり、分散溶媒の屈折率として水の屈折率（1.333）を入力し、得られたキュムラント平均粒径を粒子の平均粒径とした。

(3) 顔料水分散体の固形分濃度の測定

30 mLのポリプロピレン製容器（ $\phi = 40$ mm、高さ=30 mm）にデシケーター中で恒量化した硫酸ナトリウム10.0 gを量り取り、そこへサンプル約1.0 gを添加して、混合させた後、正確に秤量し、105℃で2時間維持して、揮発分を除去し、更にデシケーター内で15分間放置し、質量を測定した。揮発分除去後のサンプルの質量を固形分として、添加したサンプルの質量で除して固形分濃度とした。

【0063】

(4) 水系インクの静的表面張力の測定

表面張力計（協和界面科学株式会社製、商品名：CBVP-Z）を用いて、白金プレートを5 gの水系インクの入った円柱ポリエチレン製容器（直径3.6 cm $\times$ 深さ1.2 cm）に浸漬させ、20℃にて水系インクの静的表面張力を測定した。

(5) 水系インクの粘度の測定

E型粘度計「TV-25」（東機産業株式会社製、標準コーンロータ1°34' $\times$ R 2

10

20

30

40

50

4 使用、回転数 50 rpm) を用いて、32℃にて粘度を測定した。

(6) 水系インクの pH の測定

pH 電極「6337-10D」(株式会社堀場製作所製)を使用した卓上型 pH 計「F-71」(株式会社堀場製作所製)を用いて、25℃における水系インクの pH を測定した。

【0064】

(7) 記録媒体と純水との接触時間 100ms における記録媒体の吸水量

自動走査吸液計(熊谷理機工業株式会社製、KM500win)を用いて、23℃、相対湿度 50% の条件下にて、純水の接触時間 100ms における転移量を測定し、100ms 秒の吸水量とした。測定条件を以下に示す。

「Spiral Method」

Contact Time : 0.010~1.0(sec)

Pitch (mm) : 7

Length Per Sampling (degree) : 86.29

Start Radius (mm) : 20

End Radius (mm) : 60

Min Contact Time (ms) : 10

Max Contact Time (ms) : 1000

Sampling Pattern (1-50) : 50

Number of Sampling Points (> 0) : 19

「Square Head」

Slit Span (mm) : 1

Slit Width (mm) : 5

【0065】

製造例 I-1 (黒色顔料含有ポリマー粒子の水分散体の製造)

(1) 水不溶性顔料分散ポリマー (1) の合成

メタクリル酸(和光純薬工業株式会社製) 16 部、スチレン(和光純薬工業株式会社製) 44 部、スチレンマクロモノマー(東亜合成株式会社製、商品名: AS-6S、数平均分子量 6,000、固形分 50%) 30 部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシド平均付加モル数 n: 4、日油株式会社製、商品名: プレンマー PME-200) 25 部を混合し、モノマー混合液 115 部を調製した。

反応容器内に、メチルエチルケトン 18 部、連鎖移動剤: 2-メルカプトエタノール 0.03 部、及び前記モノマー混合液の 10% (11.5 部)を入れて混合し、窒素ガス置換を十分に行った。

一方、モノマー混合液の残りの 90% (103.5 部)と前記連鎖移動剤 0.27 部、メチルエチルケトン 42 部、及び重合開始剤: 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業株式会社製、商品名: V-65) 3 部を混合した混合液を滴下ロートに入れ、窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら 75℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を 3 時間かけて滴下した。滴下終了から 75℃で 2 時間経過後、前記重合開始剤 3 部をメチルエチルケトン 5 部に溶解した溶液を加え、更に 75℃で 2 時間、80℃で 2 時間熟成させ、更にメチルエチルケトン 50 部を加え、水不溶性顔料分散ポリマー (1) (重量平均分子量: 50,000) の溶液を得た。水不溶性顔料分散ポリマー (1) 溶液の固形分濃度は 45 質量%であった。

【0066】

(2) 黒色顔料含有ポリマー粒子の水分散体の製造

上記 (1) で得られた水不溶性顔料分散ポリマー (1) 溶液 95.2 部をメチルエチルケトン 53.9 部に溶かし、その中に中和剤として 5N 水酸化ナトリウム水溶液 15.0 部と 25% アンモニア水 0.5 部、及びイオン交換水 341.3 部を加え、更にカーボンブラック顔料: C. I. ピグメント・ブラック 7 (P. B. 7、キャボット社製) 100 部を加え、顔料混合液を得た。中和度は 78.8 モル%であった。

得られた顔料混合液をディスパー(浅田鉄工株式会社製、商品名: ウルトラディスパー)を用いて、20℃でディスパー翼を 7000 rpm で回転させる条件で 60 分間攪拌した。得られた分散液をマイクロフレイダイザー(Microfluidics 社製、商品名: 高圧ホモ

10

20

30

40

50

ジナイザーM-140K)を用いて、180MPaの圧力で15パス分散処理した。

得られた顔料含有ポリマー粒子の分散液を、減圧下60℃でメチルエチルケトンを除去し、更に一部の水を除去し、遠心分離し、液層部分をフィルター（ザルトリウス社製、商品名：ミニザルトシリンジフィルター、孔径：5μm、材質：酢酸セルロース）でろ過して粗大粒子を除き、顔料含有ポリマー粒子の水分散体を得た。固形分濃度は25質量%であった。

得られた顔料含有ポリマー粒子の水分散体100部に対して、エポキシ架橋剤（トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ナガセケムテックス株式会社製、商品名：デナコールEX321L、エポキシ当量129）0.45部とイオン交換水15.23部を加え、攪拌しながら70℃、3時間の加熱処理を行った（固形分濃度：22質量%）。室温まで冷却後、液層部分を前記フィルターでろ過して粗大粒子を除き、黒色顔料含有ポリマー粒子の水分散体（固形分濃度：22.0質量%）を得た。黒色顔料含有ポリマー粒子の平均粒径は100nmであった。

10

【0067】

製造例I-2（白色顔料含有ポリマー粒子の水分散体の製造）

（1）水溶性アクリル樹脂系顔料分散ポリマー（2）の合成

滴下漏斗を備えたガラス製反応容器2Lに水233.0部を仕込み、窒素雰囲気下で80℃まで昇温した。次に、窒素ガス雰囲気下、滴下溶液1としてメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシド平均付加モル数n：23、新中村化学工業株式会社製、商品名：NKエステルM-230G）135.0部、メタクリル酸（和光純薬工業株式会社製）29.8部のモノマー溶液と、滴下溶液2として濃度15%の2-メルカプトエタノール水溶液（東洋紡株式会社製）30.0部と、滴下溶液3として濃度6%の過硫酸アンモニウム水溶液（和光純薬工業株式会社製）32.0部の3液を各々同時に90分かけて徐々に反応容器内に滴下した。滴下終了後、80℃で1時間熟成させた。その後、40℃まで冷却し、濃度48%NaOH水溶液（和光純薬工業株式会社製）11.6部を加えて中和度50%にし、固形分濃度が40%となるように水を加えて、水溶性アクリル樹脂系顔料分散ポリマー（2）の溶液を得た。

20

【0068】

（2）白色顔料含有ポリマー粒子の水分散体の製造

2Lのポリ容器に、上記（1）で得られた水溶性アクリル樹脂系顔料分散ポリマー（2）の中和水溶液を15.0g、酸化チタン：C.I.ピグメント・ホワイト6（P.W.6、石原産業株式会社製、CR80）を300g、水を255g加えて、ジルコニアビーズを1000g添加して、卓上型ポットミル架台（アズワン株式会社）にて8時間分散を行った。金属メッシュを用いてジルコニアビーズを除去し、イオン交換水で固形分濃度を調整して白色顔料含有ポリマー粒子の水分散体（固形分濃度：50.8質量%）を得た。

30

【0069】

【表 1】

表 1

		製 造 例	
		I-1	I-2
水分分散体	水分分散体の色	黒	白
	使用した顔料の種別	P.B.7	P.W.6
	固形分濃度 (%)	22.0	50.8
	顔料導入率 (%)	68.8	98.0
分散体組成 (部)	顔料 (A)	15.13	49.78
	水不溶性顔料分散ホリマー(1)	6.48	—
	水溶性顔料分散ホリマー(2)	—	1.02
	エポキシ架橋剤 (デナコールEX321L)	0.39	—
	イオン交換水	78.00	49.20
	合 計	100.00	100.00
物性	平均粒径 (nm)	100	310
	32°C粘度 (mPa・s)	4.2	3.6
	pH	9.9	7.5

10

20

【0070】

製造例 I-3 (顔料を含有しない定着助剤ポリマーエマルション P3 の製造)

1000 mL セパラブルフラスコ中にメチルメタクリレート (和光純薬工業株式会社製) 145 部、2-エチルヘキシルアクリレート (和光純薬工業株式会社製) 50 部、メタクリル酸 (和光純薬工業株式会社製) 5 部、乳化剤 (花王株式会社製、商品名: ラテムル E118B、有効分 26%) 18.5 部、イオン交換水 96 部、過硫酸カリウム (和光純薬工業株式会社製) を仕込み、攪拌羽根で攪拌を行い (300 rpm) モノマー乳化液を得た。

30

反応容器内に、ラテムル E118B 4.6 部、イオン交換水 186 部、過硫酸カリウム 0.08 部を入れ窒素ガス置換を十分行った。窒素雰囲気下、攪拌羽根で攪拌 (200 rpm) しながら 80°C まで昇温し、上記モノマー乳化液を滴下ロート中に仕込みのこのモノマー乳液を 3 時間かけて滴下し反応させた。この定着助剤ポリマーエマルション P3 中の定着助剤ポリマー粒子の固形分濃度は 41.7 重量%、平均粒径は 100 nm であった。

【0071】

製造例 I-4 (顔料を含有しない定着助剤ポリマーエマルション P4 の製造)

1000 mL セパラブルフラスコ中にメチルメタクリレート (和光純薬工業株式会社製) 134 部、2-エチルヘキシルアクリレート (和光純薬工業株式会社製) 50 部、メタクリル酸 (和光純薬工業株式会社製) 16 部、乳化剤 (花王株式会社製、商品名: ラテムル E118B、有効分 26%) 18.5 部、イオン交換水 96 部、過硫酸カリウム (和光純薬工業株式会社製) を仕込み、攪拌羽根で攪拌を行い (300 rpm) モノマー乳化液を得た。

40

反応容器内に、ラテムル E118B 4.6 部、イオン交換水 186 部、過硫酸カリウム 0.08 部を入れ窒素ガス置換を十分行った。窒素雰囲気下、攪拌羽根で攪拌 (200 rpm) しながら 80°C まで昇温し、上記モノマー乳化液を滴下ロート中に仕込みのこのモノマー乳液を 3 時間かけて滴下し反応させた。この定着助剤ポリマーエマルション P4 中の定着助剤ポリマー粒子の固形分濃度は 41.7 重量%、平均粒径は 110 nm であった。

50

た。

【0072】

製造例 I I - 1 (黒色水系インクの製造)

製造例 I - 1 で得られた黒色顔料含有ポリマー粒子の水分散体 (固形分濃度: 22.0 質量%) 508.9 g、製造例 I - 3 で得られた定着助剤ポリマーエマルション P 3 (固形分濃度: 41.7 重量%) 48.3 g、プロピレングリコール 286.0 g、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル (iBDG) 44.0 g、シリコン系界面活性剤 (信越化学工業株式会社製、商品名: KF-6011) 5.5 g、アセチレン系ノニオン性界面活性剤 (日信化学工業株式会社製、商品名: サーフィノール 440) 7.7 g、イオン交換水 199.6 g を添加して混合した。得られた混合液をフィルター (ザルトリウス社製、商品名: ミニザルトシリンジフィルター、孔径: 5 μ m、材質: 酢酸セルロース) で濾過し、黒色水系インクを得た。結果を表 2 に示す。

10

【0073】

製造例 I I - 2 (黒色水系インクの製造)

製造例 I - 1 で得られた黒色顔料含有ポリマー粒子の水分散体 (固形分濃度: 22.0 質量%) を用いて、表 2 に示す組成で、製造例 I I - 1 と同様にして黒色水系インクを得た。結果を表 2 に示す。

【0074】

製造例 I I - 3 ~ I I - 9 (白色水系インクの製造)

製造例 I - 2 で得られた白色顔料含有ポリマー粒子の水分散体 (固形分濃度: 50.8 質量%) を用いて、表 2 に示す組成で、製造例 I I - 1 と同様にして白色水系インクを得た。結果を表 2 に示す。

20

【0075】

【表 2】

表 2

			製 造 例								
			II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	II-7	II-8	II-9
水系インクの種別			Bk-1	Bk-2	W-1	W-2	W-3	W-4	W-5	W-6	W-7
水系インクの色			黒	黒	白	白	白	白	白	白	白
水系 インク 組成 (質量部)	黒顔料水分散体	質量部	508.9	508.9	—	—	—	—	—	—	—
	白顔料水分散体	質量部	—	—	331.4	441.9	331.4	441.9	441.9	221.0	441.9
	定着助剤 ポリマーエマルジョンP3	質量部	48.3	48.3	132.0	132.0	132.0	132.0	94.8	79.5	132.0
	定着助剤 ポリマーエマルジョンP4	質量部	—	—	—	—	—	—	0.2	—	—
	プロピレングリコール	質量部	286.0	264.0	330.0	330.0	385.0	385.0	330.0	385.0	330.0
	iBDG	質量部	44.0	66.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
	シリコン系界面活性剤	質量部	5.5	7.7	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	3.3
	アセチレン系ノニオン性界面活性剤	質量部	7.7	7.7	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	3.3
	1N NaOH水溶液	質量部	0.0	0.0	24.4	24.4	24.4	24.4	39.1	16.3	24.4
	イオン交換水	質量部	199.6	197.4	227.2	116.7	172.2	61.7	139.1	343.3	132.1
インク中の顔料の含有量		質量%	7.0	7.0							
インク中のポリマーの含有量		質量%	5.0	5.0							
物性	平均粒径	nm	101.0	103.1	330.0	380.0	315.0	344.0	408.0	366.1	355.1
	静的表面張力	mN/m	28.8	26.9	26.1	26.5	26.6	26.4	26.1	26.6	29.1
	32℃粘度	mPa・s	5.5	5.8	9.8	12.2	12.2	15.1	20.1	5.1	11.1
	pH	—	9.2	9.1	8.8	8.7	8.9	8.5	8.66	9.1	8.9

【0076】

実施例 1

コロナ放電処理PET（フタムラ化学株式会社製、太閤ポリエステルフィルムFE2001、記録媒体と純水との接触時間100m秒における該記録媒体の吸水量 0 g/m^2 ）に、水系インクを用いて、以下のインクジェット記録方式により画像を形成した。

（インクジェット記録方式）

温度 $25\pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $30\pm 5\%$ の環境で、インクジェットヘッド（京セラ株式会社製、「KJ4B-HD06MHG-STDV」、ピエゾ式）を装備したワンパス方式の印刷評価装置（株式会社トライテック製）に水系インクを充填した。このインクジェットヘッドは、記録媒体の送り方向の上流側から、第1インク（黒色インク）と第2インク（白色インク）の順に印刷評価装置に装着した。この時、黒色インク（Bk-1）と白色インク（W-1）をそれぞれ充填したインクジェットヘッドとの間隔は35cmに設定した。

記録媒体の搬送台にA4サイズのフィルムヒーター（株式会社河合電器製作所製）を固定して、記録媒体を加温できるようにした。ブラックインクの吐出条件は、ヘッド電圧26V、周波数10kHz、吐出液適量5pl、ヘッド温度32℃、解像度600dpi、吐出前フラッシング回数200発、負圧-4.0kPaを設定した。ホワイトインクの吐出条件は、ヘッド電圧26V、周波数10kHz、吐出液適量16pl、ヘッド温度32℃、解像度600dpi、吐出前フラッシング回数200発、負圧-4.0kPaを設定した。記録媒体の長手方向と搬送方向が同じになる向きに、記録媒体をフィルムヒーターに固定した。

前記印刷評価装置に印刷命令を転送し、黒色インクにて、 $3\text{ cm}\times 3\text{ cm}$ のDuty 1

00%のベタ画像を印刷し、次いで、黒色インクによるベタ画像を全面覆うように背景用画像インクの白色インクにて5cm×5cmのDuty100%のベタ画像を印刷した。得られた印刷物を60℃乾燥機にて5分間乾燥させて、色間混色評価用の印刷物を得た。

【0077】

実施例2～6、比較例1～2

表3に示すインクの組み合わせに変えた以外は、実施例1と同様にして印刷物を得た。

【0078】

＜インク、印刷物の評価＞

得られた印刷物について、以下の方法により、ベタ印刷均一性、色間混色、及び吐出性評価を行った。結果を表3に示す。

【0079】

（白色インクのベタ印刷均一性評価）

印刷物の印刷面の裏面が上側になるように既定の黒用紙に重ねて、マクベス濃度計（グレタグマクベス社製）にて黒の画像濃度を測定した。この時、黒の画像濃度が低いほど印刷物の隠ぺい性が高いことを意味し、この数値を白色度とする。白色インクのベタ印刷均一性（ベタ埋まり）が良いほど白色度は小さくなる。白色インクのベタ印刷均一性は下記基準で実施した。

A：白色度が0.75未満であり、ベタ印刷均一性は十分である。

B：白色度が0.75以上、0.80未満であり、ベタ印刷均一性は不十分である。

C：白色度が0.80以上であり、実用上問題である。

【0080】

（印刷物の色間混色評価）

得られた印刷物の印刷面の裏面から光学顕微鏡（株式会社キーエンス製、VHX-5000）を用いて観察し、黒色インクと白色インクの境界を拡大して滲み幅を測定した。印刷物の色間混色評価は下記基準で実施した。

A：滲み幅が50μm未満である。

B：滲み幅が50μm以上、150μm未満であり画質が不十分である。

C：滲み幅が150μm以上であり極めて画質が悪く問題である。

【0081】

（白色インクの吐出性評価）

得られた印刷物の印刷面の裏面から光学顕微鏡（株式会社キーエンス製、VHX-5000）を用いて観察し、印刷初めの地点から印刷されていない部分までの距離を測定し、不吐出距離が1mm以上となる時間を測定した。白色インクの吐出性評価は下記基準で実施した。

A：不吐出距離が1mm以上となる時間が15分間以上である。

B：不吐出距離が1mm以上となる時間が5分間以上、15分間未満であり吐出性が不十分である。

C：不吐出距離が1mm以上となる時間が5分間未満であり極めて吐出性が悪く、実用上問題である。

【0082】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

			実 施 例						比 較 例	
			1	2	3	4	5	6	1	2
第1 インク (黒)	インクの種別		Bk-1	Bk-1	Bk-1	Bk-1	Bk-1	Bk-2	Bk-1	Bk-1
	静的表面張力(T_1)	mN/m	28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	26.9	28.8	28.8
	32℃粘度(V_1)	mPa・s	5.52	5.52	5.52	5.52	5.52	5.81	5.52	5.52
第2 インク (白)	インクの種別		W-1	W-2	W-3	W-4	W-5	W-2	W-6	W-7
	静的表面張力(T_2)	mN/m	26.1	26.5	26.6	26.4	26.1	26.5	26.6	29.1
	32℃粘度(V_2)	mPa・s	9.8	12.15	12.23	15.12	20.05	12.15	5.14	11.12
静的表面張力の差(T_2-T_1)			-2.7	-2.3	-2.2	-2.4	-2.7	-0.4	-2.2	0.3
32℃粘度の差(V_2-V_1)			4.28	6.63	6.71	9.6	14.53	6.34	-0.38	5.6
印刷 評価	ベタ印刷均一性 (白色度)	- (-)	A (0.71)	A (0.64)	A (0.59)	A (0.62)	A (0.74)	A (0.64)	B (0.79)	A (0.64)
	色間滲み (滲み幅)	- (μ m)	A (30)	A (22)	A (20)	A (5)	A (0)	A (29)	C (155)	B (73)
	白インク吐出性 (間欠時間)	- (min)	A (18)	A (25)	A (23)	A (15)	B (13)	A (25)	A (18)	A (20)

10

20

【0083】

表 3 において、実施例 1～6 と比較例 1～2 との対比から、実施例のインクジェット記録方法は、比較例のインクジェット記録方法に比べて、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色が殆どなく、良好な画像を得ることができ、しかも吐出性も優れていることが分かる。

また、ベタ印刷均一性及び色間混色の評価の点から、第 1 インク（画像用インク）に黒インク、第 2 インク（背景用画像インク）に白インクの例を示したが、例えば、画像用インクがマゼンタインク、イエローインク及びシアンインクのいずれであっても、本発明の効果を発現する。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 4 1 J 2/21

(72)発明者 渡邊 和希
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

審査官 野田 定文

(56)参考文献 国際公開第2017/138437 (WO, A1)
国際公開第2017/138438 (WO, A1)
国際公開第2017/138439 (WO, A1)
国際公開第2017/217541 (WO, A1)
特開2015-147919 (JP, A)
特開2014-91795 (JP, A)
特開2018-203905 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 4 1 M 5/00 — 5/52
B 4 1 J 2/01 — 2/215
C 0 9 D 11/00 — 11/54