

(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
2020年7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/137459 A1

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/047923

(22) 国際出願日: 2019年12月6日(06.12.2019)

(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 2018-243723 2018年12月26日(26.12.2018) JP

(71) 出願人: 花王株式会社(**KAO CORPORATION**)
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場
町一丁目14番10号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 江川 剛(**EGAWA, Tsuyoshi**); 〒6408580
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会
社研究所内 Wakayama (JP). 赤木 隆一(**AKAGI,**
Ryuichi); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊133
4番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
小酒 克之(**KOZAKE, Katsuyuki**); 〒6408580 和
歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式
会社研究所内 Wakayama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所
(**OHTANI PATENT OFFICE**); 〒1050001 東京
都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門
E Sビル7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, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** WATER-BASED INK FOR INKJET PRINTING

(54) 発明の名称: インクジェット印刷用水系インク

(57) **Abstract:** The invention relates to a water-based ink for inkjet printing onto a low liquid-absorbing printing medium and [2] an inkjet printing method using the ink to print on the low liquid-absorbing printing medium, wherein the water-based ink contains a pigment, a polymer dispersant, a water-soluble organic solvent, and water, and the water-soluble organic solvent contains, in an amount of 85% by mass or more, one or more organic solvents selected from 2-pyrrolidone, dipropylene glycol, and an alkane diol having four to six carbons with the hydroxyl groups at each end thereof. This water-based ink for inkjet printing is excellent in terms of re-dispersibility, while being capable of suppressing bleeding of the image obtained.

(57) 要約: 低吸液性印刷媒体へのインクジェット印刷用水系インクであって、顔料、ポリマー分散剤、水溶性有機溶媒、及び水を含む、該水溶性有機溶媒中に、両末端に水酸基を有する炭素数4以上6以下のアルカンジオール、ジプロピレングリコール、及び2-ピロリドンから選ばれる1種以上の有機溶媒を85質量%以上含む、インクジェット印刷用水系インク、及び[2]前記のインクを用いて低吸液性印刷媒体に印刷するインクジェット印刷方法に関する。本発明のインクジェット印刷用水系インクは、再分散性に優れるとともに、得られる画像のにじみを抑制できる。

WO 2020/137459 A1

明 細 書

発明の名称： インクジェット印刷用水系インク

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット印刷用水系インク、及びそれを用いるインクジェット印刷方法に関する。

背景技術

[0002] インクジェット印刷方式は、微細なノズルからインク液滴を直接吐出し、印刷媒体に付着させて、文字や画像が印刷された印刷物等を得る印刷方式である。この方式は、フルカラー化が容易でかつ安価であり、印刷媒体に対して非接触、という数多くの利点があるため普及が著しい。近年特に、印刷物の耐候性や耐水性の観点から、着色剤に顔料を用いるものが主流となってきた。

[0003] ところで、食品等を包装するための軟包装が広く行われている。軟包装では、合成樹脂等からなる薄い柔軟性のある低吸液性印刷媒体に、包装される商品の名称等を表示するための印刷を行う。このような軟包装印刷には、主にグラビア印刷が用いられているが、グラビアインクは、通常、顔料や樹脂を有機溶媒中で分散又は溶解させているため、作業環境負荷等の問題がある。

また、軟包装印刷にはエネルギー線硬化型インクを用いたインクジェット印刷方法が検討されている。しかしながら、エネルギー線硬化型インクには、臭気の懸念がある。特に、軟包装は、食品の包装に用いられることが多いため、この課題の影響が大きくなっている。

[0004] このため、作業環境への負担が少ないインクジェット印刷用水系インクの開発が進められている。

例えば、特開2012-97129号（特許文献1）には、長期保存後の吐出安定性が良好な水系インクジェットインクとして、少なくとも、有機顔料、水溶性有機溶媒、水及び高分子分散剤を含有し、該高分子分散剤はアミ

ン価と酸価の差が0より大きいブロック共重合体であり、かつ該有機顔料が
ピグメント・イエロー150、その互変異性構造体又は水和物であるインク
ジェットインクが開示されている。

発明の概要

[0005] 本発明は、低吸液性印刷媒体へのインクジェット印刷用水系インクであつて、

顔料、ポリマー分散剤、水溶性有機溶媒、及び水を含み、該水溶性有機溶媒中に、両末端に水酸基を有する炭素数4以上6以下のアルカンジオール、ジプロピレングリコール、及び2-ピロリドンから選ばれる1種以上の有機溶媒を85質量%以上含む、インクジェット印刷用水系インクに関する。

図面の簡単な説明

[0006] [図1]実施例で印刷評価する際に使用した印刷パターンを示す図である。

発明を実施するための形態

[0007] しかし、特許文献1のような従来の水系インクでは、軟包装等に用いる低吸液性印刷媒体に良好な画像を形成できないという問題がある。

低吸液性印刷媒体へのインクジェット印刷では、インクの乾燥が重要であり、印刷後に一般的に乾燥操作が行われている。この際、印刷ヘッド近傍も温められるため、インク吐出を一旦休止した後、吐出ノズルの孔周辺のインクが乾燥すると、吐出ノズルの孔周辺で凝集増粘物が生成してノズル詰まりが発生し易い。このノズル詰まりは、印刷ヘッドのパーズ動作を行っても解消されず、インク液滴の吐出方向が曲げられ、画質の低下を起こす場合がある。そのため、一時的にノズル詰まりが起きても容易にノズル詰まりが解消できるようにすることが必要であり、インクが乾燥しても後続のインクにより再度凝集増粘物が分散可能となる再分散性に優れるインクが求められている。

[0008] また、印刷ヘッドのパーズ動作には、沸点の高い溶剤が用いられているが、インクジェット印刷後の乾燥性が低下し、画像がにじみ易いという問題がある。

さらに、水系インクの主溶媒である水は、表面張力が高いため、低吸液性印刷媒体上では濡れ広がりにくく、また印刷媒体中へも浸透し難いことから、色相の異なる未乾燥のインク液滴同士が合一することに起因する境界にじみが発生し、画質の低下に繋がり易いという問題がある。

本発明は、再分散性に優れるとともに、得られる画像のにじみを抑制できるインクジェット印刷用水系インク、及びそれを用いるインクジェット印刷方法に関する。

[0009] 本発明者らは、顔料、ポリマー分散剤、水溶性有機溶媒を含有する水系インクにおいて、特定のアルカンジオール、ジプロピレングリコール、2-ピロリドンから選ばれる水溶性有機溶媒を特定量含有させることにより、上記課題を解決し得ることを見出した。

[0010] すなわち、本発明は、次の〔1〕及び〔2〕に関する。

〔1〕低吸液性印刷媒体へのインクジェット印刷用水系インクであって、
顔料、ポリマー分散剤、水溶性有機溶媒、及び水を含有し、

該水溶性有機溶媒中に、両末端に水酸基を有する炭素数4以上6以下のアルカンジオール、ジプロピレングリコール、及び2-ピロリドンから選ばれる1種以上の有機溶媒を85質量%以上含む、インクジェット印刷用水系インク。

〔2〕前記〔1〕に記載のインクを用いて、低吸液性印刷媒体に印刷する、インクジェット印刷方法。

[0011] 本発明によれば、再分散性に優れるとともに、得られる画像のにじみを抑制できるインクジェット印刷用水系インク、及びそれを用いるインクジェット印刷方法を提供することができる。

[0012] [インクジェット印刷用水系インク]

本発明のインクジェット印刷用水系インクは、低吸液性印刷媒体へのインクジェット印刷用水系インク（以下、「本発明インク」ともいう）であって、

顔料、ポリマー分散剤、水溶性有機溶媒、及び水を含有し、

該水溶性有機溶媒中に、両末端に水酸基を有する炭素数4以上6以下のアルカンジオール、ジプロピレングリコール、及び2-ピロリドンから選ばれる1種以上の有機溶媒を85質量%以上含む。

なお、「水系」とは、媒体中で、水が最大割合を占めていることを意味する。

「低吸液性」とは、インクの低吸液性、非吸液性を含む概念である。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、印刷媒体と純水との接触時間100m秒における該印刷媒体の表面積あたりの吸水量が0g/m²以上10g/m²以下であることを意味する。

「印刷」とは、文字や画像を記録する印刷、印字を含む概念である。

[0013] 本発明インクは、再分散性に優れるとともに、得られる画像のにじみが少ない高品質の印刷物を得ることができる。その理由は定かではないが、以下のように考えられる。

本発明においては、両末端に水酸基を有する炭素数4以上6以下のアルカンジオール、ジプロピレングリコール、及び2-ピロリドンから選ばれる1種以上を全溶媒中85質量%以上含有させることにより、インクの乾燥過程においても顔料表面からのポリマー脱離が起きにくく、粘度増加を抑制することができるため、再分散性を向上させることができると考えられる。また、比較的親水性の高い特定の水溶性有機溶媒を選択したことにより、再分散性を確保しつつ、吐出されるインク液滴が低吸液性印刷媒体上で纏まり易くなり、にじみを抑制できると考えられる。

[0014] <顔料>

本発明に用いられる顔料は、無機顔料及び有機顔料のいずれであってもよく、レーキ顔料、蛍光顔料を用いることもできる。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。

無機顔料の具体例としては、カーボンブラック、酸化チタン、酸化鉄、ベンガラ、酸化クロム等の金属酸化物、真珠光沢顔料等が挙げられる。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、ファーンズブラック、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。

有機顔料の具体例としては、アゾレーキ顔料、不溶性モノアゾ顔料、不溶性ジスアゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料類；フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ベンツイミダゾロン顔料、スレン顔料等の多環式顔料類等が挙げられる。

色相は特に限定されず、ホワイト、ブラック、グレー等の無彩色顔料；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。

体質顔料としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、タルク等が挙げられる。

前記顔料は単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0015] 本発明で用いられる顔料の好適形態としては、自己分散型顔料粒子、及び顔料をポリマー分散剤に含有させた顔料粒子の形態が挙げられるが、インクの再分散性と、得られる画像のにじみ抑制を向上させる観点から、顔料をポリマー分散剤に含有させた顔料粒子、即ち顔料を含有するポリマー粒子Aが好ましい。本明細書において「顔料を含有するポリマー粒子A」は、ポリマー分散剤が顔料を包含する形態、ポリマー分散剤と顔料からなる粒子の表面に顔料の一部が露出している形態、ポリマー分散剤が顔料の一部に吸着している形態等の粒子を含む。

本発明において顔料を含有するポリマー粒子Aは、本発明インクにおいて200nm以下の粒子径で分散状態を保つ。

[0016] <ポリマー分散剤>

ポリマー分散剤は、水を主成分とする媒体への顔料の分散能を有するもので、顔料を含有するポリマー粒子Aを構成する一成分として用いられることが好ましい。ポリマー分散剤を構成するポリマー（以下、「ポリマーa」と

もいう)は、水溶性ポリマー及び水不溶性ポリマーのいずれでもよいが、水不溶性ポリマーがより好ましい。すなわち、顔料は、顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子の形態であることが好ましい。

ここで「水不溶性ポリマー」とは、 105°C で2時間乾燥させ、恒量に達したポリマーを、 25°C の水 100g に飽和するまで溶解させたときに、その溶解量が 10g 未満であるポリマーをいい、その溶解量は、好ましくは 5g 以下、より好ましくは 1g 以下である。アニオン性ポリマーの場合、その溶解量は、ポリマーのアニオン性基を水酸化ナトリウムで 100% 中和した時の溶解量である。

顔料を含有するポリマー粒子Aは、後述するように架橋剤で架橋されてなることが好ましい。この場合、用いられるポリマーが水溶性ポリマーであっても、架橋剤で架橋することにより、水不溶性ポリマーとなる。

[0017] ポリマーaの分子中に含まれるイオン性基は、顔料を含有するポリマー粒子Aの分散安定性、保存安定性を向上させる観点から、イオン性モノマー($a-1$)によりポリマー骨格に導入されてなるものが好ましい。すなわち、ポリマーaは、イオン性モノマー($a-1$)由来の構成単位を含むものが好ましい。ポリマーaとしては、ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂等が挙げられる。

これらの中では、ビニル系樹脂が好ましく、イオン性モノマー($a-1$)と、疎水性モノマー($a-2$)とを含む原料モノマー(a)を共重合させてなるビニル系樹脂がより好ましい。

該ビニル系樹脂は、($a-1$)由来の構成単位と($a-2$)由来の構成単位とを含むことが好ましい。該ビニル系樹脂は、顔料を含有するポリマー粒子Aの分散安定性、定着性等を向上させる観点から、更にノニオン性モノマー($a-3$)由来の構成単位を含むことができる。

[0018] [イオン性モノマー($a-1$)]

イオン性モノマー($a-1$)としては、アニオン性モノマー、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く、酸基を有するモノマ

ーがより好ましく、カルボキシ基を有するモノマーが更に好ましい。

イオン性モノマー（a-1）の具体例としては、特開2018-80255号公報の段落〔0017〕に記載のものが挙げられる。これらの中では、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる1種以上が好ましい。

[0019] 〔疎水性モノマー（a-2）〕

本発明において疎水性モノマー（a-2）の「疎水性」とは、モノマーを25℃のイオン交換水100gへ飽和するまで溶解させたときに、その溶解量が10g未満であることをいう。疎水性モノマー（a-2）の前記溶解量は、顔料への定着性の観点から、好ましくは5g以下、より好ましくは1g以下である。

疎水性モノマー（a-2）としては、アルキル（メタ）アクリレート、芳香環含有モノマー、マクロモノマーが挙げられ、アルキル（メタ）アクリレート及び芳香環含有モノマーから選ばれる1種以上が好ましく、芳香環含有モノマーがより好ましい。

疎水性モノマー（a-2）の具体例としては、特開2018-80255号公報の段落〔0018〕～〔0021〕に記載のものが挙げられる。これらの中では、スチレン、 α -メチル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種以上が好ましい。

[0020] 〔ノニオン性モノマー（a-3）〕

ノニオン性モノマー（a-3）としては、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。

ノニオン性モノマー（a-3）の具体例としては、特開2018-80255号公報の段落〔0022〕～〔0023〕に記載のものが挙げられる。

[0021] （原料モノマー（a）中又はビニル系樹脂中における各成分又は構成単位の含有量）

ビニル系樹脂製造時における、（a-1）、（a-2）及び（a-3）を含む原料モノマー（a）中の含有量（未中和量としての含有量。以下同じ）又はビニル系樹脂中における（a-1）由来の構成単位、（a-2）由来の

構成単位、及び（a-3）由来の構成単位の含有量は、顔料を含有するポリマー粒子Aの分散安定性を向上させる観点から、次のとおりである。

（a-1）の含有量は、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは30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50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下である。

（a-2）の含有量は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50質量%以上であり、そして、好ましくは90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。

（a-3）を含有する場合、その含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは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20質量%以下である。

[0022] （a-2）に対する（a-1）の質量比 $[(a-1)/(a-2)]$ は、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.25以上、更に好ましくは0.3以上であり、そして、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.0以下、更に好ましくは0.8以下である。

なお、本発明においてビニル系樹脂中における（a-1）、（a-2）及び（a-3）由来の構成単位の含有量は、測定において求めることができるし、ビニル系樹脂製造時における（a-1）、（a-2）及び（a-3）を含む原料モノマー（a）の仕込み比率で代用することもできる。このうち（a-1）は電位差滴定で求めるのが好適であり、（a-2）と（a-3）は原料モノマーの仕込み比率を用いるのが好適である。

[0023] （ビニル系樹脂の製造）

ビニル系樹脂は、原料モノマー（a）を塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法により共重合させることにより製造される。これらの重合法の中では、溶液重合法が好ましい。

溶液重合法で用いる溶媒に特に制限はないが、極性有機溶媒が好ましい。

極性有機溶媒としては、炭素数 1 以上 3 以下の脂肪族アルコール、炭素数 3 以上 5 以下のケトン類、エーテル類、酢酸エチル等のエステル類等が挙げられる。これらの中では、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、又はこれらの 1 種以上と水との混合溶媒が好ましく、メチルエチルケトン又はそれと水との混合溶媒が好ましい。

重合の際には、重合開始剤や重合連鎖移動剤を用いることができる。

重合開始剤としては、2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' -アゾビス (2, 4 -ジメチルバレロニトリル) 等のアゾ化合物や、tert -ブチルペルオキシオクトエート、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物等の公知の重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤の量は、原料モノマー (a) 1 モルあたり、好ましくは 0.001 モル以上 5 モル以下、より好ましくは 0.01 モル以上 2 モル以下である。

重合連鎖移動剤としては、2 -メルカプトプロピオン酸等のカルボキシ基含有メルカプタン類；オクタンチオール等のアルキルメルカプタン；2 -メルカプトエタノール、3 -メルカプト - 1, 2 -プロパンジオール等のヒドロキシ基含有メルカプタン類等の公知の重合連鎖移動剤を用いることができる。

また、重合モノマーの連鎖の様式に制限はなく、ランダム、ブロック、グラフト等のいずれの重合様式でもよい。

[0024] 好ましい重合条件は、使用する重合開始剤、モノマー、溶媒の種類等によって異なるが、通常、重合温度は、好ましくは 30℃ 以上、より好ましくは 50℃ 以上であり、そして、好ましくは 95℃ 以下、より好ましくは 80℃ 以下である。重合時間は、好ましくは 1 時間以上、より好ましくは 2 時間以上であり、そして、好ましくは 20 時間以下、より好ましくは 10 時間以下である。また、重合雰囲気は、好ましくは窒素ガス雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気である。

重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法により、生成したポリマーを単離することができる。また、得られたポリマーは、

再沈澱、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去して精製することができる。

[0025] ビニル系樹脂の数平均分子量は、顔料への吸着性及び分散安定性を向上させる観点から、好ましくは2,000以上、より好ましくは5,000以上であり、そして、好ましくは20,000以下、より好ましくは18,000以下である。

数平均分子量は、実施例に記載の方法により測定される。

[0026] [顔料を含有するポリマー粒子Aの製造]

顔料を含有するポリマー粒子Aは、顔料水分散体として下記の工程1及び2を有する方法により、効率的に製造することができる。

また、得られるインクの再分散性向上と、得られる画像のにじみ抑制の観点から、更に工程3（架橋工程）を行うことが好ましい。

工程1：顔料、ポリマー分散剤を構成するポリマーであるポリマーa、有機溶媒、及び水を含む顔料混合物を分散処理して分散処理物を得る工程

工程2：工程1で得られた分散処理物から有機溶媒を除去して顔料を含有するポリマー粒子a1の水分散体（以下、「顔料水分散体（i）」ともいう）を得る工程

工程3：工程2で得られた顔料水分散体（i）に架橋剤を添加し、顔料を含有するポリマー粒子a1の一部又は全部を架橋させて、顔料を含有するポリマー粒子a2の水分散体（l）（以下、「顔料水分散体（l）」ともいう）を得る工程

本発明に係る顔料を含有するポリマー粒子Aは、前記顔料を含有するポリマー粒子a1及び顔料を含有するポリマー粒子a2を包含する。

[0027] （工程1）

工程1における顔料混合物は、ポリマーa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、水中油型の分散液を得る方法により得ることが好ましい。ポリマーaの有機溶媒溶液に加える順序に制限はないが、水、中和剤、顔料

の順に加えることが好ましい。

工程 1 で用いる有機溶媒に制限はないが、ケトン類、エーテル類、エステル類、炭素数 1 以上 3 以下の脂肪族アルコール等が好ましく、顔料への濡れ性、ポリマー a の溶解性及び顔料への吸着性を向上させる観点から、炭素数 4 以上 8 以下のケトンがより好ましく、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが更に好ましく、メチルエチルケトンがより更に好ましい。ポリマー a としてビニル系樹脂を溶液重合法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。

顔料混合物中のポリマー a に対する有機溶媒の質量比〔有機溶媒／ポリマー a〕は、顔料への濡れ性、吸着性及びポリマー a の溶解性の観点から、好ましくは 0.5 以上、より好ましくは 0.8 以上、更に好ましくは 1 以上であり、そして、好ましくは 2.5 以下、より好ましくは 2 以下、更に好ましくは 1.5 以下である。

[0028] ポリマー a が酸基を有する場合、該酸基の少なくとも一部は、中和剤を用いて中和されていることが好ましい。これにより、中和後に発現する電荷反発力が大きくなり、本発明インクにおける顔料を含有するポリマー粒子 A の凝集を抑制し、増粘を抑制することができ、顔料を含有するポリマー粒子 A の分散安定性、保存安定性を向上できると考えられる。

中和する場合は、pH が 7 以上 11 以下になるように中和することが好ましい。

中和剤としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、各種アミン等の塩基が挙げられ、好ましくは水酸化ナトリウム及びアンモニアである。

中和剤は、単独で又は 2 種以上を混合して用いることができる。また、ポリマー a を予め中和しておいてもよい。

中和剤の使用当量は、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは 10 モル%以上、より好ましくは 20 モル%以上、更に好ましくは 30 モル%以上であり、また、好ましくは 150 モル%以下、より好ましくは 120 モル

%以下、更に好ましくは100モル%以下である。ここで中和剤の使用当量は、中和前のポリマーaを「ポリマーa'」とする場合、次式によって求めることができる。

$$\text{中和剤の使用当量 (モル\%)} = \left[\left\{ \text{中和剤の添加質量 (g)} / \text{中和剤の当量} \right\} / \left[\left\{ \text{ポリマーa'の酸価 (mg KOH/g)} \times \text{ポリマーa'の質量 (g)} \right\} / (56 \times 1,000) \right] \right] \times 100$$

[0029] 工程1における分散処理は、剪断応力による本分散だけで顔料を所望の粒径となるまで微粒化することもできるが、均一な顔料水分散体を得る観点から、顔料混合物を予備分散した後、さらに本分散することが好ましい。

予備分散に用いる分散機としては、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を用いることができる。

本分散に用いる剪断応力を与える手段としては、例えば、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。これらの中でも、顔料を小粒子径化する観点から、高圧ホモジナイザーを用いることが好ましい。

[0030] (工程2)

工程2は、工程1で得られた分散処理物から有機溶媒を除去して顔料水分散体(i)を得る工程である。有機溶媒の除去は、公知の方法で行うことができる。得られた顔料水分散体(i)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、残留していてもよい。残留有機溶媒の量は、好ましくは0.1質量%以下、より好ましくは0.01質量%以下である。

[0031] (工程3)

工程3は、工程2で得られた顔料水分散体(i)に架橋剤を添加し、顔料を含有するポリマー粒子a1を架橋させて、顔料を含有するポリマー粒子a2を含む顔料水分散体(l)を得る工程である。

工程3で、顔料を含有するポリマー粒子a1を構成するポリマーaのカル

ボキシ基の一部又は全部を架橋し、顔料を含有するポリマー粒子 a 1 の一部又は全部に架橋構造を形成させる。これにより、ポリマーが顔料表面に強固に吸着又は固定化され、顔料の凝集が抑制され、結果として、得られるインクの再分散性が向上し、画像のにじみが抑制されると考えられる。

[0032] (架橋剤)

架橋剤としては、効率よく架橋反応させ、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは 1 分子中にエポキシ基を 2 以上 6 以下、好ましくは 4 以下を有する化合物、より好ましくはグリシジルエーテル基を 2 以上有する化合物、更に好ましくは炭素数 3 以上 8 以下の炭化水素基を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル化合物である。

架橋剤の分子量は、反応容易性、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは 120 以上、より好ましくは 150 以上、更に好ましくは 200 以上であり、そして、好ましくは 2,000 以下、より好ましくは 1,500 以下、更に好ましくは 1,000 以下である。

架橋剤のエポキシ当量は、好ましくは 90 以上、より好ましくは 100 以上、更に好ましくは 110 以上であり、そして、好ましくは 300 以下、より好ましくは 200 以下、更に好ましくは 150 以下である。

架橋剤の水溶率は、水を主体とする媒体中で効率よくポリマー a のカルボキシ基と架橋させる観点から、好ましくは 50 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。ここで、水溶率とは、室温 25℃にて水 90 質量部に架橋剤 10 質量部を溶解したときの溶解率(質量%)をいう。

[0033] 架橋剤の具体例としては、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル(水溶率 31 質量%)、グリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル(水溶率 27 質量%)、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル(水溶率 0 質量%)、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテ

ル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール A 型ジグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、好ましくはトリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル及びペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルから選ばれる 1 種以上であり、より好ましくはトリメチロールプロパンポリグリシジルエーテルである。

[0034] 工程 3 における架橋率は、保存安定性を向上させる観点から、ポリマー a のカルボキシ基のモル当量数に対する架橋剤の架橋性官能基のモル当量数の比で、好ましくは 10 モル%以上、より好ましくは 20 モル%以上、更に好ましくは 30 モル%以上、より更に好ましくは 40 モル%以上であり、そして、好ましくは 80 モル%以下、より好ましくは 70 モル%以下、更に好ましくは 60 モル%以下である。

架橋処理の温度は、前記と同様の観点から、好ましくは 40℃以上、より好ましくは 50℃以上、更に好ましくは 60℃以上であり、そして、好ましくは 95℃以下、より好ましくは 85℃以下、更に好ましくは 75℃以下である。

架橋処理の時間は、架橋反応の完結と経済性の観点から、好ましくは 0.5 時間以上、より好ましくは 1 時間以上であり、そして、好ましくは 12 時間以下、より好ましくは 8 時間以下、更に好ましくは 5 時間以下である。

[0035] 顔料水分散体 (I) の固形分濃度は、顔料水分散体 (I) の分散安定性を向上させる観点及びインクの製造を容易にする観点から、好ましくは 10 質量%以上、より好ましくは 15 質量%以上であり、そして、好ましくは 40 質量%以下、より好ましくは 35 質量%以下である。固形分濃度は、実施例に記載の方法により測定される。

顔料水分散体 (I) 中の顔料の含有量は、分散安定性の観点から、好ましくは 5 質量%以上、より好ましくは 7 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 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。

顔料水分散体（１）中のポリマー a に対する顔料の質量比〔顔料／ポリマー a〕は、好ましくは 50／50 以上、より好ましくは 55／45 以上、更に好ましくは 60／40 以上であり、そして、好ましくは 90／10 以下、より好ましくは 85／15 以下、更に好ましくは 80／20 以下である。

顔料水分散体（１）の顔料粒子の平均粒径は、保存安定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 50 nm 以上、更に好ましくは 60 nm 以上、より更に好ましくは 70 nm 以上、より更に好ましくは 80 nm 以上であり、そして、好ましくは 200 nm 以下、より好ましくは 170 nm 以下、更に好ましくは 150 nm 以下、より更に好ましくは 140 nm 以下、より更に好ましくは 120 nm 以下である。

平均粒径は、実施例に記載の方法により測定される。

[0036] <顔料を含有しないポリマー粒子 B>

本発明インクは、定着性、保存安定性を向上させる観点から、定着助剤ポリマーとして、顔料を含有しないポリマー粒子 B を更に含有することが好ましい。

顔料を含有しないポリマー粒子 B は水を主成分とする媒体において分散体の形態をとることができるものが好ましい。

顔料を含有しないポリマー粒子 B を構成するポリマー（以下、「ポリマー b」ともいう）は、水溶性ポリマーでも水不溶性ポリマーでもよいが、水不溶性ポリマーがより好ましい。

「水不溶性ポリマー」の定義は、前記のとおりである。

ポリマー b とポリマー a は、異なる組成であってもよく、また、組成も含めて同一のポリマーであって、顔料の有無だけが異なるものであってもよい。

インク中に顔料を含有するポリマー粒子 A と顔料を含有しないポリマー粒子 B を含む場合には、インク中のポリマーの含有量は、ポリマー a 及びポリマー b の合計量となる。

顔料を含有しないポリマー粒子 B は、架橋剤で架橋されたものであっても

よい。

[0037] ポリマーbは、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、及びポリウレタン樹脂から選ばれる1種以上であることが好ましい。それらの中でもポリマーbは、(メタ)アクリル酸(b-1)由来の構成単位と、(メタ)アクリル酸エステル(b-2)由来の構成単位とを含むアクリル樹脂であることが好ましい。

(メタ)アクリル酸(b-1)は、定着性、保存安定性を向上させる観点から、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる少なくとも1種が好ましく、メタクリル酸がより好ましい。

(メタ)アクリル酸エステル(b-2)は、定着性、保存安定性を向上させる観点から、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、及び(メタ)アクリル酸シクロヘキシルから選ばれる少なくとも1種が好ましく、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、及び(メタ)アクリル酸シクロヘキシルから選ばれる少なくとも1種がより好ましく、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルがより好ましい。

[0038] ポリマーbは、(メタ)アクリル酸(b-1)及びアクリル酸エステル(b-2)以外の他のモノマー由来の構成単位を含んでもよい。他のモノマーとしては、(メタ)アクリル酸以外のイオン性モノマー、芳香族基を有する疎水性モノマー、又はノニオン性モノマーが挙げられ、中でも芳香族基を有する疎水性モノマー(b-3)が好ましい。かかる疎水性モノマー(b-3)としては、前述のスチレン系モノマー、芳香族基含有(メタ)アクリレート、芳香族基含有モノマー系マクロモノマー等が挙げられる。

[0039] ポリマーb中の各成分由来の構成単位の含有量は、インクの再分散性を向上し、画像のにじみを抑制する観点から、以下のとおりである。

ポリマーb中の(メタ)アクリル酸(b-1)由来の構成単位の含有量は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは1.5質量%以上、更に好まし

くは2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10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

ポリマーb中の(メタ)アクリル酸エステル(b-2)由来の構成単位の含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上であり、そして、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98.5質量%以下、更に好ましくは98質量%以下である。

(メタ)アクリル酸(b-1)と(メタ)アクリル酸エステル(b-2)との質量比〔(メタ)アクリル酸(b-1) / (メタ)アクリル酸エステル(b-2)〕は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上であり、そして、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.2以下、更に好ましくは0.1以下である。

[0040] ポリマーbの重量平均分子量は、インクの再分散性を向上し、画像のにじみを抑制する観点から、好ましくは5万以上、より好ましくは10万以上、更に好ましくは20万以上であり、そして、好ましくは200万以下、より好ましくは150万以下、更に好ましくは100万以下である。重量平均分子量は、実施例に記載の方法により測定される。

顔料を含有しないポリマー粒子Bの平均粒径は、インクの再分散性を向上し、画像のにじみを抑制する観点から、好ましくは20nm以上、より好ましくは40nm以上、更に好ましくは60nm以上であり、そして、好ましくは150nm以下、より好ましくは130nm以下、更に好ましくは110nm以下である。平均粒径は、実施例に記載の方法により測定される。

[0041] 〔顔料を含有しないポリマー粒子Bの製造〕

顔料を含有しないポリマー粒子Bは、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよいが、水分散液の形態をとることができるものが好ましい。顔料を含有しないポリマー粒子Bの水分散液を得る際、顔料を含有しないポリマー粒子Bを構成するポリマーbは、中和剤で中和されてなることが好ましい。

顔料を含有しないポリマー粒子Bの水分散液は、中和前のポリマーb'を公知の重合法により得た後、該ポリマーb'、水、及び必要に応じて中和剤を含有する混合物を加温しながら攪拌し、その後降温する方法等により製造することができる。

[0042] 中和前のポリマーb'の好ましい構成単位、その含有量、物性等は前記のポリマーbと同様であり、前記のビニル系樹脂と同様の重合方法で得ることが好ましい。

ポリマーb'の酸価は、好ましくは0 mg KOH/g以上、より好ましくは5 mg KOH/g以上、より好ましくは10 mg KOH/g以上、更に好ましくは15 mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは200 mg KOH/g以下、より好ましくは100 mg KOH/g以下、更に好ましくは50 mg KOH/g以下、より更に好ましくは20 mg KOH/g以下である。

前記混合物を攪拌する際の温度は、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上、更に好ましくは75℃以上であり、そして、好ましくは100℃以下、より好ましくは95℃以下である。攪拌時間は、好ましくは0.5時間以上、より好ましくは0.8時間以上であり、そして、好ましくは10時間以下、より好ましくは5時間以下である。

[0043] 顔料を含有しないポリマー粒子Bの水分散液の製造に用いる中和剤は、好ましくは水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、有機アミン等であり、より好ましくは水酸化ナトリウム、トリエタノールアミンである。

中和剤の使用当量は、顔料を含有しないポリマー粒子Bの分散安定性の観点から、0モル%以上、好ましくは10モル%以上、より好ましくは30モル%以上、更に好ましくは50モル%以上であり、そして、好ましくは160モル%以下、より好ましくは130モル%以下、更に好ましくは110モル%以下である。中和剤の使用当量は、前記の方法により求めることができる。

[0044] [本発明インクの製造]

本発明インクは、顔料水分散体（I）と、後述する水溶性有機溶媒と、必要に応じて顔料を含有しないポリマー粒子Bの水分散液と、界面活性剤と、更にその他の有機溶媒とを混合することにより、効率的に製造することができる。それらの混合方法に特に制限はない。

[0045] <水溶性有機溶媒>

本発明で用いられる水溶性有機溶媒は、25℃で液体であっても固体であってもよいが、該有機溶媒を25℃の水100mlに溶解させたときに、その溶解量は10ml以上である。

本発明で用いられる水溶性有機溶媒は、インクの再分散性向上と、得られる画像のにじみ抑制の観点から、両末端に水酸基を有する炭素数4以上6以下のアルカンジオール、ジプロピレングリコール、及び2-ピロリドンから選ばれる1種以上を含む。

本発明において両末端に水酸基を有する炭素数4以上6以下のアルカンジオールとしては、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール（沸点242℃）、及び1,6-ヘキサンジオールから選ばれる1種以上が挙げられる。これらの中では、インクの再分散性向上と、得られる画像のにじみ抑制の観点から、1,4-ブタンジオール（沸点230℃）及び1,6-ヘキサンジオール（沸点250℃）から選ばれる1種以上が好ましい。なおジプロピレングリコールの沸点は231℃、2-ピロリドンの沸点は245℃である。

本発明における水溶性有機溶媒において、両末端に水酸基を有する炭素数4以上6以下のアルカンジオール、ジプロピレングリコール、及び2-ピロリドンから選ばれる1種以上の水溶性有機溶媒は、得られる画像のにじみを抑制する観点から、水溶性有機溶媒全体に対して85質量%以上であり、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上であり、そして、好ましくは100質量%以下、より好ましくは98質量%以下である。

[0046] 本発明インクは、必要に応じて、前記水溶性有機溶媒以外の多価アルコー

ル、多価アルコールアルキルエーテル等を含むことができる。

多価アルコールとしてはエチレングリコール（沸点 197℃、この段落において、以下の（ ）内の数値は沸点を示す。）、プロピレングリコール（1, 2-プロパンジオール）（188℃）、1, 2-ブタンジオール（194℃）、2, 3-ブタンジオール（184℃）、1, 2-ペンタンジオール（210℃）、1, 2-ヘキサンジオール（224℃）、1, 2-オクタンジオール（267℃）、1, 2-デカンジオール（255℃）等の炭素数2以上10以下の1, 2-アルカンジオール；1, 3-プロパンジオール（214℃）、2-メチル-1, 3-プロパンジオール（214℃）、3-メチル-1, 3-ブタンジオール（203℃）、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール（244℃）等の炭素数3以上8以下の1, 3-アルカンジオール；トリエチレングリコール（287℃）等のポリアルキレングリコール；1, 2, 6-ヘキサントリオール（346℃）、1, 2, 4-ブタントリオール（345℃）、1, 2, 3-ブタントリオール（293℃）、ペトリオール（216℃、0.5 mmHg）、1, 8-オクタンジオール（299℃）等が挙げられる。

[0047] 多価アルコールアルキルエーテルとしては、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、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、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノイソブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点 158℃、5 mmHg）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点 241℃）、トリプロピレングリコ

ールモノブチルエーテル等が挙げられる。

本発明インクは、印刷媒体への濡れ性を向上させる観点から、界面活性剤を含有することが好ましい。また、インクに通常用いられる粘度調整剤、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。

[0048] (界面活性剤)

界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤が好ましく、インクの表面張力を適正に保ち、印刷媒体への濡れ性を向上させる観点から、アセチレングリコール系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤から選ばれる1種以上がより好ましく、アセチレングリコール系界面活性剤とシリコーン系界面活性剤とを併用することが更に好ましい。

[0049] (アセチレングリコール系界面活性剤)

アセチレングリコール系界面活性剤としては、例えば、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。

前記エチレンオキシド付加物のエチレンオキシ基(E O)の平均付加モル数の和(n)は、好ましくは1以上、より好ましくは1.5以上であり、そして、好ましくは20以下、より好ましくは10以下である。

アセチレングリコール系界面活性剤の市販品例としては、日信化学工業株式会社製の「サーフィノール」シリーズ、「オルフィン」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」シリーズ等が挙げられる。これらの中でも、サーフィノール420(n:1.3)、サーフィノール440(n:3.5)、サーフィノール465(n:10.0)、サーフィノール485(n:30.0)、オルフィンE1010、アセチレノールE100、アセチレノールE200、アセチレノールE40(n:4)、アセチ

レノールE60 (n:6)、アセチレノールE81 (n:8)、アセチレノールE100 (n:10) 等が好ましい。

[0050] (シリコン系界面活性剤)

シリコン系界面活性剤としては、ジメチルポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコン、アミノ変性シリコン、カルボキシ変性シリコン等が挙げられるが、上記と同様の観点から、ポリエーテル変性シリコンが好ましい。

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、シリコン主鎖にポリエーテル基がグラフトした化合物、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。

[0051] ポリエーテル変性シリコン系界面活性剤のHLB(親水性親油性バランス)値は、インクへの溶解性の観点から、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、更に好ましくは4以上である。ここで、HLB値は、グリフィン法により求めることができる。

また、ポリエーテル変性シリコン系界面活性剤の25℃における動粘度は、好ましくは50mm²/s以上、より好ましくは80mm²/s以上であり、そして、好ましくは500mm²/s以下、より好ましくは300mm²/s以下である。なお、動粘度はウベローデ型粘度計で求めることができる。

ポリエーテル変性シリコ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; KF-353、KF-355A、KF-642等、日信化学工業株式会社製のシルフェイスSAG005、株式会社NUC製のFZ-2191、ビックケミー・ジャパン株式会社製のBYK-348等が挙げられる。

[0052] 本発明インクの各成分の含有量、インク物性は以下のとおりである。

(顔料の含有量)

本発明インク中の顔料の含有量は、印字濃度の観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは4質量%以上であり、そして、溶媒揮発時のインク粘度を低くし、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは7質量%以下である。

(顔料を含有するポリマー粒子Aの含有量)

本発明インク中の顔料を含有するポリマー粒子Aの含有量は、印字濃度を向上させる観点から、好ましくは3質量%以上、より好ましくは4質量%以上、更に好ましくは5質量%以上であり、そして、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは15質量%以下、より好ましくは13質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

[0053] (顔料を含有しないポリマー粒子Bの含有量)

本発明インク中の顔料を含有しないポリマー粒子Bの含有量は、定着性を向上させる観点から、好ましくは0.3質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2質量%以上であり、そして、好ましくは8質量%以下、より好ましくは7質量%以下、更に好ましくは6質量%以下である。

本発明インク中のポリマーa及び顔料を含有しないポリマー粒子B（ポリマーb）の合計量は、定着性を向上させる観点から、好ましくは1.3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10質量%以下、より好ましくは9質量%以下、更に好ましくは8質量%以下である。

(水溶性有機溶媒の含有量)

本発明インク中の水溶性有機溶媒の含有量は、インクの再分散性向上と、得られる画像のにじみ抑制の観点から15質量%以上であり、好ましくは20質量%以上であり、より好ましくは25質量%以上である。また45質量%以下が好ましく、40質量%以下が好ましく、35質量%以下がより好ま

しい。

[0054] (界面活性剤の含有量)

本発明系インク中の界面活性剤の含有量は、印刷媒体への濡れ性を向上させる観点から、好ましくは0.1質量%以上、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%以下である。

本発明インク中のアセチレングリコール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0.2質量%以上、より好ましくは0.4質量%以上、更に好ましくは0.6質量%以上であり、そして、好ましくは4質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2質量%以下である。

本発明インク中の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0.03質量%以上、更に好ましくは0.05質量%以上であり、そして、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

(水の含有量)

本発明インク中の水の含有量は、インクの再分散性向上と、得られる画像のにじみ抑制の観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50質量%以上であり、そして、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下、更に好ましくは70質量%以下である。

[0055] ((顔料を含有するポリマー粒子A／全水溶性有機溶媒)の質量比)

全水溶性有機溶媒に対する顔料を含有するポリマー粒子Aの質量比(顔料を含有するポリマー粒子A／全水溶性有機溶媒)は、インクの再分散性向上と、得られる画像のにじみ抑制の観点から、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.1以上、更に好ましくは0.12以上であり、そして、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.45以下、更に好ましくは0.4以

下である。

[0056] (本発明インクの物性)

本発明インクの32℃の粘度は、インクの再分散性向上と、得られる画像のにじみ抑制の観点から、好ましくは2 mPa・s以上、より好ましくは3 mPa・s以上、更に好ましくは5 mPa・s以上であり、そして、好ましくは12 mPa・s以下、より好ましくは9 mPa・s以下、更に好ましくは7 mPa・s以下である。

インクの粘度は、実施例に記載の方法により測定される。

インクのpHは、保存安定性、部材耐性、皮膚刺激性の観点から、好ましくは7.0以上、より好ましくは7.2以上、更に好ましくは7.5以上であり、そして、好ましくは11以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは9.5以下である。

本発明インクは、軟包装印刷用として特に好適である。なお、軟包装印刷とは、樹脂フィルム等のような薄い柔軟性のある材料を単体で又は貼り合せたものに印刷することを意味する。本発明インクを用いて軟包装印刷された印刷物は、食品、生活用品等を包装する用途に好適である。

本発明インクは組み合わせてセットで用いることが好ましく、フルカラー印刷に好適である。

[0057] [インクジェット印刷方法]

本発明のインクジェット印刷方法は、本発明インクを用いて、低吸液性印刷媒体に印刷する方法であり、本発明インクを公知のインクジェット印刷装置に装填し、低吸液性印刷媒体にインク液滴として吐出させて画像等を印刷する。

[0058] (低吸液性印刷媒体)

低吸液性印刷媒体としては、低吸液性のコート紙及び樹脂フィルムが挙げられる。

コート紙としては、汎用光沢紙、多色フォームグロス紙等が挙げられる。

樹脂フィルムとしては、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。

[0059]（インクジェット印刷装置）

インクジェット印刷装置としては、サーマル式及びピエゾ式があるが、ピエゾ式がより好ましい。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。

印刷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。

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。

インクの吐出液滴量は、インク液滴の着弾位置の精度維持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。

印刷ヘッド解像度は、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。

。

[0060] 印刷媒体の表面温度（印刷ヘッドからインクを吐出する領域と対面する領域の表面温度）は、印刷物の熱変形抑制、及びエネルギー消費抑制の観点から、好ましくは70℃以下、より好ましくは65℃以下、更に好ましくは60℃以下、より更に好ましくは55℃以下であり、混色防止の観点から、好ましくは30℃以上、より好ましくは35℃以上、更に好ましくは40℃以上、より更に好ましくは45℃以上である。

印刷媒体の温度は、印刷ヘッドに対向する印刷媒体の裏側に設置されるアンダーヒーターの温度を調整することにより行うことができる。印刷ヘッドが複数ある場合は、それぞれの印刷ヘッドに対向する位置にアンダーヒーターを配置することが好ましい。

印刷速度は、生産性の観点から、印刷媒体の移動方向への搬送速度換算で、好ましくは10m/min以上、より好ましくは15m/min以上、更に好ましくは20m/min以上であり、そして、操作性の観点から、好ましくは150m/min以下である。

インクジェット印刷方法においては、一種のインクを吐出して画像を印刷し、引き続いて次のインクが吐出されても各インクの液滴同士が混色しないようにするために、更にヒーター等の熱エネルギーを付与する定着・硬化手段を設けることもできる。

実施例

[0061] 以下の製造例、調製例、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。

[0062] (1) ポリマーの数平均分子量、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60mmol/Lと50mmol/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-8320GPC）、東ソー株式会社製カラム（TSKgel

SuperAWM-H、TSK gel SuperAW3000、TSK gel guardcolumn Super AW-H)、流速: 0.5 mL/min) により、標準物質として分子量既知の単分散ポリスチレンキット [PStQuick B (F-550、F-80、F-10、F-1、A-1000)、PStQuick C (F-288、F-40、F-4、A-5000、A-500)、東ソー株式会社製] を用いて測定した。

測定サンプルは、ガラスバイアル中にポリマー0.1 gを前記溶離液10 mLと混合し、25℃で10時間、マグネチックスターラーで攪拌し、シリンジフィルター (DISMIC-13HP PTFE 0.2 μm、アドバンテック株式会社製) で濾過したものを用いた。

[0063] (2) 顔料を含有するポリマー粒子A、顔料を含有しない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-8000」(大塚電子株式会社製) を用いてキュムラント解析を行い、平均粒径を測定した。測定する粒子の濃度が 5×10^{-3} 重量% (固形分濃度換算) になるよう水で希釈した分散液を用いた。測定条件は、温度25℃、入射光と検出器との角度90°、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顔料を含有するポリマー粒子A、顔料を含有しないポリマー粒子の平均粒径とした。

[0064] (3) 固形分濃度の測定

赤外線水分計「FD-230」(株式会社ケツト科学研究所製) を用いて、測定試料5 gを乾燥温度150℃、測定モード96 (監視時間2.5分/変動幅0.05%) の条件にて乾燥させた後、測定試料の水分(%) を測定し、下記式により固形分濃度を算出した。

$$\text{固形分濃度 (\%)} = 100 - \text{測定試料の水分 (\%)}$$

[0065] (4) エポキシ化合物の水溶率の測定

室温25℃にてイオン交換水90質量部及びエポキシ化合物10質量部 (W1) をガラス管 (25 mm φ × 250 mm h) に添加し、該ガラス管を水

温 25℃ に調整した恒温槽中で 1 時間静置した。次いで、該ガラス管を 1 時間激しく振とうした後、再び恒温槽中で 12 時間静置した。次いで、水から分離して沈殿又は浮遊する未溶解物を回収し、40℃、ゲージ圧 -0.08 MPa の環境下で 6 時間乾燥後、秤量 (W2) した。以下の式により、水溶率 (質量%) を算出した。

$$\text{水溶率 (質量\%)} = \{ (W1 - W2) / W1 \} \times 100$$

[0066] (5) 有機溶媒の沸点の測定

JIS K2254 に準じて測定を行い、その初留点を沸点 (bp) とした。

[0067] 製造例 1 (水不溶性ポリマー a 溶液の製造)

アクリル酸 (富士フィルム和光純薬株式会社製) 84 部、スチレン (富士フィルム和光純薬株式会社製) 108 部、 α -メチルスチレン (富士フィルム和光純薬株式会社製) 8 部を混合しモノマー混合液を調製した。反応容器内に、メチルエチルケトン (MEK、富士フィルム和光純薬株式会社製) 20 部、重合連鎖移動剤 (富士フィルム和光純薬株式会社製、2-メルカプトエタノール) 0.3 部、及び前記モノマー混合液の 10% を入れて混合し、窒素ガス置換を十分に行った。

一方、滴下ロートに、モノマー混合液の残りの 90%、前記重合連鎖移動剤 0.27 部、MEK 60 部、及びアゾ系ラジカル重合開始剤 (2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、富士フィルム和光純薬株式会社製、V-65) 2.2 部の混合液を入れ、窒素雰囲気下、反応容器内の前記モノマー混合液を攪拌しながら 65℃ まで昇温し、滴下ロート中の混合液を 3 時間かけて滴下した。滴下終了から 65℃ で 2 時間経過後、前記重合開始剤 0.3 部を MEK 5 部に溶解した溶液を加え、更に 65℃ で 2 時間、70℃ で 2 時間熟成させ、カルボキシ基を有する水不溶性ポリマー a 溶液 (ポリマー a の数平均分子量: 10500) を得た。

[0068] 調製例 1 (黒顔料を含有するポリマー粒子 A1 の水分散体の調製)

(1) 製造例 1 で得られた水不溶性ポリマー a 溶液を減圧乾燥させて得られ

たポリマー 58.1 部を MEK 71.5 部と混合し、更に 5 N 水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム固形分 16.9%、富士フィルム和光純薬株式会社製、容量滴定用）23.6 部を加え、ポリマーのカルボキシ基のモル数に対する水酸化ナトリウムのモル数の割合が 40 モル%になるように中和した（中和度 40%）。更にイオン交換水 695.1 部を加え、その中に黒顔料（C. I. ピグメント・ブラック 7、キャボット社製「MONARCH 717」）200 g を加え、ディスパー（浅田鉄工株式会社製、ウルトラディスパー：商品名）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。

得られた混合物をマイクロフルイダイザー（Microfluidics 社製、商品名）で 150 MPa の圧力で 9 パス分散処理した。

（2）前記（1）で得られた分散処理物 1000 g を 2 L ナスフラスコに入れ、イオン交換水 666.7 g を加え（固形分濃度 15.0%）、回転式蒸留装置「ロータリーエバポレーター N-1000S」（東京理化器械株式会社製）を用いて、回転数 50 rpm で、32℃に調整した温浴中、0.09 MPa の圧力で 3 時間保持して、有機溶媒を除去した。更に、温浴を 62℃に調整し、圧力を 0.07 MPa に下げて固形分濃度 25.0%になるまで濃縮した。

（3）得られた濃縮物を 500 ml アングルローターに投入し、高速冷却遠心機「himac CR22G」（日立工機株式会社製、設定温度 20℃）を用いて 7000 rpm で 20 分間遠心分離した後、液層部分を 5 μm のメンブランフィルター「Minisart」（Sartorius 社製）で濾過した。

ろ液 400 g（C. I. ピグメント・ブラック 7 76.0 g、前記水不溶性ポリマー a 22.1 g）にイオン交換水 61.61 g を添加し、更にプロキセル LVS（アーチケミカルズジャパン株式会社製：防黴剤、有効分 20%）1.08 g を添加し、更に架橋剤（ナガセケムテックス株式会社製、デナコール EX-321L、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、エポキシ当量 129、水溶率：27%）5.20 g を添加し、70℃

で3時間攪拌した。25℃に冷却後、前記5μmフィルターでろ過し、更に固形分濃度が18%になるようにイオン交換水を加えて、黒顔料を含有するポリマー粒子A1の水分散体を得た。得られた水分散体中の黒顔料を含有するポリマー粒子A1の平均粒径は90nmであった。

[0069] 調製例2～4（シアン、マゼンタ、イエロー顔料を含有するポリマー粒子A2～4の水分散体の製造）

調製例1において、黒顔料をシアン顔料（DIC株式会社製、P. B. 15：3）、マゼンタ顔料（大日精化株式会社製、P. R. 122）、又はイエロー顔料（大日精化工業株式会社製、P. Y. 74）に変え、調整例1と同様の操作を行い、シアン、マゼンタ、イエロー顔料含有ポリマー粒子の水分散体を得た。得られた水分散体中のシアン、マゼンタ、イエロー顔料を含有するポリマー粒子A2～4の平均粒径はそれぞれ120nm、110nm、115nmであった。

[0070] 製造例2（顔料を含有しないポリマー粒子Bの水分散体の製造）

滴下ロートを備えた反応容器内に、表1の「初期仕込みモノマー溶液」に示すモノマー、ラテムルE-118B（ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、花王株式会社製、界面活性剤）、重合開始剤である過硫酸カリウム（富士フイルム和光純薬株式会社製）、イオン交換水を入れて混合し、窒素ガス置換を行い、初期仕込みモノマー溶液を得た。また、表1の「滴下モノマー溶液」に示すモノマー、界面活性剤、重合開始剤、イオン交換水を混合して、滴下モノマー溶液を得、滴下ルート内に入れて、窒素ガス置換を行った。

窒素雰囲気下、反応容器内の初期仕込みモノマー溶液を攪拌しながら室温から80℃まで30分かけて昇温し、80℃に維持したまま、滴下ルート中のモノマーを3時間かけて徐々に反応容器内に滴下した。滴下終了後、反応容器内の温度を維持したまま、1時間攪拌した。次いで200メッシュでろ過し、顔料を含有しないポリマー粒子Bの水分散体（固形分濃度：44.1%、平均粒径：94nm）を得た。

顔料を含有しないポリマー粒子Bを構成するポリマーbの重量平均分子量は750,000、酸価は16mg KOH/gであった。

[0071] [表1]

表 1

		製造例2
初期仕込 モノマー 溶液 (部)	メタクリル酸	0.5
	メタクリル酸メチル	8.5
	アクリル酸2-エチルヘキシル	11
	ラテムルE-118B *1	11.1
	イオン交換水	382.8
	過硫酸カリウム	0.2
滴下 モノマー 溶液 (部)	メタクリル酸	9.5
	メタクリル酸メチル	161.5
	アクリル酸2-エチルヘキシル	209
	ラテムルE-118B *1	35.1
	イオン交換水	183
	過硫酸カリウム	0.6
水不溶性ポリマーbの重量平均分子量		750,000

*1: 乳化剤 (ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム、花王株式会社製)

[0072] 実施例1 (水系インクの製造)

調製例1～4で得られた顔料を含有するポリマー粒子A1～4の各々の水分散体(固形分濃度:18%、顔料:13%、ポリマー:5%)33.3g、製造例2で得られた顔料を含有しないポリマー粒子B(固形分濃度:44.1質量%)6.8g、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(富士フイルム和光純薬株式会社製)1.0g、1,4-ブタンジオール(富士フイルム和光純薬株式会社製)30.0g、アセチレングリコール系界面活性剤(日信化学工業株式会社製、サーフィノール440;サーフィノール104のエチレンオキシド(40%)付加物、エチレンオキシド平均付加モル数:3.5)1.0g、ポリエーテル変性シリコン系界面活性剤(日信化学工業株式会社製、シルフェイスSAG005、濡れ剤、HLB:7、動粘度:170mm²/s(25℃))0.2g、合計量が100gとなるようイオ

ン交換水を添加し、黒インク、シアンインク、マゼンタインク、イエローインクを得た。

[0073] 実施例 2 ～ 13、比較例 1 ～ 9（水系インクの製造）

実施例 1 において、表 2 及び表 3 に示す組成に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、黒、シアン、マゼンタ、イエローの各水系インクを得た。なお、表 2 及び表 3 中の水分散体、水溶性有機溶媒、及び界面活性剤の量はインク中の配合量（質量％）を示し、顔料を含有するポリマー粒子 A の水分散体及び顔料を含有しないポリマー粒子 B の水分散体の量は固形分量である。

[0074] 得られたインクを用いて、以下の印刷方法により得られた印刷物について、以下の方法で再分散性、にじみの評価を行った。結果を表 2 及び表 3 に示す。

[0075] ＜インクジェット印刷方法＞

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）を装備した印刷評価装置（株式会社トライテック製）にインクを充填した。

ヘッド印加電圧 26V 、駆動周波数 20kHz 、吐出液適量 12pL 、印刷ヘッド温度 32°C 、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、搬送台の上に 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）を固定して印刷媒体（OPP フィルム「FOR-AQ」、フタムラ株式会社製、片面コロナ放電処理）を 50°C に加温できるようにし、印刷媒体の長手方向と搬送方向が同じになる向きに、印刷媒体をフィルムヒーター上にのりで固定した。

前記印刷評価装置に印刷命令を転送し、黒インク、シアンインク、マゼンタインク、イエローインクの順にてインクを吐出させ、黒インクの網画像の中へシアンインク、マゼンタインク、イエローインクのベタ画像が中に入るように図 1 に示すパターンの印刷を行った。その後、 60°C の温風乾燥機にて 5 秒間乾燥させて印刷物を得た。

得られた印刷物について、以下の方法・基準で、再分散性とにじみの評価

を行った。

[0076] <再分散性の評価>

インクジェット印刷装置のノズル近傍で新たに供給されるインクの溶媒が、乾燥したインクに接触し、乾燥したインクを再分散することを想定した評価を行った。すなわち、30 ml のポリプロピレン製容器（ $\phi = 40 \text{ mm}$ 、高さ = 30 mm）に実施例 1～13、比較例 1～9 の黒インク 0.05 g を滴下し、40℃の乾燥箱で2時間乾燥させた。室温に戻した後、5 g の水を乾燥インクの上に滴下し、振盪機（マルチシェーカーMMS-210、東京理化器械株式会社製）を用いて100 rpmにて1分間攪拌を行った。その後乾燥インクの再分散性を目視にて、以下の評価基準より、再分散性を評価した。

（評価基準）

- 5 : 乾燥インクが完全に再分散し、残渣物が確認できない。
- 4.5 : 乾燥インクがほぼ再分散し、ごく一部残渣物が確認できる。
- 4 : 乾燥インクの1割未満の残渣物が確認される。
- 3.5 : 乾燥インクの2割未満の残渣物が確認される。
- 3 : 2割以上5割未満の乾燥インクが残渣物となる。
- 2 : 5割以上8割未満の乾燥インクが残渣物となる。
- 1 : 8割以上の乾燥インクが残渣物となる。
- 0 : インク自体が配合時に凝集し、評価不可。

評価結果が3以上であれば実使用が可能である。

[0077] <にじみの評価>

印刷物の黒インクの網画像中の各色ベタ印刷画像が接してにじみが生じる部分において、黒インクが接する他色のベタ画像に対して侵食した箇所の接した部分からはみ出した幅を計測した。各色の組み合わせ毎に得た計測値から平均値を算出し、その平均値によりにじみの程度を比較して、以下の基準で評価した。

- 5 : 平均値が50 μm 未満であり、混色が確認できない。

4. 5 : 平均値が $50\ \mu\text{m}$ 以上 $60\ \mu\text{m}$ 未満であり、混色が殆ど確認できない。

4 : 平均値が $60\ \mu\text{m}$ 以上 $70\ \mu\text{m}$ 未満であり、混色は目立たない。

3. 5 : 平均値が $70\ \mu\text{m}$ 以上 $80\ \mu\text{m}$ 未満であり、混色は殆ど目立たない。

3 : 平均値が $80\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 未満であり、混色が若干確認される。

2 : 平均値が $150\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 未満であり、明らかな混色が確認される。

1 : 平均値が $200\ \mu\text{m}$ 以上であり、明らかな混色が確認される。

— : インク自体が配合時に凝集し、評価不可

評価結果が 3 以上であれば実使用が可能である。

[0078]

[表2]

表 2

		実 施 例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
顔料を含有するホリマ-粒子A1~4各々の水分散体		6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
顔料を含有しないポリマ-粒子Bの水分散体		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
水溶性有機溶媒*1	1,4-ブタンジオール	30.0					28.0	30.0	30.0	31.0	15.0	15.5	28.0	28.0
	1,6-ヘキサジオール		30.0											
	ジブチレングリコール			30.0									2.0	
	2-ピロリドン				30.0	30.0					15.0	15.5		
その他の有機溶媒	2,3-ブタンジオール													2.0
	1,2-ヘキサジオール													
	1,8-オクタジオール													
	ジブチレングリコールモノメチルエーテル	1.0	1.0	1.0	1.0		3.0				1.0		1.0	1.0
	ブチレングリコールモノメチルエーテル							1.0						
	ジエチレングリコールモノブチルエーテル					1.0			1.0					
水溶性有機溶媒の全溶媒中の含有量(%) *1		97	97	97	97	97	90	97	97	100	97	100	97	90
界面活性剤	アセチレングリコール系界面活性剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	シリコン系界面活性剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
評価	再分散性	4	5	4.5	4.5	4	4	4	4	3.5	5	3	4	3.5
	にじみ抑制	5	4	4.5	5	4	4	4	4.5	3	5	4	4	4

*1: 本発明で用いられる水溶性有機溶媒

[0079] [表3]

表 3

		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
顔料を含有するポリマー粒子A1～4各々の水分分散体		6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
水溶性有機溶媒*1	顔料を含有しないポリマー粒子Bの水分分散体									
	1,4-ブタンジオール bp: 230°C					25.0	15.0	15.5		
	1,6-ヘキサジオール bp: 250°C									
	ジプロピレングリコール bp: 231°C									
	2-ピロリドン bp: 245°C								15.5	15.0
その他の有機溶媒	2,3-ブタンジオール bp: 184°C	30.0	31.0				15.0			
	1,2-ヘキサジオール bp: 224°C			30.0						15.0
	1,8-オクタジオール bp: 299°C				30.0					
	ジプロピレングリコールモノメチルエーテル bp: 188°C	1.0		1.0	1.0	6.0	1.0	15.5	15.5	1.0
	ジプロピレングリコールモノメチルエーテル bp: 121°C									
水溶性有機溶媒の全溶媒中の含有量(%) *1	ジエチレングリコールモノブチルエーテル bp: 231°C									
	アセチレングリコール系界面活性剤	0	0	0	0	81	48	50	50	48
	シリコン系界面活性剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	再分散性	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	にじみ抑制	1	1	3	-	3	2	2	1	1
評価		3	1	2	-	3	3	2	3	2

*1: 本発明で用いられる水溶性有機溶媒

[0080] 表2及び表3から、実施例のインクは、比較例のインクに比べて、再分散性に優れるとともに、得られる画像のにじみを抑制できることが分かる。

産業上の利用可能性

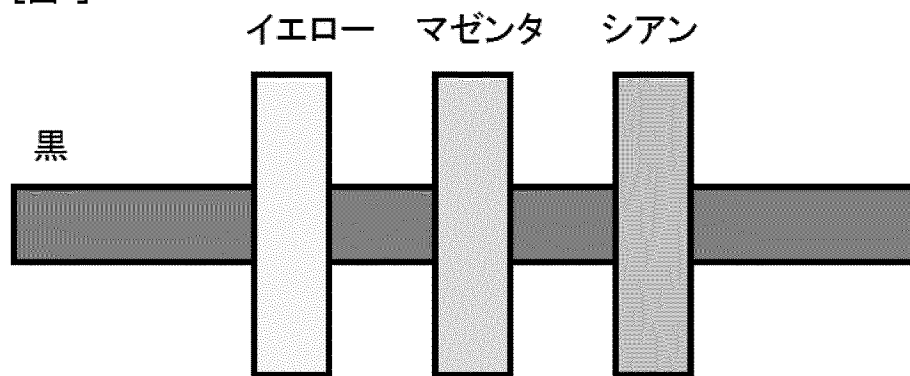
[0081] 本発明のインクジェット印刷用水系インクは、再分散性に優れるとともに

、低吸液性印刷媒体に対しても画像のにじみを抑制できるため、特に食品包装等の軟包装印刷用として好適に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 低吸液性印刷媒体へのインクジェット印刷用水系インクであって、
顔料、ポリマー分散剤、水溶性有機溶媒、及び水を含有し、
該水溶性有機溶媒中に、両末端に水酸基を有する炭素数4以上6以下のアルカンジオール、ジプロピレングリコール、及び2-ピロリドンから選ばれる1種以上の有機溶媒を85質量%以上含む、インクジェット印刷用水系インク。
- [請求項2] 顔料が、顔料を含有するポリマー粒子の形態である、請求項1に記載のインクジェット印刷用水系インク。
- [請求項3] 顔料を含有するポリマー粒子が、架橋剤で架橋されてなる、請求項2に記載のインクジェット印刷用水系インク。
- [請求項4] 低吸液性印刷媒体がポリエチレンテレフタレート又はポリプロピレンである、請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット印刷用水系インク。
- [請求項5] 軟包装印刷用である、請求項1～4のいずれかに記載のインクジェット印刷用水系インク。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載のインクを用いて、低吸液性印刷媒体に印刷する、インクジェット印刷方法。
- [請求項7] 印刷面を70℃以下の温度で加熱する、請求項6に記載のインクジェット印刷方法。
- [請求項8] 請求項1～4のいずれかに記載のインクジェット印刷用水系インクの軟包装印刷用としての使用。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/047923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 11/322 (2014.01) i; B41M 5/00 (2006.01) i
FI: C09D11/322; B41M5/00 120; B41M5/00 116

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; 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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2018-15968 A (SEIKO EPSON CORP.) 01.02.2018 (2018-02-01) paragraphs [0008], [0038]-[0044], tables 1-4, examples 9, 16-18, 24-26, 29-31	1-2, 4-8 3
X Y	JP 2005-320382 A (SONY CORP.) 17.11.2005 (2005-11-17) paragraph [0011], example 9, comparative example 12	1-2, 4-8 3
X Y	JP 2014-70162 A (FUJIFILM CORPORATION) 21.04.2014 (2014-04-21) examples 1-7, 9-13, comparative examples 1, 4-5	1-2, 4-8 3
Y	JP 2017-119845 A (KAO CORP.) 06.07.2017 (2017-07-06) paragraph [0040]	3



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

"I" 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
26 February 2020 (26.02.2020)

Date of mailing of the international search report
10 March 2020 (10.03.2020)

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/JP2019/047923

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-28080 A (KAO CORP.) 22.02.2018 (2018-02-22) paragraph [0044]	3
A	JP 2004-82709 A (RICOH CO., LTD.) 18.03.2004 (2004-03-18)	1-8
A	JP 2009-66946 A (RICOH CO., LTD.) 02.04.2009 (2009-04-02)	1-8
P,X P,A	JP 2019-59855 A (FUJIFILM CORPORATION) 18.04.2019 (2019-04-18) table 2, ink compositions K-5 to 6, 9 to 10, CK-5 to 7, 9	1-2, 6-7 3-5, 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/047923

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-15968 A	01 Feb. 2018	US 2018/0030300 A1 paragraphs [0007], [0037]-[0043], tables 1-4, examples 9, 16-18, 24-26, 29- 31	
JP 2005-320382 A	17 Nov. 2005	(Family: none)	
JP 2014-70162 A	21 Apr. 2014	(Family: none)	
JP 2017-119845 A	06 Jul. 2017	US 2019/0284410 A1 paragraph [0122] EP 3397703 A1 CN 108350298 A	
JP 2018-28080 A	22 Feb. 2018	US 2019/0169455 A1 paragraph [0149] EP 3498792 A1 CN 109563367 A	
JP 2004-82709 A	18 Mar. 2004	US 2005/0128272 A1 EP 1524116 A1 KR 10-2007-0039619 A CN 1662378 A	
JP 2009-66946 A	02 Apr. 2009	(Family: none)	
JP 2019-59855 A	18 Apr. 2019	(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; B41M 5/00(2006.01)i FI: C09D11/322; B41M5/00 120; B41M5/00 116		
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; 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2018-15968 A（セイコーエプソン株式会社）01.02.2018（2018-02-01） [0008]、[0038]～[0044]、[表1]～[表4]、実施例9、 16～18、24～26、29～31	1-2, 4-8
Y		3
X	JP 2005-320382 A（ソニー株式会社）17.11.2005（2005-11-17） [0011]、実施例9、比較例12	1-2, 4-8
Y		3
X	JP 2014-70162 A（富士フイルム株式会社）21.04.2014（2014-04-21） 実施例1～7、9～13、比較例1、4～5	1-2, 4-8
Y		3
Y	JP 2017-119845 A（花王株式会社）06.07.2017（2017-07-06） [0040]	3
Y	JP 2018-28080 A（花王株式会社）22.02.2018（2018-02-22） [0044]	3
A	JP 2004-82709 A（株式会社リコー）18.03.2004（2004-03-18）	1-8
☒ 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、一般的な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 26.02.2020		国際調査報告の発送日 10.03.2020
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） 上條 のぶよ 4Z 1152 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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
A	JP 2009-66946 A (株式会社リコー) 02.04.2009 (2009 - 04 - 02)	1-8
P, X	JP 2019-59855 A (富士フイルム株式会社) 18.04.2019 (2019 - 04 - 18) [表 2]、インク組成物 K-5 ~ 6, 9 ~ 10、C K-5 ~ 7、9	1-2, 6-7
P, A		3-5, 8

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/JP2019/047923

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-15968	A	01.02.2018	US 2018/0030300 A1 [0007], [0037]-[0043], Tables1-4, Examples9, 16-18, 24-26, 29-31	
JP	2005-320382	A	17.11.2005	(ファミリーなし)	
JP	2014-70162	A	21.04.2014	(ファミリーなし)	
JP	2017-119845	A	06.07.2017	US 2019/0284410 A1 [0122] EP 3397703 A1 CN 108350298 A	
JP	2018-28080	A	22.02.2018	US 2019/0169455 A1 [0149] EP 3498792 A1 CN 109563367 A	
JP	2004-82709	A	18.03.2004	US 2005/0128272 A1 EP 1524116 A1 KR 10-2007-0039619 A CN 1662378 A	
JP	2009-66946	A	02.04.2009	(ファミリーなし)	
JP	2019-59855	A	18.04.2019	(ファミリーなし)	