(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9月26日(26.09.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/195600 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/322 (2014.01)　*C09D 11/38* (2014.01)
B41J 2/01 (2006.01)　*C09D 11/40* (2014.01)
B41J 2/21 (2006.01)　*C09D 11/54* (2014.01)
B41M 5/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2024/009259

(22) 国際出願日：　2024年3月11日(11.03.2024)

(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 2023-044297　2023年3月20日(20.03.2023)　JP

(71) 出願人: コニカミノルタ株式会社 (**KONICA MINOLTA, INC.**) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目７番２号 Tokyo (JP).

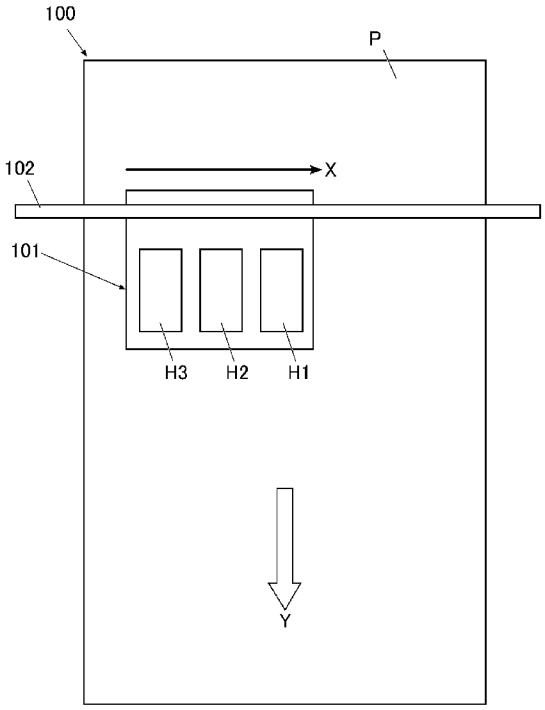
(72) 発明者: 田口 諒 (**TAGUCHI Ryo**); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目７番２号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 新妻 直人 (**NIIZUMA Naoto**); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目７番２号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人光陽国際特許事務所 (**KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番３号 東京宝塚ビル１７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,

(54) **Title:** INK SET, INKJET RECORDING METHOD, AND INKJET RECORDING SYSTEM

(54) 発明の名称： インクセット、インクジェット記録方法及びインクジェット記録システム



(57) **Abstract:** The ink set of the present invention comprises a first ink containing a flocculant, a second ink containing a white pigment and a resin emulsion, and a third ink containing a colored pigment. The second ink is gelled by mixing with the first ink.

(57) 要約：本発明のインクセットは、凝集剤を含有する第１のインクと、白色顔料及び樹脂エマルジョンを含有する第２のインクと、有色顔料を含む第３のインクと、を有し、前記第２のインクが、前記第１のインクと混合することによりゲル化する。

［続葉有］

WO 2024/195600 A1

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, JP, 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, 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 ：

インクセット、インクジェット記録方法及びインクジェット記録システム

技術分野

[0001] 本発明は、インクセット、インクジェット記録方法及びインクジェット記録システムに関する。特に、カラーインクが下地層に沈むことを抑制し、白インクを印字する工程とカラーインクを印字する工程との間に乾燥工程を設けない、インクセット等に関する。

背景技術

[0002] 紙や布を代表する吸収性基材に、カラー印字するインクジェット印刷が普及し、今もなお活発に使用されている。

近年では、記録する対象は、吸収性基材にとどまらずに、非吸収性基材や低吸収性基材などへの印字に対応したインクジェットインクの開発が進められている。前記非吸収性基材や低吸収性基材としては、例えば、プラスチックフィルムや金属、皮革などが挙げられる。

非吸収性基材や低吸収基材を用いたインクジェット記録方法において、画像品質が低下することが知られている。画像品質が低下する原因は、記録媒体上で着滴インク同士が合一する液寄り現象や、異なる色の間で滲みが起きるカラーブリードが生じるためである。

[0003] 画像品質が低下することを解決する手段として、特許文献１に記載されている２液方式のインクジェット記録方法がある。特許文献１は、インク中の色材を凝集させる処理液を吐出して、記録媒体上で処理液とインクを合一させる２液方式のインクジェット記録方法を開示している（例えば、特許文献１参照。）。このインクジェット記録方法によれば、画像品質を低下させずに、インクを良好に記録媒体に定着させることができる。

また、下地色が白色とは限らない記録媒体においては、鮮やかなカラー印刷物品を提供するために、白色の下地層を形成した後、カラー画像を形成す

る手段が採用される。

[0004] しかし、前記色材を凝集させる処理液を利用した方式では、先に印字した白色の下地層にカラーインクが沈むことを防ぐことができずに、カラー画像の発色が不足してしまう。

前記カラーインクが白色層に沈むことを防ぐ対策として、特許文献２は、白インクを付着する工程とカラーインクを付着する工程の間に、乾燥工程を設けて、白インクを半乾燥状態にした後にカラーインクを印字する方式を開示している。

また、生産性を向上させるために、以下の方式がある。

特許文献３及び特許文献４は、白インクを付着する工程とカラーインクを付着する工程の間に、乾燥工程を設けずに、白インクの付着量をカラー付着量より減らす方式を開示している。

[0005] 特許文献５及び特許文献６は、白インク付着後に一定時間あけてカラーインクを付着する方式を開示している。

しかしながら、前記特許文献３及び特許文献４に開示されている技術の場合は、白インクの吐出量を制限する必要がある。そのために、装置の煩雑化が問題である。

前記特許文献５及び特許文献６に開示されている技術の場合は、白インクを乾燥する工程が必要である。白インクを乾燥する工程としては、熱乾燥や自然乾燥がある。そのために、生産性が問題である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平８－５２８６７号公報

特許文献2：特開２０１０－１５８８８４号公報

特許文献3：特開２０２２－１０４２２０号公報

特許文献4：特開２０２２－１０１９９１号公報

特許文献5：特開２０２２－４９６４９号公報

特許文献6：特開２０２２－４０６４５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものである。本発明の解決課題は、カラーインクが下地層に沈むことを抑制し、白インクを印字する工程とカラーインクを印字する工程との間に乾燥工程を設けることが必要でない、インクセット等を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、以下のことの重要性を見いだした。凝集剤を含有する第１のインクと、白色顔料及び樹脂エマルジョンを含有する第２のインクとを混合することによりゲル化させる。その後、ゲル化した塗膜上に、有色顔料を含有する第３のインクを付与することである。

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0009] １．凝集剤を含有する第１のインクと、

白色顔料及び樹脂エマルジョンを含有する第２のインクと、

有色顔料を含む第３のインクと、を有し、

前記第２のインクが、前記第１のインクと混合することによりゲル化するインクセット。

[0010] ２．前記第１のインクと前記第２のインクを質量比１：４で混合したとき、２５℃におけるゼリー強度が３．０～２０．０ｍＮの範囲内である

第１項に記載のインクセット。

[0011] ３．前記凝集剤が、多価金属塩である

第１項に記載のインクセット。

[0012] ４．前記第２のインクが、水溶性溶媒を含有し、

前記第２のインクの全質量を１００質量％としたとき、前記水溶性溶媒の割合が１０～３５質量％の範囲内である

第１項に記載のインクセット。

[0013] ５．前記第２のインクが、水溶性溶媒と界面活性剤を含有し、

前記界面活性剤を含む、前記水溶性溶媒の静的表面張力が２５℃において２５ｍＮ／ｍ以下である

第１項に記載のインクセット。

[0014] ６．前記樹脂エマルジョン中の粒子の平均粒径が、８０～２００ｎｍの範囲内である

第１項に記載のインクセット。

[0015] ７．記録媒体に第１のインクを付与する第１の工程と、

第２のインクを付与する第２の工程と、

第３のインクを付与する第３の工程と、を有し、

前記第１～第３の工程により、前記第１～第３のインクを前記記録媒体の表面に付与して合一させることにより画像を形成し、

第１の工程と第２の工程との間、第２の工程と第３の工程との間において、乾燥工程を行わずに、

前記第２のインクと前記第１のインクを混合した際にゲル化する

インクジェット記録方法。

[0016] ８．前記第１のインクの前記記録媒体における単位面積当たりの付き量を、１．１ｇ／ｍ^2～３．４ｇ／ｍ^{2}の範囲内とする

第７項に記載のインクジェット記録方法。

[0017] ９．第１項から第６項までのいずれか一項に記載のインクセットと、

記録媒体に第１のインクを付与する第１の付与手段と、

第２のインクを付与する第２の付与手段と、

第３のインクを付与する第３の付与手段と、を有するインクジェット記録システムであって、

前記第１～第３の付与手段により、前記第１～第３のインクを前記記録媒体の表面に付与して合一させることにより画像を形成し、

前記第１の付与手段と前記第２の付与手段との間、前記第２の付与手段と前記第３の付与手段との間において、乾燥を行わずに、

前記第２のインクと前記第１のインクを混合した際にゲル化する

インクジェット記録システム。

発明の効果

[0018] 本発明の上記手段により、カラーインクが下地層に沈むことを抑制し、白インクを印字する工程とカラーインクを印字する工程との間に乾燥工程を設けることが必要でない、インクセット、インクジェット記録方法及びインクジェット記録システムを提供することができる。

[0019] 本発明の効果の発現機構又は作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

[0020] 本発明によれば、第１のインクが凝集剤を含有し、第２のインクが白色顔料及び樹脂エマルジョンを含有し、第２のインクが第１のインクと混合することによりゲル化する。そのため、ゲル化した塗膜上に第３のインクを付与することで、第３のインクが沈むことを抑制できる。その結果、第１及び第２のインクを印字する工程と、第３のインクを印字する工程の間に乾燥工程を設ける必要がない。よって、装置の小型化を図れるとともに、生産性に優れる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明に係るインクジェット記録装置の模式図

[図2]本発明に係るインクジェット記録装置の模式図

発明を実施するための形態

[0022] 本発明のインクセットは、凝集剤を含有する第１のインクと、白色顔料及び樹脂エマルジョンを含有する第２のインクと、有色顔料を含む第３のインクと、を有し、前記第２のインクが、前記第１のインクと混合することによりゲル化する。

この特徴は、下記各実施形態に共通又は対応する技術的特徴である。

[0023] 本発明の実施態様としては、前記第１のインクと前記第２のインクを質量比１：４で混合したとき、２５℃におけるゼリー強度が３．０～２０．０ｍＮの範囲内であることが好ましい。これにより、第１のインクと第２のインクが混合した際に確実にゲル化する。そのため、ゲル化した塗膜上に第３の

インクを付与しても、第３のインクが沈むことを抑制
できる。

[0024] 前記凝集剤が、多価金属塩であることが、画像品質の点で好ましい。

前記第２のインクが、水溶性溶媒を含有し、前記第２のインクの全質量を１００質量％としたとき、前記水溶性溶媒の割合が１０～３５質量％の範囲内であることが好ましい。前記水溶性溶媒の割合を１０質量％以上とすることで、射出性に影響することがなく、前記水溶性溶媒の割合を３５質量％以下とすることで、塗膜の乾燥割れを抑制できる。

[0025] 前記第２のインクが、水溶性溶媒と界面活性剤を含有し、前記界面活性剤を含む、前記水溶性溶媒の静的表面張力が２５℃において２５ｍＮ／ｍ以下であることが好ましい。これにより第２のインク中の水溶性溶媒に効果的な界面活性剤を使用することとなり、塗膜の乾燥割れを抑制できる。

[0026] 前記樹脂エマルジョン中の粒子の平均粒径が、８０～２００ｎｍの範囲内であることが、射出性に影響することがなく、塗膜の乾燥割れを起こすこともない。

[0027] 本発明のインクジェット記録方法は、記録媒体に第１のインクを付与する第１の工程と、第２のインクを付与する第２の工程と、第３のインクを付与する第３の工程と、を有し、前記第１～第３の工程により、前記第１～第３のインクを前記記録媒体の表面に付与して合一させることにより画像を形成し、第１の工程と第２の工程との間、第２の工程と第３の工程との間において、乾燥工程を行わずに、前記第２のインクと前記第１のインクを混合した際にゲル化する。

これにより、第１のインクと第２のインクを混合した際にゲル化するので、乾燥工程を行う必要がなく、装置の小型化を図れるとともに生産性に優れる。

[0028] 前記第１のインクの前記記録媒体における単位面積当たりの付き量を、１．１ｇ／ｍ^2～３．４ｇ／ｍ^{2}の範囲内とすることが、高い画像品質を得られる点で好ましい。前記付き量を１．１ｇ／ｍ^{2}以上とすることにより、第３のイン

クの画質が良好となる。前記付き量を３．４ｇ／ｍ^{2}以下とすることにより、第２のインクの均質性が良好となる。

[0029] 本発明のインクジェット記録システムは、前記した本発明のインクセットと、記録媒体に第１のインクを付与する第１の付与手段と、第２のインクを付与する第２の付与手段と、第３のインクを付与する第３の付与手段と、を有するインクジェット記録システムであって、前記第１～第３の付与手段により、前記第１～第３のインクを前記記録媒体の表面に付与して合一させることにより画像を形成し、前記第１の付与手段と前記第２の付与手段との間、前記第２の付与手段と前記第３の付与手段との間において、乾燥を行わずに、前記第２のインクと前記第１のインクを混合した際にゲル化する。

これにより、第１のインクと第２のインクを混合した際にゲル化するので、乾燥工程を行う必要がなく、装置の小型化を図れるとともに生産性に優れる。

[0030] 以下、本発明とその構成要素及び本発明を実施するための形態・態様について説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0031] １．インクセット

本発明のインクセットは、凝集剤を含有する第１のインクと、白色顔料及び樹脂エマルジョンを含有する第２のインクと、有色顔料を含む第３のインクと、を有し、前記第２のインクが、前記第１のインクと混合することによりゲル化する。

[0032] 本発明において、「ゲル化する」とは、ゾルがゲルになる現象、すなわち、液状からゼリー状に変化し凝固化する現象をいう。具体的には、容器に第１のインクと第２のインクを、質量比において、１：４で混合し、容器をひっくり返したときに容器からインクが落ちてこない状態をいう。

[0033] 本発明においては、第１のインクと第２のインクを質量比１：４で混合したとき、２５℃におけるゼリー強度が３．０～２０．０ｍＮの範囲内であることが好ましい。

本発明におけるゼリー強度とは、以下のようして算出したものをいう。

第１のインクと第２のインクを質量比１：４で、６ｃｃのスクリュー管に第１のインク、第２のインクの順に添加し、１０分撹拌した。撹拌後、直径７ｍｍの球状プランジャーを装着したレオメーター（島津製作所（株）製ＥＺ－Ｔｅｓｔ）で侵入速度毎秒０．５ｍｍで侵入距離４ｍｍに必要な荷重を、ゼリー強度とした。

[0034] ［第１のインク］

本発明に係る第１のインクは、凝集剤を含有する。当該第１のインクは、後述する第２のインクと記録媒体上において液状で混合されるインクである。

ここで、「液状で混合される」とは、例えば第１のインクと第２のインクとを、それぞれ液体の状態で混合させ一つの液状体に混合されることをいう。

また、「液状」とは、第１のインク、第２のインク及び第３のインクに含有されている溶媒や分散媒等の乾燥率（「揮発率」又は「蒸発率」ともいう。）が３０％以下の液体状態をいうものとする。

第１のインクは、前記凝集剤のほか、溶媒、界面活性剤、水及びその他の成分を含有していてもよい。

[0035] ＜凝集剤＞

前記凝集剤は、インクと接触したときに、凝集物を生じさせる材料なら特に制限はない。凝集剤としては、例えば多価金属塩、有機酸、無機酸及びカチオンポリマー等が挙げられる。第１のインクが、これらの凝集剤を含有することで、色材含有インクである第２のインクとの相互作用を大きくすることができる。

[0036] （多価金属塩）

前記第１のインクに凝集剤として前記多価金属塩が含有されると、記録媒体上で第１のインクと混合された第２のインク中のアニオン性の成分が塩析によって凝集する。

[0037] 前記多価金属塩としては、二価以上の価数をもつ金属の塩を用いることができる。

多価金属塩を構成する金属（カチオン）の種類は特に限定されないが、例えばCa^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Ba^{2+}などの二価金属イオン、Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}、Y^{3+}などの三価金属イオン及びZr^{4+}などの四価金属イオン等が挙げられる。

[0038] 多価金属塩を構成する塩の種類は特に限定されないが、例えば炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、有機酸塩、ホウ酸塩及びリン酸塩などの公知の塩を使用できる。

特に好ましい多価金属塩の具体例としては、例えば塩化カルシウムや塩化マグネシウム、硝酸カルシウムや硝酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウムや乳酸マグネシウム、パントテン酸カルシウムのようなカルボン酸のカルシウム塩又はマグネシウム塩などが挙げられる。

[0039] 前記多価金属塩の含有量は、第１のインクの総質量１００質量％に対し、０．５～２０質量％の範囲内が好ましく、１～１０質量％の範囲内がより好ましい。

これにより、第２のインク中のアニオン性の成分を効果的に凝集させることができ、画像品質と耐熱水性のバランスを調整することができる。

[0040] 水溶液中の多価金属塩の含有量は、公知の方法で測定することができ、例えば誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分析等が挙げられる。

[0041] （有機酸）

前記有機酸は、前記第２のインク中に含まれうる顔料を凝集し得るものである。

前記第１のインクに凝集剤として前記有機酸が含有されると、ｐＨ変動によって前記第２のインク中のアニオン性の成分を凝集させることができる。

[0042] 前記有機酸としては、例えば、マロン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、安息香酸等が挙げられる。

前記有機酸は、塩基により完全には中和されていないものを用いることが

好ましい。

[0043] 「塩基による中和」とは、これらの酸の酸性基と、正に帯電した他の元素又は化合物（例えば金属などの無機化合物）と、がイオン結合していることを意味する。

[0044] また、「完全には中和されていない」とは、前記有機酸が有する酸性基のうち、上記イオン結合を形成していない酸性基が存在することを意味する。

[0045] また、前記有機酸を用いることで第１のインクの保存安定性を維持しやすく、第１のインクを塗布、乾燥した後にブロッキングが起きにくい。

[0046] 上記観点から好ましい有機酸は、マロン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸及び安息香酸などが含まれる。

[0047] 有機酸を含有させる場合には、有機酸の含有量は、第１のインクの総質量１００質量％に対し、０．１～１０質量％の範囲内が好ましく、１～３質量％の範囲内がより好ましい。

[0048] なお、有機酸を用いる場合、有機酸の付量は、第２のインクに含まれるアニオン成分の中和当量以下に第１のインクのｐＨを調整する量であることが好ましい。

また、上記アニオン成分がカルボキシ基を有する化合物である場合、画像の滲みをより生じにくくする観点からは、上記有機酸の第１解離定数は３．５以下であることが好ましい。

[0049] 水溶液中の有機酸の含有量は、公知の方法で測定することができ、例えば高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）等を挙げることができる。

[0050] （無機酸）

前記無機酸は、前記第２のインク中に含まれうる顔料を凝集し得るものである。

無機酸は、ｐＨ変動によって前記色材含有インク中のアニオン性の成分を凝集させることができる。

[0051] 前記無機酸としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、スルファミン酸等が挙げられる。

無機酸を含有させる場合には、無機酸の含有量は、第１のインクの総質量１００質量％に対し、０．１～１０質量％の範囲内が好ましく、１～３質量％の範囲内がより好ましい。

[0052] （カチオンポリマー）

凝集剤として用いられるカチオンポリマーとしては、溶解系ポリマーが挙げられる。

溶解系ポリマーの例としては、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン及びポリジアリルジメチルアンモニウムクロリドなどが含まれる。

溶解系カチオンポリマーの市販品の例としては、センカ社製ＫＨＥ１００Ｌ、ＦＰＡ１００Ｌ、ニットーボーメディカル社製ＰＡＳ－９２Ａ、ＰＡＳ－Ｍ－１Ａ、ＰＡＳ－２１ＣＬなどが挙げられる。

[0053] ＜溶媒＞

（水溶性溶媒）

インクに含有される有機溶媒としては、水溶性の有機溶媒を好適に用いることができる。水溶性の有機溶媒としては、例えば、アルコール類、多価アルコール類、アミン類、アミド類、グリコールエーテル類、炭素数が４以上である１，２－アルカンジオール類などが挙げられる。

[0054] 《アルコール類》

アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、２－メチル－１－プロパノール、ｔ－ブタノール、３－メトキシ－１－ブタノール、３－メトキシ－３－メチルブタノール、１－オクタノール、２－オクタノール、ｎ－ノニルアルコール、トリデシルアルコール、ｎ－ウンデシルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール等が挙げられる。

[0055] 《多価アルコール類》

多価アルコール類としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレング

リコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール等が挙げられる。

[0056] 《アミン類》

アミン類としては、例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン、モルホリン、Ｎ－エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等が挙げられる。

[0057] 《アミド類》

アミド類としては、例えば、ホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

[0058] 《グリコールエーテル類》

グリコールエーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、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ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。

[0059] 《炭素数が４以上である１，２－アルカンジオール類》

炭素数が４以上である１，２－アルカンジオール類としては、例えば、１，２－ブタンジオール、１，２－ペンタンジオール、１，２－ヘキサンジオール、１，２－ヘプタンジオール等が挙げられる。

特に好ましく用いられる有機溶媒は、多価アルコール類であり、高速プリント時の滲みを好適に抑制することができる。具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコ

ール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールが好ましい。

[0060] インクには、これら水溶性溶媒から選ばれる１種又は２種以上を組み合わせて含有することができる。水溶性溶媒の総含有量は、第１のインクの総質量１００質量％に対し、５～４０質量％の範囲内が好ましく、１０～４０質量％の範囲内がより好ましい。

[0061] ＜界面活性剤＞

前記第１のインクが、一種以上の界面活性剤を含有することが好ましい。

[0062] 本発明に係る界面活性剤は、当該第１のインクに含有させることにより、第１のインクのノズルからの出射安定性の向上や、記録媒体に着弾した液滴の広がり（ドット径の拡大）を制御することができる。

[0063] 本発明の第１のインクが含有することができる界面活性剤は、特に制限はないが、第２のインクの他の構成成分にアニオン性の化合物を含有するときは、第１のインクが含有する界面活性剤のイオン性はアニオン、ノニオン又はベタイン型が好ましい。

[0064] 本発明において、好ましくは静的表面張力の低下能が高いフッ素系又はシリコーン系の界面活性剤や、動的表面張力の低減能が高いジオクチルスルホサクシネートなどのアニオン界面活性剤、比較的低分子量のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、アセチレングリコール類、プルロニック型界面活性剤（プルロニックは登録商標）、ソルビタン誘導体などのノニオン界面活性剤が好ましく用いられる。

また、フッ素系又はシリコーン系界面活性剤と、動的表面張力の低減能が高い界面活性剤を併用して用いることも好ましい。

[0065] （シリコーン系界面活性剤）

界面活性剤として、シリコーン系又はフッ素系の界面活性剤を添加することで、塩化ビニルシートをはじめ種々の疎水性樹脂からなる記録媒体や、印刷本紙などのインク吸収能が低い記録媒体に対して、インク混じり（ビーディング）をいっそう抑えることができる。その結果、高画質な印字画像を得られる点で好ましい。

[0066] 上記シリコーン系の界面活性剤としては、好ましくはポリエーテル変性シリコーンがあり、例えばアルキレンオキサイド基を、ポリジメチルシロキサン鎖の側鎖及び／又は両末端に有するシロキサンが挙げられる。

[0067] 具体的には、ビックケミー社製のＢＹＫ－３０７、ＢＹＫ－３３１、ＢＹＫ－３３３、ＢＹＫ－３４５、ＢＹＫ－３４５０、ＢＹＫ－３４５１、ＢＹＫ－３４５５、ＢＹＫ－３４６、ＢＹＫ－３４７、ＢＹＫ－３４８、ＢＹＫ－３４９、エボニック社製のＴＥＧＯＷｅｔＫＬ２４５、ＴＥＧＯＷｅｔ２５０、ＴＥＧＯＷｅｔ２６０、ＴＥＧＯＷｅｔ２７０、ＴＥＧＯＷｅｔ２８０、信越化学工業社製のＫＦ－３５１Ａ、ＫＦ－３５２Ａ、ＫＦ－３５３、ＫＦ－３５４Ｌ、ＫＦ－３５５Ａ、ＫＦ－６１５Ａ、ＫＦ－６４０、ＫＦ－６４２、ＫＦ－６４３、ＫＦ－６４４、ＫＦ－９４５、ＫＦ－６０１１、ＫＦ－６０１２、ＫＦ－６０１５、ＫＦ－６０１７、ＫＦ－６０２０、ＫＦ－６２０４、Ｘ－２２－４５１５等が挙げられる。

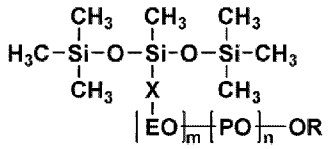
[0068] ポリエーテル変性シリコーンとして、特に、アルキレンオキサイド基を、ポリジメチルシロキサン鎖の側鎖及び／又は両末端に有するトリシロキサンが好ましい。

トリシロキサンを使用することで、第１のインクの動的表面張力を効果的に低下させることができ、基材への密着性が良好な画像が得られる。

トリシロキサンとしては、下記一般式（１）で表される構造を有することが好ましい。

[0069] [化1]

一般式(1)



[0070] 前記一般式（１）において、「ＥＯ」は、ポリエチレンオキシドの繰り返し単位構造、すなわち、三員環の環状エーテルであるエチレンオキシドが開環した構造を表す。

また、「ＰＯ」は、ポリプロピレンオキシドの繰返し単位構造、すなわち、三員環の環状エーテルであるプロピレンオキシドが開環した構造を表す。

［ＥＯ］ｍと［ＰＯ］ｎの順序はどちらでもよい

[0071] ここで、「［ＥＯ］ｍと［ＰＯ］ｎの順序はどちらでもよい」とは、一般式（１）で表される化合物分子において、母体となるシロキサン骨格に対する結合位置の順序は適宜変えてよいことをいう。

[0072] 前記一般式（１）において、Ｘは、炭素数３のアルキレン基（すなわち、プロピレン基）であることが好ましい。

また、前記一般式（１）において、ｍが５～２０の整数であり、ｎが０～６の整数であることが好ましい。

[0073] 前記一般式（１）で表される構造を有するシリコーン系界面活性剤の具体例として、（Ｓ－１）～（Ｓ－８）を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

[0074] （Ｓ－１）：前記一般式（１）において、Ｒ＝メチル基、Ｘ＝炭素数３のアルキレン基、ｍ＝９、ｎ＝０

（Ｓ－２）：前記一般式（１）において、Ｒ＝ブチル基、Ｘ＝炭素数３のアルキレン基、ｍ＝２５、ｎ＝６

（Ｓ－３）：前記一般式（１）において、Ｒ＝水素原子、Ｘ＝炭素数３のアルキレン基、ｍ＝３、ｎ＝０

（Ｓ－４）：前記一般式（１）において、Ｒ＝水素原子、Ｘ＝炭素数３のアルキレン基、ｍ＝３３、ｎ＝０

（Ｓ－５）：前記一般式（１）において、Ｒ＝水素原子、Ｘ＝炭素数３のアルキレン基、ｍ＝２２、ｎ＝１６

（Ｓ－６）：前記一般式（１）において、Ｒ＝水素原子、Ｘ＝炭素数３のアルキレン基、ｍ＝９、ｎ＝０

（Ｓ－７）：前記一般式（１）において、Ｒ＝水素原子、Ｘ＝炭素数３のアルキレン基、ｍ＝１２、ｎ＝３

（Ｓ－８）：前記一般式（１）において、Ｒ＝水素原子、Ｘ＝炭素数３のア

ルキレン基、ｍ＝１、ｎ＝０

[0075] 前記トリシロキサンとしては、ビックケミー・ジャパン社製のＢＹＫ－３４５０、ＢＹＫ－３４５１、エボニック社製のＴＥＧＯＷｅｔＫＬ２４５、ＴＥＧＯＷｅｔ２５０、ＴＥＧＯＷｅｔ２６０、ＴＥＧＯＷｅｔ２７０、ＴＥＧＯＷｅｔ２８０等が挙げられる。

[0076] また、ポリエーテル変性シリコーンの含有量は、第１のインクの総質量１００質量％に対し、０．５～２質量％の範囲内で含有することが好ましく、０．５～１．５質量％の範囲内で含有することがより好ましい。

[0077] （フッ素系界面活性剤）

上記フッ素系の界面活性剤は、通常の界面活性剤の疎水性基の炭素に結合した水素の代わりに、その一部又は全部をフッ素で置換したものを意味する。

この内、分子内にパーフルオロアルキル基を有するものが好ましい。

[0078] 上記フッ素系の界面活性剤のうち、ある種のものは大日本インキ化学工業社からメガファック（Ｍｅｇａｆａｃ）Ｆなる商品名で、旭硝子社からサーフロン（Ｓｕｒｆｌｏｎ）なる商品名で、ミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチュアリング・カンパニー社からフルオラッド（Ｆｌｕｏｒａｄ）ＦＣなる商品名で、インペリアル・ケミカル・インダストリー社からモンフロール（Ｍｏｎｆｌｏｒ）なる商品名で、イー・アイ・デュポン・ネメラス・アンド・カンパニー社からゾニルス（Ｚｏｎｙｌｓ）なる商品名で、またファルベベルケ・ヘキスト社からリコベット（Ｌｉｃｏｗｅｔ）ＶＰＦなる商品名で、それぞれ市販されている。

[0079] アセチレングリコール系の界面活性剤の市販品としては、例えば、オルフィンＥ１０１０（日信化学工業株式会社製）が挙げられる。

[0080] 第１のインクにおける界面活性剤の含有量は、特に限定されないが、第１のインク全質量の０．１～５．０質量％の範囲内であることが好ましい。

[0081] ＜水＞

本発明に係る第１のインクに使用可能な水については、特に限定されるも

のではなく、イオン交換水、蒸留水、又は純水であり得る。

[0082] ＜その他の成分＞

本発明に係る第１のインクは、本発明の効果を損なわない範囲で、その他、架橋剤、防黴剤、殺菌剤等、他の成分を適宜配合することができる。

[0083] さらに、例えば特開昭５７－７４１９３号公報、同５７－８７９８８号公報及び同６２－２６１４７６号公報に記載の紫外線吸収剤、特開昭５７－７４１９２号公報、同５７－８７９８９号公報、同６０－７２７８５号公報、同６１－１４６５９１号公報、特開平１－９５０９１号公報及び同３－１３３７６号公報等に記載の退色防止剤、アニオン、カチオン又は非イオンの各種界面活性剤、特開昭５９－４２９９３号公報、同５９－５２６８９号公報、同６２－２８００６９号公報、同６１－２４２８７１号公報及び特開平４－２１９２６６号公報等に記載の蛍光増白剤、消泡剤、ジエチレングリコール等の潤滑剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤等、公知の各種添加剤を含有させることもできる。

[0084] ［第２のインク］

本発明に係る第２のインクは、第２のインクは、記録媒体上において、前記第１のインクと液状で混合されるインクである。第２のインクは、白色顔料及び樹脂エマルジョンを含有する。また、第２のインクは、溶媒、界面活性剤、水及びその他の成分を含有してもよい。

[0085] ＜白色顔料＞

本発明に係る白色顔料は、当該白色顔料を含有する第２のインクが硬化して形成される硬化膜を、白色に呈させる顔料であれば特に制限されない。

白色顔料の例としては、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アンチモン、二酸化ジルコニウム、微粉ケイ酸や合成ケイ酸塩等のシリカ類、タルク、クレイ、白色の中空樹脂粒子、白色の高分子粒子等が挙げられる。中でも、白色度（発色性）の観点から、白色金属酸化物であることが好ましく、酸化チタンであることがより好ましい。

これらは、一種単独で用いても、二種以上併用してもよい。

[0086] 白色度（発色性）の観点から、白色顔料の分散時の粒径（平均分散粒径）は、１５０～３５０ｎｍの範囲内であることが好ましく、１６０～３２０ｎｍの範囲内であることがより好ましく、１８０～３００ｎｍの範囲内であることがさらに好ましい。

なお、ここでの、「白色顔料の分散時」とは、インクの調製に用いられる白色顔料分散体を調製した時であっても、調製したインクを長期保存の後に再分散させた時であってもよい。

[0087] なお、平均分散粒径は、粒径測定装置及び動的光散乱法を利用して測定することができる。

白色顔料を含むスラリーを、白色顔料の含有量が０．１質量％になるようイオン交換水で希釈し、希釈スラリーにレーザー光を照射し、白色顔料から散乱される散乱光強度をマイクロ秒単位の時間変化で測定する。検出された白色顔料に起因する散乱強度分布を正規分布に当てはめて、キュムラント解析法により白色顔料粒子のＺ平均粒径を求める。

粒径測定装置としては、例えば、スペクトリス社製ゼータサイザーナノＺ９０が挙げられる。粒径測定装置には、データ解析ソフトが搭載されており、データ解析ソフトが測定データを自動的に解析することでＺ平均粒径を算出できる。

[0088] 白色顔料の含有量は、第２のインクの全質量に対して、２～２０質量％の範囲内であることが好ましく、３～１８質量％の範囲内であることがより好ましく、５～１５質量％の範囲内であることがさらに好ましい。

本発明に係る白色顔料は、酸化チタンであることが特に好ましい。白色顔料が酸化チタンであることにより、白色度（発色性及び隠蔽性）に優れ、また、分散時の粒径を好適な範囲内に調整することができるため、画質を向上させることができる。

[0089] 酸化チタンの結晶形態は、ルチル型（正方晶）、アナターゼ型（正方晶）又はブルッカイト型（斜方晶）のいずれであってもよい。分散時の粒径をよ

り小さくできる観点から、比重が比較的小さいアナターゼ型であることが好ましい。また、形成される画像の隠蔽性をより高める観点からは、可視光領域における屈折率が比較的大きいルチル型であることが好ましい。また、ルチル型は、光触媒活性を示す。

上記結晶形態の酸化チタンから、一種単独で用いても、結晶形態の異なる酸化チタンを二種以上併用してもよい。

[0090] 分散性の観点から、酸化チタンは表面処理されていることが好ましい。表面処理は、粒子の少なくとも一部又は全部が処理されていればよい。

酸化チタンの表面処理は、特に制限されず、例えば、アルミナ、シリカ、酸化亜鉛、ジルコニア、酸化マグネシウム等の無機化合物の少なくとも一種による表面処理、チタンカップリング剤、シランカップリング剤、シリコーンオイル等の有機化合物による表面処理等が挙げられる。

[0091] 高い発色性の観点から、アルミナ、シリカ又は有機化合物の少なくとも一種による表面処理がされていることが好ましい。特に、アルミナによる表面処理がされていることがより好ましい。白色インクの発色性が高いことにより、記録媒体の透明性や色を隠蔽する目的で使用する場合には、その隠蔽性に優れ、重ねて付与するカラーインクの発色性を高める。すなわち、画質を向上させることができる。

なお、酸化チタン以外の白色顔料についても、表面処理されていることが好ましい。

[0092] 酸化チタンの市販品としては、例えば、「ＣＲ－ＥＬ」、「ＣＲ－５０」、「ＣＲ－５０－２」、「ＣＲ－５８」、「ＣＲ－８０」、「ＣＲ－９０」、「Ｒ－６８０」、「Ｒ－９３０」、「ＰＦ６９１」、「Ａ－２２０」（以上、石原産業株式会社製）、「ＴＣＲ－５２」、「Ｒ－３１０」、「Ｒ－３２」、「Ａ－１９０」、「Ａ－１９７」（以上、堺化学工業株式会社製）、「ＫＲ－３１０」、「ＫＲ－３８０」、「ＫＲ－３８０Ｎ」（以上、チタン工業株式会社）等が挙げられる。

[0093] （顔料分散剤）

本発明に係る第２のインクは、前記顔料を分散させるための顔料分散剤を含有することが好ましい。

前記顔料分散剤は、格別限定されないがアニオン性基を有する高分子分散剤が好ましい。高分子分散剤の分子量が、５０００～２０００００の範囲内のものを好適に用いることができる。

[0094] 高分子分散剤としては、例えばスチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた二種以上の単量体に由来する構造を有するブロック共重合体、ランダム共重合体及びこれらの塩、ポリオキシアルキレン、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル等を挙げることができる。

[0095] 高分子分散剤は、アクリロイル基を有することが好ましい。高分子分散剤は、中和塩基で中和して添加することが好ましい。

ここで中和塩基は特に限定されないが、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン等の有機塩基であることが好ましい。

[0096] 特に、顔料が酸化チタンであるとき、酸化チタンは、アクリロイル基を有する高分子分散剤で分散されていることが好ましい。

[0097] また、高分子分散剤の添加量は、顔料に対して、１０～１００質量％の範囲内であることが好ましく、１０～４０質量％の範囲内がより好ましい。

[0098] 顔料は、顔料を上記高分子分散剤で被覆した、いわゆるカプセル顔料の形態を有することが特に好ましい。

[0099] 顔料を高分子分散剤で被覆する方法としては、公知の種々の方法を用いることができる。当該方法としては、例えば転相乳化法、酸析法、又は、顔料を重合性界面活性剤により分散し、そこへモノマーを供給し、重合しながら被覆する方法などを好ましく例示できる。

[0100] 特に好ましい方法として、水不溶性樹脂を、メチルエチルケトンなどの有機溶媒に溶解し、さらに塩基にて樹脂中の酸性基を部分的、若しくは完全に

中和する。その後、顔料及びイオン交換水を添加し、分散したのち、有機溶媒を除去し、必要に応じて加水して調製する方法を挙げることができる。

[0101] 前記第２のインク中における顔料の分散状態の平均粒径は、５０ｎｍ以上、２００ｎｍ未満であることが好ましい。

これにより、顔料の分散安定性を向上でき、前記第２のインクの保存安定性を向上できる。

[0102] 顔料の粒子径測定は、動的光散乱法、電気泳動法等を用いた市販の粒径測定機器により求めることができる。特に、動的光散乱法による測定が簡便で、かつ該粒子径領域を精度よく測定できる。

[0103] 顔料は、分散剤及びその他所望する諸目的に応じて必要な添加物とともに、分散機により分散して用いることができる。

[0104] 分散機としては、従来公知のボールミル、サンドミル、ラインミル、高圧ホモジナイザー等を使用できる。

中でもサンドミルによって顔料を分散させると、粒度分布がシャープとなるため好ましい。

また、サンドミル分散に使用するビーズの材質は、格別限定されないが、ジルコニア又はジルコンであることが好ましい。ジルコニア又はジルコンの場合、ビーズ破片の生成やイオン成分のコンタミネーションを防止できる。

さらに、このビーズ径は、０．３～３ｍｍの範囲内であることが好ましい。

[0105] 前記第２のインクにおける顔料の含有量は格別限定されないが、酸化チタンについては、７～１８質量％の範囲内が好ましく、有機顔料については０．５～７質量％の範囲内が好ましい範囲である。

[0106] ＜樹脂エマルジョン＞

本発明に係る第２のインクに含有される「樹脂エマルジョン」とは、樹脂微粒子を水や水溶性有機化合物等を含む分散媒に乳化分散させた状態、すなわち乳濁液の状態のものをいう。＾＾＾＾＾＾＾＾＾＾＾

前記樹脂微粒子は、水不溶性樹脂微粒子であることが好ましい。

また、前記樹脂微粒子のガラス転移温度（Ｔｇ［℃］）が４０～９０℃の範囲内であることが好ましい。

[0107] 前記ガラス転移温度は、ＤＳＣ（示差走査熱量測定装置）を用いて、－３０～２００［℃］の範囲内の温度域で昇温速度１０［℃／分］の条件で昇温させたときの吸熱ピークから、ガラス転移温度（Ｔｇ［℃］）を読み取ることによって特定することができる。

[0108] 本発明で好ましく用いられる水不溶性樹脂粒子は、第２のインクを受容でき、当該第２のインクに対して溶解性又は親和性を示す水不溶性樹脂粒子である。

[0109] 本発明において用いられる「水不溶性樹脂微粒子」とは、本来水不溶性であるが、ミクロな微粒子として樹脂が水系媒体中に分散する形態を有するものである。「水不溶性樹脂微粒子」は、乳化剤等を用いて強制乳化させ水中に分散している非水溶性樹脂、又は、分子内に親水性の官能基を導入して、乳化剤や分散安定剤を使用することなくそれ自身で安定な水分散体を形成する自己乳化できる非水溶性樹脂である。

[0110] これらの樹脂は通常、水又は水／アルコール混合溶媒中に乳化分散させた状態で用いられる。

[0111] なお、本発明において、「水不溶性」とは、樹脂を１０５℃で２時間乾燥させた後、２５℃の水１００ｇに溶解させたときに、その溶解量が１０ｇ以下である樹脂をいう。前記溶解量は、好ましくは５ｇ以下、さらに好ましくは１ｇ以下である。

[0112] 前記ガラス転移温度が４０～９０℃の範囲内の樹脂としては、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル又はウレタン樹脂とアクリル樹脂の複合樹脂のいずれかであることが好ましい。特に、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル又はウレタン樹脂とアクリル樹脂の複合樹脂である。

これら樹脂粒子の樹脂エマルジョン中における平均粒径が２００ｎｍ以下であることが好ましい。特に、前記平均粒径は、８０～２００ｎｍが好ましく、１００～１５０ｎｍの範囲内であることがより好ましい。

[0113] 上記ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂又はウレタン樹脂とアクリル樹脂の複合樹脂微粒子は、アニオン性又はノニオン性であることが好ましい。

[0114] 中でも、第２のインクに含有される樹脂微粒子は、酸構造を含有することが好ましい。前記樹脂微粒子が酸構造を含有することで、界面活性剤の添加量が少なくても、水中に分散させることが可能となり、前記第２のインク塗膜の耐水性が向上する。

これを、自己乳化型といい、界面活性剤を使用することなく分子イオン性のみで、水中に樹脂が分散安定化しうることを意味する。

[0115] 酸構造の例には、カルボキシ基（－ＣＯＯＨ）、スルホン酸基（－SO_3H）等の酸基等が含まれる。

酸構造は、樹脂において側鎖に存在していてもよく、末端に存在していてもよい。

本発明に係る第２のインクは、特にスルホン酸基を有する水分散性ポリエステルを含有することが好ましい。これにより、基材に対する高い密着性が得られる。

[0116] 上記酸構造の一部又は全部は、中和されていることが好ましい。

酸構造を中和することにより、樹脂の水分散性を向上させることができる。

[0117] 酸構造を中和する中和剤の例には、有機アミン類が好ましく、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミンを用いることが好ましい。

[0118] 以下、各樹脂について説明する。

（ポリエステル）

水不溶性樹脂粒子として用いられるポリエステル骨格を有するポリエステルは、多価アルコール成分と多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステル等の多価カルボン酸成分とを用いて得ることができる。

[0119] 前記多価アルコール成分としては、二価のアルコール（ジオール）、具体的には炭素数２～３６の範囲内のアルキレングリコール（エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，４－ブチレングリコール、１，６－ヘキサンジオール等）、炭素数４～３６の範囲内のアルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等）、炭素数６～３６の範囲内の脂環式ジオール（１，４－シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールＡ等）、前記脂環式ジオールの炭素数２～４の範囲内のアルキレンオキシド（エチレンオキシド（以下、ＥＯと略記する。）、プロピレンオキシド（以下、ＰＯと略記する。）、ブチレンオキシド（以下、ＢＯと略記する。））付加物（付加モル数１～３０の範囲）又はビスフェノール類（ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ等）の炭素数２～４の範囲内のアルキレンオキシド（ＥＯ、ＰＯ、ＢＯ等）付加物（付加モル数２～３０の範囲）等が挙げられる。

これらは、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0120] 前記多価カルボン酸成分としては、二価のカルボン酸（ジカルボン酸）、具体的には炭素数４～３６の範囲内のアルカンジカルボン酸（コハク酸、アピジン酸、セバシン酸等）、アルケニルコハク酸（ドデセニルコハク酸等）、炭素数４～３６の範囲内の脂環式ジカルボン酸（ダイマー酸（２量化リノール酸）等）、炭素数４～３６の範囲内のアルケンジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸等）、又は炭素数８～３６の範囲内の芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸又はこれらの誘導体、ナフタレンジカルボン酸等）等が挙げられる。

これらは、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0121] 前記ポリエステルとしては、分子内にアニオン性基を有するポリエステルが好ましく、中でもスルホン酸基を含有するポリエステルが好ましい。

[0122] スルホン酸基を含むポリエステルを得る公知の合成法としては、例えばス

ルホン酸基を有するジカルボン酸とジオールとの重縮合反応等の方法がある。また、前記公知の合成法として、ジカルボン酸とスルホン酸塩を有するジオールとの重縮合反応等の方法もある。

[0123] スルホン酸基を有するジカルボン酸成分としては、例えば２－スルホテレフタル酸、５－スルホイソフタル酸、４－スルホナフタレンイソフタル酸－２，７－ジカルボン酸及び５－（４－スルホフェノキシ）イソフタル酸、又はそれらのアルカリ金属塩等を挙げられる。

[0124] スルホン酸基を有するジオールとしては、例えば２－スルホ－１，４－ブタンジオール、２，５－ジメチル－３－スルホ－２，５－ヘキサンジオール、又はそれらのアルカリ金属塩等が挙げられる。

[0125] 前記ポリエステルの数平均分子量としては、１０００～５００００の範囲内が好ましく、２０００～２００００の範囲内がより好ましい。

[0126] 前記ポリエステルとしては、市販品を使用してもよい。スルホン酸基を有する水分散性ポリエステルの市販品としては、例えば東洋紡社製バイロナールＭＤ－１１００、ＭＤ－１２００、ＭＤ－１２４５、ＭＤ－１４８０、ＭＤ－１５００、互応化学社製プラスコートＺ－２２１、Ｚ－４４６、Ｚ－５６１、Ｚ－８８０、Ｚ－３３１０、高松油脂社製ペスレジンＡ－５２０、Ａ－６１３Ｄ、Ａ－６１５ＧＥ、Ａ－６４０、Ａ－６４５ＧＨ、Ａ－６４７ＧＥＸ、Ａ－１１０Ｆ、Ａ－１６０Ｐなどが挙げられる。

[0127] 前記の中でも、ガラス転移温度が４０～９０℃の樹脂が特に好ましい。当該樹脂として、例えば東洋紡社製バイロナールＭＤ－１１００、ＭＤ－１２００、ＭＤ－１２４５、ＭＤ－１５００、互応化学社製プラスコートＺ－２２１、Ｚ－４４６、Ｚ－５６１、高松油脂社製ペスレジンＡ－５２０、Ａ－６１３Ｄ、Ａ－６１５ＧＥ、Ａ－６４０、Ａ－６４５ＧＨ、Ａ－６４７ＧＥＸなどが挙げられる。

また、ユニチカ株式会社製ＫＡ－３５５６Ｓ、ＫＡ－５０７１Ｓ、ＫＴ－０５０７、互応化学工業株式会社製ＧＸ－１２５０なども好適に用いられる。

これらは、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0128] （ウレタン樹脂）

本発明に係る水不溶性樹脂粒子として用いられるウレタン樹脂としては、親水基を有するものを用いることができる。

[0129] 上記ウレタン樹脂は、その分子内に水溶性官能基、すなわち親水基を有する自己乳化型ウレタンを分散させた水分散体、又は界面活性剤を併用して強力な機械剪断力の下で乳化した強制乳化型ウレタンの水分散体であることが好ましい。

上記水分散体におけるウレタン樹脂は、ポリオールと有機ポリイソシアネート及び親水基含有化合物との反応により得ることができる。

[0130] 上記ウレタン樹脂の水分散体の調製に使用し得るポリオールの例には、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、及びポリオレフィン系ポリオールなどが含まれる。

[0131] ポリエステルポリオールの例には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、１，２－及び１，３－プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，３－及び１，４－ブタンジオール、３－メチルペンタンジオール、ヘキサメチレングリコール、１，８－オクタンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、ビスフェノールＡ、水添ビスフェノールＡ、トリメチロールプロパン、シクロヘキサンジメタノール等の低分子ポリオール；コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、テトラヒドロフラン酸、エンドメチンテトラヒドロフラン酸、及びヘキサヒドロフタル酸などの多価カルボン酸との縮合物が含まれる。

[0132] ポリエーテルポリオールの例には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレンポリテトレメチレングリコール、及びポリテトラメチレングリコールなどが含まれる。

[0133] ポリカーボネートポリオールの例には、ジフェニルカーボネート、ジメチ

ルカーボネート又はホスゲン等の炭酸誘導体と、ジオールとの反応により得ることができる。

[0134] 上記ジオールの例には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、１，２－及び１，３－プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，３－及び１，４－ブタンジオール、３－メチルペンタンジオール、ヘキサメチレングリコール、１，８－オクタンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、ビスフェノールＡ、水添ビスフェノールＡ、トリメチロールプロパン、及びシクロヘキサンジメタノールなどが含まれる。

[0135] また、ウレタン樹脂の水分散体の調製に使用し得る有機ポリイソシアネートの例には、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、ポリメリックＭＤＩ、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ）などの芳香族イソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＭＤＩ）などの脂肪族イソシアネート；イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加ＭＤＩ、Ｈ１２ＭＤＩ）などの脂環族イソシアネートが含まれる。

これらは、一種類のみを単独で使用してもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0136] また、ウレタン樹脂の水分散体の調製に使用し得る親水基含有化合物の例には、２，２－ジメチロールプロピオン酸、２，２－ジメチロールブタン酸、２，２－ジメチロール酪酸、２，２－ジメチロール吉草酸、グリシンなどのカルボン酸含有化合物、及びそのナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩などの誘導体；タウリン（すなわち、アミノエチルスルホン酸）、エトキシポリエチレングリコールスルホン酸などのスルホン酸含有化合物、及びそのナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩等の誘導体が含まれる。

[0137] ウレタン樹脂は、公知の方法により得ることができる。

例えば上述したポリオールと有機ポリイソシアネートと、親水基含有化合

物とを混合し、３０～１３０℃の範囲内で３０分～５０時間反応させることにより、ウレタンプレポリマーを得ることができる。

[0138] 上記ウレタンプレポリマーは、鎖伸長剤により伸長してポリマー化することで、親水基を有するウレタン樹脂となる。

[0139] 鎖伸長剤としては、水及び／又はアミン化合物であることが好ましい。

鎖伸長剤として水やアミン化合物を用いることにより、遊離イソシアネートと短時間で反応して、イソシアネート末端プレポリマーを効率よく伸長させることができる。

[0140] 鎖伸長剤としてのアミン化合物の例には、エチレンジアミン、トリエチレンジアミンなどの脂肪族ポリアミン；メタキシレンジアミン、トルイレンジアミンなどの芳香族ポリアミン；ヒドラジン、アジピン酸ジヒドラジド等のポリヒドラジノ化合物等が含まれる。

[0141] 上記アミン化合物には、上記ポリアミンとともに、ポリマー化を大きく阻害しない程度で、ジブチルアミンなどの一価のアミンやメチルエチルケトオキシム等を反応停止剤として含んでいてもよい。

[0142] なお、ウレタンプレポリマーの合成においては、イソシアネートと不活性であり、ウレタンプレポリマーを溶解しうる溶媒を用いてもよい。

[0143] これらの溶媒の例には、ジオキサン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、トルエン、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が含まれる。

反応段階で使用されるこれらの親水性有機溶媒は、最終的に除去されるのが好ましい。

[0144] また、ウレタンプレポリマーの合成においては、反応を促進させるために、アミン触媒（例えばトリエチルアミン、Ｎ－エチルモルフォリン、トリエチルジアミン等）、スズ系触媒（例えばジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、オクチル酸スズ等）、及びチタン系触媒（例えばテトラブチルチタネート等）などの触媒を添加してもよい。

[0145] ウレタン樹脂の数平均分子量は、分岐構造や内部架橋構造を導入して可能

な限り大きくすることが好ましく、数平均分子量５００００～１０００００００であることが好ましい。

[0146] 分子量を上記範囲内にすることにより、ウレタン樹脂が溶媒に溶けにくくなるので、耐候性、耐水性に優れた塗膜が得られるからである。

[0147] なお、数平均分子量（Ｍｎ）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定される値である。前記数平均分子量（Ｍｎ）は、例えば株式会社島津製作所製「ＲＩＤ－６Ａ」（カラム：東ソー株式会社製「ＴＳＫ－ＧＥＬ」、溶媒：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、カラム温度：４０℃）を用いて、ポリスチレン標準試料で作成した検量線から求めることができる。

[0148] また、上記ウレタン樹脂は市販品を用いてもよい。

上記ウレタン樹脂のガラス転移温度が４０～９０℃の範囲内の市販品の例には、楠本化成社製のＮｅｏｒｅｚ　Ｒ－９６７、Ｒ－６００、Ｒ－９６７１、日華化学社製のエバファノールＨＡ－５６０、第一工業製薬社製のＳＦ－８７０、ＳＦ－８６０などが含まれる。

[0149] （アクリル樹脂）

水不溶性樹脂粒子として用いられるアクリル樹脂は、アクリル酸エステル成分、メタクリル酸エステル成分、またスチレン成分等との共重合体を用いて得ることができる。

[0150] アクリル酸エステル成分、メタクリル酸エステル成分の例には、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸－４－ヒドロキブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸、ジ（メタ）アクリル酸（ジ）エチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸－１，４－ブタンジオール、ジ（メタ）アクリル酸－１，６－ヘキサンジオ

ール、トリ（メタ）アクリル酸トリメチロールプロパン、ジ（メタ）アクリル酸グリセリン、（メタ）アクリル酸－２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル、及びアクリルアミド等が含まれる。

[0151] スチレン成分の例には、スチレン、４－メチルスチレン、４－ヒドロキシスチレン、４－アセトキシスチレン、４－アセチルスチレン及びスチレンスルホン酸などが含まれる。

これらの成分は、一種類のみを単独で使用してもよく、二種類以上を併用してもよい。

[0152] 上記アクリル樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）は、１０００～５００００の範囲内であることが好ましく、２０００～２００００の範囲内であることがより好ましい。

[0153] 上記アクリル樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）が１０００以上であると、塗膜の凝集力が強くなり、密着性が向上する。アクリル樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）が５００００以下であると、有機溶媒に対する溶解性が良く、乳化分散体の粒子径の微小化が促進されるからである。

[0154] なお、数平均分子量（Ｍｎ）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定される値である。前記数平均分子量（Ｍｎ）は、例えば株式会社島津製作所製「ＲＩＤ－６Ａ」（カラム：東ソー株式会社製「ＴＳＫ－ＧＥＬ」、溶媒：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、カラム温度：４０℃）を用いて、ポリスチレン標準試料で作成した検量線から求めることができる。

[0155] また、上記アクリル樹脂としては、市販品を用いてもよい。

上記アクリル樹脂のガラス転移温度が４０～９０℃の範囲内の市販品の例には、ジャパンコーティングレジン社製モビニール６８９９Ｄ、６９６９Ｄ、６８００、トーヨーケム社製ＴＯＣＲＹＬ　Ｗ－７１４６、Ｗ－７１４７、Ｗ－７１４８、Ｗ－７１４９、Ｗ－７１５０などのアクリル系エマルジョン等が含まれる。

[0156] （ポリオレフィン樹脂）

本発明に係るインクに含有されるポリオレフィン樹脂は、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体、エチレン及び／又はプロピレンと他のコモノマー（例えば、炭素数が２以上である１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、炭素数が２～６のα－オレフィンコモノマー）とのランダム共重合体又はブロック共重合体（例えば、エチレン－プロピレン－ブテン共重合体など）を用いることができる。

また、前記ポリオレフィン樹脂としては、上記他のコモノマーを２種類以上共重合したもの、及び上記ポリマーを２種以上混合したものを用いることもできる。

また、前記ポリオレフィン樹脂は市販品を用いてもよい。ポリオレフィン樹脂の市販品の例には、ユニチカ株式会社製アローベースＳＢ－１２００、日本製紙株式会社製アウローレン１５０Ａ、アウローレンＡＥ－３０１、スーパークロンＥ－４１５、東洋紡株式会社製ハードレンＮａ－１００１、星光ＰＭＣ社製ＭＰ－１０１等が含まれる。

[0157] （複合樹脂微粒子）

第２のインクに含有しうる複合樹脂微粒子は、アクリル樹脂が、ウレタン樹脂に乳化されてなる複合樹脂微粒子であることが好ましい。

すなわち、アクリル樹脂から構成される内部層、及びウレタン樹脂から構成される表面層を有する複合樹脂微粒子であることが好ましい。

[0158] ここで、上記ウレタン樹脂は、水不溶性樹脂粒子としてのアクリル樹脂と連続相である水との界面に存在して、水不溶性樹脂粒子を保護する樹脂と異なる水不溶性樹脂粒子層として機能する。

[0159] このようにアクリル樹脂をウレタン樹脂により乳化させてなる複合樹脂微粒子とすることで、アクリル樹脂とウレタン樹脂とをそれぞれ乳化させて混合するのと比べて、画像（塗膜）の物性を向上させることができる。さらに、複合樹脂微粒子の貯蔵安定性も改善することができる。

[0160] 上記アクリル樹脂がウレタン樹脂に乳化されてなる複合樹脂微粒子におい

て、ウレタン樹脂（Ｕ）とアクリル樹脂（Ａ）との質量比率の値（Ｕ／Ａ）は、４０／６０～９５／５であることが好ましい。

[0161] ウレタン樹脂（Ｕ）の存在割合が上記範囲内であると、分散剤との相溶性が向上し、耐溶媒性も向上する。

[0162] また、アクリル樹脂（Ａ）の存在割合が上記範囲であると、アクリル系フィルムに対する密着性に優れる。

上記存在割合において、ウレタン樹脂（Ｕ）とアクリル樹脂（Ａ）との質量比率の値（Ｕ／Ａ）は、４０／６０～８０／２０の範囲内であることが好ましい。

[0163] 複合樹脂微粒子中におけるアクリル樹脂とウレタン樹脂とを合わせた合計の樹脂濃度は、特に限定されないが、５．０質量％以上であることが好ましく、１０．０～７０．０質量％の範囲内であることがより好ましい。

上記樹脂濃度が上記範囲内であると、第２のインクの記録媒体への定着性が良好となる。

[0164] また、ウレタン樹脂によるアクリル樹脂の乳化においては、上記ウレタン樹脂とともに、乳化剤として作用する界面活性剤を用いることができる。

ここで、乳化剤を添加することにより、複合樹脂微粒子の貯蔵安定性を向上させることができる。

[0165] 上記乳化剤としては、アニオン界面活性剤及びノニオン界面活性剤を用いることができる。

[0166] 前記複合樹脂微粒子の平均粒径は、特に限定されないが、樹脂エマルジョン中において１０～５００ｎｍの範囲内であることが好ましい。また、前記平均粒径は、１０～３００ｎｍの範囲内であることがより好ましく、８０～２００ｎｍの範囲内であることがさらに好ましい。

[0167] 平均粒径の測定は、動的光散乱法、電気泳動法等を用いた市販の粒径測定機器により求めることができるが、動的光散乱法による測定が簡便で、かつ当該粒子径領域を精度よく測定できる。

[0168] アクリル樹脂が、ウレタン樹脂に乳化されてなる複合樹脂微粒子を用いる

ことにより、吸収性基材又は非吸収性基材に対する画像（塗膜）の定着性を向上させることができる。

[0169] ＜溶媒＞

本発明に係る第２のインクに含有することのできる溶媒としては、第１のインクと同様のものを挙げることができ、水溶性溶媒を用いることが好ましい。

前記溶媒として、具体的には、プロピレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、２－メチル－１、３－プロパンジオール等が好ましく用いられ、これらは１種だけでなく２種以上用いても良い。

[0170] 前記第２のインクの全質量を１００質量％としたとき、水溶性溶媒の割合が１０～３５質量％の範囲内であることが好ましい。

[0171] ＜界面活性剤＞

本発明に係る第２のインクに含有される界面活性剤として、前述の第１のインクと同様のものを用いることもできる。

特に、第２のインクに含有される界面活性剤を含む水溶性溶媒の静的表面張力が２５℃において２５ｍＮ／ｍ以下となるものを選定することがより好ましい。このような界面活性剤を選定することで、溶媒に好適な界面活性剤となり、塗膜の乾燥割れを抑制できる。

本発明における前記「静的表面張力」は、第２インクに使用される水溶性溶媒種と界面活性剤を混ぜたときの水溶性溶媒の表面張力であって、白色顔料、樹脂粒子及び水は含まない。

[0172] 前記静的表面張力の測定方法としては、まず、第２のインクに使用する水溶性溶媒と界面活性剤を混合してなる溶液を調製する。次いで、調製した溶液について、ウィルヘルミ法を用いた静的表面張力計（ＣＢＶＰ－Ｚ：協和界面科学社製）を用いて、２５℃における静的表面張力を測定できる。

[0173] 第２のインクに含有される界面活性剤は、１種でもよいが２種以上用いることが好ましい。

好ましい界面活性剤としては、オルフィンＥ１０１０（日信化学工業株式

会社製）、ＴＥＧＯＷｅｔ２７０（エボニック社製）、ＴＥＧＯＷｅｔ２５０（エボニック社製）ＫＦ－３５１Ａ（信越シリコーン社製）、ＢＹＫ－３０７（ＢＹＫ社製）等を組み合わせることが好ましい。

[0174] ＜水＞

本発明に係る第２のインクに使用可能な水については、特に限定されるものではなく、イオン交換水、蒸留水、又は純水であり得る。

[0175] ＜その他の成分＞

本発明に係る第２のインクは、前述の第１のインクと同様、本発明の効果を損なわない範囲で、その他、架橋剤、防黴剤、殺菌剤等、他の成分を適宜配合することができる。

[0176] ［第３のインク］

本発明に係る第３のインクは、前記第１のインクと前記第２のインクの複合塗膜が形成されてから当該塗膜上に塗布されるインクである。第３のインクは、有色顔料を含有する。

また、第３のインクは、樹脂微粒子、溶媒、界面活性剤、水及びその他の成分等を含有してもよい。

[0177] 上記の樹脂微粒子、溶媒、界面活性剤、水及びその他の成分等に関しては第２のインクと同様のものを用いることができる。

[0178] ＜有色顔料＞

本発明に係る第３のインクに用いられる有色顔料としては、アニオン性の分散顔料、例えば表面にアニオン性基を有する自己分散性顔料や、アニオン性の高分子分散剤により分散された顔料、表面をアニオン性の樹脂で被覆されて分散された顔料を用いることが好ましい。

特に、アニオン性高分子分散剤で分散された顔料を用いることが、分散性に優れ、前処理インクと顔料が適度に反応してピニングする点で好ましい。

[0179] 顔料としては、従来公知のものを特に制限なく使用でき、例えば不溶性顔料、レーキ顔料等の有機顔料及び、酸化チタン等の無機顔料を好ましく用いることができる。

[0180] （不溶性顔料）

不溶性顔料としては、特に限定するものではないが、例えばアゾ、アゾメチン、メチン、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、キナクリドン、アントラキノン、ペリレン、インジゴ、キノフタロン、イソインドリノン、イソインドリン、アジン、オキサジン、チアジン、ジオキサジン、チアゾール、フタロシアニン、ジケトピロロピロール等が好ましい。

[0181] （有機顔料）

好ましく用いることのできる具体的な有機顔料としては、以下の顔料が挙げられる。

[0182] マゼンタ又はレッド用の顔料としては、例えばＣ．Ｉ．ピグメントレッド２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５７：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１３９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２２２、Ｃ．Ｉ．ピグメント・バイオレット１９等が挙げられる。

[0183] オレンジ又はイエロー用の顔料としては、例えばＣ．Ｉ．ピグメントオレンジ３１、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ４３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１７、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー７４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２８、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３８、Ｃ．Ｉ．ピ

グメントイエロー１５５等が挙げられる。特に色調と耐光性のバランスにおいて、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５５が好ましい。

[0184] グリーン又はシアン用の顔料としては、例えばＣ．Ｉ．ピグメントブルー１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー６０、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン７等が挙げられる。

[0185] また、ブラック用の顔料としては、例えばＣ．Ｉ．ピグメントブラック１、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック６、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック７等が挙げられる。

[0186] （無機顔料）

なお、インク吐出安定性と密着性の確保が一般に困難な酸化チタンにおいて、本発明により特に好適に滲みを生じにくくし、かつ、密着性を高めることができる。

[0187] 酸化チタンには、アナターゼ型、ルチル型及びブルーカイト型の三つの結晶形態があるが、汎用なものとしてはアナターゼ型とルチル型に大別できる。

特に限定するものではないが、屈折率が大きく隠蔽性が高いルチル型が好ましい。

具体的には、富士チタン工業株式会社のＴＲシリーズ、テイカ株式会社のＪＲシリーズや石原産業株式会社のタイペークなどが挙げられる。

[0188] また、本発明に係る第３のインクは、前記顔料を分散させるための顔料分散剤を含有することが好ましい。

前記顔料分散剤は、前記第２のインクに含有される顔料分散剤と同様のものを用いることができる。

[0189] ２．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、記録媒体に第１のインクを付与する第１の工程と、第２のインクを付与する第２の工程と、第３のインクを付与する第３の工程と、を有し、前記第１～第３のインクをそれぞれ前記記録媒

体の表面に付与して合一させることにより画像を形成し、第１の工程と第２の工程との間、第２の工程と第３の工程との間において、乾燥工程を行わずに、前記第２のインクと前記第１のインクを混合した際にゲル化する。

[0190] ＜記録媒体＞

前記第１のインクは例えばインクジェット方式により記録媒体上に付与される。

このとき、適用可能な記録媒体としては、特に限定されるものではない。当該記録媒体としては、吸収性の材料からなる吸収性基材であっても、非吸収の材料からなる非吸収性基材であってもよいが、本発明の効果発現の観点から非吸収性基材であることが好ましい。

[0191] なお、本発明において「吸収性」とは水に対する吸収性で、「非吸収性」とは、水に対する非吸収性をいう。

[0192] 前記非吸収性基材としては、公知のプラスチックのフィルムを使用することができる。

[0193] 前記公知のプラスチックのフィルムの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ナイロン等のポリアミド系フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、ポリ乳酸フィルム等の生分解性フィルム等が挙げられる。

[0194] また、ガスバリアー性、防湿性、保香性などを付与するために、フィルムの片面又は両面にポリ塩化ビニリデンをコートしたものや、金属酸化物を蒸着したフィルムも好ましく用いることができる。

非吸収性フィルムは、未延伸フィルムでも延伸フィルムでも好ましく用いることができる。

[0195] 基材の厚さは、プラスチックのフィルムの場合は、好ましくは１０～１２０μｍ、より好ましくは１２～６０μｍの範囲内である。

[0196] また、非吸収性基材として、３ピース缶用途のブリキ板やティンフリースチール板等の金属基材も好ましく用いられる。前記ティンフリースチール板

は、ＴＦＳ板であり、厚さ０．１～０．６μｍである。

また、非吸収性基材としては、例えば、熱硬化性樹脂を塗工層として設けた、缶詰食品用の包装材料などに好適に用いることができる。

[0197] 前記缶詰食品用の包装材料は、例えば空気や水分、光を遮断し、内部の食品を密閉するため、食品側にはエポキシ－フェノール系塗料やポリエステル系ラミネート剤が使用され、外側は、ポリエステル系、アクリル系の熱硬化性塗料が使用されるのが一般的である。

[0198] （１）第１の工程

第１の工程は、第１のインクを記録媒体上に付与する工程である。

本発明に係る第１のインクは、凝集剤を含有しており、白色顔料を含有する第２のインクを記録媒体上に固定する役割がある。

第１のインクを記録媒体上に付与する方法は、インクジェット法である。

[0199] インクジェット法は、特に制限されず、インクを装填したインクジェットヘッドを備えるプリンタを用いることができる。

具体的には、デジタル信号に基づいてインクジェットヘッドのノズルから第１のインクを液滴として吐出させ、これを記録媒体上に着弾させて印字を行うことができる。

[0200] 上記インクジェットヘッドは、オンデマンド方式及びコンティニュアス方式のいずれのインクジェットヘッドでもよい。

オンデマンド方式のインクジェットヘッドの例には、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型及びシェアードウォール型を含む電気－機械変換方式、並びにサーマルインクジェット型及びバブルジェット（「バブルジェット」は、キャノン株式会社の登録商標）型を含む電気－熱変換方式等が含まれる。

[0201] 上記インクジェットヘッドの中では、電気－機械変換方式に用いられる電気－機械変換素子として圧電素子を用いたインクジェットヘッド（ピエゾ型インクジェットヘッドともいう）であることが好ましい。

[0202] また、インクジェットプリンタは、スキャン方式及びシングルパス方式の

いずれのインクジェットヘッドでもよい。シングルパス方式の場合には、ラインヘッド方式のインクジェットヘッドを使用することが好ましい。

[0203] ラインヘッド方式のインクジェットヘッドとは、印字範囲の幅以上の長さを持つインクジェットヘッドのことをいう。

ラインヘッド方式のインクジェットヘッドとしては、一つのヘッドで印字範囲の幅以上であるものを用いてもよいし、複数のヘッドを組み合わせて印字範囲の幅以上となるように構成してもよい。

[0204] また、複数のヘッドを、互いのノズルが千鳥配列となるように並設して、これらヘッド全体としての解像度を高くしてもよい。

[0205] 基材である記録媒体の搬送速度は、例えば１～１２０ｍ／ｍｉｎの範囲内で設定することができる。

搬送速度が速いほど画像形成速度が速まる。

[0206] 前記第１のインクを付与する際には、記録媒体の単位面積当たりにおいて、当該第１のインクの付き量は、１．１～３．４ｇ／ｍ^{2}の範囲内とすることが好ましい。前記付き量を「付与量」又は「付量」ともいう。

[0207] （２）第２の工程

第２の工程は、記録媒体上で、第１のインクと液状で混合するように第２のインクを付与する工程である。第２の工程により、凝集剤を含有する第１のインクと、第２のインクとが混合し、増粘反応が起こり、ゲル化する。

[0208] 前記第１のインクと前記第２のインクが、基材である記録媒体上ではなく、先に混合してから記録媒体に付与されると、当該両インクが混合した液滴が増粘した後に記録媒体に着弾することになるため、当該液滴起動が変化し着弾ズレが起こる。

また、記録媒体着弾前に増粘すると、両インクの記録媒体への密着性が劣化する。

[0209] 以下、本発明において「液状」とは、第１のインク、第２のインク及び第３のインクに含有されている溶媒や分散媒等の乾燥率（「揮発率」又は「蒸発率」ともいう。）が３０％以下の状態をいうものとする。

[0210] 前記第１のインク付与後、１秒以内に前記第２のインクの付与を行うことが好ましい。

特に、前記第１のインクの乾燥率が０～３０％の範囲内で、当該第１のインク付与後、０～１秒以内で前記第２のインクの付与を行うことが好ましい。

[0211] なお、「第１のインクの乾燥率」とは、下記式で定義されるものである。

（第１のインクの乾燥率）＝１－（乾燥後の第１のインクの質量［ｇ］）／（乾燥前の第１のインクの質量［ｇ］）

[0212] 前記第１のインクの乾燥率が３０％以下の状態で、前記第２のインクを付与することによって、ゲル化する。

[0213] また、前記第１のインクを記録媒体に付与した後、１秒以内に前記第２のインクを付与することにより、吸収性基材への当該第１のインクの浸透や、非吸収性基材での当該第１のインクのハジキを抑制する。そして、第１のインク及び第２のインクが混合してゲル化し、第３のインクを付与した際に、第３のインクが沈むことを抑制できる。その結果、より高画質が達成できる。

[0214] 前記第１のインクの乾燥率を３０％以下の状態とするためには、当該第１のインク付与後、前記第２のインクを付与するまでの時間を調整したり、記録媒体の温度を適宜調整したりすること等が挙げられる。

[0215] また、前記第２のインク付与の際には、記録媒体の単位面積当たりにおいて、当該第２のインクの付き量が、前記第１のインクの付き量の２～２５倍の範囲内となるように第２のインク滴の量を調製することが好ましい。これにより、高画質化が達成できる。また、前記付き量のより好ましい範囲は、３～１０倍である。

[0216] また、第２の工程は、第１の工程と同様にインクジェット法を用いる工程である。

[0217] （３）第３の工程

第３の工程は、第１のインクと第２のインクからなるゲル化した塗膜上に

、第３のインクを付与する工程である。ゲル化した塗膜上に第３のインクが付与されることにより、第３のインクが塗膜中に沈むことを抑制できる。

[0218] また、第３の工程は、第１の工程と同様にインクジェット法を用いる工程であることが好ましい。

[0219] （４）乾燥工程

乾燥工程は、第３のインクを付与した後に、当該第３のインクが付与された領域を加熱して乾燥させる工程である。

乾燥工程において、第３のインクが付与された領域の加熱温度は、６０～２００℃の範囲内であることが好ましい。インクの加熱時間は、記録媒体の種類とインク付き量に合わせて適宜調整される。

[0220] このようにインクが付与された領域を加熱することにより、第１～第３のインク中の溶媒成分である水や水溶性溶媒などを除去する。また、この除去と同時に、特に金属基材においては多価金属塩を熱分解温度以上の温度で乾燥して熱分解する。また、画像耐擦性及び基材への密着性が良好となる。

[0221] また、加熱乾燥は、例えば、乾燥炉や熱風送風機などのような非接触加熱型の乾燥装置を用いて行ってもよい。又は、ホットプレートや熱ローラーなどのような接触加熱型の乾燥装置を用いて行ってもよい。

乾燥温度は、（ａ）乾燥炉や熱風送風機等のような非接触加熱型の乾燥装置を用いる場合には、炉内温度又は熱風温度などのような雰囲気温度、（ｂ）ホットプレートや熱ローラーなどのような接触加熱型の乾燥装置を用いる場合には、接触加熱部の温度、又は、（ｃ）被乾燥面の表面温度から選ばれるいずれか１つを処理液の乾燥の全期間において測定することで得ることができる。測定場所としては（ｃ）被乾燥面の表面温度を測定することがより好ましい。

[0222] 以上のようにして得られる画像層の厚さは、０．３～３．０μｍの範囲内であることが好ましく、０．３～２．０μｍの範囲内であることがより好ましい。画像層の厚さが０．３μｍ以上であると、画像の密着性や耐擦強度を高めやすい。画像層の厚さが３．０μｍ以下であると、画像層に与えられる

変形応力を低減できるので、画像層の密着性が損なわれにくい。

[0223] ３．インクジェット記録システム

本発明のインクジェット記録システムは、前記した本発明のインクセットと、記録媒体に第１のインクを付与する第１の付与手段と、第２のインクを付与する第２の付与手段と、第３のインクを付与する第３の付与手段と、を有するインクジェット記録システムであって、前記第１～第３の付与手段により、前記第１～第３のインクを前記記録媒体の表面に付与して合一させることにより画像を形成し、前記第１の付与手段と前記第２の付与手段との間、前記第２の付与手段と前記第３の付与手段との間において、乾燥を行わずに、

前記第２のインクと前記第１のインクを混合した際にゲル化する。

[0224] 本発明の「インクジェット記録システム」とは、インクジェット記録方法の各工程で必要な手段要素として所定の機能を有する機器又は装置及びインクセット等で構成され、全体として、画像形成の機能を果たす集合体をいう。なお、各手段要素は、それぞれ離れた異なる場所に個別に配置しても、一つの装置として一定の空間に集めて配置して一体としてシステム装置としてもよい。

本発明のインクジェット記録システムは、前記第１の付与手段、第２の付与手段及び第３の付与手段と、前記したインクセットを用いて画像を形成するシステムである。

以下において、説明の関係上、第１の付与手段、第２の付与手段及び第３の付与手段を有する装置部を特に「インクジェット記録装置」という。

[0225] 本発明のインクジェット記録システムは、前記第１～第３の付与手段と、前記したように、第２のインクが第１のインクと混合することによりゲル化する特定のインクセットを用いて、乾燥を行わずに、インクジェット記録する形態又は態様のシステムであれば、インクジェット記録装置を構成する各手段は限定されるものではない。すなわち、本発明において用いる装置は、前記条件を満たす装置であればよく、本発明のインクセット専用のインクジ

ェット記録装置にすることは、必ずしも必要ではない。

[0226] また、本発明のインクジェット記録システムには、記録・複写情報を電子的データとして記録・保存する手段、当該電子的データを無線通信する手段を備えることも好ましい。例えばＢｌｕｅｔｏｏｔｈ（登録商標）やＷｉ－Ｆｉ（登録商標）等の無線通信により情報処理手段置とデータ送受信を行うための無線インターフェースを有する形態であることも好ましい。

以下、本発明において用いることができる典型的なインクジェット記録装置について説明する。

[0227] ４．インクジェット記録装置

図１は、本発明に好ましいインクジェット記録装置の模式図である。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

[0228] 図１に示すインクジェット記録装置１は、主に、第１のインク付与部１０、第２のインク付与部２０及び第３のインク付与部３０から構成されている。

送り出しローラー４０から繰り出された基材Ｐ上に第１のインク付与部１０によって第１のインク１２が付与され、第２のインク付与部２０によって第２のインク２２が付与されることにより当該第１のインク１２と当該第２のインク２２とが液状にて混合し、ゲル化した複合塗膜であるインク塗膜Ｆが形成される。

その後、上記複合塗膜であるインク塗膜Ｆ上に第３のインク付与部３０によって第３のインクが付与され、乾燥部２６によって第３のインクが付与された領域を加熱し乾燥する。

その後、巻取りローラー５０によって第３のインク２５が付与された基材Ｐが巻き取られ画像記録物が得られる。

[0229] 第１のインク付与部１０、第２のインク付与部２０及び第３のインク付与部３０は、各インクを基材に塗布できる構成であれば特に限定されるものではないが、本発明ではインクジェットヘッドであることが好ましい。 第１のインク付与部１０、第２のインク付与部２０及び第３のインク付与部３０

には、それぞれインクを吐出可能なインクジェットヘッド１１、２１及び２４が設置されている。

[0230] 図２は、その他の本発明に好ましいインクジェット記録装置の模式図である。

図２に示すインクジェット記録装置１００は、シリアル記録方式のインクジェット記録装置である。

このインクジェット記録装置１００は、記録媒体Ｐの全幅よりも狭い幅であり、かつ、３個のインクジェットヘッドＨ１～Ｈ３を収容するヘッドキャッリジ１０１を有する。

図２の矢印Ｘで示すヘッドキャリッジ１０１の走査方向に向けて、先にインクを吐出する順に、インクジェットヘッドＨ１、インクジェットヘッドＨ２及びインクジェットヘッドＨ３がヘッドキャリッジに設けられている。

また、インクジェット記録装置１００は、ヘッドキャリッジ１０１を走査方向に向けて可動させるためのガイド部１０２を有する。ヘッドキャリッジ１０１の走査方向は、記録媒体Ｐの搬送方向（矢印Ｙ）と直交する方向、すなわち記録媒体Ｐの幅方向とすることが好ましい。

このインクジェット記録装置１００において、インクジェットヘッドＨ１が第１のインク付与部、インクジェットヘッドＨ２が第２のインクジェット付与部、インクジェットヘッドＨ３が第３のインクジェット付与部に相当する。

なお、図示しないが、インクジェット記録装置１００は、第３のインクを付与した後に第３のインクが付与された領域を乾燥する乾燥部を有することが好ましい。

[0231] さらに、図１及び図２で示すインクジェット記録装置以外の装置として、フラットベッドタイプのプリンタを第１～第３のインクの塗布に用いてもよい。

フラットベッドタイプのプリンタは、基材が固定され、インクジェットヘッドを主走査方向と、主走査方向と交差する副走査方向に動かすことが可能

で、基材を搬送せずに印刷を行うことが可能である。

ブリキなどの金属基材では、樹脂フィルム基材のように、ロール・ｔｏ・ロール搬送ができないために、基材を搬送する必要のない、フラットベッドタイプのプリンタを用いることが好ましい。

このようなフラットベッドタイプのプリンタとしては、特開２０１５－７４１６１号公報の図１や特開２０１７－１７７５７８号公報の図１に記載されているプリンタを一例として挙げることができる。

実施例

[0232] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記実施例において、特記しない限り、操作は室温（２５℃）で行われた。また、特記しない限り、「％」及び「部」は、それぞれ、「質量％」及び「質量部」を意味する。

[0233] ［第２のインク用のホワイト顔料分散液ＷＡの調製］

ホワイト顔料（ＣＲ－５０－２；石原産業株式会社製）３０質量％

顔料分散剤：「Ｊｏｎｃｒｙｌ　８１９」（アニオン性高分子分散剤、ジメチルアミノエタノール中和されたカルボキシ基を有するアクリル系分散剤、酸価７５［ｍｇＫＯＨ／ｇ］固形分２０質量％　ＢＡＳＦ社製）

８質量％

溶媒：プロピレングリコール（ＰＧ）　２０質量％

防黴剤：１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン（Ｐｒｏｘｅｌ　ＧＸＬ（Ｓ））　０．１質量％

イオン交換水（残部；全量が１００質量％となる量）

上記材料を加えた混合液をプレミックスした。その後、０．３ｍｍのジルコニアビーズを体積率で５０％充填したビーズミルを用いて分散し、顔料の含有量が２０質量％のホワイト顔料分散液ＷＡを調製した。

[0234] ［第２のインク用のホワイト顔料分散液ＷＢの調製］

前記第２のインク用の顔料分散液ＷＡの調製において、顔料分散剤として、「Ｊｏｎｃｒｙｌ　８１９」を１０質量％に変更した以外は同様にして、

ホワイト顔料分散液ＷＢを調製した。

[0235] ［第３のインク用のマゼンタ顔料分散液の調製］

マゼンタ顔料（ピグメント・レッド１２２とピグメント・バイオレット１９の混晶）

２０質量％

顔料分散剤：「Ｊｏｎｃｒｙｌ　８１９」（アニオン性高分子分散剤、ジメチルアミノエタノール中和されたカルボキシ基を有するアクリル系分散剤、酸価７５［ｍｇＫＯＨ／ｇ］、固形分２０質量％　ＢＡＳＦ社製）

８質量％

溶媒：プロピレングリコール（ＰＧ）　２０質量％

防黴剤：１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン（Ｐｒｏｘｅｌ　ＧＸＬ（Ｓ）；ダイワ化成株式会社製）　０．１質量％

イオン交換水（残部；全量が１００質量％となる量）

上記材料を加えた混合液をプレミックスした。その後、０．３ｍｍのジルコニアビーズを体積率で５０％充填したビーズミルを用いて分散し、顔料の含有量が２０質量％のマゼンタ顔料分散液を調製した。

[0236] ［第１のインク〔Ａ１〕の調製］

凝集剤：マロン酸（有機酸）　３．００質量％

溶媒：ジプロピレングリコール（ＤＰＧ）　１５．００質量％

溶媒：２－メチル－１、３－プロパンジオール　１５．００質量％

界面活性剤：「ＢＹＫ３４５０」（シリコーン系；ＢＹＫ社製）

１．００質量％

防黴剤：「Ｐｒｏｘｅｌ　ＧＸＬ（Ｓ）」（１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン；ダイワ化成株式会社製）　０．１０質量％

上記材料に、イオン交換水をインク全量が１００質量％となるように撹拌しながら添加した。そして、得られた混合液を１μｍのフィルターにより濾過して第１のインク〔Ａ１〕を得た。

[0237] ［第１のインク〔Ａ２〕及び〔Ａ３〕の調製］

前記第１のインク〔Ａ１〕の調製において、前記凝集剤を下記表に示す凝集剤（酢酸カルシウム又は酢酸マグネシウム）にそれぞれ変更した以外は同様にして第１のインク〔Ａ２〕及び〔Ａ３〕を調製した。

[0238] ［第２のインク〔Ｂ１〕の調製］

ホワイト顔料分散液ＷＡ　１５．００質量％

樹脂粒子分散液：バイロナールＭＤ２０００（ポリエステル）　７．５０質量％

溶媒：プロピレングリコール（ＰＧ）　６．４０質量％

溶媒：ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ＤＥＧＢＥ）　０．６０質量％

溶媒：２－メチル－１、３－プロパンジオール　２．００質量％

界面活性剤１：アセチレングリコール系界面活性剤　オルフィンＥ１０１０（日信化学工業株式会社製）　０．５０質量％

界面活性剤２：シリコーン変性界面活性剤　ＴＥＧＯＷｅｔ２５０（エボニック社製）　０．０５質量％

防黴剤：１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン（Ｐｒｏｘｅｌ　ＧＸＬ（Ｓ））　０．１０質量％

上記材料に、イオン交換水をインク全量が１００質量％となるように撹拌しながら添加した。そして、得られた混合液を１μｍのフィルターにより濾過して第２のインク〔Ｂ１〕を調製した。

[0239] ［第２のインク〔Ｂ２〕、〔Ｂ４〕、〔Ｂ５〕及び〔Ｂ１２〕～〔Ｂ１６〕の調製］

前記第２のインク〔Ｂ１〕の調製において、前記樹脂粒子分散液として、下記表に示す樹脂粒子分散液にそれぞれ変更した以外は同様にしてそれぞれ第２のインク〔Ｂ２〕、〔Ｂ４〕、〔Ｂ５〕及び〔Ｂ１２〕～〔Ｂ１６〕を調製した。使用した各樹脂粒子分散液は下記のとおりである。

なお、各樹脂粒子分散液中の樹脂粒子の平均粒径は、下記表に示すとおりである。前記平均粒径の測定は、「ゼータサイザーナノＳ－９０」（マルバルーン社製）により行った。

また、下記表において、「顔料分散液」の欄に記載の「質量％」は、第２のインク中における顔料分散液の含有量である。

＜樹脂粒子分散液＞

ＫＡ－３５５６Ｓ（ポリエステル樹脂；ユニチカ株式会社）

ＨＡ－５６０（ポリウレタン樹脂；日華化学株式会社）

ＧＸ－１２５０（ポリエステル樹脂；互応化学工業株式会社）

ＭＰ－１０１Ｅ（ポリオレフィン樹脂；星光ＰＭＣ株式会社）

ＫＡ－５０７１Ｓ（ポリエステル樹脂；ユニチカ株式会社）

ＫＴ－０５０７（ポリエステル；ユニチカ株式会社）

ＳＦ－８６０（ポリウレタン樹脂；第一製薬工業株式会社）

モビニール６８００（ポリアクリル樹脂；ジャパンコーティングレジン社）

[0240] ［第２のインク〔Ｂ３〕の調製］

前記第２のインク〔Ｂ２〕の調製において、ホワイト顔料分散液ＷＡの代わりに、ホワイト顔料分散液ＷＢを用いた以外は同様にして第２のインク〔Ｂ３〕を調製した。

[0241] ［第２のインク〔Ｂ６〕の調製］

前記第２のインク〔Ｂ２〕の調製において、溶媒量を下記のとおりに変更した以外は同様にして第２のインク〔Ｂ６〕を調製した。

溶媒：プロピレングリコール（ＰＧ）　７．１１質量％

溶媒：ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ＤＥＧＢＥ）　０．６７質量％

溶媒：２－メチル－１、３－プロパンジオール　２．２２質量％

[0242] ［第２のインク〔Ｂ７〕の調製］

前記第２のインク〔Ｂ２〕の調製において、溶媒量を下記のとおりに変更

した以外は同様にして第２のインク〔Ｂ７〕を調製した。

溶媒：プロピレングリコール（ＰＧ）　　２４．８９質量％

溶媒：ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ＤＥＧＢＥ）

２．３３質量％

溶媒：２－メチル－１、３－プロパンジオール　　７．７８質量％

[0243] ［第２のインク〔Ｂ８〕の調製］

前記第２のインク〔Ｂ２〕の調製において、溶媒量を下記のとおりに変更した以外は同様にして第２のインク〔Ｂ８〕を調製した。

溶媒：プロピレングリコール（ＰＧ）　　２６．３１質量％

溶媒：ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ＤＥＧＢＥ）

２．４７質量％

溶媒：２－メチル－１、３－プロパンジオール　　８．２２質量％

[0244] ［第２のインク〔Ｂ９〕～〔Ｂ１１〕の調製］

前記第２のインク〔Ｂ２〕の調製において、前記界面活性剤１又は２として、下記表に示す各界面活性剤にそれぞれ変更した以外は同様にして第２のインク〔Ｂ９〕～〔Ｂ１１〕を調製した。

なお、第２のインク〔Ｂ９〕～〔Ｂ１１〕において使用した界面活性剤１及び界面活性剤２の量は、第２のインク〔Ｂ２〕の調製において使用した界面活性剤１及び界面活性剤２と同様の量を使用した。

＜界面活性剤＞

ＫＦ－３５１Ａ（信越化学株式会社）

ＢＹＫ３０７（ＢＹＫ株式会社）

ＴＥＧＯＷＥＴ２７０（エボニック社製）

[0245] ［第２のインク〔Ｂ１７〕～〔Ｂ１９〕の調製］

前記第２のインク〔Ｂ２〕の調製において、ホワイト顔料分散液ＷＡの代わりに、ホワイト顔料分散液ＷＢを用いた。また、前記樹脂粒子分散液として、下記表に示す樹脂粒子分散液にそれぞれ変更した。さらに、前記界面活性剤１又は界面活性剤２として、下記表に示す各界面活性剤にそれぞれ変更

した以外は同様にして、第２のインク〔Ｂ１７〕及び〔Ｂ１８〕を調製した。なお、第２のインク〔Ｂ１９〕は、溶媒量をさらに下記表に示すとおりに変更した。すなわち、第２のインク〔Ｂ１９〕の溶媒量の組成は、第２のインク〔Ｂ６〕と同様である。

[0246] ［第３のインク〔Ｃ１〕の調製］

前記第３のインク用のマゼンタ顔料分散液　５．００質量％

樹脂微粒子分散液：バイロナールＭＤ２０００（ポリエステル）　８．５０質量％

溶媒：プロピレングリコール（ＰＧ）　１５．００質量％

溶媒：ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ＤＥＧＢＥ）　１．８０質量％

溶媒：１，２－ペンタンジオール　１０．００質量％

界面活性剤：「ＴＥＧＯＷｅｔ２５０」（ポリエーテル変性シリコーンエボニック社製）　１．００質量％

防黴剤；１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン（Ｐｒｏｘｅｌ　ＧＸＬ（Ｓ））　０．１０質量％

上記材料に、イオン交換水をインク全量が１００質量％となるように撹拌しながら添加した。そして、得られた混合液を１μｍのフィルターにより濾過して第３のインク〔Ｃ１〕を調製した。

[0247] ［界面活性剤を含む、水溶性溶媒の静的表面張力］

界面活性剤を含む、水溶性溶媒の静的表面張力を以下のとおりにして算出した。

まず、第２のインクに使用する界面活性剤選定用の溶液〔Ｄ１〕、〔Ｄ９〕～〔Ｄ１１〕を下記の組成にしたがって調製した。

＜第２のインクに使用する界面活性剤選定用の溶液〔Ｄ１〕の調製＞

溶媒：プロピレングリコール（ＰＧ）　７０．４０質量％

溶媒：ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ＤＥＧＢＥ）

６．６０質量％

溶媒：２－メチル－１、３－プロパンジオール　　２２．００質量％

界面活性剤１：界面活性剤　オルフィンＥ１０１０（日信化学工業株式会社製）

０．５０質量％

界面活性剤２：界面活性剤　ＴＥＧＯＷｅｔ２５０（エボニック社製）

０．５質量％

[0248] ＜第２のインクに使用する界面活性剤選定用の溶液〔Ｄ９〕の調製＞

前記溶液〔Ｄ１〕の調製において、下記界面活性剤２以外は同様にして調製した。

界面活性剤２：界面活性剤　ＫＦ－３５１Ａ（信越シリコーン社製）

０．５質量％

[0249] ＜第２のインクに使用する界面活性剤選定用の溶液〔Ｄ１０〕の調製］

前記溶液〔Ｄ１〕の調製において、下記界面活性剤２以外は同様にして調製した。

界面活性剤２：界面活性剤　ＢＹＫ－３０７（ＢＹＫ社製）

０．５質量％

[0250] ＜第２のインクに使用する界面活性剤選定用の溶液〔Ｄ１１〕の調製＞

前記溶液〔Ｄ１〕の調製において、下記界面活性剤２以外は、同様にして調製した。

界面活性剤２：界面活性剤　ＴＥＧＯＷｅｔ２７０（エボニック社製）

０．５質量％

[0251] 次いで、前記で調製した溶液〔Ｄ１〕、〔Ｄ９〕～〔Ｄ１１〕について、ウィルヘルミ法を用いた静的表面張力計（ＣＢＶＰ－Ｚ：協和界面科学社製）を用いて、２５℃における静的表面張力を測定した。

なお、前記溶液〔Ｄ１〕は、第２のインク〔Ｂ１〕～〔Ｂ８〕及び〔Ｂ１２〕～〔Ｂ１６〕に対応する。前記溶液〔Ｄ９〕は、第２のインク〔Ｂ９〕及び〔Ｂ１７〕～〔Ｂ１９〕に対応する。前記溶液〔Ｄ１０〕は、第２のイ

ンク〔Ｂ１０〕に対応する。前記溶液〔Ｄ１１〕は、第２のインク〔Ｂ１１〕に対応する。

[0252] ［評価］

＜ゲル化＞

下記表に示す第１のインクと第２のインクの組み合わせとし、第１のインクと第２のインクを質量比１：４で、２ｍＬマイクロチューブに第１のインク、第２のインクの順に添加した。これら第１のインク及び第２のインクをよく混合した後、５分間静置した。静置後、マイクロチューブをひっくり返して、落ちてこないものをゲル化として評価した。

（基準）

Ａ：マイクロチューブをひっくり返した際にインクが落ちてこない

Ｂ：マイクロチューブをひっくり返した際にインクが落ちてくる

[0253] ＜ゼリー強度＞

下記表に示す第１のインクと第２のインクの組み合わせとし、第１のインクと第２のインクを質量比１：４で、６ｃｃのスクリュー管に第１のインク、第２のインクの順に添加し、１０分撹拌した。撹拌後、直径７ｍｍの球状ブランジャーを装着したレオメーター（島津製作所（株）製　ＥＺ－Ｔｅｓｔ）で侵入速度毎秒０．５ｍｍで侵入距離４ｍｍに必要な荷重を、ゼリー強度とした。

[0254] ＜カラー画像のプリント物の作製＞

基材は、ＰＥＴ：ＦＥ－２００１（フタムラ化学）を使用した。

図２に示すように、コニカミノルタ社製の独立駆動インクジェットヘッド（６００ｄｐｉ、吐出量４ｐＬ）２つを、ノズルが互い違いになるように並設して、１２００ｄｐｉ×１２００ｄｐｉの画像をシングルパス方式で印刷できるヘッドモジュールを作成した。このようなヘッドモジュールを３つ用意し、記録媒体を搬送する搬送ステージの搬送方向に沿って並設した。各ヘッドモジュールは、搬送方向（搬送ステージの移動軸）と交差するように設置した。先に記録されるヘッドＨ１に第１のインクを充填し、後に記録され

るヘッドＨ２に第２のインクを充填し、さらに後に記録されるヘッドＨ３以降に第３のインク〔Ｃ１〕を充填した。

各ヘッドＨ１及びヘッドＨ２に充填する第１及び第２のインクの組み合わせは、下記表に示すとおりである。

記録媒体を１回パスさせる際に、第１のインクの記録媒体における単位面積当たりの付き量（ｇ／ｍ^2）は、各実施例及び比較例において、下記表のとおりに印刷した。第２のインクの記録媒体における単位面積当たりの付き量は、全ての実施例及び比較例で、１７ｇ／ｍ^{2}となるように印刷した。第３のインクの記録媒体における単位面積当たりの付き量は、全ての実施例及び比較例で、６ｇ／ｍ^{2}となるように印刷した。

搬送ステージ上に、記録媒体を張付け、２５℃・５０％ＲＨの環境下にて、３００ｍｍ／ｓｅｃの速度で搬送を行い、記録媒体がヘッド下を通過する際にシングルパス方式で画像を印刷した。画像として、第３インクベタ画像にサイズ６ポイントの文字を抜き文字として配置した画像を印刷した。

インクジェット法による印刷後に、記録媒体をホットプレート上に載置し、８０℃、５分間乾燥した。

[0255] ＜カラー画像品質＞

上記で得られた各プリント物について、顕微鏡観察と目視観察を行った。顕微鏡観察は、キーエンス社製のデジタルマイクロスコープＶＨＸ－１０００を用いた。そして、下記の基準にしたがってカラー画像の品質を評価した。ランク「ＡＡＡ」、「ＡＡ」及び「Ａ」を実用上問題無いとした。

（基準）

ＡＡＡ：顕微鏡観察において抜き文字周りのドットが抜き文字部へのはみ出しがなく、目視観察においても明確な抜き文字画像を視認できる。

ＡＡ：顕微鏡観察において抜き文字周りのドットが抜き文字部へわずかにはみ出すが、明確に抜き文字部は残り、目視観察においても明確な抜き文字画像を視認できる。

Ａ：顕微鏡観察において抜き文字周りのドットが抜き文字部へはみ出し、

抜き文字部は残るものの、目視観察において抜き文字画像文字部がわずかに細くなる。

Ｂ：顕微鏡観察において抜き文字周りのドットが抜き文字部へはみ出し、目視観察においても抜き文字画像文字部が埋まり視認できない。

[0256] ＜白ベタ画像のプリント物の作製＞

図２に示すように、コニカミノルタ社製の独立駆動インクジェットヘッド（６００ｄｐｉ、吐出量４ｐＬ）２つを、ノズルが互い違いになるように並設して、１２００ｄｐｉ×１２００ｄｐｉの画像をシングルパス方式で印刷できるヘッドモジュールを作成した。このようなヘッドモジュールを２つ用意し、記録媒体を搬送する搬送ステージの搬送方向に沿って並設した。各ヘッドモジュールは、搬送方向（搬送ステージの移動軸）と交差するように設置した。先に記録されるヘッドＨ１に第１のインクを充填し、後に記録されるヘッドＨ２に第２のインクを充填した。

各ヘッドＨ１及びヘッドＨ２に充填する第１及び第２のインクの組み合わせは、下記表に示すとおりである。

記録媒体を１回パスさせる際に、第１インクの記録媒体における単位面積当たりの付き量（ｇ／ｍ^2）は、各実施例及び比較例において、下記表のとおりに印刷した。第２のインクの記録媒体における単位面積当たりの付き量は、全ての実施例及び比較例で、１７ｇ／ｍ^{2}となるように印刷した。

搬送ステージ上に、記録媒体を張付け、２５℃・５０％ＲＨの環境下にて、３００ｍｍ／ｓｅｃの速度で搬送を行い、記録媒体がヘッド下を通過する際にシングルパス方式で画像を印刷した。画像として、第２インクのベタ画像を印刷した。

インクジェット法による印刷後に、記録媒体をホットプレート上に載置し、８０℃、５分間乾燥した。

[0257] ＜白ベタ画像品質＞

上記で得られた白ベタ画像の各プリント物について、目視観察を行った。そして、下記の基準にしたがって白ベタ画像の品質を評価した。ランク「Ａ

ＡＡ」、「ＡＡ」及び「Ａ」を実用上問題無いとした。

（基準）

ＡＡＡ：画像に濃度ムラ又はひび割れのいずれも認められない。

ＡＡ：画像の一部において濃度ムラが認められるが、ひび割れのいずれも認められない。

Ａ：画像の一部に濃度ムラ又はひび割れが認められるが、３０ｃｍ離した位置からは、濃度ムラ又はひび割れのいずれも認められない。

Ｂ:画像全体に濃度ムラ又はひび割れが目立つ。

[0258] ＜射出性＞

２５℃、５０％ＲＨの環境下で、印字率１００％の白ベタ画像をプリントした。各ノズルの吐出不良に伴う書き出し部の画像品質について、目視観察して下記の基準にしたがって評価した。ランク「ＡＡＡ」、「ＡＡ」及び「Ａ」を実用上問題無いとした。

（基準）

ＡＡＡ：画像書き出し部において、かすれが全く認められない。

ＡＡ：画像書き出し部において、ごく僅かにかすれの発生が認められる。

Ａ：画像書き出し部において、かすれの発生が認められるが、実用上問題無いレベル。

[0259]

[表1]

表I

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
インクセット No.		1	2	3	4
第 1 の インク	No.	A1	A1	A1	A1
	凝集剤	マロン酸	マロン酸	マロン酸	マロン酸
	付き量 [g/m^2]	1.0	1.0	1.0	1.0
第 2 の インク	No.	B2	B3	B4	B5
	顔料分散液	ホワイト顔料 分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%	ホワイト顔料 分散液 WB (粒径 230nm) 15 質量%	ホワイト顔料 分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%	ホワイト顔料 分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%
	樹脂	KA-3556S	KA-3556S	HA-560	GX-1250
	樹脂粒子の 平均粒径 [nm]	65	65	35	80
	溶媒量 [質量%]	9	9	9	9
	界面活性剤 1	E1010	E1010	E1010	E1010
	界面活性剤 2	TEGOwet250	TEGOwet250	TEGOwet250	TEGOwet250
	界面活性剤を含む 水溶性溶媒の 表面張力 [mN/m]	36	36	36	36
ゲル評価	ゲル化	A	A	A	A
	ゼリー強度[mN]	2.8	3.0	20.0	25.0
特性評価	カラー画像品質	AA	AA	AA	AA
	白ベタ画像品質	AA	AAA	AAA	AA
	射出性	AA	AA	AA	AA

[0260]

[表2]

表II

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ｲﾝｸｾｯﾄ No.		5	6	7	8
第 1 の ｲﾝｸ	No.	A2	A2	A3	A3
	凝集剤	酢酸 ｶﾙｼｳﾑ	酢酸 ｶﾙｼｳﾑ	酢酸 ﾏｸﾞﾈｼｳﾑ	酢酸 ﾏｸﾞﾈｼｳﾑ
	付き量 [g/m^2]	1.0	1.0	1.0	1.0
第 2 の ｲﾝｸ	No.	B2	**B3**	B2	**B3**
	顔料分散液	ﾎﾜｲﾄ顔料 分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%	ﾎﾜｲﾄ顔料 分散液 WB (粒径 230nm) 15 質量%	ﾎﾜｲﾄ顔料 分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%	ﾎﾜｲﾄ顔料 分散液 WB (粒径 230nm) 15 質量%
	樹脂	KA-3556S	KA-3556S	KA-3556S	KA-3556S
	樹脂粒子の 平均粒径 [nm]	65	65	65	65
	溶媒量 [質量%]	9	9	9	9
	界面活性剤 1	E1010	E1010	E1010	E1010
	界面活性剤 2	TEGOwet250	TEGOwet250	TEGOwet250	TEGOwet250
	界面活性剤を含む 水溶性溶媒の 表面張力 [mN/m]	36	36	36	36
ｹﾞﾙ評価	ｹﾞﾙ化	A	A	A	A
	ｾﾞﾘｰ強度[mN]	2.8	3.0	2.8	3.0
特性評価	ｶﾗｰ画像品質	AAA	AAA	AAA	AAA
	白ﾍﾞﾀ画像品質	AAA	AAA	AAA	AAA
	射出性	AA	AA	AA	AA

[0261]

[表3]

表III

		実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
インクセット No.		9	10	11	12
第 1 のインク	No.	A1	A1	A1	A1
	凝集剤	マロン酸	マロン酸	マロン酸	マロン酸
	付き量 [g/m^2]	1.0	1.0	1.0	1.0
第 2 のインク	No.	B6	B7	B8	B9
	顔料分散液	ホワイト顔料分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%	ホワイト顔料分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%	ホワイト顔料分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%	ホワイト顔料分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%
	樹脂	KA-3556S	KA-3556S	KA-3556S	KA-3556S
	樹脂粒子の平均粒径 [nm]	65	65	65	65
	溶媒量 [質量%]	10	35	37	9
	界面活性剤 1	E1010	E1010	E1010	KF-351A
	界面活性剤 2	TEGOwet250	TEGOwet250	TEGOwet250	TEGOwet250
	界面活性剤を含む水溶性溶媒の表面張力 [mN/m]	36	36	36	25
ｹﾞﾙ評価	ｹﾞﾙ化	A	A	A	A
	ｾﾞﾘｰ強度[mN]	2.8	2.8	2.8	2.8
特性評価	ｶﾗｰ画像品質	AA	AA	AA	AA
	白ﾍﾞﾀ画像品質	AA	AA	A	AAA
	射出性	AAA	AAA	AAA	AA

[0262]

[表4]

表IV

		実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
インクセット No.		13	14	15	16
第 1 のインク	No.	A1	A1	A1	A1
	凝集剤	マロン酸	マロン酸	マロン酸	マロン酸
	付き量 [g/m^2]	1.0	1.0	1.0	1.0
第 2 のインク	No.	B10	B11	B12	B13
	顔料分散液	ホワイト顔料分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%	ホワイト顔料分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%	ホワイト顔料分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%	ホワイト顔料分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%
	樹脂	KA-3556S	KA-3556S	MP-101E	KA-5071S
	樹脂粒子の平均粒径 [nm]	65	65	81	150
	溶媒量 [質量%]	9	9	9	9
	界面活性剤 1	E1010	E1010	E1010	E1010
	界面活性剤 2	BYK307	TEGOWET270	TEGOwet250	TEGOwet250
	界面活性剤を含む水溶性溶媒の表面張力 [mN/m]	22	23	36	36
ｹﾞﾙ評価	ｹﾞﾙ化	A	A	A	A
	ｾﾞﾘｰ強度[mN]	2.8	2.8	2.8	2.9
特性評価	ｶﾗｰ画像品質	AA	AA	AA	AA
	白ﾍﾞﾀ画像品質	AAA	AAA	AAA	AAA
	射出性	AA	AA	AA	AA

[0263]

[表5]

表V

		実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
インクセット No.		17	18	19	20
第 1 のインク	No.	A1	A1	A1	A1
	凝集剤	マロン酸	マロン酸	マロン酸	マロン酸
	付き量 [g/m^2]	1.0	1.0	1.1	3.4
第 2 のインク	No.	B14	B15	B2	B2
	顔料分散液	ホワイト顔料分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%	ホワイト顔料分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%	ホワイト顔料分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%	ホワイト顔料分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%
	樹脂	KT-0507	SF-860	KA-3556S	KA-3556S
	樹脂粒子の平均粒径 [nm]	198	210	65	65
	溶媒量 [質量%]	9	9	9	9
	界面活性剤 1	E1010	E1010	E1010	E1010
	界面活性剤 2	TEGOwet250	TEGOwet250	TEGOwet250	TEGOwet250
	界面活性剤を含む水溶性溶媒の表面張力 [mN/m]	36	36	36	36
ｹﾞﾙ評価	ｹﾞﾙ化	A	A	A	A
	ｾﾞﾘｰ強度[mN]	2.7	2.5	2.8	2.8
特性評価	ｶﾗｰ画像品質	AA	AA	AAA	AAA
	白ﾍﾞﾀ画像品質	AAA	AAA	AAA	AAA
	射出性	AA	A	AA	AA

[0264]

[表6]

表VI

		実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24
インクセット No.		21	22	23	24
第 1 のインク	No.	A1	A2	A2	A2
	凝集剤	マロン酸	酢酸カルシウム	酢酸カルシウム	酢酸カルシウム
	付き量 [g/m^2]	3.8	1.0	1.1	1.1
第 2 のインク	No.	B2	**B17**	**B17**	**B18**
	顔料分散液	ホワイト顔料分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%	ホワイト顔料分散液 WB (粒径 230nm) 15 質量%	ホワイト顔料分散液 WB (粒径 230nm) 15 質量%	ホワイト顔料分散液 WB (粒径 230nm) 15 質量%
	樹脂	KA-3556S	KA-3556S	KA-3556S	KA-5071S
	樹脂粒子の平均粒径 [nm]	65	65	65	150
	溶媒量 [質量%]	9	9	9	9
	界面活性剤 1	E1010	KF-351A	KF-351A	KF-351A
	界面活性剤 2	TEGOwet250	TEGOwet250	TEGOwet250	TEGOwet250
	界面活性剤を含む水溶性溶媒の表面張力 [mN/m]	36	25	25	25
ｹﾞﾙ評価	ｹﾞﾙ化	A	A	A	A
	ｾﾞﾘｰ強度[mN]	2.8	3.0	3.0	3.5
特性評価	ｶﾗｰ画像品質	AA	AAA	AAA	AAA
	白ﾍﾞﾀ画像品質	AA	AAA	AAA	AAA
	射出性	AA	AA	AA	AA

[0265]

[表7]

表VII

		実施例 25	比較例 1	比較例 2
インクセット No.		25	26	27
第 1 のインク	No.	A2	A1	A1
	凝集剤	酢酸カルシウム	マロン酸	マロン酸
	付き量 [g/m^2]	1.1	1.0	1.0
第 2 のインク	No.	**B19**	B1	B16
	顔料分散液	ホワイト顔料分散液 WB (粒径 230nm) 15 質量%	ホワイト顔料分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%	ホワイト顔料分散液 WA (粒径 230nm) 15 質量%
	樹脂	KA-5071S	MD2000	モビニール 6800
	樹脂粒子の平均粒径 [nm]	150	135	92
	溶媒量 [質量%]	10	9	9
	界面活性剤 1	KF-351A	E1010	E1010
	界面活性剤 2	TEGOwet250	TEGOwet250	TEGOwet250
	界面活性剤を含む水溶性溶媒の表面張力 [mN/m]	25	36	36
ゲル評価	ゲル化	A	B	B
	ゼリー強度[mN]	3.5	2.0	1.4
特性評価	カラー画像品質	AAA	B	B
	白ベタ画像品質	AAA	AA	AA
	射出性	AAA	AA	AA

[0266] 上記結果に示されるように、本発明のインクセットは、比較例のインクセットに比べて、カラー画像品質、白ベタ画像品質及び射出性の点で優れていることが認められる。

産業上の利用可能性

[0267] 本発明は、カラーインクが下地層に沈むことを抑制し、白インクを印字する工程とカラーインクを印字する工程との間に乾燥工程を設けない、インクセット、インクジェット記録方法及びインクジェット記録システムに利用することができる。

符号の説明

[0268] １、１００　インクジェット記録装置

１０　第１のインク付与部

１１、２１、２４、Ｈ１、Ｈ２、Ｈ３　インクジェットヘッド

１２　第１のインク

２０　第２のインク付与部

２２　第２のインク

３０　第３のインク付与部

２５　第３のインク

２６　乾燥部

４０　送り出しローラー

５０　巻取りローラー

１０１　ヘッドキャリッジ

１０２　ガイド部

Ｐ　基材（記録媒体）

Ｆ　複合塗膜である第１インクの塗膜

Ｘ　走査方向

Ｙ　搬送方向

請求の範囲

[請求項1] 凝集剤を含有する第１のインクと、

白色顔料及び樹脂エマルジョンを含有する第２のインクと、

有色顔料を含む第３のインクと、を有し、

前記第２のインクが、前記第１のインクと混合することによりゲル化する

インクセット。

[請求項2] 前記第１のインクと前記第２のインクを質量比１：４で混合したとき、２５℃におけるゼリー強度が３．０～２０．０ｍＮの範囲内である

請求項１に記載のインクセット。

[請求項3] 前記凝集剤が、多価金属塩である

請求項１に記載のインクセット。

[請求項4] 前記第２のインクが、水溶性溶媒を含有し、

前記第２のインクの全質量を１００質量％としたとき、前記水溶性溶媒の割合が１０～３５質量％の範囲内である

請求項１に記載のインクセット。

[請求項5] 前記第２のインクが、水溶性溶媒と界面活性剤を含有し、

前記界面活性剤を含む、前記水溶性溶媒の静的表面張力が２５℃において２５ｍＮ／ｍ以下である

請求項１に記載のインクセット。

[請求項6] 前記樹脂エマルジョン中の粒子の平均粒径が、８０～２００ｎｍの範囲内である

請求項１に記載のインクセット。

[請求項7] 記録媒体に第１のインクを付与する第１の工程と、

第２のインクを付与する第２の工程と、

第３のインクを付与する第３の工程と、を有し、

前記第１～第３の工程により、前記第１～第３のインクを前記記録

媒体の表面に付与して合一させることにより画像を形成し、

第１の工程と第２の工程との間、第２の工程と第３の工程との間において、乾燥工程を行わずに、

前記第２のインクと前記第１のインクを混合した際にゲル化する

インクジェット記録方法。

[請求項8] 前記第１のインクの前記記録媒体における単位面積当たりの付き量を、１．１ｇ／ｍ^2～３．４ｇ／ｍ^{2}の範囲内とする

請求項７に記載のインクジェット記録方法。

[請求項9] 請求項１から請求項６までのいずれか一項に記載のインクセットと、

記録媒体に第１のインクを付与する第１の付与手段と、

第２のインクを付与する第２の付与手段と、

第３のインクを付与する第３の付与手段と、を有するインクジェット記録システムであって、

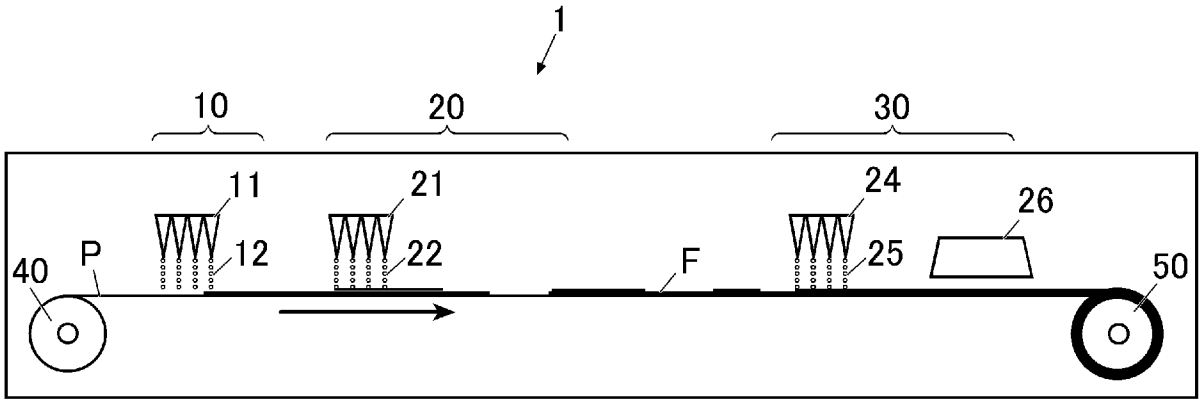
前記第１～第３の付与手段により、前記第１～第３のインクを前記記録媒体の表面に付与して合一させることにより画像を形成し、

前記第１の付与手段と前記第２の付与手段との間、前記第２の付与手段と前記第３の付与手段との間において、乾燥を行わずに、

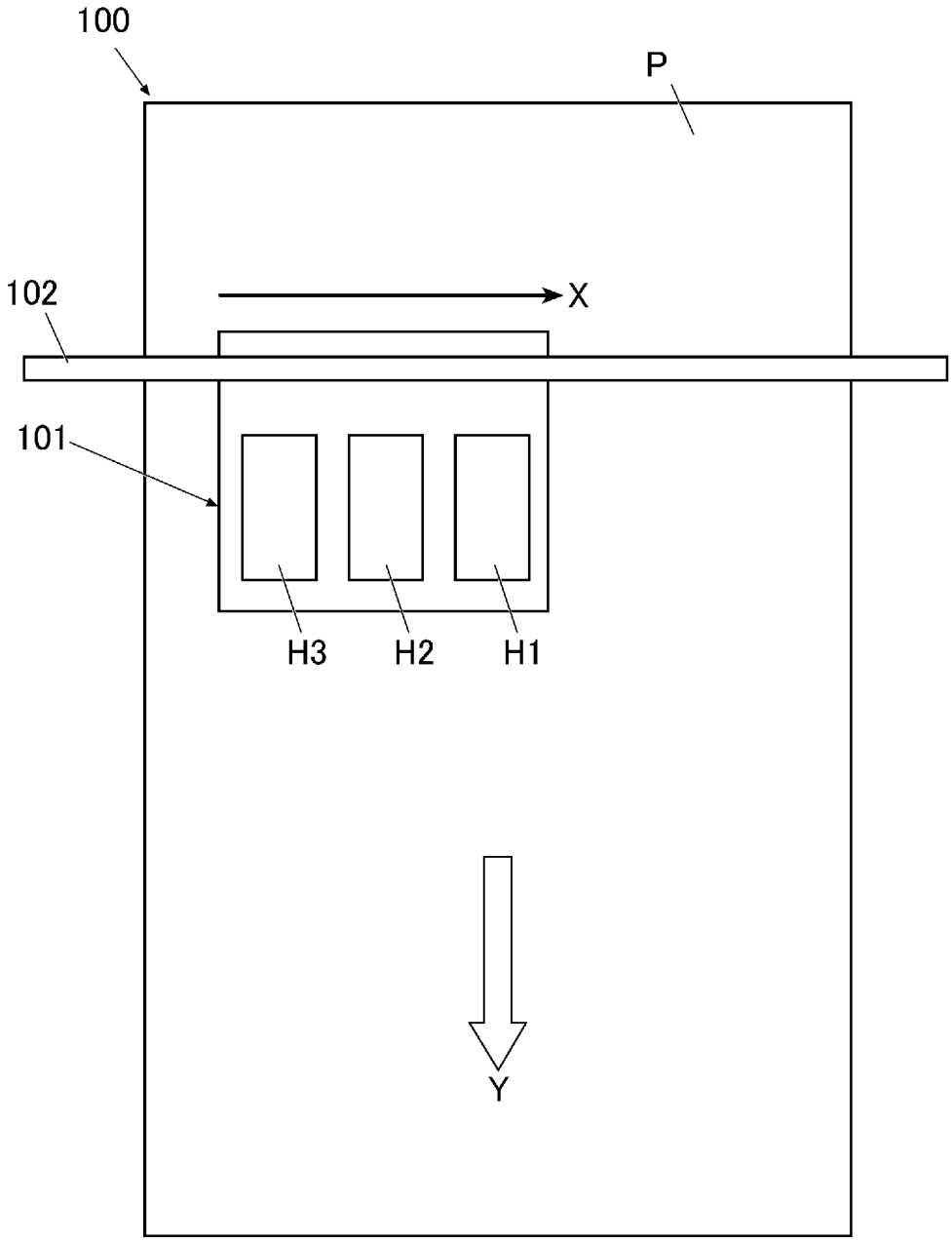
前記第２のインクと前記第１のインクを混合した際にゲル化する

インクジェット記録システム。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/009259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 11/322(2014.01)i; ***B41J 2/01***(2006.01)i; ***B41J 2/21***(2006.01)i; ***B41M 5/00***(2006.01)i; ***C09D 11/38***(2014.01)i; ***C09D 11/40***(2014.01)i; ***C09D 11/54***(2014.01)i
FI: C09D11/322; C09D11/54; C09D11/38; C09D11/40; B41M5/00 120; B41M5/00 132; B41J2/01 501; B41J2/21

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; B41J2/21; B41M5/00; C09D11/38; C09D11/40; C09D11/54

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 2019-42982 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 22 March 2019 (2019-03-22) claim 1, examples, paragraphs [0087], [0125], [0138]-[0146], [0155], [0162], [0181], [0197]	1-9
X	JP 2016-124213 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 11 July 2016 (2016-07-11) claims 1, 10, table 1, paragraphs [0022], [0050]-[0054], [0081], [0089], [0093], [0104], [0105]	1-9
X	JP 2009-508717 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 05 March 2009 (2009-03-05) claims 1, 7, table 1, paragraphs [0030], [0116]	1-9
X	JP 2023-5600 A (RISO KAGAKU CORP.) 18 January 2023 (2023-01-18) claims 1, 3, tables 1-2, paragraphs [0017], [0158]	1-4, 6-7, 9

☐ 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
"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	Date of mailing of the international search report
13 May 2024	**21 May 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/009259

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-42982 A	22 March 2019	US 2019/0061382 A1 claim 1, examples, paragraphs [0091], [0130], [0140]-[0152], [0161], [0168], [0192], [0207] CN 109421368 A	
JP 2016-124213 A	11 July 2016	US 2016/0194824 A1 claim 1, 10, table 1, paragraphs [0033], [0061]-[0065], [0092], [0100], [0104], [0114], [0115]	
JP 2009-508717 A	05 March 2009	US 2007/0056118 A1 claim 1, 7, table 1, paragraphs [0023], [0081] WO 2007/035508 A1 EP 1924737 A1	
JP 2023-5600 A	18 January 2023	US 2022/0411999 A1 claim 1, 3, table 1, paragraphs [0019], [0240]-[0241] CN 115538197 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/009259

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; B41J 2/21(2006.01)i; B41M 5/00(2006.01)i;
C09D 11/38(2014.01)i; C09D 11/40(2014.01)i; C09D 11/54(2014.01)i
FI: C09D11/322; C09D11/54; C09D11/38; C09D11/40; B41M5/00 120; B41M5/00 132; B41J2/01 501; B41J2/21

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; B41J2/21; B41M5/00; C09D11/38; C09D11/40; C09D11/54

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 2019-42982 A (セイコーエプソン株式会社) 22.03.2019 (2019-03-22) 請求項１、実施例、［００８７］、［０１２５］、［０１３８］－［０１４６］、［０１５５］、［０１６２］、［０１８１］、［０１９７］	1-9
X	JP 2016-124213 A (セイコーエプソン株式会社) 11.07.2016 (2016-07-11) 請求項１、１０、表１、［００２２］、［００５０］－［００５４］、［００８１］、［００８９］、［００９３］、［０１０４］、［０１０５］	1-9
X	JP 2009-508717 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 05.03.2009 (2009-03-05) 請求項１、７、表１、［００３０］、［０１１６］	1-9
X	JP 2023-5600 A (理想科学工業株式会社) 18.01.2023 (2023-01-18) 請求項１、３、表１－２、［００１７］、［０１５８］	1-4, 6-7, 9

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“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	国際調査報告の発送日
13.05.2024	21.05.2024

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）

井上　明子 4Z 3230

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/JP2024/009259

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-42982 A	22.03.2019	US 2019/0061382 A1 claim 1, examples, [0091], [0130], [0140]-[0152], [0161], [0168], [0192], [0207] CN 109421368 A	
JP 2016-124213 A	11.07.2016	US 2016/0194824 A1 claim1, 10, Tabel 1, [0033], [0061]-[0065], [0092], [0100], [0104], [0114], [0115]	
JP 2009-508717 A	05.03.2009	US 2007/0056118 A1 claim 1, 7, Table 1, [0023], [0081] WO 2007/035508 A1 EP 1924737 A1	
JP 2023-5600 A	18.01.2023	US 2022/0411999 A1 claim 1, 3, Table1, [0019], [0240]-[0241] CN 115538197 A	