(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
2019年7月4日(04.07.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/131215 A1

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

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/046101

(22) 国際出願日：　2018年12月14日(14.12.2018)

(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 2017-254822　2017年12月28日(28.12.2017) 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: 松本　雄大(**MATSUMOTO, Yuta**); 〒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). 黒田 あずさ(**KURODA, Azusa**); 〒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). 石田 和希(**ISHIDA, Kazuki**); 〒0010010 北海道札幌市北区北十条西３丁目７－５－７０７ Hokkaido (JP).

(74) 代理人: 片岡 誠, 外(**KATAOKA, Makoto** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 特許業務法人大谷特許事務所 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,

(54) **Title:** INKJET RECORDING METHOD

(54) 発明の名称： インクジェット記録方法

(57) **Abstract:** The present invention pertains to an inkjet recording method for recording a first ink and a second ink in superimposed fashion on a recording medium with low liquid absorption. The first ink and the second ink are water-based inks each containing a colorant (A), a polymer (B), an organic solvent (C), and water, and satisfy the formulae (1) and (2) below. An image is formed with at least one first ink, and then, by superimposing the second ink on at least part of the formed image, a background image is formed. According to this method, a satisfactory image with excellent solid printing uniformity and reduced color mixing can be obtained. $[T_2 - T_1] < 0$ mN/m (1) $[V_2 - V_1] \geq 1.0$ mPa·s (2) (In the formulae, T_2 represents the static surface tension of the second ink, T_1 represents the static surface tension of the first ink, V_2 represents the viscosity of the second ink at 32°C, and V_1 represents the viscosity of the first ink at 32°C.)

(57) 要約：本発明は、低吸液性記録媒体上に、第１インクと第２インクを重ねて記録するインクジェット記録方法であって、第１インク及び第２インクが、着色剤（Ａ）、ポリマー（Ｂ）、有機溶媒（Ｃ）、及び水を含有する水系インクであり、下記式（１）及び（２）を満たし、１以上の第１インクで画像を形成した後、形成された画像の少なくとも一部に重ねて、第２インクで背景用画像を形成する、インクジェット記録方法に関する。本発明の方法によれば、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色が少なく、良好な画像を得ることができる。［$T_2 - T_1$］＜０ｍＮ／ｍ（１）［$V_2 - V_1$］≧１．０ｍＰａ・ｓ（２）〔式中、T_2は第２インクの静的表面張力、T_1は第１インクの静的表面張力を示し、V_2は第２インクの３２℃における粘度、V_1は第１インクの３２℃における粘度を示す。〕

WO 2019/131215 A1

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： インクジェット記録方法

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット記録方法、及びインクセットに関する。

背景技術

[0002] インクジェット記録方式は、非常に微細なノズルからインク液滴を記録媒体に直接吐出し、付着させて、文字や画像を得る方式である。この方式は、フルカラー化が容易で、かつ安価であり、記録媒体として普通紙が使用可能、被印刷物に対して非接触、という数多くの利点があるため普及が著しい。

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

[0003] これらの低吸液性、非吸液性の記録媒体への印刷では、従来、有機溶剤を分散媒とする溶剤系顔料インクや、ＵＶ硬化型のインクが主に使用されてきた。しかしながら、従来型のインクでは、インクが乾燥する際に有機溶剤が大気中に拡散されることによる環境への影響や、ＵＶ硬化型インクに用いられるラジカル開始剤やモノマーによる安全性の懸念がある。このため、現在は、作業環境、自然環境への負担が少ない水系インクの開発が進められている。

[0004] 例えば、特開２００９－２９２１３８号（特許文献１）には、特殊な印字ヘッドを用いなくてもインクの滲みを発生させることなく厚盛り印字を行えるインクジェット印字方法として、粘度の異なる少なくとも２種類の水性インクを用いて、印字領域に２層以上の印字層を形成し、印字媒体の表面に接する印字層を形成する際に、最も粘度の低いインクを用いるインクジェット

印字方法が開示されている。

特開２００５－１５４６０７号（特許文献２）には、耐ブリード性、耐擦過性等に優れたインクセットとして、全ての水系インクが同じイオン性の水不溶性色材を含有し、１つのインクの粘度と他のインクの粘度との差が０．７～４ｍＰａ・ｓであるインクの組み合わせを１組以上有するインクセットを用いて、異なる色のインクを隣接して印字する際に、粘度の低いインクを吐出させた後に粘度の高いインクを吐出させる印字方法が開示されている。

特開２０１３－８２８８５号（特許文献３）には、プラスチックフィルムへの接着性に優れ、色インクと重ね刷りした場合においても画像はじき等を生じないインクジェット記録方法として、白色顔料、親水性基を有するスチレン系共重合体からなる顔料分散剤、バインダー、水を含有する水性白インクと、該水性白インクとは異なる色インクとを用いて、非吸収性基材上にインクジェット記録法で印刷層を形成する方法が開示されている。また、白インクの表面張力が、色インクの表面張力より低いことが開示されている。

発明の概要

[0005] 本発明は、低吸液性記録媒体上に、第１インクと第２インクを重ねて記録するインクジェット記録方法であって、第１インク及び第２インクが、着色剤（Ａ）、ポリマー（Ｂ）、有機溶媒（Ｃ）、及び水を含有する水系インクであり、第１インク及び第２インクの静的表面張力と粘度との関係が、下記式（１）及び（２）を満たし、

$$[T_2 - T_1] < 0\ mN/m \qquad (1)$$

$$[V_2 - V_1] \geqq 1.0\ mPa \cdot s \qquad (2)$$

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

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

発明を実施するための形態

[0006] 従来、透明な記録媒体にカラー画像を形成し、さらに画像に重ねて背景をベタ印刷をする、いわゆる裏刷り印刷を行う場合、水系インクを用いるインクジェット記録方式では、背景用インクのベタ印刷均一性が不十分となり画像の隠蔽性が劣ったり、画像との間で滲みが発生し、良好な印刷物を得ることが困難であるという問題がある。

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

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

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

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

[0007] 本発明者らは、第１インクと第２インクの静的表面張力と粘度を特定の関係に調整することにより、上記課題を解決し得ることを見出した。

すなわち、本発明は、次の［１］及び［２］に関する。

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

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

［T_2-T_1］＜０ｍＮ／ｍ　　（１）

［V_2-V_1］≧１．０ｍＰａ・ｓ　　（２）

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

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

［２］１以上の第１インクと第２インクを含むインクセットであって、

第１インクが画像用インク、第２インクが背景用画像インクであり、

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

[0008] 本発明によれば、裏刷り印刷における背景用画像のベタ印刷均一性に優れ、色間混色が少なく、良好な画像を得ることができるインクジェット記録方法、及びインクセットを提供することができる。

[0009] ［インクジェット記録方法］

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

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

［T_2-T_1］＜０ｍＮ／ｍ　　（１）

［V_2-V_1］≧１．０ｍＰａ・ｓ　　（２）

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

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

[0010] ［T_2-T_1］は、第２インクの静的表面張力の値から第１インクの静的表面張力の値を引いた値、［V_2-V_1］は、第２インクの３２℃における粘度から第１インクの３２℃における粘度を引いた値、を意味する。

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

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

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

[0011] なお、本明細書において、「水系」とは、インクに含有される媒体中で、水が最大割合を占めていることを意味するものであり、媒体が水のみの場合もあり、水と一種以上の有機溶媒との混合溶媒の場合も含まれる。

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

また、「低吸液性」とは、水及び／又はインクの低吸液性及び非吸液性を含む概念であり、低吸液性は、純水の吸水性で評価することができる。より具体的には、記録媒体と純水との接触時間１００ｍ秒における該記録媒体の吸水量が、０ｇ／ｍ^{2}以上１０ｇ／ｍ^{2}以下、好ましくは０ｇ／ｍ^{2}以上６ｇ／ｍ^{2}以下であることを意味する。なお、前記の吸水量は、実施例に記載の方法

により測定される。

[0012] 本発明のインクジェット記録方法によれば、裏刷り印刷における背景用画像印刷のベタ印刷均一性に優れ、色間混色が少なく、良好な画像を得ることができるという効果を奏する。その理由は定かではないが、以下のように考えられる。

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

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

[0013] ［水系インク］

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

第１インクは、裏刷り印刷において、画像を形成するインクであり、１以上のインクを用いる。例えば、フルカラー画像の形成のために３以上のイン

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

[0014] ＜着色剤（Ａ）＞

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

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

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

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

[0015] 本発明において、第１インクは、好ましくは有彩色顔料及び黒色顔料から

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

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

上記の顔料は、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

[0016] 本発明に用いられる着色剤（Ａ）、好ましくは有彩色顔料及び黒色顔料は、（ｉ）自己分散型顔料、及び（ｉｉ）ポリマー分散剤として顔料を分散させた粒子から選ばれる１種以上の形態で用いることが好ましく、特に、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、（ｉｉｉ）顔料を含有する水不溶性ポリマー（ＢＸ）の粒子（以下、「顔料含有ポリマー粒子」ともいう）として水系インク中に含有されることがより好ましい。ポリマー分散剤及び水不溶性ポリマー（ＢＸ）のポリマーとして、ポリマー（Ｂ）を用いることができる。

[0017] （ｉ）自己分散型顔料とは、親水性官能基の１種以上を、直接又はアルカンジイル基等の他の原子団を介して顔料の表面に結合することで、界面活性剤や樹脂を用いることなく水系媒体に分散可能である顔料を意味する。自己分散型顔料の市販品としては、キャボットジャパン株式会社製のＣＡＢ－Ｏ－ＪＥＴシリーズ等が挙げられる。

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

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

[0018] ［ポリマー（Ｂ）］

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

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

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

[0019] ＜顔料分散ポリマー（Ｂ－１）＞

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

顔料分散ポリマー（Ｂ－１）の重量平均分子量は、顔料の分散性を向上する観点から、好ましくは２万以上、より好ましくは３万以上、更に好ましくは４万以上であり、そして、好ましくは５０万以下、より好ましくは３０万以下、更に好ましくは２０万以下である。

[0020] ＜定着助剤ポリマー（Ｂ－２）＞

定着助剤ポリマー（Ｂ－２）は、顔料を含有しないポリマー粒子として用

いることが好ましい。定着助剤ポリマー（Ｂ－２）の分散体は、記録媒体上で成膜してインクの定着性を向上させる。

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

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

[0021] 定着助剤ポリマー（Ｂ－２）の市販品例としては、Ｎｅｏｃｒｙｌ　Ａ１１２７（DSM NeoResins社製、アニオン性自己架橋水系アクリル樹脂）；ジョンクリル３９０（ＢＡＳＦジャパン株式会社製）等のアクリル樹脂；ＷＢＲ－２０１８、ＷＢＲ－２０００Ｕ（大成ファインケミカル株式会社製）等のウレタン樹脂；ＳＲ－１００、同１０２（日本エイアンドエル株式会社製）等のスチレン－ブタジエン樹脂；ジョンクリル７１００、同７６００、同５３７Ｊ、同５３８Ｊ、同７８０、ジョンクリルＰＤＸ－７１６４（ＢＡＳＦジャパン株式会社製）等のスチレン－アクリル樹脂；及びビニブラン７００、同ビニブラン７０１（日信化学工業株式会社製）等の塩化ビニル系樹脂等が挙げられる。

定着助剤ポリマー（Ｂ－２）の形態としては、水中に分散した粒子が挙げられる。

[0022] 定着助剤ポリマー（Ｂ－２）の重量平均分子量は、定着性の観点から、好ましくは１万以上、より好ましくは２万以上、更に好ましくは３万以上であり、そして、好ましくは２５０万以下、より好ましくは１００万以下である。

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

しくは５０ｎｍ以上であり、そして、好ましくは３００ｎｍ以下、より好ましくは２００ｎｍ以下、更に好ましくは１５０ｎｍ以下、より更に好ましくは１３０ｎｍ以下である。

[0023] ＜水不溶性ポリマー（ＢＸ）＞

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

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

[0024] （ｂ－１）イオン性モノマーとしては、アニオン性モノマー及びカチオン性モノマーが挙げられ、アニオン性モノマーが好ましい。アニオン性モノマーとしては、カルボン酸モノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー等が挙げられる。

カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、２－メタクリロイルオキシメチルコハク酸等が挙げられる。上記の中では、インクの分散安定性を向上させる観点から、カルボン酸モノマーが好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸がより

好ましい。

[0025] （ｂ－２）疎水性モノマーとしては、アルキル（メタ）アクリル酸エステル、芳香族基含有モノマー等から選ばれる１種以上が挙げられる。

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

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

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

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

[0026] （ｂ－３）マクロモノマーは、片末端に重合性官能基を有する数平均分子量５００以上１００，０００以下の化合物である。片末端に存在する重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基が好ましい。

（ｂ－３）マクロモノマーの数平均分子量は１，０００以上１０，０００

以下が好ましい。なお、数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定される。

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

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

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

[0027] （ｂ－４）ノニオン性モノマーとしては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられるが、インクの分散安定性を向上させる観点から、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートが好ましい。

ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートとしては、ポリプロピレングリコール（ｎ＝２～３０、ｎはオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す。以下同じ）（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（ｎ＝２～３０）（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（ｎ＝１～３０）（メタ）アクリレート等のアルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシ（エチレングリコール・プロピレングリコール共重合）（ｎ＝１～３０、その中のエチレングリコール：ｎ＝１～２９）（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、ポリプロピレングリコール（ｎ＝２～３０）（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（ｎ＝２～３０）（メタ）アクリレート、及びメトキシポリエチレングリコール（ｎ＝１～３０

）（メタ）アクリレートから選ばれる１種以上が好ましい。

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

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

[0028] 水不溶性ポリマー（ＢＸ）中における（ｂ－１）～（ｂ－４）成分に由来する構成単位の含有量は、インクの分散安定性を向上させる観点から、次のとおりである。

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

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

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

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

[0029] 〔水不溶性ポリマー（ＢＸ）の製造〕

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

[0030] 水不溶性ポリマー（ＢＸ）の重量平均分子量は、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、好ましくは５，０００以上、より好ましくは１万以上、更に好ましくは２万以上であり、そして、好ましくは５０万以下、より好ましくは４０万以下、更に好ましくは３０万以下、より更に好ましくは２０万以下、より更に好ましくは１０万以下である。

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

[0031] 〔顔料を含有する水不溶性ポリマー（ＢＸ）の粒子（顔料含有ポリマー粒子）の製造〕

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

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

工程II：工程Ｉで得られた分散体から前記有機溶媒を除去して、顔料含有

ポリマー粒子の水分散体（以下、「顔料水分散体」ともいう）を得る工程

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

[0032]（工程Ｉ）

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

水不溶性ポリマー（ＢＸ）を溶解させる有機溶媒に制限はないが、水不溶性ポリマーを溶液重合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。

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

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

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

[0033]（工程II）

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

り、多少残存していてもよい。

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

[0034] （工程III）

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

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

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

[0035] 得られた顔料水分散体の固形分濃度は、顔料水分散体の分散安定性を向上させる観点等から、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは１５質量％以上であり、また、好ましくは３５質量％以下、より好ましくは３０質量％以下である。なお、顔料水分散体の固形分濃度は、実施例に記載の方法により測定される。

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

なお、顔料含有ポリマー粒子の平均粒径は、実施例に記載の方法により測

定される。

[0036] ＜有機溶媒（Ｃ）＞

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

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

[0037] （多価アルコール（ｃ－１））

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

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

[0038] （グリコールエーテル（ｃ－２））

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

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

これらの中では、エチレングリコールイソプロピルエーテル（沸点１４４℃）、エチレングリコールプロピルエーテル（沸点１５１℃）、ジエチレングリコールメチルエーテル（沸点１９４℃）、ジエチレングリコールイソプロピルエーテル（沸点２０７℃）、ジエチレングリコールイソブチルエーテル（沸点２３０℃）、及びジエチレングリコールブチルエーテル（沸点２３０℃）から選ばれる１種以上が好ましく、エチレングリコールイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルエーテル、及びジエチレングリコールイソブチルエーテルから選ばれる１種以上がより好ましい。

[0039]（その他の有機溶媒）

本発明においては、前記の有機溶媒（Ｃ）以外に、水系インクに通常配合

されるその他のアルコール、該アルコールのアルキルエーテル、グリコールエーテル、ＮＭＰ等の含窒素複素環化合物、アミド、アミン、含硫黄化合物等を含有することができる。

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

[0040] ＜界面活性剤（Ｄ）＞

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

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

[0041] （ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤）

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

ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤のＨＬＢ値は、水系インクへの溶解性の観点から、好ましくは３．０以上、より好ましくは４．０以上、更に好ましくは４．５以上である。ここで、ＨＬＢ値は、界面活性剤の水及び油への親和性を示す値であり、グリフィン法により次式から求めることがで

きる。なお、次式において「界面活性剤中に含まれる親水基」としては、例えば、水酸基及びエチレンオキシ基が挙げられる。

ＨＬＢ＝２０×[(界面活性剤中に含まれる親水基の分子量)/(界面活性剤の分子量)]

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

[0042] （その他の界面活性剤）

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

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

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

[0043] ［水系インクの各成分の含有量、インク物性］

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

（着色剤（Ａ）の含有量）

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

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

[0044] （ポリマー（Ｂ）の含有量）

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

ポリマー（Ｂ）を顔料分散ポリマー（Ｂ－１）として用いる場合の顔料分散ポリマー（Ｂ－１）の含有量は、定着性の観点から、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．０５質量％以上、更に好ましくは０．１質量％以上であり、そして、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは７質量％以下、更に好ましくは５質量％以下である。

ポリマー（Ｂ）を定着助剤ポリマー（Ｂ－２）として用いる場合の定着助

剤ポリマー（Ｂ－２）の含有量は、インクの定着性の観点から、好ましくは０．９質量％以上、より好ましくは１質量％以上、更に好ましくは１．２質量％以上であり、そして、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは６質量％以下、更に好ましくは３質量％以下である。

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

[0045]（有機溶媒（Ｃ）の含有量）

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

水系インク中の多価アルコール（ｃ－１）の含有量は、インクの保存安定性及び連続吐出性を向上させる観点から、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは１５質量％以上、更に好ましくは２０質量％以上であり、そして、好ましくは４５質量％以下、より好ましくは４０質量％以下、更に好ましくは３５質量％以下である。

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

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

[0046]（界面活性剤（Ｄ）の含有量）

水系インク中の界面活性剤（Ｄ）の含有量は、インク粘度の上昇を抑制し、インクの連続吐出性を向上させ、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、好ましくは０．１質量％以上であり、より好ましくは０．２質量％以上、更に好ましくは０．５質量％以上であり、そして、好ましくは５質量％以下、より好ましくは４質量％以下、更に好ましくは３質量％以下、より更に好ましくは２．５質量％以下である。

水系インク中のシリコーン系界面活性剤（ｄ－１）の含有量は、上記と同様の観点から、好ましくは０．００５質量％以上、より好ましくは０．０３質量％以上、更に好ましくは０．０４質量％以上であり、そして、好ましくは０．５質量％以下、より好ましくは０．４質量％以下、更に好ましくは０．３質量％以下である。

水系インク中のポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤の含有量は、上記と同様の観点から、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．０２質量％以上、更に好ましくは０．０３質量％以上であり、そして、好ましくは０．５質量％以下、より好ましくは０．４質量％以下、更に好ましくは０．２質量％以下である。

水系インク中のノニオン性界面活性剤（ｄ－２）の含有量は、上記と同様の観点から、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは０．８質量％以上、更に好ましくは１．５質量％以上であり、そして、好ましくは５質量％以下、より好ましくは３．５質量％以下、更に好ましくは２．５質量％以下である。

[0047]（水の含有量）

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

本発明で用いられる水系インクには、上記成分の他に、通常用いられる保

湿剤、湿潤剤、浸透剤、消泡剤、防腐剤、防黴剤、防錆剤等の各種添加剤を添加することができる。

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

[0048] ＜水系インクの物性＞

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

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

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

[0049] さらに、第１インク及び第２インクの静的表面張力と粘度との関係は、下記式（１）及び（２）を満たす。

$$[T_2 - T_1] < 0\ mN/m \qquad (1)$$

$$[V_2 - V_1] \geqq 1.0\ mPa \cdot s \qquad (2)$$

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

[0050] 第１インク及び第２インクの静的表面張力が上記式（１）を満たすことにより、低吸液性記録媒体上に先に着弾した第１インクの液滴のドットの上で、後発の第２インク液滴のドット拡張が促進されると考えられる。

水系インクの静的表面張力は、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、［T_2-T_1］が、好ましくは－０．３ｍＮ／ｍ以下、より好ましくは－１ｍＮ／ｍ以下、更に好ましくは－１．５ｍＮ／ｍ以下、より更に好ましくは－１．８ｍＮ／ｍ以下、より更に好ましくは－２ｍＮ／ｍ以下である。また、水系インクの静的表面張力は、印刷条件設定の観点から、［T_2-T_1］が、好ましくは－６ｍＮ／ｍ以上である。

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

[0051] 第１インク及び第２インクの粘度との関係が上記式（２）を満たすことにより、低吸液性記録媒体に着弾する第２インクの液滴の拡張速度が抑制され、インクの静的表面張力と粘度のバランスが適切に制御され、色間混色が少ない良好な画像を得ることができたと考えられる。

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

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

[0052] 水系インクに含まれる粒子の平均粒径は、第１インク（画像用インク：有

彩色インク及び／又は黒色インク）の場合、保存安定性、吐出性の観点から、好ましくは４０ｎｍ以上、より好ましくは６０ｎｍ以上、更に好ましくは８０ｎｍ以上であり、そして、好ましくは２５０ｎｍ以下、より好ましくは２２０ｎｍ以下、更に好ましくは２００ｎｍ以下、より更に好ましは１８０ｎｍ以下である。

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

水系インクのｐＨは、保存安定性等の観点、及びベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、から、好ましくは７．０以上、より好ましくは８．０以上、更に好ましくは８．５以上、より更に好ましくは８．７以上であり、部材耐性、皮膚刺激性の観点から、好ましくは１１．０以下、より好ましくは１０．０以下である。

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

[0053] ＜インクジェット記録方法＞

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

更に、混色を防止するために、必要に応じて、定着・硬化手段を設けるこ

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

[0054] （低吸液性記録媒体）

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

コート紙としては、汎用光沢紙「ＯＫトップコートプラス」（王子製紙株式会社製、接触時間１００ｍ秒における吸水量（以下同じ）４．９ｇ／ｍ^2）、多色フォームグロス紙（王子製紙株式会社製、吸水量５．２ｇ／ｍ^2）、ＵＰＭFinesse Gloss（ＵＰＭ社製、吸水量３．１ｇ／ｍ^2）等が挙げられる。

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

[0055] 樹脂フィルムの厚さは特に制限はない。厚さ１～２０μｍ未満の薄肉フィルムでもよいが、記録媒体の外観不良の抑制、及び入手性の観点から、好ましくは２０μｍ以上、より好ましくは３０μｍ以上、更に好ましくは３５μｍ以上であり、そして、好ましくは１００μｍ以下、より好ましくは８０μ

ｍ以下、更に好ましくは７５μｍ以下である。

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

[0056]（記録方法）

本発明においては、シリアルヘッド方式及びラインヘッド方式のいずれの記録ヘッドも用いることができるが、ラインヘッド方式が好ましい。ラインヘッド方式は、ヘッドを固定して、記録媒体を搬送方向に移動させ、この移動に連動してヘッドのノズル開口からインク液滴を吐出させ、記録媒体に付着させる方式であり、画像等をワンパス方式で記録することができる。

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

記録ヘッドの印加電圧は、高速印刷の効率性等の観点から、好ましくは５Ｖ以上、より好ましくは１０Ｖ以上、更に好ましくは１５Ｖ以上であり、そして、好ましくは４０Ｖ以下、より好ましくは３５Ｖ以下、更に好ましくは３０Ｖ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２ｋＨｚ以上、より好ましくは５ｋＨｚ以上、更に好ましくは８ｋＨｚ以上であり、そして、好ましくは８０ｋＨｚ以下、より好ましくは７０ｋＨｚ以下、更に好ましくは６０ｋＨｚ以下である。

[0057]（記録条件等）

インクの吐出液滴量は、インク液滴の着弾位置の精度を維持する観点及び

画質向上の観点から、１滴あたり好ましくは０．５ｐＬ以上、より好ましくは１．０ｐＬ以上、更に好ましくは１．５ｐＬ以上、より更に好ましくは１．８ｐＬ以上であり、そして、好ましくは２０ｐＬ以下、より好ましくは１５ｐＬ以下、更に好ましくは１３ｐＬ以下である。

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

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

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

水系インクの記録媒体上の付着量は、記録物の画質向上及び記録速度の観点から、固形分として、好ましくは０．１ｇ／m^2以上であり、そして、好ましくは２５ｇ／m^2以下、より好ましくは２０ｇ／m^2以下である。

[0058] 本発明のインクジェット記録方法においては、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、表面処理低吸液性基材の処理面上にインクジェット記録方式によりインク液滴を吐出して画像を形成した後、該処理面上に着弾したインク液滴を乾燥する工程を有することが好ましい。

乾燥工程における表面温度は、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色の少ない良好な画像を得る観点から、好ましくは３０℃以上、より好ましくは４０℃以上、更に好ましくは５０℃以上であり、そして、熱による印刷基材の変形

抑制とエネルギー低減の観点から、好ましくは２００℃以下、より好ましくは１５０℃以下、更に好ましくは１２０℃以下、より更に好ましくは９０℃以下である。

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

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

[0059] ＜インクセット＞

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

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

$$[V_2 - V_1] \geqq 1.0\ mPa \cdot s \quad (2)$$

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

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

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

実施例

[0060] 以下の合成例、製造例、実施例及び比較例において、「部」及び「％」は

特記しない限り「質量部」及び「質量％」である。なお、各物性等の測定方法は以下のとおりである。

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

[0061] （１）水不溶性ポリマーの重量平均分子量の測定

Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドに、リン酸及びリチウムブロマイドをそれぞれ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－８１２０ＧＰＣ）、東ソー株式会社製カラム（ＴＳＫ－ＧＥＬ、α－Ｍ×２本）、流速：１ｍＬ／ｍｉｎ〕により、標準物質として、予め分子量が既知の単分散ポリスチレンを用いて測定した。

[0062] （２）水分散体又はインク中の顔料含有ポリマー粒子及びポリマー粒子の平均粒径の測定

レーザー粒子解析システム「ＥＬＳＺ－１０００」（大塚電子株式会社製）を用いてキュムラント解析を行い測定した。測定濃度が５×１０$^{-3}$質量％（固形分濃度換算）になるように水で希釈して行った。測定条件は、温度２５℃、入射光と検出器との角度１６５°、積算回数１００回であり、分散溶媒の屈折率として水の屈折率（１．３３３）を入力し、得られたキュムラント平均粒径を粒子の平均粒径とした。

（３）顔料水分散体の固形分濃度の測定

３０ｍｌのポリプロピレン製容器（φ＝４０ｍｍ、高さ＝３０ｍｍ）にデシケーター中で恒量化した硫酸ナトリウム１０．０ｇを量り取り、そこへサンプル約１．０ｇを添加して、混合させた後、正確に秤量し、１０５℃で２時間維持して、揮発分を除去し、更にデシケーター内で１５分間放置し、質量を測定した。揮発分除去後のサンプルの質量を固形分として、添加したサ

ンプルの質量で除して固形分濃度とした。

[0063] （４）水系インクの静的表面張力の測定

表面張力計（協和界面科学株式会社製、商品名：ＣＢＶＰ－Ｚ）を用いて、白金プレートを５ｇの水系インクの入った円柱ポリエチレン製容器（直径３．６ｃｍ×深さ１．２ｃｍ）に浸漬させ、２０℃にて水系インクの静的表面張力を測定した。

（５）水系インクの粘度の測定

Ｅ型粘度計「ＴＶ－２５」（東機産業株式会社製、標準コーンロータ１°３４’×Ｒ２４使用、回転数５０ｒｐｍ）を用いて、３２℃にて粘度を測定した。

（６）水系インクのｐＨの測定

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

[0064] （７）記録媒体と純水との接触時間１００ｍ秒における記録媒体の吸水量

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

「Spiral Method」

Contact Time : 0.010～1.0(sec)

Pitch (mm): 7

Length Per Sampling (degree): 86.29

Start Radius (mm): 20 End Radius (mm): 60

Min Contact Time (ms): 10 Max Contact Time (ms): 1000

Sampling Pattern (1-50): 50

Number of Sampling Points (> 0): 19

「Square Head」

Slit Span (mm) : 1 Slit Width (mm) : 5

[0065] 製造例Ｉ－１（黒色顔料含有ポリマー粒子の水分散体の製造）

（１）水不溶性顔料分散ポリマー（１）の合成

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

反応容器内に、メチルエチルケトン１８部、連鎖移動剤：２－メルカプトエタノール０．０３部、及び前記モノマー混合液の１０％（１１．５部）を入れて混合し、窒素ガス置換を十分に行った。

一方、モノマー混合液の残りの９０％（１０３．５部）と前記連鎖移動剤０．２７部、メチルエチルケトン４２部、及び重合開始剤：２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（富士フイルム和光純薬株式会社製、商品名：Ｖ－６５）３部を混合した混合液を滴下ロートに入れ、窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら７５℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を３時間かけて滴下した。滴下終了から７５℃で２時間経過後、前記重合開始剤３部をメチルエチルケトン５部に溶解した溶液を加え、更に７５℃で２時間、８０℃で２時間熟成させ、更にメチルエチルケトン５０部を加え、水不溶性顔料分散ポリマー（１）（重量平均分子量：５０，０００）の溶液を得た。水不溶性顔料分散ポリマー（１）溶液の固形分濃度は４５質量％であった。

[0066] （２）黒色顔料含有ポリマー粒子の水分散体の製造

上記（１）で得られた水不溶性顔料分散ポリマー（１）溶液９５．２部をメチルエチルケトン５３．９部に溶かし、その中に中和剤として５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液１５．０部と２５％アンモニア水０．５部、及びイオン交換水３４１．３部を加え、更にカーボンブラック顔料：Ｃ．Ｉ．ピグメント・ブラック７（Ｐ．Ｂ．７、キャボット社製）１００部を加え、顔料混合液

を得た。中和度は７８．８モル％であった。

得られた顔料混合液をディスパー（浅田鉄工株式会社製、商品名：ウルトラディスパー）を用いて、２０℃でディスパー翼を７０００ｒｐｍで回転させる条件で６０分間攪拌した。得られた分散液をマイクロフルイダイザー（Microfluidics社製、商品名：高圧ホモジナイザーM-１４０Ｋ）を用いて、１８０ＭＰａの圧力で１５パス分散処理した。

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

得られた顔料含有ポリマー粒子の水分散体１００部に対して、エポキシ架橋剤（トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ナガセケムテックス株式会社製、商品名：デナコールＥＸ３２１Ｌ、エポキシ当量１２９）０．４５部とイオン交換水１５．２３部を加え、撹拌しながら７０℃、３時間の加熱処理を行った（固形分濃度：２２質量％）。室温まで冷却後、液層部分を前記フィルターでろ過して粗大粒子を除き、黒色顔料含有ポリマー粒子の水分散体（固形分濃度：２２．０質量％）を得た。黒色顔料含有ポリマー粒子の平均粒径は１００ｎｍであった。

[0067] 製造例Ｉ－２（白色顔料含有ポリマー粒子の水分散体の製造）

（１）水溶性アクリル樹脂系顔料分散ポリマー（２）の合成

滴下漏斗を備えたガラス製反応容器２Ｌに水２３３．０部を仕込み、窒素雰囲気下で８０℃まで昇温した。次に、窒素ガス雰囲気下、滴下溶液１としてメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシド平均付加モル数ｎ：２３、新中村化学工業株式会社製、商品名：ＮＫエステルＭ－２３０Ｇ）１３５．０部、メタクリル酸（富士フイルム和光純薬株式会社製）２９．８部のモノマー溶液と、滴下溶液２として濃度１５％の２－メルカプトエタノール水溶液（東洋紡株式会社製）３０．０部と、滴下溶液

３として濃度６％の過硫酸アンモニウム水溶液（富士フイルム和光純薬株式会社製）３２．０部の３液を各々同時に９０分かけて徐々に反応容器内に滴下した。滴下終了後、８０℃で１時間熟成させた。その後、４０℃まで冷却し、濃度４８％ＮａＯＨ水溶液（富士フイルム和光純薬株式会社製）１１．６部を加えて中和度５０％にし、固形分濃度が４０％となるように水を加えて、水溶性アクリル樹脂系顔料分散ポリマー（２）の溶液を得た。

[0068] （２）白色顔料含有ポリマー粒子の水分散体の製造

２Ｌのポリ容器に、上記（１）で得られた水溶性アクリル樹脂系顔料分散ポリマー（２）の中和水溶液を１５．０ｇ、酸化チタン：Ｃ．Ｉ．ピグメント・ホワイト６（Ｐ．Ｗ．６、石原産業株式会社製、ＣＲ８０）を３００ｇ、水を２５５ｇ加えて、ジルコニアビーズを１０００ｇ添加して、卓上型ポットミル架台（アズワン株式会社）にて８時間分散を行った。金属メッシュを用いてジルコニアビーズを除去し、イオン交換水で固形分濃度を調整して白色顔料含有ポリマー粒子の水分散体（固形分濃度：５０．８質量％）を得た。

[0069]

[表1]

表 1

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

[0070] 製造例Ｉ－３（顔料を含有しない定着助剤ポリマーエマルションＰ３の製造）

１０００ｍＬセパラブルフラスコ中にメチルメタクリレート（富士フイルム和光純薬株式会社製）１４５部、２－エチルヘキシルアクリレート（富士フイルム和光純薬株式会社製）５０部、メタクリル酸（富士フイルム和光純薬株式会社製）５部、乳化剤（花王株式会社製、商品名：ラテムルＥ１１８Ｂ、有効分２６％）１８．５部、イオン交換水９６部、過硫酸カリウム（富士フイルム和光純薬株式会社製）を仕込み、撹拌羽根で撹拌を行い（３００ｒｐｍ）モノマー乳化液を得た。

反応容器内に、ラテムルＥ１１８Ｂ　４．６部、イオン交換水１８６部、過硫酸カリウム０．０８部を入れ窒素ガス置換を十分行った。窒素雰囲気下、撹拌羽根で攪拌（２００ｒｐｍ）しながら８０℃まで昇温し、上記モノマー乳化液を滴下ロート中に仕込みのこのモノマー乳液を３時間かけて滴下し

反応させた。この定着助剤ポリマーエマルションＰ３中の定着助剤ポリマー粒子の固形分濃度は４１．７重量％、平均粒径は１００ｎｍであった。

[0071] 製造例Ｉ－４（顔料を含有しない定着助剤ポリマーエマルションＰ４の製造）

１０００ｍＬセパラブルフラスコ中にメチルメタクリレート（富士フイルム和光純薬株式会社製）１３４部、２－エチルヘキシルアクリレート（富士フイルム和光純薬株式会社製）５０部、メタクリル酸（富士フイルム和光純薬株式会社製）１６部、乳化剤（花王株式会社製、商品名：ラテムルＥ１１８Ｂ、有効分２６％）１８．５部、イオン交換水９６部、過硫酸カリウム（富士フイルム和光純薬株式会社製）を仕込み、撹拌羽根で撹拌を行い（３００ｒｐｍ）モノマー乳化液を得た。

反応容器内に、ラテムルＥ１１８Ｂ　４．６部、イオン交換水１８６部、過硫酸カリウム０．０８部を入れ窒素ガス置換を十分行った。窒素雰囲気下、撹拌羽根で攪拌（２００ｒｐｍ）しながら８０℃まで昇温し、上記モノマー乳化液を滴下ロート中に仕込みのこのモノマー乳液を３時間かけて滴下し反応させた。この定着助剤ポリマーエマルションＰ４中の定着助剤ポリマー粒子の固形分濃度は４１．７重量％、平均粒径は１１０ｎｍであった。

[0072] 製造例ＩＩ－１（黒色水系インクの製造）

製造例Ｉ－１で得られた黒色顔料含有ポリマー粒子の水分散体（固形分濃度：２２．０質量％）５０８．９ｇ、製造例Ｉ－３で得られた定着助剤ポリマーエマルションＰ３（固形分濃度：４１．７重量％）４８．３ｇ、プロピレングリコール２８６．０ｇ、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル（ｉＢＤＧ）４４．０ｇ、シリコーン系界面活性剤（信越化学工業株式会社製、商品名：ＫＦ－６０１１）５．５ｇ、アセチレン系ノニオン性界面活性剤（日信化学工業株式会社製、商品名：サーフィノール４４０）７．７ｇ、イオン交換水１９９．６ｇを添加して混合した。得られた混合液をフィルター（ザルトリウス社製、商品名：ミニザルトシリンジフィルター、孔径：５μｍ、材質：酢酸セルロース）で濾過し、黒色水系インクを得た。結果を

表２に示す。

[0073] 製造例ＩＩ－２（黒色水系インクの製造）

製造例Ｉ－１で得られた黒色顔料含有ポリマー粒子の水分散体（固形分濃度：２２．０質量％）を用いて、表２に示す組成で、製造例ＩＩ－１と同様にして黒色水系インクを得た。結果を表２に示す。

[0074] 製造例ＩＩ－３～ＩＩ－９（白色水系インクの製造）

製造例Ｉ－２で得られた白色顔料含有ポリマー粒子の水分散体（固形分濃度：５０．８質量％）を用いて、表２に示す組成で、製造例ＩＩ－１と同様にして白色水系インクを得た。結果を表２に示す。

[0075] [表2]

表 2

			製造例								
			II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	II-7	II-8	II-9
水系インクの種別			Bk-1	Bk-2	W-1	W-2	W-3	W-4	W-5	W-6	W-7
水系インクの色			黒	黒	白	白	白	白	白	白	白
水系インク組成（質量部）	黒顔料水分散体	質量部	508.9	508.9	－	－	－	－	－	－	－
	白顔料水分散体	質量部	－	－	331.4	441.9	331.4	441.9	441.9	221.0	441.9
	定着助剤 ﾎﾟﾘﾏｰｴﾏﾙｼｮﾝP3	質量部	48.3	48.3	132.0	132.0	132.0	132.0	94.8	79.5	132.0
	定着助剤 ﾎﾟﾘﾏｰｴﾏﾙｼｮﾝP4	質量部	－	－	－	－	－	－	0.2	－	－
	ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ	質量部	286.0	264.0	330.0	330.0	385.0	385.0	330.0	385.0	330.0
	iBDG	質量部	44.0	66.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
	ｼﾘｺｰﾝ系界面活性剤	質量部	5.5	7.7	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	3.3
	ｱｾﾁﾚﾝ系ﾉﾆｵﾝ性界面活性剤	質量部	7.7	7.7	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	3.3
	1N NaOH水溶液	質量部	0.0	0.0	24.4	24.4	24.4	24.4	39.1	16.3	24.4
	イオン交換水	質量部	199.6	197.4	227.2	116.7	172.2	61.7	139.1	343.3	132.1
インク中の顔料の含有量		質量%	7.0	7.0	15.0	20.0	15.0	20.0	20.0	10.0	20.0
インク中のﾎﾟﾘﾏｰの含有量		質量%	5.0	5.0	5.3	5.4	5.3	5.4	4.0	3.2	5.4
物性	平均粒径	nm	101.0	103.1	330.0	380.0	315.0	344.0	408.0	366.1	355.1
	静的表面張力	mN/m	28.8	26.9	26.1	26.5	26.6	26.4	26.1	26.6	29.1
	32℃粘度	mPa･s	5.5	5.8	9.8	12.2	12.2	15.1	20.1	5.1	11.1
	pH	－	9.2	9.1	8.8	8.7	8.9	8.5	8,66	9.1	8.9

[0076] 実施例１

コロナ放電処理ＰＥＴ（フタムラ化学株式会社製、太閤ポリエステルフィ

ルムＦＥ２００１、記録媒体と純水との接触時間１００ｍｓ秒における該記録媒体の吸水量０ｇ／ｍ^2）に、水系インクを用いて、以下のインクジェット記録方式により画像を形成した。

（インクジェット記録方式）

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

記録媒体の搬送台にＡ４サイズのフィルムヒーター（株式会社河合電器製作所製）を固定して、記録媒体を加温できるようにした。ブラックインクの吐出条件は、印刷ヘッド電圧２６Ｖ、駆動周波数１０ｋＨｚ、吐出液適量５ｐｌ、印刷ヘッド温度３２℃、解像度６００ｄｐｉ、吐出前フラッシング回数２００発、負圧－４．０ｋＰａを設定した。ホワイトインクの吐出条件は、印刷ヘッド電圧２６Ｖ、駆動周波数１０ｋＨｚ、吐出液適量１６ｐｌ、印刷ヘッド温度３２℃、印刷ヘッド解像度６００ｄｐｉ、吐出前フラッシング回数２００発、負圧－４．０ｋＰａを設定した。記録媒体の長手方向と搬送方向が同じになる向きに、記録媒体をフィルムヒーターに固定した。

前記印刷評価装置に印刷命令を転送し、黒色インクにて、３ｃｍ×３ｃｍのＤｕｔｙ１００％のベタ画像を印刷し、次いで、黒色インクによるベタ画像を全面覆うように背景用画像インクの白色インクにて５ｃｍ×５ｃｍのＤｕｔｙ１００％のベタ画像を印刷した。得られた印刷物を６０℃乾燥機にて５分間乾燥させて、色間混色評価用の印刷物を得た。

[0077] 実施例２～６、比較例１～２

表３に示すインクの組み合わせに変えた以外は、実施例１と同様にして印

刷物を得た。

[0078] ＜インク、印刷物の評価＞

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

[0079] （白色インクのベタ印刷均一性評価）

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

Ａ：白色度が０．７５未満であり、ベタ印刷均一性は十分である。

Ｂ：白色度が０．７５以上、０．８０未満であり、ベタ印刷均一性は不十分である。

Ｃ：白色度が０．８０以上であり、実用上問題である。

[0080] （印刷物の色間混色評価）

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

Ａ：滲み幅が５０μｍ未満である。

Ｂ：滲み幅が５０μｍ以上、１５０μｍ未満であり画質が不十分である。

Ｃ：滲み幅が１５０μｍ以上であり極めて画質が悪く問題である。

[0081] （白色インクの吐出性評価）

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

Ａ：不吐出距離が１ｍｍ以上となる時間が１５分間以上である。

Ｂ：不吐出距離が１ｍｍ以上となる時間が５分間以上、１５分間未満であ

り吐出性が不十分である。

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

[0082] [表3]

表 ３

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

[0083] 表３において、実施例１～６と比較例１～２との対比から、実施例のインクジェット記録方法は、比較例のインクジェット記録方法に比べて、ベタ印刷均一性に優れ、色間混色が殆どなく、良好な画像を得ることができ、しかも吐出性も優れていることが分かる。

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

産業上の利用可能性

[0084] 本発明のインクジェット記録方法及びインクセットによれば、裏刷り印刷における背景用画像のベタ印刷均一性に優れ、色間混色が少なく、良好な画像を得ることができる。

請求の範囲

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

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

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

$$[V_2 - V_1] \geqq 1.0\ mPa \cdot s \quad (2)$$

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

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

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

[請求項3] 第１インクの着色剤（Ａ）が、少なくとも有彩色有機顔料及びカーボンブラックから選ばれる１種以上の顔料である、請求項１又は２に記載のインクジェット記録方法。

[請求項4] 低吸液性記録媒体が樹脂フィルムである、請求項１～３のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

[請求項5] 樹脂フィルムが、コロナ放電処理されたポリエステルフィルム又はコロナ放電処理された延伸ポリプロピレンフィルムである、請求項４に記載のインクジェット記録方法。

[請求項6] 第１インクが乾燥する前に、第２インクで背景用画像を形成する、請求項１～５のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

[請求項7] 第２インクの着色剤（Ａ）が白色顔料である、請求項１～６のいず

れかに記載のインクジェット記録方法。

[請求項8] 白色顔料が酸化チタンを含む、請求項７に記載のインクジェット記録方法。

[請求項9] ポリマー（Ｂ）がビニル系ポリマーである、請求項１～８のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

[請求項10] ポリマー（Ｂ）の重量平均分子量が１万以上２５０万以下である、請求項１～９のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

[請求項11] ポリマー（Ｂ）が顔料分散ポリマー（Ｂ－１）と定着助剤ポリマー（Ｂ－２）を含む、請求項１～１０のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

[請求項12] 有機溶媒（Ｃ）が、多価アルコール（ｃ－１）及びグリコールエーテル（ｃ－２）から選ばれる１種以上である、請求項１～１１のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

[請求項13] １以上の第１インクと第２インクを含むインクセットであって、

第１インクが画像用インク、第２インクが背景用画像インクであり、

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

$[T_2-T_1]<0\ mN/m$ （１）

$[V_2-V_1]\geqq 1.0\ mPa\cdot s$ （２）

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

[請求項14] 請求項１３に記載のインクセットのインクジェット記録のための使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/046101

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B41M5/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41J2/21(2006.01)i, C09D11/322(2014.01)i, C09D11/40(2014.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. B41M5/00, B41J2/01, B41J2/21, C09D11/322, C09D11/40

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 1971-2019
Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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.
A	WO 2017/138437 A1 (KAO CORPORATION) 17 August 2017, examples, claims (Family: none)	1-14
A	WO 2017/138438 A1 (KAO CORPORATION) 17 August 2017, examples, claims & CN 108698420 A	1-14
A	WO 2017/138439 A1 (KAO CORPORATION) 17 August 2017, examples, claims & CN 108698421 A	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09.01.2019	22.01.2019
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/JP2018/046101

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/217541 A1 (KAO CORPORATION) 21 December 2017, examples, claims & JP 2017-226218 A	1-14
A	JP 2015-147919 A (RICOH CO., LTD.) 20 August 2015 & US 2015/0191614 A1	1-14
A	JP 2014-91795 A (MIMAKI ENGINEERING CO., LTD.) 19 May 2014 (Family: none)	1-14
E, A	JP 2018-203905 A (SAKATA INX CORPORATION) 27 December 2018 (Family: none)	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０４６１０１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B41M5/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41J2/21(2006.01)i, C09D11/322(2014.01)i, C09D11/40(2014.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B41M5/00, B41J2/01, B41J2/21, C09D11/322, C09D11/40

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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９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
A	WO 2017/138437 A1 (花王株式会社) 2017.08.17, 実施例,請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2017/138438 A1 (花王株式会社) 2017.08.17, 実施例,請求の範囲 & CN 108698420 A	1-14
A	WO 2017/138439 A1 (花王株式会社) 2017.08.17, 実施例,請求の範囲 & CN 108698421 A	1-14

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０９．０１．２０１９	２２．０１．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　９７１１
野田　定文
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2017/217541 A1 (花王株式会社) 2017.12.21, 実施例,請求の範囲 & JP 2017-226218 A	1-14
A	JP 2015-147919 A (株式会社リコー) 2015.08.20, & US 2015/0191614 A1	1-14
A	JP 2014-91795 A (株式会社ミマキエンジニアリング) 2014.05.19, (ファミリーなし)	1-14
E,A	JP 2018-203905 A (サカタインクス株式会社) 2018.12.27, (ファミリーなし)	1-14