

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6507021号
(P6507021)

(45) 発行日 平成31年4月24日(2019.4.24)

(24) 登録日 平成31年4月5日(2019.4.5)

(51) Int. Cl.		F I	
C09D 11/38	(2014.01)	C09D 11/38	
E04B 1/64	(2006.01)	E04B 1/64	D

請求項の数 8 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2015-92987 (P2015-92987)	(73) 特許権者	000250502
(22) 出願日	平成27年4月30日(2015.4.30)		理想科学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2016-210838 (P2016-210838A)		東京都港区芝5丁目34番7号
(43) 公開日	平成28年12月15日(2016.12.15)	(74) 代理人	100083806
審査請求日	平成30年3月5日(2018.3.5)		弁理士 三好 秀和
		(74) 代理人	100101247
			弁理士 高橋 俊一
		(74) 代理人	100095500
			弁理士 伊藤 正和
		(72) 発明者	荒井 彩弥子
			東京都港区芝5丁目34番7号 理想科学工業株式会社内
		(72) 発明者	山本 寛峰
			東京都港区芝5丁目34番7号 理想科学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 調湿基材用水性インクジェットインク及び加飾された調湿基材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水、水分散性樹脂、色材、並びに、アセチレングリコール系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を含む、調湿基材用水性インクジェットインクであって、前記調湿基材は、JIS A 1470-1(2002)に従って測定される3時間後の吸湿量が 15 g/m^2 より多いものである、調湿基材用水性インクジェットインク。

【請求項2】

前記水分散性樹脂の、動的光散乱法により測定されるメジアン径が 300 nm 以下である、請求項1記載の調湿基材用水性インクジェットインク。

【請求項3】

水、水分散性樹脂、及び動的光散乱法により測定されるメジアン径が 300 nm 以下の無機粒子を含む調湿基剤用表面処理液により表面処理された調湿基材の加飾に用いられる、請求項1又は2記載の調湿基材用水性インクジェットインク。

【請求項4】

調湿基材の表面に、請求項1～3のいずれか1項記載の調湿基材用水性インクジェットインクを用いたインクジェット印刷を行う工程を含む、加飾された調湿基材の製造方法。

【請求項5】

前記インクジェット印刷工程の前に、水、水分散性樹脂、及び動的光散乱法により測定されるメジアン径が 300 nm 以下の無機粒子を含む調湿基材用表面処理液を、前記調湿

10

20

基材の表面に付着させる表面処理工程を含む、請求項4記載の製造方法。

【請求項6】

前記無機粒子は、動的光散乱法により測定されるメジアン径が40nm以上300nm以下の第一の微粒子と動的光散乱法により測定されるメジアン径が40nm未満の第二の微粒子との混合物である、請求項5記載の製造方法。

【請求項7】

前記表面処理液の水分散性樹脂の、動的光散乱法により測定されるメジアン径が40nmよりも大きい、請求項5又は6記載の製造方法。

【請求項8】

表面に、請求項1～3のいずれか1項記載の調湿基材用水性インクジェットインクを用いて形成された加飾部を備え、JIS A 1470-1(2002)に従って測定される3時間後の吸湿量が15g/m²より多い、加飾された調湿基材。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、調湿建材等の素材として用いられる調湿基材の表面を加飾するための水性インクジェットインク、及び該インクを用いて加飾された調湿基材とその製造方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

調湿建材は、多孔質材料から作製されているため、表面に多数の細孔を備え、この細孔が吸放湿性を発揮することから、室内などの対象空間の湿度調整を行う機能を有する内装用の建築材料である。

【0003】

調湿建材表示制度の下に、調湿建材判定基準に規定される所定の調湿性及びその他の要件を満たす調湿建材は、一般社団法人日本建材・住宅設備産業協会に登録でき、登録した調湿建材には、品質保証として所定の調湿建材マークを表示できる。調湿建材判定基準では、調湿性に関する登録要件として、吸放湿量(JIS A 1470-1:2002、調湿建材の吸放湿性試験方法 - 第1部:湿度応答法 - 湿度変動による吸放湿試験方法)並びに平衡含水率(即ち、含水率勾配及び平均平衡含水率)(JIS A 1475:2004、建築材料の平衡含水率測定方法)が所定の水準をクリアすることが規定されている。

30

【0004】

また、調湿建材性能評価委員会が平成18年3月に取りまとめた調湿建材の調湿性能評価基準では、上記吸放湿量及び平衡含水率に応じて、調湿建材を下記表1の3つの等級に分類している。ここで、1級は調湿建材として最低限有すべき性能を満たすもの、3級は調湿建材として優れた性能を有するもの、2級は1級と3級の中間の性能を有するものとされている。なお、調湿建材の調湿性能評価基準は、一般財団法人 建材試験センターのホームページ(http://www.jtccm.or.jp/main_services/seino/seino_jigyoku_cyositu.html)に掲載されており、吸放湿性については、相対湿度50～75%の吸湿量が下記表1の数値を上回るものであって、放湿量は、12時間後において12時間の吸湿量のおおむね70%以上であることが規定され、平衡含水率は、吸湿過程の平衡含水率(容積基準質量含水率)の値が下記表1の数値を上回るものであることが規定されている。

40

【0005】

【表 1】

JIS A 1470-1(吸湿量 g/m^2)

吸湿量	3時間	6時間	12時間
3級	36	50	71
2級	25	35	50
1級	15	20	29

JIS A 1475(含水率勾配 $\Delta\psi(kg/m^3/\%)$ ・平均平衡含水率 $\psi(kg/m^3)$)

平衡含水率	含水率勾配	平均平衡含水率
3級	0.4	18
2級	0.26	11
1級	0.12	5

(注)平均平衡含水率は相対湿度が55%の値

10

【0006】

調湿建材としては、各種多孔質材料から作製されたものが知られており、例えば、ケイ酸カルシウムに未膨張パーミキュライトを配合して成る調湿建材として、三菱マテリアル建材(株)のモイス(商品名)、大建工業(株)のさらりあーと(商品名)、(株)LIXIL(IXAX)のエコカラット(商品名)、名古屋モザイク(株)のエイジプラス(商品名)、セキスイボード(株)のガウディア(商品名)、ニッコー(株)のムッシュ(商品名)がある。

20

【0007】

調湿建材を内装材として使用する場合、調湿建材の表面を加飾して意匠性を高めることが望まれ、調湿建材の加飾方法が従来から提案されている。

特開2003-146775号公報(特許文献1)には、ケイ酸カルシウムに未膨張パーミキュライトを配合して成る調湿建材の表面に焼付け処理をすることで、意匠性に優れた建材を得る技術が記載されている。

特開2011-26871号公報(特許文献2)には、調湿建材の表面に紫外線硬化型インクを用いてインクジェット記録手段により画像を形成して加飾する技術が記載されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2003-146775号公報

【特許文献2】特開2011-26871号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献1の技術は、焼付け処理のために調湿建材の表面を高温で加熱する必要があり、その結果、建材に内添されている成分が炭化して黒くなることがあるので、色表現と画像表現に乏しく、フルカラー画像を表現することは困難である。

40

【0010】

特許文献2の技術では、紫外線硬化型インクが付着した部分は調湿性能が低下するため、画像面積を多孔質基材の表面積の1/3以下にせざるを得ない。通常、調湿建材はその複数枚を並べて施工されるが、画像面積に制限があると複数の調湿建材にまたがった絵柄を表現することが非常に困難となる。更に、調湿建材内部には未硬化の紫外線硬化型インクが残存する可能性が高く、内装材としての安全性に問題が生じ、人体への悪影響も懸念される。また、調湿建材として用いられる調湿性能を有する材料は、建材としてだけでなく、コースターや足ふきマットなどにも利用されることがあり、加飾部分には、様々な物品の使用において、実使用上問題のないレベルの耐水擦過性が求められる。

【0011】

50

このように、従来は、調湿性能を損なうことなく、調湿建材の表面に耐水擦過性に優れた画像を高品位に形成することが困難であった。

そこで、本発明は、調湿建材等に用いられる調湿基材の調湿性能を損なうことなく、調湿基材の表面に耐水擦過性に優れた画像を高品位に形成することができるインクを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の一実施形態によれば、水、水分散性樹脂、色材、並びに、アセチレングリコール系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を含む、調湿基材用水性インクジェットインクが提供される。

10

【0013】

本発明の別の実施形態によれば、調湿基材の表面に、上記実施形態の調湿基材用水性インクジェットインクを用いたインクジェット印刷を行う工程を含む、加飾された調湿基材の製造方法が提供される。

【0014】

本発明の別の実施形態によれば、表面に、上記実施形態の調湿基材用水性インクジェットインクを用いて形成された加飾部を備え、JIS A 1470-1(2002)に従って測定される3時間後の吸湿量が 15 g/m^2 より多い、加飾された調湿基材が提供される。

【発明の効果】

20

【0015】

本発明の実施形態に係る調湿基材用インクによれば、インクが基材に吐出された際に、溶媒である水が速やかに基材内部に浸透し、水分散性樹脂と色材を調湿基材の表面に良好に定着させて、耐水擦過性を向上させることができる。また、特定の界面活性剤がインクの保存安定性を高めるので、密封保管時だけでなく、プリンタ内部に導入した状態でも長期にわたってインクの品質低下を抑制できる。その結果、非使用状態に置かれた期間があった場合でも、その後安定してヘッドからインクを吐出することができ、かつ、形成される加飾部の画質を高めることができる。さらに、インクの溶媒成分は水であるので安全性が高く、水の揮発により調湿基材の細孔の閉塞が抑制される。その結果、本発明の実施形態によれば、調湿基材の調湿機能を損なうことなく、耐水擦過性に優れた加飾画像を、調湿基材表面に対し、広範囲にわたり高品位に形成することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の実施形態を詳しく説明するが、本発明がこれらの実施形態に限定されることはなく、様々な修正や変更を加えてもよいことは言うまでもない。なお、本明細書において「重量」と「質量」は同じ意味で用いられるので、以下、「重量」に統一して記載する。

以下の記載において、水性インクジェットインクを単に「インク」又は「水性インク」と記すことがあり、調湿基材を「多孔質基材」と記すことがある。

【0017】

40

<調湿基材>

調湿基材は、調湿機能を有する多孔質基材であり、表面及び内部に多数の細孔を備え、この細孔が吸放湿性を発揮するものであれば、特に限定されない。多孔質基材の形状は通常、ボード状すなわち板状であるが、これに限定されるものではない。

多孔質基材の細孔の直径については、例えば、 $1\sim 200\text{ nm}$ あるいは $1\sim 100\text{ nm}$ 程度のものがあり、より詳細には、直径 $1\sim 50\text{ nm}$ のメソ孔と直径 50 nm 超(例えば 50 nm 超 200 nm 以下又は 50 nm 超 100 nm 以下程度)のマクロ孔とを有するものがある。メソ孔の直径は、例えば水銀ポロシメーターによる水銀圧入法によって測定することができる。

【0018】

50

代表的な多孔質基材としては、ケイ酸カルシウム等の無機材料の硬化体であって、吸放湿機能を有する無機粉体、例えば、ケイ酸質粉体、シリカゲル、珪藻土、活性白土、ゼオライト、ベントナイト、モンモリロナイト、セピオライトなどを含有するものが挙げられ、該硬化体を更に焼成されたものも含まれる。多孔質基材の具体例としては、調湿建材等の材料として使用されているものが挙げられ、好ましくは、一般社団法人日本建材・住宅設備産業協会に登録された調湿建材が挙げられる。すなわち、上記表1に示した調湿性能評価基準に合致した性能を有する、1級以上の調湿建材を好ましく使用することができる。例えば、上述のとおり、JIS A 1470-1(2002)に規定する3時間後の吸湿量が 15 g/m^2 より多い多孔質基材である。

【0019】

さらに具体的には、例えば、特開2003-146775号公報に記載のような石膏、ケイ酸カルシウム、セメント、スラグ石膏もしくは塩基性炭酸マグネシウム的一种以上から選択される親水性素材を成形して得られる調湿建材、及び該親水性素材に膨張・剥離性鉱物を配合した素材を成形して得られる調湿建材、特開2002-4447号公報に記載のような主成分が炭酸カルシウムと非晶質シリカである成形体を炭酸硬化反応によって製造した調湿建材などが挙げられる。特に、特開2003-146775号公報に記載のようなケイ酸カルシウムに未膨張パーミキュライトを配合してなる素材を成形して得られる調湿建材を、多孔質基材として好ましく使用できる。

【0020】

<調湿基材用水性インクジェットインク>

本発明の実施形態に係る水性インクは、上記調湿基材の表面を加飾するために用いられるものである。すなわち、調湿基材(例えば、調湿建材)に対し特に好ましく適用するために調製されたインクであって、少なくとも水、水分散性樹脂、色材、及び界面活性剤を含む。本明細書において、「加飾」は装飾と同義であって、印刷画像を形成することを意味しており、「加飾された」とは印刷画像を有することを意味する。この加飾部分は、対象物、すなわち調湿基材の全面であって一部であってよい。

【0021】

本実施形態のインクにより、調湿基材表面に、その調湿性能を損なうことなく、たとえば調湿建材であれば加飾前と同一等級を維持して、少量の色材で鮮やかな画像を形成することができる。画像の印刷領域が多孔質基材の全面にわたった場合でも、加飾前の調湿建材の等級を維持することができる。また、画像の記録面積の制限がないため、様々な絵柄や文字等を自由に表現することができる。

【0022】

水は、インクの溶媒、すなわちビヒクルとして機能するものであれば特に限定されず、水道水、イオン交換水、脱イオン水等が使用できる。水は揮発性の高い溶媒であり、多孔質基材に吐出された後、容易に蒸発するので、加飾後の多孔質基材の細孔が塞がれるのを防止し、加飾された多孔質基材の調湿性能の低下を防止する作用を奏する。また、水は、無害で安全性が高く、VOCのような問題が無いので、加飾された多孔質基材(加飾物品)を環境にやさしいものとする事ができる。

インク中の水の含有量が多ければ多いほど、多孔質基材の調湿性能の低下を防止する効果が高まるので、水は、インク全量の60重量%以上であることが好ましく、65重量%以上であることがより好ましい。また、水の含有量は95重量%以下であることが好ましく、90重量%以下であることがより好ましい。

【0023】

インクの溶媒は、必要に応じて、水以外に、水溶性有機溶剤を含んでもよい。水溶性有機溶剤としては、室温で液体であり、水に溶解可能な有機化合物を使用することができ、1気圧20において同容量の水と均一に混合する水溶性有機溶剤を用いることが好ましい。

例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、2-メチル-2-プロパノール等の低級アルコ

10

20

30

40

50

ール類；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、テトラエチレングリコール、ポ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、ポリプロピレングリコール等のグリコール類；グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ポリグリセリン等のグリセリン類；モノアセチン、ジアセチン、トリアセチン等のアセチン類；エチレングリコールモノメチルエーテル、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プロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類；トリエタノールアミン、1-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、 γ -チオジグリコール、スルホラン等を用いることができる。これらは、単独で使用してもよく、また、単一の相を形成する限り、2種以上混合して使用してもよい。

10

水溶性有機溶剤の含有量は、粘度調整と保湿効果の観点から、インク中に50重量%以下（あるいは、溶媒中に60重量%以下）であることが好ましい。

【0024】

20

色材としては、顔料及び染料の何れも使用することができ、単独で使用しても両者を併用してもよい。加飾画像の耐候性及び印刷濃度の点から、色材として顔料を使用することが好ましい。

色材の含有量は、インク全量に対して0.01~20重量%の範囲であることが好ましい。さらには、色材の含有量は0.1重量%以上であることがより好ましく、0.5重量%以上であることがさらに好ましく、1重量%以上であることが一層好ましく、また、15重量%以下であることがより好ましく、10重量%以下であることがさらに好ましく、8重量%以下であることが一層好ましい。

【0025】

染料としては、印刷の技術分野で一般に用いられているものを使用でき、特に限定されない。具体的には、塩基性染料、酸性染料、直接染料、可溶性バット染料、酸性媒染染料、媒染染料、反応染料、バット染料、硫化染料等が挙げられ、これらのうち、水溶性のもの及び還元等により水溶性となるものが使用できる。より具体的には、アゾ染料、ローダミン染料、メチン染料、アゾメチン染料、キサンテン染料、キノロン染料、トリフェニルメタン染料、ジフェニルメタン染料、メチレンブルー等が挙げられる。これらの染料は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせ用いてもよい。

30

【0026】

顔料としては、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、多環式顔料及び染付レーキ顔料等の有機顔料並びに無機顔料を用いることができる。アゾ顔料としては、溶性アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料及び縮合アゾ顔料等が挙げられる。フタロシアニン顔料としては、金属フタロシアニン顔料及び無金属フタロシアニン顔料等が挙げられる。多環式顔料としては、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジオキシサジン系顔料、チオインジゴ系顔料、アンスラキノ系顔料、キノフタロン系顔料、金属錯体顔料及びジケトピロロピロール(DPP)等が挙げられる。無機顔料としては、代表的にはカーボンブラック及び酸化チタン等が挙げられる。これらの顔料は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせ用いてもよい。

40

【0027】

水分散性樹脂は、多孔質基材に色材を十分に定着させるために配合され、これにより、少量の色材で高い着色性を得ることができる。

水分散性樹脂としては、透明の塗膜を形成する樹脂を用いることが好ましい。また、水

50

性インク中で粒子を形成可能な、すなわち水中油（O/W）型樹脂エマルションを形成可能な樹脂を用いることが好ましく、樹脂エマルションとして配合することができる。

代表的には、エチレン - 塩化ビニル共重合樹脂、（メタ）アクリル樹脂、スチレン - 無水マレイン酸共重合体樹脂、ウレタン樹脂、酢酸ビニル - （メタ）アクリル共重合体樹脂、酢酸ビニル - エチレン共重合体樹脂、及びそれらの樹脂エマルション等が挙げられる。ここで、「（メタ）アクリル樹脂」は、アクリル樹脂とメタクリル樹脂の双方を示す。

【0028】

これらの水性樹脂又はそのエマルションのうち、インクジェットヘッドからの安定吐出性能の観点、及び調湿建材等の多孔質基材の原料として使用されている珪藻土、パーミキュライト、カオリナイト、石膏、タイルシャモット、消石灰、セラミック多孔質粉などの無機多孔質材料に対する密着性の観点から、ガラス転移温度（ T_g ）が $-35 \sim -40$ のウレタン樹脂（エマルション）を用いることが好ましい。かかる水性樹脂エマルションの具体例としては、第一工業製薬（株）のスーパーフレックス460、420、470、460S（カーボネート系ウレタン樹脂エマルション）、150HS（エステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルション）、740、840（芳香族イソシアネート系エステル系ウレタン樹脂エマルション）、DSM社のNeoRez R-9660、R-2170（脂肪族ポリエステル系ウレタン樹脂エマルション）、NeoRez R-966、R-967、R-650（脂肪族ポリエーテル系ウレタン樹脂エマルション）、R-986、R-9603（脂肪族ポリカーボネート）などが挙げられる（いずれも商品名）。

【0029】

また、インクの各材料との相溶性が高くインクとしての安定性が良い、また安価でありインクを低コストで設計可能であるという観点から、（メタ）アクリル樹脂又は（メタ）アクリル樹脂共重合体を用いることも好ましい。具体的には、日本合成化学工業（株）のモビニール966A、6963、6960（アクリル樹脂エマルション）、6969D、RA-033A4（スチレン/アクリル樹脂エマルション）や、BASF社のジョングリル7100、PDX-7370、PDX-7341（スチレン/アクリル樹脂エマルション）、DIC（株）のボンコートEC-905EF、5400EF、CG-8400（アクリル/スチレン系エマルション）などが挙げられる（いずれも商品名）。

水分散性樹脂は、ウレタン樹脂、アクリル樹脂等の1種単独の樹脂（又はそのエマルション）から構成されてもよいし、又は、複数種の樹脂（又はそれらのエマルション）を組み合わせて構成されてもよい。

【0030】

水分散性樹脂は、インク中で粒子状である。この水分散性樹脂粒子の粒子径は、インクジェット印刷に適した大きさであれば良く、一般的には平均粒径で 300 nm 以下であることが好ましい。また、インクジェット印刷に適したこの程度の大きさであれば、多孔質基材の細孔を完全に塞ぐことがなく、調湿性能を維持することができるので好ましい。この調湿性能の維持のため、平均粒径のより好ましい値は 250 nm 以下であり、さらに好ましい値は 200 nm 以下であり、一層好ましい値は 150 nm 以下であり、最も好ましい値は 90 nm 以下である。さらに、色材として顔料を用いる場合は、顔料粒子同士の結着性をより高める観点からは、水分散性樹脂粒子の粒径は、顔料の平均粒径（一般的には $80 \sim 200 \text{ nm}$ 程度）よりも小さいことが好ましい。

【0031】

本明細書において、特に断らない限り、平均粒径は、動的光散乱法により測定した粒度分布における体積基準の粒径値（メジアン径）である。動的光散乱式粒子径分布測定装置としては、ナノ粒子解析装置 nano Partica SZ-100（株式会社堀場製作所）等を使用することができる。インク中又は後述する表面処理液中において、水分散性樹脂粒子や無機粒子は、独立した微粒子の状態が存在する場合と、独立した微粒子が集合した凝集体の状態が存在する場合とが考えられるが、動的光散乱法で測定されるメジアン径を「平均粒径」と位置づけることとする。

平均粒径の下限値は、特に限定はされないが、インクの保存安定性の観点からは、 5 n

10

20

30

40

50

m以上程度であることが好ましく、10nm以上であることがより好ましい。

【0032】

なお、上記樹脂粒子の平均粒径は、インクを調製する前の原料エマルジョン状態で測定することが、色材（顔料粒子）の影響を排除できることから好ましく、その測定値を本実施形態の平均粒径とすることができる。

【0033】

インク中における水分散性樹脂の量（固形分量）は、色材と水分散性樹脂の比率（色材：水分散性樹脂）で1：0.5～1：7（重量比）が好ましく、1：0.75～1：5.0がより好ましい。水分散性樹脂の含有量をこの範囲にすることで、多孔質基材の表面に印刷された画像の耐水擦過性と高画質性を十分に確保することができる。色材1に対する水分散性樹脂の比率が0.5より小さいと、顔料の定着性が悪くなる可能性があり、7より大きいと、粘度が高くなり、インクを吐出するヘッドからインクを吐出できなくなる可能性がある。

10

【0034】

界面活性剤は、水分散性樹脂（粒子）の凝集を抑制するために配合される。特に、水分散性樹脂粒子の粒径が小さい場合には、保存環境の温度変化、又はインクへの不純物混入等の影響により、樹脂粒子同士、又は色材も取り込んだ樹脂粒子の凝集が生じて異物となり、インクの粘度低下による印刷画像の品質低下、及び該異物がインクジェットヘッド内に付着・堆積することによる吐出不良を引き起こす可能性がある。

【0035】

本実施形態では、特定の界面活性剤、すなわちアセチレングリコール系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤のうちの少なくとも一種を配合することにより、樹脂粒子の粒径が小さい場合であっても、こうした樹脂粒子の凝集を効果的に抑制することができる。

20

また、アセチレングリコール系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤は、多孔質基材に対する良好な濡れ性をインクに与えるので、多孔質基材に高品質な画像形成を行うことができる。

【0036】

アセチレングリコール系界面活性剤は、アセチレングリコール基を有する非イオン系界面活性剤である。市販品として、アセチレングリコールであるサーフィノール104E、104H、アセチレングリコールにエチレンオキサイドを付加した構造のサーフィノール420、440、465、485等（エアプロダクツアンドケミカルズ社）、アセチレングリコールのオルフィンE-1004、E-1010、E-1020、PD-002W、PD-004、EXP-4001、EXP-4200、EXP-4123、EXP-4300等（日信化学工業株式会社）、アセチレングリコールのアセチレノールE00、E00P、アセチレングリコールのエチレンオキサイドを付加した構造のアセチレノールE40、E100等（川研ファインケミカル株式会社）が挙げられる。

30

【0037】

本実施形態においては、特にインクの粘度低下の抑制、多孔質基材に対する高品質な画像形成等の効果が高いことから、シリコーン系界面活性剤を用いることが一層好ましい。シリコーン系界面活性剤は、非常に高い表面張力低下能と接触角低下能を持つため、多孔質基材表面にインクが着弾した際の、基材内部へのインク溶媒の浸透速度を高くすることができると考えられる。その結果、インクの色材及び樹脂粒子は、インク溶媒から素速く離脱して基材表面に留まり易くなるため、印刷濃度が高く、滲みが少ない画像が得られるものと考えられる。

40

【0038】

シリコーン系界面活性剤の具体的な例としては、BYK-302、BYK-307、BYK-325、BYK-331、BYK-333、BYK-342、BYK-345/346、BYK-347、BYK-348、BYK-349、BYK-378（いずれもビックケミー・ジャパン株式会社）、L-7001、L-7002、L-7604、FZ-2105、8032 ADDITIVE（いずれも東レ・ダウコーニング株式会社）、

50

KF - 6011 KF - 6011P KF - 6013 KF - 6004 KF - 6043
(いずれも信越化学工業株式会社)、ディスパロンAQ - 7120、ディスパロンAQ -
7130、ディスパロンAQ - 7180 (いずれも楠本化成株式会社)、シルフェイスS
AG503A、シルフェイスSAG001、シルフェイスSAG002、シルフェイスS
AG003、シルフェイスSAG005、シルフェイスSAG008 (いずれも日信化学
工業株式会社)等を挙げることができる。

シリコーン系界面活性剤の中でも特に、ポリエーテル変性シロキサン化合物が、インク
の保存安定性と多孔質基材への濡れ性の点から好ましい。シリコーン系界面活性剤のなか
でも、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤、アルキル・アラルキル共変性シリコー
ン系界面活性剤、アクリルシリコーン系界面活性剤が好ましい。市販品では、上記「シル
フェイスSAGシリーズ」を好ましく使用できる。

10

【0039】

界面活性剤は、アセチレングリコール系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤をい
ずれかを単独で用いてもよいし、両者を組み合わせてもよいし、あるいは、互いに相溶性が
良好なその他の界面活性剤を併用してもよい。その他の界面活性剤としては、アニオン性
界面活性剤(アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エス
テル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等)、非イオン性界面活性剤(ポリオキシエチレン
アルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エ
ステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、
ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等)、フッ素系界面活性剤等が挙げられるが、これら
に限定されることはない。

20

インク中の界面活性剤の量は、0.1重量%以上程度であることが好ましく、0.3重
量%以上であることがより好ましく、0.5重量%以上であることが一層好ましい、一方
、界面活性剤量は、5重量%以下程度であることが好ましく、4重量%以下であることが
より好ましく、3重量%以下であることが一層好ましい。

【0040】

インクには、インクの性状に悪影響を与えない限り、上記の成分以外に、例えば、保湿
剤、消泡剤、pH調整剤、酸化防止剤、防腐剤等の他の成分を添加できる。

【0041】

インクの製造方法は、特に限定されず、公知の方法により適宜製造することができる。
例えば、ビーズミル等の公知の分散機に全成分を一括又は分割して投入して分散させ、所
望により、メンブレンフィルター等の公知のろ過機を通すことにより調製できる。例え
ば、予め水と色材の全量を均一に混合させた混合液を調製して分散機にて分散させた後、こ
の分散液に残りの成分を添加してろ過機を通すことにより調製することができる。

30

【0042】

<調湿基材用表面処理液>

上記インクは、より高画質な加飾部を得るために、特定の調湿基剤用表面処理液(以下
、単に「表面処理液」又は「処理液」とも記す。)と組み合わせて用いることが好ましい
。この表面処理液(あるいは前処理液)は、インクジェット印刷による加飾が行われる前
の調湿基材の表面に適用するためのものであり、少なくとも水、水分散性樹脂、及び平均
粒径が300nm以下の無機粒子を含む。ここで、「適用」とは、塗布等の任意の手段に
より、表面処理液を付着させる意味である。なお、表面処理液を適用するための、加飾前
の調湿基材は、本実施形態の表面処理液による処理とは異なる別の処理が行われたもので
あってもよいし、この表面処理液の適用後であってインクによる画像形成の前に、任意の
別の処理を行うこともできる。

40

【0043】

調湿基材に予め、専用の表面処理液を付着させておくことにより、インクによる加飾部
の発色性、光沢性を高めることができる。特に、吸放湿量及び/又は平均含水率が低い多
孔質基材、例えば、調湿性が低くJIS A 1470-1(2002)及び/又はJIS A 1475(2004)に
規定される等級の低い調湿建材の場合、少ないインク量でも高い発色性を得ることは可能

50

であるが、単位時間当たりのインク吐出量を多くするとインク溢れが発生し、画像の滲みやインク溜りが生じやすくなる恐れがある。このインク溜りは、画像品位を低下させることに加えて、多孔質基材の細孔の一部を塞ぎ、調湿性能を低下させる原因ともなりうる。このような場合には、印刷前に多孔質基材の表面に表面処理液を適用（前処理）して、乾燥させておくことが好ましい。

【 0 0 4 4 】

表面処理液において、水は、表面処理液の溶媒として機能するものであり、インクについて上記したことが、総て当てはまる。同様に、表面処理液の溶媒として、水に加えて上記した水溶性有機溶剤を含んでもよい。

【 0 0 4 5 】

無機粒子は、平均粒径（動的光散乱法により測定されるメジアン径）が300nm以下の微粒子であれば良く、その種類は特に限定されない。無機粒子の1次粒子径が300nmを超えると、無機粒子が多孔質基材の表面に乗った状態となり、加飾画像の耐水擦過性が低下し、また、表面処理部の透明性が低下するため表面処理部と非表面処理部の外観の違いが目立つようになり、好ましくない。

表面処理液中の無機粒子の量（固形分量）は、0.8重量%以上であることが好ましく、1.3重量%以上であることがより好ましく、また、20重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましい。

【 0 0 4 6 】

無機粒子は、多孔質基材の大きな孔の一部を塞いで、その表面粗さRaを小さくするとともに、インク中の成分が多孔質基材の孔に入り込むことを抑制することができるので、表面処理を行わない場合に比べて、多孔質基材の表面が平滑となって、該表面に形成される画像のドットの均一性が良くなり、インクや表面処理液に含まれる樹脂のもつ光沢性を良好に発現させることができるものと考えられる。一方で、多孔質基材の大きな孔の一部を塞ぐだけであるので、調湿性を低下させることはない。なお、単に多孔質基材の表面を研磨して表面粗さRa（算術平均粗さ）を小さくしても、表面処理により得られる効果に相当する効果を得ることはできない。

【 0 0 4 7 】

加飾画像の光沢性を一層向上させるために、前記無機粒子は、平均粒径40nm以上300nm以下の第一の微粒子と、40nm未満の第二の微粒子との混合物から構成されることが好ましい。このような混合物は、平均粒径が40nm未満の領域と40nm～300nmの領域でピークを有する2峰性の粒度分布を示す場合がある。

第一の微粒子と第二の微粒子の合計100重量%に対する第一の微粒子の配合比率は、加飾部の光沢性の観点から、5～95重量%が好ましく、15～95重量%がより好ましく、50～95重量%が特に好ましい。

【 0 0 4 8 】

無機粒子としては、シリカ微粒子、パーミキュライト、炭酸カルシウム、アルミナなどが挙げられ、中でも、シリカ微粒が好ましい。また、タルク、珪藻土、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、アルミナホワイト、シリカ、カオリン、マイカ、酸性白土、活性白土、ベントナイト等の体質顔料を用いることも好ましい。これらの微粒子は、複数種を組み合わせ使用することもできる。

【 0 0 4 9 】

表面処理液において、水分散性樹脂は、上記無機粒子を多孔質基材に十分に定着させるために含有される。多孔質基材との密着性等が確保できれば特に限定されないが、具体的には、上記インクについて述べた各種水分散性樹脂を使用することができる。複数の水分散性樹脂を組み合わせ使用することもできる。

【 0 0 5 0 】

表面処理液中における水分散性樹脂の配合量は、上記無機粒子と水分散性樹脂の比率（上記無機粒子：水分散性樹脂）で15：1～25：1（重量比）が好ましい。水分散性樹脂の量をこの範囲にすることで、多孔質基材に無機粒子を十分に定着させることができる

10

20

30

40

50

【0051】

表面処理液中において、水分散性樹脂は粒子状で存在し、該粒子の平均粒径は、加飾しようとする多孔質基材のメソ孔の直径よりも大きいことが好ましく、具体的には、40 nmよりも大きいことが好ましく、45 nm以上であることがより好ましく、80 nm以上であることがさらに好ましく、150 nm以上であることが一層好ましい。また、その平均粒径の上限値は、特に限定されないが、インクジェット印刷に適した大きさとして300 nm以下程度であることが好ましく、250 nm以下であることがより好ましい。

表面処理液に含まれる水分散性樹脂の量は、上記インク中における水分散性樹脂の量に比べて少なくてもよい。

10

【0052】

表面処理液には、表面処理液の性状に悪影響を与えない限り、上記成分以外に、例えば、保湿剤、消泡剤、pH調整剤、酸化防止剤、防腐剤、界面活性剤等の他の成分を添加できる。

【0053】

表面処理液は、水、水分散性樹脂、及び無機粒子を、例えばビーズミル等の公知の分散機に全成分を一括又は分割して投入して分散させ、所望により、メンブレンフィルター等の公知のろ過機を通すことにより調製できる。例えば、予め水と上記無機粒子の全量を均一に混合させた混合液を調製して分散機にて分散させた後、この分散液に残りの成分を添加してろ過機を通すことにより調製することができる。

20

【0054】

<加飾された調湿基材の製造方法>

加飾された調湿基材（以下、「加飾物品」とも記す。）、すなわち調湿基材の表面に印刷画像を備える物品の製造は、調湿基材の表面に、上記インクを用いたインクジェット印刷方式により画像を印刷することにより行われる。

【0055】

インクジェット印刷を行う前に、多孔質基材の表面に上記専用の表面処理液を付着させて乾燥する、表面処理工程を行うことが好ましい。

表面処理液の多孔質基材表面への付着は、刷毛、ローラー、バーコーター、エアナイフコーター、スプレーを使用して多孔質基材表面に一樣に塗布することによって行ってもよいし、又は、インクジェット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷などの印刷手段によって画像を印刷することで行ってもよい。すなわち、表面処理液は、多孔質基材表面の全面に塗布されてもよいし、必要な箇所のみ、例えば上記インクを用いたインクジェット印刷が行われる箇所のみ塗布されてもよい。

30

【0056】

表面処理液の塗工量（付着量）は、多孔質基材の吸放湿量及び平均含水率によって異なるが、加飾画像の一定の発色及び光沢を達するためには、多孔質基材の吸放湿量及び平均含水率が低いほど塗工量（固形分）を多くすることが好ましい。また、表面粗さRaが15 μm程度の多孔質基材の場合、表面処理後のRaを好ましくは10 μm以下、より好ましくは8 μm以下とするに十分な量の表面処理液を塗工すると、印刷された画像の発色性及び光沢性が向上するので好ましい。

40

【0057】

表面処理液の好ましい塗工量は、上記のように多孔質基材の調湿性能により異なるため一律に規定することはできないが、塗布面積あたりの固形分量として、例えば1級の調湿建材の場合は15 g/m²～30 g/m²程度、2級の調湿建材の場合は5 g/m²～15 g/m²程度、3級の調湿建材の場合は、3 g/m²～10 g/m²程度とすることができる。

【0058】

上記多孔質基材への水性インクを用いたインクジェット印刷は、一般的な記録ヘッドを用いて行うことができ、印刷方式や使用する装置等に特に制限はない。印刷（加飾）後は

50

、乾燥させることにより、多孔質基材の表面に、インクジェット印刷されたインクから水及びその他の揮発性成分が揮発して、水分散性樹脂と色材から主として構成される画像を備えてなる、調湿機能を有する加飾物品、例えば加飾建材が得られる。

【0059】

なお、表面処理前（表面処理を行わない場合は加飾前）に、多孔質基材表面を研磨するなどして表面を平滑化しておく、印刷された画像の発色性及び光沢性が一層向上するので好ましい。具体的には、表面粗さRaを10μm以下程度にしておくことが好ましく、より好ましくは8μm以下である。表面粗さRaは、KEYENCE社のLaser Scanning Microscope VK-8700などで測定が可能である。測定の際には、多孔質基材の大きな凹凸、欠落部などの特異的な部分は除外してよい。

10

【0060】

また、表面処理するか否かに拘わらず、高品位の加飾画像を得るために、(i)インク滴を小さくする、(ii)印刷速度を遅くする、(iii)片方向印刷をする、(iv)多孔質基材を温めながら印刷する、(v)印刷解像度を低くする、又は、(vi)これらの方法を組み合わせて印刷するなどの印刷条件を用いることが有効である。特に、吸放湿量及び/又は平均含水率が低い多孔質基材、例えば、調湿性が低く、上記調湿建材の調湿性能評価基準に規定される等級の低い調湿建材（例えば、上記1級の調湿建材）の場合、表面処理をしないと画像の滲みやインク溜りが生じやすいが、上記方法を採用することにより、表面処理をしなくても画像の滲みやインク溜りを避けることができる。

【0061】

20

多孔質基材を温めながら印刷する上記印刷条件は、多孔質基材の性能に関わらず、少ないインク量で高発色の画像を得ることが必要な場合、凹凸が多い多孔質基材やインクの吸水性能が異なる複数の多孔質基材にまたがった絵柄を均一に印刷する場合の印刷条件としても有効である。多孔質基材を温めながら印刷することで、インク中の水以外の成分である顔料等の存在位置を多孔質基材の表面近くに形成させることが可能となるため、多孔質基材の調湿性能や形状への影響が小さくなり、安定した画像を得ることが可能となる。

印刷終了後に多孔質基材を加熱してもよく、インク中の水やその他の揮発性成分を完全に揮発させ、インク中の色材を水分散性樹脂によって多孔質基材に定着させることができる。

多孔質基材を温める方法は任意であり、加熱温度は、インクジェット印刷に用いるノズルが乾燥し吐出が不安定にならない温度であれば特に限定されず、例えば50～100の範囲で加熱できる。

30

【0062】

上記特開2002-4447号公報に記載のような炭酸硬化反応によって製造される調湿建材の場合、通常、素材混合 プレス成形 炭酸ガス硬化（発熱） 乾燥の工程で製造され、加飾工程は、炭酸ガス硬化体に対して行われ、具体的には、炭酸ガス硬化体 加飾印刷 加熱 自然冷却（完成）の工程で行われる。一実施形態において加飾は、かかる調湿建材に対し、炭酸ガス硬化体に対して行うこともできるが、別の実施形態においては、プレス成形された後の炭酸ガス硬化前の成形品に対しても加飾を行うことができる。後者の場合、素材混合 プレス成形 加飾印刷 炭酸ガス硬化（発熱） 乾燥（完成）という

40

【0063】

以上の加飾を行うための装置は、特に限定されないが、例えば、調湿基材を載置するための載置部と、調湿基材の表面にインクを吐出してインクジェット印刷するように配置されたインクジェット記録ヘッドとを少なくとも備え、さらに好ましくは、調湿基材の表面に表面処理液を塗布するための表面処理液塗布部、及び/又は、調湿基材を加熱するための加熱部を任意に備えた加飾装置を用いることができる。

50

【 0 0 6 4 】

より詳細には、加飾装置は、加飾しようとする画像の電子データ（各画素に対応する画素値を備えるもの）を提供するための入力部（例えば、スキャナ）、多孔質基材の表面に水性インクを吐出して画像を記録する記録ヘッド部、多孔質基材を載置した状態で記録ヘッド部の下面に形成された吐出ノズルと対向する位置に多孔質基材を搬送する搬送部、及び、多孔質基材が記録ヘッド部に至る前に、多孔質基材の表面に表面処理液を吐出して表面処理液を多孔質基材上に塗布する表面処理液塗布部を備えることができる。さらに、印刷中又は印刷前後の任意の段階で、多孔質基材上の加飾領域を加熱する加熱部（セラミックヒーター等の各種ヒーター）を設け、吐出された表面処理液及び／又はインクの乾燥を促進できるようにすることが好ましい。

10

【 0 0 6 5 】

< 加飾された調湿基材 >

加飾された調湿基材（加飾物品）は、上述のインクを用いて形成された加飾部を備え、J I S A 1 4 7 0 - 1 (2 0 0 2) に従って測定される3時間後の吸湿量が $15 \text{ g} / \text{m}^2$ より多い調湿機能を有するものである。

加飾物品は、例えば、好ましくは調湿建材であるが、建材以外にも、例えばコースター、足ふきマット等であってもよい。

【 0 0 6 6 】

インクジェット印刷により形成される画像は、先に専用の上記表面処理液により表面処理された、つまり表面処理液が付着した多孔質基材の表面に形成されたものであることが好ましい。

20

画像の記録面積は、特に限定されず、任意の絵柄又は文字、あるいは絵柄と文字との組合せ等を、自由に選択することができる。

【 実施例 】

【 0 0 6 7 】

以下、本発明を実施例及び比較例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【 0 0 6 8 】

< 水性インクの製造 >

表2に記載の各成分を表2に示す割合でプレミックスし、その後、ホモジナイザーにより1分間分散し、得られた分散液を孔径 $3 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターに通過させて、インク1～12を得た。界面活性剤を含まないインク10、界面活性剤を含むがアセチレングリコール系・シリコン系以外の界面活性剤であるインク11、及び水分散性樹脂ではなく水溶性樹脂を含むインク12は、いずれも比較例のインクである。

30

【 0 0 6 9 】

表1記載の原材料の詳細は下記のとおりである。グリセリンは、和光純薬工業株式会社製の試薬特級である。

「BONJET BLACK CW-4」：オリエント化学工業株式会社製、自己分散カーボンブラック分散体

「スーパーフレックス420」：第一工業製薬株式会社製、自己乳化型水系ウレタン樹脂（平均粒径 47 nm ）

40

「アデカボンタイターHUX370」：株式会社ADEKA、自己乳化型水系ウレタン樹脂（平均粒径 10 nm ）

「スーパーフレックス460S」：第一工業製薬株式会社製、自己乳化型水系ウレタン樹脂（平均粒径 56 nm ）

「スーパーフレックス150HS」：第一工業製薬株式会社製、自己乳化型水系ウレタン樹脂（平均粒径 83 nm ）

「モビニール966A」：日本合成化学工業株式会社製、アニオン性水系アクリル樹脂エマルジョン（平均粒径 170 nm ）

「PVA203 10%水溶液」：株式会社クラレ製、ポリビニルアルコール樹脂

50

「サーフィノール465」：日信化学工業株式会社製、アセチレングリコール系界面活性剤

「シルフェイスSAG503A」：日信化学工業株式会社製、シリコーン系界面活性剤

「シルフェイスSAG002」：日信化学工業株式会社製、シリコーン系界面活性剤

「ディスパロンAQ-7130」：楠本化成株式会社製、アクリルシリコーン系界面活性剤

「ニューコール566」：日本乳化剤株式会社製、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル界面活性剤

なお、樹脂の平均粒径は、動的光散乱式粒子径分布測定装置「ナノ粒子解析装置 nano Prtica SZ-100」（株式会社堀場製作所製）を用いて、各樹脂分散液を粒子濃度0.5質量%となるように精製水で希釈して、分散媒屈折率：1.333、試料屈折率：1.600、演算条件：多分散・ナローの設定で、温度25で測定した体積基準のメジアン径である。

下記の表2において、「固形分/不揮発分」の欄の各数値は、界面活性剤に対しては「不揮発分」、その他の成分に対しては「固形分」を示す。

【0070】

【表2】

表2 インク製造例

		固形分/ 不揮発分	インク1	インク2	インク3	インク4	インク5	インク6
顔料分散液	BONJET BLACK CW-4	13%	46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	46.2
水分散性樹脂	スーパーフレックス420	35%						12.9
	アデカボントイターHUX370	33%						
	スーパーフレックス460S	38%	11.8	11.8	11.8			
	スーパーフレックス150HS	38%				11.8	11.8	
	モビニール966A	33%						
水溶性樹脂	PVA203 10%水溶液	10%						
界面活性剤	サーフィノール465	100%			1.0		3.0	
	シルフェイスSAG503A	100%	3.0	2.0	2.0			3.0
	シルフェイスSAG002	100%				3.0		
	ディスパロンAQ-7130	20%						
	ニューコール566	100%						
水溶性有機溶剤	グリセリン		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	水		19.0	20.0	19.0	19.0	19.0	18.0
	計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	界面活性剤配合量(%)		3.0	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	顔料:水分散性樹脂		1:0.75	1:0.90	1:0.75	1:0.75	1:0.75	1:0.75

		固形分/ 不揮発分	インク7	インク8	インク9	インク10	インク11	インク12
顔料分散液	BONJET BLACK CW-4	13%	46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	34.6
水分散性樹脂	スーパーフレックス420	35%						
	アデカボントイターHUX370	33%		13.5				
	スーパーフレックス460S	38%				11.8		
	スーパーフレックス150HS	38%						
	モビニール966A	33%	13.6		13.6		13.6	
水溶性樹脂	PVA203 10%水溶液	10%						40.0
界面活性剤	サーフィノール465	100%						1.0
	シルフェイスSAG503A	100%	1.0					
	シルフェイスSAG002	100%		1.0				
	ディスパロンAQ-7130	20%			2.5			
	ニューコール566	100%					1.0	
水溶性有機溶剤	グリセリン		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	10.0
	水		19.2	19.3	17.7	22.0	19.2	14.4
	計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	界面活性剤配合量(%)		1.0	1.0	0.5	0.0	1.0	1.0
	顔料:水分散性樹脂		1:0.75	1:0.75	1:0.75	1:0.75	1:0.75	1:0.89

【0071】

< 表面処理液の製造 >

10

20

30

40

50

表3に記載の各成分を表3に示す割合でプレミックスした後、超音波分散機により1分間分散し、表面処理液1及び2を得た。

表3記載の原材料の詳細は下記のとおりである。

「アエロジルOX-50」：日本アエロジル株式会社製、親水性ヒュームドシリカ（1次粒子径40nm）

「スノーテックスMP-2040」：日産化学社製コロイダルシリカ（1次粒子径170～230nm、40%分散液）

「スノーテックス30」：日産化学社製コロイダルシリカ（1次粒子径10～15nm、30%分散液）

「スミエリート1010」：住化ケムテックス社製、エチレン-塩化ビニル共重合樹脂エマルジョン（平均粒径200nm）

【0072】

【表3】

表3 表面処理液製造例

		固形分	処理液1	処理液2
第一の微粒子	アエロジルOX-50	100%	7.5	
	スノーテックスMP-2040	40%		9.4
第二の微粒子	スノーテックス30	30%		12.5
水分散性樹脂	スミエリート1010	50%	0.8	0.8
水			91.7	77.3
計			100	100
質量比(第一の微粒子/第二の微粒子)			100/0	50/50

【0073】

<実施例、比較例>

インク1～12を市販のインクジェットプリンタ（マスターマインド社製、MMP845H）に導入し、ベタ及び文字・細線のモノクロ画像を、三菱マテリアル建材（株）の調湿建材「モイス」（商品名、調湿性能評価基準の吸放湿量と平衡含水率が共に3級）に印刷した。印刷終了後、70のシートヒーター上で130秒加熱した後、以下の評価を行った。また、表面処理をする場合（実施例1と比較例1以外）には、表面処理液1又は2を、市販のエアスプレーによりモイス全面に、ウェット塗布量で78g/m²（固形分量で約6.2g/m²）塗布し、70のシートヒーター上で130秒加熱した後、上記方法で印刷を行うようにした。

比較例1のUVインクは、ローランド ディー・ジー・社製UVプリンターVersa UV LEF-12用のECO-UVインクであり、同プリンターでモイスに印刷したのち、プリンターに内蔵されているUV-LEDランプで紫外線硬化させた。

【0074】

各試験を次のように行い、その評価基準を表4に示す。また、評価結果を表5に示す。

インクの保存安定性は、インクをスクリュ管に入れて蓋をし、70の恒温槽に2週間保存した後のインクの、保存前後の粘度変化により評価した。インク粘度は、ストレス制御型レオメーターAR-G2（TAインストルメンツ社製）、直径40mm・角度1°のコーンを用いて測定した、温度23における値である。

吐出安定性は、連続及び断続的な吐出を行い、その吐出性により評価した。

客観的視覚評価は、目視観察により行った。

60°光沢度（加飾部）は、調湿建材に印刷されたベタ画像の表面60°光沢度を、コニカミノルタ株式会社製「Multi-Gloss268」（商品名）で測定した。

調湿建材の性能評価は、ベタ画像印刷後の調湿建材のJIS A 1470-1の吸放湿量及びJIS A 1475の平衡含水率を測定することで評価した。

10

20

30

40

50

画像の耐水擦過性は、印刷されたベタ画像を濡れたスポンジで擦って評価した。

【 0 0 7 5 】

【表 4】

表4 判定基準

インクの保存安定性	◎	粘度変化が±5%以内である
	○	粘度変化が±10%以内である
	△	粘度変化が±15%以内である
	×	粘度変化が±15%よりも大きい
吐出安定性	○	連続、および断続的な吐出において、全ノズル問題なく吐出できている
	△	連続、もしくは断続的な吐出において、不吐出が生じる場合がある
	×	連続、もしくは断続的な吐出において、不吐出が多発しており正常な印刷画像を形成できない
客観的視覚評価	◎	濃度、にじみともに良好であり、非常によく表現できている
	○	濃度、にじみともに良好であり、よく表現できている
	△	濃度またはにじみに少し違和感がある
	×	表現できていない
調湿建材性能評価	○	全ての項目の等級が維持されている
	×	いずれか1つの項目で等級が低下した
画像の耐水擦過性評価	○	30回以上擦っても画像が剥がれない
	△	10回以上～30回未満擦ると画像が剥がれる
	×	10回未満擦ると画像が剥がれる

10

20

【 0 0 7 6 】

【表 5】

表5 実施例および比較例

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
インク	インク1	インク1	インク1	インク2	インク3
表面処理液	無	処理液1	処理液2	処理液2	処理液2
保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎
吐出安定性	○	○	○	○	○
客観的視覚評価	△	○	◎	◎	◎
60° 光沢度(加飾部)	2.4	13	24	24	24
調湿建材性能	○	○	○	○	○
画像の耐水擦過性	○	○	○	○	○
	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
インク	インク4	インク5	インク6	インク7	インク8
表面処理液	処理液2	処理液2	処理液2	処理液2	処理液2
保存安定性	◎	△	◎	◎	◎
吐出安定性	○	○	○	○	○
客観的視覚評価	○	○	◎	◎	◎
60° 光沢度(加飾部)	24	24	26	22	28
調湿建材性能	○	○	○	○	○
画像の耐水擦過性	○	○	○	○	○
	実施例11	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
インク	インク9	UVインク	インク10	インク11	インク12
表面処理液	処理液2	無	処理液2	処理液2	処理液2
保存安定性	○	-	○	×	△
吐出安定性	○	○	×	×	△
客観的視覚評価	○	×	実験不可	実験不可	×
60° 光沢度(加飾部)	22	2.8	実験不可	実験不可	10
調湿建材性能	○	×	実験不可	実験不可	○
画像の耐水擦過性	○	×	実験不可	実験不可	×

30

40

50

【 0 0 7 7 】

実施例では、調湿建材の調湿性能を損なうことなく、つまり同一等級を維持して、高品位で耐水擦過性に優れた画像を調湿建材に形成することができた。特に、表面処理液を用いた前処理を行うことにより、光沢度を含めた画像の視覚評価が向上した。

一方、従来の紫外線硬化型（UV）インクを使用した比較例 1 では、画像の品位が劣るだけでなく、調湿建材の調湿性能及び画像の耐水擦過性が悪化した。

水分散性樹脂の代わりに水溶性樹脂を含有する水性インクを使用した比較例 4 では、画像の視覚的評価と耐水擦過性が悪化した。

比較例 2 と 3 では、界面活性剤を含まないか又は種類の異なる界面活性剤を含むインクを用いたため、水分散性樹脂粒子の凝集を抑制することができず、インクの保存安定性と吐出安定性の少なくとも一方が不良であり、その後の画像形成を行うことができなかった。

。

フロントページの続き

- (72)発明者 寺門 安美
東京都港区芝5丁目34番7号 理想科学工業株式会社内
- (72)発明者 田淵 新二
東京都港区芝5丁目34番7号 理想科学工業株式会社内
- (72)発明者 森田 悦久
東京都港区芝5丁目34番7号 理想科学工業株式会社内

審査官 牟田 博一

- (56)参考文献 特開2011-026871(JP,A)
特開2007-044614(JP,A)
特開2007-154433(JP,A)
特開2011-093306(JP,A)
特許第5711838(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 1/00~201/10
B41J 2/01~2/21
B41M 5/00
E04F13/08