

(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
2022年12月1日(01.12.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/249959 A1

- (51) 国際特許分類:
B41J 2/01 (2006.01) *B41M 5/00* (2006.01)
C09D 11/322 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/020760
- (22) 国際出願日: 2022年5月19日(19.05.2022)
- (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 2021-089115 2021年5月27日(27.05.2021) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 成人 (SUZUKI Naruhito);
〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 西嶋 崇(NISHIJIMA Takashi); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 重森 実(SHIGEMORI Minoru); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 服部 巖(HATTORI Iwao); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大野 孝幸(ONO Takayuki); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 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, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, 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, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PIGMENT DISPERSION FOR INK-JET INK, INK-JET INK, AND PRINTED MATTER

(54) 発明の名称: インクジェットインク用顔料分散体、インクジェットインク及び印刷物

(57) Abstract: The present invention relates to a pigment dispersion for ink-jet recording which comprises a binder (A), a pigment (B), and an aqueous medium (C), characterized in that the binder (A) comprises a urethane resin (A1), which is a product of reaction between polyols (a1), which comprise a polyol (a1-1) having an acid group and a polyester polyol (a1-2) that is not the polyol (a1-1), and one or more polyisocyanates (a2) including a polyisocyanate (a2-1) having a ring structure, that the urethane resin (A1) has acid groups, some or all of which have been neutralized, and that the urethane resin (A1) has a glass transition temperature of 70°C or lower.

(57) 要約: 本発明は、バインダー (A)、顔料 (B)、及び水性媒体 (C) を含有するインクジェット用顔料分散体であって、前記バインダー (A) が、酸基を有するポリオール (a1-1) と、前記ポリオール (a1-1) 以外のポリエステルポリオール (a1-2) とを含むポリオール (a1)、及び、環構造を有するポリイソシアネート (a2-1) を含むポリイソシアネート (a2) の反応物であるウレタン樹脂 (A1) を含有するバインダーであって、前記ウレタン樹脂 (A1) の有する酸基の一部又は全部が中和されたものであり、前記ウレタン樹脂 (A1) のガラス転移温度が70°C以下であることを特徴とする、インクジェット用顔料分散体に関する。

WO 2022/249959 A1

明 細 書

発明の名称：

インクジェットインク用顔料分散体、インクジェットインク及び印刷物 技術分野

[0001] 本発明は、インクジェットインク用途に用いられる顔料分散体、当該顔料分散体を用いて調製されるインクジェットインク、及び当該インクジェットインクを用いてインクジェット印刷が施された印刷物に関する。

背景技術

[0002] VOCによる大気汚染の悪化、地球温暖化等の全地球規模の拡大を背景としたサステナビリティの観点に加え、労働安全衛生や引火爆発性の懸念から脱石油資源へ転換する動きがあり、有機溶剤の使用に対する規制が増々厳しくなりつつある。そのため印刷インク業界では、溶剤型印刷インク中の有機溶剤を水に置き換えた水性インクの開発が行われており、インクジェットインクにおいても水性インクの開発、改良が求められている。

[0003] 一方、人口増加や所得水準の上昇、物流システムの変化により、世界的にプラスチックフィルムのフィルムパッケージの消費量は増加傾向にあり、これに伴いパッケージ用インクの生産量は年々増加している。

従来、フィルム基材への印刷では溶剤型フレキソインクや溶剤型グラビアインクが主流だった。しかしながら、これらの印刷方法では製版が必要なことからコストが増大し、且つ、印刷までに時間を要するという課題があった。そのため、フィルムパッケージ印刷においても、製版が不要でオンデマンド印刷が可能なインクジェット印刷への要望が大きくなっている。

[0004] しかしながら、水性のインクジェットインクは、溶剤型インクジェットインクと比較すると、印刷絵柄の裏移りを伴う耐ブロッキング性、耐擦過性、又は印刷面に接着剤を塗布してフィルムを張り合わせた際のラミネート強度が未だ十分ではないという課題があった。また、これらの課題は、基材がフィルム基材である場合により顕著であった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第6295825号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1には、最低造膜温度が25℃以上であるポリカーボネート系ウレタン樹脂粒子を使用したインクジェットインクが開示されており、非多孔質基材に良好な乾燥性・耐擦過性を有している。しかしながら特許文献1記載の発明ではラミネート強度試験がされておらず、パッケージ用途へ展開するにはラミネート強度についても更なる向上が望まれる。

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、耐ブロッキング性、耐擦過性及びラミネート強度に優れた水性のインクジェットインク、当該インクジェットインクを調製可能な顔料分散体、及び当該インクジェットインクによってインクジェット印刷が施された印刷物に関する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、上記の課題を解決すべく鋭意研究した結果、バインダーとして特定のウレタン樹脂を用いた顔料分散体によって前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、以下の発明に関するものである。

(1) バインダー(A)、顔料(B)、及び水性媒体(C)を含有するインクジェット用顔料分散体であって、

前記バインダー(A)が、酸基を有するポリオール(a1-1)と、前記ポリオール(a1-1)以外のポリエステルポリオール(a1-2)とを含むポリオール(a1)、及び、環構造を有するポリイソシアネート(a2-1)を含むポリイソシアネート(a2)の反応物であるウレタン樹脂(A1)を含有するバインダーであって、

前記ウレタン樹脂(A1)の有する酸基の一部又は全部が中和されたもの

であり、

前記ウレタン樹脂（A1）のガラス転移温度が70℃以下であることを特徴とする、インクジェット用顔料分散体。

（2）前記ウレタン樹脂（A1）の酸価が、10～40mg KOH/gである、（1）のインクジェット用顔料分散体。

（3）前記バインダー（A）の含有量が、顔料分散体全量中の5～30質量％である、（1）又は（2）のインクジェット用顔料分散体。

（4）プラスチック基材への印刷用である、（1）～（2）いずれかのインクジェット用顔料分散体。

（5）（1）～（4）いずれかのインクジェット用顔料分散体を用いたインクジェットインク。

（6）（5）のインクジェットインクで印刷した印刷物。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、耐ブロッキング性、耐擦過性及びラミネート強度に優れた水性のインクジェットインクを得ることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の「インクジェットインク用顔料分散体」（以下、単に「顔料分散体」又は「分散体」ということがある。）は、バインダー（A）、顔料（B）、及び水性媒体（C）を含有するものである。以下、「バインダー（A）」を「（A）成分」ということがあり、他の成分についても同様にいうことがある。

本発明の顔料分散体は、インクジェットインクのための中間製品として製造されるものであって、希釈した後に水性のインクジェットインクとしてインクジェット印刷に使用される。

[0012] <バインダー（A）>

バインダー（A）は、ウレタン樹脂（A1）を含有するものであって、ウレタン樹脂（A1）は、ポリオール（a1）とポリイソシアネート（a2）の反応物である。

[0013] (ウレタン樹脂 (A1))

本発明におけるウレタン樹脂 (A1) は、ポリオール (a1) とポリイソシアネート (a2) とを反応させて得られる樹脂である。(a1) 成分と (a2) 成分とを任意の重合開始剤の存在下でラジカル重合等の公知の方法を用いて重合させることにより得られる。樹脂 (A1) が酸基を有することにより、ウレタン樹脂 (A1) に親水性が付与され、顔料 (B) を水中で安定に分散することが可能となる。

[0014] ・ポリオール (a1)

本発明におけるポリオール (a1) は、酸基を有するポリオール (a1-1) と、前記ポリオール (a1-1) 以外のポリエステルポリオール (a1-2) とを含む。

[0015] 酸基を有するポリオール (a1-1) において、酸基としてはカルボキシル基、スルホン酸基、燐酸基、チオカルボキシル基等が挙げられ、カルボキシル基又はスルホン酸基が好ましい。

カルボキシル基を有するポリオールとしては、例えば、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-ジメチロール吉草酸等が挙げられる。なかでも分散安定性が良好な、2, 2-ジメチロールプロピオン酸や2, 2-ジメチロールブタン酸が好ましい。また、カルボキシル基を有するポリオールと各種ポリカルボン酸とを反応させて得られるカルボキシル基を有するポリエステルポリオールを用いることもできる。これらのカルボキシル基を有するポリオールは、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

スルホン酸基を有するポリオールとしては、例えば、5-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホフタル酸、5-(4-スルホフェノキシ)イソフタル酸等のジカルボン酸またそれらの塩と、エチレングリコールやプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の低分子ポリオールとを反応させて得られるポリエステルポリオールが挙げられる。これら

のスルホン酸基を有するポリオールは、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0016] 酸基を有するポリオール (a 1 - 1) は、ウレタン樹脂 (A 1) の酸価が、10~30 mg KOH/gとなる範囲で用いることが好ましく、10~28 mg KOH/gとなる範囲で用いることがより好ましい。なお、本発明で言う酸価は、ウレタン樹脂 (A 1) の製造に用いる酸基を有するポリオール (a 1 - 1) 等の酸基含有化合物の使用量に基づいて算出した理論値である。

[0017] 本発明において、酸基を有するポリオール (a 1 - 1) 中の酸基の一部又は全部は中和されたものである。酸基の一部又は全部が中和されることで、良好な水分散性を発現することができる。

中和の方法は特に限定されるものではないが、例えば、金属や有機アミンを用いた中和が挙げられる。

[0018] 中和に用いられる金属は特に限定されるものではないが、ナトリウム、カリウム、カルシウム、銅、リチウム等の金属イオンによって中和されて金属塩を形成することが好ましい。また、酸基の少なくとも一部が中和されて金属塩を形成していればよい。

酸基を中和する際に用いることができるナトリウム、カリウム、カルシウム、銅、リチウム等の金属イオンは、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの金属水酸化物や、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどの金属塩化物、硫酸銅などの金属硫化物から得られる。

[0019] 中和に用いられる有機アミンとしては、ポリアルキレンイミン、ポリアリルアミン、(ポリ)エチレンポリアミン、アルコールアミン、アルキルアミンが挙げられる。

これらの中でも、顔料分散性の観点から、アルキルアミンが好ましい。

[0020] ポリアルキレンイミンは、好ましくは炭素数が2以上5以下のアルキレン基を有するポリアルキレンイミンであって、より好ましくはアルキレン基の炭素数が2以上4以下のポリアルキレンイミン、さらに好ましくはポリエチ

レンイミン又はポリプロピレンイミン、特に好ましくはポリエチレンイミンである。これらは、1種又は2種以上を用いてもよい。

ポリアルキレンイミンの数平均分子量は、好ましくは150以上、より好ましくは500以上、更に好ましくは800以上、更に好ましくは1000以上であり、そして、好ましくは10000以下、より好ましくは5000以下、更に好ましくは4000以下である。

[0021] ポリアリルアミンとしては、アリルアミン、ジメチルアリルアミン等のアリル化合物の単独重合体又は共重合体などのアミノ基を側鎖に有するポリマーが挙げられる。

ポリアリルアミンの重量平均分子量は、好ましくは800以上、より好ましくは1000以上、更に好ましくは1500以上であり、そして、好ましくは10000以下、より好ましくは5000以下、更に好ましくは4000以下である。

[0022] (ポリ)エチレンポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等が挙げられる。これらの中でも、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミンが好ましく、エチレンジアミンが特に好ましい。

[0023] アルカノールアミンとしては、好ましくは炭素数2以上9以下のアルカノールアミンである。アルカノールアミンとしては、例えば、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、モノブタノールアミン等の1級アルカノールアミン；N-メチルエタノールアミン、N-メチルプロパノールアミン等のモノアルカノール2級アミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のジアルカノール2級アミンなどの2級アルカノールアミン；N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジメチルプロパノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン等のモノアルカノール3級アミン、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等のジアルカノール3級アミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等の

トリアルカノール3級アミンなどの3級アルカノールアミンが挙げられる。これらの中でも、炭素数2以上9以下の3級アルカノールアミンが好ましく、トリスプロパノールアミンが特に好ましい。

[0024] アルキルアミンとしては、好ましくは炭素数1以上6以下のアルキルアミンである。アルキルアミンとしては、例えば、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン等の1級アミン；ジエチルアミン、ジプロピルアミン等の2級アミン；トリエチルアミン等の3級アミンが挙げられる。

[0025] ポリエステルポリオール（a1-2）は、前記ポリオール（a1-1）に該当しないポリエステルポリオールであって、ポリエステルポリオール（a1-2）の使用により、構造中のエステル基の存在により極性やT_g値を制御できることにより、ウレタン樹脂（A1）に適度な柔軟性や基材への密着性を付与できる結果、ラミネート強度や耐擦過性を向上させることができる。

[0026] ポリエステルポリオール（a1-2）は、多価カルボン酸と多価アルコールとの反応（例えば重縮合反応）により得られる反応生成物（重縮合物）であり、ポリエステルポリオールは、多価カルボン酸由来の構造単位及び多価アルコール由来の構造単位を有する。

多価カルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、こはく酸、しゅう酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリメリット酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸等が挙げられる。

多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、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、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等のグリコール；2-メチル-1,5-ペンタ

ンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-イソプロピル-1, 4-ブタンジオール、2, 4-ジメチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2-エチル-1, 6-ヘキサンジオール、3, 5-ヘプタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール等の分岐構造を有するグリコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等が挙げられる。

ポリエステルポリオール (a 1-2) としては、顔料 (B) 等との相溶性が良いことから、数平均分子量 500~8, 000 の範囲であることが好ましく、800~7, 000 の範囲であることがより好ましく、900~6, 000 の範囲であることが更に好ましい。本発明において、数平均及び重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) 法により測定した値を示す。

[0027] ポリオール (a 1) は、酸基を有するポリオール (a 1-1)、ポリエステルポリオール (a 1-2) 以外のポリオールを含有していてもよい。例えば、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、前記以外の環構造を有するポリオールを含んでいてもよい。

[0028] ・ポリイソシアネート (a 2)

ポリイソシアネート (a 2) は、環構造を有するポリイソシアネート (a 2-1) を含む。

環構造としては、例えば、シクロブチル環、シクロペンチル環、シクロヘキシル環、シクロヘプチル環、シクロオクチル環、プロピルシクロヘキシル環、トリシクロ [5. 2. 1. 0. 2. 6] デシル骨格、ビシクロ [4. 3. 0] -ノニル骨格、トリシクロ [5. 3. 1. 1] ドデシル骨格、プロピルトリシクロ [5. 3. 1. 1] ドデシル骨格、ノルボルネン骨格、イソボ

ルニル骨格、ジシクロペンタニル骨格、アダマンチル骨格等の脂環構造；ベンゼン環、ナフタレン環等の芳香環構造が挙げられる。

[0029] 脂環構造を有するポリイソシアネート (a 2-1) としては、例えば、シクロヘキサンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

芳香環構造を有するポリイソシアネート (a 2-1) としては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、クルードジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

なかでも、トリレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートが好ましく、トリレンジイソシアネートが特に好ましい。

これらのポリイソシアネート (a 2-1) は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

[0030] ポリイソシアネート (a 2) は、環構造を有するポリイソシアネート (a 2-1) 以外のイソシアネート化合物 (a 2-2) を含んでいてもよい。

(a 2-1) 以外のイソシアネート化合物 (a 2-2) として、環構造を有さないポリオール、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート等を併用することができる。

[0031] ポリオール (a 1) とポリイソシアネート (a 2) とを反応させて得られるウレタン樹脂 (A 1) を製造する方法としては、例えば、無溶剤下または有機溶剤の存在下で、前記ポリオール (a 1) と前記ポリイソシアネート (a 2) とを混合し、反応温度 50℃~150℃程度の範囲で反応させる方法が挙げられる。

[0032] 前記ポリオール (a 1) とポリイソシアネート (a 2) との反応は、例え

ば、前記ポリオール（a 1）の水酸基に対する、前記ポリイソシアネート（a 2）のイソシアネート基の当量割合が、0.8～2.5の範囲で行うことが好ましく、0.9～1.5の範囲で行うことがより好ましい。

[0033] 本発明のウレタン樹脂（A 1）は、環構造を有するポリイソシアネート（a 2-1）に由来する環構造を樹脂構造内に必ず有するものとなる。また、ポリオール（a 1）が環構造を有するポリオールを有する場合には、それに由来する脂環式構造もウレタン樹脂（A 1）を構成する。ウレタン樹脂（A 1）が脂環式構造を有することにより、耐擦過性を向上させることができる。

[0034] 環構造は、前記ウレタン樹脂（A 1）の全体に対して500～5000 mmol/kgの範囲で存在することが好ましく、600～4000 mmol/kgがより好ましく、800～3500 mmol/kgがさらに好ましく、800～2000 mmol/kgが特に好ましい。

なお、本発明でいう、ウレタン樹脂（A 1）の全体に対する、ウレタン樹脂（A 1）中に含まれる脂環式構造の割合は、ウレタン樹脂（A 1）の製造に使用するポリオール（a 1）やポリイソシアネート（a 2）等の全原料の合計質量と、ウレタン樹脂（A 1）の製造に使用した環構造含有化合物が有する環構造の物質質量に基づいて算出した理論値である。

[0035] また、前記ウレタン樹脂（A 1）を製造する際に、必要に応じて鎖伸長剤を用いることができる。

前記鎖伸長剤としては、例えば、ポリアミン、ヒドラジン化合物、その他活性水素原子を有する化合物が挙げられる。これらの鎖伸長剤は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

[0036] 前記ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン等のジアミン；N-ヒドロキシメチルア

ミノエチルアミン、N-ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、N-ヒドロキシプロピルアミノプロピルアミン、N-エチルアミノエチルアミン、N-メチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン等が挙げられる。これらの中でも、ピペラジン又はエチレンジアミンが好ましい。

[0037] 前記ヒドラジン化合物としては、例えば、ヒドラジン、N, N'-ジメチルヒドラジン、1, 6-ヘキサメチレンビスヒドラジン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、 β -セミカルバジドプロピオン酸ヒドラジド、3-セミカルバジド-プロピル-カルバジン酸エステル、セミカルバジド-3-セミカルバジドメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン等が挙げられる。これらの中でも、ヒドラジンが好ましい。

[0038] 前記その他活性水素を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレンリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、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、ヘキサメチレングリコール、サッカロース、メチレングリコール、グリセリン、ソルビトール等のグリコール；ビスフェノールA、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、水添ビスフェノールA、ハイドロキノン等のフェノール、水等が挙げられる。

[0039] ウレタン樹脂(A1)を製造する際に使用可能な有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル溶剤；アセトニトリル等のニトリル溶剤；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド溶剤などが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0040] ウレタン樹脂(A1)のガラス転移温度(Tg)が70℃以下であって、50℃以下が好ましく、40℃以下がより好ましい。Tgがこの範囲であ

ることにより、良好な耐ブロッキング性が得られる。

ウレタン樹脂（A1）の最低造膜温度（MFT）は、印刷物製造時の乾燥温度を低くしてエネルギー効率を向上させる観点から、40℃以下が好ましく、35℃以下がより好ましく、33℃以下がさらに好ましい。

[0041] また、前記有機溶剤は、安全性や環境に対する負荷低減を図るため、前記ウレタン樹脂（A1）の製造途中または製造後に、例えば、減圧留去することによって前記有機溶剤の一部または全部を除去してもよい。

[0042] 前記方法で得たウレタン樹脂（A1）は、印刷物の耐久性を発現できることから、5,000～500,000の範囲の質量平均分子量を有するものを使用することが好ましく、5,000～200,000の範囲の質量平均分子量を有するものを使用することがより好ましく、20,000～100,000の範囲の質量平均分子量を使用することがさらに好ましい。

なお、本発明におけるGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）による重量平均分子量（ポリスチレン換算）の測定は、東ソー(株)社製HLC8220システムを用い以下の条件で行った。

分離カラム：東ソー（株）製TSKgelGMHHR-Nを4本使用

移動層：和光純薬工業（株）製テトラヒドロフラン

流速：1.0ml/分。試料濃度：0.4質量%

試料注入量：100マイクロリットル。検出器：示差屈折計

[0043] 質量平均分子量が5,000以上の場合には、印刷物の耐久性が向上するだけでなく、乾燥不良によるブロッキング等の諸問題が発生しにくい傾向にあり、また分子量が500,000以下である場合には、インク吐出性の低下等の問題が発生しにくいことから好ましい。

[0044] バインダー（A）の含有量（固形分）は、顔料分散体全量中の5～30質量%が好ましく、5～25質量%がより好ましく、5～15質量%がさらに好ましい。

[0045] バインダー（A）は、ウレタン樹脂（A1）のみからなるものであってもよく、他の樹脂等を含んでいてもよい。

[0046] <顔料（B）>

顔料（B）は、分散体中に良好に分散し得るものであれば特に限定されるものではないが、平均粒子径10～400nm程度で分散しうるものを用いることが好ましい（詳細は後述）。例えば、一般のインク、塗料、及び記録剤などに使用されている有機顔料、無機顔料や染料を使用することができる。

[0047] 有機顔料としては、アゾ系、フタロシアニン系、アントラキノン系、ペリレン系、ペリノン系、キナクリドン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフタロン系、アゾメチンアゾ系、ジクトピロロピロール系、イソインドリン系などの顔料が挙げられる。藍インクには、コスト・耐光性の点から銅フタロシアニンを用いることが好ましい。

[0048] 無機顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化クロム、シリカ、ベンガラ、マイカ（雲母）などが挙げられる。また、ガラスフレーク又は塊状フレークを母材とした上に金属、もしくは金属酸化物をコートした光輝性顔料（メタシャイン；日本板硝子株式会社）を使用できる。白インクには酸化チタン、墨インクにはカーボンブラック、金、銀インクにはアルミ、パールインクにはマイカ（雲母）を使用することがコストや着色力の点から好ましい。

[0049] 上述の通り、分散体において、顔料は体積平均粒子径10～400nmで分散されることが好ましい。顔料の平均粒子径は、分散体を作製した後、分散体中に顔料を均一分散させた状態で、動的光散乱法等の公知の方法により体積平均粒子径を測定することができる。なかでも、分散体の体積平均粒子径は10～300nmが好ましく、50～200nmがより好ましく、50～150nmがさらに好ましく、50nm以上100nm未満が特に好ましい。体積平均粒子径が50nm以上であることにより、顔料分散体保存時の顔料の凝集が抑制できる。また、体積平均粒子径が400nm以下（特に好

ましくは100nm以下)であることにより、インク吐出性が向上する。

[0050] 分散体における顔料の含有量は特に限定されるものではないが、分散体全量中において10～30質量%が好ましい。10質量%未満であると、分散体を希釈調製したインクジェットインクにおいて十分なインク着色力が得られないおそれがある。また、30質量%より多いと、顔料種によっては分散体輸送時や保存時に顔料が凝集するおそれがあり、その場合は平均粒子径50～400nmでの分散性が担保できなくなる。また、希釈の程度によっては、インク吐出性が悪化する懸念がある。

[0051] 本発明の分散体において、顔料濃度としては、顔料が有機顔料又はカーボンブラックの場合、10～30質量%が好ましく、10～25質量%がより好ましい。これらの範囲であると、希釈調整してインクジェットインクにした際に、インク着色力とインク吐出性が好適に両立可能である。

また、顔料が無機顔料の場合、25～60質量%が好ましく、30～50質量%がより好ましい。

[0052] <水性媒体(C)>

本発明の顔料分散体は、該分散体のポンプ輸送や分散体のフィルターろ過に好適な粘度に調製するために、さらに水性媒体を含有する。

水性媒体(C)としては、例えば、水、水と混和する有機溶剤、及び、これらの混合物が挙げられる。

水と混和する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール及びイソプロパノール等のアルコール溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶剤；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン等のラクタム溶剤などが挙げられる。本発明では、水のみを用いても良く、また水及び水と混和する有機溶剤との混合物を用いても良く、水と混和する有機溶剤のみを用いても良い。

水性媒体(C)としては、安全性や環境に対する負荷の点から、水のみ、

または、水及び水と混和する有機溶剤との混合物が好ましく、水のみが特に好ましい。

[0053] <その他任意成分>

本発明の顔料分散体は、本発明の効果が損なわれない範囲内で、上述の（A）成分、（B）成分、及び水（C）に加えて、その他の任意成分を含有していてもよい。

その他の成分として例えば、沸点が100℃以上のアミン化合物、上記成分以外のその他樹脂、界面活性剤、ワックス、低表面張力有機溶剤、湿潤剤、浸透剤、上記以外の分散剤、消泡剤、防腐剤、粘度調製剤、pH調製剤、キレート化剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

[0054] 沸点が100℃以上のアミン化合物を添加することで、インクの過度な乾燥がより抑制されてインクがノズル詰まりを起こすことがなく、結果として吐出性が良好となり、吐出性と耐擦過性とを両立することができる。

このようなアミン化合物としては、ポリアルキレンイミン、ポリアリルアミン、（ポリ）エチレンポリアミン、アルカノールアミン、アルキルアミンが挙げられる。

これらの中でも、顔料分散性、臭気及び再溶解性の観点から、アルカノールアミンが好ましい。

[0055] （ポリアルキレンイミン）

ポリアルキレンイミンは、好ましくは炭素数が2以上5以下のアルキレン基を有するポリアルキレンイミンである。

ポリアルキレンイミンは、好ましくはアルキレン基の炭素数が2以上4以下のポリアルキレンイミン、より好ましくはポリエチレンイミン又はポリプロピレンイミン、更に好ましくはポリエチレンイミンである。これらは、1種又は2種以上を用いてもよい。

[0056] ポリアルキレンイミンの数平均分子量は、好ましくは150以上、より好ましくは500以上、更に好ましくは800以上、更に好ましくは1,000以上であり、そして、好ましくは10,000以下、より好ましくは5

、000以下、更に好ましくは4,000以下である。

該分子量の値は、実施例に記載の方法により求められる。

[0057] (ポリアリルアミン)

ポリアリルアミンとしては、アリルアミン、ジメチルアリルアミン等のアリル化合物の単独重合体又は共重合体などのアミノ基を側鎖に有するポリマーが挙げられる。

ポリアリルアミンの重量平均分子量は、好ましくは800以上、より好ましくは1,000以上、更に好ましくは1,500以上であり、そして、好ましくは10,000以下、より好ましくは5,000以下、更に好ましくは4,000以下である。

[0058] (ポリエチレンポリアミン)

(ポリ)エチレンポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等が挙げられる。これらの中でも、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンが好ましい。

[0059] (アルカノールアミン)

アルカノールアミンとしては、好ましくは炭素数2以上9以下のアルカノールアミンである。アルカノールアミンとしては、例えば、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、モノブタノールアミン等の1級アルカノールアミン；N-メチルエタノールアミン、N-メチルプロパノールアミン等のモノアルカノール2級アミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のジアルカノール2級アミンなどの2級アルカノールアミン；N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジメチルプロパノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン等のモノアルカノール3級アミン、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等のジアルカノール3級アミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のトリアルカノール3級アミンなどの3級アルカノールアミンが挙げられる。

。これらの中でも、炭素数2以上9以下の3級アルカノールアミンが好ましく、トリイソプロパノールアミンが特に好ましい。

[0060] (アルキルアミン)

アルキルアミンとしては、好ましくは炭素数1以上6以下のアルキルアミンである。アルキルアミンとしては、例えば、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン等の1級アミン；ジエチルアミン、ジプロピルアミン等の2級アミンが挙げられる。

[0061] その他樹脂としては、顔料分散体を調製するのに好適な水性樹脂がよく、好ましい例としては例えば、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのスチレン-アクリル樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、及び該水性樹脂の塩のうち、上記成分に該当しないものが挙げられる。

[0062] 界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、これらの中では、アニオン性界面活性剤、又はノニオン性界面活性剤が好ましい。

[0063] アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩及びスルホン酸塩、高級アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩等が挙げられ、これらの具体例として、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、イソプロピルナフタレンスル

ホン酸塩、モノブチルフェニルフェノールモノスルホン酸塩、モノブチルビフェニルスルホン酸塩、ジブチルフェニルフェノールジスルホン酸塩などを挙げるができる。

[0064] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、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、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、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グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、シヨ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、脂肪酸アルキロールアミド、アルキルアルカノールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー、アルキルフェノールエトキシレート類、等を挙げることができ、これらの中では、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、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脂肪酸エステル、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、脂肪酸アルキロールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー、アルキルフェノールエトキシレート類が好ましい。

[0065] その他の界面活性剤として、ポリシロキサンオキシエチレン付加物のようなシリコン系界面活性剤；パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、オキシエチレンパーフルオロアルキルエーテルのようなフッ素系界面活性剤；スピクリスポール酸、ラムノリピド、リゾレシチンのようなバイオサーファクタント等も使用することができる。

[0066] これらの界面活性剤は、単独で用いることもでき、2種類以上を混合して用いることもできる。また、界面活性剤の溶解安定性等を考慮すると、その

H L B は、7 ~ 20 の範囲であることが好ましい。

- [0067] 市販のフッ素系界面活性剤として、ノベックFC-4430、FC-4432（以上、住友スリーエム製）、ゾニールFSO-100、FSN-100、FS-300、FSO（以上、デュポン製）、エフトップEF-122A、EF-351、352801、802（ジェムコ製）、メガファックF-470、F-1405、F474、F-444（DIC製）、サーフロンS-111、S-112、S-113、S121、S131、S132、S-141、S-145（旭硝子製）、フタージェントシリーズ（ネオス製）、フルオラッド（Fluorad）FCシリーズ（ミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチュアリング・カンパニー製）、モンフロール（Monflor）（インペリアル・ケミカル・インダストリー製）、リコベット（Licowet）VPFシリーズ（ファルベベルケ・ヘキスト製）が挙げられる。
- [0068] シリコン系界面活性剤として、KF-351A、KF-642、オルフィンPD-501、オルフィンPD-502、オルフィンPD-570（信越化学工業製）、BYK347、BYK348（ビッケミー・ジャパン製）などが挙げられる。
- [0069] ポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤としては、BTシリーズ（日光ケミカルズ）、ノニポールシリーズ（三洋化成）、D-, P-シリーズ（竹本油脂）、EMALEX DAPEシリーズ（日本エマルジョン）、ペグノールシリーズ（東邦化学工業）が挙げられる。ポリエチレングリコールアルキルエステル系として、ペグノール（東邦化学工業）が挙げられる。
- [0070] アセチレングリコール系界面活性剤としては、オルフィンE1010、STG、Y（以上、日信化学社製）、サーフィノール104、82、420、440、465、485、TG（Air Products and Chemicals Inc. 製）が挙げられる。
- [0071] ワックスとしては、例えば、カルナバワックス、キャンドリワックス、みつろう、ライスワックス、ラノリン等の植物・動物系ワックス；モンタンワ

ックス、オゾケライト等の鉱物系ワックス；パラフィンワックスはいわゆる石油系ワックス；カーボンワックス、ヘキストワックス、ポリオレフィンワックス、シリコンワックス、ステアリン酸アミド等の合成ワックス類、 α -オレフィン・無水マレイン酸共重合体等の天然・合成ワックスエマルジョンや配合ワックス等のワックスが挙げられる。これらのワックスは、形成された記録物の表面にスリップ性を付与し耐擦過性を向上させる効果を有する。これらのワックスは、1種あるいは複数種を混合して用いることができる。これらの中でも、シリコンワックス、ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス等が好ましく用いられる。

[0072] シリコンワックスの市販品としては、例えば、SM8706EX、SM7036EX、SM7060EX、SM7025EX、SM490EX、SM8701EX、SM8709SR、SM8716SR、IE-7045、IE-7046T、SH7024、BY22-744EX、BY22-818EX、FZ-4658、FZ-4634EX、FZ-4602（以上商品名、東レ・ダウコーニング株式会社製）、POLON-MF-14、POLON-MF-14EC、POLON-MF-23POLON-MF-63、POLON-MF-18T、POLON-MF-56、POLON-MF-49、POLON-MF-33A、POLON-MF-55T、POLON-MF-28T、POLONMF-50、POLON-MK-206、POLON-SR-CONC、KM-9771、KM-9774、KM-2002-T、KM-2002-L-1、KM-9772、KS-7002、KS-701、X-51-1264（以上商品名、信越化学工業株式会社製）等が挙げられる。

[0073] ポリオレフィンワックスとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等のオレフィン又はその誘導体から製造されたワックス及びそのコポリマー、具体的には、ポリエチレン系ワックス、ポリプロピレン系ワックス、ポリブチレン系ワックス等が挙げられる。ポリオレフィンワックスは、1種単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、上記

の架橋性基を有するウレタン樹脂粒子の架橋性基と反応しにくく、吐出安定性に優れるものとしてできる観点から、ポリエチレン系ワックスが好ましい。

[0074] ポリオレフィンワックスの市販品としては、例えば、AQUACER 513（ポリエチレン系ワックス、平均粒子径100nm以上200nm以下、融点130℃、固形分30%）、AQUACER 507、AQUACER 515、AQUACER 840、AQUACER 1547（以上商品名、ビッケミー・ジャパン株式会社製）等のAQUACERシリーズや、ハイテックE-7025P、ハイテックE-2213、ハイテックE-6500、ハイテックE-6314、ハイテックE-9460、ハイテックE-9015、ハイテックE-4A、ハイテックE-5403P、ハイテックE-8237（以上商品名、東邦化学株式会社製、ポリエチレン系ワックス）等のハイテックシリーズ、ノプコートPEM-17（商品名、サンノプコ社製、ポリエチレンエマルジョン、平均粒子径40nm）、ULTRALUBE E-843N（商品名、keim additec surface GmbH社製、ポリエチレンワックス）等が挙げられる。

[0075] パラフィンワックスはいわゆる石油系ワックスである。ここで、パラフィンとは、炭素原子の数が20以上のアルカンを意味し、パラフィンワックスとは、炭素数20以上30以下の直鎖状のパラフィン系炭化水素を主成分とし、少量のイソ・パラフィンを含む分子量300～500程度の炭化水素の混合物をいう。インクがパラフィンワックスを含むことにより、記録物にスリップ性や撥水性が付与され、それにより耐擦過性が向上する。

パラフィンワックスの市販品としては、例えば、AQUACER 537、AQUACER 539（以上商品名、ビッケミー・ジャパン株式会社製）等が挙げられる。

[0076] ワックスは顔料分散体中に微粒子状態、すなわち、エマルジョン状態又はサスペンション状態で含有されていることが好ましい。これにより、インクの粘度をインクジェットヘッドを用いた吐出で適正な範囲となるように調整しやすくなり、また記録時の吐出安定性、間欠吐出特性を確保しやすくなる

。

[0077] 低表面張力有機溶媒としては、例えばグリコールエーテル化合物としては、ジエチレングリコールモノ（炭素数1～8のアルキル）エーテル、トリエチレングリコールモノ（炭素数1～8のアルキル）エーテル、プロピレングリコールモノ（炭素数1～6のアルキル）エーテル、ジプロピレングリコールモノ（炭素数1～6のアルキル）エーテルを挙げることができ、これらを1種又は2種以上の混合物として使用することができる。

[0078] 具体的には、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-*i* s o-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、エチレングリコールモノ-*t* -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-*i* s o-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、ジエチレングリコールモノ-*t* -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘプチルエーテル、ジエチレングリコールモノオクチルチルエーテル、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、トリエチレングリコールモノペンチルエーテル、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノヘプチルエーテル、トリエチレングリコールモノオクチルチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-*i* s o-プロピルエーテル、プロピ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-*t* -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノペンチルエーテル、プロピレングリコールモノヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテ

ル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ*i s o*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノペンチルエーテル、ジプロピレングリコールモノヘキシルエーテルなどを挙げることができる。

[0079] グリコールエーテルや界面活性剤等は、インクの表面張力を調製するのに表面張力調整剤として使用することができる。具体的にはインクの表面張力が15 mN/m~30 mN/m以下になるよう適宜添加でき、界面活性剤の添加量は、水性顔料分散体に対して0.1~10質量%程度の範囲が好ましく、より好ましくは0.3~2質量%である。表面張力は16~28の範囲とすることがなお好ましく、18~25の範囲が最も好ましい。

[0080] 湿潤剤としては特に限定はないが、水との混和性がありインクジェットプリンターのヘッドの目詰まり防止効果が得られるものが好ましい。例えば、グリセリン、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、分子量2000以下の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、1,3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、2-メチルペンタン-2,4-ジオール、1,2-ヘプタンジオール、1,2-ノナンジオール、1,2-オクタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,2-ヘプタンジオール、1,2-ノナンジオール、1,2-オクタンジオール等のジオール化合物、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、メソエリスリトール、ペンタエリスリトール、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、 ϵ -カプロラクタム等の含窒素複素環化合物等が挙げられる。中でも、プロピレングリコール、1,3-ブチルグリコールを含むことが安全性を有し、かつインク乾燥性、吐出性能に優れた効果が見られる。

湿潤剤のインク中の含有量は3～50質量%であることが好ましい。

[0081] 浸透剤としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、エチレングリコールヘキシルエーテルやジエチレングリコールブチルエーテル等のアルキルアルコールのエチレンオキシド付加物やプロピレングリコールプロピルエーテル等のアルキルアルコールのプロピレンオキシド付加物等が挙げられる。顔料分散体中の浸透剤の含有量は0.01～10質量%であることが好ましい。

[0082] <顔料分散体の製造方法>

本発明における顔料分散体の製造方法は何ら限定されるものではない。

(A)～(C)成分と、必要に応じて添加される任意成分とを分散させて顔料分散体としてもよいし、予め、(A)、(B)成分及び(C)成分の一部や媒体等により顔料濃度の高い顔料分散ミルベース液を作製し、適宜任意成分を添加、(C)成分等の水性媒体で希釈して水性インクジェットインクの調製のための顔料分散体としてもよい。攪拌・分散装置を用いて顔料を分散させて顔料分散ミルベース液を予め作製した後に顔料分散体を作製することにより、所望の体積平均粒子径で顔料が分散された水性顔料分散体を容易に得ることができる。

以下、後者の顔料分散ミルベース液を作製した後、顔料分散体とする方法について述べる。

[0083] 顔料分散ミルベース液の製造方法としては、以下のような方法が挙げられる。

(1) 必要に応じて顔料分散剤を含有する水性媒体に顔料を添加した後、攪拌・分散装置を用いて顔料を該水性媒体中に分散させることにより、顔料分散ミルベース液を調製する方法。

(2) 顔料、及び必要に応じて顔料分散剤を2本ロール、ミキサー等の混練機を用いて混練し、得られた混練物を水性媒体中に添加し、攪拌・分散装置を用いて顔料分散ミルベース液を調製する方法。

(3) メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等の水と相溶性を有する有

機溶剤中に顔料分散剤を溶解して得られた溶液に顔料を添加した後、攪拌・分散装置を用いて顔料を有機溶液中に分散させ、次いで水性媒体を用いて転相乳化させた後、前記有機溶剤を留去し顔料分散ミルベース液を調製する方法。

[0084] 攪拌・分散装置としては、例えば、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ボールミル、ロールミル、サンドミル、サンドグラインダー、ダイノームル、ディスパーマツト、SCミル、ナノマイザー等を挙げることができ、これらのうちの1つを単独で用いてもよく、2種類以上装置を組み合わせて用いてもよい。

[0085] <インクジェットインク>

本発明の顔料分散体を用い、顔料の含有率が1～30質量%となる様に水性媒体で希釈し水性インクジェットインクとする。この水性媒体は、(C)成分と同様に水であってもよく、水と有機溶剤との混合物であってもよく、有機溶剤のみであってもよい。有機溶剤としては、水と混和するものであれば特に限定されないが、「水以外の溶媒」として任意成分中で上述したものが挙げられる。

また、水性媒体中に、顔料分散体の任意成分（例えば、界面活性剤、防腐剤、表面張力調整剤等）を含有させることもできる。

[0086] <印刷物>

本発明のインクジェットインクは、各種基材への印刷特性に優れることから、プラスチック基材とインクジェットインクによる印刷層とを有する印刷物を好適に製造することが可能である。

[0087] プラスチック基材としては、Ny6、ナイロン66、ナイロン46等のポリアミド樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリトリメチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリ乳酸等のポリヒドロキシカルボン酸；ポリ（エチレンサクシネート）、ポリ（ブチレンサクシネート）等の脂肪族ポリエステル系樹脂に代表され

る生分解性樹脂；ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂又はそれらの混合物等の熱可塑性樹脂よりなるプラスチック基材やこれらの積層体が挙げられるが、中でも、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルからなる基材が好適に使用できる。

[0088] また、プラスチック基材は、プラスチックフィルムであってもよい。プラスチックフィルムとしては、未延伸フィルムでも延伸フィルムでも良く、その製法も限定されるものではない。また、フィルムの厚さも特に限定されるものではないが、通常は1～500 μ mの範囲であればよい。

また、フィルムの印刷面には、コロナ放電処理がされていることが好ましい。また、印刷面にシリカ、アルミナ等が蒸着されていても構わない。

[0089] 本発明の印刷物は、プラスチック基材に対する印刷特性が良好であり、かつインクジェット印刷によって作製が可能であることから、包装材料として好適に使用可能である。特に意匠性及びオンデマンド印刷性に優れることから、食品包装用として特に好適に使用可能である。また、本発明のインクジェットインクは耐擦過性に優れることから、表面となる面にインクジェット印刷が施された、表刷り印刷物とすることも可能である。

実施例

[0090] 以下、実施例と比較例とにより、本発明を具体的に説明する。以下、特に明記のない限りにおいて、「部」は「質量部」、「%」は「質量%」を意味する。

[0091] 本実施例で用いたバインダー（1）～（3）及び比較バインダー（1）～（5）を以下に示す。

[0092]

[表1]

バインダー		(1)	(2)	(3)	
ウレタン樹脂バインダー構成成分	ポリオール	構造 ポリエステルポリオール			
	イソシアネート	構造	トリレン ジイソシアネート	イソホロン ジイソシアネート	
		環	芳香環	芳香環	脂環
		イオン性	アニオン	アニオン	アニオン
ウレタン樹脂	粘度	111	50	40	
	pH	8.5	7.8	7.4	
	Tg	-31	7	49	
	分子量	49000	56000	35000	
	MFT	< 5	< 5	30	
	酸価 mgKOH/g	18	26	25	

[0093]

[表2]

バインダー		比較(1)	比較(2)	比較(3)	比較(4)	比較(5)	
ウレタン樹脂バインダー構成成分	ポリオール	ポリカーボネート ポリオール		ポリエーテル ポリオール		ポリエステルポリオール	
	イソシアネート	構造	水添ジフェニルメタンジイソシアネート 無黄変型				ヘキサメチレンジイソシアネート
		環	脂環	脂環	脂環	脂環	環なし (脂肪族系)
		イオン性	アニオン	アニオン	アニオン	アニオン	アニオン
ウレタン樹脂	粘度	85	1~100	65	10~1000	610	
	pH	8.2	7~8.5	8	7~9	7.5	
	Tg	-15	-37°C	-79	-80	37	
	分子量	202000	39000	100000	100000	30000	
	MFT	<5	<5	<5	<5	18	
	酸価 mgKOH/g	21	35	22	29	4	

[0094] [製造例：顔料分散体の作製]

白色顔料ベースを以下の組成によりよく攪拌混合した後、ビーズミル（使用ビーズはニッカトー株式会社 Y T Z ビーズ 1.0 mm φ、ビーズ充填率 80%）で練肉し、顔料の体積平均粒子径を上記同様に測定し、体積平均粒子径 280 nm の練肉ベースを作製した。

二酸化チタン JR-600A 白顔料（テイカ社製）

60部

ノニオン系顔料分散剤（BYK社製）

10部

水

30部

シリコン系消泡剤（BYK社製）

0

. 1部

[0095] [水性インクジェットインクの調製のための水性顔料分散体の調製]

以下の組成に従い、水性顔料分散体中の顔料濃度が、30重量%になるように調製して各種水性顔料分散体を得た。バインダーは、上述した各例のバインダーを、固形分量がいずれも顔料分散体全量中の10.5質量%となるような量で用いた。

顔料練肉ベース	5
0.0部	
バインダー	2
0~50部	
水性媒体 (B)	1
0.0部	
水	
残部	

[0096] [プラスチック基材用水性インクジェットインクの調製]

以下のインク組成に従い、プラスチック基材用水性インクジェットインク中の顔料濃度が、8重量%になる様に調製して、実施例1~3及び比較例1~5のプラスチック基材用水性インクジェットインクを得た。

水性顔料分散体	4.0部
プロピレングリコール	10.0部
1,2-ヘキサジオール	5.0部
ポリオキシエチレンアルキルエーテル	0.5部
イオン交換水	残部

[0097] [評価用印刷フィルムの作製：インクジェット印刷]

各例の顔料分散体をインクジェットプリンター（セイコーエプソン（株）製、MJ-510C）のインクカートリッジに充填し、表1、表2に示すコロナ処理ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（東洋紡績（株）製 エステルE5100 厚さ12 μ m）、または、コロナ処理ポリプロピ

レン（OPP）二軸延伸フィルム（東洋紡績（株）製 パイレンP2161 厚さ20 μ m）に、ベタ絵柄を印刷後、ドライヤーで乾燥したのち、更に80 $^{\circ}$ Cオーブンに入れ10分乾燥し印刷物を得た。

[0098] <評価用印刷物の作製>

実施例及び比較例のインク組成物をインクジェットプリンター（セイコーエプソン（株）製、MJ-510C）のインクカートリッジに充填し、コロナ処理ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（東洋紡績（株）製 エステルE5100 厚さ12 μ m）、または、コロナ処理ポリプロピレン（OPP）二軸延伸フィルム（東洋紡績（株）製 パイレンP2161 厚さ20 μ m）に、ベタ絵柄を印刷後、ドライヤーで乾燥したのち、更に90 $^{\circ}$ Cオーブンに入れ10分乾燥し印刷物を得た。

得られた印刷物を用い、以下に示す評価方法で評価を行った。結果を下表に併記する。

[0099] <耐ブロッキング性評価>

印刷物の印刷面と非印刷面が接触するようにフィルムを4cm \times 4cmサイズにカットしてから重ねあわせ、5Kgf/cm²の荷重をかけ、50 $^{\circ}$ Cの環境下に24時間放置した後、フィルムを剥離した際の非印刷面へのインクの転移（裏移り）の状態を、裏移りの部分の面積比率（%）を基準に目視で判定した。

◎：非印刷面への転移は全く見られない。

○：5%未満と僅かであるが、裏移りによる転移が見られる。

△：5%以上～10%未満と許容範囲内ではあるが、裏移りによる転移が見られる。

×：10%以上の裏移りによる転移が見られる。

[0100] <ラミネート強度評価>

ラミネート評価は、JIS Z 1707：2019に準じて行った。具体的には以下の通りである。

（OPPフィルム）

芳香族 - エーテル系接着剤 (L X 4 0 1 及び S P 6 0、いずれも D I C 社製) を混合し、酢酸エチルで不揮発分が 2 5 % となるように希釈することで、ヒートシール用接着剤を配合した。OPP フィルムの印刷面に $2 \text{ g} / \text{m}^2$ となるように接着剤を塗布し、 40°C に設定した加熱ローラー型ラミネート試験機にて、CCP フィルム (パイレンフィルム - C T P 1 1 2 8、東洋紡社製) を張り合わせた。その後、 40°C にて3日間のキュアリングを行い、ラミネートフィルムを作製した。

作製されたラミネートフィルムより、直角の方向に幅 $10.0 \pm 0.1 \text{ m}$ 、展開長さ 100 mm 以上の試験片を採取した。

試験片のラミネート部を中央にして 180° に開き、つかみの間隔を 50 mm 以上として試験片の両端を定速伸長形引張試験機のつかみに取り付けた。ラミネート部が破断するまで引張荷重を加えることによりその間の最大荷重 ($\text{N} / 10 \text{ mm}$) を求め、以下に示す基準に従ってラミネート強度を評価した。

(PET フィルム)

ヒートシール接着剤に脂肪族 - エステル系接着剤 (L X 7 0 3 V L および K R - 9 0、いずれも D I C 社製) を用い、張り合わせフィルムに L L D P E フィルム (T U X - H C、三井東セロ社製) を用いた以外は同様の方法で、ラミネート強度を評価した。

◎ : 最大荷重 ($\text{N} / 10 \text{ mm}$) が 3 以上

○ : 最大荷重 ($\text{N} / 10 \text{ mm}$) が 2 ~ 3 未満

△ : 最大荷重 ($\text{N} / 10 \text{ mm}$) が 1 ~ 2 未満

× : 最大荷重 ($\text{N} / 10 \text{ mm}$) が 0 ~ 1 未満

[0101] <耐擦過性>

J I S K 5 7 0 1 - 1 : 2 0 0 0 に従って、学振型摩擦堅牢度試験機 (テスター産業 (株) 製、A B - 3 0 1) を用いて OPP フィルム印刷物の耐擦過性を評価した。印刷物を試験機にセットし、乾摩擦試験は摩擦用紙として P P C ペーパー、荷重 200 g 、 100 往復の条件とし、湿摩擦試験は摩

擦用紙としてイオン交換水で湿らせたカナキン3号、荷重200g、10往復の条件として試験を行った。試験後の印刷物におけるインクの剥がれ具合について、目視にて以下の評価基準に従って評価した。

◎：乾摩擦試験、湿摩擦試験のいずれも全く剥がれが生じなかった。

○：乾摩擦試験、湿摩擦試験のいずれか劣る方が1%未満の剥がれがあった。

△：乾摩擦試験、湿摩擦試験のいずれか劣る方が1%以上5%未満の剥がれがあった。

×：乾摩擦試験、湿摩擦試験のいずれか劣る方が5%以上10%未満の剥がれがあった。

[0102] <貯蔵安定性評価>

(粒径・粘度変化)

各インクを70℃の恒温槽で5日間貯蔵し、促進貯蔵安定性試験を行った。

促進貯蔵安定性試験前後のインクをナノ粒子径測定装置 (Nanotrac wave 11 Ex150、マイクロトラック・ベル株式会社製) で測定し、促進貯蔵安定性試験前後の平均粒径を比較した。

促進貯蔵安定性試験前後のインクをE型粘度計 (TVE-25L型、東機産業製) で測定し、促進貯蔵安定性試験前後の粘度を比較し、A~Cの三段階で評価した。B以上を合格とする。

A：平均粒径・粘度共に、促進貯蔵安定性試験前後の変化率が5%未満だった。

B：平均粒径・粘度のうち、結果が劣る方の悪促進貯蔵安定性試験前後の変化率が5%~15%だった。

C：平均粒径・粘度のうち、結果が劣る方の悪促進貯蔵安定性試験前後の変化率が15%超だった。

(色変化)

上記同様に促進貯蔵安定性試験を行った後、目視で色味を確認し、A~C

の三段階で評価した。B以上を合格とする。

A：試験前後で色変化がなかった。

B：試験前後で色変化がわずかに見られた。

C：試験前後で色変化が比較的大きかった。

[0103] インクジェットインクの評価結果を下表に記す。

[0104] [表3]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
バインダー	(1)	(2)	(3)	比較(1)	比較(2)	比較(3)	比較(4)	比較(5)
耐ブロッキング性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ラミネート強度(OPP)	◎	○	○	◎	○	○	△	○
ラミネート強度(PET)	○	○	◎	○	△	◎	◎	◎
耐擦過性試験	◎	◎	◎	×	×	×	○	×
貯蔵安定性 (粒径・粘度変化)	A	A	B	A	A	A	C	C
貯蔵安定性 (色変化)	B	A	B	A	A	A	A	A

[0105] 本発明に係る実施例1～3のインクジェットインクは、プラスチック基材に対する耐ブロッキング性、及び耐擦過性に優れている上、印刷面に接着剤を塗布してフィルムを張り合わせた際に優れたラミネート強度を示すことが確認できた。

一方、比較例1～5の水性インクジェットインクは、実施例1～3のインクとは異なり、いずれかの特性に劣るものであった。

よって、本発明の顔料分散体は、水性のインクジェットインクに好適に用いることが確認できた。

請求の範囲

- [請求項1] バインダー（A）、顔料（B）、及び水性媒体（C）を含有するインクジェット用顔料分散体であって、
- 前記バインダー（A）が、酸基を有するポリオール（a1-1）と、前記ポリオール（a1-1）以外のポリエステルポリオール（a1-2）とを含むポリオール（a1）、及び、環構造を有するポリイソシアネート（a2-1）を含むポリイソシアネート（a2）の反応物であるウレタン樹脂（A1）を含有するバインダーであって、
- 前記ウレタン樹脂（A1）の有する酸基の一部又は全部が中和されたものであり、
- 前記ウレタン樹脂（A1）のガラス転移温度が70℃以下であることを特徴とする、インクジェット用顔料分散体。
- [請求項2] 前記ウレタン樹脂（A1）の酸価が、10～40mg KOH/gである、請求項1に記載のインクジェット用顔料分散体。
- [請求項3] 前記バインダー（A）の含有量が、顔料分散体全量中の5～30質量%である、請求項1に記載のインクジェット用顔料分散体。
- [請求項4] プラスチック基材への印刷用である、請求項1に記載のインクジェット用顔料分散体。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載のインクジェット用顔料分散体を用いたインクジェットインク。
- [請求項6] 請求項5に記載のインクジェットインクで印刷した印刷物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/020760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B41J 2/01</i> (2006.01)i; <i>C09D 11/322</i> (2014.01)i; <i>B41M 5/00</i> (2006.01)i FI: C09D11/322; B41M5/00 120; B41M5/00 112; B41J2/01 501		
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) B41J2/01; C09D11/322; B41M5/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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 2013-510929 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 28 March 2013 (2013-03-28) claims, paragraphs [0133], [0142], examples	1-3, 5-6
A	claims, paragraphs [0133], [0142], examples	4
X	JP 2017-088839 A (RICOH CO., LTD.) 25 May 2017 (2017-05-25) claims, paragraphs [0023], [0024], examples	1-6
X	JP 2004-149806 A (EASTMAN KODAK CO.) 27 May 2004 (2004-05-27) claims, paragraph [0002], examples	1, 3-6
A	claims, paragraph [0002], examples	2
X	JP 2020-169232 A (RICOH CO., LTD.) 15 October 2020 (2020-10-15) comparative examples 1, 2	1-6
P, X	JP 2022-061609 A (RICOH CO., LTD.) 19 April 2022 (2022-04-19) claims, paragraphs [0079], [0081], [0110], example 4	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 12 July 2022		Date of mailing of the international search report 26 July 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/020760

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2013-510929	A	28 March 2013	US 2012/0223999 A1 claims, paragraph [0145], table 4, examples WO 2011/059998 A1 EP 2499207 A1 CN 102666743 A KR 10-2012-0091332 A	
JP	2017-088839	A	25 May 2017	(Family: none)	
JP	2004-149806	A	27 May 2004	US 2004/0085419 A1 claims, paragraph [0002], examples EP 1416006 A1	
JP	2020-169232	A	15 October 2020	US 2020/0307246 A1 comparative examples 1, 2	
JP	2022-061609	A	19 April 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B41J 2/01(2006.01)i; C09D 11/322(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i FI: C09D11/322; B41M5/00 120; B41M5/00 112; B41J2/01 501		
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）） B41J2/01; C09D11/322; B41M5/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022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 2013-510929 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 28.03.2013 (2013 - 03 - 28) 特許請求の範囲、段落 [0133]、[0142]、実施例	1-3, 5-6
A	特許請求の範囲、段落 [0133]、[0142]、実施例	4
X	JP 2017-088839 A (株式会社リコー) 25.05.2017 (2017 - 05 - 25) 特許請求の範囲、段落 [0023] - [0024]、実施例	1-6
X	JP 2004-149806 A (イーストマン コダック カンパニー) 27.05.2004 (2004 - 05 - 27) 特許請求の範囲、段落 [0002]、実施例	1, 3-6
A	特許請求の範囲、段落 [0002]、実施例	2
X	JP 2020-169232 A (株式会社リコー) 15.10.2020 (2020 - 10 - 15) 比較例 1 - 2	1-6
P, X	JP 2022-061609 A (株式会社リコー) 19.04.2022 (2022 - 04 - 19) 特許請求の範囲、段落 [0079]、[0081]、[0110]、実施例 4	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 12.07.2022	国際調査報告の発送日 26.07.2022	
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） 松原 宜史 4Z 4162 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/JP2022/020760

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-510929 A	28.03.2013	US 2012/0223999 A1 請求の範囲、段落 [0 1 4 5]、表4、実施例 WO 2011/059998 A1 EP 2499207 A1 CN 102666743 A KR 10-2012-0091332 A	
JP 2017-088839 A	25.05.2017	(ファミリーなし)	
JP 2004-149806 A	27.05.2004	US 2004/0085419 A1 請求の範囲、段落 [0 0 0 2]、実施例 EP 1416006 A1	
JP 2020-169232 A	15.10.2020	US 2020/0307246 A1 比較例 1 - 2	
JP 2022-061609 A	19.04.2022	(ファミリーなし)	