

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年9月12日(12.09.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/185795 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 6/12 (2006.01) *B41M 5/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/008397

(22) 国際出願日: 2024年3月5日(05.03.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-034138 2023年3月6日(06.03.2023) JP

(71) 出願人: 御国色素株式会社(MIKUNI SHIKISO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒6710234 兵庫県姫路市御国野町国分寺 1 3 8 - 1 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 大屋 公彦(OOYA Kimihiko); 〒6710234 兵庫県姫路市御国野町国分寺 1 3 8 - 1 御国色素株式会社内 Hyogo (JP). 大平里津子(OOHIRA Ritsuko); 〒6710234 兵庫県姫路市御国野町国分寺 1 3 8 - 1 御国色素株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 田中 ひろみ (TANAKA Hiromi); 〒1700004 東京都豊島区北大塚 1 - 1 3 - 4 日生大塚ビル 6 階 御国色素株式会社内 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: TREATMENT LIQUID FOR RECORD-RECEIVING MATERIAL, RECORD-RECEIVING MATERIAL TREATED WITH SAME, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 被記録材用処理液、それで処理した被記録材及びそれらの製造法

(57) Abstract: [Problem] The present invention is capable of providing: a treatment liquid for a record-receiving material on which it is possible to form an ink receiving layer, the formed receiving layer improving inkjet printing performances of ink bleed, feathering, print density, and bleeding, and further having no blocking of a coating film even when applied to a base material, such as a resin film or glass; and excellent polymer metal composite particles for providing the treatment liquid. [Solution] The polymer metal composite particles set forth in any one of claims 1-3 are characterized by having an average dispersed particle diameter of 0.1 to 5 μm .

(57) 要約: 【課題】 形成された受容層は、インクジェット印字性能である、インクのしみ、フェザリング、印字濃度、ブリーディングを改善し、更に樹脂フィルムやガラス等の基材に対して適用した場合でも塗膜のブロッキングがないインク受容層を形成可能な被記録材用処理液を得ることができ、このような処理液を得るための優れたポリマー金属複合粒子を得る【解決手段】 平均分散粒子径が0.1~5 μm であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のポリマー金属複合粒子。



WO 2024/185795 A1

明 細 書

発明の名称：

被記録材用処理液、それで処理した被記録材及びそれらの製造法

技術分野

[0001] 本発明は、安価な処方、簡易な塗工方法でのインクジェット印刷に適した被記録材用処理液、それで処理した被記録材及びその被記録材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、プリンター用インクは、有機溶剤系インクと水系インクとに大別される。有機溶剤系インクは、耐水性にすぐれているが、普通紙に対する滲み、臭気、安全性などに問題があるため、近年、水系インクが主流となっている。特にインクジェット記録方式は簡便かつ安価に少量多品種の画像作製ができるため、文字、資料、写真のプリンティング、ラベルのプリンティング、布のプリンティング、マーキング、カラーフィルター、回路印刷等の特殊印刷など、様々な液体吸収基材、液体非吸収基材印刷分野に応用されてきている。

[0003] 水系インクに用いられる着色剤としては、水に分散または溶解しうる染料や顔料が用いられている。前記着色剤をインクジェット法に用いるばあい、該インクジェット法には孔径が200 μ m以下のインクを噴射させるためのノズルが使用されているため、水に均一に顔料を微粒子化させたアニオン系のポリマー分散型インク、顔料微粒子をアニオン系ポリマーでカプセル化したインク、顔料微粒子を自己分散化したインクなどの顔料インク、溶解して使用する水溶性染料インクとりわけアニオン性の直接染料インクや酸性染料インクが用いられている。これら着色成分は、ノズルを詰まらせず印刷ができる工夫がなされている。

[0004] 前記インクジェットインクを紙、フィルム、布帛などの媒体に記録する際には、画像や文字の濃度が高く、色調が鮮やかであること、インクが媒体に

速かに吸収され、インクドットが重なったばあいであっても、インクが流れ出さないこと、インクドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、周辺が滑らかでぼやけないことなどの性能が要求されている。

[0005] インクジェット印刷に使用される水性インクは、多くの溶媒を含んでおり、被記録材上での印字濃度、滲みやフェザリング（記録材に打ち込まれたインク滴がセルロース等の記録材構成繊維の網目を伝って印刷画像周辺部に浸透し、印刷画像が毛羽立ったようになる現象）、溶媒を吸収しきれずに発生するブリーディング（印刷画像と未印刷領域との境界に於いて、印刷画像部のインクが髭のように未印刷領域に滲む現象）などの画像品質の劣化が課題となる。そのため、被記録材には様々な工夫が施されている。

[0006] ブリーディングを防止する方法としては、被記録材表面に吸水性ポリマーと無機多孔質顔料を塗工し、インク中の溶媒を速やかに吸収させる方法が知られている。

[0007] しかしながら、被記録材表面に湿潤型の無機多孔質顔料、膨潤型の吸水性ポリマーを配合した場合、ブリーディングは、抑えられるが、インクの滲み、フェザリング、印字濃度を改善する事は、出来ていない。

[0008] インクの滲み、フェザリング、印字濃度をあげ、画像品質を向上させる方法としては、被記録材表面にカチオン性物質を含有させる方法が知られている。

[0009] しかしながら、カチオン性物質のみ塗工してもフィルムなどの液体非吸収基材に塗工した場合、べとつきやブリーディングを防止する事は、出来ない。

[0010] 特にフィルムなどの液体非吸収基材に於いては、被記録材を塗工乾燥後のブロッキングの問題が有る。各ポリマーの柔らかさ、ガラス転移点、軟化点、最低増膜温度などに起因するブロッキングが発生するとフィルムを巻き取りした時に被記録材の裏写り張り付きなどの問題が発生する。

[0011] それぞれの問題を解決すべくそれぞれの特徴を兼ね備えた方法が開示されている。

[0012] 特許文献1には、無機多孔質顔料を配合しなくても、カチオン性ポリマー及びアニオン性ポリマーを一体とした、非水溶性有機複合粒子を含有してなる被記録材処理液を使用する事により、被記録材の耐水性を向上させられる技術が開示されている。

しかし、この特許では、インクの滲み、フェザリング、印字濃度、ブリーディングなどの両立した被記録材は紙、帆布などの液体吸収基材には効果が高いが、フィルム等の液体非吸収基材に塗布した場合、ブリーディングの効果は、発現しているが、カチオン性ポリマーの特性から発現するブロッキング現象によるべとつきの問題が有り、フィルム等の液体非吸収基材では、用途が限定されている。

[0013] 特許文献2には、カチオン性ポリマーの一部を、架橋性を有するカチオン性ポリマーとする事で、塗膜のべたつきがなく、膜強度の高い被記録材処理液を得る技術が開示されている。

しかし、この特許では、カチオン性ポリマーの特性から発現するブロッキング現象によるべとつきの問題は、架橋によって解決できたが、高粘度で、塗布性に問題が有り、架橋性を有する事から、製品の貯蔵安定性に問題がある。また架橋する事でインクの滲み、フェザリング、印字濃度が低下する。

[0014] 特許文献3には、無機顔料を使用せず、架橋性の樹脂を硬化させることで多孔質塗膜を形成させ、後にカチオン性組成物等を含浸させて機能性を付与方法が開示されている。

しかしながら、この方法では、多孔質膜を先に形成し、その後にカチオン性組成物を含浸させる必要が有り、塗工工程が複雑で有り、現実的ではない。また、含浸させたカチオン性組成物が、印刷後のインク液体或いは、印刷後の水分によって移行して輪滲みなどの問題が発生する。

[0015] 特許文献4には、ポリオレフィン系樹脂とポリウレタン系樹脂からなる不溶性樹脂粒子と凝集剤と水からなる前処理剤を、インクジェットで塗布する方法が開示されている。

しかしながら、この方法では、インクジェットで塗布するために、エマル

ジョン凝集物を微細化する必要があり、インクの滲み、フェザリング、印字濃度は、改善されるが、吸液性の問題であるブリーディングの改善は、塗布の方法などによる塗膜構築によるものであり、簡易な塗工方法では、この性能は、得られない。

[0016] 特許文献6は、特許文献1のカチオン性ポリマーを使用し、特定の処理を行い特定の紙に特定の塗工量を塗布したものである。しかしながら、紙に対するインクの滲み、フェザリング、印字濃度、ブリーディングなどの効果は発現するが、フィルムに対しては、特にブリーディング、ブロッキングの効果に問題が有る。

無機顔料を添加せず受容層を形成する試みは、特許文献5～7にも開示されており、被記録材の強度アップ、無機顔料による着色の回避、黒色インクの発色アップ等が謳われている。

先行技術文献

特許文献

- [0017] 特許文献1：特許第3015739号
特許文献2：特許第6510862号
特許文献3：特許第5341514号
特許文献4：特許第6988915号
特許文献5：特許第6712669号
特許文献6：特開2003-320745号
特許文献7：特開2007-38625号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0018] 液体非吸収性基材においては、液体吸収性基材に比べ、受容層により高い溶媒吸収性が求められる。また、受容層表面のべたつきによるブロッキング抑制や、より高い塗膜の透明性と強度も求められる。

[0019] 本発明は、上記の状況に鑑み、樹脂フィルムやガラス等の液体非吸収性基

材に適用した際にも、インクの滲み、フェザリング、印字濃度を改善し、しかもブリーディング、ブロッキングの無い記録画像を得ることができる手段を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0020] 上記課題に対して、本発明者らは鋭意検討を重ねた。特許文献1の非水溶性有機粒子を使用した場合、インクの滲み、フェザリング、印字濃度、ブリーディングは、改善できたが、ブロッキングが発生し利用できない事が判明した。そして、ブロッキングが特定のカチオン性ポリマーに起因する事を解明した。そこで、さらに、水溶性カチオン性ポリマーを多価金属カチオンに変更する事で、非水溶性の粒子を析出させることができること、この粒子を用いて受容層を形成すると、塗膜のべたつきを回避することができることを見出した。また、この粒子には、特許文献2の様な架橋性ポリマーを含有させる必要がないため、この粒子を含有する処理液は、長期にわたり保存しても液の安定性に懸念がない事も見出した。

[0021] すなわち、本発明は、

(1) 水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとを混合して粒子を析出させることを特徴とするポリマー金属複合粒子の製造方法、

(2) 水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンを混合して析出させてなるポリマー金属複合粒子、

(3) 少なくともアニオン性官能基を有するポリマーと多価金属とを含有することを特徴とするポリマー金属複合粒子、

(4) 平均分散粒子径が0.1～5 μmであることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のポリマー金属複合粒子、

(5) アニオン性官能基を有するポリマーがスチレン-アクリル酸共重合体、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-アクリル酸共重合体のいずれか1種以上であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のポリマー金属複合粒子、

(6) 多価金属カチオンがカルシウム、マグネシウム、アルミニウムのカ

チオンのいずれか1種以上であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のポリマー金属複合粒子、

(7) 水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンの混合比が、多価金属カチオンの添加量が水溶性アニオン性ポリマーの酸価に対して30～100モル%の多価金属カチオンを混合するものであることを特徴とする、請求項1記載のポリマー金属複合粒子の製造方法、

[0022] (8) 水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとを液媒体中で混合して粒子を析出させることを特徴とするポリマー金属複合粒子含有分散体の製造方法、

(9) 水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとを液媒体中で混合して粒子を析出させる工程を含むことを特徴とする被記録材用処理液の製造方法、

(10) 水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとを液媒体中で混合して粒子を析出させ、当該粒子を含有する液を基材に塗工することを特徴とする被記録材の製造方法、

(11) 基材が液体非吸収基材であることを特徴とする上記(10)記載の被記録材の製造方法、

[0023] (12) 請求項9記載の被記録材用処理液で被塗物を処理してなる被記録材に、着色剤を含有するインクで記録することを特徴とする被記録材の記録方法、

(13) 水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとを液媒体中で混合して粒子を析出させ、当該粒子を含有する液を基材に塗工して形成された被記録材に、インクジェット印刷を行うことを特徴とするインクジェット記録方法、

(14) 水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとを液媒体中で混合して粒子を析出させ、当該粒子を含有する液を基材に塗工して被記録材を製造する方法において、基材への塗工がインクジェット方式によるものであることを特徴とする被記録材の製造方法、

(15) インクジェット方式による塗工が連続式に行われることを特徴とする上記(14)記載の被記録材の製造方法。

(16) インクジェット印刷が連続的に行われることを特徴とする上記(13)記載のインクジェット記録方法、
にある。

発明の効果

[0024] 本発明は、基材を問わず、前記に記載の被記録材処理液を基材に塗工してなる、被記録材に関する。

本発明のポリマー金属複合粒子は、これを含有する分散液を、各種の基材(基材は限定されない)に対して含浸、塗工(塗工方法は限定されない)するための処理液、すなわち被記録材用処理液として用いることができる。こうして基材上にポリマー金属複合粒子を含有する層を形成することができる。

形成された層は、着色インク等のインクを印字(文字、図形、べた塗りを問わない)した場合にインクを受容する、いわゆる受容層として機能する。例えばインクジェット印刷用の印刷紙の表面に形成されているインクジェットインク受容層が代表的であるが、これに限られず、印刷の対象となる基材上に、インクの定着しやすさ、発色のしやすさ等を目的として形成された層であれば限定されない。このような受容層が形成されている材料が、被記録材である。

本発明により形成された受容層は、インクジェット印字性能である、インクの滲み、フェザリング、印字濃度、ブリーディングを改善し、更に樹脂フィルムやガラス等の基材に対して適用した場合でも塗膜のブロッキングがないインク受容層とすることができる。本発明により、このような優れた性能を有する受容層を具備する被記録材を形成可能な被記録材用処理液を得ることができる。また、処理液自体の保存安定性も優れている。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明において水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとが反応

し複合粒子を生成する一過程を示すイメージ図

[図2]配合処方Aで得られたポリマー金属複合粒子分散液Aの乾燥物の3万倍の電子顕微鏡写真を示す図

[図3]配合処方Bで得られたポリマー金属複合粒子分散液Bの乾燥物の3万倍の電子顕微鏡写真を示す図

[図4]配合処方Fで得られたポリマー金属複合粒子分散液Fの乾燥物の5万倍の電子顕微鏡写真を示す図

発明を実施するための形態

[0026] 本発明の被記録材用処理液は、水系溶媒中に非水溶性のポリマー金属複合粒子が分散された水系分散液とすることができ、さらにバインダーを含むこともできる。ポリマー金属複合粒子とは、ポリマー成分と金属成分とを含有する水に不溶性の粒子である。

水溶性ポリマーと多価金属カチオンとを混合することにより析出し、板状、或いは、球状の粒子が、幾重にも重なって多孔質層を形成し、インク中の液体成分を吸収、膨潤する事で、ブリーディングを防止しているものと推測される。また、水溶性ポリマーの有するカルボキシル基等のアニオン性官能基が多価金属カチオンを固定化し、この多価金属の作用により、アニオン性を帯びた顔料、染料を多価金属を介して水溶性ポリマーに固定化する事で、インクジェット印字性能である、インクの滲み、フェザリング、印字濃度が向上するものと推測される。

更に、多価金属をアニオン性ポリマーに固定化している事で、従来技術の場合のような塗布後の多価金属が印刷後のインク液体或いは、印刷後の水分によって移行することを抑制し、輪滲みなどの耐水不良を改善させる事が出来ていると推測される。

[0027] 本発明のポリマー金属複合粒子は、アニオン性官能基を有するポリマーと多価金属とを含むことを特徴とする。

本発明におけるアニオン性官能基を有するポリマーは、一般的なアニオン性ポリマーと呼ばれるものであれば特に制限されず該当し、またここでアニ

オン性官能基とは、イオン化しているものであるとイオン化しうるものであるとを問わない。例えばカルボキシ基はアルカリ添加によりイオン化してアニオン性を示すため、イオン化しているか否かを問わず本発明においてアニオン性官能基に該当する。

一般に、アニオン性ポリマーはアニオン性官能基を有するポリマーにアルカリ性物質を添加してアニオン性官能基をイオン化することにより可溶化し、いわゆる水溶性アニオン性ポリマーとして使用される。本発明では、このような水溶性アニオン性ポリマーを後述する多価金属カチオンと混合することにより、ポリマーのアニオン性官能基と多価金属カチオンとが接近し析出する。こうして、本発明のアニオン性官能基を有するポリマーと多価金属とを含有するポリマー金属複合粒子を得ることができる。

このような本発明のポリマー金属複合粒子は、赤外分光法（IR）で分析すれば含有されているポリマーの官能基の種類を確認できるため、アニオン性官能基を有することが確認でき、エネルギー分散型X線分析（EDS）で分析すれば多価金属が含有されていることが確認できる。

[0028] 1. 材料

本発明のポリマー金属複合粒子は、前述のように少なくとも1種類の水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとを混合して得ることができる。

[多価金属カチオン]

本発明に用いられる多価金属カチオンとしては、2価以上の金属カチオンであれば、価数や元素は限定されない。ただし、水溶性アニオン性ポリマーの凝集性、処理液のpH、塗膜への残留等を鑑み、カルシウムやマグネシウムなどの2価又は3価の多価金属が好適に使用できる。具体的にはカルシウム（2価）、マグネシウム（2価）、アルミニウム（3価）が好適である。多価金属カチオンとの混合の方法は、これらの金属をカチオンとして放出しうる材料であれば特に限定されないが、代表的にはこれら金属の塩、例えば塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウムなどと混合すれば容易に行うことができる。

また、多価金属の配合量と種類が被記録材として使用した際のインクの発色性と、被記録材処理液自体のpHに影響を及ぼすため、それらのシステムに合わせて配合量と種類を選定すればよいが、基本的には上記の金属カチオンであればいずれも問題なく使用できる。

[0029] [水溶性アニオン性ポリマー]

水溶性アニオン性ポリマーとは、アニオン性の水溶性ポリマーであれば特に限定されないが、一般には、アニオン性ポリマーすなわちカルボキシ基、スルホン酸基(SO₃H)や硫酸エステル基、リン酸エステル基等のアニオン性官能基を有するポリマーを、アンモニアや有機アミン、アルカリ金属等のアルカリ性物質を添加してアニオン化することにより水溶性を付与したポリマーを用いることができる。

アニオン性官能基を有するポリマーとしては、例えば、アニオン性官能基を有するポリマーがスチレン-アクリル酸共重合体、 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-アクリル酸共重合体のいずれか1種以上、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリアクリル酸、スチレン-無水マレイン酸共重合体、アクリル酸エステル-アクリル酸共重合体、ポリエステル、それらの塩などがあげられる。これらのアニオン性ポリマーは、単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0030] 水溶性を付与するためのアルカリ性物質としては、一般に中和剤と呼ばれているものが挙げられ、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、アミノメチルプロパンジオール、アミノエチルプロパンジオール、トリハイドロキシメチルアミノメタン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの有機アミン類、例えば、アンモニア水、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの無機アルカリ塩などが代表的であり、安定した水溶性を得ることができるため好適である。特に、アンモニア水は揮発し易く除去しやすいので好適である。

[0031] アニオン性官能基を有するポリマーとして、特にガラス転移点の高いもの

を選択する事で、塗膜のブロッキングの改善をさらに向上させる事ができる。更に軟化点についても高い物を選択する事でブロッキングの改善に繋がる。

ガラス転移点とは、樹脂がある温度以上に加熱すると分子運動がしやすい状態になり軟質のゴム状態になる温度の事を示し、樹脂の特性が急激に変化する温度を言う。

ガラス転移点は、50℃以上、好ましくは、50℃～140℃である。

ガラス転移点は、スチレン-アクリル酸共重合体、 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-アクリル酸共重合体のスチレン、 α メチルスチレンのモノマー構成比率が多いほどガラス転移点は、高い。スチレン、 α メチルスチレンのポリマー中の構成比率は、20%～80%、好ましくは、50%～80%、更に好ましくは、60%～75%である。更にスチレンと α メチルスチレンの構成比率で α メチルスチレンの割合が多い程、ガラス転移点は、高くなる。ガラス転移点は、低いとブロッキングの問題が発生することがあるほか、生成した粒子同士が融着し粒子径が大きくなることがある。高すぎるとカルボン酸基含有のアクリル酸等との構成比率が崩れ水溶性化出来ないことがある。

スチレン、 α メチルスチレンの構成比率が高い程、樹脂は、疎水性が高くなり、硬直でたわみ難いポリマーとなる事で、ブロッキング性の改善につながる。

更に α メチルスチレンの構成比率が高い程、疎水性は、更に高くなり硬直でたわみ難いポリマーとなる事で、更にブロッキング性の改善につながる。

[0032] 軟化点は、樹脂を加熱していくときに、樹脂が軟化し、変形し始める温度を示す。

軟化点は、100℃以上、好ましくは140℃以上、更に好ましくは、150℃以上である。

100℃以下だとブロッキングの問題が発生する。熱で印字物を転写する用途では、軟化点が低いと印字面以外も転写してしまう問題がある。

ポリマーの重量平均分子量 (Mw) は 20000~5000 が好ましい。更に好ましくは、10000~18000 更に好ましくは、10000~17000 が好適に使用出来る。分子量が低すぎるとガラス転移点が下がりブロッキングの改善に繋がらず、分子量が高いとカルボン酸基含有のアクリル酸等との構成比率が崩れ水溶性化出来ない。

カルボン酸官能基の量は、酸価で規定される。

[0033] 前記、アニオン性官能基を有するポリマーの中では、 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-アクリル酸共重合体 が、処理液の被記録材への塗布性、記録時の印字特性、ブロッキング改善の点から好適に使用しうる。具体的には、ジョンクリル678、690、JDX-C3080 (以上、BASFジャパン (株) 製) 等の市販品が挙げられ、これらを前述のとおり任意のアルカリ剤で可溶化して使用できる。また、これらのアニオン性官能基を有するポリマーを可溶化した製品であるジョンクリル60J、70J、JDX-6180 (以上、BASFジャパン (株) 製) も使用できる。

水溶性アニオン性ポリマーのpHは、通常はpH8以上とする事で、安定した水溶性が得られる。

水溶性アニオン性ポリマーの酸価は、インクジェット印字性能である、インクの滲み、フェザリング、印字濃度の観点から酸価50~300mg KOH/g、好ましくは、60~250mg KOH/g 更に好ましくは、70~250mg KOH/g である。

50mg KOH/g 以下だと安定した水溶性が得られず、300mg KOH/g 以上だとインクの滲み、フェザリング、印字濃度が低下することがある。

[0034] 2. 製造方法

[ポリマー金属複合粒子の作製]

本発明のポリマー金属複合粒子は、前記水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとを混合すれば生成する。例えば、前記水溶性アニオン性ポリ

マー、多価金属カチオン、必要により添加剤を水などの分散媒中に所定量配合したのち、混合、攪拌するなどすれば粒子が生成する。好ましい方法としては、水溶性アニオン性ポリマーと安定化剤とを水中に均一化した後に、多価金属カチオンを添加し、攪拌しながら析出させることで、安定した粒子形成を行う事ができる。安定化剤としては特に限定されないが、具体的には高分子安定化剤すなわちいわゆる高分子分散剤が代表的であり、例えばスチレン-無水マレイン酸エチレンオキサイド付加物などが挙げられる。

前記水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとを混合することにより、図1に示すように水溶性アニオン性ポリマーのアニオンが多価金属カチオンと引かれ合い接近し、粒子を生成することが推測される。すなわち、本発明では、水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとが反応してこれらが複合粒子を生成する。

前記水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとの配合比は、使用する水溶性アニオン性ポリマーの添加量とその酸価から算出し、水溶性アニオン性ポリマーの酸価に対してモル比で30%以上となる多価金属カチオンを添加すればよい。添加は前述のように金属塩の形でよい。なお、過剰な多価金属塩の残留は、耐水性劣化、汚染性の懸念があり、発色濃度の低下、画質に劣化にもつながるおそれがある。そのため、最大量は水溶性アニオン性ポリマーの酸価に対しモル比で200%とするのが好ましい。他方、少なすぎると粒子形成に至らない場合がある。そこで、水溶性アニオン性ポリマーの酸価に対してモル比で30~200%が好ましく、より好ましくは30~150%、最も好ましくは30~100%である。

水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとを混合して粒子を生成させる際には、上記のようにこれらを配合し混合、攪拌すればよいが、水溶性アニオン性ポリマーは通常15wt%~60wt%の水溶液の状態にあるので、上記の水などの分散媒を新たに追加する必要はないことも多く、多価金属カチオンも水溶液の状態にした上で、これらを混合すればよい。

反応時のこれらの成分の濃度は限定されないが、これらの水溶液に含まれ

る水の量で十分に反応が十分に均一に進行するため、塗布液とした場合の適切な濃度に調整する手間を考えれば、過度に低濃度または高濃度とする必要はなく、分散媒を新たに添加する必要はない。

なお反応時にこれら各成分と反応しうる他の成分が存在すると、本発明の複合粒子生成を妨げる場合がある。例えば水溶性カチオン性ポリマーの存在により、水溶性アニオン性ポリマーとのポリマーコンプレックスを形成（特許文献1，2）、またはアルカリ金属の存在により金属塩の生成（W0/2011/15280）が起こることがある。また、水溶性カチオン性ポリマーの存在はべたつきを引き起こしたり、べたつきを抑えるために架橋性の水溶性カチオン性ポリマーを使用した場合は生成した粒子の安定性が低い。このため、水溶性カチオン性ポリマーの存在はできるだけ避け、水溶性アニオン性ポリマー100重量部に対して80重量部以下、さらには50重量部以下、中でも10重量部以下、最も好ましくは5重量部以下とすることが好ましい。水溶性カチオン性ポリマー以外にも、例えば樹脂エマルションなどは水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとの複合粒子化に寄与しないだけでなく、エマルション化に必要な界面活性剤が複合粒子の安定性を妨げることもある。このため、樹脂エマルションの存在はできるだけ避け、水溶性アニオン性ポリマー100重量部に対して150重量部以下、特に120重量部以下、さらには100重量部以下とすることが好ましい。また、アルカリ金属等多価金属カチオンと反応しうる成分の存在はできるだけ避けることが好ましく、多価金属カチオンのうちアルカリ金属と反応しうる当量を差し引いた残分が前述した水溶性アニオン性ポリマーとの好ましい配合比率を下回らないことが好ましい。

攪拌させる方法としては、各種攪拌機が使用できる。具体的には、ディゾルバーミキサー、ホモジナイザー、せん断ミキサー（ホモミキサー、ウルトラミキサー）、高粘度に対応したディスパーミキサー等が使用できる。

[0035] [分散体の作製]

本発明の分散体は、上述したポリマー金属複合粒子を含有することを特徴とする。以上のように水溶性アニオン性ポリマーの水溶液と多価金属カチオ

ンとを混合すれば本発明の分散体を得られるが、粒子析出後、形成された粒子同士の2次凝集をほぐすために分散を行うことにより、粒子の均一化、また安定化剤を添加した場合はその吸着が進むため好ましい。ここで分散とは、一般には単なる攪拌に比較してより強いシェアをかけることにより、形成された粒子同士の2次凝集をほぐすなどしてより安定化した所望の分散状態とすることを指す。分散安定化には、多価金属カチオンの追加によるイオン反発力の付与や、安定化剤による立体障害が効果的であるため、必要に応じ、これらを粒子析出時に添加又は粒子析出後の分散時に添加又は追加してもよい。ここで分散安定化とは、安定した分散状態を得ることを指す。分散は、生成した粒子の一次粒子径まで実施する必要はなく、塗工方法に合わせた分散度（粒子径等）にしておけばよい。

[0036] 分散方法には、特に限定がなく、メディアミル、メディアレスミル共に使用することができる。メディアミルとしては、ボールミル、サンドミル、パーミル、スパイクミル、アジテーターミル、コポーミル、ウルトラビスコムル等が挙げられる。メディアレスミルとしては、高せん断ミキサーや高圧ホモジナイザーに加え、ジェットミルや湿式微粒化装置スターバースト（（株）スギノマシン製）、超音波分散機等も使用できる。

[0037] こうして分散液中の粒子の分散粒子径をメディアン径（ d_{50} ）が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ とするのが好ましい。さらに好ましくは $0.3 \sim 4 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ である。この範囲で特に液の安定性と受容層の性能に優れている。分散粒子径は、分散液中の粒子径であり、代表的には動的光散乱法と周波数解析によるマイクロトラック社製の商品名：「ナノトラックウェーブII」を用い、測定時の溶媒はイオン交換水を用い、モノディスペースモードで算出したメディアン径（ d_{50} ）である。

[0038] [被記録材用処理液]

本発明は、前述した本発明の分散体をそのまま用いることもできるほか、さらにPVA（ポリビニルアルコール）等のバインダーを添加することもできる。バインダーを添加することにより、基材へ均一に塗布することができ

、膜形成成分として塗膜を形成して本発明のポリマー金属複合粒子を基材に保持する効果に優れるものとなるバインダーとしては膜形成しうるものであり処理液中の他の成分と相溶すれば特に制限されず、PVAの他、各種のカチオン系、ノニオン系のバインダーも選択できる。バインダーの配合量は特に制限されず、処理液全体に対して1～20重量%、より好ましくは1～10重量%、さらに好ましくは2～5重量%である。ポリマー複合粒子との配合比としては、ポリマー複合粒子100重量部に対して10～300重量部、より好ましくは20～200重量部、さらに好ましくは30～100重量部である。

[0039] [他の材料]

本発明の被記録材処理液には、必要により、本発明の目的が阻害されない範囲内で、例えば流動性を向上させるために、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールなどの粘度調整剤、スチレン-無水マレイン酸エチレンオキサイド付加物などの安定化剤などの添加剤を配合してもよい。またこれらの他にも、例えば表面サイズ剤、ゼラチン、カゼイン、でんぷん、変性でんぷん、でんぷん誘導体、にかわ、カルボキシメチルセルロースなどの繊維素誘導体、アルギンなどの表面サイズ剤、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどの合成ゴム乳剤、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリ酢酸ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体、ケテンダイマー、コロイド状ケイ酸不飽和ポリエステル系樹脂、ポリビニルブチラート、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、顔料分散剤、増粘剤、流動性変性剤、消泡剤、抑泡材、離型剤、発泡剤、浸透剤、耐水化剤、保湿剤、防腐剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、着色染料、酸化チタン、炭酸カルシウム、サチンホワイト、硫酸バリウム、タルク、シリカ、クレー酸化亜鉛、水酸化アルミニウムなどの白色顔料などの着色顔料などの添加剤を配合する事もできる。フィルム用途など、膜の強靱性が求められる場合は、架橋成分、より高いブロッキング防止が求められる場合にはワックス粒子やシリコンを含有させると良い。使用するインクジェットプリンターに搭載されるインク組成に合わ

せて別途有機カチオン成分を添加してもよい。

これらの材料は、前述した特定のポリマーと金属カチオンとを混合して本発明の複合粒子を析出させて本発明の分散体を作製した後、ここに添加することにより、処理液及び受容層の品質アップにつながるため好ましい。

[0040] 上記のようにして得られる被記録材用処理液は、インクジェットで印字した際に滲み、フェザリングの改善、印字濃度のアップ、耐水性の向上が得られる。

[0041] [被記録材の作製]

本発明の被記録材は、前記被記録材用処理液で、被塗膜（基材）を処理する事によって得られる。

[0042] 前記被塗膜物としては、吸収性、非吸収性を問わない。例えば、非木材繊維又は木材繊維である植物繊維を主原料とする紙、非木材質であるパルプ原料植物のケナフからなる紙、合成紙。木綿、麻、ポリエステル系繊維などの素材からなる織布。木製薄板。ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロースなどの透明または不透明の樹脂シートないしフィルムなどがあげられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではない。本発明では、これら吸収性、非吸収性を問わない各種の材料のうち、特にポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、エチレン酢酸ビニル共重合体フィルム、エチレンービニルアルコール共重合体フィルム、ナイロンフィルム、セロファン等の非吸収性材料、中でもポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムにおいてブロッキングを防止できる優れた効果がある。

[0043] 前記被記録材用処理液で被塗布物（基材）を処理する方法としては、たとえば塗工方法、含浸方法、インクジェットプリント法などの塗装法によって前記被記録材用処理液を被塗物に塗布する方法などがあげられるが、使用す

る基材の種類、材質に合わせて選択することができる。

[0044] 前記塗工方法としては、たとえば水平サイズプレス法、ロールコート法、カレンダーサイズプレス法などで代表されるサイズプレス法；エアナイフコート法などで代表されるナイフコート法；ゲートロールコート法などのトランスファーロールコート法、ダイレクトロールコート法、リバースロールコート法、スクイズロールコート法などで代表されるロールコート法；ビルブレードコート法、ショートデュエルコート法、ツーストリームコート法などで代表されるブレードコート法；ロッドバーコート法などで代表されるバーコート法；キャストコート法；グラビアコート法；カーテンコート法；ダイコート法；スプレーコート法；ブラシコート法などがあげられる。

[0045] 前記含浸方法としては、たとえばプレウエット法、フロート法、ドクターバー法などがあげられる。

[0046] 前記インクジェットプリント法では、前記被記録材用処理液をインクとし、カラーインクを印字する前に、必要部分に塗工する。前記被記録材用処理液には無機顔料粒子が含まれていない為、ノズル詰まりを引き起こしにくい。このインクジェット方式による塗工は、連続式で行うこともできる。

[0047] 前記被記録材用処理液の塗布量は、被塗物（基材）の種類によって異なり、一概には決定することができないが、液体非吸収基材の場合、インクジェット印字性能である、インクのしみ、フェザリング、印字濃度、ブリーディング性能を得る為には、乾燥膜厚0.5～5 μ m好ましくは、乾燥膜厚0.7～5 μ mである。

乾燥膜厚が薄いとインクの液体部分の保持力が低い為にブリーディングが発生する。厚いと塗膜の均一性、平滑性が損なわれる傾向にある。

前記被記録材用処理液で被塗物を処理したのちは、前記被塗物を乾燥させればよい。乾燥方法としては特に限定されないが、熱風乾燥法、赤外乾燥法、ドラム乾燥法などが挙げられる。

[0048] かくしてえられる被記録材は、前記被記録材用処理液で処理されたもので

あるので、記録画像の鮮明性、および濃度を向上させるというすぐれた性質を有するものである。また、基材が透明樹脂フィルムである場合の被記録材は、インク受容層の透明性に優れるため、意匠性の高い梱包用フィルム、ラベル、シール等として好適に用いられる。

[0049] さらに、DTF（ダイレクト・トゥー・フィルム）方式の転写用フィルムに使用する場合、熱転写時に無機顔料を含まない受容層である事と、ガラス転移点を持つポリマーが熱転写時に熱可塑性し、画像の保護膜としての機能も付与でき、転写印刷物の性能アップに好適に用いることができる。

[0050] 本発明のポリマー金属複合粒子を含有する処理液及び受容層を有する被記録材は、特に顔料インクを搭載したIJプリンターで非常に優れた性能を発揮する他、印刷インクとしては、レーザープリンターインク、グラビアインクにも好適に用いられる。これらの印刷においても連続式で行うことができる。

[0051] [実施例・比較例]

以下に実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお部及び％は各々重量部及び重量％を示す。

[0052] [実施例1～14、比較例1～14]

(1) ポリマー金属複合粒子含有分散液の製造

表1中に示す配合処方A～Wで水溶性アニオン性ポリマー、多価金属カチオン、イオン交換水及び添加剤をタンク内でディゾルバー攪拌して混合して粒子析出させた後、さらにメディアミルにて混合、攪拌した。得られた分散液（以下「ポリマー金属複合粒子含有分散液A～W」という。ただし、配合処方Oでは粒子形成せず、配合処方S、Vでは生成した粒子がすぐに沈降や分離を生じてしまい安定な分散液が得られなかった）の粘度、pH、分散粒子径、経時安定性を測定した結果を表1に示す。なお表1中、各ポリマーの配合量は溶液の配合量であり、多価金属カチオンは以下の多価金属カチオン源（粉体）を予めイオン交換水に溶解して配合したが、表1中の配合量は粉体

の量であり、表1中の「水」はイオン交換水と多価金属カチオン源の溶解に使用したイオン交換水を合計した量である。

[0053] なお、表1中の略号は以下の事を意味する。

・水溶性アニオン性ポリマー

SA I : スチレン-アクリル酸共重合体のアンモニウム塩 (濃度27%水溶液) (BASFジャパン(株)製、ジョンクリルJDX-6180、固形分酸価230、分子量14000、ガラス転移温度134℃、軟化点>165℃)

SA II : スチレン-アクリル酸共重合体のアンモニウム塩 (濃度30%水溶液) (BASFジャパン(株)製、ジョンクリル70J、固形分酸価240、分子量16500、ガラス転移温度102℃、軟化点155℃)

SA III : スチレン-アクリル酸共重合体のアンモニウム塩 (濃度34%水溶液) (BASFジャパン(株)製、ジョンクリル60J、固形分酸価215、分子量8500、ガラス転移温度85℃、軟化点165℃)

A I : アクリル系樹脂のアンモニウム塩 (濃度25%水溶液) (星光PMC(株)製、ハイロスAW-36H、酸価60、ガラス転移点53℃)

・その他のアニオン性ポリマー

SA I-F : スチレン-アクリル酸共重合体の未中和、未溶解物 (BASFジャパン(株)製、ジョンクリルJDX-C3080、酸価230、分子量14000、ガラス転移温度134℃、軟化点>165℃)

PEW : 濃度40%のポリエチレンワックス (三井化学(株)製、ケミパールW-100)

SA IV : 濃度41%のスチレンアクリル樹脂エマルジョン (星光PMC(株)製、ハイロスJ-140A、酸価33、ガラス転移点6℃)

[0054] ・多価金属カチオン源

C-M1 : 塩化マグネシウム

C-M2 : 塩化カルシウム

C-M3 : 硫酸アルミニウム

C-M4 : 乳酸カルシウム

C-M5 : 酢酸カルシウム

[0055] ・カチオン性ポリマー

C-P1 : 濃度60%のジメチルアミン-アンモニア-エピクロロヒドリン系重合体 (非架橋性カチオンポリマー、センカ (株) 製、パピオゲンP-105)

C-P2 : 濃度70%の高濃度アミン縮合物、ポリアミン縮合物の水溶液 (非架橋性カチオンポリマー、明成化学工業 (株) 製、パルセットJK173)

C-P3 : 濃度40%の高カチオン性アリル重合体、ポリアミン縮合物、ポリアリルアミン塩酸塩の水溶液 (非架橋性カチオンポリマー、明成化学工業 (株) 製、パルセットJK505)

C-P4 : 濃度25%のポリアミドポリアミン-エピクロロヒドリン樹脂 (架橋性カチオンポリマー、星光PMC社製、WS4020)

[0056] ・添加剤、安定化剤

D-1 : スチレン-無水マレイン酸エチレンオキサイド付加物 (日油 (株) 製、マリアリムAKM-0531)

D-2 : 濃度15%ベンジル基含有水溶性カチオンポリマー (センカ (株) 製、センカフロックBM-60M)

D-3 : 濃度20%ベンジル基含有水溶性カチオンポリマー (明成化学工業 (株) 製、アロマフィックスPT)

[0057] <測定・評価方法>

[分散粒子径の測定方法]

ポリマー金属複合粒子の分散液中での分散粒子径は、以下の方法により測定した。動的光散乱法と周波数解析によるマイクロトラック社製の商品名: 「ナノトラックウェーブII」を用い、測定時の溶媒はイオン交換水を用い、モノディスペースモードで算出した粒子径 (メディアン径: d50) を測定

値とした。なお前述のように配合処方0は粒子形成ができず、配合処方Sは生成した粒子がすぐに沈降してしまい安定な分散液が得られなかったため測定はせず、以降の評価も実施しなかった。

[0058] [粘度の測定方法]

ポリマー金属複合粒子含有分散液の粘度は、以下の方法により測定した。スピンドル型粘度計にて、液温25℃、60回転でポリマー金属複合粒子含有分散液の粘度を測定した。ローターは測定物の粘度に合わせて変更した。

[0059] [経時安定性評価方法]

ポリマー金属複合粒子含有分散液の経時安定性は、以下の方法により評価した。ポリマー金属複合粒子含有分散液を密閉容器に入れ、40℃で1週間静置後に液の状態を確認した。

○：匙で混ぜると流動性があり、沈降等がない

×：流動性がなく、匙等での混合もできない

[0060]

[表1]

表 1

	配合処方A	配合処方B	配合処方C	配合処方D	配合処方E	配合処方F	配合処方G	配合処方H	配合処方I	配合処方J
SA I	21.10	21.10	21.10	21.10		21.10	21.10	21.10	21.10	21.10
SA II					19.00					
C-M1	1.60	2.40	3.60	4.70	2.50				1.60	1.60
C-M2						1.30				
C-M3							1.00	0.80		
D-1	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	3.20	3.20
D-2									5.30	
D-3										4.00
水	73.30	72.50	71.30	70.20	74.50	73.60	73.90	74.10	68.80	70.10
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

分散粒子径 (nm)	921	719	827	880	996	1025	1389	693	1185	1201
粘度 (mPa·s)	724	594	683	1079	219	1000	687	795	283	425
pH	6.2	6.2	6.0	5.9	6.2	6.1	3.6	3.7	6.5	6.5

経時安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
-------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

	配合処方K	配合処方L	配合処方M	配合処方N	配合処方O	配合処方P	配合処方Q	配合処方R	配合処方S
SA I			21.10	11.10				27.04	
SA II	19.00					19.00	19.00		
SA III		16.80							
SA I-F									5.70
PEW				6.80	14.30				
C-M1									1.60
C-P1	27.00	27.00	27.00	27.00	27.00			12.17	
C-P2						23.10			
C-P3							40.50		
C-P4								29.20	
D-1	4.00	3.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	2.00	2.00
水	50.00	53.20	47.90	51.10	54.70	53.90	36.50	29.59	90.70
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

分散粒子径 (nm)	2031	855	1525	2385	—	1514	2319	1313	—
粘度 (mPa·s)	91	357	734	933	—	128	205	781	—
pH	6.1	6.2	5.9	5.3	—	6.2	5.6	6.1	—

経時安定性	○	○	○	○	—	○	○	×	—
-------	---	---	---	---	---	---	---	---	---

	配合処方T	配合処方U	配合処方V	配合処方W
SA I	21.11	21.11		
SA IV			17.56	
A I				28.00
C-M2			0.23	0.41
C-M4	3.60			
C-M5		2.06		
D-1	4.00	4.00	4.00	4.00
水	38.89	64.59	77.27	65.93
	67.60	91.76	99.06	98.34

分散粒子径 (nm)	751	878	—	4913
粘度 (mPa·s)	763	1570	—	62
pH	6.3	6.3	—	5.2

経時安定性	○	○	—	—
-------	---	---	---	---

[0061] 配合処方0では粒子形成ができず、配合処方Sでは、安定した分散液が得られなかったことは前述のとおりである。これはおそらく、水溶性アニオン性ポリマーを使用していないこれらの配合処方では金属カチオンとのコンプレックスとして凝集粒子を形成せず単にポリマーと多価カチオンの混合物として存在しているか、仮に生成したとしても極めて不安定であるためと推測される。配合処方Rによるポリマー金属複合粒子含有分散液Rは経時の安定性が劣化する結果であった。水溶性カチオン性ポリマーである架橋性カチオンポリマーを水溶性アニオン性ポリマー100重量部に対して10重量部を超えて配合している影響と推測される。スチレンアクリル樹脂エマルジョン（S A IV）を使用した配合処方Vでは粒子形成はできたが、粒子の安定性が低く、相分離を生じた。酸価の低いアクリル系樹脂（A I）を使用した配合処方Wでは形成した粒子は粒子径が極めて大きかった。樹脂のTgが低い影響で、粒子の安定性が高くない形成された粒子が融着し粗大化したと推測する。このため経時安定性評価は実施しなかった。

[0062] (2) 被記録材の作製

上記で作製したポリマー金属複合粒子含有分散液A～N及びP～R、T、Uを用い、PVA及び水を添加して、被記録材用処理液を調製した。なお、表1の配合処方と表2及び3の複合粒子の略号は対応している。例えば、配合処方Aで形成されるポリマー金属複合粒子（含有分散液）はAである。表2及び表3に示すとおり、処理液中の固形分濃度は10重量%とした。PVAは粘性調整とバインダーの機能を有し、処理液固形分中の比率を、基本的にポリマー金属複合粒子：PVA=7：3としたが、比較例8はポリマー金属複合粒子：PVA=3：7、比較例9はポリマー金属複合粒子：PVA=10：0、比較例12はポリマー金属複合粒子：PVA=0：10としている（表2及び表3）。

なお、表2及び表3中の略号は以下を意味する。

PVA：ポリビニルアルコール（（株）クラレ製、クラレポバール28-98）

被記録材の基材としては、厚さ50 μm のPETフィルム（商品名：ルミラ一、東レ（株）製）、あるいは、白色洋紙（商品名：Xerox-P、Xerox社製）を使用した。塗布は、被記録材用の塗工液が乾燥し、受容層となった際の膜厚が1.1 μm の厚みになる様に、バーコーターで行った。なお、実施例2は2.3 μm 、比較例7は0.7 μm となる様にした。PETフィルムの乾燥は80 $^{\circ}\text{C}$ で3分間、白色洋紙の乾燥は125 $^{\circ}\text{C}$ で1分間行い、それぞれ受容層を付与した被記録材とした。

[0063] <測定・評価方法>

[塗布後、乾燥直後のべたつき、耐ブロッキング性]

上記で作製した被記録材の乾燥直後の受容層の表面を触り、べたつきを評価した。また、上記の被記録材を2~3枚、互いの塗工面が未塗工面に触れるように塗工面を上にして重ねた状態で2日間放置し、静電除去等はしていない状態で、張り付き等のブロッキングがないかを評価した。

○：べたつきがなく、放置後にブロッキングもない（全く付着しない）

△：べたつきはないが、放置後にブロッキングが発生する

▲：べたつきが感じられる

×：べたつき、表面にモノ（空気中のホコリ等）が付着する

[0064] [発色性]

上記で作製した被記録材にインクジェットプリンター（商品名：PX-105、セイコーエプソン（株）製、顔料インク搭載）にて印刷（設定：フォトマット紙、きれいモード）を行い、80 $^{\circ}\text{C}$ にて3分間乾燥した。その後、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック（いずれもセイコーエプソン（株）製PX-105の純性顔料インク（69型））のベタ印刷の色濃度を濃度計（X-Rite社製、商品名：eXactADVANCE）にて測定した。測定は、Mフィルターなし、ステータスIにて実施した。発色性は下記の基準で判定した。なお、受容層未塗工の場合は、画像形成ができなかった。また、比較例1~5は塗膜のべたつきが酷かったため、印刷、発色性評価は実施しなかった。

- ：色濃度の合計が6.5以上で、非常に発色性に優れている
- '：色濃度の合計が6.5未満、6.2以上で、実用上問題ない発色レベルである
- △：色濃度の合計が6.2未満、6.0以上
- ×：色濃度の合計が6.0未満

基材が洋紙の場合の評価は下記で行った。

- ：実施例13（未塗工）より色濃度の合計が高い
- ×：実施例13（未塗工）より色濃度の合計が低い

[0065] [画像品質]

発色性を評価したのと同じ被記録材に、同じプリンターで、ブラウンのベタ印刷とその中に白抜き文字の印刷を行った。印刷物を目視で観察し、評価を行った。

- ：白抜き文字が明瞭に観られ、異常がない
- ×：白抜き文字が不明瞭であったり、ベタ印字部分にしみやひび割れが観られる

[0066] [耐水性]

基材がPETフィルムであるものに対して、実施した。

発色性評価に使用した印字見本のうち、黒のベタ印字部分を切り取り、イオン交換水に1時間浸漬した。その後、印字部分からのインクの泣きの有無を目視で確認し、塗膜の剥がれの有無を光学顕微鏡で確認した。なお、「インクの泣き」とは、基材からインクの色が染みだしてくることをいい、浸したイオン交換水に着色があるかで目視判断できる。

- ：泣き、はがれ共はない
- ×：泣きやはがれがある

[0067]

[表2]

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
ポリマー金属複合粒子A	61.86	61.86											61.86	
ポリマー金属複合粒子B			57.99											
ポリマー金属複合粒子C				52.79										
ポリマー金属複合粒子E					57.50									
ポリマー金属複合粒子F						63.65								
ポリマー金属複合粒子G							65.28							
ポリマー金属複合粒子H								66.67						
ポリマー金属複合粒子I									61.95					
ポリマー金属複合粒子J										61.86				
ポリマー金属複合粒子K											27.03			
ポリマー金属複合粒子T												61.86		
ポリマー金属複合粒子U														61.86
PVA	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
水	35.14	35.14	39.01	44.21	39.50	33.35	31.82	30.33	35.09	35.14	69.97	35.14	35.14	35.14
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

塗布基材	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PE ⁺	PET	PET	PET	紙	紙	PET	PE ⁻
乾燥後塗布膜厚 (μm)	1.1	2.3	1.1	1.1	1.3	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
うち受容材膜厚 (μm)	0.8	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

塗膜のべたつき	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
印字濃度	ニロー	1.54	1.65	1.53	1.44	1.51	1.67	1.60	1.78	1.56	1.60	1.04	1.08	1.38	1.38
	マゼンタ	1.94	1.89	1.89	1.70	1.76	2.00	1.89	1.93	1.93	1.92	1.11	1.14	2.00	2.07
	シアン	1.06	0.97	1.07	0.95	1.07	0.99	1.05	1.04	1.07	1.02	0.78	0.82	0.95	1.00
	ブラック	2.18	2.22	2.07	2.14	2.06	2.12	2.25	2.24	2.15	2.15	1.33	1.38	2.13	2.16
	合計	6.72	6.73	6.57	6.22	6.39	6.78	6.79	6.98	6.71	6.68	4.25	4.47	6.66	6.60
発色性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
画像品質	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0068] [表3]

表3

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
ポリマー金属複合粒子K	27.03													
ポリマー金属複合粒子L		28.11												
ポリマー金属複合粒子M			27.03											
ポリマー金属複合粒子N				27.03										
ポリマー金属複合粒子P					27.03									
ポリマー金属複合粒子Q						27.03								
ポリマー金属複合粒子A							61.86	26.55	88.50					
ポリマー金属複合粒子D										48.48				
ポリマー金属複合粒子E											29.29			
PVA	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	7.00	0.00	3.00	3.00	10.00		10.00
水	69.97	68.89	69.97	69.97	69.97	69.97	35.14	66.45	11.50	48.52	67.71	90.00		90.00
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00		100.00

塗布基材	PE ⁺	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	紙	紙
乾燥後塗布膜厚 (μm)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	0.7	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
うち受容材膜厚 (μm)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.5	0.3	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

塗膜のべたつき	▲	▲	△	△	▲-×	×	○	○	○	○	○	○	○	○
印字濃度	ニロー	-	-	-	-	-	1.49	1.28	1.36	1.37	1.16	1.54	1.00	-
	マゼンタ	-	-	-	-	-	1.84	1.58	1.60	1.57	1.65	1.58	1.09	-
	シアン	-	-	-	-	-	0.96	0.77	0.92	0.91	1.27	0.92	0.75	-
	ブラック	-	-	-	-	-	2.27	2.03	2.21	2.15	1.91	2.15	1.31	-
	合計	-	-	-	-	-	6.56	5.67	6.08	5.99	6.00	6.18	4.15	-
発色性	-	-	-	-	-	-	○	×	△	×	△	△	△	×
画像品質	-	-	-	-	-	-	×	○	○	×	○	○	○	×
耐水性	-	-	-	-	-	-	○	○	○	○	○	○	-	-

[0069] 表2に示されるように、実施例1~10、13、14で得られた被記録材はべたつきがなく、発色性、画像品質、耐水性共に良好であった。表3に示されるように、比較例1~6は、塗膜にべたつきがあり、非吸収性被記録材用としては不適であった。比較例7~9は、受容層の膜厚や、塗膜中のポリマー金属複合粒子比率により、発色性や画像品質が劣化する結果であった。

多価金属カチオンの添加量が多いポリマー金属複合粒子Dを使用した比較例10は、発色性、画像品質共に劣化する結果であった。水溶性カチオン性ポリマーである架橋性カチオン性ポリマーを水溶性アニオン性ポリマー100重量部に対して10重量部を超えて配合して得られたポリマー金属複合粒子Rを含むポリマー金属複合粒子分散液を用いた比較例11は、発色性つまり印字性能も劣る結果であった。ポリマー金属複合粒子を含まない比較例12は印字物の発色性が劣る結果であった。

また、実施例11と12、比較例13と14は吸収基材である洋紙での評価結果である。被記録材処理液を塗工していない比較例13に比べ、塗工した実施例11と12は印字濃度が向上し発色性が高くなっている。一方、ポリマー金属複合粒子を含まない比較例14では滲みとフェザリングが発生し、明瞭な画像を得ることができなかった。

[0070] [粒子の撮影]

配合処方A、Bにより得られたポリマー金属複合粒子分散液A、BそしてFを電子顕微鏡にて観察した結果を示す。

ポリマー金属複合粒子分散液A及びBをそれぞれ、アルミホイル上にのばし、40℃で減圧乾燥し、得られた塗膜をカーボンテープで剥ぎ取った。タングステン蒸着処理を行うことで電子帯電を防止してFE-SEMで観察し撮影した。観察倍率は3万倍。図2（ポリマー金属複合粒子分散液A）と図3（ポリマー金属複合粒子分散液B）に示す。

観察された一次粒子径は、ポリマー金属複合粒子分散液Aでは100nm程度で均一、ポリマー金属複合粒子分散液Bでは100～300nm程度の分布幅の広いものとなっている。これらを受容層とした際には、粒子間に緻密な細孔が生じ、溶媒の吸収を助けていることが推測される。また、粒子表面には多価金属カチオンが含有されていることから、溶媒吸収後に粒子表面でインクの発色向上が速やかに行えている事も推測される。

ポリマー金属複合粒子分散液Fをイオン交換水で2000倍に希釈し、日本電子製ナノパーコレーター（Nucleporeメンブレンフィルター、孔

径0.6 μm)で粒子を補足、タングステン蒸着処理を行う事で電子帯電を防止してFE-SEMで観察し、撮影した。観察倍率は5万倍。図4(ポリマー-金属複合粒子分散液F)に示す。

観察された一次粒子径は、ポリマー-金属複合粒子分散液Aと同様に100nm程度で均一な粒子であった。

[粒子の組成分析]

図4の電子顕微鏡写真を使用し、ポリマー粒子部分のエネルギー分散型X線分析(EDS)を行った。含有量解析によりアニオン性ポリマーに多価金属(Ca:カルシウム)が含有されている事が確認された。表4に示す。

[表4]

	ベースライン		ポリマー粒子部分	
	質量 (%)	σ	質量 (%)	σ
C	82.14	0.21	78.09	0.21
O	17.79	0.21	21.63	0.2
Ca	0.07	0.05	0.28	0.06
合計	100.00		100.00	

産業上の利用可能性

[0071] 本発明により、形成された受容層は、インクジェット印字性能である、インクの滲み、フェザリング、印字濃度、ブリーディングを改善し、更に樹脂フィルムやガラス等の基材に対して適用した場合でも塗膜のブロッキングがないインク受容層を形成可能な被記録材用処理液を得ることができ、このような処理液を得るための優れたポリマー-金属複合粒子を得ることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとを混合して粒子を析出させることを特徴とするポリマー金属複合粒子の製造方法。
- [請求項2] 水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンを混合して析出させてなるポリマー金属複合粒子。
- [請求項3] 少なくともアニオン性官能基を有するポリマーと多価金属とを含有することを特徴とするポリマー金属複合粒子。
- [請求項4] 平均分散粒子径が0.1～5 μm であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリマー金属複合粒子。
- [請求項5] アニオン性官能基を有するポリマーがスチレン-アクリル酸共重合体、 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-アクリル酸共重合体のいずれか1種以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリマー金属複合粒子。
- [請求項6] 多価金属カチオンがカルシウム、マグネシウム、アルミニウムのカチオンのいずれか1種以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリマー金属複合粒子。
- [請求項7] 水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンの混合比が、多価金属カチオンの添加量が水溶性アニオン性ポリマーの酸価に対して30～100モル%の多価金属カチオンを混合するものであることを特徴とする、請求項1記載のポリマー金属複合粒子の製造方法。
- [請求項8] 水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとを液媒体中で混合して粒子を析出させることを特徴とするポリマー金属複合粒子含有分散体の製造方法。
- [請求項9] 水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとを液媒体中で混合して粒子を析出させる工程を含むことを特徴とする被記録材用処理液の製造方法。
- [請求項10] 水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとを液媒体中で混合して粒子を析出させ、当該粒子を含有する液を基材に塗工することを

特徴とする被記録材の製造方法。

[請求項11] 基材が液体非吸収基材であることを特徴とする請求項10記載の被記録材の製造方法。

[請求項12] 請求項9記載の被記録材用処理液で被塗物を処理してなる被記録材に、着色剤を含有するインクで記録することを特徴とする被記録材の記録方法。

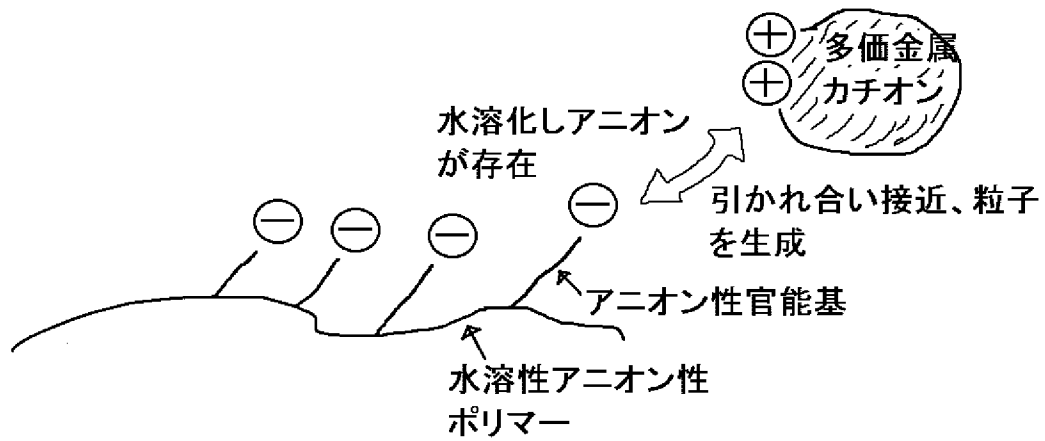
[請求項13] 水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとを液媒体中で混合して粒子を析出させ、当該粒子を含有する液を基材に塗工して形成された被記録材に、インクジェット印刷を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

[請求項14] 水溶性アニオン性ポリマーと多価金属カチオンとを液媒体中で混合して粒子を析出させ、当該粒子を含有する液を基材に塗工して被記録材を製造する方法において、基材への塗工がインクジェット方式によるものであることを特徴とする被記録材の製造方法。

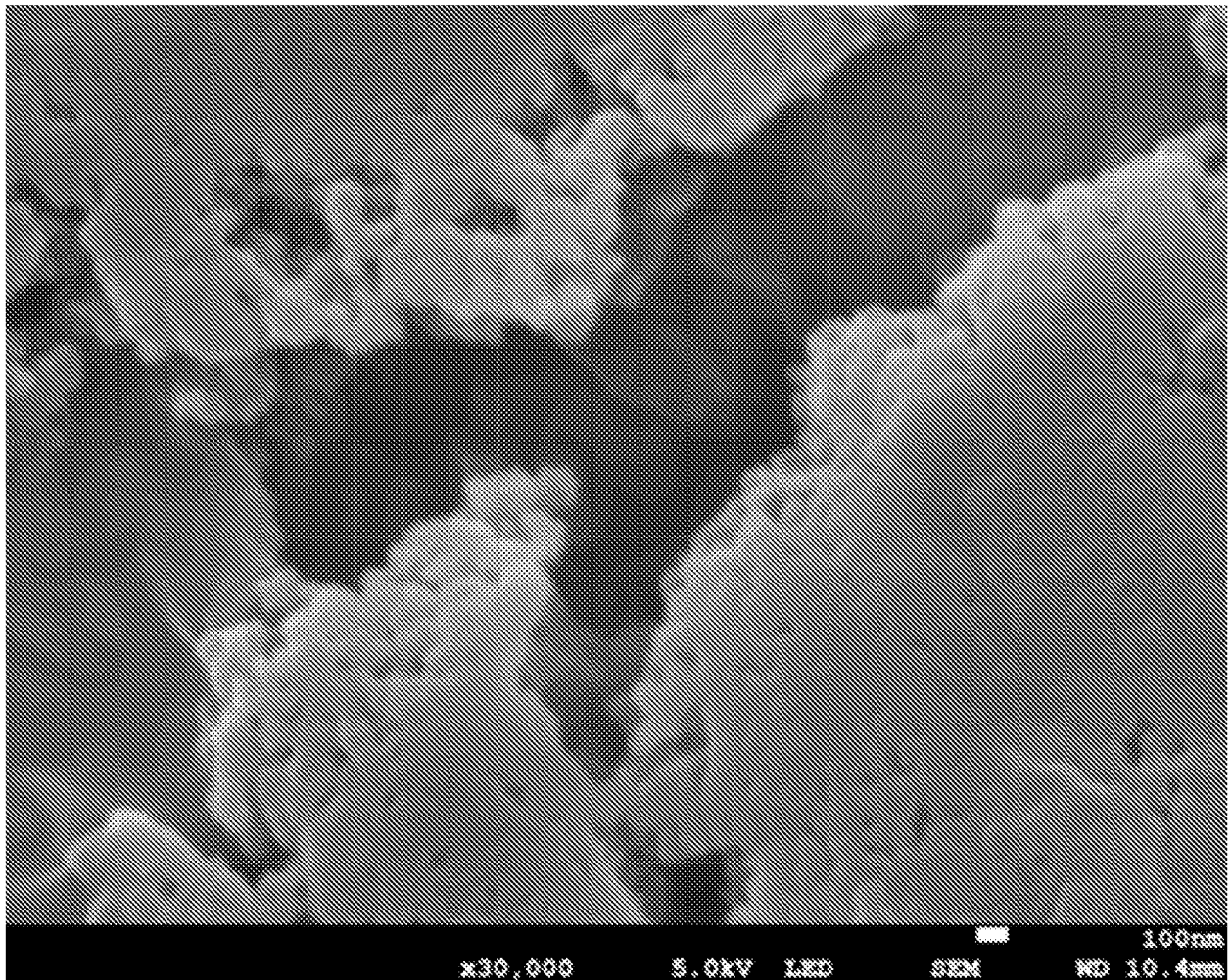
[請求項15] インクジェット方式による塗工が連続式に行われることを特徴とする請求項14記載の被記録材の製造方法。

[請求項16] インクジェット印刷が連続的に行われることを特徴とする請求項13記載のインクジェット記録方法。

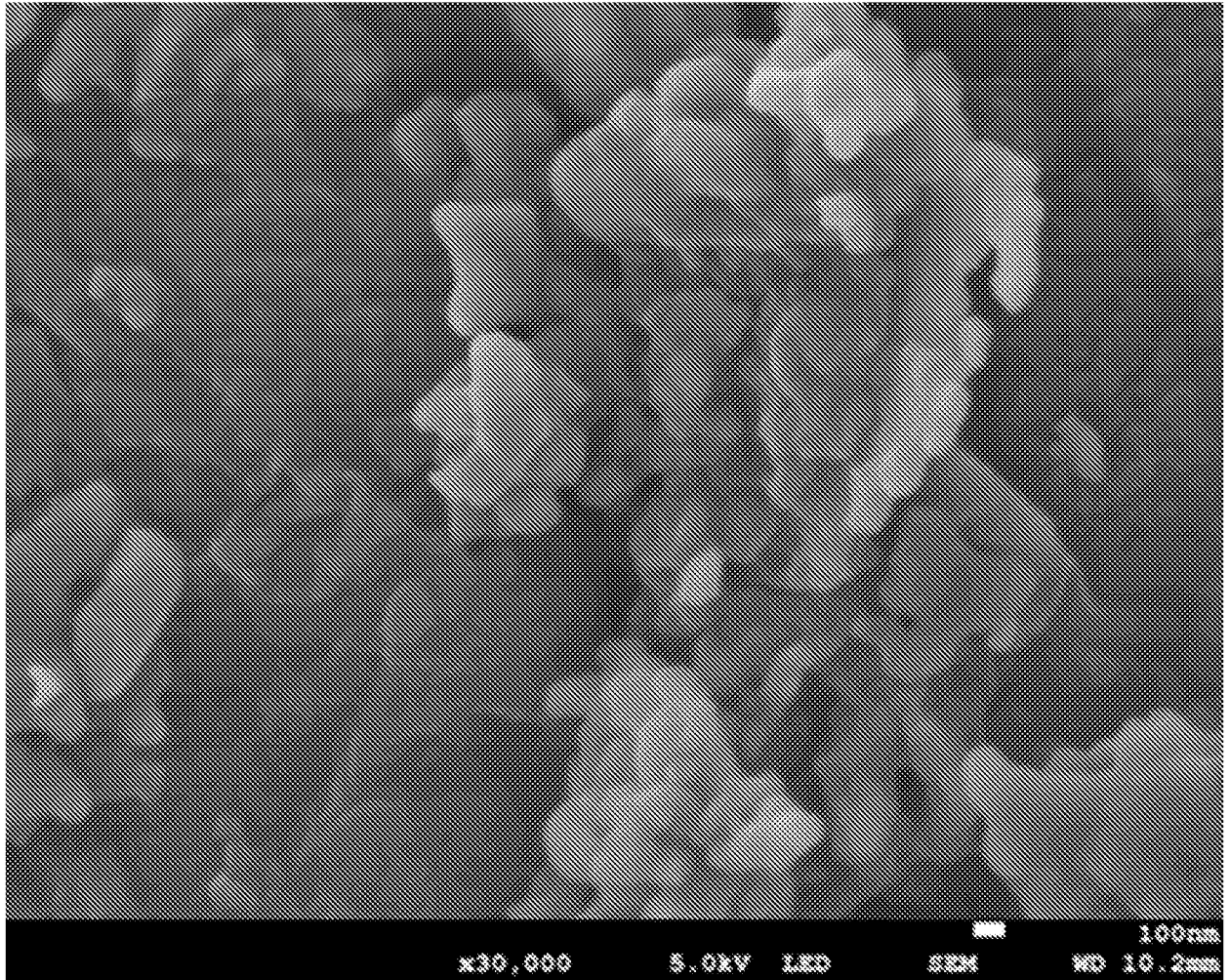
[図1]



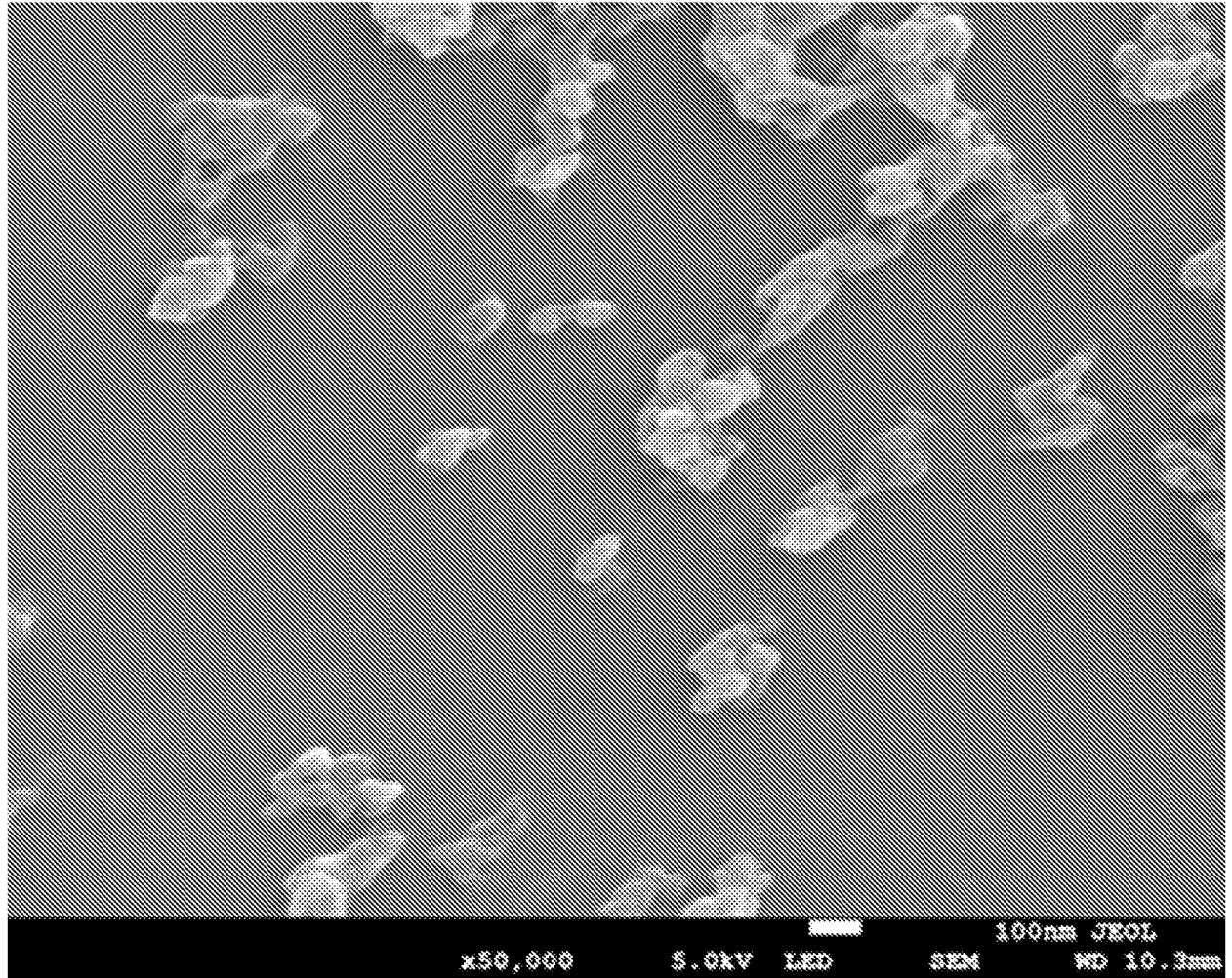
[図2]



[3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/008397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 6/12</i> (2006.01)i; <i>B41J 2/01</i> (2006.01)i; <i>B41M 5/00</i> (2006.01)i FI: C08F6/12; B41M5/00 132; 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) C08F6/12; B41J2/01; 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 06-172428 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 21 June 1994 (1994-06-21) claims, paragraphs [0007]-[0009], [0013]-[0017], examples	1-8
X	JP 06-226765 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 16 August 1994 (1994-08-16) claims, paragraphs [0007]-[0009], [0013]-[0014], examples	1-8
A	JP 06-065312 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 08 March 1994 (1994-03-08) claims, examples	1-16
A	JP 06-057034 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 01 March 1994 (1994-03-01) claims, examples	1-16
A	JP 06-016864 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 25 January 1994 (1994-01-25) claims, examples	1-16
A	JP 07-102016 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 18 April 1995 (1995-04-18) claims, examples	1-16
<input checked="" 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 "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 May 2024		Date of mailing of the international search report 21 May 2024
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

International application No.

PCT/JP2024/008397

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 56-154582 A (JAPAN EXLAN CO., LTD.) 30 November 1981 (1981-11-30) claims, examples	1-16
A	JP 06-065313 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 08 March 1994 (1994-03-08) claims, examples	1-16
A	JP 57-179209 A (ROEHM GMBH) 04 November 1982 (1982-11-04) claims, examples	1-16
A	JP 2016-193576 A (HOKUETSU KISHU PAPER CO., LTD.) 17 November 2016 (2016-11-17) claims, examples	1-16
A	JP 2012-519093 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 23 August 2012 (2012-08-23) claims, examples	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/008397

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 06-172428 A	21 June 1994	(Family: none)	
JP 06-226765 A	16 August 1994	(Family: none)	
JP 06-065312 A	08 March 1994	(Family: none)	
JP 06-057034 A	01 March 1994	US 5486573 A claims, examples EP 577313 A2	
JP 06-016864 A	25 January 1994	US 5486573 A claims, examples EP 577313 A2	
JP 07-102016 A	18 April 1995	(Family: none)	
JP 56-154582 A	30 November 1981	(Family: none)	
JP 06-065313 A	08 March 1994	(Family: none)	
JP 57-179209 A	04 November 1982	US 4562234 A claims, examples	
JP 2016-193576 A	17 November 2016	(Family: none)	
JP 2012-519093 A	23 August 2012	US 2010/0221460 A1 claims, examples WO 2010/098818 A1 EP 2401160 A1 CN 102333659 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 6/12(2006.01)i; B41J 2/01(2006.01)i; B41M 5/00(2006.01)i FI: C08F6/12; B41M5/00 132; 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）） C08F6/12; B41J2/01; 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 06-172428 A（トヨタ自動車株式会社）21.06.1994（1994-06-21） 特許請求の範囲，段落[0007]-[0009]，[0013]-[0017]，実施例	1-8
X	JP 06-226765 A（トヨタ自動車株式会社）16.08.1994（1994-08-16） 特許請求の範囲，段落[0007]-[0009]，[0013]-[0014]，実施例	1-8
A	JP 06-065312 A（トヨタ自動車株式会社）08.03.1994（1994-03-08） 特許請求の範囲，実施例	1-16
A	JP 06-057034 A（トヨタ自動車株式会社）01.03.1994（1994-03-01） 特許請求の範囲，実施例	1-16
A	JP 06-016864 A（トヨタ自動車株式会社）25.01.1994（1994-01-25） 特許請求の範囲，実施例	1-16
A	JP 07-102016 A（トヨタ自動車株式会社）18.04.1995（1995-04-18） 特許請求の範囲，実施例	1-16
A	JP 56-154582 A（日本エクスラン工業株式会社）30.11.1981（1981-11-30） 特許請求の範囲，実施例	1-16
<input checked="" 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、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	01.05.2024	国際調査報告の発送日 21.05.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 佐藤 貴浩 4J 5811 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 06-065313 A (トヨタ自動車株式会社) 08.03.1994 (1994 - 03 - 08) 特許請求の範囲, 実施例	1-16
A	JP 57-179209 A (レーム・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング) 04.11.1982 (1982 - 11 - 04) 特許請求の範囲, 実施例	1-16
A	JP 2016-193576 A (北越紀州製紙株式会社) 17.11.2016 (2016 - 11 - 17) 特許請求の範囲, 実施例	1-16
A	JP 2012-519093 A (イーストマン コダック カンパニー) 23.08.2012 (2012 - 08 - 23) 特許請求の範囲, 実施例	1-16

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/008397

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 06-172428 A	21.06.1994	(ファミリーなし)	
JP 06-226765 A	16.08.1994	(ファミリーなし)	
JP 06-065312 A	08.03.1994	(ファミリーなし)	
JP 06-057034 A	01.03.1994	US 5486573 A 請求の範囲, 実施例 EP 577313 A2	
JP 06-016864 A	25.01.1994	US 5486573 A 請求の範囲, 実施例 EP 577313 A2	
JP 07-102016 A	18.04.1995	(ファミリーなし)	
JP 56-154582 A	30.11.1981	(ファミリーなし)	
JP 06-065313 A	08.03.1994	(ファミリーなし)	
JP 57-179209 A	04.11.1982	US 4562234 A 請求の範囲, 実施例	
JP 2016-193576 A	17.11.2016	(ファミリーなし)	
JP 2012-519093 A	23.08.2012	US 2010/0221460 A1 請求の範囲, 実施例 WO 2010/098818 A1 EP 2401160 A1 CN 102333659 A	