

(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
2017年1月26日(26.01.2017)

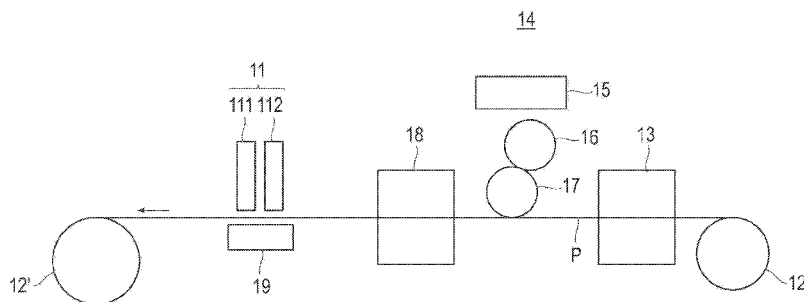


(10) 国際公開番号
WO 2017/013983 A1

- (51) 国際特許分類:
B41M 5/00 (2006.01) *B41J 2/01* (2006.01)
B05D 1/26 (2006.01) *B41M 5/50* (2006.01)
B05D 5/04 (2006.01) *B41M 5/52* (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068304
 - (22) 国際出願日: 2016年6月20日(20.06.2016)
 - (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 2015-145265 2015年7月22日(22.07.2015) JP
 - (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 大柴 武雄(OSHIBA, Takeo); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町1-1番地9 ダイアパレス二番町 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: IMAGE RECORDING BODY AND INK JET IMAGE RECORDING METHOD

(54) 発明の名称: 画像記録体およびインクジェット画像記録方法



(57) Abstract: [Problem] To provide an image recording body and an ink jet image recording method capable of achieving both image quality and abrasion resistance. [Solution] An image recording body obtained by forming an ink layer using an ink composition after forming on an unabsorbent recording medium a pre-treatment layer including resin and a component capable of forming an aggregate upon contact with the ink composition, wherein the value of a shape factor SF1 of the aggregate is in the range of $120 \leq SF1 \leq 180$ and the value of a shape factor SF2 is in the range of $110 \leq SF2 \leq 160$.

(57) 要約: 【課題】画像品質および耐擦性を両立することが可能な画像記録体およびインクジェット画像記録方法を提供する。【解決手段】非吸収性記録媒体上に、インク組成物と接触した際に凝集体を形成する成分と、樹脂と、を含む前処理層を形成した後に、インク組成物を用いてインク層を形成して得られる画像記録体において、前記凝集体の形状係数SF1の値が $120 \leq SF1 \leq 180$ であり、SF2の値が $110 \leq SF2 \leq 160$ である、画像記録体。

WO 2017/013983 A1

明 細 書

発明の名称：画像記録体およびインクジェット画像記録方法

技術分野

[0001] 本発明は、画像記録体およびインクジェット画像記録方法に関する。

背景技術

[0002] インクジェット画像記録方法は、インク剤の小滴を飛翔させ、記録媒体に付着させて画像形成を行う方法である。この方法は、比較的単純な構成で高解像度、高品位な画像を、高速で印刷可能であるという特徴がある。通常インクジェット画像形成に使用されるインク剤は、水を主成分とし、これに着色成分およびインク吐出孔の目詰まり防止等の目的でグリセリン等の高沸点溶媒を含有したものが一般的である。

[0003] よく知られている紙などの記録媒体は、インク剤をある程度吸収させることで着色剤を記録媒体に定着させることができるが、ラベルシート、プラスチックフィルムのような非吸収性記録媒体は、インク剤の液体成分を実質的に吸収しないため定着しにくい傾向にある。また、このような非吸収性記録媒体に、インクジェット画像形成方法により画像形成すると、乾燥が完了するまでにインク剤が流動したり、濡れ広がりが発生したり、意図した画像に対して滲みや色混ざり（カラーブリード）等による画像品質の劣化が生じたりする場合があった。

[0004] カラーブリードを防ぐための技術として、多価金属塩溶液を記録媒体に適用した後、少なくとも一つのカルボキシル基を有する染料を含むインク組成物を適用するインクジェット記録方法が提案されている（例えば、特開平5-202328号公報（欧州特許出願公開第0534634号明細書））。この方法においては、多価金属イオンおよび染料から不溶性複合体が形成され、この複合体の存在により、耐水性がありかつカラーブリードがない高品位の画像を得ることができるとされている。

[0005] また、特開平6-106735号公報では、界面活性剤または浸透性溶剤

、および塩を含有するカラーインクと、この塩との作用により増粘または凝集するブラックインクとを組合せて使用することにより、画像濃度が高くかつカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られるという提案もなされている。すなわち塩を含んだ第一の液と、インク組成物との二液を印字することで、良好な画像が得られるとするインクジェット記録方法が提案されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 一方、近年インクジェット画像形成方法においては、生産性や作業時間短縮のために高速描画が強く求められ、特に従来多く用いられていたスキャン方式（シャトル方式ともいう）に対し、描画ヘッドを複数並べ、記録媒体を連続的に搬送して画像形成するワンパス方式への要求が高まっている。

[0007] このような状況のもと、より高速に描画を行う場合でも十分な画像品質を確保し、しかも、画像形成済みの記録媒体上を滑りながら次の記録媒体が重ねられるプロセスが次々と続いても、記録済みの画像が損なわれないことが求められている。しかしながら、先に示した技術では画像品質と耐擦性といった画像耐久性を両立するには至っていないのが現状である。

[0008] したがって、本発明の目的は、画像品質および耐擦性を両立することが可能な画像記録体およびインクジェット画像記録方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、非吸収性記録媒体上に、インク組成物と接触した際に凝集体を形成しうる成分を含む前処理層を形成した後に、インク組成物を用いてインク層を形成して得られる画像記録体において、凝集体の形状係数 $S F 1$ の値が $120 \leq S F 1 \leq 180$ であり、 $S F 2$ の値が $110 \leq S F 2 \leq 160$ である点に特徴を有する。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]ワンパス方式（ラインヘッド方式）のインクジェット記録装置の一例を

示す模式図である。図1において、11はヘッドユニット、111および112はヘッド、12および12'は搬送機構、13は加熱部、14は前処理液付与部、15は前処理液水溶液の貯蔵タンク、16は補助ロール、17は主ロール、18は乾燥部、19は温度制御プレート、Pは印刷用塗工紙を示す。

[図2]ヘッド111およびヘッド112の底部におけるノズルの配置を示す底面図である。図2において、111および112はヘッド、Nはノズルを示す。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の第一実施形態は、非吸収性記録媒体上に、インク組成物と接触した際に凝集体を形成しうる成分と、樹脂と、を含む前処理層を形成した後に、インク組成物を用いてインク層を形成して得られる画像記録体において、凝集体の形状係数SF1の値が $120 \leq SF1 \leq 180$ であり、SF2の値が $110 \leq SF2 \leq 160$ である、画像記録体である。

[0012] 本発明の第二実施形態は、非吸収性記録媒体上に、インク組成物と接触した際に凝集体を形成しうる成分と、樹脂と、を含む前処理層を形成し、非吸収性記録媒体の前処理層が形成された面に、インクジェット方式によりインク組成物を用いてインク層を形成し、凝集体として、形状係数SF1の値が $120 \leq SF1 \leq 180$ であり、SF2の値が $110 \leq SF2 \leq 160$ である凝集体を形成する、インクジェット画像記録方法である。

[0013] 第一実施形態の画像記録体または第二実施形態の画像記録方法によれば、画像品質および耐擦性を両立することが可能となる。

[0014] 以下、上記実施形態について説明する。

[0015] [非吸水性記録媒体]

非吸水性記録媒体とは、インク吸収能を持たない、またはインク吸収能がほとんどない記録媒体を指す。

[0016] 非吸水性記録媒体としては、例えば、高分子シート、ボード（軟質塩化ビニル、硬質塩化ビニル、アクリル板、ポリオレフィン系など）、ガラス、タ

イル、ゴム、合成紙などが挙げられる。

[0017] また、非吸収性記録媒体として、軟包装に用いられる各種非吸収性のプラスチックおよびそのフィルムも好ましい。各種プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、延伸ポリスチレン（OPS）フィルム、無延伸ポリプロピレン（CPP）フィルム、延伸ポリプロピレン（OPP）フィルム、ナイロン（NY）フィルム、延伸ナイロン（ONy）フィルム、ポリ塩化ビニル（PVC）フィルム、ポリエチレン（PE）フィルム、トリアセチルセルロース（TAC）フィルム等を挙げることができる。その他のプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ABS、ポリアセタール、ポリビニルアルコール（PVA）、ゴム類などが挙げられる。

[0018] 非吸収性記録媒体に水系インクを用いてインク層を形成する場合、記録媒体内部への水の浸透が十分に起こらず、結果として記録媒体表面に着色剤成分を含む水が残り、耐擦性が劣ることになる。インク組成物と凝集体を形成し得る成分を含む前処理層を形成することで、非吸収性記録媒体に対して水系インクを用いて画像を形成した場合であっても、耐擦性に優れた良好な画像を提供することができる。

[0019] [凝集体]

本発明者は、インク組成物の非吸収性記録媒体への密着性や画像品質について鋭意検討した結果、詳細な理由は明確にはなっていないが、記録媒体上に形成された凝集体の形状係数と密着性との間に密接な関係があることを見出した。

[0020] 凝集体は、非吸収性記録媒体上に前処理層を形成し、その後、インク組成物を用いてインク層を形成することによって、前処理層中の凝集体を形成しうる成分（以下、凝集体形成剤とも称する）と、インク組成物が反応することで形成される。

[0021] 凝集体の形状係数SF1の値は、 $120 \leq SF1 \leq 180$ である。SF1が120より小さくなると凝集粒子の形状は丸みを帯び、十分な耐擦性を維

持することができなくなり、擦りによる膜剥がれが増大する問題が生じる。
また、微視的な色むらが生じやすくなることにより、画質が低下する。

[0022] また、SF1が180より大きくなるとインク滴のにじみ等により形状に乱れが生じて隠ぺい率が悪くなり、画像濃度が低下してしまう問題がある。凝集体の形状係数SF1の値は、耐擦性と画像品質の性能向上が可能であることから、好ましくは $130 \leq SF1 \leq 170$ であり、より好ましくは $140 \leq SF1 \leq 155$ である。

[0023] 凝集体の形状係数SF2の値は、 $110 \leq SF2 \leq 160$ である。SF2が110より小さくなると凸凹が少なくなり、擦りによる膜剥がれが増大する問題が生じる。またSF2が160より大きくなると、画像のしっとり感（画像が湿って艶やかさが感じられる状態）が低下してがさつきが目立つようになり、画質が低下する。

[0024] 凝集体の形状係数SF2の値は、好ましくは $120 \leq SF2 \leq 150$ である。SF2が120以上であることで耐膜剥がれ性がより向上し、150以下であることで画像のしっとり感といった画像品質がより向上する。

[0025] 形状係数SF1およびSF2は以下のように算出された値を採用する。なお、サンプルは、記録体を適当なサイズ（10mm×10mm程度）に切り出して、電子顕微鏡で拡大した写真画像を解析する。

[0026] 電子顕微鏡を用いて、20000倍に拡大した最大長が50nm以上の凝集粒子を100個無作為にサンプリングして、その画像情報を、インターフェイスを介してニレコ社製画像解析装置（ルーゼックス（登録商標）AP）に導入し解析を行い、以下の式より算出する。

[0027] $SF1 = \{ (M \times L \times N \times G)^2 / AREA \} \times (\pi / 4) \times 100$ [式中、M×L×N×Gは画像上凝集粒子の絶対最大長を示し、AREAは凝集粒子の投影面積を示す。]

$SF2 = \{ (PERIME)^2 / AREA \} \times (1 / 4\pi) \times 100$ [式中、PERIMEは画像上凝集粒子投影像の周辺長を示し、AREAは凝集粒子の投影面積を示す。]。

- [0028] 形状係数SF1は凝集粒子の丸さの度合いを示し、その値が100であるときに真円であり、数値が大きくなるほど丸くなくなり不定形になる。
- [0029] 形状係数SF2は凝集粒子の凸凹の度合いを示し、その値が100であるときに真円であり、数値が大きくなるほど凸凹の度合いが大きくなる。
- [0030] SF1およびSF2は、前処理層中の樹脂成分の種類（化学構造、SP値、分子量など）；凝集体形成剤の種類（有機系、無機系）、極性（カチオン性、アニオン性、中性）、および含有量；高沸点溶剤の含有量、乾燥速度およびSP値；インク組成物中の色材の種類（有機系、無機系）、極性（カチオン性、アニオン性、中性）、粒子径、粒度分布、分散状態などによって制御することができる。具体的には、前処理層中の樹脂成分として、コアシェル構造による複数樹脂を用いた機能分離を行い、シェル部の樹脂による極性等を付与することにより、凝集体を所望の形状にコントロールすることができる。また、凝集体形成剤の添加量をコントロールすることによって、凝集速度が変化するためSF1およびSF2を所望の範囲にコントロールすることができる。さらに、高沸点溶剤の量や種類を変えることで、前処理剤やインクの乾燥速度が変化し、凝集体の形状変化の停止時期を調整できるため、SF1およびSF2を所望の範囲にすることができる。なお、凝集体の形状係数が上述した所定の範囲にできるのであれば、SF1およびSF2の制御方法に特に制限はなく、これら具体的な調整方法に限定されるものではない。
- [0031] また、凝集体は、架橋成分を含有することが好ましい。凝集体が架橋成分を含有することで、画質および画像耐性がより向上する。画質および画像耐性がより向上する詳細なメカニズムは不明であるが、架橋によりインク組成物中の顔料が樹脂成分と結合し、擦過等の負荷を加えたときに脱落することが抑制され、また、印字後の加熱処理等の際に、架橋反応があり、架橋が形成されることで、顔料の流動が抑制されて、ドットの形状等が維持されるためであると考えられる。
- [0032] ここで架橋成分とは、前処理層に含まれる樹脂の自己架橋体や、樹脂の架

橋反応性基と架橋剤とが反応した架橋体などの架橋体、樹脂の架橋反応性基と架橋反応性基含有樹脂で被覆された顔料とが反応した架橋体などが挙げられる。

[0033] [前処理層]

本実施形態の前処理層は、樹脂に加えてインク組成物と接触した際に凝集体を形成しうる成分を含む。

[0034] 前処理層が樹脂を含むことで、非吸収性記録媒体への密着性が向上し、凝集体の形状による結合状態が強固に発揮される。また、特に前処理層が下記に記載するコアシェル構造でシェルにカチオン性樹脂を含む粒子を含有することで、コア部の樹脂による基材密着性とシェル部による凝集体形状コントロールの機能分離が可能となり、凝集体調整の精度が向上する。

[0035] 前処理層は好適には、水系溶媒を含む前処理液（前処理層用塗布液）を用いて非吸収性記録媒体上に形成する。具体的方法については後述する。

[0036] （インク組成物と接触した際に凝集体を形成しうる成分）

インク組成物と接触した際に凝集体を形成しうる成分とは、インク組成物の分散状態に影響を及ぼし、インク組成物に含まれる成分、より具体的には、後述する顔料を凝集させ得るものである。その例としては、多価金属塩、酸、およびカチオン性樹脂が挙げられる。中でも、凝集体の形成能の観点から、凝集体形成剤は多価金属塩または酸であることが好ましい。

[0037] 多価金属塩とは、二価以上の多価金属イオンとこれら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成され、水に可溶なものである（水溶性多価金属塩）。多価金属イオンの具体例としては、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 等の二価金属イオン、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Y^{3+} などの三価金属イオンがあげられる。中でも、反応液のpH、および得られる印刷物の品質という二つの観点からは、多価金属イオンが Ca^{2+} または Mg^{2+} であることが好ましい。

[0038] 塩の種類としては、例えば、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、酢酸塩などの有機酸塩、ホウ酸塩、燐酸塩などの公知の塩を使用することができる。

必要に応じて多価金属塩の溶解のため、pHを調整することも好ましい。

[0039] 本発明の好ましい態様によれば、反応液に含まれる多価金属塩は、二価以上の多価金属イオンと、これら多価金属イオンに結合する硝酸イオン、硫酸イオン、またはカルボン酸イオンとから構成され、水に可溶なものである。特に硝酸イオンが好ましい。

[0040] 多価金属塩の具体例としては、特に限定されるものではないが、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、酢酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸カルシウム、硝酸マグネシウム、または硝酸カルシウムなどのアルカリ土類金属塩や、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化銅（Ⅰ）、硝酸イットリウム、または塩化ジルコニウムなどの遷移金属塩が挙げられる。中でも、凝集性の観点から、多価金属塩としては、硫酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸イットリウムであることが好ましく、硫酸マグネシウム、硝酸カルシウムであることがより好ましい。

[0041] 多価金属塩は、水和物の形態であってもよい。

[0042] 多価金属塩の前処理液中における含有量は、凝集体の形状係数の制御や印刷品質を考慮して適宜決定されるが、好ましくは、0.1～40質量%であり、より好ましくは1.0～10質量%である。

[0043] 多価金属塩は1種単独で用いても、2種以上併用してもよい。

[0044] 酸としては、特に限定されるものではないが、pKaが4.5以下の酸であることが好ましく、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、炭酸等の無機酸、カルボン酸類、スルホン酸類等の有機酸が挙げられる。より好ましくはpKaが4.5以下の有機酸である。特に好ましい有機酸としては、クエン酸、イソクエン酸、シュウ酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、クエン酸、安息香酸、安息香酸誘導体、サリチル酸、アスコルビン酸、リンゴ酸、ベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸誘導体、ピルピン酸、オキサロ酢酸などが挙げられる。

[0045] 酸の前処理液中における含有量は、印刷品質などを考慮して適宜決定され

るが、好ましくは、0.1～40質量%である。また、凝集体の形状係数を制御する観点からは、より好ましくは1.5～10質量%である。

[0046] 酸は1種単独で用いても、2種以上併用してもよい。

[0047] カチオン性樹脂としては、4級アミンを有する樹脂が少ない添加量で高い効果を得られることから好ましい。樹脂にカチオン性を付与する基としては、窒素性のカチオンや金属性のカチオンを樹脂中に有することが好ましい。例えば、ポリアリルアミン、ポリアミン、カチオン変性アクリル樹脂、カチオン変性メタクリル樹脂、カチオン変性ビニル樹脂、カチオン性ウレタン系樹脂、カチオン変性ウレタン樹脂およびそのコポリマーなどが挙げられる。

[0048] カチオン性樹脂の前処理液中における含有量は、印刷品質などを考慮して適宜決定されるが、好ましくは、0.1～40質量%である。また、凝集体の形状係数を制御する観点からは、より好ましくは1.0～20質量%である。

[0049] カチオン性樹脂は1種単独で用いても、2種以上併用してもよい。

[0050] (樹脂)

前処理層は、塗膜を形成するための樹脂を含む。第一および第二の実施形態においては前処理層が、記録媒体への密着性が高いことから、カチオン性の樹脂を含むことが好ましく、コア-シェル構造を有する樹脂粒子を含むことがより好ましい。コア-シェル構造を有する樹脂粒子としては、シェル層がカチオン性樹脂を含むことが好ましく、コア層がウレタン系樹脂を含むことが好ましい。このように、シェル層にカチオン性樹脂、コア層にウレタン系樹脂を含むコア-シェル粒子を用いることで、凝集を調整するための極性基等でシェル用樹脂を修飾することが可能となるため、得られる凝集体の形状係数を特定の範囲に制御しやすい。

[0051] カチオン性樹脂としては、ポリアリルアミン（誘導體）、ポリアミン、カチオン変性アクリル樹脂、カチオン変性メタクリル樹脂、カチオン変性ビニル樹脂、カチオン性ウレタン系樹脂、およびそのコポリマーなどが挙げられる。また、アリルアミンとジアリルアミンが共重合したポリマーやジアリル

メチルアンモニウムクロライドと二酸化硫黄との共重合体を使用することができる。

[0052] 上記カチオン性樹脂は、例えば、第3級アミノ基および／または第4級アンモニウム基を含有する重合性単量体（カチオン性単量体）と、その他の重合性単量体とを共重合することによって得られる。

[0053] カチオン性単量体としては、具体的には、ジアルキルメチルアミン、ジアルキルエチルアミン、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリド、ジアルキルジエチルアンモニウムクロリド、ジアルキルメチルエチルアンモニウムクロリド、ジアルキルジプロピルアンモニウムクロリドなどのジアルキルアルキルアミン類またはその四級化物：ジメチルアミノメチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノメチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジプロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノブチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノブチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノヘキシル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノオクチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノドデシル（メタ）アクリレートなどのジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート；トリメチルアンモニウムエチル（メタ）アクリレートクロリド（[2-（アクリロイルオキシ）エチル]トリメチルアンモニウムクロリド）、トリメチルアンモニウムエチル（メタ）アクリレートサルフェート、ジメチルエチルアンモニウムエチル（メタ）アクリレートサルフェート、トリメチルアンモニウムプロピル（メタ）アクリレートクロリド、トリメチルアンモニウムプロピル（メタ）アクリレートサルフェート、ジメチルエチルアンモニウムプロピル（メタ）アクリレートサルフェート、トリメチルアンモニウムブチル（メタ）アクリレートクロリド、トリメチルアンモニウムブチル（メタ）アクリレートサルフェート、ジメチルエチルアンモニウムブチル（メタ）アクリレートサルフェートなどのジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレートの四級化物；N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジメチルメタクリルアミド、N，N-ジメチルアミノエチルアクリル

アミド、N，N－ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドなどが挙げられる。なお、（メタ）アクリレートは、アクリレートまたはメタクリレートであることを指す。

[0054] 第3級アミンの場合において、塩を形成するための化合物としては、塩酸、硫酸および酢酸等が挙げられ、4級化に用いられる化合物としては、塩化メチル、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、エピクロロヒドリン等が挙げられる。

[0055] 上記カチオン性単量体は1種単独でも2種以上併用してもよい。

[0056] その他の重合性単量体としては、ビニル系重合性単量体であることが好ましい。

[0057] ビニル系重合性単量体の具体例を示す。

[0058] (1) スチレンあるいはスチレン誘導体

スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2，4-ジメチルスチレン、*p*-*t*e*r*t-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン等が挙げられる。

[0059] (2) メタクリル酸エステル誘導体

メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸モノグリセリル、メタクリル酸2-アセトキシエチル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸モノポリプロピレングリコール（ポリオキシプロピレン

の付加モル数=2ないし100のもの)、メタクリル酸3-N, N-ジメチルアミノプロピル、メタクリル酸クロロ-3-N, N, N-トリメチルアンモニオプロピル、メタクリル酸2-カルボキシエチル、メタクリル酸3-スルホプロピル、メタクリル酸4-オキシスルホブチル、メタクリル酸3-トリメトキシシリルプロピル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸2-イソシアナトエチル等が挙げられる。

[0060] (3) アクリル酸エステル誘導体

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル等が挙げられる。

[0061] (4) オレフィン類

エチレン、プロピレン、イソブチレン等が挙げられる。

[0062] (5) ビニルエステル類

プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

[0063] (6) ビニルエーテル類

ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等が挙げられる。

[0064] (7) ビニルケトン類

ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等が挙げられる。

[0065] (8) N-ビニル化合物類

N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等が挙げられる。

[0066] (9) その他

ビニルナフタレン、ビニルピリジン等のビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

[0067] 上記ビニル系重合性単量体の中でも、密着性に優れることから、メタクリ

ル酸エステル誘導体および／またはアクリル酸エステル誘導体であることが好ましい。

- [0068] 上記ビニル系重合性単量体は1種単独でも2種以上併用してもよい。
- [0069] カチオン性樹脂を構成するカチオン性単量体と、ビニル系重合性単量体との含有質量割合は特に限定されるものではないが、得られる凝集体の形状係数を所望の値に制御しやすいこと、可撓性の調整の観点から、カチオン性単量体：ビニル系重合性単量体（質量比）＝1：0.5～1：5であることが好ましく、1：1～1：4であることがより好ましい。
- [0070] また、前処理層は、上記カチオン性樹脂以外の樹脂を含んでいてもよく、カチオン性樹脂以外の樹脂としては、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン系樹脂、パラフィン系樹脂、フッ素系樹脂等を用いることができる。上記カチオン性樹脂以外の樹脂は1種単独でも2種以上併用してもよい。中でも、非吸収性記録媒体への密着性が向上すること、記録媒体上に前処理層を形成した後も可撓性を付与することができるため、耐擦性も向上することから、ウレタン系樹脂を含むことが好ましく、さらには、ウレタン系樹脂、特に、アニオン性ウレタン系樹脂またはイオン性のないウレタン系樹脂をコア-シェル構造のコアに含むことがより好ましい。
- [0071] 「コアシェル構造」とは、「組成の異なる2種以上のポリマーが粒子中に相分離して存在する形態」を意味する。従って、シェル部がコア部を完全に被覆している形態のみならず、コア部の一部を被覆しているものであってもよい。また、シェル部ポリマーの一部がコア粒子内にドメインなどを形成しているものであってもよい。さらに、コア部とシェル部の中間に、更にもう一層以上、組成の異なる層を含む3層以上の多層構造を持つものであってもよい。
- [0072] ウレタン系樹脂は、ポリイソシアネートとポリオールを反応させて得られ

る。

[0073] ポリイソシアネートとしては例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、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、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシ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、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、1-メチルベンゾール-2, 4, 6-トリイソシアネート等を挙げることができる。これらポリシアネート化合物を単独もしくは2種類以上を合わせて使用してもよい。

[0074] ポリオールとしては公知のポリオールを用いることができ、具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール等のポリエーテルジオール；ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリネオペンチルアジペート、ポリ-3-メチルペンチルアジペート、ポリエチレン/ブチレンアジペート、ポリネオペンチル/ヘキシルアジペート等のポリエステルジオール；ポリカプロラクトンジオール等のポリラクトンジオール、ポリカーボネートジオール等が挙げられる。

[0075] また、ウレタン系樹脂としては、アニオン性ウレタン系樹脂やカチオン性ウレタン系樹脂を用いてもよい。

[0076] アニオン性ウレタン系樹脂は、ポリウレタン構造中に、アニオン性基を有

する樹脂を指し、例えば、上記ポリイソシアネートと、ポリオールと、カルボン酸基、スルホン酸基などの酸基含有ジオールとを反応させて得られる水分散性の各種のウレタン樹脂（エステル系ウレタン樹脂、エーテル系ウレタン樹脂、カーボネート系ウレタン樹脂など）が好適である。この中でも、特にアニオン性自己乳化型のエーテル系ウレタン樹脂が好ましい。アニオン性自己乳化型のエーテル系ウレタン樹脂の酸価は40～100 mg KOH/gであることが好ましい。

[0077] アニオン性ウレタン系樹脂を形成する際に用いられる、酸基含有ジオールとしては、例えば、ジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸が挙げられ、特に、ジメチロールプロピオン酸が好ましい。

[0078] カチオン性ウレタン系樹脂は、ポリウレタン構造中に、カチオン性基を有する樹脂を指す。ポリウレタン構造中にカチオン性基を導入する方法としては、例えば、後述する鎖伸長剤として用いるポリアミン類の3級アミノ基を酸で中和、または4級化剤で4級化させる方法や、特開2007-168164号公報に記載のように、側鎖に3級アミノ基を含有するポリオールを用い、該3級アミノ基を酸で中和、または4級化剤で4級化させてカチオン化せしめる方法等が挙げられる。側鎖に3級アミノ基を含有するポリオールを用いる場合には、他に3級アミノ基を含有しないポリオールを合わせて用いてもよい。上記の3級アミノ基を中和する際に使用することのできる酸としては、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、コハク酸、グルタル酸、酪酸、乳酸、りんご酸、クエン酸、酒石酸、マロン酸、アジピン酸等の有機酸類やスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ヒドロキシメタンスルホン酸等の有機スルホン酸類、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸、亜りん酸、ふっ酸等の無機酸等が挙げられ、これらを単独、または2種類以上を組み合わせて用いてもよい。また、上記の3級アミノ基を4級化することのできる4級化剤としては、例えば、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等のジアルキル硫酸類や、メチルクロライド、エチルクロライド、ベンジルクロライド、メチルブロマイド、エチルブロマイド、ベンジルブロマイ

ド、メチルヨード、エチルヨード、ベンジルヨード等のハロゲン化アルキル類、メタンスルホン酸メチル、パラトルエンスルホン酸メチル等のアルキルまたはアリアルスルホン酸メチル類、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等のエポキシ類等が挙げられる。

[0079] ウレタン系樹脂は、公知の合成方法により合成されたもの、または市販品を用いることができる。

[0080] ウレタン系樹脂の合成の際には、機械的特性や熱特性等の物性を調整する目的で鎖伸長剤を用いてもよい。鎖伸長剤としては、例えば、ポリアミン類や活性水素含有の鎖伸長剤が挙げられる。ポリアミン類の鎖伸長剤としては、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、ヒドロキシメチルアミノエチルアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、ヒドロキシプロピルアミノプロピルアミン、エチルアミノエチルアミン、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、トリエチレントトラミン等のジアミン類、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等のヒドラジン類、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等のジヒドラジド類、 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のセミカルバジド類が挙げられる。活性水素含有の鎖伸長剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコー

ル、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類、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、水素添加ビスフェノールA、ハイドロキノン等フェノール類および水が挙げられる。

[0081] 前処理層を形成させるために用いられる前処理液は、水系の樹脂分散体である水系エマルジョンであることが好ましい。

[0082] ウレタン系樹脂の水系エマルジョンとしては、外部乳化剤で分散することにより得られる強制乳化型；ポリウレタン主鎖中に親水成分を導入した自己乳化型のいずれであってもよい。

[0083] ウレタン系水系エマルジョンは、公知の合成方法により合成してもよい。

[0084] 例えば、アニオン性自己乳化型のエーテル系ウレタン樹脂の合成方法としては、イソシアネート基と反応しない低沸点溶剤（アセトン等）中で、イソシアネート末端プレポリマーを合成し、ジアミン、ポリオールなどを用いて親水基を導入した後、水で希釈して相転換させ、溶剤を留去させてポリウレタンディスパージョンを得る溶液法、最初に親水基を導入したイソシアネート基末端プレポリマーを有機溶剤相中で合成し、作製したポリウレタンプレポリマーを転相・乳化し水相で更に鎖延長させる方法、その他ホットメルト法、ポリウレタンプレポリマーを乳化剤水溶液中で媒体の水を鎖延長剤として使用する方法、疎水性ポリオールと芳香族ポリイソシアネートから得られる遊離イソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーの芳香環をスルホン化する工程を経る方法、ブロックイソシアネートを使用する方法などが挙げられる。プレポリマー法を採用する場合、低分子量のポリヒドロキシ化合物を使用してもよい。低分子量のポリヒドロキシ化合物としては、上記ポリエステルジオールの原料として挙げたグリコールおよびアルキレンオキシド低モル付加物、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の3価アルコール、そのアルキレンオキシド低モル付加物などが挙げ

られる。

[0085] 有機溶剤相で作製したポリウレタンプレポリマーを転相・乳化し水相で更に鎖延長させる方法は、ポリウレタンプレポリマーをジメチロールアルカン酸などに由来する酸基を中和した後、あるいは中和しながら水延長または鎖延長剤を用いて延長する。鎖延長剤は上述したとおりである。酸基の中和の際に使用する塩基としては、所望の塩のカウンターイオン等に応じて適宜選択することができ、例えば、ブチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、モルホリン、アンモニア、水酸化ナトリウム等の無機塩基が挙げられる。

[0086] ウレタン系樹脂の水系エマルジョンとしては、市販品を用いてもよく、例えば、NeoRez（登録商標）R-960（DSMコーティングレジジン社製）、NeoRez（登録商標）R-989（DSMコーティングレジジン社製）、NeoRez（登録商標）R-9320（DSMコーティングレジジン社製）、NeoRad（登録商標）NR-440（DSMコーティングレジジン社製）、ハイドラン（登録商標）AP-30（DIC社製）、ハイドラン（登録商標）APX-601（DIC社製）、ハイドラン（登録商標）SP-510（DIC社製）、ハイドラン（登録商標）SP-97（DIC社製）、ハイドラン（登録商標）HW140（DIC社製）、タケラック（登録商標）W-5025（三井化学社製）、エラストロン（登録商標）MF-60（第一工業製薬社製）、エラストロン（登録商標）MF-9（第一工業製薬社製）、ユーコートUWS-145（三洋化成社製）、アデカボんタイター（登録商標）HUXシリーズ（ADEKA社製）などが挙げられる。

[0087] 市販のアニオン性ウレタン系樹脂の水系エマルジョンとしては、例えばSF460、SF460S、SF420、SF300（第一工業製薬社製）、W-6020、W-5025、W-5661、W-6010（三井化学社製）などが挙げられる。

- [0088] 市販のカチオン性ウレタン系樹脂の水系エマルジョンとしては、例えばパーマリンUC-20（三洋化成社製）、パテラコール（登録商標）シリーズ（DIC社製）、パラサーフUP-28、UP-36（大原パラジウム化学社製）、パスコールJK-830（明成化学工業社製）などが挙げられる。
- [0089] コアとしてウレタン系樹脂を含み、シェルとしてカチオン性樹脂を含む場合、コアの樹脂と、シェルの樹脂の含有質量比は、被覆率の観点から、ウレタン系樹脂：カチオン性樹脂＝1：0.1～0.5であることが好ましく、1：0.3～0.4であることがより好ましい。
- [0090] コア-シェル粒子は、上記ウレタン系樹脂の水系エマルジョンを用いて、カチオン性のシェル粒子を形成することによって製造することができる。このため、得られる粒子もエマルジョン粒子であることが好ましい。コア-シェル構造のエマルジョン粒子は、公知の手法により、一般的には多段階の乳化重合などによって製造される。例えば、特開平4-76004号公報で開示されている方法によって製造することができる。シェル層を形成する重合に用いられる単量体としては、上述したカチオン性単量体や、ビニル系重合性単量体を用いることができる。
- [0091] また、シェル層を形成する重合の際には、重合開始剤、界面活性剤、分子量調整剤、中和剤等を用いてもよい。
- [0092] 用いられる重合開始剤は、水溶性ラジカル重合開始剤であることが好ましく、水溶性ラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスアミノジプロパン酢酸塩、アゾビスシアノ吉草酸およびその塩、過酸化水素等がある。
- [0093] 重合開始剤の添加量は、重合が進行するように適宜設定されるが、重合時の重合性単量体100質量部に対して、0.1～20質量部であることが好ましい。
- [0094] コア-シェル粒子エマルジョンの固形分は、20～40質量%であることが好ましい。
- [0095] コア-シェル粒子エマルジョンのpHは、分散安定性の点から、4.5～

7. 5であることが好ましい。

[0096] また、コアシェル粒子エマルションの粘度（30℃）は、塗布領域の確保の点から、30～500 mPa・sであることが好ましい。

[0097] また、コアシェル粒子の粒子径は100 nm以下が好ましく、より好ましくは5～80 nmである。

[0098] コアシェル粒子エマルションの溶媒は水系媒体である。「水系媒体」とは、少なくとも水が50質量%以上（上限100質量%）含有されたものを行い、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上である。水以外の成分としては、水に溶解する有機溶剤を挙げることができ、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、メチルセルソルブ、テトラヒドロフランなどが挙げられる。好ましくは、水系媒体として水のみを使用する。

[0099] また、前処理層に含まれる樹脂として、ポリウレアーポリウレタン樹脂を用いることも好ましい。かようなポリウレアーポリウレタン樹脂を用いることで、ウレタン構造やウレア構造が高い凝集力を有するため、得られる凝集体の形状係数を特定の範囲に制御しやすい。ポリウレアーポリウレタン樹脂としては、公知の樹脂を用いることができ、例えば、特開2014-065208号公報に開示されている。

[0100] ポリウレアーポリウレタン樹脂は、活性水素基（例えば、未反応の水酸基、カルボキシル基、アミノ基等）を有するエマルジョン樹脂と、水分散性イソシアネート化合物と、を反応させることによって得ることができる。この際に用いられる樹脂としてはアクリル、ゴム、ウレタン、EVA、シリコン等を好適に用いることができるが、アクリル樹脂が耐熱性、透明性、耐候性などに優れていることから特に好ましい。アクリル樹脂とは、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸および／またはそのエステル（以下、「PA樹脂系」という）、またはポリメタクリル酸および／またはそのエステル（以下、「PMA樹脂系」という）等を主成分とする樹脂をいう。特に、アクリル樹脂としては、PA樹脂系、PMA樹脂系、またはP

A樹脂系とPMA樹脂系の共重合体が好ましい。上記エステルにおけるエステル基は、メチル基、エチル基、ブチル基だけでなく、ジエチルヘキシル基等の長鎖エステル基であってもよいが、メチル基が好ましく用いられる。またアクリル樹脂の主鎖には、アクリル酸やメタクリル酸に加え、酢酸ビニル系エステル等を混合した共重合体タイプの樹脂を用いることもできる。

[0101] 水分散性イソシアネート化合物に用いられるイソシアネート化合物としては、特開2014-065208号公報の段落「0018」～「0024」のものを用いることができる。水分散性イソシアネート化合物は、市販品を用いることもでき、市販品としては、タケネートWDシリーズ（三井化学社製）や、バイヒジュールシリーズ（住化バイエルウレタン社製）等が挙げられる。水分散性イソシアネート化合物の含有量としては、樹脂に対して0.01～1倍（質量比）であることが好ましい。

[0102] 上記製造方法によって、ポリウレアーポリウレタン樹脂の溶媒が水系媒体である水系エマルションを得ることができる。ポリウレアーポリウレタン樹脂の水系エマルションの固形分は、10～40質量%であることが好ましい。

[0103] [前処理液]

前処理層の形成方法は特に限定されるものではないが、非吸収性記録媒体上に前処理層を形成する液（以下単に「前処理液」ともいう）を用いて形成することが好ましい。この際、前処理液の形成形態としては、通常の塗布手段（例えば、ブレードコート法、グラビアコート法、グラビアオフセットコート法、バーコート法、ロールコート法、ナイフコート法、エアナイフコート法、コンマコート法、Uコンマコート法、AKKUコート法、スモージングコート法、マイクログラビアコート法、リバーズロールコート法、4本乃至5本ロールコート法、ディップコート法、カーテンコート法、スライドコート法、ダイコート法など）を用いて形成してもよいし、インクジェット方式により前処理液を用いて非吸収性記録媒体上に前処理層を形成してもよい。

[0104] 前処理液は、前処理層に含まれる樹脂（好適には、コアシェル粒子エマルジョン）、凝集体形成剤および溶媒を必須に含み、さらに、架橋剤を含むことが好ましい。したがって、本発明の好適な一実施形態は、前処理層が、前処理液によって形成され、該前処理液が、樹脂、凝集体形成剤および溶媒を含む。また、本発明の好適な他の一実施形態は、前処理層が、前処理液によって形成され、該前処理液が、樹脂、凝集体形成剤、溶媒および架橋剤を含む。架橋剤を添加することで、凝集体が架橋成分を構成しやすくなる。

[0105] 前処理液の固形分は、選択した塗布手段において塗布領域を確保できる範囲で調整することができる。

[0106] また、前処理液のpHは、分散安定性の点から、4.5～7.7であることが好ましい。

[0107] （溶媒）

前処理液の溶媒は、主成分としては水であることが好ましい。水としては、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、または超純水を用いることができる。ここで、主成分とは、溶媒中、水が50質量%以上（上限100質量%）であることを指し、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上である。

[0108] また、溶媒としては、水溶性有機溶媒を含むことが好ましい。

[0109] 水溶性有機溶媒としては、例えば、多価アルコール類、アルキレングリコールアルキルエーテル類、アルキレングリコールアリールエーテル類、含窒素複素環化合物、アミド類、アミン類、含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン等が挙げられる。

[0110] 多価アルコール類としては、例えば、グリセリン、1,3-ブタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、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、ヘキシレングリコール、トリメチロー

ルエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペトリオール等が挙げられる。

[0111] アルキレングリコールアルキルエーテル類としては、例えば、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イソプロピルエーテル、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ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、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ブチルエーテル (T E G m B E)、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モノブチルエーテル、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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、およびジプロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル、並びに、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、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、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、およびポリエチレングリコールジメチルエーテル等のアルキレングリコールジアルキルエーテル等が挙げられる。

- [0112] アルキレングリコールアリアルエーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等が挙げられる。
- [0113] アミン類としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等が挙げられる。
- [0114] 含硫黄化合物類としては、例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等が挙げられる。
- [0115] これらの水溶性有機溶媒の中でも、溶解性や保存安定性が良好で、インクジェット方式により吐出する場合の吐出安定性が良好であることから、グリセリン、ジエチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオールが特に好ましい。
- [0116] 水溶性有機溶媒は1種単独で用いても2種以上併用してもよい。
- [0117] また、上記水溶性有機溶媒として、高沸点水溶性有機溶媒（好ましくは沸点が150℃以上300℃以下の水溶性有機溶媒）を含むことが好ましい。
- [0118] 高沸点水溶性有機溶媒としては、具体的には、エチレングリコール（沸点：197℃；以下括弧内は沸点を示す）、プロピレングリコール（187℃）、ブチレングリコール（207.5℃）、ジエチレングリコール（245℃）、ジプロピレングリコール（232℃）、ペンタメチレングリコール（242℃）、トリメチレングリコール（214℃）、2-ブテン-1, 4-ジオール（235℃）、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール（243℃）、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール（197℃）、グリセリン（290℃）、テトラエチレングリコール（327℃）、トリエチレングリコール（288℃）、トリメチロールエタン（165～171℃）、トリメチロールプロパン（160℃）などの多価アルコール；ジエチレングリコールモノメチルエーテル（194℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（202℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（230.4℃）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（276℃）、トリエチレン

グリコールモノエチルエーテル（256℃）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル（272℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（243℃）、ジプロピレングリコールモノエチルグリコール（198℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（190℃）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（249℃）などの多価アルコールのアルキルエーテル；N-メチル-2-ピロリドン（202℃）、1,3-ジメチル-2-イミタゾリジノン（257~260℃）、2-ピロリドン（245℃）などが挙げられる。これらの高沸点水溶性有機溶媒は1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

[0119] また、水溶性有機溶媒として、可塑剤としての機能を有する、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等のグリコール類またはトリオール類の添加が有効的である。これにより、前処理層に可塑性を付与することができ、前処理層に柔軟性を与え、塗膜のヒビ割れ等の不良を防止し、かつ前処理層と記録媒体との接着力を高めることができる。特に好ましい水溶性有機溶媒は、グリセリン、ジエチレングリコール、1,3-ブタンジオールおよび3-メチル-1,3-ブタンジオールからなる群から選択される少なくとも1種ならびに高沸点水溶性有機溶媒の組み合わせである。

[0120] また、溶媒には、低沸点有機溶媒を含んでも良い。低沸点有機溶媒の好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノールなどがあげられる。

[0121] （架橋剤）

架橋剤としては、例えば、樹脂中の架橋性官能基であるカルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、グリシジル基、場合によってはアミド基と反応する公知の多価アルコール化合物類、多価カルボン酸化合物やその無水物類、多価グリシジル化合物（エポキシ樹脂）類、多価アミン化合物類、ポリアミド樹脂類、多価イソシアナート化合物類（ブロックイソシアナート類を含む）、オキサゾリン樹脂、アミノ樹脂、グリオキサール等が挙げられる。

[0122] 中でも、前処理液が樹脂の水系エマルジョンを含むことから、架橋剤としては、自己乳化型ポリイソシアネート、水分散性ポリイソシアネート、水分散ブロックイソシアネート等の水性イソシアネート系架橋剤であることが好ましい。通常、イソシアネート基（NCO基）は水と経時的に反応し得るため、水中での安定性が低い。水性イソシアネート系架橋剤は、例えば保護処理や分散剤の使用等により、イソシアネート基の水中での安定性が良好であり、かつ水性溶媒中への分散性に優れるので、水系の前処理液に含まれる架橋剤として好ましい。

[0123] 水性イソシアネート系架橋剤は、市販品を用いてもよく、例えば、バーノック（登録商標）DNW-5000、DNW-5010、DNW-5100、DNW-5200、DNW-5500（以上、DIC社製）；アクアネート（登録商標）100、105、110、120、130、200、210（以上、東ソー社製）；タケネート（登録商標）WD-220、WD-240、WD-720、WD-725、WD-726、WD-730、WB-700、WB-720、WB-920（以上、三井化学社製）；エラストロン（登録商標）BN-04、BN-11、BN-27、BN-69、BN-77（以上、第一工業製薬社製）等が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0124] 水性イソシアネート系架橋剤の添加量は、樹脂の水系エマルジョン100質量部に対して、0.1～10質量部であることが好ましく、0.5～5質量部であることがより好ましい。

[0125] （その他の成分）

前処理層には、上記成分の他、その他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、下記インク組成物欄に記載の界面活性剤、特開2014-094494号公報（米国特許出願公開第2014/132662号明細書）に記載の抑泡剤、インク吸収性を向上させるなどの目的で、特開2013-193212号に記載のようなポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロー

ス、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース誘導体、アクリル酸系ポリマー等、種々の親水性ポリマー、およびポリビニルアルコールの硬化剤であるホウ酸（塩）など、ポリマーの硬化剤；などが挙げられる。さらに、前処理層には、着色染料、着色顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、レベリング剤、界面活性剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤、マット剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

[0126] [インク組成物]

本実施形態においては、インク組成物は水系インクである。このため、インク組成物は、顔料および水系溶媒を含む。

[0127] (顔料)

顔料としては、従来公知のものを特に制限なく使用でき、水分散性顔料、溶剤分散性顔料等何れも使用可能であり、例えば、不溶性顔料、レーキ顔料等の有機顔料および、カーボンブラック等の無機顔料を好ましく用いることができる。

[0128] 顔料は、インク中で分散された状態で存在させ、この分散の方式としては、自己分散、界面活性剤を用いた分散、ポリマー分散、マイクロカプセル分散のいずれでも良い。

[0129] 不溶性顔料としては、特に限定するものではないが、例えば、アゾ、アゾメチン、メチン、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、キナクリドン、アントラキノン、ペリレン、インジゴ、キノフタロン、イソインドリノン、イソインドリン、アジン、オキサジン、チアジン、ジオキサジン、チアゾール、フタロシアニン、ジケトピロロピロール等が好ましい。

[0130] 好ましく用いることのできる具体的顔料としては、以下の顔料が挙げられる。

[0131] マゼンタまたはレッド用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメン

トレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48 : 1、C. I. ピグメントレッド53 : 1、C. I. ピグメントレッド57 : 1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド202、C. I. ピグメントレッド222、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

[0132] オレンジまたはイエロー用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー15 : 3、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー128、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180等が挙げられる。

[0133] グリーンまたはシアン用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15 : 2、C. I. ピグメントブルー15 : 3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

[0134] また、ブラック用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブラック1、C. I. ピグメントブラック6、C. I. ピグメントブラック7等が挙げられる。

[0135] 水系インクの調製においては、顔料分散体の調製において、高分子分散剤や界面活性剤を用いることができる。ここで、高分子分散剤とは、重量平均分子量が5000以上、200000以下の高分子成分を有することが好ましい。重量平均分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC；標準物質ポリスチレン）で測定することができる。凝集形成剤と

の反応性を考慮すると、アニオン性の高分子分散剤を用いることが好ましい。

[0136] 高分子分散剤の種類としては、ゼラチン、カゼイン、アルブミンなどのタンパク質類；アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類；サポニンなどのグルコシド類；アルギン酸およびアルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体；メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体；ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリロニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、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、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、および酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体およびそれらの塩が挙げられる。

[0137] これらの中でも、凝集体形成剤との反応性の観点から特に疎水性基を持つモノマーと親水性基（特にアニオン性基）を持つモノマーとの共重合体が好ましい。

[0138] 疎水性基を持つモノマーとは、重合性二重結合を有し、かつ親油性の炭化水素基、芳香環基、または脂環基を有するものである。具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（

メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*n*-アミル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、*n*-ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレートなどのビニルエステル類；スチレン、 α -メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-*t*-ブトキシスチレン、*m*-*t*-ブトキシスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン、*o*-クロロメチルスチレン、*m*-クロロメチルスチレン、*p*-クロロメチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、4-ビニルビフェニル、1,1-ジフェニルエチレンなどのスチレン系モノマー、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブタジエン、塩化ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、クロロプレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を挙げることができる。これらの疎水性モノマーを1種以上用いることができる。好ましくは、ビニルエステル類および芳香族ビニル類、より好ましくは芳香族ビニル類、さらに好ましくはスチレン系モノマー、さらに好ましくはスチレンである。

[0139] また、アニオン性基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸およびフマル酸等のカルボキシル基含有モノマー、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有モノマー、リン酸基含有モノマー等を挙げることができる。好ましくは、カルボキシル基含有モノマー、より好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびマレイン酸、さらに好ましくはアクリル酸である。

- [0140] 高分子分散剤としては、疎水性モノマーとしてスチレン、アニオン性基含有モノマーとしてアクリル酸を含む共重合体（以下、スチレン-アクリル酸共重合体という）が好ましい。このスチレン-アクリル酸共重合体としては、重量平均分子量（以下、MWと略す）が1000~100000、好ましくは4000~30000である。また酸価は、50~500、好ましくは150~300である。かようなスチレン-アクリル酸共重合体の具体例としては、ジョンクリル（JONCRYL（登録商標））501J（29.5%水溶液、MW12000、酸価205）、ジョンクリル678（MW8500、酸価215）などのBASF社製ジョンクリルシリーズ、星光PMC社製のハイロスシリーズ、東亜合成社製のARUFON（登録商標）シリーズなどを用いることができる。
- [0141] 界面活性剤としては、凝集剤形成剤との反応性、顔料種別などを考慮して、適宜選択して使用することができる。界面活性剤は、一般にノニオン性、アニオン性、両性に分類される。
- [0142] ノニオン性界面活性剤としてはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の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- α -ナフチルエーテル、ポリオキシエチレン- β -ナフチルエーテル、ポリオキシエチレンモノスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル、ポリオキシエチレンモノスチリルナフチルエーテル、ポリオキシエチレンジスチリルナフチルエーテルなどが挙げられる。また、これらの界面活性剤のポリオキシエチレンの一部をポリオキシプロピレンに置き換えたポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体等の界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の芳香環を有する化合物をホルマリン等で

縮合させた界面活性剤も使用できる。ノニオン系界面活性剤のHLBは12～19.5のものが好ましく、13～19のものがより好ましい。

[0143] アニオン性界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンモノスチリルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンモノスチリルフェニルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテルリン酸塩、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フェニルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレンモノスチリルフェニルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテルカルボン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物、メラニンスルホン酸塩ホルマリン縮合物、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、スルホコハク酸アルキル二塩、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸二塩、アルキルスルホ酢酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、N-アシルアミノ酸塩、アシル化ペプチド、石鹼などが挙げられる。

[0144] なお、この顔料分散体に含まれる界面活性剤がインク組成物の界面活性剤としても機能しうる。

[0145] 顔料の分散方法としては、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等の各種分散手段を用いることができる。また、顔料分散体の粗粒子分を除去する目的で、遠心分離装置あるいはフィルタを使用することも好ましい。

[0146] 中でも、サンドミルによる分散により製造されるインクの粒度分布がシャープであり好ましい。また、サンドミル分散に使用するビーズの材質はビーズ破片やイオン成分のコンタミネーションの点から、ジルコニアまたはジル

コンが好ましい。さらに、このビーズ径としては0.3 mm～3 mmが好ましい。

[0147] インク組成物に含有される顔料の分散状態の平均粒子径としては、顔料分散体の安定性やインクの保存安定性向上の観点から、50 nm以上、300 nm未満であることが好ましい。

[0148] 顔料分散体の粒子径測定は、動的光散乱法、電気泳動法等を用いた市販の粒径測定機器により求めることが出来るが、動的光散乱法による測定が簡便でこの粒子径領域の精度が良く多用される。

[0149] 顔料は、分散剤およびその他所望する諸目的に応じて必要な添加物と共に分散機により分散して用いることが好ましい。

[0150] 酸性の高分子分散剤の場合、中和塩基で中和して添加することが好ましい。ここで中和塩基は特に限定されないが、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン等の有機塩基であることが好ましい。

[0151] また、高分子分散剤の添加量としては、顔料に対し10質量%～100質量%であることが好ましい。

[0152] 顔料は自己分散型であってもよい。自己分散型の含量とは、顔料表面に少なくとも一種の親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合しており、分散剤を使用することなく安定に分散させることができるものである。かような顔料としては、表面に親水基を導入した顔料が挙げられ、イオン性を有するものが好ましく、アニオン性に帯電したものやカチオン性に帯電したものが好適である。中でも、凝集体形成剤との反応性の観点から、アニオン性親水性基が表面に導入された顔料であることが好ましい。アニオン性親水性基としては、例えば、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3HM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NHCOR$ （但し、式中のMは水素原子、アルカリ金属、アンモニウムまたは有機アンモニウムを表わし、Rは炭素原子数1～12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基または置換基を有してもよいナフチル基を表わす。）等が挙げられる。これらの中で特に $-COOM$

、 $-SO_3M$ が顔料表面に結合されたものを用いることが好ましい。アニオン性に帯電した顔料を得る方法としては、例えば顔料を次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法、スルホン化処理する方法、ジアゾニウム塩を反応させる方法が挙げられる。

[0153] カチオン性に帯電した顔料表面に結合されている親水基としては、例えば第4級アンモニウム基を用いることができる。第4級アンモニウム基としては、トリメチルアンモニウム基、トリエチルアンモニウム基等のトリアルキルアンモニウム基等が挙げられる。

[0154] 顔料分散物は、顔料を樹脂で被覆したいわゆるカプセル顔料であってもよい。

[0155] (水系溶媒)

インク組成物に用いられる水系溶媒は、水を必須に含む。インク組成物における水の含有量は、特に限定されるものではないが、35~75質量%であることが好ましく、40~60質量%であることがより好ましい。水は、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、または超純水を用いることができる。

[0156] また、水系溶媒は、水以外に水溶性有機溶媒を含むことが好ましい。インク組成物が水溶性有機溶媒を含むことにより、インクジェットヘッドのノズル近傍での目詰まり防止やインクの被記録媒体への浸透性や滲みを適度に制御したり、インクの乾燥性を付与したりすることができる。

[0157] 水溶性有機溶媒は、ドット抜けのない安定した吐出安定性や、広範囲なメディア上での適切な濡れ広がりという有利な効果が得られるため、極性溶媒(極性溶剤)および浸透性溶剤のうち少なくともいずれかを含有することが好ましい。

[0158] 水溶性有機溶媒としては、1, 2-アルカンジオール、アルキレングリコール等の多価アルコール; アルキレングリコールアルキルエーテル; グリコールエーテル; および極性溶媒が挙げられる。

[0159] 多価アルコールとしては、特に限定されないが、1, 2-オクタンジオー

ル、1, 2-ヘキサンジオール、1, 2-ペンタンジオール、4-メチルー1, 2-ペンタンジオール、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、プロピレングリコール、およびグリセリンなどが挙げられる。

[0160] アルキレングリコールアルキルエーテルの具体例としては、特に限定されず、前処理液の溶媒の欄で挙げたものが挙げられる。また、それらの誘導体として、アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテートも使用可能である。アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテートとしては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエーテルアセテート、ジプロピレンモノエチルエーテルアセテートが挙げられる。

[0161] 極性溶媒としては、特に限定されないが、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、 ϵ -カプロラクタム、ジメチルスルホキシド、スルホラン、モルホリン、N-エチルモルホリン、および1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノンが挙げられる。

[0162] 水溶性有機溶媒は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0163] 水溶性有機溶媒は、インクの適正な物性値（粘度等）、印刷品質、および信頼性を確保するため、インク組成物の総量（100質量%）に対し、1～50質量%含まれることが好ましく、2～30質量%がより好ましい。

[0164] （その他の成分）

インク組成物には、上記各成分の他に、必要に応じて公知の界面活性剤、抑泡剤、pH調整剤、防腐防黴剤、防錆剤等を添加することができる。界面活性剤としては、上記顔料分散体の分散の際に用いられる界面活性剤の他、表面張力が低く、レベリング性の高いフッ素系界面活性剤やシリコーン系界面活性剤を用いることができる。フッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸化合物、パーフルオロアルキルカルボン酸化

合物、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物およびパーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物などが挙げられる。フッ素系界面活性剤としては、適宜合成したものを使用しても、市販品を使用してもよい。該市販品としては、例えば、旭硝子社製のサーフロンシリーズ（S-111、S-112、S-113、S-121、S-131、S-132、S-141、S-145）、住友スリーエム社製のフルラードシリーズ（FC-93、FC-95、FC-98、FC-129、FC-135、FC-170C、FC-430、FC-431）、DIC社製のメガファックシリーズ（F-470、F-1405、F-474）、Dupont社製のZonyl/TBS、FSP、FSA、FSN-100、FSN、FSO-100、FSO、FS-300、UR、ネオス社製のFT-110、FT-250、FT-252、FT-400S、FT-150、FT-400SW、オムノバ社製のPF-151N等が挙げられる。

[0165] 抑泡剤としては、N-オクチル-2-ピロリドン、2,4,7,9-テトラメチルデカン-4,7-ジオール、2,5,8,11-テトラメチルドデカン-5,8-ジオールなどが挙げられる。

[0166] pH調整剤としては、例えばアルコールアミン類、アルカリ金属水酸化物、アンモニウム水酸化物、ホスホニウム水酸化物、アルカリ金属炭酸塩等が挙げられる。アルコールアミン類としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール等が挙げられる。アルカリ金属元素の水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。アンモニウムの水酸化物、ホスホニウム水酸化物としては、例えば、水酸化アンモニウム、第四級アンモニウム水酸化物、第四級ホスホニウム水酸化物等が挙げられる。アルカリ金属の炭酸塩としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。

[0167] 防腐防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナト

リウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等が挙げられる。

[0168] 防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト等が挙げられる。

[0169] [インクジェット方式]

画像記録方法においては、少なくともインクジェット方式によりインク組成物を用いてインク層を形成する。

[0170] インクジェット方式によりインク組成物を塗布して画像を形成する方法は、従来公知の方法により形成することができる。この際の、印刷方式としては、ワンパス型、スキャン型のどちらでもよい。ワンパス型のインクジェット記録方法とは、記録媒体が一つのインクジェットヘッドユニットの下を通過した際に、一度の通過で、画素を形成するための全てのドットが吐出されるインクジェット記録方式である。ワンパス型の画像形成方法を達成する手段として、ラインヘッド型のインクジェットヘッドを使用することが好ましい。ラインヘッド型のインクジェットヘッドとは、印刷範囲の幅以上の長さを持つインクジェットヘッドのことを指す。ラインヘッド型のインクジェットヘッドとしては、一つのヘッドで印刷範囲の幅以上であっても良いし、特開2007-320278号公報に開示のように複数のヘッドを組み合わせて印刷範囲の幅を超えるよう構成してもよい。

[0171] 図1は、第一実施形態の画像記録体、および第二実施形態の画像形成方法に適用可能なワンパス方式（ラインヘッド方式）のインクジェット記録装置の一例を示す模式図である。

[0172] 図1において、11がラインヘッド型のヘッドユニットであり、それぞれ色相の異なるインクを吐出するヘッド111～112で構成され、各ヘッドのノズルピッチは360dpi程度であることが好ましい。なお、本明細書において、dpiとは、2.54cm当たりのドット数を表す。

[0173] 記録媒体である印刷用塗工紙Pは、ロール状に積層された状態で、搬送機構12より矢印方向に搬送機構12'まで繰り出される。この時、印刷用塗工紙Pは、前処理液付与前に赤外線ヒーター等の加熱部13で予め所定の温度に加熱してもよい。次いで、前処理液付与部14にて前処理液が印刷用塗工紙P表面に所定量付与される。具体的には、前処理液水溶液の貯蔵タンク15より、前処理液をダブルロールで構成された前処理液付与部14に供給する。ダブルロール表面は、スポンジのような多孔質樹脂材料で被覆され、はじめに補助ロール16に前処理液を供給した後、その前処理液を主ロール17に転写し、印刷用塗工紙P表面に所定量付与される。前処理液の非吸収性記録媒体へのウエット付着量は、画像品質およびフィルムの柔軟性を考慮して、 $0.1\text{ ml/m}^2 \sim 30.0\text{ ml/m}^2$ であることが好ましく、 $0.2 \sim 10.0\text{ ml/m}^2$ であることがより好ましい。次いで、前処理液が付与された印刷用塗工紙Pは、前処理液中の水分を、一定の範囲まで減量するため、下流側に設置した乾燥ヒーター等から構成される乾燥部18にて加熱・乾燥される。この際、前処理液の全水分量を1.0質量%以上、30質量%以下までに減量するような条件で加熱・乾燥することが好ましい。

[0174] 次いで、前処理液中の水含有量を一定量になるまで乾燥された印刷用塗工紙Pをヘッドユニット11の下部に搬送し、印刷用塗工紙Pの全巾をカバーするように配置された各ヘッド111~112より、各色インクが吐出され画像形成を行う。

[0175] 印刷用塗工紙Pを加温しながら画像形成を行う場合には、印刷用塗工紙Pの背面に配置した温度制御プレート19により、印刷用塗工紙Pの表面温度を 40°C 以上、 60°C 以下の温度になる様に加熱あるいは冷却されながら印刷用塗工紙Pをヘッドユニット11の下部に搬送し、印刷用塗工紙Pの全巾をカバーするように配置された各ヘッド111~112より、各色インクが吐出され画像形成を行う。インクジェットヘッドは、オンデマンド方式でもコンティニューアス方式でも構わない。また、吐出方式としては、機械的加圧パルス方式（ピエゾ式など）、電気-熱変換方式（例えば、サーマルインク

ジェット型、バブルジェット（登録商標）型など）などいずれの吐出方式を用いてもよい。

[0176] 第二実施形態の画像記録方法においては、高画質で、耐擦性や接着性の高い画像を形成し、より高速での印字条件にも対応できるようにするため、記録媒体を35℃以上、55℃以下の温度に加熱しながら印字することが好ましい。記録媒体を35℃以上に加熱することにより、インクの定着および架橋剤の架橋反応を効率的に発揮させることができ、55℃以下であれば、記録媒体への熱ダメージによる変形を抑制することができ、加えて、インクジェットヘッドでのインク乾燥により射出安定性の低下を抑制することができる。

[0177] ここでは、本発明の実施形態として、前処理液を塗布する工程、前処理液を乾燥する工程、および画像形成を行う工程が単一の機械によって行われる、いわゆるインラインによる画像形成方法について説明した。インラインによる画像形成方法は上記の方法に限らず、2つ以上の機械がベルトコンベアやローラーなどを介して接続され、前処理液を塗布する工程、前処理液を乾燥する工程およびインクジェットを吐出して画像を形成する工程が連続的に行われる画像形成方法も含まれる。

[0178] また、ラインの搬送速度は10～80m/分であることが好ましい。凝集体の形状係数を特定の範囲とすることで、高ラインスピード領域であっても、画像品質と画像耐久性との両立が可能となる。

実施例

[0179] 以下、本発明の具体的な実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。また、特記しない限り、各操作は、室温（25℃）で行われる。先ず、下記のようにして前処理層用塗布液（前処理液）とインク液（インク組成物）とを調製した。

[0180] [前処理層用樹脂の調製]

合成例 1

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計および原料仕込み口を備えた反応容器に数平均分子量1000のポリカプロラクトンジオール（ダイセル化学工業株式会社製、商品名：PLACCEL 210）98部、ジメチロールプロピオン酸140部、N-メチルピロリドン392部およびジシクロヘキシルメタンジイソシアネート352部を仕込み、攪拌、窒素雰囲気下、反応容器内を80～100℃に保持しながら、ウレタン化反応を進行させ、プレポリマーを調製した。次いで、このプレポリマーにトリエチルアミン96部を加えて中和した後、ヘキサメチレンジアミン10部を加え、さらにイオン交換水を添加しながら、反応容器内の温度を35℃以下に保ち、2時間かけて高分子化反応を行い、反応終了までに、2006部のイオン交換水を添加して、水性ウレタン樹脂分散液（合成樹脂1の分散液）を得た。この水性ウレタン樹脂分散液の乾燥樹脂分当たりの酸価は98 mg KOH/gであった。

[0181] 製造例 1

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計および原料仕込み口を備えた反応容器に、合成樹脂1を143部仕込み、攪拌、窒素雰囲気下、80℃に昇温した。昇温後、アクリル酸2-エチルヘキシル25部およびメタクリル酸N，N-ジエチルアミノエチル25部の混合液を2時間で滴下した。同時に、3%過硫酸アンモニウム水溶液5部を2時間で滴下した。滴下終了後、さらに2時間、80℃で保持し、反応を完結させ、水性樹脂組成物（A-1）を得た。得られた水性樹脂組成物の性状は、蒸発残分32.6%、pH7.4、粘度（30℃）40 mPa·sであった。

[0182] 製造例 2

製造例1において、アクリル酸2-エチルヘキシルを20部に、メタクリル酸N，N-ジエチルアミノエチルを40部に代えた以外は同様にして水性樹脂組成物（A-2）を得た。得られた水性樹脂組成物の性状は、蒸発残分33.6%、pH7.5、粘度（30℃）50 mPa·sであった。

[0183] 製造例 3

製造例 1 において、アクリル酸 2-エチルヘキシルを 10 部に、メタクリル酸 N, N-ジエチルアミノエチルを 30 部に代えた以外は同様にして水性樹脂組成物 (A-3) を得た。得られた水性樹脂組成物の性状は、蒸発残分 32.4%、pH 7.6、粘度 (30°C) 55 mPa·s であった。

[0184] 製造例 4

製造例 2 において、アクリル酸 2-エチルヘキシルを 19 部に代え、さらにトリメトキシシリルプロピルメタクリレート (NUC 社製、商品名: A-174) 1 部を加えた以外は同様にして水性樹脂組成物 (A-4) を得た。得られた水性樹脂組成物の性状は、蒸発残分 31.6%、pH 7.5、粘度 (30°C) 60 mPa·s であった。

[0185] 製造例 5

製造例 4 において、アクリル酸 2-エチルヘキシルを 15 部に代え、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート (NUC 社製、商品名: A-174) を 5 部に代えた以外は同様にして水性樹脂組成物 (A-5) を得た。得られた水性樹脂組成物の性状は、蒸発残分 32.2%、pH 7.4、粘度 (30°C) 65 mPa·s であった。

[0186] 製造例 6

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計および原料仕込み口を備えた反応容器に、ウレタンエマルジョン [ルーブリゾール社製、商品名: NeoRez R (登録商標) - 960、固形分濃度 33%] 152 部、イオン交換水 126 部を仕込み、攪拌、窒素雰囲気下、80°C に昇温した。昇温後、アクリル酸 2-エチルヘキシル 10 部およびメタクリル酸 N, N-ジエチルアミノエチル 40 部の混合液を 2 時間で滴下した。同時に、3% 過硫酸アンモニウム水溶液 5 部を 2 時間で滴下した。滴下終了後、さらに 2 時間、80°C で保持し、反応を完結させ、水性樹脂組成物 (A-6) を得た。得られた水性樹脂組成物の性状は、蒸発残分 33.6%、pH 7.4、粘度 (30°C) 110 mPa·s であった。

[0187] 製造例 7

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計および原料仕込み口を備えた反応容器に、ウレタンエマルジョン〔三洋化成社製、商品名：ユーコート（登録商標）UWS-145、固形分濃度35%〕143部、イオン交換水135部を仕込み、攪拌、窒素雰囲気下、80℃に昇温した。昇温後、アクリル酸2-エチルヘキシル10部およびメタクリル酸N，N-ジエチルアミノエチル40部の混合液を2時間で滴下した。同時に、3%過硫酸アンモニウム水溶液5部を2時間で滴下した。滴下終了後、さらに2時間、80℃で保持し、反応を完結させ、水性樹脂組成物（A-7）を得た。得られた水性樹脂組成物の性状は、蒸発残分33.1%、pH7.6、粘度（30℃）80 mPa・sであった。

[0188] 製造例 8

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計および原料仕込み口を備えた反応容器に、ウレタンエマルジョン〔三洋化成社製、商品名：パーマリン（登録商標）UC-20、固形分濃度23%〕217部、イオン交換水60部を仕込み、攪拌、窒素雰囲気下、80℃に昇温した。昇温後、アクリル酸2-エチルヘキシル19部、メタクリル酸N，N-ジエチルアミノエチル30部、およびトリメトキシシリルプロピルメタクリレート（NUC社製、商品名：A-174）1部の混合液を2時間で滴下した。同時に、3%過硫酸アンモニウム水溶液5部を2時間で滴下した。滴下終了後、さらに2時間、80℃で保持し、反応を完結させ、水性樹脂組成物（A-8）を得た。得られた水性樹脂組成物の性状は、蒸発残分34.1%、pH5.0、粘度（30℃）420 mPa・sであった。

[0189] 製造例 9

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計および原料仕込み口を備えた反応容器に、ウレタンエマルジョン〔ADEKA社製、商品名：アデカボンタイター（登録商標）HUX-670、固形分濃度30%〕167部、イオン交換水110部を仕込み、攪拌、窒素雰囲気下、80℃に昇温した。昇温後

、アクリル酸 2-エチルヘキシル 19 部、メタクリル酸 N, N-ジエチルアミノエチル 30 部、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート (NUC 社製、A-174) 1 部の混合液を 2 時間で滴下した。同時に、3%過硫酸アンモニウム水溶液 5 部を 2 時間で滴下した。滴下終了後、さらに 2 時間、80°C で保持し、反応を完結させ、水性樹脂組成物 (A-9) を得た。得られた水性樹脂組成物の性状は、蒸発残分 33.5%、pH 4.6、粘度 (30°C) 50 mPa·s であった。

[0190] 製造例 10

アクリル・酢酸ビニル共重合体水性エマルジョン (商品名: AT-39、固形分 60%、サイデン化学社製) 167 部に水を加え希釈した後、攪拌しながら 25°C に保持した。これに水分散性イソシアネート化合物 (商品名: WD-725、固形分 100%、NCO% = 15.8%、三井化学社製) 2.5 部を加えて分散液とし、攪拌しながら 25°C に 30 分間保持した。この分散液を 55°C まで昇温し、蒸発分の水を適宜添加しながら 3 時間保持し、さらに 80°C まで昇温して蒸発分の水を適宜添加しながら 1 時間保持し、ポリウレアーポリウレタン樹脂を得た。樹脂化の終了後に反応液を冷却し、水性樹脂組成物 (A-10) のスラリー (固形分 30%) を得た。

[0191] [前処理層用塗布液の調製]

(塗布液 1)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ 0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液 1 を調製した。

水性樹脂組成物 (A-1)	100 部
硝酸カルシウム (4 水和物)	8 部
エチレングリコール	5 部
トリメチロールプロパン	10 部
グリセリン	5 部
水	76 部。

[0192] (塗布液 2)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液2を調製した。

水性樹脂組成物 (A-1)	108部
硝酸イットリウム (6水和物)	9部
エチレングリコール	5部
トリメチロールプロパン	10部
グリセリン	5部
水	83部。

[0193] (塗布液3)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液3を調製した。

水性樹脂組成物 (A-2)	92部
硝酸カルシウム (4水和物)	8部
エチレングリコール	5部
トリメチロールプロパン	10部
グリセリン	5部
水	73部。

[0194] (塗布液4)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液4を調製した。

水性樹脂組成物 (A-3)	101部
硝酸カルシウム (4水和物)	8部
エチレングリコール	5部
トリメチロールプロパン	10部
グリセリン	5部
水	75部。

[0195] (塗布液5)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ0.2 μm のフィ

ルタにて加圧濾過し、塗布液 5 を調製した。

水性樹脂組成物 (A-4)	108部
硝酸カルシウム (4水和物)	9部
エチレングリコール	5部
トリメチロールプロパン	10部
グリセリン	5部
水	77部。

[0196] (塗布液 6)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ 0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液 6 を調製した。

水性樹脂組成物 (A-5)	104部
硝酸カルシウム (4水和物)	8部
エチレングリコール	5部
トリメチロールプロパン	10部
グリセリン	5部
水	77部。

[0197] (塗布液 7)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ 0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液 7 を調製した。

水性樹脂組成物 (A-5)	100部
硝酸カルシウム (4水和物)	8部
イソシアネート系架橋剤 (商品名: タケネート (登録商標) WD-725、固形分 100%、NCO% = 15.8%、三井化学社製)	0.5部
エチレングリコール	5部
トリメチロールプロパン	10部
グリセリン	5部
水	75部。

[0198] (塗布液 8)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液8を調製した。

水性樹脂組成物 (A-6)	101部
マロン酸	9部
エチレングリコール	6部
トリメチロールプロパン	10部
グリセリン	5部
水	82部。

[0199] (塗布液9)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液9を調製した。

水性樹脂組成物 (A-7)	105部
マロン酸	9部
エチレングリコール	6部
トリメチロールプロパン	10部
グリセリン	5部
水	83部。

[0200] (塗布液10)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液10を調製した。

水性樹脂組成物 (A-8)	140部
マロン酸	0.5部
エチレングリコール	6部
トリメチロールプロパン	10部
グリセリン	5部
水	80部。

[0201] (塗布液11)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ0.2 μm のフィ

ルタにて加圧濾過し、塗布液 1 1 を調製した。

水性樹脂組成物 (A-9)	145部
マロン酸	0.5部
エチレングリコール	6部
トリメチロールプロパン	10部
グリセリン	5部
水	80部。

[0202] (塗布液 1 2)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ 0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液 1 2 を調製した。

水性樹脂組成物 (A-10)	75部
カチオン性ポリマー (商品名: DK6872、星光PMC社製)	25部
エチレングリコール	6部
トリメチロールプロパン	10部
グリセリン	5部
水	115部。

[0203] (塗布液 1 3) 以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ

0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液 1 3 を調製した。

水性樹脂組成物 (A-10)	106部
多価金属塩類 (硫酸マグネシウム)	7部
エチレングリコール	6部
トリメチロールプロパン	5部
グリセリン	5部
水	69部。

[0204] (塗布液 1 4)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ 0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液 1 4 を調製した。

水性樹脂組成物 (A-10)	98部
----------------	-----

マロン酸	7部
エチレングリコール	6部
トリメチロールプロパン	5部
グリセリン	5部
水	63部。

[0205] (塗布液15)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液15を調製した。

水性樹脂組成物(A-5)	103部
マロン酸	8部
エチレングリコール	5部
トリメチロールプロパン	10部
グリセリン	5部
水	76部。

[0206] (塗布液16)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液16を調製した。

水性樹脂組成物(A-5)	100部
マロン酸	8部
イソシアネート系架橋剤(商品名:タケネート(登録商標)WD-725、固形分100%、NCO%=15.8%、三井化学社製)	1.5部
エチレングリコール	5部
トリメチロールプロパン	10部
グリセリン	5部
水	80部。

[0207] (塗布液17)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液17を調製した。

水性樹脂組成物 (A-5)	91部
マロン酸	8部
イソシアネート系架橋剤 (商品名: WD-725、固形分100%、NCO %=15.8%、三井化学社製)	2部
エチレングリコール	5部
トリメチロールプロパン	10部
グリセリン	5部
水	73部。

[0208] (塗布液18)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ0.2 μ mのフィルタにて加圧濾過し、塗布液18を調製した。

水性樹脂組成物 (A-5)	92部
マロン酸	8部
イソシアネート系架橋剤 (商品名: WD-725、固形分100%、NCO %=15.8%、三井化学社製)	3部
エチレングリコール	5部
トリメチロールプロパン	10部
グリセリン	5部
水	76部。

[0209] (塗布液19)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ0.2 μ mのフィルタにて加圧濾過し、塗布液19を調製した。

水性樹脂組成物 (A-1)	100部
硝酸カルシウム (4水和物)	8部
エチレングリコール	10部
トリメチロールプロパン	10部
グリセリン	5部
水	71部。

[0210] (塗布液 20)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液20を調製した。

水性樹脂組成物 (A-1)	100部
硝酸カルシウム (4水和物)	8部
エチレングリコール	5部
トリメチロールプロパン	20部
グリセリン	5部
水	66部。

[0211] (塗布液 21)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液21を調製した。

水性樹脂組成物 (A-1)	115部
硝酸カルシウム (4水和物)	8部
エチレングリコール	5部
トリメチロールプロパン	10部
グリセリン	10部
水	75部。

[0212] (塗布液 22)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液22を調製した。

アクリル・酢酸ビニル共重合体水性エマルジョン (商品名: AT-39、サイデン化学製)	55部	多価金属塩類 (硫酸マグネシウム)	3部
エチレングリコール	5部		
トリメチロールプロパン	10部		
グリセリン	5部		
水	103部。		

[0213] (塗布液 23)

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液23を調製した。

変性天然ゴム系エマルジョン（商品名：GS5-50、クォーユー化成製）

63部多価金属塩類（硫酸マグネシウム）	3部
エチレングリコール	5部
トリメチロールプロパン	10部
グリセリン	5部
水	103部。

[0214] （塗布液24）

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液24を調製した。

水性樹脂組成物（A-1）	115部
マロン酸	2部
エチレングリコール	3部
トリメチロールプロパン	10部
グリセリン	3部
水	68部。

[0215] （塗布液25）

以下の成分を混合し、十分攪拌して混合後、ポアサイズ0.2 μm のフィルタにて加圧濾過し、塗布液25を調製した。

水性樹脂組成物（A-10）	143部
多価金属塩類（硫酸マグネシウム）	0.1部
エチレングリコール	3部
トリメチロールプロパン	5部
グリセリン	3部
水	60部。

[0216] [インク液の調製]

（顔料分散体Bk1の調製）

顔料（C. 1. ピグメントブラック7）10部、ジョンクリル（登録商標）678（スチレン-アクリル共重合体、BASF社製）2部、純水70部を混合し、これらをバッチ式縦型サンドミル（アイメックス製）に仕込み、0.3mm径のジルコニアビーズを150部充填し、水冷しつつ、5時間分散処理を行った。この分散液を遠心分離機にかけ粗大粒子を除去した後、最終調製物の固形分が約12%、重量平均粒径が100nmの顔料分散体Bk1を得た。

[0217] （ブラックインク1の調製）

下記に記載した配合比で混合し、十分に攪拌を行った後、この混合液を#3500メッシュの金属フィルタで濾過し、中空糸膜による脱気を行って、ブラックインク1を調製した。

顔料分散体Bk1	20部
グリセリン	20部
ジエチレングリコール	10部
水	25部

このインクの水の含有量は56.1%、固形分3.9%であった。

[0218] （顔料分散体Bk2の調製）

顔料（C. 1. ピグメントブラック7）10部、ジョンクリル501（スチレン-アクリル酸樹脂、BASF社製）6部、純水70部を混合し、これらをバッチ式縦型サンドミル（アイメックス製）に仕込み、0.3mm径のジルコニアビーズを150部充填し、水冷しつつ、5時間分散処理を行った。この分散液を遠心分離機にかけ粗大粒子を除去した後、最終調製物の固形分が約12%、重量平均粒径が100nmの顔料分散体Bk2を得た。

[0219] （ブラックインク2の調製）

下記に記載した配合比で混合し、十分に攪拌を行った後、この混合液を#3500メッシュの金属フィルタで濾過し、中空糸膜による脱気を行って、ブラックインク2を調製した。

顔料分散体Bk2	15部
----------	-----

グリセリン	20部
ジエチレングリコール	10部
水	30部

このインクの水の含有量は、56.3%、固形分3.7%であった。

[0220] (ブラックインク3の調製) 下記に記載した配合比で混合し、十分に攪拌を行った後、この混合液を#3500メッシュの金属フィルタで濾過し、中空糸膜による脱気を行って、ブラックインク3を調製した。

顔料分散体Bk2	10部
グリセリン	10部
ジエチレングリコール	5部
水	20部

このインクの水の含有量は、62.5%、固形分4.1%であった。

[0221] (ブラックインク4の調製)

下記に記載した配合比で混合し、十分に攪拌を行った後、この混合液を#3500メッシュの金属フィルタで濾過し、中空糸膜による脱気を行って、ブラックインク4を調製した。顔料分散体Bk2 12部

グリセリン	10部
ジエチレングリコール	5部
水	30部

このインクの水の含有量は、69.8%、固形分3.9%であった。

[0222] (顔料分散体Cの調製)

顔料(C. 1. ピグメントブルー15:3(商品名:ファストゲンブルーFGF、DIC社製))10部、ジョンクリル(登録商標)JDX6500(水溶性アクリル樹脂、BASF社製)2部、純水70部を混合し、これらをバッチ式縦型サンドミル(アイメックス製)に仕込み、0.3mm径のジルコニアビーズを150部充填し、水冷しつつ、5時間分散処理を行った。この分散液を遠心分離機にかけ粗大粒子を除去した後、最終調製物の固形分が約12%、重量平均粒径が100nmの顔料分散体Cを得た。

[0223] (シアンインクの調製)

下記に記載した配合比で混合し、十分に攪拌を行った後、この混合液を#3500メッシュの金属フィルタで濾過し、中空糸膜による脱気を行って、シアンインクを調製した。顔料分散体C 30部

グリセリン	9部
ジエチレングリコール	6部
水	54部。

[0224] (顔料分散体Mの調製)

顔料(C. I. ピグメントレッド122(商品名:DIC社製))10部、ジョンクリル(登録商標)678(スチレン-アクリル共重合体、BASF社製)2部、純水70部を混合し、これらの材料をバッチ式縦型サンドミル(アイメックス製)に仕込み、0.3mm径のジルコニアビーズを150部充填し、水冷しつつ、5時間分散処理を行った。この分散液を遠心分離機にかけ粗大粒子を除去した後、最終調製物の固形分が約12%、重量平均粒径が150nmの顔料分散体Mを得た。

[0225] (マゼンタインクの組成)

下記に記載した配合比で混合し、十分に攪拌を行った後、この混合液を#3500メッシュの金属フィルタで濾過し、中空糸膜による脱気を行って、マゼンタインクを調製した。

顔料分散体M	30部
グリセリン	9部
ジエチレングリコール	6部
水	54部。

[0226] (顔料分散体Yの調製)

顔料(C. I. ピグメントイエロー180(商品名:ノバパーミイエローPH-G、クラリアント社製))10部、ジョンクリル678(スチレン-アクリル共重合体、BASF社製)2部、純水70部を混合し、これらの材料をバッチ式縦型サンドミル(アイメックス製)に仕込み、0.3mm径の

ジルコニアビーズを150部充填し、水冷しつつ、5時間分散処理を行った。この分散液を遠心分離機にかけ粗大粒子を除去した後、最終調製物の固形分が約12%、重量平均粒径が125nmの顔料分散体Yを得た。

[0227] (イエローインクの調製)

顔料分散体Y	30部
グリセリン	9部
ジエチレングリコール	6部
水	54部。

[0228] <画像記録体の形成>

ピエゾ型のインクジェットヘッド（インク液滴量20pl）を配置した単色のプリントが可能なインクジェットプリンタを用いて評価を行った。解像度は720dpi×720dpiに設定した。尚、プリント時には、記録媒体の下方から、接触ヒーターにて、記録媒体として用いる軟質塩化ビニルシート（インク受容面側の表面温度が55℃になるように加熱しながら印字した。画像形成後、更に後乾燥工程として60℃で3分間の加熱処理を施した。より具体的には、インクジェット記録装置として、図1に示すような基本構造を備えるワンパス方式（ラインヘッド方式）のインクジェット記録装置を用いた。印刷用非吸収性基材として厚さ20μmの内面コロナ放電処理有り、二軸延伸ポリプロピレンフィルム「パイレン（登録商標）P2161」（東洋紡社製）を用い、実施例1～4については搬送速度25m/分で、それ以外は搬送速度60m/分で搬送しながら、ローラーコーターで構成された前処理液付与部14より、前処理液1を6.5ml/m²の条件で全面に均一に付与した。次いで、内部に発熱体および送風ファンを備えた乾燥ヒーターを配置した乾燥部18により、印刷用非吸収性基材上に付与した前処理液1中の残留水分量が1質量%となる条件で乾燥を行った。次いで、ヘッドユニット11に前処理液1中の水分を1質量%まで減量した印刷用非吸収性基材を搬送し、ヘッドユニット11より所定のインクを吐出した。なお、乾燥前後での前処理液1中の水分量は、赤外含水量計を用いて測定し、それぞれ

の測定値より水分減量率を求めた。

[0229] ヘッドユニット11を構成する各ヘッド(111、112)は、図2に示すように、それぞれ360dpiの2つのヘッドが、用紙送り方向に垂直な方向において、両者のノズルNが互い違いの配置になるように配置され、印刷用非吸収性基材をカバーする様に複数個配置したラインヘッド方式とした。

[0230] 表1に記載の各インクセットをそれぞれのインクジェットヘッドに装填し、720dpi×720dpiの印字解像度で、インク液滴量として16plで吐出し、Y、M、C、Bkの各色の単色ベタ画像(印字密度100%)、250μm単色細線画像および各色白抜き文字画像を前処理層上に印画して画像形成体1~28を得た。なお、印字の際、搬送する印刷用非浸透性基材背面に設けた温度制御プレート19により、印刷用非吸収性基材の印字面温度が45℃となるように制御を行った。印刷用非吸収性基材の印字面温度は、非接触型の赤外温度計により測定を行った。

[0231] <画質の評価>

上記記録方法により作成した各画像形成体について、下記の評価を行った。

[0232] (滲みの評価)

作成した各色ベタ画像、細線画像、白抜き文字画像について滲み発生の有無を目視観察し、下記の基準に従って滲みの評価を行った。

◎：ベタ画像と白地の境界領域で滲みがなく、細線の太りも無く、白抜き文字が明瞭に描画されている

○：ベタ画像と白地の境界領域で滲みがなく、細線の太りも無く、白抜き文字の描画性がやや劣るが、品質上問題はない

△：ベタ画像と白地の境界領域で滲みがなく、細線の太りも無いが、白抜き文字が認識できない

×：ベタ画像と白地の境界領域で滲みが激しく、細線が太り、10箇所以上滲みがあり、白抜き文字も認識できない。

[0233] (画像濃度の評価)

印字密度100%で作成した各色ベタ画像の濃度およびムラの有無について目視観察し、下記の基準に従って画像濃度の評価を行った。

◎：十分な画像濃度であり、ムラの発生も認められない

○：十分な画像濃度であるが、若干ムラの発生が認められるが実用には支障ない

△：やや画像濃度が低く、ムラの発生が認められ、実用上支障がある

×：画像濃度が明らかに低く、強いムラの発生も認められる。

[0234] <耐擦性の評価>

こすれに対する印刷物の皮膜強度についてテスター産業（株）製学振型摩擦堅牢度試験器AB-301を用いて測定し、以下の評価基準で評価を行った。なお、測定条件は、試験片20mm幅、荷重2.0N、20回往復、対カナキン3号とした。

◎：まったく皮膜がかき取られず、非常に優秀である

○：皮膜のかき取られる面積が10%未満であり、実用上問題ない

△：皮膜のかき取られる面積が10%以上、30%未満であり、実用上支障がある

×：皮膜のかきとられる面積が30%以上であり、実用に耐えられない。

[0235] 上記評価で、いずれも実用レベルは○以上である。

[0236] 実施例1～24、および比較例1～4の評価結果を表1に示す。

[0237]

[表1-1]

No.	画像形成体 No.	前処理液用塗布液	前処理液用塗布液		インク液	架橋剤	架橋体の形状係数		画質		耐擦性
			樹脂組成物	塗布液形成剤			SF1	SF2	歩み	画像濃度	
実施例1	画像形成体1	塗布液1	A-1	環状カルシウム	ブラックインク1	なし	146	135	◎	○	○
実施例2	画像形成体2	塗布液2	A-1	環状イントリウム	シアニンク	なし	145	150	○	○	○
実施例3	画像形成体3	塗布液3	A-2	環状カルシウム	マゼンタインク	なし	156	130	○	○	○
実施例4	画像形成体4	塗布液4	A-3	環状カルシウム	イエローインク	なし	150	135	◎	○	◎
実施例5	画像形成体5	塗布液5	A-4	環状カルシウム	ブラックインク1	なし	122	130	○	○	○
実施例6	画像形成体6	塗布液6	A-5	環状カルシウム	ブラックインク1	なし	150	130	◎	○	◎
実施例7	画像形成体7	塗布液7	A-5	環状カルシウム	ブラックインク1	あり	150	135	◎	◎	◎
実施例8	画像形成体8	塗布液8	A-6	マロン酸	ブラックインク1	なし	152	134	◎	○	◎
実施例9	画像形成体9	塗布液9	A-7	マロン酸	ブラックインク1	なし	148	133	◎	○	◎
実施例10	画像形成体10	塗布液10	A-8	マロン酸	ブラックインク1	なし	130	155	○	○	◎
実施例11	画像形成体11	塗布液11	A-9	マロン酸	ブラックインク1	なし	135	148	○	○	◎
実施例12	画像形成体12	塗布液12	A-10	カチオン性樹脂	ブラックインク1	なし	160	110	○	○	○
実施例13	画像形成体13	塗布液13	A-10	環状マグネシウム	ブラックインク1	なし	180	130	○	○	○
実施例14	画像形成体14	塗布液14	A-10	マロン酸	ブラックインク1	なし	145	135	◎	◎	○
実施例15	画像形成体15	塗布液15	A-5	マロン酸	ブラックインク1	なし	152	132	◎	○	◎
実施例16	画像形成体16	塗布液16	A-5	マロン酸	ブラックインク1	あり	158	134	◎	◎	◎
実施例17	画像形成体17	塗布液17	A-5	マロン酸	ブラックインク1	あり	162	135	◎	◎	◎
実施例18	画像形成体18	塗布液18	A-5	マロン酸	ブラックインク1	あり	155	135	◎	◎	◎
実施例19	画像形成体19	塗布液19	A-1	環状カルシウム	ブラックインク1	なし	153	140	◎	○	○
実施例20	画像形成体20	塗布液20	A-1	環状カルシウム	ブラックインク1	なし	154	141	◎	○	○
実施例21	画像形成体21	塗布液21	A-1	環状カルシウム	ブラックインク1	なし	158	142	◎	○	○
実施例22	画像形成体22	塗布液4	A-3	環状カルシウム	ブラックインク2	なし	145	133	○	○	○
実施例23	画像形成体23	塗布液4	A-3	環状カルシウム	ブラックインク3	なし	144	137	○	○	○
実施例24	画像形成体24	塗布液4	A-3	環状カルシウム	ブラックインク4	なし	131	158	○	○	○

[表1-2]

No.	画像形成体 No.	前処理剤用塗布液	前処理剤用塗布液			インク液	架橋剤	凝集体の形状係数		画像		耐擦性
			樹脂縮成物	凝集体形成剤	架橋剤			SF1	SF2	しみ	画像濃度	
比較例1	画像形成体25	塗布液22	アクリル、酢酸ビニル 共重合体	硫酸マグネシウム		ブラックインク1	なし	110	121	△	×	△
比較例2	画像形成体26	塗布液23	変性天然ゴム	硫酸マグネシウム		ブラックインク1	なし	191	152	×	△	△
比較例3	画像形成体27	塗布液24	A-1	マロン酸		ブラックインク1	なし	193	172	×	×	△
比較例4	画像形成体28	塗布液25	A-10	硫酸マグネシウム		ブラックインク1	なし	112	107	△	×	×

[0239] 次に、インクジェット記録装置として、特開2015-44408号公報

の図4に記載されるような基本構造を有するマルチパス方式（スキャン方式）のインクジェット記録装置を用いて、搬送速度を10m/分にした以外は同様にして、非浸透性基材に、実施例7と同様の組み合わせで前処理層とインク層を形成し、画像形成体29を形成し、実施例25とした。また、比較例1と同様の組み合わせで前処理層とインク層を形成し、画像形成体30を形成し、比較例5とした。

[0240] 実施例25、比較例5の評価結果を表2に示す。

[0241] [表2]

No.	画像形成体No.	樹脂層用塗布液	インク液	架橋剤	凝集体の形状係数		画質		耐擦性
					SF1	SF2	滲み	画像濃度	
実施例25	画像形成体29	塗布液7	ブラックインク1	あり	125	130	○	◎	○
比較例5	画像形成体30	塗布液22	ブラックインク1	なし	105	104	×	×	×

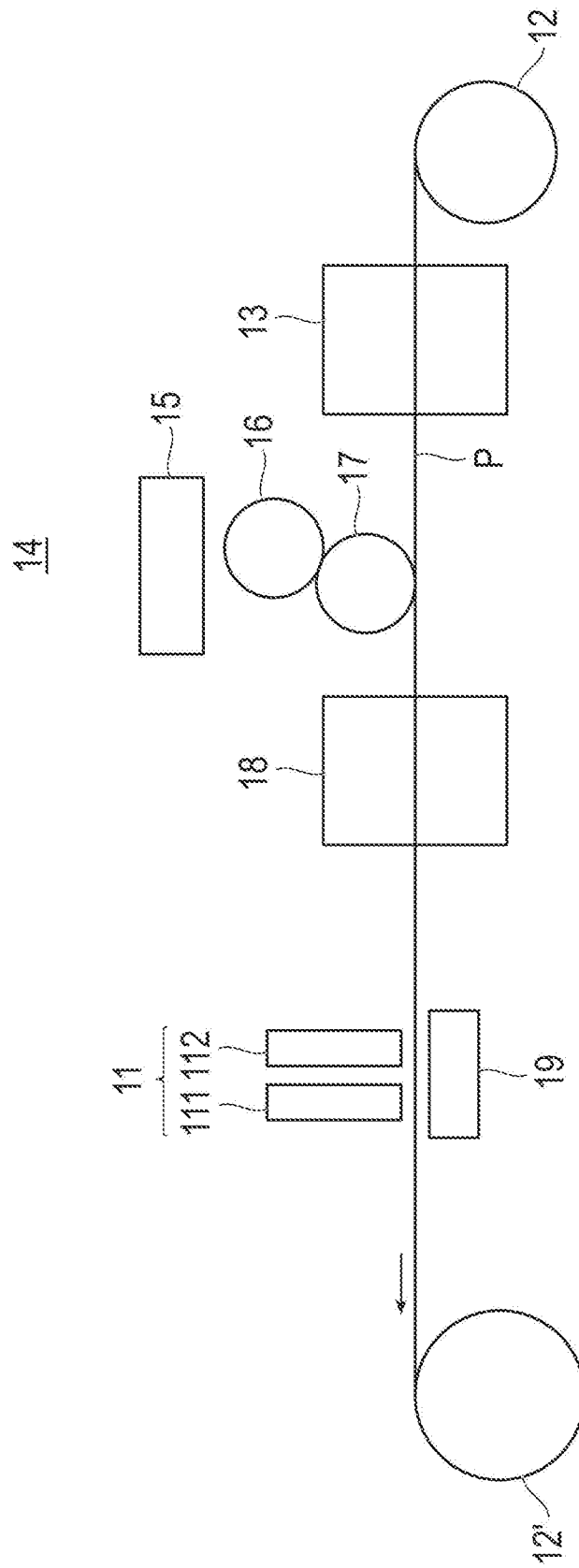
[0242] 以上の評価より、実施例1～25は、画質、耐擦性で、比較例よりも優れていることがわかる。

[0243] 本出願は、2015年7月22日に出願された日本特許出願番号2015-145265号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

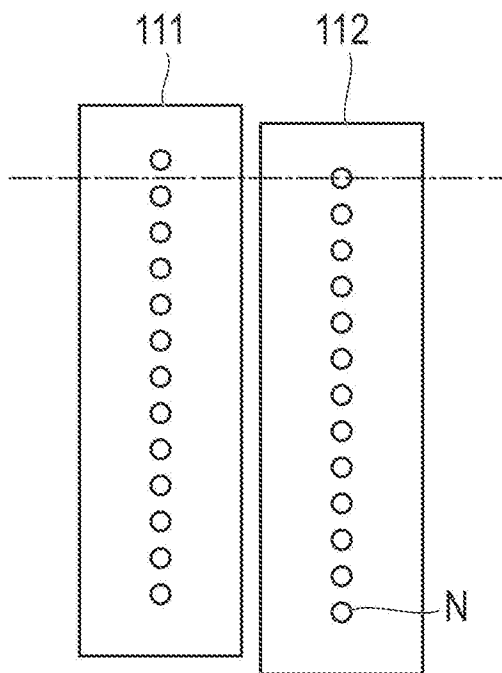
請求の範囲

- [請求項1] 非吸収性記録媒体上に、インク組成物と接触した際に凝集体を形成しうる成分と、樹脂と、を含む前処理層を形成した後に、インク組成物を用いてインク層を形成して得られる画像記録体において、
前記凝集体の形状係数 $S F 1$ の値が $120 \leq S F 1 \leq 180$ であり、
 $S F 2$ の値が $110 \leq S F 2 \leq 160$ である、画像記録体。
- [請求項2] 前記凝集体が架橋成分を含有する、請求項1に記載の画像記録体。
- [請求項3] 非吸収性記録媒体上に、インク組成物と接触した際に凝集体を形成しうる成分と、樹脂と、を含む前処理層を形成し、
前記非吸収性記録媒体の前記前処理層が形成された面に、インクジェット方式によりインク組成物を用いてインク層を形成し、
前記凝集体として、形状係数 $S F 1$ の値が $120 \leq S F 1 \leq 180$ であり、
 $S F 2$ の値が $110 \leq S F 2 \leq 160$ である凝集体を形成する、インクジェット画像記録方法。
- [請求項4] 前記凝集体が架橋成分を含有する、請求項3に記載のインクジェット画像記録方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B41M5/00(2006.01)i, B05D1/26(2006.01)i, B05D5/04(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/50(2006.01)i, B41M5/52(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B41M5/00, B05D1/26, B05D5/04, B41J2/01, B41M5/50, B41M5/52		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016		
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 2015-91640 A (Seiko Epson Corp.), 14 May 2015 (14.05.2015), claims; paragraphs [0039], [0068] to [0072], [0119]; examples & US 2015/0091974 A1 paragraphs [0056], [0087] to [0091], [0140]; examples; claims & EP 2857213 A1 & CN 104512140 A & KR 2015/0039556 A	1-4
X	JP 2000-37945 A (Nichiban Co., Ltd.), 08 February 2000 (08.02.2000), claims; paragraphs [0010], [0020], [0036] to [0038]; examples (Family: none)	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 27 September 2016 (27.09.16)		Date of mailing of the international search report 04 October 2016 (04.10.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068304

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-343811 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 12 December 2000 (12.12.2000), claims; paragraph [0011]; examples & WO 2000/074945 A1 & EP 1114734 A1 paragraphs [0112] to [0119]; examples; claims	1-4
X	JP 2010-125835 A (Fujifilm Corp.), 10 June 2010 (10.06.2010), claims; paragraphs [0038] to [0071], [0093]; examples (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. B41M5/00(2006.01)i, B05D1/26(2006.01)i, B05D5/04(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/50(2006.01)i, B41M5/52(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. B41M5/00, B05D1/26, B05D5/04, B41J2/01, B41M5/50, B41M5/52

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 1971-2016年
 日本国実用新案登録公報 1996-2016年
 日本国登録実用新案公報 1994-2016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 2015-91640 A（セイコーエプソン株式会社）2015.05.14, 特許請求の範囲, [0039], [0068]-[0072], [0119], 実施例 & US 2015/0091974 A1, [0056], [0087]-[0091], [0140], 実施例, 特許請求の範囲 & EP 2857213 A1 & CN 104512140 A & KR 2015/0039556 A	1-4
X	JP 2000-37945 A（ニチバン株式会社）2000.02.08, 特許請求の範囲, [0010], [0020], [0036]-[0038], 実施例（ファミリーなし）	1-4

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

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

国際調査を完了した日 27.09.2016	国際調査報告の発送日 04.10.2016
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 野田 定文 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H	9711
--	---	----	------

C (続き) . 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
X	JP 2000-343811 A (ダイセル化学工業株式会社) 2000.12.12, 特許請求の範囲, [0011], 実施例 & WO 2000/074945 A1 & EP 1114734 A1, [0112]-[0119], 例, 特許請求の範囲	1-4
X	JP 2010-125835 A (富士フイルム株式会社) 2010.06.10, 特許請求の範囲, [0038]-[0071], [0093], 実施例 (ファミリーなし)	1-4