

(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/159054 A1

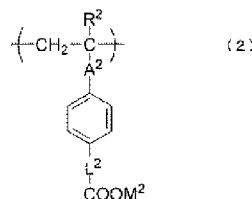
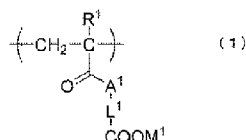
- (51) 国際特許分類:
C09D 11/106 (2014.01) C08F 20/28 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) C08F 20/58 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)
C08F 12/22 (2006.01) C09D 11/30 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060344
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 30 日(30.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-072387 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015) JP
特願 2015-193642 2015 年 9 月 30 日(30.09.2015) JP
特願 2016-062741 2016 年 3 月 25 日(25.03.2016) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 安田 浩司(YASUDA Koji); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 仮屋 俊博(KARIYA Toshihiro); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 帰山 敦史(KAERIYAMA Atsushi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 中島 順子, 外(NAKASHIMA Junko et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松 1 2 5 0 番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (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: AQUEOUS INK COMPOSITION, INK SET, IMAGE FORMATION METHOD, AND RESIN MICROPARTICLES

(54) 発明の名称: 水性インク組成物、インクセット、画像形成方法、及び樹脂微粒子



(57) Abstract: An aqueous ink composition comprising an aqueous medium and resin microparticles made from a resin, wherein the resin has a structural unit represented by general formula (1) or (2) and the content of the resin microparticle is 1 to 15% by mass; an ink set and an image formation method each using the aqueous ink composition; and resin microparticles suitable for the aqueous ink composition. In the formulae, R¹, R² and R³ independently represent a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms; A¹ represents -O- or -NR³-; L¹ represents an alkylene group having 6 to 22 carbon atoms; M¹ and M² independently represent a hydrogen atom, an alkali metal ion or an ammonium ion; A² represents a single bond, -COO- or -CONH-; and L² represents a bivalent linking group having 6 to 23 carbon atoms. AA Formula

(57) 要約: 水性媒体と樹脂から構成される樹脂微粒子とを含有し、樹脂が一般式 (1) 又は (2) で表される構造単位を有し、樹脂微粒子の含有量が 1 ~ 15 質量%である水性インク組成物、これを用いたインクセット及び画像形成方法並びに上記水性インク組成物用として好適な樹脂微粒子: R¹、R²及びR³は水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す。A¹は—O—又は—NR³—を示す。L¹は炭素数 6 ~ 22 のアルキレン基を示す。M¹及びM²は水素原子、アルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンを示す。A²は単結合、—COO—又は—CONH—を示す。L²は炭素数 6 ~ 23 の 2 価の連結基を示す。

WO 2016/159054 A1

明 細 書

発明の名称：

水性インク組成物、インクセット、画像形成方法、及び樹脂微粒子 技術分野

[0001] 本発明は、水性インク組成物、インクセット、画像形成方法、及び樹脂微粒子に関する。

背景技術

[0002] 画像データ信号に基づき、紙等の記録媒体に画像を形成する画像記録方法として、電子写真方式、昇華型及び溶融型熱転写方式、インクジェット方式などの記録方法がある。

インクジェット記録方法は、印刷版を必要とせず、画像形成部のみにインクを吐出して記録媒体上に直接画像形成を行うため、インクを効率的に使用でき、ランニングコストが安い。更に、インクジェット記録方法は印刷装置も従来の印刷機に比べ比較的低コストで、小型化も可能であり、騒音も少ない。このように、インクジェット記録方法は他の画像記録方式に比べて種々の利点を兼ね備えている。

[0003] インクジェット記録方法に用いるインクには、目的の画像を精度良く、安定して形成するために、ノズルから所望量のインクを安定的に吐出できる吐出安定性が求められる。

また、インクジェット記録方法においては、記録媒体上に予めインク中の成分を凝集させるための処理剤を付与し、記録媒体上に吐出されたインクを凝集させ、インクの定着を促進する技術が知られている。この技術においては、画像形成のスループットをより高めるために、処理剤によりインクの凝集速度を迅速化することが求められている。

上記の要求を満たすべくインク組成物の改良が進められてきている。例えば特許文献1には、水不溶性着色粒子と、カルボン酸塩系乳化剤と水不溶性ポリマーとを含む水不溶性粒子とを含有する水性インク組成物が記載され、

このインク組成物が、酸性化合物を含む処理液による凝集反応速度が高く、また、経時安定性や吐出安定性にも優れていると記載されている。

また、特許文献2には、顔料と水と水溶性有機溶媒とを含有し、さらに顔料の分散剤として水溶性共重合体を含有するインクジェット用インクが記載され、このインクが吐出安定性に優れ、高画像濃度の記録を可能とし、またインクの保存安定性も向上すると記載されている。

さらに特許文献3には、特定構造の（メタ）アクリル酸エステルを含む共重合体と有機金属キレート化合物を含む水性印刷インキが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5 2 1 3 3 8 2 号公報

特許文献2：特開2 0 1 4 - 1 5 2 2 0 4 号公報

特許文献3：特開平4 - 3 3 5 0 7 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] インクジェット記録方法はこれまで主にオフィスプリンタやホームプリンタの分野で用いられてきたが、近年は、商業印刷分野にまでその利用が拡大し、インクジェット記録の高速化も進んでいる。これに伴いインクの凝集性、吐出安定性に対する要求は年々高度化している状況にある。

本発明は、インクジェット記録方法に適用した際の吐出安定性に優れ、処理剤によるインクの凝集速度も高めることができ、さらに形成した画像の色濃度も高めることが可能な水性インク組成物、このインク組成物とインク組成物を凝集させるための処理剤とを含むインクセット、このインク組成物を用いた画像形成方法を提供することを課題とする。また本発明は、インク組成物に配合することにより、インク組成物に吐出安定性を付与することができ、また処理剤によるインク組成物の凝集速度を高めることができ、さらに形成した画像の色濃度を高めることも可能とする樹脂微粒子を提供すること

を課題とする。

課題を解決するための手段

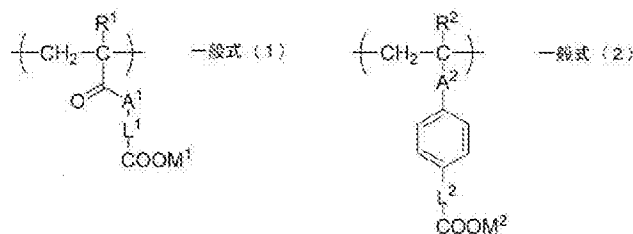
[0006] 本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、カルボキシ基又はその塩と特定鎖長の中鎖アルキレン基とが連結した構造を有する繰り返し単位、あるいはカルボキシ基又はその塩とフェニレンとが特定鎖長の連結基を介して連結した構造を有する繰り返し単位を含有する樹脂の微粒子を、水性媒体中に特定量含有させたインク組成物が、インクジェット記録のインクとして用いた際の吐出安定性に優れ、処理剤によるインクの凝集速度も大きく、さらにこのインク組成物を用いて形成した画像の色濃度も高めることができることを見出した。本発明はこれらの知見に基づきさらに検討を重ね、完成されるに至ったものである。

[0007] 本発明の上記課題は下記的手段により解決された。

[0008] [1]

少なくとも水性媒体と、樹脂から構成される樹脂微粒子と、を含有する水性インク組成物であって、上記樹脂が下記一般式(1)又は(2)で表される構造単位を有し、上記水性インク組成物中の上記樹脂微粒子の含有量が1～15質量%である、水性インク組成物：

[化1]



一般式(1)中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 A^1 は $-O-$ 又は $-NR^3-$ を示し、 R^3 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、 L^1 は炭素数6～22のアルキレン基を示し、 M^1 は水素原子、アルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンを示す。

一般式(2)中、 R^2 は R^1 と同義であり、 A^2 は単結合、 $-COO-$ 又は $-$

CONH-を示し、 L^2 は炭素数6～23の2価の連結基を示し、 M^2 は M^1 と同義である。

〔2〕

上記樹脂中、上記一般式（1）又は（2）で表される構造単位の合計含有量が、1～20質量%である、〔1〕に記載の水性インク組成物。

〔3〕

上記樹脂が上記一般式（1）で表される構造単位を含有する、〔1〕又は〔2〕に記載の水性インク組成物。

〔4〕

上記樹脂が、芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位を含有する〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載の水性インク組成物。

〔5〕

上記樹脂中、上記の芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位の合計含有量が5～50質量%である〔4〕に記載の水性インク組成物。

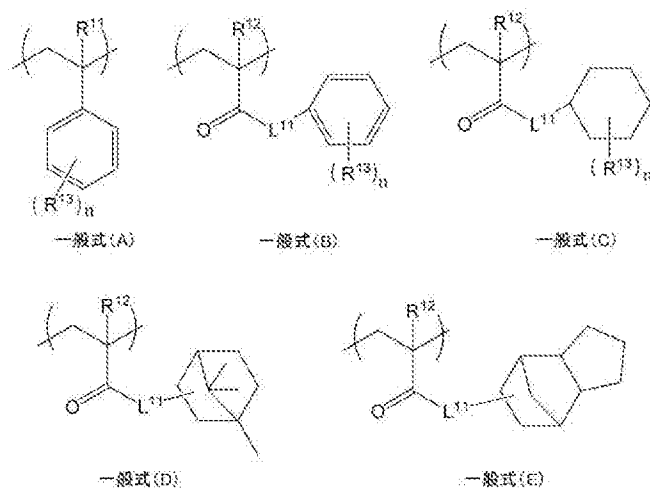
〔6〕

上記樹脂中、上記一般式（1）または（2）で表される構造単位の合計含有量をX質量%とし、上記の芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位の合計含有量をZA質量%としたとき、XとZAの比が、 $X : ZA = 1 : 0.5 \sim 2.5$ である、〔4〕または〔5〕に記載の水性インク組成物。

〔7〕

上記の芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位が下記一般式（A）～（E）のいずれかで表される、〔4〕～〔6〕のいずれか1つに記載の水性インク組成物。

[化2]



一般式(A)～(E)中、 R^{11} および R^{12} は、各々独立にメチル基又は水素原子を示し、 R^{13} は、各々独立に鎖状又は分岐状の炭素数が1～10のアルキル基であり、 n は0～5の整数であり、 L^{11} は単結合又は炭素数1～18の直鎖、分岐もしくは環状のアルキレン基、炭素数6～18のアリーレン基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、もしくは、これらを2個以上連結して形成される2価の連結基を示す。

[8]

上記樹脂が、有機概念図における I/O 値が1.0以上3.5未満であるモノマー由来の構造単位を含有する〔1〕～〔7〕のいずれか1つに記載の水性インク組成物。

[9]

上記樹脂中、上記の有機概念図における I/O 値が1.0以上3.5未満であるモノマー由来の構造単位の合計含有量が1～40質量%である〔8〕に記載の水性インク組成物。

[10]

上記樹脂中、上記一般式(1)または(2)で表される構造単位の合計含有量をX質量%とし、上記の有機概念図における I/O 値が1.0以上3.5未満であるモノマー由来の構造単位の合計含有量をZB質量%としたとき

、XとZ Bの比が、 $X : Z B = 1 : 0.4 \sim 1.0$ である、〔8〕または〔9〕に記載の水性インク組成物。

〔11〕

上記樹脂中、スルホ基又はその塩の含有量が 0.13 mmol/g 以下である、〔1〕～〔10〕のいずれか1つに記載の水性インク組成物。

〔12〕

上記一般式(1)において、 A^1 が $-NR^3-$ である、〔1〕～〔11〕のいずれか1つに記載の水性インク組成物。

〔13〕

上記樹脂が、末端にスルホ基又はその塩を有しない重合開始剤残基を有する、〔1〕～〔12〕のいずれか1つに記載の水性インク組成物。

〔14〕

上記樹脂の重量平均分子量が8万以上である、〔1〕～〔13〕のいずれか1つに記載の水性インク組成物。

〔15〕

インクジェット記録方法に用いる、〔1〕～〔14〕のいずれか1つに記載の水性インク組成物。

〔16〕

顔料を含有する、〔1〕～〔15〕のいずれか1つに記載の水性インク組成物。

〔17〕

〔16〕に記載の水性インク組成物と、このインク組成物を凝集させるための処理剤と、を含むインクセット。

〔18〕

〔16〕に記載の水性インク組成物を用いた画像形成方法。

〔19〕

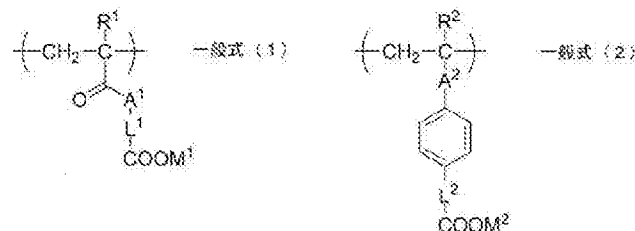
〔16〕に記載の水性インク組成物を凝集させるための処理剤を記録媒体上に付与する処理剤付与工程と、

処理剤付与工程後の記録媒体上に〔16〕に記載の水性インク組成物を付与して画像を形成するインク付与工程と、を含む、画像形成方法。

〔20〕

下記一般式（1）又は一般式（2）で表される構造単位を有する樹脂からなる樹脂微粒子。

〔化3〕



一般式（1）中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 A^1 は $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^3-$ を示し、 R^3 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、 L^1 は炭素数6～22のアルキレン基を示し、 M^1 は水素原子、アルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンを示す。

一般式（2）中、 R^2 は R^1 と同義であり、 A^2 は単結合、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{CONH}-$ を示し、 L^2 は炭素数6～23の2価の連結基を示し、 M^2 は M^1 と同義である。

〔0009〕 本明細書において、特に断りがない限り、特定の符号で表示された置換基、連結基、配位子、繰り返し単位等（以下、置換基等という）が複数あるとき、あるいは複数の置換基等を同時もしくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよい。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。

本明細書において、各置換基の例として説明される各基の「基」は無置換の形態及び置換基を有する形態のいずれも包含する意味に用いる。例えば、「アルキル基」は置換基を有してもよいアルキル基を意味する。

本明細書において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートの両者を含む意味に用いる。このことは、「（メタ）アクリル

酸」、「（メタ）アクリルアミド」および「（メタ）アクリロイル基」についても同様である。

本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本発明において「インクの凝集性」とは、処理剤によりインク組成物を凝集させることで、インク組成物の記録媒体上での広がりを抑制し、適切なサイズに制御される性能を意味する。

発明の効果

[0010] 本発明の水性インク組成物及びインクセットは、インクジェット記録方法に適用した際の吐出安定性に優れ、かつ処理剤によるインクの凝集速度も大きく、インクの凝集性に優れ、さらにこれらを用いて形成した画像の色濃度も高めることができる。

本発明の画像形成方法によれば、記録媒体に付与したインクの凝集速度をより高めることができ、且つ、色濃度も高められた画像を形成することができる。

本発明の樹脂微粒子は、これをインク組成物に配合することにより、インク組成物に吐出安定性を付与することができ、また、処理剤によるインク組成物の凝集反応速度を適宜に高めることができる。さらに本発明の樹脂微粒子をインク組成物に配合することにより、形成した画像の色濃度も高めることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の水性インク組成物、インクセット、画像形成方法及び樹脂微粒子の好ましい実施形態について以下に説明する。

[0012] [インク組成物]

本発明の水性インク組成物は、少なくとも水性媒体と特定構造の樹脂からなる樹脂微粒子とを含有する。また、水性インク組成物は、通常は顔料を含有する。インク組成物が顔料を含有しない場合は、クリアインクとして使用することができ、顔料を含有する場合はカラー画像形成用途に用いることが

できる。

[0013] <水性媒体>

本発明に用いる水性媒体は少なくとも水を含み、必要に応じて水溶性有機溶剤の少なくとも1種を含んで構成される。

本発明に用いる水としては、イオン交換水、蒸留水などのイオン性不純物を含まない水を用いることが好ましい。また、インク組成物における水の含有率は、目的に応じて適宜選択されるが、通常、10～95質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましく、20～70質量%であることがさらに好ましい。

[0014] — 水溶性有機溶剤 —

本発明における水性媒体は水溶性有機溶剤の少なくとも1種を含むことが好ましい。水溶性有機溶剤を含有することで、乾燥防止、湿潤あるいは浸透促進の効果を得ることができる。ここで乾燥防止とは、噴射ノズルのインク吐出口にインクが付着乾燥して凝集体ができ目詰まりするのを防止することを意味する。乾燥防止や湿潤には、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。また水溶性有機溶剤は、紙へのインク浸透性を高める浸透促進剤として用いることができる。

[0015] 水溶性有機溶剤の例としては、例えば、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルカンジオール（多価アルコール類）；糖アルコール類；エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数1～4のアルキルアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-isopropylエーテル、ジエチレングリコールモノ-isopropylエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、

エチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-*i*s α -プロピルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*i*s α -プロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類等が挙げられる。これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

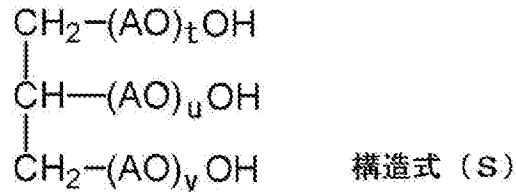
[0016] 乾燥防止や湿潤の目的としては、多価アルコール類が有用であり、例えば、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオールなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0017] 浸透促進の目的としては、ポリオール化合物が好ましく、脂肪族ジオールが好適である。脂肪族ジオールとしては、例えば、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3, 3-ジメチル-1, 2-ブタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールなどが挙げられる。これらの中でも、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールが好ましい例として挙げることができる。

[0018] また本発明における水溶性有機溶剤としては、記録媒体におけるカール発生抑制の点から、下記構造式(S)で表される化合物の少なくとも1種を含

有することが好ましい。

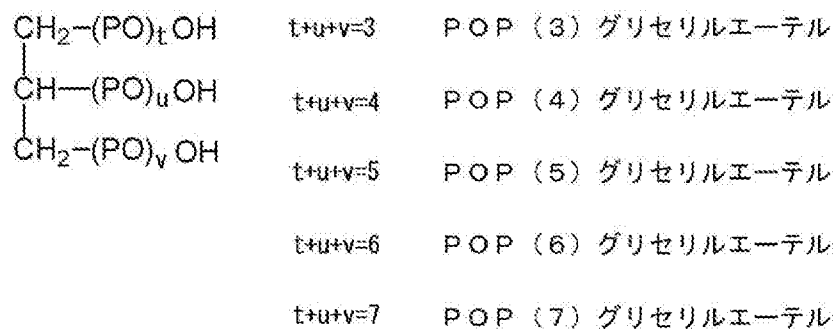
[0019] [化4]



[0020] 構造式 (S) において、 t 、 u 、及び v は、それぞれ独立に1以上の整数を表し、 $t+u+v=3\sim 15$ を満たし、 $t+u+v$ は $3\sim 12$ の範囲が好ましく、 $3\sim 10$ の範囲がより好ましい。 $t+u+v$ の値は、3以上であると良好なカール抑制力を示し、15以下であると良好な吐出性が得られる。構造式 (S) 中、AOは、エチレンオキシ基 (EO) 及びプロピレンオキシ基 (PO) の少なくとも一方を表し、中でもプロピレンオキシ基が好ましい。上記 (AO) $_t$ 、(AO) $_u$ 、及び (AO) $_v$ における各AOはそれぞれ同一でも異なってもよい。

以下、上記構造式 (S) で表される化合物の例を示す。但し、本発明はこれに限定されるものではない。尚、例示化合物中、「POP (3) グリセリルエーテル」との記載は、グリセリンにプロピレンオキシ基が合計で3つ結合したグリセリルエーテルであることを意味し、他の記載についても同様である。

[0021] [化5]



[0022] さらに本発明における水溶性有機溶剤は、記録媒体におけるカール発生抑

制の点から、以下に例示する水溶性有機溶剤 (i) ~ (vii) であることも好ましい。

(i) $n - C_4H_9O(AO)_4 - H$ (AO = EO 又は PO で、比率は EO : PO = 1 : 1)

(ii) $n - C_4H_9O(AO)_{10} - H$ (AO = EO 又は PO で、比率は EO : PO = 1 : 1)

(iii) $HO(AO)_{40} - H$ (AO = EO 又は PO で、比率は EO : PO = 1 : 3)

(iv) $HO(AO)_{55} - H$ (AO = EO 又は PO で、比率は EO : PO = 5 : 6)

(v) $HO(PO)_3 - H$

(vi) $HO(PO)_7 - H$

(vii) 1, 2-ヘキサジオール

[0023] 本発明のインク組成物中に含まれる全水溶性有機溶剤中、上記構造式 (S) で表される化合物及び上記例示化合物 (i) ~ (vii) の含有量は、合計で 3 質量%以上が好ましく、4 質量%以上がより好ましく、更に 5 質量%以上が好ましい。上記範囲とすることにより、インクの安定性や吐出性を悪化させずにカールを抑制することができ好ましい。

[0024] 本発明において水溶性有機溶剤は、1 種単独で使用しても、2 種類以上混合して使用してもよい。

また水溶性有機溶剤のインク組成物における含有量としては、1 質量%以上 60 質量%以下が好ましく、より好ましくは 5 質量%以上 40 質量%以下であり、さらに好ましくは 7 質量%以上 30 質量%以下である。

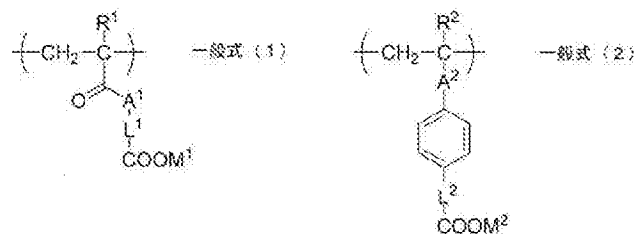
[0025] <樹脂微粒子>

i) 一般式 (1) 又は (2) で表される構造単位

本発明の水性インク組成物は、樹脂微粒子として、下記一般式 (1) 又は (2) で表される構造単位を有する樹脂から構成される樹脂微粒子 (以下、単に「本発明に用いる樹脂微粒子」ともいう) を少なくとも含有する。本発

明に用いる樹脂微粒子の樹脂（本発明の樹脂微粒子を構成する樹脂）は、一般式（１）で表される構造単位を有し且つ一般式（２）で表される構造単位を有しない構造であってもよく、一般式（２）で表される構造単位を有し且つ一般式（１）で表される構造単位を有しない構造であってもよく、また、一般式（１）の構造単位と一般式（２）の構造単位の両構造単位を有する構造であってもよい。本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂は、少なくとも下記一般式（１）で表される構造単位を有することが好ましい。

[0026] [化6]



[0027] 一般式（１）中、 R^1 は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を示す。 R^1 は水素原子又はメチル基が好ましく、より好ましくはメチル基である。

[0028] A^1 は $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^3-$ を示す。 R^3 は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基である。 A^1 は $-\text{NR}^3-$ が好ましく、 $-\text{NH}-$ であることがより好ましい。

[0029] L^1 は炭素数６～２２のアルキレン基を示す。このアルキレン基は直鎖でも分岐を有していてもよく、吐出安定性と樹脂微粒子の安定性の観点から直鎖であることが好ましい。 L^1 は好ましくは炭素数８～２２、より好ましくは炭素数８～１８、さらに好ましくは炭素数８～１６、さらに好ましくは炭素数８～１４、さらに好ましくは１０～１２のアルキレン基、さらに好ましくは炭素数１１のアルキレン基である。

[0030] M^1 は水素原子、アルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンを示す。吐出安定性と樹脂微粒子の安定性の観点から、 M^1 はアルカリ金属イオンがより好ましく、ナトリウムイオン又はカリウムイオンがさらに好ましく、カリウムイオンがさらに好ましい。

[0031] 一般式(2)中、 R^2 及び M^2 は、それぞれ R^1 及び M^1 と同義であり、好ましい形態も同じである。

A^2 は単結合、 $-COO-$ 又は $CONH-$ を示し、単結合が好ましい。

L^2 は炭素数6～23の2価の連結基である。この2価の連結基に特に制限はなく、合成上の観点からは、 $-C(=O)NR^4-(CH_2)_n-$ 又は $-C(=O)O-(CH_2)_n-$ が好ましく、 $-C(=O)NR^4-(CH_2)_n-$ がさらに好ましい。ここで、 R^4 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、水素原子が好ましい。また、 n は5～22の整数であり、6～18がより好ましく、7～15がさらに好ましく、8～14がさらに好ましく、10～12がさらに好ましく、11が最も好ましい。

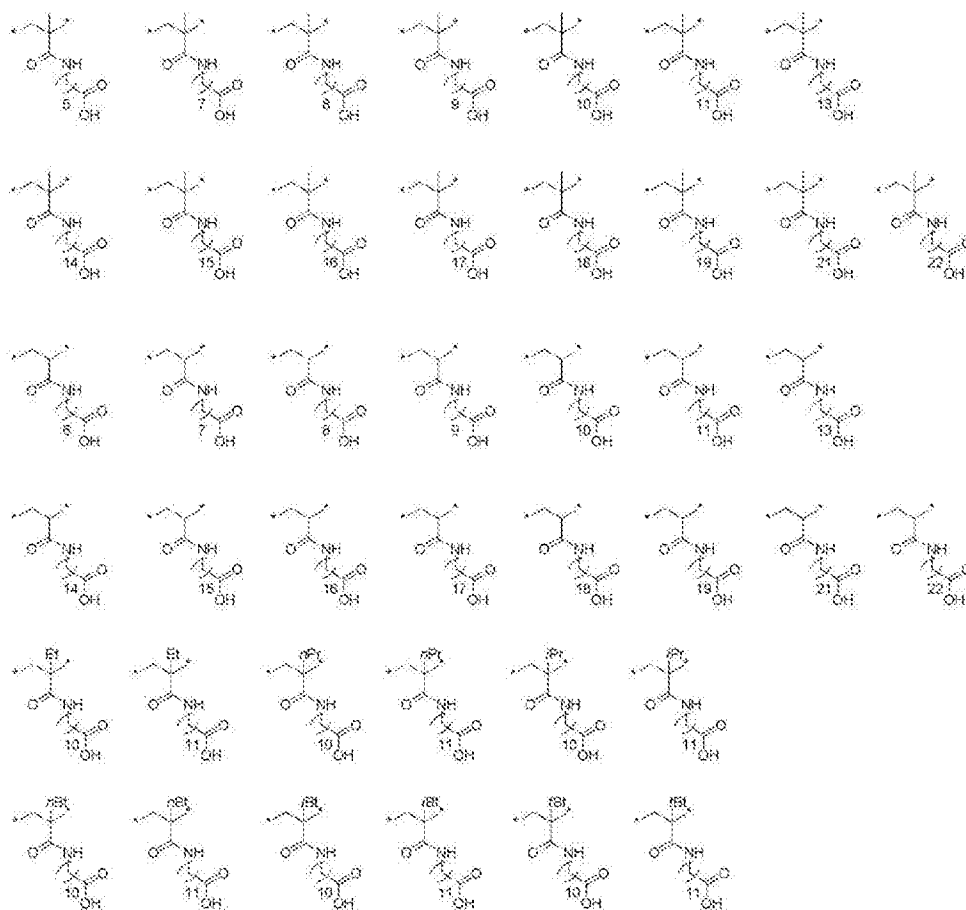
[0032] 本発明の水性インク組成物は、本発明に用いる樹脂微粒子を1～15質量%含有し、1～10質量%含有することが好ましく、4～10質量%含有することがより好ましい。本発明の水性インク組成物は、本発明に用いる樹脂微粒子を1～15質量%含有することにより、インク組成物の凝集性、色濃度を向上させることができ、さらに吐出安定性も良好である。

[0033] 本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂中、上記一般式(1)又は(2)で表される構造単位の合計含有量は、凝集性、色濃度、吐出安定性、樹脂微粒子の安定性の観点から、0.5～30質量%であることが好ましく(すなわち、本発明に用いる樹脂微粒子は一般式(1)の構造単位を有しない場合は一般式(2)の構造単位の含有量が、一般式(2)の構造単位を有しない場合は一般式(1)の構造単位の含有量が、一般式(1)の構造単位と一般式(2)の構造単位の両構造単位を含有する場合は両構造単位の含有量の合計が、0.5～30質量%であることが好ましく)、1～20質量%がより好ましく、2～10質量%がさらに好ましい。

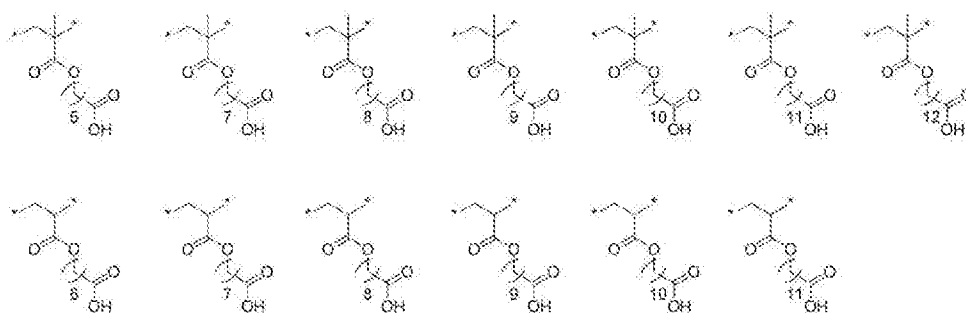
[0034] 以下に、上記一般式(1)又は(2)で表される構造単位の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下で示す構造単位の好ましい具体例は、上記一般式(1)中の M^1 及び一般式(2)中の M^2 が水素原子である構造を示すが、この水素原子に代えて、アルカリ金属イ

オン又はアンモニウムイオンを採用した形態も、上記一般式（１）又は（２）で表される構造単位として好ましい。下記構造単位において、E t はエチル基、P r はプロピル基、B t はブチル基を示す。＊は連結部位を示す。

[0035] [化7]

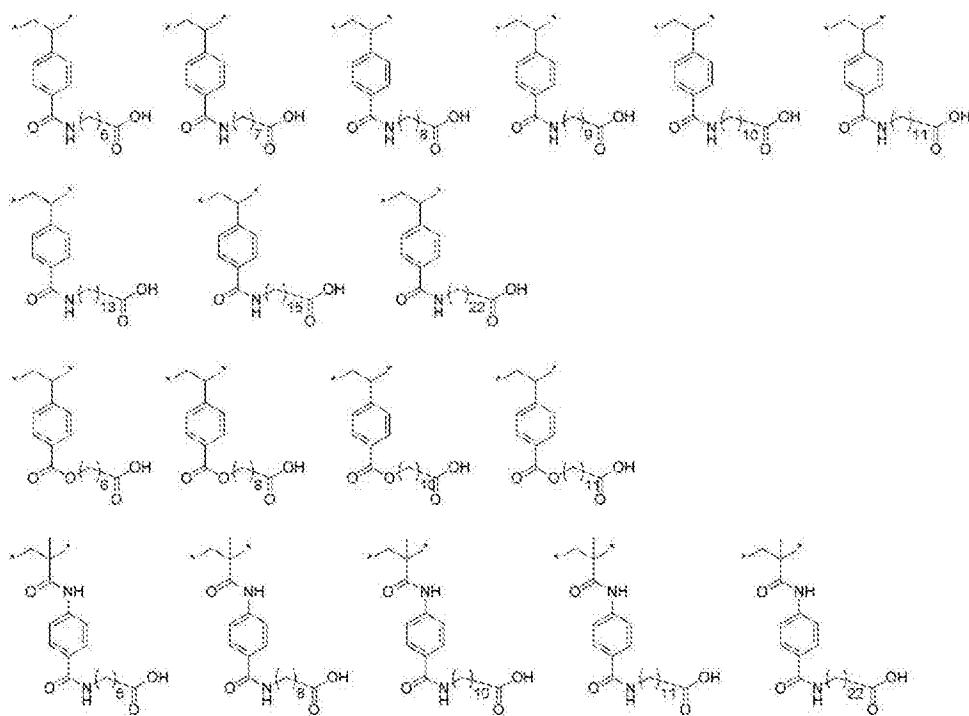


[0036] [化8]

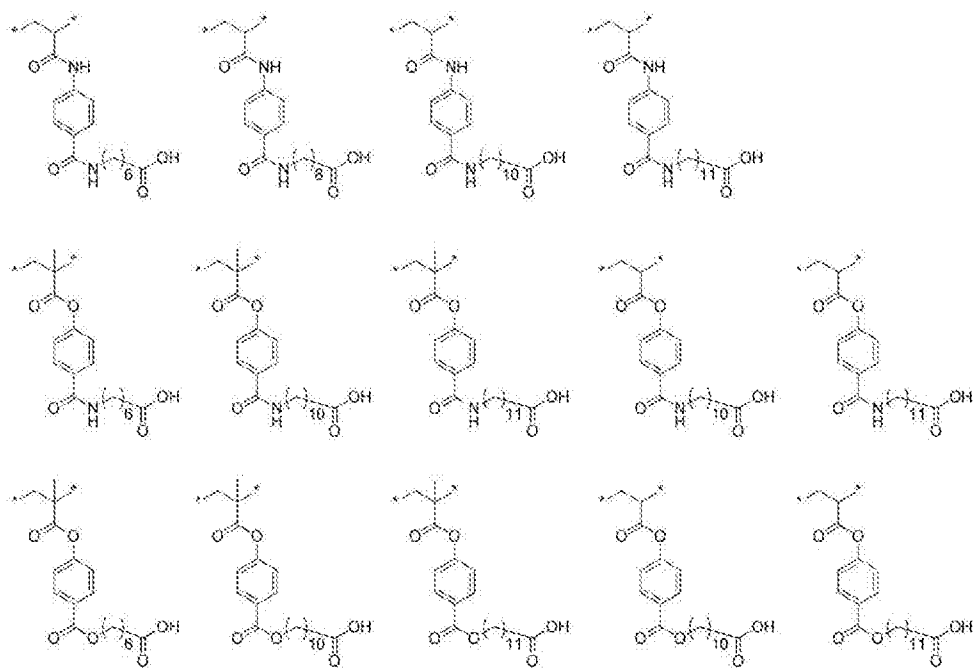


[0037]

[化9]



[0038] [化10]



[0039] i i) その他の構造単位

本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂を構成する、上記一般式（１）又は（２）

）で表される構造単位以外の構造単位（以下、単に「他の構造単位」という）としては特に制限はなく、好適な例としては、特開 2001-181549 号公報及び特開 2002-88294 号公報に記載されている構造単位を挙げることができる。

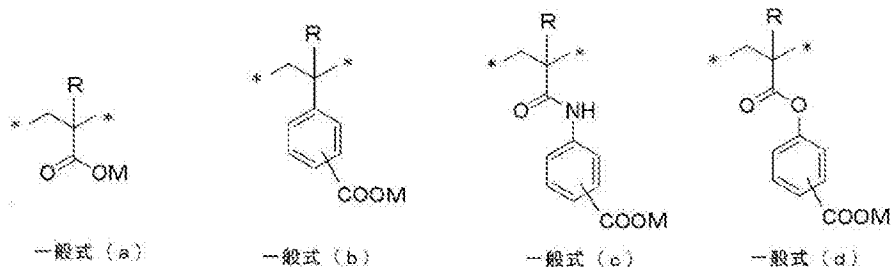
[0040] なかでも、本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂は他の構造単位として、アルキル基の炭素数が 2～15（好ましくは炭素数 4～12、さらに好ましくは炭素数 4～10）のアルキル（メタ）アクリレート由来の構造単位（以下「構造単位（i）」という）を含有することが好ましい。本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂中、構造単位（i）の合計含有量（樹脂中に構造単位（i）が 1 種含有される場合は、この 1 種の含有量を意味し、構造単位（i）が 2 種以上含有される場合は、これら 2 種以上の含有量の合計を意味する。）は、5～90 質量%が好ましく、10～70 質量%がより好ましく、20～55 質量%が好ましく、25～50 質量%がより好ましく、30～45 質量%がさらに好ましい。

また、本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂は他の構造単位としてメチル（メタ）アクリレート及び後述するスチレン由来の構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を含有することが好ましい。本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂中、メチル（メタ）アクリレート及びスチレン由来の構造単位から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位の合計含有量（すなわち、本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂が、メチル（メタ）アクリレートとスチレンのうちメチル（メタ）アクリレート由来の構造単位のみを含む場合は、メチル（メタ）アクリレート由来の構造単位の含有量を意味し、メチル（メタ）アクリレートとスチレンのうちスチレン由来の構造単位のみを含む場合は、スチレン由来の構造単位の含有量を意味し、メチル（メタ）アクリレート由来の構造単位とスチレン由来の構造単位の両者を含む場合はこれらの含有量の合計を意味する）は、5～90 質量%が好ましく、10～85 質量%がより好ましく、20～80 質量%がさらに好ましく、30～70 質量%がさらに好ましく、40～60 質量%がさらに好ましい。

本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂は、他の構造単位として上記構造単位（i）を有し、且つ、メチル（メタ）アクリレート由来の構造単位及びスチレン由来の構造単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位を有することが好ましい。メチル（メタ）アクリレート由来の構造単位及びスチレン由来の構造単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位を有することにより、樹脂微粒子を調製した際の収率が向上し、かつ樹脂微粒子のガラス転移温度（ T_g ）を適切な範囲に調整することが可能となり、得られる画像の耐傷性、耐ブロッキング性が向上する。尚、耐傷性とは外部から力を加えた際に画像が傷付いたり剥がれたりしない画像強度特性であり、耐ブロッキング性とは画像を形成した記録媒体を積み重ねた際等に、重ねた記録媒体の表裏の間の色移りや記録媒体同士が画像を介して接着する現象を防ぐ性能である。

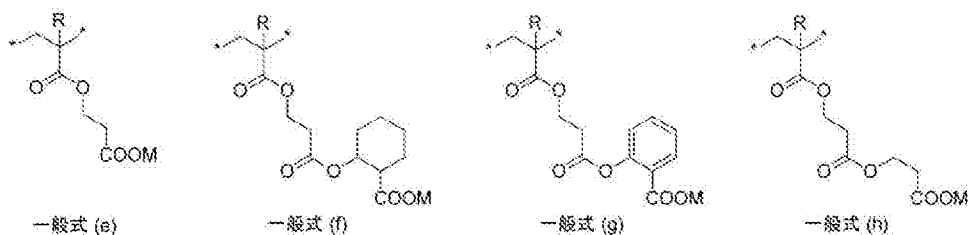
[0041] さらに、本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂は、他の構造単位として上記の構造単位に加え、置換基として $-COOM$ （ M は一般式（1）における M^1 と同義であり、好ましい形態も同じである）を有する構造単位を有することが好ましい。他の構造単位として $-COOM$ を有する構造単位を有することにより、樹脂微粒子の安定性を向上させることができる。この $-COOM$ を有する構造単位は、好ましくは下記一般式（a）～（h）の各式で表される構造単位から選ばれる構造単位である。下記式中、*は連結部位を示す。

[0042] [化11]



[0043]

[化12]



[0044] 上記一般式 (a) ~ (h) の各式で表される構造単位の中でも、インクの凝集性の観点から、本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂は一般式 (b)、(c)、(d) 及び (g) の各式で表される構造単位から選ばれる構造単位を有することが好ましく、一般式 (b) 及び (c) の各式で表される構造単位から選ばれる構造単位を有することが特に好ましい。一般式 (b)、(c)、(d) 及び (g) の各式で表される構造単位から選ばれる構造単位を有することにより凝集性が高められる理由は定かではないが、以下のように推定される。すなわち、水中での樹脂微粒子の凝集は、処理剤の作用によって樹脂微粒子の荷電等が変化して分散性が低下し、樹脂微粒子間の疎水性部位同士の相互作用が高められて生じると考えられる。疎水性基である芳香族基を有する構造単位を一定量含有する構造をとることにより凝集性がより向上すると推定される。

本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂が、一般式 (a)、(e)、(f) 及び (h) の各式で表される構造単位から選ばれる構造単位を有する場合には、インクの凝集性の観点から、他の成分としてさらにスチレン由来の構造単位を有する形態が好ましい。

[0045] 上記一般式中、Rは水素原子又はメチル基を示す。

また、本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂中、上記一般式 (a) ~ (h) の各式で表される構造単位の合計含有量（本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂が、上記一般式 (a) ~ (h) の各式で表される構造単位のうち1種を含有する場合は、この1種の構造単位の含有量を意味し、2種以上有する場合は、これら2種以上の構造単位の含有量の合計を意味する。）は1~20質量%

が好ましく、2～15質量%がより好ましく、3～10質量%がさらに好ましい。

[0046] また、本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂は、他の構造単位として上記の構造単位に加え、芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位を含有することも好ましい。ただし、上記芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位は、 COOM^a (M^a は、上記一般式(2)における M^2 と同義であり、好ましい形態も同じである。)を有さない。

上記芳香族環は、芳香族炭化水素環(炭素数は6～20が好ましい。)および芳香族ヘテロ環(環構成原子に酸素原子、硫黄原子および窒素原子のいずれかを有し、5または6員環の芳香族ヘテロ環がより好ましく、縮環していてもよい。芳香族ヘテロ環を構成する炭素数は2～20が好ましい。)が挙げられ、芳香族炭化水素環が好ましく、なかでもベンゼン環又はナフタレン環がより好ましい。

上記脂肪族環(すなわち、芳香族環でない環)は、芳香族性を示さない限り、飽和でも不飽和でもよく、橋かけされていてもよく、単環でも多環でもよい。上記脂肪族環として、脂肪族炭化水素環(3～6員環が好ましく、5又は6員環がより好ましい。炭素数は3～20が好ましく、5～16がより好ましく、6～10がさらに好ましい。)および脂肪族ヘテロ環(環構成原子に酸素原子、硫黄原子および窒素原子のいずれかを有し、5員環または6員環の脂肪族ヘテロ環がより好ましい。脂肪族ヘテロ環を構成する炭素数は2～20が好ましい。)が挙げられ、脂肪族炭化水素環が好ましい。かかる脂肪族炭化水素環の好ましい例として、シクロアルカン、シクロアルケン、シクロアルキン、環式テルペン、が挙げられ、シクロアルカン、環式テルペンが好ましく、具体例としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、ノルボルナン環、アダマンタン環、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン環、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]

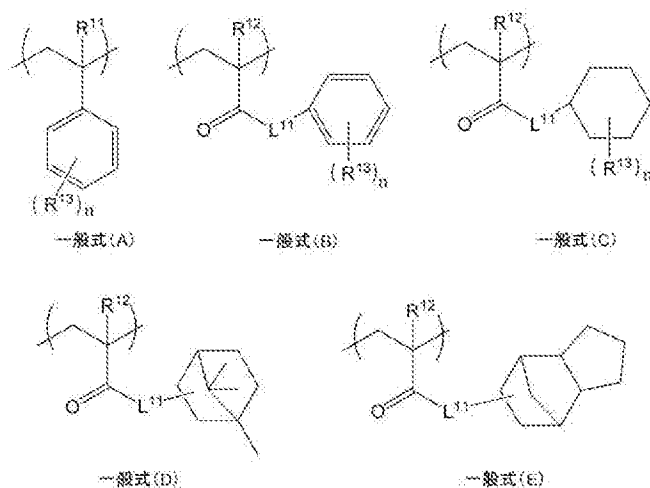
デカン-3-エンが挙げられる。

本発明に用いる樹脂微粒子を構成する樹脂は、芳香族環又は脂肪族環を有する、ビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位を1種または2種以上有していることが好ましい。

[0047] 上記芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位は、スチレン、2-メチルスチレン、および、芳香族環又は脂肪族環と(メタ)アクリロイル基とを有するモノマーから選択されるいずれか由来の構造単位であることが好ましく、下記一般式(A)～(E)のいずれかで表されることがより好ましい。

本発明に用いる樹脂微粒子を構成する樹脂は、一般式(A)～(E)のいずれかで表される構造単位を1種または2種以上有していることが好ましい。

[0048] [化13]



[0049] 一般式(A)～(E)中、 R^{11} および R^{12} は、各々独立にメチル基又は水素原子を示す。 R^{11} は水素原子が好ましく、 R^{12} はメチル基が好ましい。 R^{13} は、各々独立に鎖状又は分岐状の炭素数が1～10のアルキル基を示す。 R^{13} は炭素数が1～6のアルキル基が好ましく、炭素数が1～4のアルキル基がより好ましい。 n は0～5の整数を示す。 n は0～3の整数が好ましく、0～2の整数がより好ましく、0または1がさらに好ましく、0が最も好ま

しい。L¹¹は単結合又は炭素数1～18の直鎖、分岐もしくは環状のアルキレン基（炭素数は、1～12が好ましく、1～8がより好ましく、1～4がさらに好ましく、1または2が特に好ましく、1が最も好ましい。以下、単にアルキレン基と称す。）、炭素数6～18のアリーレン基、—O—、—NH—、—S—、—C(=O)—、もしくは、これらを2個以上連結して形成される2価の連結基を示し、—O—、*—O—アルキレン基—（*で式中のカルボニル結合と結合する。）または—O—アルキレン基—O—が好ましい。

R¹³におけるアルキル基は無置換および置換のいずれでもよいが、例えば、置換アルキル基としては、ハロゲン原子（好ましくは塩素原子）を置換基として有するアルキル基が挙げられる。

[0050] 一般式(A)～(E)の各式で表される構造単位の中でも、樹脂微粒子の製造適性（ろ過性）の観点から、一般式(A)～(C)のいずれかで表される構造単位が好ましく、一般式(A)で表される構造単位がより好ましく、スチレン由来の構造単位がさらに好ましい。一般式(A)～(E)の各式で表される構造単位におけるいずれか2つの構造単位の組み合わせの例としては、一般式(A)で表される構造単位と一般式(B)で表される構造単位との組み合わせ、又は一般式(A)で表される構造単位と一般式(C)で表される構造単位との組み合わせが好ましく、一般式(A)で表される構造単位と一般式(B)で表される構造単位との組み合わせがより好ましい。

[0051] 一般式(A)～(E)の各式で表される構造単位におけるいずれか2つの構造単位の組み合わせの好ましい具体例としては、スチレン由来の構造単位（一般式(A)で表される構造単位）とメタクリル酸ベンジル由来の構造単位（一般式(B)で表される構造単位）、又はスチレン由来の構造単位（一般式(A)で表される構造単位）とメタクリル酸シクロヘキシル由来の構造単位（一般式(C)で表される構造単位）の組み合わせが好ましい。

[0052] 本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂中、芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位の合計含有量（樹脂中に、芳

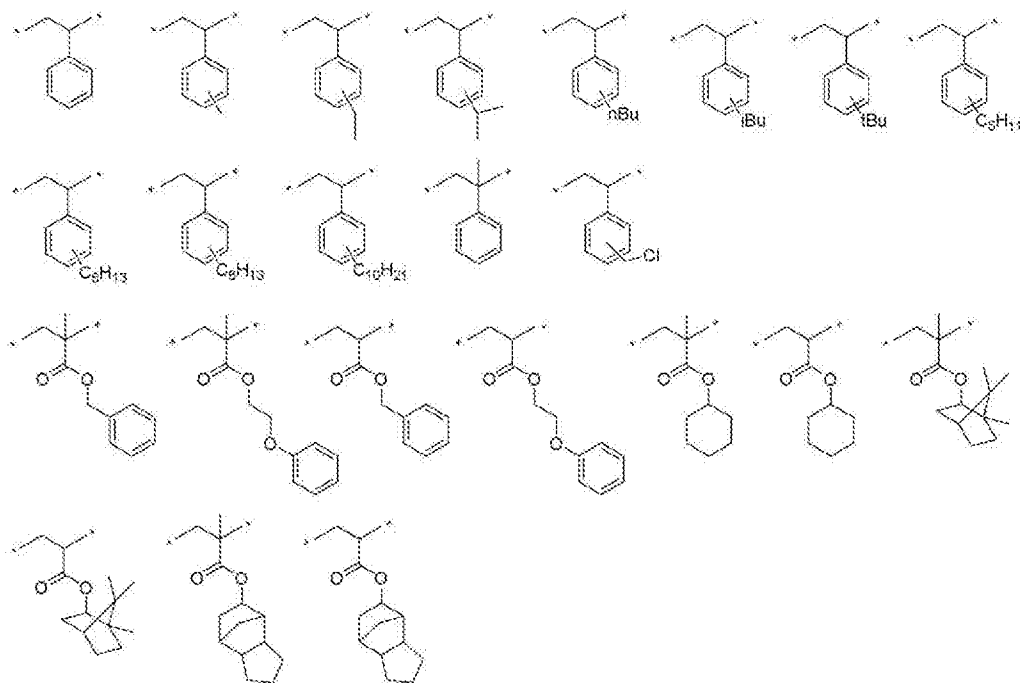
香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位が1種含有されるときは、この1種の構造単位の含有量であり、2種以上含有されるときには、これら2種以上の構造単位の含有量の合計を意味する。)は、凝集性、耐傷性の観点に加え樹脂微粒子の製造適性(ろ過性)の観点も考慮すると、1～60質量%が好ましく、5～50質量%がより好ましく、10～40質量%がさらに好ましい。芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位の中で特に好ましいスチレン由来の構造単位の含有量は、吐出性、凝集性、耐傷性の観点に加え、さらに樹脂微粒子の製造適性(ろ過性)をも考慮すると、本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂中、3～30質量%が好ましく、5～25質量%がより好ましく、10～20質量%がさらに好ましい。

[0053] また、本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂中、上記一般式(1)または(2)で表される構造単位の合計含有量(樹脂中に上記一般式(1)または(2)で表される構造単位が1種含有される場合は、この1種の含有量を意味し、2種以上含有される場合は、これら2種以上の含有量の合計を意味する。)をX質量%とし、上記芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位の合計含有量をZA質量%(樹脂中に上記芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位が1種含有される場合は、この1種の含有量を意味し、2種以上含有される場合は、これら2種以上の含有量を意味する。また例えば、上記芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位を2種含有する場合には、芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位の方の含有量をZA1質量%とし、他方の構造単位の含有量をZA2質量%とする。ZA=ZA1+ZA2である。)とする。このときの、Xに対するZAの比は、凝集性、色濃度、吐出性、耐傷性、樹脂微粒子の製造適性(ろ過性)の観点から、X:ZA=1:0.10～30が好ましく、1:0.5～25がより好ましく、1:1～20がさらに好ましく、1:4～13が最も好ましい。また、本発明に用いる樹脂

微粒子の樹脂中、芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位の中で特に好ましいスチレン由来の構造単位の含有量をS T質量%としたとき、Xに対するS Tの比は、凝集性、耐傷性、樹脂微粒子の製造適性（ろ過性）の観点から $X : S T = 1 : 0.30 \sim 1.5$ が好ましく、 $1 : 0.5 \sim 1.3$ がより好ましく、 $1 : 1 \sim 1.0$ がさらに好ましい。

[0054] 以下に、上記芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記構造単位において、Buはブチル基を示す。＊は連結部位を示す。

[0055] [化14]



[0056] また、本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂は他の構造単位として、有機概念図におけるI/O値が1.0以上3.5未満であるモノマー由来の構造単位を含有することも好ましい。本明細書における「I/O値」とは、有機概念図における有機性値（O）に対する無機性値（I）の比（以下、単にI/O値ともいう）である。具体的には、I/O値は藤田穆著、「系統的有機定性

分析混合物編」、風間書房、1974年；黒木宣彦著、「染色理論化学」、槇書店、1966年；井上博夫著、「有機化合物分離法」、裳華房、1990年、の各文献に基づいて算出することができる。

樹脂の他の構造単位として、有機概念図におけるI/O値は1.0以上3.5未満が好ましく、1.0以上1.7未満がより好ましい。

[0057] 本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂中、I/O値が1.0以上3.5未満であるモノマー由来の構造単位の合計含有量（樹脂中にI/O値が1.0以上3.5未満であるモノマー由来の構造単位が1種含有される場合は、この1種の含有量を意味し、2種以上含有される場合は、これら2種以上の含有量の合計を意味する。）は、樹脂微粒子の製造適性（ろ過性）、インク膜の耐傷性をより高める観点から、1～40質量%が好ましく、3～30質量%がより好ましく、5～20質量%がさらに好ましい。

[0058] また、本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂中、I/O値が1.0以上3.5未満であるモノマー由来の構造単位の合計含有量をZB質量%とする。このとき、上記一般式（1）または（2）で表される構造単位の合計含有量X質量%に対するZB質量%の比は、凝集性、色濃度、耐傷性をより高める観点から、 $X : ZB = 1 : 0.25 \sim 15$ が好ましく、 $1 : 0.4 \sim 10$ がより好ましく、 $1 : 0.6 \sim 7.5$ がさらに好ましい。

[0059] 有機概念図におけるI/O値が1.0以上3.5未満であるモノマー由来の構造単位的具体例としては、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシブチル（メタ）アクリルアミド等のN-ヒドロキシアルキル（メタ）アクリルアミド；N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-（n-, イソ）ブトキシメチル

(メタ) アクリルアミド、N-メトキシエチル (メタ) アクリルアミド、N-エトキシエチル (メタ) アクリルアミド、N-(n-, イソ) ブトキシエチル (メタ) アクリルアミド等のN-アルコキシアルキル (メタ) アクリルアミド; N-イソプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N'-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N'-ジエチル (メタ) アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のN-アルキル (メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリル酸、 β -カルボキシエチルアクリレート等の炭素数3~15のカルボキシ基含有モノマー等が挙げられる。

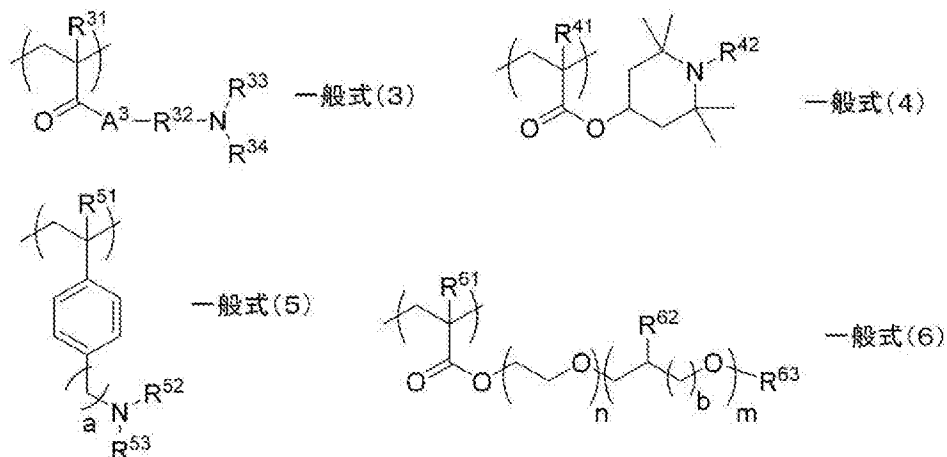
[0060] また、本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂が、上記一般式(1)または(2)で表される構造単位に加えて、上記芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位と、有機概念図における1/0値が1.0以上3.5未満であるモノマー由来の構造単位とを含有することは、凝集性、色濃度、耐傷性、樹脂微粒子の製造適性(ろ過性)をより高める観点から好ましい。

[0061] また、本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂は他の構造単位として、アミノ基を有する構造単位及び/又はポリオキシエチレン基を有する構造単位を含有することも好ましい。上記アミノ基を有する構造単位は、下記一般式(3)~(5)のいずれかで表されることが好ましく、上記ポリオキシエチレン基を有する構造単位は、下記一般式(6)で表されることが好ましい。

本発明に用いる樹脂微粒子を構成する樹脂は、一般式(3)~(6)で表される構造単位のうち、1種または2種以上の構造単位を有していることが好ましい。例えば、一般式(3)の構造単位を有する樹脂や、一般式(3)の構造単位と一般式(6)の構造単位とを有する樹脂が挙げられる。

[0062]

[化15]



[0063] 一般式(3)中、A³は—O—または—NR³⁵—を示し、A³は—O—が好ましい。R³⁵は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、R³⁵は水素原子、メチル基又はエチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

R³¹は水素原子又はメチル基を示し、メチル基が好ましい。

[0064] R³²は2価の連結基を示す。R³²は炭素数1～10のアルキレン基が好ましく、炭素数2～8のアルキレン基がより好ましく、炭素数2～5のアルキレン基がさらに好ましく、炭素数2又は3のアルキレン基がさらに好ましい。このアルキレン基を構成する炭素原子は、その一部が—O—、—S—、—C(=O)及び—NR^A—から選択されるいずれかまたはその組み合わせに置き換わっていてもよい。R^Aは上記A³の説明におけるR³⁵と同義であり、好ましい形態も同じである。

[0065] R³³及びR³⁴はそれぞれ独立に、水素原子又は環を形成しても良い炭素数1～6のアルキル基を示す。R³³及びR³⁴はそれぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基であることがさらに好ましい。R³³及びR³⁴として採り得るアルキル基を構成する炭素原子は、その一部が—O—、—S—及び—NR^A—から選択されるいずれかに置き換わっていてもよい。R^Aは上記A³の説明におけるR³⁵と同義であり、好ましい形態も同じである。

また、R³³とR³⁴が互いに連結して形成される環に特に制限はないが、モ

ルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環、イミダゾール環、インドール環、又はカルバゾール環であることが好ましく、モルホリン環、ピペリジン環、又はピペラジン環が特に好ましい。

R^{33} 及び R^{34} は、互いに連結して環を形成しない場合、同一であることが好ましい。

[0066] 一般式(4)中、 R^{41} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{41} はメチル基が好ましい。

R^{42} は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す。 R^{42} におけるアルキル基は、メチル基又はエチル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

[0067] 一般式(5)中、 R^{51} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{51} は水素原子が好ましい。

R^{52} 及び R^{53} はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基を示す。 R^{52} 及び R^{53} はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基が好ましい。

a は0～2の整数を示し、 a は0が好ましい。

[0068] 一般式(6)中、 R^{61} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{61} はメチル基が好ましい。

R^{62} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{62} はメチル基が好ましい。

R^{63} は水素原子、炭素数1～22のアルキル基又はフェニル基を示す。 R^{63} は水素原子、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基が好ましく、水素原子、炭素数1～4のアルキル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましい。

b は0～2の整数を示し、 b は0又は2が好ましい。なお、 b が0の場合、 R^{62} はメチル基である。

n は2～100を示し、 n は2～50が好ましく、2～23がより好ましく、9～23がさらに好ましい。

m は0～50を示し、 m は0～10が好ましく、0がより好ましい。

なお、 n および m は、それぞれポリオキシエチレン基およびポリオキシア

ルキレン基の繰返し数の平均を表す。

[0069] 本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂中、上記一般式(3)～(6)のいずれかで表される構造単位の合計含有量(樹脂中に上記一般式(3)～(6)のいずれかで表される構造単位が1種含有される場合は、この1種の含有量を意味し、2種以上含有される場合は、これら2種以上の含有量の合計を意味する。)は、凝集性、放置回復性、耐傷性の観点から、合計で1～30質量%であることが好ましく、2～30質量%がより好ましく、2～20質量%がさらに好ましく、5～15質量%が最も好ましい。

[0070] また、本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂中、上記一般式(1)または(2)で表される構造単位の合計含有量X質量%に対する、上記一般式(3)～(6)のいずれかで表される構造単位の合計含有量Y質量%の比は、凝集性、色濃度、放置回復性、耐傷性の観点から、 $X:Y=1:0.25\sim15$ であることが好ましく、 $1:0.4\sim10$ がより好ましく、 $1:0.6\sim7.5$ がさらに好ましい。

[0071] 本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂が、上記一般式(1)または(2)で表される構造単位に加えて、上記一般式(3)～(5)のいずれかで表される構造単位を有すると、インク中(インクジェットヘッド内部)では親水的であるため分散安定性が向上して放置回復性に優れ、打滴後は酸と反応してより親水性が向上し融着性が向上して耐傷性に優れるため、放置回復性と耐傷性を両立することができると考えられる。この観点から、上記の一般式(3)～(5)のいずれかで表される構造単位の合計含有量(樹脂中に上記一般式(3)～(5)のいずれかで表される構造単位が1種含有される場合は、この1種の含有量を意味し、2種以上含有される場合は、これら2種以上の含有量の合計を意味する。)は、1～30質量%であることが好ましく、2～30質量%がより好ましく、2～10質量%がさらに好ましい。また、上記の一般式(1)または(2)で表される構造単位の合計含有量X質量%に対する、一般式(3)～(5)のいずれかで表される構造単位の合計含有量Y質量%の比は、 $X:Y_a=1:0.25\sim15$ であることが好ましく、

1 : 0. 4 ~ 5 がより好ましい。

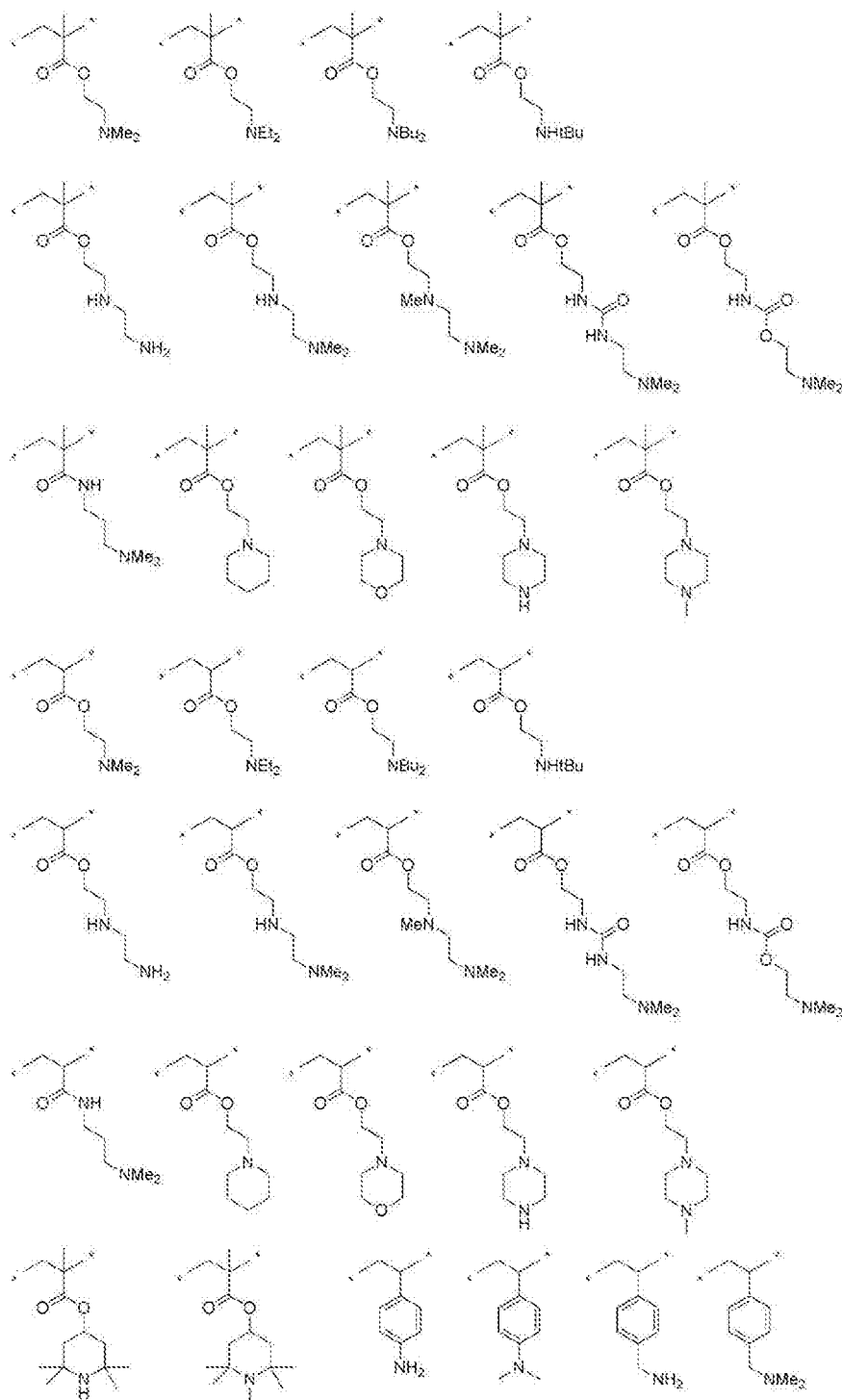
また、本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂が、上記一般式（１）または（２）で表される構造単位に加えて、上記一般式（６）で表される構造単位を有すると、インク中（インクジェットヘッド内部）では親水的な立体反発基（ポリオキシエチレン基）により分散安定性が向上して放置回復性に優れ、打滴後は親水的な低 T_g 成分（ポリオキシエチレン基）により融着性が向上して耐傷性に優れるため、放置回復性と耐傷性を両立することができると考えられる。この観点から、上記の一般式（６）で表される構造単位の合計含有量（樹脂中に上記一般式（６）で表される構造単位が１種含有される場合は、この１種の含有量を意味し、２種以上含有される場合は、これら２種以上の含有量の合計を意味する。）は、５～３０質量％であることが好ましく、５～２０質量％がより好ましく、５～１５質量％がさらに好ましい。また、上記の一般式（１）または（２）で表される構造単位の合計含有量 X 質量％に対する、一般式（６）で表される構造単位の合計含有量 Y 質量％の比は、 $X : Y = 1 : 0.3 \sim 20$ であることが好ましく、 $1 : 0.5 \sim 15$ がより好ましく、 $1 : 0.6 \sim 10$ がさらに好ましく、 $1 : 0.6 \sim 7.5$ が最も好ましい。

[0072] 上記理由から、本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂が、上記一般式（３）～（５）のいずれかで表される構造単位又は上記一般式（６）で表される構造単位を有することで、本発明の水性インク組成物は良好な吐出性（曲がり）、放置回復性および耐傷性（条件Ｂ）を示すことができるため好ましい。特に、上記一般式（３）～（５）のいずれかで表される構造単位および上記一般式（６）で表される構造単位を有することで、本発明の水性インク組成物は、一層良好な吐出性（曲がり）、放置回復性および耐傷性を実現することが可能となる。

[0073] 以下に、上記一般式（３）～（５）で表される構造単位および上記一般式（６）で表される構造単位の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記構造単位において、 Me はメチル基、 Et はエ

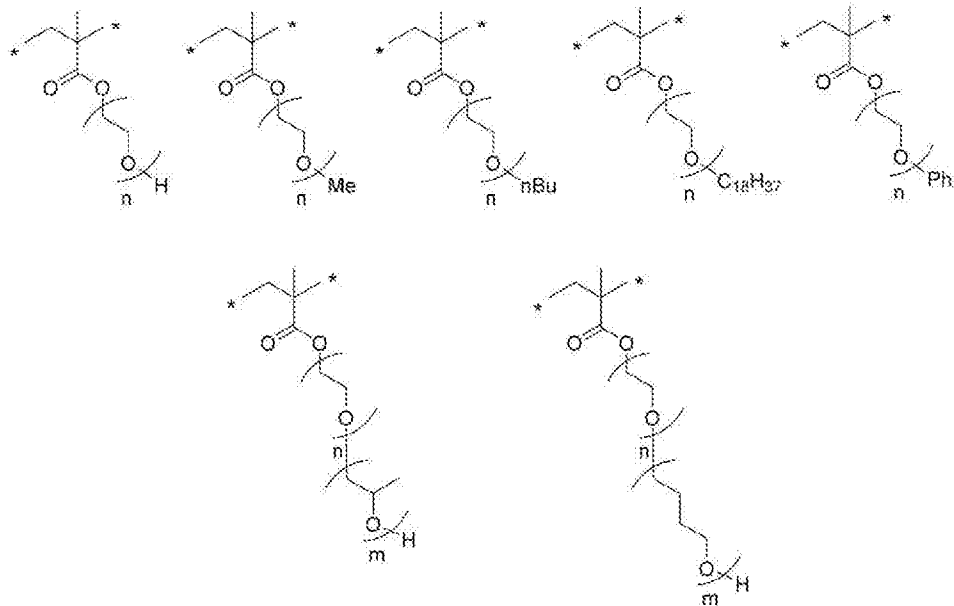
チル基、P rはプロピル基、B uはブチル基、P hはフェニル基を示す。＊は連結部位を示す。また、nおよびmは、それぞれ上記一般式（6）におけるnおよびmと同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0074] [化16]



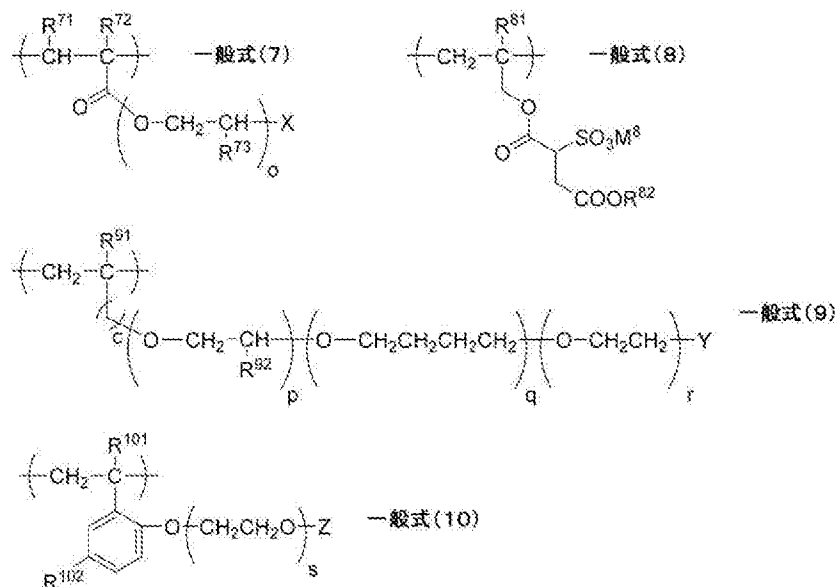
[0075]

[化17]



[0076] 本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂は他の構造単位として、合成上の観点から、下記一般式(7)～(10)のいずれかで表される構造単位を含有してもよい。

[0077] [化18]



[0078] 一般式(7)中、R⁷¹は水素原子または-COOR⁷⁴を示し、R⁷⁴は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、R⁷²は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、R⁷³は水素原子またはメチル基を示す。Xは、

R^{71} が水素原子の場合、 $-SO_3M^7$ 、 $-OSO_3M^7$ のいずれかを示し、 R^{71} が $-COOR^{74}$ の場合、水酸基又は、 $-OR^{75}$ 、 $-SO_3M^7$ 、 $-OSO_3M^7$ のいずれかを示し、 R^{75} は炭素数8～22の分岐していてもよいアルキル基を示す。 M^7 は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム塩を示す。 o は1～100を示す。

[0079] 一般式(8)中、 R^{81} は水素原子またはメチル基を示し、 R^{82} は炭素数8～22の分岐していてもよいアルキル基を示し、 M^8 は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム塩を示す。

[0080] 一般式(9)中、 R^{91} は水素原子またはメチル基を示し、 R^{92} は炭素数8～22の分岐していてもよいアルキル基を示し、 Y は水酸基または $-OR^{93}$ 、 $-OSO_3M^9$ のいずれかを示し、 R^{93} は炭素数8～22の分岐していてもよいアルキル基を示し、 M^9 は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム塩を示す。 c および p はそれぞれ独立に0または1を示し、 q は0～40を示し、 r は1～100を示す。

[0081] 一般式(10)中、 R^{101} は水素原子またはメチル基を示し、 R^{102} は炭素数4～18の分岐していてもよいアルキル基を示し、 Z は水素原子、炭素数8～22の分岐していてもよいアルキル基または $-SO_3M^{10}$ のいずれかを示し、 M^{10} は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム塩を示す。 s は1～100を示す。

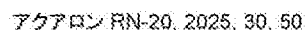
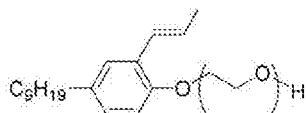
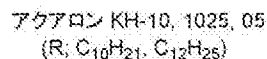
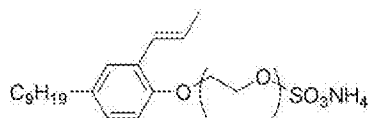
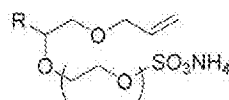
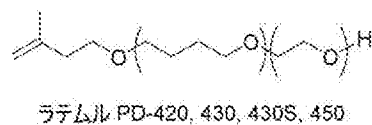
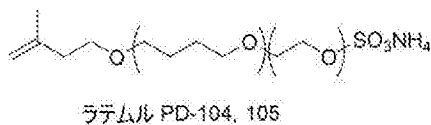
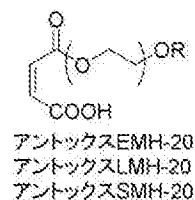
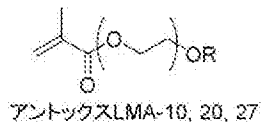
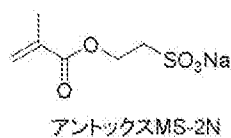
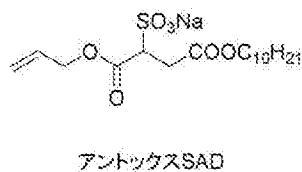
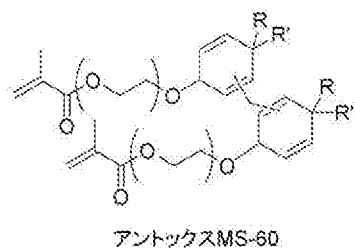
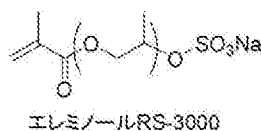
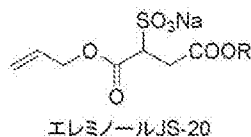
[0082] なお、 o 、 p 、 q 、 r および s は、それぞれ、括弧で括った構造の繰返し数の平均を表す。

[0083] 本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂中、上記一般式(7)～(10)のいずれかで表される構造単位の含有量は、合成上の観点から、合計で0.1～30質量%であることが好ましく、0.5～20質量%がより好ましく、1～10質量%がさらに好ましい。

[0084] 上記一般式(7)～(10)のいずれかで表される構造単位を導くモノマーの具体例として、下記の市販品を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

下記において、各構造式の下に商品名を記載した。ここで、エレミノールは三洋化成社、アントックスは日本乳化剤社、ラテムルは花王社、アクアロンは第一工業製薬社の製品である。なお、各構造式中の括弧で括った構造は繰返し構造であること意味し、各製品で特定の繰返し数を有する。

[0085] [化19]



[0086] 本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂は他の構造単位として、上記以外の構造単位を含んでいてもよい。かかる構造単位としては、（メタ）アクリロニトリル等から選ばれるモノマー由来の構造単位が挙げられる。

[0087] 本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂は、インクの凝集性の観点から、スルホ

基又はその塩の含有量を 0.13 mmol/g 以下とすることが好ましい。
 スルホ基又はその塩を含有すると、樹脂微粒子の安定性が向上するため、pH変化、温度変化といった環境変化においても樹脂微粒子の凝集が起こりにくく、インクの凝集性が低下すると考えられる。

[0088] 本発明に用いる樹脂微粒子のガラス転移温度 (T_g) は、得られる画像の耐傷性、耐ブロッキング性の観点から $20 \sim 150^\circ\text{C}$ が好ましく、 $40 \sim 130^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $50 \sim 120^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。

上記樹脂微粒子のガラス転移温度は、従来公知の方法によって適宜に制御することができる。例えば、樹脂微粒子を構成する樹脂の合成に用いるモノマーの種類やその構成比率、樹脂微粒子を構成するポリマーの分子量等を適宜に調整することで、樹脂微粒子のガラス転移温度を所望の範囲に制御することができる。

[0089] 本発明において、樹脂微粒子のガラス転移温度は、実測によって得られる測定 T_g を適用する。

測定 T_g は、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製の示差走査熱量計 (DSC) EXSTAR 6220 を用いて、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定したときに、樹脂微粒子のガラス転移に伴いベースラインが変化しはじめる温度と、再びベースラインに戻る温度との平均として測定される。

但し、樹脂の分解、感度等により測定が困難な場合には、下記の計算式で算出される計算 T_g を適用する。計算 T_g は下記の式により計算されるものである。

$$1/T_g = \sum (X_i / T_{gi})$$

ここで、計算対象となる樹脂は $i = 1$ から n までの n 種のモノマー成分が共重合しているとする。 X_i は i 番目のモノマーの重量分率 ($\sum X_i = 1$)、 T_{gi} は i 番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度 (絶対温度) である。但し、 $\sum$ は $i = 1$ から n までの和をとる。なお、各モノマーの単独重合体

ガラス転移温度の値 (T_g) は、Polymer Handbook (3rd Edition) (J. Brandrup, E. H. Immergut 著 (Wiley-Interscience, 1989)) の値を採用する。

[0090] 本発明に用いる樹脂微粒子を構成する樹脂（ポリマー）の重量平均分子量 (M_w) は、8万以上であることが好ましく、10万～100万であることがより好ましく、12万～80万であることが更に好ましい。重量平均分子量を8万以上とすることで凝集性、画像の色濃度、得られる膜の機械物性をより向上させることができる。重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフ (GPC) を用いて、後述する実施例に記載の方法で測定される。

本発明に用いる樹脂微粒子を構成する樹脂は、ブロック共重合体でもランダム共重合体でもよい。

[0091] 本発明の水性インク組成物中において、本発明に用いる樹脂微粒子の粒径は、インク吐出性の観点から1～400nmであることが好ましく、5～300nmであることがより好ましく、20～200nmであることがさらに好ましく、20～100nmであることがさらに好ましく、20～50nmであることがさらに好ましい。

樹脂微粒子の上記粒径は体積平均粒径を意味する。この体積平均粒径は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0092] 上記樹脂微粒子は、乳化重合法により調製することができる。乳化重合法は、水性媒体（例えば、水）中にモノマー、重合開始剤、乳化剤、および、必要に応じて連鎖移動剤などを加えて調製した乳化物を重合させることで樹脂微粒子を調製する方法である。この乳化重合法を本発明に用いる樹脂微粒子の調製に適用する場合、上記一般式（1）で表される構造単位を導くモノマーと、上記一般式（2）で表される構造単位を導くモノマーは、乳化剤としても機能する。したがって、これらのモノマー以外に乳化剤を別途混合する必要はないが、吐出性、凝集性を低下させない範囲であれば、既知の乳化剤を別途添加しても良い。

[0093] 上記重合開始剤は、特に制限されるものではなく、無機過硫酸塩（例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなど）、アゾ系開始剤（例えば2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド〕、4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）など）、有機過酸化物（例えばペルオキシピバル酸-*t*-ブチル、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、二こはく酸ペルオキシドなど）等、又はそれらの塩を用いることができる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。なかでもアゾ系開始剤や有機過酸化物を用いることが好ましい。

本発明における重合開始剤の使用量としては、全モノマー100質量部に対して、通常0.01～5質量部であり、好ましくは0.2～2質量部である。

本発明に用いる樹脂微粒子の樹脂は、両末端のうち少なくとも一方に重合開始剤残基を有していてもよい。この重合開始剤残基は、凝集性の観点からスルホ基又はその塩を有しないことが好ましい。すなわち、本発明に用いる樹脂微粒子を調製する際に用いる重合開始剤は、スルホ基又はその塩を有しないことが好ましい。

この重合開始剤残基は、カルボキシ基もしくはその塩又はノニオン性基を有することが好ましく、カルボキシ基もしくはその塩を有することが特に好ましい。すなわち本発明に用いる樹脂微粒子を調製する際に用いる重合開始剤は、スルホ基又はその塩を有さず、カルボキシ基もしくはその塩又はノニオン性基を有することが好ましく、カルボキシ基又はその塩を有することが特に好ましい。

[0094] 上記連鎖移動剤としては、四ハロゲン化炭素、スチレン類の二量体、（メタ）アクリル酸エステル類の二量体、メルカプタン類、スルフィド類などの公知の化合物を用いることができる。中でも、特開平5-17510号公報に記載されているスチレン類の二量体やメルカプタン類を好適に用いることができる。

[0095] 本発明に用いる樹脂微粒子は、上記のような水性媒体中に分散していることが好ましい。本発明に用いる樹脂微粒子は、自己分散性樹脂微粒子であることがより好ましい。ここで、自己分散性樹脂微粒子とは、樹脂自身が有する官能基（特に酸性基又はその塩）によって、水性媒体中で分散状態となり得る水不溶性樹脂からなる微粒子をいう。

ここで、分散状態とは、水性媒体中に水不溶性樹脂が液体状態で分散された乳化状態（エマルション）、及び、水性媒体中に水不溶性樹脂が固体状態で分散された分散状態（サスペンション）の両方の状態を含むものである。

また、「水不溶性」とは、水100質量部（25℃）に対する溶解量が5.0質量部以下であることを指す。

本発明に用いる樹脂微粒子は、顔料の分散剤として機能するものではなく、したがって粒子内部に顔料を含まない。

[0096] <顔料>

本発明の水性インク組成物は、1種又は2種以上の顔料が分散してなる形態が好ましい。

本発明の水性インク組成物に用いられる顔料の種類に特に制限はなく、通常の有機又は無機顔料を用いることができる。

有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、多環式顔料、染料キレート、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックが挙げられる。これらの中でも、アゾ顔料、又は多環式顔料が好ましい。

アゾ顔料としては、例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料が挙げられる。

多環式顔料としては、例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料が挙げられる。

染料キレートとしては、例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートが挙げられる。

[0097] 無機顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエロー、カーボンブラックが挙げられる。

[0098] 本発明に用いることができる顔料の具体例は、特開2007-100071号公報の段落番号0142～0145に記載の顔料などが挙げられる。

[0099] 本発明の水性インク組成物中の顔料の体積平均粒径は、10～200nmが好ましく、10～150nmがより好ましく、10～100nmがさらに好ましい。体積平均粒径が200nm以下であることで色再現性が良好になり、インクジェット方式の場合には打滴特性が良好になる。また、体積平均粒径が10nm以上であることで、耐光性が良好になる。水性インク組成物中の顔料の体積平均粒径は、公知の測定方法で測定することができる。具体的には遠心沈降光透過法、X線透過法、レーザー回折・散乱法、動的光散乱法により測定することができる。

また、本発明の水性インク組成物中の顔料の粒径分布に関しては、特に制限はなく、広い粒径分布又は単分散性の粒径分布のいずれであってもよい。また、単分散性の粒径分布を持つ着色剤を、2種以上混合して使用してもよい。

なお、顔料の体積平均粒径は、上述の樹脂微粒子の体積平均粒径の測定と同様の方法で測定することができる。

[0100] 本発明の水性インク組成物が顔料を含む場合、着色性、保存安定性の観点から、水性インク組成物中の顔料の含有量は、1～20質量%が好ましく、1～10質量%がより好ましい。

[0101] — 分散剤 —

本発明の水性インク組成物が顔料を含む場合、顔料としては、顔料が分散剤によって水性媒体中に分散された着色粒子（以下、単に「着色粒子」という）を調製し、これを水性インク組成物の原料として用いることが好ましい。

上記分散剤としては、ポリマー分散剤でも低分子の界面活性剤型分散剤で

もよい。また、ポリマー分散剤としては水溶性ポリマー分散剤でも水不溶性ポリマー分散剤の何れでもよい。

[0102] 上記低分子の界面活性剤型分散剤については、例えば、特開 2011-178029 号公報の段落 0047~0052 に記載された公知の低分子の界面活性剤型分散剤を用いることができる。

[0103] 上記ポリマー分散剤のうち、水溶性分散剤としては、親水性高分子化合物が挙げられる。例えば、天然の親水性高分子化合物では、アラビアガム、トラガンガム、グアーガム、カラヤガム、ローカストビーンガム、アラビノガラクトン、ペクチン、クインシードデンプン等の植物性高分子、アルギン酸、カラギーナン、寒天等の海藻系高分子、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、コラーゲン等の動物系高分子、キサンテンガム、デキストラン等の微生物系高分子等が挙げられる。

[0104] また、天然物を原料に修飾した親水性高分子化合物では、メチルセルロース、エチルセルロース、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、カルボキシメチルセルロース等の繊維素系高分子、デンプングリコール酸ナトリウム、デンプンリン酸エステルナトリウム等のデンプン系高分子、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等の海藻系高分子等が挙げられる。

更に、合成系の親水性高分子化合物としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル等のビニル系高分子、非架橋ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸又はそのアルカリ金属塩、水溶性スチレンアクリル樹脂等のアクリル系樹脂、水溶性スチレンマレイン酸樹脂、水溶性ビニルナフタレンアクリル樹脂、水溶性ビニルナフタレンマレイン酸樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のアルカリ金属塩、四級アンモニウムやアミノ基等のカチオン性官能基の塩を側鎖に有する高分子化合物、セラック等の天然高分子化合物等が挙げられる。

[0105] これらの中でも、アクリル酸又はメタクリル酸のホモポリマーや、アクリ

ル酸又はメタクリル酸と他のモノマーとの共重合体などのように、カルボキシ基が導入された親水性高分子化合物が好ましい。

[0106] 水不溶性ポリマー分散剤は、水不溶性のポリマーであって、顔料を分散可能であれば特に制限はなく、従来公知の水不溶性ポリマー分散剤を用いることができる。水不溶性ポリマー分散剤は、例えば、疎水性の構造単位と親水性の構造単位の両方を含んで構成することができる。

[0107] ここで、疎水性の構造単位を構成するモノマー成分としては、スチレン系モノマー成分、アルキル（メタ）アクリレート成分、芳香族基含有（メタ）アクリレート成分等を挙げることができる。

また、親水性の構造単位を構成するモノマー成分としては、親水性基を含むモノマー成分であれば特に制限はない。この親水性基としては、ノニオン性基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基等を挙げることができる。なお、ノニオン性基は、水酸基、（窒素原子が無置換の）アミド基、アルキレンオキシド重合体（例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等）に由来する基、糖アルコールに由来する基等が挙げられる。

上記親水性の構造単位は、分散安定性の観点から、少なくともカルボキシ基を含むことが好ましく、ノニオン性基とカルボキシ基を共に含む形態であることもまた好ましい。

[0108] 水不溶性ポリマー分散剤として、具体的には、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸ー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレートー（メタ）アクリル酸共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体等が挙げられる。

[0109] 水不溶性ポリマー分散剤は、顔料の分散安定性の観点から、カルボキシ基を含むビニルポリマーであることが好ましい。さらに、疎水性の構造単位として少なくとも芳香族基含有モノマーに由来する構造単位を有し、親水性の構造単位としてカルボキシ基を含む構造単位を有するビニルポリマーであることがより好ましい。

[0110] また、水不溶性ポリマー分散剤の重量平均分子量は、顔料の分散安定性の観点から、3,000～200,000が好ましく、より好ましくは5,000～100,000、さらに好ましくは5,000～80,000、特に好ましくは10,000～60,000である。

[0111] 着色粒子における分散剤の含有量は、顔料の分散性、インク着色性、分散安定性の観点から、顔料100質量部に対し、分散剤が10～90質量部であることが好ましく、20～70質量部がより好ましく、30～50質量部が特に好ましい。

着色粒子中の分散剤の含有量が、上記範囲内にあることにより、顔料が適量の分散剤で被覆され、粒径が小さく経時安定に優れた着色粒子を得やすい傾向となり好ましい。

[0112] 着色粒子は、例えば、顔料、分散剤、必要に応じて溶媒（好ましくは有機溶剤）等を含む混合物を、分散機により分散することで得ることができる。

より詳細には、例えば、顔料と、分散剤と、この分散剤を溶解又は分散する有機溶剤との混合物に、塩基性物質を含む水溶液を加える工程（混合・水和工程）の後、有機溶剤を除く工程（溶剤除去工程）を設けて分散物として製造することができる。これにより、顔料が微細に分散され、保存安定性に優れた着色粒子の分散物を作製することができる。

[0113] 上記有機溶剤は、分散剤を溶解又は分散できることが必要であるが、これに加えて水に対してある程度の親和性を有することが好ましい。具体的には、20℃において水に対する溶解度が10～50質量%以下であるものが好ましい。

有機溶剤の好ましい例としては、水溶性有機溶剤が挙げられる。なかでもイソプロパノール、アセトン及びメチルエチルケトンが好ましく、特に、メチルエチルケトンが好ましい。有機溶剤は、1種単独で用いても複数併用してもよい。

[0114] 上記塩基性物質は、ポリマーが有することがあるアニオン性基（好ましくは、カルボキシ基）の中和に用いられる。アニオン性基の中和度には、特に

限定がない。通常、最終的に得られる着色剤粒子の分散物の液性が、例えば pH が 4.5 ~ 10 であるものが好ましい。上記ポリマーの望まれる中和度により、pH を決めることもできる。

[0115] 着色粒子分散物の製造工程での有機溶剤の除去は、特に方法が限定されるものではなく、減圧蒸留等の公知に方法により除去できる。

[0116] 本発明の水性インク組成物において、上記着色粒子は、1 種単独又は 2 種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0117] <界面活性剤>

本発明の水性インク組成物は、表面張力調整剤として界面活性剤を含有してもよい。

界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、ベタイン系界面活性剤のいずれも使用することができる。

[0118] アニオン系界面活性剤の具体例としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテ硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、*t*-オクチルフェノキシエトキシポリエトキシエチル硫酸ナトリウム塩等が挙げられ、これらの 1 種、又は 2 種以上を選択することができる。

[0119] ノニオン性界面活性剤の具体例としては、例えば、アセチレンジオールのエチレンオキサイド付加物等のアセチレンジオール誘導体、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オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイ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、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、

ｔ－オクチルフェノキシエチルポリエトキシエタノール、ノニルフェノキシエチルポリエトキシエタノール等が挙げられ、これらの１種、又は２種以上を選択することができる。

[0120] カチオン性界面活性剤としては、テトラアルキルアンモニウム塩、アルキルアミン塩、ベンザルコニウム塩、アルキルピリジウム塩、イミダゾリウム塩等が挙げられ、具体的には、例えば、ジヒドロキシエチルステア릴アミン、２－ヘプタデセニル－ヒドロキシエチルイミダゾリン、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライド、ステアラミドメチルピリジウムクロライド等が挙げられる。

これらの界面活性剤のなかでも、安定性の点から、ノニオン性界面活性剤が好ましく、アセチレンジオール誘導体がより好ましい。

[0121] 本発明の水性インク組成物をインクジェット記録方式に用いる場合、インク吐出性の観点から、水性インク組成物の表面張力が２０～６０ｍＮ／ｍとなるよう界面活性剤の量を調整することが好ましく、より好ましくは２０～４５ｍＮ／ｍとなる量であり、さらに好ましくは２５～４０ｍＮ／ｍとなる量である。

水性インク組成物の表面張力は、Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z（協和界面科学株式会社製）を用い、２５℃の温度下で測定される。

水性インク組成物中の界面活性剤の含有量は、水性インク組成物を上記表面張力の範囲内とすることができる量であることが好ましい。より具体的には、水性インク組成物中の界面活性剤の含有量が０．１質量％以上が好ましく、より好ましくは０．１～１０質量％であり、更に好ましくは０．２～３質量％である。

[0122] ＜他の成分＞

本発明の水性インク組成物は、さらに必要に応じて、乾燥防止剤（膨潤剤）、着色防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防錆剤、消泡剤、粘土調整剤、ｐＨ調製剤、キレート剤等の添加剤を混合してもよい。混合方法

に特に制限はなく、通常用いられる混合方法を適宜に選択し、本発明の水性インク組成物を得ることができる。

[0123] <水性インク組成物の物性>

本発明の水性インク組成物の30℃での粘度は、1.2 mPa・s以上15.0 mPa・s以下であることが好ましく、より好ましくは2 mPa・s以上13 mPa・s未満であり、更に好ましくは2.5 mPa・s以上10 mPa・s未満である。

水性インク組成物の粘度は、VISCOMETER TV-22 (TOKI SANGYO CO. LTD製)を用い、30℃の温度下で測定される。

[0124] 本発明の水性インク組成物のpHは、分散安定性の観点から、25℃におけるpHが6～11が好ましい。後述のインクセットとする場合は、処理剤との接触によってインク組成物が迅速に凝集することが好ましいため、25℃におけるpHが7～10がより好ましく、7～9がさらに好ましい。

[0125] [インクセット]

本発明のインクセットは、少なくとも、本発明の水性インク組成物（顔料を含有する）からなるパーツと、このインク組成物と接触してインク組成物を凝集させる処理剤とを含む。また、本発明のインクセットは、インクジェット記録用ヘッドに付着した水性インク組成物（例えば、乾燥して固形化したインク固形物）を除去するために用いるメンテナンス液を含んでいてもよい。

本発明の水性インク組成物と、上記処理剤とを用いて画像を形成することにより、良好な画像品質で、硬化感度が高く、耐ブロッキング性に優れた画像が形成できる。

以下、インクセットを構成する処理剤について説明する。

[0126] <処理剤>

本発明のインクセットを構成する処理剤は、本発明のインク組成物と接触することでインク組成物を凝集させる凝集誘導成分（略して「凝集成分」と

もいう。)を含有する。この凝集成分としては、酸性化合物、多価金属塩及びカチオン性ポリマーから選ばれる成分が挙げられ、凝集成分が酸性化合物であることが好ましい。処理剤は、凝集成分の他に、必要に応じて他の成分を含んでもよい。

本発明のインクセットを構成する処理剤は、通常は水溶液の形態である。

[0127] — 酸性化合物 —

酸性化合物は、記録媒体上において水性インク組成物と接触することにより、水性インク組成物を凝集（固定化）することができるものであり、固定化剤として機能する。例えば、酸性化合物を含む処理剤を記録媒体（好ましくは、塗工紙）に付与した状態で、この記録媒体に水性インク組成物を着滴すれば、水性インク組成物を凝集させることができ、水性インク組成物を記録媒体上に固定化することができる。

[0128] 酸性化合物としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、ポリアクリル酸、酢酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、スルホン酸、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリドンカルボン酸、ピロンカルボン酸、ピロールカルボン酸、フランカルボン酸、ピリジンカルボン酸、クマリン酸、チオフェンカルボン酸、ニコチン酸、シュウ酸、安息香酸が挙げられる。揮発抑制と溶媒への溶解性の両立という観点から、酸性化合物は分子量35以上1000以下の酸が好ましく、分子量50以上500以下の酸がさらに好ましく、分子量50以上200以下の酸が特に好ましい。また、 pK_a (in H_2O , $25^\circ C$) としては、インクにじみ防止と光硬化性の両立という観点から、 -10 以上 7 以下の酸が好ましく、 1 以上 7 以下の酸がより好ましく、 1 以上 5 以下の酸が特に好ましい。

pK_a はAdvanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 (1994–2014 ACD/Labs) による計算値、あるいは文献値（例えばJ. Phys. Chem. A 2011, 115, 6641–6645等）に記載の

値を用いることができる。

[0129] これらの中でも、水溶性の高い酸性化合物が好ましい。また、インク組成物と反応してインク全体を固定化させる観点から、3価以下の酸性化合物が好ましく、2価又は3価の酸性化合物が特に好ましい。

処理剤には、酸性化合物を1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0130] 処理剤が酸性化合物を含む水溶液である場合、処理剤のpH（25℃）は、0.1～6.8であることが好ましく、0.1～6.0であることがより好ましく、0.1～5.0であることがさらに好ましい。

[0131] 処理剤が凝集成分として酸性化合物を含む場合、処理剤中の酸性化合物の含有量は、40質量%以下が好ましく、15～40質量%がより好ましく、15～35質量%がさらに好ましく、20～30質量%が特に好ましい。処理剤中の酸性化合物の含有量を15～40質量%とすることでインク組成物中の成分をより効率的に固定化することができる。

[0132] 処理剤が凝集成分として酸性化合物を含む場合、処理剤の記録媒体への付与量としては、インク組成物を凝集させるに足る量であれば特に制限はないが、インク組成物を固定化し易いとの観点から、酸性化合物の付与量が0.5g/m²～4.0g/m²となるように処理剤を付与することが好ましく、0.9g/m²～3.75g/m²となるように処理剤を付与することが好ましい。

[0133] — 多価金属塩 —

処理剤としては、凝集成分として多価金属塩の1種又は2種以上を含む形態も好ましい。凝集成分として多価金属塩を含有させることで、高速凝集性を向上させることができる。多価金属塩としては、周期表の第2属のアルカリ土類金属（例えば、マグネシウム、カルシウム）の塩、周期表の第3属の遷移金属（例えば、ランタン）の塩、周期表の第13属からのカチオン（例えば、アルミニウム）の塩、ランタニド類（例えば、ネオジム）の塩を挙げることができる。金属の塩としては、カルボン酸塩（蟻酸塩、酢酸塩、安息

香酸塩など）、硝酸塩、塩化物、及びチオシアン酸塩が好適である。中でも、好ましくは、カルボン酸（蟻酸、酢酸、安息香酸など）のカルシウム塩又はマグネシウム塩、硝酸のカルシウム塩又はマグネシウム塩、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、及びチオシアン酸のカルシウム塩又はマグネシウム塩である。

[0134] 処理剤が凝集成分として多価金属塩を含む場合、処理剤中の多価金属塩の含有量としては、凝集効果の観点から、1～10質量%が好ましく、より好ましくは1.5～7質量%であり、更に好ましくは2～6質量%の範囲である。

[0135] — カチオン性ポリマー —

また、処理剤としては、凝集成分として1種又は2種以上のカチオン性ポリマーを含有することも好ましい。カチオン性ポリマーとしては、カチオン性基として、第一級～第三級アミノ基、又は第四級アンモニウム塩基を有するカチオン性モノマーの単独重合体や、このカチオン性モノマーと非カチオン性モノマーとの共重合体又は縮重合体として得られるものが好ましい。カチオン性ポリマーとしては、水溶性ポリマー又は水分散性ラテックス粒子のいずれの形態で用いてもよい。

カチオン性ポリマーの好ましい具体例として、ポリ（ビニルピリジン）塩、ポリアルキルアミノエチルアクリレート、ポリアルキルアミノエチルメタクリレート、ポリ（ビニルイミダゾール）、ポリエチレンイミン、ポリビグアニド、ポリグアニド、又はポリアリルアミン及びその誘導体などのカチオン性ポリマーを挙げることができる。

[0136] 上記カチオン性ポリマーの重量平均分子量としては、処理剤の粘度の観点では分子量が小さい方が好ましい。処理剤をインクジェット方式で記録媒体に付与する場合には、1,000～500,000の範囲が好ましく、1,500～200,000の範囲がより好ましく、更に好ましくは2,000～100,000の範囲である。重量平均分子量は、1000以上であると凝集速度の観点で有利であり、500,000以下であると吐出信頼性の点

で有利である。但し、処理剤をインクジェット方式以外の方法で記録媒体に付与する場合には、この限りではない。

[0137] 処理剤が凝集成分としてカチオン性ポリマーを含む場合、処理剤中のカチオン性ポリマーの含有量としては、凝集効果の観点から、1～50質量%が好ましく、より好ましくは2～30質量%であり、更に好ましくは2～20質量%の範囲である。

[0138] [画像形成方法]

本発明の画像形成方法は、顔料を含有する本発明の水性インク組成物を用いて画像を形成する方法である。

本発明の画像形成方法は好ましくは、

上記処理剤を記録媒体上に付与する処理剤付与工程と、

処理剤付与工程後の記録媒体上に、顔料を含む本発明の水性インク組成物を付与して画像を形成するインク付与工程とを含む。

[0139] <記録媒体>

本発明の画像形成方法に用いる記録媒体に特に制限はないが、紙媒体であることが好ましい。すなわち、一般のオフセット印刷などに用いられる、いわゆる上質紙、コート紙、アート紙などのセルロースを主体とする一般印刷用紙を用いることができる。

[0140] 記録媒体としては、一般に市販されているものを使用することができ、例えば、王子製紙社製の「OKプリンス上質」、日本製紙社製の「しらおい」、及び日本製紙社製の「ニューNPI上質」等の上質紙(A)、日本製紙社製の「シルバーダイヤ」等の上質コート紙、王子製紙社製の「OKエバーライトコート」及び日本製紙社製の「オーロラS」等の微塗工紙、王子製紙社製の「OKコートL」及び日本製紙社製の「オーロラL」等の軽量コート紙(A3)、王子製紙社製の「OKトップコート+」及び日本製紙社製の「オーロラコート」等のコート紙(A2、B2)、王子製紙社製の「OK金藤+」及び三菱製紙社製の「特菱アート」等のアート紙(A1)等が挙げられる。また、インクジェット記録用の各種写真専用紙を用いることも可能である。

。

[0141] 記録媒体の中でも、一般のオフセット印刷などに用いられるいわゆる塗工紙（コート紙）が好ましい。塗工紙は、セルロースを主体とした一般に表面処理されていない上質紙や中性紙等の表面にコート材を塗布してコート層を設けたものである。塗工紙は、通常の水性インクジェットによる画像形成においては、画像の光沢や擦過耐性など、品質上の問題を生じやすいが、上記インク組成物ないしインクセットを用いる場合には、光沢ムラが抑制されて光沢性、耐傷性の良好な画像を得ることができる。特に、原紙とカオリン及び／又は重炭酸カルシウムを含むコート層とを有する塗工紙を用いるのが好ましい。より具体的には、アート紙、コート紙、軽量コート紙又は微塗工紙がより好ましい。

[0142] 上記の中でも、色材移動の抑制効果が大きく、従来以上に色濃度及び色相の良好な高品位な画像を得る観点から、記録媒体の水の吸収係数 K_a は、 $0.05 \sim 0.5 \text{ mL} / \text{m}^2 \cdot \text{ms}^{1/2}$ が好ましく、 $0.1 \sim 0.4 \text{ mL} / \text{m}^2 \cdot \text{ms}^{1/2}$ がより好ましく、 $0.2 \sim 0.3 \text{ mL} / \text{m}^2 \cdot \text{ms}^{1/2}$ がさらに好ましい。

[0143] 水の吸収係数 K_a は、JAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法No 51 : 2000（発行：紙パルプ技術協会）に記載されているものと同義であり、具体的には、吸収係数 K_a は、自動走査吸液計KM500Win（熊谷理機社製）を用いて接触時間100msと接触時間900msにおける水の転移量の差から算出されるものである。

[0144] <処理剤付与工程>

処理剤付与工程では、上記インクセットに含まれる上記処理剤が記録媒体上に付与される。処理剤は通常は水溶液の状態で記録媒体上に付与される。処理剤の記録媒体上への付与は、公知の液体付与方法を特に制限なく用いることができ、スプレー塗布、塗布ローラー等の塗布、インクジェット方式による付与、浸漬などの任意の方法を選択することができる。

具体的には、例えば、水平サイズプレス法、ロールコーター法、

カレンダーサイズプレス法などに代表されるサイズプレス法；エアーナイフコーター法などに代表されるサイズプレス法；エアーナイフコーター法などに代表されるナイフコーター法；ゲートルールコーター法などのトランスファーロールコーター法、ダイレクトロールコーター法、リバーズロールコーター法、スクイズロールコーター法などに代表されるロールコーター法；ビルブレードコーター法、ショートデュエルコーター法；ツーストリームコーター法などに代表されるブレードコーター法；ロッドバーコーター法などに代表されるバーコーター法；ロッドバーコーター法などに代表されるバーコーター法；キャストコーター法；グラビアコーター法；カーテンコーター法；ダイコーター法；ブラシコーター法；転写法などが挙げられる。

また、特開平10-230201号公報に記載の塗布装置のように、液量制限部材を備えた塗布装置を用いることで、塗布量を制御して塗布する方法であってもよい。

[0145] 処理剤を付与する領域は、記録媒体全体に付与する全面付与であっても、インク付与工程でインクが付与される領域に部分的に付与する部分付与であってもよい。本発明においては、処理液の付与量を均一に調整し、細線や微細な画像部分等を均質に記録し、画像ムラ等の濃度ムラを抑える観点から、塗布ローラー等を用いた塗布によって記録媒体の画像形成面の全体に付与する全面付与が好ましい。

[0146] 処理剤の付与量を上記範囲に制御して塗布する方法としては、例えば、アニロックスローラーを用いた方法が挙げられる。アニロックスローラーとは、セラミックが溶射されたローラー表面をレーザーで加工しピラミッド型や斜線、亀甲型などの形状を付したローラーである。このローラー表面に付けられた凹みの部分に処理液が入り込み、紙面と接触すると転写されて、アニロックスローラーの凹みで制御された塗布量にて塗布される。

[0147] <インク付与工程>

インク付与工程では、上記インクセットに含まれる水性インク組成物が記録媒体上に付与される。水性インク組成物の付与方法としては、画像上に水

性インク組成物を付与可能な方法であれば、特に制限はなく公知のインク付与方法を用いることができる。例えば、インクジェット方式、謄写方式、捺転方式等の手段により、記録媒体上に水性インク組成物を付与する方法を挙げることができる。中でも、記録装置のコンパクト化と高速記録性の観点から、水性インク組成物をインクジェット方式によって付与する工程であることが好ましい。

インクジェット方式による画像形成では、エネルギーを供与することにより、記録媒体上に水性インク組成物を吐出し、着色画像を形成する。なお、本発明に好ましいインクジェット記録方法として、特開2003-306623号公報の段落番号0093～0105に記載の方法が適用できる。

[0148] インクジェット方式には、特に制限はなく、公知の方式、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等のいずれであってもよい。

また、インクジェット方式で用いる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アス方式でも構わない。さらに上記インクジェット方式により記録を行う際に使用するインクノズル等についても特に制限はなく、目的に応じて、適宜選択することができる。

なお、インクジェット方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

[0149] またインクジェット方式として、短尺のシリアルヘッドを用い、ヘッドを記録媒体の幅方向に走査させながら記録を行うシャトル方式と、記録媒体の1辺の全域に対応して記録素子が配列されているラインヘッドを用いたライン方式とがある。ライン方式では、記録素子の配列方向と直交する方向に記

録媒体を走査させることで記録媒体の全面に画像記録を行うことができ、短尺ヘッドを走査するキャリッジ等の搬送系が不要となる。また、キャリッジの移動と記録媒体との複雑な走査制御が不要になり、記録媒体だけが移動するので、シャトル方式に比べて記録速度の高速化が実現できる。

[0150] 本発明において、上記処理剤付与工程とインク付与工程の実施順は特に制限はないが、画像品質の観点から、酸処理剤付与工程後にインク付与工程が行われる態様であることが好ましい。すなわちインク付与工程は、処理剤が付与された記録媒体上に本発明の水性インク組成物を付与する工程であることが好ましい。

[0151] インク付与工程をインクジェット方式で実施する場合、高精細印画を形成する観点から、インクジェット方式により吐出される水性インク組成物の液滴量が1.5～3.0 pLであることが好ましく、1.5～2.5 pLであることより好ましい。吐出される水性インク組成物の液滴量は、吐出条件を適宜に調整して調節することができる。

[0152] ＜インク乾燥工程＞

本発明の画像形成方法は、必要に応じて、記録媒体上に付与された水性インク組成物中の溶媒（例えば、水、前述の水系媒体など）を乾燥除去するインク乾燥工程を備えていてもよい。インク乾燥工程は、水性インク組成物中の溶媒の少なくとも一部を除去できれば特に制限はなく、通常用いられる方法を適用することができる。

[0153] ＜熱定着工程＞

本発明の画像形成方法は、必要により、上記インク乾燥工程の後に、熱定着工程を備えることが好ましい。熱定着処理を施すことにより、記録媒体上の画像の定着が施され、画像の擦過に対する耐性をより向上させることができる。熱定着工程として、例えば、特開2010-221415号公報の段落<0112>～<0120>に記載の熱定着工程を採用することができる。

[0154] ＜インク除去工程＞

本発明のインクジェット記録方法は、必要に応じて、インクジェット記録用ヘッドに付着した水性インク組成物（例えば、乾燥により固形化したインク固形物）をメンテナンス液により除去するインク除去工程を含んでいてもよい。メンテナンス液及びインク除去工程の詳細は、国際公開第2013/180074号に記載されたメンテナンス液及びインク除去工程を好ましく適用することができる。

[0155] [樹脂微粒子]

本発明の樹脂微粒子は、上述した本発明に用いる樹脂微粒子である。本発明の樹脂微粒子は、典型的には、上述した乳化重合法により樹脂微粒子を調製した際の反応液の形態として得ることができるが、その形態に特に制限はない。本発明の樹脂微粒子は、本発明の水性インク組成物に好適に用いることができる。

[0156] 本発明の樹脂微粒子において、樹脂微粒子のMw、Tg及び粒径は、それぞれ本発明の水性インク組成物に含まれる樹脂微粒子のMw、Tg及び粒径と同じである。

本発明の樹脂微粒子は、水又は水と水溶性有機溶剤との混合液、すなわち水性媒体に分散してなる形態で存在していることが好ましい。この水性媒体の好ましい形態は、本発明の水性インク組成物に用いる上述した水性媒体と同じである。

本発明の樹脂微粒子が水性媒体中に分散してなる形態で存在する場合（樹脂微粒子分散物として存在する場合）、この分散物中、樹脂微粒子の含有量は、1～50質量％が好ましく、20～40質量％がより好ましい。

実施例

[0157] 以下、本発明を実施例に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。尚、特に断りのない限り、組成を表す「部」及び「％」は質量基準である。

[0158] [樹脂微粒子の調製]

<樹脂微粒子B-01の調製>

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた1リットル三口フラスコに、水(250g)、12-メタクリルアミドドデカン酸(0.46g)、炭酸水素カリウム(0.17g)及びイソプロパノール(20g)を仕込んで、窒素気流下で85℃まで昇温した。ここにV-501(ラジカル重合開始剤、和光純薬社製)(0.11g)、炭酸水素カリウム(0.08g)及び水(9g)からなる混合溶液を加え、10分間攪拌した。次いで、上記三口フラスコに、メチルメタクリレート(60g)と2-エチルヘキシルメタクリレート(40g)からなるモノマー溶液を3時間で滴下が完了するように等速で滴下し、さらにV-501(0.06g)、炭酸水素カリウム(0.04g)及び水(6g)からなる混合溶液を、上記モノマー溶液滴下開始直後とモノマー溶液滴下開始1.5時間後の2回に分けて加えた。上記モノマー溶液の滴下完了後、1時間攪拌した。続いて、得られた反応混合物にV-501(0.06g)、炭酸水素カリウム(0.04g)及び水(6g)からなる混合溶液を加え、さらに3時間攪拌した。得られた反応混合物を網目50 μ mのメッシュでろ過し、樹脂微粒子B-01の水性分散物を得た。得られた樹脂微粒子B-01の水性分散物はpH8.5、固形分濃度25%、体積平均粒径120nm(体積平均粒径はマイクロトラックUPA EX-150(日機装社製)で測定した)、重量平均分子量(Mw)30万、Tg72℃であった。得られた樹脂微粒子B-01は、その樹脂の末端にV-501の残基(カルボキシ基のカリウム塩を有する重合開始剤残基、すなわちスルホ基を有しない重合開始剤残基)を有する。得られた樹脂微粒子B-01の物性を下表に示す。

[0159] 重量平均分子量はGPCで測定した。より詳細には、HLC-8220GPC(東ソー社製)を用い、カラムとして、TSKgel Super HZ2000、TSKgel

Super HZ4000、TSKgel Super HZ-H(いずれも東ソー社製、4.6mm $\times$ 15cm)の3本を直列に接続し、溶離液としてTHF(テトラヒドロフラン)を用いた。試料濃度を0.3質量%、流

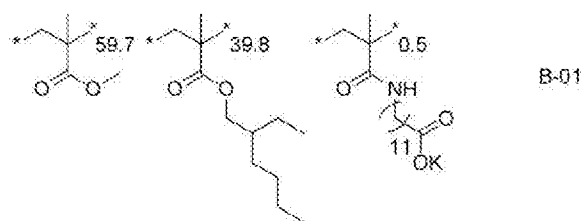
速を 0.35 ml/min 、サンプル注入量を $10 \mu\text{L}$ 、測定温度を 40°C とし、検出器としては IR 検出器を用いた。また、検量線は、東ソー社製「標準試料 TSK standard, polystyrene」：「F-80」、「F-20」、「F-4」、「F-2」、「A-5000」、「A-1000」の 6 サンプルから作製した。

T_g は樹脂微粒子の水性分散物へ 0.2 M 塩酸水溶液、メタノールを加えて攪拌し、得られた固体をろ過、乾燥したサンプルを用い、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製の示差走査熱量計 (DSC) EXSTAR 6220 を用いて、昇温速度 10°C/分 で測定した。

以降で調製する樹脂微粒子の体積平均粒径、重量平均分子量および T_g も、上記の測定装置、測定方法により測定した。

[0160] なお、下記の樹脂微粒子 B-01 を構成する樹脂の各構成単位の数字は質量比を表す。また、各構成単位に示される「*」は樹脂中に組み込まれるための連結部位を示す。このことは以下に記載する各構造式についても同様である。

[0161] [化20]

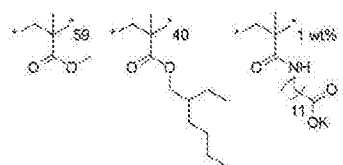


[0162] <樹脂微粒子 B-02～B-32 の調製>

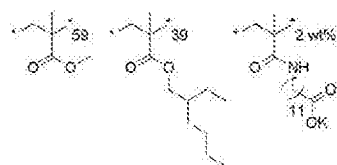
上記樹脂微粒子 B-01 の調製において、使用するモノマーの種類と量を、下記構造単位を導くモノマーの種類と量に変更したこと以外は、樹脂微粒子 B-01 の調製と同様にして、樹脂微粒子 B-02～B-32 の水性分散物を得た。得られた樹脂微粒子 B-02～B-32 の物性を下表に示す。

[0163]

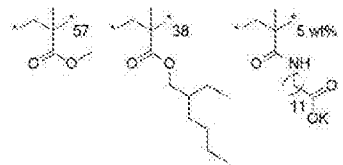
[化21]



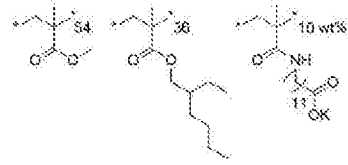
B-02



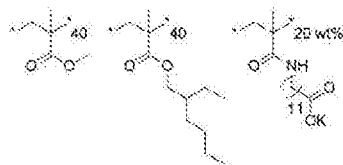
B-03



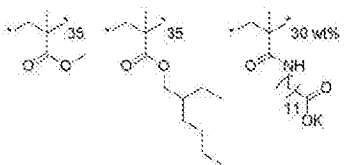
B-04



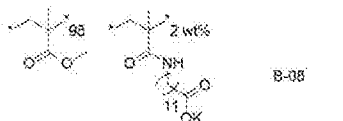
B-05



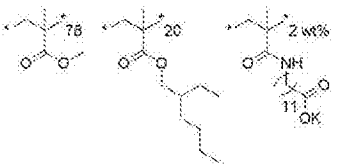
B-06



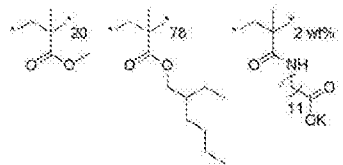
B-07



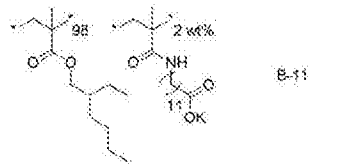
B-08



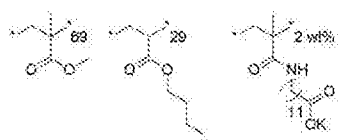
B-09



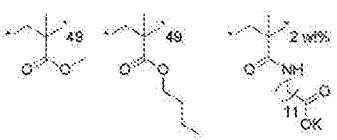
B-10



B-11



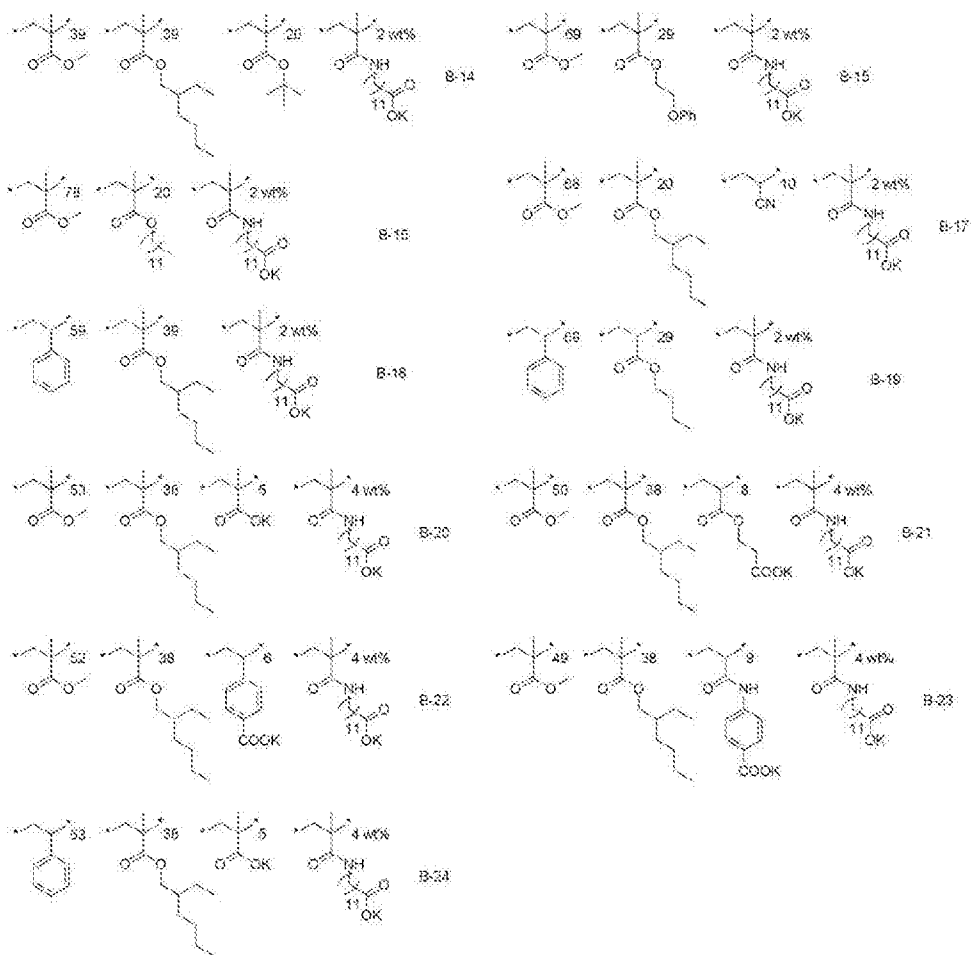
B-12



B-13

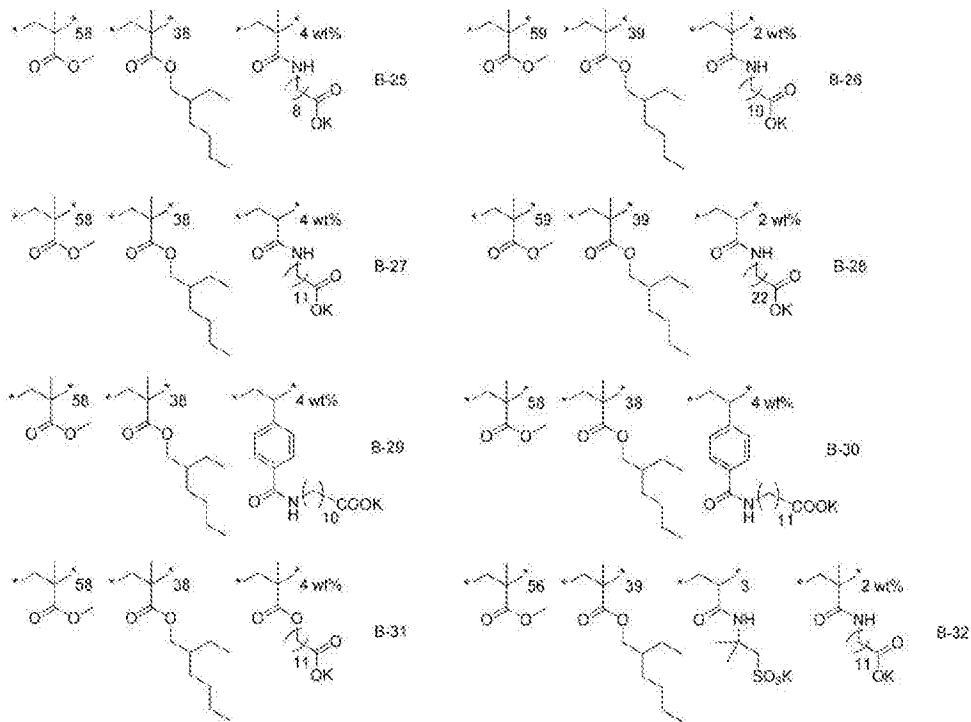
[0164]

[化22]



[0165]

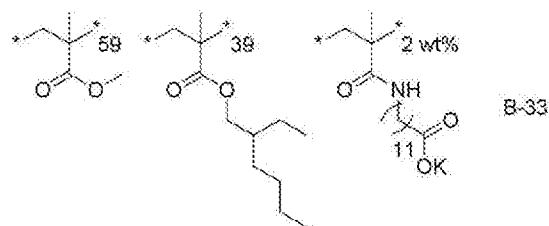
[化23]



[0166] <樹脂微粒子 B-33 の調製>

上記樹脂微粒子 B-01 の調製において、使用するモノマーの量を、下記構造単位を導くモノマーの量に変更し、重合開始剤を V-501 から KPS（過硫酸カリウム）へ変更してその量を調整したこと以外は、樹脂微粒子 B-01 の調製と同様にして、樹脂微粒子 B-33 の水性分散物を得た。得られた樹脂微粒子 B-33 は、その樹脂の末端に KPS の残基（スルホ基を有する重合開始剤残基）を有する。得られた樹脂微粒子 B-33 の物性を下表に示す。

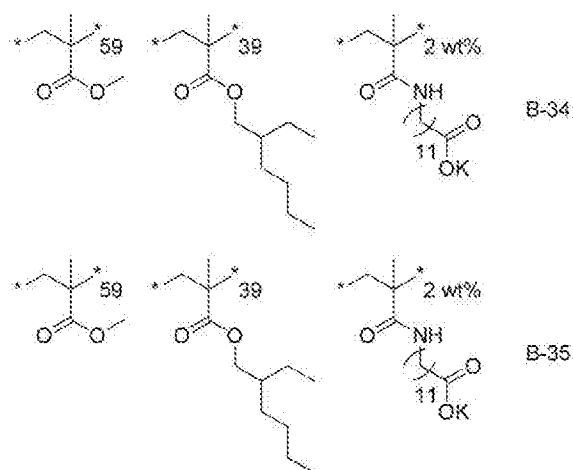
[0167] [化24]



[0168] <樹脂微粒子 B-34、35 の調製>

上記樹脂微粒子 B-01 の調製において、使用するモノマーの量を、下記構造単位を導くモノマーの量に変更し、重合開始剤 V-501、炭酸水素カリウムの量を適宜調整し、メルカプトプロピオン酸を用いて分子量を制御したこと以外は、樹脂微粒子 B-01 の調製と同様にして、樹脂微粒子 B-34～B-35 の水性分散物を得た。得られた樹脂微粒子 B-34～B-35 の物性を下表に示す。

[0169] [化25]

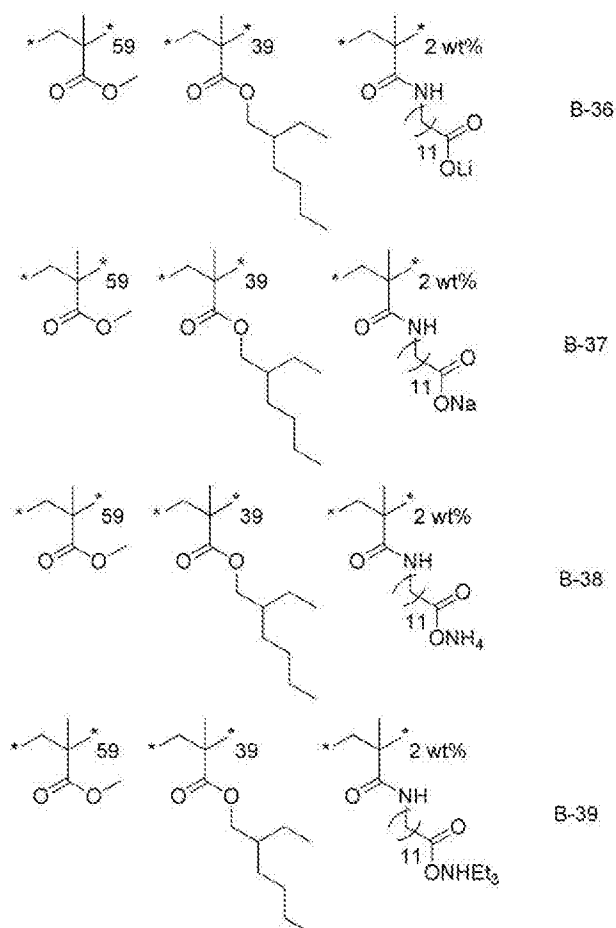


[0170] <樹脂微粒子 B-36～39 の調製>

上記樹脂微粒子 B-01 の調製において、使用するモノマーの量を、下記構造単位を導くモノマーの量に変更し、さらに炭酸水素カリウムを、これと等モル量の水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、アンモニア又はトリエチルアミンに変更したこと以外は、樹脂微粒子 B-01 の調製と同様にして、樹脂微粒子 B-36～B-39 の水性分散物を得た。得られた樹脂微粒子 B-36～B-39 の物性を下表に示す。

[0171]

[化26]

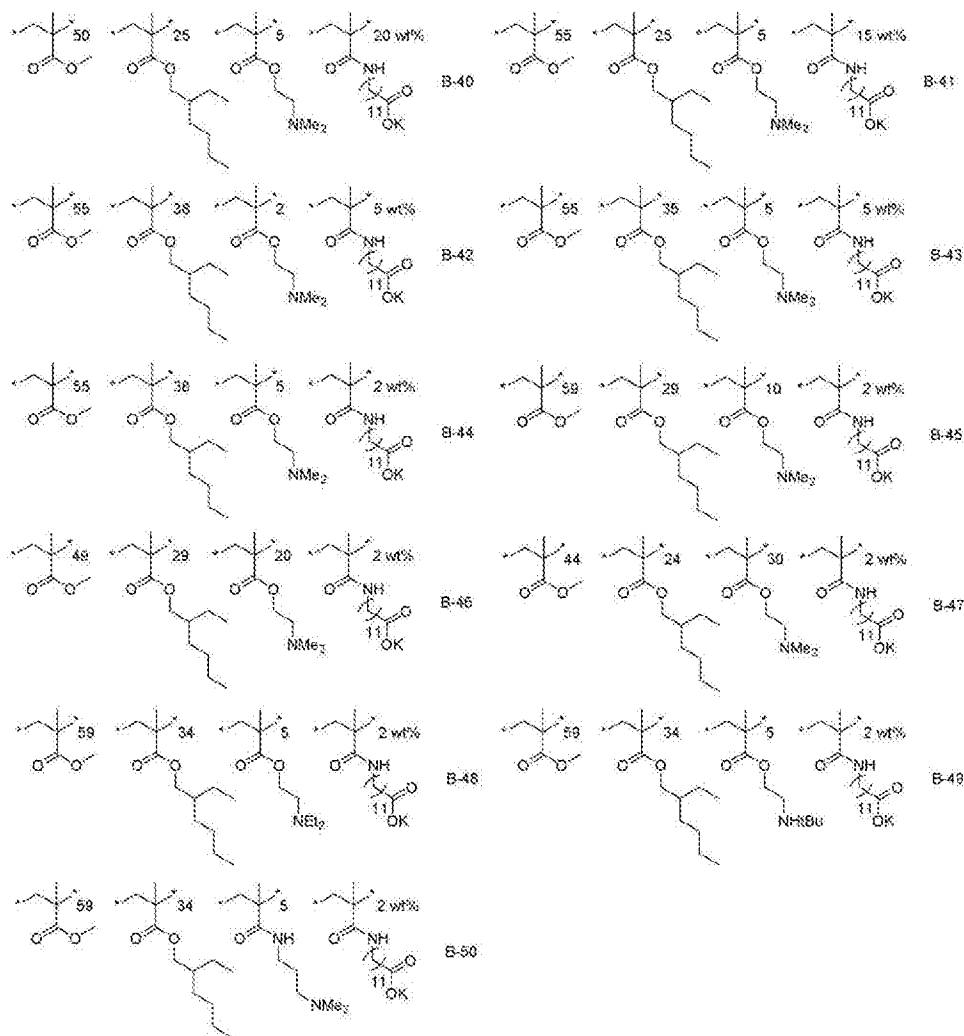


[0172] <樹脂微粒子B-40～50の調製>

上記樹脂微粒子B-01の調製において、使用するモノマーの種類と量を、下記構造単位を導くモノマーの種類と量に変更したこと以外は、樹脂微粒子B-01の調製と同様にして、樹脂微粒子B-40～B-50の水性分散物を得た。

[0173]

[化27]



[0174] <樹脂微粒子B-51の調製>

上記樹脂微粒子B-01の調製において、使用するモノマーの種類と量を、下記構造単位を導くモノマーの種類と量に変更したこと以外は、樹脂微粒子B-01の調製と同様にして、樹脂微粒子B-51の水性分散物を得た。

ここで、ポリオキシエチレン構造を有するモノマーとして、ブレンマーPME-400（商品名、日油株式会社製、 $n=9$ ）を用いた。

[0175] <樹脂微粒子B-52～62の調製>

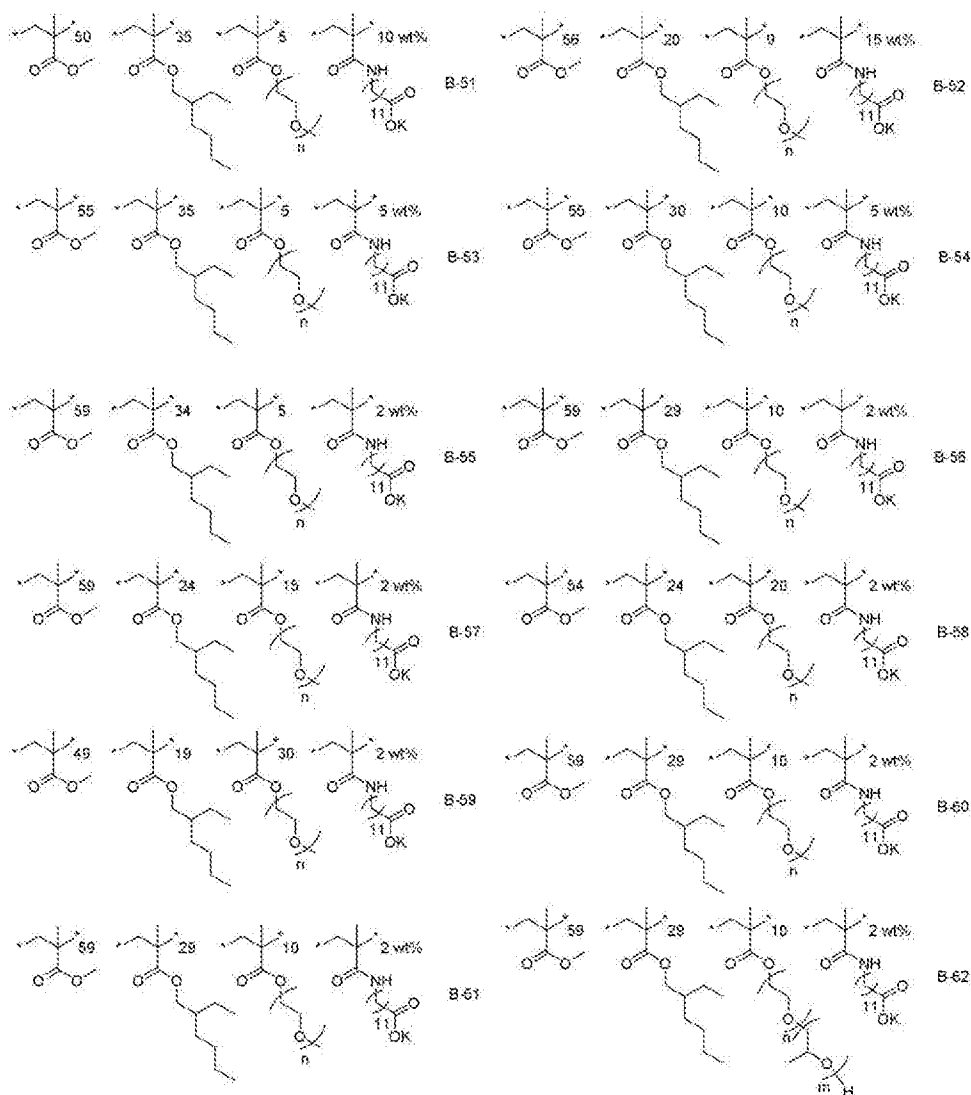
上記樹脂微粒子B-51の合成において、使用するモノマーの種類と量を、下記構造単位を導くモノマーの種類と量に変更したこと以外は、樹脂微粒子B-51の調製と同様にして、樹脂微粒子B-52～B-62の水性分散

物を得た。

ここで、ポリオキシエチレン構造を有するモノマーとして、樹脂微粒子B-52～59では、ブレンマーPME-400（商品名、日油株式会社製、 $n=9$ ）、樹脂微粒子B-60では、ブレンマーPME-100（商品名、日油株式会社製、 $n=2$ ）、樹脂微粒子B-61では、ブレンマーPME-1000（商品名、日油株式会社製、 $n=23$ ）、樹脂微粒子B-62では、ブレンマー70PEP-350B（商品名、日油株式会社製、 $n=5$ 、 $m=2$ ）を用いた。なお、ポリオキシエチレン構造を有するモノマーにおいて、 n はポリオキシエチレン基の繰返し数の平均を表し、 m はポリオキシアルキレン基の繰返し数の平均を表す。下記構造単位における n および m もそれぞれ上記 n および m と同義である。

[0176]

[化28]



[0177] <樹脂微粒子B-63および64の調製>

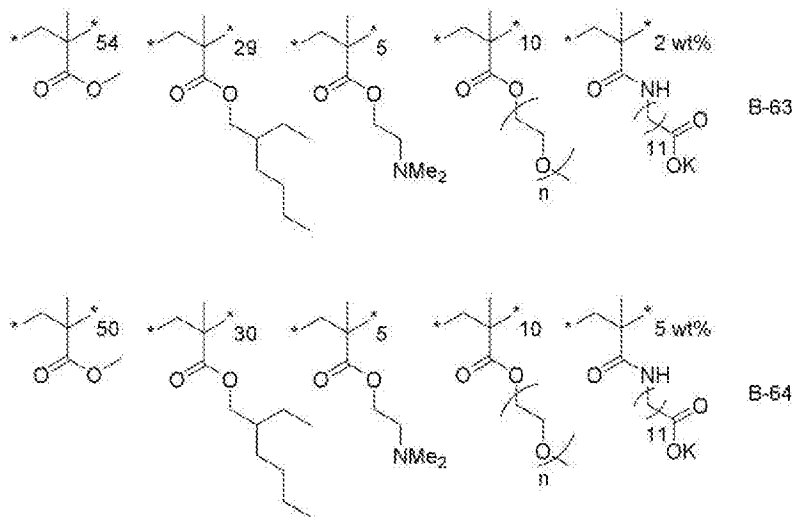
上記樹脂微粒子B-01の調製において、使用するモノマーの種類と量を、下記構造単位を導くモノマーの種類と量に変更したこと以外は、樹脂微粒子B-01の調製と同様にして、樹脂微粒子B-63および64の水性分散物を得た。

ここで、ポリオキシエチレン構造を有するモノマーとして、ブレンマーPME-400（商品名、日油株式会社製、 $n=9$ ）を用いた。

[0178] 得られた樹脂微粒子B-40～B-64の物性を下記表3に示す。

[0179]

[化29]



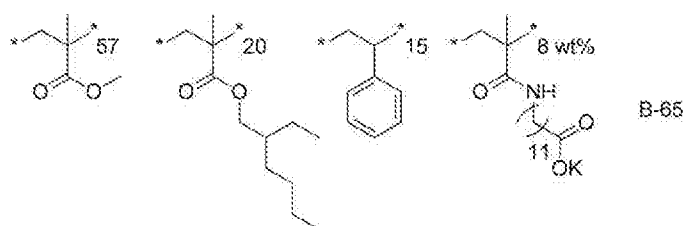
[0180] <樹脂微粒子 B-65 の調製>

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた 1 リットル三口フラスコに、水 (330 g)、12-メタクリルアミドドデカン酸 (3.68 g)、炭酸水素カリウム (1.35 g) を仕込んで、窒素気流下で 85℃ まで昇温した。ここに V-501 (ラジカル重合開始剤、和光純薬社製) (3.43 g)、炭酸水素カリウム (2.57 g) 及び水 (18 g) からなる混合溶液を加え、10 分間攪拌した。次いで、上記三口フラスコに、メチルメタクリレート (124 g) と 2-エチルヘキシルメタクリレート (44 g) とスチレン (32.0 g) からなるモノマー溶液と 12-メタクリルアミドドデカン酸 (11.04 g)、炭酸水素カリウム (4.09 g)、イソプロピルアルコール (38.0 g) 及び水 (210.0 g) からなる水溶液とを 3 時間で滴下が完了するように等速で滴下し、さらに V-501 (1.72 g)、炭酸水素カリウム (1.28 g) 及び水 (12 g) からなる混合溶液を、上記モノマー溶液滴下開始 1.5 時間後に加えた。上記モノマー溶液の滴下完了後、1 時間攪拌した。続いて、得られた反応混合物に V-501 (1.72 g)、炭酸水素カリウム (1.28 g) 及び水 (12 g) からなる混合溶液を加え、さらに 3 時間攪拌した。得られた反応混合物を網目 50 μm のメッシュでろ過し、樹脂微粒子 B-65 の水性分散物を得た。得られた樹脂微粒子 B-65 の水性分散物は pH 8.5、固形分濃度 25%、体

積平均粒径 20 nm（体積平均粒径はマイクロトラックUPA

EX-150（日機装社製）で測定した）、重量平均分子量（Mw）11万、Tg 75℃であった。得られた樹脂微粒子B-65は、その樹脂の末端にV-501の残基（カルボキシ基のカリウム塩を有する重合開始剤残基、すなわちスルホ基を有しない重合開始剤残基）を有する。得られた樹脂微粒子B-65の物性を下表に示す。

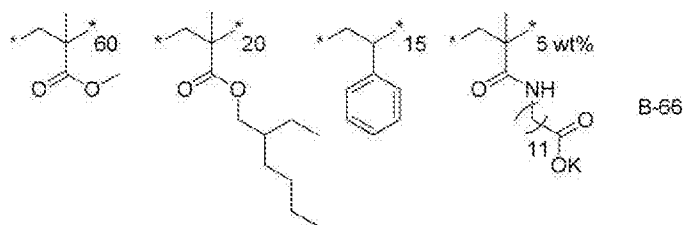
[0181] [化30]



[0182] <樹脂微粒子B-66の調製>

上記樹脂微粒子B-65の調製において、使用するモノマーの量を、下記構造単位を導くモノマーの量に変更したこと以外は、樹脂微粒子B-65の調製と同様にして、樹脂微粒子B-66（粒径45 nm）の水性分散物を得た。得られた樹脂微粒子B-66の物性を下表に示す。

[0183] [化31]



[0184] <樹脂微粒子B-67およびB-68の調製>

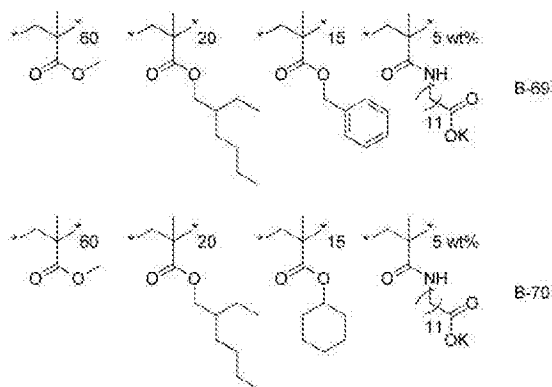
上記樹脂微粒子B-66の調製において、攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた1リットル三口フラスコ中の12-メタクリルアミドドデカン酸と、滴下水溶液中の12-メタクリルアミドドデカン酸との量比を変更したこと以外は、樹脂微粒子B-66の調製と同様にして、樹

脂微粒子 B-67 (粒径 52 nm) および B-68 (粒径 110 nm) の水性分散物を得た。得られた樹脂微粒子 B-67 および B-68 の物性を下表に示す。

[0185] <樹脂微粒子 B-69～B-94 の調製>

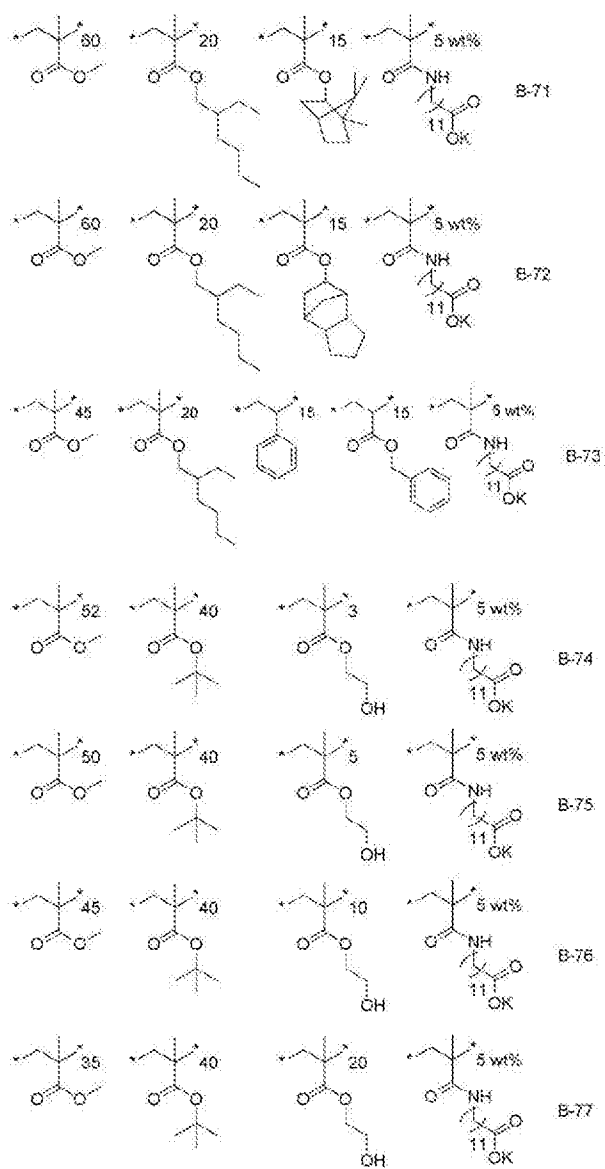
上記樹脂微粒子 B-65 の調製において、使用するモノマーの種類と量を、下記構造単位を導くモノマーの種類と量に変更したこと以外は、樹脂微粒子 B-65 の調製と同様にして、樹脂微粒子 B-69～B-94 の水性分散物を得た。得られた樹脂微粒子 B-69～B-94 の物性を下表に示す。

[0186] [化32]



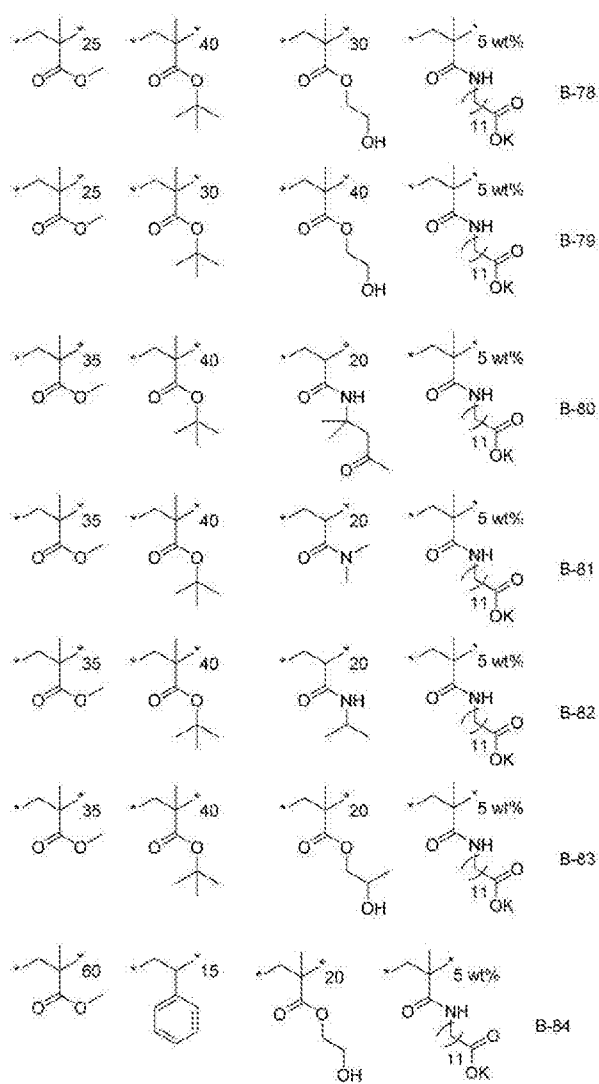
[0187]

[化33]



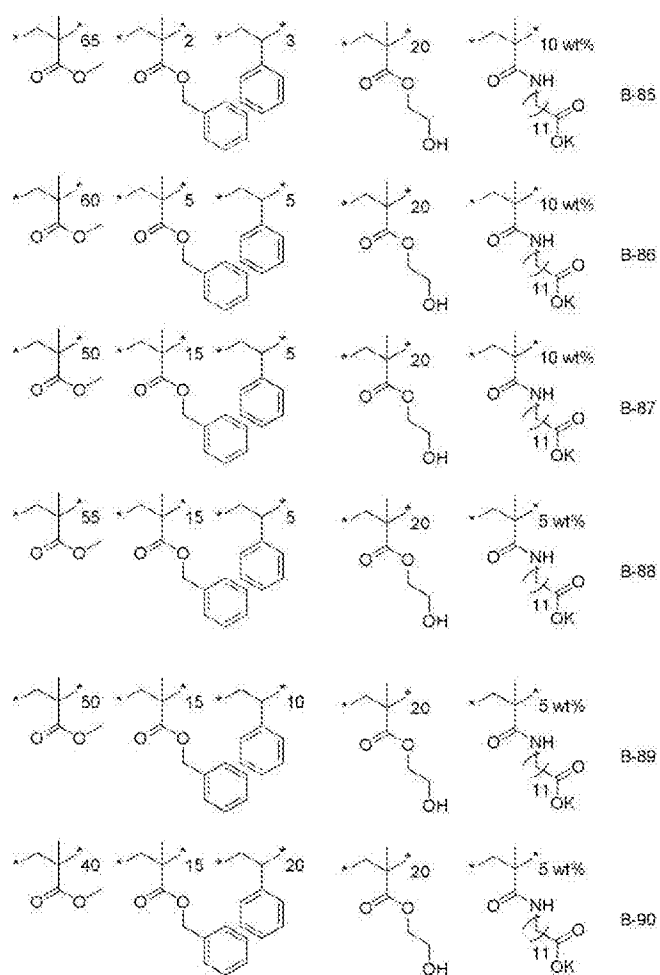
[0188]

[化34]



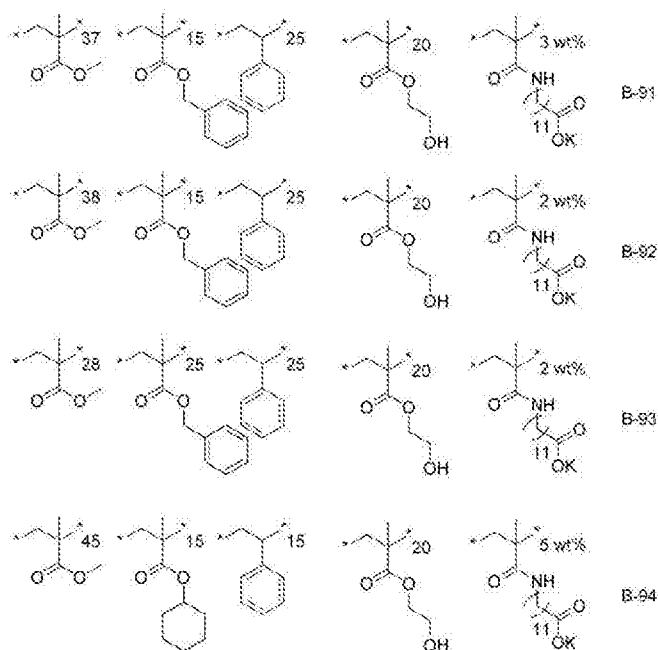
[0189]

[化35]



[0190]

[化36]



[0191] <比較樹脂微粒子BH-1の調製>

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた1リットル三口フラスコに、水（250g）、ラテムルASK（花王社製、カルボン酸系界面活性剤）（36.5g）、炭酸水素カリウム（0.2g）及びイソプロパノール（20g）を仕込んで、窒素気流下で85℃まで昇温した。そこへ、V-501（0.57g）、炭酸水素カリウム（0.43g）及び水（9g）からなる混合溶液を加え、10分間攪拌した。続いて、上記三口フラスコに、メチルメタクリレート（60g）及び2-エチルヘキシルメタクリレート（40g）からなるモノマー溶液を3時間で滴下が完了するように等速で滴下し、さらにV-501（和光純薬社製）（0.29g）、炭酸水素カリウム（0.21g）及び水（6g）からなる混合溶液を、上記モノマー溶液滴下開始直後とモノマー滴下開始1.5時間後の2回に分けて加えた。上記モノマー溶液滴下完了後、1時間攪拌した。続いて、得られた反応混合物にV-501（0.29g）、炭酸水素カリウム（0.21g）及び水（6g）からなる混合溶液を加え、さらに3時間攪拌した。得られた反応混合物

を網目 $50\ \mu\text{m}$ のメッシュでろ過し、比較樹脂微粒子BH-1の水性分散物を得た。得られた比較樹脂微粒子BH-1の物性を下表に示す。

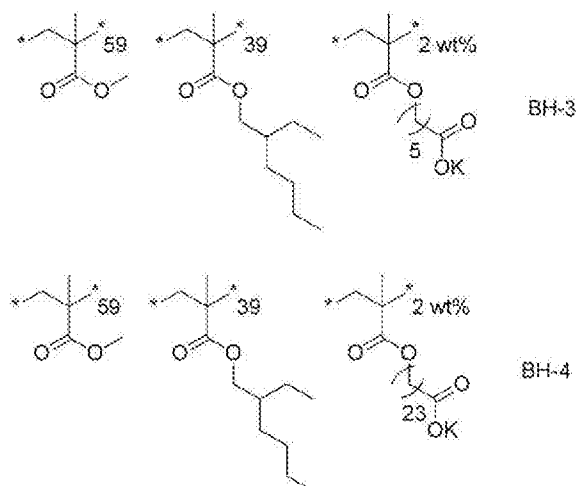
[0192] <比較樹脂微粒子BH-2の調製>

上記比較樹脂微粒子BH-1の調製において、ラテムルASK（花王社製）（36.5g）をエレミノールRS-3000（三洋化成株式会社製、反応性硫酸エステル系界面活性剤）（7.5g）に変更したこと以外は、比較樹脂微粒子BH-1の調製と同様にして、比較樹脂微粒子BH-2の水性分散物を得た。得られた比較樹脂微粒子BH-2の物性を下表に示す。

[0193] <比較樹脂微粒子BH-3、4の調製>

上記樹脂微粒子B-01の調製において、使用するモノマーの種類と量を、下記構造単位を導くモノマーの種類と量に変更したこと以外は、樹脂微粒子B-01の調製と同様にして、比較樹脂微粒子BH-3及びBH-4の調製を試みた。しかし、樹脂微粒子が凝集したと思われる固体析出物が多く、樹脂微粒子の水性分散物を調製することができなかった。

[0194] [化37]



[0195] [実施例、比較例]

<水性インク組成物の調製>

（ブラックインクK-01の調製）

ー水溶性ポリマー分散剤Q-1の合成ー

メタクリル酸（１７２部）と、メタクリル酸ベンジル（８２８部）と、イソプロパノール（３７５部）とを混合することにより、モノマー供給組成物を調製した。また、２，２－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）（２２．０５部）と、イソプロパノール（１８７．５部）とを混合することにより、開始剤供給組成物を調製した。

次に、イソプロパノール（１８７．５部）を窒素雰囲気下、８０℃に加温し、そこに、上記モノマー供給組成物及び上記開始剤供給組成物の混合物を２時間かけて滴下した。滴下終了後、得られた溶液を更に４時間、８０℃に保った後、２５℃まで冷却した。

冷却後、溶媒を減圧除去することにより、重量平均分子量約３０，０００、酸価１１２ｍｇＫＯＨ／ｇの水溶性ポリマー分散剤Ｑ－１を得た。

[0196] ーブラック顔料分散物の調製ー

上記で得られた水溶性ポリマー分散剤Ｑ－１（１５０部）中のメタクリル酸量の０．８当量を、水酸化カリウム水溶液を用いて中和した後、水溶性ポリマー分散剤濃度が２５％となるように、更にイオン交換水を加えて調整し、水溶性ポリマー分散剤水溶液を得た。

この水溶性ポリマー分散剤水溶液（１２４部）と、カーボンブラックＭＡ－１００（ブラック顔料）（４８部）と、水（７５部）と、ジプロピレングリコール（３０部）とを混合し、ビーズミル（ビーズ径０．１ｍｍφ、ジルコニアビーズ）で所望の体積平均粒径を得るまで分散し、顔料濃度１５％のポリマー被覆ブラック顔料粒子の分散物（未架橋分散物）を得た。

この未架橋分散物（１３６部）に、Denacol EX-321（ナガセケムテックス社製、架橋剤）（１．３部）と、ホウ酸水溶液（ホウ酸濃度：４質量％）（１４．３部）とを添加し、５０℃にて６時間半反応させた後、２５℃に冷却し、架橋分散物を得た。次に、得られた架橋分散物にイオン交換水を加え、攪拌型ウルトラホルダー（ADVANTEC社製）及び限外ろ過フィルター（ADVANTEC社製、分画分子量５万、Q0500076Eウルトラフィルター）を用いて限外ろ過を行った。架橋分散物中のジブ

ロピレングリコール濃度が0.1質量%以下となるように精製した後、顔料濃度が15質量%となるまで濃縮することにより、ブラック顔料分散物を得た。ブラック顔料分散物に含まれる顔料は、水溶性ポリマー分散剤Q-1が架橋剤により架橋された架橋ポリマーで表面が被覆されているポリマー被覆顔料（カプセル化顔料）である。

[0197] マゼンタ顔料分散物の調製－

上記ブラック顔料分散物の調製において、顔料として用いたカーボンブラックMA-100（ブラック顔料）に代えて、ピグメントレッド122（マゼンタ顔料）を用いたこと以外は、ブラック顔料分散物の調製と同様にして、マゼンタ顔料分散物を得た。

[0198] シアン顔料分散物の調製－

上記ブラック顔料分散物の調製において、顔料として用いたカーボンブラックMA-100（ブラック顔料）に代えて、ピグメントブルー15:3（シアン顔料）を用いたこと以外は、ブラック顔料分散物の調製と同様にして、シアン顔料分散物を得た。

[0199] ブラックインクK-01の調製－

上記ブラック顔料分散物と、マゼンタ顔料分散物と、シアン顔料分散物と、樹脂微粒子B-01の水性分散物と、下表に示す成分とを、下表に示す組成（単位：質量部（以下同様））となるように混合し、インクを調液した。調液後、1 μ mフィルターで粗大粒子を除去し、水性インク組成物としてのブラックインクK-01を調製した。

[0200] ブラックインクK-02～K-41、KH-1、2、4の調製－

ブラックインクK-01の調製において、樹脂微粒子B-01の水性分散物に代えて下表に示す樹脂微粒子の水性分散物を用い、且つ下表に示す成分組成としたこと以外は、ブラックインクK-01と同様にして、水性インク組成物であるブラックインクK-02～41、KH-1、2、4をそれぞれ調製した。

上記で調製したブラックインクの粘度は、30℃においていずれも3～1

5 mPa・sの範囲内にあった。この粘度は、VISCOMETER TV-22 (TOKI SANGYO CO. LTD製) にて測定した。

また、表面張力は、協和界面科学社製CBVP-Zを用いて、白金プレート法で測定した。上記で調製したブラックインクの表面張力は、いずれも20～60 mN/mの範囲内にあった。

[0201] —ブラックインクKH-3の調製—

特開2014-152204号公報の実施例1 (段落<0095>) のインクを調製し、ブラックインクKH-3とした。

[0202]

[表1]

成分組成物 No.	成分組成									
	樹脂微粒子 No.	ガラス 微粒子	シリカ 微粒子	シリカ 微粒子	シリカ 微粒子	シリカ 微粒子	シリカ 微粒子	シリカ 微粒子	シリカ 微粒子	シリカ 微粒子
K-01	B-01	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-02	B-02	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-03	B-03	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-04	B-04	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-05	B-05	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-06	B-06	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-07	B-07	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-08	B-08	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-09	B-09	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-10	B-10	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-11	B-11	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-12	B-12	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-13	B-13	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-14	B-14	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-15	B-15	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-16	B-16	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-17	B-17	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-18	B-18	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-19	B-19	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-20	B-20	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-21	B-21	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-22	B-22	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-23	B-23	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
K-24	B-24	15.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

[0203]

組成物であるシアンインクC-01～C-31をそれぞれ調製した。

上記で調製したシアンインクの粘度は、30℃においていずれも3～15 mPa・sの範囲内にあった。この粘度は、VISCOMETER TV-22 (TOKI SANGYO CO. LTD製) にて測定した。

また、表面張力は、協和界面科学社製CBVP-Zを用いて、白金プレート法で測定した。上記で調製したシアンインクの表面張力は、いずれも20～60 mN/mの範囲内にあった。

[0205] [表3]

表1-2 インク組成物 No.	インク組成									
	樹脂微粒子 No.	顔料分散物 %	樹脂微粒子	ゲル化剤	Pg	MTG	GP-250	MFイン E1010	MFイン E1020	イソ交換水
C-01	B-22	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-02	B-65	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-03	B-66	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-04	B-67	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-05	B-68	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-06	B-69	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-07	B-70	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-08	B-71	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-09	B-72	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-10	B-73	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-11	B-74	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-12	B-75	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-13	B-76	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-14	B-77	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-15	B-78	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-16	B-79	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-17	B-80	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-18	B-81	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-19	B-82	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-20	B-83	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7

[0206] [表4]

インク組成										
インク組成物		インク組成								
No.	樹脂微粒子 No.	シアン 顔料分散物	樹脂微粒子	グリセリン	PG	MFTG	GP-250	オキソリン E1010	オキソリン E1020	イオン交換水
C-21	B-84	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-22	B-85	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-23	B-86	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-24	B-87	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-25	B-88	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-26	B-89	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-27	B-90	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-28	B-91	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-29	B-92	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-30	B-93	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7
C-31	B-94	23.0	8.0	3.0	7.0	2.0	5.0	0.3	1.0	50.7

[0207] マゼンタインク M-01 ~ M-31 の調製

ブラックインク K-01 の調製において、樹脂微粒子 B-01 の水性分散物に代えて下表に示す樹脂微粒子の水性分散物を用い、且つ下表に示す成分組成としたこと以外は、ブラックインク K-01 と同様にして、水性インク組成物であるマゼンタインク M-01 ~ M-31 をそれぞれ調製した。

上記で調製したマゼンタインクの粘度は、30℃においていずれも 3 ~ 15 mPa・s の範囲内にあった。この粘度は、VISCOMETER TV

−22 (TOKI SANGYO CO. LTD製) にて測定した。

また、表面張力は、協和界面科学社製CBVP-Zを用いて、白金プレート法で測定した。上記で調製したマゼンタインクの表面張力は、いずれも20〜60mN/mの範囲内にあった。

[0208] [表5]

表1-3 インク組成物 No.	インク組成									
	樹脂微粒子 No.	マゼンタ 顔料分散物	樹脂微粒子	ゲル化剤	PG	MFTG	GP-250	ホフイン E1010	ホフイン E1020	イソ交換水
M-01	B-22	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-02	B-65	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-03	B-66	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-04	B-67	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-05	B-68	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-06	B-69	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-07	B-70	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-08	B-71	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-09	B-72	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-10	B-73	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-11	B-74	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-12	B-75	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-13	B-76	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-14	B-77	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-15	B-78	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-16	B-79	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-17	B-80	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-18	B-81	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-19	B-82	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-20	B-83	36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7

[0209]

[表6]

インク組成物 No.		インク組成									
		樹脂微粒子 No.	マゼンタ 顔料分散物	樹脂微粒子	ゲリシラ	PQ	ME-TG	GP-250	樹脂 E1010	樹脂 E1020	付交換水
M-21	B-84		36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-22	B-85		36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-23	B-86		36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-24	B-87		36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-25	B-88		36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-26	B-89		36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-27	B-90		36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-28	B-91		36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-29	B-92		36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-30	B-93		36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7
M-31	B-94		36.0	6.0	3.0	3.0	2.0	3.0	0.3	1.0	45.7

表 1 ~ 3 (つづき)

[0210] シアンインクとマゼンタインクとのインクセットCM-01~CM-31

—

調製したシアンインクC-01とマゼンタインクM-01とのセットをインクセットCM-01とした。インクセットCM-02~CM-31は上記インクセットCM-01と同様にして、対応するシアンインクとマゼンタインクとのセットとした。すなわち、インクセットCM-02はシアンインクC-02とマゼンタインクM-02とのセット、インクセットCM-03は

シアンインクC-03とマゼンタインクM-03とのセット、インクセットCM-31はシアンインクC-31とマゼンタインクM-31とのセット等である。

[0211] <処理液の調製>

下記配合組成で各成分を混合し、酸処理液（酸処理剤）を得た。

得られた酸処理液の物性は、粘度 $4.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （ 25°C ）、表面張力 41.0 mN/m （ 25°C ）、 $\text{pH} 0.1$ （ 25°C ）であった。

ここで、粘度、表面張力、及び pH は、それぞれ、VISCOMETER TV-22（TOKI SANGYO CO. LTD製）、Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z（協和界面科学社製）、及び pH メーターWM-50EG（東亜DDK社製）を用いて測定した。

[0212] <処理液の組成>

- ・TPGmME（トリプロピレングリコールモノメチルエーテル）4.8%
- ・DEGmBE（ジエチレングリコールモノブチルエーテル）・・・4.8%
- ・マロン酸 ・・・16.0%
- ・リンゴ酸 ・・・7.8%
- ・プロパントリカルボン酸 ・・・3.5%
- ・リン酸85質量%水溶液 ・・・15.0%
- ・消泡剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製TSA-739（15%）；エマルジョン型シリコーン消泡剤）
シリコーンオイルの量として・・・0.07%
- ・イオン交換水 ・・・合計で100%となる量

[0213] [試験例]

上記の如く調製した各ブラックインク（以下、単に「インク」ということがある）について、下記試験を行った。結果を下記表2に示す。

[0214] <吐出安定性試験>

固定してあるリコー社製GELJET GX5000プリンターヘッドで

解像度1200×1200dpi、打滴量3.5pLの吐出条件にてライン方式で、各ブラックインクを吐出した。充填したインク組成物が、吐出開始時に96本の全ノズルから吐出していることを確認した後、そのままインク組成物を45分間連続で吐出させた。そして、45分間の連続吐出終了後に、最後まで吐出できたノズル数（45分間連続吐出終了後の吐出ノズル数）を数えた。この吐出ノズル数を用い、下記式によりインク吐出率を算出し、下記の評価基準に基づきインク組成物の吐出安定性を評価した。本試験においては、「B」以上が合格レベルである。

インク吐出率（％）

$$= 100 \times (45 \text{ 分間連続吐出終了後の吐出ノズル数}) / (\text{全ノズル数})$$

～評価基準～

A：インク吐出率が98％以上である。

B：インク吐出率が95％以上98％未満である。

C：インク吐出率が90％以上95％未満である。

[0215] <凝集性試験>

OKトップコート（記録媒体、王子製紙（株）社製）を500mm／秒で稼動するステージ上に固定し、処理液をワイヤーバーコーターで約1.7g／m²となるように塗布し、直後に50℃で2秒間乾燥させた。その後、走査方向に対して斜めに配置して固定してあるリコー社製GELJET GX5000プリンターヘッドで解像度1200×1200dpi、打滴量2.4pL、ステージ速度635mm／sの吐出条件にてライン方式で、各ブラックインクにより2cm×10cmサイズのベタ画像を印字した。印字直後、60℃のホットプレート上に画像形成面を上にして載せて、すぐにドライヤーを用いて120℃の温風で10秒乾燥させた。

画像が形成された記録媒体を目視で観察し、記録媒体の搬送方向に向けて筋ムラが生じているか否かを調べ、筋ムラの発生度合いを下記評価基準に基づき評価した。

インクの凝集速度が遅いと隣接するドットと着弾干渉を起こし、記録媒体の色（白地）に起因する筋ムラが発生する。そのため、筋ムラを評価することにより、インクの凝集性（凝集速度）を評価できる。本試験においては、「B」以上が合格レベルである。

～評価基準～

A＋：筋ムラの発生が認められない。

A：ごく細い（容易には視認できない）筋ムラが1本発生した。

B：ごく細い（容易には視認できない）筋ムラが2～3本発生した。

C：容易に視認できる筋ムラが2～3本発生した。

D：容易に視認できる筋ムラが4本以上発生した。

[0216] ＜色濃度試験＞

OKトップコート（記録媒体、王子製紙（株）社製）を500mm／秒で稼動するステージ上に固定し、処理液をワイヤーバーコーターで約1.7g／m²となるように塗布し、直後に50℃で2秒間乾燥させた。その後、走査方向に対して斜めに配置して固定してあるリコー社製GELJET GX5000プリンターヘッドで解像度1200×1200dpi、打滴量2.4pL、ステージ速度635mm／sの吐出条件にてライン方式で、各ブラックインクによりブラック色のベタ画像を印字した。印字直後、60℃のホットプレート上に画像形成面を上にして載せて、すぐにドライヤーを用いて120℃の温風で10秒乾燥させた。

画像が形成された記録媒体について、ベタ画像部の濃度を測定した。ベタ画像部の色濃度は分光光度計スペクトロアイ（サカタインクス社製）を用いて測定した。

ベタ画像部の濃度は、着滴後及び凝集後のインクドットが小さいと記録媒体の白地の影響を受け色濃度が低くなる傾向にある。またインクの凝集速度が遅いと隣接するインクドットと着弾干渉を起こし、記録媒体の白地が見えやすくなって色濃度が低くなる傾向にある。本試験においては、「B」以上が合格レベルである。

～評価基準～

A：ベタ画像部の色濃度が1.7を超える。

B：ベタ画像部の色濃度が1.5を超え、1.7以下である。

C：ベタ画像部の色濃度が1.5以下である。

[0217] <耐傷性試験>

特菱アート両面N（記録媒体、三菱製紙製）を500mm/秒で稼動するステージ上に固定し、処理液をワイヤーバーコーターで約1.7g/m²となるように塗布し、直後に50℃で2秒間乾燥させた。その後、走査方向に対して斜めに配置して固定してあるリコー社製GELJET GX5000プリンターヘッドで解像度1200×1200dpi、打滴量3.5pL、ライン方式で、各ブラックインクによりブラック色のベタ画像を印字した。印字直後、60℃のホットプレート上に画像形成面を上にして載せて、すぐにドライヤーを用いて120℃の温風で10秒乾燥させ、印字サンプルとした。

未印字の特菱アート両面N（三菱製紙製）を文鎮（重量470g、サイズ15mm×30mm×120mm）に巻きつけ、上記印字サンプルのベタ画像を20往復擦った。擦った後の印字サンプルを目視により観察し、下記評価基準に基づき評価した。なお、文鎮に巻きつけた未印字の特菱アートと評価サンプルのベタ画像が接触する面積は150mm²とした。本試験においては、「B」以上が合格レベルである。

～評価基準～

A：印字面に画像（色材）のはがれが視認できない、若しくは印字面に画像（色材）のはがれがわずかに認められた。

B：印字面の画像（色材）のはがれがより多く認められたが実用上の許容範囲内であった。

C：印字面に画像（色材）のはがれが明確に視認でき、実用上問題になるレベルであった。

[0218] <耐ブロッキング性試験>

特菱アート両面N（記録媒体、三菱製紙製）を500mm／秒で稼動するステージ上に固定し、処理液をワイヤーバーコーターで約1.7g／m²となるように塗布し、直後に50℃で2秒間乾燥させた。その後、走査方向に対して斜めに配置して固定してあるリコー社製GELJET GX5000プリンターヘッドで解像度1200×1200dpi、打滴量3.5pL、ライン方式で、各ブラックインクによりブラック色のベタ画像を印字した。印字直後、60℃のホットプレート上に画像形成面を上にして載せて、すぐにドライヤーを用いて120℃の温風で10秒乾燥させ、印字サンプルとした。

印字サンプルを3cm四方のサイズで2枚に裁断した。次に2枚の印字面同士が向かい合うように、4角を合わせて重ねた。これを、60℃、50％RHの環境条件下において、50℃のホットプレート上に載置した。その上に2.5cm×2.5cmの面を紙側に向けて2.5cm×2.5cm×0.3cmの平板のゴム版を置き、さらにその上に2.5cm×2.5cmの面をゴム版に向けて2.5cm×2.5cm×0.3cmの平板のプラスチック版を置いた。プラスチック版の上に300gのビーズ入りの容器を載せて20分静置した後、重ねあわせた2枚の紙を剥がして、下記評価基準に従って耐ブロッキング性を評価した。本試験においては、「B」以上が合格レベルである。

[0219] ～評価基準～

A：自然に剥がれた。または剥がすときに抵抗があったが、印字サンプルの色移りはなかった。

B：印字面の面積の10％未満の範囲に印字サンプルの色移りが認められたが、実用上問題のないレベルであった。

C：印字面の面積の10％以上の広い範囲に印字サンプルの色移りが認められ、実用上問題になるレベルであった。

[0220] 下記表2において、樹脂微粒子の樹脂中のスルホ基の含有量は、酸塩基滴定、元素分析、赤外分光法（IR）、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計

(GC-MS)等を組み合わせることにより算出することが出来る。例えば実施例32、実施例33、比較例2の樹脂微粒子においては、乾燥固化したサンプルを硫黄原子の元素分析により定量し、定量した硫黄原子が全てスルホ基であるとして樹脂中のスルホ基の含有量を算出した。

[0221] [表7]

表 2	インク組成物 No.	樹脂微粒子				インク組成物の評価								
		樹脂微粒子 No.	樹脂中の 一樹式(1)の構造単 位と一般式(2)の構 造単位の合計含有量 [質量%]	重合開始剤の M44基の有無	粒径 [nm]	T _g [°C]	重量平均 分子量 [万]	M44基 含有量 [mmol/g]	凝集性	色濃度	吐出 安定性	耐アロキゲン性		
	実施例 1	K-1	B-01	0.5	無	120	72	30	0	B	B	B	A	A
	実施例 2	K-2	B-02	1	無	135	71	22	0	B	B	A	A	A
	実施例 3	K-3	B-03	2	無	121	70	20	0	A	A	A	A	A
	実施例 4	K-4	B-04	5	無	95	69	22	0	A	A	A	A	A
	実施例 5	K-5	B-05	10	無	63	52	31	0	A	A	A	A	A
	実施例 6	K-6	B-06	20	無	55	48	28	0	A+	B	A	A	A
	実施例 7	K-7	B-07	30	無	40	40	35	0	A+	B	B	A	A
	実施例 8	K-8	B-08	2	無	119	125	28	0	A	A	A	B	B
	実施例 9	K-9	B-09	2	無	110	100	25	0	A	A	A	A	A
	実施例 10	K-10	B-10	2	無	130	20	20	0	A	A	A	A	B
	実施例 11	K-11	B-11	2	無	350	3	60	0	A	A	B	B	B
	実施例 12	K-12	B-12	2	無	220	40	15	0	A	A	A	A	B
	実施例 13	K-13	B-13	2	無	165	65	18	0	A	A	A	A	A
	実施例 14	K-14	B-14	2	無	133	62	23	0	A	A	A	A	A
	実施例 15	K-15	B-15	2	無	82	85	15	0	A	A	A	A	A
	実施例 16	K-16	B-16	2	無	120	65	26	0	A	A	A	A	A
	実施例 17	K-17	B-17	2	無	124	79	12	0	A	A	A	A	A
	実施例 18	K-18	B-18	2	無	203	50	33	0	A	A	A	A	A
	実施例 19	K-19	B-19	2	無	225	40	22	0	A	A	A	A	B
	実施例 20	K-20	B-20	4	無	183	80	28	0	A	A	A	A	A
	実施例 21	K-21	B-21	4	無	136	65	23	0	A	A	A	A	A
	実施例 22	K-22	B-22	4	無	78	75	30	0	A+	A	A	A	A
	実施例 23	K-23	B-23	4	無	86	85	26	0	A+	A	A	A	A

[0222] [表8]

表 2 (つづき)

イノ組成物 No.	樹脂微粒子 No.	樹脂中の —総式(1)の繰り返し単位と—総式(2)の繰り返し単位—の含有割合 [質量%]	重合開始剤の 濃度 [mmol/L]	T _g [°C]	重量平均 分子量 [万]	凝集 含有量 [mmol/g]	イノ組成物の評価	耐溶剤性	耐酸化性	
							凝集性	色濃度	吐出 安定性	
実施例 24	K-24	4	無	50	29	0	A+	A	A	A
実施例 25	K-25	4	無	59	51	0	A	A	B	A
実施例 26	K-26	2	無	69	26	0	A	A	A	A
実施例 27	K-27	4	無	71	35	0	A	A	B	A
実施例 28	K-28	2	無	68	65	0	B	B	B	A
実施例 29	K-29	4	無	73	32	0	B	A	B	A
実施例 30	K-30	4	無	72	35	0	B	A	B	A
実施例 31	K-31	4	無	70	42	0	B	A	B	A
実施例 32	K-32	2	無	73	23	0.14	B	B	A	A
実施例 33	K-33	2	有	71	16	0.03	B	A	A	A
実施例 34	K-34	2	無	72	5	0	B	B	A	B
実施例 35	K-35	2	無	73	8	0	B	A	A	B
実施例 36	K-36	2	無	72	32	0	A	A	B	A
実施例 37	K-37	2	無	59	37	0	A	A	B	A
実施例 38	K-38	2	無	68	26	0	B	A	B	A
実施例 39	K-39	2	無	67	35	0	B	A	B	A
実施例 40	K-40	2	無	70	20	0	B	A	A	B
実施例 41	K-41	2	無	70	20	0	A	B	B	A
比較例 1	KH-1	—	無	68	15	0	C	B	C	B
比較例 2	KH-2	—	無	73	32	0.08	D	C	A	B
比較例 3	KH-3	—	—	—	—	—	C	B	B	C
比較例 4	KH-4	2	無	70	20	0	B	C	B	B

[0223] 上記表 2 に示されるように、本発明で規定する樹脂微粒子を含有しない比較例 1 及び 2 のインク組成物 (KH-1 及び KH-2) は、凝集性に劣る結果となった。また、高い色濃度と良好な吐出安定性の両立を実現することもできなかった。

また、一般式（１）の構造単位を有する共重合体を顔料の分散剤として用いた比較例３のインク組成物（ＫＨ－３）は、分散剤が顔料表面を覆って存在しており、本発明に用いる樹脂微粒子の形態で存在していない。この場合、インク組成物は凝集性に劣る結果となった。

さらに、インク組成物中の樹脂微粒子の含有量を本発明で規定するよりも高めた比較例４のインク組成物（ＫＨ－４）は、色濃度の評価において劣る結果となった。

これに対し、本発明で規定する樹脂微粒子を特定量含有する本発明の水性インク組成物は、凝集性、色濃度、吐出安定性、耐傷性、耐ブロッキング性のいずれにおいても優れた特性を示す結果となった（実施例１～４１）。

[0224] [実施例]

<水性インク組成物の調製>

（ブラックインクＫ－４２～Ｋ－６６の調製）

ブラックインクＫ－２２の調製において、樹脂微粒子Ｂ－２２に代えて下記表３に示す樹脂微粒子を用いたこと以外は、ブラックインクＫ－２２と同様に、水性インク組成物であるブラックインクＫ－４２～Ｋ－６６をそれぞれ調製した。

上記で調製したブラックインクの粘度は、３０℃においていずれも３～１５ｍＰａ・ｓの範囲内にあった。この粘度は、ＶＩＳＣＯＭＥＴＥＲ ＴＶ－２２（ＴＯＫＩ ＳＡＮＧＹＯ ＣＯ．ＬＴＤ製）にて測定した。

また、表面張力は、協和界面科学社製ＣＢＶＰ－Ｚを用いて、白金プレート法で測定した。上記で調製したブラックインクの表面張力は、いずれも２０～６０ｍＮ／ｍの範囲内にあった。

[0225] [試験例]

上記の如く調製した各ブラックインク（以下、単に「インク」ということがある）について、上記各試験に加えて下記各試験を行った。結果を下記表３に示す。

[0226] <吐出性（曲がり）試験>

下記インク付与条件により、記録媒体（「画彩 写真仕上げP r o」、富士フイルム（株）製）上に、処理液を付与せずに画像を描画し、乾燥させた。75×2400 d p i の線画像を1枚描画し、ドットアナライザD A－6000（商品名、王子計測機器（株）製）で線の中心値を計測し、この中心値からのズレ量の標準偏差 σ を算出して、下記の評価基準にしたがって吐出性（曲がり）を評価した。本試験においては、「C」以上が合格レベルである。

[0227] <インク付与条件>

- ・ヘッド : 1, 200 d p i (d o t p e r i n c h) / 20 i n c h 幅ピエゾフルラインヘッドを用いた。
- ・吐出液滴量 : 2. 4 p L とした。
- ・駆動周波数 : 12 k H z （記録媒体搬送速度500 m m / s e c）とした。

[0228] ～評価基準～

- A : $\sigma < 4 \mu m$
- B : $4 \mu m \leq \sigma < 6 \mu m$
- C : $6 \mu m \leq \sigma \leq 10 \mu m$

[0229] <放置回復性試験>

下記インク付与条件により、記録媒体（「画彩 写真仕上げP r o」、富士フイルム（株）製）上に、処理液を付与せずに画像を描画し、乾燥させた。その後、ノズルチェックパターン画像を1枚描画した（ここでの画像を「初期画像サンプル」とする）。その後、記録ヘッドノズル部の環境を25℃、50% R H の環境に保ち、15時間放置した。放置後、再び上記で用いたものと同じ記録媒体上に、上記と同じノズルチェックパターン画像を1枚描画した（ここでの画像を「放置後画像サンプル」とする）。

得られた放置後画像サンプルについて、光学顕微鏡によりノズルチェックパターン画像でノズルの抜け（画像抜け）を観察し、吐出率を求め、下記の評価基準にしたがって不吐出の有無を評価した。本試験においては、「C」

以上が合格レベルである。

なお、吐出率（％）は、「（放置後画像サンプルでの吐出ノズル数／初期画像サンプルでの吐出ノズル数）×１００」から求めた。

[0230] ＜インク付与条件＞

・ヘッド : 1, 200 dpi (dot per inch) / 20 inch 幅ピエゾフルラインヘッドを用いた。

・吐出液滴量 : 2.4 pL とした。

・駆動周波数 : 24 kHz (記録媒体搬送速度 500 mm/sec) とした。

[0231] ～評価基準～

A : 吐出率が 98 % 以上である。

B : 吐出率が 95 % 以上 98 % 未満である。

C : 吐出率が 90 % 以上 95 % 未満である。

[0232] ＜耐傷性（条件 B）試験＞

特菱アート両面 N（記録媒体、三菱製紙製）を 500 mm/sec で稼動するステージ上に固定し、処理液をワイヤーバーコーターで約 1.7 g/m² となるように塗布し、直後に 50℃ で 2 秒間乾燥させた。その後、走査方向に対して斜めに配置して固定してあるリコー社製 GELJET GX5000（商品名）プリンターヘッドで解像度 1200×1200 dpi、打滴量 6.0 pL、ライン方式で、各ブラックインクによりブラック色のベタ画像を印字した。印字直後、60℃ のホットプレート上に画像形成面を上にして載せて、すぐにドライヤーを用いて 120℃ の温風で 10 秒乾燥させ、印字サンプルとした。

未印字の特菱アート両面 N（三菱製紙製）を文鎮（重量 470 g、サイズ 15 mm×30 mm×120 mm）に巻きつけ、上記印字サンプルのベタ画像を 30 往復擦った。擦った後の未印字の特菱アート両面 N 紙（以下擦り紙ともいう）を目視により観察し、下記評価基準に基づき評価した。なお、文鎮に巻きつけた未印字の特菱アートと評価サンプルのベタ画像が接触する面

積は 150 mm^2 とした。本試験においては、「C」以上が合格レベルである。

～評価基準～

A+：擦り紙に画像（色材）の転写が認められなかった。

A：擦り紙に、ベタ画像との接触面積の5%未満で画像（色材）の転写が認められた。

B：擦り紙に、ベタ画像との接触面積の5%以上10%未満で画像（色材）の転写が認められた。

C：擦り紙に、ベタ画像との接触面積の10%以上20%未満で画像（色材）の転写が認められた。

[0233]

[表9]

表 3	成分組成物 No.	樹脂微粒子					成分組成物の評価										
		樹脂微粒子					重量平均 分子量(万)	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)		
		含有量(質量%) X	Y A	Y B	質量比率 X: (Y A+Y B)	粒径 [nm]										T _g [°C]	
実施例 42	K-22	B-22	4	-	-	-	78	75	30	A+	A	A	A	A	C	C	C
実施例 43	K-42	B-40	20	5	-	-	49	65	16	A+	B	A	A	A	B	B	B
実施例 44	K-43	B-41	15	5	-	-	62	67	22	A+	B	A	A	A	B	B	B
実施例 45	K-44	B-42	5	2	-	-	86	82	33	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例 46	K-45	B-43	5	5	-	-	102	80	25	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例 47	K-46	B-44	2	5	-	-	125	82	23	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例 48	K-47	B-45	2	10	-	-	130	72	20	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例 49	K-48	B-46	2	20	-	-	310	64	18	B	A	A	A	A	B	B	B
実施例 50	K-49	B-47	2	30	-	-	350	62	15	B	A	A	A	A	B	C	C
実施例 51	K-50	B-48	2	5	-	-	113	80	33	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例 52	K-51	B-49	2	5	-	-	120	85	31	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例 53	K-52	B-50	2	5	-	-	162	85	35	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例 54	K-53	B-51	10	-	5	-	53	50	25	A+	A	A	A	A	B	B	C
実施例 55	K-54	B-52	15	-	9	-	42	52	30	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 56	K-55	B-53	5	-	5	-	62	59	35	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 57	K-56	B-54	5	-	10	-	55	53	42	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 58	K-57	B-55	2	-	5	-	100	63	28	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 59	K-58	B-56	2	-	10	-	89	55	23	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 60	K-59	B-57	2	-	15	-	88	52	22	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 61	K-60	B-58	2	-	20	-	85	42	25	B	A	A	A	B	A	A	A
実施例 62	K-61	B-59	2	-	30	-	80	30	23	B	A	A	A	B	B	B	C
実施例 63	K-62	B-60	2	-	10	-	98	60	35	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例 64	K-63	B-61	2	-	10	-	88	48	38	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例 65	K-64	B-62	2	-	10	-	165	53	25	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例 66	K-65	B-63	2	5	10	-	89	50	33	A	A	A	A	A	A	A	A+
実施例 67	K-66	B-64	5	5	10	-	65	48	28	A	A	A	A	A	A	A	A+

[0234] <表の注>

X : 樹脂中の一般式 (1) の構造単位と一般式 (2) の構造単位の合計含有量 [質量%] Y A : アミノ基を有する構造単位の含有量 [質量%]
Y B : ポリオキシエチレン基を有する構造単位の含有量 [質量%]

- (a) : 凝集性
- (b) : 色濃度
- (c) : 吐出安定性
- (d) : 耐傷性
- (e) : 耐ブロッキング性
- (f) : 吐出性 (曲がり)
- (g) : 放置回復性
- (h) : 耐傷性 (条件B)

[0235] 上記表3に示されるように、一般式(1)又は(2)で表される構造単位に加えて、一般式(3)～(6)のいずれかで表される構造単位を有する樹脂微粒子を用いた水性インク組成物(実施例43～67)では、凝集性、色濃度、吐出安定性、耐傷性、耐ブロッキング性のいずれにおいても優れた特性を示すことに加え、吐出性(曲がり)、放置回復性および耐傷性(条件B)のいずれにおいても優れた特性を示す結果となった。

[0236] [試験例]

上記の如く調製した各シアンインクC-01～C-31について、上記の凝集性(a)、色濃度(b)、吐出安定性(c)、耐傷性(d)、耐ブロッキング性(e)、吐出性(曲がり、f)の各試験を実施した。また、樹脂微粒子の水性分散物を用いて下記試験(j)を、インクセットMC-01～MC-31を用いて下記試験(i)を行った。結果を下記表4に示す。

なお、上記(a)～(f)の試験においては、上記ブラックインクを用いた試験において「ブラックインク」を「シアンインク」に読み替え、各試験を実施した。したがって、下記表4中、インクセットNo. CM-01～CM-31の欄に記載された試験(a)～(f)の結果は、それぞれインク組成物No. C-01～C-31を用いた結果である。

[0237] <樹脂微粒子の水性分散物のろ過性試験(ラテックス製造適性、試験(j))>

上記で調製した樹脂微粒子の水性分散物(固形分濃度25質量%)を、5

μ m フィルター（ミリポア社製）を用いてろ過し、下記の評価基準でろ過性を評価した。本試験においては、「C」以上が合格レベルであり、「B」以上が好ましいレベルである。

～評価基準～

A＋：ろ過可能な量が200 mL以上であった。

A：ろ過可能な量が100 mL以上200 mL未満であった。

B：ろ過可能な量が50 mL以上100 mL未満であった。

C：ろ過可能な量が20 mL以上50 mL未満であった。

[0238] <耐傷性（条件C）試験（試験（i））>

上記で調製したインクセットMC-01～MC-31を用いて試験した。

特菱アート両面N（記録媒体、三菱製紙製）を500 mm/秒で稼動するステージ上に固定し、処理液をワイヤーバーコーターで約1.7 g/m²となるように塗布し、直後に50℃で2秒間乾燥させた。次に、走査方向に対して斜めに配置して固定してあるリコー社製GELJET GX5000（商品名）プリンターヘッドを2色分配置したヘッドを用意し、インクセットを構成するシアンインクとマゼンタインクをそれぞれセットした。解像度1200×1200 dpi、打滴量4.0 pL、ライン方式で、各シアンインクのベタ画像を印字し、このベタ画像上へマゼンタインクのベタ画像を印字した。印字直後、60℃のホットプレート上に画像形成面を上にして載せて、すぐにドライヤーを用いて120℃の温風で10秒乾燥させ、印字サンプルとした。

未印字の特菱アート両面N（三菱製紙製）を文鎮（重量470 g、サイズ15 mm×30 mm×120 mm）に巻きつけ、上記印字サンプルのベタ画像を30往復擦った。擦った後の未印字の特菱アート両面N紙（以下擦り紙ともいう）を目視により観察し、下記評価基準に基づき評価した。なお、文鎮に巻きつけた未印字の特菱アートと評価サンプルのベタ画像が接触する面積は150 mm²とした。本試験においては、「C」以上が合格レベルであり、「B」以上が好ましいレベルである。

～評価基準～

A + : 擦り紙に画像（色材）の転写が認められなかった。

A : 擦り紙に、ベタ画像との接触面積の 5 %未満で画像（色材）の転写が認められた。

B : 擦り紙に、ベタ画像との接触面積の 5 %以上 1 0 %未満で画像（色材）の転写が認められた。

C : 擦り紙に、ベタ画像との接触面積の 1 0 %以上 2 0 %未満で画像（色材）の転写が認められた。

[0239]

[表10]

表 4

	インゲット No.	樹脂微粒子						インゲット組成物の評価						ラテックス製造適性 (j)			
		樹脂微粒子 No.	含有量[質量%]		質量比率		粒径 [nm]	Tg [°C]	重量平均 分子量(万)	(a)	(b)	(c)	(d)		(e)	(f)	(i)
			X : ZA1	ZA2	ZB	X : ZA											
実施例 68	CM-01	B-22	4	-	-	-	-	78	75	30	A+	A	A	A	C	C	C
実施例 69	CM-02	B-65	8	15	-	-	1 : 1.9	-	20	75	A+	A	A	A	A	C	A
実施例 70	CM-03	B-66	5	15	-	-	1 : 3	-	45	76	A+	A	A	A	A	C	A
実施例 71	CM-04	B-67	5	15	-	-	1 : 3	-	52	78	A+	A	A	A	A	B	C
実施例 72	CM-05	B-68	5	15	-	-	1 : 3	-	110	79	A+	A	A	A	A	C	B
実施例 73	CM-06	B-69	5	-	15	-	1 : 3	-	37	68	A+	A	A	A	A	C	B
実施例 74	CM-07	B-70	5	-	15	-	1 : 3	-	40	72	A+	A	A	A	A	C	B
実施例 75	CM-08	B-71	5	-	15	-	1 : 3	-	50	90	A+	A	A	A	A	C	B
実施例 76	CM-09	B-72	5	-	15	-	1 : 3	-	45	92	A+	A	A	A	A	C	B
実施例 77	CM-10	B-73	5	15	15	-	1 : 6	-	27	72	A+	A	A	A	A	C	A+
実施例 78	CM-11	B-74	5	-	-	3	-	1 : 0.6	28	115	A+	A	A	A	A	B	C
実施例 79	CM-12	B-75	5	-	-	5	-	1 : 1	30	113	A+	A	A	A	A	A	C
実施例 80	CM-13	B-76	5	-	-	10	-	1 : 2	33	110	A+	A	A	A	A	A+	C
実施例 81	CM-14	B-77	5	-	-	20	-	1 : 4	32	105	A+	A	A	A	A	A	C
実施例 82	CM-15	B-78	5	-	-	30	-	1 : 6	44	104	A+	A	A	A	A	A	C
実施例 83	CM-16	B-79	5	-	-	40	-	1 : 8	46	105	A+	A	A	A	B	A	C
実施例 84	CM-17	B-80	5	-	-	20	-	1 : 4	15	108	A+	A	A	A	A	A	B
実施例 85	CM-18	B-81	5	-	-	20	-	1 : 4	33	120	A+	A	A	A	A	A	C
実施例 86	CM-19	B-82	5	-	-	20	-	1 : 4	35	121	A+	A	A	A	A	A	C
実施例 87	CM-20	B-83	5	-	-	20	-	1 : 4	32	98	A+	A	A	A	A	A+	B

[0240]

Z A 2 : スチレン以外の、芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位の含有量 [質量%]

Z A : 芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位の合計含有量 [質量%]

Z B : I / O 値が 1. 0 以上 3. 5 未満であるモノマー由来の構造単位の含有量 [質量%]

(a) : 凝集性

(b) : 色濃度

(c) : 吐出安定性

(d) : 耐傷性

(e) : 耐ブロッキング性

(f) : 吐出性 (曲がり)

(i) : 耐傷性 (条件 C)

(j) : ラテックス (樹脂微粒子) 製造適性 (樹脂微粒子の水性分散物のろ過性)

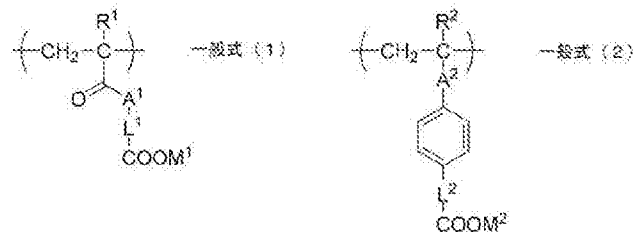
[0242] 上記表 4 に示されるように、一般式 (1) 又は (2) で表される構造単位に加えて、芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位を有する樹脂微粒子を用いた水性インク組成物 (実施例 69 ~ 77) では、凝集性、色濃度、吐出安定性、耐傷性、耐ブロッキング性、吐出性 (曲がり) のいずれにおいても優れた特性を示すことに加え、ラテックス製造適性が優れた特性を示す結果となった。また、一般式 (1) 又は (2) で表される構造単位に加えて、I / O 値が 1. 0 以上 3. 5 未満であるモノマー由来の構造単位を有する樹脂微粒子を用いた水性インク組成物 (実施例 78 ~ 87) では、凝集性、色濃度、吐出安定性、耐傷性、耐ブロッキング性、吐出性 (曲がり) のいずれにおいても優れた特性を示すことに加え、耐傷性 (条件 C) が優れた特性を示す結果となった。さらに、一般式 (1) 又は (2) で表される構造単位に加えて、芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位と I / O 値が 1. 0 以

上 3. 5 未満であるモノマー由来の構造単位とを両方有する樹脂微粒子を用いた水性インク組成物（実施例 88～98）では、凝集性、色濃度、吐出安定性、耐傷性、耐ブロッキング性、吐出性（曲がり）のいずれにおいても優れた特性を示すことに加え、耐傷性（条件 C）とラテックス製造適性がいずれも良好な結果となった。

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも水性媒体と、樹脂から構成される樹脂微粒子と、を含有する水性インク組成物であって、前記樹脂が下記一般式（1）又は（2）で表される構造単位を有し、前記水性インク組成物中の前記樹脂微粒子の含有量が1～15質量％である、水性インク組成物：

[化1]



一般式（1）中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、

A^1 は $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^3-$ を示し、

R^3 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、

L^1 は炭素数6～22のアルキレン基を示し、

M^1 は水素原子、アルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンを示し、

一般式（2）中、 R^2 は R^1 と同義であり、

A^2 は単結合、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{CONH}-$ を示し、

L^2 は炭素数6～23の2価の連結基を示し、

M^2 は M^1 と同義である。

[請求項2] 前記樹脂中、前記一般式（1）又は（2）で表される構造単位の合計含有量が、1～20質量％である、請求項1に記載の水性インク組成物。

[請求項3] 前記樹脂が前記一般式（1）で表される構造単位を含有する、請求項1又は2に記載の水性インク組成物。

[請求項4] 前記樹脂が、芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニ

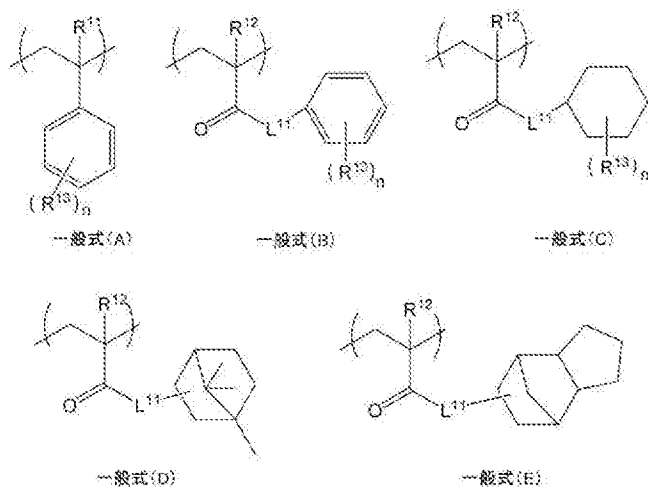
リデン化合物由来の構造単位を含有する請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の水性インク組成物。

[請求項5] 前記樹脂中、前記の芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位の合計含有量が 5 ～ 50 質量%である請求項 4 に記載の水性インク組成物。

[請求項6] 前記樹脂中、前記一般式 (1) または (2) で表される構造単位の合計含有量を X 質量%とし、前記の芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位の合計含有量を Z A 質量%としたとき、X と Z A の比が、 $X : Z A = 1 : 0.5 \sim 2.5$ である、請求項 4 または 5 に記載の水性インク組成物。

[請求項7] 前記の芳香族環又は脂肪族環を有するビニル化合物又はビニリデン化合物由来の構造単位が下記一般式 (A) ～ (E) のいずれかで表される、請求項 4 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の水性インク組成物。

[化2]



一般式 (A) ～ (E) 中、 R^{11} および R^{12} は、各々独立にメチル基又は水素原子を示し、

R^{13} は、各々独立に鎖状又は分岐状の炭素数が 1 ～ 10 のアルキル基であり、

n は 0 ～ 5 の整数であり、

L¹¹は単結合又は炭素数1～18の直鎖、分岐もしくは環状のアルキレン基、炭素数6～18のアリーレン基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、もしくは、これらを2個以上連結して形成される2価の連結基を示す。

[請求項8] 前記樹脂が、有機概念図におけるI/O値が1.0以上3.5未満であるモノマー由来の構造単位を含有する請求項1～7のいずれか1項に記載の水性インク組成物。

[請求項9] 前記樹脂中、前記の有機概念図におけるI/O値が1.0以上3.5未満であるモノマー由来の構造単位の合計含有量が1～40質量%である請求項8に記載の水性インク組成物。

[請求項10] 前記樹脂中、前記一般式(1)または(2)で表される構造単位の合計含有量をX質量%とし、前記の有機概念図におけるI/O値が1.0以上3.5未満であるモノマー由来の構造単位の合計含有量をZB質量%としたとき、XとZBの比が、 $X:ZB=1:0.4\sim1.0$ である、請求項8または9に記載の水性インク組成物。

[請求項11] 前記樹脂中、スルホ基又はその塩の含有量が 0.13 mmol/g 以下である、請求項1～10のいずれか1項に記載の水性インク組成物。

[請求項12] 前記一般式(1)において、 A^1 が $-NR^3-$ である、請求項1～11のいずれか1項に記載の水性インク組成物。

[請求項13] 前記樹脂が、末端にスルホ基又はその塩を有しない重合開始剤残基を有する、請求項1～12のいずれか1項に記載の水性インク組成物。

[請求項14] 前記樹脂の重量平均分子量が8万以上である、請求項1～13のいずれか1項に記載の水性インク組成物。

[請求項15] インクジェット記録方法に用いる、請求項1～14のいずれか1項に記載の水性インク組成物。

[請求項16] 顔料を含有する、請求項1～15のいずれか1項に記載の水性イン

ク組成物。

[請求項17] 請求項16に記載の水性インク組成物と、該インク組成物を凝集させるための処理剤と、を含むインクセット。

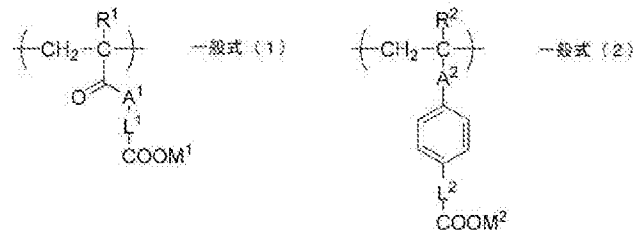
[請求項18] 請求項16に記載の水性インク組成物を用いた画像形成方法。

[請求項19] 請求項16に記載の水性インク組成物を凝集させるための処理剤を記録媒体上に付与する処理剤付与工程と、

処理剤付与工程後の記録媒体上に請求項16に記載の水性インク組成物を付与して画像を形成するインク付与工程と、を含む、画像形成方法。

[請求項20] 下記一般式(1)又は一般式(2)で表される構造単位を有する樹脂からなる樹脂微粒子。

[化3]



一般式(1)中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、

A^1 は $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^3-$ を示し、

R^3 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、

L^1 は炭素数6～22のアルキレン基を示し、

M^1 は水素原子、アルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンを示し、

一般式(2)中、 R^2 は R^1 と同義であり、

A^2 は単結合、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{CONH}-$ を示し、

L^2 は炭素数6～23の2価の連結基を示し、

M^2 は M^1 と同義である。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060344

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/106(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C08F12/22(2006.01)i, C08F20/28(2006.01)i, C08F20/58(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i, C09D11/30(2014.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D11/00-13/00, B41J2/01, B41M5/00, C08F12/22, C08F20/28, C08F20/58, C08J3/12

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)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-534106 A (Agfa-Gevaert, NV), 11 November 2004 (11.11.2004), claims; paragraph [0043](M-1); paragraphs [0069] to [0071], [0080]; examples & US 2004/0147631 A1 claims; paragraph [0041](M-1); paragraphs [0062] to [0064], [0076]; examples & WO 2002/072721 A1 & EP 1370620 A1	1-6, 11-13, 15, 20
X	DE 19651689 A1 (AGFA-GEVAERT AG), 18 June 1998 (18.06.1998), claims; page 7(M-1); page 13, line 35 to page 14, line 35; page 15, line 6; examples (Family: none)	1-6, 11-13, 15, 20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 May 2016 (23.05.16)

Date of mailing of the international search report
31 May 2016 (31.05.16)

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/JP2016/060344

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-152207 A (Ricoh Co., Ltd.), 25 August 2014 (25.08.2014), claims; examples (Family: none)	1-20
A	JP 2015-021023 A (Ricoh Co., Ltd.), 02 February 2015 (02.02.2015), claims; examples (Family: none)	1-20
A	JP 2015-048475 A (Ricoh Co., Ltd.), 16 March 2015 (16.03.2015), claims; examples (Family: none)	1-20
A	JP 2014-152205 A (Ricoh Co., Ltd.), 25 August 2014 (25.08.2014), claims; examples (Family: none)	1-20
A	JP 2014-152204 A (Ricoh Co., Ltd.), 25 August 2014 (25.08.2014), claims; examples (Family: none)	1-20
A	JP 11-078226 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 23 March 1999 (23.03.1999), claims; examples (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D11/106(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C08F12/22(2006.01)i, C08F20/28(2006.01)i, C08F20/58(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i, C09D11/30(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D11/00-13/00, B41J2/01, B41M5/00, C08F12/22, C08F20/28, C08F20/58, C08J3/12

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)

CPlus/REGISTRY (STN)

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 2004-534106 A (アグフアーゲヴェルト, ナームローゼ・フエン ノートシヤツプ) 2004.11.11, 特許請求の範囲, 段落[0043] (M-1), [0069]-[0071], [0080], 実施例 & US 2004/0147631 A1, 特許請求の範囲, 段落[0041] (M-1), [0062]-[0064], [0076], 実施例 & WO 2002/072721 A1 & EP 1370620 A1	1-6, 11-13, 15, 20

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.05.2016

国際調査報告の発送日

31.05.2016

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)

▲吉▼澤 英一

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4Z

5811

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	DE 19651689 A1 (AGFA-GEVAERT AG) 1998.06.18, 特許請求の範囲, 第7頁(M-1), 第13頁第35行-第14頁第35行, 第15頁第6行, 実施例 (ファミリーなし)	1-6, 11-13, 15, 20
A	JP 2014-152207 A (株式会社リコー) 2014.08.25, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2015-021023 A (株式会社リコー) 2015.02.02, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2015-048475 A (株式会社リコー) 2015.03.16, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2014-152205 A (株式会社リコー) 2014.08.25, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2014-152204 A (株式会社リコー) 2014.08.25, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 11-078226 A (富士写真フイルム株式会社) 1999.03.23, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-20