世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C09D 11/00	A1	(11) 国際公開番号	WO97/16495
		(43) 国際公開日	1997年5月9日(09.05.97)

(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03128

(22) 国際出願日 1996年10月25日(25.10.96)

(30) 優先権データ

特願平7/282204	1995年10月30日(30.10.95)	JP
特願平8/266860	1996年10月8日(08.10.96)	JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP]
〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
佐久間正(SAKUMA, Tadashi)[JP/JP]
〒321-34 栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606
花王株式会社 研究所内 Tochigi, (JP)
上野哲也(UENO, Tetsuya)[JP/JP]
河辺邦康(KAWABE, Kuniyasu)[JP/JP]
〒640 和歌山県和歌山市湊1334
花王株式会社 研究所内 Wakayama, (JP)

(74) 代理人
弁理士 羽鳥 修, 外(HATORI, Osamu et al.)
〒107 東京都港区赤坂一丁目8番6号
赤坂HKNビル6階 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: **WATER BASE INK**

(54)発明の名称 水系インク

(57) Abstract

A water base ink comprising a suspension of a polymer bearing a dye or pigment adsorbed thereto, characterized in that the surface tension (γ) and the viscosity (η) at 20 °C and the mean particle diameter (d) of the suspension satisfy the relationship (1): $0.1 \leq \gamma.\eta.d \leq 11$, wherein the units of the parameters are as follow: γ: [dyne/cm]; η: [cps]; d: [μm].

（５７）要約

本発明の水系インクは、染料又は顔料を吸着させたポリマーのサスペンションを含み、かつ２０℃における、表面張力（γ）と粘度（η）と該サスペンションの平均粒径（ｄ）が下記式（１）を満たすことを特徴とする。

０．１≦γ・η・ｄ≦１１　・・・・・　（１）

ここで、各パラメーターの単位は、以下の通りである。

γ：〔ｄｙｎｅ／ｃｍ〕

η：〔ｃｐｓ〕

ｄ：〔μｍ〕

情報としての用途のみ

ＰＣＴに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルギナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TD	チャード
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MW	マラウイ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリー	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴー	JP	日本	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CH	スイス	KE	ケニア	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	US	米国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュー・ジーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KR	大韓民国	PL	ポーランド	VN	ヴィェトナム
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	LK	スリランカ				

明　細　書

水系インク

技術分野

本発明は、インクの滲みが防止され、印刷物の耐水性及び定着性の向上した水系インクに関するものであり、特にインクジェット記録用インクとして有用な水系インクに関するものである。

背景技術

印字用や筆記具用のインクにおいては、その製造や取扱性の簡便の点から水系インクが用いられる場合が多い。例えば、近年のコンピュータの発達、普及によりプリンタ装置も普及しており、そのようなプリンタ装置にも水系インクが盛んに用いられている。

代表的なプリンタ装置の一つであるインクジェットプリンタに使用されるインクには、ノズルにインクが目詰まりするのを防止するために、通常水に溶解する水溶性染料が用いられる。水溶性染料を用いることにより、インクはノズルに目詰まりしにくくなるが、反面、印刷物の耐水性に劣るという問題があった。従って、印刷物の耐水性を向上させるためには、インクの組成が重要となる。

インクジェット記録用インクの耐水性を向上させるために、インクとして顔料を用いたり（特開平４－２８７７６号公報、同４－１８９８７６号公報、同４－３５９０７１号公報、同４－３５９０７２号公報等）、非水系液媒体を用いたり（特開平４－２６１４７８号公報）、耐水性に優れた染料を用いたり（米国特許第４９６３１８９号）すること等が提案されている。

しかしながら、インクとして顔料を用いると印刷物の彩度の低下を招くという問題やノズル内での目詰まりといった問題が生ずるおそれがあり、また、紙やＯＨＰシート等への定着性が不十分であり、印刷物としての記録保存性に問題があった。その他の提案も未だ十分にインクの滲みの防止、並びに耐水性及び定着性等の要求特性を全て、十分に満足しているインクは未だ得られていない。

従って、本発明の目的は、インクの滲みが防止され、印刷物の耐水性及び定着性の向上した水系インクを提供することにある。

更に本発明の目的は、インクジェット記録用インクとして特に有用な水系インクを提供することにある。

発明の開示

上記目的を達成すべく本発明者は鋭意検討したところ、染料又は顔料を含有する水系インクが、表面張力と粘度とサスペンションの平均粒径との積（A）（以下、単に積（A）ともいう）を特定の範囲内とすることにより、該染料及び該顔料の有する発色性が損なわれることなくインクの滲みが防止され、耐水性及び定着性を向上することを知見した。

そして、更に好ましく上記目的を達成する為には、水系インクにおいて、記録剤としてポリエステル又はポリエステルポリアミドのミセルに染料又は顔料を吸着させたサスペンションを用い、且つインクの表面張力と粘度とサスペンションの平均粒径との積（A）を特定の範囲内とすることにより、該染料及び該顔料の有する発色性が損なわれることなくインクの滲みが防止され、耐水性及び定着性が向上することを知見した。

本発明は、上記知見に基づきなされたものであり、記録剤として染料又は顔料を吸着させたポリマー、好ましくはポリエステル又はポリエステルポリアミドのサスペンションからなり、且つ、２０℃における、インクの表面張力（γ）と粘度（η）と上記サスペンションの平均粒径（ｄ）が下記の関係式（１）を満足することを特徴とする水系インクを提供するものである。

$$0.1 \leqq \gamma \cdot \eta \cdot d \leqq 11 \quad \cdots\cdots \quad (1)$$

ここで、各パラメーターの単位は、以下の通りである。

γ：〔ｄｙｎｅ／ｃｍ〕

η：〔ｃｐｓ〕

ｄ：〔μｍ〕

また、本発明が提供する上記水系インクにおける上記ポリマーは、ＪＩＳ Ｋ ００７０に基づく酸価が３～１００ＫＯＨｍｇ／ｇ、ガラス転移点が２０℃以

上であって、詳しく後述する後記式（２）で表わされるジオール成分から誘導される単位をポリマー鎖中に含有することが好ましい。

また本発明は、上記水系インクを用いることを特徴とするインクジェット記録用水系インクを提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の水系インクは、記録剤として染料又は顔料を吸着させたポリマー、好ましくはポリエステル又はポリエステルポリアミドのサスペンションからなり、２０℃におけるインクの表面張力と粘度とサスペンションの平均粒径との積（Ａ）の特定の範囲内にすること、即ち、２０℃におけるインクの表面張力（γ）と粘度（η）とサスペンションの平均粒径（ｄ）が上記式（１）を満たすことを特徴とするものである。即ち、上記染料又は上記顔料は少なくともその一部が上記ポリマー、好ましくは上記ポリエステル又は上記ポリエステルポリアミドによって形成されるミセルに吸着されているか、あるいはそのミセル中に封入されている。従って、本発明でいう「吸着させた」とは、ポリマーによって形成されるミセルに吸着されている場合と、該ミセル中に封入されている場合を含む。そして、本発明の水系インクは、染料又は顔料を吸着させた上記ポリマー、好ましくは上記ポリエステル又は上記ポリエステルポリアミドのミセルが水中にサスペンションとして存在してなり、インク全体としての物性は、積（Ａ）が特定の範囲内であるものである。

本発明の水系インクにおける上記積（Ａ）の特定範囲内としては、０．１～１１、好ましくは０．１～１０、更に好ましくは０．１～８、更に好ましくは０．３～６、更に好ましくは０．５～５、更に好ましくは０．５～４、更に好ましくは０．５～３である。式（Ａ）の値が０．１未満の場合、滲み等の印字品質の低下がおこり、値が１１を超えると、インクの吐出不良等が発生し、その結果印字品質の低下がおこるので好ましくない。

本発明の水系インクの上記積（Ａ）を上記特定の範囲内とするには、インクの表面張力（２０℃）が、２５～５０ｄｙｎｅ／ｃｍの範囲内であることが好ましい。上記表面張力が２５ｄｙｎｅ／ｃｍに満たないとインクの滲み及び印字品質

の低下が発生し、又、インクジェットプリンターのプリントヘッドノズルからインク漏れが発生し、５０ｄｙｎｅ／ｃｍを超えるとインク乾燥速度が遅くなりすぎ、混合及びプリントヘッド汚れ等の発生やプリントヘッドノズルのインク供給不良が発生し、それによってインク吐出不良、印字品質の低下が発生する。上記表面張力は、好ましくは２８～４３ｄｙｎｅ／ｃｍである。更に色調がマゼンタ、シアン、イエローの場合には、好ましくは、２８～４０ｄｙｎｅ／ｃｍ、更に好ましくは２８～３６ｄｙｎｅ／ｃｍ、更に好ましくは２８～３３ｄｙｎｅ／ｃｍ、色調がブラックの場合には２８～４０ｄｙｎｅ／ｃｍがより好ましい。

本発明の水系インクの表面張力を上記範囲内とするには、例えば、染料又は顔料の濃度を調整したり、ポリマー、例えばポリエステル又はポリエステルポリアミドの濃度や分子量を調整したり、各種界面活性剤等の表面張力調整剤等の添加剤を添加したり、使用する湿潤剤の内、インクの表面張力が２５～５０ｄｙｎｅ／ｃｍとなる範囲内のものを選択する等の手段を用いればよい。尚、上記表面張力の測定方法は、後述する実施例において詳述する。

また、上記積（Ａ）を上記特定の範囲内とする為には、インクの粘度は、２０℃において０．５～８ｃｐｓであることが好ましく、更に好ましくは１～５ｃｐｓ、更に好ましくは１～３ｃｐｓである。即ち、上記粘度が０．５ｃｐｓに満たないとインクのにじみが顕著になり、又、インクジェットプリンターのプリントヘッドノズルからインク漏れが発生したりするので好ましくない。又、８ｃｐｓを超えると、インクジェット用インクとしての粘度が高くなりすぎ、プリントヘッドへのインク供給が伴わず、吐出不良が発生し、かすれや印字品質の低下の問題が発生するので、上記範囲内とすることが好ましい。本発明の水系インクの粘度を上記範囲内とするためには、例えば、染料又は顔料の濃度を調整したり、ポリマー、例えばポリエステル又はポリエステルポリアミドの濃度や分子量を調整したり、各種界面活性剤等や表面張力調整剤等の添加剤を添加したり、使用する湿潤剤の内、インクの粘度が０．５～８ｃｐｓとなる範囲内のものを選択し、その使用量等を調整する等の手段を用いればよい。なお、上記粘度の測定方法は、後述する実施例において詳述する。

又、本発明の水系インクにおいて上記積（Ａ）を特定の範囲内とするためには

、インク中の記録剤として上記染料又は顔料を吸着させたポリマー、例えばポリエステル又はポリエステルポリアミドのサスペンションの平均粒子径は、０．００５～０．５μmであることが好ましい。上記平均粒子径が０．００５μmに満たないとインクの滲みが発生する場合があり、０．５μmを超えるとサスペンション自身の分散安定性が低下するおそれがあるので上記範囲内とすることが好ましい。上記平均粒子径は、０．００５～０．３μmであることが好ましく、より好ましくは、０．００５～０．２μm、更に好ましくは０．０１～０．１μmであることによりサスペンション形成性及び安定性の点で良好な結果をもたらす。上記平均粒子径は、例えば、後述する転相乳化の条件を変えること等によって調整することができる。

又、上記サスペンションの特に好ましい粒径分布状態は、下記の分布状態である。

〔分布状態〕

d≦０．１μmの粒径（d）の粒子が６０～１００％

d≧０．５μmの粒径（d）の粒子が０～１０％

本発明の水系インクに用いられるポリマーは、ＪＩＳ　Ｋ　００７０に基づく酸価が３～１００ＫＯＨｍｇ／ｇのポリマーが好ましい。上記酸価が３ＫＯＨｍｇ／ｇに満たないと、染料又は顔料を安定に吸着させたサスペンションが得られない場合があり、１００ＫＯＨｍｇ／ｇを超えると、インクの耐水性及び定着性が劣る場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。より好ましくは、上記酸価は３～７０ＫＯＨｍｇ／ｇ、更に好ましくは１０～６０ＫＯＨｍｇ／ｇ、更に好ましくは１５～４５ＫＯＨｍｇ／ｇ、更に好ましくは１５～４０ＫＯＨｍｇ／ｇ、更に好ましくは１８～３７ＫＯＨｍｇ／ｇであることがサスペンション形成性及び安定性が向上する点で良好な結果をもたらす。

また、上記ポリマーは、ＤＳＣ（示差走査熱計量）により測定されるＴｇ（ガラス転移点）がインクジェット方式が圧電素子を用いた方式では２０℃以上、インクジェット方式が熱エネルギーを用いた方式では３０℃以上であることが好ましく、特に圧電、熱エネルギーの両方式にかかわらず、４０℃以上１５０℃以下であることがより好ましく、更に好ましくは５０～１５０℃である。Ｔｇが上記

条件未満の場合、本発明の水系インクを例えばインクジェットプリンタで用いた場合に上記ポリマーがプリンタのノズル内で固化し、ノズルの詰まりが起こる場合がある。また、印刷された紙を重ね置きするとインクの紙写りが起こる場合がある。

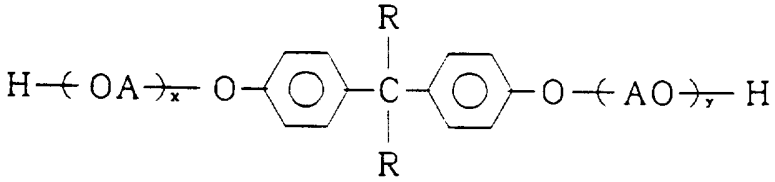
本発明の水系インクに用いられるポリマーは、特に制限されないが、ポリエステル、ポリエステルポリアミド、ポリ（メタ）アクリル酸及びその誘導体、スチレン－（メタ）アクリル系モノマー共重合体等を挙げることができる。なかでもポリエステル及びポリエステルポリアミドが好ましい。

本発明の水系インクに用いられるポリマーは、後記式（2）で表わされるジオール成分から誘導される単位をポリマー鎖中に含むことが好ましい。

次に、本発明の水系インクに好ましく用いられる上記ポリエステル及び上記ポリエステルポリアミドについて説明する。

上記ポリエステル及び上記ポリエステルポリアミドとしては、染料又は顔料を吸着し得るミセルを形成し得るものが好ましいが、染料又は顔料を封入し得るミセルを形成し得るものであっても、本発明の効果を損なわない範囲で特に制限無く用いることが出来る。

上記ポリエステルは、特に制限されないが、例えば下記式（1）で表されるジオール成分〔以下、（a）成分という〕と、二価以上の多価カルボン酸、その酸無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる1種以上の酸成分〔以下、（b）成分という〕とを共縮重合して得られたものであることが好ましい〔以下、このポリエステルを、ポリエステル（A）という〕。



（2）

（式中、Rは、炭素数1～4の低級アルキル基を示し、Aは炭素数2～4のアルキレン基、例えば、エチレン又はプロピレン基を示し、x及びyは同一の又は異なる1以上の整数を示し、かつx＋yの平均値は2～7である。）

上記（a）成分である、上記式（2）で表されるジオール成分について説明す

ると、該ジオール成分は特に制限されるものではないが、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、好ましくはビスフェノールAのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物であり、具体的には、ポリオキシプロピレン（2．2）－2，2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン（3．3）－2，2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシエチレン（2．0）－2，2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン（2．0）－ポリオキシエチレン（2．0）－2，2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパン、ポリオキシプロピレン（6）－2，2－ビス（4－ヒドロキシフェニル）プロパン等を好ましく用いることができる。

次に、上記（b）成分である、上記酸成分について説明すると、該酸成分としては特に制限されるものではないが、例えば上述の通り二価以上の多価カルボン酸、その酸無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる1種以上が用いられる。

上記二価以上の多価カルボン酸としては、二価のカルボン酸及び三価以上のカルボン酸が用いられる。

上記二価のカルボン酸としては、特に制限されるものではないが、例えばマレイン酸、フマール酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n－ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n－ドデシルコハク酸、イソドデシルコハク酸、n－オクテニルコハク酸、n－オクチルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、ダイマー酸、イソオクチルコハク酸等が好ましく用いられる。

一方、三価以上のカルボン酸としては、特に制限されるものではないが、例えば1，2，4－ベンゼントリカルボン酸、2，5，7－ナフタレントリカルボン酸、1，2，4－ナフタレントリカルボン酸、1，2，4－ブタントリカルボン酸、1，2，5－ヘキサントリカルボン酸、1，3－ジカルボキシル－2－メチル－2－メチレンカルボキシプロパン、1，2，4－シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1，2，7，8－オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、無水トリメリット酸、エンボール三量体酸等が

好ましく用いられる。

また、これら二価以上の多価カルボン酸の低級アルキルエステルとしては、好ましくは炭素数１～４のアルキルエステルが用いられる。

就中、上記多価カルボン酸として、マレイン酸、フマール酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、ダイマー酸等の二価のカルボン酸、又は１，２，４－ベンゼントリカルボン酸、無水トリメリット酸を用いることが好ましい。

また、上記ポリエステルは、上記式（２）で表されるジオール成分〔即ち、上記（ａ）成分〕と、ダイマー酸〔以下、（ｂ）' 成分という〕と、ダイマー酸以外の二価以上の多価カルボン酸、その酸無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる１種以上の成分〔以下、（ｂ）" 成分という〕とを共縮重合して得られたものも好ましい〔以下、このポリエステルを、ポリエステル（Ｂ）という〕。

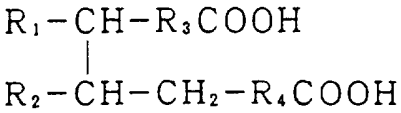
上記ポリエステル（Ｂ）において用いられる上記（ａ）成分としては、上記ポリエステル（Ａ）において用いられるものと同様のものが挙げられる。

また、上記（ｂ）' 成分である、上記ダイマー酸について説明すると、本明細書において「ダイマー酸」とは不飽和脂肪酸の２分子の重合反応により合成される物質をいう。上記ダイマー酸としては、例えば、下記式（Ｉ）及び（II）で表される非環式ダイマー酸、下記式（III）、（IV）及び（Ｖ）で表される単環式ダイマー酸、並びに下記式（VI）及び（VII）で表される二環式ダイマー酸を用いることができる。上記ポリエステルにおける共縮重合成分として上記ダイマー酸を用いることにより、サスペンションの形成性及び安定性が向上すると共に、染料及び顔料の封入量が向上する。上記ダイマー酸は、それぞれ単独で用いてもよく、又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

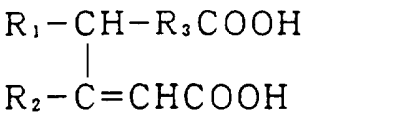
また、上記ダイマー酸としては、市販品も使用することができる。そのような市販品は、一般的に、下記式（Ｉ）及び（II）で表される非環式ダイマー酸、下記式（III）、（IV）及び（Ｖ）で表される単環式ダイマー酸、並びに下記式（VI）及び（VII）で表される二環式ダイマー酸の複合混合物からなり、例えば、ユニオンキャップ製のユニダイム２２（商品名、非環式リッチタイプ）や、播磨

化成製のハリダイマー２５０Ｋ（商品名、単環・二環式リッチタイプ）等を挙げることができる。

非環式ダイマー酸



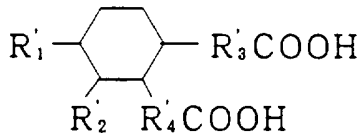
・・・（Ⅰ）



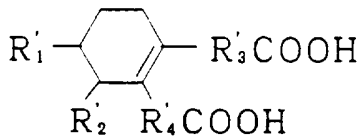
・・・（Ⅱ）

（式中、R_1 及びR_2 は同一の又は異なるアルキル基を示し、R_3 及びR_4 は同一の又は異なるアルキル基を示し、R_1 ～R_4 における炭素原子数の総和は３１である。）

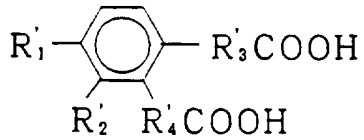
単環式ダイマー酸



・・・（Ⅲ）



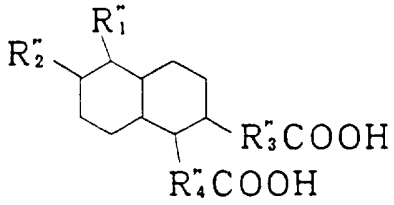
・・・（Ⅳ）



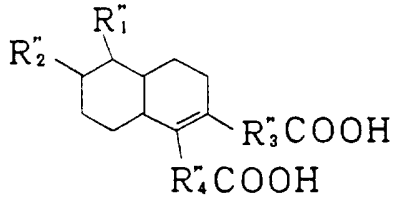
・・・（Ⅴ）

（式中、R_1' 及びR_2' は同一の又は異なるアルキル基を示し、R_3' 及びR_4' は同一の又は異なるアルキル基を示し、R_1' ～R_4' における炭素原子数の総和は３０である。）

二環式ダイマー酸



・・・ (VI)



・・・ (VII)

（式中、R_1''及びR_2''は同一の又は異なるアルキル基を示し、R_3''及びR_4''は同一の又は異なるアルキル基を示し、R_1''～R_4''における炭素原子数の総和は２４である。）

上記ダイマー酸のうち、非環式ダイマー酸を用いることが、サスペンションの形成性及び安定性向上の点から好ましく、特に式（Ｉ）で表されるダイマー酸を用いることが好ましい。

また、上記ポリエステル（Ｂ）において用いられる上記（ｂ）″成分としては、上記ポリエステル（Ａ）において用いられる上記（ｂ）成分として例示したもののうちから、ダイマー酸を除いたものを用いることができる。

上記ポリエステル（Ｂ）中における、上記（ａ）成分と上記（ｂ）′成分と上記（ｂ）″成分とのモル比は、該ポリエステル（Ｂ）の酸価、数平均分子量及びＴｇ等の値にもよるが、Ｔｇが２０℃以上となる範囲内で上記成分を自由に組み合わせて選択してよい。特に成分比の好ましい例としては、上記（ｂ）′成分は、上記（ａ）成分１モルに対して、０．０５～０．７モルであることが好ましく、０．１～０．５モルであることが更に好ましい。一方、上記（ｂ）″成分は、上記（ａ）成分１モルに対して、０．６～１．２モルであることが好ましく、０．８～１．１モルであることが更に好ましい。

上記ポリエステルポリアミドは特に制限されるものではないが、例えば、上記式（２）で表されるジオール成分（即ち、上記（ａ）成分）と、二価以上の多価カルボン酸、その酸無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれ

る１種以上の酸成分〔即ち、上記（ｂ）成分〕と、アミン誘導体〔以下、（ｃ）成分という〕とを共縮重合して得られたものであることが好ましい。

上記ポリエステルポリアミドにおいて用いられる上記（ａ）成分としては特に制限されるものではないが、例えば、上記ポリエステル（Ａ）及び上記ポリエステル（Ｂ）において用いられるものと同様のものが挙げられる。また、上記ポリエステルポリアミドにおいて用いられる上記（ｂ）成分としては、上記ポリエステル（Ａ）において用いられるものと同様のものが挙げられる。

上記ポリエステルポリアミドにおいて用いられる、上記（ｃ）成分である上記アミン誘導体としては、上記（ａ）成分及び上記（ｂ）成分と共縮重合可能なアミン類であれば、特に制限なく用いることができる。そのようなアミン類としては、例えば、エチレンジアミン、ペンタメチレンンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン及びトリエチレンテトラミン等のポリアミン；６－アミノカプロン酸及びε－カプロラクタム等のアミノカルボン酸類；並びにプロパノールアミン等のアミノアルコール等が挙げられる。

上記ポリエステルポリアミド中における、上記（ａ）成分と上記（ｂ）成分と上記（ｃ）成分とのモル比は、該ポリエステルポリアミドの酸価、数平均分子量及びＴｇ等の値にもよるが、上記（ｂ）成分は、上記（ａ）成分１モルに対して、０．６～１．２モルであることが好ましく、０．８～１．１モルであることが更に好ましい。一方、上記（ｃ）成分は、上記（ａ）成分１モルに対して、０．０５～０．７モルであることが好ましく、０．１～０．５モルであることが更に好ましい。

上記ポリエステル及び上記ポリエステルポリアミドにおいては、例えば共縮重合の際における各共縮重合成分〔上記成分（ａ）、（ｂ）、（ｂ）’、（ｂ）”及び（ｃ）〕の添加比率を変えたり、カルボン酸エステルを用いたり、一価のアルコールで酸を封鎖したりすることによって上記酸価、Ｔｇ、及び数平均分子量等を調整することができる。

また、上記共縮重合の方法に特に制限は無く、公知の方法が用いられる。

更に、上記ポリエステル及び上記ポリエステルポリアミドは、その数平均分子

量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリスチレン換算する）が、好ましくは５００～１００００、より好ましくは１０００～５００００、更に好ましくは１５００～３００００、更に好ましくは２０００～１５０００であることが、プリンタヘッドへの焦げ付きや印刷後のインクの耐水性及び定着性、並びにサスペンションの形成性の点から好ましい。

本発明の水系インクにおいては、上記ポリエステル及び上記ポリエステルポリアミドは、該インク中に１～５０重量%配合されることが好ましく、２～３０重量%配合されることが更に好ましい。上記ポリエステル及び上記ポリエステルポリアミドの配合量が１重量%に満たないと、印字濃度が不十分であり、５０重量%を超えると、サスペンションのインクとしての保存安定性が低下したり、特にインクジェットプリンタで用いるときにノズル先端部でのインク蒸発に伴うインクの増粘やサスペンションの凝集が起こることによってプリンタヘッドの目詰まりが起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

次に、上記ポリエステル及び上記ポリエステルポリアミドのミセルによって吸着される染料及び顔料について説明する。

上記染料としては、上記ポリエステル及び上記ポリエステルポリアミドによって吸着され得る染料であれば特に制限無く用いることができ、例えば、油性染料、分散染料、直接染料、酸性染料及び塩基性染料等を挙げることができるが、良好な封入性の観点から油性染料及び分散染料を用いることが特に好ましい。

上記分散染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、C．I．ディスパーズイエロー５、４２、５４、６４、７９、８２、８３、９３、９９、１００、１１９、１２２、１２４、１２６、１６０、１８４：１、１８６、１９８、１９９、２０１、２０４、２２４及び２３７；C．I．ディスパーズオレンジ１３、２９、３１：１、３３、４９、５４、５５、６６、７３、１１８、１１９及び１６３；C．I．ディスパーズレッド５４、６０、７２、７３、８６、８８、９１、９２、９３、１１１、１２６、１２７、１３４、１３５、１４３、１４５、１５２、１５３、１５４、１５９、１６４、１６７：１、１７７、１８１、２０４、２０６、２０７、２２１、２３９、２４０、２５８、２７７、２７８、２８３、３１１、３２３、３４３、３４８、３５６及び

３６２；C．Ｉ．ディスパーズバイオレッド３１、３３；C．Ｉ．ディスパーズブルー３６、５６、６０、７３、８７、１１３、１２８、１４３、１４８、１５４、１５８、１６５、１６５：１、１６５：２、１７６、１８３、１８５、１９７、１９８、２０１、２１４、２２４、２２５、２５７、２６６、２６７、２８７、３５４、３５８、３６５及び３６８；並びにC．Ｉ．ディスパーズグリーン６：１及び９等が挙げられる。

上記油性染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、例えば、C．Ｉ．ソルベント・ブラック３、７、２７、２９及び３４；C．Ｉ．ソルベント・イエロー１４、１６、１９、２１、２５、２９、３０、５６、８２、９３及び１６２；C．Ｉ．ソルベント・レッド１、３、８、１８、１９、２４、２７、４３、４９、５１、７２、７３、８３、１０９、１１２、１１７、１２２、１３２、１３８及び２１８；C．Ｉ．ソルベント・バイオレット３；C．Ｉ．ソルベント・ブルー２、１１、２５、３５、３８、６３、６７、７０、９５及び１１７；C．Ｉ．ソルベント・グリーン３及び７；並びにC．Ｉ．ソルベント・オレンジ２等が挙げられる。

上記直接染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、例えば、C．Ｉ．ダイレクト・ブラック１９などが挙げられる。

上記酸性染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、例えば、C．Ｉ．アシッド・ブラック２及び５２；C．Ｉ．アシッド・イエロー２３；C．Ｉ．アシッド・レッド５１、８７及び９２；並びにC．Ｉ．アシッド・ブルー１、９及び７４などが挙げられる。

上記塩基性染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、例えば、C．Ｉ．ベーシック・イエロー２及び１１；C．Ｉ．ベーシック・レッド１及び１３；C．Ｉ．ベーシック・バイオレット１、３、７及び１０；並びにC．Ｉ．ベーシック・ブルー５、７、９及び２６などが挙げられる。

本発明に用いられる染料は、後述する転相乳化によって上記ポリエステル及び上記ポリエステルポリアミドに効率的に吸着される観点から、溶剤、例えば、ケトン系溶剤に２０ｇ／１以上溶解することが好ましく、１００～６００ｇ／１溶

解することが更に好ましい。

一方、本発明の水系インクに用いられる顔料としては、上記ポリエステル及び上記ポリエステルポリアミドによって吸着され得る顔料であれば特に制限無く用いることができる。例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリノン顔料、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、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等の有機顔料、酸化チタン、酸化鉄系、カーボンブラック系等の無機顔料が挙げられる。また、カラーインデックスに記載されていない顔料であっても水相に分散可能なら、いずれも使用できる。更に、上記顔料を界面活性剤や高分子分散剤等で表面処理したものや、グラフトカーボン等も勿論使用可能である。

上記顔料のうち、特に、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、アントラキノン顔料、カーボンブラック系顔料を用いることが好ましい。

本発明においては、上記染料及び顔料をそれぞれ単独で用いてもよく、或いは両者を組み合わせて用いても良い。両者を組み合わせて用いる場合には、染料と顔料との混合比（重量）は、前者：後者＝１０：９０～９０：１０の範囲で自由に選択して良い。

なお、本明細書において、「顔料」とは、水や溶剤、油などに不溶の微粒子状の固体をいい、これに対して、「染料」とは、水や溶剤に溶解した状態で染色されるものをいう〔カラーケミカル事典１９８８年３月第１刷、（株）シーエムシー、有機合成化学協会編、Ｐ４５以降参照〕。

上記染料又は顔料は、本発明の水系インク中に１～３０重量%配合されることが好ましく、１．５～２５重量%配合されることが更に好ましい。上記染料又は顔料の配合量が１重量%に満たないと印字濃度が不十分であり、３０重量%を超えて使用しても印字濃度の大幅な向上が図れず、また、サスペンションの粒子径の経時安定性が低下し、平均粒子径増大の傾向があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

本発明の水系インクは、水を媒体とし、上記染料又は顔料を吸着させたポリエステル又はポリエステルポリアミドのサスペンションを含有するのに加えて、従来公知の各種添加剤、例えば多価アルコール類のような湿潤剤、分散剤、シリコーン系等の消泡剤、カチオン、アニオンあるいはノニオン系の各種界面活性剤等の表面張力調整剤、クロロメチルフェノール系等の防黴剤及び／又はＥＤＴＡ等のキレート剤、又、亜硫酸塩等の酸素吸収剤等を含有してもよい。

また、本発明の水系インクの調製に際しては、粗大粒子を除去することが好ましい。例えば、混合後のインクをフィルターにより加圧濾過したり或いは遠心分離器で処理して、好ましくは２μm以上、更に好ましくは１μm以上、一層好ましくは０．５μm以上の粒子を除去することにより、目詰まりのないインクが得られる。

ここで、上記湿潤剤としては、特に制限されるものではないが、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール及びポリエチレングリコール等のグリコール類；グリセリン；ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコール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、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、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ジエチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールのエーテル類、アセテート類；チオジグリコール；Ｎ－メチル－２－ピロリドン；１，３－ジメチルイミダゾリジノン；トリエタノールアミン；ホルムアミド；ジメチルホルムアミド等の含窒素化合物類、ジメチルスルホキシドの一種又は二種以上を使用することができる。これらの湿潤剤の配合量に特に制限はないが、本発明の水系インク中に好ましくは０．１～５０重量%配合することができ、更に好ましくは０．１～３０重量%配合することができる。

また、上記分散剤としては、特に制限されるものではないが、例えば、アニオン界面活性剤として、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、

アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルカン又はオレフィンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル又はアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩、アルキルリン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、エーテルカルボキシレート、アルキルスルホコハク酸塩、α－スルホ脂肪酸エステル、及び脂肪酸塩よりなる群から選ばれる界面活性剤や、高級脂肪酸とアミノ酸の縮合物、ナフテン酸塩等を用いることができる。好ましく用いられるアニオン界面活性剤は、アルキルベンゼンスルホン酸塩（とりわけ直鎖アルキルのもの）、アルカン又はオレフィンスルホン酸塩（とりわけ第2級アルカンスルホン酸塩、α－オレフィンスルホン酸塩）、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキル又はアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩（とりわけポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩）、アルキルリン酸塩（とりわけモノアルキルのもの）、エーテルカルボキシレート、アルキルスルホコハク酸塩、α－スルホ脂肪酸エステル、及び脂肪酸塩よりなる群から選ばれる界面活性剤であり、特に好ましくは、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩（とりわけ直鎖アルキルのもの）、ポリオキシエチレンアルキル又はアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩（とりわけポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩）、及びアルキル硫酸エステル塩である。これらは単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

また、カチオン界面活性剤として、脂肪族アミン塩、第4級アンモニウム塩、スルホニウム塩、及びホスフォニウム塩等を用いることができる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

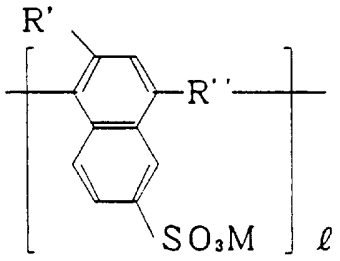
また、ノニオン界面活性剤として、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル及びアルキル（ポリ）グリコキシドよりなる群から選ばれる界面活性剤等を用いることができる。好ましく用いられるノニオン界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルより選ばれる界面活性剤等である。これらは単独で又は二種以上を組み合わせて用いるこ

とができる。

また、両性界面活性剤として、アミノ酸型又はベタイン型化合物等を用いることができる。

また、高分子分散剤として、ゼラチン、カゼイン等のタンパク質、アラビアゴム等の天然ゴム、サポニン等のグルコキシド、アルキルセルロース、カルボキシアルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース等のセルロース誘導体、リグニンスルホン酸塩、セラック等の天然高分子、ポリアクリル酸塩、スチレンーアクリル酸共重合物塩、ビニルナフタレンーアクリル酸共重合物塩、スチレンーマレイン酸共重合物塩、ビニルナフタレンーマレイン酸共重合物塩、βーナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリリン酸等の陰イオン性高分子、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレングリコール等の非イオン性高分子等が挙げられ、使用に際しては、これらの一種又は二種以上を用いることができる。

就中、下記式（３）で表される化合物を用いることが、サスペンションの平均粒子径を小さくし得る点から特に好ましい。



（３）

（式中、R'は水素原子、炭素数１～１０の炭化水素基又は水酸基を示し、R"は炭素数１～５の炭化水素基を示し、Mは一価のカチオンを示し、１は１～１０００の整数を示す。）

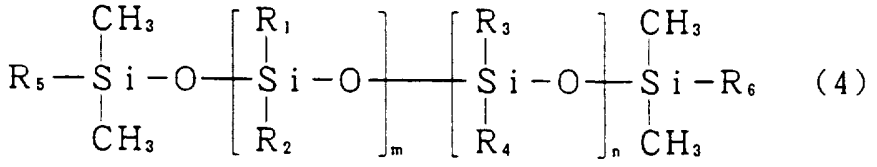
上記式（３）において、R'は水素原子、炭素数１～１０の炭化水素基又は水酸基を示し、好ましくは、水素原子が用いられる。また、R"は炭素数１～５の炭化水素基を示し、好ましくは、メチレン基が用いられる。また、Mは一価のカチオンを示し、好ましくは、ナトリウム及びカリウム等のアルカリ金属のイオンが用いられる。また、１は１～１０００の整数を示し、好ましくは１００～８０

0である。また、上記式（3）で表される化合物は、そのHLB値が5～15であることが、分散剤としての効果が発現し、サスペンションの平均粒子径の増大抑制効果がある点から好ましい。

上記式（3）で表される化合物としては市販品も使用することができる。そのような市販品としては、例えば花王（株）製の分散剤デモールSNB，MS，N，SSL，ST，P（商品名）が挙げられる。

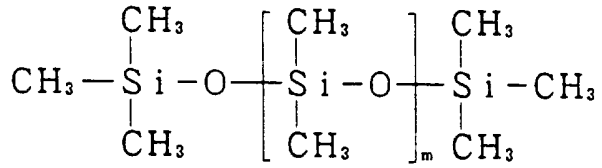
分散剤の配合量に特に制限はないが、本発明の水系インク中に、0．01～10重量%配合されることが好ましい。該化合物の配合量が0．01重量%に満たないとサスペンションの小粒子径化が困難であり、10重量%を超えるとサスペンションの平均粒子径が増大したりサスペンション安定性が低下し、ゲル化するおそれがあるので、上記範囲内とすることが好ましい。更に好ましくは、本発明の水系インク中に、0．1～1重量%である。

また、上記消泡剤としては、特に制限されないが、下記式（4）で表される化合物、就中、下記式（5）で表わされる化合物を用いることが、インク調製の際における泡の発生の抑制及びインクの表面張力の調整の点から特に好ましい。



（4）

〔式中、R_1、R_2、R_3及びR_4は同一の又は異なるC_1～C_{10}のアルキル基又はアリール基を示し、R_5及びR_6は同一の又は異なるC_1～C_{10}のアルキル基、アリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基又はエポキシ基を示し、m及びnは同一の又は異なる0～1000、好ましく1～1000の整数を示す。〕



（5）

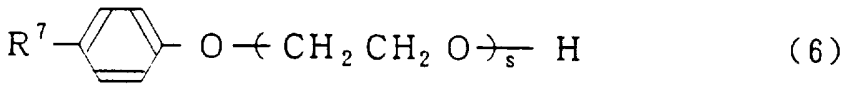
〔式中、mは0～1000、好ましくは1～1000の整数を示す。〕

上記式（4）においてR$_1$、R$_2$、R$_3$及びR$_4$は好ましくは同一の又は異なるC$_1$～C$_5$の低級アルキル基又はフェニル基であり、m及びnは、好ましくは10～100の整数であり、R$_5$及びR$_6$は好ましくは同一の又は異なるC$_1$～C$_5$の低級アルキル基又はフェニル基である。

上記式（4）又は（5）で表される化合物としては市販品も使用することができる。そのような市販品としては、例えば信越シリコーン社製のKF96、66、69、KS68、604、607A、602、603、KM73、73A、73E、72、72A、72C、72F、82F、70、71、75、80、83A、85、89、90、68－1F、68－2F（商品名）等が挙げられる。

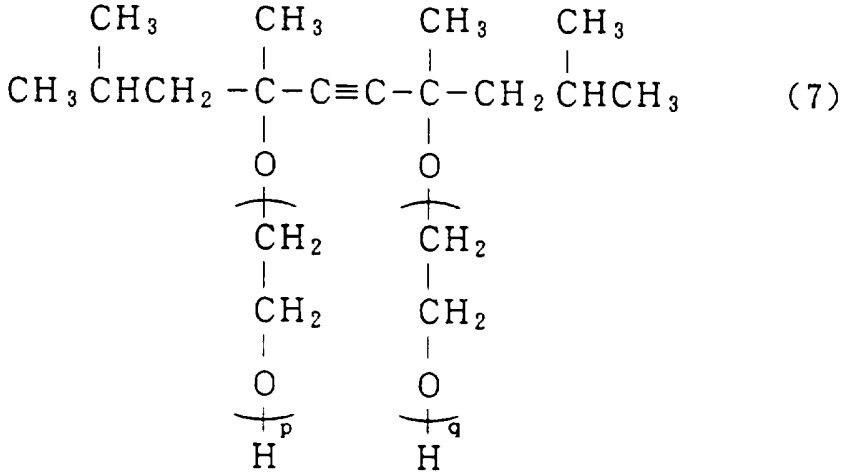
上記式（4）又は（5）で表される化合物の配合量に特に制限はないが、本発明の水系インク中に、0．001～2重量%配合されることが好ましい。該化合物の配合量が0．001重量%に満たないとインク調製時に泡が発生し易く、又、インク内での小泡が除去が難しく、2重量%を超えると泡の発生は抑えられるものの、印字の際、インク内でハジキが発生し印字品質の低下が起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。更に好ましくは、上記式（4）又は（5）で表される化合物の配合量は、本発明の水系インク中に、0．005～0．5重量%である。

また、上記表面張力調整剤としては、上述のシリコーン系消泡剤や、カチオン、アニオン或いはノニオン系の各種界面活性剤を使用することができる。特に、上記式（4）又は（5）で表されるシリコーン系消泡剤や、下記式（6）で表されるアルキルフェノールのエチレンオキサイド化合物、下記式（7）で表されるアセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物を用いることが泡の発生の抑制、インクの表面張力の調整のしやすさ、及びインク吐出性、にじみが少ない、印字濃度ムラがない等の点で好ましい。



(6)

(式中、R^7はアルキル基を示し、sは1以上の整数を示す。)



(7)

(式中、p及びqは同一の又は異なる1以上の整数を示す。)

上記表面張力調整剤の使用に関しては、これらの化合物の一種又は二種以上を用いることができ、本発明の水系インク中に0．００５～１５重量%配合することが望ましい。該配合量が、0．００５%に満たないと、上記特性を発現することができないことがあり、１５重量%を超えると、反対ににじみや印字濃度ムラ等が発生して印字品質が低下したり、インクの液安定性が低下することがあるので、上記範囲内とすることが望ましい。

本発明の水系インクは、特にインクジェット記録用水系インクとして有用である。この場合、上記水系インクは、圧電式及び熱ジェット式のインクジェットプリンターの何れにも使用することができるが、後述の実施例からも明らかな通り、特に、熱ジェット式のインクジェット記録用プリンターを使用する場合に、定着性が一層向上するという優れた効果を発揮するものである。就中、本発明の水系インクは、熱ジェット式の熱エネルギーとして、発熱抵抗素子のヒータを用いたインクジェット記録の場合に特に際立った効果を発揮するものである。

次に、本発明の水系インクの好ましい製造方法について上記ポリエステル（A）を用いた場合を例にとり説明する。

本発明の水系インクは、いわゆる転相乳化によって好ましく製造される。

ここで、転相乳化は、上記式（2）で表されるジオール成分〔即ち、上記（a）成分〕と、二価以上の多価カルボン酸、その酸無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる1種以上の酸成分〔即ち、上記（b）成分〕とを共縮重合して得られるポリエステル（A）（好ましくは、酸価が3～100KOHmg／g）を、染料又は顔料と共に溶剤に添加し、中和剤を加えて該ポリエステル（A）中のカルボキシル基をイオン化し、次いで水を加えた後、上記溶剤を留去して水系に転相することからなる。

先ず、上記ポリエステル（A）を、染料又は顔料と共に溶剤に添加する。この場合、該ポリエステル（A）は、該溶剤100重量部に対して、5～50重量部添加することがサスペンション形成の点から好ましい。

上記溶剤としては、特に制限されるものでないが例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン等のケトン系溶剤が挙げられ、これらのうちメチルエチルケトンが好ましく用いられる。

次に、上記ポリエステル（A）と、上記染料又は顔料と、上記溶剤との混合液に中和剤を加える。これにより、該ポリエステル（A）中のカルボキシル基をイオン化する。該中和剤としては、該ポリエステル（A）中のカルボキシル基をイオン化し得るものであれば特に制限無く用いることができる。そのような中和剤としては、例えばアンモニア水、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等の一価の無機塩のアルカリ水溶液、アリルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、2－エチルヘキシルアミン、3－エトキシプロピルアミン、ジイソブチルアミン、3－ジエチルアミノプロピルアミン、トリ－n－オクチルアミン、t－ブチルアミン、sec－ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、n－プロパノールアミン、ブタノールアミン、2－アミノ－4－ペンタノール、2－アミノ－3－ヘキサノール、5－アミノ－4－オクタノール、3－アミノ－3－メチル－2－ブタノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノール

アミン、イソプロパノールアミン、ネオペンタノールアミン、ジグリコールアミン、エチレンジアミン、1，3－ジアミノプロパン、1，2－ジアミノプロパン、1，6－ジアミノヘキサン、1，9－ジアミノノナン、1，12－ジアミノドデカン、二量体脂肪酸ジアミン、2，2，4－トリメチルヘキサメチレンジアミン、2，4，4－トリメチルヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N－アミノエチルピペラジン、N－アミノプロピルピペラジン、N－アミノプロピルジピペリジプロパン、ピペラジン等のアミン類等を挙げることができる。特に、上記中和剤として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミン及びジメチルエタノールアミンを用いると得られるサスペンションの粒子径がより小粒子径化し且つサスペンションの安定性が一層向上するので好ましい。就中、上記中和剤として水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムを用いると得られるサスペンションの耐熱性も向上するのでより好ましい。上記中和剤の使用量は、少なくとも上記ポリエステル（A）中のカルボキシル基をイオン化できる量であれば良い。

例えば、特に好ましい中和剤の使用量の範囲としては、下記数式（i）で計算される値をF（g）としたときに、0．8×F（g）～1．5×F（g）を満足する範囲である。

$$F(g)=\frac{\text{ポリマー酸価}\times\text{中和剤の分子量}\times\text{ポリマー使用量(g)}}{56100} \qquad \text{数式(i)}$$

上記中和剤の添加後、上記混合液に水を加えて転相を起こさせる。これにより、ポリエステル（A）のサスペンションが水相中に生じる。加える水の量は、上記混合液100重量部に対して100～300重量部であることが好ましい。この場合、水に上記式（3）で表される化合物を添加したものを、上記混合液に添加すると、サスペンションの平均粒子径を小さくすることができるので好ましい。また、水に上記式（4）又は（5）で表される化合物を添加したものを、上記混合液に添加すると、泡の発生を抑制することができ、更には表面張力を調整することができるので好ましい。上記式（3）で表される化合物の添加量は、上述の通り最終的に得られるインク中に0．01～10重量%となるような量である

ことが好ましい。一方、上記式（４）又は（５）で表される化合物の添加量は、上述の通り最終的に得られるインク中に０．００１～２重量％となるような量であることが好ましい。

転相が完了した後、系を減圧下に加熱することにより、上記混合液中の上記溶剤を除去すると共に、所定量の水を除去することにより、所望の濃度を有する、染料又は顔料を吸着させたポリエステル（Ａ）のサスペンションが得られる。

以上、本発明の水系インクの好ましい製造方法を上記ポリエステル（Ａ）を用いた場合を例にとり説明したが、上記方法において上記ポリエステル（Ａ）に代えて、上記ポリエステル（Ｂ）又は上記ポリエステルポリアミドを用いることにり、染料又は顔料を吸着させた該ポリエステル（Ｂ）又は該ポリエステルポリアミドのサスペンションからなる水系インクが得られる。

又、これらのサスペンション及び最終的な水系インクのｐＨとしては、サスペンションの安定性を確保する為にｐＨ＝５～１２となるように調整することが好ましい。

本発明の水系インクは、上述の通りインクジェット記録用水系インクとして特に有用であるが、その他のインクとして、例えば、一般の万年筆、ボールペン、サインペン等の筆記具用のインクとしても使用可能である。

次に、実施例により、本発明の水系インクの有効性を例示する。しかしながら、本発明は、かかる実施例に制限されるものでないことはいうまでもない。

〔実施例１〕

ポリオキシプロピレン（２，２）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン１０５０ｇ、マレイン酸３５０ｇ、ハイドロキノン１．５ｇをガラス製２リットルの４つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製撹拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管をこれに取りつけた。マントルヒーター中で、窒素気流下にて２１０℃にて撹拌しつつ反応せしめた。重合度はＡＳＴＭ　Ｅ２８－６７に準ずる軟化点より追跡を行い、軟化点が９３℃に達した時反応を終了した。得られたポリエステル〔ポリエステル（Ａ）〕は淡黄色の固体であり、ＤＳＣによるＴｇは５６．５℃であった。また、ＪＩＳ　Ｋ　００７０に基づく該ポリエステルの酸価は３１．２ＫＯＨｍｇ／ｇであり、数平均分子量（ゲルパーミエーシ

ョンクロマトグラフィーでポリスチレン換算）は3，１００であった。

次に、上記ポリエステル１５０ｇ、油性染料（オリエント化学製、OIL BLACK 860 ）４５ｇ、及びメチルエチルケトン５００ｇをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内をN_2 置換後、撹拌して上記ポリエステル及び油性染料をメチルエチルケトンに完全溶解させた。引き続き、ジメチルエタノールアミン８．１８ｇを加えて上記ポリエステル中のカルボキシル基をイオン化した。更に、花王（株）製デモールN（分散剤、ＨＬＢ値８．５１）３ｇを含有するイオン交換水９６０ｇを滴下して撹拌した後、減圧下で４０℃に加熱してメチルエチルケトンを除去し、染料を吸着させたポリエステルのサスペンション（平均粒径；０．０２μm）の２０重量%水系インクを得た。

〔実施例２〕

実施例１におけるマレイン酸の代わりにイタコン酸と無水トリメリット酸との２：１混合物を用いる以外は実施例１と同様の操作によりポリエステル〔ポリエステル（Ａ）〕を得た（酸価；３３．０KOHmg／g、Ｔｇ；５４．８℃、数平均分子量３４００）。

このポリエステルを用いて、中和アミンとして、ジメチルエタノールアミンの代わりにトリエチルアミン１２．５０ｇを用いる以外は、実施例１と同様の操作により染料（オリエント化学製、ＯＩＬ　SCARLET　３０８）を吸着させたポリエステルのサスペンション（平均粒径；０．０７μm）の２０重量%水系インクを得た。

〔実施例３〕

実施例１における花王（株）製デモールN（分散剤、ＨＬＢ値８．５１）３ｇを含有するイオン交換水９６０ｇに更に信越シリコーン製KM－７１（消泡剤）０．１５ｇを添加して用いる以外は実施例１と同様の操作により染料（オリエント化学製、ＯＩＬ　ＰＩＮＫ　３１２）４５ｇを吸着させたポリエステルのサスペンション（平均粒径；０．０３μm）の１５重量%水系インクを得た。

〔実施例４〕

ポリオキシプロピレン（２，２）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン１０５０ｇ、ダイマー酸（ユニダイム　２２、ユニオンキャップ製）１

６８ｇ、、フマール酸２５０ｇ、無水トリメリット酸１１５ｇ、ハイドロキノン１．５ｇをガラス製２リットルの４つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製撹拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管をこれに取りつけた。マントルヒーター中で、窒素気流下にて２１０℃にて撹拌しつつ反応せしめた。重合度はＡＳＴＭＥ２８－６７に準ずる軟化点より追跡を行い、軟化点が１０５℃に達した時反応を終了した。得られたポリエステル〔ポリエステル（Ｂ）〕は淡黄色の固体であり、ＤＳＣによるＴｇは５２．０℃であった。また、ＪＩＳＫ００７０に基づく該ポリエステルの酸価は３７．１ＫＯＨｍｇ／ｇであり、数平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリスチレン換算）は３０００であった。

次に、上記ポリエステル１５０ｇ、油性染料（オリエント化学製、ＯＩＬ　Ｙｅｌｌｏｗ　１２９）４０ｇ、及びメチルエチルケトン５００ｇをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内をN_2置換後、撹拌して上記ポリエステル及び油性染料をメチルエチルケトンに完全溶解させた。引き続き、水酸化ナトリウム４．３７ｇを加えて上記ポリエステル中のカルボキシル基をイオン化した。更に、イオン交換水９６０ｇを滴下して撹拌した後、減圧下で４０℃に加熱してメチルエチルケトンを除去し、染料を吸着したポリエステルのサスペンション（平均粒径；０．０４μｍ）の２０重量%水系インクを得た。

〔実施例５〕

実施例４におけるイオン交換水９６０ｇに代えて、花王（株）製デモールＮ（分散剤、ＨＬＢ値８．５１）３ｇを含有するイオン交換水９６０ｇを用いる以外は実施例４と同様の操作により染料（ＢＡＳＦ　Ｎｅｏｐｅｍ　Ｙｅｌｌｏｗ　０７５）４０ｇを吸着させたポリエステルのサスペンション（平均粒径；０．０１μｍ）の２０重量%水系インクを得た。

〔実施例６〕

ポリオキシプロピレン（２，２）－２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン１０５０ｇ、フマール酸２５０ｇ、無水トリメリット酸１１５ｇ、６アミノカプロン酸４０ｇ、ハイドロキノン１．５ｇをガラス製２リットルの４つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製撹拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導

入管をこれに取りつけた。マントルヒーター中で、窒素気流下にて２２０℃にて撹拌しつつ反応せしめた。重合度はＡＳＴＭ　Ｅ２８－６７に準ずる軟化点より追跡を行い、軟化点が１０８℃に達した時反応を終了した。得られたポリエステルポリアミドは淡黄色の固体であり、ＤＳＣによるＴｇは５５．６℃であった。また、ＪＩＳ　Ｋ　００７０に基づく該ポリエステルポリアミドの酸価は３８．５ＫＯＨｍｇ／ｇであり、数平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリスチレン換算）は３２００であった。

次に、上記ポリエステルポリアミド１５０ｇ、油性染料（オリエント化学製、VALIFAST BLUE 2606）４０ｇ、及びメチルエチルケトン５００ｇをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内をN_2置換後、撹拌して上記ポリエステルポリアミド及び油性染料をメチルエチルケトンに完全溶解させた。引き続き、トリエチルアミン１４．５８ｇを加えて上記ポリエステルポリアミド中のカルボキシル基をイオン化した。更に、イオン交換水９６０ｇを滴下して撹拌した後、減圧下で４０℃に加熱してメチルエチルケトンを除去し、染料を吸着したポリエステルポリアミドのサスペンション（平均粒径；０．０６μｍ）の２０重量%水系インクを得た。

〔実施例７〕

実施例６におけるイオン交換水９６０ｇに代えて、花王（株）製デモールＮ（分散剤、ＨＬＢ値８．５１）３ｇを含有するイオン交換水９６０ｇを用い実施例９と同様の操作により顔料（三菱化成製、カーボンブラック　ＭＡ－１００）を吸着させたポリエステルポリアミドのサスペンション（平均粒径；０．０５μｍ）の２０重量%水系インクを得た。

〔実施例８〕

下記成分を配合し、インク作製した後、

・カーボンブラック（三菱化成製、ＭＡ－１００）	２００ｇ
・スチレン－無水マレイン酸共重合体	３０ｇ
（酸価；１３０、分子量；１万）	
・エタノールアミン	４０ｇ
・ジエチレングリコール	２００ｇ

・グリセリン　５０ｇ

・イオン交換水　４２０ｇ

・ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル　３０ｇ

（エマルゲン９８５、花王製）

ダイノーミルを用いて、以下の条件で分散処理を行った。

・粉砕メディア　；チタニアビーズ

・粉砕メディアのサイズ；φ０．８ｍｍ

・粉砕メディアの充填率；８０％

・吐出速度　；１００ｇ／ｍｉｎ

・パス回数　；８回

更に、遠心分離処理（１００００ＲＰＭ、１５分間）により、ゴミ及び粗大粒子を除去して、水系顔料インクのミルベースを得た。

〔実施例９〕

・実施例１で得られたポリエステルのサスペンションの水系インク

８５ｇ

・エタノールアミン　２ｇ

・ジエチレングリコール　１０ｇ

・グリセリン　２．５ｇ

・アセチレノールＥＬ　０．５ｇ

上記の成分を混合し、得られた分散液を５ミクロンのフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去してインクジェット用インクを得た。得られたインクジェット用インクの２０℃における表面張力、粘度及び平均粒径を下記の方法により測定し、式（Ａ）の値を計算した。その結果を表１に示す。

このインクを用い、市販のキャノン製マイクロバブルジェットプリンター（型番ＢＪ－１０ＶＬ）で印字し、インク吐出量、印字濃度、にじみ、定着性、耐水性及び目詰まり防止性を下記の方法で評価した。その結果を表１に示す。

＜表面張力＞

協和界面科学（株）製の自動表面張力計（ＣＢＶＰ－Ｚ型）によりインクの表面張力を測定。

<粘度>

(株) 東京計器製のE型粘度計 (ＶＩＳＣＯＮＩＣ　ＥＬＤ) 又は、(株) ニッカトー東京支社製の回転振動式粘度計 (ビスコメイト　ＶＭ－１００) により、インクの粘度を測定。

<平均粒径、粒径分布>

ＣＯＵＬＴＥＲ　Ｍｏｄｅｌ　Ｎ４ＳＤにより、インクの平均粒径、粒径分布を測定。又、電子顕微鏡 (ＴＥＭ、ＳＥＭ) にて、直接粒子を観察して粒子径を測定し、平均粒径、粒径分布を測定。

<インク吐出量>

印字は、ＰＰＣ用再生紙〔日本加工製紙 (株) 社製〕を用いてベタ印字を行い、印字前と印字後のインクカートリッジの重量を測定し、その変化量からインク吐出量を算出した。

<印字濃度>

印字は、ＰＰＣ用再生紙〔日本加工製紙 (株) 社製〕を用いてベタ印字を行い、室内にて２４時間自然乾燥させた後、その光学濃度をマクベス濃度計ＲＤ９１８ (マクベス社製) で測定した。

<にじみ>

ＰＰＣ用再生紙〔日本加工製紙 (株) 社製〕に英数文字を印字し、１時間以上放置した後、顕微鏡及び目視で文字のシャープさや文字より発生するヒゲ状のにじみの度合を評価した。

○：文字がシャープでヒゲ状のにじみもない

△：文字がシャープさがなく、にじみも少し発生

×：文字がシャープさがなく、にじみも多い

<耐水性>

ＰＰＣ用再生紙〔日本加工製紙 (株) 社製〕にベタ印字し、１時間以上放置した後、静水中に垂直に１０秒間浸漬し、そのまま垂直に引き上げた。室内にて自然乾燥させた後、印字されていない白色部の光学濃度をマクベス濃度計ＲＤ９１８ (マクベス社製) で測定した。

<目詰まり防止性>

市販のキャノン製マイクロバブルジェットプリンター（型番ＢＪ－１０ＶＬ）で、１０分間連続して英数文字を印字した後、プリンターを停止し、キャップをせずに４０℃、２５％ＲＨの環境下、２週間放置した。放置後再び英数文字を印字し、放置前と同等の印字が得られるまでに要した目詰まり復帰動作の回数を調べた。

○：０～２回の復帰動作で初期と同等の印字が可能

△：３～５回の復帰動作で初期と同等の印字が可能

×：６回以上の復帰動作でも初期と同等の印字が不可能

＜定着性＞

インクジェット専用ＯＨＰシート（ＭＪＯＨＰＳＩＮ　Ｅｐｓｏｎ製）にベタ印字し、消しゴム（幅１８．５ｍｍ）を傾斜度４５°で固定し、その上に荷重１ｋｇを載せ、ベタ印字面の上を５往復こすり、その時の印字面の状態を目視で観察した。

○：印字面にキズ、ハガレがない

△：印字面にキズが入る

×：印字面にハガレ発生

〔実施例１０～１５〕

実施例１で得られたポリエステルのサスペンションの水系インクに代えて、実施例２～５で得られたポリエステルのサスペンションの水系インク及び実施例６及び７で得られたポリエステルポリアミドのサスペンションの水系インクをそれぞれ用いる以外は実施例９と同様の操作によりインクジェット記録用インクを得た。

得られたインクを用いて実施例９と同様の評価をした。その結果を表１に示す。

〔実施例１６〕

実施例８で得られた顔料の水系インクミルベースにイオン交換水１０００ｇ、アセチレノールＥＬ　３０ｇを混合し、得られた分散液を５ミクロンのフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去してインクジェット用インクを得た（平均粒径；０．０９μｍ）。

得られたインクを用いて実施例９と同様の評価をした。その結果を表１に示す。

〔比較例１〕

通常インクジェット記録用インクに使用されている水溶性染料を用いて、以下の配合からインクを得た。

・Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー　４ｇ
・エタノールアミン　２ｇ
・ジエチレングリコール　１０ｇ
・グリセリン　２．５ｇ
・イオン交換水　８１ｇ
・アセチレノールＥＬ　０．５ｇ

即ち、上記の成分をボールミルを用いて１２時間混合し、得られた分散液を５ミクロンのフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去してインクを得た。

得られたインクを用いて実施例９と同様の評価をした。その結果を表１に示す。

〔比較例２〕

以下の条件で顔料インクを製造し、実施例９と同様の評価を行った。

（顔料分散液の調製）

・スチレンーアクリル酸共重合体　３重量部
・トリエタノールアミン　７重量部
・イオン交換水　７５重量部

即ち、上記成分を混合し、約７０℃に加熱して樹脂分を完全に溶解させた。この水溶液に、顔料（フタロシアニンブルー）１５部を加え、以下の条件で分散処理を行った。

分散機；サンドミル（安川製作所製）

粉砕メディア；ガラスビーズ（１．７mm径）

メディアの充填率：１．５倍（重量）

分散時間；２時間

分散後ガラスビーズを取り除き、５μmのメンブランフィルターで粗大粒子、及びゴミを除去して顔料分散液（平均粒径；０．１５μm）を得た。

（インクの製造）

・上記分散液	５０重量部
・グリセリン	２．５重量部
・ジエチレングリコール	１０重量部
・ポリエチレングリコール（ＰＥＧ３００）	２重量部
・アセチレノールＥＬ	０．５重量部
・イオン交換水	３５重量部

【表１】

		積(A)の値	平均粒子径（μm）	表面張力（dyne/cm）	粘度（cps）	定着性	にじみ	耐水性（印字濃度変化）白色部 浸漬前	耐水性（印字濃度変化）白色部 浸漬後
実施例	9	1.4	0.02	30.2	2.4	○	○	0.05	0.05
	10	7.1	0.07	33.8	3.0	○	○	0.05	0.05
	11	1.8	0.03	28.0	2.1	○	○	0.05	0.05
	12	2.6	0.04	29.5	2.2	○	○	0.05	0.05
	13	0.7	0.01	31.3	2.3	○	○	0.05	0.05
	14	6.6	0.06	34.2	3.2	○	○	0.05	0.05
	15	4.3	0.05	32.9	2.6	○	○	0.05	0.05
	16	7.4	0.09	33.1	2.5	○～△	○	0.05	0.05
比較例	1	0	0	31.8	2.0	○	×	0.05	0.48
	2	11.8	0.15	31.5	2.5	△～×	○～△	0.05	0.05

表１に示す結果から明らかなように、染料又は顔料がポリエステル又はポリエステルポリアミドのサスペンション中に吸着されており、２０℃における積（Ａ）が本発明で特定されている範囲内にある実施例（本発明）の水系インク及び顔料が微分散された水系インクでは、従来の配合のインク（比較例１及び２）より

、にじみ及び耐水性、定着性のすべてが一層向上していることが分かる。又、〔表1〕に結果を示していないが、印字濃度、インク吐出性、ヘッドの目詰まり防止性についても評価したが、実施例のインクでは特に問題ないレベルであった。又、実施例の中でも、特に実施例9、11、12、13がすべての評価において良好の結果を示し、更に実施例9、13においてはインクの保存安定性も卓越していた。

産業上の利用可能性

本発明の水系インクによれば、インクの滲みが防止され、印刷物の耐水性及び定着性が向上する。

特に、染料を用いた場合にはインクの耐水性が極めて向上し、にじみが防止され、顔料を用いた場合には紙やOHPシート等へのインクの定着性が極めて向上する。

また、上記吸着を転相乳化にて行うことにより、染料及び顔料の吸着を容易に且つ効率的に行うことができ、インクの滲みが一層防止され、耐水性及び定着性が一層向上する。

上記水系インクはインクジェット記録用水系インクとして特に有用であり、また、一般の万年筆、ボールペン、サインペン等の筆記具用のインクとしても使用可能である。

請求の範囲

1．染料又は顔料を吸着させたポリマーのサスペンションを含み、かつ２０℃における、表面張力（γ）と粘度（η）と該サスペンションの平均粒径（ｄ）が下記式（１）を満たすことを特徴とする水系インク。

$0.1 \leqq \gamma \cdot \eta \cdot d \leqq 11$ ・・・・・ （１）

ここで、各パラメーターの単位は、以下の通りである。

γ：〔ｄｙｎｅ／ｃｍ〕

η：〔ｃｐｓ〕

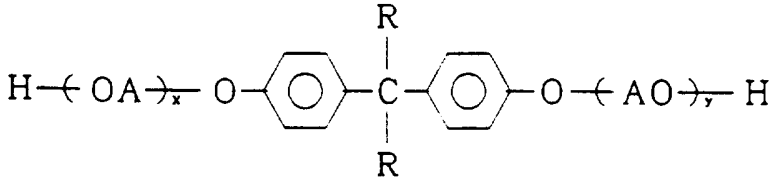
ｄ：〔μｍ〕

2．上記ポリマーの、ＪＩＳ Ｋ ００７０に基づく酸価が、３～１００ＫＯＨｍｇ／ｇである、請求項１に記載の水系インク。

3．上記ポリマーのガラス転移点が２０℃以上である、請求項１又は２の何れかに記載の水系インク。

4．上記ポリマーが、ポリエステル及びポリエステルポリアミドからなる群から選ばれる１種以上のポリマーである、請求項１～３の何れかに記載の水系インク。

5．上記ポリマーが、下記式（２）で表されるジオール成分から誘導される単位をポリマー鎖中に含むことを特徴とする、請求項１～４の何れかに記載の水系インク。



（２）

（式中、Ｒは、炭素数１～４の低級アルキル基を示し、Ａは炭素数２～４のアル

キレン基を示し、ｘ及びｙは同一の又は異なる１以上の整数を示し、かつｘ＋ｙの平均値は２～７である。）

６．上記ポリエステルが、上記式（２）で表されるジオール成分と、二価以上の多価カルボン酸、その酸無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる１種以上の酸成分とを共縮重合して得られる、請求項４に記載の水系インク。

７．上記ポリエステルが、上記式（１）で表されるジオール成分と、ダイマー酸と、ダイマー酸以外の二価以上の多価カルボン酸、その酸無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる１種以上の酸成分とを共縮重合して得られる、請求項６に記載の水系インク。

８．上記ポリエステルポリアミドが、上記式（１）で表されるジオール成分と、二価以上の多価カルボン酸、その酸無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる１種以上の酸成分と、アミン誘導体とを共縮重合して得られる、請求項４に記載の水系インク。

９．更にアニオン分散剤を配合してなる請求項１～８の何れかに記載の水系インク。

10．アニオン分散剤が高分子分散剤である請求項９に記載の水系インク。

11．請求項１～10の何れかに記載の水系インクを用いることを特徴とするインクジェット記録用水系インク。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP96/03128

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl^6 C09D11/00

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)
Int. Cl^6 C09D11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1995
Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 60-38481, A (Tosoh Corp.), February 28, 1985 (28. 02. 85), Claim; page 3, lower left column, line 10 to lower right column, line 4; compounding example 3; examples 6 to 8 & EP, 130789, A1 & US, 4623689, A & AU, 2996784, A1 & CA, 1250072, A1 & DE, 3466398, G & KR, 9208346, B1	1, 2, 11
A	JP, 7-102200, A (Toyobo Co., Ltd.), April 18, 1995 (18. 04. 95), Claim; page 3, left column, lines 13 to 25; page 5, left column, lines 4 to 7 (Family: none)	1-7, 11
PA	JP, 8-253720, A (Toyobo Co., Ltd.), October 1, 1996 (01. 10. 96), Claim; page 4, right column, lines 22 to 42; page 5, left column, lines 40 to 47; page 6, right column, lines 6 to 10; page 8, left column, lines 34 to 47 (Family: none)	1-7, 11

[X] 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 document 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	Date of mailing of the international search report
January 9, 1997 (09. 01. 97)	January 21, 1997 (21. 01. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP96/03128

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, 56-147865, A (Canon Inc.), November 17, 1981 (17. 11. 81), Claim; page 3, lower right column, line 13 to page 4, upper right column, line 6 (Family: none)	9 - 11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９６／０３１２８

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ'　Ｃ０９Ｄ１１／００

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

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　１９２６－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－１９９５年
日本国登録実用新案公報　１９９４－１９９６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	ＪＰ，６０－３８４８１，Ａ（東洋曹達工業株式会社）２８．２月．１９８５（２８．０２．８５）特許請求の範囲，第３頁，左下欄，第１０行－第３頁，右下欄，第４行，合成例３，実施例６－８＆ＥＰ，１３０７８９，Ａ１＆ＵＳ，４６２３６８９，Ａ＆ＡＵ，２９９６７８４，Ａ１＆ＣＡ，１２５００７２，Ａ１＆ＤＥ，３４６６３９８，Ｇ＆ＫＲ，９２０８３４６，Ｂ１	１，２，１１
A	ＪＰ，７－１０２２００，Ａ（東洋紡績株式会社）１８．４月．１９９５（１８．０４．９５）特許請求の範囲，第３頁，左欄，第１３－２５行，第５頁，左欄，第４－７行，（ファミリーなし）	１－７，１１

☒ 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」先行文献ではあるが、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
０９．０１．９７

国際調査報告の発送日　21.01.97

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００
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）　４Ｊ　９２７２
天野　宏樹　印

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５８

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９２年７月）

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９６／０３１２８

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	関連する請求の範囲の番号
ＰＡ	ＪＰ，８－２５３７２０，Ａ（東洋紡績株式会社）１．１０月．１９９６（０１．１０．９６）特許請求の範囲，第４頁，右欄，第２２－４２行，第５頁，左欄，第４０－４７行，第６頁，右欄、第６－１０行，第８頁、左欄，第３４－４７行，（ファミリーなし）	１－７，１１
Ａ	ＪＰ，５６－１４７８６５，Ａ（キャノン株式会社）１７．１１月．１９８１（１７．１１．８１）特許請求の範囲，第３頁，右下欄，第１３行－第４頁，右上欄，第６行，（ファミリーなし）	９－１１