(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年6月2日(02.06.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/114035 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/107 (2014.01) *C09D 11/322* (2014.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/043086

(22) 国際出願日： 2021年11月25日(25.11.2021)

(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 2020-197109 2020年11月27日(27.11.2020) JP

(71) 出願人：花王株式会社(**KAO CORPORATION**) [JP/JP]；〒1038210 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：森 和真(**MORI, Kazuma**)；〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 中西 亮(**NAKANISHI, Ryo**)；〒6408580 和歌山県和歌山市湊１３３４番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).

(74) 代理人：特許業務法人大谷特許事務所(**OHTANI PATENT OFFICE**)；〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2022/114035 A1

(54) **Title:** AQUEOUS INK

(54) 発明の名称： 水性インク

(57) **Abstract:** The present invention relates to an aqueous ink containing a pigment, a resin for fixing, and water, wherein: the resin for fixing contains a constituent unit derived from (meth)acrylic acid (A), a constituent unit derived from cycloalkyl (meth)acrylate (B), and a constituent unit derived from alkyl (meth)acrylate (C) having a glass transition temperature (Tg) of at most 0 ° C when made into a homopolymer; the content of the constituent unit derived from (meth)acrylic acid (A) is 6-25 mass% with respect to the total constituent units of the resin for fixing; and the content of the constituent unit derived from cycloalkyl (meth)acrylate (B) is 30-90 mass% with respect to the total constituent units of the resin for fixing.

(57) 要約：本発明は、顔料、定着用樹脂、及び水を含有する水性インクであって、定着用樹脂が、（メタ）アクリル酸（Ａ）由来の構成単位、シクロアルキル（メタ）アクリレート（Ｂ）由来の構成単位、及びホモポリマーにした時のガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃以下であるアルキル（メタ）アクリレート（Ｃ）由来の構成単位を含み、（メタ）アクリル酸（Ａ）由来の構成単位の含有量が、定着用樹脂の全構成単位中、６～２５質量％であり、シクロアルキル（メタ）アクリレート（Ｂ）由来の構成単位の含有量が、定着用樹脂の全構成単位中、３０～９０質量％である、水性インクに関する。

明　細　書

発明の名称 ： 水性インク

技術分野

[0001] 本発明は、水性インクに関する。

背景技術

[0002] パッケージ印刷等の産業印刷市場においては、耐久性の観点から印刷媒体として主に樹脂フィルムが用いられている。印刷媒体が樹脂フィルムの場合、紙媒体とは異なり樹脂フィルムがインクを吸液しない、インクの濡れ性が悪い、樹脂フィルムの構成樹脂が低極性である等の点からインクの定着性が課題として挙げられる。樹脂フィルムへのインクの定着性不足とは、インク塗膜が樹脂フィルムから剥離し易いことを意味し、インクの剥離は、印刷物の美粧性を損ない、食料品等の内容物の保存性を低下させる。そのため、樹脂フィルムへのインクの定着性が求められる。

従来、溶剤インクやＵＶインクを用いることで樹脂フィルムへの定着を可能としていたが、揮発性有機溶剤や残留モノマーによる環境や人体への負荷が大きい。そのため環境負荷の小さい水性インクの使用が進められている。しかし、樹脂フィルムへの水性インクの定着性が大きな課題であり、水性インクの新たな定着性付与技術が必要となる。

[0003] 例えば、定着性、耐擦過性に優れた画像を記録することができるインクジェット用水性インクとして、特開２０１７－２１０６０４（特許文献１）には、特定量の環状脂肪族基含有エチレン性不飽和モノマーに由来するユニットを含む第１樹脂で形成された第１層（内側）、及び特定量のイオン性基含有エチレン性不飽和モノマーに由来するユニットを有する第２樹脂で形成された第２層（外側）を有する樹脂粒子を含有する水性インクが開示されている。

発明の概要

[0004] 本発明は、顔料、定着用樹脂、及び水を含有する水性インクであって、

定着用樹脂が、（メタ）アクリル酸（Ａ）由来の構成単位、シクロアルキル（メタ）アクリレート（Ｂ）由来の構成単位、及びホモポリマーにした時のガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃以下であるアルキル（メタ）アクリレート（Ｃ）由来の構成単位を含み、

（メタ）アクリル酸（Ａ）由来の構成単位の含有量が、定着用樹脂の全構成単位中、６質量％以上２５質量％以下であり、

シクロアルキル（メタ）アクリレート（Ｂ）由来の構成単位の含有量が、定着用樹脂の全構成単位中、３０質量％以上９０質量％以下である、水性インクに関する。

発明を実施するための形態

[0005] 水性インクを用いて樹脂フィルムへ印刷する場合、水性インクが樹脂フィルムに十分に定着している必要があるが、特許文献１の技術ではインクの定着性が不十分であった。

本発明は、樹脂フィルムに対して優れた定着性を有する水性インクに関する。

[0006] 本発明者は、定着用樹脂として（メタ）アクリル酸由来の構成単位、シクロアルキル（メタ）アクリレート由来の構成単位、及びホモポリマーにした時のガラス転移温度が０℃以下であるアルキル（メタ）アクリレート由来の構成単位を含有する樹脂を用いることにより、上記課題を解決しうることを見出した。

すなわち、本発明は、顔料、定着用樹脂、及び水を含有する水性インクであって、

定着用樹脂が、（メタ）アクリル酸（Ａ）由来の構成単位、シクロアルキル（メタ）アクリレート（Ｂ）由来の構成単位、及びホモポリマーにした時のガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃以下であるアルキル（メタ）アクリレート（Ｃ）由来の構成単位を含み、

（メタ）アクリル酸（Ａ）由来の構成単位の含有量が、定着用樹脂の全構成単位中、６質量％以上２５質量％以下であり、

シクロアルキル（メタ）アクリレート（Ｂ）由来の構成単位の含有量が、定着用樹脂の全構成単位中、３０質量％以上９０質量％以下である、水性インクに関する。

[0007] 本発明によれば、樹脂フィルムに対して優れた定着性を有する水性インクを提供することができる。

[0008] ［水性インク］

本発明の水性インクは、顔料、定着用樹脂、及び水を含有する水性インクであって、

定着用樹脂が、（メタ）アクリル酸（Ａ）由来の構成単位、シクロアルキル（メタ）アクリレート（Ｂ）由来の構成単位、及びホモポリマーにした時のガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃以下であるアルキル（メタ）アクリレート（Ｃ）由来の構成単位を含み、

（メタ）アクリル酸（Ａ）由来の構成単位の含有量が、定着用樹脂の全構成単位中、６質量％以上２５質量％以下であり、

シクロアルキル（メタ）アクリレート（Ｂ）由来の構成単位の含有量が、定着用樹脂の全構成単位中、３０質量％以上９０質量％以下である。

なお、「水性」とは、媒体中で、水が最大割合を占めていることを意味する。

[0009] 本発明によれば、樹脂フィルムに対して優れた定着性を有する水性インクを提供することができる。その理由は必ずしも明らかではないが、以下のように考えられる。

本発明の水性インクに含まれる定着用樹脂は、シクロアルキル（メタ）アクリレート（Ｂ）由来の構成単位を含む。このシクロアルキル（メタ）アクリレート（Ｂ）のシクロアルキルエステル部位は、樹脂フィルムと密接に相互作用するため、定着性が向上したと考えられる。

また、定着用樹脂は、ホモポリマーにした時のガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃以下であるアルキル（メタ）アクリレート（Ｃ）由来の構成単位を含有するため、定着用樹脂のＴｇを下げることが可能となり、樹脂フィルムへの

濡れ性が向上し、定着性が向上すると考えられる。

[0010] ＜水性インク＞

本発明の水性インクは、少なくとも顔料、定着用樹脂、及び水を含有し、インクジェット印刷において優れた定着性を発揮するため、インクジェット印刷用として使用することが好ましい。

本発明の水性インクに用いられる顔料の好適な形態としては、（i）分散剤なしで分散状態を保つことができる顔料、すなわち自己分散型顔料の形態、（ii）顔料を低分子又は高分子の界面活性剤で分散させた顔料粒子の形態、（iii）顔料を含有するポリマー粒子の形態が挙げられる。これらの中では、顔料の分散安定性及び定着性の観点から、顔料を含有するポリマー粒子の形態が好ましい。

ここで、「顔料を含有するポリマー粒子」（以下、「顔料含有ポリマー粒子」ともいう）とは、ポリマーが顔料を包含した形態の粒子、ポリマーと顔料からなる粒子の表面に顔料の一部が露出している形態の粒子、ポリマーが顔料の一部に吸着している形態の粒子を意味し、これらの混合物であってもよい。これらの中では、ポリマーが顔料を包含した形態の粒子がより好ましい。

[0011] 〔顔料〕

本発明に用いられる顔料は、無機顔料及び有機顔料のいずれであってもよい。

無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、金属酸化物等が挙げられ、黒色インクにおいては、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。白色インクにおいては、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム等の金属酸化物等が挙げられる。

有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、ジアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン

顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アントラキノン顔料、キノフタロン顔料等が挙げられる。

色相は特に限定されず、有彩色インクにおいては、イエロー、マゼンタ、シアン、レッド、ブルー、オレンジ、グリーン等の有彩色顔料をいずれも用いることができる。

前記顔料は単独で又は２種以上を混合して用いることができる。

[0012] 〔顔料含有ポリマー粒子〕

顔料含有ポリマー粒子を構成するポリマー（以下、「ポリマーａ」ともいう）は、少なくとも顔料分散能を有するものであれば特に制限はない。

ポリマーａとしては、ビニル単量体の付加重合により得られるビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、顔料の分散安定性及び定着性の観点から、ビニル系樹脂及びポリエステル樹脂から選ばれる１種以上が好ましく、ビニル系樹脂がより好ましい。

ポリマーａは、適宜合成したものを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。

顔料含有ポリマー粒子は、顔料を含有するポリマー粒子を更に架橋剤で架橋してなる、顔料を含有する架橋ポリマー粒子（以下、「顔料含有架橋ポリマー粒子」ともいう）であることがより好ましく、顔料を含有する架橋ビニルポリマー粒子であることが更に好ましい。

[0013] 架橋前のポリマーａは、水溶性ポリマーでも水不溶性ポリマーでもよいが、水不溶性ポリマーがより好ましい。使用するポリマーが水溶性ポリマーであっても、架橋処理すれば該ポリマーは水不溶性ポリマーとなる。

本明細書においてポリマーの「水不溶性」とは、１０５℃で２時間乾燥させ、恒量に達したポリマーを、２５℃の水１００ｇに溶解させたときに、その溶解量が１０ｇ未満であることを意味する。ポリマーがアニオン性ポリマーの場合、その溶解量は、ポリマーのアニオン性基を水酸化ナトリウムで１００％中和した時の溶解量である。

[0014] 〔ビニル系樹脂〕

ポリマーａがビニル系樹脂である場合、ビニル系樹脂は、顔料の分散安定性を向上させる観点から、（ａ－１）イオン性モノマー由来の構成単位を含有することが好ましく、更に（ａ－２）疎水性モノマー及び／又は（ａ－３）ノニオン性モノマー由来の構成単位を有することが好ましい。

[0015] 〔（ａ－１）イオン性モノマー〕

（ａ－１）イオン性モノマーとしては、アニオン性モノマーが好ましく、カルボン酸モノマー、スルホン酸モノマー等が挙げられ、カルボン酸モノマーがより好ましい。

カルボン酸モノマーとしては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、及びシトラコン酸から選ばれる１種以上が挙げられるが、好ましくは（メタ）アクリル酸である。「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる少なくとも１種を意味する。

[0016] 〔（ａ－２）疎水性モノマー〕

（ａ－２）疎水性モノマーの「疎水性」とは、モノマーを２５℃のイオン交換水１００ｇへ飽和するまで溶解させたときに、その溶解量が１０ｇ未満であることをいう。

（ａ－２）疎水性モノマーの具体例としては、特開２０１８－８３９３８号公報の段落〔００２０〕～〔００２２〕に記載のものが挙げられる。これらの中では、炭素数１以上１８以下、特に炭素数１以上１０以下のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、炭素数６以上２２以下の芳香族基を有する芳香族基含有モノマー、片末端に重合性官能基を有するマクロモノマー等が好ましく、スチレン、α－メチルスチレン及びベンジル（メタ）アクリレートから選ばれる１種以上がより好ましい。

[0017] 片末端に重合性官能基を有するマクロモノマーは、数平均分子量が５００以上１０万以下、好ましくは１，０００以上１万以下の化合物であり、重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基が挙げられる。

マクロモノマーとしては、芳香族基含有モノマー系マクロモノマーが好ましく、それを構成する芳香族基含有モノマーとしては、前記の芳香族基含有モノマーが挙げられる。

商業的に入手しうるスチレン系マクロモノマーの具体例としては、東亞合成株式会社製のＡＳ－６（Ｓ）、ＡＮ－６（Ｓ）、ＨＳ－６（Ｓ）等が挙げられる。

[0018] 〔（ａ－３）ノニオン性モノマー〕

（ａ－３）ノニオン性モノマーは、水や水溶性有機溶剤との親和性が高いモノマーであり、例えば水酸基やポリアルキレングリコール鎖を含むモノマーである。

（ａ－３）成分の具体例としては、特開２０１８－８３９３８号公報の段落〔００１８〕に記載のものが挙げられる。これらの中では、メトキシポリエチレングリコール（ｎ＝１～３０）（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（ｎ＝２～３０）（メタ）アクリレートから選ばれる１種以上が好ましい。

上記（ａ－１）～（ａ－３）成分は、それぞれ、各成分に含まれるモノマー成分を単独で又は２種以上を混合して用いることができる。

[0019] （ビニル系樹脂中における各構成単位の含有量）

ビニル系樹脂中における（ａ－１）～（ａ－３）成分由来の構成単位の含有量は、顔料の分散安定性を向上させる観点から、次のとおりである。

（ａ－１）成分の含有量は、好ましくは５質量％以上、より好ましくは１０質量％以上、更に好ましくは１２質量％以上であり、そして、好ましくは４５質量％以下、より好ましくは４０質量％以下、更に好ましくは３５質量％以下である。

（ａ－２）成分の含有量は、好ましくは３０質量％以上、より好ましくは４０質量％以上、更に好ましくは５０質量％以上であり、そして、好ましくは９０質量％以下、より好ましくは８０質量％以下、更に好ましくは７０質量％以下である。

[0020] （ａ－３）成分を含有する場合、その含有量は、好ましくは２質量％以上、より好ましくは５質量％以上、更に好ましくは１０質量％以上であり、そして、好ましくは４５質量％以下、より好ましくは４０質量％以下、更に好ましくは３５質量％以下である。

（ａ－２）成分に対する（ａ－１）成分の質量比［（ａ－１）成分／（ａ－２）成分］は、好ましくは０．１５以上、より好ましくは０．２以上、更に好ましくは０．２５以上であり、そして、好ましくは１．２以下、より好ましくは０．８以下、更に好ましくは０．５以下である。

[0021]（ビニル系樹脂の製造）

ビニル系樹脂は、モノマー混合物を公知の重合法により共重合させることによって製造できる。重合法としては溶液重合法が好ましい。

溶液重合法で用いる溶媒に制限はないが、水、脂肪族アルコール、ケトン類、エーテル類、エステル類等の極性溶媒が好ましく、水、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン等がより好ましい。

重合の際には、重合開始剤や重合連鎖移動剤を用いることができる。重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩や水溶性アゾ重合開始剤等が挙げられ、重合連鎖移動剤としてはメルカプタン類等が挙げられる。

重合温度は、使用する重合開始剤、モノマー、溶媒の種類等によって異なるが、好ましくは３０℃以上、より好ましくは５０℃以上であり、そして、好ましくは９５℃以下、より好ましくは８０℃以下である。

重合雰囲気は、好ましくは窒素ガスや不活性ガス雰囲気である。

ビニル系樹脂は、後述するように中和剤で中和することが好ましい。

[0022] ビニル系樹脂の重量平均分子量は、分散安定性、定着性の観点から、好ましくは５０００以上、より好ましくは８０００以上、更に好ましくは１万以上であり、そして、好ましくは１５万以下、より好ましくは１０万以下、更に好ましくは８万以下である。

ポリマーａの酸価は、上記と同様の観点から、好ましくは５０ｍｇＫＯＨ

／ｇ以上、より好ましくは７０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、更に好ましくは９０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であり、そして、好ましくは４００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、より好ましくは３００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、更に好ましくは２００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。

ポリマーの重量平均分子量及び酸価の測定は、実施例に記載の方法により行うことができる。

[0023] 〔ポリエステル樹脂〕

ポリマーａがポリエステル樹脂である場合、ポリエステル樹脂は、アルコール成分由来の構成単位とカルボン酸由来の構成単位を含有する。

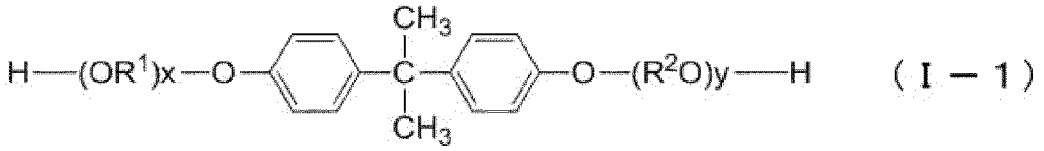
[0024] （アルコール成分）

ポリエステル樹脂の原料モノマーであるアルコール成分としては、芳香族ポリオール、脂肪族ポリオール等のポリオールが挙げられるが、芳香族ジオールを含むことが好ましい。

芳香族ジオールとしては、ビスフェノールＡのアルキレンオキシド付加物が好ましい。

ビスフェノールＡのアルキレンオキシド付加物は、具体的には下記一般式（Ｉ－１）で表される化合物が好ましい。

[0025] [化1]



（Ｉ－１）

[0026] 一般式（Ｉ－１）において、ＯＲ[1]、Ｒ[2]Ｏはいずれもオキシアルキレン基であり、好ましくは、それぞれ独立に炭素数１以上４以下のオキシアルキレン基であり、より好ましくはオキシエチレン基又はオキシプロピレン基である。

ｘ及びｙは、アルキレンオキシドの付加モル数であり、カルボン酸成分との反応性の観点から、ｘとｙの和の平均値は、好ましくは２以上であり、そして、好ましくは７以下、より好ましくは５以下、更に好ましくは３以下で

ある。

また、ｘ個のＯＲ[1]とｙ個のＲ[2]Ｏは、各々同一であっても異なっていてもよいが、印刷媒体への定着性の観点から、同一であることが好ましい。このビスフェノールＡのアルキレンオキシド付加物は、プロピレンオキシド付加物及びエチレンオキシド付加物が好ましく、ビスフェノールＡのプロピレンオキシド付加物がより好ましい。

アルコール成分中におけるビスフェノールＡのアルキレンオキシド付加物の含有量は、定着性を向上させる観点から、好ましくは５０モル％以上、より好ましくは６０モル％以上、更に好ましくは７０モル％以上であり、そして、１００モル％以下である。

[0027] ポリエステル樹脂の原料モノマーであるアルコール成分には、ビスフェノールＡのアルキレンオキシド付加物以外に、その他のアルコール成分を用いてもよい。その他のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール（１，２－プロパンジオール）、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水素添加ビスフェノールＡ、ソルビトール、又はそれらのアルキレン（炭素数２以上４以下）オキシド付加物（平均付加モル数１以上１６以下）等が挙げられる。

[0028]（カルボン酸成分）

ポリエステル樹脂の原料モノマーであるカルボン酸成分には、カルボン酸、並びにそれらの酸の無水物及びそれらのアルキル（炭素数１以上３以下）エステル等が含まれる。

カルボン酸成分としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸及び３価以上の多価カルボン酸等が挙げられるが、芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸から選ばれる１種以上が好ましい。

芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸が好ましく、テレフタル酸がより好ましい。

脂肪族ジカルボン酸としては、不飽和脂肪族ジカルボン酸及び飽和脂肪族ジカルボン酸が挙げられ、不飽和脂肪族ジカルボン酸としては、フマル酸、

マレイン酸が好ましく、フマル酸がより好ましく、飽和脂肪族ジカルボン酸としては、アジピン酸、コハク酸が好ましい。脂環式ジカルボン酸としては、シクロヘキサンジカルボン酸、デカリンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸が好ましく、３価以上の多価カルボン酸としては、トリメリット酸、ピロメリット酸が好ましい。

前記カルボン酸成分は、単独で又は２種以上を併用してもよい。

[0029] 上記のカルボン酸成分の中でも、芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸が好ましく、脂肪族ジカルボン酸がより好ましく、不飽和脂肪族ジカルボン酸が更に好ましく、フマル酸がより更に好ましい。また、不飽和脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸及び／又は脂環式ジカルボン酸とを併用することも好ましい。

カルボン酸成分中における不飽和脂肪族ジカルボン酸の含有量は、好ましくは２５モル％以上、より好ましくは４０モル％以上、更に好ましくは６０モル％以上、より更に好ましくは７０モル％以上であり、そして、１００モル％以下である。

[0030] （ポリエステル樹脂の製造）

ポリエステル樹脂は、少なくともアルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合して得ることができる。例えば、前記アルコール成分と前記カルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて、必要に応じてエステル化触媒を用いて、１８０℃以上２５０℃以下の温度で縮重合することにより製造することができる。該アルコール成分及び該カルボン酸成分の好適な態様及び好適な含有量は、それぞれ、前記のとおりである。

ポリエステル樹脂の縮重合反応には、エステル化触媒を用いることが好ましい。

エステル化触媒としては、スズ触媒、チタン触媒、三酸化アンチモン、酢酸亜鉛、二酸化ゲルマニウム等の金属化合物等が挙げられるが、エステル化反応効率の観点から、スズ触媒が好ましい。スズ触媒としては、酸化ジブチルスズ、ジ（２－エチルヘキサン酸）スズ（II）、又はこれらの塩等が好ま

しく、ジ（２－エチルヘキサン酸）スズ（II）がより好ましい。

また、必要に応じて、更に、３，４，５－トリヒドロキシ安息香酸等のエステル化助触媒を用いてもよく、４－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、ヒドロキノン等のラジカル重合禁止剤を併用してもよい。

[0031] ポリエステル樹脂の酸価は、定着性を向上させる観点から、好ましくは５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、より好ましくは１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、更に好ましくは１５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であり、そして、好ましくは７０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、より好ましくは５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、更に好ましくは４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。

ポリエステル樹脂の重量平均分子量は、定着性を向上させる観点から、好ましくは８０００以上、より好ましくは１万以上、更に好ましくは１．２万以上であり、そして、顔料の分散安定性の観点から、好ましくは２０万以下、より好ましくは１０万以下、更に好ましくは５万以下である。

ポリエステル樹脂の酸価、重量平均分子量は、用いるモノマーの種類、配合比率、重縮合の温度、反応時間を適宜調節することにより所望のものを調製できる。また、ポリエステル樹脂の酸価、重量平均分子量は、実施例に記載の方法により測定される。

[0032] 〔顔料含有ポリマー粒子の製造〕

顔料含有ポリマー粒子は、顔料水分散体として下記の工程１及び２を有する方法により、効率的に製造することができる。

工程１：顔料、ポリマーａ、有機溶媒、及び水を含む顔料混合物を分散処理して分散処理物を得る工程

工程２：工程１で得られた分散処理物から有機溶媒を除去して顔料含有ポリマー粒子Ａの水分散体（以下、「顔料水分散体（ｉ）」ともいう）を得る工程

ポリマーａがビニル系樹脂である場合は、更に下記の工程３を行うことが好ましい。

工程３：工程２で得られた顔料水分散体（ｉ）に架橋剤を添加し、顔料含

有ポリマー粒子を架橋させて、顔料含有架橋ポリマー粒子の水分散体（Ｉ）（以下、「顔料水分散体（Ｉ）」ともいう）を得る工程

本発明に係る顔料含有ポリマー粒子は、工程３で得られる顔料含有架橋ポリマー粒子をも包含する。

[0033]（工程１）

工程１における顔料混合物は、ポリマーａを有機溶媒に溶解させ、次に顔料、水、及び必要に応じて中和剤、界面活性剤等を、得られた有機溶媒溶液に加えて混合し、水中油型の分散液を得る方法により得ることが好ましい。

工程１で用いる有機溶媒に制限はないが、ケトン類、エーテル類、エステル類、炭素数１以上３以下の脂肪族アルコール等が好ましく、顔料への濡れ性、ポリマーａの顔料への吸着性を向上させる観点から、炭素数４以上８以下のケトンがより好ましく、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが更に好ましく、メチルエチルケトンがより更に好ましい。ポリマーａとしてビニル系樹脂を溶液重合法で合成した場合には、重合で用いた溶媒をそのまま用いてもよい。

[0034] ポリマーａが酸基を有する場合、該酸基の少なくとも一部は、中和剤を用いて中和されていることが好ましい。これにより、中和後に発現する電荷反発力が大きくなり、水性インクにおける顔料粒子の凝集を抑制し、顔料の分散安定性を向上できると考えられる。

中和する場合は、ｐＨが７以上１１以下になるように中和することが好ましい。

中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、各種アミン等の塩基が挙げられ、好ましくは水酸化ナトリウム及びアンモニアである。

また、ポリマーａを予め中和しておいてもよい。

中和剤の使用当量は、分散安定性を向上させる観点から、好ましくは２０モル％以上、より好ましくは３０モル％以上、更に好ましくは４０モル％以上であり、そして、好ましくは１５０モル％以下、より好ましくは１２０モ

ル％以下、更に好ましくは１００モル％以下である。

ここで中和剤の使用当量は、中和前のポリマーａを「ポリマーａ’」とする場合、次式によって求めることができる。

中和剤の使用当量（モル％）＝〔｛中和剤の添加質量（ｇ）／中和剤の当量｝／［｛ポリマーａ’の酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）×ポリマー（Ｂ）の質量（ｇ）｝／（５６×１，０００）］］×１００

[0035] 工程１における分散処理は、剪断応力による本分散だけで顔料粒子を所望の粒径となるまで微粒化することもできるが、均一な顔料水分散体を得る観点から、顔料混合物を予備分散した後、さらに本分散することが好ましい。

予備分散に用いる分散機としては、アンカー翼、ディスパー翼等の一般に用いられている混合撹拌装置を用いることができる。

本分散に用いる剪断応力を与える手段としては、例えば、ロールミル、ニーダー等の混練機、マイクロフルイダイザー等の高圧ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ビーズミル等のメディア式分散機が挙げられる。これらの中でも、顔料を小粒子径化する観点から、高圧ホモジナイザー、ビーズミルを用いることが好ましい。

高圧ホモジナイザーを用いて分散処理を行う場合、２０ＭＰａ以上の分散圧力でパス回数の制御により、顔料を所望の粒径になるように制御することができ、後述する顔料水散体（Ｉ）の平均粒径も調整することができる。

[0036] （工程２）

工程２における有機溶媒の除去は、公知の方法で行うことができる。得られた顔料水分散体（ｉ）中の有機溶媒は実質的に除去されていることが好ましいが、本発明の目的を損なわない限り、例えば０．１質量％以下残留していてもよい。

また、粗大粒子等を除去する目的で、有機溶媒を除去した水分散体を、更に遠心分離した後、液層部分をフィルター等で濾過し、該フィルター等を通過してなるものを、顔料水分散体（ｉ）として得ることが好ましい。

[0037] （工程３）

工程３は、任意であるが、工程２で得られた顔料水分散体（ｉ）に架橋剤を添加し、顔料含有ポリマー粒子を構成するポリマーａのカルボキシ基の一部を架橋し、顔料含有ポリマー粒子の表層部に架橋構造を形成させて、顔料含有架橋ポリマー粒子の顔料水分散体（Ｉ）を得る。これにより、ポリマーａが架橋されてなるポリマーが顔料表面に強固に吸着又は固定化され、顔料の凝集が抑制され、結果として、得られるインクの分散安定性がより向上すると考えられる。

[0038] 架橋剤としては、好ましくは分子中にエポキシ基を２以上有する多官能エポキシ化合物、より好ましくはグリシジルエーテル基を２以上有する化合物、更に好ましくは炭素数３以上４以下の炭化水素基を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル化合物である。

架橋剤の分子量は、反応容易性等を向上させる観点から、好ましくは１２０以上、より好ましくは１５０以上であり、そして、好ましくは２，０００以下、より好ましくは１，５００以下である。

架橋剤のエポキシ当量は、好ましくは９０以上、より好ましくは１００以上であり、そして、好ましくは３００以下、より好ましくは２００以下である。

架橋剤の好適例としては、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル（水溶率２７質量％）、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル（水溶率０質量％）等のポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0039] 工程３における架橋率は、定着性等を向上させる観点から、ポリマーａのカルボキシ基のモル当量数に対する架橋剤の架橋性官能基のモル当量数の比で、好ましくは１５モル％以上、より好ましくは２０モル％以上、更に好ましくは２５モル％以上であり、そして、好ましくは８０モル％以下、より好ましくは６０モル％以下、更に好ましくは５０モル％以下である。

架橋処理の温度は、前記と同様の観点から、好ましくは４０℃以上、より好ましくは５０℃以上であり、そして、好ましくは９０℃以下、より好ましくは８０℃以下である。

[0040] 工程３によって得られる顔料含有架橋ポリマー粒子の顔料水分散体（Ｉ）において、顔料含有架橋ポリマー粒子を構成するポリマーが架橋構造を有している場合の酸価は、該顔料水分散体（Ｉ）を本発明の水性インクに用いた際の保存安定性を確保する観点から、好ましくは４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、より好ましくは６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、更に好ましくは８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であり、そして、好ましくは１６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、より好ましくは１３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、更に好ましくは１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。本発明においてポリマーが架橋構造を有している場合の酸価は架橋前のポリマーａの酸価に対して架橋率を乗ずることで算出することができる。

[0041] 得られる顔料水分散体（Ｉ）の不揮発成分濃度（固形分濃度）は、顔料水分散体の分散安定性を向上させる観点から、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは１５質量％以上であり、そして、好ましくは４５質量％以下、より好ましくは４０質量％以下である。

固形分濃度は、実施例に記載の方法により測定される。

顔料水分散体（Ｉ）中の顔料の含有量は、分散安定性の観点から、好ましくは５質量％以上、より好ましくは１０質量％以上、更に好ましくは１２質量％以上であり、そして、好ましくは４５質量％以下、より好ましくは４０質量％以下である。

顔料水分散体（Ｉ）中の顔料含有（架橋）ポリマー粒子を構成する（架橋）ポリマーと顔料の質量比［（架橋）ポリマー／顔料］は、好ましくは０．０８以上、より好ましくは０．１以上であり、そして、好ましくは０．８以下、より好ましくは０．７以下である。

顔料含有（架橋）ポリマー粒子の平均粒径は、分散安定性の観点から、好ましくは５０ｎｍ以上、より好ましくは７０ｎｍ以上、更に好ましくは８０ｎｍ以上であり、そして、好ましくは４００ｎｍ以下、より好ましくは３００ｎｍ以下、更に好ましくは２００ｎｍ以下である。

平均粒径は、実施例に記載の方法により測定される。

[0042] ＜定着用樹脂＞

本発明の水性インクは、定着性を向上し、得られる印刷物の耐擦過性を向上させる観点から、定着用樹脂を含有する。

定着用樹脂は、（メタ）アクリル酸由来の構成単位、シクロアルキル（メタ）アクリレート由来の構成単位、及びホモポリマーにした時のガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃以下であるアルキル（メタ）アクリレート由来の構成単位を含み、樹脂のみで構成されていることがより好ましい。すなわち、定着用樹脂は、顔料を含有しない樹脂粒子（以下、「樹脂粒子Ｂ」ともいう）の形態であることが好ましい。

樹脂粒子Ｂの構造は、樹脂粒子の中心から外殻部に向かって組成が変化している構造、例えばコアシェル構造であってもよいし、樹脂粒子の中心から外殻部に向かって組成がほぼ均質の構造であってもよいが、均質構造であるものがより好ましい。

定着用樹脂は、樹脂粒子Ｂが水中に分散した水分散体として用いることが好ましい。

[0043] 定着用樹脂を構成する（メタ）アクリル酸（Ａ）は、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる１種以上である。これらの中でもアクリル酸が好ましい。

定着用樹脂を構成するシクロアルキル（メタ）アクリレート（Ｂ）のシクロアルキル基の炭素数は、好ましくは４以上１２以下、より好ましくは５以上８以下である。シクロアルキル（メタ）アクリレートの好適例としては、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、及びシクロヘプチル（メタ）アクリレートから選ばれる１種以上が挙げられる。これらの中でもシクロペンチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、及びシクロヘプチルアクリレートから選ばれる１種以上が好ましく、シクロヘキシルアクリレートがより好ましい。

ホモポリマーにした時のガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃以下であるアルキル（メタ）アクリレート（Ｃ）としては、好ましくは炭素数１以上１０以下

、より好ましくは炭素数２以上８以下のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。その好適例としては、エチル（メタ）アクリレート、（イソ）プロピル（メタ）アクリレート、（イソ）ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、及び２－エチルヘキシル（メタ）アクリレートから選ばれる１種以上が挙げられ、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、及びヘキシルアクリレートから選ばれる１種以上が好ましい。

上記モノマー（Ａ）～（Ｃ）成分は、それぞれ、各成分に含まれるモノマーを単独で又は２種以上を混合して用いることができる。

[0044] 定着用樹脂は、本発明の効果を阻害しない範囲内で、前記モノマーＡ～Ｃ以外の他のモノマー由来の構成単位を含有することができる。他のモノマーとしては、前記モノマーＡ～Ｃ以外のイオン性モノマー、芳香族基を有する疎水性モノマー、ノニオン性モノマーが挙げられる。

[0045] （定着用樹脂中における各構成単位の含有量）

定着用樹脂中における各モノマー由来の構成単位の含有量は、印刷媒体への定着性を向上させる観点から、次のとおりである。

（メタ）アクリル酸（Ａ）由来の構成単位の含有量は、６質量％以上であり、好ましくは７質量％以上、より好ましくは８質量％以上、更に好ましくは９質量％以上であり、そして、２５質量％以下であり、好ましくは２４質量％以下、より好ましくは２３質量％以下、更に好ましくは２２質量％以下である。

シクロアルキル（メタ）アクリレート（Ｂ）由来の構成単位の含有量は、３０質量％以上であり、好ましくは３５質量％以上、より好ましくは４０質量％以上、更に好ましくは４５質量％以上であり、そして、９０質量％以下であり、好ましくは８５質量％以下、より好ましくは８０質量％以下、更に好ましくは７５質量％以下である。

アルキル（メタ）アクリレート（Ｃ）由来の構成単位の含有量は、好まし

くは２質量％以上、より好ましくは４質量％以上、更に好ましくは６質量％以上であり、そして、好ましくは６０質量％以下、より好ましくは５５質量％以下、更に好ましくは５０質量％以下である。

[0046] 定着用樹脂は、前記モノマー（Ａ）、モノマー（Ｂ）、モノマー（Ｃ）等を含むモノマー混合物を公知の重合法等により共重合させることにより製造できる。

定着用樹脂の重量平均分子量は、定着性を向上させる観点から、好ましくは２万以上、より好ましくは４万以上、更に好ましくは８万以上であり、そして、好ましくは２００万以下、より好ましくは１００万以下、更に好ましくは５０万以下、より更に好ましくは２０万以下である。

定着用樹脂の酸価は、定着性を向上させる観点から、好ましくは２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、より好ましくは３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、更に好ましくは４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であり、そして、好ましくは２００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、より好ましくは１８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、更に好ましくは１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、より更に好ましくは１２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。

定着用樹脂の重量平均分子量、酸価は、実施例に記載の方法により測定される。

[0047] 定着用樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）は、定着性を向上させる観点から、好ましくは－２０℃、より好ましくは－１５℃以上、更に好ましくは－１０℃以上、より更に好ましくは－５℃以上であり、そして、好ましくは５０℃以下、より好ましくは４０℃以下、更に好ましくは３０℃以下、より更に好ましくは２０℃以下である。

定着用樹脂のガラス転移温度は、下記のＦｏｘ式に従い、各重合体部分の単量体の質量比率から算出することができる。

$$1/Tg=(W_1/Tg_1)+(W_2/Tg_2)+\cdots+(W_m/Tg_m)$$

$$W_1+W_2+\cdots W_m=1$$

前記Ｆｏｘ式中、Ｔｇは重合体のガラス転移温度であり、Tg_1、Tg_2、・・・、Tg_mは各重合単量体のガラス転移温度である。温度の単位はＫであ

る。また、W_1、W_2、・・・、W_mは各単量体の質量比率を表わす。

前記Ｆｏｘ式における各単量体のガラス転移温度としては、例えば、Polymer Handbook Third Edition (Wiley-Interscience 1989) 記載の値を用いることができる。

[0048] 樹脂粒子Ｂの水性インク中における平均粒径は、インクの保存安定性の観点から、好ましくは１０ｎｍ以上、より好ましくは２０ｎｍ以上、更に好ましくは３０ｎｍ以上であり、そして、好ましくは３００ｎｍ以下、より好ましくは２００ｎｍ以下、更に好ましくは１５０ｎｍ以下である。

[0049] 本発明の水性インクは、水性インクに通常用いられる水溶性有機溶剤、界面活性剤、保湿剤、湿潤剤、粘度調整剤、消泡剤、防腐剤、防黴剤、防錆剤等の各種添加剤を含有することができる。

[0050] （水溶性有機溶剤）

水溶性有機溶剤としては、グリコールエーテル、多価アルコール、２－ピロリドン等の含窒素複素環化合物、アルカノールアミン等が挙げられるが、これらの中ではグリコールエーテル及び多価アルコールから選ばれる１種以上が好ましい。

グリコールエーテルとしては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、アルキレングリコールジアルキルエーテルが好ましく、アルキレングリコールモノアルキルエーテルがより好ましい。アルキレングリコールモノアルキルエーテルの好適例としては、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル等が挙げられる。

多価アルコールとしては、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、１，２－ヘキサンジオール等の炭素数２以上６以下のアルカンジオール、及びグリセリン等が挙げられる。

[0051] （界面活性剤）

界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤が好ましく、アセチレングリコール系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤から選ばれる１種以上がよ

り好ましい。

アセチレングリコール系界面活性剤としては、２，４，７，９－テトラメチル－５－デシン－４，７－ジオール、３，６－ジメチル－４－オクチン－３，６－ジオール、３，５－ジメチル－１－ヘキシン－３－オール、２，４－ジメチル－５－ヘキシン－３－オール等のアセチレン系ジオール、及びそれらのエチレンオキシド付加物が挙げられる。

アセチレングリコール系界面活性剤の市販品例としては、日信化学工業株式会社製の「サーフィノール」シリーズ、「オルフィン」シリーズ等が挙げられる。

シリコーン系界面活性剤としては、ポリエーテル変性シリコーンが好ましく、その市販品例としては、信越化学工業株式会社製のＫＦシリーズ；ＫＦ－３５３、ＫＦ－３５５Ａ、ＫＦ－６４２、ＫＦ－６０１１等、日信化学工業株式会社製のシルフェイスＳＡＧシリーズ、ビックケミー・ジャパン株式会社製のＢＹＫシリーズ等が挙げられる。

[0052] 本発明の水性インクは、顔料、定着用樹脂、水、及び必要に応じて、水溶性有機溶剤、界面活性剤、更にその他の添加剤等を混合することにより、効率的に製造することができる。それらの混合方法に特に制限はない。

[0053] ＜水性インク中の各成分の含有量等＞

本発明の水性インク中の各成分の含有量、インク物性は、印刷媒体への定着性を向上させる観点から、以下のとおりである。

（顔料の含有量）

水性インク中の顔料の含有量は、好ましくは２質量％以上、より好ましくは３質量％以上、更に好ましくは４質量％以上であり、そして、好ましくは１５質量％以下、より好ましくは１２質量％以下、更に好ましく１０質量％以下である。

（顔料含有ポリマー粒子の含有量）

水性インク中の顔料含有ポリマー粒子の含有量は、好ましくは３質量％以上、より好ましくは４質量％以上、更に好ましくは５質量％以上であり、そ

して、好ましくは２０質量％以下、より好ましくは１５質量％以下、更に好ましくは１２質量％以下である。

[0054]（定着用樹脂の含有量）

水性インク中の定着用樹脂の含有量は、好ましくは０．５質量％以上、より好ましくは１質量％以上、更に好ましくは２質量％以上であり、そして、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは８質量％以下、更に好ましくは６質量％以下である。

顔料含有ポリマー粒子に対する定着用樹脂の質量比〔定着用樹脂／顔料含有ポリマー粒子〕は、好ましくは０．１以上、より好ましくは０．２以上であり、そして、好ましくは２以下、より好ましくは１以下である。

[0055] 水性インク中の水溶性有機溶媒の含有量は、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは２０質量％以上であり、そして、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは４０質量％以下である。

水性インク中の界面活性剤の合計含有量は、好ましくは０．１質量％以上であり、より好ましくは０．５質量％以上、更に好ましくは０．８質量％以上であり、そして、好ましくは５質量％以下、より好ましくは４質量％以下、更に好ましくは３質量％以下である。

水性インク中の水の含有量は、好ましくは３０質量％以上、より好ましくは４０質量％以上、更に好ましくは５０質量％以上であり、そして、好ましくは９０質量％以下、より好ましくは８０質量％以下、更に好ましくは７０質量％以下である。

[0056]（水性インクの物性）

水性インクの３２℃における粘度は、定着性の観点から、好ましくは２ｍＰａ・ｓ以上、より好ましくは３ｍＰａ・ｓ以上、更に好ましくは４ｍＰａ・ｓ以上であり、そして、好ましくは２０ｍＰａ・ｓ以下、より好ましくは１５ｍＰａ・ｓ以下、更に好ましくは１２ｍＰａ・ｓ以下である。

２０℃における水性インクのｐＨは、定着性の観点から、好ましくは５．５以上、より好ましくは６．０以上、更に好ましくは６．５以上であり、そ

して、部材耐性、皮膚刺激性の観点から、好ましくは１１．０以下、より好ましくは１０．５以下、更に好ましくは１０．０以下である。

[0057] 本発明の水性インクは、公知のインクジェット印刷装置に装填し、樹脂フィルム等の印刷媒体にインク液滴として吐出させて画像等を印刷することができる。インク液滴の吐出方式としては、ピエゾ式、サーマル式、静電式のいずれも採用することができる。

樹脂フィルムとしては、透明合成樹脂フィルムが挙げられ、例えば、ポリエステルフィルム、塩化ビニルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ナイロンフィルム等が挙げられる。これらのフィルムは、二軸延伸フィルム、一軸延伸フィルム、無延伸フィルムであってもよい。これらの中では、ポリエステルフィルム、延伸ポリプロピレンフィルムが好ましく、コロナ放電処理されたポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム、コロナ放電処理された二軸延伸ポリプロピレン（ＯＰＰ）フィルム等がより好ましい。

実施例

[0058] 以下の製造例、調製例、実施例及び比較例において、「部」及び「％」は特記しない限り「質量部」及び「質量％」である。なお、各物性等の測定、算出方法は以下のとおりである。

[0059] （１）ポリマーの数平均分子量、重量平均分子量の測定

Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドに、リン酸及びリチウムブロマイドをそれぞれ６０ｍｍｏｌ／Ｌと５０ｍｍｏｌ／Ｌの濃度となるように溶解した液を溶離液として、ゲル浸透クロマトグラフィー法〔東ソー株式会社製ＧＰＣ装置（HLC-8320GPC）、東ソー株式会社製カラム（TSKgel SuperAWM-H、TSKgel SuperAW3000、TSKgel guardcolum Super AW-H）、流速：０．５ｍＬ／ｍｉｎ〕により、標準物質として分子量既知の単分散ポリスチレンキット〔PStQuick B（F-550、F-80、F-10、F-1、A-1000）、PStQuick C（F-288、F-40、F-4、A-5000、A-500）、東ソー株式会社製〕を用いて測定した。

測定サンプルは、ガラスバイアル中にポリマー０．１ｇを前記溶離液１０

ｍＬと混合し、２５℃で１０時間、マグネチックスターラーで撹拌し、シリンジフィルター（DISMIC-13HP、ＰＴＦＥ製、０．２μｍ、アドバンテック株式会社製）で濾過したものを用いた。

[0060] （２）水分散体中の顔料含有ポリマー粒子の平均粒径の測定

レーザー粒子解析システム「ＥＬＳ－８０００」（大塚電子株式会社製）を用いてキュムラント解析を行い、平均粒径を測定した。測定する粒子の濃度が５×１０$^{-3}$重量％（固形分濃度換算）になるよう水で希釈した分散液を用いた。測定条件は、温度２５℃、入射光と検出器との角度９０°、積算回数１００回であり、分散溶媒の屈折率として水の屈折率（１．３３３）を入力し、得られたキュムラント平均粒径を顔料含有ポリマー粒子の平均粒径とした。

[0061] （３）水分散体の固形分濃度の測定

赤外線水分計「ＦＤ－２３０」（株式会社ケツト科学研究所製）を用いて、測定試料５ｇを乾燥温度１５０℃、測定モード９６（監視時間２．５分／変動幅０．０５％）の条件にて乾燥させた後、測定試料の水分（％）を測定し、下記式により固形分濃度を算出した。

固形分濃度（％）＝１００－測定試料の水分（％）

[0062] （４）ポリマーの酸価の測定

電位差自動滴定装置（京都電子工業株式会社製、電動ビューレット、型番：ＡＰＢ－６１０）に樹脂をトルエンとアセトン（２：１）を混合した滴定溶剤に溶かし、電位差滴定法により０．１Ｎ水酸化カリウム／エタノール溶液で滴定し、滴定曲線上の変曲点を終点とした。　水酸化カリウム溶液の終点までの滴定量から酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）を算出した。

[0063] 製造例１（定着用樹脂エマルション１の製造）

（１）撹拌機、還流冷却器、及び滴下槽を備えた反応容器に初期仕込みとして、アクリル酸０．９６部、シクロヘキシルアクリレート４．８０部、イソブチルアクリレート２．２４部、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）５．８９部、及び水０．６５部を投入し、反応容器の温度を７７℃に維持して１０分間

撹拌した。

次いで、表１に記載された単量体等混合物、すなわち、アクリル酸８．６４部、シクロヘキシルアクリレート４３．２部、イソブチルアクリレート２０．１６部、ＭＥＫ５３．０部、水５．８９部、及び重合開始剤である４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）２．６４部を５時間かけて反応容器に連続的に添加した。添加終了後、１時間重合反応を継続させ、室温まで冷却を行うことで重合反応を終了させた。

（２）上記で得られた共重合体１５．８部に、ポリマー溶液の固形分濃度が４０ｗｔ％になるようにＭＥＫを４．２部添加し、希釈した。次いで、５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を１．６部添加し、２５℃で十分撹拌した。その後、水７０．８部を１時間かけて添加した。添加終了後、ＭＥＫをエバポレーターにて蒸発させ、定着用樹脂エマルション１を得た。

[0064] 製造例２～９、１１、１２及び比較製造例１～４

製造例１において、定着用樹脂を構成するモノマー組成を表１に示す条件に変えた以外は、製造例１と同様にして、定着用樹脂エマルション２～９、１１、１２、２１～２４を得た。

[0065] 製造例１０（定着用樹脂エマルション１０の製造）

（１）撹拌機、還流冷却器、及び滴下槽を備えた反応容器に初期仕込みとして、アクリル酸０．３６部、シクロヘキシルアクリレート１．８０部、イソブチルアクリレート０．８４部、乳化剤（ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、花王株式会社製、ラテムルＥ－１１８Ｂ）４．２９部、重合開始剤（ペルオキソ二硫酸カリウム）７．４４部、及び水９８．１１部を投入し、反応容器の温度を８０℃に維持して３０分間撹拌した。

次いで、表１に記載された単量体等混合物、すなわち、アクリル酸６．８４部、シクロヘキシルアクリレート３４．２部、イソブチルアクリレート１５．９６部、前記乳化剤（ラテムルＥ－１１８Ｂ）２．６３部、重合開始剤（ペルオキソ二硫酸カリウム）４．５６部、及び水２４．８９部を３時間かけて反応容器に連続的に添加した。添加終了後、３時間重合反応を継続させ

、室温まで冷却を行うことで重合反応を終了させた。

（２）上記で得られた乳化共重合体１０．０部に５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を１．３５部添加し、２５℃で十分撹拌し、定着用樹脂エマルション１０を得た。

[0066]

[表1]

表 1

			製造例												比較製造例			
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4
定着用樹脂エマルションの番号			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	21	22	23	24
構成モノマー組成（%）	モノマーA	アクリル酸	12	12	12		12	12	12	7	22	12	12	12	12	12	12	5
		メタクリル酸				12												
	モノマーB	シクロヘキシルアクリレート	60	60		60	60	40	80	60	60	60			20		60	60
		シクロヘキシルメタクリレート			60													
		シクロペンチルアクリレート											60					
		シクロヘプチルアクリレート												60				
	モノマーC	ブチルアクリレート　Tg：−55℃		28														
		イソブチルアクリレート Tg：−33℃	28		28	28		48	8	33	18	28	28	28	68	28		35
		エチルアクリレート　Tg：−23℃					28											
		ヘキシルアクリレート　Tg：−45℃														60		
	他	ベンジルアクリレート Tg：6℃															28	
定着用樹脂の物性		ガラス転移温度 Tg（℃）	7.4	−1.6	34.4	13.5	11.1	−3.1	18.7	−11.9	−3.1	7.4	14.9	3.9	−12.9	−30.0	20.8	−13
		酸価（mgKOH/g）	93.5	93.5	93.5	78.3	93.5	93.5	93.5	54.5	171	93.5	93.5	93.5	93.5	93.5	93.5	39
		重量平均分子量（万）	14	12	10	14	12	15	19	13	16	93	23	40	18	11	19	21

モノマーA：（メタ）アクリル酸

モノマーB：シクロアルキル（メタ）アクリレート

モノマーC：ホモポリマーにした時のTgが0℃以下であるアルキル（メタ）アクリレート

[0067] 調製例１（顔料含有ポリマー粒子１の水分散体の調製）

（１）水不溶性ポリマーの合成

メタクリル酸１６部、スチレン４４部、スチレンマクロモノマー（東亞合成株式会社製、商品名：ＡＳ－６Ｓ、数平均分子量６，０００、固形分５０％）３０部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（日油株式会社、商品名：ブレンマーＰＭＥ－２００）２５部を混合し、モノマー混合液１１５部を調製した。

反応容器内に、ＭＥＫ１８部、連鎖移動剤（２－メルカプトエタノール）０．０３部、及び前記モノマー混合液の１０％（１１．５部）を入れて混合し、窒素ガス置換を十分に行った。

一方、モノマー混合液の残りの９０％（１０３．５部）と前記連鎖移動剤０．２７部、ＭＥＫ４２部、及び重合開始剤（２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、富士フイルム和光純薬株式会社製、商品名：Ｖ－６５）３部を混合した混合液を滴下ロートに入れ、窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら７５℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を３時間かけて滴下した。その後７５℃で２時間経過後、前記重合開始剤３部をＭＥＫ５部に溶解した溶液を加え、更に７５℃で２時間、８０℃で２時間熟成させ、更にＭＥＫ５０部を加え、水不溶性ポリマー（重量平均分子量：５０，０００、酸価：１０４ｍｇＫＯＨ／ｇ）の溶液（固形分濃度：４５％）を得た。

[0068] （２）顔料含有ポリマー粒子１の水分散体の調製

上記（１）で得られた水不溶性ポリマー溶液９５．２部をＭＥＫ５３．７部に溶かし、そこに中和剤として５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液１３．７部と２５％アンモニア水０．５部、及びイオン交換水３４１．８部を加え、更にシアン顔料（ＤＩＣ株式会社製、商品名：Fastogen Blue CA5380 15:3）１００部を加え、顔料混合液を得た（ポリマー中和度：７２モル％）。

得られた顔料混合液を、ディスパー翼を用いて７０００ｒｐｍ、２０℃の条件下で１時間混合した後、更にマイクロフルイダイザー（Microfluidics社

製、高圧ホモジナイザー、商品名：Ｍ－１４０Ｋ）を用いて、１８０ＭＰａの圧力で１５パス分散処理した。

得られた顔料含有ポリマー粒子の分散液を、減圧下６０℃でＭＥＫを除去し、更に一部の水を除去し、遠心分離し、液層部分をメンブランフィルター（ザルトリウス社製、商品名：ミニザルトシリンジフィルター、孔径：５μｍ、材質：酢酸セルロース）でろ過して粗大粒子を除き、顔料含有ポリマー粒子の水分散体（固形分濃度：２２％）を得た。

得られた顔料含有ポリマー粒子の水分散体１００部に対して、架橋剤（ナガセケムテックス株式会社製、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、商品名：デナコールＥＸ３２１Ｌ、エポキシ当量：１３０）０．４５部（架橋率３０モル％に相当）、イオン交換水１５．２３部を加え、撹拌しながら７０℃、３時間の加熱処理を行った（固形分濃度：２２％）。室温まで冷却後、液層部分をメンブランフィルター（商品名：ミニザルトシリンジフィルター）でろ過して粗大粒子を除き、顔料含有ポリマー粒子１の水分散体（固形分濃度：２２％、顔料：１５．２％、ポリマー：６．８％、平均粒径：１１０ｎｍ）を得た。

[0069] 調製例２（顔料含有ポリマー粒子２の水分散体の製造）

（１）ポリエステル樹脂の製造

アルコール成分として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、カルボン酸成分としてフマル酸、エステル化触媒としてジ（２－エチルヘキサン酸）スズ（II）、エステル化助触媒として３，４，５－トリヒドロキシ安息香酸を用いて、２１０℃で１０時間反応させて、酸価２２．４ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量１３７００のポリエステル樹脂（〔カルボン酸成分／アルコール成分〕のモル比：１．０４）を得た。

[0070] （２）顔料含有ポリマー粒子２の水分散体の製造

内容積２Ｌの容器内で、上記（１）で得られたポリエステル樹脂６６．７ｇをＭＥＫ１９８．６ｇに溶かし、その中にポリエステル樹脂の酸価の８５

モル％が中和されるように５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を加えた。さらにイオン交換水３９０．５ｇを３０分間かけて滴下し、１０～１５℃でディスパー翼を用いて１，５００ｒ／ｍｉｎで１５分間撹拌混合を行った。

続いて、Ｃ．Ｉ．ピグメント・ブルー１５：３（大日精化工業株式会社製、商品名：CFB6338JC）１００ｇを加え、１０～１５℃でディスパー翼を用いて、６，５００ｒ／ｍｉｎで２時間撹拌混合し、予備分散体を得た。

得られた予備分散体を２００メッシュ濾過し、イオン交換水を３６．１ｇ添加して希釈した後に、マイクロフルイダイザー（Microfluidics社製、高圧ホモジナイザー、商品名：M-110EH-30XP）を用いて、１５０ＭＰａの圧力で１５パス分散処理し、顔料含有ポリマー粒子２の水分散液を得た。

得られた顔料水分散液全量を２Ｌナスフラスコに入れ、固形分濃度１５％になるようにイオン交換水を添加し、回転式蒸留装置（東京理化器械株式会社製、ロータリーエバポレーター、商品名：N-1000S）を用いて、回転数５０ｒ／ｍｉｎで、３２℃に調整した温浴中、０．０９ＭＰａ（abs）の圧力で３時間保持して、有機溶媒を除去した。更に、温浴を６２℃に調整し、圧力を０．０７ＭＰａ（abs）に下げて固形分濃度２５％になるまで濃縮して濃縮物を得た。

得られた濃縮物を５００ｍＬアングルローターに投入し、高速冷却遠心機（日立工機株式会社製、商品名：himac　CR22G、設定温度２０℃）を用いて３，６６０ｒ／ｍｉｎで２０分間遠心分離した後、液層部分をメンブランフィルター（商品名：ミニザルトシリンジフィルター）でろ過し、固形分濃度が２２％になるように水で希釈し、顔料含有ポリマー粒子２の水分散体（固形分濃度：２２％、顔料：１３．２％、ポリマー：８．８％、平均粒径：９５ｎｍ）を得た。

[0071] 実施例１（水性インク１の調製）

表２に記載のインク組成（合計１００部）となるように、顔料含有ポリマー粒子１の水分散体（固形分として８．１７部）、製造例１で得られた定着用樹脂エマルション２．８３部、プロピレングリコール３２部、ジエチレン

グリコールモノイソブチルエーテル（ｉＢＤＧ）２部、アセチレングリコール系界面活性剤（日信化学工業株式会社製、商品名：サーフィノール４４０（ＥＯ平均付加モル数：３．５））１部、ポリエーテル変性シリコーン界面活性剤（信越化学工業株式会社製、商品名：ＫＦ－６０１１）０．２５部、ポリエーテル変性シリコーン界面活性剤（信越化学工業株式会社製、商品名：ＫＦ－３５３Ａ）０．２部、及びイオン交換水を添加し十分撹拌し、メンブランフィルター（商品名：ミニザルトシリンジフィルター）でろ過して水性インク１（固形分濃度：１１％、顔料：５．６％、ポリマー：５．４％）を得た。

[0072] 実施例２～１４及び比較例１～４

実施例１において、表２に示す条件に変えた以外は、実施例１と同様にして、水性インク２～１４、２１～２４を得た。

なお、表２に記載の水分散体１は顔料含有ポリマー粒子１の水分散体、水分散体２は顔料含有ポリマー粒子２の水分散体、自己分散顔料は、キャボット社製、シアン顔料（商品名：CAB-O-JET　450C）である。

[0073] 上記の実施例、比較例で得られた水性インク１～１４、２１～２４を用いて、下記（１）に示す方法で印刷物を作製し、下記（２）、（３）に示す方法で剥離強度、セロハンテープ剥離の評価を行った。結果を表２に示す。

なお、表２中の数値は有効分量（固形分量）である。

[0074] （１）印刷物の作製

ＰＥＴフィルム（フタムラ化学株式会社製、商品名：FE2001#25）及びＯＰＰフィルム（フタムラ化学株式会社製、商品名：FOR-AQ#25）のコロナ放電処理面に、卓上コーター（三井電機精機株式会社製、商品名：ＴＣ－１型）及びバーコーターＮｏ．３を用いて、水性インクを塗布し、５０℃で３分間乾燥を行い、印刷物を作製した。

なお、インクジェット印刷試験の代用として、簡易的な評価法である卓上コーター試験を行った。卓上コーター試験は、定着性に関しては、インクジェット印刷試験と相関があると考えられる。

[0075] （２）剥離強度の測定

得られた印刷物に両面テープ（ニチバン株式会社製、商品名：ナイスタック、Ｎｏ．４）を貼付し、テンシロン万能材料試験機（株式会社エー・アンド・デイ製、商品名：RTC―1150A）を用いてＴ型剥離試験を行い、剥離強度（Ｎ／１５ｍｍ）を測定した。

剥離強度は１．５Ｎ／１５ｍｍ以上が好ましく、２Ｎ／１５ｍｍ以上がより好ましい。

[0076] （３）セロハンテープ剥離の測定

得られた印刷物にセロハンテープ（ニチバン株式会社製、商品名：ＣＴ－１８）を貼付し、急速に剥離。剥離後のサンプルを目視で確認し、以下の基準により評価した。

（評価基準）

〇：インクの剥離がない。

△：インクの剥離箇所がある。

×インクがすべて剥離した。

評価が〇又は△であれば実用上支障がない。

なお、前記（２）剥離強度と（３）セロハンテープ剥離には強い相関が見られず、（２）剥離強度１．５Ｎ／１５ｍｍ以上で、かつセロハンテープ剥離の評価が〇又は△であることが望ましい。

[0077]

[表2]

表２

			実施例													比較例			
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3	4
水性インクの種類			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	21	22	23	24
水性インクの配合組成（%）	顔料	水分散体1 *1	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17			8.17	8.17	8.17	8.17
		水分散体2 *1													8.17					
		自己分散顔料 *1														8.17				
	定着用樹脂エマルション	エマルション 1	2.83												2.83	2.83				
		エマルション 2		2.83																
		エマルション 3			2.83															
		エマルション 4				2.83														
		エマルション 5					2.83													
		エマルション 6						2.83												
		エマルション 7							2.83											
		エマルション 8								2.83										
		エマルション 9									2.83									
		エマルション 10										2.83								
		エマルション 11											2.83							
		エマルション 12												2.83						
		エマルション 21															2.83			
		エマルション 22																2.83		
		エマルション 23																	2.83	
		エマルション 24																		2.83
	プロピレングリコール		32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
	iBDG		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	界面活性剤		1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45
	イオン交換水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
評価	剥離強度 (N/15 mm)	PET	3.04	2.74	1.83	1.75	2.50	2.44	1.74	1.76	2.13	2.40	2.96	2.54	1.65	2.19	2.89	1.83	2.25	0.84
		OPP	3.09	3.01	2.54	2.95	2.92	2.80	3.21	3.20	2.75	2.40	2.30	2.47	2.22	2.82	2.63	2.34	2.04	1.60
	セロハンテープ剥離	OPP	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	△	○	△	△	×	×	×	×

*1: 固形分の配合組成(%)を示す。

[0078] 表２から、実施例で得られた水性インク１～１４は、比較例で得られた水性インク２１～２４に比べて、定着性が優れているため、剥離強度に優れた

印刷物を得ることができることが分かる。

産業上の利用可能性

[0079] 本発明によれば、樹脂フィルムに対して優れた定着性を有する水性インクを提供することができる。本発明のインクジェット印刷用水系インクは、樹脂フィルムへのインクジェット印刷による画像形成に特に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 顔料、定着用樹脂、及び水を含有する水性インクであって、

定着用樹脂が、（メタ）アクリル酸（Ａ）由来の構成単位、シクロアルキル（メタ）アクリレート（Ｂ）由来の構成単位、及びホモポリマーにした時のガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃以下であるアルキル（メタ）アクリレート（Ｃ）由来の構成単位を含み、

（メタ）アクリル酸（Ａ）由来の構成単位の含有量が、定着用樹脂の全構成単位中、６質量％以上２５質量％以下であり、

シクロアルキル（メタ）アクリレート（Ｂ）由来の構成単位の含有量が、定着用樹脂の全構成単位中、３０質量％以上９０質量％以下である、水性インク。

[請求項2] シクロアルキル(メタ)アクリレート（Ｂ）が、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、及びシクロヘプチル(メタ)アクリレートから選ばれる１種以上である、請求項１に記載の水性インク。

[請求項3] アルキル（メタ）アクリレート（Ｃ）が、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、及びヘキシルアクリレートから選ばれる１種以上である、請求項１又は２に記載の水性インク。

[請求項4] アルキル（メタ）アクリレート（Ｃ）由来の構成単位の含有量が、定着用樹脂の全構成単位中、４質量％以上６０質量％以下である、請求項１～３のいずれかに記載の水性インク。

[請求項5] 定着用樹脂のガラス転移温度Ｔｇが－２０℃以上５０℃以下である、請求項１～４のいずれかに記載の水性インク。

[請求項6] 顔料が、顔料を含有するポリマー粒子の形態である、請求項１～５のいずれかに記載の水性インク。

[請求項7] 樹脂フィルム用である、請求項１～６のいずれかに記載の水性インク。

[請求項8] インクジェット印刷用である、請求項１～７のいずれかに記載の水性インク。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/043086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 11/107(2014.01)i; ***C09D 11/322***(2014.01)i
FI: C09D11/107; C09D11/322

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)

C09D11/107; C09D11/322

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-24508 A (KONICA MINOLTA INC.) 05 February 2015 (2015-02-05) claims 1, 3, 6, paragraphs 18-46, examples 2, 5	1-8
Y		6–8
X	JP 2011-241281 A (KONICA MINOLTA IJ TECHNOLOGIES, INC.) 01 December 2011 (2011-12-01) table 1 (fixing resin number 14), table 4 (ink number 14), paragraph 49	1-8
Y		6–8
X	JP 2012-72361 A (CANON INC.) 12 April 2012 (2012-04-12) claims 1, 9, paragraphs 34, 39, 40, table 4 (P6), example 6	1-4, 6, 8
Y		6-8
X	JP 6123671 B2 (SANYO COLOR WORKS, LTD.) 10 May 2017 (2017-05-10) claims 2, 5, 7, examples 1, 5-7, 16, 33	1-4, 8
Y		6-8
X	JP 2011-63746 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 31 March 2011 (2011-03-31) claim 1, paragraph 77, table 2 (examples 1-17, 1-18), table 6 (examples 2-22, 2-23)	1-5

☑ 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	Date of mailing of the international search report
07 February 2022	**15 February 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/043086

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2020-26454 A (KAO CORP.) 20 February 2020 (2020-02-20) claim 9, paragraphs 47-58	6–8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/043086

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2015-24508 A	05 February 2015	(Family: none)	
JP 2011-241281 A	01 December 2011	(Family: none)	
JP 2012-72361 A	12 April 2012	US 2012/0050386 A1 claims 1, 9, table 4 (P6), example 6 EP 2423274 A1	
JP 6123671 B2	10 May 2017	US 8993674 B2 claims 2, 5, 7, examples 1, 5-7, 16, 33 WO 2012/118078 A1 EP 2682437 A1 CN 103443145 A KR 10-2014-0015365 A KR 10-2019-0018025 A	
JP 2011-63746 A	31 March 2011	(Family: none)	
JP 2020-26454 A	20 February 2020	EP 3835375 A1 claim 12, paragraphs [0136]-[0183] CN 112513199 A WO 2020/031747 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/043086

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
C09D 11/107(2014.01)i; C09D 11/322(2014.01)i
FI: C09D11/107; C09D11/322

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））
C09D11/107; C09D11/322

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2015-24508 A（コニカミノルタ株式会社）05.02.2015（2015-02-05） 請求項１、３、６、段落１８－４６、実施例２、５	1-8
Y		6-8
X	JP 2011-241281 A（コニカミノルタＩＪ株式会社）01.12.2011（2011-12-01） 表１（定着樹脂番号１４）、表４（インク番号１４）、段落４９	1-8
Y		6-8
X	JP 2012-72361 A（キヤノン株式会社）12.04.2012（2012-04-12） 請求項１、９、段落３４、３９―４０、表４（Ｐ６）、実施例６	1-4, 6, 8
Y		6-8
X	JP 6123671 B2（山陽色素株式会社）10.05.2017（2017-05-10） 請求項２、５、７、実施例１、５－７、１６、３３	1-4, 8
Y		6-8
X	JP 2011-63746 A（東亞合成株式会社）31.03.2011（2011-03-31） 請求項１、段落７７、表２（実施例１－１７、１－１８）、表６（実施例２－２２、２－２３）	1-5

☑ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
07.02.2022	15.02.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
桜田　政美 4Z 3771
電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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
Y	JP 2020-26454 A (花王株式会社) 20.02.2020 (2020-02-20) 請求項９、段落４７－５８	6-8

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/043086

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-24508 A	05.02.2015	（ファミリーなし）	
JP 2011-241281 A	01.12.2011	（ファミリーなし）	
JP 2012-72361 A	12.04.2012	US 2012/0050386 A1 claims 1, 9, TABLE 4 (P6), Example 6 EP 2423274 A1	
JP 6123671 B2	10.05.2017	US 8993674 B2 claims 2, 5, 7, EXAMPLES 1, 5-7, 16, 33 WO 2012/118078 A1 EP 2682437 A1 CN 103443145 A KR 10-2014-0015365 A KR 10-2019-0018025 A	
JP 2011-63746 A	31.03.2011	（ファミリーなし）	
JP 2020-26454 A	20.02.2020	EP 3835375 A1 Claim 12、Paragraphs 136-183 CN 112513199 A WO 2020/031747 A1	