

(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7月28日(28.07.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/158339 A1

- (51) 国際特許分類:
B41J 2/01 (2006.01) *B41M 5/00* (2006.01)
C09D 11/54 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/000614
- (22) 国際出願日: 2022年1月12日(12.01.2022)
- (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 2021-007664 2021年1月21日(21.01.2021) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社 (**KONICA MINOLTA, INC.**) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 金子 学(**KANEKO, Manabu**); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(**KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM**);

〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17階 Tokyo (JP).

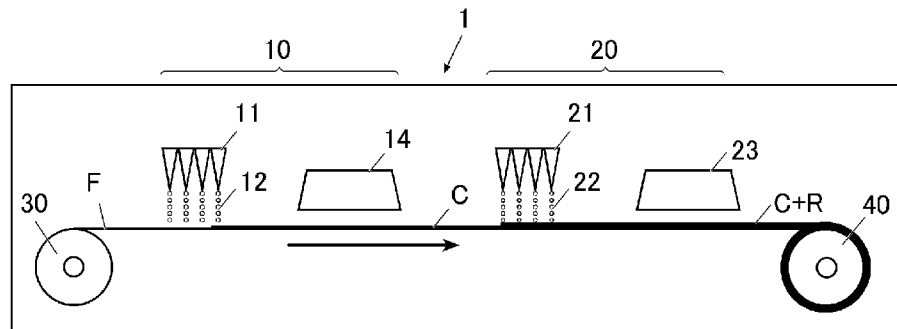
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, 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,

(54) **Title:** INK-JET RECORDING METHOD

(54) 発明の名称: インクジェット記録方法

[図1]



(57) **Abstract:** This ink-jet recording method comprises applying a precoat fluid to a base, printing a water-based ink simultaneously therewith or immediately thereafter, and drying the water-based ink, wherein the precoat fluid contains an organic acid or a polyvalent-metal salt and the water-based ink comprises a pigment, a dispersion of fine resin particles, water, and an organic solvent, the dispersion of fine resin particles satisfying requirement (I). Requirement (I): A liquid mixture prepared by adding an aqueous malonic acid solution to the dispersion of fine resin particles so as to result in a content of the fine resin particles of 5 mass% and a malonic acid concentration of 10 mmol/L has a pH at 25°C of 5 or lower.

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)）

(57) 要約：本発明のインクジェット記録方法は、プレコート液を基材に塗布すると同時又は直後に水性インクを印字し乾燥するインクジェット記録方法であって、前記プレコート液が、有機酸又は多価金属塩を含有し、前記水性インクが、顔料、樹脂微粒子分散液、水、及び有機溶媒を含有し、かつ、前記樹脂微粒子分散液が、下記の条件（I）を満たす。条件（I）：前記樹脂微粒子分散液にマロン酸水溶液を添加して、樹脂微粒子が5質量%で、かつ、マロン酸が10 mmol/Lとなるように調製した混合液において、25℃におけるpHが5以下である。

明 細 書

発明の名称： インクジェット記録方法

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット記録方法に関し、特に、画質向上を図れ、かつ、密着性も良好なインクジェット記録方法に関する。

背景技術

[0002] インクジェット記録方法は、簡便かつ安価に画像を作製できるため、写真、各種印刷、マーキング、カラーフィルター等の特殊印刷を含む様々な印刷分野に応用されてきている。特に、インクジェット記録方法は、版を用いずデジタル印刷が可能であるため、多様な画像を少量ずつ形成するような用途に特に好適である。

[0003] このようなインクジェット記録方法では、あらかじめ基材に、有機酸や多価金属塩を含有するプレコート液を塗布することによって、有機酸や多価金属塩によりインクに含有される顔料を凝集させてピニングさせ、これにより高画質な画像記録物を得る技術が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

また、印字乾燥後に顔料を基材に定着させるため、インクに樹脂微粒子分散液を含有させることが一般的である。

しかしながら、インクに加えられる樹脂微粒子分散液によっては、インクに有機酸や多価金属塩を加えた時、樹脂微粒子分散液が顔料の凝集を阻害するものがあり、印字時にピニングせずに、液よりが生じたり、乾燥後に光沢が低く密着が悪いなど、画質が大きく劣化することがあった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-202596号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、顔料を凝集させて、印字時にピンングさせることで画質向上を図れ、かつ、密着性も良好なインクジェット記録方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、水性インクに含有される樹脂微粒子分散液として、マロン酸水溶液で滴定して25℃におけるpHが5以下となるような、滴定前の樹脂微粒子分散液を用いることで、印字時に、プレコート液中の有機酸や多価金属塩と樹脂微粒子が反応してpHの低下を阻害したり凝集することを防止でき、画質向上及び密着性が良好なインクジェット記録方法を提供することができるを見だし本発明に至った。

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0007] 1. プレコート液を基材に塗布すると同時又は直後に水性インクを印字し乾燥するインクジェット記録方法であって、

前記プレコート液が、有機酸又は多価金属塩を含有し、

前記水性インクが、顔料、樹脂微粒子分散液、水、及び有機溶媒を含有し、かつ、

前記樹脂微粒子分散液が、下記の条件(1)を満たすインクジェット記録方法。

条件(1)：前記樹脂微粒子分散液にマロン酸水溶液を添加して、樹脂微粒子が5質量％で、かつ、マロン酸が10mmol/Lとなるように調製した混合液において、25℃におけるpHが5以下である。

[0008] 2. 前記混合液において、前記樹脂微粒子が凝集しない第1項に記載のインクジェット記録方法。

[0009] 3. 前記樹脂微粒子分散液に含有される前記樹脂微粒子が、アクリル樹脂微粒子、ウレタン樹脂微粒子又はポリエステル樹脂微粒子のうちいずれかであり、かつ、

平均粒径が200nm以下である第1項又は第2項に記載のインクジェット記録方法。

- [0010] 4. 前記顔料が、表面にアニオン性基を有する自己分散顔料である第1項から第3項までのいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。
- [0011] 5. 前記顔料が、アニオン性の高分子分散剤で分散されている第1項から第3項までのいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。
- [0012] 6. 前記顔料が、表面をアニオン性の樹脂で被覆されて分散されている第1項から第3項までのいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。
- [0013] 7. 前記インクジェット記録方法が、シングルパス方式である第1項から第6項までのいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。
- [0014] 8. 前記プレコート液を前記基材にインクジェット方式により塗布する第1項から第7項までのいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。
- [0015] 9. 前記有機酸として、酸の第一解離定数 pK_{a1} が、温度25℃において、1.5～4の範囲内の有機酸を含有する第1項から第8項までのいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。
- [0016] 10. 前記多価金属塩として、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、並びにカルボン酸のカルシウム塩及びマグネシウム塩から選ばれる多価金属塩を含有する第1項から第9項までのいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

発明の効果

- [0017] 本発明の上記手段により、顔料を凝集させて印字時にピンングさせることで画質向上を図れ、かつ、密着性も良好なインクジェット記録方法を提供することができる。

本発明の効果の発現機構又は作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

一般に、インクに加えられる樹脂微粒子分散液の中には、酸成分を中和して樹脂微粒子の分散性を向上させる目的でアルカリ成分が加えられていることが多い。

しかし、このようなアルカリ成分は、インク中の顔料よりも先にプレコート液の有機酸や多価金属塩と反応してしまうことで、顔料のピニングが遅れて画質が低下すると考えられる。

また、樹脂微粒子がプレコート液の有機酸や多価金属塩と反応して凝集してしまうと、印字後の乾燥時に成膜性が劣化し、光沢性が著しく低下したり、密着性が大きく劣ると考えられる。

[0018] そこで、インクに加えられる樹脂微粒子分散液は、プレコート液中の有機酸や多価金属塩と反応してpHの低下を妨げたり、凝集したりしないものが好ましいことが分かった。

特に、シングルパス方式の印字のように高速なピニングが要求される場合は、このような樹脂微粒子分散液の影響が大きく、プレコート液中の有機酸や多価金属塩と反応して顔料の凝集を妨げる樹脂微粒子分散液をインクに添加すると、画質が著しく低下してしまう。

また、プレコート液もインクの印字と同時又は直前にインクジェット方式で印字するような方式の場合、プレコート液はほとんど乾燥濃縮されることなくインクと混ざりあってピニング性を発現させることになるが、濃縮されずに希薄な状態でも顔料を凝集させる必要があるため、樹脂微粒子分散液の有機酸や多価金属塩と反応する影響を強く受けやすい。

樹脂微粒子分散液のこのような性質を計る方法として、プレコート液に加える有機酸（マロン酸）で樹脂微粒子分散液を滴定し、そのpH変化や凝集性を観測することで、樹脂微粒子分散液のピニング性や密着性などに対する影響の度合いを見積もれることが分かった。

[0019] 以上より、本発明では、水性インクに含有される樹脂微粒子分散液が、当該樹脂微粒子分散液にマロン酸水溶液を添加して、樹脂微粒子が5質量%で、かつ、マロン酸が10mmol/Lとなるように調製した混合液において、25℃におけるpHが5以下となるような樹脂微粒子分散液を用いることにより、プレコート液中の有機酸や多価金属塩と、インク中の樹脂微粒子が

反応してpHの低下を阻害したり凝集することを防止でき、顔料を凝集させることでピンギング性が良好で、画質の向上を図れ、かつ、密着性にも優れたインクジェット記録方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明に好ましいプレコート／インクジェット記録装置の一例を示す模式図

[図2]本発明に係る画像記録物の概略構成を示す断面図

[図3]缶詰食品用包装材料の断面図

発明を実施するための形態

[0021] 本発明のインクジェット記録方法は、プレコート液を基材に塗布すると同時に又は直後に水性インクを印字し乾燥するインクジェット記録方法であって、前記プレコート液が、有機酸又は多価金属塩を含有し、前記水性インクが、顔料、樹脂微粒子分散液、水、及び有機溶媒を含有し、かつ、前記樹脂微粒子分散液が、下記の条件（I）を満たす。

条件（I）：前記樹脂微粒子分散液にマロン酸水溶液を添加して、樹脂微粒子が5質量%で、かつ、マロン酸が10mmol/Lとなるように調製した混合液において、25℃におけるpHが5以下である。

この特徴は、下記各実施形態に共通又は対応する技術的特徴である。

[0022] 本発明の実施態様としては、前記混合液において、前記樹脂微粒子が凝集しないことが好ましい。

ここでいう、「樹脂微粒子が凝集する」とは、樹脂微粒子分散液にマロン酸水溶液を加えたときに、分散が不安定化して微粒子同士が吸着集合して平均粒径が増大し、場合によっては沈降する現象をいう。一般的な分散液において、分散物の粒子径は1000nm以下の場合が多いが、凝集すると微粒子同士が吸着集合して平均粒径が1000nm以上となり、場合によっては沈降することがある。したがって、本発明において、「樹脂微粒子が凝集しない」とは、マロン酸水溶液を添加した前記混合液において沈降を生じず、平均粒径が1000nm未満を維持することをいう。このように樹脂微粒子

が凝集をしないような樹脂微粒子分散液を水性インクに用いることにより、
ピンギング性が良好となり、画質の向上及び密着性に優れる点で好ましい。

[0023] また、前記樹脂微粒子分散液に含有される前記樹脂微粒子が、アクリル樹脂微粒子、ウレタン樹脂微粒子又はポリエステル樹脂微粒子のうちいずれかであり、かつ、平均粒径が200nm以下であることが、乾燥後の皮膜が均一となりやすく、画質にムラが生じず、密着性にも優れる点で好ましい。

[0024] 前記顔料が、表面にアニオン性基を有する自己分散顔料であること、アニオン性の高分子分散剤で分散されていること、又は、表面をアニオン性の樹脂で被覆されて分散されていることが、分散性に優れる点で好ましい。

[0025] 前記インクジェット記録方法は、シングルパス方式であることが、本発明の効果を有効に発揮できる点で好ましい。

[0026] 前記プレコート液を前記基材にインクジェット方式により塗布することが、簡便かつ安価で、また、精度よく塗布することができる点で好ましい。

[0027] 前記有機酸として、酸の第一解離定数 pK_{a1} が、温度25℃において、1.5～4の範囲内の有機酸を含有することが、印字率が低い低濃度部における液よりをさらに防止でき、印字率が高い高濃度部におけるビーディングをさらに改善できる点で好ましい。

また、前記多価金属塩として、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、並びにカルボン酸のカルシウム塩又はマグネシウム塩から選ばれる多価金属塩を含有することが、多価金属塩の水溶性が高く、水性インク中の顔料を確実に凝集できる点で好ましい。

[0028] 以下、本発明とその構成要素及び本発明を実施するための形態・態様について説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0029] [本発明のインクジェット記録方法の概要]

本発明のインクジェット記録方法（以下において、単に「インクジェット法」ともいう。）は、プレコート液を基材に塗布すると同時又は直後に水性インクを印字し乾燥するインクジェット記録方法であって、前記プレコート

液が、有機酸又は多価金属塩を含有し、前記水性インクが、顔料、樹脂微粒子分散液、水、及び有機溶媒を含有し、かつ、前記樹脂微粒子分散液が、下記の条件（１）を満たす。

条件（１）：前記樹脂微粒子分散液にマロン酸水溶液を添加して、樹脂微粒子が５質量％で、かつ、マロン酸が１０ｍｍｏｌ／Ｌとなるように調製した混合液において、２５℃におけるｐＨが５以下である。

前記ｐＨは、２～４の範囲内であることがより好ましい。

[0030] すなわち、本発明に係る水性インクに含有される樹脂微粒子分散液として、プレコート液に含有される有機酸、具体的にはマロン酸水溶液で滴定し、２５℃におけるｐＨが５以下となるような、滴定前の樹脂微粒子分散液を用いることで、印字時に、プレコート液中の有機酸や多価金属塩と樹脂微粒子が反応してｐＨの低下を阻害したり凝集することを防止できる。

具体的には、例えば市販品の樹脂微粒子分散液にマロン酸水溶液を添加して、樹脂微粒子が５質量％で、かつ、マロン酸が１０ｍｍｏｌ／Ｌとなるように混合液を調製する。そして、調製した混合液において、２５℃におけるｐＨが５以下を示したとき、そのようなｐＨが５以下を示した混合液の、マロン酸水溶液を添加する前の市販品の樹脂微粒子分散液を用いて、水性インクを調製することが好ましい。

[0031] また、前記混合液中では、前記樹脂微粒子が凝集しないことが好ましい。さらに、前記混合液中の樹脂微粒子の平均粒径は、１００～５００ｎｍの範囲内であることが、混合液中において樹脂微粒子が凝集しない点で好ましい。

[0032] なお、本発明のインクジェット記録方法は、プレコート液を塗布した後乾燥せずに、連続して水性インクを塗布してもよく、その場合プレコート液は水性インクと一括して乾燥するものである。

[0033] 本発明のインクジェット記録方法は、特にその用途は限定されるものではないが、非吸収性の基材上に、本発明に係るプレコート液を用いてプレコート層を形成し、その上に前記水性インクを用いてインク画像の記録を行うこ

とで、非吸収性の基材に高画質な画像を記録することができるものである。

[0034] 本発明でいう「プレコート液」及び「水性インク」とは、溶媒として少なくとも「水」を用いる「プレコート液」及び「インク」であることをいう。いずれも、用いる溶媒の60質量%以上が「水」である。

[0035] 〔1〕基材

本発明に用いることができる基材は、特に限定されるものではないが、非吸収性基材であることが好ましい。本発明では、「非吸収性」とは、水に対する非吸収性をいう。

[0036] 非吸水性基材の例としては、公知のプラスチックのフィルムが使用できる。具体例としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ナイロン等のポリアミド系フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、ポリ乳酸フィルム等の生分解性フィルム等が挙げられる。

また、ガスバリアー性、防湿性、保香性などを付与するために、フィルムの片面又は両面にポリ塩化ビニリデンをコートしたものや、金属酸化物を蒸着したフィルムも好ましく用いることができる。非吸水性フィルムは、未延伸フィルムでも延伸フィルムでも好ましく用いることができる。

基材の厚さは、プラスチックのフィルムの場合は、好ましくは10～120 μm 、より好ましくは12～60 μm の範囲内である。

[0037] また、非吸収性基材として、3ピース缶用途のブリキ板やティンフリースチール板（TFS板、厚さ0.1～0.6 μm ）等の金属基材も好ましく用いられ、例えば、熱硬化性樹脂を塗工層として設けた、缶詰食品用の包装材料などに好適に用いることができる。前記缶詰食品用の包装材料は、例えば、空気や水分、光を遮断し、内部の食品を密閉するため、食品側にはエポキシ-フェノール系塗料やポリエステル系ラミネート剤が使用され、外側は、ポリエステル系、アクリル系の熱硬化性塗料が使用されるのが一般

的である。

[0038] 〔２〕プレコート液

本発明に係るプレコート液は、基材にインクジェットプリント法によって画像を記録する際に、インクの画像形成を速めたり、プレコート層及びインク層の物理的性質を改善したり、画質を向上させる機能を有することができる。

具体的には、本発明においては、基材上に、本発明に係るプレコート液を塗布すると同時に又は直後に、本発明に係るインクを印字することにより、基材が非吸収性であっても画質、耐水性、耐熱水性に優れ、非吸収性基材とプレコート層との密着性に優れた記録を可能とすることができる。

[0039] 本発明に係るプレコート液は、有機酸又は多価金属塩を含有する。また、溶媒として水を含有することが好ましい。

[0040] （凝集剤）

本発明に係るプレコート液には、顔料を含有する水性インクと接触したときに、凝集物を生じさせる材料、すなわち有機酸又は多価金属塩である凝集剤を含有することで、水性インクとの相互作用が大きくなり、水性インクのドットをより固定化することができる。

[0041] 凝集剤は、有機酸又は多価金属塩のいずれかを含有することが好ましく、より好ましくは有機酸である。

[0042] 前記多価金属塩は、塩析によって上記水性インク中のアニオン性の成分（通常は色材、又は顔料等）を凝集させることができる。前記有機酸は、pH変動によって上記水性インク中のアニオン性の成分を凝集させることができる。

[0043] 前記多価金属塩としては、２価以上の価数をもつ金属の塩を用いることができる。多価金属塩を構成する金属（カチオン）の種類は特に限定されないが、例えば、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} などの２価金属イオン、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Y^{3+} などの３価金属イオン、 Zr^{4+} などの４価金属イオン等が挙げられる。

多価金属塩を構成する塩の種類は特に限定されないが、例えば、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、有機酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩などの公知の塩を使用できる。特に好ましい多価金属塩の具体例としては、例えば、塩化カルシウムや塩化マグネシウム、硝酸カルシウムや硝酸マグネシウム、酢酸カルシウムや乳酸マグネシウムのようなカルボン酸のカルシウム塩又はマグネシウム塩などが挙げられる。

[0044] 前記有機酸は、水性インク中に含まれうる顔料を凝集し得るものである。

前記有機酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、シュウ酸、フマル酸、リンゴ酸、クエン酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、安息香酸、2-ピロリドン-5-カルボン酸、乳酸、アクリル酸又はその誘導体、メタクリル酸又はその誘導体、アクリルアミド又はその誘導体、スルホン酸誘導体等が挙げられる。

特に好ましい有機酸としては、酸の第一解離定数 pK_{a1} が 1.5 ~ 4 の範囲内であることが好ましい。これにより、印字率が低い低濃度部における液寄りがさらに防止され、印字率が高い高濃度部におけるビーディングがさらに改善される。

pK_{a1} が 1.5 ~ 4 である具体的な有機酸としては、例えばギ酸、シュウ酸、フマル酸、リンゴ酸、クエン酸、マロン酸、マレイン酸、2-ピロリドン-5-カルボン酸などが挙げられる。

[0045] 有機酸は、塩基により完全には中和されていないものを用いることが好ましい。塩基による中和とは、これらの酸の酸性基と、正に帯電した他の元素又は化合物（例えば、金属などの無機化合物）と、がイオン結合していることを意味する。また、完全には中和されていないとは、有機酸が有する酸性基のうち、上記イオン結合を形成していない酸性基が存在することを意味する。

また、有機酸を用いることでプレコート液の保存安定性を維持しやすく、プレコート液を塗布、乾燥した後にブロッキングが起きにくい。上記観点から好ましい有機酸は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、シュウ酸、フ

マル酸、リンゴ酸、クエン酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、安息香酸、2-ピロリドン-5-カルボン酸、乳酸、アクリル酸及びその誘導体、メタクリル酸及びその誘導体、又は、アクリルアミド及びその誘導体などを含むカルボキシ基を有する化合物、スルホン酸誘導体、又は、リン酸及びその誘導体などが含まれる。

[0046] プレコート液における有機酸の含有量は、プレコート液のpHを前記有機酸の第一解離定数未満に調整する量であればよい。プレコート液のpHが前記有機酸の第一解離定数未満となる量の有機酸をプレコート液に含有させることにより、高速プリント時の滲みを効果的に抑制できる。

[0047] 前記多価金属塩の例には、カルシウム塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩及び亜鉛塩などの水溶性の塩が含まれる。

[0048] 前記有機酸又は前記多価金属塩は、前記プレコート液に対して5質量%以下の範囲で含有することが好ましく、0.1～3質量%の範囲内で含有することが好ましく、さらに、0.5～1.0質量%の範囲内で含有することができ、水性インク中のアニオン性の成分を効果的に凝集させることができ、画像品質と耐熱水性をバランスする観点から好ましい。

[0049] 水溶液中の有機酸又は多価金属塩の含有量は、公知の方法で測定することができる。例えば、多価金属塩の場合はICP発光分析で、有機酸の場合は高速液体クロマトグラフィー（HPLC）で含有量を測定することができる。

[0050] なお、有機酸を用いる場合、有機酸の付量は、水性インクに含まれるアニオン成分の中和当量以下にプレコート液のpHを調整する量であることが好ましい。また、上記アニオン成分がカルボキシ基を有する化合物である場合、画像の滲みをより生じにくくする観点からは、上記有機酸の第一解離定数は3.5以下であることが好ましい。

[0051] 本発明のプレコート液の付量は、特に限定されず、適宜調整することができる。例えば、多価金属塩である場合は、多価金属塩の付量が0.1～20g/m²の範囲内とすることが好ましい。また、有機酸である場合は、有機酸

の付量が水溶インク中のアニオン成分の中和当量以下とすることが好ましい。
。

[0052] (水、その他の添加剤)

本発明に係るプレコート液に含まれる水については、特に限定されるものではなく、イオン交換水、蒸留水、又は純水であり得る。

[0053] また、本発明に係るプレコート液の溶媒として、水の他に有機溶媒を含有することができる。溶媒は後段のプレコート液の乾燥時除去することができる。

[0054] プレコート液は、本発明の効果を損なわない範囲で、その他、界面活性剤、架橋剤、防黴剤、殺菌剤等、他の成分を適宜配合することができる。

[0055] さらに、例えば特開昭57-74193号公報、同57-87988号公報及び同62-261476号公報に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号公報、同57-87989号公報、同60-72785号公報、同61-146591号公報、特開平1-95091号公報及び同3-13376号公報等に記載の退色防止剤、アニオン、カチオン又は非イオンの各種界面活性剤、特開昭59-42993号公報、同59-52689号公報、同62-280069号公報、同61-242871号公報及び特開平4-219266号公報等に記載の蛍光増白剤、消泡剤、ジエチレングリコール等の潤滑剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤等、公知の各種添加剤を含有させることもできる。

[0056] 本発明に係るプレコート液を塗工液として基材上に直接塗布・乾燥することによりプレコート層を作製することが好ましい。ここでプレコート液に好ましく用いられる添加剤は十分に溶解してから、塗工液として用いることが好ましい。

[0057] プレコート液の塗布方式としては、インクジェット法、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法又は米国特許2681294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられ、特にイン

クジェット法が好ましい。

[0058] 〔３〕水性インク

本発明に係る水性インク（以下、「インク液」又は単に「インク」ともいう。）は、少なくとも、顔料、樹脂微粒子分散液、水及び有機溶媒を含有する。さらに、顔料を分散させるための顔料分散液を含有することが好ましい。

また、前記したとおり、本発明に係る水性インクに用いる樹脂微粒子分散液は、前記した条件（１）を満たす。

[0059] （顔料）

本発明に係るインクに含有される顔料としては、アニオン性の分散顔料、例えば、表面にアニオン性基を有する自己分散性顔料や、アニオン性の高分子分散剤により分散された顔料、表面をアニオン性の樹脂で被覆されて分散された顔料を用いることが好ましい。

[0060] 顔料としては、従来公知のものを特に制限なく使用でき、例えば、不溶性顔料、レーキ顔料等の有機顔料及び、酸化チタン等の無機顔料を好ましく用いることができる。

[0061] なお、インク吐出安定性と密着性の確保が一般に困難な酸化チタンにおいて、本発明により特に好適に滲みを生じにくくし、かつ、密着性を高めることができる。

[0062] 酸化チタンには、アナターゼ型、ルチル型及びブルーカイト型の三つの結晶形態があるが、汎用なものとしてはアナターゼ型とルチル型に大別できる。特に限定するものではないが、屈折率が大きく隠蔽性が高いルチル型が好ましい。具体的には、富士チタン工業株式会社のＴＲシリーズ、テイカ株式会社のＪＲシリーズや石原産業株式会社のタイペークなどが挙げられる。

[0063] 不溶性顔料としては、特に限定するものではないが、例えば、アゾ、アゾメチン、メチン、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、キナクリドン、アントラキノン、ペリレン、インジゴ、キノフタロン、イソインドリノン、イソインドリン、アジン、オキサジン、チアジン、ジオキサジン、チアゾー

ル、フタロシアニン、ジケトピロロピロール等が好ましい。

[0064] 好ましく用いることのできる具体的な有機顔料としては、以下の顔料が挙げられる。

[0065] マゼンタ又はレッド用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48 : 1、C. I. ピグメントレッド53 : 1、C. I. ピグメントレッド57 : 1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド202、C. I. ピグメントレッド222、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

[0066] オレンジ又はイエロー用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー15 : 3、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー128、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー155等が挙げられる。特に色調と耐光性のバランスにおいて、C. I. ピグメントイエロー155が好ましい。

[0067] グリーン又はシアン用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15 : 2、C. I. ピグメントブルー15 : 3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

[0068] また、ブラック用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブラック

1、C. I. ピグメントブラック 6、C. I. ピグメントブラック 7 等が挙げられる。

[0069] (顔料分散剤)

顔料を分散させるために用いる顔料分散剤は、格別限定されないがアニオン性基を有する高分子分散剤が好ましく、分子量が 5000～200000 の範囲内のものを好適に用いることができる。

[0070] 高分子分散剤としては、例えば、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた 2 種以上の単量体に由来する構造を有するブロック共重合体、ランダム共重合体及びこれらの塩、ポリオキシアルキレン、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル等を挙げることができる。

[0071] 高分子分散剤は、アクリロイル基を有することが好ましく中和塩基で中和して添加することが好ましい。ここで中和塩基は特に限定されないが、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン等の有機塩基であることが好ましい。特に、顔料が酸化チタンであるとき、酸化チタンは、アクリロイル基を有する高分子分散剤で分散されていることが好ましい。

[0072] また、高分子分散剤の添加量は、顔料に対して、10～100 質量%の範囲内であることが好ましく、10～40 質量%の範囲内がより好ましい。

[0073] 顔料は、顔料を上記高分子分散剤で被覆した、いわゆるカプセル顔料の形態を有することが特に好ましい。顔料を高分子分散剤で被覆する方法としては、公知の種々の方法を用いることができるが、例えば、転相乳化法、酸析法、又は、顔料を重合性界面活性剤により分散し、そこへモノマーを供給し、重合しながら被覆する方法などを好ましく例示できる。

[0074] 特に好ましい方法として、水不溶性樹脂を、メチルエチルケトンなどの有機溶媒に溶解し、さらに塩基にて樹脂中の酸性基を部分的、若しくは完全に中和後、顔料及びイオン交換水を添加し、分散したのち、有機溶媒を除去し

、必要に応じて加水して調製する方法を挙げることができる。

[0075] インク中における顔料の分散状態の平均粒径は、50 nm以上、200 nm未満であることが好ましい。これにより、顔料の分散安定性を向上でき、インクの保存安定性を向上できる。顔料の粒子径測定は、動的光散乱法、電気泳動法等を用いた市販の粒径測定機器により求めることができるが、動的光散乱法による測定が簡便で、且つ該粒子径領域を精度よく測定できる。

[0076] 顔料は、分散剤及びその他所望する諸目的に応じて必要な添加物とともに、分散機により分散して用いることができる。

[0077] 分散機としては、従来公知のボールミル、サンドミル、ラインミル、高圧ホモジナイザー等を使用できる。中でもサンドミルによって顔料を分散させると、粒度分布がシャープとなるため好ましい。また、サンドミル分散に使用するビーズの材質は、格別限定されないが、ビーズ破片の生成やイオン成分のコンタミネーションを防止する観点から、ジルコニア又はジルコンであることが好ましい。さらに、このビーズ径は、0.3～3 mmの範囲内であることが好ましい。

[0078] インクにおける顔料の含有量は格別限定されないが、酸化チタンについては、7～18質量%の範囲内が好ましく、有機顔料については0.5～7質量%の範囲内が好ましい範囲である。

[0079] (樹脂微粒子分散液)

本発明に係る水性インクの樹脂微粒子分散液は、水不溶性樹脂微粒子の分散液であることが好ましい。本発明で使用する水不溶性樹脂微粒子は、インクを受容でき、当該インクに対して溶解性又は親和性を示す水不溶性樹脂の微粒子分散液である。

[0080] 当該水不溶性樹脂微粒子とは、本来水不溶性であるが、ミクロな微粒子として樹脂が水系媒体中に分散する形態を有するものであり、乳化剤等を用いて強制乳化させ水中に分散している非水溶性樹脂、又は、分子内に親水性の官能基を導入して、乳化剤や分散安定剤を使用することなくそれ自身で安定な水分散体を形成する自己乳化できる非水溶性樹脂である。これらの樹脂は

通常、水又は水／アルコール混合溶媒中に乳化分散させた状態で用いられる。
。

[0081] なお、本発明において、「水不溶性」とは、樹脂を 105℃で2時間乾燥させた後、25℃の水100gに溶解させたときに、その溶解量が10g以下、好ましくは5g以下、更に好ましくは1g以下である樹脂をいう。ただし、樹脂が塩生成基を有する場合、溶解量は、その種類に応じて、樹脂の塩生成基を酢酸又は水酸化ナトリウムで100%中和したときの溶解量である。
。

[0082] 前記樹脂微粒子分散液は、前記したとおり条件(1)を満たすものである。すなわち、樹脂微粒子分散液にマロン酸水溶液を添加して、樹脂微粒子が5質量%で、かつ、マロン酸が10mmol/Lとなるように調製した混合液において、25℃におけるpHが5以下となる。そして、このようにpHが5以下を示す前記樹脂微粒子分散液を用いて、水性インク中において樹脂微粒子が所定の濃度となるように調製する。

[0083] 前記所定の濃度としては、インク中の樹脂微粒子が3～10質量%の範囲内であることが好ましい。

前記樹脂微粒子分散液中の樹脂微粒子としては、アクリル樹脂微粒子、ウレタン樹脂微粒子、ポリエステル樹脂微粒子又はウレタン樹脂とアクリル樹脂の複合樹脂微粒子のいずれかであることが好ましく、特にアクリル樹脂微粒子、ウレタン樹脂微粒子、ポリエステル樹脂微粒子又はウレタン樹脂とアクリル樹脂の複合樹脂微粒子であり、樹脂微粒子の平均粒径が200nm以下であることが好ましい。特に、前記平均粒径は、100～150nmの範囲内であることが好ましい。

[0084] 上記ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂又はウレタン樹脂とアクリル樹脂の複合樹脂微粒子は、アニオン性又はノニオン性であることが好ましい。

[0085] 中でも、水性インクに用いられる樹脂微粒子は、酸構造を含有することが好ましく、界面活性剤の添加量が少なくても、水中に分散させることが可能

となり、インク層の耐水性が向上する。これを、自己乳化型といい、界面活性剤を使用すること無く分子イオン性のみで、水中にウレタン系樹脂が分散安定化しうることを意味する。酸構造の例には、カルボキシ基（ $-\text{COOH}$ ）、スルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）等の酸基等が含まれる。酸構造は、樹脂において側鎖に存在していてもよく、末端に存在していてもよい。

[0086] 上記酸構造の一部又は全部は、中和されていることが好ましい。酸構造を中和することにより、樹脂の水分散性を向上させることができる。酸構造を中和する中和剤の例には、有機アミン類が好ましく、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミンを用いることが好ましい。

[0087] また、本発明に係る樹脂微粒子のガラス転移点（ T_g ）は、 $0\sim 100^\circ\text{C}$ の範囲内であることが好ましい。

前記ガラス転移点（ T_g ）は、DSC（示差走査熱量測定装置）を用いて $-30\sim 200^\circ\text{C}$ の温度域で昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で昇温させたときの吸熱ピークから、ガラス転移温度 T_g を読み取ることによって特定することができる。

[0088] 以下、各樹脂について説明する。

（ポリエステル樹脂）

水不溶性樹脂微粒子としてのポリエステル骨格を有するポリエステル樹脂は、多価アルコール成分と多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステル等の多価カルボン酸成分とを用いて得ることができる。

[0089] 前記多価アルコール成分としては、2価のアルコール（ジオール）、具体的には炭素数 $2\sim 36$ の範囲内のアルキレングリコール（エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール等）、炭素数 $4\sim 36$ の範囲内のアルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポ

リプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等)、炭素数6～36の範囲内の脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA等)、前記脂環式ジオールの炭素数2～4の範囲内のアルキレンオキシド(エチレンオキシド(以下、EOと略記する。)、プロピレンオキシド(以下、POと略記する。)、ブチレンオキシド(以下、BOと略記する。))付加物(付加モル数1～30の範囲)又はビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等)の炭素数2～4の範囲内のアルキレンオキシド(EO、PO、BO等)付加物(付加モル数2～30の範囲)等が挙げられる。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。

[0090] 前記多価カルボン酸成分としては、2価のカルボン酸(ジカルボン酸)、具体的には炭素数4～36の範囲内のアルカンジカルボン酸(コハク酸、アピジン酸、セバシン酸等)、アルケニルコハク酸(ドデセニルコハク酸等)、炭素数4～36の範囲内の脂環式ジカルボン酸(ダイマー酸(2量化リノール酸)等)、炭素数4～36の範囲内のアルケンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸等)、又は炭素数8～36の範囲内の芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸又はこれらの誘導体、ナフタレンジカルボン酸等)等が挙げられる。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。

[0091] 前記ポリエステル樹脂の数平均分子量としては、1000～50000の範囲内が好ましく、2000～20000の範囲内がより好ましい。

[0092] 前記ポリエステル樹脂としては、市販品を使用してもよく、前記市販品としては、例えば、高松油脂社製ペスレジンA-110F、A-640、A-647GEX、東洋紡社製バイロナルMD-1100、MD-1200、MD-1335、MD-1480、MD-1930、MD-2000、互応化学社製Z-1100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。

[0093] (ウレタン樹脂)

水不溶性樹脂微粒子としてのウレタン樹脂としては、親水基を有するものを用いることができる。

[0094] 上記ウレタン樹脂は、その分子内に水溶性官能基を有する自己乳化型ウレタンを分散させた水分散体、又は界面活性剤を併用して強力な機械剪断力の下で乳化した強制乳化型ウレタンの水分散体であることが好ましい。上記水分散体におけるウレタン樹脂は、ポリオールと有機ポリイソシアネート及び親水基含有化合物との反応により得ることができる。

[0095] 上記ウレタン樹脂の水分散体の調製に使用し得るポリオールの例には、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、及びポリオレフィン系ポリオールなどが含まれる。

[0096] ポリエステルポリオールの例には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-及び1, 3-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-及び1, 4-ブタンジオール、3-メチルペンタンジオール、ヘキサメチレングリコール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、シクロヘキサジメタノール等の低分子ポリオール；コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、テトラヒドロフラン酸、エンドメチンテトラヒドロフラン酸、及びヘキサヒドロフタル酸などの多価カルボン酸との縮合物が含まれる。

[0097] ポリエーテルポリオールの例には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレンポリテトラメチレングリコール、及びポリテトラメチレングリコールなどが含まれる。

[0098] ポリカーボネートポリオールの例には、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート又はホスゲン等の炭酸誘導体と、ジオールとの反応により得ることができる。上記ジオールの例には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-及び1, 3-プロピレング

リコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-及び1, 4-ブタンジオール、3-メチルペンタンジオール、ヘキサメチレングリコール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、及びシクロヘキサンジメタノールなどが含まれる。

[0099] また、ウレタン樹脂の水分散体の調製に使用し得る有機ポリイソシアネートの例には、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ポリメリックMDI、キシリレンジイソシアネート（XDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）などの芳香族イソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）などの脂肪族イソシアネート；イソホロンジイソシアネート（IPDI）、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加MDI、H12MDI）などの脂環族イソシアネートが含まれる。これらは、1種類のみを単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0100] また、ウレタン樹脂の水分散体の調製に使用し得る親水基含有化合物の例には、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、グリシンなどのカルボン酸含有化合物、及びそのナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩などの誘導体；タウリン（すなわち、アミノエチルスルホン酸）、エトキシポリエチレングリコールスルホン酸などのスルホン酸含有化合物、及びそのナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩等の誘導体が含まれる。

[0101] ウレタン樹脂は、公知の方法により得ることができる。例えば、上述したポリオールと有機ポリイソシアネートと、親水基含有化合物とを混合し、30～130℃で30分～50時間反応させることにより、ウレタンプレポリマーを得ることができる。

[0102] 上記ウレタンプレポリマーは、鎖伸長剤により伸長してポリマー化することで、親水基を有するウレタン樹脂となる。鎖伸長剤としては、水及び／又はアミン化合物であることが好ましい。鎖伸長剤として水やアミン化合物を

用いることにより、遊離イソシアネートと短時間で反応して、イソシアネート末端プレポリマーを効率よく伸長させることができる。

[0103] 鎖伸長剤としてのアミン化合物の例には、エチレンジアミン、トリエチレンジアミンなどの脂肪族ポリアミン；メタキシレンジアミン、トリエチレンジアミンなどの芳香族ポリアミン；ヒドラジン、アジピン酸ジヒドラジド等のポリヒドラジノ化合物等が含まれる。上記アミン化合物には、上記ポリアミンとともに、ポリマー化を大きく阻害しない程度で、ジブチルアミンなどの1価のアミンやメチルエチルケトオキシム等を反応停止剤として含んでもよい。

[0104] なお、ウレタンプレポリマーの合成においては、イソシアネートと不活性であり、ウレタンプレポリマーを溶解しうる溶媒を用いてもよい。これらの溶媒の例には、ジオキサン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン、トルエン、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が含まれる。反応段階で使用するこれらの親水性有機溶媒は、最終的に除去されるのが好ましい。

[0105] また、ウレタンプレポリマーの合成においては、反応を促進させるために、アミン触媒（例えば、トリエチルアミン、N-エチルモルフォリン、トリエチルジアミン等）、スズ系触媒（例えば、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、オクチル酸スズ等）、及びチタン系触媒（例えば、テトラブチルチタネート等）などの触媒を添加してもよい。

[0106] ウレタン樹脂の数平均分子量は、分岐構造や内部架橋構造を導入して可能な限り大きくすることが好ましく、数平均分子量50000～10000000であることが好ましい。分子量を上記範囲内にすることにより、ウレタン樹脂が溶媒に溶けにくくなるので、耐候性、耐水性に優れた塗膜が得られるからである。なお、数平均分子量（M_n）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で測定される値であり、例えば、株式会社島津製作所製「RI-D-6A」（カラム：東ソー株式会社製「TSK-GEL」、溶媒：テトラヒドロフラン（THF）、カラム温度：40℃）を用いて、ポリスチレン標

準試料で作成した検量線から求めることができる。

[0107] また、上記ウレタン樹脂は市販品を用いてもよい。上記ウレタン樹脂の市販品の例には、WBR-016U（大成ファインケミカル社製）、スーパーフレックス620、スーパーフレックス650、スーパーフレックス500M、スーパーフレックスE-2000（いずれも第一工業製薬社製、「スーパーフレックス」は同社の登録商標）、パーマリンUC-20（三洋化成工業社製、「パーマリン」は同社の登録商標）、及びパラサーフUP-22（大原パラジウム化学社製）などが含まれる。

[0108] （アクリル樹脂）

水不溶性樹脂微粒子としてのアクリル樹脂は、アクリル酸エステル成分、メタクリル酸エステル成分、またスチレン成分等との共重合体を用いて得ることができる。

アクリル酸エステル成分、メタクリル酸エステル成分の例には、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸-4-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸、ジ（メタ）アクリル酸（ジ）エチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸-1,4-ブタンジオール、ジ（メタ）アクリル酸-1,6-ヘキサンジオール、トリ（メタ）アクリル酸トリメチロールプロパン、ジ（メタ）アクリル酸グリセリン、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル、及びアクリルアミド等が含まれる。

[0109] スチレン成分の例には、スチレン、4-メチルスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-アセトキシスチレン、4-アセチルスチレン及びスチレンス

ルホン酸などが含まれる。これらの成分は、1種類のみを単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0110] 上記アクリル樹脂の数平均分子量 (M_n) は、1000～50000であることが好ましく、2000～20000であることがより好ましい。上記アクリル樹脂の数平均分子量 (M_n) が1000以上であると、塗膜の凝集力が強くなり、密着性が向上し、50000以下であると、有機溶媒に対する溶解性が良く、乳化分散体の粒子径の微小化が促進されるからである。なお、数平均分子量 (M_w) は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で測定される値であり、例えば、株式会社島津製作所製「RID-6A」(カラム：東ソー株式会社製「TSK-GEL」、溶媒：テトラヒドロフラン (THF)、カラム温度：40℃) を用いて、ポリスチレン標準試料で作成した検量線から求めることができる。

[0111] また、上記アクリル樹脂としては、市販品を用いてもよい。上記アクリル樹脂の市販品の例には、大成ファインケミカル社製 R KW-620、UW-319SX、UW-600、UW-550CS、日信化学工業社製 2682、2680、2684、2685、2687 などのアクリル系エマルジョン等が含まれる。

[0112] (複合樹脂微粒子)

プレコート液に含有しうる複合樹脂微粒子は、アクリル樹脂が、ウレタン樹脂に乳化されてなる複合樹脂微粒子であることが好ましい。すなわち、アクリル樹脂から構成される内部層、及びウレタン樹脂から構成される表面層を有する複合樹脂微粒子であることが好ましい。

[0113] ここで、上記ウレタン樹脂は、水不溶性樹脂微粒子としてのアクリル樹脂と連続相である水との界面に存在して、水不溶性樹脂微粒子を保護する樹脂と異なる水不溶性樹脂微粒子層として機能する。

[0114] このようにアクリル樹脂をウレタン樹脂により乳化させてなる複合樹脂微粒子とすることで、アクリル樹脂の単独での使用と異なり、ウレタン樹脂や顔料凝集剤との相溶性の低下を抑制することができる。また、アクリル樹脂

とウレタン樹脂とをそれぞれ乳化させて混合するのと比べて、画像（塗膜）の物性を向上させることができるとともに、プレコート液の安定性も改善することができる。

[0115] 上記アクリル樹脂がウレタン樹脂に乳化されてなる複合樹脂微粒子において、ウレタン樹脂（U）とアクリル樹脂（A）との質量比率の値（U/A）は、40/60～95/5であることが好ましい。ウレタン樹脂（U）の存在割合が上記範囲内であると、分散剤との相溶性が向上し、耐溶媒性も向上する。また、アクリル樹脂（A）の存在割合が上記範囲内であると、アクリル系フィルムに対する密着性に優れる。上記存在割合において、ウレタン樹脂（U）とアクリル樹脂（A）との質量比率の値（U/A）は、40/60～80/20であることが好ましい。

[0116] 複合樹脂微粒子中におけるアクリル樹脂とウレタン樹脂とを合わせた合計の樹脂濃度は、特に限定されないが、5.0質量%以上であることが好ましく、10.0～70.0質量%であることがより好ましい。上記樹脂濃度が上記範囲内であると、基材とインクとの定着性が良好となる。

[0117] また、ウレタン樹脂によるアクリル樹脂の乳化においては、上記ウレタン樹脂とともに、乳化剤として作用する界面活性剤を用いることができる。ここで、乳化剤を添加することにより、複合樹脂微粒子の貯蔵安定性を向上させることができる。

[0118] 上記乳化剤としては、アニオン界面活性剤及びノニオン界面活性剤を用いることができる。本発明においては、上記アニオン界面活性剤及びノニオン界面活性剤はそのいずれか一方を用いることが好ましく、両方を用いることがより好ましい。ここで、上記アニオン界面活性剤及びノニオン界面活性剤の合計配合量は、全樹脂質量100質量部に対して、1.0～20.0質量部であることが好ましい。また、アニオン界面活性剤及びノニオン界面活性剤の合計配合量を20.0質量部以下とすることにより、耐水性及び耐溶媒性を向上させることができる。

[0119] また、アニオン界面活性剤（X）とノニオン界面活性剤（Y）との配合質

量比（X／Y）の値は、100／0～50／50であることが好ましい。アニオン界面活性剤の配合量を上記範囲とすることにより、乳化性や貯蔵安定性をより向上させることができる。

[0120] ここで、乳化に用いることができるアニオン界面活性剤の例には、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、スルホコハク酸塩、アルファオレフィンスルホン酸塩、N－アシルアミノ酸塩、カルボン酸塩、及びリン酸エステル等が含まれる。これらの中では、スルホコハク酸塩、アルファオレフィンスルホン酸塩であることが好ましい。

また、塩の種類例には、特に限定されないが、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩などの金属塩、及びトリエタノールアミン塩などが含まれる。

[0121] また、乳化に用いることができるノニオン界面活性剤の例には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル等が含まれる。これらの中では、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、及びポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類であることが好ましい。

[0122] また、上述した複合樹脂微粒子の平均粒径は、特に限定されないが、10～500nmであることが好ましく、10～300nmであることがより好ましく、10～200nmであることがさらに好ましい。平均粒径の測定は、動的光散乱法、電気泳動法等を用いた市販の粒径測定機器により求めることができるが、動的光散乱法による測定が簡便で、かつ当該粒子径領域を精度よく測定できる。

[0123] アクリル樹脂が、ウレタン樹脂に乳化されてなる複合樹脂微粒子を用いることにより、低吸収性基材又は非吸収性基材に対する画像（塗膜）の定着性を向上させることができる。

[0124] 本発明に係る水性インクに用いられる樹脂微粒子の市販品の例を以下に挙

げる。

(ポリエステル樹脂)

高松油脂社製ペスレジジンA-110F、A-520、A-613D、A-615GE、A-640、A-645GH、A-647GEX、ユニチカ社製 エリーテルKA-5034、KA-5071S、KA-1449、KA-0134、KA-3556、KA-6137、KZA-6034、KT-8803、KT-8701、KT-9204、KT-8904、KT-0507、KT-9511

(ウレタン樹脂)

楠本化成社製NeoRez R-967、R-600、R-9671、三井化学社製W-6061、W-5661、WS-4000

(アクリル樹脂)

ジャパンコーティングレジジン社製モビニール 6899D、6969D、6800、6810、トーヨーケム社製TOCRYL W-7146、W-7150、W-7152

[0125] (有機溶媒)

本発明に係る水性インクに含有される有機溶媒としては、水溶性の有機溶媒を好適に用いることができる。水溶性の有機溶媒としては、例えば、アルコール類、多価アルコール類、アミン類、アミド類、グリコールエーテル類、炭素数が4以上である1，2-アルカンジオール類などが挙げられる。

[0126] アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、t-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、n-ノニルアルコール、トリデシルアルコール、n-ウンデシルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール等が挙げられる。

[0127] 多価アルコール類としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレング

リコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレンオキサイド基の数が5以上のポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、プロピレンオキサイド基の数が4以上のポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等が挙げられる。

[0128] アミン類としては、例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等が挙げられる。

[0129] アミド類としては、例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

[0130] グリコールエーテル類としては、例えば、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、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。

[0131] 炭素数が4以上である1, 2-アルカンジオール類としては、例えば、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサンジオール、1, 2-ヘプタンジオール等が挙げられる。

[0132] 特に好ましく用いられる有機溶媒は多価アルコール類であり、高速プリント時の滲みを好適に抑制することができる。具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラ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が好ましい。

[0133] インクには、これら有機溶媒から選ばれる１種又は２種以上を組み合わせる含有することができる。

[0134] インクにおける有機溶媒の含有量は、特に限定されないが、１０～６０質量％の範囲内であることが好ましい。

[0135] (水、その他の添加剤)

本発明に係るインクに含まれる水については、特に限定されるものではなく、イオン交換水、蒸留水、又は純水であり得る。

[0136] 本発明に係るインクは、必要に応じて、界面活性剤、出射安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤を含有することができる。

[0137] また、インクに、界面活性剤を含有させることもできる。これにより、インク出射安定性の向上や、記録媒体に着弾した液滴の広がり（ドット径）を制御することができる。

[0138] 本発明に係るインクで用いることができる界面活性剤は、特に制限なく用いることができるが、インクの他の構成成分にアニオン性の化合物を含有するときは、界面活性剤のイオン性はアニオン、ノニオン又はベタイン型が好ましい。特に、本発明では、アニオン性の界面活性剤など界面活性剤にアルカリ成分が含まれると、顔料の凝集性を低下させ、また、樹脂微粒子そのものが凝集しやすくなるため、界面活性剤はノニオン性ものが好ましい。

[0139] 本発明において、好ましくは静的な表面張力の低下能が高いフッ素系又はシリコーン系界面活性剤や、動的な表面張力の低減能が高いジオクチルスルホサクシネートなどのアニオン界面活性剤、比較的分子量のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、アセチレングリコール類、プルロニック（登録商標）型界面活性剤、ソルビタン誘導体などのノニオン界面活性剤が好ましく用いられる。フッ素系又はシリコーン系界面活性剤と、動的な表面張力の低減能が高い界面活性剤を併用して用いることも好ましい。

[0140] インクにおける界面活性剤の含有量は、特に限定されないが、０．１～５

、0質量%の範囲内であることが好ましい。

[0141] 本発明に用いられるインクでは、上記説明した以外に、必要に応じて、射出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤、例えば、多糖類、粘度調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を適宜選択して用いることができ、例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等の油滴微粒子、特開昭57-74193号公報、同57-87988号公報、同62-261476号公報等に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号公報、同57-87989号公報、同60-72785号公報、同61-146591号公報、特開平1-95091号公報、同3-13376号公報等に記載の退色防止剤、特開昭59-42993号公報、同59-52689号公報、同62-280069号公報、同61-242871号公報、特開平4-219266号公報等に記載の蛍光増白剤等を挙げることができる。

[0142] 上記構成からなる本発明に用いられるインクは、インクの粘度としては、25℃で1～40mPa・sであることが好ましく、より好ましくは2～10mPa・sである。

[0143] [4] インクジェット記録方法

本発明のインクジェット記録方法は、上述したプレコート液と水性インクを組み合わせ、インクジェット記録液セットとして使用することが好ましい。このインクジェット記録液セットを用いる方法であれば、例えば、1台のインクジェットプリンターを用いて、非吸収性基材の表面に、前記本発明のインクジェット記録液セットを構成するプレコート液の塗布と、インクによる印刷とを連続して効率よく行うことができる。そして基材間のドット径のばらつきの少ない、画質の優れた文字や図柄等を印刷することが可能となる。

[0144] 具体的には、本発明のインクジェット記録方法は、前記プレコート液を前

記した基材の記録媒体上に付与するプレコート液付与工程と、前記基材上に付与されたプレコート液を乾燥させてプレコート層を形成するプレコート液乾燥工程と、前記プレコート層上に、上述した水性インクを、インクジェット法により付与するインク付与工程と、プレコート層上に付与されたインクを乾燥させてインク層を形成するインク乾燥工程と、を有する画像形成方法である。ここで、プレコート液付与工程と、インク付与工程とは同時に行ってもよいし、プレコート液付与工程の直後にインク付与工程を行ってもよい。

[0145] 〔４．１〕プレコート液付与工程

プレコート液付与工程では、低吸収性基材又は非低吸収性基材の記録媒体上に、前述のプレコート液を付与する。

[0146] 低吸収性基材又は非低吸収性基材の記録媒体上へのプレコート液の付与方法は、特に限定されないが、例えばローラー塗布法、カーテン塗布方法、スプレー塗布法、インクジェット法などを好ましく挙げることができる。中でも、ローラー塗布機などをインクジェット装置に連結して用いることができ、粘度が比較的高い場合であっても効率よく付与できる観点などから、ローラー塗布法が好ましい。

また、プレコート液を塗布する工程として、インクジェット法を用いる工程であることが、インク非塗布領域に凝集剤を塗布しなくてもよくなるため、インクと未反応となる凝集剤が遊離して白濁するようなことが起こらない点で好ましい。

その場合、後述するように、用いる基材が金属基材などの場合は、搬送ベルト上に金属基材を配置し、ベルトを搬送しながらプレコート層を塗布形成したり、基材を固定するフラットベッドタイプのプリンターをプレコート層の形成に用いたりすることも好ましい。

[0147] 〔４．２〕プレコート液乾燥工程

プレコート液乾燥工程は、低吸収性基材又は非低吸収性基材の記録媒体上に

付与されたプレコート液を乾燥させて、プレコート層を形成する工程である。但し、この工程は省略することができ、プレコート液付与工程の直後に連続してインク液を塗布する工程（インク付与工程）を行ってもよい。また、このように連続してインク付与工程を行う場合や、インク付与工程をプレコート液付与工程と同時に行う場合には、プレコート液の乾燥は、インク液の乾燥と一括して行う。

[0148] プレコート液の乾燥は、プレコート液の溶媒成分である水や水溶性有機溶媒などを除去するような条件で乾燥を行うことが好ましい。プレコート液の乾燥温度は、例えば、50～100℃の範囲内が好ましい。プレコート液の乾燥時間は、例えば、3～30秒の範囲内が好ましい。

[0149] プレコート液の乾燥は、例えば、乾燥炉や熱風送風機などのような非接触加熱型の乾燥装置を用いて行ってもよいし、ホットプレートや熱ローラーなどのような接触加熱型の乾燥装置を用いて行ってもよい。

[0150] 乾燥温度は、（a）乾燥炉や熱風送風機等のような非接触加熱型の乾燥装置を用いる場合には、炉内温度又は熱風温度などのような雰囲気温度、（b）ホットプレートや熱ローラーなどのような接触加熱型の乾燥装置を用いる場合には、接触加熱部の温度、又は、（c）被乾燥面の表面温度から選ばれるいずれか1つをプレコート液の乾燥の全期間において測定することで得ることができ、測定場所としては（c）被乾燥面の表面温度を測定することがより好ましい。

[0151] 得られるプレコート層の厚さは、0.3～3.0μmの範囲内であることが好ましく、プレコート層の厚さは、0.5～2μmの範囲内であることがより好ましい。プレコート層の厚さが0.3μm以上であると、インクの滲みを抑制しつつ、画像の密着性やラミネート強度を高めやすい。プレコート層の厚さが3.0μm以下であると、水分や熱による変形応力を低減できるので、画像の密着性やラミネート強度が損なわれにくい。

[0152] [4.3] インク付与工程

インク付与工程では、低吸収性基材又は非吸収性基材の記録媒体上にプレ

コート層を形成すると同時に又は直後に、前述のインクジェット記録液セットのインクを、インクジェット法により付与する工程である。

[0153] インクジェット法は、特に制限されず、インクを装填したインクジェットヘッドを備えるプリンターを用いることができる。具体的には、デジタル信号に基づいてインクジェットヘッドのノズルからインクを液滴として吐出させ、これを基材のプレコート層上に着弾させて印字を行うことができる。

[0154] 上記インクジェットヘッドは、オンデマンド方式及びコンティニュアス方式のいずれのインクジェットヘッドでもよい。オンデマンド方式のインクジェットヘッドの例には、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型及びシェアードウォール型を含む電気－機械変換方式、ならびにサーマルインクジェット型及びバブルジェット（「バブルジェット」はキヤノン株式会社の登録商標）型を含む電気－熱変換方式等が含まれる。

[0155] 上記インクジェットヘッドの中では、電気－機械変換方式に用いられる電気－機械変換素子として圧電素子を用いたインクジェットヘッド（ピエゾ型インクジェットヘッドともいう）であることが好ましい。

[0156] また、インクジェットヘッドは、スキャン方式及びシングルパス方式のいずれのインクジェットヘッドでもよいが、シングルパス方式であることが好ましい。シングルパス方式の場合には、ラインヘッド方式のインクジェットヘッドを使用することが好ましい。

[0157] ラインヘッド方式のインクジェットヘッドとは、印字範囲の幅以上の長さを持つインクジェットヘッドのことをいう。ラインヘッド方式のインクジェットヘッドとしては、一つのヘッドで印字範囲の幅以上であるものを用いてもよいし、複数のヘッドを組み合わせることで印字範囲の幅以上となるように構成してもよい。

[0158] また、複数のヘッドを、互いのノズルが千鳥配列となるように並設して、これらヘッド全体としての解像度を高くしてもよい。

[0159] 低吸収性基材又は非吸収性基材の記録媒体の搬送速度は、例えば、1～1

20 m/min の範囲内で設定することができる。搬送速度が速いほど画像形成速度が速まる。本発明によれば、シングルパス方式のインクジェット画像形成方法で適用可能な、線速 50～120 m/min という非常に速い線速でもインクの定着性の高い高精細な画像を得ることができる。

[0160] 〔4. 4〕インク乾燥工程

インク乾燥工程では、低吸収性基材又は非低吸収性基材の記録媒体上に付与したインクを乾燥させる。なお、プレコート液乾燥工程を省略した場合には、当該インク乾燥工程においてプレコート液も乾燥させる。

[0161] インクの乾燥は、主にインクの溶媒成分である水や水溶性有機溶媒などを除去すると同時に、本発明に係る凝集剤を熱分解温度以上の温度で乾燥して熱分解する。乾燥温度の上限は、220℃以下の温度で行うことが、凝集剤の熱分解性とインク組成物の安定性を両立する観点から好ましい。インクの乾燥時間は、少なくとも前記凝集剤が熱分解する時間で制御される。分解時間は選択する凝集剤の種類によって適宜選択されるものであり、本発明の効果が得られる熱分解の程度や生産性の観点から、適宜決定されうる。

[0162] インクの乾燥は、前述したプレコート液の乾燥と同様の方法で行うことができる。

[0163] 〔5〕インクジェット記録装置

図1は、本発明に好ましいプレコート／インクジェット記録装置の模式図である。ただし、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、図1に示すプレコート／インクジェット記録装置1において、第1乾燥部14は省略することも可能である。

[0164] プレコート／インクジェット記録装置1は、主に、プレコート付与部10、インクジェットプリント部20から構成されている。プレコート付与部10において、基材F上にプレコート層Cが形成され、インクジェットプリント部20によってインク層Rが形成される。

[0165] 具体的には、送り出しローラー30から繰り出された基材F上に、インクジェットヘッド11からプレコート液滴12が吐出されて、プレコート層C

が形成される。続けて、第1乾燥部14によってプレコート層Cが乾燥される。なお、図1に示すプレコート付与部10は、インクジェットヘッド11としたが、これに限らず、ロールコーター等であってもよい。

[0166] 次いで、プレコート層C上に、インクジェットヘッド21からインク液滴22が吐出されて、インク層Rが形成され、第2乾燥部23によって、本発明に係る凝集剤の熱分解温度以上の温度で乾燥後、巻取りローラー40によってプレコート層Cとインク層Rとが形成された基材Fが巻き取られ画像記録物が得られる。

[0167] なお、図1では、基材Fがフィルム基材である場合を示したが、金属基材などの場合は、搬送ベルト上に金属基材を配置し、ベルトを搬送しながらプレコート層C及びインク層Rをワンパスで塗布形成することができる。

また、図1では、基材上にプレコート液を付与した後、水性インクを付与する構成の装置としたが、プレコート液と水性インクを同時に付与する構成の装置としてもよい。

さらに、図1で示すプレコート／インクジェット記録装置以外の装置として、フラットベッドタイプのプリンターをプレコート液及びインク液の塗布に用いることも好ましい。フラットベッドタイプのプリンターは、基材が固定され、インクジェットヘッドを主走査方向と、主走査方向と交差する副走査方向に動かすことが可能で、基材を搬送せずに印刷を行うことが可能である。ブリキなどの金属基材では、樹脂フィルム機材のように、ロールtoロール搬送ができないために、基材を搬送する必要のない、フラットベッドタイプのプリンターを用いることが好ましい。

このようなフラットベッドタイプのプリンターとしては、特開2015-74161号公報の図1や特開2017-177578号公報の図1に記載されているプリンターを一例として挙げるができる。

[0168] [6] 画像記録物

本発明に係る画像記録物は、基材と、基材上に前記プレコート液を用いて形成されたプレコート層と、当該プレコート層上に前記水性インクを用いて

形成されたインク層と、を有することが好ましい。

[0169] 図2に示すとおり、画像記録物Pは、基材F上に、本発明に係るプレコート液をロールコーターによる塗布、又はインクジェットヘッドから吐出して塗布し、プレコート層Cを形成する。当該プレコート層Cを定着した位置に、水性インクをインクジェットヘッドから吐出、定着して画像記録層Rを形成するものである。

[0170] 上記構成は最小構成を示すものであり、基材とプレコート層との層間に他の機能性層を形成してもよく、また、インク層の上層に、例えばラミネート接着層を介して非吸収性のフィルム基材等を貼合してもよい。少なくとも、プレコート層とインク層とが接する構成は必須である。

[0171] 本発明の画像記録物の一例としては、少なくとも、本発明に係るプレコート液及び水性インクを用いる画像記録物であって、金属基材上に、熱硬化性樹脂を含有する第1層、前記プレコート液を含有する第2層、前記水性インクを含有する第3層、及び熱硬化性樹脂を含有する第4層が、この順に積層されたことが好ましい実施態様である。

[0172] 当該画像記録物としては、具体例として、缶詰食品、レトルト食品や飲料等を包装する包装用材料等を好ましく挙げることができる。

[0173] 図3に、本発明の画像記録物の一例である、缶詰食品用包装材料の断面図を示す。

ブリキ基材51上に熱硬化性樹脂（例えば、TW-1407シリーズ T & K TOKA製）をローラー塗布して熱硬化性樹脂層（ベースコート）52を形成し、その上に、プレコート層53とインク層54によって画像を形成する。次いで、熱硬化性樹脂（例えば、AX-10シリーズ T & K TOKA製）をローラー塗布して熱硬化性樹脂層（トップコート）55を形成し、加熱硬化、乾燥して、缶詰食品用包装材料50を得ることができる。

実施例

[0174] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記実施例において、特記しない限り、操作

は室温（25℃）で行われた。また、特記しない限り、「%」及び「部」は、それぞれ、「質量%」及び「質量部」を意味する。

[0175] [樹脂微粒子分散液]

下記表Ⅰに記載の市販品である樹脂微粒子分散液P1～P9における各樹脂微粒子について、ガラス転移点（T_g）及び平均粒径を測定し、測定結果を下記表Ⅰに示した。

次に、樹脂微粒子が5質量%で、かつ、マロン酸が10mmol/Lの、混合液を調製するため、マロン酸を20mmol/Lとなるようにイオン交換水で溶解したマロン酸水溶液と、表Ⅰに示す各樹脂微粒子分散液P1～P9を用いて、固形分が10質量%となるようにイオン交換水で調製した前記樹脂微粒子分散液の希釈液をそれぞれ準備した。

次に、前記マロン酸水溶液10mlを、前記希釈液10mlに攪拌しながら添加し、固形分が5質量%でマロン酸が10mmol/Lの各混合液A1～A9を調製した。

そして、各混合液A1～A9の25℃におけるpHと、混合液中の樹脂微粒子の平均粒径を測定した。pH及び平均粒径の測定結果を下記表Ⅰに示した。

前記樹脂微粒子分散液P1～P9及び混合液A1～A9の各樹脂微粒子の平均粒径は、マルバルーン社製「ゼータサイザ1000HS」により測定した。

また、樹脂微粒子のガラス転移点（T_g）は、DSC（示差走査熱量測定装置）を用いて−30～200℃の温度域で昇温速度10℃/分の条件で昇温させたときの吸熱ピークから、ガラス転移温度T_gを読み取ることで特定した。

[0176]

[表1]

マロン酸添加前の樹脂微粒子分散液							マロン酸添加後の混合液		
No.	商品名	製造社名	ポリマー種	Tg [°C]	平均粒径 [nm]	No.	pH	平均粒径 [nm]	
P1	モビニール 6969D	ジャパソコナーティングレジン社製	アクリル系樹脂	71	110	A1	3.3	230	
P2	モビニール 6763	ジャパソコナーティングレジン社製	ウレタン系樹脂	4	180	A2	4.6	凝集沈降	
P3	モビニール 6800	ジャパソコナーティングレジン社製	アクリル系樹脂	80	80	A3	3.1	180	
P4	モビニール 6820	ジャパソコナーティングレジン社製	アクリル系樹脂	31	110	A4	4.6	290	
P5	モビニール 6899D	ジャパソコナーティングレジン社製	アクリル系樹脂	49	100	A5	5.7	凝集沈降	
P6	バイロナール MD2000	東洋紡社製	ポリエステル系樹脂	67	110	A6	3.0	150	
P7	タケラック W6061	三井化学社製	ウレタン系樹脂	25	210	A7	7.1	凝集沈降	
P8	Neocryl A-639	楠本化成社製	アクリル系樹脂	62	150	A8	5.5	580	
P9	GX-1225	互応化学工業社製	ポリエステル系樹脂	55	130	A9	7.7	凝集沈降	

表I

[0177] [プレコート液の調製]

凝集剤としてマロン酸0.5質量%に、エチレングリコール25質量%、

界面活性剤KF351A（信越シリコン社）0.5質量%及びイオン交換水（残量；全量が100質量%なる量）を攪拌しながら添加し、得られた混合液を1 μ mのフィルターにより濾過してプレコート液1を得た。

また、プレコート液1の調製において、凝集剤の種類及び凝集剤の添加量を下記IIに記載のとおりに変更した以外は同様にして、各プレコート液2～14を調製した。

[0178] [インクの調製]

顔料（ピグメントブルー15：3）を18質量%に、顔料分散剤（水酸化ナトリウム中和されたカルボキシ基を有するアクリル系分散剤（BASF社製「ジョンクリル819」、酸価75mg KOH/g、固形分20質量%）を31.5質量%と、エチレングリコール20質量%と、イオン交換水（残量；全量が100質量%となる量）を加えた混合液をプレミックスした後、0.5mmのジルコニアビーズを体積率で50%充填したサンドグラインダーを用いて分散し、顔料の含有量が18質量%の顔料分散液G-2を調製した。この顔料分散液に含まれる顔料粒子の平均粒径は110nmであった。なお、平均粒径の測定はマルバルーン社製「ゼータサイザ1000HS」により行った。

[0179] 上記顔料分散液27.8質量%（固形分として5質量%）に、前記市販品の樹脂微粒子分散液P1（添加量は、インク中において樹脂微粒子（固形分）が5質量%となるように調整）、エチレングリコール30質量%、界面活性剤KF351A（信越シリコン社）0.5質量%及びイオン交換水（残量；全量が100質量%なる量）を攪拌しながら添加し、得られた混合液を1 μ mのフィルターにより濾過してインク1を得た。濾過前後で実質的な組成変化はなかった。

また、インク1の調製において、マロン酸添加前の前記市販品の樹脂微粒子分散液の種類を下記表IIに記載のとおりに変更した以外は同様にして、各インク2～9を調製した。

[0180] [印字]

前記で調製したプレコート液 1 ～ 1 4 及びインク 1 ～ 9 を、下記表IIの組み合わせで用いて以下のように印字した。

コニカミノルタ社製の独立駆動インクジェットヘッド（360 dpi、吐出量 14 pL）2つを、ノズルが互い違いになるように並設して、720 dpi × 720 dpi のベタ画像をシングルパス方式で印刷できるヘッドモジュールを作製した。かかるヘッドモジュールを2つ用意し、記録媒体を搬送する搬送ステージの搬送方向に沿って並設した。各ヘッドモジュールは、搬送方向（搬送ステージの移動軸）と交差するように設置した。このようにして、記録媒体を1回パスさせる際に、印字率200%、即ち2色分のインク付量（22.5 cc/m²）を印刷できるようにした。

このような2つのヘッドモジュールのうち、搬送方向の前側にあり、先に記録媒体に印字するヘッドモジュールに、前記で調製したプレコート液を入れ、搬送方向の後ろ側にあり、後から記録媒体に印字するヘッドモジュールに、前記で調製したインクを入れた。

そして、搬送ステージ上に記録媒体としてPETフィルム（FE2001、厚さ50 μm、フタムラ化学社製）を用意し、20 m/minの速度で搬送を行い、記録媒体がヘッド下を通過する際にシングルパス方式でプレコート液とインクを印字した。

その際に、プレコート液は印字率25%、インクは印字率100%のベタの全面印字をして画像記録物を得た。

また、前記と同様のPETフィルムの記録媒体を別途用意し、当該記録媒体に、プレコート液とインクをそれぞれ幅106 μmの3ドット幅の直線を印字した。印刷後に記録媒体を90℃に設定した乾燥機に投入し、5分間乾燥して画像記録物を得た。

[0181] [評価]

<光沢性>

前記で得られた2種類の画像記録物のうち、インクを全面印字したものを

用いて、以下の指標で光沢性を目視評価した。

- ◎：全面に高い光沢がある
- ：光沢がやや低い
- △：光沢が低く、つやがない
- ×：光沢が全くなく、マット調である

[0182] ＜密着性＞

前記で得られた２種類の画像記録物のうち、インクを全面印字したものを
用いて、爪で印字面をこすり、以下の指標で密着性を評価した。

- ◎：爪でこすっても印字面は変化なく、とれない
- ：爪でこすると細かい傷がつくが、剥がれることはない
- △：爪でこすると傷がつき、印字面が一部剥がれる
- ×：爪でこすると印字面が剥がれ落ちる

[0183] ＜にじみ＞

前記で得られた２種類の画像記録物のうち、インクで細線を印字したものを
用いて、以下の指標でにじみを目視評価した。

- ◎：細線が細く直線状に印字されている
- ：よく見るとわずかに細線が膨らんだところがある
- △：細線の所々が膨らみ、少し歪んで印字されている。
- ×：線が大きく滲み、太く歪んでいる

[0184]

[表2]

表11		プレコート液		インク		印字評価		
		No.	凝集剤 [質量%]	No.	樹脂微粒子分散液	光沢性	密着性	にじみ
実施例 1	1	マロン酸	0.5	1	P1	◎	◎	◎
実施例 2	2	マロン酸	1.0	2	P2	△	○	○
実施例 3	3	クエン酸	0.5	3	P3	◎	◎	◎
実施例 4	4	クエン酸	1.0	4	P4	○	○	○
実施例 5	5	フマル酸	0.5	4	P4	○	◎	○
実施例 6	1	マロン酸	0.5	6	P6	◎	◎	◎
実施例 7	6	マレイン酸	0.5	1	P1	◎	◎	◎
実施例 8	7	塩化カルシウム	0.5	1	P1	◎	○	○
実施例 9	8	塩化カルシウム	1.0	6	P6	◎	◎	◎
実施例 10	9	酢酸カルシウム	0.5	2	P2	△	○	△
実施例 11	10	酢酸カルシウム	1.0	6	P6	◎	◎	◎
実施例 12	11	塩化マグネシウム	0.5	1	P1	◎	○	○
実施例 13	12	硝酸マグネシウム	1.0	6	P6	◎	◎	◎
実施例 14	13	硝酸カルシウム	0.5	1	P1	◎	○	○
実施例 15	14	酢酸マグネシウム	1.0	6	P6	◎	◎	◎
比較例 1	1	マロン酸	0.5	5	P5	×	×	×
比較例 2	1	マロン酸	0.5	7	P7	×	×	×
比較例 3	8	塩化カルシウム	1.0	8	P8	△	×	×
比較例 4	9	酢酸カルシウム	0.5	9	P9	×	×	×

[0185] 上記結果に示されるように、本発明のように、樹脂微粒子分散液にマロン酸水溶液を添加して、樹脂微粒子が5質量%で、かつ、マロン酸が10mg/Lとなるように調製した混合液において、25℃におけるpHが5以下となるような、樹脂微粒子分散液を用いることにより、画像記録物の光沢性が良好で、また細線の印字も良好であり、画質の向上を図れることが分か

った。また、密着性においても良好であった。

産業上の利用可能性

[0186] 本発明は、画質向上を図れ、かつ、密着性も良好なインクジェット記録方法に利用することができる。

符号の説明

[0187] 1 プレコート／インクジェット記録装置

10 プレコート付与部

11 インクジェットヘッド

12 プレコート液滴

14 第1乾燥部

20 IJプリント部

21 インクジェットヘッド

22 インク液滴

23 第2乾燥部

30 送り出しローラー

40 巻取りローラー

C プレコート層

F 基材

P 画像記録物

R インク層

50 缶詰食品用包装材料

51 ブリキ基材

52 熱硬化性樹脂層（ベースコート）

53 プレコート層

54 インク層

55 熱硬化性樹脂層（トップコート）

請求の範囲

- [請求項1] プレコート液を基材に塗布すると同時又は直後に水性インクを印字し乾燥するインクジェット記録方法であって、
前記プレコート液が、有機酸又は多価金属塩を含有し、
前記水性インクが、顔料、樹脂微粒子分散液、水、及び有機溶媒を含有し、かつ、
前記樹脂微粒子分散液が、下記の条件（１）を満たすインクジェット記録方法。
条件（１）：前記樹脂微粒子分散液にマロン酸水溶液を添加して、樹脂微粒子が５質量％で、かつ、マロン酸が 10 mmol/L となるように調製した混合液において、 25°C における pH が５以下である。
- [請求項2] 前記混合液において、前記樹脂微粒子が凝集しない請求項１に記載のインクジェット記録方法。
- [請求項3] 前記樹脂微粒子分散液に含有される前記樹脂微粒子が、アクリル樹脂微粒子、ウレタン樹脂微粒子又はポリエステル樹脂微粒子のうちいずれかであり、かつ、
平均粒径が 200 nm 以下である請求項１又は請求項２に記載のインクジェット記録方法。
- [請求項4] 前記顔料が、表面にアニオン性基を有する自己分散顔料である請求項１から請求項３までのいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。
- [請求項5] 前記顔料が、アニオン性の高分子分散剤で分散されている請求項１から請求項３までのいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。
- [請求項6] 前記顔料が、表面をアニオン性の樹脂で被覆されて分散されている請求項１から請求項３までのいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。
- [請求項7] 前記インクジェット記録方法が、シングルパス方式である請求項１

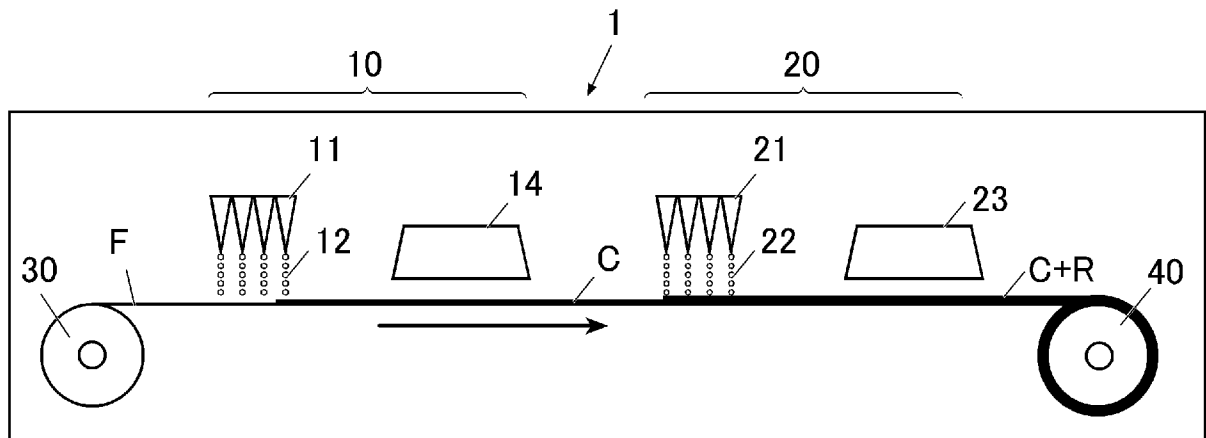
から請求項 6 までのいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

[請求項 8] 前記プレコート液を前記基材にインクジェット方式により塗布する請求項 1 から請求項 7 までのいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

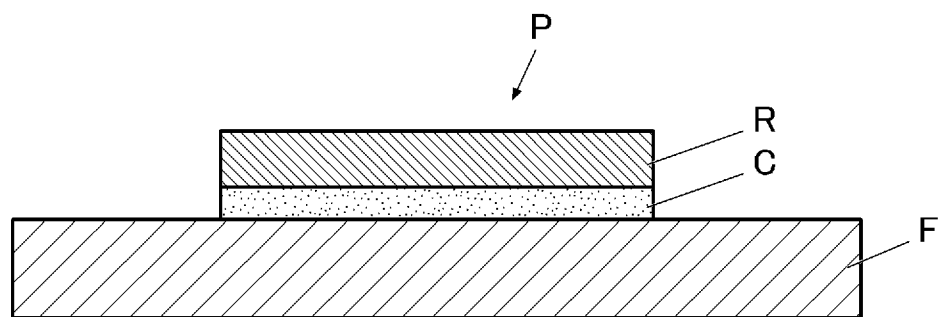
[請求項 9] 前記有機酸として、酸の第一解離定数 pK_{a1} が、温度 25℃において、1.5～4 の範囲内の有機酸を含有する請求項 1 から請求項 8 までのいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

[請求項 10] 前記多価金属塩として、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、並びにカルボン酸のカルシウム塩及びマグネシウム塩から選ばれる多価金属塩を含有する請求項 1 から請求項 9 までのいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

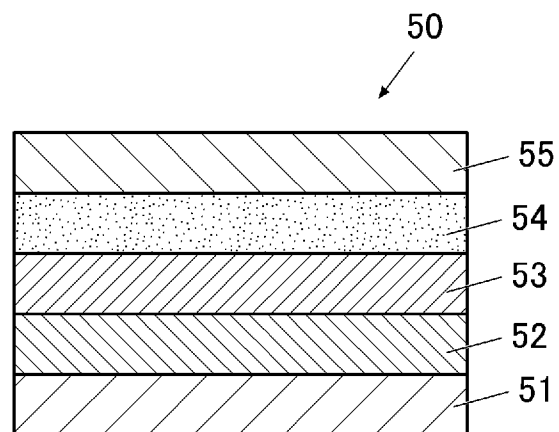
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/000614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B41J 2/01**(2006.01)i; **C09D 11/54**(2014.01)i; **B41M 5/00**(2006.01)i

FI: B41M5/00 100; C09D11/54; B41M5/00 132; B41M5/00 120; B41J2/01 123; B41J2/01 125; B41J2/01 501; B41J2/01 209

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)

B41J2/01; C09D11/54; B41M5/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

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 2019-162756 A (RICOH CO., LTD.) 26 September 2019 (2019-09-26) claims, paragraphs [0013], [0022], [0026], examples, fig. 1	1-10
X	JP 2020-176218 A (SAKATA INX CORP.) 29 October 2020 (2020-10-29) claims, paragraphs [0096], [0097], examples	1-10
A	JP 2020-7543 A (RISO KAGAKU CORP.) 16 January 2020 (2020-01-16) claims, examples	1-10
A	JP 2018-184696 A (SEIKO EPSON CORP.) 22 November 2018 (2018-11-22) claims, examples	1-10
A	JP 2020-45382 A (MAXELL HOLDINGS LTD.) 26 March 2020 (2020-03-26) claims, examples	1-10
A	JP 2017-24365 A (FUJIFILM CORP.) 02 February 2017 (2017-02-02) claims, examples	1-10



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

22 March 2022

Date of mailing of the international search report

05 April 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/JP2022/000614**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-189897 A (KONICA MINOLTA, INC.) 26 November 2020 (2020-11-26) claims, examples	1-10
A	JP 2009-30014 A (RISO KAGAKU CORP.) 12 February 2009 (2009-02-12) claims, examples	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/000614

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-162756	A	26 September 2019	(Family: none)	
JP	2020-176218	A	29 October 2020	WO 2020/213220 A1 claims, paragraphs [0096], [0097], examples	
JP	2020-7543	A	16 January 2020	US 2020/0002561 A1 claims, examples	
JP	2018-184696	A	22 November 2018	(Family: none)	
JP	2020-45382	A	26 March 2020	WO 2020/054106 A1 claims, examples	
JP	2017-24365	A	02 February 2017	(Family: none)	
JP	2020-189897	A	26 November 2020	(Family: none)	
JP	2009-30014	A	12 February 2009	US 2010/0091052 A1 claims, examples WO 2009/001589 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B41J 2/01(2006.01)i; C09D 11/54(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i FI: B41M5/00 100; C09D11/54; B41M5/00 132; B41M5/00 120; B41J2/01 123; B41J2/01 125; B41J2/01 501; B41J2/01 209														
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）） B41J2/01; C09D11/54; B41M5/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> 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）			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				
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													
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 2019-162756 A（株式会社リコー）26.09.2019（2019-09-26） 特許請求の範囲，段落[0013]，[0022]，[0026]，実施例，図1	1-10												
X	JP 2020-176218 A（サカタインクス株式会社）29.10.2020（2020-10-29） 特許請求の範囲，段落[0096]-[0097]，実施例	1-10												
A	JP 2020-7543 A（理想科学工業株式会社）16.01.2020（2020-01-16） 特許請求の範囲，実施例	1-10												
A	JP 2018-184696 A（セイコーエプソン株式会社）22.11.2018（2018-11-22） 特許請求の範囲，実施例	1-10												
A	JP 2020-45382 A（マクセルホールディングス株式会社）26.03.2020（2020-03-26） 特許請求の範囲，実施例	1-10												
A	JP 2017-24365 A（富士フイルム株式会社）02.02.2017（2017-02-02） 特許請求の範囲，実施例	1-10												
A	JP 2020-189897 A（コニカミノルタ株式会社）26.11.2020（2020-11-26） 特許請求の範囲，実施例	1-10												
☒ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 22.03.2022		国際調査報告の発送日 05.04.2022												
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） 高橋 純平 2H 4782 電話番号 03-3581-1101 内線 3231												

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
A	JP 2009-30014 A (理想科学工業株式会社) 12.02.2009 (2009 - 02 - 12) 特許請求の範囲, 実施例	1-10

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/JP2022/000614

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-162756	A	26.09.2019	(ファミリーなし)	
JP	2020-176218	A	29.10.2020	WO 2020/213220 A1 特許請求の範囲, 段落 [0096]-[0097], 実施例	
JP	2020-7543	A	16.01.2020	US 2020/0002561 A1 特許請求の範囲, 実施例	
JP	2018-184696	A	22.11.2018	(ファミリーなし)	
JP	2020-45382	A	26.03.2020	WO 2020/054106 A1 特許請求の範囲, 実施例	
JP	2017-24365	A	02.02.2017	(ファミリーなし)	
JP	2020-189897	A	26.11.2020	(ファミリーなし)	
JP	2009-30014	A	12.02.2009	US 2010/0091052 A1 特許請求の範囲, 実施例 WO 2009/001589 A1	