

(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
2020年9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

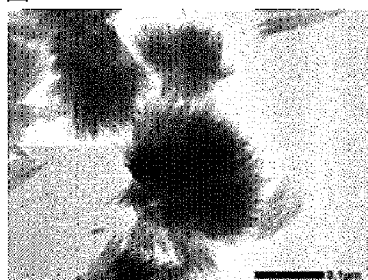
WO 2020/174940 A1

- (51) 国際特許分類:
B41J 2/01 (2006.01) *B41M 5/00* (2006.01)
C09D 11/322 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/001983
- (22) 国際出願日: 2020年1月21日(21.01.2020)
- (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 2019-036978 2019年2月28日(28.02.2019) JP
- (71) 出願人: 株式会社 資生堂 (SHISEIDO COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座7丁目5番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 勝山 智祐 (KATSUYAMA, Tomoyuki); 〒1040061 東京都中央区銀座7丁目5番5号 株式会社資生堂内 Tokyo (JP). 那須 昭夫 (NASU, Akio); 〒1040061 東京都中央区銀座7丁目5番5号 株式会社資生堂内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 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, 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,

(54) Title: INK COMPOSITION, INK-JET CARTRIDGE CONTAINING INK COMPOSITION, AND INK-JET DEVICE INCLUDING MOUNTED INK-JET CARTRIDGE

(54) 発明の名称: インク組成物、インク組成物を収容しているインクジェットカートリッジ、及びインクジェットカートリッジを搭載したインクジェット装置

図1



(57) Abstract: Provided is an ink composition which has a low viscosity and, despite this, is less apt to suffer sedimentation and has excellent hiding properties. The ink composition of the present invention comprises titanium oxide particles and a dispersion medium and has a viscosity, as measured at a shear rate of 1,000 /s, of 100 mPa·s or less. The titanium oxide particles are secondary-structure particles which are each composed of a plurality of primary-structure particles connected to each other and have surface projections. The titanium oxide particles have a particle diameter of 150-500 nm in terms of equivalent circular diameter.

(57) 要約: 低粘度においても沈降しづらく、かつ、隠蔽性にも優れるインク組成物を提供する。本開示のインク組成物は、酸化チタン粒子及び分散媒を含有し、剪断速度1000/sでの粘度が、100 mPa·s以下であり、前記酸化チタン粒子が、複数の一次構造体が連結して構成されている表面突出形状を有する二次構造粒子であり、かつ、前記酸化チタン粒子の面積円相当粒子径が、150 nm~500 nmである。

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)）

明 細 書

発明の名称：

インク組成物、インク組成物を収容しているインクジェットカートリッジ、及びインクジェットカートリッジを搭載したインクジェット装置

技術分野

[0001] 本開示は、インク組成物、インク組成物を収容しているインクジェットカートリッジ、及びインクジェットカートリッジを搭載したインクジェット装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、例えば、インクジェット式プリンタは、白地の紙への印刷に限らず、黒色系の紙等の記録媒体に対しても印刷できるようにすることが求められてきている。このような記録媒体に対して印刷する場合、一般的には、隠蔽力を有する顔料級の酸化チタンを含有するインクなどが使用されている。

[0003] 特許文献1には、酸化チタンが沈降しても簡易な攪拌により容易に再分散し得る、ルチル型酸化チタンとポリマー分散剤を含有するインクジェット記録用水系インクであって、該ポリマー分散剤が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、及びスルホン酸基含有ビニルモノマーから選ばれる少なくとも1種のアニオン性基含有モノマー由来の構成単位を72質量%以上含有してなり、該ルチル型酸化チタンの平均一次粒子径が、100nm以上、600nm以下であり、該ポリマー分散剤の重量平均分子量が3,000以上、50,000以下であり、該ポリマー分散剤の含有量が該酸化チタンに対して1質量%以上、7質量%以下である、インクジェット記録用水系インクが開示されている。

[0004] なお、特許文献2～5では、藁束状、短冊状、扇状等の酸化チタン粒子を、高粘度タイプの化粧料に使用することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2017-075302号公報

特許文献2：特許第5096383号公報

特許文献3：特開2014-84251号公報

特許文献4：特許第4684970号公報

特許文献5：特許第6258462号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] インク中の顔料が凝集したり、沈降したりすると、例えば、一般的なインクジェット式プリンタでは、インクを吐出することができなくなったり、インクカートリッジの使用可能期間が短くなったりしてしまう。中でも、白色インクなどに使用される顔料級の酸化チタンは、比重が大きく、一般のインクジェット用インクのような低粘度では沈降しやすいため、係る酸化チタンを使用する場合には、特許文献1に記載されているように、使用する前にインクを攪拌したり、或いは、インクを常時循環させる機構などを備えた大掛かりな装置が必要となっていた。

[0007] したがって、本開示の主題は、低粘度においても沈降しづらく、かつ、隠蔽性にも優れるインク組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 〈態様1〉

酸化チタン粒子及び分散媒を含有しているインク組成物であって、
剪断速度1000/sでの粘度が、100mPa・s以下であり、
前記酸化チタン粒子が、複数の一次構造体が連結して構成されている表面突出形状を有する二次構造粒子であり、かつ、
前記酸化チタン粒子の面積円相当粒子径が、150nm～500nmである、
インク組成物。

〈態様2〉

前記一次構造体の形状が、針状、粒状、紡錘状、短冊状、及び棒状から選

ばれる少なくとも一種である、態様 1 に記載の組成物。

〈態様 3〉

前記酸化チタン粒子の見かけ嵩密度が、 0.70 g/cm^3 以下である、態様 1 又は 2 に記載の組成物。

〈態様 4〉

前記酸化チタン粒子が、ルチル型の酸化チタン粒子である、態様 1 ～ 3 のいずれかに記載の組成物。

〈態様 5〉

分散剤をさらに含有している、態様 1 ～ 4 のいずれかに記載の組成物。

〈態様 6〉

前記酸化チタン粒子が、隠蔽性試験において、35.0 以下の色差を呈する、態様 1 ～ 5 のいずれかに記載の組成物。

〈態様 7〉

前記分散媒は、水を含む、態様 1 ～ 6 のいずれかに記載の組成物。

〈態様 8〉

インクジェット用である、態様 1 ～ 7 のいずれかに記載の組成物。

〈態様 9〉

肌に適用される、態様 1 ～ 8 のいずれかに記載の組成物。

〈態様 10〉

態様 1 ～ 9 のいずれかに記載の組成物を収容している、インクジェットカートリッジ。

〈態様 11〉

インクを吸収保持する吸収体を備え、かつ、

前記インク組成物の少なくとも一部は、前記吸収体に保持されている、態様 10 に記載のインクジェットカートリッジ。

〈態様 12〉

インクジェットの液滴吐出方式が、サーマル式である、態様 10 又は 11 に記載のインクジェットカートリッジ。

〈態様 13〉

態様 10～12 のいずれかに記載のインクジェットカートリッジを搭載した、インクジェット装置。

〈態様 14〉

肌に対して前記インク組成物を適用する、態様 13 に記載の装置。

〈態様 15〉

酸化チタン粒子及び分散媒を含有しているインク組成物であって、
剪断速度 $1/s$ での粘度が、 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、
剪断速度 $1000/s$ での粘度が、 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、かつ、
前記酸化チタン粒子が、 $150\text{ nm}\sim 500\text{ nm}$ の面積円相当粒子径、及び、 $0.70\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下の見かけ嵩密度を有する、
インク組成物。

発明の効果

[0009] 本開示によれば、低粘度においても沈降しづらく、かつ、隠蔽性にも優れるインク組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本開示の一実施態様にて用いる未焼成酸化チタン粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

[図2]本開示の別の実施態様にて用いる焼成酸化チタン粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

[図3]本開示のさらに別の実施態様にて用いる表面被覆層を備える焼成酸化チタン粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本開示の実施の形態について詳述する。本開示は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、発明の本旨の範囲内で種々変形して実施できる。

[0012] 本開示の一実施態様のインク組成物は、酸化チタン粒子及び分散媒を含有し、剪断速度 $1000/s$ での粘度が、 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、酸化

チタン粒子が、複数の一次構造体が連結して構成されている表面突出形状を有する二次構造粒子であり、かつ、酸化チタン粒子の面積円相当粒子径が、 $150\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ である。

[0013] 原理によって限定されるものではないが、本開示のインク組成物が、低粘度においても沈降しづらく、かつ、隠蔽性にも優れる作用原理は、以下のとおりであると考ええる。

[0014] 一般に、液体媒体中における粒子の沈降性の指標については、以下の式1に示すストークスの式を使用することができる：

[数1]

$$V_s = \frac{D_p^2 (\rho_p - \rho_f) g}{18\eta} \quad \cdots \text{式1}$$

ここで、 V_s は、沈降速度、 D_p は、粒子径、 ρ_p は、粒子密度、 ρ_f は、媒体密度、 g は、重力加速度、 η は、媒体粘度を意味する。

[0015] 顔料級酸化チタンの平均粒子径は、約 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ であり、化粧品においては、結晶系は屈折率が高く、隠ぺい力で有利なルチル系が使用される。ルチル系の密度は、 4.27 g/mL （清野学、酸化チタン、1991）である。そして、沈降速度は、粒子径の二乗及び密度差に比例し、媒体粘度に反比例するため、例えば、水系分散媒のような低粘度の媒体中では、高密度である顔料級酸化チタン粒子は沈降しやすい。そして、沈降速度は、粒子径の二乗及び密度差に比例し、媒体粘度に反比例するため、例えば、インクジェット用インクのような低粘度の媒体中では、高比重である顔料級酸化チタン粒子は沈降しやすかった。そのため、このような顔料級酸化チタン粒子は、比較的高粘度の化粧料などで使用される媒体に対して配合させることはあっても、攪拌、振とう等の物理的分散手段を適用することなく、インクジェット用インクのような低粘度の媒体中に配合させることはできなかった。

[0016] 一方、本開示の酸化チタン粒子は、面積円相当粒子径が、 $150\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ と顔料級酸化チタン粒子と同じような大きさであるため隠蔽性に優

れるとともに、例えば、図1及び図2に示されるような形態、即ち、複数の一次構造体が連結して構成されている表面突出形状を有する二次構造粒子といった形態を呈しているため、表面に突出している突出形状によって低粘度の媒体中であってもふんわりと浮遊し、顔料級酸化チタン粒子に比べて沈降しづらくなるものと考えている。

[0017] また、このような酸化チタン粒子は、一般的な顔料級酸化チタン粒子とは異なる特異な見かけ嵩密度を有している。したがって、このような特異な見かけ嵩密度を有する酸化チタン粒子であれば、同様の作用効果を呈し得ると考えている。

[0018] また、本開示の酸化チタン粒子を含むインク組成物は、塗布性に優れ、重ね塗りしやすいため、隠蔽性をより一層向上させることができると考えている。

[0019] 《インク組成物》

本開示のインク組成物は、酸化チタン粒子及び分散媒を含有し、剪断速度 $1000/s$ での粘度が、 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。係る粘度は、例えば、MCR-302 (Anton-Paar社製) などのレオメーターを用いて測定することができ、 32°C 、1気圧で測定したときの測定対象物の剪断速度 $1000/s$ 時の粘度が、 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、又は $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下と規定することができ、また、 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、又は $3\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上と規定することができる。

[0020] 本開示のインク組成物の静置粘度、即ち、剪断速度が限りなく 0 s^{-1} に近いところ、例えば、剪断速度 $1/s$ での粘度としては、 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、 $800\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、又は $600\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下と規定することができ、また、 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $150\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、又は $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上と規定することができる。静置粘度も、 32°C 、1気圧の条件下で、上述したレオメーターを用いて測定することができる。

[0021] 〈酸化チタン粒子〉

本開示の酸化チタン粒子としては、 $150\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の面積円相当粒子径を有するとともに、複数の一次構造体が連結して構成されている表面突出形状を有する二次構造粒子の酸化チタン粒子、及び／又は、 $0.70\text{ g} / \text{cm}^3$ 以下の見かけ嵩密度を有する酸化チタン粒子を使用することができる。

[0022] 酸化チタンの種類としては、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型のいずれであってもよいが、隠蔽性の観点から、ルチル型の酸化チタンが好ましい。

[0023] (面積円相当粒子径)

酸化チタン粒子の面積円相当粒子径とは、例えば、透過型電子顕微鏡で観察した酸化チタン粒子の投影面積と同じ面積を有する円形状の粒子に換算した場合の粒子径を意図することができる。係る面積円相当粒子径は、10個以上の粒子の平均値と規定することができる。酸化チタン粒子の面積円相当粒子径は、隠蔽性、耐沈降性、吐出性等の観点から、 $150\text{ nm} \sim 450\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $200\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ であることが特に好ましい。

[0024] (見かけ嵩密度)

本開示の酸化チタン粒子は、隠蔽性、耐沈降性、吐出性等の観点から、見かけ嵩密度が、 $0.70\text{ g} / \text{cm}^3$ 以下、 $0.65\text{ g} / \text{cm}^3$ 以下、又は $0.60\text{ g} / \text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。見かけ嵩密度の下限值については特に制限はないが、例えば、 $0.25\text{ g} / \text{cm}^3$ 以上、 $0.30\text{ g} / \text{cm}^3$ 以上、又は $0.35\text{ g} / \text{cm}^3$ 以上と規定することができる。見かけ嵩密度は、例えば、比容積試験器を用い、後述するようにして求めることができる。

[0025] (隠蔽性)

本開示の酸化チタン粒子は、後述する隠蔽性試験において、隠蔽性の指標となる色差(ΔE)を、35.0以下、32.0以下、又は30.0以下にすることができる。色差の下限值については特に制限はないが、例えば、10.0以上、12.0以上、又は15.0以上と規定することができる。

[0026] (比表面積)

本開示の酸化チタン粒子は、隠蔽性、耐沈降性等の観点から、比表面積が、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、又は $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、また、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、又は $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。酸化チタンの比表面積は、例えば、BET法により求めることができる。

[0027] (結晶子径)

本開示の酸化チタン粒子は、 8.5 nm 以上、 9.0 nm 以上、又は 9.5 nm 以上の結晶子径を有することができ、また、 35.0 nm 以下、 30.0 nm 以下、又は 25.0 nm 以下の結晶子径を有することができる。酸化チタン粒子の結晶子径は、一般的なX線回折法によって測定することができる。

[0028] (形状)

本開示の酸化チタン粒子としては、複数の一次構造体が連結して構成されている表面突出形状を有する二次構造粒子を使用することができる。

[0029] 一次構造体の形状としては、耐沈降性及び隠蔽性能が得られるならばいかなるものでもよく、次のものに限定されないが、例えば、針状、粒状、紡錘状、短冊状、及び棒状から選ばれる少なくとも一種とすることができ、中でも、図1～3に示されているような、針状、粒状、又は棒状の形状であることが好ましい。

[0030] 一次構造体は、二次構造粒子の表面において突出している形状を呈し得るように連結されていればよく、その連結構造については特に限定されないが、一次構造体が、例えば、扇状、放射状、又はランダム状に連結されていてもよく、中でも、耐沈降性及び隠蔽性の観点から放射状に連結していることが好ましい。このような連結は、例えば、一次構造体同士の凝集又は焼結によってなされ、このような一次構造体同士の凝集又は焼結によって二次構造体を形成することができる。

[0031] (表面被覆層)

酸化チタン粒子は、その表面に、酸化チタン以外の無機材料を一種以上被覆してもよい。係る無機材料としては、次のものに限定されないが、例えば、アルミニウム、ケイ素、亜鉛、ジルコニウム、鉄、セリウム及び錫から選択される元素を含む成分、例えば、このような元素の含水酸化物又は酸化物が挙げられる。中でも、酸化ケイ素及び酸化アルミニウムが好ましい。表面被覆層を備える酸化チタン粒子は、隠蔽性の観点から、酸化チタン粒子が主体であること、即ち、粒子中、50質量%以上、60質量%以上、又は70質量%以上が、酸化チタン成分であることが好ましい。係る酸化チタン粒子における表面被覆層の割合としては、酸化チタン粒子の質量を基準として、50質量%以下、40質量%以下、又は30質量%以下とすることができ、また、1質量%以上、3質量%以上、5質量%以上、7質量%以上、10質量%以上、又は15質量%以上とすることができる。

[0032] 酸化チタン粒子の表面にこのような無機材料を被覆することによって、一次構造体の形状変化、特に、焼結による形状変化を低減させることができる。一次構造体の形状変化を低減できる理由は定かではないが、酸化チタンからなる一次構造体の表面に、酸化チタンとは異なる無機材料からなる被覆層が形成されることによって、一次構造体同士の焼結が阻害されたためであると考えている。

[0033] また、無機材料から構成される表面被覆層の表面には、水酸基が配置されやすい。その結果、水系分散媒と酸化チタン粒子との相溶性が向上するため、水系分散媒への分散性を向上させることができる。

[0034] 無機材料で表面被覆した酸化チタン粒子は、未焼成のままの状態でもよく、或いは、焼成した状態のものを使用してもよいが、隠蔽性、表面被覆層の耐久性等の観点から、焼成した状態のものを使用することが好ましい。焼成した場合には、未焼成の表面被覆酸化チタン粒子などと比べ、酸化チタン粒子の空隙率、特に、表面被覆がされにくい酸化チタン粒子内部のコア付近の空隙率を低下させることができるため、隠蔽性能をより向上させることができるものと考えている。また、酸化チタン粒子表面の被覆層は、焼

成によって酸化チタン粒子との結合力が向上して被覆層の剥がれが防止されるため、未焼成の被覆層に比べて耐久性も向上すると考えている。

[0035] (配合量)

本開示の酸化チタン粒子の配合量は、使用用途等に応じて適宜調整することができ、次のものに限定されないが、例えば、インク組成物中、5質量%以上、10質量%以上、又は20質量%以上とすることができ、また、30質量%以下、27質量%以下、又は25質量%以下とすることができる。

[0036] 〈分散媒〉

分散媒は、酸化チタン粒子を分散させることができるものであれば特に制限はなく、有機系分散媒、水系分散媒などの公知の分散媒を一種以上使用することができる。中でも、インクジェットプリンターなどでも多用されている、環境にも優しい水系分散媒を使用することが好ましい。水系分散媒としては、例えば、水、低級アルコール及び多価アルコール等の各種アルコール、又はこれらの混合物を挙げることができる。

[0037] 低級アルコールとしては、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、イソブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール等が挙げられる。

[0038] 多価アルコールとしては、例えば、2価のアルコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、ペンタメチレングリコール、2-ブテン-1, 4-ジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール等）；3価のアルコール（例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン等）；4価アルコール（例えば、1, 2, 6-ヘキサントリオール等のペンタエリスリトール等）；5価アルコール（例えば、キシリトール等）；6価アルコール（例えば、ソルビトール、マンニトール等）；多価アルコール重合体（例えば、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ジグリセリン、ポリエチレングリコール、トリグリセリン、テトラグリセリン、ポリ

グリセリン等) ; 2 価のアルコールアルキルエーテル類 (例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ 2-メチルヘキシルエーテル、エチレングリコールイソアミルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等) ; 2 価アルコールアルキルエーテル類 (例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコールブチルエーテル等) ; 2 価アルコールエーテルエステル (例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、エチレングリコールジアジベート、エチレングリコールジサクシネート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等) ; グリセリンモノアルキルエーテル (例えば、キシルアルコール、セラキルアルコール、バチルア

ルコール等) ; 糖アルコール (例えば、ソルビトール、マルチトール、マルトトリオース、マンニトール、ショ糖、エリトリトール、グルコース、フルクトース、デンプン分解糖、マルトース、キシリトース、デンプン分解糖還元アルコール等) ; グリソリッド ; テトラヒドロフルフリルアルコール ; POE-テトラヒドロフルフリルアルコール ; POP-ブチルエーテル ; POP・POE-ブチルエーテル ; トリポリオキシプロピレングリセリンエーテル ; POP-グリセリンエーテル ; POP-グリセリンエーテルリン酸 ; POP・POE-ペンタンエリスリトールエーテル、ポリグリセリン等が挙げられる。

[0039] 〈任意成分〉

本開示のインク組成物は、本開示の効果を阻害しない範囲において、他の成分、例えば、酸化チタン以外の顔料、染料、エステル、保湿剤、水溶性高分子、油分、高級アルコール、バインダー、分散剤、各種の塩成分、増粘剤、各種界面活性剤等の表面張力低下剤、皮膜剤、紫外線吸収剤、紫外線散乱剤、金属イオン封鎖剤、アミノ酸、有機アミン、高分子エマルジョン、pH調整剤、皮膚栄養剤、ビタミン剤、酸化防止剤、酸化防止助剤、香料、防腐剤、消炎剤、抗炎症剤、美白剤、賦活剤、抗脂漏剤、各種生薬抽出物、薬剤等を必要に応じて適宜配合することができる。本開示の酸化チタン粒子は、耐沈降性に優れるため、分散剤を使用しなくてもよいが、高分子電解質等の分散剤を使用した場合には、耐沈降性をより向上させることができる。

[0040] 《インク組成物の用途》

本開示のインク組成物は、例えば、自動車、塗装鋼板、建材、缶等の塗料、繊維を染色する捺染剤、グラビアインキ、フレキソインキ等のインク、ボールペン、万年筆、サインペン、マーカー、修正ペン等の筆記具用インク、サーマル方式、ピエゾ方式等のインクジェット用インク、液晶テレビ、ラップトップ型のパソコン等に使用されるカラーフィルター用の分散液等が挙げられるが、これらの用途に限定されるものではない。

[0041] 中でも、本開示のインク組成物は、低粘度における耐沈降性に優れること

から、一般的に低粘度であるインクジェット用インクとして好適に使用することができる。本開示のインク組成物をインクジェット用インクとして使用した場合、攪拌又は振とう等の手段を必要とせずに、長期に、具体的には、1日以上、7日以上、又は30日以上、インクを吐出する機能を呈することができる。以下に、インクジェット用インクとしての使用形態について記載する。

[0042] 《インクジェット装置》

本開示のインク組成物は、インクを収容しかつ吐出するためのインクジェットカートリッジを着脱可能に搭載した公知のインクジェット装置に使用することができる。

[0043] インクジェット装置は、紙などの一般的な記録媒体に対して使用することができるとともに、人の肌に対しても使用することができる。

[0044] インクジェット装置を人の肌に対して使用する場合、本開示のインク組成物に任意成分を適宜配合し、皮膚外用剤、化粧品、美容料などとしてインク組成物を調製することができる。中でも、本開示のインク組成物は、隠蔽性に優れるため、肌色等に適宜調製して、肌のシミ又はソバカスなどを隠すためのコンシーラーとして使用することが好ましい。

[0045] 〈インクジェットカートリッジ〉

インクジェットカートリッジは、本開示のインク組成物をインクジェット用インクとして収容しているインク室と、吐出素子とを備える。

[0046] インク室は、インクを吐出するための吐出口を有する。インク室は、インクを吸収保持する吸収体をさらに備えることができる。吸収体としては、例えば、繊維、不織布、スポンジ等の多孔体を利用することができる。

[0047] 吐出素子は、インク組成物の液滴を吐出口から吐出させるための素子であり、サーマル式又はピエゾ式のいずれであってもよいが、サーマル式であることが好ましい。例えば、サーマル式インクジェットの場合には、吐出素子は、例えばヒーターとすることができ、ピエゾ式インクジェットの場合には、吐出素子は、例えばピエゾ素子及び振動板とすることができる。

[0048] 《酸化チタン粒子の製造方法》

本開示の酸化チタン粒子の製造方法については特に制限されないが、例えば、図1に示されるような針状の一次構造体が連結した二次構造粒子の酸化チタン粒子については、例えば、特許文献4の記載を参照することができる。具体的には、例えば、酸化チタン形成溶液として硫酸チタニル溶液を使用し、10℃以下の温度で係る硫酸チタニル溶液をアルカリ中和して得られたオルソチタン酸に、10℃以下の温度で塩酸を添加してオルソチタン酸を完全に溶解した後、加熱して加水分解を行うことにより得られる。その時のTiO₂濃度は、50～140g/L、好ましくは60～120g/Lであり、塩酸濃度は、70～170g/L、好ましくは80～160g/Lである。また、加水分解の温度は、25～60℃、好ましくは30～55℃である。

[0049] また、本開示の酸化チタン粒子は、オルソチタン酸の他に、四塩化チタン溶液、又はメタチタン酸をアルカリで処理したチタン酸のアルカリ塩を塩酸にて溶解した溶液を用いて加水分解を行って得ることもできる。

[0050] 得られた酸化チタン粒子を、例えば、一般的な焼成炉であるマッフル炉又はロータリーキルンを用いて焼成することによって、図2に示されるような、粒状又は棒状の一次構造体が連結した二次構造粒子の酸化チタン粒子を得ることができる。ここで、焼成温度としては、例えば、500～800℃とすることができ、より好ましくは550～750℃とすることができ。

[0051] この他、棒状、短冊状等の一次構造体が連結して形成される二次構造粒子の酸化チタン粒子については、例えば、特許文献3に記載されるような方法を適宜使用し、必要に応じて焼成することによって得ることができる。

[0052] 〈酸化チタン粒子の表面被覆方法〉

低粘度の分散媒への分散性を向上させたり、焼結による一次構造体の形状変化を低減させるために、酸化チタン粒子の表面に無機材料を被覆することができる。無機材料で表面被覆した酸化チタン粒子は、そのまま使用してもよく、或いは、例えば、500～800℃の温度でさらに焼成してもよい。表面被覆していない酸化チタン粒子を焼成した場合、一般に、図1の形状が

ら図2の形状へと形態が変化する。しかしながら、意外にも、無機材料で表面被覆した酸化チタン粒子を焼成した場合には、酸化チタン粒子の形状は、図3に示されるように、図1の形状をほぼ維持することができる。

[0053] 酸化チタン粒子の表面被覆方法についても特に制限はない。例えば、イオン交換水中に上述のようにして調製した酸化チタン粒子を添加して混合液（スラリー）を調製する。次いで、ケイ酸ナトリウムの水溶液からなる無機材料コート液を、スラリーを70℃程度に保温し、攪拌しながらゆっくりと添加し、所定時間攪拌を行った後、希塩酸、希硫酸等の酸を添加してpHを5.0～8.0程度に調整する。この操作を2回以上実施することによって、表面被覆層の層構成又は被覆量を調整することができる。また、無機材料コート液の組成、濃度及び配合量などを調整することによっても、表面被覆層の被覆量を調整することもできる。

[0054] 得られた混合液を、ろ過、水洗、乾燥し、任意に、一般的な焼成炉であるマッフル炉又はロータリーキルンを用いて焼成することによって、図3に示されるような形状の表面被覆された焼成酸化チタン粒子を得ることができる。焼成した方が、酸化チタン粒子の空隙率、特に、表面被覆がされにくい酸化チタン粒子のコア部の空隙率を低下させることができるため、隠蔽性能を向上させることができる。

[0055] 焼成する場合には、焼成温度としては、例えば、500～800℃とすることができ、より好ましくは550～750℃とすることができ、また、焼成時間としては、0.5～2.0時間、より好ましくは、1.0～1.5時間とすることができ、表面被覆層の材料、焼成温度、焼成時間等を調整することによって、表面被覆及び焼成処理した酸化チタン粒子の表面突出形状の保持性、耐沈降性、隠蔽性等の性能を制御することができる。

実施例

[0056] 以下に実施例を挙げて、本開示についてさらに詳しく説明を行うが、本開示はこれらに限定されるものではない。なお、以下、特に断りのない限り、配合量は質量％で示す。

[0057] 《実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 2》

下記に示す製造方法により得た酸化チタン粒子について、面積円相当粒子径、比表面積、見かけ嵩密度、隠蔽性、及び結晶子径を評価した。また、下記に示す表 1 の処方及び製造方法により得たインク組成物について、粘度、及び吐出性を評価した。

[0058] 〈酸化チタン粒子の評価〉

調製した酸化チタン粒子に対して以下に示す各種評価を実施し、その結果を、表 1 にまとめる。

[0059] (面積円相当粒子径の評価)

面積円相当粒子径については、透過型電子顕微鏡である H 7 1 0 0 型 (日立ハイテクノロジー社製) を用い、1 0 0 0 0 0 倍に拡大し、酸化チタン粒子 1 0 個の平均値として評価した。

[0060] (比表面積の評価)

比表面積については、Mac s o r b H M m o d e l - 1 2 0 8 (M o u n t e c h 社製) B E T 法で評価した。

[0061] (見かけ嵩密度の評価)

酸化チタン粒子を 2 0 m L の比容積試験管に約 1 0 m L 入れて秤量する。比容積試験器 T A P - O N E T P O 1 (ヤマグチマイカ社製) を用い、秤量した試験管を 2 0 0 回タッピングした後に体積を測定し、見かけ嵩密度を算出した。また、以下の基準で見かけ嵩密度を評価した。

[0062] A : 見かけ嵩密度 $\leq 0.60 \text{ g/cm}^3$

B : $0.60 \text{ g/cm}^3 < \text{見かけ嵩密度} \leq 0.70 \text{ g/cm}^3$

C : $0.70 \text{ g/cm}^3 < \text{見かけ嵩密度}$

[0063] (隠蔽性の評価)

酸化チタン粒子の割合が 5 質量%となるように、ニトロセルロースラッカーに酸化チタン粒子を混合攪拌してスラリーを調製した。次いで、J I S K 5 4 0 0 に記載されている白黒の隠蔽率試験紙上に、0.101 mm のアプリケーションでスラリーを塗布及び乾燥して試験サンプルを得た。得られ

た試験サンプルを分光測色機であるCM-2600d（コニカミノルタ社製）にて、白と黒紙上の塗膜表面をそれぞれ測色した。Hunter Lab色空間における、色差（ ΔE ）を以下の式2より算出し、以下の基準で隠蔽性を評価した：

[数2]

$$\Delta E = \sqrt{(L1-L2)^2 + (a1-a2)^2 + (b1-b2)^2} \quad \dots\text{式2}$$

[0064] なお、 ΔE が大きいほど、隠蔽性が低く、 ΔE が小さいほど、隠蔽性が高いことを示す。

[0065] A： $\Delta E \leq 3.5$

B： $3.5 < \Delta E \leq 6.0$

C： $6.0 < \Delta E$

[0066] （結晶子径の評価）

酸化チタン粒子の結晶子径については、X線回折装置（Geigerflex、理学電機社製）で測定し、シェラー式を適用することにより、平均結晶子径を算出した。

[0067] 〈インク組成物の評価〉

調製したインク組成物に対して以下に示す各種評価を実施し、その結果を、表1にまとめる。

[0068] （粘度の評価）

粘度については、MCR-302（Anton-Paar社製）を用いて評価した。係る粘度は、32℃、1気圧で測定したときの測定対象物の剪断速度1/s時又は剪断速度1000/s時の粘度である。表1においては、剪断速度1/s時の粘度を「静置粘度」、剪断速度1000/s時の粘度を「剪断粘度」と表記する。

[0069] （吐出性の評価）

インク室に吸収体を備えるサーマル式インクジェットカートリッジ（ヒュ

ーレット・パッカード社製)に、作製したインク組成物を充填し、係るカートリッジを搭載したインクジェット装置(ヒューレット・パッカード社製)を用いて黒色の紙に印字し、以下の基準で吐出性を評価した。吐出性の試験は、インク組成物をインクカートリッジに充填してから1時間後、24時間後、及び1か月(30日間)後に実施した。

[0070] A: 白色の文字が印字できた。

B: 僅かにかすれ又は線抜けが生じていたが、白色の文字を十分に印字できた。

C: 白色の文字に明らかなかすれ又は線抜けが生じた。

D: 白色の文字が印字できなかった。

[0071] 〈実施例1〉

洗浄メタチタン酸を硫酸で溶解して得た硫酸チタニル溶液を、160 g/Lの炭酸ナトリウム溶液中に、液温が10℃を超えないようにゆっくりと滴下し、pHが10.0になった時点で、硫酸チタニルの滴下を止めた。この中和で得られたオルソチタン酸の白色沈殿物をろ過し、十分に洗浄した。

[0072] 次いで、10℃以下に冷却しながら、洗浄したオルソチタン酸ケーキを濃塩酸中に添加し、オルソチタン酸が完全に溶解するまで攪拌した。その後、TiO₂濃度が60 g/L、塩酸濃度が80 g/Lになるように調整し、攪拌しながら加温して55℃に液温を合わせ、20時間攪拌して加水分解を行った。得られたルチル型酸化チタンを、中和、洗浄、乾燥して、図1に示されるような、針状の一次構造体が連結して構成された二次構造粒子の形態を呈する酸化チタン粒子Aを得た。

[0073] 以下の表1に示される配合割合で、得られた酸化チタン粒子A、分散剤、多価アルコール及び塩をイオン交換水に添加し、超音波振動を与えてインク組成物を調製した。

[0074] 〈実施例2〉

実施例1と同様の方法によって調製した酸化チタン粒子Aを、マッフル炉にて550℃で1時間焼成して、図2に示されるような、粒状又は棒状の一

次構造体が連結して構成された二次構造粒子の形態を呈する酸化チタン粒子 B を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてインク組成物を調製した。

[0075] 〈実施例 3〉

実施例 1 と同様の方法によって調製した酸化チタン粒子 A を、イオン交換水に分散させて分散液を調製した。次いで、酸化チタン粒子 A を含む分散液に対し、 SiO_2 として 5 質量%のケイ酸ナトリウム溶液を攪拌しながら添加し、1 時間攪拌を行った後、希塩酸をゆっくりと添加して pH を 5.0 に調整した。ここで、ケイ酸ナトリウム溶液の量は、被覆前の酸化チタン粒子 A の質量を基準として、 SiO_2 被覆が 3 質量%になる量で用いた。

[0076] 次に、得られた分散液に対し、 Al_2O_3 として 7 質量%のアルミン酸ナトリウム溶液をさらに添加し、1 時間攪拌を行った後、希塩酸により pH を 6.5 に調整した。ここで、アルミン酸ナトリウム溶液の量は、被覆前の酸化チタン粒子 A の質量を基準として、 Al_2O_3 被覆が 6 質量%になる量で用いた。

[0077] 得られた分散液を、ろ過、水洗、乾燥して、マッフル炉にて 550 度で 1 時間焼成して、表面被覆されたルチル型の酸化チタン C を得た。得られた酸化チタン C の粒子形状は、図 3 に示されるように、焼成後においても実施例 1 における粒子形状とほぼ同一の形状を呈していた。

[0078] 得られた酸化チタン C を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてインク組成物を調製した。

[0079] 〈比較例 1〉

形状が不定形である顔料級ルチル型酸化チタン粒子である T I P A Q U E (商標) C R - 5 0 (石原産業社製) を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてインク組成物を調製した。

[0080] 〈比較例 2〉

微粒子タイプ (針状) のルチル型酸化チタン粒子である T T O - 5 5 (A) (石原産業社製) を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてインク組成物を調製した。

[0081] [表1]

成分			実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	
酸化チタン粒子	酸化チタン粒子A		10	—	—	—	—	
	酸化チタン粒子B		—	10	—	—	—	
	酸化チタン粒子C		—	—	10	—	—	
	TIPAQUE (商標) CR-50		—	—	—	10	—	
	TTO-55 (A)		—	—	—	—	10	
分散剤	ホリアクリル酸ナトリウム		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
多価アルコール	ジブチレングリコール		10	10	10	10	10	
塩	塩化マグネシウム		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
分散媒	イオン交換水		残余	残余	残余	残余	残余	
合計			100	100	100	100	100	
評価	酸化チタン粒子	面積円相当粒子径 (nm)	250	250	250	300	30	
		比表面積 (m ² /g)	108	18	50	5	40	
		見かけ嵩密度 (g/cm ³)	0.51	0.64	0.52	1.03	0.49	
			A	B	A	C	A	
		隠蔽性	27.2	19.3	26.1	15.8	62.9	
			A	A	A	A	C	
	結晶子径 (nm)		10.4	24.4	10.6	55.0	8.0	
	インク組成物	静置粘度 (mPa・s)		500	500	500	500	850
		剪断粘度 (mPa・s)		20以下	20以下	20以下	20以下	20以下
		吐出性	1時間後	A	A	A	D	C
			24時間後	A	A	A	—	D
			1か月後	B	B	A	—	—

[0082] 〈結果〉

表1の結果から明らかなように、従来の顔料級酸化チタン粒子を使用した比較例1のインク組成物は、酸化チタン粒子の沈降に伴うインクノズルの目詰まりが直ぐに発生したため、インクカートリッジ作製1時間後において既にインクを吐出することができなかった。

[0083] 比較例2のインク組成物は、静置粘度が850 mPa・sと、実施例1～3のインク組成物の静置粘度に比べて大きくなっている。これは、酸化チタン粒子の粒子径が小さいことに起因していると考えている。このような静置粘度が高い比較例2のインク組成物は吐出しづらいため、インクカートリッジ作製1時間後において既に白色の文字に明らかなかすれ又は線抜けが生じ、24時間後には、文字を印字することができなかった。また、比較例2のインク組成物は、酸化チタン粒子の粒子径が小さいため、十分な隠蔽性を呈

することもできなった。

[0084] 一方、特定のサイズ及び形状を有する酸化チタン粒子を使用した実施例 1～3 のインク組成物は、隠蔽性に優れることに加え、24 時間後におけるインクジェットの吐出性にも優れることが確認できた。中でも、表面被覆した酸化チタン粒子を使用した実施例 3 のインク組成物は、1 か月後においても、インクジェットの吐出性に優れることが確認できた。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化チタン粒子及び分散媒を含有しているインク組成物であって、
剪断速度 $1000 / \text{s}$ での粘度が、 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であり、
前記酸化チタン粒子が、複数の一次構造体が連結して構成されている表面突出形状を有する二次構造粒子であり、かつ、
前記酸化チタン粒子の面積円相当粒子径が、 $150 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ である、
インク組成物。
- [請求項2] 前記一次構造体の形状が、針状、粒状、紡錘状、短冊状、及び棒状から選ばれる少なくとも一種である、請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 前記酸化チタン粒子の見かけ嵩密度が、 $0.70 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下である、請求項1又は2に記載の組成物。
- [請求項4] 前記酸化チタン粒子が、ルチル型の酸化チタン粒子である、請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項5] 分散剤をさらに含有している、請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項6] 前記酸化チタン粒子が、隠蔽性試験において、 35.0 以下の色差を呈する、請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項7] 前記分散媒は、水を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項8] インクジェット用である、請求項1～7のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項9] 肌に適用される、請求項1～8のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか一項に記載の組成物を収容している、インクジェットカートリッジ。
- [請求項11] インクを吸収保持する吸収体を備え、かつ、
前記インク組成物の少なくとも一部は、前記吸収体に保持されている、

請求項 10 に記載のインクジェットカートリッジ。

[請求項12] インクジェットの液滴吐出方式が、サーマル式である、請求項 10
又は 11 に記載のインクジェットカートリッジ。

[請求項13] 請求項 10 ～ 12 のいずれか一項に記載のインクジェットカートリ
ッジを搭載した、インクジェット装置。

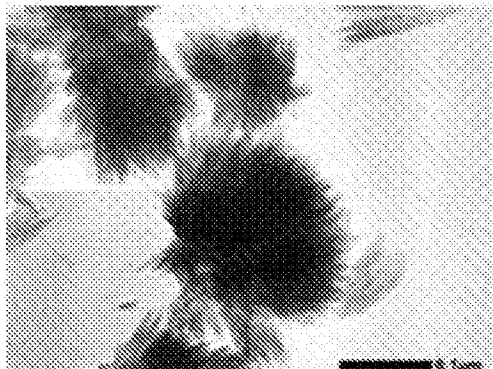
[請求項14] 肌に対して前記インク組成物を適用する、請求項 13 に記載の装置
。

[請求項15] 酸化チタン粒子及び分散媒を含有しているインク組成物であって、
剪断速度 $1 / \text{s}$ での粘度が、 $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であり、
剪断速度 $1000 / \text{s}$ での粘度が、 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であり、
かつ、

前記酸化チタン粒子が、 $150 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ の面積円相当粒子
径、及び $0.70 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下の見かけ嵩密度を有する、
インク組成物。

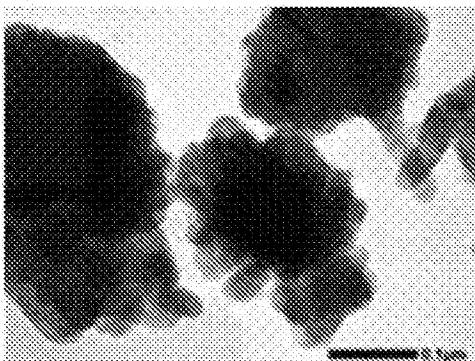
[図1]

図1



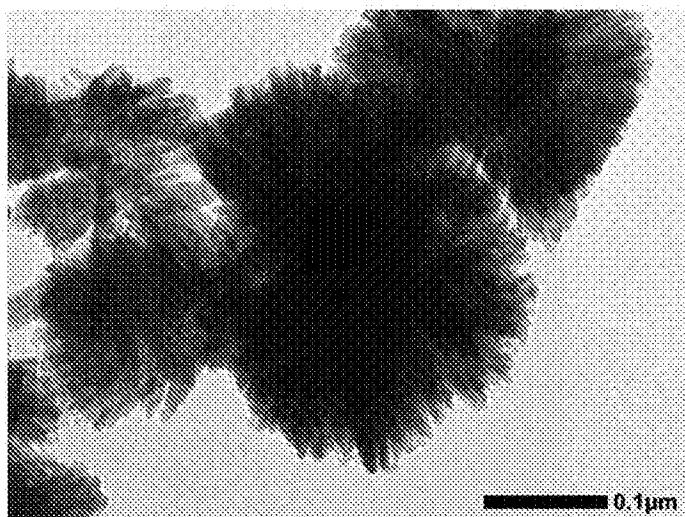
[図2]

図2



[図3]

図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/001983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41J 2/01 (2006.01) i; C09D 11/322 (2014.01) i; B41M 5/00 (2006.01) i
FI: C09D11/322; B41J2/01 501; B41M5/00 120

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; C09D11/322; 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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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 Y	JP 2017-105967 A (RICOH CO., LTD.) 15.06.2017 (2017-06-15) claims, paragraphs [0001]-[0007], [0013]-[0015], [0026]-[0027], [0027], examples	1-8, 10-15 9
Y	US 2017/0156994 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 08.06.2017 (2017-06-08) claims, paragraphs [0006]- [0007], examples	9
Y	JP 2015-159975 A (CASIO COMPUTER CO., LTD.) 07.09.2015 (2015-09-07) claims, paragraphs [0004]- [0005], examples	9
Y	JP 2010-163369 A (KAO CORP.) 29.07.2010 (2010-07- 29) claims, paragraphs [0003], [0007], [0039], examples	9
P, X	JP 2019-157058 A (RICOH CO., LTD.) 19.09.2019 (2019-09-19) claims, paragraphs [0006], [0012], [0014]-[0019], [0075], examples	1-8, 10-15
A	JP 2008-038090 A (KAO CORP.) 21.02.2008 (2008-02- 21) entire text	1-15



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
18 March 2020 (18.03.2020)Date of mailing of the international search report
31 March 2020 (31.03.2020)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/001983

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-105967 A	15 Jun. 2017	(Family: none)	
US 2017/0156994 A1	08 Jun. 2017	JP 2019-508365 A claims, paragraphs [0006]-[0007], examples WO 2017/100150 A1 EP 3386463 A1 CN 108337878 A	
JP 2015-159975 A	07 Sep. 2015	(Family: none)	
JP 2010-163369 A	29 Jul. 2010	(Family: none)	
JP 2019-157058 A	19 Sep. 2019	(Family: none)	
JP 2008-038090 A	21 Feb. 2008	US 2010/0003407 A1 entire text WO 2008/018434 A1 CN 101490184 A	

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 11/322(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i FI: C09D11/322; B41J2/01 501; B41M5/00 120														
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; C09D11/322; 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>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020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 2017-105967 A (株式会社リコー) 15.06.2017 (2017-06-15) 特許請求の範囲, 段落[0001]-[0007], [0013]-[0015], [0026]-[0027], [0027], 実施例	1-8, 10-15												
Y		9												
Y	US 2017/0156994 A1 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 08.06.2017 (2017-06-08) 特許請求の範囲, 段落[0006]-[0007], 実施例	9												
Y	JP 2015-159975 A (カシオ計算機株式会社) 07.09.2015 (2015-09-07) 特許請求の範囲, 段落[0004]-[0005], 実施例	9												
Y	JP 2010-163369 A (花王株式会社) 29.07.2010 (2010-07-29) 特許請求の範囲, 段落[0003], [0007], [0039], 実施例	9												
P, X	JP 2019-157058 A (株式会社リコー) 19.09.2019 (2019-09-19) 特許請求の範囲, 段落[0006], [0012], [0014]-[0019], [0075], 実施例	1-8, 10-15												
A	JP 2008-038090 A (花王株式会社) 21.02.2008 (2008-02-21) 全文	1-15												
☐ 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 18.03.2020	国際調査報告の発送日 31.03.2020													
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） 仁科 努 4Z 4079 電話番号 03-3581-1101 内線 3480													

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/JP2020/001983

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-105967	A	15.06.2017	(ファミリーなし)	
US	2017/0156994	A1	08.06.2017	JP	2019-508365 A
				特許請求の範囲, 段落 [0006]-[0007], 実施例	
				WO	2017/100150 A1
				EP	3386463 A1
				CN	108337878 A
JP	2015-159975	A	07.09.2015	(ファミリーなし)	
JP	2010-163369	A	29.07.2010	(ファミリーなし)	
JP	2019-157058	A	19.09.2019	(ファミリーなし)	
JP	2008-038090	A	21.02.2008	US	2010/0003407 A1
				全文	
				WO	2008/018434 A1
				CN	101490184 A