

(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
2017年2月23日(23.02.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/030100 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/326 (2014.01) *B41M 5/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/073803
- (22) 国際出願日: 2016年8月12日(12.08.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-160997 2015年8月18日(18.08.2015) 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: 伊井 智明 (II, Tomoaki); 〒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). 成田 将之 (NARITA, Masayuki); 〒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). 渡邊 和希 (WATANABE, Kazuki); 〒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: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号

虎ノ門E Sビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: WATER-BASED INK FOR INK-JET RECORDING

(54) 発明の名称: インクジェット記録用水系インク

(57) Abstract: The present invention relates to: [1] a water-based ink for ink-jet recording which contains titanium oxide (A) and a pigment dispersant (B), wherein the pigment dispersant (B) comprises a constituent unit derived from an anionic-group-containing monomer (a) and a constituent unit derived from a poly(alkylene glycol) (meth)acrylate (b), the average number of moles of the alkylene oxide added in the poly(alkylene glycol) (meth)acrylate (b) being 15-100, the pigment dispersant (B) has an acid value of 100 to 400 mg-KOH/g, and the pigment dispersant (B) is contained in an amount of 0.3-18 parts by mass per 100 parts by mass of the titanium oxide (A); and [2] an ink-jet recording method which comprises using an ink-jet recorder to deliver the water-based ink described in [1] above to a recording medium, thereby making a record. With the present invention, it is possible to provide: a water-based ink for ink-jet recording which includes titanium oxide as a pigment and has excellent redispersibility; and an ink-jet recording method.

(57) 要約: [1] 酸化チタン (A) 及び顔料分散剤 (B) を含有するインクジェット記録用水系インクであって、顔料分散剤 (B) がアニオン性基含有モノマー (a) 由来の構成単位及びポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート (b) 由来の構成単位を有し、ポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート (b) のアルキレンオキシドの平均付加モル数が15~100、顔料分散剤 (B) の酸価が100~400 mg KOH/g、顔料分散剤 (B) の含有量が、酸化チタン (A) 100質量部に対して0.3~18質量部である、インクジェット記録用水系インク、及び[2] インクジェット記録装置を用いて、前記[1]に記載の水系インクを記録媒体に吐出して記録するインクジェット記録方法に関する。本発明は、顔料として酸化チタンを用いた、再分散性に優れたインクジェット記録用水系インク、及びインクジェット記録方法を提供することができる。

WO 2017/030100 A1

明 細 書

発明の名称： インクジェット記録用水系インク

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット記録用水系インク及び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式は、非常に微細なノズルからインク液滴を記録媒体に直接吐出し、付着させて、文字や画像が記録された印刷物を得る記録方式であり、従来の記録方式と異なり版を使用しない記録方式であることから、少量多品種に対応できるオンデマンド印刷として広範囲にわたる利用分野が期待されている。特に近年では、従来の白地の紙等の記録媒体に対する印刷から、白地ではない段ボール、板紙、樹脂フィルム等の記録媒体に対する印刷への要望が増加している。

白地ではない記録媒体に対する印刷の場合、白色を表現する目的や視認性を高める目的から白色インクが使用される。白色インクに用いる顔料としては、隠蔽性の高い無機顔料である酸化チタンが多く使用されている。

また、酸化チタンの分散性を向上させることを目的として、顔料分散剤が用いられている。

[0003] 例えば、特開2009-24165号（特許文献1）には、芳香族又は複素環ビニルモノマーユニットと、酸基を有するモノマーユニットと、（メタ）アクリル酸エステルモノマーユニットと、特定分子量のポリアルキレングリコール鎖又は該グリコールのモノアルキルエーテル鎖を有するモノマーユニットとから構成され、酸価が30～300mg KOH/gである顔料分散剤が開示されている。特許文献1では、顔料として酸化チタンが用いられ、該顔料分散剤を用いた顔料分散液は、水性塗料、水性グラビアインキ、水性インクジェットインキ、水性文具用インキ等の着色剤として、使用できることが開示されている。

特開昭60-123564号（特許文献2）には、少量で顔料の易分散ができ、水性塗料の塗膜性能の低下をきたすことのない顔料分散剤として、モノ又はポリアルキレングリコールで変性された（メタ）アクリル酸系単量体と、エチレン性不飽和含窒素単量体と、エチレン性不飽和カルボン酸を含む単量体とを共重合することにより得られる重合体が開示されている。

一方、インクジェット記録方式においては、例えば特開2011-121344号（特許文献3）のように、インク中の酸化チタンの沈降を抑制する機構を有するインクジェット記録装置が開発されている。

特許文献3には、酸化チタンを顔料とする白色インクをインクタンク中に長時間放置した際に、酸化チタンの沈降を抑制することを目的として、メインタンク、サブタンク、インク供給手段、及びインク回収手段を有するインクジェット記録装置が開示され、インク供給手段とインク回収手段との間のインク経路に存在するインクを循環させることにより、インクの濃度を一定に保持できることが記載されている。

発明の概要

[0004] 本発明は、酸化チタン（A）及び顔料分散剤（B）を含有するインクジェット記録用水系インクであって、

顔料分散剤（B）がアニオン性基含有モノマー（a）由来の構成単位及びポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b）由来の構成単位を有し、

ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b）のアルキレンオキシドの平均付加モル数が15以上100以下であり、

顔料分散剤（B）の酸価が100mg KOH/g以上400mg KOH/g以下であり、

顔料分散剤（B）の含有量が、酸化チタン（A）100質量部に対して0.3質量部以上18質量部以下である、インクジェット記録用水系インクに関する。

発明を実施するための形態

[0005] 酸化チタンは比重が高いため、低粘度であるインクジェット記録用インクに用いた場合、印刷の休止等により、インクジェット記録装置内のインク流路中で流れが一旦停止すると、流路内で酸化チタンの沈降又は凝集が生じる。

特許文献 1 及び 2 に記載の顔料分散剤は、高粘度である塗料を主用途としており、インクジェット記録用水系インクに用いると、酸化チタンの沈降又は凝集後の十分な再分散性（以下、単に「再分散性」ともいう）が得られないという問題があった。

また、特許文献 3 では、再分散性の乏しい白色インクを用いると、インクの循環を定期的に行ってもノズルを詰まらせるおそれがあり、さらに、印刷を休止した場合にはインクを循環させて沈降を防止する必要があり、インク組成からの再分散性の改善が求められている。

本発明は、顔料として酸化チタンを用いた、再分散性に優れるインクジェット記録用水系インク、及びインクジェット記録方法に関する。

なお、「記録」とは、文字や画像を記録する印刷、印字を含む概念であり、「記録物」とは、文字や画像が記録された印刷物、印字物を含む概念である。

また、本発明における「再分散」とは、酸化チタン（A）が水系インク中で沈降又は凝集した状態から、水系インク中で分散した状態に戻すことをいう。

[0006] 本発明者は、酸化チタン及び特定の顔料分散剤を特定割合で含有させることにより、前記の課題を解決しうることを見出した。

すなわち、本発明は、次の〔1〕及び〔2〕に関する。

〔1〕 酸化チタン（A）及び顔料分散剤（B）を含有するインクジェット記録用水系インクであって、

顔料分散剤（B）がアニオン性基含有モノマー（a）由来の構成単位及びポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b）由来の構成単位を有し、

ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b）のアルキレンオキシドの平均付加モル数が15以上100以下であり、

顔料分散剤（B）の酸価が100mg KOH/g以上400mg KOH/g以下であり、

顔料分散剤（B）の含有量が、酸化チタン（A）100質量部に対して0.3質量部以上18質量部以下である、インクジェット記録用水系インク。

〔2〕 インクジェット記録装置を用いて、前記〔1〕に記載の水系インクを記録媒体に吐出して記録するインクジェット記録方法であって、

該インクジェット記録装置が該水系インク中の酸化チタン（A）を分散する分散手段を有し、下記工程1及び2を有する、インクジェット記録方法。

工程1：該水系インクを分散手段により再分散する工程

工程2：工程1で再分散した水系インクを吐出して記録媒体に記録する工程

〔0007〕 本発明によれば、顔料として酸化チタンを用いた、再分散性に優れるインクジェット記録用水系インク、及び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

〔0008〕 〔図1〕本発明で用いるインクジェット記録装置の構成を示す概略図の一例である。

〔0009〕 〔インクジェット記録用水系インク〕

本発明のインクジェット記録用水系インク（以下、単に「水系インク」又は「インク」ともいう）は、酸化チタン（A）及び顔料分散剤（B）を含有するインクジェット記録用水系インクであって、顔料分散剤（B）がアニオン性基含有モノマー（a）由来の構成単位及びポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b）由来の構成単位を有し、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b）のアルキレンオキシドの平均付加モル数が15以上100以下であり、顔料分散剤（B）の酸価が100mg KOH/g以上400mg KOH/g以下であり、顔料分散剤（B）の含有量が、酸化

チタン（Ａ）１００質量部に対して０．３質量部以上１８質量部以下である。

なお、本明細書において、「水系」とは、インクに含有される媒体中で、水が最大割合を占めていることを意味する。

[0010] 本発明の水系インクは、酸化チタンの沈降又は凝集後の再分散性に優れるという効果を奏する。その理由は定かではないが、以下のように考えられる。

本発明の水系インクは、顔料として酸化チタンを含有するが、顔料分散剤がアニオン性基含有モノマー由来の構成単位及びポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート由来の構成単位を有するポリマーである。

ここで、前記ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートのアルキレンオキシドの平均付加モル数を１５以上１００以下とすることにより、顔料分散剤のアニオン性基が酸化チタン表面に吸着し、該顔料分散剤のアルキレングリコール鎖が親水性を付与しつつ、酸化チタン粒子間でアルキレングリコール鎖の立体的な斥力により凝集及び沈降を抑制することができると考えられる。さらに、顔料分散剤の酸価を１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上４００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下とすることにより、酸化チタン表面が顔料分散剤のアニオン性基により電荷を帯び、電気的な斥力により凝集及び沈降を抑制する効果が高まると考えられる。この結果、印刷中又は印刷の休止により酸化チタンが沈降又は凝集したとしても、攪拌等の機械力を付与すれば容易に再分散されるものと考えられる。

[0011] ＜酸化チタン（Ａ）＞

本発明の水系インクは、酸化チタン（Ａ）を含有する。

酸化チタン（Ａ）としては、ルチル型酸化チタン又はアナターゼ型酸化チタンが用いることができるが、安定性及び入手性の観点から、好ましくはルチル型酸化チタンである。

酸化チタン（Ａ）は、水系インク中における良好な分散性を得る観点から、表面処理されたものが好ましい。酸化チタン（Ａ）の表面処理としては、

特に限定されず、有機物での表面処理や無機物での表面処理のいずれの処理が施されていてもよい。光触媒性による影響を避ける観点から、無機物で表面処理された酸化チタンが好ましく、シリカとアルミナで表面処理された酸化チタンがより好ましい。

酸化チタン（A）の平均一次粒径は、白色度の観点から、好ましくは100nm以上、より好ましくは150nm以上、更に好ましくは200nm以上、より更に好ましくは250nm以上であり、そして、再分散性の観点から、好ましくは500nm以下、より好ましくは400nm以下、更に好ましくは350nm以下、より更に好ましくは300nm以下である。

なお、酸化チタン（A）の平均一次粒径は、透過電子顕微鏡を用いて測定することができ、具体的には透過電子顕微鏡を用いて、画像解析で500個の酸化チタン一次粒子を抽出してその粒子径を測定し、その平均を算出した数平均粒子径で表される。また、酸化チタン（A）に長径と短径がある場合は、長径を用いて算出する。

[0012] <顔料分散剤（B）>

本発明の水系インクは、顔料分散剤（B）（以下、単に「分散剤（B）」ともいう）を含有する。

分散剤（B）は、アニオン性基含有モノマー（a）由来の構成単位及びポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b）由来の構成単位を有するポリマーであり、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b）のアルキレンオキシドの平均付加モル数が15以上100以下であり、分散剤（B）の酸価が100mg KOH/g以上400mg KOH/g以下である。

分散剤（B）は、アニオン性基含有モノマー（a）及びポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b）を含むモノマー混合物（以下、単に「モノマー混合物」ともいう）を共重合させてなるポリマーが好ましい。

[0013] （アニオン性基含有モノマー（a））

本発明に用いる分散剤（B）は、アニオン性基含有モノマー（a）（以下

、単に「モノマー（a）」ともいう）由来の構成単位を有する。

分散剤（B）のアニオン性基を中和することによって分散剤はイオン化して、水溶性とすることができ、酸化チタンを水系媒体中で分散することができる。

アニオン性基としては特に限定されないが、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基等が挙げられ、分散安定性及び吐出安定性の観点から、カルボン酸基が好ましい。

カルボン酸基を有するモノマーとしては、例えば（メタ）アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸系モノマー、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸等のジカルボン酸系モノマー等が挙げられ、再分散性の観点から、好ましくは（メタ）アクリル酸であり、より好ましくはメタクリル酸である。

なお、「（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1種以上を意味する。以下における「（メタ）アクリル酸」も同義である。

[0014] （ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b））

本発明で用いる分散剤（B）は、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b）（以下、単に「モノマー（b）」ともいう）由来の構成単位を有し、（b）成分のポリアルキレングリコール部分のアルキレンオキシドの平均付加モル数が15以上100以下である。

なお、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートから選ばれる1種以上を意味する。以下における「（メタ）アクリレート」も同義である。

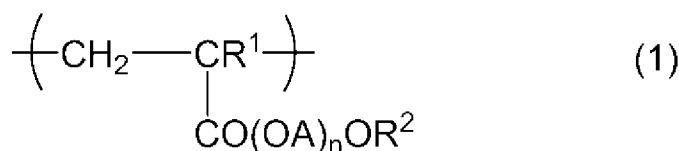
前記アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等の炭素数2以上4以下のアルキレンオキシドが挙げられ、再分散性の観点から、好ましくはエチレンオキシドである。

前記アルキレンオキシドの平均付加モル数は、再分散性の観点から、15以上であり、好ましくは20以上、より好ましくは22以上であり、そして、前記と同様の観点から、100以下であり、好ましくは90以下、より好

ましくは50以下、更に好ましくは35以下である。

[0015] ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b）由来の構成単位は、具体的には、下記式（1）で表されるポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b-1）（以下、単に「モノマー（b-1）」ともいう）由来の構成単位である。

[0016] [化1]



（式（1）中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は水素原子又は炭素数1以上20以下のアルキル基を示し、OAは炭素数2以上4以下のオキシアルキレン基を示し、nはアルキレンオキシドの平均付加モル数を示し、15以上100以下の数である。）

[0017] 前記式（1）において、オキシアルキレン基であるOAの炭素数は、再分散性の観点から、2以上4以下であり、好ましくは2以上3以下、より好ましくは2である。炭素数2以上4以下のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基及びオキシブチレン基が挙げられ、再分散性の観点から、好ましくはオキシエチレン基及びオキシプロピレン基から選ばれる1種以上であり、より好ましくはオキシエチレン基である。

前記式（1）において、R¹は、再分散性の観点から、水素原子又はメチル基であり、好ましくはメチル基である。

前記式（1）において、R²は、再分散性の観点から、水素原子又は炭素数1以上20以下のアルキル基であり、好ましくは水素原子又は炭素数1以上8以下のアルキル基であり、より好ましくは水素原子又は炭素数1以上3以下のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。該アルキル基は、直鎖であっても分岐鎖であってもよい。

前記式（1）において、平均付加モル数であるnは、再分散性の観点から、15以上であり、好ましくは20以上、より好ましくは22以上であり、

そして、前記と同様の観点から、100以下であり、好ましくは90以下、より好ましくは50以下、更に好ましくは35以下の数である。

但し、 n 個のオキシアルキレン基は、互いに同一でも異なってもよい。また、オキシアルキレン基が互いに異なる場合は、ブロック付加、ランダム付加、及び交互付加のいずれでもよい。

[0018] 前記式(1)で表されるモノマー($b-1$)としては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート；メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロポキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ブトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、及びステアロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のアルコキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートから選ばれる1種以上が挙げられるが、再分散性の観点から、アルコキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートが好ましく、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、及びプロポキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートから選ばれる1種以上がより好ましく、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートが更に好ましい。

商業的に入手しうるモノマー($b-1$)の具体例としては、NKエステルM-230G、同450G、同900G(以上、新中村化学工業株式会社製)、ブレンマーPME-1000、同4000(以上、日油株式会社製)、ライトエステル041MA(共栄社化学株式会社製)等が挙げられる。

[0019] 分散剤(B)の全構成単位中のモノマー(a)由来の構成単位の含有量は、分散安定性及び吐出安定性の観点から、好ましくは3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、より更に好ましくは15質量%以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは35質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以

下、より更に好ましくは20質量%以下である。

分散剤（B）の全構成単位中のモノマー（b）由来の構成単位の含有量は、再分散性の観点から、好ましくは65質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは75質量%以上、より更に好ましくは80質量%以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは97質量%以下、より好ましくは95質量%以下、更に好ましくは90質量%以下、より更に好ましくは85質量%以下である。

本発明に用いられる分散剤（B）は、本発明の効果を損なわない範囲で、モノマー（a）由来の構成単位及びモノマー（b）由来の構成単位以外の構成単位を有してもよいが、モノマー（a）由来の構成単位及びモノマー（b）由来の構成単位の合計含有量が、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上であり、更に好ましくは90質量%以上であり、より更に好ましくはモノマー（a）由来の構成単位及びモノマー（b）由来の構成単位のみからなることが好ましい。

[0020]（顔料分散剤（B）の製造）

分散剤（B）は、モノマー（a）及びモノマー（b）を含む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することができるが、分子量を制御する観点から、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、炭素数1以上3以下の脂肪族アルコール類；炭素数3以上8以下のケトン類；酢酸エチル等のエステル類等、及びこれらの1種以上と水との混合溶媒が好ましく、後述する酸化チタン分散体を製造する際に溶媒を除去することなくそのまま用いることができる観点から、水がより好ましい。

重合開始剤としては、通常の溶液重合に用いられるものであればいずれも使用できるが、過硫酸塩が好ましく、過硫酸アンモニウム塩がより好ましい。

連鎖移動剤としては、メルカプタン類が好ましく、2-メルカプトエタノールがより好ましい。

重合開始剤の使用量は、モノマーの総量 100 質量部に対して、得られる分散剤 (B) の分子量分布の観点から、好ましくは 0.01 質量部以上、より好ましくは 0.05 質量部以上、更に好ましくは 0.1 質量部以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは 5 質量部以下、より好ましくは 3 質量部以下、更に好ましくは 2 質量部以下である。

連鎖移動剤の使用量は、モノマーの総量 100 質量部に対して、得られる分散剤 (B) の分子量分布の観点から、好ましくは 0.01 質量部以上、より好ましくは 0.05 質量部以上、更に好ましくは 0.1 質量部以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは 5 質量部以下、より好ましくは 3 質量部以下、更に好ましくは 2 質量部以下である。

[0021] (モノマー混合物中の各モノマーの含有量)

分散剤 (B) の製造時における、モノマー (a) 及び (b) を含むモノマー混合物中における含有量 (未中和量としての含有量。以下同じ) は、分散安定性の観点から、次のとおりである。

モノマー (a) の含有量は、好ましくは 3 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、より更に好ましくは 15 質量%以上であり、そして、好ましくは 35 質量%以下、より好ましくは 30 質量%以下、更に好ましくは 25 質量%以下、より更に好ましくは 20 質量%以下である。

モノマー (b) の含有量は、好ましくは 65 質量%以上、より好ましくは 70 質量%以上、更に好ましくは 75 質量%以上、より更に好ましくは 80 質量%以上であり、そして、好ましくは 97 質量%以下、より好ましくは 95 質量%以下、更に好ましくは 90 質量%以下、より更に好ましくは 85 質量%以下である。

[0022] 好ましい重合条件は、重合開始剤の種類等によって異なるが、重合温度は好ましくは 50℃以上 90℃以下、重合時間は好ましくは 1 時間以上 20 時間以下である。

重合開始剤として過硫酸塩を用いる場合の重合温度は、反応性の観点から

、好ましくは70℃以上、より好ましくは75℃以上であり、そして、得られる分散剤（B）の分子量分布の観点から、好ましくは85℃以下、より好ましくは83℃以下である。

また、重合雰囲気は、好ましくは窒素ガス雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気である。

重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法により、生成した分散剤（B）を単離することができる。また、得られた分散剤（B）は、再沈澱、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去することができる。

[0023] 分散剤（B）は、後述する酸化チタン分散体の生産性を向上させる観点から、重合反応に用いた溶媒は除去せずに、そのまま分散剤（B）の溶液として用いることが好ましい。

さらに、分散剤（B）は、アニオン性基含有モノマー（a）由来の構成単位を有するため、アニオン性基を中和することによってイオン化され、水溶性とすることができる。

中和に用いる中和剤としては、アンモニア；エチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等が挙げられ、再分散性の観点から、好ましくはアルカリ金属の水酸化物であり、より好ましくは水酸化ナトリウムである。これらの中和剤は、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

中和剤は、中和剤水溶液として用いることが好ましい。中和剤水溶液の濃度は、十分に中和を促進させる観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは30質量%以上であり、そして、好ましくは65質量%以下、より好ましくは60質量%以下、更に好ましくは55質量%以下である。

[0024] 分散剤（B）の酸価は、再分散性の観点から、100mg KOH/g以上であり、好ましくは110mg KOH/g以上、より好ましくは120mg

KOH/g 以上、更に好ましくは150mg KOH/g 以上、より更に好ましくは180mg KOH/g 以上、より更に好ましくは200mg KOH/g 以上であり、そして、前記と同様の観点から、400mg KOH/g 以下であり、好ましくは350mg KOH/g 以下、より好ましくは300mg KOH/g 以下、更に好ましくは280mg KOH/g 以下である。

なお、分散剤（B）の酸価の測定方法は、JIS K 0070の電位差滴定法に準拠する。

[0025] 分散剤（B）のポリスチレン換算の重量平均分子量は、分散安定性の観点から、好ましくは5,000以上、より好ましくは20,000以上、更に好ましくは40,000以上であり、そして、再分散性の観点から、好ましくは500,000以下、より好ましくは300,000以下、更に好ましくは150,000以下、より更に好ましくは100,000以下、より更に好ましくは70,000以下である。

なお、重量平均分子量の測定は、実施例に記載の方法により行うことができる。

[0026] <有機溶媒（C）>

本発明の水系インクは、分散剤（B）による過度の粘度増加を抑制する観点、及び再分散性の観点から、さらに沸点90℃以上の1種以上の有機溶媒（C）を含有することが好ましい。

[0027] 有機溶媒（C）の沸点は、インクジェットノズル中でのインクの乾燥を防止する観点から、好ましくは100℃以上、より好ましくは120℃以上、更に好ましくは150℃以上、より更に好ましくは160℃以上、より更に好ましくは170℃以上、より更に好ましくは180℃以上であり、そして、白色度の観点から、好ましくは300℃以下、より好ましくは290℃以下、更に好ましくは280℃以下、より更に好ましくは250℃以下である。

沸点の低い有機溶媒ほど、特定の温度における飽和蒸気圧が高く、蒸発速度も速くなる。また、特定の温度における蒸発速度が速い有機溶媒の割合が

多いほど、特定の温度における混合有機溶媒の蒸発速度は速くなる。

有機溶媒（C）として、2種以上の有機溶媒を用いる場合には、有機溶媒（C）の沸点は、各有機溶媒の含有量（質量%）で重み付けした加重平均値である。該加重平均値は、混合溶媒の蒸発速度の指標となる。

[0028] 有機溶媒（C）として使用する化合物は、多価アルコール、多価アルコールアルキルエーテル、含窒素複素環化合物、アミド、アミン、含硫黄化合物等が挙げられる。多価アルコールは多価アルコールの概念に含まれる複数を混合して用いることができ、多価アルコールアルキルエーテルも同様に複数を混合して用いることが好ましい。

多価アルコールとしては、エチレングリコール（沸点197℃）、ジエチレングリコール（沸点244℃）、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール（沸点188℃）、ジプロピレングリコール（沸点232℃）、ポリプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール（沸点210℃）、1, 3-ブタンジオール（沸点208℃）、1, 4-ブタンジオール（沸点230℃）、3-メチル-1, 3-ブタンジオール（沸点203℃）、1, 5-ペンタンジオール（沸点242℃）、1, 2-ヘキサジオール（沸点223℃）、1, 6-ヘキサジオール（沸点250℃）、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール（沸点196℃）、1, 2, 6-ヘキサントリオール（沸点178℃）、1, 2, 4-ブタントリオール（沸点190℃）、1, 2, 3-ブタントリオール（沸点175℃）、ペトリオール（沸点216℃）等が挙げられる。また、トリエチレングリコール（沸点285℃）、トリプロピレングリコール（沸点273℃）、グリセリン（沸点290℃）等の沸点が250℃以上の化合物を沸点が250℃未満の化合物と組み合わせて用いることが好ましい。

[0029] 多価アルコールアルキルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル（沸点135℃）、エチレングリコールモノブチルエーテル（沸点171℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点194℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（沸点202℃）、ジ

エチレングリコールモノブチルエーテル（沸点 230℃）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点 122℃）、トリエチレングリコールモノイソブチルエーテル（沸点 160℃）、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点 158℃）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（沸点 133℃）、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル（沸点 227℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点 90℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点 100℃）、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。また、トリエチレングリコールモノブチルエーテル（沸点 276℃）等の沸点が 250℃以上の化合物を沸点が 250℃未満の化合物と組み合わせて用いることが好ましい。

[0030] 含窒素複素環化合物としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（沸点 202℃）、2-ピロリドン（沸点 245℃）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（沸点 220℃）、ε-カプロラクタム（沸点 136℃）等が挙げられる。

アミドとしては、例えば、ホルムアミド（沸点 210℃）、N-メチルホルムアミド（沸点 199℃）、N,N-ジメチルホルムアミド（沸点 153℃）等が挙げられる。

アミンとしては、例えば、モノエタノールアミン（沸点 170℃）、ジエタノールアミン（沸点 217℃）、トリエタノールアミン（沸点 208℃）、トリエチルアミン（沸点 90℃）等が挙げられる。

含硫黄化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド（沸点 189℃）等が挙げられる。また、スルホラン（沸点 285℃）及びチオジグリコール（沸点 282℃）等の沸点が 250℃以上の化合物を沸点が 250℃未満の化合物と組み合わせて用いることが好ましい。

[0031] <界面活性剤（D）>

本発明の水系インクは、再分散性の観点から、さらに界面活性剤（D）を含有してもよい。

界面活性剤（D）としては、再分散性の観点から、ノニオン性界面活性剤

が好ましく、例えば、（１）炭素数８以上２２以下の飽和又は不飽和の、直鎖又は分岐鎖の高級アルコール、多価アルコール、又は芳香族アルコールに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド又はブチレンオキシドを付加したポリオキシアルキレンのアルキルエーテル、アルケニルエーテル、アルキニルエーテル又はアリールエーテル、（２）炭素数８以上２２以下の飽和又は不飽和の、直鎖又は分岐鎖の炭化水素基を有する高級アルコールと多価脂肪酸とのエステル、（３）炭素数８以上２０以下の直鎖又は分岐鎖の、アルキル基又はアルケニル基を有する、ポリオキシアルキレン脂肪族アミン、（４）炭素数８以上２２以下の高級脂肪酸と、多価アルコールのエステル化合物又はそれにエチレンオキシド、プロピレンオキシド又はブチレンオキシドを付加した化合物等が挙げられる。

[0032] ノニオン性界面活性剤の中では、アセチレングリコール系界面活性剤が好ましく、その具体例としては、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、２，５－ジメチル－３－ヘキシン－２，５－ジオール、２，５，８，１１－テトラメチル－６－ドデシン－５，８－ジオール、３，５－ジメチル－１－ヘキシン－３－オール、及びこれらのエチレンオキシド付加物から選ばれる１種以上が挙げられ、より好ましくは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、２，５－ジメチル－３－ヘキシン－２，５－ジオール、及びこれらのエチレンオキシド付加物から選ばれる１種以上であり、更に好ましくは、２，４，７，９－テトラメチル－５－デシン－４，７－ジオール、及びそのエチレンオキシド付加物から選ばれる１種以上である。

[0033] ノニオン性界面活性剤の市販品としては、例えば、日信化学工業株式会社及びAir Products & Chemicals社製の「サーフィノール１０４ＰＧ－５０（２，４，７，９－テトラメチル－５－デシン－４，７－ジオールのプロピレングリコール溶液、有効分５０％）」、「サーフィノール４６５（２，４，７，９－テトラメチル－５－デシン－４，７－ジオールのエチレンオキシド

（以下、「E O」ともいう）付加物、E O平均付加モル数：10）」、「サーフィノール485（同E O付加物、E O平均付加モル数：30）」、「オルフィンE1010（同E O付加物、E O平均付加モル数：10）」、川研ファインケミカル株式会社製の「アセチレノールE81（E O平均付加モル数：8.1）」、「アセチレノールE100（E O平均付加モル数：10）」、「アセチレノールE200（E O平均付加モル数：20）」、花王株式会社製の「エマルゲン120（ポリオキシエチレンラウリルエーテル）」等が挙げられる。

[0034] （その他の成分）

本発明の水系インクには、酸化チタン（A）及び分散剤（B）の他に、通常用いられる湿潤剤、浸透剤、分散剤（B）以外の分散剤、粘度調整剤、消泡剤、防黴剤、防錆剤、紫外線吸収剤等の各種添加剤を添加することができる。

[0035] [インクジェット記録用水系インクの製造方法]

本発明の水系インクにおいて、酸化チタン（A）及び分散剤（B）は、予め酸化チタン（A）及び分散剤（B）を用いて酸化チタン分散体（P）を調製し、酸化チタン分散体（P）として本発明の水系インクに含有することが好ましい。

[0036] （酸化チタン分散体（P））

本発明に用いる酸化チタン分散体（P）を調製する方法に特に制限はないが、再分散性の観点から、酸化チタン（A）と、分散剤（B）と、水と、必要に応じて添加剤とを混合して得られる混合物を分散機で分散して調製することが好ましい。前記混合物を一度の分散で調製してもよく、均一な分散体を得る観点から、予備分散した後、分散機で本分散して調製してもよい。

前記分散機としては特に制限はなく、例えば、ニーダー等の混練混合装置；アトライター、ボールミル、ガラスビーズやジルコニアビーズ等を使用したサンドミル等のメディア式分散機；コロイドミル等が使用できる。

分散時の温度は、酸化チタン分散体（P）の低粘度化の観点から、10℃

以上 35℃以下に保つことが好ましく、15℃以上 30℃以下がより好ましく、18℃以上 27℃以下が更に好ましい。

分散時間は、酸化チタンを十分に微細化する観点から、2時間以上 200時間以下が好ましく、3時間以上 50時間以下がより好ましい。

[0037] 本発明に用いる酸化チタン分散体（P）中の酸化チタン（A）の含有量は、酸化チタン分散体（P）の分散安定性の観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは25質量%以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは60質量%以下、より更に好ましくは50質量%以下である。

本発明に用いる酸化チタン分散体（P）中の分散剤（B）の含有量は、酸化チタン分散体（P）の分散安定性の観点から、酸化チタン（A）100質量部に対して、好ましくは0.3質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1.0質量部以上、より更に好ましくは1.5質量部以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは18質量部以下、より好ましくは10質量部以下、更に好ましくは5質量部以下、より更に好ましくは3質量部以下である。

酸化チタン分散体（P）は、再分散性の観点から、インクジェット記録用水系インク用分散体として好適である。

[0038] 本発明の水系インクは、酸化チタン分散体（P）、水、必要に応じて各種添加剤を混合し、攪拌することによって得ることができる。

本発明の水系インク中における各成分の含有量、インク物性は、再分散性の観点から、以下のとおりである。

[0039] （酸化チタン（A）の含有量）

酸化チタン（A）の水系インク中の含有量は、白色度の観点から、好ましくは1.0質量%以上、より好ましくは3.0質量%以上、更に好ましくは5.0質量%以上であり、そして、再分散性の観点から、好ましくは20質量%以下、より好ましくは17質量%以下、更に好ましくは15質量%以下

である。

[0040] (顔料分散剤 (B) の含有量)

分散剤 (B) の水系インク中の含有量は、分散安定性の観点から、酸化チタン (A) 100質量部に対して、0.3質量部以上であり、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1.0質量部以上、より更に好ましくは1.5質量部以上であり、そして、再分散性の観点から、18質量部以下であり、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下、更に好ましくは3質量部以下である。

[0041] (有機溶媒 (C) の含有量)

有機溶媒 (C) の水系インク中の含有量は、再分散性の観点から、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15質量%以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは35質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下である。

[0042] (界面活性剤 (D) の含有量)

界面活性剤 (D) の水系インク中の含有量は、再分散性の観点から、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.03質量%以上、更に好ましくは0.05質量%以上、より更に好ましくは0.07質量%以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは5.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下、更に好ましくは1.0質量%以下、より更に好ましくは0.5質量%以下である。

[0043] (水の含有量)

水の水系インク中の含有量は、再分散性の観点から、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下である。

[0044] (水系インク物性)

20℃における水系インクの粘度は、再分散性の観点から、好ましくは2.0 mPa・s以上、より好ましくは3.0 mPa・s以上、更に好ましく

は $3.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは $12 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、より好ましくは $9.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、更に好ましくは $7.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、より更に好ましくは $5.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、より更に好ましくは $4.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である。

なお、 20°C における水系インクの粘度は、実施例に記載の方法により測定される。

20°C における水系インクの pH は、再分散性の観点から、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 10.0 以下、更に好ましくは 9.5 以下、より更に好ましくは 9.0 以下である。

なお、 20°C における水系インクの pH は、実施例に記載の方法により測定される。

[0045] [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、インクジェット記録装置を用いて、前記水系インクを記録媒体に吐出して記録するインクジェット記録方法であって、該インクジェット記録装置が該水系インク中の酸化チタン (A) を分散する分散手段を有し、下記工程 1 及び 2 を有する。

工程 1 : 該水系インクを分散手段により再分散する工程

工程 2 : 工程 1 で再分散した水系インクを吐出して記録媒体に記録する工程

[0046] <工程 1>

本発明のインクジェット記録方法は、前記水系インクを分散手段により再分散する工程 1 を有する。

前記水系インクを用いることにより、印刷中又は印刷休止後において、前記水系インク中に分散していた酸化チタン (A) が沈降又は凝集した場合であっても、前記インクジェット記録装置の分散手段により、酸化チタン (A) を容易に再分散させることができる。

本発明に用いるインクジェット記録装置は、少なくともインク吐出手段、前記水系インクを充填する容器（インク充填容器）、インク流路、及び前記水系インクに含まれる酸化チタン（A）を分散する分散手段を有し、該インク充填容器は、さらにインク予備充填容器を有していてもよい。

分散手段は、機械力により酸化チタン（A）を前記水系インクの水系媒体中に分散させる手段であればよい。

[0047] 図1は、本発明に用いるインクジェット記録装置の構成を示す概略図の一例である。

図1において、インクジェット記録装置は、インク吐出手段1、インク充填容器2、インク流路3、及び分散手段として攪拌機構4を有する。図1中の5は記録媒体である。

攪拌機構4は、インク充填容器2内のインクを攪拌することができるものであれば特に制限されない。例えば、攪拌機構4が動作することにより、インク充填容器2内のインクを攪拌して酸化チタン（A）を分散する。攪拌機構4としては、攪拌モータにより回転させる攪拌翼の他、外部磁場により回転する攪拌子等が挙げられる。攪拌条件は、温度、攪拌を行う時間間隔、攪拌速度、攪拌時間等により調整される。

[0048] その他の分散手段として、インク充填容器を振とうする振とう機構、インク充填容器に振動を付与する振動付与機構、インクを循環させる循環機構による手段等が挙げられる。

前記振とう機構による分散手段は、振とう機によりインク充填容器を振とうして酸化チタン（A）を分散する。振とう条件は、温度、振とう回数、振とう時間等により調整される。

前記振動付与機構としては、例えば超音波振動装置が挙げられ、超音波振動装置によりインク充填容器へ超音波振動を付与し、酸化チタン（A）を分散する。超音波振動条件は、温度、周波数、付与時間等によって調整される。

前記循環機構は、例えば、さらにインク予備容器を有する場合にはインク

充填容器とインク予備充填容器との間のインク流路で循環することにより酸化チタン（Ａ）を分散する。前記循環機構としては、インクを循環することができるものであればよく、ポンプ、熱源等が挙げられる。これらの中でも、再分散性の観点から、ポンプが好ましい。

[0049] <工程 2>

本発明のインクジェット記録方法は、工程 1 で再分散した水系インクを吐出して記録媒体に記録する工程 2 を有する。

図 1 において、工程 1 で再分散した水系インクは、インク吐出手段 1 により吐出され、記録媒体 5 に記録される。

インク吐出手段としては、サーマル式又はピエゾ式のインクジェット吐出ヘッドを用いてインクを吐出する方法があるが、本発明においては、水系インクを充填した容器を、インクジェット記録装置に装着し、ピエゾ式の吐出ヘッドを用いてインクを吐出して記録媒体に記録する方法が好ましい。

工程 1 で再分散した水系インクを用いることにより、インクジェットヘッドのノズル中での凝集又は沈降が抑制され、良好な記録物を得ることができる。

[0050] 本発明のインクジェット記録用水系インク及びインクジェット記録方法は、白色度の観点から、下地等のベタ印刷に用いることが好ましい。本発明のインクジェット記録用水系インク及び記録方法に用いる記録媒体として、段ボール紙、板紙及び樹脂フィルム等が挙げられる。

[0051] 樹脂フィルムとしては、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。これらフィルムは必要に応じてコロナ処理等の表面処理を行っていてもよい。

一般的に入手できる樹脂フィルムとしては、例えば、ルミラー T 6 0（東レ株式会社製、ポリエチレンテレフタレート、厚み 1 2 5 μm 、6 0° 光沢度 1 8 9. 1、吸水量 2. 3 g/m^2 ）、P V C 8 0 B P（リンテック株式会社製、塩化ビニル、6 0° 光沢度 5 8. 8、吸水量 1. 4 g/m^2 ）、カイ

ナスKEE70CA（リンテック株式会社製、ポリエチレン）、ユポSG90PAT1（リンテック株式会社製、ポリプロピレン）、ボニールRX（興人フィルム&ケミカルズ株式会社製、ナイロン）等が挙げられる。

[0052] 上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の水系インク及びインクジェット記録方法を開示する。

<1> 酸化チタン（A）及び顔料分散剤（B）を含有するインクジェット記録用水系インクであって、

顔料分散剤（B）がアニオン性基含有モノマー（a）由来の構成単位及びポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b）由来の構成単位を有し、

ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b）のアルキレンオキシドの平均付加モル数が15以上100以下であり、

顔料分散剤（B）の酸価が100mg KOH/g以上400mg KOH/g以下であり、

顔料分散剤（B）の含有量が、酸化チタン（A）100質量部に対して0.3質量部以上1.8質量部以下である、インクジェット記録用水系インク。

[0053] <2> 酸化チタン（A）が、好ましくは無機物で表面処理された酸化チタンであり、より好ましくはシリカとアルミナで表面処理された酸化チタンである、前記<1>に記載のインクジェット記録用水系インク。

<3> 酸化チタン（A）の平均一次粒径が、好ましくは100nm以上、より好ましくは150nm以上、更に好ましくは200nm以上、より更に好ましくは250nm以上であり、そして、好ましくは500nm以下、より好ましくは400nm以下、更に好ましくは350nm以下、より更に好ましくは300nm以下である、前記<1>又は<2>に記載のインクジェット記録用水系インク。

[0054] <4> アニオン性基含有モノマー（a）のアニオン性基が、好ましくはカルボン酸基である、前記<1>～<3>のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

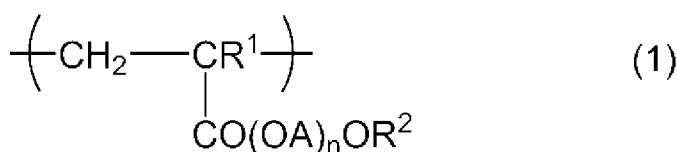
<5> アニオン性基含有モノマー（a）が、好ましくはアクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる１種以上である、より好ましくはメタクリル酸である、前記<1>～<4>のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

<6> 前記アルキレンオキシドが、好ましくは炭素数２以上４以下のアルキレンオキシドであり、より好ましくはエチレンオキシドである、前記<1>～<5>のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

<7> 前記アルキレンオキシドの平均付加モル数が、１５以上であり、好ましくは２０以上、より好ましくは２２以上であり、そして、好ましくは９０以下、より好ましくは５０以下、更に好ましくは３５以下である、前記<1>～<6>のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

<8> ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b）由来の構成単位が、下記式（１）で表されるポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b－１）由来の構成単位である、前記<1>～<7>のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

[0055] [化2]



（式（１）中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は水素原子又は炭素数１以上２０以下のアルキル基を示し、 OA は炭素数２以上４以下のオキシアルキレン基を示し、 n はアルキレンオキシドの平均付加モル数を示し、１５以上１００以下の数である。）

<9> 前記式（１）において、前記オキシアルキレン基である OA が、好ましくはオキシエチレン基及びオキシプロピレン基から選ばれる１種以上であり、より好ましくはオキシエチレン基である、前記<8>に記載のインクジェット記録用水系インク。

<10> 前記式（１）において、 R^2 が、好ましくは水素原子又は炭素数１

以上8以下のアルキル基であり、より好ましくは水素原子又は炭素数1以上3以下のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である、前記<8>又は<9>に記載のインクジェット記録用水系インク。

<11> 前記式(1)において、平均付加モル数である n が、好ましくは20以上、より好ましくは22以上であり、そして、好ましくは90以下、より好ましくは50以下、更に好ましくは35以下の数である、前記<8>～<10>のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

<12> 前記式(1)で表されるモノマー($b-1$)が、好ましくはアルコキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートであり、より好ましくはメトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、及びプロポキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートから選ばれる1種以上であり、更に好ましくはメトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートである、前記<8>～<11>のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

[0056] <13> 分散剤(B)の全構成単位中のモノマー(a)由来の構成単位の含有量が、好ましくは3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、より更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは35質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下、より更に好ましくは20質量%以下である、前記<1>～<12>のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

<14> 分散剤(B)の全構成単位中のモノマー(b)由来の構成単位の含有量が、好ましくは65質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは75質量%以上、より更に好ましくは80質量%以上であり、そして、好ましくは97質量%以下、より好ましくは95質量%以下、更に好ましくは90質量%以下、より更に好ましくは85質量%以下である、前記<1>～<13>のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

[0057] <15> 分散剤(B)の酸価が、好ましくは110mg KOH/g以上、

より好ましくは120mg KOH/g以上、更に好ましくは150mg KOH/g以上、より更に好ましくは180mg KOH/g以上、より更に好ましくは200mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは350mg KOH/g以下、より好ましくは300mg KOH/g以下、更に好ましくは280mg KOH/g以下である、前記<1>~<14>のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

<16> 分散剤(B)のポリスチレン換算の重量平均分子量が、好ましくは5,000以上、より好ましくは20,000以上、更に好ましくは40,000以上であり、そして、好ましくは500,000以下、より好ましくは300,000以下、更に好ましくは150,000以下、より更に好ましくは100,000以下、より更に好ましくは70,000以下である、前記<1>~<15>のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

[0058] <17> 酸化チタン(A)及び分散剤(B)が、酸化チタン分散体(P)として含有する、前記<1>~<16>のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

<18> 酸化チタン分散体(P)中の酸化チタン(A)の含有量が、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは25質量%以上であり、そして、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは60質量%以下、より更に好ましくは50質量%以下である、前記<17>に記載のインクジェット記録用水系インク。

<19> 酸化チタン分散体(P)中の分散剤(B)の含有量が、酸化チタン(A)100質量部に対して、好ましくは0.3質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1.0質量部以上、より更に好ましくは1.5質量部以上であり、そして、好ましくは18質量部以下、より好ましくは10質量部以下、更に好ましくは5質量部以下、より更に好ましくは3質量部以下である、前記<17>又は<18>に記載のインクジェット

記録用水系インク。

[0059] <20> 酸化チタン (A) の水系インク中の含有量が、好ましくは1.0質量%以上、より好ましくは3.0質量%以上、更に好ましくは5.0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17質量%以下、更に好ましくは15質量%以下である、前記<1>~<19>のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

<21> 分散剤 (B) の水系インク中の含有量は、酸化チタン (A) 100質量部に対して、0.3質量部以上であり、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1.0質量部以上、より更に好ましくは1.5質量部以上であり、そして、18質量部以下であり、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下、更に好ましくは3質量部以下である、前記<1>~<20>のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

[0060] <22> さらに沸点90℃以上の1種以上の有機溶媒 (C) を含有する、前記<1>~<21>のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

<23> 有機溶媒 (C) の沸点が、好ましくは100℃以上、より好ましくは120℃以上、更に好ましくは150℃以上、より更に好ましくは160℃以上、より更に好ましくは170℃以上、より更に好ましくは180℃以上であり、そして、好ましくは300℃以下、より好ましくは290℃以下、更に好ましくは280℃以下、より更に好ましくは250℃以下である、前記<22>に記載のインクジェット記録用水系インク。

<24> 有機溶媒 (C) の水系インク中の含有量が、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15質量%以上であり、そして、好ましくは35質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下である、前記<22>又は<23>に記載のインクジェット記録用水系インク。

<25> さらに界面活性剤 (D) を含有する、前記<1>~<24>のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

<26> 界面活性剤(D)の水系インク中の含有量は、好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.03質量%以上、更に好ましくは0.05質量%以上、より更に好ましくは0.07質量%以上であり、そして、好ましくは5.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下、更に好ましくは1.0質量%以下、より更に好ましくは0.5質量%以下である、前記<25>に記載のインクジェット記録用水系インク。

[0061] <27> 20℃における水系インクの粘度が、好ましくは2.0 mPa・s以上、より好ましくは3.0 mPa・s以上、更に好ましくは3.5 mPa・s以上であり、そして、好ましくは12 mPa・s以下、より好ましくは9.0 mPa・s以下、更に好ましくは7.0 mPa・s以下、より更に好ましくは5.5 mPa・s以下、より更に好ましくは4.5 mPa・s以下である。前記<1>~<26>のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

<28> 20℃における水系インクのpHが、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、好ましくは11.0以下、より好ましくは10.0以下、更に好ましくは9.5以下、より更に好ましくは9.0以下である、前記<1>~<27>のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

<29> 前記<1>~<28>のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インクのインクジェット記録方法への使用。

<30> 前記インクジェット記録方法が、インクジェット記録装置を用いて、前記水系インクを記録媒体に吐出して記録するインクジェット記録方法であり、該インクジェット記録装置が該水系インク中の酸化チタン(A)を分散する分散手段を有する、前記<29>に記載のインクジェット記録方法への使用。

[0062] <31> インクジェット記録装置を用いて、前記<1>~<28>のいずれかに記載の水系インクを記録媒体に吐出して記録するインクジェット記録方法であって、

該インクジェット記録装置が該水系インク中の酸化チタン（A）を分散する分散手段を有し、下記工程 1 及び 2 を有する、インクジェット記録方法。

工程 1：該水系インクを分散手段により再分散する工程

工程 2：工程 1 で再分散した水系インクを吐出して記録媒体に記録する工程

実施例

[0063] 以下の製造例、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。

[0064] (1) 顔料分散剤（B）の重量平均分子量の測定

溶離液として 0.2 M リン酸バッファー／アセトニトリル＝9／1（体積比）の溶液を用いて、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（PW+G4000PW+G2500PW）、流速：1.0 mL/min、温度：40℃〕により、標準物質として、予め重量平均分子量が単分散で特定されているポリエチレングリコールを用いて測定した。

[0065] (2) 顔料分散剤（B）の酸価の測定

JIS K 0070 の電位差滴定法に準拠して測定した。

[0066] (3) 固形分濃度の測定

30 ml のポリプロピレン製容器（ $\phi=40$ mm、高さ＝30 mm）にデシケーター中で恒量化した硫酸ナトリウム 10.0 g を量り取り、そこへサンプル約 1.0 g を添加して、混合させた後、正確に秤量し、105℃で 2 時間維持して、揮発分を除去し、更にデシケーター内で 15 分間放置し、質量を測定した。揮発分除去後のサンプルの質量を固形分として、添加したサンプルの質量で除して固形分濃度（%）とした。

[0067] (4) 酸化チタンの平均一次粒径の測定

酸化チタンの平均一次粒径は、透過電子顕微鏡「JEM-2100」（日本電子株式会社製）を用いて、画像解析で 500 個の酸化チタン一次粒子を抽出してその粒子径を測定し、その平均を算出して数平均粒子径として算出

した。なお、酸化チタンに長径と短径がある場合は、長径を用いて算出した。

[0068] (5) インクのpH

pH電極「6337-10D」（株式会社堀場製作所製）を使用した卓上型pH計「F-71」（株式会社堀場製作所製）を用いて、20℃におけるインクのpHを測定した。

(6) インクの粘度

E型粘度計「TV-25」（東機産業株式会社製、標準コーンロータ1°34'×R24使用、回転数50rpm）を用いて、20℃にて粘度を測定した。

[0069] (顔料分散剤の製造)

製造例1-1

滴下ロートを備えたガラス製反応容器2Lに水233gを仕込み、窒素雰囲気下で80℃まで昇温した。

次に、窒素ガス雰囲気下、滴下溶液1としてメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシド（EO）平均付加モル数 $n=23$ 、新中村化学工業株式会社製、商品名「NKエステルM-230G」）164g、メタクリル酸34gのモノマー溶液と、滴下溶液2として濃度7%の2-メルカプトエタノール水溶液27gと、滴下溶液3として濃度6%の過硫酸アンモニウム水溶液32gの3液を各々同時に90分かけて徐々に反応容器内に滴下した。

次に、濃度6%の過硫酸アンモニウム水溶液11gを30分かけて徐々に反応容器内に滴下し、滴下終了後、80℃で1時間熟成させた。

その後、40℃まで冷却し、濃度48%の水酸化ナトリウム水溶液13gを加えて中和し、固形分濃度が40%となるように水を加えて、分散剤B-1の溶液を得た。

[0070] 製造例1-2～1-9及び比較製造例1-1～1-6

製造例1-1において、表1に示すモノマー及び量を変更した以外は製造

例 1-1 と同様にして、分散剤 B-2 ~ B-9 及び BC-1 ~ BC-6 の溶液を得た。

なお、表 1 中のモノマーの詳細は下記のとおりである。

・ MPEGMAA ($n=23$) : メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (EO 平均付加モル数 = 23、新中村化学工業株式会社製、商品名「NK エステル M-230G」)

・ MPEGMAA ($n=45$) : メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (EO 平均付加モル数 = 45、新中村化学工業株式会社製、商品名「NK エステル M-450G」)

・ MPEGMAA ($n=90$) : メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (EO 平均付加モル数 = 90、新中村化学工業株式会社製、商品名「NK エステル M-900G」)

・ MPEGMAA ($n=9$) : メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (EO 平均付加モル数 = 9、新中村化学工業株式会社製、商品名「NK エステル M-90G」)

・ 50POEP-800B ($n=14$) : オクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-メタクリレート (ブロックタイプ) (EO 平均付加モル数 = 8、プロピレンオキシド (PO) 平均付加モル数 = 6、日油株式会社製、商品名「ブレンマー 50POEP-800B」)

・ MPEGMAA ($n=120$) : メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (EO 平均付加モル数 = 120、下記の製造例 I で製造したものをを用いた。)

[0071] 製造例 I (メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート ($n=120$) の製造)

80℃で溶融した EO 平均付加モル数 120 のポリエチレングリコールモノメチルエーテル (重量平均分子量 5312) を用いて、特開平 11-228636 号の実施例 1 記載の方法で目的物であるメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (EO 平均付加モル数 = 120) を得た。

[0072] [表1]

表 1

		製造例									比較製造例						
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	
アニオン性基 含有モノマー (a) (%) *1	メタクリル酸	17	17	17	32	41	60				17	17	17	9	13	100	
	アクリル酸							15	17	49							
ホリアルキレン グリコール (メタ)アクリレート(b) (%) *1	MPEGMAA(n=23)	83			68	59	40	85	83	51				91	87		
	MPEGMAA(n=45)		83														
	MPEGMAA(n=90)			83													
	MPEGMAA(n=9)										83						
	50POEP-800B(n=14)											83					
	MPEGMAA(n=120)												83				
酸価(mgKOH/g)		113	113	113	208	267	388	115	131	381	113	113	113	56	82	652	
重量平均分子量		51000	60000	68000	48000	55000	60000	58000	51000	49000	59000	62000	68000	56000	52000	50000	
顔料分散剤(B)の種類		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	BC-1	BC-2	BC-3	BC-4	BC-5	BC-6	

*1: モノマー混合物中の含有量

[0073] (酸化チタン分散体の製造)

製造例 2-1

250 mL のポリエチレン瓶に、製造例 1-1 で得られた分散剤 B-1 の溶液 (固形分濃度 40%) を 0.188 g (分散剤 B-1 有効分 0.075 g)、酸化チタン A-1 を 15 g、水を 15.3 g 加えて、ジルコニアビーズ 369 g を添加して、卓上型ポットミル架台 (アズワン株式会社) にて 25℃ で 8 時間分散を行った。メッシュを用いてジルコニアビーズを除去し、水で固形分濃度を調整して酸化チタン分散体 P-1 (固形分濃度 30 質量%) を得た。

[0074] 製造例 2-2 ~ 2-15 及び比較製造例 2-1 ~ 2-8 (酸化チタン分散体の製造)

製造例 2-1 において、表 2 に示す顔料分散剤、酸化チタン及び量に変更した以外は製造例 2-1 と同様にして、P-2 ~ P-15 及び PC-1 ~ PC-8 (固形分濃度 30 質量%) を得た。

[0075] なお、酸化チタンの詳細は下記のとおりである。

・ A-1 : ルチル型、アルミナ、シリカ、及び酸化亜鉛で表面処理されたもの、平均一次粒径 270 nm (テイカ株式会社製)

・ A-2 : ルチル型、アルミナ、シリカで表面処理されたもの、平均一次粒径 35 nm (テイカ株式会社製)

・ A-3 : ルチル型、アルミナ、ジルコニアで表面処理されたもの、平均一次粒径 50 nm (テイカ株式会社製)

[0076]

[表2]

表 2

		酸化チタン分散体(P)	酸化チタン(A)		顔料分散剤(B)			
		種別	種別	平均一次粒径(nm)	種別	平均付加モル数n *2	酸価(mgKOH/g)	添加量(g) *1
製造例	2-1	P-1	A-1	270	B-1	23	113	0.5
	2-2	P-2	A-1	270	B-1	23	113	1
	2-3	P-3	A-1	270	B-1	23	113	2
	2-4	P-4	A-1	270	B-1	23	113	5
	2-5	P-5	A-1	270	B-1	23	113	10
	2-6	P-6	A-1	270	B-2	45	113	2
	2-7	P-7	A-1	270	B-3	90	113	2
	2-8	P-8	A-1	270	B-4	23	208	2
	2-9	P-9	A-1	270	B-5	23	267	2
	2-10	P-10	A-1	270	B-6	23	388	2
	2-11	P-11	A-1	270	B-7	23	115	2
	2-12	P-12	A-1	270	B-8	23	131	2
	2-13	P-13	A-1	270	B-9	23	381	2
	2-14	P-14	A-2	30	B-1	23	113	2
	2-15	P-15	A-3	50	B-1	23	113	2
比較製造例	2-1	PC-1	A-1	270	B-1	23	113	0.25
	2-2	PC-2	A-1	270	B-1	23	113	20
	2-3	PC-3	A-1	270	BC-1	9	113	2
	2-4	PC-4	A-1	270	BC-2	14	113	2
	2-5	PC-5	A-1	270	BC-3	120	113	2
	2-6	PC-6	A-1	270	BC-4	23	56	2
	2-7	PC-7	A-1	270	BC-5	23	82	2
	2-8	PC-8	A-1	270	BC-6	—	652	2

*1: 酸化チタン100質量部に対する顔料分散剤の添加量

*2: 顔料分散剤(B)を構成するホリアルキレングリコール(メタ)アクリレート(b)のアルキレンオキシドの平均付加モル数n

[0077] (水系インクの製造)

実施例 1

酸化チタン分散体P-1 (固形分濃度30質量%)を用いて、水系インク1を調製した。インク中に酸化チタンを10質量%、顔料分散剤を0.05質量%となるように、以下の組成にて混合し、得られた混合液を1.2 μ mのフィルター(アセチルセルロース膜、外径2.5cm、富士フイルム株式

会社製)を取り付けた容量25 mLの針なしシリンジで濾過し、粗大粒子を除去することにより水系インク1を得た。水系インク1の20℃における粘度は3.8 mPa・s、20℃におけるpHは7.0であった。

<組成>

酸化チタン分散体P-1 (酸化チタンを10部、顔料分散剤を0.05部含む) 33.5部

1, 2-ヘキサンジオール (沸点223℃) 2.0部

グリセリン (沸点290℃) 1.7部

2-ピロリドン (沸点245℃) 2.0部

トリエタノールアミン (沸点208℃) 1.0部

トリエチレングリコールモノブチルエーテル (沸点276℃) 1.0部

サーフィノール104PG-50 (日信化学工業株式会社製、アセチレングリコール系界面活性剤のプロピレングリコール (沸点188℃) 溶液、有効分50%) 0.2部

オルフィンE1010 (日信化学工業株式会社製、濡れ剤、アセチレンジオールのエチレンオキシド (10モル) 付加物) 0.6部

イオン交換水 42.7部

[0078] 実施例2～15及び比較例1～8

実施例1において、酸化チタン分散体P-1に代えて、酸化チタン分散体P-2～P-15及び酸化チタン分散体PC-1～PC-8とし、酸化チタン分散体の量をインク中に酸化チタンが10質量%となる量に変更し、残部の水の量を調整した以外は、実施例1と同様にして、水系インクを得た。

なお、水系インク2～15の20℃における粘度は3.8～4.2 mPa・sの間の値であった。20℃におけるpHは6.5～8.5の間の値であった。

[0079] 実施例1～15で得られた各水系インクを、市販の分散手段を有するインクジェット記録装置のインク充填容器に充填し、印刷を室温で一定期間休止し、次いでインク充填容器内の水系インクを該分散手段により再分散した後

、該水系インクを市販のＯＨＰフィルムに吐出してもノズルを詰まらせることなく良好な記録物を得ることができる。

[0080] <水系インクの再分散性、白色度の評価>

上記で得られた各水系インクについて、以下の方法により、再分散性と白色度を評価した。結果を表３～６に示す。

[0081] (１) 再分散性の評価

上記で得られた各水系インクを１０ｍＬスクリー管に６ｇ入れ、７０℃にて７日間静置した後、スクリー管を横にしてマルチシェーカーＭＭＳ－２１０（東京理化機械株式会社）にて１５０ｒｐｍ、１５秒間の条件で振とうした。その直後、スクリー管内の水系インクの液面から２ｇの液をピペットで採取した。ここで用いた振とう条件はインクジェットプリンタ装置の分散手段を想定したものである。

このようにして得られた採取サンプル０．３ｇに蒸留水を加えて２５００倍に希釈した。次いで、分光光度計Ｕ－３０１０（株式会社日立ハイテクサイエンス）を用いて、希釈したサンプルの波長５００ｎｍにおける吸光度（Ａｂｓ値）を測定した。調製直後の各水系インクを蒸留水で２５００倍に希釈したサンプルの吸光度から、下記式を用いて再分散率を求めた。

再分散率（％）＝１００×（７０℃で７日間静置及び振とう後の上澄みの吸光度／調製直後の吸光度）

得られた再分散率について、以下の基準を用いて再分散性の評価を行った。この再分散率の値が大きい程、再分散性が良好であることを意味する。

A：９０％以上１００％以下

B：８０％以上９０％未満

C：８０％未満

[0082] (２) 白色度の評価

市販のセイコーエプソン株式会社のインクジェット記録装置（品番：ＥＭ－９３０Ｃ、ピエゾ方式）を用いて、上記で得られた各水系インクを吐出してＯＨＰフィルム（インクジェット用、エーワン合同会社）にベタ画像を印

刷した。隠ぺい率測定紙（J I S検定品、大佑機材株式会社）の黒色部にベタ画像を印刷したOHPフィルムを、印刷面を上にして載せ、その上から分光光度計SpectroEye（GretagMacbeth社）にてL値を測定し、以下のように白色度を評価した。各水系インクは調製直後の水系インクを振とうして酸化チタンが分散した状態のものを用いた。下記評価基準がB以上であれば、実用に供することができる。

A：L値60以上

B：L値60未満

[0083] [表3]

表 3

	酸化チタン(A)		顔料分散剤(B)					再分散性		白色度
	種別	平均一次粒径(nm)	種別	アニオン性基含有モノマー(a)	ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート(b)	酸価(mgKOH/g)	含有量(部)*1	再分散率(%)	評価	評価
実施例1	A-1	270	B-1	メタクリル酸	MPEGMAA(n=23)	113	0.5	80	B	A
実施例2	A-1	270	B-1	メタクリル酸	MPEGMAA(n=23)	113	1	86	B	A
実施例3	A-1	270	B-1	メタクリル酸	MPEGMAA(n=23)	113	2	93	A	A
実施例4	A-1	270	B-1	メタクリル酸	MPEGMAA(n=23)	113	5	90	A	A
実施例5	A-1	270	B-1	メタクリル酸	MPEGMAA(n=23)	113	10	84	B	A
比較例1	A-1	270	B-1	メタクリル酸	MPEGMAA(n=23)	113	0.25	70	C	A
比較例2	A-1	270	B-1	メタクリル酸	MPEGMAA(n=23)	113	20	65	C	A

*1: 酸化チタン100質量部に対する顔料分散剤の含有量

[0084] [表4]

表 4

	酸化チタン(A)		顔料分散剤(B)					再分散性		白色度
	種別	平均一次粒径(nm)	種別	アニオン性基含有モノマー(a)	ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート(b)	酸価(mgKOH/g)	含有量(部)*1	再分散率(%)	評価	評価
実施例3	A-1	270	B-1	メタクリル酸	MPEGMAA(n=23)	113	2	93	A	A
実施例6	A-1	270	B-2	メタクリル酸	MPEGMAA(n=45)	113	2	90	A	A
実施例7	A-1	270	B-3	メタクリル酸	MPEGMAA(n=90)	113	2	80	B	A
比較例3	A-1	270	BC-1	メタクリル酸	MPEGMAA(n=9)	113	2	10	C	A
比較例4	A-1	270	BC-2	メタクリル酸	50POEP-800B(n=14)	113	2	78	C	A
比較例5	A-1	270	BC-3	メタクリル酸	MPEGMAA(n=120)	113	2	70	C	A

*1: 酸化チタン100質量部に対する顔料分散剤の含有量

[0085]

[表5]

表 5

	酸化チタン(A)		顔料分散剤(B)					再分散性		白色度
	種別	平均一次粒径(nm)	種別	アニオン性基含有モノマー(a)	ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート(b)	酸価(mgKOH/g)	含有量(部)*1	再分散率(%)	評価	評価
実施例3	A-1	270	B-1	メタクリル酸	MPEGMAA(n=23)	113	2	93	A	A
実施例8	A-1	270	B-4	メタクリル酸	MPEGMAA(n=23)	208	2	95	A	A
実施例9	A-1	270	B-5	メタクリル酸	MPEGMAA(n=23)	267	2	94	A	A
実施例10	A-1	270	B-6	メタクリル酸	MPEGMAA(n=23)	388	2	92	A	A
実施例11	A-1	270	B-7	アクリル酸	MPEGMAA(n=23)	115	2	86	B	A
実施例12	A-1	270	B-8	アクリル酸	MPEGMAA(n=23)	131	2	91	A	A
実施例13	A-1	270	B-9	アクリル酸	MPEGMAA(n=23)	381	2	89	B	A
比較例6	A-1	270	BC-4	メタクリル酸	MPEGMAA(n=23)	56	2	41	C	A
比較例7	A-1	270	BC-5	メタクリル酸	MPEGMAA(n=23)	82	2	70	C	A
比較例8	A-1	270	BC-6	メタクリル酸	—	652	2	78	C	A

*1: 酸化チタン100質量部に対する顔料分散剤の含有量

[0086] [表6]

表 6

	酸化チタン(A)		顔料分散剤(B)					再分散性		白色度
	種別	平均一次粒径(nm)	種別	アニオン性基含有モノマー(a)	ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート(b)	酸価(mgKOH/g)	含有量(部)*1	再分散率(%)	評価	評価
実施例3	A-1	270	B-1	メタクリル酸	MPEGMAA(n=23)	113	2	93	A	A
実施例14	A-2	35	B-1	メタクリル酸	MPEGMAA(n=23)	113	2	97	A	B
実施例15	A-3	50	B-1	メタクリル酸	MPEGMAA(n=23)	113	2	95	A	B

*1: 酸化チタン100質量部に対する顔料分散剤の含有量

[0087] 表3から、実施例1～5は、比較例1～2に比べて、酸化チタン(A) 100質量部に対する分散剤(B)の含有量が0.3質量部以上18質量部以下であるため、再分散性及び白色度に優れることが分かる。

表4から、実施例3及び6～7は、比較例3～5に比べて、分散剤(B)を構成するポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート(b)のアルキレンオキシドの平均付加モル数nが15以上100以下であるため、再分散性及び白色度に優れることが分かる。

表5から、実施例3及び8～13は、比較例6～8に比べて、分散剤(B)の酸価が100mgKOH/g以上400mgKOH/g以下であるため、再分散性及び白色度に優れることが分かる。

表6から、実施例3及び14～15は、酸化チタン(A)の平均一次粒径

が小さくても、再分散性に優れることから、本発明の顔料分散剤（B）を用いれば、平均一次粒径の小さい酸化チタンでも良好な再分散性を得ることができる。

産業上の利用可能性

[0088] 本発明は、再分散性にも優れているため、インクジェット記録用の水系インクとして好適である。

符号の説明

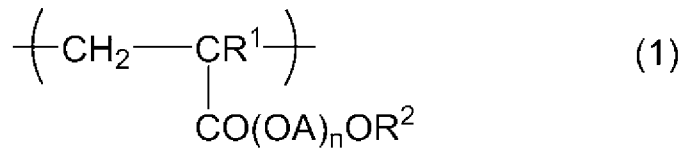
- [0089]
- 1 インク吐出手段
 - 2 インク充填容器
 - 3 インク流路
 - 4 攪拌機構
 - 5 記録媒体

請求の範囲

- [請求項1] 酸化チタン（A）及び顔料分散剤（B）を含有するインクジェット記録用水系インクであって、
- 顔料分散剤（B）がアニオン性基含有モノマー（a）由来の構成単位及びポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b）由来の構成単位を有し、
- ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b）のアルキレンオキシドの平均付加モル数が15以上100以下であり、
- 顔料分散剤（B）の酸価が100mg KOH/g以上400mg KOH/g以下であり、
- 顔料分散剤（B）の含有量が、酸化チタン（A）100質量部に対して0.3質量部以上18質量部以下である、インクジェット記録用水系インク。
- [請求項2] 酸化チタン（A）の平均一次粒径が100nm以上500nm以下である、請求項1に記載のインクジェット記録用水系インク。
- [請求項3] アニオン性基含有モノマー（a）が、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、請求項1又は2に記載のインクジェット記録用水系インク。
- [請求項4] 酸化チタン（A）の含有量が、1.0質量%以上20質量%以下である、請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。
- [請求項5] 前記アルキレンオキシドが、エチレンオキシドである、請求項1～4のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。
- [請求項6] 前記アルキレンオキシドの平均付加モル数が、90以下である、請求項1～5のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。
- [請求項7] ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b）由来の構成単位が、下記式（1）で表されるポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート（b-1）由来の構成単位である、請求項1～6のい

れかに記載のインクジェット記録用水系インク。

[化1]



(式(1)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は水素原子又は炭素数1以上20以下のアルキル基を示し、OAは炭素数2以上4以下のオキシアルキレン基を示し、 n はアルキレンオキシドの平均付加モル数を示し、15以上100以下の数である。)

[請求項8] 前記式(1)において、前記オキシアルキレン基であるOAがオキシエチレン基である、請求項7に記載のインクジェット記録用水系インク。

[請求項9] 前記式(1)において、 R^2 は、水素原子又は炭素数1以上8以下のアルキル基である、請求項7又は8に記載のインクジェット記録用水系インク。

[請求項10] 分散剤(B)の全構成単位中のモノマー(a)由来の構成単位の含有量が、3質量%以上35質量%以下である、請求項1～9のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

[請求項11] 分散剤(B)の全構成単位中のモノマー(b)由来の構成単位の含有量が、65質量%以上97質量%以下である、請求項1～10のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

[請求項12] 分散剤(B)のポリスチレン換算の重量平均分子量が、5,000以上500,000以下である、請求項1～11のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

[請求項13] さらに沸点90℃以上の1種以上の有機溶媒(C)を含有する、請求項1～12のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

[請求項14] 請求項1～13のいずれかに記載のインクジェット記録用水系イン

クのインクジェット記録方法への使用。

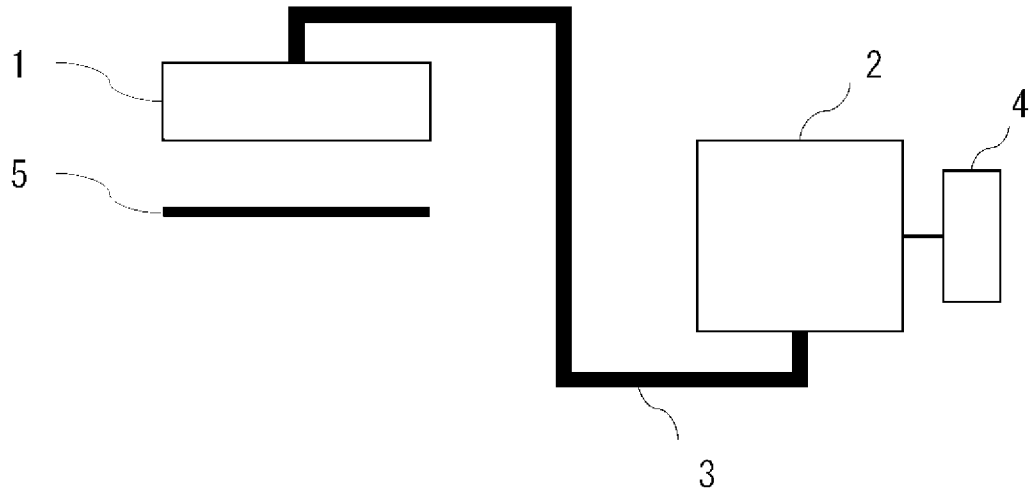
[請求項15] インクジェット記録装置を用いて、請求項1～13のいずれかに記載の水系インクを記録媒体に吐出して記録するインクジェット記録方法であって、

 該インクジェット記録装置が該水系インク中の酸化チタン（A）を分散する分散手段を有し、下記工程1及び2を有する、インクジェット記録方法。

 工程1：該水系インクを分散手段により再分散する工程

 工程2：工程1で再分散した水系インクを吐出して記録媒体に記録する工程

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/073803

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/326(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D11/00-11/54, B41J2/01-2/21, B41M5/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-091734 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 16 May 2013 (16.05.2013), claims; paragraph [0028]; example 3 (Family: none)	1-10, 12-15 11
A	JP 2013-082885 A (DIC Corp.), 09 May 2013 (09.05.2013), claims; paragraphs [0017], [0029]; examples & WO 2013/008691 A1	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
26 October 2016 (26.10.16)

Date of mailing of the international search report
08 November 2016 (08.11.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/073803

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/091923 A1 (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 19 June 2014 (19.06.2014), examples 13 to 14 & US 2015/0291718 A1 examples 13 to 14 & WO 2014/091923 A1 & EP 2933297 A1 & CN 104884538 A & KR 10-2015-0095827 A	1-15
P, A	WO 2016-104260 A1 (Kao Corp.), 30 June 2016 (30.06.2016), claims (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D11/326(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D11/00-11/54, B41J2/01-2/21, 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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

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 A	JP 2013-091734 A（東洋インキSCホールディングス株式会社） 2013.05.16 特許請求の範囲、[0028]、実施例3 (ファミリーなし)	1-10, 12-15 11
A	JP 2013-082885 A（DIC株式会社） 2013.05.09 特許請求の範囲、[0017], [0029]、実施例 & WO 2013/008691 A1	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。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.10.2016

国際調査報告の発送日

08.11.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

牟田 博一

4Z

3343

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2014/091923 A1 (大日精化工業株式会社) 2014. 06. 19 実施例 13-14 & US 2015/0291718 A1, Examples 13-14 & WO 2014/091923 A1 & EP 2933297 A1 & CN 104884538 A & KR 10-2015-0095827 A	1-15
P, A	WO 2016-104260 A1 (花王株式会社) 2016. 06. 30 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15