

(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
2018年12月27日(27.12.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/235609 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 17/00 (2006.01) *B41M 5/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) *C09D 11/322* (2014.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/021825

(22) 国際出願日: 2018年6月7日(07.06.2018)

(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 2017-122207 2017年6月22日(22.06.2017) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小林 篤生 (KOBAYASHI Atsuo);
〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 鍋 卓哲 (NABE Takaaki); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 佐藤 義浩 (SATO Yoshihiro); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 小川 眞治 (OGAWA Shinji); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 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, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: AQUEOUS PIGMENT DISPERSION

(54) 発明の名称: 水性顔料分散体

(57) Abstract: The present invention addresses the issue of providing an aqueous pigment dispersion for inkjet recording ink preparation, that provides a high level of both optical density OD for plain paper and gloss values for photographic paper. In addition, the present invention addresses the issue of providing an inkjet recording ink using said aqueous pigment dispersion. This aqueous pigment dispersion contains a dispersion (A) and a dispersion (B) and is characterized by: the dispersion (A) including a pigment (a) and a pigment-dispersing resin; the volume-average particle diameter of the dispersion (A) being at least 40 nm and less than 70 nm; the dispersion (B) including a self-dispersing pigment (b); and the volume-average particle diameter of the dispersion (B) being 70–210 nm.

(57) 要約: 本発明が解決しようとする課題は、普通紙の光学濃度ODと、写真紙の光沢値を高レベルで両立させたインクジェット記録用インク調整のための水性顔料分散体を提供することにある。また、該水性顔料分散体を用いてなるインクジェット記録用インクを提供することにある。本発明は水性媒体と、分散物(A)と、分散物(B)とを含有する水性顔料分散体であって、前記分散物(A)は、顔料(a)及び顔料分散樹脂を含むものであり、前記分散物(A)の体積平均粒子径が40nm以上70nm未満であり、前記分散物(B)は自己分散性顔料(b)を含むものであり、前記分散物(B)の体積平均粒子径が70nm以上210nm以下であることを特徴とする水性顔料分散体に関するものである。

WO 2018/235609 A1

明 細 書

発明の名称：水性顔料分散体

技術分野

[0001] 本発明は、例えばインクジェット記録用インクをはじめとする様々なインクの製造に使用可能な水性顔料分散体に関する。

背景技術

[0002] インクジェット記録方式の印刷方法で使用されるインクには、粘度が低く、長時間使用されなくとも沈澱や凝集が生じにくく、インクジェットプリンターのヘッドの先端部及びインク流路内で詰まりにくく、かつ、普通紙をはじめとする記録媒体に印刷した際に、光学濃度が高く印字品質に優れた印刷物を製造できるものが求められる。

[0003] 前記普通紙への印刷に使用可能なインクとしては、例えば色材として第1の顔料及び第2の顔料を水性媒体中に分散状態で含むインクであって、該第1の顔料が少なくとも1つのアニオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料もしくは少なくとも1つのカチオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料であり、該第2の顔料が高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることのできる顔料であり、該インクは更に該第1の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分子分散剤及びノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方を含むことを特徴とするインクが知られている（例えば特許文献1参照。）。

[0004] 一方、インクジェット記録媒体としては、前記したような普通紙以外に様々な媒体が知られており、例えば写真等の印刷場面では、フォト紙（写真紙）が使用される場合がある。

[0005] しかし、前記特許文献1に記載のインクでは、フォト紙（写真紙）に印刷した場合に、高光沢の印刷物を得ることができない問題が生じる場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2000-239589号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、普通紙に印刷することによって光学濃度が高い印刷物を製造可能で、かつ、フォト紙（写真紙）に印刷することによって高光沢値の印刷物を得ることのできるインクの製造に使用可能な水性顔料分散体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、水性媒体と、分散物（A）と、分散物（B）とを含有する水性顔料分散体であって、前記分散物（A）は、顔料（a）及び顔料分散樹脂を含むものであり、前記分散物（A）の体積平均粒子径が40nm以上70nm未満であり、前記分散物（B）は自己分散性顔料（b）を含むものであり、前記分散物（B）の体積平均粒子径が70nm以上210nm以下であることを特徴とする水性顔料分散体によって前記課題を解決した。

発明の効果

[0009] 本発明の水性顔料分散体は、普通紙に印刷することによって光学濃度が高い印刷物を製造可能で、かつ、フォト紙（写真紙）に印刷することによって高光沢値の印刷物を得ることのできるインクの製造に使用可能なインクの製造に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の水性顔料分散体は、水性媒体と、分散物（A）と、分散物（B）とを含有する水性顔料分散体であって、前記分散物（A）は、顔料（a）及び顔料分散樹脂を含むものであり、前記分散物（A）の体積平均粒子径が40nm以上70nm未満であり、前記分散物（B）は自己分散性顔料（b）を含むものであり、前記分散物（B）の体積平均粒子径が70nm以上21

0 nm以下であることを特徴とする。

本発明の水性顔料分散体としては、前記水性顔料分散体の全量に対して、前記分散物（A）を20質量%～80質量%の範囲で含有するものを使用することが好ましく、30質量%～80質量%の範囲で含有するものを使用することが、フォト紙（写真紙）に対してより一層高光沢の印刷画像等が形成された印刷物を得ることができるためより好ましい。

[0011] また、本発明の水性顔料分散体としては、前記水性顔料分散体の全量に対して、前記分散物（B）を20質量%～80質量%の範囲で含有するものを使用することが好ましく、30質量%～70質量%の範囲で含有するものを使用することが、普通紙に印刷した場合に光学濃度が高い印刷物を製造可能なインクの製造に使用できる水性顔料分散体を得るうえでより好ましい。

[0012] また、本発明の水性顔料分散体としては、前記分散物（B）に対する前記分散物（A）の質量割合〔分散物（A）／分散物（B）〕が、0.25～4.0の範囲であるものを使用することが好ましく、0.4～2.3の範囲であるものを使用することが、普通紙に印刷した場合に光学濃度が高い印刷物を製造可能なインクの製造に使用できる水性顔料分散体を得るうえでより好ましい。

[0013] 前記分散物（A）としては、顔料（a）及び顔料分散樹脂を含むものを使用する。具体的には、前記分散物（A）としては、前記顔料（a）の表面に前記顔料分散樹脂が吸着したり、または、前記顔料（a）が前記顔料分散樹脂に包まれる等することによって水性媒体に対する分散性が付与されたものを使用する。前記顔料（a）は、後述する自己分散性顔料（b）と異なり、水性媒体中で安定して分散するために、顔料分散樹脂を必要とする。

[0014] 前記分散物（A）としては、体積平均粒子径40 nm以上70 nm未満のものを使用し、好ましくは40 nm以上60 nm以下のものを使用する。ここで、前記分散物（A）の変わりに、前記範囲外の体積平均粒子径を有する分散物を、後述する分散物（B）と組み合わせ使用した水性顔料分散体を用いたインクでは、フォト紙（写真紙）に対して印刷した際に、印刷画像の表

面が平滑でなく、高光沢の印刷画像等を形成できない場合がある。

本発明では、上記範囲の体積平均粒子径を有する分散物（A）を、後述する分散物（B）と組み合わせ含有する水性顔料分散体を使用することによって、フォト紙（写真紙）に印刷した場合に高光沢の印刷物を得ることができる。

[0015] なお、上記体積平均粒子径は、本願明細書の実施例に記載のとおり、マイクロトラック・ベル株式会社製ナノトラック粒度分布計「UPA150」を用い、25℃環境下で、レーザー光の散乱光を検出することにより3回測定し、その平均値を算出し、前記平均値の小数点以下一桁目を四捨五入した値を、本願発明特定事項の体積平均粒子径の値（単位：nm）とした。

[0016] 前記顔料（a）としては、例えば黒色のインクを製造する場合であれば、カーボンプラックを使用することができ、三菱ケミカル株式会社製の#2600シリーズ、#2300シリーズ、#1000シリーズ、#900シリーズ、#600シリーズ、#90シリーズ、MAシリーズ、オリオンエンジニアドカーボonz社製のCOLOR-BLACKシリーズ、SPECIAL-BLACKシリーズ、PRINTEXシリーズ、HIBLACKシリーズ、NEROXシリーズ、NIPeXシリーズ、旭カーボン株式会社製のSUNBLACKシリーズ、#70シリーズ、#80シリーズ、東海カーボン株式会社製のトーカブラック#7000シリーズ、#8000シリーズ等を使用することができる。

[0017] なかでも、前記カーボンプラックとしては、普通紙に印刷した場合に光学濃度が高い印刷物を製造でき、水性媒体中に分散しやすいことから、酸性のカーボンプラックを使用することが好ましい。前記酸性カーボンプラックとしては、例えば三菱ケミカル株式会社製のMAシリーズ、#900シリーズ、#2300シリーズ、オリオンエンジニアドカーボonz社製のNEROX600、NIPeX160IQ、旭カーボン株式会社製のSUNBLACK-Xシリーズ等のpHが4.5以下のものを使用することが好ましい。

[0018] またイエローインクに使用される顔料の具体例としては、C. I. ピグメ

ントイエロー 1、2、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、120、128、129、138、150、151、154、155、174、180、185等が挙げられる。

[0019] また、マゼンタインクに使用される顔料の具体例としては、C. I. ピグメントレッド5、7、12、48 (Ca)、48 (Mn)、57 (Ca)、57 : 1、112、122、123、146、168、176、184、185、202、209等が挙げられる。

[0020] また、シアンインクに使用される顔料の具体例としては、C. I. ピグメントブルー 1、2、3、15、15 : 3、15 : 4、16、22、60、63、66等が挙げられる。

[0021] 前記顔料 (a) としては、一次粒子径が10 nm~30 nmの範囲のものを使用することが好ましく、15 nm~25 nmの範囲のものを使用することが、フォト紙 (写真紙) に印刷した場合に高光沢の印刷物を得るうえでより好ましい。

[0022] なお、本発明でいう顔料 (a) 及び自己分散型顔料 (b) の一次粒子径D (nm) は、下記のようにして求めた値である。はじめに、コロジオン膜付きメッシュに、顔料濃度1質量%の水性顔料分散体を滴下し乾燥させた。その表面を、STEM (走査透過電子顕微鏡) を用いて観察した (JEOL 製JSM-7500FA)。加速電圧は30 kVとし、観察倍率は5000倍から200,000倍の範囲で観察試料に応じて、観察しやすい倍率に設定した。前記方法で観察された画像に基づき、前記顔料 (a) 及び自己分散型顔料 (b) を形成する最小単位の粒子径 (一次粒子径) を100点測定し平均化した値を、本発明でいう一次粒子径D (nm) とした。

[0023] 前記顔料 (a) を水性媒体に分散させる際に使用する顔料分散樹脂としては、例えばアニオン性基を有するポリビニル系樹脂、アニオン性基を有するポリエステル系樹脂、アニオン性基を有するアミノ系樹脂、アニオン性基を有するアクリル系樹脂、アニオン性基を有するエポキシ系樹脂、アニオン性

基を有するポリウレタン系樹脂、アニオン性基を有するポリエーテル系樹脂、アニオン性基を有するポリアミド系樹脂、アニオン性基を有する不飽和ポリエステル系樹脂、アニオン性基を有するフェノール系樹脂、アニオン性基を有するシリコン系樹脂、アニオン性基を有するフッ素系樹脂等を使用することができる。

[0024] なかでも、前記顔料分散樹脂としては、アニオン性基を有するアクリル系樹脂やアニオン性基を有するポリウレタン樹脂を使用することが、顔料（a）に吸着しやすく、より一層分散安定性に優れた水性顔料分散体を得るうえで好ましい。

[0025] アニオン性基を有するアクリル系樹脂としては、例えばアニオン性基を有する単量体と、必要に応じてその他のエチレン性不飽和単量体とを含む単量体成分を重合して得られる樹脂を使用することができる。具体的には、前記アニオン性基を有するアクリル系樹脂としては、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体等を使用することが好ましい。

[0026] 前記アニオン性基を有するアクリル系樹脂の製造に使用可能なアニオン性基を有する単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸が挙げられ、これらを単独または2以上組み合わせ使用することができる。

前記アニオン性基を有するアクリル系樹脂としては、前記スチレンとアクリル酸とメタクリル酸とを重合して得られた重合体を使用することが、分散安定性や保存安定性に優れた水性顔料分散体を得るうえで好ましい。

[0027] 前記アニオン性基を有するアクリル系樹脂の製造に使用可能なその他のエチレン性不飽和単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -ブチルスチレン、 α -ヘキシルスチレン等のアルキルスチレン、4-クロロスチレン、3-クロロスチレン、3-ブロモスチレン等のハロゲン化スチレン、3-ニトロスチレン、4-メトキシスチレン、ビニルトルエン等のス

チレン系モノマーや、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェニルエチル（メタ）アクリレート、フェニルプロピル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の芳香族環式構造を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体を用いることができる。

なかでも、前記エチレン性不飽和単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、*tert*-ブチルスチレンを用いることが特に好ましい。

[0028] 前記エチレン性不飽和単量体としては、前記したもの他に、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、2-エチルブチルアクリレート、1,3-ジメチルブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、エチルメタアクリレート、*n*-ブチルメタアクリレート、2-メチルブチルメタアクリレート、ペンチルメタアクリレート、ヘプチルメタアクリレート、ノニルメタアクリレート等のアクリル酸エステル類及びメタアクリル酸エステル類；3-エトキシプロピルアクリレート、3-エトキシブチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、エチル- α -(ヒドロキシメチル)アクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレートのようなアクリル酸エステル誘導体及びメタアクリル酸エステル誘導体；フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルエチルアクリレート、フェニルエチルメタアクリレートのようなアクリル酸アリールエステル類及びアクリル酸アラルキルエステル類；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ビスフェノールAのような多価アルコールのモノアクリル酸エステル類あるいはモノメタアクリル酸エステル類；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチルのようなマレイン酸ジアルキルエステル、酢酸ビニル等を使用することができる。

- [0029] 前記顔料分散樹脂としては、エチレン性不飽和基を1個有する単量体の重合体（線状（リニア）の重合体）や、エチレン性不飽和基を1個有する単量体とエチレン性不飽和基を2個以上有する単量体との重合体を使用することができる。
- [0030] 前記エチレン性不飽和基を2個以上有する単量体としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレートや、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリ（オキシエチレンオキシプロピレン）グリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンのアルキレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート等の多価アルコールのポリ（メタ）アクリレートを使用することができる。
- [0031] 前記顔料分散樹脂として前記スチレンーアクリル酸系共重合体を使用する場合、その製造に使用する単量体成分の全量に対するスチレンの使用比率は50質量%～90質量%であることがより好ましく、70質量%～90質量%であることが、前記分散物（A）の体積平均粒子径を前記した範囲内に調整しやすく、フォト紙（写真紙）に印刷した場合により一層高光沢の印刷物の製造に使用可能なインクを得るうえで特に好ましい。
- [0032] 前記顔料分散樹脂として前記スチレンーアクリル酸系共重合体を使用する場合、その製造に使用する単量体成分の全量に対する前記スチレンとアクリル酸とメタクリル酸との合計質量の比率は80質量%以上であることが好ましく、95質量%～100質量%であることが、顔料（a）により一層優れた分散安定性を付与するうえで好ましい。
- [0033] 前記顔料分散樹脂の製造方法としては、例えば前記アニオン性基を有するアクリル樹脂を使用する場合であれば、例えば塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等を採用することができる。前記顔料分散樹脂を製造する際には、必要に応じて重合触媒、連鎖移動剤（重合度調整剤）、界面活性剤、消泡剤等を使用することができる。
- [0034] 前記重合触媒としては、例えば、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチル

バレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、ベンゾイルパーオキサイド、ジブチルパーオキサイド、ブチルパーオキシベンゾエート等を使用することができる。前記重合触媒は、前記アニオン性基を有するアクリル樹脂の製造に使用する前記単量体成分の全量に対して0.1質量%~10.0質量%の範囲で使用する事が好ましい。

[0035] 前記顔料分散樹脂としては、重量平均分子量が6000~25000の範囲内であるものを使用することが好ましく、6000~20000の範囲内であるものを使用することがより好ましく、6000~15000範囲内であるものを使用することが、本発明の水性顔料分散体の粘度の上昇を抑制でき、かつ、より一層優れた分散安定性や保存安定性を付与するうえで特に好ましい。ここで重量平均分子量とはGPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)法で測定された値であり、標準物質として使用するポリスチレンの分子量に換算した値である。

[0036] 前記顔料分散樹脂としては、酸価50~220(mg KOH/g)であるものを使用することが好ましく、70~200(mg KOH/g)であるものを使用することがより好ましく、80~180(mg KOH/g)であるものを使用することが、分散物(A)の優れた分散安定性と、水性顔料分散体の優れた保存安定性と、普通紙に印刷した場合に光学濃度が高く、耐水性に優れた印刷物を製造するうえで好ましい。

[0037] ここでいう酸価とは、日本工業規格「K0070:1992. 化学製品の酸価, けん化価, エステル価, よう素価, 水酸基価及び不けん化物の試験方法」に従って測定された数値であり、樹脂1gを完全に中和するのに必要な水酸化カリウムの量(mg)である。

[0038] 前記顔料分散樹脂として、カルボキシル基等のアニオン性基を有する顔料分散樹脂を使用する場合、前記アニオン性基は塩基性化合物によって中和されていることが好ましい。

[0039] 前記塩基性化合物としては、例えばカリウム、ナトリウムなどのアルカリ

金属の水酸化物；カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩；カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属などの炭酸塩；水酸化アンモニウム等の無機系塩基性化合物や、トリエタノールアミン、N，N－ジメタノールアミン、N－アミノエチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、N－N－ブチルジエタノールアミンなどのアミノアルコール類、モルホリン、N－メチルモルホリン、N－エチルモルホリンなどのモルホリン類、N－（2－ヒドロキシエチル）ピペラジン、ピペラジンヘキサハイドレートなどのピペラジン等の有機系塩基性化合物を使用することができる。なかでも、前記塩基性化合物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムに代表されるアルカリ金属の水酸化物を使用することが、水性顔料分散体の粘度の上昇を抑制でき、かつ、吐出安定性に優れたインクジェット記録用水性インクの製造に使用可能な水性顔料分散体を得るうえで水酸化カリウムを使用することがより好ましい。

[0040] 前記分散物（A）としては、本発明の水性顔料分散体を製造する際の原料として、顔料（a）が予め顔料分散樹脂によって水性媒体中に分散された分散液（すなわち、前記分散物（A）が水性媒体に分散した分散液）を使用することが、分散物（A）の前記体積平均粒子径を前記した範囲内に制御しやすく、分散安定性に優れ、かつ、フォト紙（写真紙）に印刷した場合により一層高光沢で耐擦過性に優れた印刷物の製造に使用可能なインクの製造に使用可能な水性顔料分散体を得るうえで好ましい。

[0041] 前記分散液中の分散物（A）は、前記顔料（a）の表面に前記顔料分散樹脂が吸着した状態、または、前記顔料（a）が前記顔料分散樹脂に包まれた状態の分散物（A）であることが好ましい。

[0042] 次に、本発明で使用する分散物（B）について説明する。

[0043] 前記分散物（B）としては、自己分散性顔料（b）を含むものであって、体積平均粒子径が70nm以上210nm以下のものを使用する。

[0044] 前記分散物（B）としては、体積平均粒子径が70nm以上210nm以下であるものを使用し、好ましくは、100nm以上200nm以下、より

好ましくは120nm以上190nm以下、特に好ましくは120nm以上170nm未満の範囲のものを使用する。

[0045] ここで、単に、前記分散物（A）や前記分散物（B）のいずれか一方のみを含有する水性顔料分散体では、前記した課題を解決することはできない。前記分散物（A）及び分散物（B）を組合せ含有する水性顔料分散体を使用することによって、普通紙に印刷することによって光学濃度が高い印刷物を製造可能で、かつ、フォト紙（写真紙）に印刷することによって高光沢値の印刷物を得ることのできるインクの製造に使用可能な水性顔料分散体を得ることができる。

[0046] 前記分散物（B）を構成する自己分散性顔料（b）は、水性媒体への良好な分散性を有することから、前記分散物（A）で使用するような顔料分散樹脂を使用する必要がない。前記自己分散性顔料（b）としては、顔料の表面に水分散性を付与可能な官能基が導入されたものを使用することができる。前記自己分散性顔料（b）としては、例えば自己分散性黒顔料の場合であれば、カーボンブラックの表面にカルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基及びそれらの官能基の塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の官能基が結合したものが挙げられる。

[0047] 本発明で用いる自己分散性顔料（b）としては、例えば、黒色顔料であれば自己分散性のカーボンブラックを使用することができ、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等をいずれも使用することができる。

[0048] 前記自己分散性のカーボンブラックとしては、例えば、レイヴァン（Raven）7000、レイヴァン5750、レイヴァン5250、レイヴァン5000ULTRA、レイヴァン3500、レイヴァン2000、レイヴァン1500、レイヴァン1250、レイヴァン1200、レイヴァン1190ULTRA-II、レイヴァン1170、レイヴァン1255（以上、コロンビア製）、ブラックパールズ（Black Pearls）L、リーガル（Regal）400R、リーガル330R、リーガル660R、モウグル

(Mogul) L、モナク (Monarch) 700、モナク800、モナク880、モナク900、モナク1000、モナク1100、モナク1300、モナク1400、モナク2000、ヴァルカン (Vulcan) XC-72R (以上、キャボット製)、カラーブラック (Color Black) FW1、カラーブラックFW2、カラーブラックFW2V、カラーブラックFW18、カラーブラックFW200、カラーブラックS150、カラーブラックS160、カラーブラックS170、プリンテックス (Printex) 35、プリンテックスU、プリンテックスV、プリンテックス140U、プリンテックス140V、スペシャルブラック (Special Black) 6、スペシャルブラック5、スペシャルブラック4A、スペシャルブラック4 (以上、デグサ製)、No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 960、No. 2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA14、MA77、MA100、MA220 (以上、三菱ケミカル株式会社製) 等の市販品を使用することができる。

[0049] 前記自己分散性顔料 (b) の一次粒子径としては、10nm~30nmの範囲のものを使用することが好ましく、15nm~30nmの範囲ものを使用することが、普通紙に印刷した場合に光学濃度が高い印刷物を製造でき、かつ、フォト紙 (写真紙) に印刷した場合により一層高光沢の印刷物の製造に使用可能なインクに使用できる水性顔料分散体を得るうえで特に好ましい。

[0050] 前記自己分散性顔料 (b) の一次粒子径に対する前記顔料 (a) の一次粒子径の比 [顔料 (a) の一次粒子径 / 自己分散性顔料 (b) の一次粒子径] は、0.5~1.5の範囲であることがこのましく、0.6~1.4の範囲ものを使用することが、普通紙に印刷した場合に光学濃度が高い印刷物を製造でき、かつ、フォト紙 (写真紙) に印刷した場合により一層高光沢の印刷物の製造に使用可能なインクに使用できる水性顔料分散体を得るうえで特に好ましい。

[0051] 前記分散物（B）は、例えば、キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ社製の「CAB-O-JET 200」、「CAB-O-JET 250C」、「CAB-O-JET 260M」、「CAB-O-JET 270Y」、「CAB-O-JET 300」、「CAB-O-JET 400」、「CAB-O-JET 450C」、「CAB-O-JET 465M」及び「CAB-O-JET 470Y」；オリエント化学工業株式会社製の「BONJET BLACK CW-2」及び「BONJET BLACK CW-3」；東洋インキSCホールディングス株式会社製の「LIOJET WD BLACK 002C」等を使用することができる。

また、前記分散物（B）としては、分散物（B）が予め水性媒体に分散したものを使用することができ、例えば米国センシエントカラーズ社製の「SENSIJET Black SDP100」、「SENSIJET Black SDP1000」、「SENSIJET Black SDP2000」、「Sensijet Ultra Yellow PY74」、「Sensijet Ultra Magenta PR122」、「Sensijet Ultra Cyan PB15:4」、「Sensijet Ultra K」等を使用することができる。

[0052] 前記自己分散性顔料（b）は、例えば顔料の表面に水分散性を付与可能な官能基が導入することによって製造することができる。

前記官能基の導入方法としては、例えばペルオキシ二硫酸アンモニウム、過酸化水素、オゾン、酸素（純粋な酸素または酸素を含む空気）、臭素酸カリウム、過ホウ酸ナトリウム等を用いる方法が挙げられる。

[0053] 前記自己分散性顔料（b）としては、本発明の水性顔料分散体の製造原料として、予め水性媒体中に分散した分散液（すなわち分散物（B）が水性媒体に分散した分散液）を使用することが好ましい。

[0054] 次に、本発明の水性顔料分散体の製造方法について説明する。

前記水性顔料分散体は、例えば前記分散物（A）と分散物（B）をそれぞれ別々に製造し、それらを水性媒体中に供給し混合することによって製造す

ることができる。

また、前記水性顔料分散体は、例えば、予め製造した顔料（a）及び顔料分散樹脂を含む分散物（A）が水性媒体中に分散した分散液と、前記自己分散性顔料（b）を含む分散物（B）または前記分散物（B）が水性媒体に分散した分散液とを混合することによって製造することもできる。前記水性顔料分散体を製造する際には、前記混合後、必要に応じてろ過処理等を施すことによって異物を除去してもよい。

[0055] はじめに、前記分散物（A）が水性媒体に分散した分散液を製造する方法を説明する。

前記顔料（a）及び前記顔料分散樹脂を含む分散物（A）が水性媒体に分散した分散液は、例えば、顔料（a）、顔料分散樹脂、塩基性化合物、必要に応じて水性媒体を含有する混合物を混練することによって混練物を得る工程、ならびに、前記混練物と水性媒体等とを混合する工程を経ることによって製造することができる。

[0056] 前記混合物は、前記顔料（a）と前記顔料分散樹脂と、必要に応じて塩基性化合物や湿潤剤や水とを混合することによって製造することができる。前記混合物は、予め顔料（a）と粉体状の顔料分散樹脂とを混合し、その後、必要に応じて塩基性化合物や湿潤剤や水とを混合することによって製造することが、分散物（A）の優れた分散安定性や、水性顔料分散体の優れた保存安定性を両立するうえで好ましい。

[0057] 前記混合物としては、前記混合物の全量に対する顔料（a）及び顔料分散樹脂の合計質量が50質量％～80質量％の範囲であることが好ましく、60質量％～80質量％の範囲であることがより好ましい。

[0058] また、前記混合物としては、前記顔料（a）と前記顔料分散樹脂との質量比（顔料分散樹脂の質量／顔料（a）の質量）が、1.0以下であるものを使用することが好ましく、0.5以下であるものを使用することがより好ましく、0.4以下であるものを使用することが、分散物（A）の一次粒子径を前記した範囲に調整でき、かつ、インクジェット記録用インクの製造に使

用した場合に掲示的なインク吐出不良を引き起こしにくいためより好ましい。

前記混合物を混練する方法としては、例えば加圧ニーダー、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサーを使用する方法が挙げられ、加圧ニーダー、プラネタリーミキサーを使用することが、分散物（A）の優れた分散安定性や、水性顔料分散体の優れた保存安定性を両立するうえで好ましい。

[0059] 前記混練工程を経て得られた混練物と水性媒体等とを混合する方法としては、前記混練物に水性媒体を供給し攪拌する方法が挙げられる。例えば、前記混合方法としては、前記混練工程を経て得られた好ましくは固形分濃度50質量%～80質量%の混練物に、水性媒体等の供給と攪拌とを繰り返し行う方法が挙げられる。

[0060] 前記方法で得られた前記分散物（A）が水性媒体に分散した分散液としては、固形分濃度20質量%～35質量%のものを使用することができる。

[0061] 前記分散物（A）が水性媒体に分散した分散液中に、前記分散物（A）の粗大粒子が含まれる場合には、必要に応じて遠心分離処理やろ過処理することによって、粗大粒子の除去を行うことが、インク吐出ノズルにおけるインクの詰まりの発生を抑制でき、かつ、フォト紙（写真紙）に印刷した場合により一層高光沢の印刷物の製造に使用可能なインクを得るうえで好ましい。

[0062] 次に、前記分散物（B）が水性媒体に分散した分散液を製造する方法を説明する。

前記水分散性顔料（b）を含む分散物（B）が水性媒体に分散した分散液は、

例えば、水分散性顔料（b）と水性媒体とを混合することによって製造することができる。前記混合は、必要に応じてメディアレス分散法で行うことができる。

[0063] 前記メディアレス分散法としては、具体的には、超音波分散法、高速ディスクインペラー、コロイドミル、ロールミル、高圧ホモジナイザー、ナノマイザー、アルティマイザー等による分散法等があげられる。以下、超音波分

散法について詳細に説明する。

[0064] はじめに、水分散性顔料（b）と水性媒体とを予め混合、攪拌することによって混合物を製造する。

[0065] 前記混合物は、水性媒体で希釈しインクを製造しやすくするうえで適度な流動性を有していることが好ましく、粘度が $0.1 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲であることが好ましく、 $0.5 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲が最も好ましい。

[0066] 前記混合物としては、前記混合物の全量に対する水分散性顔料（b）の濃度が5質量%～30質量%であるものを使用することが好ましく、10質量%～20質量%であるものを使用することがより好ましい。

[0067] 次に、前記で得た混合物に、超音波を照射する。

超音波の照射条件は、特に制限されないが、 $200 \text{ W} \sim 3000 \text{ W}$ の出力と $15 \text{ kHz} \sim 40 \text{ kHz}$ の周波数で行うことが好ましく、 $500 \text{ W} \sim 2000 \text{ W}$ の出力と $15 \text{ kHz} \sim 25 \text{ kHz}$ の周波数で行うことがより好ましい。

[0068] 超音波照射を行う時間は、前記分散物（B）が水性媒体に分散した分散液中に含まれる自己分散性顔料（b）の質量に対して $0.5 \text{ W/g} \sim 2.0 \text{ W/g}$ の電力量を与えるのが適当である。

[0069] 前記分散物（B）が水性媒体に分散した分散液中に、前記分散物（B）の粗大粒子が含まれる場合には、必要に応じて遠心分離処理やろ過処理することによって、粗大粒子の除去を行うことが、インク吐出ノズルにおけるインクの詰まりの発生を抑制でき、かつ、フォト紙（写真紙）に印刷した場合により一層高光沢の印刷物の製造に使用可能なインクを得るうえで好ましい。

[0070] 前記分散物（B）が水性媒体に分散した分散液としては、必要に応じてアニオン性基を有する樹脂や塩基性化合物等を含有するものを使用すること、前記分散物（B）のより一層優れた分散安定性と、被記録媒体へのインクの密着性と印刷物の耐擦過性等とをより一層向上させるうえで好ましい。具体的には、前記分散液としては、前記アニオン性基を有する樹脂と塩基性化合

物と水とを含有する組成物を予め用意し、前記組成物を、前記分散液に供給し混合することによって得られた物を使用することができる。

前記組成物は、予め製造された前記分散液に対して、添加することが好ましい。これにより、前記分散物（B）同士の凝集等を効果的に抑制でき、より一層優れた保存安定性を水性顔料分散体に付与することができる。

[0071] 例えば前記自己分散性顔料（b）として酸性カーボンブラックを使用する場合、前記酸性カーボンブラックと前記アニオン性基を有する樹脂等とを一括して混合すると、前記カーボンブラック由来の酸と前記樹脂が有するアニオン性基とに起因した凝集が生じやすくなる場合がある。よって、前記アニオン性基を有する樹脂等を含む組成物は、予め前記酸性カーボンが水性媒体中に分散した分散液に対して、供給し混合することが好ましい。

[0072] 前記アニオン性基を有する樹脂は、例えばアニオン性基を有するポリビニル系樹脂、アニオン性基を有するポリエステル系樹脂、アニオン性基を有するアミノ系樹脂、アニオン性基を有するアクリル系共重合体、アニオン性基を有するエポキシ系樹脂、アニオン性基を有するポリウレタン系樹脂、アニオン性基を有するポリエーテル系樹脂、アニオン性基を有するポリアミド系樹脂、アニオン性基を有する不飽和ポリエステル系樹脂、アニオン性基を有するフェノール系樹脂、アニオン性基を有するシリコーン系樹脂、アニオン性基を有するフッ素系高分子化合物等を使用することができ、アニオン性基を有するアクリル系共重合体やアニオン性基を有するポリウレタン樹脂を使用することが、原料が豊富であり設計が容易であること、顔料分散機能に優れることから好ましい。

[0073] アニオン性基を有する樹脂は、自己分散性顔料（b）1質量部に対して0.2質量部～1.0質量部の範囲で使用することが好ましい。

[0074] 前記方法で得られた本発明の水性顔料分散体としては、固形分が15質量%～30質量%で、かつ、顔料濃度が10質量%～20質量%の範囲のものを使用することが、より一層優れた保存安定性を維持するうえで好ましい。

[0075] 前記水性顔料分散体は、所望の濃度に希釈することによってインクとして

使用することができる。

前記インクとしては、例えば自動車や建材用の塗料や、オフセットインキ、グラビアインキ、フレキソインキ、シルクスクリーンインキ等の印刷インキ、あるいはインクジェット印刷用インク等が挙げられる。前記インクをインクジェット記録方式で使用する場合には、インク全量に対する顔料の濃度が1質量%～10質量%であることが好ましい。

前記インクは、本発明の水溶性顔料分散体と、必要に応じて水溶性有機溶剤や水等の溶媒と、バインダーとしてアクリル系樹脂やポリウレタン系樹脂等の樹脂と、乾燥抑止剤、浸透剤、界面活性剤、防腐剤、粘度調整剤、pH調整剤、キレート剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤とを混合することによって製造することができる。前記インクは、前記方法で製造した後に、遠心分離処理やろ過処理を施してもよい。

前記水溶性有機溶剤は、前記インクの乾燥を防止し、インクの粘度や濃度を好適な範囲に調整するうえで使用することができる。

[0076] 前記水溶性有機溶剤としては、前記水性顔料分散体の製造工程〔1〕で使用可能なものとして例示したものと同様のものを使用することができる。なかでも、水溶性有機溶剤としては、被記録媒体へのインクの浸透性を高めるうえで、例えばエタノール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール；エチレングリコールヘキシルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテルなどのアルキルアルコールのエチレンオキシド付加物；プロピレングリコールプロピルエーテルなどのアルキルアルコールのプロピレンオキシド付加物などが挙げられる。

[0077] 前記乾燥防止剤としては、例えば、グリセリン、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、トリエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、分子量2000以下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、1,3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,

5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、メソエリスリトール、ペンタエリスリトール等が挙げられる。なかでも、前記乾燥防止剤としては、グリセリン、トリエチレングリコールを使用することが、安全性を有し、かつインクが乾燥しにくく、吐出性能に優れたインクを得ることができる。

なお、前記乾燥防止剤は、水性顔料分散体で使用する前述の水溶性有機溶剤と同じ化合物を使用することができる。従って水性顔料分散体に既に水溶性有機溶剤を使用している場合、乾燥防止剤としての役割を兼ねることができる。

[0078] 前記浸透剤は、記録媒体への浸透性改良や記録媒体上でのドット径調整を目的として使用することができる。

浸透剤としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；エチレングリコールヘキシルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等のアルキルアルコールのグリコールモノエーテルが挙げられる。インク中の浸透剤の含有量は0.01質量%～10質量%であることが好ましい。

[0079] 前記界面活性剤は、表面張力等のインク特性を調整するために使用することができる。界面活性剤としては、特に限定されるものではなく、各種のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、これらの中では、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が好ましい。

[0080] アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩及びスルホン酸塩、高級アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩等が挙げられ、これらの具体例として、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、イソプロピルナフタレンスル

ホン酸塩、モノブチルフェニルフェノールモノスルホン酸塩、モノブチルビフェニルスルホン酸塩、ジブチルフェニルフェノールジスルホン酸塩などを挙げるができる。

[0081] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、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、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、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、脂肪酸アルキロールアミド、アルキルアルカノールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー等を挙げることができ、これらの中では、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、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脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルキロールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマーが好ましい。

[0082] その他の界面活性剤として、ポリシロキサンオキシエチレン付加物のようなシリコーン系界面活性剤；パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、オキシエチレンパーフルオロアルキルエーテルのようなフッ素系界面活性剤；スピクリスポール酸、ラムノリピド、リゾレシチンのようなバイオサーファクタント等も使用することができる。

[0083] 前記界面活性剤は、単独または2種類以上を組み合わせ使用することができる。前記界面活性剤の使用量は、前記インク的全質量に対し0.001質量%～2質量%の範囲であることが好ましく、0.001質量%～1.5質

量%の範囲であることがより好ましく、0.01質量%～1質量%の範囲であることが、印刷画像のにじみ等をより効果的に防止するうえでさらに好ましい。

[0084] 上記方法で得られたインクは、は、インクジェット記録用インクとして好適に用いることができる。インクジェット記録方式としては、連続噴射型（荷電制御型、スプレー型など）、オンデマンド型（ピエゾ方式、サーマル方式、静電吸引方式など）などが挙げられる。なかでも、インクジェット記録方式として、一般に、マルチパス方式（スキャン方式）のインクジェット印刷法と比較して吐出ノズルの目詰まり等に起因した画像品質の低下を引き起こしやすいラインヘッドによるシングルパス方式でのインクジェット記録方式を選択し、本発明のインクと組み合わせ使用する印刷方法や印刷物の製造方法が、吐出ノズルの目詰まり等に起因した画像品質の低下を引き起こしにくく、スジ等の発生が抑制された印刷物を得るうえで好ましい。

[0085] （記録媒体）

本発明の水性顔料分散体を用いて得られたインクは、普通紙に印刷することによって光学濃度が高い印刷物を得ることができ、かつ、フォト紙（写真紙）に印刷することによって高光沢値の印刷物を得ることができる。

[0086] 前記普通紙としては、例えばキヤノン普通紙（ホワイト、ホワイト両面厚口、ビジネス）、EPSON普通紙（エプソン純正両面上質普通紙、KA4500BZ、上質普通紙、エプソン両面上質普通紙＜再生紙＞）、普通紙High-White、エレコム普通紙、インクジェット用紙マット紙等が挙げられる。

[0087] また、フォト紙（写真紙）としては、キヤノン写真用紙（光沢 プロ［プラチナグレード］、光沢 ゴールド、光沢 スタンダード、微粒面光沢 ラスター）、エプソン写真用紙（CRISPⅠA、フォトマット紙、スーパーファイン紙、プレミアムフォトペーパー等）、HP Advanced Photo Paper、HP Brochure Paperなどが挙げられる。

実施例

[0088] 以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

[0089] スチレン 77 質量部、メタクリル酸 13 質量部及びアクリル酸 10 質量部の重合体（重量平均分子量 8000、酸価 150 mg KOH/g、ガラス転移点 111℃）を顔料分散樹脂 A として使用した。

[0090] （分散液（A-1）の調製）

#2650（三菱ケミカル株式会社製、カーボンブラック）50 質量部、顔料分散樹脂 A 15 質量部、34 質量%水酸化カリウム水溶液 6.6 質量部及びジエチレングリコール 33 質量部を、プラネタリーミキサー（愛工舎製作所 ACM04LV TJ-B）に仕込み、ジャケット温度 60℃、攪拌羽根回転数 25 rpm（公転数 80 rpm）にて 60 分間混練することによって混練物を得た。

[0091] 次に、前記混練物をミキサー（象印マホービン株式会社製ヘルシーミックス）に投入し、イオン交換水を加え密栓し 20 分間攪拌することによって、体積平均粒子径 41 nm の分散物（A-1）を含む顔料濃度 12 質量%の分散液（A-1）を得た。

[0092] （分散液（A-2）の調製）

前記 #2650（三菱ケミカル株式会社製、カーボンブラック）の代わりに #2300（三菱ケミカル株式会社製、カーボンブラック）を 50 質量部使用すること以外は、実施例 1 と同様の方法で、体積平均粒子径 53 nm の分散物（A-2）を含む顔料濃度 12 質量%の分散液（A-2）を得た。

[0093] （分散液（A-3）の調製）

前記 #2650（三菱ケミカル株式会社製、カーボンブラック）の代わりに #650B（三菱ケミカル株式会社製、カーボンブラック）を 50 質量部使用すること以外は、実施例 1 と同様の方法で、体積平均粒子径 69 nm の分散物（A-3）を含む顔料濃度 12 質量%の分散液（A-3）を得た。

[0094] （分散液（A-4）の調製）

前記 #2650（三菱ケミカル株式会社製、カーボンブラック）の代わりに #85（三菱ケミカル株式会社製、カーボンブラック）を 50 質量部使用

すること以外は、実施例 1 と同様の方法で、体積平均粒子径 120 nm の分散物 (A-4) を含む顔料濃度 12 質量%の分散液 (A-4) を得た。

[0095] (自己分散性顔料 (b-1) の調製)

NIPex90 (Orion Engineered Carbons 社製、カーボンブラック) 100 質量部を、ペルオキソ 2 硫酸ナトリウム水溶液 (濃度 1.5 mol/L) 4000 質量部中に投入し、温度 85℃、攪拌速度 0.12 回転/s、の条件下で攪拌することによって酸化処理を行った。

[0096] 次に、前記酸化処理したものをろ過した。次に、ろ紙上に残った酸化処理されたカーボンブラックと、イオン交換水と水酸化ナトリウムと混合して得た分散液を、限外ろ過膜 AHP-1010 (旭化成製) を用いて処理し、前記ろ過膜上の酸化処理されたカーボンブラックを乾燥させることによって、表面にカルボキシル基が導入されたカーボンブラックである自己分散性顔料 (b-1) を得た。

[0097] (スチレン-アクリル酸樹脂水溶液 X の調製)

スチレン 77 質量部、メタクリル酸 13 質量部及びアクリル酸 10 質量部の重合体 (重量平均分子量 8000、酸価 150 mg KOH/g、ガラス転移点 111℃) 50 質量部と、メチルエチルケトン 50 質量部と、イオン交換水 87.4 質量部と、34 質量%の水酸化カリウム水溶液 22 質量部とを混合し攪拌した後、ウォーターバス温度 45℃、40 hPa の減圧条件で前記メチルエチルケトンを除去することによって、固形分 20 質量%のスチレン-アクリル酸樹脂水溶液 X を得た。

[0098] (分散液 (B-1) の調製)

金属製ビーカーに、前記自己分散性顔料 (b-1) 15 質量部とイオン交換水 85 質量部と 34 質量%水酸化カリウム水溶液 0.55 質量部とを供給し、攪拌することによって混合物を得た。

[0099] 次に、下記超音波分散機を用いて、前記混合物を超音波分散処理した。超音波処理時間は 3 分間とした。前記超音波分散処理によって前記混合物に与

えられたエネルギーが、前記自己分散性顔料（b-1）1 g 0.7 W/gとなるよう調整した。

[0100] 超音波分散機（h i e l s c h e r社製UP200St）

最大出力：200W

周波数：20KHz

[0101] 次に、前記超音波分散処理して得られた分散液を30分間静置した。前記静置後の分散液に、前記スチレン-アクリル樹脂水溶液X15質量部を添加し十分に攪拌し、イオン交換水で顔料濃度を調整することによって、体積平均粒子径110nmの分散物（B-1）がイオン交換水に分散した顔料濃度12質量%の分散液（B-1）を得た。

[0102] （自己分散性顔料（b-2）の調製）

前記NIPex90（Orion Engineered Carbons社製、カーボンブラック）の代わりに、MA77（三菱ケミカル株式会社製、カーボンブラック）を使用すること以外は、前記「（自己分散性顔料（b-1）の調製）」に記載した方法と同様の方法で自己分散性顔料（b-2）を得た。

[0103] （分散液（B-2）の調製）

前記自己分散性顔料（b-1）の代わりに前記自己分散性顔料（b-2）を使用すること以外は、前記「（分散液（B-1）の調製）」に記載した方法と同様の方法で、体積平均粒子径145nmの分散物（B-2）がイオン交換水に分散した顔料濃度12質量%の分散液（B-2）を得た。

[0104] （自己分散性顔料（b-3）の調製）

前記NIPex90（Orion Engineered Carbons社製、カーボンブラック）の代わりに、NIPex150（Orion Engineered Carbons社製、カーボンブラック）を使用すること以外は、前記「（自己分散性顔料（b-1）の調製）」に記載した方法と同様の方法で自己分散性顔料（b-3）を得た。

[0105] （分散液（B-3）の調製）

前記自己分散性顔料（b-1）の代わりに前記自己分散性顔料（b-3）を使用すること以外は、前記「（分散液（B-1）の調製）」に記載した方法と同様の方法で、体積平均粒子径170nmの分散物（B-3）がイオン交換水に分散した顔料濃度12質量%の分散液（B-3）を得た。

[0106] （自己分散性顔料（b-4）の調製）

前記NIPex90（Orion Engineered Carbons社製、カーボンブラック）の代わりに、MA14（三菱ケミカル株式会社製、カーボンブラック）を使用すること以外は、前記「（自己分散性顔料（b-1）の調製）」に記載した方法と同様の方法で自己分散性顔料（b-4）を得た。

[0107] （分散液（B-4）の調製）

前記自己分散性顔料（b-1）の代わりに前記自己分散性顔料（b-4）を使用すること以外は、前記「（分散液（B-1）の調製）」に記載した方法と同様の方法で、体積平均粒子径223nmの分散物（B-4）がイオン交換水に分散した顔料濃度12質量%の分散液（B-4）を得た。

[0108] （実施例1）

前記で得た分散液（A-1）60質量部と、前記で得た分散液（B-1）40質量部とを混合し、スターラーで10分間攪拌後、1.2μmのフィルター（ポール社製）でろ過することによって、顔料濃度12質量%の水性顔料分散体を得た。

[0109] ＜インクジェット記録用水性インクの製造方法＞

前記水性顔料分散体50質量部と、2-ピロリジノン8質量部と、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル8質量部と、精製グリセリン3質量部と、サーフィノール440（エアプロダクツ社製）0.5質量部と、イオン交換水30.5質量部とを混合することによって、顔料濃度6質量%のインクジェット記録用水性インクを得た。

[0110] （実施例2）

前記分散液（A-1）60質量部及び前記分散液（B-1）40質量部の

代わりに、前記分散液（A－1）80質量部及び前記分散液（B－1）20質量部を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0111] （実施例3）

前記分散液（A－1）60質量部及び前記分散液（B－1）40質量部の代わりに、前記分散液（A－2）45質量部及び前記分散液（B－1）55質量部を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0112] （実施例4）

前記分散液（A－1）60質量部及び前記分散液（B－1）40質量部の代わりに、前記分散液（A－2）20質量部及び前記分散液（B－1）80質量部を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0113] （実施例5）

前記分散液（A－1）60質量部及び前記分散液（B－1）40質量部の代わりに、前記分散液（A－2）50質量部及び前記分散液（B－1）50質量部を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0114] （実施例6）

前記分散液（A－1）60質量部及び前記分散液（B－1）40質量部の代わりに、前記分散液（A－1）60質量部及び前記分散液（B－2）40質量部を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0115] （実施例7）

前記分散液（A－1）60質量部及び前記分散液（B－1）40質量部の代わりに、前記分散液（A－2）80質量部及び前記分散液（B－2）20質量部を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0116] (実施例 8)

前記分散液 (A-1) 60 質量部及び前記分散液 (B-1) 40 質量部の代わりに、前記分散液 (A-2) 70 質量部及び前記分散液 (B-2) 30 質量部を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0117] (実施例 9)

前記分散液 (A-1) 60 質量部及び前記分散液 (B-1) 40 質量部の代わりに、前記分散液 (A-2) 50 質量部及び前記分散液 (B-2) 50 質量部を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0118] (実施例 10)

前記分散液 (A-1) 60 質量部及び前記分散液 (B-1) 40 質量部の代わりに、前記分散液 (A-2) 35 質量部及び前記分散液 (B-2) 65 質量部を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0119] (実施例 11)

前記分散液 (A-1) 60 質量部及び前記分散液 (B-1) 40 質量部の代わりに、前記分散液 (A-3) 70 質量部及び前記分散液 (B-2) 30 質量部を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0120] (実施例 12)

前記分散液 (A-1) 60 質量部及び前記分散液 (B-1) 40 質量部の代わりに、前記分散液 (A-1) 40 質量部及び前記分散液 (B-3) 60 質量部を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0121] (実施例 13)

前記分散液 (A-1) 60 質量部及び前記分散液 (B-1) 40 質量部の代わりに、前記分散液 (A-2) 50 質量部及び前記分散液 (B-3) 50

質量部を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0122] (実施例 1 4)

前記分散液 (A-1) 60 質量部及び前記分散液 (B-1) 40 質量部の代わりに、前記分散液 (A-2) 60 質量部及び前記分散液 (B-3) 40 質量部を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0123] (実施例 1 5)

前記分散液 (A-1) 60 質量部及び前記分散液 (B-1) 40 質量部の代わりに、前記分散液 (A-3) 60 質量部及び前記分散液 (B-3) 40 質量部を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0124] (比較例 1)

前記分散液 (A-1) 60 質量部及び前記分散液 (B-1) 40 質量部の代わりに、前記分散液 (A-1) 50 質量部及び前記分散液 (B-4) 50 質量部を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0125] (比較例 2)

前記分散液 (A-1) 60 質量部及び前記分散液 (B-1) 40 質量部の代わりに、前記分散液 (A-2) 70 質量部及び前記分散液 (B-4) 30 質量部を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0126] (比較例 3)

前記分散液 (A-1) 60 質量部及び前記分散液 (B-1) 40 質量部の代わりに、前記分散液 (A-3) 50 質量部及び前記分散液 (B-4) 50 質量部を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0127] (比較例 4)

前記分散液（A－１）６０質量部及び前記分散液（B－１）４０質量部の代わりに、前記分散液（A－４）５０質量部及び前記分散液（B－１）５０質量部を使用したこと以外は、実施例１と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0128] （比較例５）

前記分散液（A－１）６０質量部及び前記分散液（B－１）４０質量部の代わりに、前記分散液（A－４）５０質量部及び前記分散液（B－２）５０質量部を使用したこと以外は、実施例１と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0129] （比較例６）

前記分散液（A－１）６０質量部及び前記分散液（B－１）４０質量部の代わりに、前記分散液（A－４）５０質量部及び前記分散液（B－３）５０質量部を使用したこと以外は、実施例１と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0130] （比較例７）

前記分散液（A－１）６０質量部及び前記分散液（B－１）４０質量部の代わりに、前記分散液（A－１）１００質量部を使用したこと以外は、実施例１と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0131] （比較例８）

前記分散液（A－１）６０質量部及び前記分散液（B－１）４０質量部の代わりに、前記分散液（A－２）１００質量部を使用したこと以外は、実施例１と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0132] （比較例９）

前記分散液（A－１）６０質量部及び前記分散液（B－１）４０質量部の代わりに、前記分散液（A－３）１００質量部を使用したこと以外は、実施例１と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

得た。

[0133] (比較例 1 0)

前記分散液 (A-1) 60 質量部及び前記分散液 (B-1) 40 質量部の代わりに、前記分散液 (A-4) 100 質量部を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0134] (比較例 1 1)

前記分散液 (A-1) 60 質量部及び前記分散液 (B-1) 40 質量部の代わりに、前記分散液 (B-1) 100 質量部を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0135] (比較例 1 2)

前記分散液 (A-1) 60 質量部及び前記分散液 (B-1) 40 質量部の代わりに、前記分散液 (B-2) 100 質量部を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0136] (比較例 1 3)

前記分散液 (A-1) 60 質量部及び前記分散液 (B-1) 40 質量部の代わりに、前記分散液 (B-3) 100 質量部を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0137] (比較例 1 4)

前記分散液 (A-1) 60 質量部及び前記分散液 (B-1) 40 質量部の代わりに、前記分散液 (B-4) 100 質量部を使用したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを得た。

[0138] <顔料の一次粒子径測定方法>

顔料 (a) 及び自己分散型顔料 (b) の一次粒子径 D (nm) は、下記の

ようにして求めた。はじめに、コロジオン膜付きメッシュに、顔料濃度 1 質量%の水性顔料分散体を滴下し乾燥させた。その表面を、STEM（走査透過電子顕微鏡）を用いて観察した（JEOL 製 JSM-7500FA）。加速電圧は 30 kV とし、観察倍率は 5000 倍から 200,000 倍の範囲で観察試料に応じて、観察しやすい倍率に設定した。前記方法で観察された画像に基づき、前記顔料（a）及び自己分散型顔料（b）を形成する最小単位の粒子径（一次粒子径）を 100 点測定し平均化した値を、本発明でいう一次粒子径 D（nm）とした。

[0139] <分散物（A）及び分散物（B）の体積平均粒子径の測定方法>

後述する分散液（A-1）～（A-4）、分散液（B-1）～分散液（B-4）、ならびに、実施例及び比較例の水性顔料分散体を、それぞれイオン交換水で 10000 倍に希釈したものを試料とした。

[0140] 次に、前記試料 4 ml をセルにいれ、マイクロトラック・ベル株式会社製ナノトラック粒度分布計「UPA150」を用い、25℃環境下で、レーザー光の散乱光を検出することにより、体積平均粒子径（MV）を測定した。

[0141] 1 つの試料に対し体積平均粒子径を 3 回測定し平均値を算出した。前記平均値の小数点以下一桁目を四捨五入した値を、本願発明特定事項の体積平均粒子径の値（単位：nm）とした。この際の測定条件は、溶媒名：水、溶媒屈折率：1.333、粒子透過性：吸収、密度：1.45、粒子形状：非球形とした。

[0142] <粘度変化に基づく保存安定性の評価>

実施例及び比較例で得た水性顔料分散体の製造直後の粘度⁰を、Viscometer TV-20（東機産業株式会社）を用いて、25℃、10～100 rpm の条件で測定した。

次に、前記水性顔料分散体を、ポリエチレン容器に密封し、60℃雰囲気下に 28 日間保存した。次に、前記保存後の前記水性顔料分散体の粘度¹を、Viscometer TV-20（東機産業株式会社）を用いて、25℃、10～100 rpm の条件で測定した。

前記水性顔料分散体の粘度⁰及び粘度¹と、式〔変化率（％）＝（粘度¹／粘度⁰）×１００〕に基づき、粘度の変化率を算出した。

[0143] ○：水性顔料分散体の粘度の変化率が１．２未満

△：水性顔料分散体の粘度の変化率が１．２以上で１．７未満

×：水性顔料分散体の変化率が１．７以上

[0144] ＜印刷＞

前記した方法で製造したインクジェット記録用水性インクを、製造後２４時間静置した。その後、インクジェット記録用水性インクを、市販のインクジェットプリンターのカートリッジに充填し、普通紙（普通紙High-White）と写真紙（Advanced Photo Paper HP製）に、画像濃度設定１００％設定の印刷パターンを印刷した。

[0145] ＜普通紙における光学濃度（OD）評価＞

前記普通紙に前記インクジェット記録用水性インクを印刷した後、印刷物を常温環境下に１日放置した。

次に、前記印刷物の印刷部の光学濃度（OD）を、分光光度計「Gretag Macbeth Spectro Scan Transmission」（X-Rite社）を用いて、D65光源、フィルターなし、視野角２°の条件で測定し、以下の評価基準にしたがい、光学濃度を評価した。

[0146] 評価基準：

○：１．３０以上、

△：１．１０以上で１．３０未満

×：１．１０未満

[0147] ＜写真紙における光沢（Gloss）評価＞

前記普通紙に前記インクジェット記録用水性インクを印刷した後、印刷物を常温環境下に１日放置した。

次に、前記印刷物の印刷部の光沢（Gloss）を、分光光度計「micro-haze plus」（BYK-Gardner社）を用いて、視野角２０°の条件で測定し、以下の評価基準にしたがい、光沢を評価した。

[0148] 評価基準：

○：50以上、

△：20以上で50未満

×：20未満

[0149] [表1]

顔料(a)／nm				顔料(b)／nm			
#2650	#2300	#650B	#85	b-1	b-2	b-3	b-4
13	15	22	40	14	23	25	40

[0150] [表2]

分散物(A)／nm				分散物(B)／nm			
A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3	B-4
41	53	69	120	110	145	170	223

[0151]

[表3]

	(顔料 (a) の一次粒子径) / (自己分散性顔料 (b) の一次粒子径)	水性顔料分散体				印刷評価	
		質量比率%		体積平均粒子径 A + B	保存安定性	普通紙	光沢紙
		A	B			OD	Gloss
実施例 1	0.93	60	40	87nm	○	△	○
実施例 2	0.93	80	20	82nm	○	△	○
実施例 3	1.07	45	55	93nm	○	△	○
実施例 4	1.07	20	80	97nm	△	○	○
実施例 5	1.07	50	50	95nm	○	△	○
実施例 6	0.57	60	40	121nm	○	○	○
実施例 7	0.65	80	20	118nm	○	○	○
実施例 8	0.65	70	30	120nm	○	○	○
実施例 9	0.65	50	50	123nm	○	○	○
実施例 1 0	0.65	35	65	128nm	○	○	○
実施例 1 1	0.96	70	30	132nm	○	○	○
実施例 1 2	0.52	40	60	130nm	○	○	○
実施例 1 3	0.60	50	50	135nm	○	○	△
実施例 1 4	0.60	60	40	131nm	○	○	△
実施例 1 5	0.88	60	40	140nm	○	○	△
比較例 1	0.33	50	50	193nm	○	○	×
比較例 2	0.38	70	30	187nm	○	○	×
比較例 3	0.55	50	50	171nm	○	○	×
比較例 4	2.86	50	50	135nm	△	○	×
比較例 5	1.74	50	50	138nm	○	△	×
比較例 6	1.60	50	50	145nm	○	△	×
比較例 7	-	50	50	41nm	○	×	○
比較例 8	-	70	30	53nm	○	×	○
比較例 9	-	50	50	62nm	○	×	○
比較例 1 0	-	100	0	120nm	○	×	○
比較例 1 1	-	0	100	110nm	△	○	×
比較例 1 2	-	0	100	145nm	△	○	×
比較例 1 3	-	0	100	152nm	×	○	×
比較例 1 4	-	0	100	223nm	×	○	×

請求の範囲

- [請求項1] 水性媒体と、分散物（A）と、分散物（B）とを含有する水性顔料分散体であって、前記分散物（A）は、顔料（a）及び顔料分散樹脂を含むものであり、前記分散物（A）の体積平均粒子径が40nm以上70nm未満であり、
前記分散物（B）は自己分散性顔料（b）を含むものであり、前記分散物（B）の体積平均粒子径が70nm以上210nm以下であることを特徴とする水性顔料分散体。
- [請求項2] 前記自己分散性顔料（b）の一次粒子径に対する前記顔料（a）の一次粒子径の比〔顔料（a）の一次粒子径／自己分散性顔料（b）の一次粒子径〕が0.5～1.5の範囲である請求項1に記載の水性顔料分散体。
- [請求項3] 前記分散物（B）に対する前記分散物（A）の質量割合〔分散物（A）／分散物（B）〕が0.25～4.0の範囲である請求項1または2に記載の水性顔料分散体。
- [請求項4] 前記顔料分散樹脂がスチレンーアクリル酸共重合体である請求項1～3のいずれか1項に記載の水性顔料分散体。
- [請求項5] 前記顔料分散樹脂が、6000～25000の範囲の重量平均分子量を有するものである請求項4に記載の水性顔料分散体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/021825

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D17/00 (2006.01) i, B41J2/01 (2006.01) i, B41M5/00 (2006.01) i,
C09D11/322 (2014.01) 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)

Int.Cl. C09D17/00, B41J2/01, B41M5/00, C09D11/322

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-239589 A (CANON INC.) 05 September 2000, entire text & US 6387168 B1, entire text	1-5
A	WO 2016/039128 A1 (DIC CORPORATION) 17 March 2016, entire text & US 2017/0253754 A1, entire text	1-5
A	WO 2004/092285 A1 (SEIKO EPSON CORP.) 28 October 2004, entire text & US 2005/0228069 A1, entire text & EP 1614721 A1 & CN 1697861 A	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 August 2018 (20.08.2018)

Date of mailing of the international search report
28 August 2018 (28.08.2018)

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/JP2018/021825

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-239392 A (MIKUNI COLOR CO., LTD.) 05 September 2000, entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2011-190400 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 29 September 2011, entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2008-266488 A (KAO CORP.) 06 November 2008, entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2008-045023 A (RICOH CO., LTD.) 28 February 2008, entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2007-119512 A (SEIKO EPSON CORP.) 17 May 2007, entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2010-508426 A (SENSIENT COLORS INC.) 18 March 2010, entire text & US 2008/0115695 A1, entire text & US 2011/0239903 A1 & WO 2008/055244 A2	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D17/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09D11/322(2014.01)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. C09D17/00, B41J2/01, B41M5/00, C09D11/322

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
A	JP 2000-239589 A（キヤノン株式会社）2000.09.05, 全文 & US 6387168 B1, 全文	1-5
A	WO 2016/039128 A1（DIC株式会社）2016.03.17, 全文 & US 2017/0253754 A1, 全文	1-5
A	WO 2004/092285 A1（セイコーエプソン株式会社）2004.10.28, 全文 & US 2005/0228069 A1, 全文 & EP 1614721 A1 & CN 1697861 A	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

20.08.2018

国際調査報告の発送日

28.08.2018

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）

田澤 俊樹

4Z

3836

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	JP 2000-239392 A (御国色素株式会社) 2000.09.05, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2011-190400 A (三菱化学株式会社) 2011.09.29, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2008-266488 A (花王株式会社) 2008.11.06, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2008-045023 A (株式会社リコー) 2008.02.28, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2007-119512 A (セイコーエプソン株式会社) 2007.05.17, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2010-508426 A (センシエント・カラーズ・インコーポレーテッド) 2010.03.18, 全文 & US 2008/0115695 A1, 全文 & US 2011/0239903 A1 & WO 2008/055244 A2	1-5