

(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
2014 年 5 月 15 日(15.05.2014)



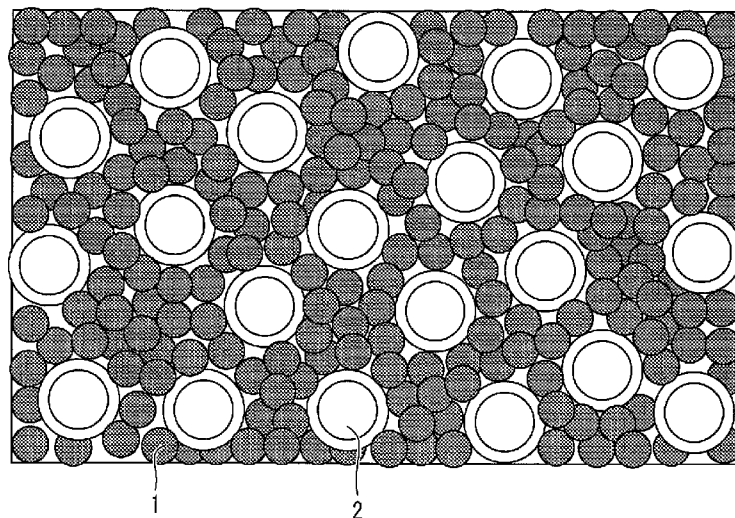
(10) 国際公開番号

WO 2014/073680 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080424
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 11 日(11.11.2013)
- (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 2012-248853 2012 年 11 月 12 日(12.11.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社ミマキエンジニアリング(MI-MAKI ENGINEERING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3890512 長野県東御市滋野乙 2 1 8 2 - 3 Nagano (JP).
- (72) 発明者: 大西 勝(OHNISHI, Masaru); 〒3890512 長野県東御市滋野乙 2 1 8 2 - 3 株式会社ミマキエンジニアリング内 Nagano (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人綿貫国際特許・商標事務所(WATANUKI PATENT SERVICE BUREAU); 〒3800935 長野県長野市中御所 3 丁目 1 2 番 9 号 Nagano (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, LT, 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, 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: INK FOR INKJET PRINTING

(54) 発明の名称: インクジェット印刷用インク



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a white ink for inkjet printing. To solve said problem, this ink for inkjet printing contains the following: white pigment particles (1); and hollow pigment particles (2) that have internal voids.

(57) 要約: 白色のインクジェット印刷用インクを提供することを課題とする。 解決手段として、インクジェット印刷用インクは、白色顔料粒子 (1) と、内部に空洞を有する中空顔料粒子 (2) とを含む。

WO 2014/073680 A1

明 細 書

発明の名称： インクジェット印刷用インク

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット印刷用インクに関する。

背景技術

[0002] 記録媒体を白色に塗工する方法として、特許文献１に記載の方法が知られている。特許文献１に記載の方法においては、パルプを主原料とする原紙の片面または両面に、塗工成分が主成分として顔料及び接着剤からなり、該顔料には平均粒子径 $1.5\mu\text{m}$ 以上のカオリンを $30\sim 65$ 質量部、平均粒子径 $0.9\mu\text{m}$ 以下のカオリンを $5\sim 30$ 質量部、中空顔料を $0.5\sim 3.0$ 質量部を含有するものであり、該塗工成分をブレード方式の塗工装置を用いて $10\sim 25\text{g}/\text{m}^2$ 単層の塗工層を設けている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開 $2003-268694$ 号公報（ 2003 年 9 月 25 日公開）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献１に記載の塗工成分は、顔料の平均粒子径が大きいため、インクジェット印刷用のインクとして用いることができない。

[0005] 本発明は、上述した問題点を鑑みてなされたものであり、白色のインクジェット印刷用インクを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明に係るインクジェット印刷用インクは、上記の課題を解決するために、白色顔料粒子と、内部に空洞を有する中空顔料粒子とを含むことを特徴としている。

[0007] 上記の構成によれば、白色顔料粒子と中空顔料粒子との界面、白色顔料粒

子及び中空顔料粒子の表面などにおいて、光が拡散または乱反射するため、白色のインクジェット印刷用インクを提供することができる。

[0008] また、本発明に係るインクジェット印刷用インクにおいて、中空顔料粒子は内部に空洞を有するため、比重が軽く、インク中にて沈降しない。そのため、上記インクジェット印刷用インクは、インクジェット印刷時の吐出安定性に優れている。

[0009] 本発明に係るインクジェット印刷用インクでは、上記白色顔料粒子の平均粒子径は、10 nm以上、200 nm以下であることが好ましい。

[0010] 上記の構成によれば、インクジェット印刷用インク中での粒子の沈降を抑制することができるので、インクジェット印刷時の吐出安定性に優れたインクを提供することができる。また、白色顔料粒子の平均粒子径が10 nm以上であるので、インクジェット印刷用インクにおいて、入射した光が好適に拡散または乱反射し、拡散または乱反射せずにインク内を光が通過することを抑制でき、白色度の高いインクを提供することができる。

[0011] 本発明に係るインクジェット印刷用インクでは、上記白色顔料粒子と上記中空顔料粒子との総体積に対する、上記白色顔料粒子の含有体積比率が、30体積%以上、80体積%以下であることが好ましい。

[0012] 上記構成によれば、インクジェット印刷時におけるインクジェット印刷用インクの吐出安定性を向上させることができるとともに、白色度の高いインクジェット印刷用インクを提供することができる。

[0013] 本発明に係るインクジェット印刷用インクでは、上記白色顔料粒子は、酸化チタン粒子であることが好ましい。

[0014] 上記構成によれば、白色顔料粒子として酸化チタンを用いているので、白色度の高いインクジェット印刷用インクを好適に提供することができる。なお、白色顔料粒子は、可視光領域で透明であり、屈折率が高いほどよい。

[0015] 本発明に係るインクジェット印刷用インクでは、上記中空顔料粒子は、アクリル樹脂、スチレン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、及びメタクリル酸メチル樹脂からなる群より選択される樹脂から形成されたものであることが好

ましい。

[0016] 上記構成によれば、中空顔料粒子として上記樹脂を用いるので、吐出安定性に優れたインクジェット印刷用インクを提供することができる。

[0017] 本発明に係るインクジェット印刷用インクでは、上記中空顔料粒子の平均粒子径は、 $0.05\mu\text{m}$ 以上、 $3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0018] 上記構成によれば、中空顔料粒子の平均粒子径が上記範囲内であるので、インクジェット印刷でのインクジェット印刷用インクの吐出安定性を向上させることができる。

[0019] 本発明に係るインクジェット印刷用インクは、水性インク、ラテックスインク、ソルベントインク、及びUV硬化型インクからなる群より選択されることが好ましい。

[0020] 上記構成によれば、種々のインクにおいて、白色度が高く、かつ、吐出安定性が優れたインクジェット印刷用インクを提供することができる。

発明の効果

[0021] 本発明に係るインクジェット印刷用インクは、白色顔料粒子と、内部に空洞を有する中空顔料粒子とを含んでおり、中空顔料粒子中の空気と白色顔料粒子との屈折率の差が大きく、両者の境界での乱反射が大きくなるため、白色度が高く、かつ、吐出安定性が優れたインクジェット印刷用インクを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の一実施形態に係るインクジェット印刷用インクの構成を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施の形態について、図1を参照して詳細に説明する。図1は、本発明の一実施形態に係るインクジェット印刷用インクの構成を示す模式図である。

[0024] [インクジェット印刷用インク]

本発明の一実施形態に係るインクジェット印刷用インクは、白色顔料粒子

1 と、内部に空洞を有する中空顔料粒子 2 とを含むことを特徴としている。

[0025] 本実施形態においては、インクジェット印刷用インクは、インクジェット印刷装置のインクジェットヘッドから吐出されるインクを意図している。

[0026] (白色顔料粒子)

白色顔料粒子 1 は、白色の顔料である。白色顔料粒子 1 としては、白色の顔料であれば限定されないが、金属元素を含む白色の顔料であることが好ましい。白色顔料粒子 1 としては、例えば、酸化チタン粒子、酸化亜鉛、カオリン、炭酸カルシウム、鉛白、酸化マグネシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。この中でも白色顔料粒子 1 は、酸化チタン粒子であることが好ましい。白色顔料粒子 1 として酸化チタン粒子を用いることにより、白色度の高いインクジェット印刷用インクを好適に提供することができる。なお、白色顔料粒子は、可視光領域で透明であり、屈折率が大きいほどよい。

[0027] ここで、インク中に含まれる粒子における、ブラウン運動と沈降との関係について説明する。インク中において、粒子は、インク中の他の分子と衝突することによりブラウン運動している。インク中の粒子は、その粒子径に応じて比重が変化し、比重の変化に伴って沈降速度が変化するが、粒子の沈降速度に及ぼすブラウン運動の影響が、粒子の沈降速度に及ぼす比重の影響よりも大きい場合、粒子は沈降しない。

[0028] 一般に、粒子の粒子径が小さくなるほど、ブラウン運動は活発になるため、粒子の沈降速度が速くなり、粒子の粒子径が大きくなるほど、ブラウン運動は緩慢になるため、粒子の沈降速度が遅くなる。一方、粒子の粒子径に着目したとき、粒子径が大きくなるほど比重が重くなるため沈降速度が速くなり、粒子径が小さくなるほど比重が軽くなるため沈降速度が遅くなる。すなわち、粒子の粒子径を小さくしすぎると比重の提供は受けないが、ブラウン運動の影響により沈降速度が上昇し、粒子の粒子径を大きくしすぎるとブラウン運動の影響は受けないが、比重の増加により沈降速度が上昇する。

[0029] したがって、インクジェット印刷用インクにおいては、ブラウン運動及び比重の両方を考慮した上で、沈降が生じないように白色顔料粒子 1 の粒子径

を設定することが好ましい。すなわち、白色顔料粒子 1 の平均粒子径は、10 nm 以上、200 nm 以下であることが好ましい。

[0030] 白色顔料粒子 1 の平均粒子径は、10 nm 以上、200 nm 以下であることによって、インク中における白色顔料粒子 1 の沈降を防ぎ、吐出安定性に優れたインクを提供することができる。

[0031] 一方、白色顔料粒子 1 の平均粒子径が200 nmより大きく、500 nm 以下である場合、インクに入射した光が拡散または乱反射するため、白色度は高くなるが、沈降が著しくなり、安定したインクジェット印刷用インクを提供することが困難である。

[0032] 白色顔料粒子 1 としては、市販されているものを用いることができ、例えば、堺化学株式会社製の白色顔料を用いることができる。

[0033] (中空顔料粒子)

中空顔料粒子 2 は、内部に空洞を有する粒子である。中空顔料粒子 2 は、内部に空洞を有するため、比重が軽く、インク中にて沈降しない。そのため、中空顔料粒子 2 を含むインクジェット印刷用インクは、インクジェット印刷時の吐出安定性に優れている。したがって、インクジェット印刷装置を用いてインクを吐出するとき、カートリッジ内や、インクの循環経路内等においてインクを振動させて粒子の沈降を防ぐ必要がない。また、中空顔料粒子 2 は、内部に空洞を有しているため、当該粒子と空洞との界面でも光を乱反射または拡散させることができる。

[0034] 中空顔料粒子 2 としては、内部に空洞を有していれば限定されないが、例えば、アクリル樹脂、スチレン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、メタクリル酸メチル樹脂等が挙げられる。インクジェット印刷用インクにて中空顔料粒子 2 として上記樹脂を用いることにより、吐出安定性に優れたインクジェット印刷用インクを好適に生成することができる。

[0035] 中空顔料粒子 2 の平均粒子径は、0.05 μ m 以上、3 μ m 以下であることが好ましく、0.1 μ m 以上、1 μ m 以下であることがより好ましい。インクジェット印刷用インクにて中空顔料粒子 2 の平均粒子径が上記範囲内で

あることにより、インクジェット印刷での上記インクジェット印刷用インクの吐出安定性を向上させることができる。公知の方法を用いることによって、中空顔料粒子2の平均粒子径を、上記の範囲にすることができるが、例えば、乳化重合中の粒子モルフォロジー制御法等の方法を用いてもよい。

[0036] 中空顔料粒子2としては、市販のものを用いることができ、例えば、JSR株式会社製の高架橋中空粒子、高中空率中空粒子等を用いることができる。また、中空顔料粒子2を公知の方法により生成してもよく、例えば、特開2002-241448号公報、特開2002-105148号公報、特開2001-240627号公報に記載の方法を用いて生成することができる。

[0037] なお、中空顔料粒子2の空孔率は、10%以上、95%以下であることが好ましい。空孔率が上記範囲内の中空顔料粒子を用いることによって、より吐出安定性に優れたインクを提供することができる。このような空孔率の中空顔料粒子は、例えば、乳化重合中の粒子モルフォロジー制御法等のような公知の方法により生成することができる。

[0038] また、本実施形態に係るインクジェット印刷用インクは、白色顔料粒子1と中空顔料粒子2との総体積に対する、白色顔料粒子1の含有体積比率が、30体積%以上、80体積%以下であることが好ましく、50体積%以上、70体積%以下であることがより好ましい。白色顔料粒子1の含有体積比率が上記範囲内であることにより、インクジェット印刷での上記インクジェット印刷用インクの吐出安定性を向上させることができるとともに、白色度の高いインクを提供することができる。

[0039] 上述したように、本実施形態に係るインクジェット印刷用インクによれば、白色顔料粒子1と中空顔料粒子2との界面、白色顔料粒子1及び中空顔料粒子2の表面などにおいて、光が拡散または乱反射するため、白色度の高いインクジェット印刷用インクを提供することができる。また、本実施形態に係るインクジェット印刷用インクによれば、インク中に含まれる粒子の沈降が抑制できるため、吐出安定性に優れたインクを提供することができる。

[0040] (他の成分)

インクジェット印刷用インクは、白色顔料粒子 1 及び中空顔料粒子 2 以外に、他の成分を適宜含んでもよい。例えば、溶媒（有機溶媒、水など）、紫外線の照射により硬化する紫外線硬化型樹脂、電子線の照射により硬化する電子線硬化型樹脂、エポキシ樹脂等のように熱で硬化する熱硬化型樹脂、乾燥させることで硬化する熱乾燥型硬化樹脂、その他の添加剤等が挙げられる。また、インクジェット印刷用インクは、紫外線の照射により重合する硬化型モノマー又は硬化型オリゴマー、重合開始剤等をさらに含んでもよい。

[0041] <溶媒>

本実施形態に係るインクジェット印刷用インクは、水以外の溶媒を含むソルベントインクまたは水を含む水性インクであってもよい。溶媒としては、例えば、水、プロピ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、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、ジプロピ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メチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノブチルエーテルプロピオネート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテルブチレート、エチレングリコールモノエチルエーテルブチレート、エチレングリコールモノブチルエーテルブチレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルブチレート、ジエチレングリコー

ルモノエチルエーテルブチレート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルブチレート、プロピレングリコールモノメチルエーテルブチレート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルブチレート等のグリコールエーテル類、グリコールエーテルアセテート類が挙げられる。

[0042] また、上記の他に、溶媒は、炭化水素系溶媒であってもよい。炭化水素系溶媒としては、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼンなどが挙げられる。

[0043] また、上記の他に、溶媒は、エステル系溶媒であってもよい。エステル系溶媒としては、例えば、ギ酸プロピル、ギ酸-*n*-ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸エチル、酢酸-*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸第二ブチル、酢酸-*n*-アミル、酢酸イソアミル、酢酸メチルイソアミル、酢酸第二ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-*n*-ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、乳酸メチル、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

[0044] また、上記の他に、溶媒は、ケトン系溶媒であってもよい。ケトン系溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、ジ-*n*-プロピルケトン、メシチルオキシドなどが挙げられる。

[0045] 本実施形態にて用いる溶媒は、以上の溶媒の群から選ばれる少なくとも一つ以上であることが好ましい。

[0046] (UVインク)

UVインクの場合は光硬化開始剤、光硬化増感剤を含む硬化型モノマー又は硬化型オリゴマーを用いればよい。

[0047] (硬化型モノマーおよび硬化型オリゴマー)

本発明の一実施形態に係るインクジェット印刷用インクは、紫外線の照射

により重合する硬化型モノマー及び硬化型オリゴマーの少なくとも一種を含んでいるUV硬化型インクであってもよい。なお、本明細書において「硬化型モノマー」は、外部から刺激を与えることによって、重合し、硬化した樹脂を形成するモノマーであり、「硬化型オリゴマー」は、外部から刺激を与えることによって、重合し、硬化した樹脂を形成するオリゴマーである。硬化型モノマー及び硬化型オリゴマーとしては、下記のラジカル重合又はカチオン重合タイプのものが挙げられる。

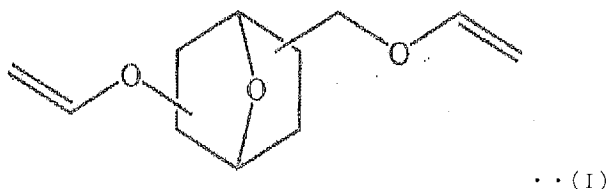
[0048] 硬化型モノマーとしては、例えば、低粘度アクリルモノマー、ビニルエーテル類、オキセタン系モノマー又は環状脂肪族エポキシモノマー等が挙げられる。硬化型オリゴマーとしては、例えば、アクリル系オリゴマーが挙げられる。

[0049] 低粘度アクリルモノマーは、ラジカル重合により重合し、硬化した樹脂を形成する。低粘度アクリルモノマーとしては、例えば、メトキシポリエチレングリコール（ $n=3$ 又は 9 ）アクリレート、フェノキシエチレングリコールアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコール（ $n=2$ 、 4 又は 9 ）メタアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、 β -カルボキシエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、ダイアセトンアクリルアミド、ビニルホルムアミド、N-ビニルピロリドン、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2POネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコール（ $n=4$ 又は 9 ）ジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ナノエチレングリオールジアメタクリレート、ポリプロピレングリコール（ $n=2$ 、 4 又は 9 ）ジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、グリセリンジメタクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、変性エポキシ化ポリエチレングリコールジアクリレート、アクリル酸-2-（2-ビニロキシエトキシ）エチル、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化グリセリントリアクリレート（EO20モル）、

又は、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート等が挙げられる。

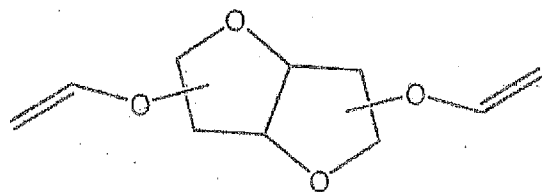
[0050] ビニルエーテル類は、カチオン重合により重合し、硬化した樹脂を形成する。ビニルエーテル類としては、例えば、ヒドロキシブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、プロピレンカーボネートのプロペニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、シクロヘキサニルビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、アリルビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、ノナジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジオールビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、VEEAアクリル酸-2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル、又は、VEEMメタクリル酸-2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル等が挙げられる。また、ビニルエーテル類の硬化型モノマーとしては、例えば、以下の式(1)又は(11)の化学式で表わされるモノマーが挙げられる。

[0051] [化1]



[0052]

[化2]



・・(I I)

[0053] オキセタン系モノマーは、カチオン重合により重合し、硬化した樹脂を形成する。オキセタン系モノマーとしては、例えば、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、1,4-ビス「((3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ)メチル」ベンゼン、3-エチル-3-「((3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ)メチル」オキセタン、3-エチル-3-(2-エチヘキシロキシメチル)オキセタン、又は3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン等が挙げられる。

[0054] 環状脂肪族エポキシモノマーは、カチオン重合により重合し、硬化した樹脂を形成する。環状脂肪族エポキシモノマーとしては、例えば、Daicel Chemical Industries Co.,Ltd製のCelloxide 2000、Celloxide 3000、Dow Chemical Co.製のCYRACURE UVR-6015、CYRACURE UVR-6028、CYRACURE UVR-6105、CYRACURE UVR-6128、CYRACURE ERL-4140およびその誘導体、丸善石油化学株式会社製のDCPD-EPおよびその誘導体等が挙げられる。

[0055] アクリル系オリゴマーは、カチオン重合により重合し、硬化した樹脂を形成する。アクリル系オリゴマーとしては、例えば、ハイパーブランチ型ポリエステルアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、又はエポキシアクリレート等が挙げられる。

[0056] (ラテックスインク)

本発明の一実施形態に係るインクジェット印刷用インクは、溶媒及び樹脂をさらに含み、当該樹脂が溶媒に乳濁または懸濁しているラテックスインクであってもよい。

- [0057] 樹脂が水に乳濁または懸濁しているものである水性ラテックスインクの場合、当該樹脂による水性エマルションまたは水性サスペンションが形成されているともいえる。
- [0058] 樹脂の例としては、水溶性のビニル系樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等、及びこれらの変性樹脂等が挙げられる。この中でも、より好ましくは、アクリル系樹脂、水溶性ポリウレタン系樹脂、水溶性ポリエステル系樹脂、水溶性アクリル系樹脂であり、特に好ましくはアクリル系樹脂である。水性ラテックスインクに含まれる樹脂は1種単独で用いることも2種以上を併用することも出来る。樹脂の配合量は、使用する樹脂の種類等により任意に決定できるが、例えば、水性ラテックスインクの全量に対して、1重量%以上であり、2重量%以上がより好ましく、また、20質量%以下であり、10質量%以下であることがより好ましい。
- [0059] ラテックスインクは乾燥させたり、熱を加えたりすることにより硬化できる。ただし、ラテックスインクを保護インクとして用いる場合、どのようなインクで形成された画像層に対しても、侵食することを抑制できる。従って、本発明の一実施形態に係るインクジェット印刷用インクがラテックスインクである場合、より長く平滑化のための時間を確保でき、より平滑な表面の印刷物を得ることができる。また、ラテックスインクは多様なメディアに印刷することができる。
- [0060] ラテックスインクは、樹脂を乳濁または懸濁させるための乳化剤をさらに含んでいてもよい。
- [0061] ラテックスインクにおける、溶媒には、乳濁または懸濁している樹脂の他に、溶媒に溶解している別の樹脂を含んでもよい。別の樹脂は溶媒に溶解しており、インクの粘度調整をするものであり得る。また、乾燥によって溶媒が飛ぶと、乳濁または懸濁している樹脂同士の結合により皮膜化する際に、当該別の樹脂が結着材として、乳濁または懸濁している樹脂同士をさらに強

力に結合させる機能を有するものであり得る。

[0062] 上述したような本実施形態に係るインクジェット印刷用インクは、例えば、溶媒に白色顔料粒子 1 及び中空顔料粒子 2 を加えて、これらを混合することによって製造することができる。このとき、溶媒に増粘剤、分散剤、界面活性剤、レベリング剤などを加えてもよい。

[0063] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

[0064] [付記事項]

本発明の一実施形態に係るインクジェット印刷用インクは、白色顔料粒子 1 と、内部に空洞を有する中空顔料粒子 2 とを含む。

[0065] 上記の構成によれば、白色顔料粒子 1 と中空顔料粒子 2 との界面、白色顔料粒子 1 及び中空顔料粒子 2 の表面などにおいて、光が拡散または乱反射するため、白色のインクジェット印刷用インクを提供することができる。

[0066] また、本発明に係るインクジェット印刷用インクにおいて、中空顔料粒子 2 は内部に空洞を有するため、比重が軽く、インク中にて沈降しない。そのため、上記インクジェット印刷用インクは、インクジェット印刷時の吐出安定性に優れている。

[0067] また、インクジェット印刷用インクでは、白色顔料粒子 1 の平均粒子径は、10 nm 以上、200 nm 以下である。

[0068] 上記の構成によれば、インクジェット印刷用インク中での粒子の沈降を抑制することができるので、インクジェット印刷時の吐出安定性に優れたインクを提供することができる。また、白色顔料粒子 1 の平均粒子径が 10 nm 以上であるので、インクジェット印刷用インクにおいて、入射した光が好適に拡散または乱反射し、拡散または乱反射せずにインク内を光が通過することを抑制でき、白色度の高いインクを提供することができる。

[0069] また、インクジェット印刷用インクでは、白色顔料粒子 1 と中空顔料粒子

2との総体積に対する、白色顔料粒子1の含有体積比率が、30体積%以上、80体積%以下である。

[0070] 上記構成によれば、インクジェット印刷時におけるインクジェット印刷用インクの吐出安定性を向上させることができるとともに、白色の上記インクジェット印刷用インクを好適に提供することができる。

[0071] また、インクジェット印刷用インクでは、白色顔料粒子1は、酸化チタン粒子である。

[0072] 上記の構成によれば、白色顔料粒子1として酸化チタンを用いているので、白色度の高いインクジェット印刷用インクを好適に提供することができる。なお、白色顔料粒子は、可視光領域で透明であり、屈折率が大きいほどよい。

[0073] また、インクジェット印刷用インクでは、中空顔料粒子2は、アクリル樹脂、スチレン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、及びメタクリル酸メチル樹脂からなる群より選択される樹脂から形成されたものである。

[0074] 上記の構成によれば、中空顔料粒子2として上記樹脂を用いるので、吐出安定性に優れたインクジェット印刷用インクを好適に提供することができる。

[0075] また、インクジェット印刷用インクでは、中空顔料粒子2の平均粒子径は、 $0.05\mu\text{m}$ 以上、 $3\mu\text{m}$ 以下である。

[0076] 上記の構成によれば、中空顔料粒子2の平均粒子径が上記範囲内であるので、インクジェット印刷でのインクジェット印刷用インクの吐出安定性を向上させることができる。

[0077] また、インクジェット印刷用インクは、水性インク、ラテックスインク、溶剤インク、及びUV硬化型インクからなる群より選択される。

[0078] 上記構成によれば、種々のインクにおいて、白色度が高く、かつ、吐出安定性が優れたインクジェット印刷用インクを提供することができる。

産業上の利用可能性

[0079] 本発明は、インクジェット印刷装置から吐出するインクとして利用するこ

とができる。

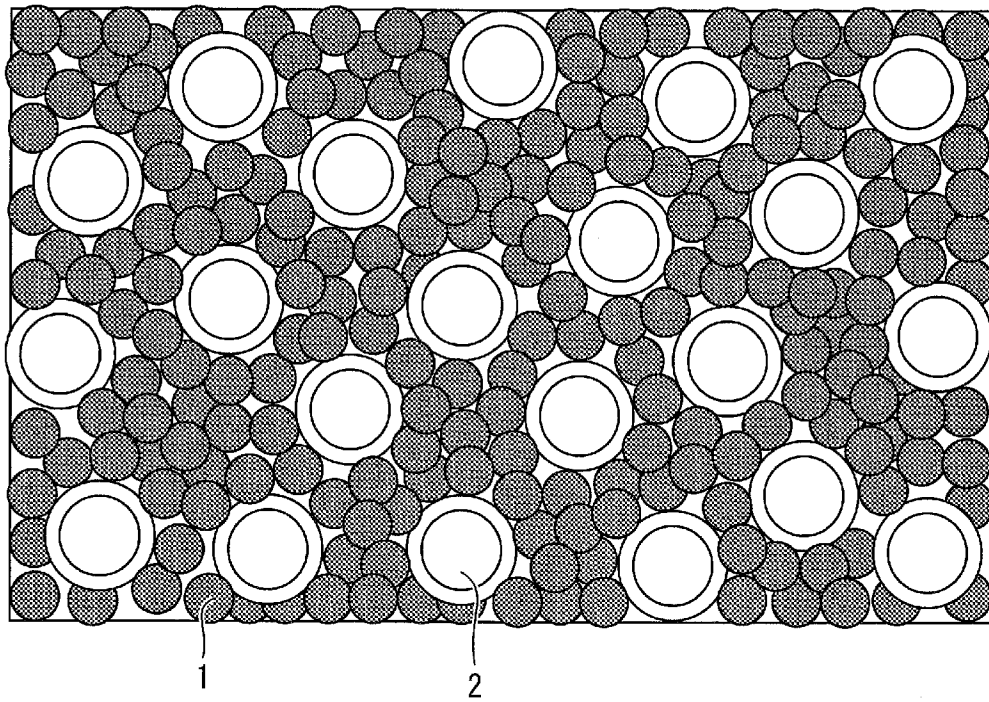
符号の説明

- [0080] 1 白色顔料粒子
 2 中空顔料粒子

請求の範囲

- [請求項1] 白色顔料粒子と、内部に空洞を有する中空顔料粒子とを含むことを特徴とするインクジェット印刷用インク。
- [請求項2] 上記白色顔料粒子の平均粒子径は、10 nm以上、200 nm以下であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット印刷用インク。
- [請求項3] 上記白色顔料粒子と上記中空顔料粒子との総体積に対する、上記白色顔料粒子の含有体積比率が、30体積%以上、80体積%以下であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット印刷用インク。
- [請求項4] 上記白色顔料粒子は、酸化チタン粒子であることを特徴とする請求項1項に記載のインクジェット印刷用インク。
- [請求項5] 上記中空顔料粒子は、アクリル樹脂、スチレン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、及びメタクリル酸メチル樹脂からなる群より選択される樹脂から形成されたものであることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット印刷用インク。
- [請求項6] 上記中空顔料粒子の平均粒子径は、0.05 μ m以上、3 μ m以下であることを特徴とする請求項1項に記載のインクジェット印刷用インク。
- [請求項7] 水性インク、ラテックスインク、ソルベントインク、及びUV硬化型インクからなる群より選択されることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のインクジェット印刷用インク。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00(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)

C09D11/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-140491 A (Fujifilm Corp.), 26 July 2012 (26.07.2012), claims 1, 5; paragraphs [0012] to [0014], [0017]; examples 1 to 3, 16 to 17	1-7
X	JP 2003-183551 A (Konica Corp.), 03 July 2003 (03.07.2003), claims 4 to 6; examples	1-7
X	JP 2012-17383 A (Seiko Epson Corp.), 26 January 2012 (26.01.2012), examples; white Ink G	1-7

☐ 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
27 January, 2014 (27.01.14)

Date of mailing of the international search report
04 February, 2014 (04.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2013/080424

JP 2012-140491 A	2012.07.26	(Family: none)
JP 2003-183551 A	2003.07.03	US 2003/0149130 A1 US 2005/0146544 A1 EP 1321497 A1 EP 1614727 A1 DE 60210570 D DE 60225490 D
JP 2012-17383 A	2012.01.26	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D11/00(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（I P C））

Int.Cl. C09D11/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2012-140491 A（富士フイルム株式会社）2012.07.26 請求項1、5、段落12-14、17、実施例1-3、16-17	1-7
X	JP 2003-183551 A（コニカ株式会社）2003.07.03 請求項4-6、実施例	1-7
X	JP 2012-17383 A（セイコーエプソン株式会社）2012.01.26 実施例、白色インクG	1-7

☐ 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

2 7 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

桜田 政美

4 Z

3 7 7 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

JP 2012-140491 A	2012. 07. 26	ファミリーなし
JP 2003-183551 A	2003. 07. 03	US 2003/0149130 A1 US 2005/0146544 A1 EP 1321497 A1 EP 1614727 A1 DE 60210570 D DE 60225490 D
JP 2012-17383 A	2012. 01. 26	ファミリーなし