

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年11月19日(19.11.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/230246 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 17/00 (2006.01) C09C 3/10 (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01) C09D 11/326 (2014.01)
C09C 3/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/018983
- (22) 国際出願日: 2019年5月13日(13.05.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社松井色素化学工業所 (MATSUI SHIKISO CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6078345 京都府京都市山科区西野離宮町29番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 井上 大輔 (INOUE Daisuke); 〒6078345 京都府京都市山科区西野離宮町29番地 松井色素化学工業所技術部内 Kyoto (JP). 小代 広 (SHODAI Hiroshi); 〒6078345 京都府京都市山科区西野離宮町29番地 松井色素化学工業所技術部内 Kyoto (JP). 水原 智浩 (MIZUHARA Tomohiro); 〒6078345 京都府京都市山科区西野離宮町29番地 松井色素化学工業所技術部内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 高良尚志 (TAKARA Hisashi); 〒5400034 大阪府大阪市中央区島町2丁目2番19号 長光寺ビル4階 Osaka (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,

(54) Title: WHITE PIGMENT DISPERSION AND TECHNOLOGY RELATED THERETO

(54) 発明の名称: 白色顔料分散体及びその関連技術

(57) Abstract: Provided are a white pigment dispersion with excellent storage stability in which the white pigment contained is less likely to precipitate, an ink composition that uses the white pigment dispersion, and an image formation method that uses the ink composition. A white pigment dispersion including at least a specific white pigment, a polymer dispersant, and an aqueous liquid as a solvent or dispersion medium, wherein the specific white pigment is titanium dioxide that has been surface treated by at least alumina, the polymer dispersant has a structure in which a water-soluble molecular chain is grafted onto a main chain having a pigment-adsorbing group, the overall weight average molecular weight is from 2000 to 50,000, the weight average molecular weight of the graft chain is from 150 to 3000, and the difference between the lightness L value of a coating film obtained using the white pigment dispersion before centrifugation and the lightness L value of a coating film obtained using the supernatant after centrifugation is less than 25.

(57) 要約: 含有する白色顔料が沈降しにくく、保存安定性に優れた白色顔料分散体、その白色顔料分散体を用いたインク組成物、及びそのインク組成物を用いた画像形成方法の提供。所定白色顔料、高分子分散剤、及び、溶媒又は分散媒としての水系液体を少なくとも含む白色顔料分散体であって、所定白色顔料は、少なくともアルミナにより表面処理された二酸化チタンであり、高分子分散剤は、顔料吸着基を有する主鎖に対して水溶性分子鎖がグラフトされた構造であって、全体の重量平均分子量が2000乃至50000の範囲であり、グラフト鎖の重量平均分子量が150乃至3000の範囲であり、遠心分離処理前の白色顔料分散体による塗膜の明度L値と遠心分離処理後の上澄み液による塗膜の明度L値の差が25未満である。



SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：白色顔料分散体及びその関連技術

技術分野

[0001] 本発明は、白色顔料インクの製造等に用い得る白色顔料分散体、その白色顔料分散体を用いたインク組成物、及びそのインク組成物を用いた画像形成方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、多種多様な媒体に対する着色、印刷、筆記等において、環境負荷低減等を目的として、水性顔料分散体を用いた水性インクが用いられている。

[0003] この水性顔料分散体は、一般的に、顔料と、分散剤としての親水基と親油基を持つ水可溶性のアニオン性又はノニオン性の界面活性剤や特定のモノマー組成からなる高分子分散剤を、水中で混合した後、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ、チタニアビーズ、ステンレス球などと共にアトライターやミル機で微分散することで得られる（特許第4579966号公報）。

[0004] 得られた顔料分散体と、固着剤としての樹脂等の適宜所望する機能付与剤等を配合することにより、着色、印刷、筆記等に用い得るインクが得られる。

[0005] しかしながら、媒体が、紙や繊維製品などのように前記インクが浸透し易いものである場合、インクによる媒体の隠蔽性を欠いて鮮明な画像が得られないこととなり易い。更に、媒体が色や画像等を有する場合、それらの色や画像等が前記インクを用いて形成した画像を透して表れ、所期の鮮明な画像が得られないこととなり易い。

[0006] このような、インクの浸透による隠蔽性の欠如又は媒体の色や画像等により所期の鮮明な画像が得られにくいという課題に対処する手段として、所期の画像を形成するためのインクを用いる前に、媒体を隠蔽するための白色インクを用いることが多い。

[0007] この場合の白色インクに使用される顔料としては、隠蔽性能の観点から二

酸化チタンが好適であるが、二酸化チタンは比重が高いため沈降し易く、二酸化チタンを用いたインクは、経時的な安定性を欠くという課題を有する。特に、インクジェット方式の印刷に用いるインクは、粘度が一般の捺染用インク等の10000分の1乃至1000分の1と低く、分散状態を安定的に保つことが困難である（特許第5647405号公報）。

[0008] そのため、隠蔽層やその他の白色画像の形成等に用いられる白色インク又はその白色インク等に用い得る白色顔料分散体について、含有する白色顔料がより沈降しにくく保存安定性に優れたものとすることが求められている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特許第4579966号公報

特許文献2：特許第5647405号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、含有する白色顔料が沈降しにくく、保存安定性に優れた白色顔料分散体、その白色顔料分散体を用いたインク組成物、及びそのインク組成物を用いた画像形成方法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

[0011] 本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、アルミナにより表面処理された二酸化チタン、高分子分散剤、及び、溶媒又は分散媒としての水系液体を少なくとも用いることで、二酸化チタンが沈降しにくい保存安定性に優れた白色顔料分散体が見出され、本発明を完成させた。

[0012] 本発明は、例えば次のように表すことができる。

[0013] (1) 所定白色顔料、高分子分散剤、及び、溶媒又は分散媒としての水系液体を少なくとも含む白色顔料分散体であって、

前記所定白色顔料は、少なくともアルミナにより表面処理された二酸化チタ

ンであり、

前記高分子分散剤は、顔料吸着基を有する主鎖に対して水溶性分子鎖がグラフトされた構造であって、全体の重量平均分子量が2000乃至50000の範囲であり、グラフト鎖の重量平均分子量が150乃至3000の範囲であり、

遠心分離処理前の白色顔料分散体による塗膜の明度L値と遠心分離処理後の上澄み液による塗膜の明度L値の差が25未満であることを特徴とする白色顔料分散体。

- [0014] (2) 上記水系液体中における上記所定白色顔料のゼータ電位が正である上記(1)記載の白色顔料分散体。
- [0015] (3) 上記所定白色顔料の含有量が25乃至75重量%であり、上記高分子分散剤の含有量が、前記所定白色顔料に対し20重量%以下である上記(1)又は(2)記載の白色顔料分散体。
- [0016] (4) 上記高分子分散剤の水溶性分子鎖がポリアルキレングリコール鎖である上記(1)乃至(3)の何れか1項に記載の白色顔料分散体。
- [0017] (5) 上記ポリアルキレングリコール鎖がポリエチレングリコール鎖である上記(4)記載の白色顔料分散体。
- [0018] (6) 上記高分子分散剤の主鎖に、顔料吸着基として、カルボキシ基若しくはその塩、スルホン酸基若しくはその塩、及び、リン酸基若しくはその塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を有する上記(1)乃至(5)の何れか1項に記載の白色顔料分散体。
- [0019] (7) 上記高分子分散剤の酸価が400mg KOH/g以下である上記(1)乃至(6)の何れか1項に記載の白色顔料分散体。
- [0020] (8) 上記(1)乃至(7)の何れか1項に記載の白色顔料分散体及び樹脂を少なくとも含むインク組成物。
- [0021] (9) インクジェット用である上記(8)記載のインク組成物。
- [0022] (10) 上記(9)記載のインク組成物を用いてインクジェット法で画像を形成する画像形成方法。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、白色顔料として含有する二酸化チタンが沈降しにくく、保存安定性に優れた白色顔料分散体、及び、その白色顔料分散体を用いたインク組成物が得られ、そのインク組成物を用いてインクジェット法で画像を形成することができる。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明の実施の形態を説明する。

[0025] 尚、本明細書において”乃至”の前後に数値が記載されている場合は、”乃至”の前後の数値を下限値及び上限値として含む数値範囲を表わすものとする。

[0026] (1) 白色顔料分散体

[0027] 本発明の白色顔料分散体は、白色顔料が水系液体に分散しているものであり、白色顔料インク若しくはその他の顔料インクの製造等に用い得る。

[0028] 本発明の白色顔料分散体は、所定白色顔料、高分子分散剤、及び、溶媒又は分散媒としての水系液体を少なくとも含む。

[0029] 所定白色顔料は、少なくともアルミナにより表面処理された二酸化チタンであり、例えば、アルミナにより表面処理された二酸化チタン、アルミナ及びシリカにより表面処理された二酸化チタン、アルミナ及びジルコニアにより表面処理された二酸化チタンを挙げることができる。

[0030] 高分子分散剤は、顔料吸着基を有する主鎖に対して水溶性分子鎖がグラフトされた構造であって全体の重量平均分子量が2000乃至50000の範囲であり、グラフト鎖の重量平均分子量が150乃至3000の範囲である。

[0031] 本発明の白色顔料分散体は、このような所定白色顔料と高分子分散剤を含むことによって、その所定白色顔料の分散安定性を向上させることができる。そのため、その白色顔料分散体を用いたインク組成物を、所定白色顔料が沈降しにくい安定した状態で得ることができる。

[0032] 本発明の白色顔料分散体の遠心分離処理前のものによる塗膜の明度L値と遠心分離処理後の上澄み液による塗膜の明度L値の差は、25未満である。

なお、遠心分離処理された白色顔料分散体の上澄み側（遠心分離処理における中心側）の10容量%部分を、上澄み液（所定白色顔料粒子を含む）と称する。

[0033] (1-1) 所定白色顔料

[0034] 本発明の白色顔料分散体における所定白色顔料、すなわち、少なくともアルミナにより表面処理された二酸化チタンは、上記水系液体中における所定白色顔料のゼータ電位が正であるものとすることができる。上記水系液体中における所定白色顔料は、ゼータ電位が正であることにより、上記高分子分散剤の主鎖に有する負電荷を示す顔料吸着基に電氣的に親和性を示し、上記水系液体中に好適に分散され得る。

[0035] 本発明の白色顔料分散体における所定白色顔料の含有量（白色顔料分散体全量に対する量）は、隠蔽性及び分散安定性の観点から、25乃至75重量%が好ましい。より好ましくは30乃至70重量%、更に好ましくは40乃至60重量%である。

[0036] 所定白色顔料における二酸化チタンとしては、アナターゼ型、ブルックایت型、ルチル型の何れの結晶構造のものを用いることもできるが、特に隠蔽性の高いルチル型の結晶構造の二酸化チタンが好ましい。

[0037] (1-2) 高分子分散剤

[0038] 本発明の白色顔料分散体における高分子分散剤、すなわち、顔料吸着基（例えば、カルボキシ基若しくはその塩、スルホン酸基若しくはその塩、及び、リン酸基若しくはその塩からなる群より選ばれる少なくとも1種）を有する主鎖に対して水溶性分子鎖（例えばポリエチレングリコール等のポリアルキレングリコール鎖）がグラフトされた構造であって全体の重量平均分子量が2000乃至50000の範囲であり、グラフト鎖の重量平均分子量が150乃至3000の範囲である高分子分散剤は、酸価が20乃至400mg KOH/gのものが好適に用いられる。

[0039] 本発明の白色顔料分散体における高分子分散剤は、顔料分散能を有するもの、例えば、酸基を有する脂肪族ビニル単量体、それと共重合可能な芳香族

又は脂肪族ビニル単量体などからなる重合体を塩基性物質により中和したもののから選ぶことができる。

[0040] 前記の、酸基を有する脂肪族ビニル単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、メタリルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート（これらの無水物又は塩を含む）などが挙げられ、1種のみを用いる他、2種以上を併用することもできる。

[0041] 前記の、酸基を有する脂肪族ビニル単量体と共重合可能な芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどが挙げられ、1種のみを用いる他、2種以上を併用することもできる。

[0042] 前記の、酸基を有する脂肪族ビニル単量体と共重合可能な脂肪族ビニル単量体としては、例えば、

（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸2エチルヘキシルなどの（メタ）アクリル酸エステル類；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類；

プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類；

エチレン、プロピレン、イソブテンなどの不飽和炭化水素類

などが挙げられ、1種のみを用いる他、2種以上を併用することもできる。

[0043] また、グラフト鎖として水溶性分子鎖を導入する上で、水溶性分子鎖の末端に重合性官能基が付いたマクロモノマーを用いることができる。このようなマクロモノマーの例としては、ポリエチレングリコール等のポリアルキレングリコールを挙げることができ、その具体例としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノビニルエー

テル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノプロピルエーテル、メトキシポリエチレングリコールビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールアリルエーテルなどが挙げられるが、これらに限るものではない。

[0044] 前記高分子分散剤の分子量は、例えば、ドデシルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸、 α -メチルスチレンダイマーなどの連鎖移動剤を用いて調節することができる。

[0045] 前記高分子分散剤の製法としては、例えば、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合などのいずれの方法を用いることもでき、その高分子分散剤の目的、用途、構造の種類などに応じて適宜選択することができる。その重合機構としては、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、配位重合等の機構に基づいた重合法を用いることができ、分子量を精密に制御できる各種リビング重合法を用いることもできる。

[0046] グラフト鎖として水溶性分子鎖を導入する方法としては、水溶性分子鎖の末端に重合性官能基が付いたマクロモノマーを用いて共重合させる方法、主鎖を重合させた後に水溶性分子鎖を結合させる方法、主鎖に結合する官能基から水溶性分子鎖を伸長させる方法など、何れの方法を用いることもできる。

[0047] このようにして得られる重合体を塩基性物質によって中和（水溶液化）することにより、本発明の白色顔料分散体における高分子分散剤を得ることが可能である。前記塩基性物質の具体例としては、アンモニア；トリメチルアミン、トリエチルアミンなどのアルキルアミン；ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのグリコール系アミン；モルホリン、ピリジンなどの環状アミン；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物などを挙げることができる。

[0048] 本発明の白色顔料分散体における高分子分散剤の含有量は、その白色顔料分散体が含有する所定白色顔料に対し20重量%以下であることが好ましい。より好ましくは、白色顔料分散体が含有する所定白色顔料に対し2乃至1

5重量%、更に好ましくは、3乃至8重量%である。但し、高分子分散剤の含有量は、具体的な高分子分散剤と所定白色顔料の組み合わせに応じたものとすることができる。

[0049] (1-3) 水系液体

[0050] 本発明の白色顔料分散体における溶媒又は分散媒としての水系液体としては、水又は例えば水と水溶性有機溶剤の混合物を用いることができる。

[0051] 用い得る水溶性有機溶剤の例としては、

湿潤剤として機能し得る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、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン等のグリコール類及びグリセリン類；

表面張力、溶解性、又は乾燥速度調整剤として機能し得るメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、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エチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、メチルエチルケトン、酢酸エチル、エチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテルなどが挙げられるが、これらに限るものではない。このような水溶性有機溶剤は、1種のみを用いる他、2種以上を併用することもできる。

[0052] (1-4) 白色顔料分散体の調製

[0053] 本発明の白色顔料分散体は、例えば、少なくとも、所定白色顔料（少なくともアルミナにより表面処理された二酸化チタン）、溶媒又は分散媒としての水系液体、及び高分子分散剤を混合し、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ又はチタニアビーズ等を用いてミル機（ビーズミル）により湿式分散することにより得ることができる。

[0054] 本発明の白色顔料分散体は、含有する所定白色顔料の平均粒子径が200乃至300nmであり且つ最大粒子径が1000nm以下であることが好ましい。所期の性能を発揮し得る白色顔料インク組成物を得る上で、このよう

な白色顔料分散体を用いることが好適である。

- [0055] 本発明の白色顔料分散体は、保存安定性を高めることを目的とする添加剤として、酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、防腐防カビ剤等の含有することが好ましい。
- [0056] 本発明の白色顔料分散体における保存安定性を高めるための添加剤の含有量（白色顔料分散体全量に対する量）は、5重量%以下が好ましい。より好ましくは1重量%以下、更に好ましくは0.5重量%以下である。
- [0057] (1-5) 遠心分離処理前の白色顔料分散体による塗膜と遠心分離処理後の上澄み液による塗膜の明度L値（Lab表色系の明度L値で、例えばコニカミノルタ製の色彩色差計CR-300により測定することができる）の差
- [0058] 本発明の白色顔料分散体は、遠心分離処理前の白色顔料分散体による塗膜の明度L値と遠心分離処理後の上澄み液による塗膜の明度L値の差（遠心分離処理前の白色顔料分散体による塗膜の明度L値から遠心分離処理後の上澄み液による塗膜の明度L値を引いた値）が25未満であり、含有する所定白色顔料（少なくともアルミナにより表面処理された二酸化チタン）が沈降しにくく、保存安定性に優れる。なお、白色顔料分散体又はその遠心分離処理後の上澄み液以外の塗膜成分は、固化により無色透明となるものを用い得る。
- [0059] この遠心分離処理は、白色顔料分散体を遠沈管に入れ、相対遠心加速度150Gで30分間行うものとすることができる。
- [0060] 遠心分離処理前の白色顔料分散体による塗膜と遠心分離処理後の上澄み液による塗膜は、本発明の白色顔料分散体に少なくとも樹脂を配合して調製したインクを、PETフィルム上にバーコーターでコーティングして乾燥させることにより得ることができる。
- [0061] (2) インク組成物
- [0062] 本発明のインク組成物は、本発明の白色顔料分散体及び樹脂を少なくとも含むものであり、これらを混合することにより得ることができる。
- [0063] また本発明のインク組成物は、着色剤として本発明の白色顔料分散体にお

ける所定白色顔料のみを含有する白色インク組成物とすることができる他、必要に応じ、所定白色顔料以外の白色顔料又はその他の顔料や染料等の着色剤を含有するものとすることもできる。

[0064] 本発明のインク組成物は、例えば、インクジェット印刷機を始めとする印刷機を使用した印刷等による隠蔽層（特に白色隠蔽層）の形成、白色若しくはその他の色の画像や文字等の形成、筆記具による筆記に用い得る。

[0065] (2-1) 白色顔料分散体

[0066] 本発明のインク組成物における本発明の白色顔料分散体の含有量は、インク組成物全量に対し、前記白色顔料分散体における所定白色顔料を5乃至20重量%含有する量とすることができるが、これに限るものではない。

[0067] (2-2) 樹脂

[0068] 本発明のインク組成物に用いる樹脂に特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。その例としては、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、酢酸ビニル樹脂、スチレン樹脂、アクリルスチレン樹脂、シリコーン樹脂、アクリルシリコーン樹脂、ブタジエン樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、塩化ビニル樹脂などが挙げられ、水溶性型、自己乳化型、エマルジョン型を問わない。樹脂は、1種のみを用いる他、2種以上を併用することもできる。

[0069] (2-2) 水系液体

[0070] 本発明のインク組成物には、本発明の白色顔料分散体における溶媒又は分散媒としての水系液体以外に、溶媒又は分散媒としての水系液体を含有するものとすることができる。このような水系液体としては、水又は例えば水と水溶性有機溶剤の混合物を用いることができる。

[0071] 用い得る水溶性有機溶剤の例としては、
湿潤剤として機能し得る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、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン等のグリコール類及びグリセリン類；

表面張力、溶解性、又は乾燥速度調整剤として機能し得るメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、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エチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、メチルエチルケトン、酢酸エチル、エチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテルなどが挙げられるが、これらに限るものではない。このような水溶性有機溶剤は、目的に応じ、例えば本発明の白色顔料分散体における水系液体と同じものや異なるものを、適宜選択することができ、1種のみを用いる他、2種以上を併用することもできる。

[0072] (2-3) 添加剤等

[0073] 本発明のインク組成物は、所望するインク性能の向上を目的として、必要に応じ、架橋剤、可塑剤、界面活性剤、レベリング剤、消泡剤、防腐防カビ剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、pH調整剤等の添加剤を含有するものとすることができる。

[0074] 本発明のインク組成物における添加剤の含有量（インク組成物全量に対する量）は、5重量%以下が好ましい。より好ましくは1重量%以下、更に好ましくは0.5重量%以下である。

[0075] (3) インクジェット用インク組成物

[0076] 本発明のインク組成物は、樹脂、溶媒又は分散媒としての水系液体、保存安定化剤等の添加剤等を適宜調整することにより、インクジェット用インクとして用いることができる。

[0077] 本発明のインクジェット用インク組成物は、着色剤として本発明の白色顔料分散体における所定白色顔料のみを含有する白色インクジェット用インク組成物とすることができる他、必要に応じ、所定白色顔料以外の白色顔料又はその他の顔料や染料等の着色剤を含有するものとすることもできる。

[0078] (3-1) 樹脂

[0079] 本発明のインクジェット用インク組成物における樹脂としては、ヘッドノ

ズル先端の目詰まりを防ぐべく、ウレタン樹脂末端に親水基を付与し、その親水基により水中に乳化したものである自己乳化型ウレタン樹脂が好適である。

[0080] 自己乳化型ウレタン樹脂は、粒子径がエマルジョン型に比べ微細であり、膜張りが生じがたく、インクジェット印刷機での連続印刷に適し、長期保存安定性に優れる。

[0081] 特に白色インクジェット用インク組成物の場合、得られる白色画像（例えば隠蔽層）が光や酸化窒素ガスなどの影響により黄変することを防ぐ上で、脂肪族系または脂環族系イソシアネートを原料とする自己乳化型ウレタン樹脂が好ましい。

[0082] 本発明のインクジェット用インク組成物における自己乳化型ウレタン樹脂の含有量（インクジェット用インク組成物全量に対する量）は、耐水性などの堅牢性及び風合い等の点より、50重量%以下であることが好ましい。より好ましくは30重量%以下、更に好ましくは20重量%以下である。

[0083] (3-2) 粗大粒子除去

[0084] 本発明のインクジェット用インク組成物は、インクジェット印刷機による印刷に適したものとする上で、フィルタによる濾過等により、1 μ m以上の粗大粒子を除去することが好適である。

[0085] (4) 画像形成方法

[0086] 本発明の画像形成方法は、本発明のインクジェット用インク組成物を用いてインクジェット法で画像（例えば隠蔽層又はその他の画像）を形成する方法である。

[0087] (4-1) 記録媒体

[0088] 本発明の画像形成方法において本発明のインクジェット用インク組成物を用いてインクジェット法で画像を形成する対象である記録媒体の例としては、普通紙、光沢紙、特殊紙、織物・編物・不織布等の布等の浸透性媒体、塩化ビニル樹脂フィルム、PET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等のプラスチックフィルムを挙げることができるが、これに

限るものではない。

[0089] 本発明の画像形成方法による画像形成は、例えば、記録媒体の全体または所要部分に対し行うことができる。

[0090] (4-2) インクジェット印刷機

[0091] 本発明の画像形成方法による、本発明のインクジェット用インク組成物を用いたインクジェット法での画像形成は、一般的には、インクジェット印刷機により行うことができる。

[0092] 本発明のインクジェット用インク組成物を用いたインクジェット法での画像形成に用いられるインクジェット印刷機は、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧カパルス方式）、電気信号を音響ビームに変えてインクに照射する放射圧を利用した音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成させて生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式などが挙げられるが、ドロップオンデマンド方式の印刷機が好ましい。

[0093] このような印刷機の例としては、EPSON PX-V700、EPSON PM-40000PX、ミマキ社TX-1600S、FUJIFILM DMP-2831、MASTERMIND MMP8130（何れも商品名）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0094] (4-3) 前処理工程

[0095] 本発明の画像形成方法は、本発明のインクジェット用インク組成物を用いてインクジェット法で画像形成を行う記録媒体の全体または所要部分に予め前処理剤を適用する前処理工程を有するものとすることができる。

[0096] 記録媒体に予め前処理剤を適用することにより、インクジェット用インクの滲みや浸透の防止、堅牢性向上、変色防止等の効果をもたらし得る。

[0097] このような前処理においては、前処理剤として、凝集剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を適宜用いることができ、1種のみを用いる他、2種以上を併用することもできる。

[0098] 前処理剤を記録媒体に適用する方法としては、例えば、パディング法、コ

ーティング法、スクリーン印刷法、スプレー法又はインクジェット法があり、用いる前処理剤の物性や記録媒体に応じて適宜選択することができる。

[0099] 記録媒体に対し前処理剤を適用した後、前処理剤により記録媒体が湿潤した状態で、又はその記録媒体を自然乾燥若しくは加熱乾燥させた上で、本発明のインクジェット用インク組成物を用いてインクジェット法で記録媒体に画像形成を行うことができる。

[0100] 前記加熱乾燥は、記録媒体のうち少なくとも前処理を適用した部分に対し、例えば送風型乾燥機や熱プレス機などを用いて、100乃至180℃で10乃至180秒間の熱処理を施すことにより行うことができる。

[0101] (4-4) 画像熱処理工程

[0102] 本発明の画像形成方法は、本発明のインクジェット用インク組成物を用いてインクジェット法で画像形成を行った記録媒体の全体又は少なくとも画像形成を行った部分に対し熱処理（例えば100乃至220℃で1乃至10分間）を行う画像熱処理工程を有するものとすることができる。

[0103] (4-5) 画像形成

[0104] 本発明の画像形成方法は、本発明のインクジェット用インク組成物を用いてインクジェット法で形成された画像の部分又は全部に対し、インクジェット法で他の画像を形成する工程を有するものとすることができる。

[0105] 他の画像を形成する対象である元の画像は、湿潤状態であってもよく、自然乾燥若しくは加熱乾燥後であってもよい。

[0106] 前記元の画像は、着色剤として所定白色顔料のみを含有する白色インクジェット用インク組成物によるものとすることができるが、これに限るものではない。

[0107] 前記他の画像は、例えばインクジェット用カラーインクの印刷によるものとすることができるが、これに限るものではない。

[0108] 前記他の画像が形成された後、記録媒体のうち少なくとも前記元の画像又は前記他の画像が形成された部分に対し、熱処理（例えば100乃至220℃で1乃至10分間）を行う工程を有するものとすることもできる。

[0109] (4-6) 後処理工程

[0110] 本発明の画像形成方法は、記録媒体の全体又は少なくとも本発明のインクジェット用インク組成物を用いてインクジェット法で画像が形成された部分に対し後処理剤を適用する後処理工程を有するものとすることができる。

[0111] 後処理剤の例としては、樹脂、架橋剤、可塑剤、界面活性剤、レベリング剤、消泡剤、防腐防カビ剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、柔軟剤、撥水剤、帯電防止剤等を挙げることができ、1種のみを用いる他、2種以上を適用することもできる。

[0112] 後処理剤を適用する方法としては、例えば、パディング法、コーティング法、スクリーン印刷法、スプレー法又はインクジェット法があり、用いる後処理剤の物性や記録媒体に応じて適宜選択することができる。

[0113] 後処理剤を適用した後、記録媒体の全体又は後処理剤を適用した部分に対し、熱処理（例えば100乃至180℃で10乃至180秒間）を施すこともできる。

実施例

[0114] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

[0115] なお、実施例などに言う「部」は特に断らない限り「重量部」を意味する。

[0116] 実施例及び比較例において使用した高分子分散剤A乃至Gを表1に示す。これらのうち実施例で使用されたA乃至Dの高分子分散剤は、組成欄に記載のモノマーを用いて公知の重合法により得られたものであり、比較例で使用されたE乃至Gは市販の高分子分散剤である。

[0117]

[表1]

分散剤	組成 (重量比)	平均分子量 (全体)	グラフト鎖の平均分子量	酸価
A	ポリエチレングリコールモノビニルエーテル (9.5) アクリル酸 (5)	22000	400	39
B	メトキシポリエチレングリコールビニルエーテル (8.3) 無水マレイン酸 (1.7)	23000	400	195
C	メトキシポリエチレングリコールアリルエーテル (9.5) 無水マレイン酸 (5)	30000	1500	57
D	ポリエチレングリコールモノプロピニルエーテル (8.7) アクリル酸 (7) マレイン酸 (6)	15000	2000	113
E	ポリアクリル酸アンモニウム (市販品)	30000	なし	
F	ポリアクリル酸ナトリウム (市販品)	3500	なし	
G	アクリル酸-マレイン酸共重合物のNa塩 (市販品)	20000	なし	

[0118] 白色顔料分散体 1

[0119] 水 4.1 部、グリセリン 5 部、分散剤 A 3.5 部、SNデフォーマー 777 (消泡剤の商品名; サンノプロ株式会社製) 0.5 部を混合したのに対し、その混合物を攪拌しつつ、アルミナにより表面処理された二酸化チタン 50 部 (ゼータ電位は正) を投入して攪拌混合した。

[0120] 得られた混合物を、0.3 mm 径のジルコニアビーズと共にミル機にかけて、1.5 時間分散を行った。

[0121] その後、ジルコニアビーズを取り除くことにより、平均粒子径 (マイクロトラック・ベル製 動的散乱式粒度分布計 UPA-150にて測定) が 249 nm の白色顔料分散体 1 を得た。

[0122] 白色顔料分散体 2

[0123] 表 2 に示すように、分散剤 A 3.5 部及び水 4.1 部に代えて分散剤 B 5 部及び水 3.9.5 部を用いたこと以外は白色顔料分散体 1 と同様に処理して白色顔料分散体 2 を得た。

[0124] 白色顔料分散体 3

[0125] 表 2 に示すように、分散剤 A 3.5 部及び水 4.1 部に代えて分散剤 C 7.

5部及び水37部を用いたこと以外は白色顔料分散体1と同様に処理して白色顔料分散体3を得た。

[0126] 白色顔料分散体4及び6

[0127] 表2に示すように、アルミナにより表面処理された二酸化チタン（ゼータ電位は正）に代えてアルミナ・シリカにより表面処理された二酸化チタン（ゼータ電位は正）を用いたこと以外は白色顔料分散体1及び3と同様に処理することにより、それぞれ白色顔料分散体4及び6を得た。

[0128] 白色顔料分散体5

[0129] 表2に示すように、アルミナにより表面処理された二酸化チタン（ゼータ電位は正）に代えてアルミナ・シリカにより表面処理された二酸化チタン（ゼータ電位は正）を用い、分散剤Bを分散剤Dに代えたこと以外は白色顔料分散体2と同様に処理することにより、白色顔料分散体5を得た。

[0130] [表2]

	白色顔料分散体					
	1	2	3	4	5	6
水	41.0	39.5	37.0	41.0	39.5	37.0
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
消泡剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
分散剤A	3.5			3.5		
分散剤B		5.0				
分散剤C			7.5			7.5
分散剤D					5.0	
分散剤E						
分散剤F						
分散剤G						
二酸化チタン (アルミナ処理、ゼータ電位は正)	50.0	50.0	50.0			
二酸化チタン (アルミナ・シリカ処理、ゼータ電位は正)				50.0	50.0	50.0
計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
分散時間 (時間)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0	1.0
平均粒子径 (nm)	249	253	228	238	224	241

[0131] 樹脂液の調製

[0132] 水 24.75 部、プロピレングリコール 25 部、パーマリン UA-300 (ウレタン樹脂の商品名; 三洋化成工業株式会社製) 50 部及び BYK-348 (表面張力調整剤の商品名; ビックケミー・ジャパン株式会社製) 0.25 部を混合することにより樹脂液 (固化により無色透明となる) を調製した。

[0133] 実施例 1

[0134] 0.5 ml の白色顔料分散体 1 と樹脂液 25 ml を混合して得たインクをバーコーター No. 4 を用いて無色透明の PET フィルム上にコーティングしたものを 140°C で 3 分間熱処理してインクを乾燥させ、塗膜を得た。

[0135] 一方、10 ml の白色顔料分散体 1 を遠沈管に入れ、遠心分離機 (日立工機製; 商品名: himac CR22N) を用いて相対遠心加速度 150G で 30 分間遠心分離処理を行った後、その上澄み側 (遠心分離処理における中心側) の 10 容量% 部分から採取した上澄み液 0.5 ml と樹脂液 25 ml を混合して得たインクを同様にコーティングして同様に熱処理することにより、塗膜を得た。

[0136] 得られた各塗膜について、色差計 (コニカミノルタ製; 商品名: 色彩色差計 CR-300) により Lab 表色系の明度 L 値を測定し、遠心分離処理前の白色顔料分散体 1 による塗膜の明度 L 値と遠心分離処理後の上澄み液による塗膜の明度 L 値を比較したところ、表 3 に示すように、その差 ΔE (遠心分離処理前の白色顔料分散体 1 による塗膜の明度 L 値から遠心分離処理後の上澄み液による塗膜の明度 L 値を引いた値) は 2.5 未満 (1.0 未満) であった。すなわち、二酸化チタンの沈降が抑制され保存安定性に優れる白色顔料分散体であることが確認された。

[0137] 実施例 2 乃至 6

[0138] 実施例 2 乃至 6 において、それぞれ白色顔料分散体 2 乃至 6 を用いて実施例 1 と同様に処理し、同様に明度 L 値の測定を行った結果を表 3 に示す。何れも ΔE (遠心分離処理前の白色顔料分散体による塗膜の明度 L 値から遠心

分離処理後の上澄み液による塗膜の明度L値を引いた値)は25未満(実施例2及び3は5未満、実施例4及び6は10未満、実施例5は20未満)であり、二酸化チタンの沈降が抑制され保存安定性に優れる白色顔料分散体であることが確認された。

[0139] [表3]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
白色顔料分散体	1	2	3	4	5	6
遠心分離前のL値	82.61	82.38	83.22	82.54	82.98	82.16
遠心分離後のL値	72.82	79.14	80.24	75.26	64.44	73.04
ΔE	9.79	3.24	2.98	7.28	18.54	9.12

[0140] 実施例7

[0141] 水22.7部、グリセリン10部、エチレングリコール13部、SNデフォーマー777(消泡剤)0.1部、BYK-348(表面張力調整剤)0.2部、パーマリンUA-300(ウレタン樹脂)33部及び21部の白色顔料分散体1を均一に混合し、白色顔料インクを得た。

[0142] 得られた白色顔料インクを株式会社マスターマインド製のインクジェット印刷機MMP8130に充填し、黒色綿布にその白色顔料インクをインクジェット印刷した後、その綿布を170℃で3分間乾燥させたところ、隠蔽性に優れた白色画像が得られた。

[0143] 実施例8

[0144] 実施例7で得られた白色顔料インクを室温で1週間放置したところ、分離及び沈降は何れも観察されなかった。

[0145] また、放置後の白色顔料インクを用いて実施例7と同様に印刷を行ったところ、そのインクは安定的に吐出され、実施例7と同様に隠蔽性に優れた白色画像が得られた。

[0146] 白色顔料分散体NG1

[0147] 表4に示すように、分散剤A3.5部及び水41部に代えて分散剤E2部及び水42.5部を用いたこと以外は白色顔料分散体1と同様に処理して白色顔料分散体NG1を得た。

[0148] 白色顔料分散体NG2

[0149] 表4に示すように、分散剤A 3.5部及び水4.1部に代えて分散剤F 2.5部及び水4.2部を用いたこと以外は白色顔料分散体1と同様に処理して白色顔料分散体NG2を得た。

[0150] 白色顔料分散体NG3

[0151] 表4に示すように、分散剤A 3.5部及び水4.1部に代えて分散剤G 3部及び水4.1.5部を用い、アルミナ・シリカにより表面処理された二酸化チタン（ゼータ電位は正）に代えてアルミナ・シリカにより表面処理された二酸化チタン（ゼータ電位は負）を用いたこと以外は白色顔料分散体4と同様に処理して白色顔料分散体NG3を得た。

[0152] 白色顔料分散体NG4

[0153] 表4に示すように、分散剤A 3.5部及び水4.1部に代えて分散剤A 2.5部及び水4.2部を用い、アルミナ・シリカにより表面処理された二酸化チタン（ゼータ電位は正）に代えてアルミナ・シリカにより表面処理された二酸化チタン（ゼータ電位は負）を用いたこと以外は白色顔料分散体4と同様に処理して白色顔料分散体NG4を得た。

[0154] 比較例1乃至4

[0155] 比較例1乃至4において、それぞれ白色顔料分散体NG1乃至NG4を用いて実施例1と同様に処理し、同様に明度L値の測定を行った結果を表4に示す。何れも ΔE （遠心分離処理前の白色顔料分散体による塗膜の明度L値から遠心分離処理後の上澄み液による塗膜の明度L値を引いた値）は2.5を超え（比較例1乃至3は2.7以上、比較例4は2.6以上）二酸化チタンが沈降し易く、保存安定性に欠ける白色顔料分散体となった。

[0156]

[表4]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
白色顔料分散体	NG 1	NG 2	NG 3	NG 4
水	42.5	42.0	41.5	42.0
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0
消泡剤	0.5	0.5	0.5	0.5
分散剤 A				2.5
分散剤 B				
分散剤 C				
分散剤 D				
分散剤 E	2.0			
分散剤 F		2.5		
分散剤 G			3.0	
二酸化チタン (アルミナ処理、 ゼータ電位は正)	50.0	50.0		
二酸化チタン (アルミナ・シリカ処 理、ゼータ電位は負)			50.0	50.0
計	100.0	100.0	100.0	100.0
分散時間 (時間)	1.0	2.0	2.0	1.5
平均粒子径 (nm)	238	225	243	241
遠心分離前の L 値	80.22	79.61	80.17	80.48
遠心分離後の L 値	51.88	50.46	52.64	54.45
ΔE	28.34	29.15	27.53	26.03

[0157] 比較例 5

[0158] 白色顔料分散体 1 に代えて白色顔料分散体 NG 3 を用いたこと以外は実施例 7 と同様に処理して白色顔料インク NG を得た。

[0159] 得られた白色顔料インク NG を、インク作製直後にインクジェット印刷機 MMP 8 1 3 0 に充填し、実施例 7 と同様に黒色綿布にその白色顔料インク

NGをインクジェット印刷した後、170℃で3分間乾燥させたところ、隠蔽性に優れた白色画像が得られた。

[0160] しかしながら、実施例8と同様に室温で1週間放置した白色顔料インクNGをインクジェット印刷機MMP8130に充填して実施例7と同様に印刷を行おうとしたところ、そのインクは正常に吐出されず、白色画像は得られなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 所定白色顔料、高分子分散剤、及び、溶媒又は分散媒としての水系液体を少なくとも含む白色顔料分散体であって、
前記所定白色顔料は、少なくともアルミナにより表面処理された二酸化チタンであり、
前記高分子分散剤は、顔料吸着基を有する主鎖に対して水溶性分子鎖がグラフトされた構造であって、全体の重量平均分子量が2000乃至50000の範囲であり、グラフト鎖の重量平均分子量が150乃至3000の範囲であり、
遠心分離処理前の白色顔料分散体による塗膜の明度L値と遠心分離処理後の上澄み液による塗膜の明度L値の差が25未満であることを特徴とする白色顔料分散体。
- [請求項2] 上記水系液体中における上記所定白色顔料のゼータ電位が正である請求項1記載の白色顔料分散体。
- [請求項3] 上記所定白色顔料の含有量が25乃至75重量%であり、上記高分子分散剤の含有量が、前記所定白色顔料に対し20重量%以下である請求項1又は2記載の白色顔料分散体。
- [請求項4] 上記高分子分散剤の水溶性分子鎖がポリアルキレングリコール鎖である請求項1乃至3の何れか1項に記載の白色顔料分散体。
- [請求項5] 上記ポリアルキレングリコール鎖がポリエチレングリコール鎖である請求項4記載の白色顔料分散体。
- [請求項6] 上記高分子分散剤の主鎖に、顔料吸着基として、カルボキシ基若しくはその塩、スルホン酸基若しくはその塩、及び、リン酸基若しくはその塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を有する請求項1乃至5の何れか1項に記載の白色顔料分散体。
- [請求項7] 上記高分子分散剤の酸価が400mg KOH/g以下である請求項1乃至6の何れか1項に記載の白色顔料分散体。
- [請求項8] 請求項1乃至7の何れか1項に記載の白色顔料分散体及び樹脂を少

なくとも含むインク組成物。

[請求項9] インクジェット用である請求項8記載のインク組成物。

[請求項10] 請求項9記載のインク組成物を用いてインクジェット法で画像を形成する画像形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/018983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D17/00 (2006.01) i, C09C1/36 (2006.01) i, C09C3/06 (2006.01) i, C09C3/10 (2006.01) i, C09D11/326 (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, C09C1/36, C09C3/06, C09C3/10, C09D11/326

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-37080 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 09 February 2006, claims, paragraphs [0001], [0040]-[0067], [0082]-[0100], examples & US 2005/0282946 A1, claims, paragraphs [0002], [0052]-[0083], [0105]-[0126], examples & EP 1609825 A1 & CN 1721483 A	1-10
A	JP 2004-536923 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 09 December 2004 & US 2003/0108667 A1 & WO 2003/010244 A2 & EP 1409594 A1 & CA 2451007 A & KR 10-2004-0018500 A	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“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
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17.07.2019	Date of mailing of the international search report 30.07.2019
---	--

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/JP2019/018983

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 2008-266527 A (SAKATA INX CORPORATION) 06 November 2008 & US 2008/0268156 A1	1-10
A	JP 2015-86309 A (RICOH CO., LTD.) 07 May 2015 & US 2015/0116421 A1	1-10
A	JP 2016-515156 A (TRONOX LLC) 26 May 2016 & US 2014/0275442 A1 & WO 2014/150128 A1 & EP 2969958 A1 & TW 201444919 A & AU 2014237463 A & CA 2904016 A & CN 105164053 A	1-10
A	JP 2016-89160 A (TRONOX LLC) 23 May 2016 & US 2016/0122472 A1 & EP 3015511 A1 & CA 2910522 A & CN 105566609 A & AU 2015243109 A & TW 201627341 A & CA 2910522 A1	1-10

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C09D17/00(2006.01)i, C09C1/36(2006.01)i, C09C3/06(2006.01)i, C09C3/10(2006.01)i, C09D11/326(2014.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C09D17/00, C09C1/36, C09C3/06, C09C3/10, C09D11/326</p>												
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2019年	日本国実用新案登録公報	1996-2019年	日本国登録実用新案公報	1994-2019年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2019年											
日本国実用新案登録公報	1996-2019年											
日本国登録実用新案公報	1994-2019年											
<p>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)</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2006-37080 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2006.02.09, 特許請求の範囲、【0001】、【0040】～【0067】、【0082】～【0100】、実施例 & US 2005/0282946 A1 (CLAIMS, [0002], [0052]-[0083], [0105]-[0126], EXAMPLES) & EP 1609825 A1 & CN 1721483 A</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2004-536923 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2004.12.09, & US 2003/0108667 A1 & WO 2003/010244 A2 & EP 1409594 A1 & CA 2451007 A & KR 10-2004-0018500 A</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			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 2006-37080 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2006.02.09, 特許請求の範囲、【0001】、【0040】～【0067】、【0082】～【0100】、実施例 & US 2005/0282946 A1 (CLAIMS, [0002], [0052]-[0083], [0105]-[0126], EXAMPLES) & EP 1609825 A1 & CN 1721483 A	1-10	A	JP 2004-536923 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2004.12.09, & US 2003/0108667 A1 & WO 2003/010244 A2 & EP 1409594 A1 & CA 2451007 A & KR 10-2004-0018500 A	1-10	
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 2006-37080 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2006.02.09, 特許請求の範囲、【0001】、【0040】～【0067】、【0082】～【0100】、実施例 & US 2005/0282946 A1 (CLAIMS, [0002], [0052]-[0083], [0105]-[0126], EXAMPLES) & EP 1609825 A1 & CN 1721483 A	1-10										
A	JP 2004-536923 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2004.12.09, & US 2003/0108667 A1 & WO 2003/010244 A2 & EP 1409594 A1 & CA 2451007 A & KR 10-2004-0018500 A	1-10										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「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</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「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	
「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												
<p>国際調査を完了した日</p> <p>17.07.2019</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>30.07.2019</p>											
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号 100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>上條 のぶよ</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p>	<p>4Z 9454</p>										

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 2008-266527 A (サカタインクス株式会社) 2008. 11. 06, & US 2008/0268156 A1	1-10
A	JP 2015-86309 A (株式会社リコー) 2015. 05. 07, & US 2015/0116421 A1	1-10
A	JP 2016-515156 A (トロノックス エルエルシー) 2016. 05. 26, & US 2014/0275442 A1 & WO 2014/150128 A1 & EP 2969958 A1 & TW 201444919 A & AU 2014237463 A & CA 2904016 A & CN 105164053 A	1-10
A	JP 2016-89160 A (トロノックス エルエルシー) 2016. 05. 23, & US 2016/0122472 A1 & EP 3015511 A1 & CA 2910522 A & CN 105566609 A & AU 2015243109 A & TW 201627341 A & CA 2910522 A1	1-10