

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4540921号
(P4540921)

(45) 発行日 平成22年9月8日(2010.9.8)

(24) 登録日 平成22年7月2日(2010.7.2)

(51) Int. Cl.		F 1	
C09D 11/00	(2006.01)	C09D 11/00	
B41J 2/01	(2006.01)	B41J 3/04	I O 1 Y
B41M 5/00	(2006.01)	B41M 5/00	E
C09B 67/02	(2006.01)	C09B 67/02	A
C09B 67/08	(2006.01)	C09B 67/08	Z
請求項の数 7 (全 41 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-59439 (P2002-59439)
 (22) 出願日 平成14年3月5日(2002.3.5)
 (65) 公開番号 特開2003-55591 (P2003-55591A)
 (43) 公開日 平成15年2月26日(2003.2.26)
 審査請求日 平成17年1月26日(2005.1.26)
 審判番号 不服2007-15059 (P2007-15059/J1)
 審判請求日 平成19年5月24日(2007.5.24)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-170199 (P2001-170199)
 (32) 優先日 平成13年6月5日(2001.6.5)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000166443
 戸田工業株式会社
 広島県大竹市明治新開1番4
 (72) 発明者 林 一之
 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株
 式会社大竹創造センター内
 (72) 発明者 岩崎 敬介
 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株
 式会社大竹創造センター内
 (72) 発明者 森井 弘子
 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株
 式会社大竹創造センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用インクの着色材及びインクジェット用インク並びに水性顔料分散体、有機無機複合粒子粉末

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

体質顔料の粒子表面が糊剤によって被覆されていると共に該被覆に有機顔料が均一な付着層を形成している平均粒子径0.001~0.15µmの複合粒子粉末からなり、前記糊剤の被覆量が糊剤被覆体質顔料に対してC換算で0.01~15.0重量%であって、前記有機顔料の付着量が体質顔料100重量部に対して1~500重量部であることを特徴とするインクジェット用インクの着色材。

【請求項2】

体質顔料の粒子表面が有機ケイ素化合物及びカップリング剤から選ばれる一種又は二種以上の糊剤によって被覆されていると共に該被覆に有機顔料が均一な付着層を形成している平均粒子径0.001~0.15µmの複合粒子粉末からなり、前記糊剤の被覆量が糊剤被覆体質顔料に対してC換算で0.01~15.0重量%であって、前記有機顔料の付着量が体質顔料100重量部に対して1~500重量部であることを特徴とするインクジェット用インクの着色材。

【請求項3】

請求項1又は請求項2記載の複合粒子粉末の粒子表面が界面活性剤及び/又は高分子分散剤で被覆されていることを特徴とするインクジェット用インクの着色材。

【請求項4】

請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のインクジェット用インクの着色材を含有するインクジェット用インク。

【請求項 5】

水性顔料分散体中に請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載のインクジェット用インクの着色材を 10 ~ 40 重量%含有することを特徴とする水性顔料分散体。

【請求項 6】

請求項 5 記載の水性顔料分散体を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項 7】

白色無機粒子粉末の粒子表面が糊剤によって被覆されていると共に該被覆に有機顔料が付着している平均粒子径 0.001 μm 以上、0.01 μm 未満の複合粒子粉末からなり、前記糊剤の被覆量が糊剤被覆体質顔料に対して C 換算で 0.01 ~ 15.0 重量%であって、前記有機顔料の付着量が前記白色無機粒子粉末 100 重量部に対して 1 ~ 500 重量部であることを特徴とする有機無機複合粒子粉末。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、着色力が高く、鮮明な色相を有すると共に、微粒子でありながら、分散性及び耐光性に優れたインクジェット用インクの着色材及び分散安定性と耐光性に優れると共に、インクジェット記録装置のヘッド部分への目詰まりを改善したインクジェット用インクを提供する。

【0002】

【従来の技術】

近年、パソコンを始めとする各種 OA 機器は、業務用、家庭用を問わず急速に普及しつつあり、その記録装置の一つであるインクジェットプリンターもまた、最近の価格低下と品質の向上から、広く普及しつつある。

20

【0003】

インクジェットプリンターを実用化する上で重要なことは、信頼性及び汎用性を向上させることであり、そのために、インクジェット用インクには、ヘッド部分の目詰まりを起こさないこと、インクの分散安定性に優れていること、印刷画像の濃度が高く、耐水性及び耐光性に優れていること等が要求されている。

【0004】

従来、インクジェット用インクの着色材としては、ヘッド部分の目詰まり、インクの分散安定性、彩度及び透明性の点から染料が用いられているが、染料には毒性問題があり、また、近年の印刷物の耐光性向上の要求から、顔料を用いることが試みられている。この事実は特開平 11 - 131001 号公報の「・・・染料は、その性質上、記録物の耐水性や耐光性に劣るという問題があった。そこで、この問題を解決するため、染料に代えて顔料を使用した顔料インクの開発が行われている。」なる記載の通りである。

30

【0005】

しかしながら、インクジェット用インクの着色材として顔料を用いた場合は、着色材として染料を用いた場合と比較して、印刷画像の濃度が高く、また、耐水性及び耐光性の点において優れているが、インクジェット用インクは一般にその構成成分の 8 割が水であるため、殊に有機物である有機顔料の分散は困難であった。また、顔料は染料と違って水等の溶媒には不溶であるため、インクジェット用インクを長期間安定に保つことは困難であると共に、ヘッド部分の目詰まりを起こしやすいという問題を有している。

40

【0006】

一方、着色材の粒子サイズが微細化することにより、ヘッド部分の目詰まりを減少させると共に、透明性の向上等が期待できるが、反面、インク組成中における分散が困難になると共に、耐光性が低下するという問題が生じる。

【0007】

これまでに、顔料を用いたインクジェット用インク（特開平 9 - 227812 号公報、特開平 11 - 131001 号公報及び特開 2000 - 53901 号公報）や、顔料と樹脂とをカップリング剤でカップリングすること（特許 2903631 号、特許 3097208

50

号公報)及び染料をシランカップリング剤を介してシリカ粒子表面に結合させること(特許3105511号公報)が知られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

着色力、耐光性及び分散性に優れると共に、鮮明な色相を有するインクジェット用インクの着色材は、現在最も要求されているところであるが、未だ得られていない。

【0009】

即ち、前記特開平9-227812号公報及び特開2000-53901号公報には、高品位の印刷画像を得ることを目的として、顔料及びコロイダルシリカを含む水性インクジェット用記録液が記載されているが、インクジェット用インク組成物における有機顔料の分散が十分ではなく、そのために、インクジェット用インクの分散安定性及び印刷画像の耐光性が十分とは言い難いものである。また、着色に関与しないコロイダルシリカを多量に添加しているので顔料濃度を上げることができず、印刷画像の高濃度化には不利である。

10

【0010】

また、前出特開平11-131001号公報には、顔料の表面にシリカ又は硫酸バリウムの微粒子を吸着させたインクジェット用記録液が記載されているが、顔料表面への微粒子の吸着強度が弱いため、インクジェット用インク組成物中に分散させた場合に、顔料と微粒子が脱離してしまい、分散性、耐目詰まり性及び印刷画像の耐光性に優れたインクジェット用インクを得ることが困難である。

20

【0011】

前出特許2903631号公報及び特許3097208号公報には、顔料と樹脂粒子とをカップリング剤を用いて反応させた粒子が分散されているインクジェットプリンタ用インクが記載されているが、後出比較例に示す通り、カップリング反応が溶液中で行われているため、有機顔料に十分なシェアがかかっておらず、有機顔料が微細に分散された状態にならないため、有機顔料を芯粒子表面に均一に付着させることができない。

【0012】

前出特許3105511号公報には、染料をシランカップリング剤を介してシリカ粒子表面に結合させることが記載されているが、後出比較例に示す通り、粒子表面には染料が付着しているため、得られたカラーシリカ粒子は十分な耐光性を有さないものである。

30

【0013】

なお、特開平11-323174号公報及び特開2001-11339号公報には、黒色酸化鉄粒子粉末又は黒色含水酸化鉄粒子粉末の粒子表面にアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンが被覆されており、該オルガノシラン化合物被覆又はポリシロキサン被覆にカーボンブラックが付着している鉄系黒色複合粒子粉末が記載されているが、鉄系黒色粒子粉末に黒色のカーボンブラックを固着させる技術であり、彩度の高い着色材を得る技術とは異なるものである。また、鉄系粒子粉末は比重が5~5.5と高く、インクジェット用インクの着色材として用いた場合、十分な分散安定性を得ることが困難である。

【0014】

そこで、本発明は、体質顔料の粒子表面に極微細に分散された状態の有機顔料が糊剤を介して均一な付着層を形成することにより、着色力が高く、鮮明な色相を有すると共に、微粒子でありながら、分散性及び耐光性に優れたインクジェット用インクの着色材を提供することを技術的課題とする。

40

【0015】

【課題を解決する為の手段】

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0016】

即ち、本発明は、体質顔料の粒子表面が糊剤によって被覆されていると共に該被覆に有機顔料が均一な付着層を形成している平均粒子径0.001~0.15µmの複合粒子粉末

50

からなり、前記糊剤の被覆量が糊剤被覆体質顔料に対してC換算で0.01~15.0重量%であって、前記有機顔料の付着量が体質顔料100重量部に対して1~500重量部であることを特徴とするインクジェット用インクの着色材である(本発明1)。

【0017】

また、本発明は、体質顔料の粒子表面が有機ケイ素化合物及びカップリング剤から選ばれる一種又は二種以上の糊剤によって被覆されていると共に該被覆に有機顔料が均一な付着層を形成している平均粒子径0.001~0.15 μ mの複合粒子粉末からなり、前記糊剤の被覆量が糊剤被覆体質顔料に対してC換算で0.01~15.0重量%であって、前記有機顔料の付着量が体質顔料100重量部に対して1~500重量部であることを特徴とするインクジェット用インクの着色材である(本発明2)。

10

【0018】

また、本発明は、前記複合粒子粉末の粒子表面が界面活性剤及び/又は高分子分散剤で被覆されていることを特徴とするインクジェット用インクの着色材である(本発明3)。

【0020】

また、本発明は、前記各インクジェット用インクの着色材を含有するインクジェット用インクである(本発明4)。

【0021】

また、本発明は、水性顔料分散体中に本発明1乃至本発明3のいずれかに記載のインクジェット用インクの着色材を10~40重量%含有することを特徴とする水性顔料分散体である(本発明5)。

20

【0022】

また、本発明は、本発明5記載の水性顔料分散体を含有することを特徴とするインクジェット用インクである(本発明6)。

【0023】

また、本発明は、白色無機粒子粉末の粒子表面が糊剤によって被覆されていると共に該被覆に有機顔料が付着している平均粒子径0.001 μ m以上、0.01 μ m未満の複合粒子粉末からなり、前記糊剤の被覆量が糊剤被覆体質顔料に対してC換算で0.01~15.0重量%であって、前記有機顔料の付着量が前記白色無機粒子粉末100重量部に対して1~500重量部であることを特徴とする有機無機複合粒子粉末である。

【0024】

本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

30

【0025】

先ず、本発明に係るインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末について述べる。

【0026】

本発明に係るインクジェット用インクの着色材は、芯粒子粉末としての体質顔料の粒子表面が糊剤によって被覆されていると共に該被覆に有機顔料が均一な付着層を形成している平均粒子径0.001~0.15 μ mの複合粒子粉末からなる。

【0027】

また、本発明に係る有機無機複合粒子粉末は、芯粒子粉末としての白色無機粒子粉末の粒子表面が糊剤によって被覆されていると共に該被覆に有機顔料が付着層を形成している平均粒子径0.001 μ m以上、0.01 μ m未満の複合粒子粉末からなる。

40

【0028】

本発明における体質顔料は、シリカ粉、ホワイトカーボン、微粉ケイ酸、珪藻土等のシリカ微粒子、クレー、炭酸カルシウム、沈降性硫酸バリウム、アルミナホワイト、タルク、透明性酸化チタン、サチン白等が挙げられる。得られるインクジェット用インクの着色材の色相を考慮すれば、シリカ微粒子が好ましい。

【0029】

本発明における白色無機粒子としては、上記体質顔料に加えて、二酸化チタン、酸化亜鉛等の白色顔料、雲母チタン、白雲母等のパール顔料等が挙げられる。白色無機粒子は要求

50

される特性に応じて選択すればよい。

【0030】

芯粒子の粒子形状は、球状、粒状、多面体状、針状、紡錘状、米粒状、フレーク状、鱗片状及び板状等のいずれの形状であってもよい。

【0031】

殊に、インクジェット用インクの着色材として用いられる場合には、芯粒子の粒子形状は、球状、粒状、多面体状が好ましい。得られるインクジェット用インクの分散安定性を考慮すれば、球形度（平均粒子径／平均最短径）（以下、「球形度」という。）が1.0以上2.0未満の球状粒子又は粒状粒子がより好ましい。

【0032】

芯粒子の粒子サイズは、平均粒子径0.0009～0.14 μm が好ましく、より好ましくは0.002～0.11 μm 、最も好ましくは0.004～0.09 μm である。

【0033】

平均粒子径が0.14 μm を超える場合には、得られる複合粒子が粗大粒子となるため透明性及び分散性が低下し、0.0009 μm 未満の場合には、粒子の微細化により凝集を起こしやすくなるため、芯粒子表面への糊剤による均一な被覆処理及び有機顔料による均一な付着処理が困難となる。

【0034】

芯粒子粉末のBET比表面積値は15 m^2/g 以上が好ましい。BET比表面積値が15 m^2/g 未満の場合には、芯粒子粉末が粗大であり、得られる複合粒子もまた粗大粒子となり透明性及び分散性が低下する。得られる複合粒子の透明性及び分散性を考慮すると、より好ましくは20 m^2/g 以上、最も好ましくは25 m^2/g 以上である。芯粒子の粒子表面への糊剤による均一な被覆処理及び有機顔料による均一な付着処理を考慮すると、その上限値は500 m^2/g が好ましく、より好ましくは450 m^2/g であり、最も好ましくは400 m^2/g である。

【0035】

本発明における芯粒子粉末の比重は、1.3～4.2の範囲のものが好ましく、より好ましくは1.4～3.8であり、最も好ましくは1.5～3.4である。比重が4.2を超える場合には、得られる複合粒子の比重も高いものとなるため好ましくない。

【0036】

芯粒子粉末の色相は、 C^* 値が12.0以下の範囲のものが好ましく、より好ましくは C^* 値が10.0以下であり、最も好ましくは8.0以下である。 C^* 値が12.0を超える場合には、芯粒子粉末の色相が強いため、本発明の目的とする鮮明な色相を有する複合粒子を得ることが困難となる。

【0037】

本発明における芯粒子粉末は、通常1000 cm^2/g 以下、好ましくは750 cm^2/g 、より好ましくは500 cm^2/g の隠蔽力を有している。殊に、インクジェット用インクの着色材として用いられる場合には、隠蔽力は400 cm^2/g 以下が好ましく、より好ましくは300 cm^2/g 以下、更により好ましくは200 cm^2/g 以下であり、最も好ましくは100 cm^2/g 以下である。隠蔽力が400 cm^2/g 以上の場合には、得られる着色材の透明性が低下するため好ましくない。

【0038】

本発明における糊剤としては、芯粒子粉末の粒子表面へ有機顔料を付着できるものであれば何を用いてもよく、好ましくはアルコキシシラン、フルオロアルキルシラン、ポリシロキサン等の有機ケイ素化合物、シラン系、チタネート系、アルミネート系及びジルコネート系の各種カップリング剤、オリゴマー又は高分子化合物の一種又は二種以上である。芯粒子粉末の粒子表面への有機顔料の付着強度を考慮すれば、より好ましくはアルコキシシラン、フルオロアルキルシラン、ポリシロキサン等の有機ケイ素化合物、シラン系、チタネート系、アルミネート系及びジルコネート系の各種カップリング剤である。

【0039】

10

20

30

40

50

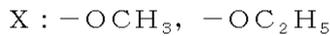
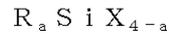
殊に、芯粒子粉末としてシリカ微粒子を用いた場合には、糊剤としては、有機ケイ素化合物もしくはシラン系カップリング剤を用いることが好ましい。

【0040】

本発明における有機ケイ素化合物としては、化1で表わされるアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物、並びに、化2で表わされるポリシロキサン、化3で表わされる変成ポリシロキサン、化4で表わされる末端変成ポリシロキサン並びに化5で表わされるフルオロアルキルシラン又はこれらの混合物を用いることができる。

【0041】

【化1】



m: 1~18の整数

a: 0~3の整数

【0042】

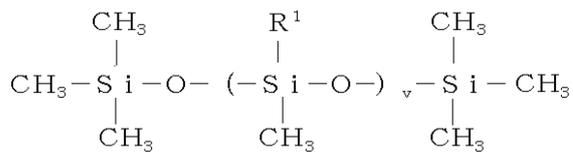
アルコキシシランとしては、具体的には、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0043】

芯粒子表面への有機顔料の付着強度を考慮すると、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランから生成するオルガノシラン化合物がより好ましく、最も好ましくはメチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシランから生成するオルガノシラン化合物である。

【0044】

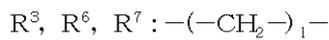
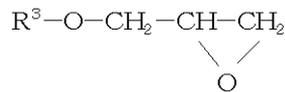
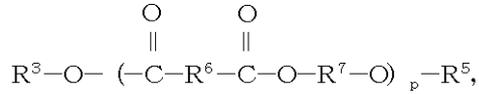
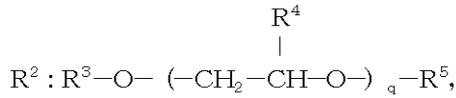
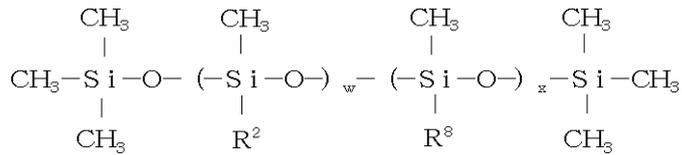
【化2】



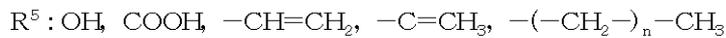
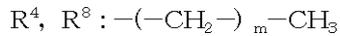
R¹: H, CH₃ v: 15~450

【0045】

【化3】



(R^3, R^6 及び R^7 は同じであっても異なってもよい)



l : 1~15

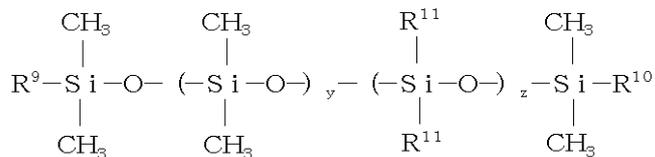
m, n : 0~15

w : 1~50

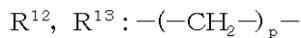
x : 1~300

【0046】

【化4】



(R^9 及び R^{10} は同じであっても異なってもよい)



P : 1~15

y : 1~200

z : 0~100

【0047】

芯粒子表面への有機顔料の付着強度を考慮すると、メチルヒドロジェンシロキサン単位を有するポリシロキサン、ポリエーテル変成ポリシロキサン及び末端がカルボン酸で変成された末端カルボン酸変成ポリシロキサンが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

【 化 5 】

R¹ : -CH₃、 -C₂H₅

m : 0~15

n : 1~3の整数

10

【 0 0 4 9 】

フルオロアルキルシランとしては、具体的には、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、トリフルオロプロピルエトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

芯粒子表面への有機顔料の付着強度を考慮すると、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物が好ましく、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物が最も好ましい。

20

【 0 0 5 1 】

カップリング剤のうち、シラン系カップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N - (アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 - クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

30

【 0 0 5 2 】

チタネート系カップリング剤としては、イソプロピルトリスチアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(N - アミノエチル・アミノエチル)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスフェイト)チタネート、テトラ(2 - 2 - ジアリルオキシメチル - 1 - プチル)ビス(ジトリデシル)ホスフェイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

アルミネート系カップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムジイソプロボキシモノエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート等が挙げられる。

40

【 0 0 5 4 】

ジルコネート系カップリング剤としては、ジルコニウムテトラキシアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビスアセチルアセトネート、ジルコニウムテトラキシアセチルアセトアセテート、ジルコニウムトリブトキシモノエチルアセトアセテート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート等が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

オリゴマーとしては、分子量300以上、10000未満のものが好ましく、高分子化合物としては、分子量10000以上、100000程度のものが好ましい。芯粒子への均

50

一な被覆処理を考慮すれば、液状、もしくは、水又は各種溶剤に可溶なオリゴマー又は高分子化合物が好ましい。

【0056】

糊剤による被覆量は、糊剤被覆芯粒子に対してC換算で0.01~15.0重量%が好ましく、より好ましくは0.02~12.5重量%、最も好ましくは0.03~10.0重量%である。

【0057】

0.01重量%未満の場合には、芯粒子粉末100重量部に対して1重量部以上の有機顔料を付着させることが困難である。15.0重量%を超える場合には、芯粒子粉末100重量部に対して有機顔料を1~500重量部付着させることができるため、必要以上に被覆する意味がない。

10

【0058】

本発明における有機顔料としては、一般に塗料及び樹脂組成物の着色剤として用いられている赤色系有機顔料、青色系有機顔料、黄色系有機顔料、緑色系有機顔料、橙色系有機顔料、褐色系有機顔料及び紫色系有機顔料等の各種有機顔料を使用することができる。

【0059】

赤色系有機顔料としては、キナクリドンレッド等のキナクリドン顔料、パーマネントカーミン、パーマネントレッド等のアゾ系顔料、縮合アゾレッド等の縮合アゾ顔料及びペリレンレッド等のペリレン顔料を用いることができる。青色系有機顔料としては、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー等のフタロシアニン系顔料及びアルカリブルーを用いることができる。黄色系有機顔料としては、ハンザエロー等のモノアゾ系顔料、ベンジジンエロー、パーマネントエロー等のジスアゾ系顔料及び縮合アゾイエロー等の縮合アゾ顔料を用いることができる。緑色系顔料としては、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系顔料を用いることができる。

20

【0060】

なお、要求される色相に応じて前記各有機顔料を混合して用いてもよい。また、求められる色相及び特性等に応じて同系色の色であっても二種以上を用いてもよい。

【0061】

有機顔料の付着量は、芯粒子粉末100重量部に対して1~500重量部が好ましく、より好ましくは30~400重量部、最も好ましくは50~300重量部である。

30

【0062】

1重量部未満の場合には、芯粒子表面を被覆する有機顔料が少なすぎるため、本発明の目的とする鮮明な色相を有する着色材を得ることが困難となる。500重量部を超える場合には、有機顔料の付着量が多いため有機顔料が脱離しやすくなり、その結果、インクジェット用インク中やピヒクル中における分散安定性が低下する。

【0063】

本発明に係るインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末の粒子形状や粒子サイズは、芯粒子の粒子形状や粒子サイズに大きく依存し、芯粒子に相似する粒子形態を有しているとともに、芯粒子よりも若干大きな粒子サイズを有している。

【0064】

即ち、本発明に係るインクジェット用インクの着色材は、平均粒子径が0.001~0.15 μm 、好ましくは0.003~0.12 μm 、より好ましくは0.005~0.10 μm である。

40

【0065】

また、本発明に係る有機無機複合粒子粉末の平均粒子径は、0.001 μm 以上0.01 μm 未満である。

【0066】

本発明に係るインクジェット用インクの着色材の平均粒子径が0.15 μm を超える場合には、粒子サイズが大きすぎるため、これを用いて得られたインクジェット用インクは、インクジェット記録装置のヘッド部分への目詰まりを抑制することが困難となる。平均粒

50

子径が0.001 μm未満の場合には、粒子の微細化により凝集を起こしやすいため、インクジェット用インクへの分散が困難となる。

【0067】

本発明に係るインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末のBET比表面積値は15～500 m²/gが好ましく、より好ましくは20～450 m²/g、最も好ましくは25～400 m²/gである。BET比表面積値が15 m²/g未満の場合には、粒子が粗大であり、インクジェット用インクの着色材の透明性が低下するため好ましくない。BET比表面積値が500 m²/gを超える場合には、粒子の微細化により凝集を起こしやすいため、インクジェット用インクやピヒクル中への分散性が低下するため好ましくない。

10

【0068】

本発明に係るインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末の色相は、C*値20以上が好ましく、より好ましくは21以上、最も好ましくは22以上を有している。殊に、有機顔料として、赤色系有機顔料又は黄色系有機顔料を用いた場合には、C*値は40以上が好ましく、より好ましくは45以上、最も好ましくは50以上である。C*値が20未満の場合には、鮮明な色相を有しているとは言い難い。

【0069】

本発明に係るインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末の比重は、1.3～3.5が好ましく、より好ましくは1.4～3.0であり、更により好ましくは1.5～2.5であり、最も好ましくは1.6～2.2である。比重が3.5を超える場合には、これを用いて得られたインクジェット用インクの分散安定性が低下する。

20

【0070】

本発明に係るインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末の隠蔽力は、1000 cm²/g未満が好ましく、より好ましくは900 cm²/g、最も好ましくは800 cm²/g以下である。隠蔽力が1000 cm²/g以上の場合には、インクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末の透明性が低下するため好ましくない。

【0071】

本発明に係るインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末の着色力は、後述する評価方法により110%以上が好ましく、より好ましくは115%以上、最も好ましくは120%以上である。

30

【0072】

本発明に係るインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末の有機顔料の脱離の程度は後述評価方法における目視観察において、5又は4が好ましく、より好ましくは5である。有機顔料の脱離の程度が4未満の場合には、脱離した有機顔料によりインクジェット用インク中やピヒクル中への均一な分散が阻害される場合がある。

【0073】

本発明に係るインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末の耐光性は、後述する評価方法において、E*値で3.0以下が好ましく、より好ましくは2.5以下、最も好ましくは2.0以下である。E*値で3.0を超える場合には、これを着色材として用いたインクジェット用インクによって印刷された画像や、塗料及び樹脂組成物は、十分な耐光性を有さない。

40

【0074】

本発明に係るインクジェット用インクの着色材は、必要により、着色材の粒子表面を、更に、界面活性剤及び/又は高分子分散剤によって被覆しておいてもよく、界面活性剤及び/又は高分子分散剤によって被覆しない場合に比べ、インクジェット用インク中における分散性及び分散安定性が向上する。

【0075】

本発明における界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤及びカチオン系界面活性剤を用いることができるが、インクジェット用インク中における分散性及び分散安定性改善効果を考慮すれば、アニオン系界面活性剤及びノニオン系界面活性

50

剤が好ましい。

【0076】

アニオン系界面活性剤としては、具体的には、脂肪酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等を用いることができ、より好ましくは硫酸エステル塩及びスルホン酸塩である。

【0077】

ノニオン系界面活性剤としては、具体的には、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リールエーテル等のポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤、ソルビタン脂肪酸エステル等の多価アルコール型非イオン界面活性剤等を用いることができ、より好ましくはポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤である。

10

【0078】

カチオン系界面活性剤としては、具体的には、アミン塩型カチオン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩型カチオン系界面活性剤等を用いることができ、より好ましくは第4級アンモニウム塩型カチオン系界面活性剤である。

【0079】

高分子分散剤としては、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸誘導体等のアルカリ可溶性樹脂を用いることができる。

【0080】

界面活性剤及び/又は高分子分散剤の被覆量は、界面活性剤及び/又は高分子分散剤被覆着色材に対してC換算で0.1~10.0重量%が好ましく、より好ましくは0.2~7.5重量%、最も好ましくは0.3~5.0重量%である。

20

【0081】

0.1重量%未満の場合には、インクジェット用インク中における分散性及び分散安定性改善効果が得られない。10.0重量%を超える場合には、インクジェット用インク中における分散性及び分散安定性改善効果が飽和するため、必要以上に被覆する意味がない。

【0082】

本発明3に係る着色材は、本発明1に係る着色材とほぼ同程度の粒子サイズ、BET比表面積値、比重、色相、隠蔽力、着色力、耐光性及び有機顔料の脱離の程度を有している。

【0083】

本発明に係るインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末は、必要により、芯粒子の粒子表面をあらかじめ、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物より選ばれる少なくとも1種からなる中間被覆物で被覆しておいてもよく、中間被覆物で被覆しない場合に比べ、芯粒子の粒子表面からの有機顔料の脱離量をより低減することができる。

30

【0084】

中間被覆物による被覆量は、中間被覆物で被覆された芯粒子に対してAl換算、SiO₂換算又はAl換算量とSiO₂換算量との総和で0.01~20重量%が好ましい。

【0085】

0.01重量%未満である場合には、有機顔料の脱離量の低減効果が得られない。0.01~20重量%の被覆量により、有機顔料の脱離量の低減効果が十分に得られるので、20重量%を超えて必要以上に被覆する意味がない。

40

【0086】

中間被覆物で被覆された芯粒子を用いたインクジェット用インクの着色材は、本発明1乃至本発明3に係るインクジェット用インクの着色材とほぼ同程度の粒子サイズ、BET比表面積値、比重、色相、隠蔽力、着色力及び耐光性を有している。また、有機顔料の脱離の程度は中間被覆物で被覆することによって向上し、脱離の程度は5が好ましい。

【0087】

中間被覆物で被覆された芯粒子を用いて得られた有機無機複合粒子粉末は、本発明6に係る有機無機複合粒子粉末とほぼ同程度の粒子サイズ、BET比表面積値、比重、色相、隠蔽力、着色力及び耐光性を有している。また、有機顔料の脱離の程度は中間被覆物で被覆

50

することによって向上し、脱離の程度は5が好ましい。

【0088】

次に、本発明に係るインクジェット用インクの着色材を含有するインクジェット用インクについて述べる。

【0089】

本発明に係るインクジェット用インクは、前記インクジェット用インクの着色材、分散剤及び水からなり、必要に応じて、水溶性樹脂、浸透剤、保湿剤、水溶性溶剤、pH調整剤、防腐剤等を含有してもよい。

【0090】

インクジェット用インク中における着色材の割合は、インク構成溶液に対して1~20重量%が好ましい。

10

【0091】

インクジェット用インク中における分散剤の割合は、インクジェットインクの着色材に対して5~200重量%が好ましく、より好ましくは7.5~150重量%、最も好ましくは10~100重量%である。

【0092】

分散剤としては、前記着色材の粒子表面を被覆するための界面活性剤及び/又は高分子分散剤を用いることができ、インクジェット用インク中における着色材の分散性及び分散安定性を考慮すれば、界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤が好ましく、高分子分散剤としては、スチレン-アクリル酸共重合体等の水溶性樹脂が好ましい。

20

【0093】

本発明に係るインクジェット用インクは、溶媒として水と、必要に応じて水溶性有機溶剤を用いることができる。インクジェット用インク中における水溶性有機溶剤の割合は、インク構成溶液に対して1~50重量%が好ましく、より好ましくは1~40重量%、最も好ましくは1~30重量%である。

【0094】

水溶性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール等の1価アルコール、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、テトラ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等の2価アルコール、グリセリン等の3価アルコール、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、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル等を単独で用いても、混合して用いてもよい。好ましくは2価アルコールである。

30

【0095】

本発明に係るインクジェット用インクは、インク中の着色材の分散粒子径0.2 μ m以下が好ましく、より好ましくは0.15 μ m以下、最も好ましくは0.1 μ m以下である。インク中の分散粒子径が0.2 μ m以上の場合は、ヘッド部分の目詰まりを起こしやすくなると共に、インクジェット用インク中の着色材の分散安定性が低下する。

40

【0096】

本発明に係るインクジェット用インクの分散安定性は、後出評価方法における目視観察において、5又は4が好ましく、より好ましくは5である。また、分散粒子径の変化率は10%以下が好ましく、より好ましくは8%以下である。

【0097】

本発明に係るインクジェット用インクを用いて得られた印刷画像の色相は、C*値20以上が好ましく、より好ましくは22以上、最も好ましくは24以上を有している。殊に、有機顔料として赤色系有機顔料又は黄色系有機顔料を用いて得られた着色材をインクジェット用インクの着色顔料として用いた場合には、C*値は40以上が好ましく、より好ましくは45以上、最も好ましくは50以上である。C*値が20未満の場合は、鮮明な色

50

相を有しているとは言い難い。

【0098】

本発明に係るインクジェット用インクを用いて得られた印刷画像の耐光性は、 E^* 値で3.0以下が好ましく、より好ましくは2.5以下、最も好ましくは2.0以下である。

【0099】

本発明に係るインクジェット用インクのヘッド部分の耐目詰まり性は、後出評価方法における目視観察において、5又は4が好ましく、より好ましくは5である。

【0100】

次に、インクジェット用インクの製造において用いられる本発明に係るインクジェット用インクの着色材を配合した水性顔料分散体について述べる。

10

【0101】

本発明に係る水性顔料分散体は、本発明に係るインクジェット用インクの着色材を水性顔料分散体中に10～40重量%、好ましくは15～35重量%含有している。

【0102】

本発明に係る水性顔料分散体は、前記インクジェット用インクの着色材、分散剤及び水からなり、必要に応じて、水溶性樹脂、水溶性溶剤等を含有してもよい。

【0103】

本発明に係る水性顔料分散体に使用する分散剤としては、前記インクジェット用インクと同一の分散剤を使用することができる。

【0104】

本発明に係る水性顔料分散体中の着色材の分散粒子径は0.15 μm 以下が好ましく、より好ましくは0.12 μm 以下、最も好ましくは0.09 μm 以下である。

20

【0105】

本発明に係る水性顔料分散体の分散安定性は、後出評価方法における目視観察において、5又は4が好ましく、より好ましくは5である。また、分散粒子径の変化率は12%以下が好ましく、より好ましくは10%以下である。

【0106】

また、本発明に係る水性顔料分散体を用いて得られたインクジェット用インクは、より優れた分散性を示し、インク中の着色材の分散粒子径は0.15 μm 以下が好ましく、より好ましくは0.12 μm 以下、最も好ましくは0.09 μm 以下である。

30

【0107】

次に、本発明に係るインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末の製造法について述べる。

【0108】

本発明に係るインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末は、芯粒子と糊剤とを混合し、芯粒子の粒子表面を糊剤によって被覆し、次いで、糊剤によって被覆された芯粒子と有機顔料とを混合することによって得ることができる。

【0109】

芯粒子の粒子表面への糊剤による被覆は、芯粒子と糊剤とを機械的に混合攪拌したり、芯粒子に糊剤を噴霧しながら機械的に混合攪拌すればよい。添加した糊剤は、ほぼその全量が芯粒子の粒子表面に被覆される。

40

【0110】

なお、糊剤としてアルコキシシラン又はフルオロアルキルシランを用いた場合、被覆されたアルコキシシラン又はフルオロアルキルシランは、その一部が被覆工程を経ることによって生成する、アルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はフルオロアルキルシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物として被覆されていてもよい。この場合においてもその後の有機顔料の付着に影響することはない。

【0111】

糊剤を均一に芯粒子の粒子表面に被覆するためには、芯粒子の凝集をあらかじめ粉碎機を用いて解きほぐしておくことが好ましい。

50

【0112】

芯粒子と糊剤との混合攪拌、有機顔料と粒子表面に糊剤が被覆されている芯粒子との混合攪拌をするための機器としては、粉体層にせん断力を加えることのできる装置が好ましく、せん断、へらなで及び圧縮が同時に行える装置、例えば、ホイール型混練機、ボール型混練機、ブレード型混練機、ロール型混練機を用いることが好ましい。ホイール型混練機がより効果的に使用できる。

【0113】

前記ホイール型混練機としては、エッジランナー（「ミックスマラー」、「シンプソンミル」、「サンドミル」と同義語である）、マルチマル、ストッツミル、ウエットパンミル、コナーミル、リングマラー等があり、好ましくはエッジランナー、マルチマル、ストツミル、ウエットパンミル、リングマラーであり、より好ましくはエッジランナーである。前記ボール型混練機としては、振動ミルがある。前記ブレード型混練機としては、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー、ナウタミキサーがある。前記ロール型混練機としては、エクストルーダーがある。

10

【0114】

芯粒子と糊剤との混合攪拌時における処理条件は、芯粒子の粒子表面に糊剤ができるだけ均一に被覆されるように、適宜調整すればよく、線荷重は $19.6 \sim 1960 \text{ N/cm}$ ($2 \sim 200 \text{ Kg/cm}$) が好ましく、より好ましくは $98 \sim 1470 \text{ N/cm}$ ($10 \sim 150 \text{ Kg/cm}$)、最も好ましくは $147 \sim 980 \text{ N/cm}$ ($15 \sim 100 \text{ Kg/cm}$) であり、処理時間は5分～24時間が好ましく、より好ましくは10分～20時間の範囲であり、攪拌速度は $2 \sim 2000 \text{ rpm}$ が好ましく、より好ましくは $5 \sim 1000 \text{ rpm}$ 、最も好ましくは $10 \sim 800 \text{ rpm}$ の範囲である。

20

【0115】

糊剤の添加量は、芯粒子100重量部に対して $0.15 \sim 45$ 重量部が好ましい。 $0.15 \sim 45$ 重量部の添加量により、芯粒子100重量部に対して有機顔料を $1 \sim 500$ 重量部付着させることができる。

【0116】

芯粒子の粒子表面に糊剤を被覆した後、有機顔料を添加し、混合攪拌して糊剤被覆に有機顔料を付着させる。必要により更に、乾燥乃至加熱処理を行ってもよい。

【0117】

有機顔料は、少量ずつを時間をかけながら、殊に5分～24時間、好ましくは5分～20時間程度をかけて添加するか、若しくは、芯粒子100重量部に対して $5 \sim 25$ 重量部の有機顔料を、所望の添加量となるまで分割して添加することが好ましい。

30

【0118】

混合攪拌時における処理条件は、有機顔料が均一に付着するように適宜調整すればよく、線荷重は $19.6 \sim 1960 \text{ N/cm}$ ($2 \sim 200 \text{ Kg/cm}$) が好ましく、より好ましくは $98 \sim 1470 \text{ N/cm}$ ($10 \sim 150 \text{ Kg/cm}$)、最も好ましくは $147 \sim 980 \text{ N/cm}$ ($15 \sim 100 \text{ Kg/cm}$) であり、処理時間は5分～24時間が好ましく、より好ましくは10分～20時間の範囲であり、攪拌速度は $2 \sim 2000 \text{ rpm}$ が好ましく、より好ましくは $5 \sim 1000 \text{ rpm}$ 、最も好ましくは $10 \sim 800 \text{ rpm}$ の範囲である。

40

【0119】

有機顔料の添加量は、芯粒子100重量部に対して $1 \sim 500$ 重量部であり、好ましくは $30 \sim 400$ 重量部、より好ましくは $50 \sim 300$ 重量部である。有機顔料の添加量が上記範囲外の場合には、目的とするインクジェット用インクの着色材が得られない。

【0120】

乾燥乃至加熱処理を行う場合の加熱温度は、通常 $40 \sim 150$ が好ましく、より好ましくは $60 \sim 120$ であり、加熱時間は、10分～12時間が好ましく、30分～3時間がより好ましい。

【0121】

50

なお、糊剤としてアルコキシシラン及びフルオロアルキルシランを用いた場合には、これらの工程を経ることにより、最終的にはアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はフルオロアルキルシランから生成するフッ素含有オルガノシラン化合物となって被覆されている。

【0122】

本発明に係るインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末は前記処理工程を経ることによって、添加した有機顔料が微細化されて均一、且つ緻密に糊剤を介して芯粒子の粒子表面に付着層を形成しているものである。

【0123】

本発明3に係るインクジェット用インクの着色材は、上記で得られた着色材を、更に、界面活性剤及び/又は高分子分散剤で被覆することによって得ることができる。

10

【0124】

着色材の界面活性剤及び/又は高分子分散剤による被覆は、着色材と界面活性剤及び/又は高分子分散剤とを機械的に混合攪拌すればよい。

【0125】

界面活性剤及び/又は高分子分散剤の添加量は、着色材100重量部に対して0.05～56重量部が好ましい。0.05～50重量部の添加量により、着色材のインクジェット用インク中への分散性及び分散安定性をより改善することができる。

【0126】

芯粒子は、必要により、糊剤との混合攪拌に先立って、あらかじめ、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物より選ばれる少なくとも一種からなる中間被覆物で被覆しておいてもよい。

20

【0127】

中間被覆物による被覆は、芯粒子を分散して得られる水懸濁液に、アルミニウム化合物、ケイ素化合物又は当該両化合物を添加して混合攪拌することにより、又は、必要により、混合攪拌後にpH値を調整することにより、前記芯粒子の粒子表面を、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物より選ばれる少なくとも一種からなる中間被覆物で被覆し、次いで、濾別、水洗、乾燥、粉碎する。必要により、更に、脱気・圧密処理等を施してもよい。

【0128】

アルミニウム化合物としては、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩や、アルミン酸ナトリウム等のアルミン酸アルカリ塩等が使用できる。

30

【0129】

ケイ素化合物としては、3号水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等が使用できる。

【0130】

次に、本発明に係るインクジェット用インクの製造法について述べる。

【0131】

本発明に係るインクジェット用インクは、所定量の本発明に係るインクジェット用インクの着色材、分散剤及び水、必要により、浸透剤、保湿剤、水溶性溶剤、pH調整剤、防腐剤等の添加剤とを分散機により混合分散して、一次分散液を作製した後、更に水、水溶性溶剤及びその他添加剤を添加して混合分散し、次いで、メンブランフィルターを用いて濾過することによって得られる。

40

【0132】

前記分散機としては、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、ビーズミル、コロイドミル、超音波ホモジナイザ、高圧ホモジナイザ等を使用することができる。

【0133】

次に、本発明に係る水性顔料分散体の製造法について述べる。

【0134】

50

本発明に係る水性顔料分散体は、所定量の着色材、分散剤及び水、必要により、水溶性樹脂、水溶性溶剤等の添加剤とを分散機により混合分散した後、メンブランフィルターを用いて濾過することによって得られる。

【0135】

前記分散機としては、ディスパー、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、ビーズミル、コロイドミル、超音波ホモジナイザ、高圧ホモジナイザ等を使用することができる。

【0136】

本発明に係る水性顔料分散体をインクジェット用インクに用いる場合には、該水性顔料分散体と、分散剤及び水、必要により、水溶性樹脂、浸透剤、保湿剤、水溶性溶剤、pH調整剤、防腐剤等の添加剤とを分散機により混合分散した後、メンブランフィルターを用いて濾過することによって得られる。

10

【0137】

本発明に係る水性顔料分散体は、インクジェット用インク中の顔料濃度が1～20重量%の範囲となるように用いればよい。

【0138】

分散機として、前記分散機を用いることができる。

【0139】

【発明の実施の形態】

本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

20

【0140】

粒子の平均粒子径は、いずれも電子顕微鏡写真(×50,000)に示される粒子350個の粒子径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。

【0141】

球形度は、平均粒子径(平均最長径)と平均最短径との比で示した。

【0142】

比表面積値は、BET法により測定した値で示した。

【0143】

芯粒子、有機顔料及びインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末の比重は、「マルチボリューム 密度計 1305型」(マイクロメリティクス社製)を用いて求めた。

30

【0144】

中間被覆物によって被覆された芯粒子の粒子表面に存在するAl量及びSi量は、「蛍光X線分析装置3063M型」(理学電機工業株式会社製)を使用し、JIS K0119の「けい光X線分析通則」に従って測定した。

【0145】

芯粒子の粒子表面に被覆されている糊剤の被覆量、インクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末に付着している有機顔料の付着量及びインクジェット用インクの着色材の粒子表面に被覆されている界面活性剤又は高分子分散剤の量は、「堀場金属炭素・硫黄分析装置EMIA-2200型」(株式会社堀場製作所製)を用いて炭素量を測定することにより求めた。

40

【0146】

芯粒子に付着している有機顔料の脱離の程度は、下記の方法により5段階で評価した。5が芯粒子の粒子表面からの有機顔料の脱離量が少ないことを示す。

【0147】

被測定粒子粉末2gとエタノール20mlを50mlの三角フラスコに入れ、60分間超音波分散を行った後、回転数10,000rpmで15分間遠心分離を行い、被測定粒子粉末と溶剤部分とを分離した。得られた被測定粒子粉末を80℃で1時間乾燥させ、電子顕微鏡写真(×50,000)に示される視野の中に存在する、脱離して再凝集した有機顔料の個数を目視で観察し、芯粒子と有機顔料を、糊剤を介さず単に混合しただけの有機

50

顔料と芯粒子粉末の電子顕微鏡写真(×50,000)と比較して5段階で評価した。

【0148】

- 1: 芯粒子粉末と有機顔料を、糊剤を介さず単に混合した場合と同程度。
- 2: 芯粒子粉末100個あたりに30個以上50個未満。
- 3: 芯粒子粉末100個あたりに10個以上30個未満。
- 4: 芯粒子粉末100個あたりに5個以上10個程度。
- 5: 芯粒子粉末100個あたりに5個未満。

【0149】

芯粒子粉末、有機顔料及びインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末の色相は、試料0.5gとヒマシ油0.5mlとをフーバー式マラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリアラッカー4.5gを加え、混練、塗料化してキャストコート紙上に150μm(6mil)のアプリケーターを用いて塗布した塗布片(塗膜厚み:約30μm)を作製し、該塗布片について「多光源分光測色計MSC-IS-2D」(スガ試験機株式会社製)を用いて測定を行い、JIS Z 8729に定めるところに従って表色指数L*値、a*値及びb*値で示した。なお、C*値は彩度を表し、下記数1に従って求めることができる。

10

【0150】

【数1】

$$C^* \text{ 値} = ((a^* \text{ 値})^2 + (b^* \text{ 値})^2)^{1/2}$$

【0151】

インクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末の着色力は、まず下記に示す方法に従って作製した原色エナメルと展色エナメルのそれぞれを、キャストコート紙上に150μm(6mil)のアプリケーターを用いて塗布して塗布片を作製し、該塗布片について「多光源分光測色計MSC-IS-2D」(スガ試験機株式会社製)を用いて、JIS Z 8729に定めるところに従って表色指数L*値を測色した。

20

【0152】

次いで、インクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末の標準試料として、インクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末と同様の割合で有機顔料と芯粒子とを単に混合した混合顔料を用いて、前記と同様にして原色エナメルと展色エナメルの塗布片を作製し、前記と同様にして各塗布片のL*値を測色し、その差をLs*値とした。

30

【0153】

得られたインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末のL*値と標準試料のLs*値を用いて下記数2に従って算出した値を着色力(%)として示した。

【0154】

【数2】

$$\text{着色力}(\%) = 100 + \{ (Ls^* \text{ 値} - L^* \text{ 値}) \times 10 \}$$

【0155】

原色エナメルの作製:

上記試料粉体10gとアミノアルキッド樹脂16g及びシンナー6gとを配合して3mmガラスビーズ90gと共に140mlのガラスビンに添加し、次いで、ペイントシェーカーで45分間混合分散した後、アミノアルキッド樹脂50gを追加し、更に5分間ペイントシェーカーで分散させて、原色エナメルを作製した。

40

【0156】

展色エナメルの作製:

上記原色エナメル12gとアミラックホワイト(二酸化チタン分散アミノアルキッド樹脂)40gとを配合し、ペイントシェーカーで15分間混合分散して、展色エナメルを作製した。

【0157】

芯粒子、有機顔料及びインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末の隠蔽

50

力は、上記で得られた原色エナメルを用いて、J I S K 5 1 0 1
8.2のクリプトメーター法に従って得られた値で示した。

【0158】

インクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末の耐光性は、上記に示す方法に従って作製した原色エナメルを冷間圧延鋼板(0.8mm×70mm×150mm)(J I S G - 3 1 4 1)に150μmの厚みで塗布、乾燥して塗膜を形成することによって得られた測定用試料片の半分を金属製フォイルで覆い、「アイ スーパーUVテスター S U V - W 1 3」(岩崎電気株式会社製)を用いて、紫外線を照射強度100mW/cm²で6時間連続照射した後、紫外線が照射された部分と、金属製フォイルで覆うことによって紫外線が照射されなかった部分との色相(L*値、a*値、b*値)を「多光源分光測色計M S C - I S - 2 D」(スガ試験機株式会社製)を用いてそれぞれ測定し、金属製フォイルで覆うことによって紫外線が照射されなかった部分の測定値を基準に、下記数3に従って算出したE*値によって耐光性を示した。

10

【0159】

【数3】

$$E^* \text{ 値} = ((L^* \text{ 値})^2 + (a^* \text{ 値})^2 + (b^* \text{ 値})^2)^{1/2}$$

L*値：比較する試料の紫外線照射有無のL*値の差

a*値：比較する試料の紫外線照射有無のa*値の差

b*値：比較する試料の紫外線照射有無のb*値の差

【0160】

インクジェット用インク中及び水性顔料分散体中の分散粒子径は、「レーザー回折式粒度分布測定装置 model HELOS LA / KA」(SYMPATEC社製)を用いて測定した。

20

【0161】

インクジェット用インクの分散安定性は、インク25mlを25mlの非色管に入れ、60で1ヶ月間静置した後、インクジェット用インクの着色材の沈降程度を目視で評価し、下記の5段階で評価を行った。

【0162】

1：非着色部分が10cm以上。

2：非着色部分が5cm以上、10cm未満。

3：非着色部分が1cm以上、5cm未満。

4：非着色部分が1cm未満。

5：非着色部分が認められず。

30

【0163】

インクジェット用インクの分散粒子径の変化率は、インクを60で1ヶ月間静置した後、前記「レーザー回折式粒度分布測定装置 model HELOS LA / KA」(SYMPATEC社製)を用いて測定し、静置前後の分散粒子径の変化量を静置前の値で除した値を変化率として百分率で示した。

【0164】

インクジェット用インクの色相及び彩度は、普通紙「KB」(コクヨ株式会社製)に記録した印刷画像の色相を「多光源分光測色計M S C - I S - 2 D」(スガ試験機株式会社製)を用いてJ I S Z 8 7 2 9に定めるところに従って表色指数L*値、a*値、b*値及びC*値で示した。

40

【0165】

インクジェット用インクの耐光性は、普通紙「KB」(コクヨ株式会社製)に記録した記録紙の半分を金属製フォイルで覆い、「アイ スーパーUVテスターS U V - W 1 3」(岩崎電気株式会社製)を用いて、紫外線を照射強度100mW/cm²で6時間連続照射した後、紫外線が照射された部分と、金属製フォイルで覆うことによって紫外線が照射されなかった部分との色相(L*値、a*値、b*値)を「多光源分光測色計M S C - I S - 2 D」(スガ試験機株式会社製)を用いてそれぞれ測定し、金属製フォイルで覆うこと

50

によって紫外線が照射されなかった部分の測定値を基準に、上記数3に従って算出した E^* 値によって耐光性を示した。

【0166】

インクジェット用インクの耐目詰まり性は、インクをインクジェットプリンター「Deskjet 970Cxi」(HEWLETT PACKARD社製)のカートリッジに入れて、普通紙「KB」(コクヨ株式会社製)に室温で印字を行い、印字の乱れ、欠け又は不吐出の程度を目視で評価し、下記の5段階で評価を行った。

【0167】

- 1：1枚目から印字の乱れ、欠け又は不吐出が有り。
- 2：5枚目から印字の乱れ、欠け又は不吐出が有り。
- 3：10枚目から印字の乱れ、欠け又は不吐出が有り。
- 4：20枚目から印字の乱れ、欠け又は不吐出が有り。
- 5：25枚目から印字の乱れ、欠け又は不吐出が有り。

10

【0168】

<インクジェット用インクの着色材の製造>

図1の電子顕微鏡写真($\times 50000$)に示すシリカ粒子粉末(芯粒子A：粒子形状：球状、平均粒子径 $0.022\mu\text{m}$ 、球形度 1.06 、BET比表面積値 $193.8\text{m}^2/\text{g}$ 、比重 2.32 、 L^* 値 92.4 、 a^* 値 0.2 、 b^* 値 0.4 、 C^* 値 0.4 、隠蔽力 $10\text{cm}^2/\text{g}$) 7.0kg に、メチルヒドロジェンポリシロキサン(商品名：TSF484：GE東芝シリコン株式会社製) 280g を、エッジランナーを稼働させながらシリカ粒子粉末に添加し、 $588\text{N}/\text{cm}$ ($60\text{Kg}/\text{cm}$)の線荷重で30分間混合攪拌を行った。なお、このときの攪拌速度は 22rpm で行った。

20

【0169】

次に、図2の電子顕微鏡写真($\times 50000$)に示す有機顔料A(種類：フタロシアニン系顔料、粒子形状：粒状、平均粒子径 $0.06\mu\text{m}$ 、BET比表面積値 $71.6\text{m}^2/\text{g}$ 、比重 1.65 、隠蔽力 $630\text{cm}^2/\text{g}$ 、耐光性 E^* 値 10.8 、 L^* 値 17.7 、 a^* 値 9.7 、 b^* 値 -23.4 、 C^* 値 25.4) 7.0kg を、エッジランナーを稼働させながら30分間かけて添加し、更に $588\text{N}/\text{cm}$ ($60\text{Kg}/\text{cm}$)の線荷重で120分間混合攪拌を行い、メチルヒドロジェンポリシロキサン被覆に有機顔料Aを付着させた後、乾燥機を用いて 80°C で60分間乾燥を行い、着色材を得た。なお、このときの攪拌速度は 22rpm で行った。

30

【0170】

得られた着色材は、平均粒子径が $0.026\mu\text{m}$ 、球形度 1.07 の粒状粒子であった。BET比表面積値は $128.1\text{m}^2/\text{g}$ 、比重 1.97 、色相のうち L^* 値は 20.9 、 a^* 値は 9.4 、 b^* 値は -21.6 、 C^* 値は 23.6 であり、隠蔽力は $550\text{cm}^2/\text{g}$ 、着色力は 158% 、耐光性 E^* 値は 1.6 、有機顔料の脱離の程度は5であり、メチルヒドロジェンポリシロキサンの被覆量はC換算で 1.08 重量%であった。付着している有機顔料A量はC換算で 33.16 重量%(シリカ粒子粉末 100 重量部に対して 100 重量部に相当する)であった。

【0171】

得られた着色材の電子顕微鏡写真($\times 50000$)を図3に示す。電子顕微鏡写真の観察結果より、添加した有機顔料Aの粒子がほとんど認められないことから、有機顔料Aのほぼ全量がメチルヒドロジェンポリシロキサン被覆に付着していることが認められた。また、有機顔料Aは添加時の粒子形状及び粒子サイズを維持しておらず、芯粒子よりもはるかに微細化された状態で体質顔料の粒子表面に付着層を形成していることが認められた。

40

【0172】

一方、糊剤を用いない以外は、発明の実施の形態と同様にして体質顔料と有機顔料Aとを単に混合して得られた処理粉末の電子顕微鏡写真($\times 50000$)を図4に示す。図4の電子顕微鏡写真に示される通り、糊剤を添加せずに有機顔料Aとシリカ粒子粉末を単に混合しただけでは、有機顔料Aは微細化されておらず、更に、両粒子がばらばらに混在して

50

いるだけで有機顔料Aが体質顔料の粒子表面に、均一、且つ、緻密には付着していないことが認められた。

【0173】

<インクジェット用インクAの製造>

サンドミルに、イオン交換水88.5重量部及び分散剤（ポリアクリル酸：スチレン-マレイン酸共重合体=8：2の混合物）1.2重量部を入れて混合した後、該混合溶液に、着色材10.0重量部及び消泡剤（シリコン系消泡剤）0.3重量部を添加して1時間混合分散させて、インクジェット用一次分散液を得た。

【0174】

次いで、下記の原料を混合攪拌した後、0.5 μ mのメンブランフィルターを用いて濾過することにより、インクジェット用インクを得た。

上記1次分散液	10.0重量部
ジエチレングリコール	2.0重量部
イオン交換水	8.0重量部

【0175】

得られたインクジェット用インクは、インク中の分散粒子径が、0.03 μ m、分散安定性のうち目視評価が5、分散粒子径の変化率が6.6%、色相はL*値が21.0、a*値が9.0、b*値が-21.5、C*値が23.3、耐光性はE*値が1.0、耐目詰まり性が5であった。

【0176】

<水性顔料分散体の製造>

サンドミルに、イオン交換水78.5重量部及び分散剤（ポリアクリル酸：スチレン-マレイン酸共重合体=8：2の混合物）1.2重量部を入れて混合した後、該混合溶液に、着色材20.0重量部及び消泡剤（シリコン系消泡剤）0.3重量部を添加して1時間混合分散した後、0.5 μ mのメンブランフィルターを用いて濾過することにより、水性顔料分散体を得た。

【0177】

得られた水性顔料分散体は、水性顔料分散体中の分散粒子径が、0.02 μ m、分散安定性のうち目視評価が5、分散粒子径の変化率が6.0%であった。

【0178】

<インクジェット用インクBの製造>

サンドミルに、上記水性顔料分散体25.0重量部、イオン交換水64.6重量部、ジエチレングリコール10.0重量部、分散剤（ポリアクリル酸：スチレン-マレイン酸共重合体=8：2の混合物）0.3重量部及び消泡剤（シリコン系消泡剤）0.1重量部を添加して1時間混合分散させた後、0.5 μ mのメンブランフィルターを用いて濾過することにより、インクジェット用インクを得た。

【0179】

得られたインクジェット用インクは、インク中の分散粒子径が、0.02 μ m、分散安定性のうち目視評価が5、分散粒子径の変化率が5.9%、色相はL*値が21.3、a*値が9.2、b*値が-21.7、C*値が23.6、耐光性はE*値が0.9、耐目詰まり性が5であった。

【0180】

<有機無機複合粒子粉末の製造>

シリカ粒子粉末（粒子形状：球状、平均粒子径0.005 μ m、球形度1.03、BET比表面積値312.6 m^2/g 、比重2.28、L*値92.2、a*値0.1、b*値1.3、C*値1.3、隠蔽力6 cm^2/g ）7.0kgに、メチルヒドロジェンポリシロキサン（商品名：TSF484：GE東芝シリコン株式会社製）140gを、エッジランナーを稼働させながらシリカ粒子粉末に添加し、588N/cm（60Kg/cm）の線荷重で20分間混合攪拌を行った。なお、このときの攪拌速度は22rpmで行った。

10

20

30

40

50

【0181】

次に、有機顔料B（種類：キナクリドン系顔料、粒子形状：粒状、平均粒子径0.58 μm、BET比表面積値19.3 m²/g、比重1.68、隠蔽力480 cm²/g、耐光性 E*値14.7、L*値37.0、a*値51.9、b*値20.6、C*値55.8）7.0 kgを、エッジランナーを稼働させながら150分間かけて添加し、更に441 N/cm（45 Kg/cm）の線荷重で90分間混合攪拌を行い、メチルヒドロジェンポリシロキサン被覆に有機顔料Bを付着させた後、乾燥機を用いて80 で60分間乾燥を行い、有機無機複合粒子粉末を得た。なお、このときの攪拌速度は22 rpmで行った。

【0182】

得られた有機無機複合粒子粉末は、平均粒子径が0.009 μm、球形度1.04の粒状粒子であった。BET比表面積値は242.5 m²/g、比重1.97、色相のうちL*値は56.8、a*値は48.5、b*値は18.8、C*値は52.0であり、隠蔽力は500 cm²/g、着色力は172%、耐光性 E*値は1.4、有機顔料の脱離の程度は5であり、メチルヒドロジェンポリシロキサンの被覆量はC換算で0.53重量%であった。付着している有機顔料B量はC換算で38.45重量%（シリカ粒子粉末100重量部に対して100重量部に相当する）であった。

【0183】

電子顕微鏡写真の観察結果より、添加した有機顔料Bの粒子がほとんど認められないことから、有機顔料Bのほぼ全量がメチルヒドロジェンポリシロキサン被覆に付着していることが認められた。また、有機顔料Bは添加時の粒子形状及び粒子サイズを維持しておらず、芯粒子よりもはるかに微細化された状態でシリカ粒子粉末の粒子表面に付着層を形成していることが認められた。

【0184】

【作用】

本発明において最も重要な点は、芯粒子の粒子表面が糊剤によって被覆されていると共に、該被覆に有機顔料が微細化された状態で均一な付着層を形成しているインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末は、着色力が高く、鮮明な色相を有すると共に、微粒子でありながら、分散性及び耐光性に優れているという事実である。

【0185】

本発明に係るインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末が鮮明な色相を有する理由について、本発明者は、芯粒子として彩度が低く、且つ隠蔽力が低い芯粒子を用いたことによって、有機顔料の色相が芯粒子の色相によって打ち消されることなく発色できたためと考えている。

【0186】

本発明に係るインクジェット用インクの着色材及び有機無機複合粒子粉末が優れた分散性を有する理由として、本発明者は、比較的分散性に優れている芯粒子を用いたこと及び糊剤によって有機顔料が芯粒子の粒子表面に強固に付着されているので着色材から脱離する有機顔料が少なく、そのため、脱離した有機顔料によって系内の分散が阻害されないことによるものと考えている。

【0187】

また、インクジェット用インクの着色材の表面を界面活性剤及び/又は高分子分散剤で被覆した場合には、より分散安定性に優れたインクジェット用インクを得ることができる。その理由として、本発明者は、本発明に係る着色材の粒子表面を、親水性の表面改質剤である界面活性剤及び/又は高分子分散剤で被覆することにより、その構成成分の大部分が水であるインクジェット用インク中で、該着色材をより均一、且つ、安定に分散させることができたためと考えている。

【0188】

本発明に係るインクジェット用インクは、分散安定性に優れると共に、インクジェット記録装置のヘッド部分の目詰まりを改善することができる。更に、該インクジェット用イン

10

20

30

40

50

クを用いて得られた印刷画像は、鮮明な色相を有しており、且つ、耐光性に優れている。

【0189】

本発明に係るインクジェット用インクの分散安定性が優れている理由として、本発明者は、通常、インク構成溶液中で0.1 μm程度の分散粒子径で存在しており、時間の経過と共に自己凝集して沈降しやすい有機顔料が、本発明に係るインクジェット用インクの着色材の場合には、通常沈降防止剤として添加されている体質顔料の粒子表面に均一な付着層を形成していることによって個々の粒子が分散した状態でインク構成溶液中に存在しているためと考えている。

【0190】

本発明に係るインクジェット用インクの、インクジェット記録装置のヘッド部分の目詰まりが抑制されている理由として、本発明者は、微細な分散が困難であり、また、通常はインク構成溶液中で0.1 μm程度の分散粒子径で存在するために、時間の経過と共に自己凝集してインクジェット記録装置のヘッド部分のノズル径に対して粒子サイズが大きくなり、インクジェット記録装置のヘッド部分の目詰まりの原因となる有機顔料が、本発明に係るインクジェット用インクの着色材の場合には、微細な粒子サイズを有する体質顔料の粒子表面に極微細に分散した状態で付着層を形成することによって、自己凝集することなく、分散した状態でインク構成溶液中に存在しているためと考えている。

【0191】

本発明に係るインクジェット用インクを用いて得られた印刷画像の色相が鮮明である理由について本発明者は、通常は、インク構成溶液中で0.1 μm程度の分散粒子径で存在する有機顔料が、本発明に係るインクジェット用インクの着色材の場合には、より微細化されて体質顔料の粒子表面に付着層を形成しているので、個々の有機顔料が極微細に分散した状態と同様になっていること及び前述した通り着色材が分散性に優れていることによるものと考えている。

【0192】

本発明に係るインクジェット用インクを用いて得られた印刷画像が優れた耐光性を有している理由として、本発明者は、インクジェット用インクの着色剤として、染料と比べて格段に耐光性に優れている有機顔料を体質顔料の粒子表面に付着させた本発明に係る着色材を用いたことによるものと考えている。

【0193】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を示す。

【0194】

芯粒子1～6：

芯粒子粉末として表1に示す特性を有する芯粒子粉末を用意した。

【0195】

【表1】

10

20

30

芯粒子粉末の特性											
芯粒子の種類	種類	形状	平均粒子径 (μm)	球形度 (-)	BET比 表面積値 (m^2/g)	比重 (-)	色相				隠蔽力 (cm^2/g)
							L*値 (-)	a*値 (-)	b*値 (-)	C*値 (-)	
芯粒子1	シリカ	球状	0.021	1.02	196.2	2.19	93.1	0.1	0.3	0.3	6
#2	"	粒状	0.013	1.28	256.3	2.43	94.0	0.3	-0.1	0.3	11
#3	"	粒状	0.005	1.03	312.6	2.28	92.2	0.1	1.3	1.3	6
#4	アルミナ	粒状	0.098	1.31	41.3	3.65	96.3	0.1	0.2	0.2	18
#5	沈降性硫酸バリウム	粒状	0.059	1.22	21.3	4.15	91.6	0.3	1.1	1.1	13
#6	酸化チタン	粒状	0.008	1.04	92.15	4.17	94.43	0.32	1.26	1.30	320

10

20

30

40

【0196】

芯粒子7

芯粒子1のシリカ粒子粉末20kgと水150lとを用いて、シリカ粒子粉末を含むスラリーを得た。得られたシリカ粒子粉末を含む分散スラリーのpH値を10.5とした。次に、該スラリーに水を加えスラリー濃度を98g/lに調整した。このスラリー150lを加熱して60とし、このスラリー中に1.0mol/lの NaAlO_2 溶液2722ml(シリカ粒子粉末に対してAl換算で0.5重量%に相当する)を加え、30分間保

50

持した後、酢酸を用いてpH値を7.5に調整した。この状態で30分間保持した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎して粒子表面がアルミニウムの水酸化物により被覆されているシリカ粒子粉末を得た。

【0197】

得られた粒子表面がアルミニウムの水酸化物により被覆されているシリカ粒子粉末の諸特性を表3に示す。

【0198】

芯粒子8～12

芯粒子の種類、表面処理工程における添加物の種類及び量を種々変えた以外は芯粒子7と同様にして表面処理済芯粒子粉末を得た。

【0199】

このときの処理条件を表2に、得られた表面処理済芯粒子粉末の諸特性を表3に示す。尚、表面処理工程における被覆物の種類のAはアルミニウムの水酸化物であり、Sはケイ素の酸化物を表わす。

【0200】

【表2】

芯粒子	芯粒子の種類	表面処理工程					
		添加物			被覆物		
		種類	換算 元素	量 (重量%)	種類	換算 元素	量 (重量%)
芯粒子7	芯粒子1	アルミン酸ナトリウム	Al	0.5	A	Al	0.49
# 8	# 2	硫酸アルミニウム	Al	2.0	A	Al	1.96
# 9	# 3	硫酸アルミニウム	Al	2.0	A	Al	1.96
# 10	# 4	3号水ガラス	SiO ₂	0.5	S	SiO ₂	0.48
# 11	# 5	アルミン酸ナトリウム 3号水ガラス	Al SiO ₂	2.00 0.50	A S	Al SiO ₂	1.93 0.47
# 12	# 6	3号水ガラス	SiO ₂	1.0	S	SiO ₂	0.98

【0201】

【表3】

10

20

30

芯粒子 の種類	表面処理済芯粒子粉末の特性							隠蔽力 (cm^2/g)	
	平均 粒子径 (μm)	球形度 (-)	BET比 表面積値 (m^2/g)	比重 (-)	色相				
					L*値 (-)	a*値 (-)	b*値 (-)	C*値 (-)	
芯粒子7	0.022	1.02	186.3	2.20	93.1	0.1	0.1	0.1	6
# 8	0.015	1.28	211.4	2.45	94.1	0.2	0.1	0.2	10
# 9	0.005	1.03	296.4	2.31	92.0	0.1	1.4	1.4	6
# 10	0.099	1.31	40.8	3.60	93.8	0.1	0.3	0.3	21
# 11	0.061	1.22	21.9	4.13	91.0	0.4	0.8	0.9	14
# 12	0.008	1.04	61.2	4.15	94.1	0.6	1.5	1.6	310

10

20

30

【0202】

有機顔料A～E：

有機顔料として表4に示す諸特性を有する有機顔料を用意した。

【0203】

【表4】

有機顔料の特性											
有機顔料	種類	粒子形状	平均粒子径 (μm)	BET比 表面積値 (m^2/g)	比重	隠蔽力 (cm^2/g)	耐光性 ΔE^* 値	色相			
								L*値	a*値	b*値	C*値
有機顔料A	ピグメント ブルー (フタロシアニン系顔料)	粒状	0.06	71.6	1.65	630	10.8	17.7	9.7	-23.4	25.4
# B	ピグメント レッド (キナクリドン系顔料)	粒状	0.58	19.3	1.68	480	14.7	37.0	51.9	20.6	55.8
# C	ピグメント レッド (アゾ系顔料)	粒状	0.55	18.6	1.48	380	18.6	39.3	49.2	19.8	53.0
# D	ピグメント イエロー (アゾ系顔料)	粒状	0.74	11.2	1.85	320	16.3	65.4	-6.9	59.4	59.8
# E	ピグメント グリーン (フタロシアニン系顔料)	粒状	0.06	60.5	2.29	210	9.63	21.8	-18.3	-7.4	19.7

【0204】

実施例1～13、比較例1～4：

芯粒子の種類、糊剤による被覆工程における糊剤の種類、添加量、エッジランナー処理の線荷重及び時間、有機顔料の付着工程における有機顔料の種類、添加量、エッジランナー

10

20

30

40

50

処理の線荷重及び時間を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして着色材を得た。

【0205】

実施例5は、芯粒子粉末100重量部に対して、有機顔料B 50重量部と有機顔料D 70重量部をあらかじめヘンシェルミキサー等で混合した後、該混合顔料120重量部を20重量部ずつ6回に分けて添加した。

【0206】

実施例8は、芯粒子粉末100重量部に対して、有機顔料B 40重量部と有機顔料A 20重量部をあらかじめヘンシェルミキサー等で混合した後、該混合顔料60重量部を120分かけて添加した。

【0207】

このときの製造条件を表5に、得られた着色材の諸特性を表6に示す。

【0208】

【表5】

実施例 及び 比較例	芯粒子 の種類	着色材の製造												
		糊剤による被覆工程					有機顔料の付着工程							
		添加物		エッジランナー処理		被覆量 (C換算) (重量%)	有機顔料		エッジランナー処理		被覆量 (C換算) (重量%)			
		種類	添加量 (重量部)	線荷重 (N/cm)	時間 (min)		種類	添加量 (重量部)	種類	添加量 (重量部)		線荷重 (N/cm)	時間 (min)	
実施例1	芯粒子1	メチルトリエトキシジラン	2.0	588	60	30	A	50.0	---	---	588	60	60	22.14
# 2	# 2	メチルハイトロジエンボリシロキサン	3.0	588	60	20	B	100.0	---	---	588	60	90	38.36
# 3	# 4	インプロビルトリイソステアロイルチタネート	3.0	441	45	30	C	100.0	---	---	588	60	60	29.08
# 4	# 5	水溶性アクリル樹脂	2.0	588	60	20	D	100.0	---	---	588	60	90	28.25
# 5	# 6	ジメチルジメトキシジラン	1.5	294	30	30	B	50.0	D	70.0	392	40	75	30.66
# 6	# 7	γ-アミノプロピルトリエトキシジラン	5.0	735	75	30	A	100.0	---	---	735	75	90	33.19
# 7	# 8	メチルハイトロジエンボリシロキサン	4.0	294	30	30	B	150.0	---	---	588	60	120	46.03
# 8	# 9	ポリビニルアルコール	1.0	588	60	30	B	40.0	A	20.0	588	60	60	27.37
# 9	# 10	フェニルトリエトキシジラン	6.0	588	60	20	C	30.0	---	---	588	60	30	13.37
# 10	# 11	メチルトリエトキシジラン	8.0	441	45	20	D	50.0	---	---	441	45	60	18.81
# 11	# 12	ポリビニルアルコール	2.0	294	30	30	E	70.0	---	---	588	60	60	14.88
# 12	芯粒子A	メチルハイトロジエンボリシロキサン	4.0	588	60	30	B	100.0	---	---	588	60	120	38.42
# 13	#	メチルハイトロジエンボリシロキサン	4.0	588	60	30	D	100.0	---	---	588	60	120	28.21
比較例1	芯粒子1	---	---	---	---	---	A	50.0	---	---	588	60	30	22.04
# 2	# 1	メチルトリエトキシジラン	0.005	588	60	30	A	50.0	---	---	588	60	30	22.09
# 3	# 1	#	1.0	588	60	30	A	750.0	---	---	588	60	30	58.53
# 4	# 1	#	1.0	588	60	30	A	0.5	---	---	588	60	30	0.30

【 0 2 0 9 】

【 表 6 】

10

20

30

40

実施例 及び 比較例	着色材の特性											
	平均 粒子径 (μm)	球形度 (-)	BET比 表面積値 (m^2/g)	比重 (-)	色相			隠蔽力 (cm^2/g)	着色力 (%)	耐光性 ΔE^* 値 (-)	有機顔料の 脱離の程度 (%)	
					L*値 (-)	a*値 (-)	b*値 (-)					C*値 (-)
実施例1	0.023	1.02	121.2	2.00	21.3	8.6	-21.3	23.0	520	138	1.2	5
# 2	0.018	1.28	165.8	2.04	44.2	50.8	19.8	54.5	420	165	1.4	5
# 3	0.099	1.32	38.6	2.54	48.3	48.6	18.5	52.0	320	136	1.9	4
# 4	0.061	1.22	21.0	2.98	71.3	-5.0	54.6	54.8	220	143	2.0	4
# 5	0.011	1.05	54.9	2.85	56.6	28.9	40.9	50.1	490	205	2.1	5
# 6	0.026	1.02	115.4	1.90	20.6	8.8	-21.8	23.5	560	164	1.0	5
# 7	0.023	1.28	151.2	1.97	41.6	50.3	19.3	53.9	440	183	1.3	5
# 8	0.008	1.04	241.2	2.12	53.3	38.8	-4.2	39.1	480	163	1.3	5
# 9	0.100	1.31	40.1	3.02	46.6	48.0	18.0	51.3	260	118	1.6	5
# 10	0.062	1.22	20.4	3.25	68.3	-5.6	56.6	56.9	180	125	1.6	5
# 11	0.010	1.05	58.3	3.36	25.7	-18.5	-7.7	20.0	200	142	1.1	5
# 12	0.026	1.07	120.9	1.99	43.9	50.8	19.5	54.4	540	157	1.7	5
# 13	0.026	1.06	117.6	2.06	71.0	-6.1	55.3	55.6	520	155	1.9	5
比較例1	0.021	1.02	153.2	2.01	24.6	6.3	-15.6	16.8	480	110	8.1	1
# 2	0.021	1.02	148.3	2.01	23.9	5.8	-17.8	18.7	450	113	7.6	2
# 3	0.033	1.05	81.6	1.71	18.1	9.5	-23.0	24.9	620	208	6.7	2
# 4	0.021	1.02	188.3	2.18	48.2	3.1	-6.3	7.0	120	101	1.5	---
# 5	0.021	1.02	179.5	2.01	22.5	6.5	-15.0	16.3	540	109	7.7	1
# 6	0.021	1.02	182.7	2.13	26.4	5.8	-18.9	19.8	480	96	12.5	---

【 0 2 1 0 】

比較例 5 (特許第 3 0 9 7 2 0 8 号 実施例 1 の追試実験)

下記配合割合量にて、芯粒子 1 のシリカ粒子粉末を蒸留水に分散させ、この分散溶液にシランカップリング剤 (- アミノプロピルトリエトキシシラン) を徐々に添加した。シランカップリング剤を添加後、分散溶液を 5 0 に保ち、完全にシリカ粒子とシランカップリング剤の反応が終了するまでこの状態で数時間保持した。なお、シリカ粒子とシランカ

10

20

30

40

50

カップリング剤の反応終了の確認は、FT-IR「MAGNA-IR」(Nicolett社製)を用いて行った。得られた分散溶液をアトライターに移し替え、有機顔料A(フタロシアニン系顔料)を添加し、12時間分散を行い、シランカップリング剤と有機顔料Aとの反応を行った。

シリカ粒子粉末	10.0重量部
蒸留水	84.3重量部
シランカップリング剤	0.2重量部
有機顔料A	5.0重量部

【0211】

得られた着色シリカ粒子粉末の諸特性を表6に示す。

10

【0212】

比較例6(特許第3105511号 実施例の追試実験)

マグネティックスターラー及びディーン-スタークトラップとを備えた500mlの丸底フラスコで100、24時間乾燥させた9.6gの芯粒子1のシリカ粒子粉末に、前もって共沸蒸留により窒素下に乾燥させた300mlのトルエンと2.96gのシランカップリング剤(-アミノプロピルトリエトキシシラン)を加えた。得られた懸濁液を111で5時間リフラックスさせ、室温に冷却し、約10000rpmで遠心分離し、その後、上澄液を注ぎ出し、沈殿物を500mlのジクロロメタンで洗浄した。続いて、沈殿物とジクロロメタンの混合物を遠心分離し、上澄液を除去し、残留物を真空乾燥機中(200mmHg)40で2.5日間乾燥させて9.6g(76%収率)の白色粉末状物質を得た。

20

【0213】

次いで、上記で得られカップリング剤を含むシリカ粒子粉末1.0gとブリリアントブルーFCF 1.0gとの40mlの水中混合物を、マグネティックスターラーを備えた丸底フラスコ中で室温で18時間攪拌後、遠心分離した。残留物を水中に分散させ、水中で上澄液が無色になるまで遠心分離した後、残留物を水中に再分散させ、凍結乾燥器で凍結乾燥させて0.75gの着色シリカ粒子を得た。得られた着色シリカ粒子粉末の諸特性を表6に示す。

【0214】

実施例14:

実施例1の着色材2kgにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(アニオン性界面活性剤)20gを添加し、ヘンシェルミキサーを用いて30で30分攪拌することによって表面被覆着色材を得た。

30

【0215】

このときの製造条件を表7に、得られた表面被覆着色材の諸特性を表8に示す。

【0216】

実施例15~17:

着色材の種類、界面活性剤又は高分子分散剤の種類及び被覆量、エッジランナーによる被覆工程における処理条件を種々変化させた以外は、実施例14と同様にして粒子表面が被覆物で被覆されている着色材を得た。

40

【0217】

このときの製造条件を表7に、得られた表面被覆着色材の諸特性を表8に示す。

【0218】

【表7】

実施例	着色材 の種類	表面被覆着色材の製造				
		界面活性剤、高分子分散剤による被覆工程				
		添加物		処理 温度 (°C)	処理 時間 (min)	被覆量 (C換算) (重量%)
		種類	添加量 (重量部)			
実施例14	実施例1	ドデシルベンゼンスルホン 酸ナトリウム	1.0	30	30	0.60
# 15	# 2	アクリル酸ナトリウム	2.0	30	30	0.71
# 16	# 6	ラウリル硫酸エステルナトリウ ム	1.0	25	20	0.48
# 17	# 7	ノニルフェニルポリエチレング リコールエーテル	5.0	25	30	3.67

【 0 2 1 9 】

【 表 8 】

実施例	表面被覆着色材の特性										
	平均 粒子径 (μ m)	球形度 (-)	BET比 表面積値 (m^2/g)	比重 (-)	色相				隠蔽力 (cm^2/g)	着色力 (%)	耐光性 ΔE^* 値 (-)
					L* 値 (-)	a* 値 (-)	b* 値 (-)	C* 値 (-)			
実施例14	0.023	1.02	116.3	1.99	21.2	8.7	-21.4	23.1	530	140	1.1
# 15	0.017	1.28	156.2	2.02	43.0	50.0	19.2	53.6	450	163	1.2
# 16	0.026	1.02	111.3	1.89	20.4	8.9	-22.1	23.8	560	161	0.9
# 17	0.022	1.29	138.2	1.92	41.1	49.5	19.6	53.2	450	180	1.1

10

20

30

40

【0220】

実施例18～35、比較例7～16：

着色材の種類を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態<インクジェット用インクAの製造>と同様にしてインクジェット用インクを得た。

【0221】

このときの製造条件を表9に、得られたインクジェット用インクの諸特性を表10及び表11に示す。

50

【 0 2 2 2 】

【表 9】

実施例 及び 比較例	インクジェット用インクの製造			
	着色材		コロイダルシリカ	
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)
実施例18	実施例1	5.0	---	---
# 19	# 2	5.0	---	---
# 20	実施の形態の有機無機複合粒子	5.0	---	---
# 21	実施例3	5.0	---	---
# 22	# 4	5.0	---	---
# 23	# 5	5.0	---	---
# 24	# 6	5.0	---	---
# 25	# 7	5.0	---	---
# 26	# 8	5.0	---	---
# 27	# 9	5.0	---	---
# 28	# 10	5.0	---	---
# 29	# 11	5.0	---	---
# 30	# 12	5.0	---	---
# 31	# 13	5.0	---	---
# 32	# 14	5.0	---	---
# 33	# 15	5.0	---	---
# 34	# 16	5.0	---	---
# 35	# 17	5.0	---	---
比較例7	有機顔料A	4.5	芯粒子1	10.0
# 8	# B	4.5	# 1	10.0
# 9	# C	4.5	# 7	10.0
# 10	# D	4.5	# 1	10.0
# 11	比較例1	5.0	---	---
# 12	# 2	5.0	---	---
# 13	# 3	5.0	---	---
# 14	# 4	5.0	---	---
# 15	# 5	5.0	---	---
# 16	# 6	5.0	---	---

10

20

30

40

【 0 2 2 3 】

【表 10】

実施例	インクジェット用インクの特徴性									
	分散 粒子径 (μm)	分散安定性		色相				耐光性 ΔE^* 値 (-)	耐目詰 まり性 (-)	
		目視 (-)	分散粒子径 の变化率 (%)	L* 値 (-)	a* 値 (-)	b* 値 (-)	C* 値 (-)			
実施例18	0.03	5	6.5	21.4	8.4	-21.1	22.7	1.1	5	
# 19	0.03	5	6.6	43.3	48.6	19.0	52.2	1.4	5	
# 20	0.02	5	6.7	57.3	48.8	19.2	52.4	1.4	5	
# 21	0.13	4	8.6	48.5	47.1	18.1	50.5	1.9	4	
# 22	0.08	4	9.5	71.3	-4.6	54.4	54.6	1.5	4	
# 23	0.02	5	6.4	57.1	28.2	40.6	49.4	1.9	5	
# 24	0.03	5	5.8	20.8	8.6	-21.6	23.2	0.8	5	
# 25	0.02	5	6.0	41.9	49.0	18.9	52.5	0.9	5	
# 26	0.01	5	6.2	54.2	38.4	-4.5	38.7	1.2	5	
# 27	0.12	4	8.2	47.1	47.3	17.3	50.4	1.4	4	
# 28	0.09	4	8.7	68.6	-5.3	56.0	56.3	1.5	4	
# 29	0.02	4	9.6	26.2	-18.6	-7.9	20.2	1.0	4	
# 30	0.03	5	6.5	43.0	48.4	19.2	52.1	1.2	5	
# 31	0.03	5	6.8	71.5	-5.7	55.0	55.3	1.8	5	
# 32	0.03	5	4.2	21.4	8.1	-21.0	22.5	1.1	5	
# 33	0.03	5	4.6	44.0	49.2	18.7	52.6	1.2	5	
# 34	0.03	5	4.3	20.6	8.2	-22.1	23.6	0.7	5	
# 35	0.03	5	3.9	40.5	48.9	19.0	52.5	0.9	5	

【 0 2 2 4 】

【 表 1 1 】

比較例	インクジェット用インクの特性									
	平均 粒子径 (μm)	分散安定性		色相				耐光性 ΔE^* 値	耐目詰 まり性	
		目視	分散粒子径 の変化率 (%)	L*値	a*値	b*値	C*値			
比較例7	0.18	1	20.6	18.5	8.6	-23.4	24.9	6.8	2	
# 8	0.63	1	17.4	36.1	49.6	20.0	53.5	6.9	1	
# 9	0.76	1	24.0	39.0	47.3	19.3	51.1	10.5	1	
# 10	0.83	1	18.5	64.9	-5.3	56.2	56.4	10.0	1	
# 11	0.23	1	17.2	23.6	5.2	-15.0	15.9	6.7	2	
# 12	0.21	1	16.9	23.8	4.8	-17.1	17.8	6.5	2	
# 13	0.16	2	14.3	18.4	9.0	-22.6	24.3	6.6	2	
# 14	0.06	2	8.5	50.3	2.6	-5.4	6.0	1.8	2	
# 15	0.15	1	14.3	23.1	5.5	-14.8	15.8	7.2	2	
# 16	0.09	3	8.4	26.6	5.3	-18.8	19.5	19.3	3	

【0225】

実施例36～41、比較例17～23：

着色材の種類を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして水性顔料分散体を得た。

【0226】

このときの製造条件及び得られた水性顔料分散体の諸特性を表12に示す。

【0227】

【表12】

10

20

30

40

実施例 及び 比較例	水性顔料分散体の製造				水性顔料分散体の特性		
	着色材		コロイダルシリカ		分散 粒子径 (μm)	目視 (-)	分散安定性 分散粒子径の 変化率 (%)
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)			
実施例36	実施例1	20.0	---	---	0.02	5	6.1
# 37	実施の形態の有 機無機複合粒子	20.0	---	---	0.01	5	6.3
# 38	実施例3	20.0	---	---	0.10	5	6.9
# 39	# 4	20.0	---	---	0.06	5	7.0
# 40	# 5	20.0	---	---	0.01	5	6.0
# 41	# 6	20.0	---	---	0.02	5	5.6
比較例17	有機顔料A	10.0	芯粒子1	10.0	0.18	1	20.2
# 18	比較例1	20.0	---	---	0.21	1	17.0
# 19	# 2	20.0	---	---	0.20	1	16.6
# 20	# 3	20.0	---	---	0.15	2	14.1
# 21	# 4	20.0	---	---	0.06	2	8.4
# 22	# 5	20.0	---	---	0.12	1	13.9
# 23	# 6	20.0	---	---	0.09	3	8.2

10

20

30

【0228】

実施例42～47、比較例24～30：

水性顔料分散体の種類を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態<インクジェット用インクBの製造>と同様にしてインクジェット用インクを得た。

【0229】

このときの製造条件及び得られたインクジェット用インクの諸特性を表13に示す。

【0230】

【表13】

40

実施例 及び 比較例	インクジェット用インクの製造		インクジェット用インクの特性				耐光性		耐目詰 まり性				
	水性顔料分散体 種類	配合量 (重量部)	分散 粒子径 (μm)	分散安定性		色相							
				目視	分散粒子径 の变化率 (%)	L*値	a*値	b*値		C*値	ΔE^* 値		
実施例42	実施例36	25.0	0.02	5	5.9	(-)	21.8	8.6	-21.3	23.0	(-)	1.0	5
# 43	# 37	25.0	0.01	5	6.2	(-)	57.7	49.0	19.5	52.7	(-)	1.3	5
# 44	# 38	25.0	0.09	5	6.6	(-)	48.8	47.2	18.3	50.6	(-)	1.8	5
# 45	# 39	25.0	0.06	5	6.9	(-)	71.5	-4.8	54.5	54.7	(-)	1.4	5
# 46	# 40	25.0	0.01	5	5.8	(-)	57.4	28.4	40.7	49.6	(-)	1.9	5
# 47	# 41	25.0	0.02	5	5.4	(-)	21.1	8.7	-21.9	23.6	(-)	0.8	5
比較例24	比較例17	25.0	0.17	1	20.1	(-)	18.8	8.5	-23.3	24.8	(-)	6.7	2
# 25	# 18	25.0	0.20	1	16.8	(-)	23.8	5.3	-14.9	15.8	(-)	6.6	2
# 26	# 19	25.0	0.19	1	16.5	(-)	24.0	4.8	-17.3	18.0	(-)	6.4	2
# 27	# 20	25.0	0.14	2	14.0	(-)	18.5	8.9	-22.8	24.5	(-)	6.4	2
# 28	# 21	25.0	0.06	2	8.3	(-)	50.5	2.7	-5.5	6.1	(-)	1.7	2
# 29	# 22	25.0	0.11	1	13.6	(-)	23.2	5.7	-14.6	15.7	(-)	7.0	2
# 30	# 23	25.0	0.08	3	8.1	(-)	26.9	5.5	-18.5	19.3	(-)	19.1	3

【0231】

【発明の効果】

本発明に係るインクジェット用インクの着色材は、着色力が高く、鮮明な色相を有すると共に、微粒子でありながら、分散性及び耐光性に優れているので、インクジェット用インクの着色材として好適である。

【0232】

10

20

30

40

50

本発明に係るインクジェット用インクは、優れた分散安定性を有し、且つ、インクジェット記録装置のヘッド部分の目詰まりが抑制されていると共に、該インクジェット用インクを用いて得られた印刷画像は、鮮明な色相を有しており、且つ、耐光性に優れていることから、インクジェット用インクとして好適である。

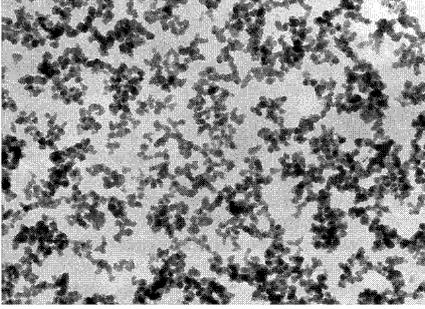
【0233】

本発明に係る有機無機複合粒子粉末は、着色力が高く、鮮明な色相を有すると共に、微粒子でありながら、分散性及び耐光性に優れているので、塗料、インキ及び樹脂組成物の着色材として好適である。

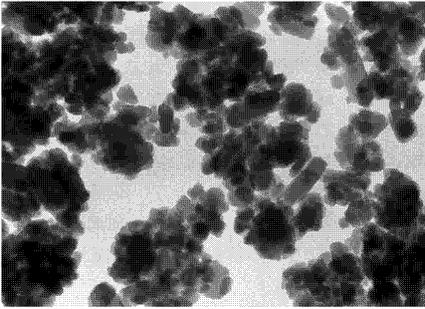
【図面の簡単な説明】

- 【図1】 発明の実施の形態で用いたシリカ粒子の電子顕微鏡写真である（×50，000）。 10
- 【図2】 発明の実施の形態で用いた有機顔料Aの電子顕微鏡写真である（×50，000）。
- 【図3】 発明の実施の形態で得られた着色材の電子顕微鏡写真である（×50，000）。
- 【図4】 発明の実施の形態で用いたシリカ粒子と有機顔料Aとを混合した場合の電子顕微鏡写真である（×50，000）。
- 【図5】 実施例12で用いた有機顔料Bの電子顕微鏡写真である（×50，000）。
- 【図6】 実施例12で得られたインクジェット用インクの着色材の電子顕微鏡写真である（×50，000）。 20
- 【図7】 発明の実施の形態で用いたシリカ粒子と有機顔料Bとを混合した場合の電子顕微鏡写真である（×50，000）。
- 【図8】 実施例13で用いた有機顔料Dの電子顕微鏡写真である（×50，000）。
- 【図9】 実施例13で得られたインクジェット用インクの着色材の電子顕微鏡写真である（×50，000）。
- 【図10】 発明の実施の形態で用いたシリカ粒子と有機顔料Dとを混合した場合の電子顕微鏡写真である（×50，000）。

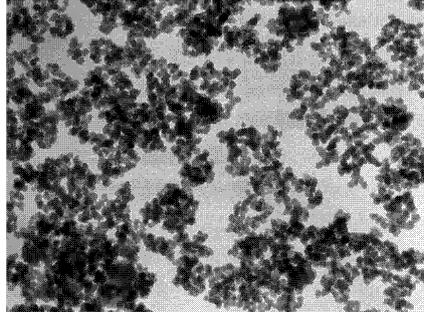
【 図 1 】



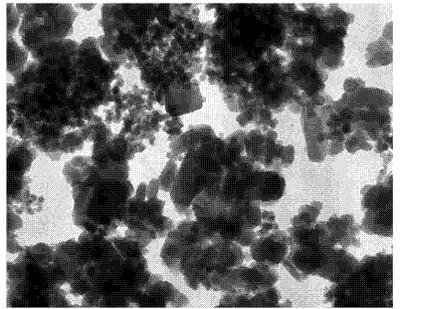
【 図 2 】



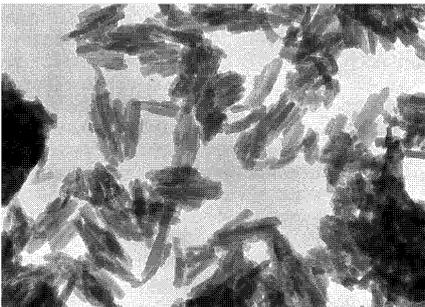
【 図 3 】



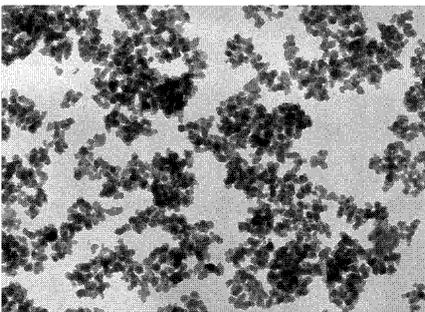
【 図 4 】



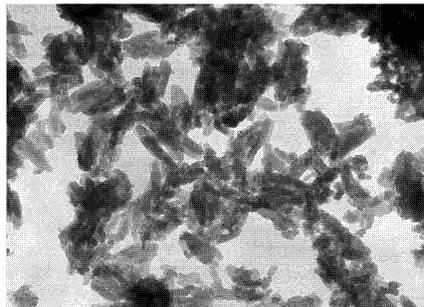
【 図 5 】



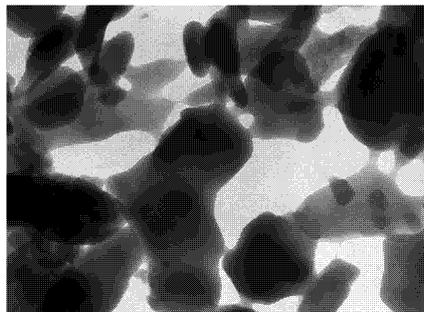
【 図 6 】



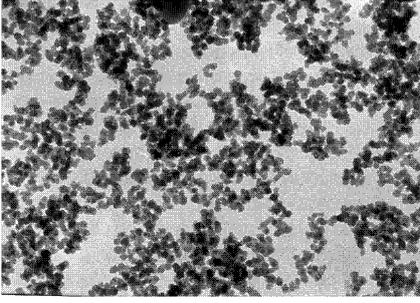
【 図 7 】



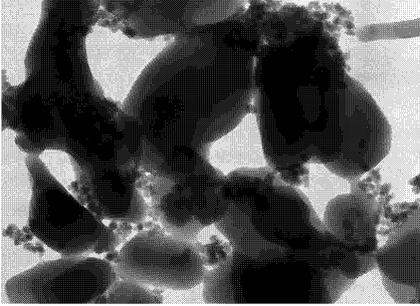
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 9 C 3/00 (2006.01) C 0 9 C 3/00
C 0 9 C 3/12 (2006.01) C 0 9 C 3/12

合議体

審判長 原 健司

審判官 木村 敏康

審判官 井上 千弥子

(56) 参考文献 特開平 1 1 - 1 8 1 3 2 9 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09D11/00-11/14