

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-108110

(P2015-108110A)

(43) 公開日 平成27年6月11日(2015.6.11)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|------------------------------|-------------|-------------|
| C09D 17/00 (2006.01) | C09D 17/00 | 4J037 |
| C09C 3/08 (2006.01) | C09C 3/08 | 4J039 |
| C09C 1/62 (2006.01) | C09C 1/62 | |
| C09D 11/322 (2014.01) | C09D 11/322 | |

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 29 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2014-141195 (P2014-141195) | (71) 出願人 | 000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 |
| (22) 出願日 | 平成26年7月9日(2014.7.9) | (74) 代理人 | 100090387 弁理士 布施 行夫 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2013-219879 (P2013-219879) | (74) 代理人 | 100090398 弁理士 大淵 美千栄 |
| (32) 優先日 | 平成25年10月23日(2013.10.23) | (72) 発明者 | 豊田 直之 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | (72) 発明者 | 寺田 勝 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料分散液及びそれを含有する溶剤系インク組成物

(57) 【要約】

【課題】光沢性及び分散性に優れると共に、溶剤系インクに配合した場合には耐候性に優れた画像を記録することができる顔料分散液、並びにこれを含有する溶剤系インク組成物を提供する。

【解決手段】本発明に係る顔料分散液は、卑金属顔料と、有機溶剤と、を含む溶剤系インク用の顔料分散液であって、前記卑金属顔料は、フッ素系化合物によって表面処理されたものであり、前記卑金属顔料表面のXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)分析を行った際に、フッ素元素の濃度が8～35atm%であることを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

卑金属顔料と、有機溶剤と、を含む溶剤系インク用の顔料分散液であって、前記卑金属顔料は、フッ素系化合物によって表面処理されたものであり、前記卑金属顔料表面の X P S (X - r a y P h o t o e l e c t r o n S p e c t r o s c o p y) 分析を行った際に、フッ素元素の濃度が 8 ~ 3 5 a t m % である、顔料分散液。

【請求項 2】

前記卑金属顔料表面の X P S 分析を行った際に、リン、硫黄または窒素、若しくはこれらの元素の総和の濃度が 1 a t m % 以上である、請求項 1 に記載の顔料分散液。

10

【請求項 3】

前記フッ素系化合物が、フッ素と、リン、硫黄、窒素から選ばれる 1 種以上と、を構成元素として含む、請求項 1 または請求項 2 に記載の顔料分散液。

【請求項 4】

前記フッ素系化合物が、パーフルオロアルキル基を有する、請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか一項に記載の顔料分散液。

【請求項 5】

前記パーフルオロアルキル基の炭素数が 1 ~ 6 である、請求項 4 に記載の顔料分散液。

【請求項 6】

前記卑金属顔料表面の X P S 分析を行った際に、フッ素元素の濃度 ([F] ; a t m %) と酸素元素の濃度 ([O] ; a t m %) との比 ([F] / [O]) が、0 . 2 ~ 1 . 2 である、請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか一項に記載の顔料分散液。

20

【請求項 7】

前記卑金属顔料が、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、クロムから選ばれる少なくとも 1 種、もしくは他金属との合金を含む、請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載の顔料分散液。

【請求項 8】

前記卑金属顔料に含まれる卑金属がアルミニウムまたはアルミニウム合金である場合において、前記顔料表面の X P S 分析を行った際に、フッ素元素の濃度 ([F] ; a t m %) とアルミニウム元素の濃度 ([A l] ; a t m %) との比 ([F] / [A l]) が、0 . 2 ~ 1 . 1 である、請求項 7 に記載の顔料分散液。

30

【請求項 9】

前記卑金属顔料の形状が平板状である、請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか一項に記載の顔料分散液。

【請求項 10】

前記フッ素系化合物の分子量が 1 0 0 0 以下である、請求項 1 ないし請求項 9 のいずれか一項に記載の顔料分散液。

【請求項 11】

請求項 1 ないし請求項 10 のいずれか一項に記載の顔料分散液と、有機溶剤と、樹脂と、を含有する、溶剤系インク組成物。

40

【請求項 12】

前記顔料分散液に含まれる前記卑金属顔料に吸着または結合した前記フッ素系化合物と、インク組成物中に遊離した前記フッ素系化合物とを含み、インク組成物中における遊離したフッ素系化合物の含有量が 0 . 0 1 質量 % 以上 3 質量 % 以下である、請求項 11 に記載の溶剤系インク組成物。

【請求項 13】

前記有機溶剤として、H a n s e n 法に基づく S P 値が 7 c a l / c m ³ 以上 9 c a l / c m ³ 以下である第 1 有機溶剤を含む、請求項 11 または請求項 12 に記載の溶剤系インク組成物。

【請求項 14】

50

インク組成物中における前記第1有機溶剤の含有量が20質量%以上95質量%以下である、請求項13に記載の溶剤系インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、顔料分散液及びそれを含有する溶剤系インク組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、印刷物上に金属光沢を有する塗膜を形成する手法として、真鍮、アルミニウム微粒子等から作製された金粉、銀粉を顔料に用いた印刷インキや金属箔を用いた箔押し印刷、金属箔を用いた熱転写方式等が用いられてきた。しかしながら、これらの方法では、微細なパターンを形成することや、曲面部への適用が困難であるといった問題があった。また、箔押し印刷では、オンデマンド性が低く、多品種生産への対応が困難であり、グラデーションのある金属調の印刷ができないという問題があった。

10

【0003】

一方、金属顔料を含有する粉体塗料は、有機溶剤を使用しない低公害型塗料であるため、様々な産業において需要が増加しつつある。しかしながら、金属顔料を含有する粉体塗料の場合には、金属顔料を塗膜の基材に対して平行に配列させることができないと、塗膜の色調が暗くなり、十分なメタリック感が得られないという欠点があった。このような欠点を克服するため、例えば特許文献1及び特許文献2には、アルミニウム粒子の表面をフッ素(メタ)アクリル酸エステルを必須モノマーとするフッ素系(共)重合体で被覆してなる塗料用粉体が開示されている。また、特許文献3には、アルミニウム粒子の表面をフッ素系重合性モノマーとリン酸基を有する重合性モノマーとを必須モノマーとするフッ素系共重合体で被覆してなる塗料用粉体が開示されている。

20

【0004】

近年、印刷におけるインクジェットへの応用例が数多く見受けられ、その中の一つの応用例としてメタリック印刷があり、金属光沢を有するインクの開発が進められている。インクジェット法では、微細なパターンの形成や曲面部への記録にも好適に適用できるという点で優れている。例えば、特許文献4及び特許文献5には、金属粒子及び重合性化合物を含む紫外線硬化型インクジェット用組成物が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2003-213157号公報

【特許文献2】特開2006-169393号公報

【特許文献3】特開2009-215411号公報

【特許文献4】特開2012-251070号公報

【特許文献5】特開2013-122008号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0006】

しかしながら、例えば特許文献1~3に開示されているようなフッ素系(共)重合体で被覆してなるアルミニウム顔料は、被覆処理中にアルミニウムの酸化が進行することにより、光沢性が低下するという課題があった。また、このような酸化が進行したアルミニウム顔料を有機溶媒中に分散させた場合には、外的環境にもよるがアルミニウム顔料同士が凝集しやすいという課題があった。さらに、アルミニウム顔料同士が一旦凝集してしまうと、再分散させることが容易ではないという課題があった。

【0007】

また、特許文献1~5に開示されているようなアルミニウム顔料や金属粒子は、耐水性向上を目的としたものではないが、これを溶剤系インクに配合して画像を記録した場合に

50

は、アルミニウム顔料や金属粒子が環境中の水分と反応することによって画像が白色化するなど、耐候性に優れないという課題があった。

【0008】

本発明に係る幾つかの態様は、上記課題を解決することで、光沢性及び分散性に優れると共に、溶剤系インクに配合した場合には耐候性に優れた画像を記録することができる顔料分散液、並びにこれを含有する溶剤系インク組成物を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下の態様又は適用例として実現することができる。

10

【0010】

[適用例1]

本発明に係る顔料分散液の一態様は、
 卑金属顔料と、有機溶剤と、を含む溶剤系インク用の顔料分散液であって、
 前記卑金属顔料は、フッ素系化合物によって表面処理されたものであり、
 前記卑金属顔料表面のXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 分析を行った際に、フッ素元素の濃度が8~35atm%であることを特徴とする。

【0011】

適用例1の顔料分散液によれば、卑金属顔料の表面に高濃度のフッ素元素を有する膜が形成されているため、有機溶剤中において卑金属顔料が酸化することにより引き起こされる光沢性の低下及び卑金属顔料同士の凝集の発生を効果的に抑制することができる。

20

【0012】

[適用例2]

適用例1の顔料分散液において、
 前記卑金属顔料表面のXPS分析を行った際に、リン、硫黄または窒素、若しくはこれらの元素の総和の濃度が1atm%以上であることができる。

【0013】

[適用例3]

適用例1または適用例2の顔料分散液において、
 前記フッ素系化合物が、フッ素と、リン、硫黄、窒素から選ばれる1種以上と、を構成元素として含むことができる。

30

【0014】

[適用例4]

適用例1ないし適用例3のいずれか一例の顔料分散液において、
 前記フッ素系化合物が、パーフルオロアルキル基を有することができる。

【0015】

[適用例5]

適用例4の顔料分散液において、
 前記パーフルオロアルキル基の炭素数が1~6であることができる。

40

【0016】

[適用例6]

適用例1ないし適用例5のいずれか一例の顔料分散液において、
 前記卑金属顔料表面のXPS分析を行った際に、フッ素元素の濃度([F]; atm%)と酸素元素の濃度([O]; atm%)との比([F]/[O])が、0.2~1.2であることができる。

【0017】

[適用例7]

適用例1ないし適用例6のいずれか一例の顔料分散液において、
 前記卑金属顔料が、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、クロムから選ばれる少なくとも

50

1種、もしくは他金属との合金を含むことができる。

【0018】

[適用例8]

適用例7の顔料分散液において、

前記卑金属顔料に含まれる卑金属がアルミニウムまたはアルミニウム合金である場合において、前記顔料表面のXPS分析を行った際に、フッ素元素の濃度([F]; at m%)とアルミニウム元素の濃度([Al]; at m%)との比([F]/[Al])が、0.2~1.1であることができる。

【0019】

[適用例9]

適用例1ないし適用例8のいずれか一例の顔料分散液において、前記卑金属顔料の形状が平板状であることができる。

10

【0020】

[適用例10]

適用例1ないし適用例9のいずれか一例の顔料分散液において、前記フッ素系化合物の分子量が1000以下であることができる。

【0021】

[適用例11]

本発明に係る溶剤系インク組成物の一態様は、

適用例1ないし適用例10のいずれか例の顔料分散液と、有機溶剤と、樹脂と、を含有することを特徴とする。

20

【0022】

適用例11の溶剤系インク組成物によれば、高濃度のフッ素元素を表面に有する卑金属顔料が配合されているため、記録された画像の光沢性及び耐候性が格段に向上する。また、溶剤系インク組成物中の卑金属顔料の分散性が良好となるため、液滴吐出装置の液体吐出ヘッドからの吐出安定性が良好となる。

【0023】

[適用例12]

適用例11の溶剤系インク組成物において、

前記顔料分散液に含まれる前記卑金属顔料に吸着または結合した前記フッ素系化合物と、インク組成物中に遊離した前記フッ素系化合物とを含み、インク組成物中における遊離したフッ素系化合物の含有量が0.01質量%以上3質量%以下であることができる。

30

【0024】

適用例12の溶剤系インク組成物によれば、インク組成物中に遊離したフッ素系化合物の作用により、フッ素系化合物が吸着または結合した卑金属顔料が沈降し難くなり、また沈降しても容易に再分散させることができる。この理由としては、インク組成物中に遊離したフッ素系化合物は、インク組成物中でミセルまたはベシクルのような分子集合体を形成しているものと考えられる。この分子集合体によって、(フッ素系化合物が吸着または結合した)卑金属顔料が包摂されるので、分散性が向上するものと推測される。

40

【0025】

[適用例13]

適用例11または適用例12の溶剤系インク組成物において、

前記有機溶剤として、Hansen法に基づくSP値が7 cal/cm³以上9 cal/cm³以下である第1有機溶剤を含むことができる。

【0026】

[適用例14]

適用例13の溶剤系インク組成物において、

インク組成物中における前記第1有機溶剤の含有量が20質量%以上95質量%以下であることができる。

50

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下に本発明の好適な実施の形態について説明する。以下に説明する実施の形態は、本発明の一例を説明するものである。また、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形例も含む。

【0028】

以下、顔料分散液、溶剤系インク組成物の順に説明する。

【0029】

1. 顔料分散液

本実施の形態に係る顔料分散液は、卑金属顔料と、有機溶剤と、を含む溶剤系インク用の顔料分散液であって、前記卑金属顔料は、フッ素系化合物によって表面処理されたものであり、前記卑金属顔料表面のXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)分析を行った際に、フッ素元素の濃度が8~35atm%であることを特徴とする。

10

【0030】

本発明における「溶剤系インク」とは、インクを構成する液状媒体の主成分が有機溶剤であるインクのことをいう。「主成分が有機溶剤である」とは、インクを構成する液状媒体中の有機溶剤の含有割合が80質量%以上、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、特に好ましくは100質量%であることをいう。

【0031】

本発明における「卑金属」とは、イオン化傾向が水素よりも大きい金属であればよく、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、鉄、亜鉛、鉛、銅、ニッケル、コバルト、クロム等の金属の単体の他、これらの合金も含まれる概念である。

20

【0032】

本実施の形態に係る顔料分散液に含まれる卑金属顔料は、卑金属を含む材料で構成された顔料粒子(以下、表面処理される前の卑金属を含む材料で構成された顔料粒子を「母粒子」ともいう。)がフッ素系化合物によって表面処理されたものである。すなわち、本実施の形態に係る顔料分散液に含まれる卑金属顔料は、卑金属を含む材料で構成された顔料粒子(母粒子)の表面が、フッ素系化合物を含有する単層もしくは複数層で被覆された構造を有している。

30

【0033】

1.1. 母粒子

まず、卑金属を含む材料で構成された顔料粒子(母粒子)について説明する。母粒子は、少なくとも表面付近を含む領域が卑金属で構成されたものであればよく、全体が卑金属で構成されたものであってもよい。また、母粒子は、非金属材料で構成された基部と、該基部を被覆する卑金属で構成された被膜と、を有するものであってもよい。

【0034】

母粒子を構成する卑金属としては、上述の卑金属の定義に当て嵌まるものであれば特に制限されないが、光沢性を確保する観点及びコストの観点から、アルミニウム又はアルミニウム合金であることが好ましい。アルミニウム又はアルミニウム合金は、有機溶剤中に分散させるとアルミニウムの酸化が進行することで、光沢性が低下すると共に、アルミニウム同士が凝集しやすくなるという問題があった。これに対して、本発明では、フッ素系化合物を含有する単層もしくは複数層で被覆されたアルミニウム又はアルミニウム合金を用いることで、アルミニウムの酸化を効果的に抑制できるため、有機溶媒中での光沢性の低下を抑制でき、また分散性が格段に向上する。

40

【0035】

また、母粒子は、いかなる方法で製造されたものであってもよいが、例えばシート状基材の一方の面に蒸着法を用いて卑金属で形成された膜を形成し、その後シート状基材から卑金属で形成された膜を剥離及び粉碎することにより得られたものであることが好ましい。前記蒸着法に代えて、イオンプレーティング又はスパッタリング法を用いてもよい。こ

50

の方法によれば、平板状の母粒子が得られるため、母粒子が本来有する光沢性等をより効果的に発現させることができる。

【0036】

シート状基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチックフィルムを用いることができる。また、シート状基材の成膜面には、あらかじめ剥離性を良くするためにシリコンオイル等の離型剤を塗布しておいてもよく、剥離用樹脂層を形成しておいてもよい。剥離用樹脂層に用いられる樹脂としては、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、セルロースアセテートブチレート等のセルロース誘導体、変性ナイロン樹脂等が挙げられる。前記剥離及び粉碎は、例えば、非水系媒体中において前記膜に超音波を照射したり、ホモジナイザー等で攪拌して外力を加えることにより行われる。

10

【0037】

上記のような方法で、剥離及び粉碎を行う場合の非水系媒体としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、トルエン、キシレン、シメン、デュレン、インデン、ジペンテン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、シクロヘキシルベンゼン等の炭化水素系化合物；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジ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

20

【0038】

なお、母粒子の好ましい平均粒子径及び平均厚みは、後述する卑金属顔料の平均粒子径及び平均厚みとほぼ同様であるため、ここでの説明は省略する。

30

【0039】

1.2. フッ素系化合物

次に、母粒子の表面処理に用いられるフッ素系化合物について説明する。上述したように、本実施の形態に係る顔料分散液に含まれる卑金属顔料は、上記母粒子がフッ素系化合物によって表面処理されたものである。このようなフッ素系化合物としては、フッ素と、リン、硫黄、窒素から選ばれる1種以上と、を構成元素として含む化合物を好ましく用いることができ、具体的にはフッ素系ホスホン酸、フッ素系カルボン酸、フッ素系スルホン酸、及びこれらの塩等が挙げられる。これらのフッ素系化合物であれば、リン酸基、カルボキシ基、スルホン酸基等が母粒子の表面に結合することにより被膜を形成することができる。本発明では、フッ素系化合物を含有する単層もしくは複数層で被覆された卑金属顔料を用いることで、卑金属顔料の酸化を効果的に抑制できるため、有機溶媒中での光沢性を確保でき、また分散性が格段に向上する。これらの中でも、リン酸基が母粒子表面への結合能力に特に優れていることから、フッ素系ホスホン酸及びその塩がより好ましい。

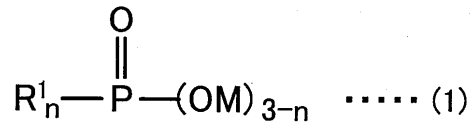
40

【0040】

フッ素系ホスホン酸及びその塩としては、下記一般式(1)で表される構造を有するものであることが好ましい。

【0041】

【化1】



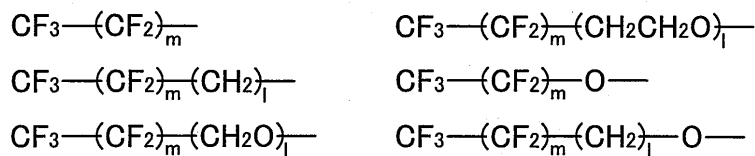
【0042】

上記式(1)中、 R^1 はそれぞれ独立に下記構造式の中から選択される1種の基であり、 M はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、1価の金属イオン、アンモニウムイオン又は $-NR^2R^3R^4$ である。 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ水素原子又は C_2H_4OH 基であるが、 R^2 、 R^3 、 R^4 がともに水素原子である場合は除く。 n は1以上3以下の整数であり、 m は1以上12以下の整数であり、 l は1以上12以下の整数である。

10

【0043】

【化2】



20

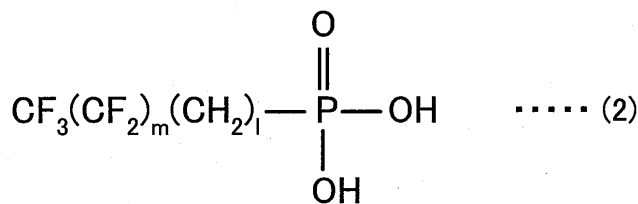
【0044】

上記式(1)中、 m は1以上12以下の整数であるが、1以上8以下の整数であることが好ましく、1以上5以下の整数であることがより好ましい。また、 l は1以上12以下の整数であるが、1以上10以下の整数であることが好ましく、1以上6以下の整数であることがより好ましい。 m 及び l が上記好ましい範囲にあると、上述したような効果がより顕著に発揮される。

【0045】

上記フッ素系ホスホン酸としては、母粒子表面への吸着能と耐候性向上とのバランスに優れている観点から、下記一般式(2)で表される化合物であることが特に好ましい。

【化3】



30

【0046】

上記式(2)中、 m は1以上12以下の整数であるが、1以上8以下の整数であることが好ましく、1以上5以下の整数であることがより好ましい。また、 l は1以上12以下の整数であるが、1以上10以下の整数であることが好ましく、1以上6以下の整数であることがより好ましい。 m 及び l が上記好ましい範囲にあると、上述したような効果がより顕著に発揮される。

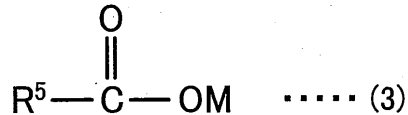
40

【0047】

フッ素系カルボン酸及びその塩としては、下記一般式(3)で表される構造を有するものであることが好ましい。

【0048】

【化4】



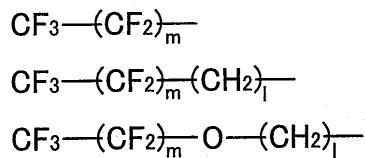
【0049】

上記式(3)中、 R^5 は下記構造式の中から選択される1種の基であり、Mは水素原子、1価の金属イオン又はアンモニウムイオンである。mは1以上12以下の整数であるが、1以上8以下の整数であることが好ましく、1以上5以下の整数であることがより好ましい。また、lは1以上12以下の整数であるが、1以上10以下の整数であることが好ましく、1以上6以下の整数であることがより好ましい。

10

【0050】

【化5】



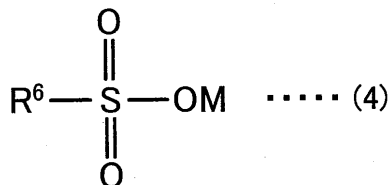
【0051】

フッ素系スルホン酸及びその塩としては、下記一般式(4)で表される構造を有するものであることが好ましい。

20

【0052】

【化6】



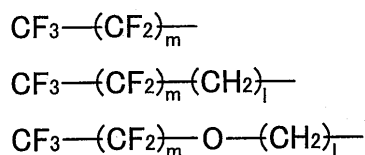
30

【0053】

上記式(4)中、 R^6 は下記構造式の中から選択される1種の基であり、Mは水素原子、1価の金属イオン又はアンモニウムイオンである。mは5以上17以下の整数であり、lは1以上12以下の整数である。

【0054】

【化7】



40

【0055】

また、フッ素系化合物は、その構造の少なくとも一部にパーフルオロアルキル基($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$)を有するものであることが好ましく、該パーフルオロアルキル基の炭素数が1~6であることがより好ましい。フッ素系化合物がこのような構造を有することにより、光沢性及び分散性に優れた卑金属顔料が得られやすく、画像を記録した際に耐候性がより良好となる傾向がある。

【0056】

なお、フッ素系化合物の分子量は、1000以下であることが好ましい。母粒子の表面に吸着させるフッ素系化合物が、例えば特開2003-213157号公報、特開200

50

6 - 1 6 9 3 9 3 号公報、特開 2 0 0 9 - 2 1 5 4 1 1 号公報等に記載されているフッ素系重合体である場合、被膜が厚くなりすぎて光沢性が損なわれるだけでなく、被膜が形成された卑金属顔料同士のインタラクションが強くなるため、分散性が著しく低下する場合がある。そのため、母粒子の表面に形成される膜は、分子量 1 0 0 0 以下のフッ素系化合物により形成された単分子膜とすることが好ましい。

【 0 0 5 7 】

1 . 3 . 顔料分散液の製造方法

本実施の形態に係る顔料分散液は、例えば以下のようにして製造することができる。

【 0 0 5 8 】

まず、上述した母粒子を非水系媒体中に分散させた分散液を準備する。この分散液を必要に応じて同種又は異種の非水系媒体で希釈した後、母粒子の平均粒子径が 1 μ m 以下となるまで超音波を照射して母粒子を粉碎処理する。粉碎処理の時間は、特に制限されないが、通常 3 ~ 2 4 時間である。また、希釈に用いられる非水系媒体の具体例としては、上記で例示した剥離及び粉碎を行う場合の非水系媒体と同様の非水系媒体が挙げられる。

10

【 0 0 5 9 】

次いで、粉碎処理済みの母粒子が非水系媒体中に分散された分散液にフッ素系化合物を添加して、超音波を照射することにより母粒子の表面にフッ素系化合物の被膜を形成させる。このようにして、母粒子の表面がフッ素系化合物により処理された卑金属顔料が得られる。フッ素系化合物の添加量は、母粒子 1 0 0 質量部に対して 1 ~ 5 0 質量部、好ましくは 2 ~ 4 0 質量部、より好ましくは 4 . 5 ~ 3 0 質量部である。また、超音波照射して表面処理する際には加熱してもよい。加熱温度としては、4 0 以上であることが好ましい。加熱処理することで、母粒子の表面とフッ素系化合物とが共有結合を形成し、結合力が強化されると考えられる。

20

【 0 0 6 0 】

母粒子のフッ素系化合物による表面処理は、母粒子の表面に直接処理するものであってもよいが、あらかじめ酸又は塩基を処理させた母粒子に対してフッ素系化合物による処理を行ってもよい。これにより、母粒子表面に、フッ素系化合物による化学的な修飾をより確実に行うことができ、上述したような本発明による効果をより効果的に発現させることができる。また、フッ素系化合物による表面処理を行う前に母粒子となるべき粒子の表面に酸化被膜が形成されている場合であっても、該酸化被膜を除去することができ、酸化被膜が除去された状態でフッ素系化合物による表面処理を行うことができるため、製造される卑金属顔料の光沢性を優れたものとすることができる。このような酸としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、ホウ酸、酢酸、炭酸、蟻酸、安息香酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、亜硫酸、次亜硫酸、亜硝酸、次亜硝酸、亜リン酸、次亜リン酸等のプロトン酸を用いることができる。一方、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等を用いることができる。

30

【 0 0 6 1 】

ここまでの工程で得られたものを顔料分散液としてそのまま用いてもよいが、この後さらに溶媒置換を行うことが好ましい。溶媒置換することにより、顔料分散液に含まれていた過剰なフッ素系化合物を除去することができる。溶媒置換の具体的方法としては、上記で得られたフッ素処理された卑金属顔料を含有する分散液を遠心分離して上澄み液を除去し、そこに置換する非水系媒体を適量加えて、超音波照射することにより置換された非水系媒体中に卑金属顔料を分散させる。このようにして、卑金属顔料が分散された顔料分散液が得られる。また、このようにして得られた顔料分散液をさらに加熱処理することも好ましい。母粒子の表面にイオン結合していたフッ素系化合物は、加熱することにより脱水して共有結合を形成するものと推定され、母粒子とフッ素系化合物とがより強固に結合することができ、上述したような本発明による効果をより効果的に発揮させることができる。加熱温度としては、好ましくは 5 0 以上、より好ましくは 6 0 以上である。加熱処理時間は、1 日 ~ 1 0 日であることが好ましい。

40

【 0 0 6 2 】

50

また、置換に用いられる非水系媒体としては、極性有機溶媒であることが好ましく、この具体例としては、上記で例示した剥離及び粉碎を行う場合の非水系媒体と同様の非水系媒体が挙げられる。

【0063】

また、置換に用いられる非水系媒体には、界面活性剤をさらに添加してもよい。非水系媒体に添加し得る界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤及び/又はシリコン系界面活性剤であることが好ましい。非水系媒体中の界面活性剤の含有割合は、好ましくは3質量%以下、より好ましくは0.01~2質量%以下、特に好ましくは0.1~1質量%以下である。界面活性剤の含有割合が上記範囲内であると、卑金属顔料の分散性がより向上する傾向がある。また、画像を記録した際にスリップ剤としての機能が発現し、画像の耐擦性が向上する効果が得られる場合がある。

10

【0064】

フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF-430、メガファックF-444、メガファックF-472SF、メガファックF-475、メガファックF-477、メガファックF-552、メガファックF-553、メガファックF-554、メガファックF-555、メガファックF-556、メガファックF-558、メガファックR-94、メガファックRS-75、メガファックRS-72-K(以上いずれも商品名、DIC株式会社製);EFTOP EF-351、EFTOP EF-352、EFTOP EF-601、EFTOP EF-801、EFTOP EF-802(以上いずれも商品名、三菱マテリアル株式会社製);フタージェント222F、フタージェント251、FTX-218(以上いずれも商品名、株式会社ネオス製);サーフロンSC-101、サーフロンKH-40(以上いずれも商品名、AGCセイミケミカル株式会社製)等が挙げられる。

20

【0065】

シリコン系界面活性剤としては、例えば、BYK-300、BYK-306、BYK-310、BYK-320、BYK-330、BYK-344、BYK-346、BYK-UV3500、BYK-UV3570(以上いずれも商品名、ビックケミー・ジャパン株式会社製);KP-341、KP-358、KP-368、KF-96-50CS、KF-50-100CS(以上いずれも商品名、信越化学工業株式会社製)等が挙げられる。

30

【0066】

本実施の形態に係る顔料分散液中の卑金属顔料の含有割合は、特に制限されないが、1質量%以上10質量%以下であることが好ましい。顔料分散液中の卑金属顔料の含有割合が前記範囲にあると、顔料分散液中での卑金属顔料の分散性が良好となりやすく、長期間貯蔵することが可能となる。

【0067】

1.4.卑金属顔料の物性

1.4.1.XPS分析

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)分析によれば、卑金属顔料の極表面(数nm程度)の情報を得ることができる。XPS分析は、超高真空中で試料にX線を照射し、放出される光電子を検出する分析法である。放出される光電子は、対象となる原子の内殻電子に起因するものであり、そのエネルギーは元素ごとに定まることから、エネルギー値を知ることによって定性分析を行うことができる。

40

【0068】

本実施の形態に係る顔料分散液に含まれる卑金属顔料は、XPS分析(線源:Al-K線、照射角度:45°検出角度:90°)を行った際に、フッ素元素の濃度が8~35atm%であることを特徴とする。このことは、卑金属顔料の極表面(数nm程度)に、フッ素系化合物が密に存在していることを示している。卑金属顔料のフッ素元素の濃度が上記範囲にあると、卑金属顔料の酸化を効果的に抑制できるため、有機溶媒中での光沢性の低下が抑制され、また分散性が格段に向上する。卑金属顔料のフッ素元素の濃度が上記

50

範囲未満の場合には、卑金属顔料の酸化抑制の効果が不十分となりやすく、有機溶媒中での光沢性が失われやすく、有機溶媒中での分散性も悪化しやすい。一方、卑金属顔料のフッ素元素の濃度が上記範囲を超えるような卑金属顔料は、本発明者らの研究によっても得られておらず、技術的困難性を伴う。

【0069】

本実施の形態に係る顔料分散液に含まれる卑金属顔料は、XPS分析（線源：Al-K線、照射角度：45°、検出角度：90°）を行った際に、リン、硫黄または窒素、若しくはこれらの元素の総和の濃度が、1atm%以上であることが好ましい。このことは、卑金属顔料の極表面（数nm程度）に、フッ素系ホスホン酸、フッ素系スルホン酸、及びこれらの塩等のフッ素系化合物が吸着して密に存在していることを示している。リン、硫黄または窒素、若しくはこれらの元素の総和の濃度が1atm%以上である場合には、卑金属顔料の表面にフッ素系化合物の膜が良好な膜厚で形成されていることを示している。これにより、卑金属顔料の酸化を効果的に抑制することができるため、有機溶媒中での光沢性の低下が抑制され、また有機溶媒中での分散性が格段に向上する。

10

【0070】

本実施の形態に係る顔料分散液に含まれる卑金属顔料は、XPS分析（線源：Al-K線、照射角度：45°、検出角度：90°）を行った際に、フッ素元素の濃度（[F]；atm%）と酸素元素の濃度（[O]；atm%）との比（[F]/[O]）が、0.2～1.2であることが好ましい。酸素元素の濃度は、卑金属顔料に含まれる卑金属の水酸化物由来に依存する傾向があるため、このこともまた、卑金属顔料の極表面（数nm程度）に、フッ素系化合物が密に存在していることを示している。卑金属顔料の比（[F]/[O]）が上記範囲にあると、卑金属顔料表面におけるフッ素元素の濃度と酸素元素の濃度とのバランスが良好となり、卑金属顔料の酸化を効果的に抑制することができるため、有機溶媒中での光沢性の低下が抑制され、また有機溶媒中での分散性が格段に向上する。

20

【0071】

本実施の形態に係る顔料分散液に含まれる卑金属顔料は、母粒子としてアルミニウム又はアルミニウム合金を用いた場合には、XPS分析（線源：Al-K線、照射角度：45°、検出角度：90°）を行った際に、フッ素元素の濃度（[F]；atm%）とアルミニウム元素の濃度（[Al]；atm%）との比（[F]/[Al]）が、0.2～1.1であることが好ましい。このこともまた、卑金属顔料の極表面（数nm程度）に、フッ素系化合物が密に存在していることを示している。比（[F]/[Al]）が上記範囲にあると、卑金属顔料表面におけるアルミニウム元素の濃度とフッ素元素の濃度とのバランスが良好となり、卑金属顔料の酸化を効果的に抑制することができるため、有機溶媒中での光沢性の低下が抑制され、また有機溶媒中での分散性が格段に向上する。

30

【0072】

さらに、原子の置かれている環境（化学状態）によって電子状態が変わることからピーク位置がわずかにシフトすることを利用して、化学構造解析を行うことができる。具体的には、各化学状態に相当する成分をフォークト関数（下記分離式）で近似し、ピーク分割を行うことによってそれぞれの成分の割合を算出することができる。

40

【0073】

【数1】

$$y = y_0 + A \cdot \frac{2 \ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{w_L}{w_G^2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln 2} \frac{w_L}{w_G} \right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln 2} \frac{x - x_c - t}{w_G} \right)^2} dt$$

(y_0 = offset、 x_c = 中心、 A = 振幅、 w_G = Gaussian width、 w_L = Lorentzian width)

50

【0074】

フッ素系ホスホン酸（塩）で表面処理した卑金属顔料の場合には、X線光電子分光スペクトルにおいて、フォークト関数で近似し、ピーク分割した際に、190 eV以上192 eV以下にピークを有する。母粒子の表面にフッ素系ホスホン酸（塩）が結合することで、P（リン）のピークが190 eV以上192 eV以下の間にケミカルシフトする。190 eV以上192 eV以下にピークが存在することで、フッ素系ホスホン酸（塩）が母粒子の表面に確実に結合していることになる。これにより、卑金属顔料の酸化を効果的に抑制することができるため、有機溶媒中での光沢性の低下が抑制され、また有機溶媒中での分散性が格段に向上する。

【0075】

また、フッ素系化合物で表面処理した卑金属顔料の場合、X線光電子分光スペクトルにおいて、291 eV及び293 eVにピークを有する。291 eVのピークは $-CF_2-$ に由来するピークであり、293 eVのピークは $-CF_3$ に由来するピークであることから、291 eV及び293 eVにピークが認められる場合には、フッ素系化合物が母粒子の表面に結合していることがわかる。

【0076】

1.4.2. 形状

本実施の形態に係る顔料分散液に含まれる卑金属顔料の形状は、球状、紡錘形状、針状等、いかなる形状のものであってもよいが、平板状であることが好ましい。卑金属顔料の形状が平板状である場合、光反射性が良好となるため、光沢性に優れた画像を記録することができる。

【0077】

本発明において、「平板状」とは、所定の角度から観察した際（平面視した際）の面積が、当該観察方向と直交する角度から観察した際の面積よりも大きい形状のことをいい、特に、投影面積が最大となる方向から観察した際（平面視した際）の面積 S_1 [μm^2]と、当該観察方向と直交する方向のうち観察した際の面積が最大となる方向から観察した際の面積 S_0 [μm^2]に対する比率（ S_1/S_0 ）が、好ましくは2以上であり、より好ましくは5以上であり、特に好ましくは8以上である。この値としては、例えば、任意の10個の粒子について観察を行い、これらの粒子について算出される値の平均値を採用することができる。

【0078】

1.4.3. 平均粒子径及び平均厚み

本実施の形態に係る顔料分散液に含まれる卑金属顔料では、平均粒子径が0.25～3 μm であることが好ましく、0.5～1.5 μm であることがより好ましい。また、本実施の形態に係る顔料分散液に含まれる卑金属顔料では、平均厚みが1～100 nmであることが好ましく、5～50 nmであることがより好ましい。卑金属顔料の平均粒子径及び平均厚みが上記範囲にあることで、溶剤系インク組成物に適用した場合において、塗膜の平滑性に優れ、光沢性に優れた画像を記録することができる。また、生産性良く顔料分散液を製造できると共に、溶剤系インク組成物製造時における卑金属顔料の不本意な変形を防止することもできる。

【0079】

この平均粒子径は、粒子像分析装置により得られる卑金属顔料の投影画像の面積から求めた円相当径の50%平均粒子径（R50）で表される。「円相当径」とは、粒子像分析装置を用いて得られる該卑金属顔料の投影画像の面積と同じ面積を持つ円と想定したときの当該円の直径である。例えば、卑金属顔料の投影画像が多角形である場合、その投影画像を円に変換して得られた当該円の直径を、その卑金属顔料の円相当径という。

【0080】

卑金属顔料の投影画像の面積及び円相当径は、粒子像分析装置を用いて測定することができる。このような粒子像分析装置としては、例えば、フロー式粒子像分析装置FPIA-2100、FPIA-3000、FPIA-3000S（以上、シスメックス株式会社

10

20

30

40

50

製)等が挙げられる。なお、円相当径の平均粒子径は、個数基準の粒子径である。また、FPIA-3000又は3000Sを用いる場合の測定方法としては、高倍率撮像ユニットを用い、HPF測定モードで測定する方法が一例として挙げられる。

【0081】

なお、平均厚みとは、透過型電子顕微鏡(TEM)又は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて卑金属顔料の側面画像を撮影し、10個の卑金属顔料の厚みをそれぞれ求め、それらを平均したものである。透過型電子顕微鏡(TEM)としては、日本電子株式会社製の型式「JEM-2000EX」等が、走査型電子顕微鏡としては、株式会社日立ハイテクノロジーズ製の型式「S-4700」等がそれぞれ挙げられる。

【0082】

2. 溶剤系インク組成物

本実施の形態に係る溶剤系インク組成物は、上述の顔料分散液と、有機溶剤と、樹脂と、を含有することを特徴とする。本実施の形態に係る溶剤系インク組成物は、卑金属顔料の分散性に優れた上述の顔料分散液を含有するので、液滴吐出装置に適用した場合においても卑金属顔料同士が凝集することによるノズルの目詰まりが抑制される。これにより、インクの吐出安定性が良好となる。また、卑金属顔料の表面に結合しているフッ素系化合物中のフッ素の効果により、表面自由エネルギーを低くすることができるので、インク乾燥時に卑金属顔料がリーフィングしやすく、光沢性に優れた画像を記録することができる。さらに、卑金属顔料の表面に結合しているフッ素系化合物中のフッ素の撥水効果により、耐候性に優れた画像を記録することができる。

【0083】

本実施の形態に係る溶剤系インク組成物中の卑金属顔料の含有量は、溶剤系インク組成物の全質量に対して、好ましくは0.1~5.0質量%、より好ましくは0.25~3.0質量%、特に好ましくは0.5~2.5質量%である。

【0084】

本実施の形態に係る溶剤系インク組成物は、顔料分散液に含まれる卑金属顔料に吸着または結合したフッ素系化合物と、インク組成物中に遊離したフッ素系化合物とを含むことが好ましい。また、インク組成物中における遊離したフッ素系化合物の含有量は、好ましくは0.01質量%以上3質量%以下、より好ましくは0.05質量%以上1.5質量%以下である。インク組成物中に遊離したフッ素系化合物が上記の含有量で存在すると、遊離したフッ素系化合物の作用により、フッ素系化合物が吸着または結合した卑金属顔料が沈降し難くなり、また沈降しても容易に再分散させることができる。

【0085】

このメカニズムについては、以下のように推測される。インク組成物中に遊離したフッ素系化合物は、インク組成物中でミセルまたはベシクルのような分子集合体を形成しているものと考えられる。この分子集合体によって、(フッ素系化合物が吸着または結合した)卑金属顔料が包摂されるので、分散性が向上するものと推測される。

【0086】

インク組成物中に遊離したフッ素系化合物を所定量存在させるためには、上述の顔料分散液を調製する際にフッ素系化合物を過剰に添加してもよいし、インク組成物を調製する際に後からフッ素系化合物を添加してもよい。

【0087】

本実施の形態に係る溶剤系インク組成物は、上記で定義したように液状媒体として有機溶剤を主成分とするものである。このような有機溶剤としては、例えばアルコール類(例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、フッ化アルコール等)、ケトン類(例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等)、エステル類(例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、
-ブチロラクトン、
-バレロラクトン、
-カプロラクトン等)、エーテル類(例えばジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、グリコールエーテル等)、芳香

10

20

30

40

50

族炭化水素（キシレン、エチルベンゼン等）、脂肪族炭化水素（ヘキサン等）、脂環式炭化水素（シクロヘキサン等）等を用いることができる。これらの有機溶剤は、1種単独で用いることもできるし、2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0088】

これらの有機溶剤の中でも、常温常圧下で液体であるアルキレングリコールエーテルを1種類以上含有することが好ましい。

【0089】

アルキレングリコールエーテルは、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、ヘキシル、そして2-エチルヘキシルの脂肪族、二重結合を有するアリル並びにフェニルの各基をベースとするエチレングリコール系エーテルとプロピレングリコール系エーテルがあり、無色で臭いも少なく、分子内にエーテル基と水酸基を有しているので、アルコール類とエーテル類の両方の特性を備えた、常温で液体のものである。また、片方の水酸基だけを置換したモノエーテル型と両方の水酸基を置換したジエーテル型があり、これらを複数種組み合わせて用いることができる。

10

【0090】

本実施の形態に係る溶剤系インク組成物に含有される有機溶剤の最も好ましい態様は、アルキレングリコールモノエーテル、アルキレングリコールジエーテル及びラク톤の混合物である。有機溶剤の組合せをこのようにすることで、本発明の効果をより一層高めることができる。

20

【0091】

アルキレングリコールモノエーテルとしては、エチ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イソプロピルエーテル、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ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。

30

【0092】

アルキレングリコールジエーテルとしては、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。

40

【0093】

ラク톤としては、 ϵ -エチルラクトン、 ϵ -アセトラクトン、 ϵ -プロピオラクトン、 ϵ -ブチロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -エナンチオラクトン、 ϵ -カプリロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 ϵ -ヘプタラクトン、 ϵ -ノナラクトン、 ϵ -メチル- ϵ -バレロラクトン、2-ブチル-2-エチルプロピオラクトン、 ϵ -ジエチルプロピオラクトン等が挙げられる。

【0094】

また、Hansen法に基づくSP値が7 cal/cm³以上9 cal/cm³以下で

50

ある第1有機溶剤を含むことも好ましい。本実施の形態に係る溶剤系インク組成物中に第1有機溶剤が含まれると、フッ素系化合物をインク組成物中に溶解させることができる。これにより、卑金属顔料の表面に存在するフッ素系化合物が脱離したり、インク組成物中にフッ素系化合物を後から添加したりすることで、インク組成物における遊離したフッ素系化合物の含有量を0.01質量%以上3質量%以下の範囲とすることができる。

【0095】

このような第1有機溶剤としては、例えば、キシレン(8.95)、エチルベンゼン(8.93)、酢酸ブチル(8.70)、オレイン酸(8.69)、ドデシルアクリレート(8.63)、シクロヘキサン(8.40)、ジエチルエーテル(7.82)、ヘキサン(7.45)、エチルオクタノエート(8.3)、3-メトキシブチルアセテート(8.71)、3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-オン(8.87)、ブトキシプロパノール(8.9)、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル(8.1)、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル(8.7)、ジエチレングリコールジエチルエーテル(8.1)、ジエチレングリコールジブチルエーテル(7.7)、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(8.3)、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル(7.9)、ジブチレングリコールジメチルエーテル(7.88)、ジブチレングリコールn-ブチルエーテル(8.2)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(8.7)、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル(8.0)、トリプロピレングリコールジメチルエーテル(7.4)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(8.7)、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート(8.96)、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート(8.91)、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート(8.85)、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート(8.94)、ジブチレングリコールモノメチルエーテルアセテート(8.6)等が挙げられる。なお、括弧内の数字は、Hansen法に基づくSP値を表している。

【0096】

なお、本明細書における「SP値」とは、相溶化パラメーター(Solubility Parameter)といい、溶解度パラメーターとも言うことができる。以下に示されるハンセン(Hansen)の数式を用いて算出された値を意味する。Hansenの溶解度パラメーターは、ヒルデブランド(Hildebrand)によって導入された溶解度パラメーターを、分散項d、極性項p、及び水素結合項hの3成分に分割し、3次元空間に表したものである。本明細書においては、SP値を $[(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}]$ で表し、下記数式を用いて算出される値を用いる。

【0097】

$$[(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}] = (d^2 + p^2 + h^2)^{0.5}$$

【0098】

なお、上記の分散項d、極性項p、及び水素結合項hは、ハンセンやその研究後継者らによって多く求められており、例えばPolymer Handbook(fourth edition)のVII-698~711に掲載されている。また、多くの溶媒や樹脂に関するHansenの溶解度パラメーターが調べられており、例えばIndustrial Solvents Handbook(Wesley L. Archer著)にこれらの溶解度パラメーターが記載されている。

【0099】

本実施の形態に係るインク組成物における第1有機溶剤の含有量は、好ましくは20質量%以上95質量%以下、より好ましくは30質量%以上90質量%以下である。

【0100】

本実施の形態に係る溶剤系インク組成物に用いられる樹脂としては、例えばアクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ロジン変性樹脂、テルペン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、繊維素系樹脂(例えばセルロースアセテートブチレート、ヒドロキシプロピルセルロース)、ポリビニルブチラール、ポリアクリルポリオール、ポリビニルアルコール、ポリウレタン

等が挙げられる。

【0101】

また、非水系のエマルジョン型ポリマー微粒子（NAD = Non Aqueous Dispersion）も樹脂として用いることができる。これはポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、アクリルポリオール樹脂等の微粒子が有機溶剤中に安定に分散している分散液のことである。具体的な製品名としては、ポリウレタン樹脂では三洋化成工業株式会社製のサンプレンIB-501、サンプレンIB-F370等が挙げられ、アクリルポリオール樹脂ではハリマ化成株式会社製のN-2043-60MEX、N-2043-AF-1等が挙げられる。

【0102】

これらの樹脂は、1種単独で用いることもできるし、2種以上組み合わせて用いることもできる。

10

【0103】

本実施の形態に係る溶剤系インク組成物中の樹脂（固形分）の含有量は、溶剤系インク組成物の全質量に対して、好ましくは0.05～10質量%、より好ましくは0.1～5質量%、特に好ましくは0.15～2質量%である。樹脂の含有量が前記範囲内にあると、卑金属顔料の記録媒体への定着性をより一層向上できる。

【0104】

本実施の形態に係る溶剤系インク組成物には、フッ素系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤よりなる群から選択される少なくとも1種の界面活性剤をさらに添加してもよい。本実施の形態に係る溶剤系インク組成物中の界面活性剤の含有量は、溶剤系インク組成物の全質量に対して、好ましくは3質量%以下、より好ましくは0.01～2質量%以下、特に好ましくは0.1～1質量%以下である。界面活性剤の含有量が前記範囲内にあると、溶剤系インク組成物の記録媒体への濡れ性が改善され、卑金属顔料の記録媒体への定着性をより一層向上できる。また、記録された画像にスリップ剤としての機能が発現し、画像の耐擦性が向上する効果が得られる。

20

【0105】

フッ素系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤としては、顔料分散液を調製する際に添加し得る上記で例示したものを使用することができる。これらの界面活性剤は、1種単独で用いることもできるし、2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0106】

本実施の形態に係る溶剤系インク組成物は、公知の慣用方法によって調製することができる。例えば、まず有機溶剤、樹脂及び添加剤を混合・溶解し、インク溶媒とした後に、前述した卑金属顔料を含有する顔料分散液をそのインク溶媒中に添加して、さらに常圧下で混合・攪拌することにより得ることができる。

30

【0107】

本実施形態に係る溶剤系インク組成物は、その用途は特に限定されず、例えば、筆記具、スタンプ、記録計、ペンプロッター、液滴吐出装置等に適用することができる。

【0108】

本実施の形態に係る溶剤系インク組成物の20における粘度は、好ましくは2 mPa・s以上10 mPa・s以下であり、より好ましくは3 mPa・s以上5 mPa・s以下である。溶剤系インク組成物の20における粘度が前記範囲内にあると、液滴吐出ノズルから溶剤系インク組成物が適量吐出され、溶剤系インク組成物の飛行曲がりや飛散を一層低減することができるため、液滴吐出装置に好適に使用することができる。

40

【0109】

また、本実施の形態に係る溶剤系インク組成物の20における表面張力は、好ましくは20～50 mN/mである。表面張力が20 mN/m未満になると、溶剤系インク組成物が液滴吐出ヘッドの表面に濡れ広がるか又は滲み出してしまう、インク滴の吐出が困難になることがあり、表面張力が50 mN/mを越えると、記録媒体の表面において濡れ広がらず、良好な印刷ができないことがある。

【0110】

50

3. 実施例

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例、比較例中の「部」および「%」は、特に断らない限り質量基準である。

【0111】

3.1. 溶剤系インク用顔料分散液の製造

3.1.1. 実施例1

まず、表面が平滑なポリエチレンテレフタレート製のフィルム（算術平均表面粗さ R_a が $0.02\ \mu\text{m}$ 以下）を用意した。

【0112】

次に、このフィルムの一方の面の全体にセルロースアセテートブチレート（ブチル化率 $35\sim 39\%$ ）を塗布した。次に、このセルロースアセテートブチレートを塗布した面側に、蒸着法を用いてアルミニウムで構成された膜（以下、単に「アルミニウム膜」ともいう。）を形成した。

【0113】

次に、アルミニウム膜が形成されたフィルムを、ジエチレングリコールジエチルエーテル中に入れ、超音波を照射した。これにより、平板状のアルミニウム製の粒子（母粒子となるべき粒子）の分散液が得られた。この分散液中におけるアルミニウム製の粒子の含有率は、 3.7 質量%であった。

【0114】

次に、上記のようにして得られたアルミニウム製の粒子を含む分散液について、アルミニウム製の粒子 100 質量部に対して、 2 -（パーフルオロヘキシル）エチルホスホン酸を 20 質量部加え、液温 55 で、 3 時間超音波を照射しながら、アルミニウム製の粒子の表面処理を行った。反応終了後、遠心分離機（ $6000\ \text{rpm} \times 30$ 分）にて、表面処理されたアルミニウム製の粒子を遠心沈降させ、その上澄み部分を廃棄し、ジエチレングリコールジエチルエーテルを加えて、さらに超音波照射することによりアルミニウム製の粒子を再分散させ、アルミニウム製の粒子の含有率が 3.7 質量%の分散液（再分散液）を得た。この再分散液をエバポレーターにて濃縮し、アルミニウム製の粒子の含有率が 10 質量%のペースト状の分散液（分散媒：ジエチレングリコールジエチルエーテル）を得た（以下、このようにして得られた分散液を「フッ素処理顔料分散液1」ともいう。）。このようにして得られたアルミニウム製の粒子の体積平均粒子径は $0.8\ \mu\text{m}$ 、平均厚みは $20\ \text{nm}$ であった。

【0115】

3.1.2. 実施例2

上記実施例1で得られたアルミニウム製の粒子の分散液を、さらに 120 で 3 時間加温したものを使用した。

【0116】

3.1.2. 実施例3~4、比較例1

2 -（パーフルオロヘキシル）エチルホスホン酸の添加量を表1に記載の量とした以外は、上記実施例1と同様にして表面処理されたアルミニウム製の粒子の顔料分散液を製造した。

【0117】

3.1.3. 実施例5~7

表面処理に用いたフッ素系化合物を表1に記載のものに変更した以外は、上記実施例1と同様にして表面処理されたアルミニウム製の粒子の顔料分散液を製造した。

【0118】

10

20

30

40

【表 1】

| | 母粒子の 構成材料 | 表面処理剤 | 母粒子100質量部に対する 表面処理剤の量(質量部) | 形状 | 平均粒子径 [μm] | 平均厚み [nm] |
|------|--------------|-------|-------------------------------|----|----------------------------|--------------|
| 実施例1 | Al | FHP | 20 | 平板 | 0.8 | 20 |
| 実施例2 | Al | FHP | 20 | 平板 | 0.9 | 20 |
| 実施例3 | Al | FHP | 10 | 平板 | 1.0 | 19 |
| 実施例4 | Al | FHP | 4.5 | 平板 | 1.0 | 20 |
| 実施例5 | Al | FBPA | 20 | 平板 | 1.1 | 21 |
| 実施例6 | Al | FOS | 20 | 平板 | 1.0 | 22 |
| 実施例7 | Al | FOC | 20 | 平板 | 1.0 | 20 |
| 比較例1 | Al | FHP | 3 | 平板 | 0.9 | 18 |

【0119】

なお、表1に示す表面処理剤の略称は、それぞれ以下の通りである。

- ・FHP：2-(パーフルオロヘキシル)エチルホスホン酸
- ・FBPA：2-(パーフルオロヘキシル)エチルホスホン酸アミン塩
- ・FOS：パーフルオロオクタンスルホン酸塩
- ・FOC：パーフルオロオクタンカルボン酸塩

【0120】

3.2.XPS分析

上記で得られた顔料分散液をポリテトラフルオロエチレン製メンブランフィルターに滴下してろ過することにより、表面処理されたアルミニウム製の粒子を分離した。この表面処理されたアルミニウム製の粒子を十分に乾燥させたものをXPS分析用サンプルとした。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 1 】

次に、XPS分析用サンプルを下記に示すX線光電子分光分析装置の試料台に固定して、下記の条件でアルミニウム粒子表面の各元素の存在比を測定した。その結果を表2に併せて示す。

・ X線光電子分光分析装置：型式「ESCALAB 250」、サーモエレクトロン株式会社製

- ・ X線光源 : Al - K 線
- ・ エネルギー : 1486.6 eV
- ・ X線照射角度 : 45°
- ・ 検出角度 : 90°
- ・ スポット径 : 500 μ
- ・ ステップサイズ : 0.1 eV
- ・ dwell time (各測定点での溜め込み時間) : 100 μs
- ・ pass Energy : 20 eV

10

【 0 1 2 2 】

実施例1で得られた顔料分散液に含まれるアルミニウム製の粒子では、上記X線光電子分光分析装置で測定したX線光電子分光スペクトルにおいて、フォークト関数により波形分離した際に、190 eV以上192 eV以下にピークがあることが認められた。このことから、アルミニウム粒子の表面に2-(パーフルオロヘキシル)エチルホスホン酸が結合していることが明らかとなった。なお、実施例2~5及び比較例1で得られた顔料分散液に含まれるアルミニウム製の粒子でも同様のピークが認められた。

20

【 0 1 2 3 】

また、実施例1で得られた顔料分散液に含まれるアルミニウム製の粒子では、上記X線光電子分光分析装置で測定したX線光電子分光スペクトルにおいて、291 eV及び293 eVにピークが認められた。291 eVのピークは-CF₂-に由来するピークであり、293 eVのピークは-CF₃に由来するピークであることから、アルミニウム製の粒子の表面に2-(パーフルオロヘキシル)エチルホスホン酸が存在していることが明らかとなった。なお、実施例2~5及び比較例1で得られた顔料分散液に含まれるアルミニウム製の粒子でも同様のピークが認められた。

30

【 0 1 2 4 】

3.3. 評価試験

3.3.1. 分散性評価

サンプル瓶に上記で得られた顔料分散液を10 mL加え、密栓して60 恒温下にて5日間貯蔵した。貯蔵後の顔料分散液を、10 μmのフィルター(MILIPORE社製、MITEX MEMBRANE FILTERS(型番:LCWPO4700))に対してどれだけ通過するかにより分散性を評価した。分散性の評価基準は、以下の通りである。分散性評価試験の結果を表2に併せて示す。

「A」・・・フィルター通過量が50 mL以上

「B」・・・フィルター通過量が10 mL以上50 mL未満

「C」・・・フィルター通過量が10 mL未満

40

【 0 1 2 5 】

3.3.2. 光沢性評価

上記で得られた顔料分散液のいずれか1種を印画紙(「PM写真用紙(光沢)型番:KA450PSK」、セイコーエプソン株式会社製)に滴下・塗布して、室温で1日間乾燥させた。得られたサンプルを目視及び走査型電子顕微鏡(S-4700、株式会社日立ハイテクノロジー製、以下「SEM」ともいう。)により観察することで、アルミニウム製の粒子の光沢性を評価した。アルミニウム製の粒子の光沢性の評価基準は、以下の通りである。光沢性評価試験の結果を表2に併せて示す。

「A」・・・光沢性が良好(金属光沢性に優れており、鏡面光沢を有する。)

「B」・・・光沢性がやや良好(金属光沢性に優れているが、ややマット調である。)

50

「C」・・・光沢性が不良（金属光沢性がなく、黒ずんだ灰色を呈している。）

【0126】

3.3.3. 評価結果

表2に、実施例1～7及び比較例1で得られた顔料分散液の分散性、光沢性の評価試験の結果を示す。

【0127】

【表2】

| | 元素濃度(atm%) | | | | | | 濃度比 | | | 評価結果 | |
|------|------------|---------------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|
| | Al | P (S or N) | C | O | F | F/O | F/O | F/AI | 分散性 | 光沢性 | |
| | | | | | | | | | | | F/AI |
| 実施例1 | 26.6 | 1.3 | 17.7 | 26.1 | 28.3 | 1.08 | 1.06 | A | A | | |
| 実施例2 | 26.7 | 1.3 | 16.9 | 26.0 | 29.1 | 1.12 | 1.09 | A | A | | |
| 実施例3 | 29.5 | 0.6 | 23.2 | 29.2 | 17.6 | 0.60 | 0.60 | A | B | | |
| 実施例4 | 33.1 | 0.4 | 23.2 | 33.8 | 9.4 | 0.28 | 0.28 | B | B | | |
| 実施例5 | 28.2 | 1.0 | 19.7 | 24.1 | 27.0 | 1.12 | 0.96 | A | A | | |
| 実施例6 | 24.6 | 1.5 | 18.7 | 25.3 | 29.9 | 1.18 | 1.22 | A | A | | |
| 実施例7 | 25.4 | 1.2 | 16.4 | 25.5 | 31.5 | 1.24 | 1.24 | B | A | | |
| 比較例1 | 27.9 | 0.2 | 36.6 | 30.4 | 4.9 | 0.16 | 0.18 | C | C | | |

10

20

30

40

【0128】

表2の評価結果によれば、XPS分析によるフッ素元素の濃度が8～35atm%であるアルミニウム製の粒子を含有する顔料分散液では、分散性が良好となり、光沢性にも優れていることが判明した。一方、XPS分析によるフッ素元素の濃度が8atm%未満であるアルミニウム製の粒子を含有する顔料分散液では、分散性が不良となり、記録物の光沢性にも劣ることが判明した。以上のことから、XPS分析による卑金属顔料表面のフッ

50

素元素濃度が少なくとも 8 a t m % 以上であれば、十分な分散性が得られ、光沢性も良好となることが判明した。

【 0 1 2 9 】

3 . 4 . 溶剤系インク組成物の評価

3 . 4 . 1 . 溶剤系インク組成物の調製

表 3 ~ 表 4 に示す組成にて、各溶剤系インク組成物を調製した。具体的には、溶媒及び添加剤を混合・溶解し、インク溶媒とした後に、顔料分散液をそのインク溶媒中に添加して、さらに常温・常圧下 3 0 分間マグネティックスターラーにて混合・攪拌して、溶剤系インク組成物とした。なお、表 4 におけるインク 8 ~ 1 1 は、フッ素処理顔料分散液 3 に表 4 に記載の添加量となるようにフッ素系化合物を後から添加した。

10

【 0 1 3 0 】

表 3 および表 4 に記載の各成分は、それぞれ以下のものを用いた。

- ・フッ素処理顔料分散液 1 : 上記実施例 1 で調製したもの。
- ・フッ素処理顔料分散液 2 : 下記の製造方法により調製したもの。
- ・フッ素処理顔料分散液 3 : 下記の製造方法により調製したもの。
- ・フッ素未処理顔料分散液 : 2 - (パーフルオロヘキシル) エチルホスホン酸を添加しなかったこと以外は上記実施例 1 と同様に調製したもの。
- ・ - ブチロラクトン : 溶剤、関東化学株式会社製
- ・ジエチレングリコールメチルエチルエーテル : 溶剤、日本乳化剤株式会社製
- ・テトラエチレングリコールモノブチルエーテル : 溶剤、日本乳化剤株式会社製
- ・テトラエチレングリコールジメチルエーテル : 溶剤、日本乳化剤株式会社製
- ・テトラエチレングリコールモノブチルエーテル : 溶剤、日本乳化剤株式会社製
- ・ジエチレングリコールジエチルエーテル : 溶剤、日本乳化剤株式会社製
- ・セルロースアセテートブチレート : 関東化学株式会社製、樹脂、ブチル化率 3 5 ~ 3 9 %
- ・メガファック F 5 5 3 : D I C 株式会社製、製品名、フッ素系界面活性剤
- ・B Y K - U V 3 5 0 0 : ビックケミー・ジャパン株式会社製、製品名、シリコン系界面活性剤
- ・フッ素系化合物 : 2 - (パーフルオロヘキシル) エチルホスホン酸

20

【 0 1 3 1 】

< フッ素処理顔料分散液 2 の調製 >

まず、表面が平滑なポリエチレンテレフタレート製のフィルム (算術平均表面粗さ R a が 0 . 0 2 μ m 以下) を用意した。次に、このフィルムの一方の面の全体にセルロースアセテートブチレート (ブチル化率 3 5 ~ 3 9 %) を塗布した。次に、このセルロースアセテートブチレートを塗布した面側に、蒸着法を用いてアルミニウムで構成された膜 (以下、単に「アルミニウム膜」ともいう。) を形成した。

30

【 0 1 3 2 】

次に、アルミニウム膜が形成されたフィルムを、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル中に入れ、超音波を照射した。これにより、平板状のアルミニウム製の粒子 (母粒子となるべき粒子) の分散液が得られた。この分散液中におけるアルミニウム製の粒子の含有率は、3 . 7 質量 % であった。

40

【 0 1 3 3 】

次に、上記のようにして得られたアルミニウム製の粒子を含む分散液について、アルミニウム製の粒子 1 0 0 質量部に対して、2 - (パーフルオロヘキシル) エチルホスホン酸を 2 0 質量部加え、液温 5 5 で、3 時間超音波を照射しながら、アルミニウム製の粒子の表面処理を行った。反応終了後、遠心分離機 (6 0 0 0 r p m × 3 0 分) にて、表面処理されたアルミニウム製の粒子を遠心沈降させ、その上澄み部分を廃棄し、ジエチレングリコールメチルエチルエーテルを加えて、さらに超音波照射することによりアルミニウム製の粒子を再分散させ、アルミニウム製の粒子の含有率が 3 . 7 質量 % の分散液 (再分散液) を得た。この再分散液をエバポレーターにて濃縮し、アルミニウム製の粒子の含有率

50

が10質量%のペースト状の分散液（分散媒：ジエチレングリコールメチルエチルエーテル）を得た。このようにして得られたアルミニウム製の粒子の体積平均粒子径は0.8 μm、平均厚みは20 nmであった。なお、遠心沈降後の上澄み部分の廃棄の際、少量上澄み部分を残して廃棄した。

【0134】

<フッ素処理顔料分散液3の調製>

まず、表面が平滑なポリエチレンテレフタレート製のフィルム（算術平均表面粗さRaが0.02 μm以下）を用意した。次に、このフィルムの一方向の面の全体にセルロースアセテートブチレート（ブチル化率35～39%）を塗布した。次に、このセルロースアセテートブチレートを塗布した面側に、蒸着法を用いてアルミニウムで構成された膜（以下、単に「アルミニウム膜」ともいう。）を形成した。

10

【0135】

次に、アルミニウム膜が形成されたフィルムを、ジエチレングリコールジエチルエーテル中に入れ、超音波を照射した。これにより、平板状のアルミニウム製の粒子（母粒子となるべき粒子）の分散液が得られた。この分散液中におけるアルミニウム製の粒子の含有率は、3.7質量%であった。

【0136】

次に、上記のようにして得られたアルミニウム製の粒子を含む分散液について、アルミニウム製の粒子100質量部に対して、2-（パーフルオロヘキシル）エチルホスホン酸を5質量部加え、液温55℃で、3時間超音波を照射しながら、アルミニウム製の粒子の表面処理を行った。反応終了後、遠心分離機（6000rpm×30分）にて、表面処理されたアルミニウム製の粒子を遠心沈降させ、その上澄み部分を廃棄し、ジエチレングリコールジエチルエーテルを加えて、さらに超音波照射することによりアルミニウム製の粒子を再分散させ、アルミニウム製の粒子の含有率が3.7質量%の分散液（再分散液）を得た。この再分散液をエバポレーターにて濃縮し、アルミニウム製の粒子の含有率が10質量%のペースト状の分散液（分散媒：ジエチレングリコールジエチルエーテル）を得た。このようにして得られたアルミニウム製の粒子の体積平均粒子径は0.8 μm、平均厚みは20 nmであった。

20

【0137】

3.4.2. 評価サンプルの作製

インクジェットプリンターPX-G930（セイコーエプソン株式会社製）の専用カートリッジに、上記の溶剤系インク組成物を充填したインクカートリッジを作製した。次に、得られたインクカートリッジをインクジェットプリンターPX-G930のブラック列に装着し、これ以外のノズル列には市販のインクカートリッジを装着した。なお、ブラック列以外に装着した市販のインクカートリッジは、ダミーとして用いるものであり、本実施例の評価では使用しないので、本発明の効果に關与するものではない。

30

【0138】

次に、上記のプリンターを用いて、ブラック列に装着された上記の溶剤系インク組成物を写真用紙<光沢>（セイコーエプソン株式会社製）上に吐出することにより、ベタパターン画像の印刷された記録物を得た。なお、印刷条件は、1ドット当たりの吐出インク重量を20 ngとし、解像度を縦720 dpi、横720 dpiとした。

40

【0139】

3.4.2.1. 光沢性評価

得られた画像について、光沢度計（コニカミノルタ社製、製品名「MULTI GLOSS 268」）を用いて、煽り角度60°での光沢度を測定した。得られた画像の光沢度の評価基準は、以下のとおりである。光沢度評価試験の結果を表3に示す。

「A」：光沢度が500以上

「B」：光沢度が400以上500未満

「C」：光沢度が300以上400未満

「D」：光沢度が300未満

50

【0140】

3.4.2.2. 耐候性評価

得られた評価サンプルをキセノンウェザーメーター（スガ試験機株式会社製）のチャンパー内に投入し、試験条件 60 W/m^2 （ $300\sim 400\text{ nm}$ ）で「光照射40分間」「光照射+水降雨20分間」「光照射60分間」「水降雨60分間」のサイクル試験を行った。このサイクル試験を2週間連続して行い、2週間後にその評価サンプルを取り出した。そして、取り出した評価サンプルを一般環境下で1時間放置した。放置後、上記で製造した各記録物のベタパターン形成部について、光沢度計（コニカミノルタ社製、製品名「MULTI GLOSS 268」）を用いて、煽り角度 60° での光沢度を測定し、光沢度の低下率を求め、以下の基準に従い評価した。

「A」：光沢度の低下率が5%未満

「B」：光沢度の低下率が5%以上15%未満

「C」：光沢度の低下率が15%以上

【0141】

3.4.3. 連続印字安定性評価

上記で調製した各溶剤系インク組成物を用いて、以下に示すような試験による評価を行った。まず、チャンパー（サーマルチャンパー）内に設置した液滴吐出装置及び上記各溶剤系インク組成物を用意し、ピエゾ素子の駆動波形を最適化した状態で、25%、55%RHの環境下で、各溶剤系インク組成物について液滴吐出ヘッドの各ノズルから2000000発（2000000滴）の液滴の連続吐出を行った。その後、液滴吐出装置の運転を停止し、液滴吐出装置の流路に各溶剤系インク組成物が充填された状態で、25%、55%RHの環境下に240時間放置した。

【0142】

その後、液滴吐出ヘッドの各ノズルから、25%、55%RHの環境下で、4000000発（4000000滴）の液滴の連続吐出を行った。上記240時間放置した後の液滴吐出ヘッドの中央部付近の指定したノズルから吐出された4000000発の液滴について、着弾した各液滴の中心位置の中心狙い位置からのズレ量の平均値を求め、以下の5段階の基準に従い、評価した。この値が小さいほど飛行曲がりの発生が効果的に抑制されているといえる。

「A」：ズレ量の平均値が $0.07\ \mu\text{m}$ 未満

「B」：ズレ量の平均値が $0.07\ \mu\text{m}$ 以上 $0.14\ \mu\text{m}$ 未満

「C」：ズレ量の平均値が $0.14\ \mu\text{m}$ 以上 $0.17\ \mu\text{m}$ 未満

「D」：ズレ量の平均値が $0.17\ \mu\text{m}$ 以上 $0.21\ \mu\text{m}$ 未満

「E」：ズレ量の平均値が $0.21\ \mu\text{m}$ 以上

【0143】

3.4.4. 沈降性評価

上記で調製した各溶剤系インク組成物を14ccの遠沈管に10mL入れて、遠心分離機で3000rpm、10分間処理した後、上澄み（気液界面から10mmの領域）を0.1cc採取して吸光度（Abs. 500 nm ）を測定し、あらかじめ用意した検量線から濃度を算出し、以下の基準に従って評価した。

「A」：上澄み濃度が初期濃度の50%以上

「B」：上澄み濃度が初期濃度の35%以上50%未満

「C」：上澄み濃度が初期濃度の35%未満

【0144】

3.4.5. 再分散性

上記で調製した各溶剤系インク組成物を14ccの遠沈管に10mL入れて、遠心分離機で3000rpm、10分間処理した後、100回振とう撹拌した。上澄み（気液界面から10mmの領域）を0.1cc採取して吸光度（Abs. 500 nm ）を測定し、あらかじめ用意した検量線から濃度を算出し、以下の基準に従って評価した。

「A」：上澄み濃度が初期濃度の95%以上

10

20

30

40

50

「 B 」 : 上澄み濃度が初期濃度の 85%以上 95%未満

「 C 」 : 上澄み濃度が初期濃度の 85%未満

【 0145】

3.4.6. 評価結果

表3および表4に、各溶剤系インク組成物の組成及び評価試験の結果を示す。

【 0146】

【表 3】

| 溶剤系インクの種類 | | インク1 | インク2 | インク3 | インク4 | インク5 | インク6 |
|-----------|-----------------------|------|------|------|------|------|------|
| 顔料分散液 | フッ素処理顔料分散液1(固形分) | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | - |
| | フッ素未処理顔料分散液(固形分) | - | - | - | - | - | 1.5 |
| 有機溶剤 | γ-ブチロラクトン | 15 | 15 | 10 | 10 | 15 | 10 |
| | ジエチレングリコールメチルエチルエーテル | 75 | 75 | - | - | 75.3 | - |
| | テトラエチレングリコールモノブチルエーテル | 8 | 8 | - | - | 8 | - |
| | テトラエチレングリコールジメチルエーテル | - | - | 15 | 15 | - | 15 |
| | テトラエチレングリコールモノブチルエーテル | - | - | 3 | 3 | - | 3 |
| | ジエチレングリコールジエチルエーテル | - | - | 70 | 70 | - | 70.3 |
| 樹脂 | セルロースアセテートブチレート | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | メガファックF553 | 0.3 | - | 0.3 | - | - | - |
| | BYK-UV3500 | - | 0.3 | - | 0.3 | - | 0.3 |
| 界面活性剤 | 光沢性 | B | B | A | A | C | D |
| | 耐候性 | B | A | B | A | B | C |
| | 連続印刷安定性 | B | A | B | A | C | E |

【 0 1 4 7 】

10

20

30

40

【表 4】

| 溶剤系インクの種類 | | インク7 | インク8 | インク9 | インク10 | インク11 |
|-----------|-----------------------|------|------|------|-------|-------|
| 顔料分散液 | フッ素処理顔料分散液2(固形分) | 1.5 | - | - | - | - |
| | フッ素処理顔料分散液3(固形分) | - | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 有機溶剤 | γ-ブチロラクトン | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| | ジエチレングリコールメチルエチルエーテル | 75 | 75 | 75 | 75 | 8 |
| | テトラエチレングリコールモノブチルエーテル | 8 | 8 | 8 | 8 | 75 |
| 樹脂 | セルロースアセテートブチレート | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 界面活性剤 | BYK-UV3500 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| フッ素系化合物 | フッ素系化合物の後添加 | 無 | 有 | 有 | 有 | 有 |
| | フッ素系化合物の濃度 | 0.2 | 0.05 | 0.5 | 1.5 | 1.5 |
| 評価結果 | 沈降性 | A | B | A | A | A |
| | 再分散性 | A | A | A | A | B |

10

20

30

40

【0148】

表3に示すように、実施例1の顔料分散液を用いて作製された溶剤系インク組成物（インク1～5）によれば、光沢度及び耐候性に優れた記録物が得られ、連続印字安定性も良好となることが判明した。一方、フッ素未処理顔料分散液を用いて作製された溶剤系イン

50

ク組成物（インク6）によれば、光沢度及び耐候性に優れない記録物が得られた。また、連続吐出安定性試験では、ズレ量が非常に大きくなり、飛行曲がりの発生を抑制できなかつた。これは、溶剤系インク組成物中でアルミニウム製の粒子が凝集し、粒径が増大することによりヘッド部分の目詰まりが起きたことによるものと考えられる。以上のことから、光沢性を有する溶剤系インク組成物を調製する場合、フッ素処理した顔料分散液を用いることによる優位性が示された。

【0149】

表4に示すように、フッ素処理顔料分散液2に残存する遊離したフッ素系化合物により、フッ素系化合物の濃度が0.2質量%に調整されたインク7では、フッ素系化合物によって処理された卑金属顔料が沈降しづらく、また沈降した卑金属顔料の再分散性が良好となることが判明した。また、フッ素系化合物をインク組成物に後から添加して、フッ素系化合物の濃度が0.05~1.5質量%に調整されたインク8~11でも、フッ素系化合物によって処理された卑金属顔料が沈降しづらく、また沈降した卑金属顔料の再分散性が良好となることが判明した。以上のことから、インク組成物中に遊離したフッ素系化合物が所定量存在することにより、フッ素系化合物によって処理された卑金属顔料の沈降性及び再分散性が良好となることが示された。

10

【0150】

本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。例えば、本発明は、実施形態で説明した構成と実質的に同一の構成（例えば、機能、方法および結果が同一の構成、あるいは目的および効果が同一の構成）を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成の本質的でない部分を置き換えた構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成または同一の目的を達成することができる構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成に公知技術を付加した構成を含む。

20

フロントページの続き

(72)発明者 瀧口 宏志

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 小川 智弘

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 傳田 敦

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

Fターム(参考) 4J037 AA04 AA05 CB01 CB22 DD10 DD23 DD27 EE02 EE08 EE28

EE43 FF09 FF22

4J039 BA06 BE01 BE12 CA07 EA33 EA34 EA44 GA24