



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101910326 A

(43) 申请公布日 2010.12.08

- (21) 申请号 200880122642.1 B41J 2/01 (2006.01)
- (22) 申请日 2008.12.25 B41M 5/00 (2006.01)
- (30) 优先权数据 B41M 5/382 (2006.01)  
2007-340897 2007.12.28 JP B41M 5/50 (2006.01)
- (85) PCT申请进入国家阶段日 B41M 5/52 (2006.01)  
2010.06.24 C09C 1/00 (2006.01)
- (86) PCT申请的申请数据 C09C 1/40 (2006.01)  
PCT/JP2008/073931 2008.12.25 C09D 17/00 (2006.01)
- (87) PCT申请的公布数据  
W02009/084716 EN 2009.07.09
- (71) 申请人 佳能株式会社  
地址 日本东京
- (72) 发明人 永岛聪 中岛贤二 须釜定之  
芳野齐 浅尾昌也
- (74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038  
代理人 王健
- (51) Int. Cl.  
C09C 3/06 (2006.01)

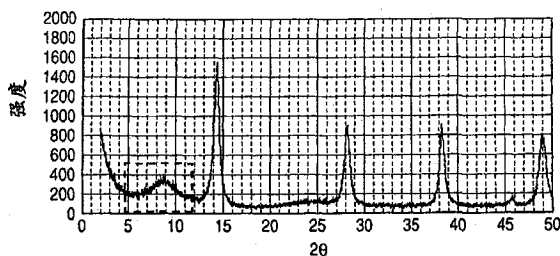
权利要求书 1 页 说明书 31 页 附图 10 页

(54) 发明名称

表面改性无机颜料、着色的表面改性无机颜料、记录介质及它们的制备方法以及图像形成方法和记录的图像

(57) 摘要

本发明涉及表面改性无机颜料,其包含具有酸功能的无机颜料与位于该具有酸功能的无机颜料表面上的无定形体,所处状态为无机颜料与无定形体彼此并非化学键合,该无定形体至少由二价或更高价金属与阴离子组分形成,该表面改性无机颜料并不显示酸功能。



1. 表面改性无机颜料,其包括具有酸功能的无机颜料和位于该具有酸功能的无机颜料表面上的无定形体,所处状态为该无机颜料与该无定形体彼此并非化学键合,该无定形体至少由二价或更高价金属和阴离子组分形成,其中该表面改性无机颜料并不显示酸功能。

2. 根据权利要求1的表面改性无机颜料,其中该具有酸功能的无机颜料是双功能无机颜料。

3. 根据权利要求2的表面改性无机颜料,其中该具有酸功能的无机颜料为氧化铝水合物。

4. 根据权利要求1的表面改性无机颜料,其中该二价或更高价金属为碱土金属。

5. 根据权利要求1的表面改性无机颜料,其中该无定形体为由二价或更高价金属、阴离子组分和水分子形成的无定形体。

6. 根据权利要求1~5任一项的表面改性无机颜料的制备方法,其包括如下步骤:将二价或更高价金属盐水合物施加于具有酸功能的无机颜料和使施加的二价或更高价金属盐水合物以无定形状态存在。

7. 根据权利要求6的表面改性无机颜料的制备方法,其中在施加二价或更高价金属盐水合物的步骤中使用喷雾干燥设备。

8. 根据权利要求6的表面改性无机颜料的制备方法,其中在使施加的二价或更高价金属盐水合物以无定形状态存在的步骤中,通过在实现施加的二价或更高价金属盐水合物从一水合物进行晶体转变到无水物的过程中存在的无定形状态的温度范围内施加热能来形成无定形状态。

9. 着色的表面改性无机颜料,其通过用着色剂进一步将根据权利要求1~5任一项的表面改性无机颜料着色而得到。

10. 着色的表面改性无机颜料的制备方法,该着色的表面改性无机颜料通过用着色剂进一步将根据权利要求1~5任一项的表面改性无机颜料着色而得到,该方法包括将含着色剂的溶液施加到表面改性无机颜料和用不使包含在表面改性无机颜料中的无定形体转变为晶体的热能将施加有含着色剂的溶液的表面改性无机颜料干燥的步骤。

11. 记录介质,其包括基材和在该基材上形成并且含有无机颜料的着色材料接受层,其中该无机颜料是根据权利要求1~5任一项的表面改性无机颜料。

12. 根据权利要求11的记录介质,其中表面改性无机颜料中包含的具有酸功能的无机颜料是多孔氧化铝水合物。

13. 记录介质的制备方法,该记录介质中在基材上形成的着色材料接受层含有根据权利要求1~5任一项的表面改性无机颜料,该方法包括如下步骤:在基材上形成含有表面改性无机颜料的着色材料接受层和用使存在于着色材料接受层中的表面改性无机颜料中所含的无定形体不转变为晶体的热能将该着色材料接受层干燥。

14. 图像形成方法,其包括将记录液体施加到记录介质,由此形成图像,该记录介质中在基材上形成含有根据权利要求1~5任一项的表面改性无机颜料的着色材料接受层。

15. 根据权利要求14的图像形成方法,其中通过使用喷墨系统的非接触记录系统进行记录液体的施加。

16. 记录的图像,其通过用着色剂在记录介质上形成图像而得到,该记录介质中在基材上形成的着色材料接受层含有根据权利要求1~5任一项的表面改性无机颜料。

## 表面改性无机颜料、着色的表面改性无机颜料、记录介质及它们的制备方法以及图像形成方法和记录的图像

### 技术领域

[0001] 本发明涉及表面活性改性无机颜料和该表面改性无机颜料的制备方法。本发明还涉及使用该表面改性无机颜料的记录介质、该记录介质的制备方法与使用该记录介质的图像形成方法和记录的图像,该记录介质能应用于各种信息 / 图像记录用途的领域,例如喷墨记录系统、胶版印刷系统和升华型热墨转印系统。

[0002] 更具体地,本发明涉及表面改性无机颜料及其制备方法,该表面改性无机颜料通过改变具有酸功能的无机颜料的表面活性以致基本上不显示其酸功能且不具有优异的分解有机化合物的能力而得到。此外,本发明涉及记录介质和该记录介质的制备方法,该记录介质通过在记录介质的着色材料接受层中使用该表面改性无机颜料而得到并由此在用喷墨记录系统、胶版印刷系统或升华型热墨转印系统进行着色时得到良好的着色剂的坚牢度特性。本发明还涉及使用该记录介质的图像形成方法与记录的图像。

### 背景技术

[0003] 尤其近年来在市场上广泛普及的喷墨记录中,为了实现等同于或优于卤化银相片的着色能力与图像坚牢度,在记录介质中已经公开了许多技术方法和方案。这些中,为了改善得到的记录图像的坚牢度特性,有许多除了墨接受材料外使金属离子或金属盐在墨接受层中共存的方案。

[0004] 例如,通过用含有溶解于其中的金属离子或金属盐的液体介质对墨接受层进行罩面涂布而得到的记录介质的方案包括以下方案。为了改善得到的记录图像的耐水性,日本专利申请公开 No. S55-053591 公开了记录纸,其通过用水溶性金属盐的水溶液对记录介质的记录表面进行后涂布而得到。日本专利申请公开 No. S55-150396 公开了记录纸,其通过用与染料形成色淀 (lake) 的防水试剂对记录介质的记录表面进行后涂布而得到。为改善得到的记录介质的耐水性,日本专利申请公开 No. S59-096988 公开了记录介质,其通过用具有 2 价或更高价的离子价态的金属的水溶性盐化合物作为墨接受层的改善剂来对记录介质的含有颜料的墨接受层进行后涂布而得到。为了改善得到的记录图像的色彩再现性与实现高的色密度,日本专利申请公开 No. H04-323075 公开了记录片材,其通过用二价金属离子溶液对具有含氧化铝水合物的层的记录介质的含氧化铝水合物的层进行后涂布而得到。为了抑制得到的记录图像的渗色与迁移,日本专利申请公开 No. H08-112969 公开了喷墨记录介质,其通过用与染料分子形成络合物的过渡金属盐的溶液对具有墨接受层的记录介质的含氧化铝水合物的墨接受层进行后涂布而得到。为了改善得到的记录图像的质量和耐清洗性,日本未审专利公开 No. 2003-514699 公开了喷墨记录介质,其通过用有机金属的多价金属盐溶液对记录介质的含二氧化硅的墨接受层进行后涂布而得到。

[0005] 还公开了使用通过用含有无机颜料分散于其中与金属盐化合物溶解于其中的涂布液涂布基材而得到的墨接受层的记录介质。为了改善着色材料的耐脱色 / 退色性,日本专利申请公开 No. S58-094491 公开了含有合成二氧化硅以及二价金属的弱酸盐或者氧化

物的喷墨记录片材。日本专利申请公开 No. H10-329404 公开了喷墨记录介质,其在墨接受层中含有可用作催化剂和陶瓷的载体的多孔氧化铝以及具有周期表中 57 ~ 71 的原子序数的稀土金属系元素的化合物的混合物。日本专利申请公开 No. S61-043593 公开了喷墨记录介质,其涂布有包含多孔无机颜料与硫酸镁和 / 或其络合物盐的涂布液体。日本专利申请公开 No. S61-057380 公开了喷墨记录介质,其含有多孔无机颜料与几乎不溶解的镁。日本专利申请公开 No. S61-057379 公开了喷墨记录介质,其含有多孔无机颜料与水溶性铝盐。为了改善耐光性、耐水性与色密度,日本专利申请公开 No. S61-063477 公开了喷墨记录介质,其通过使多孔无机颜料与几乎不溶的镁化合物如氧化镁或碳酸镁均包含在墨接受层中而得到。

[0006] 进行特定的阳离子化处理的无机颜料与使用这样的无机颜料的喷墨记录介质也是已知的。具体地,为了改善耐水性与耐光性,日本专利申请公开 No. S63-166586 公开了记录介质,其含有用金属的金属皂、氢氧化物、盐或氧化物表面处理的二氧化硅。对于表面处理二氧化硅的方法,该公开仅披露了二氧化硅合成后不久在 90°C 加热条件下老化 20 分钟,以及用于表面处理的金属化合物的添加时机。为了改善得到的记录图像的保存稳定性,日本专利申请公开 No. H03-218887 公开了喷墨记录介质,其包含用铝化合物或硅化合物在 90°C 加热温度进行表面处理的含镁的无机颜料。为了改善得到的记录图像的保存稳定性,日本专利申请公开 No. H01-258980 公开了记录介质,其使用了具有硅烷偶联点的有机阳离子聚合物或者具有用金属氧化物进行了阳离子化处理的表面的颜料。为了提高耐光性,日本专利申请公开 No. H01-259982 公开了喷墨记录片材,其使用了通过在 90°C 加热 20 分钟进行用钙、镁或钡表面处理的二氧化硅。

[0007] 日本专利申请公开 No. H06-220251 公开了通过对调节剂表面进行金属离子活化处理在颗粒特性调节剂的表面上形成反应性金属点的方法。日本未审专利公开 No. 2004-504136 公开了通过用在金属原子上经由氧原子而具有烷基或酰基的改性组分将部分溶解在水溶性酸溶液和 / 或中性水溶液中的未处理的催化剂载体的羟基与金属化学地结合来改性催化剂载体的方法。

## 发明内容

[0008] 本发明人对现有技术状态进行了研究。结果,通常不能实现有关坚牢度的足够的效果。因此,详细地研究了上述专利文章中公开的技术。

[0009] 首先,对于公开在日本专利申请公开 No. S55-053591、S55-150396、S59-096988、H04-323075 和 H08-112964 以及日本未审专利公开 2003-514699 中的记录介质进行了研究,其通过在记录介质上用含金属盐化合物的溶液对墨接受层进行单面涂布以形成与组成该墨接受层的无机颜料“共存”的状态而得到。该情形中,发现溶解在溶液中的金属盐并未保留在墨接受层的表面上,而是与溶液一起渗入墨接受层中。还发现耐水性的改善要求用浓缩的金属盐溶液单面涂布以有助于与着色材料形成络合物。用 XRD 和 XPS 对墨接受层的组分进行了研究。结果,XRD 揭示了耐水效果与来自金属盐的晶体的存在相关。在 XPS 测定中,不论耐水效果如何,未能确认到无机颜料和金属盐的金属的电位迁移。换言之,已经发现耐水性的改善要求无机颜料与金属盐彼此独立地存在,并且金属盐以晶体的形式存在。但是,即使改善了耐水性,也没有观察到有关耐光性和耐臭氧性改善的足够效果。

[0010] 其次,对于在日本专利申请公开 No. S58-094491、H10-329404、S61-043593、S61-057380、S61-057379 和 S61-063477 中公开的记录介质进行了研究,其使用了通过用含有分散在其中的无机颜料与溶解在其中的金属盐化合物的涂布液涂布基材而得到的墨接受层。甚至在该体系中,为了实现像罩面涂布金属盐溶液的情形那样的耐水效果,需要使来自金属盐的晶体存在。此外,当进行 XRD 与 XPS 测定时,耐水性的改善要求无机颜料与金属盐彼此独立地存在,并且金属盐以晶体形式存在。对于耐臭氧性与耐光性,没有确认到像罩面涂布金属盐溶液的情形那样的改善效果。

[0011] 此外,对于公开在日本专利申请公开 No. S63-166586 中的记录介质进行了研究,其中无机颜料组成墨接受层并在其表面具有 n 价金属离子。在这些“共存”类型中,将无机颜料与 n 价金属离子的混合物在从室温到约 100℃干燥,然后将其形成片材。处于共存状态的该接受层中含有的 n 价金属离子处于与接受层中的无机颜料独立的自由状况中。因此,已经发现当将作为阴离子的着色材料与水或溶剂一起施加于接受层时,导致金属离子与着色材料一起流走,因此降低了染料施加效果。此处,在自由状况中的 n 价金属离子本身并不具有改善耐光性的作用。

[0012] 此外,对于进行了特定的阳离子化处理的常规的无机颜料与使用这样的无机颜料的喷墨记录介质进行了研究。为了使二氧化硅表面上的活性点失活而使用金属化合物的日本专利申请公开 No. S63-166586、H03-218887 和 H01-259982 中,金属化合物看起来被明显地吸附。但是,事实仅是阳离子组分存在于表面,通过 XPS 测定并未确认到使用的金属与无机颜料表面上的氧的电位迁移。当测定无机颜料表面上的酸根强度时,存在有酸根,并且未使酸点失活。当用 XRD 测定这些时,确认金属化合物以晶体状态存在于无机颜料表面上,预料这会导致结晶的金属化合物与着色材料之间的相互作用。日本专利申请公开 No. H01-258980 教导,通过有机物质如硅烷偶联剂的长链间隔基团向羟基的氢添加有机阳离子点。已经发现,由于任一篇这些专利文献使用分子在无机颜料的自由体积内可动的这样的构成,接受层中的存在分布(存在位置)由于周围的水而改变,因此并不能确定且稳定地实行预期效果。由将无机颜料或记录介质暴露于水后着色施加效果降低更为明显的事实,可明白这一点。

[0013] 关于用金属离子表面处理的无机颜料与使用这样的喷墨记录介质,进行了进一步的研究。日本专利申请公开 No. H06-220251 教导,用钙离子、镁离子或钡离子保护细颗粒二氧化硅表面上的活性点。日本未审专利公开 No. 2004-504136 教导,使用  $\text{Me}(\text{OR})_x$  (其中 Me 为金属, R 为烷基或酰基, x 为 1 ~ 5 的整数) 使并不取决于酸和碱的特性的未处理的催化剂载体(颜料)表面上的酸点或碱点与金属 Me 反应。作为并不取决于酸和碱特性的未处理的催化剂载体,使用氧化铝、氧化镁、二氧化钛或氧化锌。但是,已经发现,这些方法中,改性中使用的 Me 成为分解有机物质如着色材料的新的活性点,尽管 Me 能与未处理的催化剂载体的羟基反应以改性催化剂载体。

[0014] 因此,已由于新的观点而进行了努力,本发明已经解决了这些技术问题,从而提供无机颜料与记录介质,其能实现显著优于现有技术状态的染料施加效果并且耐气体性优异。

[0015] 本发明解决上述问题。

[0016] 本发明的第一方面为表面改性无机颜料,其包括无机颜料与无定形体并非彼此化

学键合状态下的具有酸功能的无机颜料和位于该具有酸功能的无机颜料的表面上的无定形体,该无定形体至少由二价或更高价金属与阴离子组分形成,其中该表面改性无机颜料并不显示酸功能。

[0017] 本发明的第二方面为根据本发明的第一方面的表面改性无机颜料的制备方法,其包括将二价或更高价金属盐水合物施加于具有酸功能的无机颜料的步骤,和使施加的二价或更高价金属盐水合物以无定形状存在的步骤。

[0018] 本发明的第三方面为着色的表面改性无机颜料,其通过用着色剂进一步将根据本发明的第一方面的表面改性无机颜料着色而得到。

[0019] 本发明的第四方面为着色的表面改性无机颜料的制备方法,该着色的表面改性无机颜料通过用着色剂进一步将根据本发明的第一方面的表面改性无机颜料着色而得到,其中无定形体为由二价或更高价金属、阴离子组分和水分子形成的无定形体,该制备方法包括将含着色剂的溶液施加于表面改性无机颜料的步骤,和用不使包含在表面改性无机颜料中的无定形体转变为晶体的热能将施加有含着色剂的溶液的表面改性无机颜料干燥的步骤。

[0020] 本发明的第五方面为记录介质,其包括基材和在该基材上形成并含有无机颜料的着色材料接受层,其中该无机颜料是根据本发明的第一方面的表面改性无机颜料。

[0021] 本发明的第六方面为记录介质的制备方法,该记录介质中在基材上形成的着色材料接受层含有根据本发明的第一方面的表面改性无机颜料,该方法包括在基材上形成含有表面改性无机颜料的着色材料接受层的步骤,和用不使着色材料接受层中存在的表面改性无机颜料中含有的无定形体转变为晶体的热能将着色材料接受层干燥的步骤。

[0022] 本发明的第七方面为图像形成方法,包括将记录液体施加到记录介质,由此形成图像,该记录介质中在基材上形成含有根据本发明的第一方面的表面改性无机颜料的着色材料接受层。

[0023] 本发明的第八方面为记录的图像,其通过用着色剂在记录介质上形成图像而得到,该记录介质中在基材上形成的着色材料接受层含有根据本发明的第一方面的表面改性无机颜料。

[0024] 根据本发明的第一方面,用无定形体将无机材料的酸点去功能,因此能消除酸点的影响以适当地聚集施加的物质。例如,当施加的物质为染料时,染料的附着性良好,也使作为聚集体的晶体合适。本发明的第二方面为能稳定地制备根据本发明第一方面的表面改性无机颜料的方法。

[0025] 根据本发明的第三方面,用着色剂将根据本发明的第一方面的表面改性无机颜料着色,因此较之于现有技术能以相当优异的条件施加着色剂。当着色剂尤其是染料时,染料的附着良好。也使作为染料聚集体的晶体合适,并且因此基本不显示影响分解染料能力的酸功能。因此,能实现染料的良好着色能力和坚牢度。本发明的第四方面为能稳定地制备根据第三方面的着色的表面改性无机颜料的方法。

[0026] 本发明的第五方面为记录介质,该记录介质中在基材上形成的着色材料接受层中使用根据本发明第一方面的表面改性无机颜料,利用该无机颜料,可提供坚牢度优异的记录介质。本发明的第六方面为根据本发明的记录介质的制备方法。根据本发明的制备方法,能制备根据本发明的记录介质。

[0027] 根据本发明的第七方面为图像形成方法,包括将记录液体施加到记录介质,该记录介质中,在基材上形成包含根据本发明的第一方面的表面改性无机颜料的着色材料接受层。本发明的第八方面为记录的图像,其通过用着色剂在记录介质上形成图像而得到,该记录介质中,在基材上形成的着色材料接受层包含根据本发明的第一方面的表面改性无机颜料。根据这两个方面,可提供坚牢度优异的记录图像。

[0028] 具体地,使用根据本发明的表面改性无机颜料作为吸附有机化合物的材料,由此可对被吸附的有机化合物赋予良好的耐气体性。当使根据本发明的表面改性无机颜料存在于有机物质的表面上并用于有机物质的保护时,可在有机物质中实现良好的坚牢度。使用双功能的无机颜料作为具有酸功能的无机颜料,由此,也可通过双功能无机颜料具有的极性作用更强地吸附极性有机化合物(例如着色材料)。除了耐气体性与耐光性外,可实现良好的耐水性与着色能力。此处,双功能无机颜料意指在其表面上具有酸点与碱点的两种活性点的无机颜料。本发明中,包纳或捕获存在于无机颜料的表面与内部中的水分子,由此可实现上述目的,该水分子是降低坚牢度强度的原因之一。

[0029] 由以下参考附图对示例性实施方式的描述,本发明的进一步的特征变得清楚。

#### 附图说明

[0030] 图 1 图示说明对于使用勃姆石作为无机颜料与乙酸镁水合物作为二价或更高价金属与阴离子组分组合的样品的 X 射线衍射测定结果。

[0031] 图 2 图示说明对于通过在约 250°C 烘烤显示图 1 所示结果的样品而得到的样品的 X 射线衍射测定结果。

[0032] 图 3 图示说明通过在加热混合物 (B) 的同时进行 X 射线衍射测定得到的曲线图。

[0033] 图 4 图示说明通过在金属盐既不以晶态存在也不以无定形态存在的情形下进行 X 射线衍射测定得到的曲线图。

[0034] 图 5 典型地示出氧化铝水合物表面上没有附着水存在的状态。

[0035] 图 6 典型地示出氧化铝水合物表面上存在附着水的状态。

[0036] 图 7 图示说明通过对于氧化铝水合物进行 TG-MASS 测定得到的曲线图,其中 ' 7-a ' 是水分子, ' 7-b ' 为氧分子。

[0037] 图 8A 与 8B 典型地说明本发明的机理图,其中图 8A 图示受到臭氧气体影响时表面未改性的无机颜料的表面状况,图 8B 图示受到臭氧气体影响时表面改性无机颜料的表面状况。

[0038] 图 9 图示说明由 X 射线光电子能谱 (XPS) 测定的 Al 2p 峰,其中, ' 9-a ' 为具有用乙酸镁四水合物在勃姆石上形成的无定形体的样品的曲线图, ' 9-b ' 为只有勃姆石的曲线图。

[0039] 图 10 图示说明通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 测定的 O 1s 峰,其中, ' 10-a ' 为具有用乙酸镁四水合物在勃姆石上形成的无定形体的样品的曲线图, ' 10-b ' 为只有勃姆石的曲线图。

[0040] 图 11 图示说明通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 测定的 C 1s 峰,其中, ' 11-a ' 为具有用乙酸镁四水合物在勃姆石上形成的无定形体的样品的曲线图, ' 11-b ' 为只有勃姆石的曲线图。

[0041] 图 12 图示说明通过对混合物 (C) 进行 X 射线衍射测定得到的曲线图, 其中, (a) ~ (c) 分别为通过在 210°C、170°C 和 130°C 的烘箱中烘烤 2 小时得到的样品的曲线图, (d) 为未烘烤的样品的曲线图。

[0042] 图 13 图示说明通过对于混合物 (A) 进行 X 射线衍射测定得到的曲线图, 其中 (a) ~ (h) 分别为通过在 330°C、290°C、250°C、210°C、170°C、130°C、105°C 和 97°C 的烘箱中烘烤 2 小时得到的样品的曲线图, (i) 为未烘烤的样品的曲线图。

[0043] 图 14 图示说明通过对于氧化铝水合物的粉末 (J) 进行 X 射线衍射测定得到的曲线图, 其中 (a) ~ (f) 分别为通过在 330°C、290°C、250°C、210°C、170°C 和 130°C 的烘箱中烘烤 2 小时得到的样品的曲线图, (g) 为未烘烤的样品的曲线图。

[0044] 图 15 图示说明使用氨的程序升温脱附测定 (TPD) 中来自氨的质谱 ( $m/z = 16$ ) 的测定结果, 其中, 'a' 为勃姆石的曲线图, 'b' 为附着有乙酸镁四水合物的勃姆石的曲线图。

[0045] 图 16 图示说明使用氨的程序升温脱附测定 (TPD) 中来自水的质谱 ( $m/z = 18$ ) 的测定结果, 其中, 'a' 为勃姆石的曲线图, 'b' 为附着有乙酸镁四水合物的勃姆石的曲线图。

[0046] 图 17 图示说明只具有具有酸功能的酸点的二氧化硅与具有双功能的氧化铝水合物 (勃姆石) 用作本发明中使用的具有酸的无机颜料, 并对这些颜料施加酞菁铜染料时的对比结果。

[0047] 图 18 示出用混合物 (B) 的耐臭氧性的评价结果。

[0048] 图 19 示出用混合物 (B)、(D)、(E)、(F) 和 (H) 的耐臭氧性的评价结果。

[0049] 图 20 示出用混合物 (M) 的耐臭氧性的评价结果。

## 具体实施方式

[0050] 下文将详细地说明本发明。

[0051] 本发明人注意到事实: 记录在使用无机颜料如氧化铝水合物或二氧化硅作为接受着色材料的材料的记录介质上的着色材料气体的劣化程度明显地高于记录在普通纸如市售可得的复印用纸上的着色材料气体的劣化。从许多角度对无机颜料如氧化铝水合物和二氧化硅的表面特性进行研究。结果, 本发明人注意到, 和接受材料如普通纸中的纤维素并不相像, 无机颜料如氧化铝水合物或二氧化硅在其表面具有活性点。因此, 对许多无机颜料施加着色材料进行气体劣化测定。结果, 发现, 酸点在活性点中的存在大大影响了气体劣化。进一步发现, 甚至在具有酸点的无机颜料中, 对施加有染料的无机颜料的气体劣化测试中的高湿度环境大大影响气体劣化。因此, 关注了具有酸点以在其酸点上吸附水分子的无机颜料的特性, 并且通过将着色材料施加到无机颜料, 在不破坏其晶体结构的限度内加热无机颜料由此改变附着水分子的量, 并接着将该无机颜料暴露于臭氧气体, 从而对于退色程度和着色材料劣化的程度进行了研究。结果, 发现, 着色材料的退色程度随着附着水的量变小而降低。

[0052] 关于施加到无机颜料的着色材料的气体劣化, 本发明人得出以下推断。由于空气中存在的气体如臭氧的氧化作用, 存在于在无机颜料如氧化铝水合物或二氧化硅表面上酸点的附着水分子形成羟基自由基。无机颜料如氧化铝或二氧化硅表面上存在的着色材料受



到该自由基的强氧化作用的影响,由此,将着色材料分解。鉴于该推断,为了抑制着色材料的劣化,对于无机颜料如氧化铝水合物或者二氧化硅的表面上或者晶体层之间存在的结晶水分子或者附着水分子变成活性氧或羟基自由基的抑制方法,进行了彻底的研究。

[0053] 首先,考虑了通过加热等将无机颜料如氧化铝水合物或者二氧化硅的表面上或者晶体层之间存在的结晶水分子或者附着水分子除去的方法。但是,当加热无机颜料如氧化铝水合物或者二氧化硅以除去附着在无机颜料如氧化铝水合物或者二氧化硅表面的水分子时,尽管除去了附着水,却引起无机颜料如氧化铝水合物或者二氧化硅的晶体结构改变的问题。还引起因加热使酸点活化的问题。即使在无机颜料如氧化铝水合物或者二氧化硅的晶体结构不变化的加热温度下能将附着水除去,也引起将无机颜料放置到空气中时,空气中的水再次附着于得到的无机颜料如氧化铝水合物或者二氧化硅的问题。当为了将无机颜料着色而用着色材料溶液将无机颜料如氧化铝水合物或者二氧化硅着色时,产生着色材料溶液中包含的水再次附着到无机颜料的问题。

[0054] 因此,本发明人认为,关键在于如何通过无机颜料表面上的酸点所吸附的水分子与臭氧气体间的相互作用来抑制自由基生成反应,以及不除去在无机颜料表面上的酸点处吸附的水分子。换言之,对于遮蔽无机颜料表面上的活性点以提高无机颜料如氧化铝水合物或二氧化硅上吸附的着色材料的耐气体性的方法进行了深入的研究。具体地,对使能包纳或捕获在无机颜料如氧化铝水合物或二氧化硅的表面上附着水的化合物存在于无机颜料如氧化铝水合物或二氧化硅的表面上,进行了研究。

[0055] 结果,发现至少用二价或更高价金属与阴离子组分在具有酸性的无机颜料如氧化铝水合物或二氧化硅表面上形成无定形体的方法。还发现,将无机颜料转变为在该无机颜料与该无定形体彼此并非化学键合的状态不显示酸功能的表面改性无机颜料,由此,提高耐气体性,因而致使本发明完成。

[0056] 顺便提及,无机颜料如氧化铝水合物或二氧化硅的表面除了无机颜料的表面外,还包括多孔无机颜料中的孔的内壁表面。

[0057] 在本发明中,与具有规则的层/层间隔的晶体并不相像,至少通过二价或更高价金属与阴离子组分形成的无定形体表示具有多个层/层间隔与间隙距离的金属盐的聚集体。通过X射线衍射(XRD)观测该聚集体时,不存在来自金属盐化合物的清晰的峰,并且可观测到来自二价或更高价的金属与阴离子组分的组合的宽 $2\theta$ 峰。本发明中,关于 $2\theta$ 的衍射强度的X射线衍射图中来自无定形体的宽峰的半宽特别有利地为 $2^\circ$ 以上。

[0058] 例如,图1中示出当使用勃姆石与乙酸镁水合物作为无机颜料与作为二价或更高价金属和阴离子组分的组合时的X射线衍射的测定结果实例。图1中,将表示来自乙酸镁水合物的无定形体宽峰(虚线所包围的部分)示出在约 $5^\circ$ ~约 $10^\circ$ 的范围。当在高温烘烤该样品时,该宽峰变成尖峰,因此分析该尖峰,由此可识别该宽峰来自什么。例如,当对通过在约 $250^\circ\text{C}$ 烘烤已经由其得到图1中示出的曲线图的样品而得到的样品进行XRD测定时,得到图2中示出的这样的曲线图。分析该图,由此可识别图1中出现的宽峰来自镁和乙酸根离子。

[0059] 本发明中,无机颜料与无定形体并没有彼此化学键合的状态意指组成无机颜料的原子的电子所具有的结合能没有变化的状态。无机颜料与无定形体彼此没有化学键合的条件可通过用X射线光电子能谱(XPS测定)将表面改性前的无机颜料与表面改性无机颜料

比较来确定。换言之,当无机颜料与无定形体没有彼此化学键合时,来自组成无机颜料的金属的 2p 与氧的 1s 的峰位置、图的形状在表面改性前后均并无差异时,以致其表面状况并无差异。

[0060] 例如,当使用氧化铝水合物作为无机颜料,对氧化铝水合物本身与改性的氧化铝水合物进行 XPS 测定以比较来自氧化铝水合物 2p 与氧 O 的 1s 的峰位置、图的形状。更具体地,当峰位置和图形状在表面改性前后均并无差异,认为无机颜料并没有与来自二价或更高价金属和能与金属形成盐的阴离子组分的组合的无定形体结合。另一方面,当峰位置与图形状不同,或者峰位置或图形状移动时,则认为无机颜料与无定形体彼此化学键合。

[0061] 作为具体实例,显示了在只有勃姆石的情形与用镁的四水合物在勃姆石上形成无定形体情形下的表面改性前后的来自铝元素的 Al 2p 或者 O 1s 的峰的对比。图 9 中示出由 X 射线光电子能谱 (XPS) 测定的来自铝元素的 Al 2p 的峰之间的对比,其中, ' 9-a' 为用乙酸镁四水合物在勃姆石上形成无定形体情形, ' 9-b' 为只有勃姆石情形。图 10 中示出由 X 射线光电子能谱 (XPS) 测定的来自氧元素的 O 1s 峰之间的对比,其中, ' 10-a' 为用乙酸镁四水合物在勃姆石上形成无定形体情形, ' 10-b' 为只有勃姆石情形。图 11 中示出由 X 射线光电子能谱 (XPS) 测定的来自碳元素的 C 1s 峰之间的对比,其中, ' 11-a' 为用乙酸镁四水合物在勃姆石上形成无定形体情形, ' 11-b' 为只有勃姆石情形。图 9、10 与 11 中,没有观测到每个能量漂移,未能识别出勃姆石与无定形体之间的化学键。

[0062] 在本发明中,无机颜料不显示酸功能的状态意味着酸点的活性低的状态。其实例包括:通过使无机颜料的活性酸点与希望的化合物反应以产生 X 射线光电子能谱 (XPS) 能识别的化学键来降低酸点的活性的状态,以及由于本发明中其化学键合通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 不能识别的无定形体与无机颜料之间的附着,而因此显示看起来将无机颜料的酸点消除到失去酸功能的特性的状态。

[0063] 酸点活性测定方法的具体实例为通过气体吸附法如程序升温脱附测试 (TPD 测试) 来测定表面上酸点的活性的方法。使用例如氨的程序升温脱附测试 (TPD) 的测定结果示出在图 15、16 中。

[0064] 图 15 示出来自氨的质谱 ( $m/z = 16$ ) 的测定数据,其中 ' a' 为勃姆石的曲线图, ' b' 为附着有乙酸镁四水合物的勃姆石的曲线图。在  $t =$  约  $200^{\circ}\text{C}$  在 ' a' 与 ' b' 之间观测区别。认为在  $t =$  约  $200^{\circ}\text{C}$  的峰表示物理吸附的氨。由于根据本发明在 ' b' 中没有能观测到物理吸附的氨,能够推断,作为产生氨分子物理吸附的化学吸附点的酸点 (酸功能的部分) 减少。这意味着,在附着有乙酸镁水合物的勃姆石中,因其表面附着的乙酸镁 (水合物) 将勃姆石的酸点破坏,从而降低勃姆石表面上的酸功能。

[0065] 在  $t =$  约  $400^{\circ}\text{C}$  在 ' a' 和 ' b' 中均观测到峰。但是,因为该峰与图 16 中表示源自水的质谱 ( $m/z = 18$ ) 行为的峰对应,所以认为该峰是因参与勃姆石晶体结构变化的结晶水的脱附所致。

[0066] 如上所述,使无定形体以规定状态存在于具有酸功能的无机颜料上,由此,能包纳或捕获无机颜料表面上存在的水分子例如在显示酸功能的酸点上吸附的水分子并将其吸收作为无定形体自身的结晶水或附着水所表现的水分子。以无定形体状态的存在提供高度的自由度以促进存在于具有酸功能的无机颜料表面上的水分子的包纳或捕获。当变成晶体

状态时,难以包纳或捕获水分子。

[0067] 另一方面,不是无定形体(例如以晶体状态存在)的情形,直接与无机颜料反应的情形(例如二价金属共价结合在无机颜料表面),或者在没有与无机颜料的相互作用下以分子或离子状态存在的情形是不利的。其实例是金属离子与无机颜料表面上的酸点结合的情形,如日本专利申请公开 No. H06-220251 和日本未审公开 No. 2004-504136 中所述。在该情形中,当进行 X 射线光电子能谱(XPS)测定时在归因于氧的 1s 或组成无机颜料的金属的 2p 的峰的位置或者图形状方面观测到区别,因此可承认因表面改性导致的表面概况的变化。这是金属离子结合到无机颜料活性点的情形。但是这是不利的,因为如上所述,结合的金属变成新的活性点。

[0068] 在二价或更高价金属和阴离子组分的组合是结晶的金属盐的情形中,当用和上述同样的方式进行 XRD 测定时,观测到来自金属盐晶体的尖的衍射强度峰。图 3 中示出根据 XRD 测定的具体曲线图。图 3 示出数据,这些数据通过以下而得到:在具有作为具有酸功能的无机颜料的勃姆石下,使用乙酸镁四水合物作为无定形体组分,并且使用能在加热该化合物的同时进行 X 射线衍射测定的、借助 Rigaku Co. 制造的 CuK $\alpha$  的 X 射线衍射(XRD)方法。横坐标轴表示  $2\theta$ ,从  $2^\circ$  到  $50^\circ$  进行测定。纵坐标轴表示强度,并且按照测定温度的顺序来表示测定的结果。在一个从  $2^\circ$  到  $50^\circ$  的测定中以约  $6^\circ\text{C}$  来升高温度。在图 3 中,在约  $40^\circ\text{C}$ ~约  $250^\circ\text{C}$  的温度范围和约  $5^\circ$ ~约  $10^\circ$  的  $2\theta$  范围内能观测到表示来自镁和乙酸根离子的组合的无定形体存在的宽峰(304)。顺带提及,在约  $40^\circ\text{C}$ ~约  $140^\circ\text{C}$  的温度范围内可观测到表示乙酸镁一水合物晶体存在的峰(301)与表示无定形体的宽峰(304)。在约  $140^\circ\text{C}$ ~约  $230^\circ\text{C}$  的温度范围(302)内只能观测到表示无定形体存在的宽峰(304)。在约  $230^\circ\text{C}$ ~约  $250^\circ\text{C}$  的温度范围内可观测到表示乙酸镁无水物晶体存在的峰(303)与表示无定形体的宽峰(304)。在约  $250^\circ\text{C}$  以上只可观测到表示乙酸镁无水物晶体存在的峰(303),在约  $320^\circ\text{C}$  以上来自乙酸镁的所有峰消失。

[0069] 由上所述,本发明中限定的二价或更高价金属与阴离子组分的组合的有利状态为观测到图 3 中的宽峰(304)的状态。在只观测到宽峰(304)的范围(302)中的状态特别有利。当除了宽峰(304)外,(301)或(303)峰共存时,在某些情形中形成无定形体的可能形成晶体,并且通过本发明中的无定形体形成的效果难以实现。因此,当只观测到宽峰(304)时,可稳定地实现该效果。另一方面,不利的状态是没有观测到宽峰(304)的状态。

[0070] 当金属盐既不以结晶态也不以无定形态存在,而是以分子或金属离子状态存在的情形下进行 XRD 测定时,没有观测到对于  $2\theta$  的衍射强度峰。换言之,如图 4 中所示,得到关于仅有具有酸功能的无机颜料的测定数据如 X 射线衍射测定的曲线图,图 4 中表示了在该状态的 XRD 测定的曲线图。在这样的情形中,乙酸镁四水合物既不以无定形态存在也不以结晶态存在。顺便提及,通过荧光 X 射线测定可测定金属离子。

[0071] 如上所述,通过二价或更高价金属与阴离子在具有酸功能的无机颜料的表面上形成无定形体,由此,可抑制攻击着色材料的活性自由基的生成。因此,认为可改善耐臭氧性和耐光性。

[0072] 下文将结合图详细地说明本发明的上述机理。

[0073] 本发明人如下预测了施加于无机颜料如氧化铝水合物或者二氧化硅表面的着色材料的气体劣化机理。

[0074] 在没有附着水存在于无机颜料如氧化铝水合物或者二氧化硅表面上的情形中,存在有路易斯酸点 (501) 和碱点 (502), 如图 5 中所示, 该图中示出例如氧化铝水合物的状态。但是, 当施加空气中的水或者染色用着色材料溶液时, 在图 5 中的路易斯酸点 (501) 上吸附水分子, 从而将路易斯点转变为布朗斯台德酸点, 如图 6 中所示。当在布朗斯台德酸点上吸附的水分子受到气体如臭氧的影响时, 由于臭氧与附着水之间的相互作用产生自由基。预测自由基对施加到无机颜料如氧化铝水合物或者二氧化硅表面的着色材料产生强烈的氧化作用, 以将着色材料分解, 即引起着色材料的劣化。

[0075] 已通过实验证实了上述推测, 已证明着色材料劣化的速度相关于氧化铝水合物表面上的附着水的量。表 1 示出关于通过将施加有染料的氧化铝水合物暴露于臭氧的染料劣化的实验结果。实验方法如下。改变加热温度条件, 使在氧化铝水合物上的附着水的量变化, 将 C. I. Direct Blue 199 作为着色材料施加到氧化铝水合物, 将这样的氧化铝水合物在含有 10ppm 浓度的臭氧的容器中放置 4 小时, 从而使着色材料劣化。进行 UV 可见光吸收谱测定来确定 UV 可见光吸收谱强度在 Q 带中在 610nm ~ 670nm 的残留度。从表 1 理解, 在 610nm 和 670nm 的谱强度的残留度均随着加热温度升高而变高。在加热温度与氧化铝水合物上的晶体水或附着水的量之间的关系可通过氧化铝水合物的 TG-MASS 测定来识别。图 7 示出通过测定氧化铝水合物的水分子 (7-a) 与氧分子 (7-b) 的量随加热温度变化而得到的 TG-MASS 测定结果。横坐标轴表示加热温度, 纵坐标轴表示量。可知, 对氧化铝水合物的加热温度从常温升高到约 450°C 时, 氧化铝水合物的结晶水或附着水 (7-a) 的蒸发量增加。换言之, 可知, 当在从常温到 450°C 的范围内升高加热温度时, 氧化铝水合物的水分子如结晶水或附着水的量减少。

[0076] 表 1

		波长	
		610 nm	670 nm
[0077]	无	65%	63%
	130°C	67%	67%
	210°C	71%	70%
	250°C	75%	75%

[0078] 因此, 本发明人对于保护无机颜料如氧化铝水合物或二氧化硅的结晶水或者附着水不受臭氧气体的氧化作用进行了各种研究。结果, 发现, 当将水分子吸收在无定形体而非晶体的结构中时, 水分子难以受到外部因素例如热、气体和光的作用的影响。基于该事实, 发明了使用在其表面上存在着通过二价或更高价金属与阴离子组分形成的无定形体的无机颜料如氧化铝水合物或二氧化硅的技术, 由此, 完成本发明。根据本发明的表面改性无机颜料, 通过用无定形体来包纳或捕获, 可使存在于无机颜料如氧化铝水合物或二氧化硅的表面上存在的水分子稳定地存在, 因此, 认为保护水分子不受臭氧气体的氧化作用从而不产生活性的自由基。

[0079] 图 8A 和 8B 示出本发明的机理图。图 8A 示出使用表面未改性的无机颜料并且水分子 (802) 附着或者吸附在无机颜料 (801) 表面上存在的酸点的情形。当臭氧气体 (803)

作用于该水分子 (802) 时,生成 (R-B) 自由基 (804),自由基 (804) 攻击有机物质 (805) 使 (R-C) 有机物质 (805) 分解。另一方面,图 8B 示出使用根据本发明的表面改性无机颜料并且水分子 (802) 附着和吸附在无机颜料 (801) 表面上存在的酸点的情形。但是,通过由二价或更高价金属与阴离子组分形成的无定形体 (806) 将水分子 (802) 包纳或捕获 (R-D),由此形成水合物 (807)。认为,以此方式使存在于无机颜料 (801) 表面上的水分子 (802) 处于稳定的状态,因此水分子不受臭氧气体 (803) 的影响 (R-E) 而不产生自由基 (804),由此,不使有机物质降解。

[0080] 本发明中使用的具有酸功能的无机颜料为在其表面上具有酸点的无机颜料。这样的无机颜料的实例包括  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2/\text{nH}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{nH}_2\text{O}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nH}_2\text{O}$ 。此处,“酸功能”意指具有活性酸点,并且以路易斯酸点或者布朗斯台德酸点为代表。已经发现,当具有酸功能的酸点存在于无机颜料的表面上时,有机化合物如着色材料显示容易以凝集或缔合状态聚集在酸点附近的趋势。因此,有机化合物如着色材料吸附在无机颜料上就像它是颜料,所以容易改善有机化合物如着色材料的可吸附性。

[0081] 在这些无机颜料中,当使用无机颜料作为着色材料的吸附剂时有利地使用双功能无机颜料。此处,双功能无机颜料为同时具有酸点和碱点的无机颜料。双功能无机颜料的实例包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nH}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$  和  $\text{TiO}_2$ 。无机颜料具有碱点,由此不仅改善着色材料的可吸附性和改善其坚牢度,而且这样的无机颜料对于改善着色材料的着色能力具有影响,因为着色材料以孤立的分子状态吸附在其上。

[0082] 图 17 显示当只具有具有酸功能的酸点的二氧化硅与具有双功能的氧化铝水合物(勃姆石)用作本发明中使用的具有酸功能的无机颜料,并且酞菁铜染料施加于这些颜料时的对比结果。顺带提及图 17 中的“初始”表示暴露于臭氧之前的状态。与二氧化硅的表面改性样品相比,具有双功能的氧化铝水合物的表面改性样品在暴露于臭氧前的染料施加浓度方面较高,并且在暴露于臭氧后的染料施加浓度的残留度方面也较高。当将表面未改性的勃姆石与二氧化硅相比时,得到与表面改性颜料同样的结果。也已知,对于勃姆石与二氧化硅两者,将这些颜料表面改性时,暴露于臭氧前的染料施加浓度与暴露于臭氧后的染料施加浓度的残留度变高。换言之,具有双功能的氧化铝水合物明显较好。

[0083] 在双功能无机颜料中,尤其优选氧化铝水合物。该氧化铝水合物不仅在表面活性上高,而且容易形成细颗粒,因此,能使它的表面积大到当有机化合物如着色材料吸附在其上时足以实现高的吸附。对于氧化铝水合物没有特别的限制,只要它具有羟基,可以使用通过不同的制备条件制备的那些如利用气相法和液相法制备的那些中的任意一种,以及分散状态不同的那些,如粉末形式和胶体形式的那些。

[0084] 氧化铝水合物可以由以下通式 (X) 来表示。



[0086] 在通式 (X) 中,n 为 1、2 和 3 的任意一个,m 为 0 ~ 10、优选 0 ~ 5 范围内的数,条件是 m 和 n 不同时为零。很多情形中, $m\text{H}_2\text{O}$  表示不参与晶体晶格的形成而是能够消去的水相。因此 m 可以取整数或者除整数以外的值。当加热这种材料,m 在某些情形下可以达到 0 值。

[0087] 已知的,根据热处理的温度,将氧化铝水合物的晶体结构从无定形的氢氧化铝、三

水铝石、假勃姆石或勃姆石类型转变为  $\gamma$ 、 $\sigma$ 、 $\eta$ 、 $\theta$  或  $\alpha$  类型的氧化铝。在本发明中，可以使用具有这些晶体结构中的任意一种的氧化铝。用 X 射线衍射法分析时，适合用在本发明中的氧化铝水合物为具有勃姆石结构或无定形结构的氧化铝水合物，其实例特别包括具有假勃姆石结构并在日本专利申请公开 No. H07-232473、H08-132731、H09-066664 和 H09-076628 中描述的氧化铝水合物。

[0088] 在其制备过程中调整氧化铝水合物的孔的物理性质。例如，氧化铝水合物用作包括固体形式的接受着色材料层中的或者固体形式的着色材料的吸附剂时，有利地使用具有  $0.3 \sim 1.0 \text{ mL/g}$ 、有利地为  $0.35 \sim 0.9 \text{ mL/g}$  的孔体积的氧化铝水合物。对于用 BET 法测定的 BET 比表面积，有利地使用具有  $50 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ 、有利地为  $100 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$  的 BET 比表面积的氧化铝水合物。BET 法为利用气相吸附法的粉末的表面积测定方法并且是由吸附等温曲线测定 1g 样品的全部表面积即比表面积的方法。通常，经常使用氮气作为吸附气体，最常使用由吸附气体的压力或体积的变化测定吸附量的方法。表示多分子吸附的等温曲线的最著名的方程是 Brunauer-Emmett-Teller 方程，称作 BET 方程，其广泛地用在表面积的测定中。基于 BET 方程发现吸附的量，将该值乘以表面上吸附的分子所占的面积以确定表面积。

[0089] 氧化铝水合物的形状有利地为具有  $3 \sim 10$  平均纵横比 (average aspect ratio) 的平板状且平板表面中的长 / 宽比为  $0.6 \sim 1.0$ 。根据日本专利公开 No. H05-016015 定义的方法可测定纵横比。由颗粒“直径”对“厚度”的比来表示纵横比。此处使用的术语“直径”意指具有的面积与颗粒投影面积相等的圆的直径，其可通过用显微镜或电子显微镜观测氧化铝水合物而得到。平板表面的长 / 宽比为平板面积的最小直径与最大直径的比。当使用具有在上述范围之外的平均纵横比的氧化铝水合物时，存在着用这样的氧化铝水合物形成的着色材料接受层的孔分布范围变窄的可能。当使用超出上述范围的氧化铝水合物时，存在着难以制备具有均匀颗粒尺寸的这样的氧化铝水合物的可能。当使用具有在上述范围之外的长 / 宽比的氧化铝水合物时，同样地着色材料接受层的孔分布范围变窄。

[0090] 也正如在文献 [Rocek J., et al., Applied Catalysis, Vol. 74, pp. 29-36 (1991)] 中所述，通常已知的，氧化铝水合物包括具有纤毛状的那些和具有其它形状的那些。根据本发明人的发现，即使当这些氧化铝水合物为相同的种类时，具有平板状的氧化铝水合物也比具有纤毛状的那些具有更好的分散度。在具有纤毛状的氧化铝水合物的情形中，在其涂布时具有与底层的表面平行取向的趋势，因此得到的着色材料接受层的墨吸收性在某些情形中可能降低。另一方面，当使用具有平板形状的氧化铝水合物时，通过涂布而取向的趋势低，因此形成的孔径与着色材料接受层的墨吸收性只稍受影响。

[0091] 现在将描述本发明中使用的有利的二价或更高价的金属与阴离子组分。

[0092] 可以选择周期表中的所有二价或更高价的金属作为二价或更高价的金属。但是，这样的金属有利地选择自碱土金属（钙、镁、锶、钡和镭）。为了与无机颜料如氧化铝水合物或二氧化硅的表面上存在的水分子相互作用，形成与无机颜料如氧化铝水合物或二氧化硅的表面上存在的水分子中的氧原子结合状态是有利的。因此，这是选择作为对于氧原子的电负性低的金属的碱土金属的原因。

[0093] 阴离子组分有利地为能够与二价或更高价金属形成盐并且形成以结晶水或附着水为代表的水合物的阴离子，因为如果没有水合物形成，则在某些情况下可能不会包纳或捕获多孔氧化铝水合物或者氧化铝水合物的颗粒的水分子。例如，可以适当地使用有机酸

离子如乙酸根离子和草酸根离子,无机酸离子如硫酸根离子、硝酸根离子、碳酸根离子、卤离子和氢氧根离子。这其中,特别优选有机酸离子。

[0094] 组成包含在根据本发明的表面改性无机颜料中的无定形体的二价或更高价金属与阴离子组分之间的摩尔比为任意,只要能形成无定形体。但是该比例通常为化学计量比。因此,可以使用例如由二价或更高价金属与阴离子组分形成的盐作为原料形成无定形体。

[0095] 至少通过二价或更高价金属与阴离子组分形成根据本发明的表面改性无机颜料中包含的无定形体,通过再结合水分子而形成的无定形体是有利的。水分子的摩尔比是任意的,只要能形成该无定形体。因此,可以使用例如通过二价或更高价金属与阴离子组分形成的一水合物到六水合物的盐作为原料来形成无定形体。

[0096] 具有酸功能的无机颜料与根据本发明的表面改性无机颜料中所含的无定形体之间的质量比为任意的,只要表面改性无机颜料为不显示酸功能的状态。

[0097] 通过具有将二价或更高价金属盐的水合物施加到具有酸功能的无机颜料的步骤与使施加的二价或更高价金属盐的水合物作为无定形体存在的步骤的方法,能制备根据本发明的表面改性无机颜料。

[0098] 将二价或更高价金属盐的水合物施加于具有酸功能的无机颜料的方法实例包括,将二价或更高价金属盐的水合物与具有酸功能的无机颜料以固态混合的方法,和使用搅拌机将这些组分在分散介质中以浆料状态混合的方法。需要时可加入 pH 调节剂如各种酸或碱的任意一种与分散稳定剂如非离子表面活性剂或者阴离子表面活性剂。混合后,需要时可以将得到的混合物干燥。在干燥中有利地使用喷雾干燥设备。

[0099] 对于使施加的二价或更高价金属盐的水合物作为无定形体存在的方法没有特别的限制。但是,在二价或更高价金属盐的水合物以无定形状态存在的温度烘烤通过将具有酸功能的无机颜料与二价或更高价金属盐的水合物混合而得到的混合物的方法是有利的。

[0100] 烘烤该混合物的方法包括使用烘箱的方法和喷雾干燥法。但是,喷雾干燥法是有利的,因为使二价或更高价金属盐的水合物的无定形体以几乎均一的状态存在于具有酸功能的无机颜料上。喷雾干燥中的加热温度即环境温度(气相温度)为使二价或更高价金属盐的水合物从晶体转变为无定形体的烘烤温度,即使用的二价或更高价金属盐的水合物能以无定形态存在的温度。通过用 X 射线衍射研究改变加热温度条件时二价或更高价金属盐的水合物转变为无定形态的烘烤温度,可确定加热条件。例如,对通过改变环境温度制备的具有酸性的无机颜料进行 XRD 测定,由此可确定烘烤温度。预先用 XRD 对使用的二价或更高价金属盐的水合物的温度与结晶状态之间的关系研究,并接着在二价或更高价金属盐的水合物能以无定形体或无水盐晶体前体存在的温度进行烘烤是有效的。

[0101] 烘烤二价或更高价金属盐的水合物并使其转变为有利的无定形态的温度有利地为在从一水合物转变为无水物的范围内的温度。换言之,有利的为,在实现在使施加的二价或更高价金属盐的水合物从一水合物转变为无水物的过程期间无定形态存在的温区内施加热能以形成无定形态。例如,它为在图 3 中所示的范围(302)内的温区。

[0102] 图 12 示出在具有酸功能的无机颜料为勃姆石,乙酸镁水合物用作二价或更高价金属盐的水合物情形下,并且用喷雾干燥设备干燥后在变化的温度下进行烘烤时的 X 射线衍射结果。图 12 中,(a)~(c)分别为在 210°C、170°C 和 130°C 的烘箱中烘烤 2 小时得到的样品的曲线图,(d)为未烘烤样品的曲线图。因为用喷雾干燥设备干燥该混合物,所以,

甚至在未烘烤的样品中,如图 3 中所示的在低烘烤温度下观测到的这样的尖峰(301)并没有出现。根据该方法,不仅简化了根据本发明的表面改性无机颜料的制备方法,而且和图 3 的情形比,可使宽峰存在于较低的烘烤温度侧。

[0103] 根据本发明的着色的表面改性无机颜料是通过用着色剂将表面改性无机颜料的表面着色而得到。由于该着色的表面改性无机颜料难以生成用于分解着色剂的自由基,因此,与通过将具有酸功能的常规无机颜料着色而得到的相比,其坚牢度显著改善。

[0104] 作为着色剂,可以使用任意的染料如直接染料、酸性染料、碱性染料、还原染料和含金属络合物的染料如酞菁,以及各种颜料。在这些着色剂中,有利地使用染料,因为可有效地实现本发明的效果,并且能实现优良的着色。

[0105] 施加于表面改性无机颜料的着色剂的量不能一概而言,因为着色剂如着色材料的着色条件根据表面改性无机颜料的表面积和表面改性特性而变化。但是,该量在有利地最多为 15 质量%以下,更有利地为 10 质量%以下,另外更有利地为 10 质量%以下。降低使用的着色剂的量,并不影响本发明的效果,尽管着色密度变薄。

[0106] 通过具有对表面改性无机颜料施加含着色剂的溶液的步骤、以及用不使包含在表面改性无机颜料中的无定形体转变为晶体的热能来干燥施加有含着色剂的溶液的表面改性无机颜料的步骤的制备方法可制备着色的表面改性无机颜料。

[0107] 用于制备含着色剂的溶液的溶剂可以为任意溶剂,只要它能溶解或分散着色材料,并且表面改性无机颜料分散在其中。例如,有利地使用水。用于对表面改性无机颜料施加含着色剂溶液的方法包括将含着色剂溶液与表面改性无机颜料混合的方法,以及通过喷涂对表面改性无机颜料施加含着色剂溶液的方法。作为干燥方法,可以使用对流、传导或辐射热。预先通过进行如上所述的用 X 射线衍射这样的分析,干燥温度可以选自不使包含在表面改性无机颜料中的无定形体转变为晶体的温区。仅仅需要通过对施加有包含着色剂的溶液的表面改性无机颜料在上述温区内施加热能进行干燥。

[0108] 根据本发明的记录介质为其中在基材上形成的着色材料接受层具有无机颜料的记录介质,其中,该无机颜料为上述表面改性无机颜料。

[0109] 作为基材,可以使用吸水性的纤维物质(如木浆)、纸如适当施胶的纸、未施胶的纸或者用聚乙烯等的涂布树脂的纸,片状物质如热塑膜或者布,对于基材没有特别的限制。可以在基材的一个表面或两个表面上设置着色材料接受层。设置接受着色材的层以便提供以干燥固体含量计有利地为  $0.5 \sim 60\text{g}/\text{m}^2$ 、更有利地为  $5 \sim 45\text{g}/\text{m}^2$  的涂布重量。

[0110] 仅仅要求着色材料接受层含有上述表面改性无机颜料作为着色材料接受层。着色材料接受层中表面改性无机颜料的含量以固体含量计有利地为 50 质量%以上、更有利地为 70 质量%以上、更加有利地为 80 质量%~99.0 质量%。着色材料接受层除了表面改性无机颜料外通常含有粘合剂,并有利地含有交联剂。

[0111] 特别地,表面改性无机颜料中含有的具有酸功能的无机颜料有利地为多孔性氧化铝水合物。具有在着色材料接受层中所含的这样的表面改性无机颜料的记录介质可显著改善耐臭氧性。换言之,分解着色材料接受层中的着色材料的活性自由基的产生受到抑制,因此着色材料的耐臭氧性能得到改善。

[0112] 聚乙烯醇有利地用作粘合剂。此外,还可以使用传统上已知的粘合剂,如聚乙烯醇的改性产物,淀粉或其改性产物,明胶或其改性产物,酪蛋白或其改性产物,阿拉伯树胶,纤



纤维素衍生物如羧甲基纤维素、羟乙基纤维素和羟丙基甲基纤维素,共轭二烯共聚物胶乳如 SBR 胶乳、NBR 胶乳和甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物,官能团改性聚合物胶乳,乙烯基共聚物胶乳如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,聚乙烯基吡咯烷酮,马来酸酐聚合物或其共聚物,以及丙烯酸酯共聚物。这些粘合剂可以使用其任意一种或者任意的组合。将聚乙烯醇与常规的已知粘合剂组合使用也是有利的。

[0113] 着色材料接受层中的表面改性无机颜料与粘合剂的混合比以质量比计有利地在 1 : 1 ~ 100 : 1 的范围内。当粘合剂的量在上述范围内时,可保留适合于将防止图像退色的试剂施加到着色材料接受层的孔体积。

[0114] 交联剂有利地为选自下列中的至少一种:醛类化合物、蜜胺类化合物、异氰酸酯类化合物、锆化合物、酰胺类化合物、铝化合物、硼酸和硼酸盐/酯。在着色材料接受层中的交联剂含量可以为公众已知文献中描述的通常的范围。

[0115] 需要时,着色材料接受层还可以含有 pH 调节剂、流动性调节剂、表面活性剂、消泡剂、防水剂、脱模剂、荧光增白剂、紫外吸收剂和抗氧化剂。

[0116] 根据本发明的记录介质可通过具有在基材上形成含有表面改性无机颜料的着色材料接受层的步骤、与用不使表面改性无机颜料中包含的无定形体转变为晶体的热能干燥所述着色材料接受层的步骤的方法来制备。

[0117] 通过用涂布机将含有形成如上所述这样的着色材料接受层的组分的涂布液体施加到基材上,并干燥施加的涂布液体,可实施着色材料接受层的形成。作为涂布方法,可以使用刮刀涂布机、气刀涂布机、辊涂机、刷涂机、帘式涂布机、棒涂机、凹印辊涂布机或喷涂机。涂布后,需要时,通过使用研光辊可以改善着色材料接受层的表面光滑度。

[0118] 通过预先进行如上所述的用 X 射线衍射法这样的分析,干燥着色材料接受层的干燥温度可以选自不使表面改性无机颜料中所含的无定形体转变为晶体的温区。仅仅需要在上述温区内对施加有含有着色试剂的溶液的表面改性无机颜料施加热能来实施干燥。

[0119] 需要时,可以对根据本发明的记录介质进行表面抛光处理。作为着色材料接受层的表面上的抛光处理,有利地使用铸型法,其中在压力下使以湿态的待处理物体与表面已经加热的镜面鼓相接触以干燥该物体。铸型法包括直接法、胶凝法和再湿法。本发明中再湿法特别有利。

[0120] 直接法是在形成着色材料接受层时当着色材料接受层仍然在湿态时,在压力下将施加到基材上的着色材料接受层的表面与表面已经加热的镜面鼓接触,由此实施干燥处理的方法。胶凝法是在形成着色材料的层时当着色材料接受层仍然在湿态时,使基材上的着色材料接受层与凝胶剂浴接触由此将该层胶凝化,并接着在压力下将该层的表面与表面已经加热的镜面鼓接触由此实施干燥处理的方法。再湿法是将涂布液体施加到基材上并根据本领域已知的方法干燥以便一次形成着色材料接受层,将该着色材料接受层再次用热水处理以使着色材料接受层回到湿态并使其溶胀,并将溶胀状态的着色材料接受层在压力下与表面已经加热的镜面鼓接触由此实施干燥处理的方法。使湿态的着色材料接受层与加热的鼓在压力下接触,由此在保持着色材料接受层的多孔结构的同时可对着色材料接受层的表面赋予高光泽。由于着色材料接受层在被干燥一次后再溶胀,所以当在压力下与镜面鼓接触时从背面蒸发的水量变少。因此,根据该方法,使用的基材限制较少,抛光处理变得可行,即使将着色材料接受层设置在致密的基材上。

[0121] 在这样得到的记录介质的着色材料接受层的这一侧的表面的光泽度可控制为在 $20^\circ$ 测定的20%以上。这样的控制是有利的,原因在于高质量图像的形成在喷墨记录中变得可行。本发明的光泽度是根据JIS Z8741规定的方法的测定值。

[0122] 根据本发明的图像形成方法包括对其中在基材上形成含有上述表面改性无机颜料的着色材料接受层的记录介质施加记录液体,由此形成图像。作为施加记录液体的方法,其中在不接触的情况下将该液体施加到记录介质的非接触记录系统是有利的。例如,提到喷墨记录法。在通过与记录介质接触实施记录的接触记录系统的情形中,例如使用圆珠笔的方法,存在着会破坏根据本发明的记录介质中存在的无定形体的高的可能性。

[0123] 通过在其中用着色剂在记录介质上形成图像得到根据本发明的记录图像,该记录介质中,在基材上形成的着色材料接受层含有上述表面改性无机颜料。有利的着色剂为非结晶着色材料。当着色剂是结晶的时,存在着本发明中的无定形体会迁移到着色剂晶体表面的可能性。这种情形下,记录介质中无机颜料的表面改性状态被改变从而容易使降低本发明的效果。顺便提及,通常将非结晶着色材料归类为染料,而不是无机或有机颜料。这样的着色材料可以为水溶性或水不溶性。

[0124] 顺便提及,根据本发明的表面改性无机颜料可以以分散在分散介质中的颜料分散体来使用。该颜料分散体可以用作形成例如喷墨记录用记录介质的着色材料接受层的涂布液体。通过使用上述颜料分散体可提供耐气体性或耐光性优异的记录介质。

[0125] 除了根据本发明的表面改性无机颜料之外,颜料分散体有利地含有分散介质如水和上述粘合剂。根据需要,也可以使用分散无机颜料的分散剂和其它添加剂。使用分散剂允许容易地将无机颜料散凝以得到均匀的分散体。一般地,可以使用酸作为分散剂。特别地,有机酸如乙酸、甲酸和草酸,无机酸如硝酸、盐酸和硫酸是有利的。其它添加剂的实例包括交联剂、增稠剂、pH调节剂、润滑剂、流动性调节剂、表面活性剂、消泡剂、防水剂、脱模剂、荧光增白剂、紫外吸收剂和抗氧化剂。

[0126] 实施例

[0127] 下文通过以下实施例与比较例将更具体地说明本发明。但是,本发明并不限于这些实施例。

[0128] 氧化铝水合物和乙酸镁水合物的混合物(A)的研究

[0129] [混合物制备步骤A:表面改性无机颜料的样品前体的制备]

[0130] 使用是市售可得的无机颜料的氧化铝水合物(商品名:DisperaLHP-14, Sasol Co. 的产品)作为具有酸功能的无机颜料,并将乙酸镁四水合物作为形成无定形体的组分加入氧化铝水合物的水溶液。加入的乙酸镁四水合物的量使Mg元素量基于氧化铝水合物中的Al元素为20质量%。此后,使用喷雾干燥设备将所得混合物充分搅拌并混合得到混合物[A]。将干燥温度(气相温度)控制在 $170^\circ\text{C}$ 。

[0131] [混合物的表面观测A:表面改性无机颜料样品前体的表面状况观测]

[0132] 为了研究上述得到的混合物(A)的表面状况,通过使用Rigaku Co制造的CuK $\alpha$ 的X射线衍射(XRD)法研究了当改变烘烤温度时无定形体的存在。关于测定条件, $2\theta$ (A)的测定范围为 $2^\circ \sim 50^\circ$ 。结果示出在图13中,在图13中,(a)~(h)分别为在 $330^\circ\text{C}$ 、 $290^\circ\text{C}$ 、 $250^\circ\text{C}$ 、 $210^\circ\text{C}$ 、 $170^\circ\text{C}$ 、 $130^\circ\text{C}$ 、 $105^\circ\text{C}$ 和 $97^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘烤2小时得到的样品的图,(i)为未烘烤的样品的图。

[0133] 从图 13, 在通过在 97°C、105°C、130°C 和 170°C 烘烤得到的样品和未烘烤样品中, 在约 5° ~ 约 10° 的  $2\theta$  范围内可识别到表明来自乙酸镁 (二价或更高价金属与阴离子组分) 的无定形体存在的宽峰。在 210°C 烘烤得到的样品中检测到表示乙酸镁晶体的尖峰和来自乙酸镁的宽峰在约 5° ~ 约 10° 的  $2\theta$  范围内相互重叠。在 250°C 和 290°C 烘烤得到的样品中在约 5° ~ 约 10° 的  $2\theta$  范围内可识别到表示乙酸镁晶体的尖峰。在 330°C 烘烤得到的样品中在约 5° ~ 约 10° 的  $2\theta$  范围内未能识别到表示乙酸镁晶体的尖峰, 也未能识别到来自乙酸镁的宽峰, 并且勃姆石峰消失, 因此确认到勃姆石晶体结构遭破坏。

[0134] 对通过 XRD 测定能识别到其中的无定形体存在的在 97°C、105°C、130°C、170°C 和 210°C 烘烤得到的样品与未烘烤的样品进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析。结果, 在所有的样品中, 碳的 1s、氧的 1s 以及由组成表面改性无机颜料的 Al 的 2p 的键所产生的峰的位置并无差异, 因此它们的表面条件并无差异。所以, 在能识别到无定形体存在的上述样品中, 得出结论, 该表面改性无机颜料中所含的无机颜料与无定形体彼此并未化学键合。

[0135] 由混合物制备步骤 A 与表面观测 A 的结果, 制备了以下实施例 A-1 ~ A-6 的表面改性无机颜料与以下比较例 A-1 ~ A-3 的无机颜料

[0136] (实施例 A-1)

[0137] 提供混合物 (A) 的未烘烤产物作为实施例 A-1 的表面改性无机颜料。

[0138] (实施例 A-2)

[0139] 将混合物 (A) 放在坩埚中, 接着将其在 97°C 烘箱放置 2 小时以烘烤混合物, 由此提供表面改性无机颜料作为实施例 A-2 的样品。

[0140] (实施例 A-3)

[0141] 将混合物 (A) 放在坩埚中, 接着将其在 105°C 烘箱放置 2 小时以烘烤混合物, 由此提供表面改性无机颜料作为实施例 A-3 的样品。

[0142] (实施例 A-4)

[0143] 将混合物 (A) 放在坩埚中, 接着将其在 130°C 烘箱放置 2 小时以烘烤混合物, 由此提供表面改性无机颜料作为实施例 A-4 的样品。

[0144] (实施例 A-5)

[0145] 将混合物 (A) 放在坩埚中, 接着将其在 170°C 烘箱放置 2 小时以烘烤混合物, 由此提供表面改性无机颜料作为实施例 A-5 的样品。

[0146] (实施例 A-6)

[0147] 将混合物 (A) 放在坩埚中, 接着将其在 210°C 烘箱放置 2 小时以烘烤混合物, 由此提供表面改性无机颜料作为实施例 A-6 的样品。

[0148] (比较例 A-1)

[0149] 将混合物 (A) 放在坩埚中, 接着将其在 250°C 烘箱放置 2 小时以烘烤混合物, 由此提供表面改性无机颜料作为比较例 A-1 的样品。

[0150] (比较例 A-2)

[0151] 将混合物 (A) 放在坩埚中, 接着将其在 290°C 烘箱放置 2 小时以烘烤混合物, 由此提供表面改性无机颜料作为比较例 A-2 的样品。

[0152] (比较例 A-3)

[0153] 将混合物 (A) 放在坩埚中, 接着将其在 330°C 烘箱放置 2 小时以烘烤混合物, 由此

提供表面改性无机颜料作为比较例 A-3 的样品。

[0154] (比较例 A-4)

[0155] 除了在混合物制备步骤 A 中不加入乙酸镁四水合物外, 以与混合物制备步骤 A 同样的方式进行操作, 由此提供氧化铝水合物粉末 (J) 作为比较例 A-4 的样品。

[0156] 以和混合物的表面观测 A 相同的方式用 X 射线衍射观测这样得到的氧化铝水合物粉末 (J)。由 X 射线衍射 (XRD) 测定得到的曲线图示出在图 14 中。图 14 中, (a) ~ (f) 分别为在 330°C、290°C、250°C、210°C、170°C 和 130°C 的烘箱中烘烤 2 小时得到的样品的曲线图, (g) 为未烘烤样品的曲线图。在 330°C、290°C、250°C、210°C、170°C 和 130°C 的烘箱中烘烤得到的各个样品中未能识别无定形体的存在。

[0157] 由以上结果, 制备以下比较例 A-5 和 A-6 的无机颜料。

[0158] (比较例 A-5)

[0159] 将氧化铝水合物粉末 (J) 放在坩埚中, 接着将其在 130°C 烘箱放置 2 小时以烘烤粉末, 由此提供比较例 A-5 的样品。

[0160] (比较例 A-6)

[0161] 将氧化铝水合物粉末 (J) 放在坩埚中, 接着将其在 170°C 烘箱放置 2 小时以烘烤粉末, 由此提供比较例 A-6 的样品。

[0162] (比较例 A-7)

[0163] 除了使用乙酸代替在混合物制备步骤 A 中加入的乙酸镁四水合物外, 以与混合物制备步骤 A 同样的方式进行操作, 由此提供氧化铝水合物粉末 (K) 作为比较例 A-7 的样品。

[0164] 以和混合物的表面观测 A 相同的方式用 X 射线衍射观测这样得到的氧化铝水合物粉末 (K)。结果, 得到与图 14 中 X 射线衍射 (XRD) 测定得到的曲线图相同的结果。在图 14 中未能识别到无定形体的存在。

[0165] 由以上结果, 制备以下比较例 A-8 和 A-9 的无机颜料。

[0166] (比较例 A-8)

[0167] 将氧化铝水合物粉末 (K) 放在坩埚中, 接着将其在 130°C 烘箱放置 2 小时以烘烤粉末, 由此提供比较例 A-8 的样品。

[0168] (比较例 A-9)

[0169] 将氧化铝水合物粉末 (K) 放在坩埚中, 接着将其在 170°C 烘箱放置 2 小时以烘烤粉末, 由此提供比较例 A-9 的样品。

[0170] 使用实施例 A-1 ~ A-6 和比较例 A-1 ~ A-9 做出以下评价。

[0171] (酸评价)

[0172] 对于得到的样品, 用通过使用氨气研究表面活性的程序升温脱附测试 (TPD) 来研究它们的酸点强度。结果, 在实施例 A-1 ~ A-6 的样品中得到与图 15 和 16 中示出的 'b'' 相同的结果, 并且没有识别到酸点。在比较例 A-1 ~ A-9 中的样品中得到与图 15 和 16 中示出的 'a'' 相同的结果, 并能识别到酸点。

[0173] (着色材料施加特性的评价)

[0174] 将得到的每个样品 (1.5g) 加入到 C. I. Direct Blue 199 作为染料组分以 0.0001% 质量浓度溶解的水溶液, 并在常温混合并搅拌 12 小时。然后, 将得到的混合物在 12000rpm 条件下离心处理以分离并收集施加染料的无机颜料, 将这样收集的无机颜料在

80℃环境下放置 12 小时以除去水分,在研钵内将施加染料的无机颜料粉末化。将这样得到的施加染料的粉末 (0.1g) 进行分散反射式分光计 (产品名:U-4000,由 Hitachi Ltd. 制造) 分析以发现在 610nm 吸收波长的光谱强度,由此进行着色材料吸附性的评价。结果示出在表 2 中。

[0175] (耐臭氧性的评价)

[0176] 将着色材料施加特性评价中得到的施加着色材料的样品 (0.05g) 在含有 10ppm 浓度的臭氧气体的容器中放置 4 小时。然后,用分散反射式分光计 (产品名:U-4000,由 Hitachi Ltd. 制造) 测定着色材料的着色密度以由在 610nm 吸收波长的光谱强度发现施加的着色材料的保持度。结果示出在表 2 中。由表 2,实施例在着色材料施加特性的评价和耐臭氧性方面可显示优于比较例的结果。

[0177] 表 2

[0178]

	着色材料施加特性的评价		耐臭氧性评价
	在 $\lambda = 610 \text{ nm}$ 的光谱强度	在 $\lambda = 670 \text{ nm}$ 的光谱强度	保持度 (%)
实施例 A-1	429	421	106%
实施例 A-2	496	507	109%
实施例 A-3	623	630	91%
实施例 A-4	448	466	86%
实施例 A-5	423	433	90%
实施例 A-6	420	440	88%
比较例 A-1	325	354	85%
比较例 A-2	326	363	88%
比较例 A-3	296	321	83%
比较例 A-4	407	422	65%
比较例 A-5	416	432	67%
比较例 A-6	377	391	73%
比较例 A-7	405	416	84%
比较例 A-8	396	412	71%
比较例 A-9	384	396	75%

[0179] 氧化铝水合物与乙酸镁四水合物的混合物 (B) 的研究

[0180] (混合物制备步骤 B:表面改性无机颜料样品前体的制备)

[0181] 使用是市售可得的无机颜料的氧化铝水合物（商品名：DisperaLHP-14, Sasol Co. 的产品）作为具有酸功能的无机颜料，并将乙酸镁四水合物作为形成无定形体的组分加入氧化铝水合物的水溶液。加入的乙酸镁四水合物的量使 Mg 元素量基于氧化铝水合物中的 Al 元素为 20 质量%。此后，将所得混合物充分搅拌并混合，并接着放置在约 80°C 的温度环境下的干燥器中以蒸发水分，将得到干燥的混合物在研钵中粉末化得到混合物 [B]。

[0182] [混合物的表面观测 B：表面改性无机颜料样品前体的表面状况观测]

[0183] 为了研究上述得到的混合物 (B) 的表面状况，通过使用 Rigaku Co. 制造的 CuK $\alpha$  的 X 射线衍射 (XRD) 法研究了无定形体的存在，通过此方法可在连续加热同时观测晶体的状况。关于测定条件， $2\theta$  的测定范围为  $2^\circ \sim 50^\circ$ ，加热速率为  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。结果示出在图 3 中。

[0184] 从图 3，在约  $40^\circ\text{C} \sim$  约  $250^\circ\text{C}$  烘烤温度范围内和在约  $5^\circ \sim$  约  $10^\circ$  的  $2\theta$  范围内可识别到表明来自乙酸镁（二价或更高价金属与阴离子组分）的无定形体存在的宽峰。在约  $40^\circ\text{C} \sim$  约  $140^\circ\text{C}$  烘烤温度范围内可识别到表明乙酸镁一水合物晶体存在的峰和来自乙酸镁的无定形体的宽峰。在约  $140^\circ\text{C} \sim$  约  $230^\circ\text{C}$  烘烤温度范围内只可识别到表明来自乙酸镁的无定形体的宽峰。在约  $230^\circ\text{C} \sim$  约  $250^\circ\text{C}$  烘烤温度范围内可识别表明乙酸镁无水物晶体存在的峰和表明来自乙酸镁的无定形体的宽峰。在  $250^\circ\text{C}$  以上仅可识别到表明乙酸镁无水物晶体存在的峰，在约  $320^\circ\text{C}$  以上所有来自乙酸镁的峰消失。

[0185] 对下述的样品进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析，这些样品在该烘烤温度下通过 XRD 测定能识别到来自乙酸镁（二价或更高价金属与阴离子组分）的无定形体存在。结果，在所有的样品中，碳的 1s、氧的 1s 以及由组成表面改性无机颜料的 Al 的 2p 的键所产生的峰的位置并无差异，因此它们的表面条件并无差异。所以，在能识别无定形体存在的烘烤温度下的样品中，得出结论，该表面改性无机颜料中所含的无机颜料与无定形体彼此并未化学键合。

[0186] 由混合物制备步骤 B 与表面观测 B 的结果，制备以下实施例 B-1 ~ B-3 的表面改性无机颜料与以下比较例 B-1 的无机颜料

[0187] （实施例 B-1）

[0188] 将混合物 (B) 放在坩埚中，接着将其在  $100^\circ\text{C}$  烘箱中放置 2 小时以烘烤混合物，由此提供表面改性无机颜料作为实施例 B-1 的样品

[0189] （实施例 B-2）

[0190] 将混合物 (B) 放在坩埚中，接着将其在  $150^\circ\text{C}$  烘箱中放置 2 小时以烘烤混合物，由此提供表面改性无机颜料作为实施例 B-2 的样品

[0191] （实施例 B-3）

[0192] 将混合物 (B) 放在坩埚中，接着将其在  $200^\circ\text{C}$  烘箱中放置 2 小时以烘烤混合物，由此提供表面改性无机颜料作为实施例 B-3 的样品

[0193] （比较例 B-1）

[0194] 将混合物 (B) 放在坩埚中，接着将其在  $400^\circ\text{C}$  烘箱中放置 2 小时以烘烤混合物，由此提供表面改性无机颜料作为比较例 B-1 的样品。

[0195] （比较例 B-2）

[0196] 除了在混合物制备步骤 B 中不加入乙酸镁四水合物外，以与混合物制备步骤 B 同

样的方式进行操作,由此提供氧化铝水合物粉末(L)作为比较例B-2的样品。

[0197] 以和混合物的表面观测B相同的方式用X射线衍射观测这样得到的氧化铝水合物粉末(L)。但不管烘烤温度如何,均未能识别无定形体的存在。

[0198] 由比较例B-2的结果,制备以下比较例B-3和B-4的无机颜料。

[0199] (比较例B-3)

[0200] 将氧化铝水合物粉末(L)放在坩埚中,接着将其在150℃烘箱中放置2小时以烘烤粉末,由此提供比较例B-3的样品。

[0201] (比较例B-4)

[0202] 将氧化铝水合物粉末(L)放在坩埚中,接着将其在200℃烘箱中放置2小时以烘烤粉末,由此提供比较例B-4的样品。

[0203] (酸评价)

[0204] 对于得到的样品,用通过使用氨气研究表面活性的程序升温脱附测试(TPD)来研究它们的酸点强度。结果,在实施例B-1~B-3的样品中得到与图15和16中示出的' b ' 相同的结果,并且未能识别到酸点。在比较例B-1~B-4中的样品中得到与能图15和16中示出的' a ' 相同的结果,并识别到酸点。

[0205] (耐臭氧性评价)

[0206] 将实施例B-1~B-3和比较例B-1~B-4中得到的每个样品(1.5g)加入到C. I. Direct Blue 199作为染料组分以0.0001%质量浓度溶解的水溶液,并在常温混合并搅拌12小时。然后,将得到的混合物在12000rpm条件下离心处理以分离并收集施加染料的无机颜料,接着将施加染料的无机颜料在80℃环境下放置12小时以除去水分,并在研钵内进行粉末化。将这样得到的施加染料的粉末(0.1g)在含有10ppm浓度的臭氧气体的容器中放置4小时以视觉评价着色染料因暴露于臭氧的变化。将其状况汇总示出在图18中。

[0207] 由图18可知,实施例B-1~B-3的表面改性无机颜料与比较例B-1~B-4相比,耐臭氧性显著改善。与100℃烘烤温度的实施例B-1比,150℃烘烤温度的实施例B-2和200℃烘烤温度的实施例B-3在暴露于臭氧后的青绿色的退色较少,因此较好。换言之,在没有一水合物晶体共存而只有无定形体存在的情形中能够实现较好的效果。氧化铝水合物和乙酸镁四水合物的混合物(C)的研究

[0208] [混合物制备步骤C:表面改性无机颜料样品前体的制备]

[0209] 除了将在混合物制备步骤A中加入的乙酸镁四水合物的量变为以基于氧化铝水合物的Al元素的Mg元素计5%质量外,以与混合物制备步骤A相同的方式进行操作,由此得到混合物(C)。

[0210] [混合物的表面观测C:表面改性无机颜料样品前体的表面状况观测]

[0211] 为了研究上述得到的混合物(C)的表面状况,通过使用Rigaku Co制造的CuK $\alpha$ 的X射线衍射(XRD)法研究改变烘烤温度时无定形体的存在。关于测定条件,2 $\theta$ (A)的测定范围为2°~50°。结果示出在图12中。在图12中,(a)~(c)分别为通过在210℃、170℃和130℃的烘箱中烘烤得到的样品的曲线图,(d)为未烘烤样品的曲线图。由图12,在小于10°的2 $\theta$ ,在未烘烤的样品与通过在170℃和130℃烘烤得到的样品中均可识别到表明来自乙酸镁(二价或更高价金属与阴离子组分)的无定形体存在的宽峰。

[0212] 对通过XRD测定能识别到无定形体存在于其中的通过在210℃、170℃和130℃烘

烤得到的样品与未烘烤的样品进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析。结果,在所有的样品中,碳的 1s、氧的 1s 以及由组成表面改性无机颜料的 Al 的 2p 的键所产生的峰的位置并无差异,因此它们的表面条件并无差异。所以,在能识别到无定形体存在的上述样品中,得出结论,该表面改性无机颜料中所含的无机颜料与无定形体彼此并未化学键合。

[0213] 由混合物制备步骤 C 与表面观测 C 的结果,制备以下实施例 C-1 和 C-2 的表面改性无机颜料。

[0214] (实施例 C-1)

[0215] 提供混合物 (C) 的未烘烤产物作为实施例 C-1 的表面改性无机颜料样品。

[0216] (实施例 C-2)

[0217] 将混合物 (C) 放在坩埚中,接着将其在 170°C 烘箱放置 2 小时以烘烤混合物,由此提供表面改性无机颜料作为实施例 C-2 的样品。

[0218] 将实施例 C-1 和 C-2 与比较例 A-1 和 A-9 的样品用来进行以下评价。

[0219] (酸评价)

[0220] 对于得到的样品,用通过使用氨气研究表面活性的程序升温脱附测试 (TPD) 来研究它们的酸点强度。结果,在实施例 C-1 和 C-2 的样品中得到与图 15 和 16 中示出的 'b'' 相同的结果,并且未能识别到酸点。

[0221] (着色材料施加特性的评价)

[0222] 将得到的样品 (1.5g) 加入到 C. I. Direct Blue 199 作为染料组分以 0.0001% 质量浓度溶解的水溶液,并在常温混合并搅拌 12 小时。然后,将得到的混合物在 12000rpm 条件下离心处理以分离并收集施加染料的无机颜料,将这样收集的无机颜料在 80°C 环境下放置 12 小时以除去水分,在研钵内将施加染料的无机颜料粉末化。使这样得到的施加染料的粉末 (0.1g) 进行分散反射式分光计 (产品名:U-4000,由 Hitachi Ltd. 制造) 分析以发现在 610nm 吸收波长的光谱强度,由此进行着色材料吸附性的评价。结果示出在表 3 中。

[0223] (耐臭氧性的评价)

[0224] 将着色材料施加特性评价中得到的施加着色材料的样品 (0.05g) 在含有 10ppm 浓度的臭氧气体的容器中放置 4 小时。然后,用分散反射式分光计 (产品名:U-4000,由 Hitachi Ltd. 制造) 测定着色材料的着色密度以由在 610nm 吸收波长的光谱强度发现施加的着色材料的保持度。结果示出在表 3 中。

[0225] 表 3

[0226]



	着色材料施加特性的评价		耐臭氧性的评价
	在 $\lambda = 610 \text{ nm}$ 的光谱强度	在 $\lambda = 670 \text{ nm}$ 的光谱强度	保持度 (%)
实施例 C-1	450	452	112%
实施例 C-2	465	461	101%
比较例 A-1	325	354	85%
比较例 A-2	326	363	88%
比较例 A-3	296	321	83%
比较例 A-4	407	422	65%
比较例 A-5	416	432	67%
比较例 A-6	377	391	73%
比较例 A-7	405	416	84%
比较例 A-8	396	412	71%
比较例 A-9	384	396	75%

[0227] 清洗实施例 C-1 的表面改性无机颜料以制备样品。通过将颜料分散在纯水中以使固体含量浓度为 10%，将得到的分散体搅拌 1 小时并接着在 12000rpm 的条件下离心处理以进行固液分离由此收集固体的方法来实施清洗。顺便提及，通过实施该过程 3 次来清洗颜料。

[0228] 为了研究上述得到的样品的表面状况，通过使用 Rigaku Co. 制造的  $\text{CuK}\alpha$  的 X 射线衍射 (XRD) 法研究无定形体的存在。关于测定条件， $2\theta$  (A) 的测定范围为  $2^\circ \sim 50^\circ$ 。在略小于  $10^\circ$  的  $2\theta$ ，甚至在清洗的样品中，也未能识别到表明来自乙酸镁（二价或更高价金属与阴离子组分）的结晶性的峰。作为进行的 X 射线光电子能谱 (XPS) 结果，碳的 1s、氧的 1s 以及由组成表面改性无机颜料的 Al 的 2p 的键所产生的峰的位置并无差异。所以，在能识别无定形体存在的上述样品中，得出结论，该表面改性无机颜料中所含的无机颜料与无定形体彼此并未化学键合。对于得到的样品，通过使用氨气研究表面活性的程序升温脱附测试 (TPD) 证实了它们的酸点强度。结果，得到与图 15 和 16 中示出的 'b' 相同的结果，并且未能识别到酸点。换言之，该样品也是根据本发明的表面改性无机颜料。

[0229] 接着评价着色材料的施加性能。着色材料的施加性能评价如下。将以上述方式得到的样品 (1.5g) 加入到作为染料组分的公开在 W02004/087815 中的青绿色染料以 0.0001% 质量浓度溶解的水溶液，并在常温混合并搅拌 12 小时。然后，将得到的混合物在 12000rpm 条件下离心处理以分离并收集施加染料的无机颜料，将这样收集的无机颜料在  $80^\circ\text{C}$  环境下放置 12 小时以除去水分，在研钵内将施加染料的无机颜料粉末化。使这样得到的施加染料的粉末 (0.1g) 进行分散反射式分光计（产品名：U-4000，由 Hitachi Ltd. 制

造)分析以发现在 610nm 吸收波长的光谱强度,由此进行着色材料吸附性的评价以将它与比较例 A-4 的表面未改性的无机颜料比较。结果,确认通过清洗实施例 C-1 的表面改性无机颜料得到的样品在  $\lambda = 610\text{nm}$  的光谱强度高。换言之,发现通过清洗实施例 C-1 的表面改性无机颜料得到的样品在染料吸附性上也高于表面未改性的无机颜料(比较例 A-4)。

[0230] 接着进行耐臭氧性评价。耐臭氧性的评价为如下。将着色材料施加特性评价中得到的施加着色材料的样品(0.05g)在含有 10ppm 浓度的臭氧气体的容器中放置 12 小时。然后,用分散反射式分光计(产品名:U-4000,由 Hitachi Ltd. 制造)测定着色材料的着色密度以由在 610nm 吸收波长的光谱强度发现施加的着色材料的保持度。结果,发现,表面未改性的无机颜料(比较例 A-4)中的保持度为 90%,而通过清洗实施例 C-1 的表面改性无机颜料得到的样品中的保持度为 103%,并且该样品几乎未退色。

[0231] 由这些结果,验证了在上述样品制备之前的表面改性无机颜料(实施例 C-1)是“包括具有酸功能的无机颜料与位于该具有酸功能的无机颜料表面上的无定形体的表面改性无机颜料,状态为该无机颜料与该无定形体彼此并不化学键合,该无定形体至少由二价或更高价金属与阴离子组分形成,其中该无定形体包括溶解在水中的无定形体和保持在无机颜料表面上而不溶解于水中的无定形体,该表面改性无机颜料并不显示酸功能。”

[0232] (实施例 D-1)

[0233] 除了使用乙酸钙代替在混合物制备步骤 B 中加入的乙酸镁四水合物外,以与实施例 B-3 中同样的方式进行操作,由此得到混合物(D)作为实施例 D-1 的样品。

[0234] 由 X 射线衍射观测得到的混合物(D)。结果,在小角度识别到表明无定形体存在的宽峰。

[0235] 作为进行的 X 射线光电子能谱(XPS)结果,碳的 1s、氧的 1s 以及由组成表面改性无机颜料的 Al 的 2p 的键所产生的峰的位置并无差异,并且表面状况并无差异。所以,在能识别到无定形体存在的上述样品中,得出结论,该表面改性无机颜料中所含的无机颜料与无定形体彼此并未化学键合。

[0236] (实施例 E-1)

[0237] 除了使用硫酸镁水合物代替在混合物制备步骤 B 中加入的乙酸镁四水合物外,以与实施例 B-3 中同样的方式进行操作,由此得到混合物(E)作为实施例 E-1 的样品。

[0238] 由 X 射线衍射观测得到的混合物(E)。结果,在小角度识别到表明无定形体存在的宽峰。

[0239] 作为进行的 X 射线光电子能谱(XPS)结果,碳的 1s、氧的 1s 以及由组成表面改性无机颜料的 Al 的 2p 的键所产生的峰的位置并无差异,并且表面状况并无差异。所以,在能识别到无定形体存在的上述样品中,得出结论,该表面改性无机颜料中所含的无机颜料与无定形体彼此并未化学键合。

[0240] (实施例 F-1)

[0241] 除了使用硝酸镁六水合物代替在混合物制备步骤 B 中加入的乙酸镁四水合物外,以与实施例 B-3 中同样的方式进行操作,由此得到混合物(F)作为实施例 F-1 的样品。

[0242] 以与混合物的表面观测 A 相同的方式用 X 射线衍射观测得到的混合物(F)。结果,在小角度识别到表明无定形体存在的宽峰。作为进行的 X 射线光电子能谱(XPS)结果,碳的 1s、氧的 1s 以及由组成表面改性无机颜料的 Al 的 2p 的键所产生的峰的位置并无差异,

并且表面状况并无差异。所以,在能识别到无定形体存在的上述样品中,得出结论,该表面改性无机颜料中所含的无机颜料与无定形体彼此并未化学键合。

[0243] (实施例 G-1)

[0244] 除了使用乙酸镧水合物代替在混合物制备步骤 B 中加入的乙酸镁四水合物外,以与实施例 B-3 中同样的方式进行操作,由此得到混合物 (G) 作为实施例 G-1 的样品。

[0245] 用 X 射线衍射观测得到的混合物 (G)。结果,在小角度识别到表明无定形体存在的宽峰。

[0246] 作为进行的 X 射线光电子能谱 (XPS) 结果,碳的 1s、氧的 1s 以及由组成表面改性无机颜料的 Al 的 2p 的键所产生的峰的位置并无差异,并且表面状况并无差异。所以,在能识别无定形体到存在的上述样品中,得出结论,该表面改性无机颜料中所含的无机颜料与无定形体彼此并未化学键合。

[0247] (实施例 H-1)

[0248] 除了使用乙酸铈半水合物代替在混合物制备步骤 B 中加入的乙酸镁四水合物外,以与实施例 B-3 中同样的方式进行操作,由此得到混合物 (H) 作为实施例 H-1 的样品。

[0249] 用 X 射线衍射观测得到的混合物 (H)。结果,在小角度识别到表明无定形体存在的宽峰。

[0250] 作为进行的 X 射线光电子能谱 (XPS) 结果,碳的 1s、氧的 1s 以及由组成表面改性无机颜料的 Al 的 2p 的键所产生的峰的位置并无差异,并且表面状况并无差异。所以,在能识别无定形体存在的上述样品中,得出结论,该表面改性无机颜料中所含的无机颜料与无定形体彼此并未化学键合。

[0251] (耐臭氧性的评价)

[0252] 将实施例 B-3、D-1、E-1、F-1 和 H-1 以及比较例 B-4 中得到的每个样品 (1.5g) 加入到 C. I. Direct Blue 199 作为染料组分以 0.0001% 质量浓度溶解的水溶液,并在常温混合并搅拌 12 小时。然后,将得到的混合物在 12000rpm 条件下离心处理以分离并收集施加染料的无机颜料,将这样收集的无机颜料在 80°C 环境下放置 12 小时以除去水分,在研钵内将施加染料的无机颜料粉末化。将这样得到的施加染料的粉末样品 (0.1g) 在含有 10ppm 浓度的臭氧气体的容器中放置 4 小时以视觉评价着色染料因暴露于臭氧的变化。将其状况总结示出在图 19 中。

[0253] 由图 19,与比较例 B-4 的表面未改性的无机颜料相比,实施例 B-3、D-1、E-1、F-1 和 H-1 的表面改性无机颜料在暴露于臭氧前后的着色材料密度的变化较小。实施例 G-1 在暴露于臭氧前后的着色材料密度的变化也比比较例 B-4 小。这些实施例中,实施例 B-3 在暴露于臭氧前后的着色材料密度的变化尤其小。

[0254] 二氧化硅与乙酸镁四水合物的混合物 (M) 的研究

[0255] (混合物制备步骤 J:表面改性无机颜料样品前体的制备)

[0256] 除了使用市售可得的无定形二氧化硅(商品名:Aerosil 200, Nippon Aerosil Co., Ltd 的产品)代替在混合物制备步骤 A 中的氧化铝水合物外,以与混合物制备步骤 A 相同的方式进行操作,由此得到混合物 (M)。

[0257] (混合物的表面观测 J:表面改性无机颜料样品前体的表面状况观测)

[0258] (实施例 M-1)

[0259] 将混合物 (M) 放在坩埚中,接着将其在 200℃烘箱中放置 2 小时以烘烤混合物,由此提供表面改性无机颜料作为实施例 M-1 的样品。用 X 射线衍射观测该样品。结果,在低角度识别到表明无定形体存在的宽峰。

[0260] 作为进行的 X 射线光电子能谱 (XPS) 结果,碳的 1s、氧的 1s 以及由组成表面改性无机颜料的 Si 的 2p 的键所产生的峰的位置并无差异,并且表面状况并无差异。所以,在能识别到无定形体存在的上述样品中,得出结论,该表面改性无机颜料中所含的无机颜料与无定形体彼此并未化学键合。

[0261] (比较例 M-1)

[0262] 除了在实施例 M-1 中不添加乙酸镁四水合物外,以与实施例 M-1 相同的方式得到二氧化硅粉末 (M),提供该粉末作为比较例 M-1 的样品。用 X 射线衍射观测该样品。结果,在低角度未能识别到表明无定形体存在的宽峰。

[0263] (耐臭氧性的评价)

[0264] 将实施例 M-1 与比较例 M-1 中得到的每个样品 (1.5g) 加入到 C. I. Direct Blue 199 作为染料组分以 0.0001% 质量浓度溶解的水溶液,并在常温混合并搅拌 12 小时。然后,将得到的混合物在 12000rpm 条件下离心处理以分离并收集施加染料的无机颜料,接着将施加染料的无机颜料在 80℃ 环境下放置 12 小时以除去水分,并在研钵内进行粉末化。将这样得到的施加染料的粉末样品 (0.1g) 在含有 10ppm 浓度的臭氧气体的容器中放置 4 小时以视觉评价着色染料因暴露于臭氧的变化。将结果总结示出在图 20 中。实施例 M-1 的样品在暴露于臭氧后的残留的密度明显高。

[0265] 接着评价记录介质。

[0266] (实施例 1)

[0267] 首先制备以 6% 质量的固体含量浓度含有实施例 C-1 中得到的表面改性无机颜料的表面改性无机颜料的分散体。接着,将聚乙烯醇、PVA117 (商品名, Kuraray Co., Ltd. 的产品) 溶解于纯水以得到 9% 质量的水溶液。接着,以硼酸含量基于表面改性无机颜料以固体含量计为 0.50% 质量的方式,将 3% 质量的硼酸水溶液加入表面改性无机颜料分散体中。然后,用静态混合器,将这样得到的含硼酸的表面改性无机颜料分散体与先前制备的聚乙烯醇的水溶液混合,以提供以固体含量计为 100 : 8 的表面改性无机颜料与聚乙烯醇的质量比。接着,用得到的混合分散体对具有 100  $\mu\text{m}$  厚度的白色聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜模压涂布以提供 30g/m<sup>2</sup> 的干涂层重量。在 100℃ 干燥所述涂布有混合分散体的 PET 膜以制备实施例 1 的记录介质 N。

[0268] (实施例 2)

[0269] 除了将实施例 1 中的乙酸镁四水合物变为硝酸镁六水合物外,以与实施例 C-1 中相同的方式制备实施例 2 的表面改性无机颜料。用 X 射线衍射系统观测这样制备的表面改性无机颜料。结果,识别到表明来自硝酸镁的无定形体存在的宽峰。作为进行的 X 射线光电子能谱 (XPS) 结果,碳的 1s、氧的 1s 以及由组成表面改性无机颜料的 Si 的 2p 的键所产生的峰的位置并无差异,并且表面状况并无差异。所以,得出结论,该表面改性无机颜料中所含的无机颜料与无定形体彼此并未化学键合。

[0270] 接着以与实施例 1 中相同的方式将得到的表面改性无机颜料用于制备实施例 2 的记录介质 P。

[0271] (实施例 3)

[0272] 除了将实施例 1 中的乙酸镁四水合物变为氯化镁六水合物外, 以与实施例 C-1 中相同的方式制备实施例 3 的表面改性无机颜料。用 X 射线衍射系统观测这样制备的表面改性无机颜料。结果, 识别出表明来自氯化镁的无定形体存在的宽峰。作为进行的 X 射线光电子能谱 (XPS) 结果, 碳的 1s、氧的 1s 以及由组成表面改性无机颜料的 Si 的 2p 的键所产生的峰的位置并无差异, 并且表面状况并无差异。所以, 得出结论, 该表面改性无机颜料中所含的无机颜料与无定形体彼此并未化学键合。接着以与实施例 1 中相同的方式将得到的表面改性无机颜料用于制备实施例 3 的记录介质 Q。

[0273] (实施例 4)

[0274] 除了将实施例 1 中的乙酸镁四水合物变为乙酸钡外, 以与实施例 C-1 中相同的方式制备实施例 4 的表面改性无机颜料。用 X 射线衍射系统观测这样制备的表面改性无机颜料。结果, 识别到表明来自乙酸钡的无定形体存在的宽峰。作为进行的 X 射线光电子能谱 (XPS) 结果, 碳的 1s、氧的 1s 以及由组成表面改性无机颜料的 Si 的 2p 的键所产生的峰的位置并无差异, 并且表面状况并无差异。所以, 得出结论, 该表面改性无机颜料中所含的无机颜料与无定形体彼此并未化学键合。

[0275] 接着以与实施例 1 中相同的方式将得到的表面改性无机颜料用于制备实施例 4 的记录介质 R。

[0276] (实施例 5)

[0277] 除了将混合物 (C) 制备中使用的乙酸镁四水合物变为乙酸镧倍半水合物外, 以与实施例 C-1 中相同的方式制备实施例 5 的表面改性无机颜料。用 X 射线衍射系统观测这样制备的表面改性无机颜料。结果, 识别到表明来自乙酸镧的无定形体存在的宽峰。作为进行的 X 射线光电子能谱 (XPS) 结果, 碳的 1s、氧的 1s 以及由组成表面改性无机颜料的 Si 的 2p 的键所产生的峰的位置并无差异, 并且表面状况并无差异。所以, 得出结论, 该表面改性无机颜料中所含的无机颜料与无定形体彼此并未化学键合。

[0278] 接着以与实施例 1 中相同的方式将得到的表面改性无机颜料用于制备实施例 5 的记录介质 S。

[0279] (实施例 6)

[0280] 除了将实施例 1 中使用的实施例 C-1 的表面改性无机颜料变为实施例 C-2 的表面改性无机颜料外, 以与实施例 1 中相同的方式制备实施例 6 的记录介质 X。

[0281] (比较例 1)

[0282] 除了将实施例 1 中使用的实施例 C-1 的表面改性无机颜料变为比较例 A-4 的氧化铝水合物粉末外, 以与实施例 1 中相同的方式制备比较例 1 的记录介质 T。

[0283] (比较例 2)

[0284] 首先制备以 6% 质量的固体含量浓度含有比较例 A-4 中得到的氧化铝水合物粉末的氧化铝水合物粉末的分散体。接着, 将聚乙烯醇、PVA117 (商品名, Kuraray Co., Ltd. 的产品) 溶解于纯水以得到 9% 质量的水溶液。接着, 以硼酸含量基于氧化铝水合物粉末以固体含量计为 0.50% 质量的方式, 将 3% 质量的硼酸水溶液加入氧化铝水合物粉末的分散体中。然后, 用静态混合器, 将这样得到的氧化铝水合物粉末的含硼酸的分散体与先前制备的聚乙烯醇的水溶液混合, 以提供以固体含量计为 100 : 8 的氧化铝水合物粉末与聚乙烯

醇的质量比。接着,用得到的混合分散体对具有 100  $\mu\text{m}$  厚度的白色聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜模压涂布以提供 30g/m<sup>2</sup> 的干涂层重量。在 100°C 干燥所述涂布有混合分散体的 PET 膜以制备记录介质 U。

[0285] 接着以 Mg 与涂布的混合分散体中的氧化铝水合物的 Al 的摩尔比 (Mg/Al) 为 0.017 的方式,用 5% 质量的乙酸镁四水合物对记录介质 U 的涂布有混合分散体的表面进行模压涂布。接着将涂布有乙酸镁水溶液的记录介质干燥以制备比较例 2 的记录介质 V。

[0286] (比较例 3)

[0287] 除了将实施例 1 中使用的实施例 C-1 的表面改性无机颜料变为通过将放置在坩埚中的混合物 (C) 在 210°C 的烘箱中烘烤 2 小时得到表面改性无机颜料,以与实施例 1 相同的方式制备比较例 3 的记录介质 T。由图 12 可知,在使用的表面改性无机颜料中未能识别到来自乙酸镁的宽峰。

[0288] (比较例 4)

[0289] 首先制备以 6% 质量的固体含量浓度含有氧化铝水合物以及基于氧化铝水合物的 5% 质量百分率的乙酸镁四水合物的分散体。接着,将聚乙烯醇、PVA117 (商品名, Kuraray Co., Ltd. 的产品) 溶解于纯水以得到 9% 质量的水溶液。接着,以硼酸含量基于氧化铝水合物以固体含量计为 0.50% 质量的方式,将 3% 质量的硼酸水溶液加入分散体中。然后,用静态混合器,将这样得到的含硼酸的分散体与先前制备的聚乙烯醇的水溶液混合,以提供以固体含量计为 100 : 8 的氧化铝水合物粉末与聚乙烯醇的质量比。接着,用得到的混合分散体对具有 100  $\mu\text{m}$  厚度的白色聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜模压涂布以提供 30g/m<sup>2</sup> 的干涂层重量。在 100°C 干燥所述涂布有混合分散体的 PET 膜以制备比较例 4 的记录介质 W。

[0290] 评价实施例 1 ~ 6 与比较例 1 ~ 4 如下。

[0291] (无定形体的状况)

[0292] 对于上述得到的记录介质,通过使用 CuK  $\alpha$  作为辐射源的 X 射线衍射 (XRD) 法识别无定形体的存在。在实施例 1 中,能识别到来自乙酸镁的无定形体。也能在实施例 2 ~ 6 中识别到各个实施例中使用的来自二价和更高价金属与阴离子组分的无定形体。另一方面,在比较例的记录介质中,未能识别到无定形体。

[0293] (结合状态的分析)

[0294] 对于上述得到的记录介质,由通过用 X 射线光电子能谱 (XPS) 观测 Al 元素的状态得到 Al 2p 峰位置的变化来分析每个记录介质表面上的结合状态。实施例 1 ~ 6 中,未能识别到结合能的变化。因此,在其中能识别到无定形体的存在的上述样品中,得出结论,该表面改性无机颜料中所含的无机颜料与无定形体彼此并未化学键合。

[0295] 按照以下各项评价实施例 1 ~ 6 与比较例 1 ~ 4 的记录介质,并且将结果示出在表 4 和 5 中。

[0296] A) 记录物品的图像保存性

[0297] < 记录物品的形成 >

[0298] 用使用喷墨系统的照片打印机 (商品名 :PIXUS iP8600, 墨 :BCI-7, 由 Canon Inc. 制造) 在实施例 1 ~ 6 与比较例 1 ~ 4 中制备的每个记录介质的记录表面上打印图像以形成记录物品。打印的图像为黑、青绿、品红、和黄色的单色块,并进行打印以便具有几乎为

1.0 的光学密度 (OD)。在以下测试中使用这样形成的记录物品

[0299] <耐气体性测试>

[0300] 使用臭氧暴露测试机 (由 SUGA TEST INSTRUMENTS CO.,LTD. 制造,商品名 :Ozone Weatherometer) 进行暴露于臭氧的测试。

[0301] (测试条件)

[0302] 暴露用气体组成 :臭氧 3ppm

[0303] 测试时间 :16 小时

[0304] 测试室内的温度与湿度条件 :40℃和 60% RH.

[0305] (耐气体性的评价方法)

[0306] 用分光光度计 " Spectro Lino" (由 GretagMacbeth Co. 制造) 测定在耐气体性测试前后上述记录物品的光学密度以根据以下等式算出光学密度的保持度,由此基于以下评价标准来评价记录物品的耐气体性。结果示出在表 4 中。

[0307] 光学密度的保持度 (%) = (测试后的光学密度 / 测试前的光学密度) x 100。

[0308] (评价标准)

[0309] A :光学密度的保持度大于等于 75% ;

[0310] B :光学密度的保持度为大于等于 55%且小于 75% ;

[0311] C :光学密度的保持度小于 55%。

[0312] 表 4

[0313]

	黑	青绿	品红	黄
实施例 1	A	A	A	B
实施例 2	A	A	A	B
实施例 3	A	A	A	B
实施例 4	A	A	A	B
实施例 5	A	A	A	B
实施例 6	A	A	A	B
比较例 1	B	B	A	C
比较例 2	B	B	A	B
比较例 3	B	B	A	B
比较例 4	B	B	A	C

[0314] 由表 4 的结果,揭示了实施例的记录介质在耐气体性上优于比较例的记录介质。

[0315] <耐光性测试>

[0316] 利用 Low-Temperature Cycle Xenon Weatherometer XL-75C(商品名,由 SUGA TEST INSTRUMENTS CO.,LTD 制造),对上述的记录物品进行暴露测试。

[0317] (测试条件)

[0318] 照射强度:100kLux

[0319] 测试期:1 星期

[0320] 测试室中的温度和湿度条件:23°C和 55% RH.

[0321] (耐光性的评价方法)

[0322] 用分光光度计" Spectro Lino"(由 GretagMacbeth Co. 制造)测定耐光性测试前后的上述记录物品的光学密度以根据以下等式算出光学密度的保持度,由此基于以下评价标准评价记录的物品。结果示于表 5 中。

[0323] 光学密度的保持度(%)=(测试后的光学密度/测试前的光学密度)x 100.

[0324] 评价标准:

[0325] A:光学密度的保持度大于等于 75%;

[0326] B:光学密度的保持度为大于等于 55%且小于 75%;

[0327] C:光学密度的保持度小于 55%。

[0328] 表 5

[0329]

	黑	青绿	品红	黄
实施例 1	A	A	A	B
实施例 2	A	A	A	B
实施例 3	A	A	A	B
实施例 4	A	A	A	B
实施例 5	A	A	A	B
实施例 6	A	A	A	B
比较例 1	B	B	A	C
比较例 2	B	B	A	C
比较例 3	B	B	A	C
比较例 4	B	B	A	C

[0330] 由表 5 的结果可知,实施例的记录介质在耐光性上优于比较例的记录介质。

[0331] 尽管结合示例性实施方式说明了本发明,但应当理解本发明并不限于公开的示例性实施方式。对以下权利要求的范围予以包括所有这样的变形和等效结构及作用的最为宽泛的解释。



[0332] 此申请要求提交于 2007 年 12 月 28 日的日本专利申请 No. 2007-340897 的权益，在此将其全文引为参考。

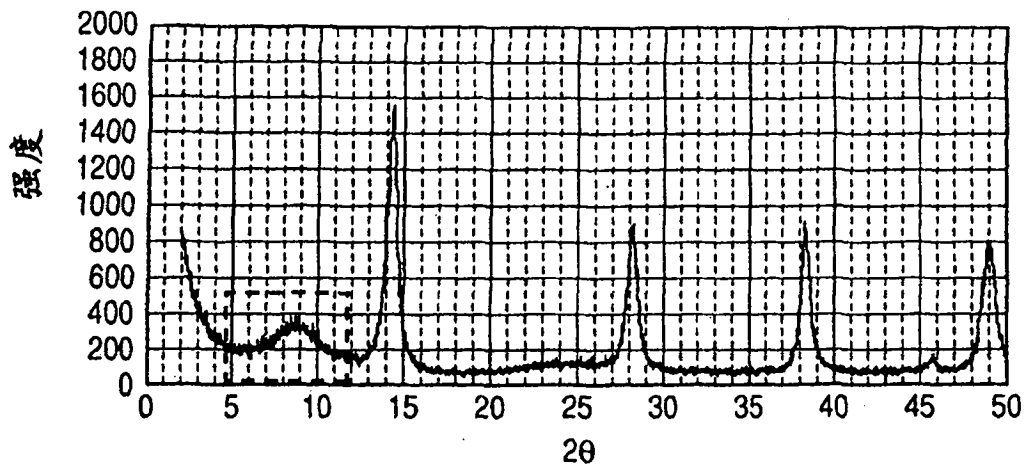


图 1

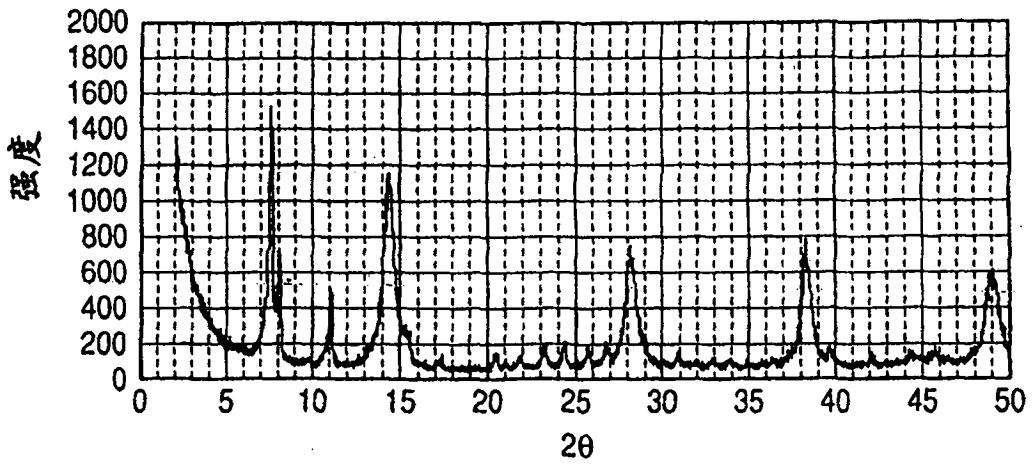


图 2

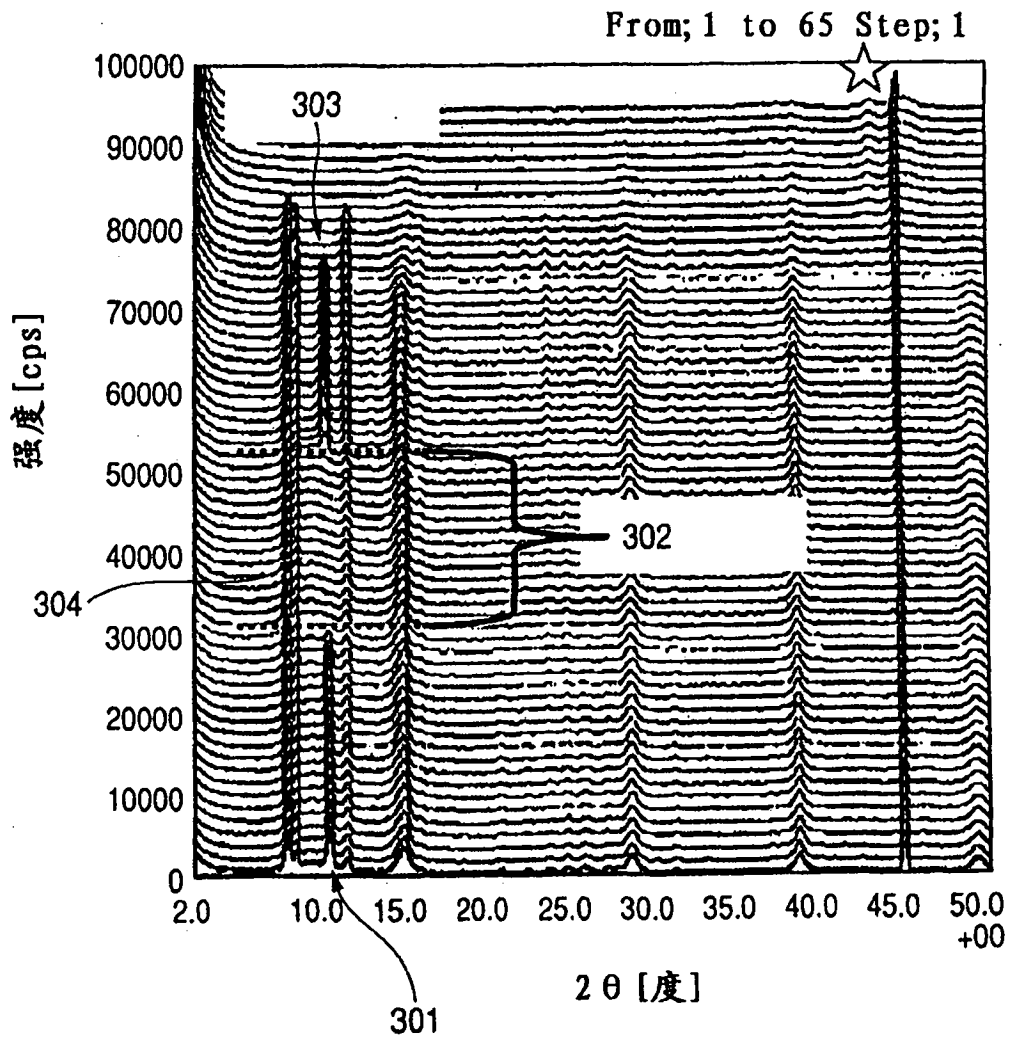


图 3

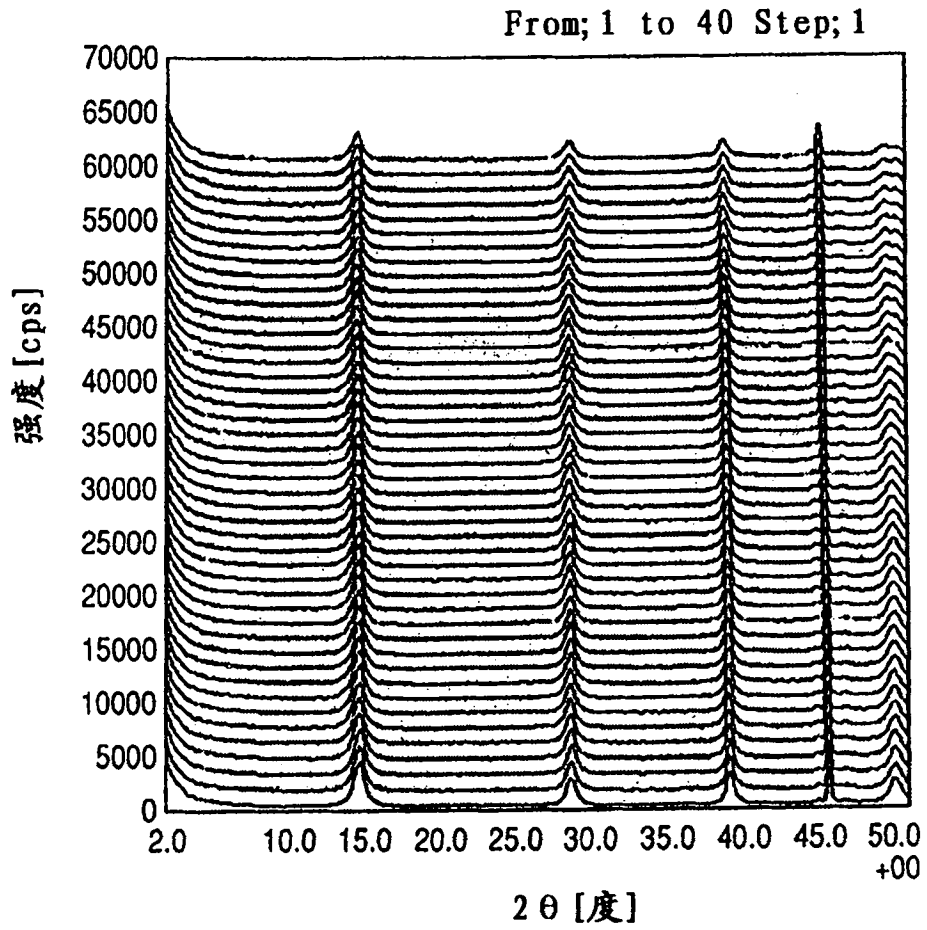


图 4

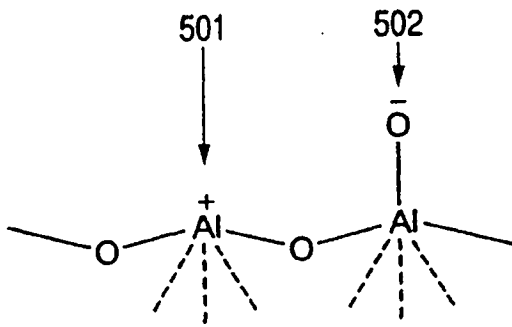


图 5

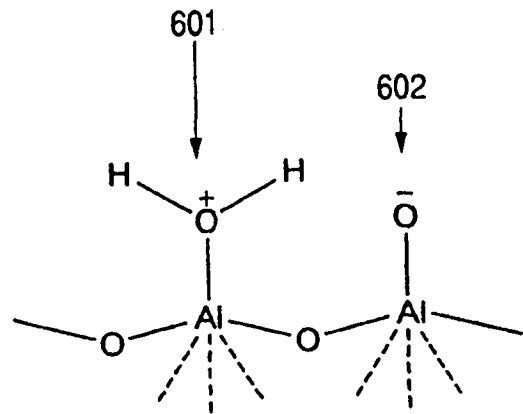


图 6

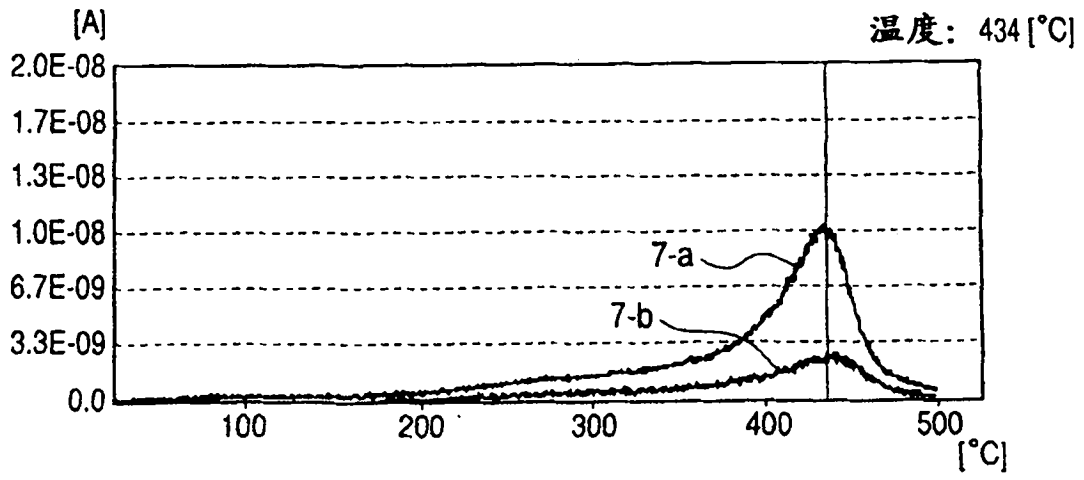


图 7

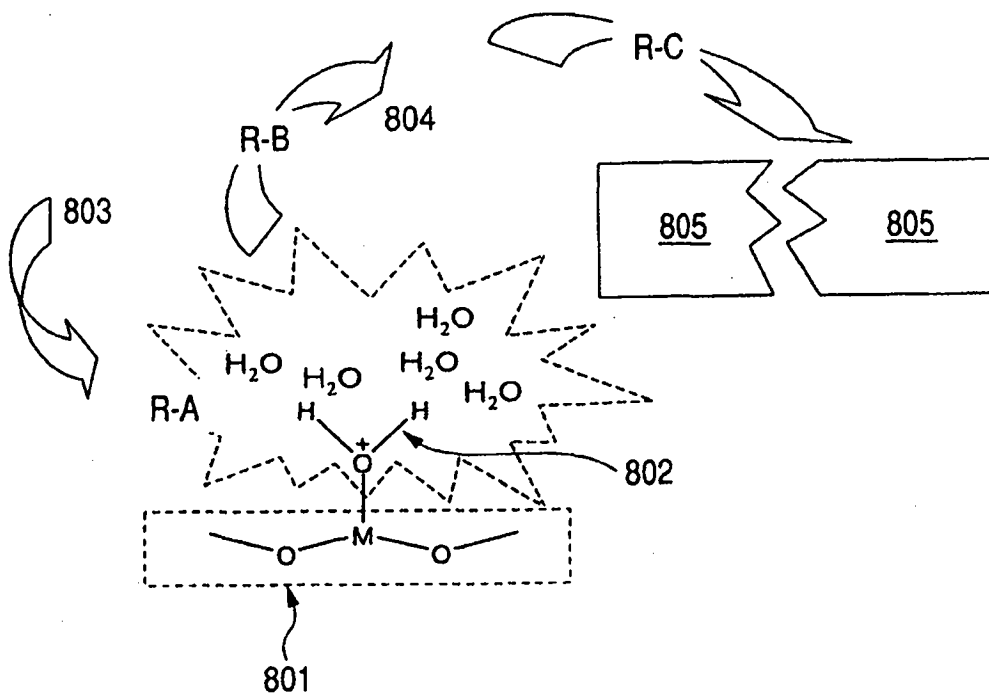


图 8A

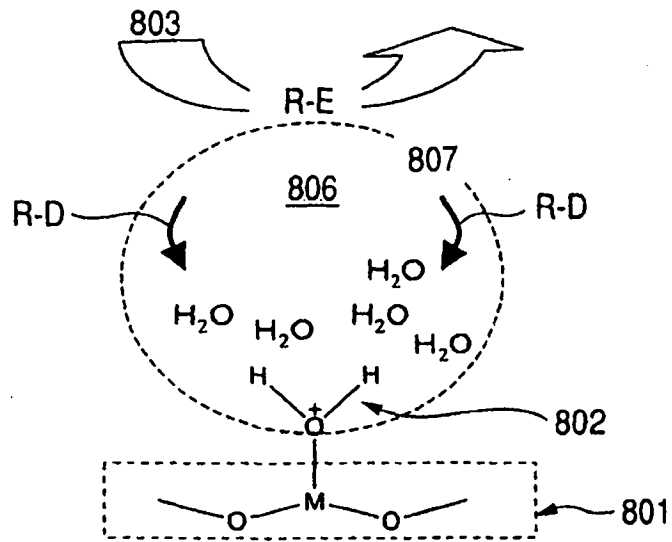


图 8B

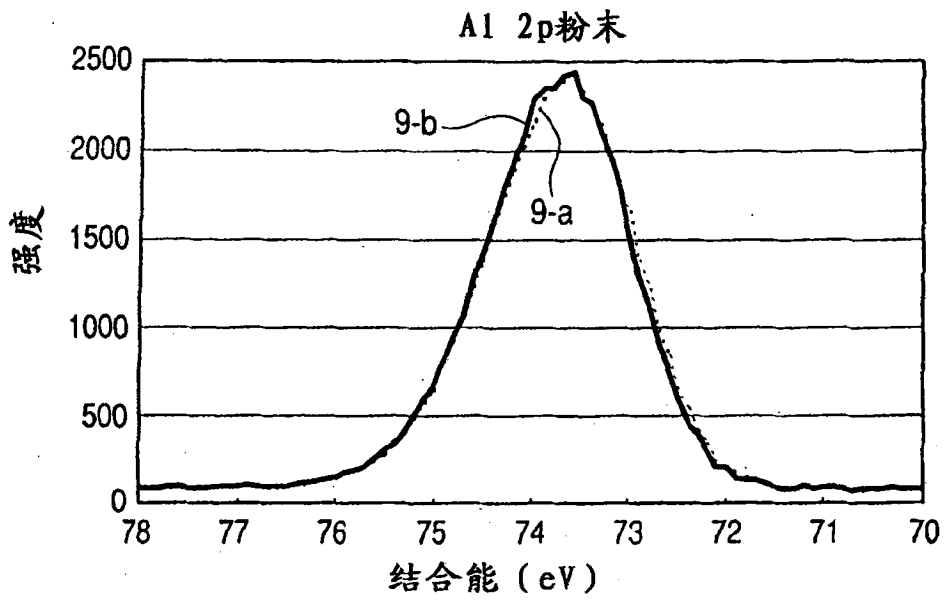


图 9

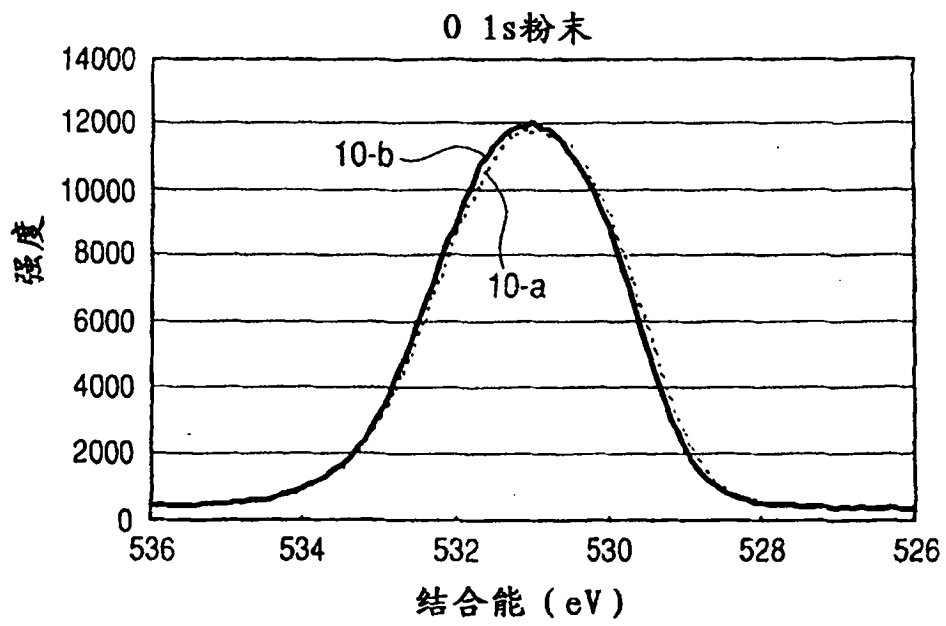


图 10

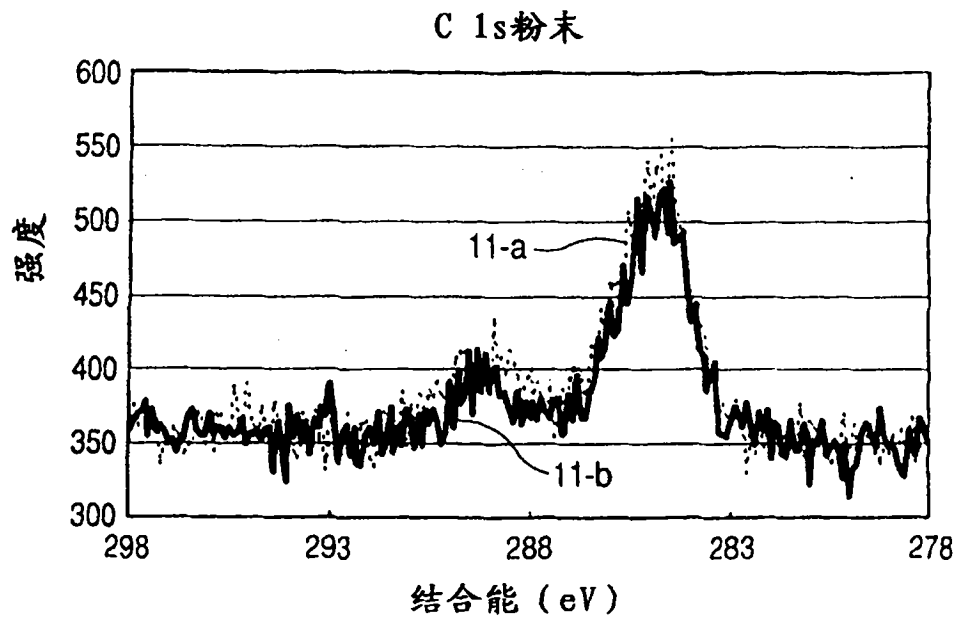


图 11

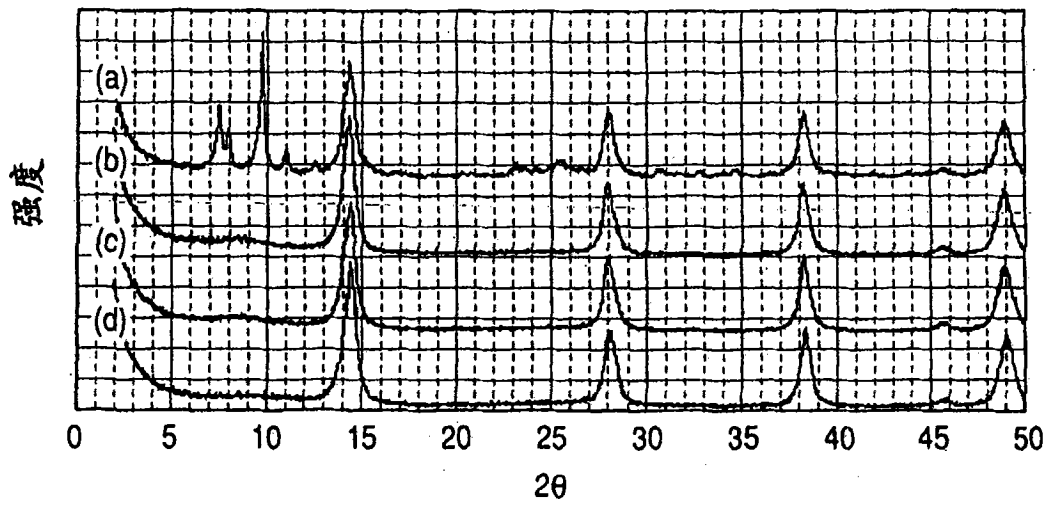


图 12

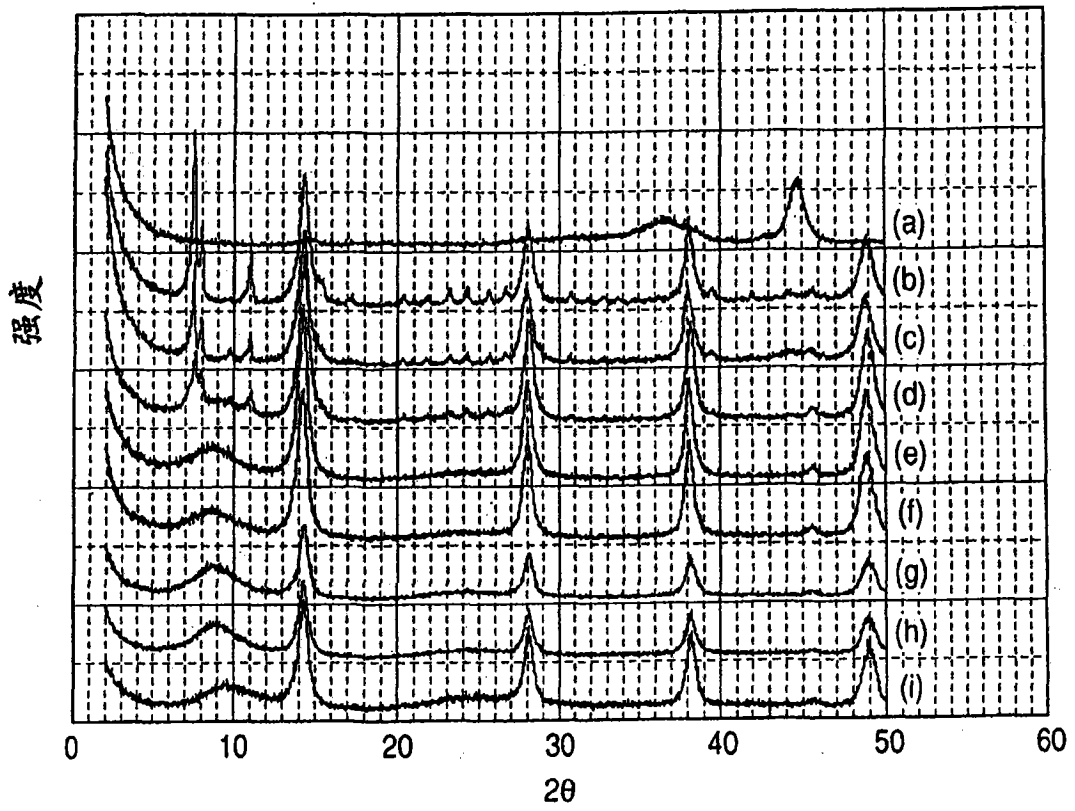


图 13



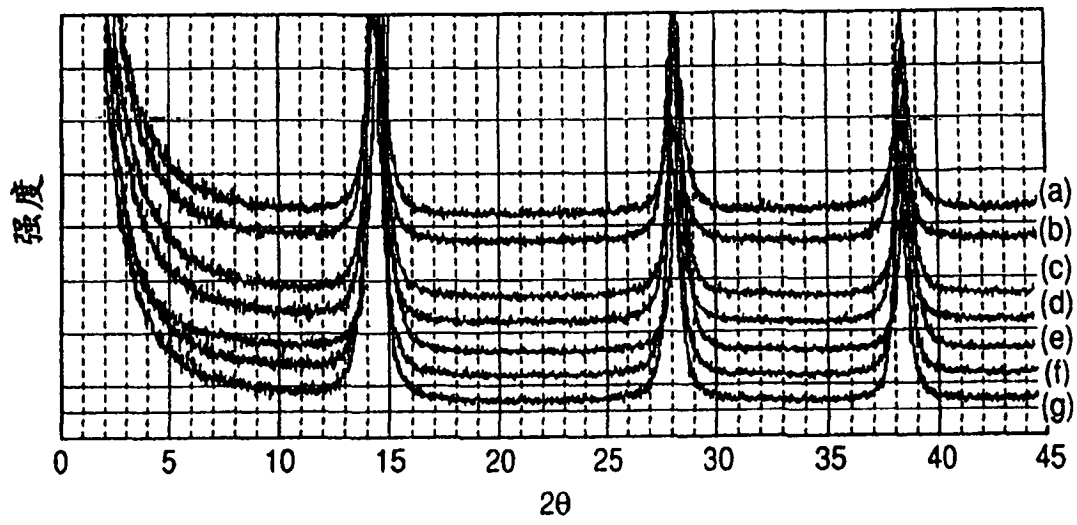


图 14

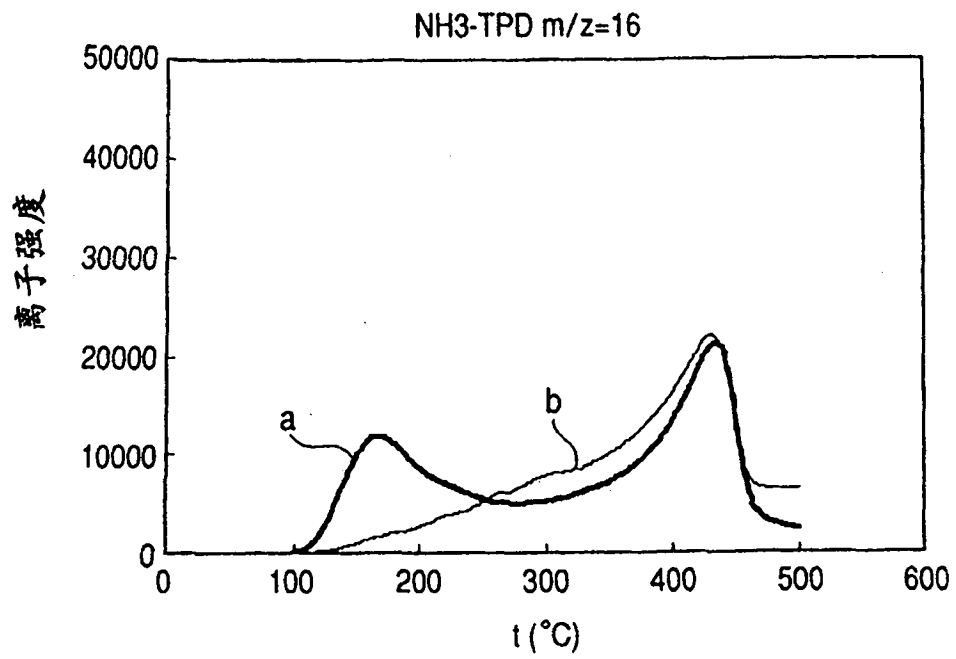


图 15

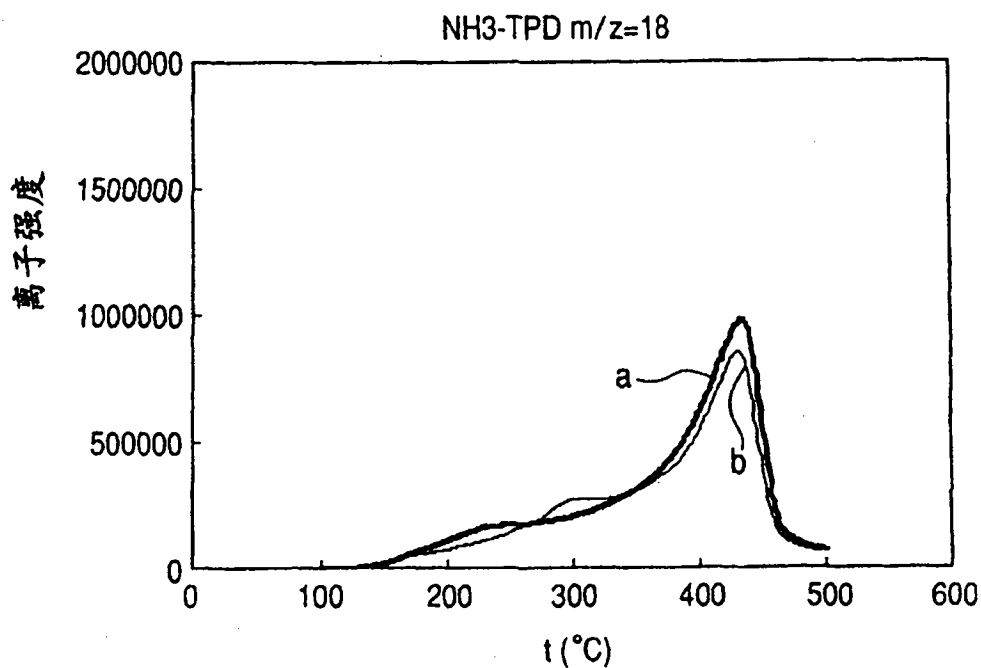


图 16

	勃姆石	二氧化硅	表面改性勃姆石 (改性剂: 醋酸镁)	表面改性二氧化硅 (改性剂: 醋酸镁)
Ini				
暴露于臭氧后				

图 17















	实施例 B-1	实施例 B-2	实施例 B-3	比较例 B-1	比较例 B-2	比较例 B-3	比较例 B-4
Ini							
暴露于 臭氧后							

图 18













	实施例 D-1	实施例 E-1	实施例 F-1	实施例 H-1	实施例 B-3	比较例 B-4
Ini						
暴露于 臭氧后						

图 19

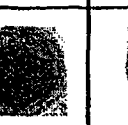
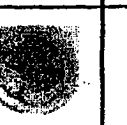


	实施例 M-1	比较例 M-1
Ini		
暴露于 臭氧后		

图 20