

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年9月19日(19.09.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/190433 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/17 (2014.01) C09C 3/06 (2006.01)
C09C 1/40 (2006.01) C09D 11/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/007465

(22) 国際出願日: 2024年2月29日(29.02.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-039563 2023年3月14日(14.03.2023) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 糸谷 一男(ITOYA Kazuo); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 飯田 正紀(IIDA Masaki); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 林 正道(HAYASHI Masamichi); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 濱田 健一(HAMADA Kenichi); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大野 孝幸(ONO Takayuki); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PLATE-LIKE ALUMINA-CONTAINING INK COATING

(54) 発明の名称: 板状アルミナ含有インキ塗膜

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an ink coating having excellent hiding power. Specifically, the ink coating is composed of an ink composition containing plate-like alumina particles, and has voids adjacent to the plate-like alumina particles in the coating.

(57) 要約: 優れた隠蔽力を有するインキ塗膜を提供することを目的とする。具体的には、板状アルミナ粒子を含有するインキ組成物からなる塗膜であって、塗膜中に板状アルミナ粒子に隣接した空隙を有するインキ塗膜であることを特徴とする。



WO 2024/190433 A1

明 細 書

発明の名称：板状アルミナ含有インキ塗膜

技術分野

[0001] 本発明は、板状アルミナ含有インキ塗膜に関する。

背景技術

[0002] 従来、インキ組成物としては、例えば着色剤と、有機溶剤や水等の溶媒とを含有するものが知られており、前記着色剤として顔料を含有する顔料インキが広く使用されている。なかでも、白色顔料としては、隠蔽力や鮮明さに優れる酸化チタンを用いたものが多く使われている。

[0003] 例えば、筆記具用インキ組成物においては、アルミナを酸化チタン等の着色剤と併せて添加することがある（特許文献1、2）。アルミナを添加することで、例えば、ボールペンチップは、ボールとボールホルダーとを有しているが、筆記時にボールが回転することで発生する摩擦によるボール受け座（ボールとボールホルダーの接触部を示す）の摩耗を低減することができる。また、長距離筆記の際、ボールとボール受け座の摩擦力が、紙面とボールとの摩擦力よりも小さい為、線飛びを防ぐことができる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-091944号

特許文献2：特開2020-203969号

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Machida, S. et. al. CrystEngComm, 2022, 24, 5405-5409

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、アルミナは隠蔽力が低く、添加剤として加えた場合に筆記具用インキ組成物本来の隠蔽力を低下させる恐れがあった。

[0007] 非特許文献1では、サブミクロンオーダーの板状 NaNbO_3 が隠蔽力に高いことが示されているが、アルミナを同様にサブミクロンオーダーとするも隠蔽力の改善が不十分であった。

[0008] 本発明の課題は、優れた隠蔽力を有するインキ塗膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討した結果、インキ塗膜中に含まれる空隙が隠蔽力を向上させ、特にアルミナ粒子に隣接した空隙が大きく特性向上に影響することを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち本発明は以下の通りである。

[0010] (1) 板状アルミナ粒子を含有するインキ組成物からなる塗膜であって、塗膜中に板状アルミナ粒子に隣接部に空隙を有するインキ塗膜。

[0011] (2) 塗膜の空隙率が2%~10%である上記(1)に記載のインキ塗膜。

[0012] (3) 前記板状アルミナ粒子が、表層に二酸化珪素の層を有する上記(1)又は(2)に記載のインキ塗膜。

[0013] (4) 前記板状アルミナ粒子が、レーザー回折式粒度分布測定における体積基準のメディアン径 D_{50} が $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が10以上50以下である請求項1に記載のインキ塗膜。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、インキ塗膜に含有されるアルミナ粒子の隣接部に空隙を有させることで、隠蔽力に優れたインキ塗膜を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。

[0016] [インキ塗膜]

本発明のインキ塗膜は、アルミナ粒子を含有しており、当該アルミナ粒子の隣接部に空隙を有することを特徴とする。

[0017] アルミナ粒子の隣接部に空隙を有するとは、インキ塗膜中のアルミナ粒子

と樹脂の間に空気層が形成され、アルミナ粒子と樹脂が直接接していない状態のことを意味する。前記空気層はアルミナ粒子全体を覆う様に形成されていてもよく、アルミナ粒子の一部を覆う様に形成されていてもよい。アルミナ粒子の一部を覆う様に形成する場合は、塗膜を断面図で観測した際に表層側（塗膜の表面側）に形成されていることが好ましい。

[0018] アルミナ粒子の隣接部に空隙を有することにより高い隠蔽力を得ることができる。具体的には、通常、塗膜の光散乱効果はアルミナ粒子と樹脂の界面においてのみ発生しうるが、空隙（すなわち空気層）を有することで、樹脂と空気層、空気層とアルミナ粒子の2種類の光散乱が発生する。空気層は屈折率が低い為、樹脂とアルミナ粒子の屈折率差が大きくなり光散乱が高くなることで、隠蔽力が向上すると考えられる。

[0019] アルミナ粒子に隣接する空隙は、空隙全体の半数以上であると好ましく、全体の7割以上が接していると特に好ましい。

[0020] インキ塗膜中の空隙率は、2%~10%であることが好ましく、3%~9%であることがより好ましい。前記範囲内にあることで、塗膜とした際の隠蔽力が向上するため好ましい。

[0021] 空隙の有無、位置ならびに空隙率は、電子顕微鏡にて観測した塗膜の断面図から求めることができる。空隙の有無は輝度の差を判別するソフトウェアにより確認を行うことができる。空隙率は、塗膜の断面積全体に対する空隙面積の割合により算出できる。

[0022] [インキ組成物]

本発明のインキ塗膜は、アルミナ粒子を含有したインキ組成物から形成される。

[0023] (アルミナ粒子)

アルミナ粒子は特に制限されるものではなく、市販のアルミナ粒子を用いてもよく、例えばYFA02050（板状アルミナ、キンセイマテック社製）などが挙げられる。また公知慣用の製造方法を用いてもよく、水熱法、フラックス法等の製造方法で製造することができる。より簡便に所望のアルミ

ナ粒子を得る製造方法としては、モリブデン化合物及び形状制御剤の存在下、アルミニウム化合物を焼成する特開2016-222501号公報に記載の方法が挙げられる。

[0024] アルミナ粒子は酸化アルミニウムであり、例えば、 γ 、 δ 、 θ 、 κ 等の各種の結晶形の遷移アルミナであっても、又は遷移アルミナ中にアルミナ水和物を含んでいてもよいが、より安定性に優れる点で、基本的に α 結晶形（ α 型）であることが好ましい。

[0025] アルミナ粒子の厚みに対する平均粒子径（D50）の比率であるアスペクト比は、10以上50以下であり、12以上45以下であることが好ましく、15以上40以下であることがより好ましい。アルミナ粒子のアスペクト比が前記範囲内であると、インキ塗膜とした際に良好な隠蔽性能を得ることができる。

[0026] アルミナ粒子のD50は、1 μ m以上5 μ m以下であり、1.1 μ m以上4 μ m以下であるとより好ましい。D50が前記範囲内にあることで、後述する金属酸化物層を設けた際にドライハイド効果が発現しやすくなり、インキ塗膜の隠蔽性を向上することができる。

[0027] また、本発明者らはD50を特定の粒子径とすることで、さらに空隙の位置や含有率を制御し、塗膜の隠蔽性を向上させることを見出した。詳細は明らかではないが、アルミナ粒子のD50が前記範囲内にあることで、比表面積が大きくなりインキ組成物に含まれる樹脂や溶剤のアルミナ粒子への吸着量が多くなった結果、アルミナ粒子近傍に空隙を形成し易くなったと考えている。また、アルミナ粒子のD50が前記範囲内にあることで、インキ組成物に含まれるアルミナ粒子の個数が増加し、空隙をより多く塗膜中に形成することができると考えられる。

[0028] 本明細書において、D50とは、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定された体積基準の累積粒度分布から、体積基準のメディアン径として算出された値を意味する。

[0029] アルミナ粒子はさらにモリブデンを含んでいてもよく、また、本発明の効

果を損なわない限り、原料又は形状制御剤由来の不純物を含んでもよい。

[0030] (金属酸化物層)

本発明のインキ塗膜に含有されるアルミナ粒子は、さらに金属酸化物層を有することが好ましく、より好ましくは、酸化亜鉛、二酸化珪素、二酸化ジルコニウム、酸化チタンのいずれか1種以上であり、特に好ましくは二酸化珪素である。金属酸化物層を有することで、多孔質構造を形成しアルミナ粒子の隣接部により多くの空隙を形成し、樹脂との屈折率差がより大きくなるため好ましい。

[0031] 金属酸化物層は、単層であることが好ましい。単層であると、屈折率差による隠蔽力の向上により優れる。なお、単層とは1種類の成分からなることを意味し、例えば、酸化亜鉛の層と二酸化珪素の層と2種類の層が存在しないことを示す。

[0032] 金属酸化物層は、アルミナ粒子の表面の少なくとも一部に形成されていれば良いが、より好ましくは、アルミナ粒子の表面の全体に形成されていることが好ましい。なお、「アルミナ粒子の表面」とは、アルミナ粒子の表面の外側を意味する。よって、アルミナ粒子の表面の内側に形成される、ムライトやゲルマニウムを含む表層とは明確に区別される。

[0033] 金属酸化物層の厚みは、特に限定されるものではないが、隠蔽性とコストの観点から、0.1 nm以上であるが、SEM画像では測定されない程度に薄いものである。

[0034] アルミナ粒子のアルミナの量に対する金属酸化物層の金属酸化物の量は、特に限定されるものではないが、例えば5質量%以下であると好ましく、3質量%以下であるとさらに好ましく、0質量%より上であると好ましい。前記範囲内にあることで、インキ組成物とした際に隠蔽性に優れるため好ましい。

[0035] 着色剤として用いるのであれば、インキ組成物中の全質量に対して1~15質量%であると好ましく、3~12質量%であるとより好ましい。前記範囲内にあることで、優れた隠蔽力、発色性を兼備できるため好ましい。

[0036] [金属酸化物層の形成方法]

金属酸化物層の形成方法は、特に制限されず公知の方法により形成することができる。例えば、二酸化珪素の場合、ケイ酸ソーダの溶液を添加し強酸によりpH調整後、乾燥させることで多孔質の二酸化珪素層を形成することができる。

[0037] (酸化チタン粒子)

本発明のインキ組成物はさらに酸化チタン粒子を含むことができる。前記酸化チタン粒子は、特に制限されるものではなく、ルチル型、アナターゼ型のいずれも使用することができるが、平均粒子径は0.01 μ m以上であると良い。例えば、Bayertitan R-FD-1・R-KB-3・R-CK-20 (以上、バイエル社製)、TIPAQUE R-630・R-615・R-830、LPTシリーズ (以上、石原産業株式会社製)、Unitane OR-342 (A. C. C. 社製)、Ti-pure R-900・R-901 (Chemours社製)、ルクセレンシルクシリーズ (住友化学株式会社製) 等、公知の酸化チタンを用いることができる。

[0038] 添加量は、インキ組成物中の全質量に対して0.001質量%以上10質量%以下であると好ましく、0.005質量%以上5質量%以下であるとさらに好まし、0.02質量%以上4質量%以下であると特に好ましい。前記範囲内にあると得られる塗膜の隠蔽性とL値が優れ、インキ吐出性能にも優れ好ましい。

[0039] (有機溶剤)

インキ組成物は有機溶剤を含むことができ、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶剤、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソヘプタン、n-オクタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素系溶剤、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどのシクロパラフィン系溶剤、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどのグリコ

ール系溶剤、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メチルエーテルなどのグリコールエーテル系溶剤等が挙げられ、これらは1種または2種以上併用して用いても良い。水溶性であり、かつ、筆記性と安全性に優れるという観点において、グリコールエーテル系溶剤が好ましい。

[0040] 有機溶剤の含有量は特に制限されるものではないが、インキ塗膜の乾燥速度という観点から、インキ組成物中の全質量に対して10～90質量%であると好ましく、20～80質量%であるとより好ましい。

[0041] (樹脂)

インキ組成物は樹脂を含んでいてもよく、例えば、ポリビニルブチラール樹脂、ケトン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、セルロース樹脂、テルペン樹脂、アルキッド樹脂、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、エチレンオキサイド重合体、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂などが挙げられ、これらは1種または2種以上併用して用いても良い。

[0042] 樹脂の含有量は、インキ粘度やインキ漏れの観点から、インキ組成物中の全質量に対して、0.05～30質量%であると好ましく、0.1～25質量%であると特に好ましい。

[0043] (分散剤)

インキ組成物は分散剤を含んでいてもよく、例えば、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンメチルエーテル、ポリオキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド等のノニオン系界面活性剤；アルキル硫酸塩、N-アシルアミノ酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、アルキル燐酸塩等のアニオン系界面活性剤；アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤；アルキルベタイン、アルキルアミンオキサイド、ホスファジルコリン等の両性系界面活性剤；アクリル系等の高分子型界面活性剤などが挙げられる。

[0044] 分散剤の含有量は、用いられる溶媒等のその他成分によって適宜決定されるが、分散安定性やインキ粘度の点から、インキ組成物中の全質量に対して、0.1～30質量%であると好ましく、0.5～20質量%であると特に好ましい。

[0045] (その他添加剤)

必要に応じて、有機顔料、無機顔料、酸性染料、塩基性染料、直接染料等の着色剤；ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、サポニン、金属塩系化合物、リン酸エステル系化合物等の防錆剤；石炭酸、1,2-ベンズチアゾリン3-オンのナトリウム塩、安息香酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸カリウム、パラオキシ安息香酸プロピル、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルフォニル)ピリジン等の防腐剤；シリコーン系、鉱物油系、ポリエーテル系、フッ素系等の消泡剤；酸化防止剤；安定剤；炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、酢酸ソーダ等の無機塩類、水溶性のアミン化合物等の有機塩基性化合物等々のpH調製剤などの添加剤を添加することもできる。

[0046] [インキ組成物の製法]

インキ組成物は、特に制限されず公知の方法により製造することができる。前述の成分を適量配合し、プロペラ攪拌、ホモディスパー、またはホモミキサーなどの各種攪拌機やビーズミルなどの各種分散機などにて混合し、製造することができる。なお、着色剤として顔料を添加する場合は、ビーズミルやペイントコンディショナーなどの分散機を用いることが好ましい。

[0047] (粘度)

インキ組成物の粘度は、特に制限されるものではないが、20℃、剪断速度 5 sec^{-1} （静止時）におけるインキ粘度は、30,000 $\text{ mPa}\cdot\text{ s}$ 以下であると好ましく、25,000 $\text{ mPa}\cdot\text{ s}$ 以下であるとより好ましい。前記上限値以下であると、インキ吐出性や書き心地に優れ好ましい。また、インキ漏れ抑制の観点から500 $\text{ mPa}\cdot\text{ s}$ 以上であると好ましく、1,0

00 mPa · s 以上であるとより好ましい。

[0048] 次に実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0049] (アルミナの合成)

[製造例1]

水酸化アルミニウム（日本軽金属株式会社製、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ ）142.3gと、二酸化珪素（関東化学株式会社製、特級）3.7gと、三酸化モリブデン（太陽鋳工株式会社製）4.7gと、を乳鉢で混合し、混合物を得た。得られた混合物を坩堝に入れ、セラミック電気炉にて $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で 1200°C まで昇温し、 1200°C で10時間保持し焼成を行なった。その後 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で室温まで降温後、坩堝を取り出し、95gの薄青色の粉末を得た。

[0050] 続いて、得られた前記薄青色粉末の50gを0.5%アンモニア水の150mLに分散し、分散溶液を室温（ $25\sim 30^{\circ}\text{C}$ ）で0.5時間攪拌後、ろ過によりアンモニア水を除き、水洗浄と乾燥を行う事で、粒子表面に残存するモリブデンを除去し、47gの薄青色の粉末を得た。得られた粉末はSEM観察により形状が板状であることが確認された。さらに、X線回折（XRD）測定を行ったところ、 α -アルミナに由来する鋭いピーク散乱が現れ、 α 結晶構造以外のアルミナ結晶系ピークは観察されなく、緻密な結晶構造を有する板状アルミナ粒子（A-1）であることを確認した。また、 α 化率は99%以上（ほぼ100%）であった。

[0051] (金属酸化物層の形成)

得られた板状アルミナ粒子（A-1）をイオン交換水中に分散し、攪拌しながら3号珪酸ソーダ（富士化学株式会社）を滴下した。アルミナ100質量部に対し、酸化ケイ素3質量部となるように添加した。

滴下後10分攪拌し、1M硫酸を滴下し、pHを6.0に調整した。その後、ろ過、イオン交換水にて洗浄し、 150°C 、5時間乾燥し、薄青色の粉末を得た（A-2）。

[0052] (アルミナの合成)

〔製造例2〕

水酸化アルミニウム（日本軽金属株式会社製、平均粒子径 $12\mu\text{m}$ ） 50g と、二酸化珪素（関東化学株式会社製、特級） 0.65g と、三酸化モリブデン（太陽鋳工株式会社製） 1.72g と、を乳鉢で混合し、混合物を得た。得られた混合物を坩堝に入れ、セラミック電気炉にて $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で 1200°C まで昇温し、 1200°C で 10 時間保持し焼成を行った。その後 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で室温まで降温後、坩堝を取り出し、 34.2g の薄青色の粉末を得た。得られた粉末を乳鉢で、 $106\mu\text{m}$ 篩を通るまで解砕した。

[0053] 続いて、得られた前記薄青色粉末を 0.5% アンモニア水の 150mL に分散し、分散溶液を室温（ $25\sim 30^\circ\text{C}$ ）で 0.5 時間攪拌後、ろ過によりアンモニア水を除き、水洗浄と乾燥を行う事で、粒子表面に残存するモリブデンを除去し、 33.5g の薄青色の粉末を得た。得られた粉末はSEM観察により形状が板状であり、凝集体が極めて少ないことが確認された。さらに、XRD測定を行ったところ、 α -アルミナに由来する鋭いピーク散乱が現れ、 α 結晶構造以外のアルミナ結晶系ピークは観察されなく、緻密な結晶構造を有する板状アルミナ粒子（A-3）であることを確認した。また、 α 化率は 99% 以上（ほぼ 100% ）であった。

[0054] (金属酸化物層の形成)

得られた板状アルミナ粒子（A-3）を製造例1と同様に処理し、金属酸化物層を形成した板状アルミナ粒子（A-4）を作製した。

[0055] 市販の板状アルミナ粒子（セラフYFA02050、キンセイマテック社製）をA-5として準備した。

[0056] 比較用として酸化チタン粒子（タイペークR-830、石原産業株式会社製）を準備した（T-1）。

[0057] 実施例、比較例に用いられるフィラーは表1の通りである。

[0058]

[表1]

	A-1	A-2	A-5	A-4	T-1
種類	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	酸化チタン
D50	2	2	1.6	1.0	-
アスペクト比	2.0	2.0	1.6	1.7	-
金属酸化物層の形成	無	有	無	有	無

[0059] (インキ組成物の製造)

タイペークR-830 (石原産業株式会社製) 5.5質量部、プライマルASE-60 (ダウケミカル社製) 1.0質量部、精製グリセリン (新日本理化株式会社) 6.5質量部、Joncryl70J (BASF社製) 11.7質量部、イオン交換水12.9質量部を混合した。得られた混合液に表1に示すフィラーを4質量部添加し、さらに混合し、白色インキ組成物を得た。

[0060] [空隙の評価]

得られた白色インキ組成物を、色画用紙 (こいくろ、プラス株式会社製) にバーコータRDS20を用いて塗膜を形成した。塗膜を一昼夜室温で乾燥し塗膜断面をJCM7000 (日本電子株式会社製) を用いて撮影倍率10000倍で撮像した。得られた塗膜断面の画像を解析ソフトウェア (WinRoof 2018、三谷商事株式会社製) にて、自動設定機能により空隙の輝度閾値を設定し、空隙の有無を確認した。画像から空隙とアルミナ粒子が隣接していることを目視で確認し、隣接する場合を○、隣接していない場合を×とした。

[0061] [空隙率の評価]

上述で得られた塗膜断面の画像から空隙に相当する領域の面積総和と塗膜断面の面積総和から商を求めた。

[0062] [隠蔽性の評価]

得られた白色インキ組成物を、色画用紙 (こいくろ、プラス株式会社製) にバーコータRDS20を用いて塗膜を形成した。塗膜を一昼夜室温で乾燥

させ被塗膜面に対する隠蔽性をL値により判定した。L値はspectro-guide 45/0 gloss (BYK-Gardner GmbH製)にて測定した。L値86以上を被塗膜面を十分に隠蔽しており、良好な塗膜として○、それ未満を隠蔽性が不十分として×とした。

[0063] 上記評価結果を表2に示した。

[0064] [表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
フィラー種	A-1	A-2	A-5	A-4	T-1
隣接有無	○	○	○	×	×
空隙率	5.3	7.6	2.9	14.4	9.6
隠蔽性	○	○	○	×	×

[0065] 実施例1～3および比較例1より、粒子径の小さいアルミナ粒子を用いると隠蔽性が良好となることが確認された。粒子径の小さいアルミナ粒子を用いることで、塗膜中に含まれるアルミナ粒子数が増え、それと共にアルミナに隣接する空隙が増えたため隠蔽性が向上したと考えられる。

[0066] 実施例1～3および比較例2より、粒子径の小さいアルミナ粒子は酸化チタンよりも隠蔽性が良好となることが確認された。塗膜中にアルミナ粒子に隣接する空隙により隠蔽性が向上したと考えられる。

請求の範囲

- [請求項1] 板状アルミナ粒子を含有するインキ組成物からなる塗膜であって、塗膜中に板状アルミナ粒子に隣接した空隙を有するインキ塗膜。
- [請求項2] 塗膜の空隙率が2%～10%である請求項1に記載のインキ塗膜。
- [請求項3] 前記板状アルミナ粒子が、表層に二酸化珪素の層を有する請求項1に記載のインキ塗膜。
- [請求項4] 前記板状アルミナ粒子が、レーザー回折式粒度分布測定における体積基準のメディアン径D50が1 μm 以上5 μm 以下、アスペクト比が10以上50以下である請求項1に記載のインキ塗膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/007465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09D 11/17</i> (2014.01)i; <i>C09C 1/40</i> (2006.01)i; <i>C09C 3/06</i> (2006.01)i; <i>C09D 11/18</i> (2006.01)n FI: C09D11/17; C09C1/40; C09C3/06; C09D11/18		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D11/00-17/00; C09C1/00-3/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/040206 A1 (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) 12 April 2007 (2007-04-12) claims, paragraphs [0013], [0014], [0046], [0056], examples 1, 4, comparative examples 3, 6, paragraphs [0087], [0088]	1-2, 4
Y		3
X	JP 2021-024928 A (SAKURA COLOR PRODUCTS CORPORATION) 22 February 2021 (2021-02-22) claims, paragraphs [0001]-[0006], [0012], [0013], [0016], [0028], examples 1-7, comparative examples 1-4, 6, paragraph [0041]	1-2, 4
Y		3
X	JP 2003-073592 A (SAKURA COLOR PRODUCTS CORPORATION) 12 March 2003 (2003-03-12) claims, paragraphs [0003], [0004], [0015], [0016], [0018]-[0020], [0034]-[0036], examples 3, 4, 6, paragraph [0043]	1-2, 4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 March 2024		Date of mailing of the international search report 09 April 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/007465

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-507009 A (BASF CORPORATION) 04 March 2010 (2010-03-04) claims, paragraphs [0018]-[0020], [0029], [0038], [0041], [0045]-[0047]	3
Y	JP 2013-108089 A (MERCK PATENT GMBH) 06 June 2013 (2013-06-06) claims, paragraphs [0010]-[0012], [0016], [0021], [0024]	3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/007465

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2007/040206	A1	12 April 2007	US 2009/0258251 A1 claims, paragraphs [0017], [0018], [0051], [0061], examples 1, 4, comparative examples 3, 6, paragraphs [0093], [0094] JP 2007-126643 A US 2012/0269986 A1 EP 1932889 A1 CA 2624382 A CN 101278015 A KR 10-2008-0041299 A	
JP	2021-024928	A	22 February 2021	(Family: none)	
JP	2003-073592	A	12 March 2003	(Family: none)	
JP	2010-507009	A	04 March 2010	US 2008/0181921 A1 claims, paragraphs [0018]- [0020], [0028], [0036], [0040], [0044]-[0046] WO 2008/048922 A2 KR 10-2009-0075859 A CN 101563427 A	
JP	2013-108089	A	06 June 2013	US 2002/0104461 A1 claims, paragraphs [0018]- [0020], [0024], [0031], [0036], [0037] JP 2002-194245 A US 2003/0205170 A1 EP 1213330 A1 DE 10061178 A CZ 20014352 A BR 105904 A CA 2364327 A KR 10-2002-0045542 A CN 1357578 A CN 1680493 A TW 555815 B CA 2364327 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 11/17(2014.01)i; C09C 1/40(2006.01)i; C09C 3/06(2006.01)i; C09D 11/18(2006.01)n FI: C09D11/17; C09C1/40; C09C3/06; C09D11/18		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09D11/00-17/00; C09C1/00-3/12 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2007/040206 A1 (大日精化工業株式会社) 12.04.2007 (2007-04-12) 特許請求の範囲, [0013]-[0014], [0046], [0056], 実施例1, 4, 比較例3, 6, [0087]-[0088]	1-2, 4
Y		3
X	JP 2021-024928 A (株式会社サクラクレパス) 22.02.2021 (2021-02-22) 特許請求の範囲, [0001]-[0006], [0012]-[0013], [0016], [0028], 実施例 1-7, 比較例1-4, 6, [0041]	1-2, 4
Y		3
X	JP 2003-073592 A (株式会社サクラクレパス) 12.03.2003 (2003-03-12) 特許請求の範囲, [0003]-[0004], [0015]-[0016], [0018]-[0020], [0034]- [0036], 実施例3-4, 6, [0043]	1-2, 4
Y	JP 2010-507009 A (ビー・エイ・エス・エフ、コーポレーション) 04.03.2010 (2010-03-04) 特許請求の範囲, [0018]-[0020], [0029], [0038], [0041], [0045]-[0047]	3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	25.03.2024	国際調査報告の発送日 09.04.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 高崎 久子 4Z 9635 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-108089 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハ フツング) 06.06.2013 (2013 - 06 - 06) 特許請求の範囲, [0010]-[0012], [0016], [0021], [0024]	3

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/007465

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
WO	2007/040206	A1	12.04.2007	US	2009/0258251 A1	
					特許請求の範囲, [0017]- [0018], [0051], [0061], 実施例1, 4, 比較例3, 6, [0093]-[0094]	
				JP	2007-126643 A	
				US	2012/0269986 A1	
				EP	1932889 A1	
				CA	2624382 A	
				CN	101278015 A	
				KR	10-2008-0041299 A	
JP	2021-024928	A	22.02.2021	(ファミリーなし)		
JP	2003-073592	A	12.03.2003	(ファミリーなし)		
JP	2010-507009	A	04.03.2010	US	2008/0181921 A1	
					特許請求の範囲, [0018]- [0020], [0028], [0036], [0040], [0044]-[0046]	
				WO	2008/048922 A2	
				KR	10-2009-0075859 A	
				CN	101563427 A	
JP	2013-108089	A	06.06.2013	US	2002/0104461 A1	
					特許請求の範囲, [0018]- [0020], [0024], [0031], [0036]-[0037]	
				JP	2002-194245 A	
				US	2003/0205170 A1	
				EP	1213330 A1	
				DE	10061178 A	
				CZ	20014352 A	
				BR	105904 A	
				CA	2364327 A	
				KR	10-2002-0045542 A	
				CN	1357578 A	
				CN	1680493 A	
				TW	555815 B	
				CA	2364327 A1	