

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-503123

(P2009-503123A)

(43) 公表日 平成21年1月29日(2009.1.29)

(51) Int.Cl.

C09D 11/00 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)
C09D 17/00 (2006.01)

F 1

C09D 11/00
B41J 3/04 101Y
B41M 5/00 E
C09D 17/00

テーマコード(参考)

2C056
2H186
4JO37
4JO39

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2008-505678 (P2008-505678)
(86) (22) 出願日 平成18年8月1日 (2006.8.1)
(85) 翻訳文提出日 平成20年1月31日 (2008.1.31)
(86) 國際出願番号 PCT/JP2006/315567
(87) 國際公開番号 WO2007/015573
(87) 國際公開日 平成19年2月8日 (2007.2.8)
(31) 優先権主張番号 特願2005-224579 (P2005-224579)
(32) 優先日 平成17年8月2日 (2005.8.2)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 306037311
富士フィルム株式会社
東京都港区西麻布2丁目26番30号
(74) 代理人 100076439
弁理士 飯田 敏三
(74) 代理人 100118131
弁理士 佐々木 渉
(74) 代理人 100131288
弁理士 宮前 尚祐
(72) 発明者 宮宅 一仁
静岡県富士宮市大中里200番地 富士フ
イルム株式会社内
F ターム(参考) 2C056 EA13 FC01
2H186 BA10 DA14 FB16 FB17 FB25
FB29 FB30 FB56

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒色インク組成物、インクジェット記録方法、記録物および黑色分散液

(57) 【要約】

着色剤として銀錫合金部を有する金属粒子を含む黒色インク組成物。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

着色剤として銀錫合金部を有する金属粒子を含むことを特徴とする黒色インク組成物。

【請求項 2】

前記金属粒子における銀原子の含有量が30～80モル%であることを特徴とする請求項1に記載の黒色インク組成物。

【請求項 3】

前記銀錫部を有する金属粒子の平均粒径が数平均粒子サイズで10～700nmであることを特徴とする請求項1に記載の黒色インク組成物。

【請求項 4】

前記銀錫合金部を有する金属粒子の黒色インク組成物中の含有量が0.5～30体積%であることを特徴とする請求項1に記載の黒色インク組成物。

【請求項 5】

前記金属粒子が分散剤で分散されていることを特徴とする請求項1または2に記載の黒色インク組成物。

【請求項 6】

インクジェット用インクであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の黒色インク組成物。

【請求項 7】

インク組成物の液滴を吐出して、上記液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法であって、請求項1～4のいずれか1項に記載の黒色インク組成物を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 8】

請求項1～4のいずれか1項に記載の黒色インク組成物を用いて形成した記録物。

【請求項 9】

請求項5に記載のインクジェット記録方法で作製した記録物。

【請求項 10】

銀錫合金部を有する金属粒子の黒色分散液。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、インクジェット記録に適した、着色剤として銀錫合金部を有する金属粒子を用いた黒色インク組成物、インクジェット記録方法、記録物および黒色分散液に関する。

【背景技術】**【0002】**

インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位な画像を高速で印刷可能であるという特徴を有する。

【0003】

インクジェット記録に使用されるインク組成物は、水を主成分とし、これに着色成分および目詰まり防止等の目的でグリセリン等の保湿剤を含有したものが一般的である。インクジェット記録用インク組成物に用いられる着色剤としては、色剤の彩度の高さ、利用できる色剤の種類の豊富さ、水への溶解性などの理由から水溶性染料が数多く使用されている。

【0004】

しかし、一方で染料は耐光性および耐水性等の諸特性に劣ることがあり、そのため染料系のインク組成物により印刷された印刷物は、耐光性および耐水性に劣るものが多い。耐水性については、インク吸収層を有するインクジェット専用記録紙によって改善されているが、普通紙については未だ十分とは言い難い。

【0005】

10

20

30

40

50

一方、顔料は、染料に比べて耐光性および耐水性に優れしており、近年、耐光性および耐水性を改善する目的でインクジェット記録用インク組成物の着色剤として利用が検討されている。ここで、顔料は一般に水には不溶であるため、顔料を水系インク組成物に利用する場合には、顔料を水溶性樹脂などの分散剤と共に混合し、水に安定分散させた後にインク組成物として調製する必要がある。

【0006】

顔料が水系に安定に分散するためには、顔料の種類、粒径、用いる樹脂の種類、および分散手段等を検討する必要があり、これまで多くの分散方法およびインクジェット記録用インクが試みられている。

【0007】

例えば、特開平8-3498号公報には、酸性カーボンブラックを次亜ハロゲン酸で酸化処理して顔料単独でそのまま分散できる表面改質カーボンブラックをインクに用いることが記載されている。また、特開平10-120958号公報には、1次粒径40nm以下でDBP(ジブチルフタレート)吸油量60mL/100gのカーボンブラックを次亜ハロゲン酸で酸化処理した表面改質カーボンブラックをインクに用いることが記載されている。これらの文献に記載の顔料単独で任意に分散できる表面改質カーボンブラック顔料をインクジェット記録用インクに用いることは、普通紙上で高発色するために有効な手段である。しかしながら、より高発色にするためにはインク中の顔料濃度を高める等の手段が必要である。しかし、顔料濃度を高めると、一般にインクジェット記録用インクとして用いるための流動性を有する安定なインクとする事が困難になる。また、特開2004-149765号公報には、着色剤の分散性、保存安定性、粒径均一性、インクの吐出性等を付与するために金属粒子や合金粒子等の着色剤をデンドリマー樹脂で包含しインクジェット用インクに用いることが記載されている。しかしながら、光学濃度を高く、ベタ印刷を行った場合に金属的な光沢感を奏し、違和感を感じてしまうといった問題があった。

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【0008】

本発明は、着色剤として、銀錫合金部を有する金属粒子を用いると、上記の問題点を解決できることの知見を得、係る知見に基づいて達成されたものである。

本発明は以下の手段を提供する。

【0009】

<1> 着色剤として銀錫合金部を有する金属粒子を含むことを特徴とする黒色インク組成物。

<2> 前記金属粒子における銀原子の含有量が30~80モル%であることを特徴とする上記<1>項に記載の黒色インク組成物。

<3> 前記金属粒子が分散剤で分散されていることを特徴とする上記<1>または<2>項に記載の黒色インク組成物。

<4> インクジェット用インクであることを特徴とする上記<1>~<3>いずれか1項に記載の黒色インク組成物。

<5> インク組成物の液滴を吐出して、上記液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法であって、上記黒色インク組成物として上記<1>~<4>のいずれか1項に記載の黒色インク組成物を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

<6> 上記<1>~<4>いずれか1項に記載の黒色インク組成物を用いて形成した、または上記<5>項に記載のインクジェット記録方法で作製した記録物。

<7> 銀錫合金部を有する金属粒子の黒色分散液。

【0010】

本発明は、インクジェット記録方法に用いる黒色インクにおいて、着色剤の含有濃度を上げることなく、光学濃度を高め、吐出ヘッドでの目詰まり等の問題を解決した黒色インク組成物を提供する。

さらに本発明は、ベタ印字を行っても金属的な光沢感の発現を抑制した黒色インク組成物を提供する。

【0011】

本発明の黒色インク組成物は光学濃度が高く、金属光沢がなく、また耐目詰まり性にすぐれる。また、本発明のインクジェット記録方法は、印字品質に優れる印刷を可能にする。また、本発明の記録物は、印字性に優れたものとなる。また、本発明の黒色インク組成物は、高印字性を有し、高濃度での耐目詰まり性に優れることから、ページプリンター、カラープリンター（複数色カラー、フルカラー）、また、ラインヘッドを用いた高速ページプリンターに好適に使用できる。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、下記の記載からより明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

10

本明細書中、「印刷」とは印字、印画、及びその他の印刷（例えば回路の印刷）を意味する。

本発明の黒色インク組成物（以下、単に「本発明のインク組成物」ともいう）は、着色剤として、銀錫合金部を有する金属粒子を少なくとも含み、目的や用途その他必要に応じて他の成分を含んでいてもよい。これらの成分について具体的に説明する。

【0013】

20

<銀錫合金部を有する金属粒子>

本発明の黒色インク組成物は、銀錫合金部を有する金属粒子を含有してなる。本発明に用いられるこの粒子は、少量でも黒濃度が高いことが好ましい。

【0014】

20

本発明に係る銀錫合金部を有する金属粒子は、各粒子が、銀錫合金からなるもの、銀錫合金部分とその他の金属部分からなるもの、又は銀錫合金部分と他の合金部分からなるものである。

本発明の金属の定義については岩波理化学辞典 第4版（1987年、岩波書店発行）に記載されているとおりであり、本発明の銀錫合金は銀と錫が原子レベルで混合したもので、固溶体、共晶、化合物、金属間化合物などが含まれる。なお合金については、例えば岩波理化学辞典 第4版（1987年、岩波書店発行）に記載されているとおりである。

【0015】

30

金属粒子が少なくとも1部が銀錫合金で構成されていることは、例えば（株）日立製作所製HD-2300とノーラン（Noran）社製EDS（エネルギー分散型X線分析装置）とを使い加速電圧200kVによる各々の粒子の中心15nm エリアのスペクトル測定により確認することができる。

【0016】

40

本発明に係る銀錫合金部を有する金属粒子の作成方法には特に制限はない。例えば坩堝などの中で加熱、溶融混合して形成する等の一般的方法で形成することが可能であるが、形成後の微粒子化工程が余分に必要であるので、粒子還元法が好ましい。これは2種以上の金属化合物を混合し、還元するものである。用いる金属の還元性が異なる場合には、必要に応じていずれか一方の金属を錯塩にすることにより析出タイミングをコントロールすることが好適である。還元は溶液で行うことが好ましく、この場合溶媒は水でも有機溶媒でもよい。

【0017】

例えば、銀／錫合金、または銀と銀／錫合金の粒子の場合、下記の化合物を用いることが好ましい。

銀化合物としては、硝酸銀（AgNO₃）、酢酸銀（Ag(CH₃COO)₂）、過塩素酸銀（AgClO₄·H₂O）等が好適に用いられる。中でも特に、酢酸銀が好ましい。

【0018】

50

錫化合物としては、塩化第一錫（SnCl₂）、塩化第二錫（SnCl₄）、酢酸第一錫（Ag(CH₃COO)₂）等が好適に用いられる。中でも特に、酢酸第一錫が好ましい。

【0019】

で好ましい。前記還元剤としては、ハイドロキノン、カテコール、パラアミノフェノール、パラフェニレンジアミン、ヒドロキシアセトンなどが挙げられる。中でも、揮発しやすく、表示装置に悪影響を与えるにくい点で、ヒドロキシアセトンが特に好ましい。

例えば、酢酸銀と酢酸第一錫とを用い、還元剤としてヒドロキシアセトンを用いた場合、合金の合成温度は15～50℃が好ましく、また合成時間は10～200分が好ましい。

【0019】

本発明に係る銀錫合金部を有する金属粒子は、以下に示す物理的性質や、粒子サイズ、粒子形状等を有する粒子であるのが好ましい。

本発明の銀錫合金部を有する金属粒子において、金属粒子における銀原子の含有量が、30～80モル%であることが金属光沢の減少と高い光学濃度を両立させる観点で好ましく、銀の割合は、30～73モル%であることがより好ましい。

本発明に係る銀錫合金部を有する金属粒子の銀錫合金部分の銀と錫の金属元素の比はモル比で1/99～99/1、より好ましくは5/95～95/5、更に好ましくは10/90～90/10の範囲が望ましい。両者の比が1/99～99/1の範囲から外れると黒色の色調が赤味を帯びたり、加熱により反射率が増大するといった不都合が生ずる場合がある。

また、金属と銀錫合金、合金と銀錫合金の比もモル比で1/99～99/1、より好ましくは5/95～95/5、更に好ましくは10/90～90/10の範囲が望ましい。この場合も、両者の比が1/99～99/1の範囲から外れると黒色の色調が赤味を帯びたり、加熱により反射率が増大するといった不都合が生ずる場合がある。ここで、銀錫合金部分と金属部分とは、物理的には前記EDSによる元素マッピングにより区別できる。

【0020】

本発明に係る銀錫合金部を有する金属粒子の平均粒径は数平均粒子サイズ（直径）で、10～700nmが好ましく、より好ましくは12～200nmであり、特に好ましくは15～100nmである。数平均粒子サイズが、大きすぎると成膜したときの面状（平面性）が悪くなることがある、小さすぎると黒さが減って黄色味を帯びてくることがある。前記数平均粒子サイズは、例えば、透過型電子顕微鏡JEM-2010（日本電子（株）製）により得た写真を用い、次のようにして測定されるものである。粒子100個を選び、それぞれの粒子像と同じ面積の円の直径を各粒子径とし、その100個の粒子の粒子径の平均を数平均粒子サイズとする。なお、写真は、倍率10万倍、加速電圧200kVで撮影したものを用いる。

【0021】

本発明に係る銀錫合金部を有する金属粒子の粒子形状としては、特に制限はなく、不定形、球形、キューピック状、針状等のいずれの形状であってもよい。

【0022】

本発明の金属粒子には上記の合金を形成する金属元素以外に、更に塩や有機物、その他の元素（Ca、P、Na等）などを含んでいてもよい。

本発明のインク組成物には、必要に応じて2種類以上の、銀錫合金部を有する金属粒子を混合して用いてもよいし、金属微粒子や合金微粒子と混合して用いてもよい。金属と銀錫合金や合金と銀錫合金からなる複合粒子を合成する際、副生成物として少量の金属微粒子や合金微粒子が生成することがあるが、これらを含んだまま使用しても差し支えない。

【0023】

本発明に係る銀錫合金部を有する金属粒子は、分散剤にて分散し、インク組成物に含有せしめることが好ましい。分散剤としては顔料の分散に用いられる公知の分散剤を用いることができる。好ましい分散剤の例としてはチオール基含有化合物、ポリエチレンオキサイド基含有化合物、アミノ酸又はその誘導体、ペプチド化合物、多糖類及び多糖類由来の天然高分子、ポリビニルピロリドンやビニルピロリドン／酢酸ビニルコポリマーなどの合成高分子及びこれらに由来するゲルなどを挙げることができる。分散剤としては、硫黄原子または窒素原子を含有する化合物が好ましい。

10

20

30

40

50

【0024】

本発明において、銀錫合金部を有する金属粒子は、黒色インク組成物中の着色剤として用いるため、インク組成物中の含有量は0.5～30体積%が好ましく、より好ましくは1～20体積%である。含有量が少なすぎると、十分な光学濃度が得られず、また、含有量が多くすると目詰まりなどの不良が起こりやすく、吐出安定性の高いインクが得られにくいために好ましくない。また、分散剤を用いる場合、黒色インク組成物中の分散剤の含有量は、好ましくは0.0005～30体積%、より好ましくは0.001～20体積%である。

【0025】

本発明のインク組成物に銀錫合金部を有する金属粒子および分散剤以外に適用できる素材や物性に関しては、公知のものが適用できる。たとえば、特開2004-115702号公報、同2004-123804号公報、同2004-123828号公報、同2000-318293号公報、同2002-375383号公報、特開平9-176532号公報、同11-349876号公報などに記載の素材や物性等が上げられる。

10

【0026】

<溶媒>

本発明のインク組成物には溶媒を用いてもよいし、用いなくてもよい。用いない場合はいわゆるモノマーなど液状物に分散させればよい。用いることができる溶媒としては水の他、油溶性有機溶剤や水溶性有機溶剤などの有機溶剤があげられる。

20

【0027】

<水溶性有機溶剤>

本発明に用いる水溶性有機溶剤としては、保湿剤、浸透溶剤や界面活性剤等が挙げられる。

【0028】

<保湿剤>

保湿剤はインクの乾燥を抑制するために添加するものである。ノズル先端の乾燥による水分蒸発を抑制して、インクの凝集・固化を防止するために添加される。

30

保湿剤は、水溶性で吸湿性の高い材料から選ばれ、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、ペニタエリスリトール等のポリオール類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等のラクタム類、1,3-ジメチルイミダゾリジノン類等の尿素類を用いることができる。

【0029】

さらに、上述の保湿性有機溶剤の能力を補助する目的で、水溶性の固体保湿剤を併用、添加することも可能である。

40

1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール等のジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等のポリオール類、-カブロラクタム等のラクタム類、尿素、チオ尿素、エチレン尿素等の尿素誘導体、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール(ソルビット)、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等の单糖類、二糖類、オリゴ糖類および多糖類およびこれらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖、酸化糖、アミノ糖、チオ糖などが挙げられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどが挙げられる。

【0030】

これらの保湿剤の含有量は、単独あるいは複数混合して、インク中に1～40質量%が好ましく、より好ましくは1～30質量%である。これらの保湿剤は、他のインク添加剤と合わせてインク粘度が25で25cps以下になる添加量で加えることができる。

50

【0031】

<浸透溶剤>

浸透溶剤は、記録媒体へのインク浸透性を早めるための添加剤であり、所望のインク乾燥時間により適宜選択される。

浸透剤の一例としては、好ましくは低沸点の水溶性有機溶剤であり、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノールなどがあげられ、特に一価アルコールが好ましい。低沸点の水溶性有機溶剤の含有量はインク組成物に対して0.5～10質量%の範囲が好ましい。

【0032】

また、インクの表面張力を15～40mN/mとするために水溶液の表面張力が小さくなる水溶性有機溶剤として、1,2-アルキルジオール類あるいは多価アルコールのグリコールモノエーテル誘導体から選択することもできる。

【0033】

1,2-アルキルジオール類としては、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール等の炭素数が4～8の1,2-アルキルジオールが好ましい。炭素数6～8の1,2-ヘキサンジオール、1,2-ヘプタンジオール、1,2-オクタンジオールは、記録紙への浸透性が強く、特に好ましい。また、1,2-アルキルジオールは、0.25～5質量%の範囲で含有することが好ましい。

【0034】

多価アルコールのグリコールモノエーテル誘導体としては、特にアルキルの炭素数が3以上の多価アルコールの誘導体が好ましい。具体的には、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-iso-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-iso-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-iso-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-iso-プロピルエーテル等が挙げられる。また、多価アルコールのグリコールモノエーテル誘導体は0.5～15質量%の範囲で含有することが好ましい。

【0035】

これらの浸透剤は単独で用いても良く、あるいは複数を混合して用いることもできる。特に、異なる構造の化合物を複数併用することで、異なる吸収性、発色性の種々の紙種に対して同じ様な画質を得ることができ、紙種対応性の観点から好ましい。

【0036】

なお、インクの表面張力が40mN/mを超える乾燥時間が比較的長いインクの場合は、保湿剤の中で水溶液の表面張力が比較的小さくなるものを浸透剤の代用として用いることもでき、この場合は上述の浸透剤を加えずにインクとする事もできる。

【0037】

<界面活性剤>

界面活性剤は、浸透溶剤と併用、あるいは単独で用い、インクの表面張力を15～45mN/mとするために表面張力を下げて記録媒体へのインク浸透性を早めるために含有される。好適な材料として、脂肪酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤、アセチレングリコール系ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤、シリコン系界面活性剤、燐系界面活性剤、硼素系界面活

10

20

30

40

50

性剤等を用いることができる。

【0038】

シリコン系界面活性剤としては、BYK-307、BYK-331、BYK-333、BYK-348（商品名、以上いずれもビックケミー株式会社製）等を挙げができる。

さらに、本発明においてアセチレンギリコール系界面活性剤は、起泡性が少ない、あるいは無いために、特に好ましい。本発明において好ましいアセチレンギリコール化合物の具体例としては、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社（Air Products and Chemicals, Inc.）製のサーフィノール61、82、104、440、465、485、またはTG（商品名）、日信化学工業株式会社製のオルフィンSTG、オルフィンE1010（商品名）などが挙げられる。このアセチレンギリコール化合物の含有量は所望のインク乾燥時間で適宜決定されてよいが、インク組成物中、0.01～5質量%が好ましい。10

なお、界面活性剤は単独で浸透剤として用いても良いが、界面活性剤と上述の浸透溶剤を併用した場合は、浸透剤の総量を減らすことができる、界面活性剤の気泡性を低減できる等、特に好ましい。

【0039】

<水>

水は、本発明のインク組成物を水性インク組成物とする場合に、その中心となる媒体であり、本発明に好ましい水は、イオン性の不純物を極力低減することを目的として、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、又は超純水を用いることができる。また、紫外線照射、又は過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いると、インク組成物を長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止することができるので好適である。水の使用量は20～80質量%が好ましく、30～70質量%がより好ましい。20

【0040】

<その他の成分>

本発明の水性インクの成分は上述の通りであるが、さらに必要に応じてインクジェット記録方法用インク組成物に用いられる添加物を加えることもできる。必要に応じて加える添加物としては、酸化防止剤・紫外線吸収剤、防腐剤・防かび剤などが挙げられる。

【0041】

酸化防止剤・紫外線吸収剤としては、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩等、チバガイギー社製のTinuvin328、900、1130、384、292、123、144、622、770、292、Irgacor252、153、Irganox1010、1076、1035、MD1024（商品名）など、あるいはランタニドの酸化物等が用いられる。30

【0042】

防腐剤・防かび剤としては、例えば安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ジベンジソチアゾリン-3-オンなどの中から選ぶことができる。40

【0043】

本発明のインクジェット記録方法は、上述の黒色インク組成物を微細なノズルより液滴として吐出して、その液滴を記録媒体に付着させる方法であればいかなる方法も使用することができる。その幾つかを説明すると、先ず静電吸引方式があり、この方式はノズルとノズルの前方に置いた加速電極の間に強電界を印可し、ノズルからインクを液滴状で連続的に噴射させ、インク滴が偏向電極間に飛翔する間に印刷情報信号を偏向電極に与えて記録する方式、あるいはインク滴を偏向することなく印刷情報信号に対応して噴射させる方式がある。

【0044】

10

20

30

40

50

第二の方法としては、小型ポンプでインク液に圧力を加え、ノズルを水晶振動子等で機械的に振動させることにより、強制的にインク滴を噴射させる方式である。噴射したインク滴は噴射と同時に帯電させ、インク滴が偏向電極間を飛翔する間に印刷情報信号を偏向電極に与えて記録する。

【0045】

第三の方法は圧電素子を用いる方式であり、インク液に圧電素子で圧力と印刷情報信号を同時に加え、インク滴を噴射・記録させる方式である。

【0046】

第四の方式は熱エネルギーの作用によりインク液を急激に体積膨張させる方式であり、インク液を印刷情報信号に従って微小電極で加熱発泡させ、インク滴を噴射・記録させる方式である。

10

【0047】

以上の様な種々のインクジェット記録方式の内、特に10m/s以下の比較的低速のインク吐出速度での印刷方法と本発明のインク組成物を組み合わせることで、吐出ノズルへのインク付着を防止して安定にインクジェット記録を行うことができ、好ましい。

上記の黒色インク組成物を用いて形成された、または、上記のインクジェット記録方法で作製した記録物としては、上質紙、コート紙などの印刷物の他、例えば、光沢紙に印画した写真や透明基材上に印画した表示装置用ブラックマトリックス等が挙げられる。

20

【0048】

以下の実施例により本発明の内容を明確に説明するが、本発明の範囲は下記の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」及び「%」は特に断らない限り質量基準である。

【実施例】

【0049】

実施例1

<分散液の作成>

<AgSn合金粒子分散液(分散液A1)の調製>

純水1000mlに、酢酸銀(I)23.1g、酢酸スズ(II)65.1g、グルコン酸54g、ピロリン酸ナトリウム45g、ポリエチレングリコール(分子量3,000)2g、及びE735(商品名、ISP社製;ビニルピロリドン/酢酸ビニルコポリマー)5gを溶解し、溶液1を得た。

30

別途、純水500mlにヒドロキシアセトン36.1gを溶解して、溶液2を得た。

【0050】

上記より得た溶液1を25℃に保ちつつ激しく攪拌しながら、これに上記の溶液2を2分間かけて添加し、緩やかに6時間攪拌を継続した。すると、混合液が黒色に変化し、銀錫(AgSn)合金微粒子を得た。次いで、この液を遠心分離してAgSn合金微粒子を沈殿させた。遠心分離は、150mlの液量に小分けして、卓上遠心分離機H-103n((株)コクサン製)により回転数2,000r.p.m.で30分間行なった。そして、上澄みを捨て全液量を150mlにし、これに純水1350mlを加え、15分間攪拌してAgSn合金微粒子を再び分散させた。この操作を2回繰り返して水相の可溶性物質を除去した。

40

【0051】

その後、この液に対して更に遠心分離を行ない、微粒子を再び沈殿させた。遠心分離は前記同様の条件にて行なった。遠心分離した後、前記同様に上澄みを捨てて全液量を150mlにし、これに純水850ml及びアセトン500mlを加え、更に5分間攪拌して微粒子を再び分散させた。

【0052】

再び前記同様にして遠心分離を行ない、AgSn合金微粒子を沈殿させた後、前記同様に上澄みを捨て液量を150mlにし、これに純水150ml及びアセトン1200mlを加えて更に15分間攪拌し、AgSn合金微粒子を再び分散させた。そして再び、遠心

50

分離を行なった。このときの遠心分離の条件は、時間を90分に延ばした以外は前記同様である。その後、上澄みを捨て全液量を70mlにし、これにアセトン30mlを加えた。これをアイガーミル（アイガーミルM-50型（メディア：直径0.65mmジルコニアビーズ130g、日本アイガー（株）製）を用いて6時間分散し、銀錫（AgSn）合金微粒子分散液を得た。この微粒子がAgSn合金（ $\theta = 39.5^\circ$ ）と、Sn金属（ $\theta = 30.5^\circ$ ）から成ることをX線散乱により確認した。尚、上記の（ ）内の数字は、それぞれの（111）面の散乱角である。

【0053】

この微粒子の数平均粒子サイズの測定は、透過型電子顕微鏡JEM-2010（日本電子（株）製）により得た写真を用いて以下のようにして行なった。10

粒子100個を選び、それぞれの粒子像と同じ面積の円の直径を各粒子径とし、その100個の粒子の粒子径の平均を数平均粒子サイズとした。このとき、写真は、倍率10万倍、加速電圧200kVで撮影したものを用いた。このようにして得られた微粒子分の平均粒径は数平均粒子サイズで約25nmであった。

またこの微粒子の組成を（株）日立製作所製HD-2300+Noran製EDSを用いて、加速電圧200kVで、各々の粒子の中心15nmエリアのスペクトルを測定して求めた。結果は銀／錫モル比がほぼ3/1の合金部分77%と錫単独部分が23%からなる複合粒子であった。このほかに若干の銀単独微粒子、錫単独微粒子、銀／錫モル比がほぼ3/1の合金微粒子が見られた。20

【0054】

得られた分散液A1 40g、グリセリン10g、トリエチレングリコール2g、2-ピロリドン3g、トリエチレングリコールモノブチルエーテル4gを混合、さらにサーフィノール465（商品名、アセチレングリコール系界面活性剤、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製）1g、超純水を加えて全量を100gとして2時間攪拌、孔径約1.2μmのメンプランフィルタ（商品名、日本ミリポア・リミテッド製）にて濾過して黒色インク組成物を調製した。

【0055】

前記黒色インク組成物を圧電素子型のインクジェットプリンタとしてEM930（商品名、セイコーエプソン株式会社製）にて、10cm×10cmのベタ状の画像を、両面上質普通紙（商品名、富士ゼロックス株式会社製）に片面印刷を行った。30

【0056】

実施例2

実施例1において、分散液A1の調製に用いた酢酸銀（I）及び酢酸スズ（II）の量をそれぞれ58.8gと19.8gに変更した分散液（分散液A2）を用いること以外、実施例1と同様にして黒色インク組成物を調製し、印刷を行った。

上記の分散液A2における分散平均粒径は数平均粒子サイズで約25nmであった。また、分散液A2における微粒子は、銀／錫モル比がほぼ3/1の合金部分95%と錫単独部分が5%からなる複合粒子であった。このほかに若干の銀粒子、錫粒子および銀と錫の合金粒子がみられた。

【0057】

比較例1

15.0gのカーボンブラック、15.0gの分散樹脂（ジョンクリルJ-61J（商品名）、樹脂成分30.5%、ジョンソンポリマー（株））及び70.0gのイオン交換水を予備混合して混合溶液とし、それから、分散機としてサンドグラインダーミルを用い、分散メディアとして1.0mmのジルコニアビーズを用いて、上記混合溶液を2時間分散した。分散工程終了後、ジルコニアビーズを分離して顔料分散液B1を得た。40

【0058】

実施例1の分散液A1を上記分散液B1に変えた以外は実施例1と同様にして黒色インク組成物を調製し、印刷を行った。

【0059】

10

20

30

40

50

比較例 2

平均アスペクト比 2.2 の銀微粒子 19.8 g と、ポリビニルピロリドン（アイエスピード・ジャパン社製； P V P - K 15（商品名））1.05 g と、純水 79.15 g を混合した。これを、超音波分散機（Ultrasonic generator mode 1 US-6000 ccvp（商品名）、ニッセイ社製）を用いて分散し、円相当径 100 nm の銀微粒子分散液 B 2 を得た。

【0060】

実施例 1 の分散液 A 1 を分散液 B 2 に変えた以外は実施例 1 と同様にして黒色インク組成物を調製し、印刷を行った。

【0061】

実施例および比較例の黒色インク組成物（以下、単に「インク」という）について、下記の評価方法に基づき、評価試験を行い、結果を表 1 に併せて示した

[評価方法]

<光学濃度>

ブラック 100 % のベタ部分の光学濃度を測定した。なお光学濃度の測定は、X-Rite 939（商品名）（X-Rite 社製）を用いて行った。

【0062】

<光沢>

実施例および比較例で得られた印刷物について、ブラック 100 % のベタ部分の金属光沢を目視で評価した。

；金属光沢なし

；若干光沢があるが問題なし

×；金属特有の光沢があり、違和感がある。

【0063】

<インクの目詰まり>

前記インクジェットプリンタにてインクの目詰まりの評価を行った。

：目詰まりなし（連続一時間以上、インクの吐出が安定）

×：目詰まりあり（連続一時間以内でインクの吐出が不安定）

【0064】

<総合評価>

記録物としての評価を以下の判断基準をもとに行った。

：発色性が高く金属光沢がなくインクの目詰まりのないもの。

×：発色性、金属光沢、インクの目詰まりの何れかに難あり。

【0065】

【表 1】

表1

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
光学濃度	1.32	1.31	1.18	1.32
金属光沢	○	△	○	×
インクの目詰まり	○	○	×	○
総合評価	○	○	×	×

【0066】

表 1 に示したように、カーボンブラックを用いた比較例 1 のインクは光学濃度が低かった。また、銀粒子を用いた比較例 2 のインクは光学濃度は高いが金属光沢があった。これに対して実施例 1 および 2 のインクは、顔料体積濃度が同等でも、高い光学濃度を保持す

10

20

30

40

50

ることができ、かつ金属特有の光沢がなく耐目詰まり性に優れ、良好な印画品質が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明の黒色インク組成物は、ページプリンター、カラープリンター（複数色カラー、フルカラー）、また、ラインヘッドを用いた高速ページプリンターに好適に使用できる。

【0068】

本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2006/315567
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. C09D11/00 (2006.01) i, B41J2/01 (2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C09D11/00-11/20, B41J2/01		
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 1971-2006 Registered utility model specifications of Japan 1996-2006 Published registered utility model applications of Japan 1994-2006		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPIDS (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-81837 A (Nissin Steel Co., Ltd) 1998.03.31, claims, 【0008】、【0017】 - 【0019】、example 2 (Family:none)	1-10
A	JP 11-323223 A (Oike & Co., Ltd) 1999.11.26, Claims (Family:none)	6, 7, 9
A	JP 11-343436 A (Oike & Co., Ltd) 1999.12.14, Claims (Family:none)	6, 7, 9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 </p> <p>"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</p>		
Date of the actual completion of the international search 04.10.2006	Date of mailing of the international search report 17.10.2006	
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Soichi Yushina	4V 9363 Telephone No. +81-3-3581-1101 Ext. 3483

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF, BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK ,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

F ターム(参考) 4J037 AA04 AA06 DD05 EE28 FF05
4J039 BA06 BD02 BE01 BE12 BE22 EA19 EA35 EA46 GA24