

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4942933号
(P4942933)

(45) 発行日 平成24年5月30日 (2012.5.30)

(24) 登録日 平成24年3月9日 (2012.3.9)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 11/00 (2006.01)
 B 4 1 J 2/01 (2006.01)
 B 4 1 M 5/00 (2006.01)
 C O 8 K 7/00 (2006.01)
 C O 8 K 9/06 (2006.01)

C O 9 D 11/00
 B 4 1 J 3/04 I O 1 Y
 B 4 1 M 5/00 E
 C O 8 K 7/00
 C O 8 K 9/06

請求項の数 5 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-544123 (P2004-544123)
 (86) (22) 出願日 平成15年10月9日 (2003.10.9)
 (65) 公表番号 特表2006-503139 (P2006-503139A)
 (43) 公表日 平成18年1月26日 (2006.1.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/011189
 (87) 国際公開番号 W02004/035684
 (87) 国際公開日 平成16年4月29日 (2004.4.29)
 審査請求日 平成18年10月3日 (2006.10.3)
 (31) 優先権主張番号 02405888.5
 (32) 優先日 平成14年10月17日 (2002.10.17)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテ
 ッド
 C i b a H o l d i n g I n c .
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ
 クシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット印刷法による基材の印刷方法及びインクジェット印刷法用水性インク組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 平均粒径が $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の金属または非金属無機プレートレット形状粒子、
 b) 分散剤および
 c) バインダー

を含む、インクジェット印刷法用水性インク組成物であって、
 プレートレット形状粒子が SiO_z (式中、 $0.95 \leq z \leq 2.0$) で被覆されたアルミ
 ニウムフレークであるか、または
 プレートレット形状粒子が、

(a1) 透明な材料または金属反射材料からなるコアおよび

(a2) ケイ素に対する酸素の平均モル比が 0.03 以上 0.95 未満である酸化ケイ
 素 (SiO_x 層) 1 種以上からなる 1 層以上の被膜
 を含む顔料である、
 インクジェット印刷法用水性インク組成物。

【請求項 2】

顔料が次の層構造

(a3) SiO_z 、

(a2) ケイ素に対する酸素の平均モル比が 0.03 以上 0.95 未満である酸化ケイ
 素 1 種以上からなる 1 層以上の被膜、

(a1) 透明な材料または金属反射材料からなるコアおよび

10

20

(a2) ケイ素に対する酸素の平均モル比が 0.03 以上 0.95 未満である酸化ケイ素 1 種以上からなる 1 層以上の被膜、

(a3) SiO_z 、

または

(a4) 屈折率が 1.65 よりも高い、固体絶縁材料からなる被膜、

(a3) SiO_z 、

(a2) ケイ素に対する酸素の平均モル比が 0.03 以上 0.95 未満である酸化ケイ素 1 種以上からなる 1 層以上の被膜、

(a1) 透明な材料または金属反射材料からなるコアおよび

(a2) ケイ素に対する酸素の平均モル比が 0.03 以上 0.95 未満である酸化ケイ素 1 種以上からなる 1 層以上の被膜、

(a3) SiO_z 、

(a4) 屈折率が 1.65 よりも高い、固体絶縁材料からなる被膜、
を有する、請求項 1 記載の水性インク組成物。

【請求項 3】

プレートレット形状粒子が、

(a) ケイ素に対する酸素の平均モル比が 0.03 以上 0.95 未満である酸化ケイ素 (SiO_x 層) 1 種以上からなるコア、
を含む光沢顔料である、請求項 1 記載の水性インク組成物。

【請求項 4】

プレートレット形状粒子が、

(b) SiO_z 層 (式中、 $0.95 < z < 2.0$)、
を更に含む光沢顔料である、請求項 3 記載の水性インク組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の水性インク組成物で基材を印刷する工程を含む、インクジェット印刷法により平坦な基材を印刷する方法。

【発明の詳細な説明】

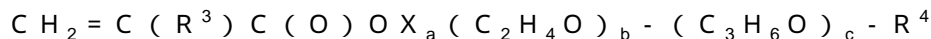
【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット印刷法により基材、たとえば紙、プラスチックフィルムまたは紡織繊維材料を印刷する方法、およびこの方法で使用するインク組成物に関する。

【0002】

US-B-6,433,117 には、一般式



(式中、 $a = 0$ または 1 であり、 $a = 1$ の場合、 X は炭素原子数 1 ~ 9 のアルキル、アリール、またはアルカリール二基接続基であり、 b および c は独立に 0 ~ 100 の範囲から選択され、ただし b および c は同時に 0 とはならず、 R^3 は H または CH_3 であり、 R^4 は好ましくは PO_3H_2 である) で表されるモノマーの重合体を 1 種以上含むコポリマー分散剤を含有する水性インクジェットインクが記載されている。

【0003】

DE-A-19727767 には、有機または無機顔料微粒子を 1 種以上含む放射線硬化性インクジェットインクが記載されている。無機顔料の例として干渉顔料が言及されている。好ましくは 95%、特に好ましくは 99% の顔料が粒子サイズ 1 μm 以下である。

【0004】

有機顔料は耐光堅牢度の点で染料より優れているが、水性インク組成物中での分散について、またそれからの非分散性凝集物の除去について問題が起こる。

【0005】

驚くべきことには、平均粒径が 2 ~ 20 μm 、特に 3 ~ 15 μm である金属または非金属無機のプレートレット (platelet) 形状粒子は、たとえば振盪により水性インク組成物中に容易に分散でき、粒子は沈降していても容易に再分散できることが今や見出された。

【0006】

したがって、本発明は、

A) 平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上の金属または非金属無機プレートレット形状粒子、

B) 分散剤および C) バインダーを含む水性インク組成物、

ならびに、上述の水性インク組成物を用いてインクジェット印刷法により基材を印刷する工程を含む基材の印刷方法に関する。

【0007】

金属または非金属無機のプレートレット形状粒子または顔料は、エフェクト顔料（特に金属エフェクト顔料または干渉顔料）であり、すなわち、塗装媒体に色を付与するほかに、追加の特性、たとえば色（フロップ）、ラスター（表面光沢ではない）またはテクスチャーの角度依存を付与する顔料である。金属エフェクト顔料では、方向が配向した顔料粒子で実質的に配向した反射が起こる。干渉顔料の場合、色付与効果（colour-imparting effect）は、高屈折性薄層中での光の干渉現象によるものである。

【0008】

平均粒径は電子顕微鏡により測定する。プレートレット形状粒子の平均粒径またはサイズグレードは、（テスト）篩い分け機、たとえば振動篩い分け機「Analysette 3」PRO型（Fritsch）によって、ISO 3310-3に記載の $100\text{ }\mu\text{m}$ 、開口サイズ $5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、 $15\text{ }\mu\text{m}$ および $20\text{ }\mu\text{m}$ のミクロ精密篩を用いて、本発明により調節することができる。この目的のために、テスト篩い分け機中で、網目の大きさが下向き方向に小さくなるように、2個の篩の一方を他方より上に配置する。これは、装置中で上部の篩を通った材料が次の篩上に落ちることを意味する。この結果、一定の数の粒子が個々の篩上に保持される。それらの粒子のサイズグレードは、上部の篩の網目の大きさ（ $10\text{ }\mu\text{m}$ 、 $15\text{ }\mu\text{m}$ または $20\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $15\text{ }\mu\text{m}$ または $20\text{ }\mu\text{m}$ ）および受けの篩の網目の大きさ（ $5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m}$ または $15\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ または $10\text{ }\mu\text{m}$ ）により特定される。

【0009】

本発明の好適な実施態様では、金属フレーク、特に銀フレークおよびアルミニウムフレークをプレートレット形状粒子として用いた水性インク組成物を使用する。このような金属フレーク、特に銀フレークを用いて、導電性インクを製造することができる。

【0010】

用語「 $0.95 \leq z \leq 2.0$ の SiO_z 」は、酸化ケイ素層のケイ素に対する酸素のモル比が平均値で $0.95 \sim 2.0$ であることを意味する。酸化ケイ素層の組成は、ESCA（electron spectroscopy for chemical analysis）により測定することができる。

【0011】

用語「 $0.03 \leq x \leq 0.95$ の SiO_x 」は、酸化ケイ素層のケイ素に対する酸素のモル比が平均値で $0.03 \sim 0.95$ であることを意味する。酸化ケイ素層の組成は、ESCA（electron spectroscopy for chemical analysis）により測定することができる。

【0012】

本発明によれば、用語「アルミニウム」はアルミニウムおよびアルミニウム合金を含む。アルミニウム合金は、たとえば、G. Wassermann in Ullmanns Enzyklopadie der Industriellen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Band 7, S. 281 to 292に記載されている。特に好適なのは、W000/12634の10～12頁に記載されている耐食性アルミニウム合金であり、これはアルミニウムのほかに、ケイ素、マグネシウム、マンガン、銅、亜鉛、ニッケル、バナジウム、鉛、アンチモン、スズ、カドミウム、ビスマス、チタン、クロムおよび/または鉄を20重量%未満、好ましくは10重量%未満の量で含む。

【0013】

アルミニウムフレークは、次の工程 a)（可動の）キャリア上に分離剤を蒸着して分離剤層を生成し、

b) 分離剤層の上にアルミニウム層を蒸着し、

c) 溶剤中で分離剤層を溶解し、次いで

10

20

30

40

50

d) 溶剤からアルミニウムフレークを分離すること

を含む方法（たとえばW000/18978、W002/090613、W003/90613、US-B-6,270,840、US-A-4,321,087参照）によって得るのが好ましい。

【0014】

上述した方法は、面平行度の度合いが高く、規定された厚さが平均厚さの $\pm 10\%$ 、好ましくは $\pm 5\%$ の範囲にあるアルミニウムフレークが得られる。

【0015】

アルミニウムフレークは、平均直径が $2\mu\text{m}$ 以上、特に $2\sim 20\mu\text{m}$ 、さらに特に $3\sim 15\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $5\sim 15\mu\text{m}$ である。アルミニウムフレークの厚さは、通常 $10\sim 150\text{nm}$ 、特に $10\sim 100\text{nm}$ 、さらに特に $30\sim 60\text{nm}$ である。

10

【0016】

水性インクジェット組成物中でアルミニウム顔料を使用可能にするために、これらの顔料を水による腐食から保護する必要がある。R. Besold, Aluminumpigmente für wässrige Beschichtungen-Widerspruch oder Wirklichkeit?, Farbe + Lack 97 (1991) 311 - 314によれば、アルミニウム顔料の安定化について2つのグループに分けることができる多数の方法が知られている。

- 顔料表面へのコロージョンインヒビターの吸着

- リン酸エステル：DE-A-3020073、EP-A-170474、EP-A-133644、US-A-4,565,716、US-A-4,808,231、

- ホスフェートおよびホスファイト：US-A-4,565,716、US-A-4,808,231、EP-A-240367、

20

- パナジン酸塩：EP-A-305560、EP-A-104075、

- クロム酸塩：US-A-2,904,523、US-A-4,693,754、EP-A-259592、

- ダイマー酸：DE-A-3002175、ならびに

- 連続した無機保護層での顔料の閉じこめ：

- SiO_2 ：US-A-2,885,366、US-A-3,954,496、

- Fe_2O_3 ：DE-A-3003352、

- TiO_2 ：DE-A-3813335、

または有機保護層：

- DE-A-3630356、DE-A-3147177、EP-A-477433、特にリン酸で変性した樹脂：EP-A-170474、CA-A-1,273,733、AT-A-372696、DE-A-3807588、EP-A-319971

30

【0017】

(多層化) フィルムからアルミニウム顔料を製造するために、まず溶剤を用いて全ての分離剤層を溶解し、基材のフィルムをはがし、適当な洗浄およびろ過の後に、結果として生成するフィルムの断片を微粉碎する。フィルムの断片の顔料サイズへの微粉碎は、液体媒体中で超音波によって、または高速スターラを用いる機械的手段によって、または断片を乾燥した後ロータリー分級機を備えたエアジェットミルを用いて実施する。顔料微粉碎を液体媒体中で行うか乾燥状態で行うかによるが、粒子サイズは $5\sim 60\mu\text{m}$ 、好ましくは $12\sim 36\mu\text{m}$ が得られる、アルミニウム顔料の自由金属表面は、微粉碎工程のときまたはその後の工程の際に、上述の方法の1つによって（EP-A-826745を参照）不動態化保護層で覆われる。

40

【0018】

本発明の別の好適な実施態様では、使用するプレートレット形状粒子が SiO_2 、特に SiO_2 で被覆されたアルミニウムフレークである水性インク組成物を用いる。

【0019】

SiO_2 、特に SiO_2 で被覆されたアルミニウムフレークは、通常、平均直径が $2\mu\text{m}$ 以上、特に $2\sim 20\mu\text{m}$ 、さらに特に $3\sim 15\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $5\sim 15\mu\text{m}$ の粒子である。顔料の厚さは、通常 $30\text{nm}\sim 0.5\mu\text{m}$ 、特に $30\sim 500\text{nm}$ 、さらに特に $40\sim 300\text{nm}$ であり、粒子は実質的に平行な2面を有し、この面の間の距離がコアの最も短い軸であるアルミニウムコアを有し、これらの平行な面または表面全体に付着された SiO_2

50

SiO_2 層、場合によりさらなる層を有する。さらなる層は、平行な面または表面全体に付着することができる。アルミニウム層の厚さは、通常10nm～150nm、特に10nm～100nm、さらに特に30～60nmである。 SiO_z 層の厚さは、通常10nm～175nm、特に15nm～100nm、さらに特に15～80nmである。

【0020】

特に好適な実施態様では、本発明は、上面、下面、および1面以上の側面を有し、厚さが30nm～60nm、特に30～50nmであるアルミニウム層、ならびに、該上面および該下面のそれぞれの上にあるが該1面以上の側面上にはない SiO_z 層($0.95 \leq z \leq 2.0$ 、特に $1.1 \leq z \leq 2.0$ 、さらに特に $1.4 \leq z \leq 2.0$ 、最も好ましくは $z = 2$)を厚さ15～80nm、特に10～25nmで含むプレートレット形状アルミニウム粒子に関する。アルミニウムフレークは、平均直径が2μm以上、特に2～20μm、さらに特に3～15μm、最も好ましくは5～15μmである。

【0021】

本発明のアルミニウムフレークは均一な形状ではない。それでも、簡潔に説明するため、フレークは「直径」を有するものとして参照する。アルミニウムフレークは、面平行度が高く、規定された厚さが平均厚さの±30%、特に±10%の範囲にある。アルミニウムフレークの厚さは60～220nm、特に50～100nmである。本発明では、フレークの直径は好ましくは2～20μmの範囲、より好ましくは約3～15μmの範囲にあるのが好ましい。したがって、本発明のフレークのアスペクト比は、好ましくは約9～335の範囲、より好ましくは約30～300の範囲にある。

【0022】

SiO_2 層を湿式化学法によりアルミニウムフレークに付着する場合、たとえば、DE-A-19501307、US-B-5,763,086、DE-A-4405492(実施例1、テトラエトキシシラン)、DE-A-437752(CVD法、有機ケイ素化合物の気相分解)、DE-C-4414079(CVD法、窒素を含有するがアルカノイルオキシ基は含有しないケイ素化合物の分解、特に3-アミノプロピルトリエトキシシランの分解)、US-A-2,885,366(水ガラス溶液)に記載されているように、アルミニウムフレークの表面全体を SiO_2 層で覆う。

【0023】

SiO_z ($0.95 \leq z \leq 2.0$)で被覆されたアルミニウムフレークは次の工程
 a)(可動の)キャリア上に分離剤を蒸着して分離剤層を生成し、
 b)分離剤層上に SiO_y 層($0.95 \leq y \leq 1.80$)を蒸着し、
 c)工程b)で得られた SiO_y 層上にアルミニウム層を蒸着し、
 d)工程c)で得られたアルミニウム層上に SiO_y 層($0.95 \leq y \leq 1.80$ 、特に $1.00 \leq y \leq 1.80$ 、さらに特に $1.10 \leq y \leq 1.50$)を蒸着し、
 e)溶剤中で分離剤層を溶解し、次いで
 f)溶剤から SiO_y で被覆されたアルミニウムフレークを分離すること
 を含む方法(たとえばUS-B-6,270,840、WO00/18978、WO02/090613、WO03/90613参照)によって得るのが好ましい。

【0024】

上述した方法は、面平行度の度合いが高く、規定された厚さが平均厚さの±10%、好ましくは±5%の範囲にある SiO_y で被覆されたアルミニウムフレークが得られる。

【0025】

フィルム断片の顔料サイズへの微粉碎は、たとえば、液体媒体中で超音波によって、または高速スターを用いる機械的手段によって、または断片を乾燥した後ロータリー分級機を備えたエアジェットミルを用いて実施することができる。顔料微粉碎を液体媒体中で行うか乾燥状態で行うかによるが、微粉碎工程のときまたはその後の工程の際に、上述の方法の1つによって、アルミニウム顔料の自由金属表面の不動態化を行う。

【0026】

本発明による別の好ましい干渉顔料は、上述した方法と同様に製造することができ、次の層構造：半不透明な金属薄層(クロム、ニッケル)/絶縁体層(SiO_2 、 MgF_2 、A

10

20

30

40

50

I_2O_3) / 反射金属層 (アルミニウム) / 絶縁体層 / 半不透明な金属薄層、特にクロム / SiO_2 / アルミニウム / SiO_2 / クロムおよびクロム / MgF_2 / アルミニウム / MgF_2 / クロム (US-A-5,059,245) ; T M T M T M T または T M T M T [式中、 M は半透明の金属層、特にアルミニウムまたはアルミニウム基材金属層であり、 T は透明な低屈折率絶縁体であり、 M は高反射の不透明なアルミニウムまたはアルミニウム基材層である]、特に $\text{SiO}_2 / \text{Al} / \text{SiO}_2 / \text{Al} / \text{SiO}_2$ および $\text{SiO}_2 / \text{Al} / \text{SiO}_2 / \text{Al} / \text{SiO}_2 / \text{Al} / \text{SiO}_2 / \text{Al} / \text{SiO}_2$ (US-A-3,438,796) を有する。

【 0 0 2 7 】

本発明は、使用する顔料が EP-B-803,549 および PCT/EP03/09296 に記載されているものである水性インク組成物にも関する。

10

【 0 0 2 8 】

すなわち、インク組成物中で、(a 1) 実質的に透明な材料または金属反射材料からなるコアと、

(a 2) ケイ素に対する酸素の平均モル比が 0 . 0 3 以上 0 . 9 5 未満である酸化ケイ素 1 種以上から実質になる 1 層以上の被膜とを含む顔料を用いる。層 (a 2) は式 : SiO_x (式中、 $0 . 0 3 \leq x < 0 . 9 5$ 、特に $0 . 0 5 \leq x \leq 0 . 5 0$ 、極めて特に $0 . 1 0 \leq x \leq 0 . 3 0$) で表すこともできる。

【 0 0 2 9 】

次の層構造 (a 3) SiO_z 、特に SiO_2 、(a 2) SiO_x (式中、 $0 . 0 3 \leq x < 0 . 9 5$ 、特に $0 . 0 5 \leq x \leq 0 . 5 0$ 、極めて特に $0 . 1 0 \leq x \leq 0 . 3 0$)、

20

(a 1) 実質的に透明な材料または金属反射材料からなるコアおよび

(a 2) SiO_x (式中、 $0 . 0 3 \leq x < 0 . 9 5$ 、特に $0 . 0 5 \leq x \leq 0 . 5 0$ 、極めて特に $0 . 1 0 \leq x \leq 0 . 3 0$)、

(a 3) SiO_z 、特に SiO_2 、

または

(a 4) 組成が被膜 (a 3) の組成とは異なる、所望の固体材料からなる被膜、

(a 3) SiO_z 、特に SiO_2 、

(a 2) SiO_x (式中、 $0 . 0 3 \leq x < 0 . 9 5$ 、特に $0 . 0 5 \leq x \leq 0 . 5 0$ 、極めて特に $0 . 1 0 \leq x \leq 0 . 3 0$)、

(a 1) 実質的に透明な材料または金属反射材料からなるコアおよび

30

(a 2) SiO_x (式中、 $0 . 0 3 \leq x < 0 . 9 5$ 、特に $0 . 0 5 \leq x \leq 0 . 5 0$ 、極めて特に $0 . 1 0 \leq x \leq 0 . 3 0$)、

(a 3) SiO_z 、特に SiO_2 、

(a 4) 組成が被膜 (a 3) の組成とは異なる、所望の固体材料からなる被膜、を有する顔料の使用が好ましい。

【 0 0 3 0 】

コアが金属反射材料からなる場合、材料は Ag 、 Al 、 Au 、 Cu 、 Cr 、 Ge 、 Mo 、 Ni 、 Si 、 Ti 、 Zn 、これらの合金、グラファイト、 Fe_2O_3 および MoS_2 から選択するのが好ましい。特に Al が好ましい。

【 0 0 3 1 】

40

コアが透明な材料からなる場合、材料はマイカ、 SiO_z (式中、 $1 . 1 0 \leq z \leq 2 . 0$ 、特に $1 . 4 0 \leq z \leq 2 . 0$)、 SiO_2 および $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ 混合物から選択するのが好ましい。特に二酸化ケイ素が好ましい。

【 0 0 3 2 】

被膜 (a 4) の材料は、「高」屈折率、すなわち屈折率が約 1 . 6 5 よりも高い、好ましくは約 2 . 0 よりも高い、最も好ましくは約 2 . 2 よりも高い、絶縁材料であるのが好ましく、これをケイ素 / 酸化ケイ素基材の表面全体に付着する。このような絶縁材料の例として、硫化亜鉛 (ZnS)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、二酸化チタン (TiO_2)、炭素、酸化インジウム (In_2O_3)、インジウム酸化スズ (ITO)、五酸化タンタル (Ta_2O_5)、酸化クロム (Cr_2O_3)、酸化セリウム (CeO

50

$_2$)、酸化イットリウム(Y_2O_3)、酸化ユウロピウム(Eu_2O_3)、酸化鉄(酸化鉄(II)/鉄(III))(Fe_3O_4)、酸化鉄(III)(Fe_2O_3)など)、窒化ハフニウム(HfN)、炭化ハフニウム(HfC)、酸化ハフニウム(HfO_2)、酸化ランタン(La_2O_3)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化ネオジム(Nd_2O_3)、酸化プラセオジム(Pr_6O_{11})、酸化サマリウム(Sm_2O_3)、三酸化アンチモン(Sb_2O_3)、一酸化ケイ素(SiO)、三酸化セレン(Se_2O_3)、酸化スズ(SnO_2)、三酸化タングステン(WO_3)、またはこれらの組合せがある。絶縁体は、好ましくは金属酸化物であり、金属酸化物は単独の酸化物または酸化物の混合物とすることができ、吸収特性のあるまたはない、たとえば TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO 、 SiO_2 、 SnO_2 、 GeO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Cr_2O_3 、 $PbTiO_3$ 、 CuO 、またはこれらの混合物であり、 TiO_2 および ZrO_2 が特に好ましい。

10

【0033】

被膜(a4)、特に TiO_2 層の上に、低屈折率の金属酸化物、たとえば SiO_2 、 Al_2O_3 、 $AlOOH$ 、 B_2O_3 、またはこれらの混合物、好ましくは SiO_2 を付着することにより、色がより濃くより透明な顔料を得ることが可能である(WO93/08237)。さらなる被膜は、本質的に天候および光に対して安定化する目的で知られている、既知の方法で付着することができる。金属酸化物層は湿式化学法により付着するのが好ましく、この状況で、パールラスター顔料の製造用に開発された湿式化学被覆技術を使用することが可能である。この種の技術は、たとえば、DE-A-1467468、DE-A-1959988、DE-A-2009566、DE-A-2214545、DE-A-2215191、DE-A-2244298、DE-A-2313331、DE-A-2522572、DE-A-3137808、DE-A-3137809、DE-A-3151343、DE-A-3151354、DE-A-3151355、DE-A-3211602およびDE-A-3235017、DE-A-1959988、WO93/08237およびWO98/53001、あるいは別の特許文献や他の報文に記載されている。

20

【0034】

被覆するために基材粒子を水に懸濁させ、次に加水分解に相当でいかなる二次的沈殿も生じることなく、金属酸化物および/または金属酸化物水和物が粒子上に直接沈殿するように選択したpHで、加水分解性金属塩を1種以上加える。pHは、塩基またはアルカリの同時計量添加により常に一定に保つ。その後、顔料を分離し、洗浄し、次いで乾燥し、必要なら焼し、か焼温度は特定の被膜についてできる限り最適化する。必要なら、沈殿によりさらなる層を付着するために再懸濁する前に、個々の被膜の付着に次いで、顔料を分離し、乾燥し、必要なら焼する(US-A-6,132,873を参照)。

30

【0035】

特に好適な実施態様では、顔料は次の層構造： $SiO_x/SiO_z/SiO_x$ 、 $SiO_z/SiO_x/SiO_z/SiO_x/SiO_z$ 、特に $SiO_2/SiO_x/SiO_z/SiO_x/SiO_2$ 、 $SiO_x/Al/SiO_x$ 、 $SiO_z/SiO_x/Al/SiO_x/SiO_z$ 、特に $SiO_2/SiO_x/Al/SiO_x/SiO_2$ 、 $TiO_2/SiO_z/SiO_x/SiO_z/SiO_x/SiO_z/TiO_2$ 、特に $TiO_2/SiO_2/SiO_x/SiO_z/SiO_x/SiO_2/TiO_2$ または $TiO_2/SiO_z/SiO_x/Al/SiO_x/SiO_z/TiO_2$ 、特に $TiO_2/SiO_2/SiO_x/Al/SiO_x/SiO_2/TiO_2$ (式中、 $0.03 < x < 0.95$ 、特に $0.05 < x < 0.50$ 、および $0.95 < z < 2.0$ 、特に $1.10 < z < 2.0$)を有する。

40

【0036】

SiO_z 層は、ケイ素および石英(SiO_2)の微粉末の好ましくは化学量論混合物を、蒸発器(たとえば、DE-C-4342574およびUS 6 202 591に記載されている)中、高真空下、 1300 より高温に加熱することにより得るのが好ましい。反応生成物は一酸化ケイ素ガスであり、これを真空下、通過するキャリア上に直接導き、そこで SiO_y (式中、 $1 < y < 1.8$ 、特に $1.1 < y < 1.5$)として凝縮させる。超高真空下以外の数 10^{-2} Paの産業用の真空中では、蒸発した SiO は常に SiO_y として凝縮するが、それは高真空装置は、表面からガスが放出する結果、蒸発温度で易反応性の SiO と反応する水蒸気を常に微量含有するからである。 SiO_y 層は、酸化加熱処理によって SiO_2 層に転化す

50

ることができる。この目的で知られている方法が使用できる。空気または別の酸素含有ガスが、200 より高い、好ましくは400 より高い、特に500～1000 の温度で、ばら材料の形態のまたは流動床中の面平行体を数時間通過する。

【0037】

数 10^{-2} Paの産業用の真空下で、SiOの代わりにSiが蒸発したら、等モルより少ない酸素含量である酸化ケイ素、すなわち SiO_x ($0.03 < x < 0.95$ 、特に $0.05 < x < 0.5$ 、さらに特に $0.1 < x < 0.3$) が得られ、薄層中でも高い屈折率と共に酸化に対して驚くほど高い安定性を有する。それらの SiO_x 層は約2nmの領域に自然の酸化物フィルムを有する。酸素の存在下、150～500、好ましくは175～300 に加熱すると、予期せざることに極めて薄い、たとえば約20nmの厚さの表面二酸化ケイ素層をもたらし、これは層シーケンス $SiO_2/SiO_x/SiO_z/SiO_x/SiO_2$ ($1.0 < z < 2.0$ 、特に $1.1 < z < 2.0$) を有する構造の製造に非常に適当な方法である。より厚い二酸化ケイ素層が望ましいなら、上述したように、 SiO_y の蒸着およびこれらの酸化加熱処理によって、都合よく製造することができる。

10

【0038】

本発明で用いる、EP-B-803549及びPCT/EP03/09296に記載されている顔料は、通常、平均直径が2μm以上、特に2～20μm、さらに特に3～15μmである粒子である。顔料の厚さは通常20nm～1.5μm、好ましくは200～500nmであり、粒子は、実質的に平行な2面を有し、この面の間の距離がコアの最も短い軸である、好ましくは SiO_2 またはアルミニウムのコアを有し、その平行な面に付着された SiO_2 層、場合によりさらなる層を有する。さらなる層は、平行な面または表面全体に付着することができる。

20

【0039】

顔料はEP-B-803549およびPCT/EP03/09296に記載の方法により製造する。顔料の微粉碎および分級を通常の方法、たとえば超音波、高速スターラを用いる細砕、空気分離、篩い分けなどによって行う。

【0040】

SiO_x 層の厚さは通常5～200nm、好ましくは5～100nmである。 SiO_2 層の厚さは通常1～500nm、好ましくは100～350nmである。層(a4)、特に TiO_2 層の厚さは、通常1～200nm、好ましくは10～150nmである。

【0041】

30

インク組成物中でEP-B-803549およびPCT/EP03/09296に記載されている顔料を使用することにより、金属外観を有するか視角により変化する色を有する(フロップ効果)インク組成物を得ることが可能である。

【0042】

好ましくは、コア、Alまたは SiO_2 に、ミラーイメージで配列した SiO_x 層、 SiO_2 層および層(a4)は、いずれの場合も同じ層厚さを有する。本発明のさらなる配列では、支持層は異なる層厚さを持つ金属酸化物により両側を囲まれていてもよい。

【0043】

本発明はさらに、使用する顔料がPCT/EP03/02196に記載されているものである、水性インク組成物に関する。すなわち、それらは組成物中で用いられ、顔料は

40

- (a) ケイ素に対する酸素の平均モル比が0.03以上0.95未満である酸化ケイ素(SiO_x) 1種以上から実質的になるコア、
- (b) 場合により SiO_z 層(式中、 $0.95 < z < 2.0$ 、特に $1.1 < z < 2.0$ 、さらに特に $1.4 < z < 2.0$)、特に SiO_2 層、
- (c) 場合により、粒子の最大可視反射波長での透明度が50～100%で、複素屈折率

【0044】

【化3】

$$\tilde{N} = n + ik$$

【0045】

が条件

【0046】

【化4】

$$\sqrt{n^2 + k^2} \geq 1.5$$

10

【0047】

を満たすD^M層であって、実質的に、炭素、有機化合物、金属、絶縁体またはこれらの混合物で構成され、コア上にあるか、SiO_z層が存在するならばSiO_z層によりコアから隔てられるD^M層、を含む。

【0048】

この実施態様では、本発明は粒子の平均直径が2 μm以上、特に2 ~ 20 μm、さらに特に3 ~ 15 μmである顔料に関する。顔料の厚さは通常20 nm ~ 1.5 μm、好ましくは200 ~ 500 nmであり、粒子は実質的に平行な2面があり、この面の間の距離がコアの最も短い軸であるSiO_xコアを有し、場合により平行な面または表面全体に付着したSiO_z層および/またはD^M層を有する。ここで、

20

- コアSiO_xは厚さが20 ~ 350 nmおよび0.03 < x < 0.95であり、
- コアに付着したSiO_z層は厚さが2 ~ 500 nmであり、
- D^M層は粒子の最大可視反射波長での透明度が50 ~ 100 %であり、複素屈折率

【0049】

【化5】

$$\tilde{N} = n + ik$$

30

【0050】

が条件

【0051】

【化6】

$$\sqrt{n^2 + k^2} \geq 1.5$$

【0052】

を満たし、厚さが5 ~ 300 nmである。

【0053】

40

複素屈折率

【0054】

【化7】

$$\tilde{N}$$

【0055】

(CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82nd Edition, pages 12-133) は、たとえばエリブソメトリー(R. M. A. Azzam & N. M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, North Holland, New Amsterdam 1997) により測定することができる。SiO_z層お

50

よび/または D^M 層は、それらの化学組成および化学量論ならびにそれらの厚さの両方に関して、コア S^D のまわりに対称に配列するのが好ましく、最大直径平面に対称平行な平面を有する。場合による層、 SiO_z および/または D^M に加えて、所望のさらなる層が存在してもよい。本発明による組成物は、 SiO_z または D^M 1層以上を有する粒子、特に SiO_z 層1層以上を有する粒子、また特に SiO_z 1層と D^M 1層を有する粒子が好ましい。したがって、次の層シーケンス： $SiO_z / SiO_x / SiO_z$ 、特に $SiO_2 / SiO_x / SiO_2$ および $D^M / SiO_z / SiO_x / SiO_z / D^M$ 、特に $D^M / SiO_2 / SiO_x / SiO_2 / D^M$ を有する粒子がさらに特に好ましい。

【0056】

コア中のケイ素は通常、ケイ素100原子%当り、3~95原子の%酸素、特に5~50原子%の酸素、さらに特に10~30原子%の酸素と結合している。 SiO_z 層の厚さは少なくとも約2nmの自然の酸化物層の厚さと同じであり、10~350nmの厚さが好ましい。 D^M 層の厚さは特に20~200nm、さらに特に30~100nmである。

【0057】

D^M 層に有用な材料の例として、金属、たとえばAg、Al、Au、Cu、Co、Cr、Fe、Ge、Mo、Nb、Ni、Si、Ti、V、これらの合金、無機もしくは有機顔料または着色剤、グラファイトおよびEP-A-982 376に開示されているようなグラファイト類似化合物、 MoS_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO 、 SnO_2 、 GeO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 $PbTiO_3$ 、 CuO などの金属酸化物、これらの混合物などが含まれる。 D^M 層は、たとえば、従来の定義による抵抗率が $10^{10} \cdot cm$ 以上である多くの絶縁体のいずれか一つからなるが、これらは同様に当業者に極めてよく知られている。 D^M 層の透明度は少なくとも50%以上（高くても50%の反射率に対応）が有利である。金属を用いて、当業者は適当な薄層、たとえば約3nmまでのAlもしくはAuまたは約10nmまでのCoもしくはCuによって、どのようにこれを達成するかを周知している。無色または着色絶縁体の場合、より厚い厚さが可能である。

【0058】

酸素含量が等モル未満である酸化ケイ素(SiO_x 、式中、 $0.03 < x < 0.95$ 、特に $0.03 < x < 0.5$ 、さらに特に $0.1 < x < 0.3$)は、薄層でも高い屈折率と共に、酸化に対して驚くほど高い安定性を有する。酸素を存在させて150~500、好ましくは200~300で加水分解または加熱すると、予期せざることに極めて薄い、たとえば厚さ約20nmの表面二酸化ケイ素層をもたらす、層シーケンス $SiO_2 / SiO_x / SiO_2$ を有する構造を生成する極めて好都合な方法である。より厚い二酸化ケイ素層を望むなら、W000/43565の第2実施例の方法と同様に、一酸化ケイ素の蒸着および後続の加熱処理によって製造するのが好都合である。そこでは、一酸化ケイ素の下にあり酸素含量が等モル未満である酸化ケイ素層が変化せず有利である。その後さらなる層を層シーケンス $SiO_2 / SiO_x / SiO_2$ を有する構造に付着することができ、たとえば $D^M / SiO_2 / SiO_x / SiO_2 / D^M$ を得るために、特に、層シーケンス $SiO_2 / SiO_x / SiO_2$ を有する構造上に D^M 層を湿式化学塗布により製造するのが好都合である。

【0059】

コアを蒸着するために、使用する金属ケイ素は高純度である必要がないので有利である。すなわち、不純物、たとえば主族元素13、14、15および/または遷移元素Fe、Al、Ge、Snおよび/またはSbが存在していてもよい。 SiO_z または D^M 層は、たとえば、同様の方法で蒸着して得ることができ、対称構造に蒸着する場合、コアに、 D^M または SiO_z 層から開始し、次いでさらなる層 SiO_z または D^M を蒸着する。 SiO_z と D^M 層の両方が望ましいなら、たとえば、後述するような方法がある。

【0060】

実施態様によれば、次の層構造(b2) SiO_z 層、特に SiO_2 層、(b1) SiO_x コア(式中、 $0.03 < x < 0.95$)、(b2) SiO_z 層、特に SiO_2 層、または(b3) D^M 層、特に TiO_2 、

10

20

30

40

50

(b2) SiO_z 層、特に SiO_2 層、
 (b1) SiO_x コア (式中、 $0.03 < x < 0.95$)、
 (b2) SiO_z 層、特に SiO_2 層、
 (b3) D^{M} 層、特に TiO_2
 を有する顔料が特に好ましい。

【0061】

D^{M} 層の材料は通常、金属、たとえば Ag、Al、Au、Cu、Co、Cr、Fe、Ge、Mo、Nb、Ni、Si、Ti、V、これらの合金、無機もしくは有機顔料または着色剤、グラファイトおよびグラファイト類似化合物、 MoS_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO 、 SnO_2 、 GeO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 PbTiO_3 、 CuO などの金属酸化物、これらの混合物などから選択される。 D^{M} 層は TiO_2 からなるのが好ましい。

10

【0062】

価値の高い用途、たとえば自動車の仕上塗装では、たとえば耐候性を、厚さ $2 \sim 250 \text{ nm}$ (好ましくは、厚さ $10 \sim 100 \text{ nm}$) の $n_D 1.6$ 以下の無機絶縁体 (SiO_2 、 $\text{SiO}(\text{OH})_2$ など) の追加の保護層によって高めることが可能である。

【0063】

本発明のプレートレット形状粒子は既知であり、既知の方法、DE-A-19844357、EP-A-990715、US-B-5,135,812、US-B-6,270,840、WO93/08237、WO00/18978、WO01/57287、EP-A-803549、PCT/EP03/02196 および PCT/EP03/09296 と同様に製造することができる。

20

【0064】

プレートレット形状粒子は、単独または有機および無機顔料ならびに着色剤と組み合わせて用いることができる。たとえば、 SiO_x (45 nm) / SiO_z (240 nm) / SiO_x (45 nm) ($x = 0.3 \pm 10\%$) ($z = 1 \pm 10\%$) 構造を有するフレイクおよび黒色着色剤、たとえば IRGASPERSE (登録商標) Black R-W (Ciba Spezialitatenchemie AG) を用いてインク組成物を製造する場合、インクを吸収紙に付着すると、赤色にフロップする鮮明な淡青の色合いが得られる。

【0065】

本発明によるインク組成物は通常、顔料 (または着色剤) を $0.1 \sim 20$ 重量%、好ましくは $0.2 \sim 10$ 重量% を含有する。

30

【0066】

本発明によるインク組成物は、成分 (B) として、分散剤、たとえばアリールスルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物 1 種以上を主成分とする水溶性分散剤 (B1)、水溶性アルコキシル化フェノール類 1 種以上を主成分とする水溶性分散剤 (B2)、非イオン性分散剤 (B3) またはポリマー酸 (B4) を通常含む。

【0067】

分散剤 (B1) としては、最大スルホン酸基含量が 40 重量% である縮合物が好ましい。縮合物 (B1) は、芳香族化合物、ナフタレン自体またはナフタレン含有混合物などのスルホン化、続いて形成したアリールスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合により得られる。特に適当なアリールスルホン酸は、通常 - および - ナフタレンスルホン酸を含み、- 異性体対 - 異性体の比は通常 $20:1 \sim 1:8$ 、特に $10:1 \sim 1:5$ である。付加カルボン酸として、適当な芳香族カルボン酸またはその誘導体には、たとえばナフタレンカルボン酸、ナフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、安息香酸、トリメリト酸、フェニル酢酸、フェノキシ酢酸、サリチル酸、p - ヒドロキシ安息香酸、ジフェニル酢酸、m - ヒドロキシ安息香酸、ベンゼンテトラカルボン酸、および酸無水物、たとえば無水フタル酸、トリメリト酸無水物、ベンゼン - 1, 2, 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物またはナフタル酸無水物がある。適当な長鎖脂肪酸カルボン酸は、特に、天然由来または合成品で炭素原子数 $8 \sim 22$ 、好ましくは $8 \sim 18$ の飽和またはオレフィン系不飽和、直鎖状または分岐状脂肪酸モノカルボン酸、たとえば高級脂肪酸、たとえば、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、

40

50

リノール酸またはリノレイン酸、または合成製造したカルボン酸、たとえば2-エチルヘキサン酸、イソノナン酸またはイソトリデカン酸がある。さらに対象となるのは、酸無水物の混合物、カルボン酸の混合物、カルボン酸塩の混合物、およびカルボン酸と酸無水物の混合物が考えられる。安息香酸ナトリウム、フェニル酢酸ナトリウム、サリチル酸ナトリウム、4-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム、テレフタル酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンカルボン酸ナトリウム、ナフタレン-1-カルボン酸、無水フタル酸または安息香酸が特に好ましい。

【0068】

本発明によるインク組成物に特に好適な分散剤(B1)は、アリアルスルホン酸/ホルムアルデヒド縮合物50~97重量%、特に70~95重量%と、芳香族または長鎖脂肪族カルボン酸、これらの塩もしくはこれらの無水物、またはこれらの混合物3~50重量%、特に5~30重量%とを含有する。

10

【0069】

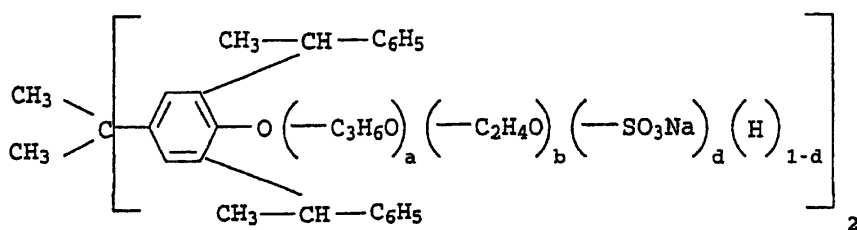
分散剤(B1)は既知であり、たとえば、US-A-5,186,846およびDE-A-19727767に記載されている。

【0070】

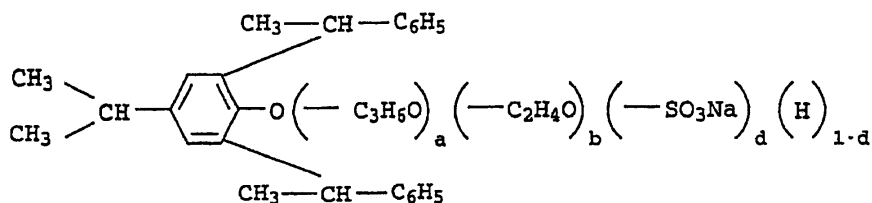
分散剤(B2)として好ましいのは、式IまたはII

【0071】

【化8】



20



30

【0072】

(式中、aは0~平均125であり、bは平均37~250であり、b>37の場合b:aの比は1:1以上であり、dは0または1である)のアルコキシル化フェノール類またはこれらの混合物である。aが0~平均2.5であり、bが平均37~250であり、dが0~平均0.5である分散剤(B2)が好ましい。aが0~平均2.5、bが平均50~100、dが平均0.5である分散剤(B2)が特に好ましい。

40

【0073】

分散剤(B2)は既知であり、たとえばUS-B-4,218,218およびDE-A-19727767に記載されている。

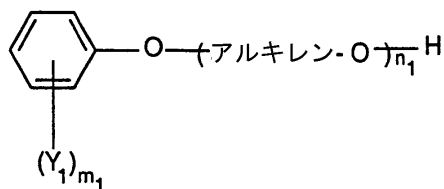
【0074】

適当な非イオン性分散剤(B3)は、特に、

- 下記式で表わされるアルキレンオキシド付加物、

【0075】

【化 9】



【 0 0 7 6 】

(式中、 Y_1 は $C_1 - C_{12}$ アルキル、アリールまたはアラルキルであり、「アルキレン」はエチレン基またはプロピレン基であり、 m_1 は1～4であり、 n_1 は4～50である)

10

【 0 0 7 7 】

- アルキレンオキシドと、飽和または不飽和の一価～六価脂肪族アルコール、脂肪酸、脂肪族アミン、脂肪族アミド、ジアミンまたはソルビタンエステルとの付加物、
 - アルキレンオキシド縮合物（ブロックポリマー）、
 - ビニルピロリドン、酢酸ビニルまたはビニルアルコールの重合物、および
 - ビニルピロリドンと酢酸ビニルおよび/またはビニルアルコールとのコポリマーまたはターポリマー
 の群から選択される化合物である。

【 0 0 7 8 】

20

好適なアルキレンオキシド付加物は、

- アルキレンオキシド、たとえばエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド1～100molと、炭素原子数4以上の脂肪族モノアルコール、三価～六価脂肪族アルコール、あるいは非置換またはアルキル、フェニル、-トリルエチル、ベンジル、-メチルベンジルもしくは、-ジメチルベンジルによって置換されたフェノール1molとのアルキレンオキシド付加生成物、
 - 個々のエチレンオキシド単位が置換エポキシド、たとえばスチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドなどで置換されていてもよいエチレンオキシド1～100mol、好ましくは2～80molと、炭素原子数8～22の高級の不飽和もしくは飽和のモノアルコール、脂肪酸、脂肪アミンまたは脂肪アミドとのアルキレンオキシド付加生成物、
 - アルキレンオキシド付加生成物、好ましくはエチレンオキシド/プロピレンオキシドのエチレンジアミンとの付加物、
 - 長鎖エステル基を有するエトキシ化ソルビタンエステル、たとえば、エチレンオキシド単位数が4～20のポリオキシエチレン/ソルビタンモノラウレートまたはエチレンオキシド単位数が4～20のポリオキシエチレン/ソルビタントリオレートである。

30

【 0 0 7 9 】

好適なアルキレンオキシド縮合物は、エチレンオキシドのポリプロピレンオキシドとの付加物（いわゆるEO-POブロックポリマー）、およびプロピレンオキシドのポリエチレンオキシドとの付加物（いわゆる逆EO-POブロックポリマー）である。

【 0 0 8 0 】

40

ポリプロピレンオキシドベースの分子量が1700～4000で、全分子中のエチレンオキシド含量が30～80%、特に60～80%であるエチレンオキシド-プロピレンオキシドブロックポリマーが特に好ましい。

【 0 0 8 1 】

本発明の特に好適な実施態様では、分散剤とバインダーの両方の働きをするポリマー酸（B4）を使用する。このような化合物の例を次に示す。

(a) ポリアクリル酸およびそのコポリマー（copoly）、たとえばcopoly（スチレン/アクリル酸）、copoly（アクリル酸エチル/アクリル酸）、copoly（エチレン/酢酸ビニル/アクリル酸）、copoly（MMA/HEGAc/アクリル酸）、copoly（スチレン/MMA/アクリル酸）、copoly（スチレン/MM

50

A / P E G A c / アクリル酸)、

(b) ポリメタクリル酸およびそのコポリマー、たとえば c o p o l . (スチレン / メタクリル酸)、c o p o l . (アクリル酸エチル / メタクリル酸)、c o p o l . (エチレン / 酢酸ビニル / メタクリル酸)、c o p o l . (M M A / H A / E G A c / メタクリル酸)、c o p o l . (ベンジルメタクリレート / トリエチレングリコール / メタクリル酸)、c o p o l . (スチレン / M M A / メタクリル酸)、c o p o l . (スチレン / M M A / P E G A c / メタクリル酸)、(c) スチレン - マレイン酸コポリマー、スチレン - 無水マレイン酸コポリマー、および (d) ポリビニル安息香酸 (P V B A) およびそのコポリマー、たとえば c o p o l . (M M A / H A / ビニル安息香酸)、c o p o l . (M M A / H A / P E G A c / ビニル安息香酸) および c o p o l . (M M A / E A / P E G A c / ビニル安息香酸) (たとえばUS-B-6 417 249参照)

10

【 0 0 8 2 】

多数のポリマー酸が市販されている。たとえば、BYK Chemie Co. から、商品名Disperbyk (登録商標) 110、111、180、181、182、183、184および190ならびにBYK 380および381のポリマー酸が入手できる。さらに、Zeneca Co. から、商品名Neocryl (登録商標) BT175、BT520、TX-K 14、A6037、XK12、K990およびBT44のポリマー酸が入手できる。

【 0 0 8 3 】

実施態様では、水性インク組成物は、a) 金属または非金属無機プレートレット形状粒子、b) 分散剤とバインダーの両方の働きをするポリマー酸、特にDisperbyk (登録商標) 190を含む。

20

【 0 0 8 4 】

本発明によるインク組成物は通常、分散剤 (B) を 0 . 1 ~ 2 0 重量%、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 重量% 含有する。

【 0 0 8 5 】

本発明による顔料配合物は、成分 (C) として、好ましくは放射線により硬化可能なバインダーを含有する。本発明によれば、このようなバインダーは、高エネルギー放射線、すなわち電磁波、特に 2 2 0 ~ 4 5 0 nm の電磁波 (紫外線)、または電子ビームにより硬化可能であるバインダーである。ラジカル重合性とカチオン重合性の両方のバインダー成分およびこれらの混合物も適当である。このようなバインダー系は一般に知られており、たとえばChemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, SITA Technology, London(1991), in The Printing Ink Manual, Fourth Edition, Van Nostrand Reinhold(International), London(1989), UV&EB Curing Formulation for Printing Inks and Paints, SITA Technology, London(1984) and in the company paper Vinyl Ethers, The Innovative Challenge, BASF Aktiengesellschaft(1997)に記載されている。

30

【 0 0 8 6 】

アクリレート基含有、ビニル基含有および/またはエポキシ基含有モノマー、プレポリマーおよびポリマーならびにこれらの混合物が、適当なバインダー成分 (C) の例として挙げられる。

【 0 0 8 7 】

アクリレート基含有バインダー成分 (C) には、特にアクリレート系またはメタクリレート系プレポリマーがあり、アクリレート化合物が特に適当である。好適な(メタ)アクリレート化合物は通常、共重合性のエチレン性不飽和二重結合を 2 ~ 2 0、特に 2 ~ 1 0、さらに特に 2 ~ 6 含有する。(メタ)アクリレート化合物の平均分子量(数平均)は、好ましくは 1 5 0 0 0 以下、特に 5 0 0 0 以下、さらに特に 1 8 0 ~ 3 0 0 0 g/mol (標準としてポリスチレン、1 溶離剤 (1 eluant) としてテトラヒドロフランを用いてゲル浸透クロマトグラフィーにより測定する) である。

40

【 0 0 8 8 】

(メタ)アクリレート化合物として、たとえば多価アルコールの(メタ)アクリレートおよび特にアクリレート、特に、ヒドロキシル基を含有するほかに、別の官能基を含有し

50

ないかまたはおそらくエーテル基を含有するものである。そのようなアルコールの例として、二価アルコール、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコールおよびこれらの高縮合代表例（たとえばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールおよびトリプロピレングリコールなど）、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、アルコキシ化フェノール化合物（たとえばエトキシ化およびプロポキシ化ビスフェノールなど）、シクロヘキサジメタノール、三価アルコールおよび高原子価アルコール、たとえばグリセロール、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、ソルピトール、マンニトールおよび対応するアルコキシ化アルコール、特にエトキシ化およびプロポキシ化アルコールが挙げられる。

10

【0089】

別の（メタ）アクリレート化合物として、ポリエステロールの（メタ）アクリレートであるポリエステル（メタ）アクリレートが挙げられ、それらは飽和でも不飽和でもよい。考えられるポリエステロールには、たとえばポリカルボン酸、好ましくはジカルボン酸と、ポリオール、好ましくはジオールとのエステル化により製造することができるものがある。ポリエステル（メタ）アクリレートは、EP-A-279303に記載されているように、（メタ）アクリル酸、ポリカルボン酸およびポリオールから複数の工程か1工程で製造できる。

【0090】

アクリレート化合物には、さらにエポキシまたはウレタン（メタ）アクリレートがある。エポキシ（メタ）アクリレートの例には、エポキシ化オレフィンまたはモノ -、ジ - またはポリ - グリシジルエーテル、たとえばビスフェノールAのジグリシジルエーテルと（メタ）アクリル酸との反応により得られるものが含まれる。ウレタン（メタ）アクリレートは、特にヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとポリ - またはジ - イソシアネートとの反応生成物である。さらに、メラミンアクリレートおよびシリコンアクリレートが挙げられる。

20

【0091】

アクリレート化合物は、非イオン変性（たとえばアミノ基を設ける）またはイオン変性（たとえば酸基またはアンモニウム基を設ける）されていてよく、水性分散液またはエマルジョン（たとえばEP-A-704469、EP-A-12339）の形で用いることができる。

30

【0092】

さらに、無溶剤のアクリレートポリマーをいわゆる反応性希釈剤と混合して望ましい粘度を得てもよい。適当な反応性希釈剤の例として、ビニル基含有モノマー、特にN - ビニル化合物、たとえばN - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタムおよびN - ビニルホルムアミド、ビニルエーテルなど、たとえばエチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t - ブチル、アミル、2 - エチルヘキシル、ドデシル、オクタデシルおよびシクロヘキシルビニルエーテルなど、エチレングリコールモノ - およびジ - ビニルエーテル、ジ -、トリ - およびテトラエチレングリコールモノ - およびジ - ビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、ポリエチレングリコールメチルビニルエーテル、ブタンジオールモノ - およびジ - ビニルエーテル、ヘキサジオールモノ - およびジ - ビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノ - およびジ - ビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、アミノプロピルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテルおよびポリテトラヒドロフランジビニルエーテル、ビニルエステル、たとえば酢酸ビニル、ビニルプロピオネート、ビニルステアレート、ビニルラウレートなど、および芳香族ビニル化合物、たとえばビニルトルエン、スチレン、2 - および4 - ブチルスチレン、4 - デシルスチレンなど、ならびにアクリレート含有モノマー、たとえばフェノキシエチルアクリレート、t - ブチルシクロヘキシルアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、およびトリメチロールプロパントリアクリレートなどを含む。

40

50

【0093】

ビニル基含有化合物をカチオン重合性のバインダー成分(C)として直接用いることも可能である。他の適当なバインダー成分(C)は、エポキシ基含有化合物、たとえばシクロペンテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油、(3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル)-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートおよびグリシジルエーテル、たとえばブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびペンタエリスリトールジグリシジルエーテルなどがあり、カチオン重合性モノマー、たとえば不飽和アルデヒドおよびケトン、ブタジエンなどのジエン、スチレンなどの芳香族ビニル化合物、ビニルカルバゾールなどのN-置換ビニルアミン、およびテトラヒドロフランなどの環状エーテルとの共使用が同様に可能である。

10

【0094】

本発明による顔料配合物は通常、バインダー成分(C)を0.1~20重量%、好ましくは1~15重量%含有する。

【0095】

本発明による顔料配合物は、特にバインダーの硬化を紫外線により実施する場合、重合を開始する光開始剤(D)をさらに含むことができる。

【0096】

アクリレートおよび必要ならばビニル化合物の重合である、ラジカル光重合法に適当な光開始剤の例には、ベンゾフェノンおよびベンゾフェノン誘導体、たとえば4-フェニルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノンなど、アセトフェノン誘導体、たとえば1-ベンゾイルシクロヘキサン-1-オール、2-ヒドロキシ-2,2-ジメチルアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなど、ベンゾインおよびベンゾインエーテル、たとえばメチル、エチル、ブチルベンゾインエーテルなど、ベンジルケタール、たとえばベンジルジメチルケタールなど、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、アシルホスフィンオキシド、たとえば2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビスアシルホスフィンオキシドなどが含まれる。

20

【0097】

ビニル化合物またはエポキシ基を含有する化合物の重合である、カチオン光重合法に適当な光開始剤の例には、アリールジアゾニウム塩、たとえば4-メトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンゼンジアゾニウムテトラフルオロホウ酸塩、トルエンジアゾニウムテトラフルオロヒ酸塩など、アリールヨードニウム塩、たとえばジフェニルヨードニウムヘキサフルオロヒ酸塩など、アリールスルホニウム塩、たとえばトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンゼン-およびトルエン-スルホニウムヘキサフルオロホスフェートおよびビス[4-ジフェニルスルホニオ-フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、ジスルホン、たとえばジフェニルジスルホンおよびフェニル4-トリルジスルホンなど、ジアゾジスルホン、イミドトリフラート、ベンゾイントシラート、イソキノリニウム塩、たとえばN-エトキシイソキノリニウムヘキサフルオロホスフェートなど、フェニルピリジニウム塩、たとえばN-エトキシ-4-フェニルピリジニウムヘキサフルオロホスフェートなど、ピコリニウム塩、たとえばN-エトキシ-2-ピコリニウムヘキサフルオロホスフェートなど、フェロセニウム塩、チタノセンなどが含まれる。

30

40

【0098】

本発明によるインク組成物中に光開始剤(D)が存在する場合、バインダーの硬化が紫外線によるのなら、これらの含量は通常0.1~10重量%、好ましくは0.1~8重量%である必要がある。

【0099】

水が本発明によるインク組成物の主成分(E)である。その含量は通常35~90重量%、好ましくは45~80重量%である。

50

【 0 1 0 0 】

本発明によるインク組成物は、追加の成分（F）として、水を保持する作用を有する薬剤（保湿剤）を含むことができ、これはインクジェット法に特に適するようにする。

【 0 1 0 1 】

成分（F）として適当なのは多価アルコール、好ましくは非分岐状および分岐状の C_3 - C_8 アルカノール、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセロール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ペンチトール、たとえばアラビトール、アドニトール、キシリトールなど、ヘキシトール、たとえばソルビトール、マンニトール、ズルシトールなど、特に好ましくは C_3 - C_6 アルカノール、特にソルビトールである。低級（ジ - 、トリ - およびテトラ - ）アルキレングリコールを含むことが理解されるポリアルキレングリコールも成分（F）として適当である。平均分子量が 100 ~ 1500 であるポリアルキレングリコールが好ましく、平均分子量が 800 以下であるポリエチレングリコールが特に好ましい。

10

【 0 1 0 2 】

本発明による好適なインク組成物は、成分（F）として、多価アルコールとポリアルキレングリコールの組合せを配合物の重量に基づいて通常 0 . 1 ~ 35 重量 %、特に 5 ~ 25 重量 % の量で含む。

【 0 1 0 3 】

さらに、本発明による顔料配合物の流動性を維持するために、容易に蒸発しない適当な水溶性溶剤、N - メチルピロリドン、2 - ピロリドンおよびグリセロールおよびペンタエリスリトールのエトキシ化生成物などを、0 ~ 15 重量 % の量で加えることができる。

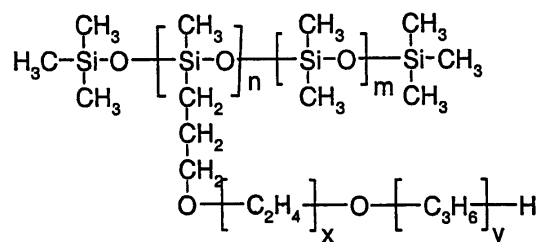
20

【 0 1 0 4 】

本発明のインク組成物は、さらなる成分（G）として湿潤剤、特に式

【 0 1 0 5 】

【 化 1 0 】



30

【 0 1 0 6 】

（式中、m、n、xおよびyはそれぞれ、繰り返し単位の数を示す整数である）のポリマーを含むことができる。xは、通常8 ~ 60の範囲、特に10 ~ 50、さらに特に12 ~ 45の範囲にある。yは通常2 ~ 20の範囲、特に3 ~ 18の範囲、最も特に5 ~ 16の範囲にある。x : yの比は通常10 : 90 ~ 90 : 10、特に12 : 88 ~ 80 : 20、さらに特に14 : 86 ~ 75 : 25である。nは通常3 ~ 60の範囲、特に4 ~ 40、さらに特に5 ~ 30である。mは通常10 ~ 98、特に15 ~ 70、さらに特に20 ~ 50の範囲にある。n : mの比は、通常2 : 98 ~ 10 : 90、特に3 : 97 ~ 15 : 85、さらに特に5 : 95 ~ 20 : 80である。x、y、nおよびmの値は、ポリマーの重量平均の平均分子量が1200 ~ 60000、特に3000 ~ 55000、さらに特に6000 ~ 50000であるような値である。上の式のポリマーは、たとえばTEGOPREN（登録商標）5883および5884（Goldschmidt Chemical Corp., Hopewell, Va., エチレンオキシド対プロピレンオキシドの比は約77 : 23（重量）、n : mの比は約1 : 6、重量平均分子量は約50000）、TEGOPREN（登録商標）5851、5863、5852、5857ならびにSILWET（登録商標）L-7210、L-7220、L-7230、L-7002、L-7500、L-7001、L-7200、L-7280およびL-7087（Witco Corp., Greenwich, Conn.）が市販されている。

40

50

【 0 1 0 7 】

ポリマーをインク組成物の重量に基づいて 0 . 2 ~ 3 重量 %、特に 0 . 3 ~ 2 重量 %、さらに特に 0 . 5 ~ 1 . 5 重量 % の量で加えることができる (US-B-6,124,376)。

【 0 1 0 8 】

本発明による顔料配合物は、さらなる添加物、特に (水性) インクジェットインク用として印刷および塗料産業で一般的なものを含むことができることが理解される。たとえば、防腐剤 (たとえばグルタルジアルデヒドおよび / またはテトラメチロールアセチレン尿素など)、酸化防止剤、脱ガス剤 / 脱泡剤、粘度調節剤、流れ向上剤、沈降防止剤、光沢向上剤、潤滑剤、定着剤、皮張り防止剤、艶消剤、乳化剤、安定剤、疎水剤、光安定剤、風合い向上剤および帯電防止剤が挙げられる。本発明による顔料配合物の成分としてのこの

10

【 0 1 0 9 】

本発明によるインク組成物の粘度は、通常 1 ~ 2 0 mPa · s、好ましくは 2 ~ 5 mPa · s である。本発明による顔料配合物の表面張力は、通常 2 0 ~ 7 0 mN/m である。本発明によるインク組成物の pH 値は、通常 5 ~ 1 1、好ましくは 6 ~ 8 である。

【 0 1 1 0 】

本発明によるインク組成物は、インクを液滴の形態で、小さな開口から基材、特に平坦な基材上に向けて絞り出し、そこで画像を形成する記録システムでの使用に相当である。適当な記録システムには、たとえば、紙印刷または生地印刷に用いる市販されているインク

20

【 0 1 1 1 】

本発明によるインク組成物は、あらゆる種類の基材材料上に印刷できる。基材材料として、たとえば、

- セルロース含有材料、たとえば紙、合板紙、厚紙、木材、木製材料など (ラッカー塗装されていても他の方法で被覆されていてもよい)、
- 金属材料、たとえばアルミニウム、鉄、銅、銀、金、亜鉛またはこれら金属の合金の箔、シート金属、加工物など (ラッカー塗装されていても他の方法で被覆されていてもよい)、
- シリケート材料、たとえばガラス、磁器、セラミックなど (同様に被覆されていてもよい)

30

- あらゆる種類のポリマー材料、たとえばポリスチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、メラミン樹脂、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニルおよび対応するコポリマー、ブロックコポリマーなど、

- 繊維材料、たとえばポリエステル、変性ポリエステル、ポリエステルブレンド、セルロース含有材料 (綿、混綿、ジュート、亜麻、大麻およびラミー)、ビスコース、羊毛、絹、ポリアミド、ポリアミドブレンド、ポリアクリロニトリル、トリアセテート、アセテート、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステルマイクロファイバーおよびガラス繊維布の、繊維、糸、撚り糸、メリヤス製品、織物、非織物および製造品

40

- 皮革、天然皮革と合成皮革の両方の、スムーズ仕上げ皮革、ナッパ皮またはペロア皮革の形態、

- 食品および化粧品

が挙げられる。

【 0 1 1 2 】

本発明によるインクで印刷できる紙の例として、市販されているインクジェット紙、フォトペーパー、光沢紙、プラスチック被覆紙、たとえばEpson Ink-jet Paper、Epson Photo Paper、Epson Glossy Paper、Epson Glossy Film、HP Special Ink-jet Paper、Encad P hoto Gloss PaperおよびIlford Photo Paperが挙げられる。本発明によるインクで印刷できるプラスチックフィルムは、たとえば透明または曇った / 不透明である。適当なプラス

50

チックフィルムは、たとえば3M Transparency Filmである。好適な光沢紙は、たとえばEpson Glossy Paperである。

【0113】

紡織繊維材料として、特に窒素含有またはヒドロキシ基含有繊維材料、たとえばセルロース、絹、羊毛または合成ポリアミド、特に絹製の織物布が考えられる。

【0114】

インクジェット印刷法の場合、制御された方法でノズルからインクの個々の液滴を基材上にスプレーする。そのために、主に、連続インクジェット法およびドロップ・オン・デマンド(drop-on-demand)法を用いる。連続インクジェット法の場合、液滴は連続して形成され、印刷作業に必要な液滴は容器に排出されて再利用される。一方、ドロップ・オン・デマンド法の場合、液滴は必要なときに生成され印刷に用いられる、すなわち、印刷作業に必要な時だけ液滴は生成される。液滴の製造は、たとえばピエゾインクジェットヘッド(piezo ink-jet head)によって、または熱エネルギー(バブルジェット(登録商標))によって行うことができる。本発明による方法には、ピエゾインクジェットヘッドによる印刷が好ましいが、連続インクジェット法による印刷も好ましい。

10

【0115】

その後のバインダー硬化、すなわち印刷物の固着を、加熱または高エネルギー放射線の付与による通常の方法で行うことができる。そのために、印刷物に不活性ガス雰囲気(たとえば窒素)下で電子を照射する(電子ビーム硬化)か、高エネルギー電磁波を好ましくは220~450nmの波長範囲で照射する。選択する光強度は、着色剤の分解を避けるために硬化速度に適應させるべきである。ランプ出力が120~240W/cmであれば、硬化速度は、開始剤の性質と濃度に応じて、たとえば100m/minまでとすることができる。

20

【0116】

本発明によるインク組成物は、インクジェットインクとして、全体的な塗布特性に優れ、特に流動性が良好で、生成した印刷物が光と水に対して高い堅牢度を有するという特徴がある。

【0117】

エフェクト顔料を含む本発明のインクジェットインクは、書類上に目に見える、コピー不可(non-copyable)マーキングを与えて、それがオリジナル書類であることを示すのに有効である。「コピー不可」は、 photocopy、走査とリプリント、カラーコピーなどの従来のコピー技術では、一定の特性をコピーすることができず、実質的に同じ方法で同じ特性を与えることができないことを意味する。たとえば、マーキングまたはイメージが多色光を反射する特性を持つか、方向依存光反射特性を持つとしたら、カラーコピーすると、コピーされたマーキングまたはイメージは同じ特性を与えない。たとえ同じプリンターペンとインクを用いてイメージを走査しプリントしても、反射粒子の正確なパターンは複写されないため、コピーの反射する光のパターンが異なるのは避けられない。したがって、本発明はオリジナルとして書類にマーキングする方法に関し、イメージを含有する書類すなわちオリジナルとして書類にマーキングする書類を用意し、本発明による水性インクジェットインクを書類にインクジェットする工程を含む。

30

【0118】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。特記しない限り、温度は °Cで示し、部は重量部であり、%は重量%である。重量部と容量部の関係はkgとLの関係と同じである。

40

【0119】

実施例実施例1 真空チャンバー中で、約 10^{-2} Pa未満の圧力で、約900°Cで金属キャリア上にNaCl層約50nmを蒸着した。次に、同じ圧力で、次の材料: SiO (SiとSiO₂の反応生成物として、1350~1550°Cで)、Al (1400~1500°C)およびSiOを順次蒸着し、これにより層構造SiO/Al/SiOを有するフィルムを金属ベルト上に生成した。次に、分離剤を水に溶解し、その結果、フレークが基材から離れた。大気圧で、得られた懸濁液をろ過によって濃縮し、脱イオン水で数回すすいで含まれるNa⁺およびCl⁻イオンを除去した。その後、500°Cに加熱した空気が通る

50

オープン中で、面平行の $\text{SiO}/\text{Al}/\text{SiO}$ 構造をばら材料の形態で、500 で2時間乾燥および加熱する工程を行った。プレートレットを加熱すると、 SiO 層は SiO_2 層に転化した。冷却後、微粉碎し、風篩による分級を行った。次に、得られた SiO_2 (40 nm)/ Al (100 nm)/ SiO_2 (40 nm)フレークを粉碎して、電子顕微鏡によって測定した平均直径が10 μm である粒子を形成した。

【0120】

上述の SiO_2 (40 nm)/ Al (100 nm)/ SiO_2 (40 nm)フレークを用いて、下に示す配合のインク組成物を調製した。

【0121】

【表1】

成分	量[g]
SiO_2 (40 nm)/ Al (100 nm)/ SiO_2 (40 nm) フレーク	0.13
Tegopren (登録商標) 5840 (Goldschmidt Chemical Corp., Hopewell, Va.)	0.036
Disberbyk (登録商標) 190 (BYK Chemie Co.)	0.709
グリセロール	2.045
水	4.82

【0122】

$\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$ フレークは水ベースのシステムに易分散性であるので、インクを単に振盪によって分散することができた。

【0123】

塗布実施例1 ドロップ・オン・デマンドインクジェットプリンターを用いて、実施例1で得たインク組成物を市販されているインクジェット紙に印刷した。印刷物は金属外観を有した。

【0124】

【表2】

フレーク番号	組成
A-1	SiO_2 (40 nm)/ Al (100 nm)/ SiO_2 (40 nm)
A-2	Al (100 nm)

【0125】

SiO_2 (40 nm)/ Al (100 nm)/ SiO_2 (40 nm)フレークの代わりに、下の表に示すフレークを用いた以外は実施例1と同様にして、金属外観、色フロップ、高い色鮮明性および/または高い着色力を有する印刷物を同様に得た。

【0126】

10

20

30

40

【表 3】

PCT/EP 03/02196, 実施例	フレー ク番号	組成
1	B-1	SiO ₂ (約 20 nm)/SiO _x (100 nm)/SiO ₂ (約 20 nm) 強いゴニオクロマチック効果を有する鮮明な緑色粉末
2	B-2	SiO ₂ (約 20 nm)/SiO _x (120 nm)/SiO ₂ (約 20 nm) 強いゴニオクロマチック効果を有する鮮明な橙赤色粉末
3	B-3	SiO ₂ (約 20 nm)/SiO _x (125 nm)/SiO ₂ (約 20 nm) 強いゴニオクロマチック効果を有する鮮明な赤色粉末
4	B-4	SiO ₂ (約 20 nm)/SiO _x (130 nm)/SiO ₂ (約 20 nm) 強いゴニオクロマチック効果を有する深赤色粉末
5	B-5	SiO ₂ (>25 nm)/SiO _x (90 nm)/SiO ₂ (>25 nm) 強いゴニオクロマチック効果を有する鮮明な深赤色粉末
6	B-6	TiO ₂ (50 nm)/SiO ₂ (25 nm)/SiO _x (100 nm)/SiO ₂ (25 nm)/TiO ₂ (50 nm) 強いゴニオクロマチック効果を有する鮮明な青緑色粉末
7	B-7	TiO ₂ (50 nm)/SiO ₂ (25 nm)/SiO _x (50 nm)/SiO ₂ (25 nm)/TiO ₂ (50 nm) 強いゴニオクロマチック効果を有する紫色粉末
8	B-8	TiO ₂ (50 nm)/SiO ₂ (50 nm)/SiO _x (50 nm)/SiO ₂ (50 nm)/TiO ₂ (50 nm) 強いゴニオクロマチック効果を有する青色粉末
9	B-9	TiO ₂ (50 nm)/SiO ₂ (100 nm)/SiO _x (50 nm)/SiO ₂ (100 nm)/TiO ₂ (50 nm) 強いゴニオクロマチック効果を有する黄緑色粉末
10	B-10	TiO ₂ (100 nm)/SiO ₂ (100 nm)/SiO _x (100 nm)/SiO ₂ (100 nm)/TiO ₂ (100 nm) 強いゴニオクロマチック効果を有する赤紫色粉末
11	B-11	TiO ₂ (100 nm)/SiO ₂ (50 nm)/SiO _x (100 nm)/SiO ₂ (50 nm)/TiO ₂ (100 nm) 強いゴニオクロマチック効果を有する橙色粉末
12	B-12	TiO ₂ (100 nm)/SiO ₂ (25 nm)/SiO _x (100 nm)/SiO ₂ (25 nm)/TiO ₂ (100 nm) 強いゴニオクロマチック効果を有する黄色粉末

x = 0.3 ± 10 %

【 0 1 2 7 】

【表 4】

PCT/EP03/ 9296, 実施例	フレー ク番号	組成
1a	C-1	SiO _{0.2} (45 nm)/SiO ₂ (160 nm)/ SiO _{0.2} (45 nm) ゴニオクロマチック効果を有する艶消し橙色粉末
1b	C-2	SiO _{0.2} (45 nm)/SiO ₂ (240 nm)/SiO _{0.2} (45 nm) ゴニオクロマチック効果を有する艶消し青緑色粉末
1c	C-3	SiO _{0.2} (45 nm)/SiO ₂ (260 nm)/SiO _{0.2} (45 nm) ゴニオクロマチック効果を有する光沢青緑色粉末
1d	C-4	SiO _{0.2} (45 nm)/SiO ₂ (280 nm)/SiO _{0.2} (45 nm) ゴニオクロマチック効果を有する光沢緑色粉末
1e	C-5	SiO _{0.2} (45 nm)/SiO ₂ (440 nm)/SiO _{0.2} (45 nm) ゴニオクロマチック効果を有する光沢黄緑色粉末

10

20

【 0 1 2 8 】

【表 5】

EP-B-803549, 実施例	フレー ク番号	組成
35	D-1	SiO ₂ (100 nm)/SiO _{0.41} (100 nm)/Al(50 nm)/SiO _{0.41} (100 nm)/ SiO ₂ (100nm) 金属効果を有する鮮明な黄色粉末
37	D-2	SiO _{0.82} (100 nm)/Al(50 nm)/SiO _{0.82} (100 nm) 金属効果を有する艶消し橙色粉末

30

【 0 1 2 9 】

塗布実施例 2

構造 SiO_x(45 nm) / SiO_y(240 nm) / SiO_x(45 nm) を有し、プレートレット最大直径が 20 μm のフレークを用いて、下に示す配合のインク組成物を調製した。

【 0 1 3 0 】

【表 6】

成分	量 [g]
SiO _x (45 nm)/SiO _y (240 nm)/SiO _x (45 nm) (x=0.3 +/- 10%) (y = 1 +/- 10%)	0.150
Tegopren (登録商標) 5840	0.030
Disperbyk (登録商標) 190	0.543
IRGASPERSE (登録商標) Black R-W ¹⁾	2.816
水	3.499

10

¹⁾ 黒色の液体金属錯体染料 (Ciba Spezialitätenchemie AG)

【0131】

エフェクト顔料を超音波浴を使って約5分間分散した。インクを吸収紙に付着し、赤色にフロップする鮮明な淡青の色合いを生成した。プレートレット最大直径が20 μmであるフレークは、振動篩い分け機「Analysette 3」PRO型 (Fritsch) によって、ISO 3310-3に記載の100、開口サイズ5 μm (下部篩) と20 μm (上部篩) のミクロ精密篩を用いて、粉碎後に得たフレークを篩い分けることにより得た。フレークのサイズグレードは、上部篩 (20 μm) と受けの篩 (5 μm) の網目の大きさにより特定される。

【0132】

20

塗布実施例3

構造 SiO₂ (15 ± 5 nm) / Al (35 ± 5 nm) / SiO₂ (15 ± 5 nm) を有し、平均粒径が3 ~ 10 μmのフレークを用いて、下に示す配合のインク組成物を調製した。

【0133】

【表 7】

成分	重量%
SiO ₂ (15 ± 5 nm)/Al(35 ± 5 nm)/ SiO ₂ (15 ± 5 nm)	1.37
Tegopren (登録商標) 5840	0.77
Disperbyk (登録商標) 190	2.73
2-プロパノール	5.69
Betaine Hydrate	3.66
グリセリン	15.96
DF66 (登録商標) (Air Products Ltd.;シリコーン系消泡剤)	0.30
2-ピロリドン	3.67
水	65.85

30

40

【0134】

得られたインク組成物を、ドロップ・オン・デマンドインクジェットプリンターを用いて、市販されているインクジェット紙に印刷した。印刷物は金属外観を有した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 101/00 (2006.01) C 0 8 L 101/00

- (72)発明者 ブヤルト, パトリーチェ
 スイス国、ツェーハー - 4 1 5 3 ライナッハ、オーバラー・レープベルクヴェーク 2 9
- (72)発明者 ズィーバー, ヴェルナー
 スイス国、ツェーハー - 4 1 2 5 リーヘン、ニーダーホルツシュトラッセ 8 1
- (72)発明者 ビリー, ステファン
 フランス国、エフ - 6 8 1 2 8 ヴィラージュ - ヌフ、リュ・ドゥ・ソレイユ 2 キュー

審査官 岩井 好子

- (56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 0 6 4 2 3 (J P , A)
 特開平 1 1 - 3 2 3 2 2 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 1 8 7 9 1 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 0 5 3 7 8 7 (J P , A)
 特開平 1 0 - 0 6 0 3 0 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 0 1 2 9 7 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C09D 11/00
 B41J 2/01
 B41M 5/00
 C08K 7/00
 C08K 9/06
 C08L 101/00