

## (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  
2013年7月4日 04.07.2013

W I P O | P C T

(10) 国際公開番号

WO 2013/099730 A1

## (51) 国際特許分類 :

C09B 29/33 (2006.01) C09B 67/20 (2006.01)  
B41J2/01 (2006.01) C09B 67/48 (2006.01)  
B41M 5/00 (2006.01) C09D 11/00 (2006.01)  
C09B 67/04 (2006.01)

馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社  
内 Tokyo (JP).

## (21) 国際出願番号 :

PCT/JP20 12/082899

## (22) 国際出願日 :

2012年12月19日 (19.12.2012)

(74) 代理人 近藤 利英子, 外 (KONDO Rieko et al.) ; 〒  
1010024 東京都千代田区神田和泉町1—13—  
1 水戸部ビル5階 Tokyo (JP).

## (25) 国際出願の言語 :

日本語

(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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,  
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,  
MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,  
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW,  
ML, NA, RW, SD, SL, 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, MK, MT,  
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,  
NE, SN, TD, TG).

## 添付公開書類 :

- 國際調査報告 (條約第21条(3))

## (71) 出願人 : 大日精化工業株式会社 (DAINICHISEIKA

COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) [JP/JP];  
〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7  
番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明有: 星野 理(HOSHINO Ryo); 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 長郷 繁幸(NAGASATO Shigeyuki); 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 高山 雅裕(TAKAYAMA Masahiro); 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 井上 繁(INOUE Shigeru); 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 松崎 悟(MATSUZAKI Satoru); 〒1038383 東京都中央区日本橋

(54) Title: C.I. PIGMENT YELLOW 74 (INSOLUBLE AZO PIGMENT), AND COLORING COMPOSITION USING SAME

(54) 発明の名称 : 不溶性アゾ顔料であるC.I. ピグメントトイエロー74及びそれを用いた着色組成物

(571 Abstract: Provided is a C.I. Pigment bellow 74 which is an insoluble azo pigment and is characterized in that: the ratio (26.6°±1.7°) of a 26.6° peak diffraction intensity to an 11.7° peak diffraction intensity, in a Bragg angle (2θ±0.2°) measured by x-ray powder diffraction using a CuK α-ray, is 0.85-1.12; and the average primary particle diameter of crystalline particles thereof is 20~130nm. As a result, it is possible to provide a coloring composition that exhibits excellent dispersibility when used as a coloring agent, and favorable particle-diameter stability and storage stability, in comparison to conventional pigments. Furthermore, by using the coloring composition, it is also possible to achieve image formation (recording) that exhibits excellent clarity and transparency at a high level not attainable using the prior art.

(57) 要約 : CuK α線を用いた粉末X線回折により測定されるブレック角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) における、11.7°のピークの回折強度に対する26.6°のピークの回折強度の比 ( $26.6^\circ / 11.7^\circ$ ) が0.85~1.12であり、かつ、平均一次粒子径が20~130nmの結晶粒子であることを特徴とした不溶性アゾ顔料であるC.I. ピグメントトイエロー74を提供することで、従来の顔料に比べて、着色組成物の着色剤に利用した場合の分散性に優れ、粒径安定性及び保存安定性が良好な着色組成物の提供を可能にできるとともに、該着色組成物を用いることで、従来技術では達成できていなかつた高いレベルの、鮮明性及び透明性に優れた画像形成(記録)を可能にする。

2013 099730

▼

## 明 細 書

### 発明の名称 :

不溶性アゾ顔料であるC. に ピグメントトイエロー74 及びそれを用いた着色組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、耐候(光)性等に優れた不溶性アゾ顔料であるC. に ピグメントトイエロー74、及びそれを用いた着色組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 例えば、インクジェット記録用のインク(インクジェットインク)に対する要求性能の一つとして、透明性や鮮明性等に優れた画像形成が可能であることが挙げられる。このため、従来、OA用のインクジェットプリンターに用いられるインクには、透明性や鮮明性等に優れた画像形成が可能な染料が色材として用いられてきた。これに対し、近年におけるインクジェット方式の多様な印刷機の普及により、屋外展示用ポスターや建築材用印刷物等、屋外に設置される印刷物を得るためにインクジェットインクが用いられるようになっている。しかしながら、染料を色材として含有する染料インクを用いて記録した画像は、屋外に設置された場合、特に色落ちや色飛びを生じやすいといった課題がある。このような事情から、インクジェット記録用においても、耐候(光)性に優れた顔料を色材として配合した顔料インクの需要が高まっている。

[0003] インクジェットインク用の着色剤としては、下記に挙げるようなイエロー、マゼンタ、及びシアン等の顔料が用いられている。マゼンタ顔料及びシアン顔料としては、主としてキナクリドン系顔料やフタロシアニン系顔料等の、耐候(光)性に優れた中高級顔料が用いられている。一方、イエロー顔料としては、製造コスト、製造の容易さ、並びに透明性及び鮮明性等の面から、主として不溶性アゾ黄色顔料であるC. に ピグメントトイエロー74が用いられている。しかしながら、アゾ系顔料であるC. に ピグメントトイエロー

—74は、マゼンタ顔料やシアン顔料として用いられている中高級顔料に比べて、耐候(光)性が不十分であるといった課題がある。

[0004] 上記C.にビグメントトイエロー74は、例えば、芳香族アミン化合物をジアゾ化したジアゾニウム塩とカップリング成分とを反応させるカップリング反応によつて合成することができる。例えば、C.にビグメントトイエロー74の合成方法として、従来公知のアゾ系顔料の合成方法と同様に、ジアゾニウム塩溶液やカップリング反応時の下漬溶液に、主原料(芳香族アミン化合物(ジアゾニウム塩)やカップリング成分)と構造が近似した成分をアクセサリーとして添加して反応させる、アクセサリーカツピング方法が知られている。また、カップリング反応後に加熱処理して結晶成長させ、顔料粒子の堅牢性を高める方法が知られている。しかしながら、いずれの方法であつても、インクジエットインク用の顔料に要求されている諸性能を十分に満足するC.にビグメントトイエロー74が得られていないのが実情である。

[0005] 本出願人は、C.にビグメントトイエロー74に関する技術として、既に、その平均粒子径が30～150nmであり、X線回折スペクトルにおける最大ピーク又はそれに準ずるピークの半値幅が0.3～0.7°であり、粒子の長軸と短軸の長さの比(平均値)が1～1.5であるC.にビグメントトイエロー74を提案している。(特許文献1参照)。このC.にビグメントトイエロー74は耐光性に優れており、透明性及び鮮明性の良好な画像記録が可能である。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1:特許第4190218号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、本発明者らの検討によれば、近年において益々高まる各種

印刷物への要求性能に対しては、特許文献1に記載されたC.I.ビグメントイエロー-74を含有するインクを用いた場合であっても、記録される画像の鮮明性及び透明性は必ずしも良好であるとは言い難く、特に、屋外に設置するための印刷物においては、その耐候(光)性の面でさらなる改善の余地があった。また、本発明者らの検討によれば、従来のC.I.ビグメントイエロー-74を含有する着色組成物は、その粒径安定性及び保存安定性についても改善の余地があった。本発明で言う「粒径安定性及び保存安定性」とは、その分散液を熱促進実験しても、粘度及び粒度の変化が少ないことを意味している。

[0008] 本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、従来の顔料に比べて、着色組成物の着色剤に利用した場合の分散性に優れ、粒径安定性及び保存安定性が良好な着色組成物の提供が可能になるとともに、該着色組成物を用いることで、従来技術では達成できていなかつた高いレベルの、鮮明性及び透明性に優れた画像形成(記録)が可能になる、耐候(光)性に優れた不溶性アゾ顔料であるC.I.ビグメントイエロー-74を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、顔料化したC.I.ビグメントイエロー-74が、CuK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折により測定されるピークのうち、11.7°のピークと26.6°のピークとの回折強度の比(26.6° / 11.7°)が特定の範囲内にあり、さらに、その平均一次粒子径が特定の範囲内のものである場合に、上記した従来技術の課題が解決可能になることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は、以下の不溶性アゾ顔料であるC.I.ビグメントイエロー-74を提供する。

[1] CuK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折により測定されるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )における、11.7°のピークの回折強度に対する26.6°のピークの回折強度の比(26.6° / 11.7°)が0.85 ~ 1.1

2であり、かつ、平均一次粒子径が20～130nmの結晶粒子であること  
を特徴とする不溶性アゾ顔料であるC.にビグメントトイエロー74。

[2] 前記11.7°のピークの半値幅と前記26.6°のピークの半値  
幅のいずれもが、0.10～0.60°の範囲内にある前記[1]に記載の  
C.にビグメントトイエロー74。

[3] 前記結晶粒子の短軸に対する長軸の比(長軸／短軸)の平均値が1  
～1.50である前記[1]又は[2]に記載のC.にビグメントトイエロー  
—74。

[001 1] また、本発明では、別の実施形態として、以下の着色組成物を提供する。

[4] 前記[1]～[3]のいずれかに記載のC.にビグメントトイエロー  
—74を着色剤として含有してなる着色組成物。

[5] 画像記録用組成物又はインクジェット記録用組成物である前記[4]  
に記載の着色組成物。

## 発明の効果

[001 2] 本発明によれば、着色組成物の着色剤として利用した場合に、従来技術によ  
って提供されている不溶性アゾ顔料であるC.にビグメントトイエロー7  
4に比べて、明らかに分散性に優れ、顔料の粒径安定性及び着色組成物の保  
存安定性がより良好な不溶性アゾ顔料であるC.にビグメントトイエロー7  
4が提供される。また、本発明で提供する上記した優れたC.にビグメン  
トイエロー74を含有してなる着色組成物を用いれば、従来技術では達成で  
きていなかった高いレベルの鮮明性及び透明性に優れた画像形成(記録)を  
可能にでき、さらに、得られる画像は耐候(光)性により優れた  
ものとなる。

## 図面の簡単な説明

[001 3] [図1]合成例で調製した処理前顔料の粉末X線回折の測定結果を示すグラフで  
ある。

[図2]実施例1で調製した顔料Aの粉末X線回折の測定結果を示すグラフであ  
る。

[図3] 実施例2で調製した顔料Bの粉末X線回折の測定結果を示すグラフである。

[図4] 比較例1で調製した顔料Cの粉末X線回折の測定結果を示すグラフである。

[図5] 実施例3で調製した顔料Dの粉末X線回折の測定結果を示すグラフである。

[図6] 比較例2で調製した顔料Eの粉末X線回折の測定結果を示すグラフである。

[図7] 実施例4で調製した顔料Fの粉末X線回折の測定結果を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0014] (C. に ビグメントイエロー-74 (不溶性アゾ顔料) )

本発明者らは、上記従来技術の課題を解決するため、C. に ビグメントイエロー-74 (以下、「P. Y. 74」とも記す) の顔料化の条件を種々に変更し、それぞれの条件で顔料化したP. Y. 74 (P. Y. 74顔料とも呼ぶ)について、その結晶性を測定し、これらの値と、得られた各顔料を着色組成物の着色剤に利用した場合における特性の違いに関し詳細な検討を行い、本発明を達成した。すなわち、本発明のP. Y. 74顔料は、これを着色組成物の着色剤に用いた場合、従来のP. Y. 74顔料を用いた着色組成物と比べ、より優れた粒径安定性及び保存安定性を示す。これとともに、本発明のP. Y. 74顔料を用いることで、従来のP. Y. 74顔料では達成できなかった高いレベルの鮮明性及び透明性を示す優れた画像形成(記録)が可能になる。さらに、得られる印刷物は、屋外に設置した場合における色変化が少ない、より耐候(光)性に優れたものになる。本発明者らの検討によれば、上記の優れた効果は、顔料化したP. Y. 74が、下記の要件を満たすものである場合に安定して得られる。具体的には、本発明のP. Y. 74顔料は、Cu K $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折により測定されるプラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )における、11.7°のピークの回折強度に対する26.

6° のピークの回折強度の比 (26.6° / 11.7°) が、0.85 ~ 1.12 の範囲内にある結晶性を有し、さらに、その平均一次粒子径が 20 ~ 130 nm である結晶粒子であることを要する。以下、好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

[0015] 上記したように、本発明の優れた効果は、特に顔料化した P.Y.74 の結晶性に依存し、P.Y.74 顔料が、本発明で規定した特定の結晶粒子である場合に安定して得られる。具体的には、本発明の P.Y.74 顔料は、その結晶性が、Cu K $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折により測定されるプラック角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) における、11.7° のピークの回折強度に対する 26.6° のピークの回折強度の比 (26.6° / 11.7°) が 0.85 ~ 1.12 である結晶粒子であることを要する。上記値の好ましい範囲は、0.87 ~ 1.10、さらに好ましくは 0.89 ~ 1.00 である。本発明者らの検討によれば、P.Y.74 顔料は、11.7° のピークの回折強度に対する 26.6° のピークの回折強度の比（以下、単に「回折強度比」とも記す）が上記数値範囲内にある結晶粒子であると、これを着色剤に利用して形成した画像の耐候（光）性が顕著に向かう。また、その分散性に優れ、着色剤として着色組成物に含有させた場合に、その粒径安定性及び保存安定性が良好になり、これとともに、鮮明性及び透明性に優れた画像を形成（記録）が可能な着色組成物となる。

[0016] P.Y.74 顔料における上記回折強度比が、上記特定の数値範囲である場合に上記のような効果が得られるメカニズムについては定かではない。ただし、本発明で規定する回折強度比と、P.Y.74 の粒子の形状との間には相関関係が存在すると推測され、このことが、上記優れた効果が生じた一因であると考えられる。すなわち、上記した回折強度比が上記数値範囲内である P.Y.74 顔料は、その結晶粒子の形状がより球状に近づき、このことによつて分散媒体への分散性が向上し、粒径安定性及び保存安定性が良好な着色組成物を調製可能になったものと考えられる。また、本発明で規定する回折強度比が上記数値範囲内であると、P.Y.74 の結晶粒子の結晶性

が向上して、このことによって画像の耐候（光）性が向上したものと考えられる。

[001 7] P. Y. 74 顔料の粉末X線回折は、例えば、粉末X線回折装置（商品名「RINT 2000」、リガク社製）を使用し、日本工業規格JIS K 0131（X線回折分析通則）に準拠して測定することができる。

[001 8] 本発明のP. Y. 74 顔料は、さらに、Cu K $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折により測定されるプラグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）における、 $11.7^\circ$ のピークの半値幅と $26.6^\circ$ のピークの半値幅のいずれもが、 $0.10 \sim 0.58$ °であることがさらに好ましい。特に、これらの半値幅が、 $0.10 \sim 0.56$ °の範囲内にあることが好ましい。なお、「ピークの半値幅」とは、粉末X線回折スペクトルにおいて、ベースラインからそれぞれのピークの $1/2$ の高さ（X線回折強度）におけるピーク巾（角度）を意味する。本発明者らの検討によれば、 $11.7^\circ$ のピークの半値幅と $26.6^\circ$ のピークの半値幅がいずれも上記数値範囲であるP. Y. 74 顔料は、その結晶性が非常に高いものとなる。すなわち、このような高結晶性をもつP. Y. 74は、その平均一次粒子径が下記に述べるように非常に小さいにも関わらず、より優れた耐候（光）性を示す。

[001 9] 本発明のP. Y. 74は、平均一次粒子径が $20 \sim 130$  nmの、先に述べた特定の結晶性を有する顔料粒子（結晶粒子）であることを要するが、当該粒子径が $50 \sim 120$  nmであることが好ましく、 $70 \sim 110$  nmであることがさらに好ましい。本発明者らの検討によれば、P. Y. 74の顔料粒子の平均一次粒子径が上記数値範囲内にあると、これを着色剤として用いた場合に、より透明性及び鮮明性に優れた画像を記録可能な着色組成物（インク）を得ることができる。なお、P. Y. 74 顔料の平均一次粒子径が $130$  nm超であると、透明性及び鮮明性に優れた画像を記録可能な着色組成物（インク）を得ることができない。一方、P. Y. 74 の平均一次粒子径が $20$  nm未満であると、顔料同士の凝集が強くなり、分散性が損なわれて

しまう。

- [0020] 本発明の P. Y. 74 顔料の平均一次粒子径は、例えば、透過型電子顕微鏡（商品名「H 7100」、日立製作所社製）を使用して顔料粒子を撮影し、任意に選択した 10 個程度の顔料の一次粒子の粒径の平均値として測定及び算出することができる。
- [0021] 本発明の P. Y. 74 顔料の結晶粒子の形状は、針状ではなく、橢円球状又は真球状であることが好ましい。そして、P. Y. 74 の結晶粒子の粒子状態は、均一に揃っていることが好ましい。より具体的な P. Y. 74 の結晶粒子の形状は、短軸に対する長軸の比（長軸／短軸）の平均値は 1~1.50 であることが好ましく、1~1.30 であることがさらに好ましい。本発明者らの検討によれば、P. Y. 74 の結晶粒子の短軸に対する長軸の比（長軸／短軸）の平均値を上記数値範囲とすることで、これを着色組成物に利用した場合に、分散媒体への分散性をさらに向上させることができる。
- [0022] P. Y. 74 の結晶粒子の短軸に対する長軸の比（長軸／短軸）の平均値は、前述の平均一次粒子径を測定する場合と同様にして測定することができる。具体的には、例えば、透過型電子顕微鏡（商品名「H 7100」、日立製作所社製）を使用して顔料粒子を撮影する。そして、顔料の一次粒子の短軸と長軸を測定し、短軸に対する長軸の比（長軸／短軸）を算出する。任意に選択した 10 個程度の顔料の一次粒子について算出した「長軸／短軸」の平均値を、P. Y. 74 の短軸に対する長軸の比（長軸／短軸）の平均値とすることができる。
- [0023] 顔料化してなる、本発明で規定する特定の結晶性と平均粒子径とを有する顔料粒子（結晶粒子）である本発明の P. Y. 74 を製造する方法としては、例えば、従来公知の顔料化処理前の P. Y. 74（以下、便宜上「処理前顔料」と記す）の粒子を湿式摩碎する方法等によって顔料化する方法が挙げられる。また、本発明の P. Y. 74 顔料の製造方法としては、乾燥状態の処理前顔料を機械的に粉碎し、得られた粉碎物をさらに湿式摩碎することも好ましい形態である。処理前顔料の湿式摩碎は、例えば、従来公知の方法に

従って実施することができる。

- [0024] 上記の湿式摩碎の際に使用する装置としては、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、振動ミル等の衝突粉碎によるもの;横型連続媒体分散機、ニーダー、三本ロール、バンバリーミキサー等の剪断力により粉碎するもの等を挙げることができる。また、分散メディアを用いて湿式摩碎してもよい。分散メディアの具体例としては、ガラスビーズ、スチールボール、ジルコニアポール、チタニアポール、アルミナボール、スチールロット等を挙げができる。また、必要に応じて、食塩、無水芒硝、硫酸アルミニウム等の摩碎助剤を用いることができる。
- [0025] また、本発明のP. Y. 74顔料を調製する際における上記湿式摩碎中には、必要に応じて従来公知の添加物が使用できる。例えば、水添ロジン等のロジン類である分散剤の他、界面活性剤等の高分子系分散剤、顔料誘導体、体质顔料等を、単独若しくは併用して混合させて湿式摩碎を実施することも好ましい方法である。このようにすることで、顔料の分散性を考慮し、凝集や付着抑制等に対しても有効な調製に使用できる。この際に用いることのできる添加剤としては、下記のものが挙げられる。例えば、界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルエーテルや、ポリオキシアルキレンアルキルフニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアミノエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等のノニオン性界面活性剤、或いは、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等のスルフォン酸塩や、アルキルリン酸カリウム等のリン酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤、或いは、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩に代表されるカチオン性界面活性剤等が挙げられ、好ましく使用できる。
- [0026] 本発明のP. Y. 74顔料を調製する際に使用可能な顔料誘導体としては、例えば、アントラキノン、キナクリドン、フタロシアニン、ペリレン等の

顔料に対し、アルキル基、スルfonyl酸基、スルfonyl酸アミド基、スルfonyl酸金属塩基、ハロゲン基、フタルイミド基等で置換されたものが挙げられる。また、使用可能な体質顔料としては、シリカ、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン等が挙げられる。これらは特に限定されるものではなく、目的に応じて適宜に使用することができる。

[0027] 本発明の P. Y. 74 顔料を調製する際に、処理前顔料を湿式摩碎する場合の溶剤としては、顔料の結晶成長を適度に促す水溶性有機溶剤が好ましい。このような効果を有する水溶性有機溶剤の具体例としては、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール (# 200、# 300 等)、グリセリン、ホルムアミド等を挙げることができる。顔料の結晶成長を強めてしまう溶剤 (例えば、N-メチル-2-ピロリドン等) では、湿式摩碎の効果よりも、結晶成長の方が促進されてしまうので、本発明で規定する特定の回折強度比に調整した顔料を得ることが困難になる場合があるので好ましくない。処理前顔料の湿式摩碎は、保温又は加熱条件下で実施することが好ましい。保温又は加熱条件下で湿式摩碎することで、本発明で規定する回折強度比及び平均一次粒子径を満たすことのできる P. Y. 74 顔料の結晶粒子を容易に調製することができる。湿式摩碎は、処理する対象物 (処理前顔料) の温度が 50 ~ 100°C となるように管理しながら実施することが好ましく、60 ~ 95°C となるように管理しながら実施することがさらに好ましい。また、湿式摩碎に要する時間は特に限定されないが、通常 3 ~ 24 時間程度である。

[0028] 上記したような顔料化処理をして本発明の P. Y. 74 顔料を得るために必要となる処理前顔料には、市販品を用いてもよく、合成したものを用いてもよい。処理前顔料は、例えば、特公昭 60-36224 号公報及び特許第 3055673 号公報等に記載された従来公知のアゾ合成方法により合成することができる。また、その場合、得られる処理前顔料の粒子の凝集を防ぐために、先に挙げたような、公知のロジン、高分子系分散剤、界面活性剤、

又は極性基を導入した顔料誘導体等を併用して合成することが好ましい。さらに、必要に応じて、アクセサリーカップリング方法、加熱処理する方法、又は加熱処理の際に水溶性の有機溶剤や疎水性の有機溶剤を添加する方法を併用して、得られる処理前顔料の結晶を成長させることが好ましい。

[0029] (着色組成物)

本発明の着色組成物は、前述の本発明のP.Y.74の結晶粒子を着色剤として含有してなる。本発明の着色組成物は、例えば、各種印刷インキ、サイジングカラー、バインダーカラー、コーティング剤、各種塗料、電子複写機用乾式又は湿式トナー等の画像記録用組成物、熱転写記録用インキ、筆記具用インキ、インクジェットインク等として利用することができる。これらのなかでも、優れた粒径安定性及び保存安定性、並びに耐候(光)性、鮮明性、及び透明性に優れた画像を形成(記録)可能であること等が高いレベルで要求される、画像記録用組成物(トナー)及びインクジェットインクとして特に有用である。

[0030] 本発明の着色組成物において、着色剤として含有されるP.Y.74以外の成分としては、インクジェットインクをはじめとする着色組成物に通常含有されるものを用いることができる。インクジェットインクを調製する場合に用いられるP.Y.74顔料以外の成分としては、例えば、水、水溶性樹脂、界面活性剤、水溶性溶剤等を挙げることができる。

[0031] 上記で用いる水溶性樹脂の具体例としては、アクリル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂等を挙げることができる。界面活性剤の具体例としては、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン系界面活性剤等を挙げることができる。また、水溶性溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール;エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール;エチレンダリコールモノメチルエーテル、エチレンダリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールエーテル;ジエタノールアミン、エ

タノールアミン等のアミン系溶剤；N—メチルピロリドン等の複素環化合物系溶剤；スルホキシド系溶剤；スルホン系溶剤；アセトニトリル等を挙げることができる。

[0032] また、本発明の着色組成物が画像記録用組成物（トナー）である場合には、P.Y.74顔料以外の成分として、通常、P.Y.74顔料粒子を融着させるための結着樹脂が含有される。このような樹脂の具体例としては、ポリスチレン、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、ポリエステル、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

[0033] 本発明の着色組成物が、着色剤であるP.Y.74顔料を分散媒体中に分散させたものである場合において、分散媒体としては各種用途に対応する分散媒体のいずれをも使用することができる。また、着色組成物中のP.Y.74顔料の含有量は、その用途によって異なるが、着色組成物の全体に対して、通常1～60質量%程度であればよい。

[0034] 本発明の着色剤組成物には、着色組成物の保存性や吐出安定性等の物性を向上させる目的で、表面張力調整剤、粘度調整剤、比抵抗調整剤、消泡剤、防黴剤等の成分を任意に添加してもよい。本発明の着色組成物は、例えば、その必須成分である本発明のP.Y.74顔料と、それ以外の各種成分とを混合した後、定法に従って高分散させることで製造することができる。

## 実施例

[0035] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。

[0036] (1) 処理前顔料の合成

(合成例)

2-メトキシ-4-ニトロアニリンを910部と、2-メトキシアセトアセトニアリドを1220部使用して、従来公知の方法によりアクセサリーカップリング反応させた。さらに、加熱熟成処理を行った後、水洗及び乾燥

して、処理前顔料 (2-[ (2-メトキシ\_4-ニトロフェニル)アゾ]-N-(2-メトキシフェニル)-3-オキソブタノアミド) 2100部を得た。

[0037] 上記で得た処理前顔料を測定用試料として、粉末X線回折装置（商品名「RINT 2000」、リガク社製）を使用して、粉末X線回折を行い、測定結果を図1に示した。上記で得た処理前顔料は、粉末X線回折により測定したプラグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )において、 $11.7^\circ$ のピークの回折強度に対する $26.6^\circ$ のピークの回折強度の比 ( $26.6^\circ / 11.7^\circ$ ) は、1.20であった。また、 $11.7^\circ$ のピークの半値幅は $0.45^\circ$ であり、 $26.6^\circ$ のピークの半値幅は $0.53^\circ$ であった。さらに、透過型電子顕微鏡（商品名「H7100」、日立製作所社製）を使用し、6万倍の撮影条件で処理前顔料（粒子）を撮影した。撮影したものを目視観察により測定した結果、上記で得た処理前顔料（粒子）の平均一次粒子径は、 $160\text{ nm}$ であった。また、処理前顔料（粒子）の形状は針状であり、短軸に対する長軸の比（長軸／短軸）の平均値は2.03であった。なお、他の例におけるX線回折でも、上記した粉末X線回折装置を使用した。また、以下、上記と同様にして測定したピークの回折強度の比 ( $26.6^\circ / 11.7^\circ$ ) は、単に「( $26.6^\circ / 11.7^\circ$ ) 回折強度比」と記す。

[0038] (2) 顔料の調製

(実施例1)

合成例で作製した処理前顔料を400部、塩化ナトリウムを2400部、及びプロピレン glycole を700部、ニーダーに仕込んで、内容物を均一に湿潤された塊とした。冷却装置及び熱媒装置を調整し、内容物の温度が60～90°Cになるように管理しながら6時間混練摩碎処理して摩碎物を得た。そして、ニーダーより取り出した摩碎物に水40000部を加えて一晩放置した。これを60°Cに加熱した後、ろ過及び水洗して塩化ナトリウムとプロピレン glycole を除去した。その後、100°Cで24時間乾燥した後に粉碎して、顔料Aを385部得た。

[0039] 粉末X線回折装置を使用し、上記で得た顔料Aについて粉末X線回折を行し、その測定結果を図2に示した。粉末X線回折により測定したプラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )において、(26.6° / 11.7°)回折強度比は0.94であった。また、11.7°のピークの半値幅は0.39°であり、26.6°のピークの半値幅は0.52°であった。さらに、透過型電子顕微鏡を使用し、6万倍の撮影条件で顔料A(粒子)を撮影した。撮影したものを目視観察により測定した顔料A(粒子)の平均一次粒子径は、85nmであった。また、顔料A(粒子)の形状は比較的球状に近いものであり、短軸に対する長軸の比(長軸／短軸)の平均値は1.05であった。

[0040] (実施例2)

合成例で作製した処理前顔料を400部、塩化ナトリウムを3600部、及びプロピレン glycole を900部、ニーダーに仕込んで、内容物を均一に湿潤された塊とした。冷却装置及び熱媒装置を調整し、内容物の温度が60～90°Cになるように管理しながら6時間混練摩碎処理して摩碎物を得た。そして、ニーダーより取り出した摩碎物に水40000部を加えて一晩放置した。これを60°Cに加熱した後、ろ過及び水洗して塩化ナトリウムとプロピレン glycole を除去した。その後、100°Cで24時間乾燥した後に粉碎して顔料Bを385部得た。

[0041] 粉末X線回折装置を使用し、上記で得た顔料Bについて粉末X線回折を行し、その測定結果を図3に示した。粉末X線回折により測定したプラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )において、(26.6° / 11.7°)回折強度比は1.12であった。また、11.7°のピークの半値幅は0.40°であり、26.6°のピークの半値幅は0.52°であった。さらに、透過型電子顕微鏡を使用し、6万倍の撮影条件で顔料B(粒子)を撮影した。撮影したものを目視観察により測定した顔料B(粒子)の平均一次粒子径は、105nmであった。また、顔料B(粒子)の形状は比較的球状に近いものであり、短軸に対する長軸の比(長軸／短軸)の平均値は1.10であった。

[0042] (比較例1)

合成例で作製した処理前顔料を400部、塩化ナトリウムを1200部、及びプロピレングリコールを1000部、ニーダーに仕込んで、内容物を均一に湿潤された塊とした。冷却装置及び熱媒装置を調整し、内容物の温度が40～50℃になるように管理しながら6時間混練摩碎処理して摩碎物を得た。そして、ニーダーより取り出した摩碎物に水4000部を加えて一晩放置した。これを60℃に加熱した後、ろ過及び水洗して塩化ナトリウムとプロピレングリコールを除去した。100℃で24時間乾燥した後に粉碎して顔料Cを385部得た。

[0043] 粉末X線回折装置を使用し、上記で得た顔料Cについて粉末X線回折を行い、その測定結果を図4に示した。粉末X線回折により測定したプラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )において、(26.6° / 11.7°)回折強度比は1.05であった。また、11.7°のピークの半値幅は0.40°であり、26.6°のピークの半値幅は0.52°であった。さらに、透過型電子顕微鏡を使用し、6万倍の撮影条件で顔料C(粒子)を撮影した。撮影したものを目視観察により測定した顔料C(粒子)の平均一次粒子径は、135nmであった。また、顔料C(粒子)の形状は比較的針状に近いものであり、短軸に対する長軸の比(長軸／短軸)の平均値は1.40であった。

[0044] (実施例3)

合成例で作製した処理前顔料を300部、トリエチレングリコールモノプロピルエーテルを26部、及び直径3mmのジルコニアビーズを600部、ボールミル中に仕込んで、内容物を均一に湿潤された塊とした。60rpmで20時間運転し湿式粉碎を行った。引き続き、水2000部を加えて10時間運転した後、内容物(スラリー)を取り出した。取り出したスラリーをろ過及び水洗し、90℃で24時間乾燥させた後に粉碎処理して、目的の顔料Dを290部得た。

[0045] 粉末X線回折装置を使用し、上記で得た顔料Dについて粉末X線回折を行い、その測定結果を図5に示した。粉末X線回折により測定したプラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )において、(26.6° / 11.7°)回折強度比は0

. 9 8 であった。また、11. 7° のピークの半値幅は0. 4 0° であり、26. 6° のピークの半値幅は0. 5 2° であった。さらに、透過型電子顕微鏡を使用し、6万倍の撮影条件で顔料D(粒子)を撮影した。撮影したものを目視観察により測定した顔料D(粒子)の平均一次粒子径は、110 nmであった。また、顔料D(粒子)の形状は比較的柱状に近いものであり、短軸に対する長軸の比(長軸／短軸)の平均値は1. 2 5 であった。

[0046] (比較例2)

合成例で作製した処理前顔料を300部、N-メチル-2-ピロリドンを39部、及び直径3mmのジルコニアビーズを6000部、ボールミル中に仕込んで、内容物を均一に湿潤された塊とした。60 rpmで20時間運転し湿式粉碎を行った。引き続き、水2000部を加えて10時間運転した後、内容物(スラリー)を取り出した。取り出したスラリーを、ろ過及び水洗し、90°Cで24時間乾燥させた後に粉碎処理して、目的の顔料E 290部を得た。

[0047] 粉末X線回折装置を使用し、上記で得た顔料Eについて粉末X線回折を行い、その測定結果を図6に示した。粉末X線回折により測定したプラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )において、(26. 6° / 11. 7°)回折強度比は1. 0 8 であった。また、11. 7° のピークの半値幅は0. 4 1° であり、26. 6° のピークの半値幅は0. 5 2° であった。さらに、透過型電子顕微鏡を使用し、6万倍の撮影条件で顔料E(粒子)を撮影した。撮影したものを目視観察により測定した顔料E(粒子)の平均一次粒子径は、150 nmであった。また、顔料E(粒子)の形状は比較的針状に近いものであり、短軸に対する長軸の比(長軸／短軸)の平均値は2. 0 1 であった。

[0048] (実施例4)

合成例で作製した処理前顔料を100部、及びトリエチレングリコールモノプチルエーテルを75部、ビーカーに入れ、処理前顔料がまんべんなく濡れるまでガラス棒を用いてよく混練して混練物を得た。得られた混練物を三本ロールミルにて4パス分散させ、分散物を4000部の水中に一晩放置し

てスラリーとした。このスラリーを攪拌し、ろ過及び水洗した後、90℃で24時間乾燥させた後に粉碎処理して、目的の顔料Fを得た。

[0049] 粉末X線回折装置を使用し、上記で得た得られた顔料Fについて粉末X線回折を行い、その測定結果を図7に示した。粉末X線回折により測定したプラグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )において、( $26.6^\circ / 11.7^\circ$ )回折強度比は0.99であった。また、 $11.7^\circ$ のピークの半値幅は $0.40^\circ$ であり、 $26.6^\circ$ のピークの半値幅は $0.52^\circ$ であった。さらに、透過型電子顕微鏡を使用し、6万倍の撮影条件で顔料F(粒子)を撮影した。撮影したものを目視観察により測定した顔料F(粒子)の平均一次粒子径は、 $120\text{ nm}$ であった。また、顔料F(粒子)の形状は比較的針状に近いものであり、短軸に対する長軸の比(長軸/短軸)の平均値は1.29であった。

[0050] 上記のようにして調製した顔料の物性値を表1にまとめて示した。

表1 p.Y.74 顔料の性状

	回折強度比	半値幅(°)		平均一次粒子径 (nm)	長軸/短軸
		$11.7^\circ$ のピーク	$26.6^\circ$ のピーク		
実施例1	顔料A	0.94	0.39	85	1.05
実施例2	顔料B	1.12	0.40	105	1.10
実施例3	顔料D	0.98	0.40	110	1.25
実施例4	顔料F	0.99	0.40	120	1.29
比較例1	顔料C	1.05	0.40	135	1.40
比較例2	顔料E	1.08	0.41	150	2.01
合成例	処理前顔料	1.20	0.45	160	2.03

[0051] (3) インクジェットインクの調製

(実施例5)

ジルコニアビーズを120部入れた250mLガラスビンに、実施例1で調製した顔料Aを10.0部、水溶性スチレンアクリル系樹脂(固形分45%)を5.0部、及びイオン交換水を45.0部加え、プレミキシングした。さらにペイントコンディショナーを使用して分散処理し、体積平均粒子径が $110\text{ nm}$ 前後の顔料粒子が分散してなる分散液60.0部を得た。この

際の分散処理に要した時間は240分であった。なお、上記における体積平均粒子径は、レーザー散乱方式粒度分布計（商品名「N5 Submicron Particle Size Analyzer」、ベックマンコールター社製）を使用して分散処理中に測定した。

[0052] 上記で得た分散液を40.0部、トリエチレングリコールモノプチルエーテルを5.0部、グリセリンを5.0部、アセチレングリコール（商品名「サーフイノール（登録商標）」、日信化学工業社製）を0.5部、メタノールを0.5部、10%グリセリル化キトサン（脱アセチル化度：80%、グリセリル置換度：1.1）水溶液を8.0部、及びイオン交換水41.0部を、250mLガラスビンに入れた。そして、内容物を十分攪拌した後に、ポアサイズ5μmのメンブレンフィルターで濾過して粗大粒子を除き、インクジェットインク100.0部を得た。

[0053]（実施例6及び7、8、比較例3及び4、参考例）

顔料Aに代えて、実施例2及び3、4、比較例1及び2、並びに合成例で調製した顔料をそれぞれに用いたこと以外は、前述の実施例5と同様にして、それぞれインクジェットインクを得た。

[0054]（4）評価

（耐候（光）性）

市販のインクジェット用ダロス紙にバーコーター規格3番を用いて、上記で調製したそれぞれのインクジェットインクを展色した。展色後のダロス紙を室温で一日放置した後、促進耐候性試験装置を使用して、照射強度100mW/cm<sup>2</sup>（照射波長：295～450nmの紫外光）、室温で50時間照射した。次いで、分光濃度計（商品名「500シリーズ」、エックスライト社製）を使用して照射前後の反射濃度を測定し、以下に示した5段階の基準に従って、それぞれ耐候（光）性を評価した。結果を表2にまとめて示した。

[評価基準]

5：反射濃度が、85%以上

- 4 : 反射濃度が、70%以上85%未満
- 3 : 反射濃度が、55%以上70%未満
- 2 : 反射濃度が、40%以上55%未満
- 1 : 反射濃度が、40%未満

[0055] (粒径安定性)

先に調製した各インクジェットインクを、それぞれ25℃で1時間静置した。その後、先に使用したと同様のレーザー散乱方式粒度分布計を使用して、それぞれのインクジェットインク中の顔料の体積平均粒子径（初期分散粒径 $\phi_1$ ）を測定した。次いで、各インクジェットインクを50℃で10日間保持した後、上記と同様にしてインクジェットインク中の顔料の体積平均粒子径（経時分散粒径 $\phi_2$ ）をそれぞれ測定した。そして、初期分散粒径 $\phi_1$ に対する経時分散粒径 $\phi_2$ の比（ $\phi_2 / \phi_1$ ）を算出し、以下に示した5段階の基準に従って、それぞれのインクについて粒径安定性を評価した。結果を表2にまとめて示した。

[評価基準]

- 5 : 「 $\phi_2 / \phi_1$ 」が、1.3以下
- 4 : 「 $\phi_2 / \phi_1$ 」が、1.3超1.5以下
- 3 : 「 $\phi_2 / \phi_1$ 」が、1.5超1.7以下
- 2 : 「 $\phi_2 / \phi_1$ 」が、1.7超1.9以下
- 1 : 「 $\phi_2 / \phi_1$ 」が、1.9超

[0056] (保存安定性)

先に調製した各インクジェットインクを、それぞれ25℃で1時間静置した。その後、E型粘度計（商品名「RE80型」、東京産業社製、50 rpm値）を使用して、それぞれのインクジェットインクの粘度（初期粘度粘度 $\eta_1$ ）を測定した。次いで、各インクジェットインクを50℃で10日間保持した後、上記と同様にしてインクジェットインクの粘度（経時粘度 $\eta_2$ ）をそれぞれ測定した。そして、初期粘度（ $\eta_1$ ）に対する経時粘度（ $\eta_2$ ）の比（ $\eta_2 / \eta_1$ ）を算出し、以下に示した5段階の基準に従って、それぞ

れのインクについて保存安定性を評価した。結果を表2にまとめて示した。

[評価基準]

- 5 :  $\Delta 2 / \Delta 1 J$  が、1. 1以下
- 4 :  $\Delta 2 / \Delta 1 J$  が、1. 1超1. 3以下
- 3 :  $\Delta 2 / \Delta 1 J$  が、1. 3超1. 5以下
- 2 :  $\Delta 2 / \Delta 1 J$  が、1. 5超1. 7以下
- 1 :  $\Delta 2 / \Delta 1 J$  が、1. 7超

[0057] (鮮明性)

先に調製した各インクジェットインクをそれぞれ用いて、ピエゾ振動子を有するオンドマンド型インクジェットプリンターで画像を印刷した。得られた画像を目視観察し、以下に示す基準に従い、それぞれの画像について鮮明性を評価した。結果を表2にまとめて示した。

[評価基準]

- ◎ :良好
- :実用レベル
- △ :不明瞭

[0058] (透明性)

市販のインクジェット用OHPフィルムに、バーコーター規格3番を用いて、先に調製した各インクジェットインクを展色した。展色後のフィルムを目視観察し、以下に示す基準に従い、それぞれの画像について透明性を評価した。結果を表2にまとめて示した。

[評価基準]

- :良好
- △ :半透明
- ✗ :透明性なし

[0059]

表2：インクジェットインク

	顔料の種類	評価結果				
		耐候(光)性	粒径安定性	保存安定性	鮮明性	透明性
実施例5	顔料A	5	5	5	◎	○
実施例6	顔料B	4	5	5	◎	○
実施例7	顔料D	4	4	5	◎	○
実施例8	顔料F	4	4	5	○	○
比較例3	顔料C	3	3	4	○	○
比較例4	顔料E	2	3	4	△	△
参考例	処理前顔料	1	2	2	△	×

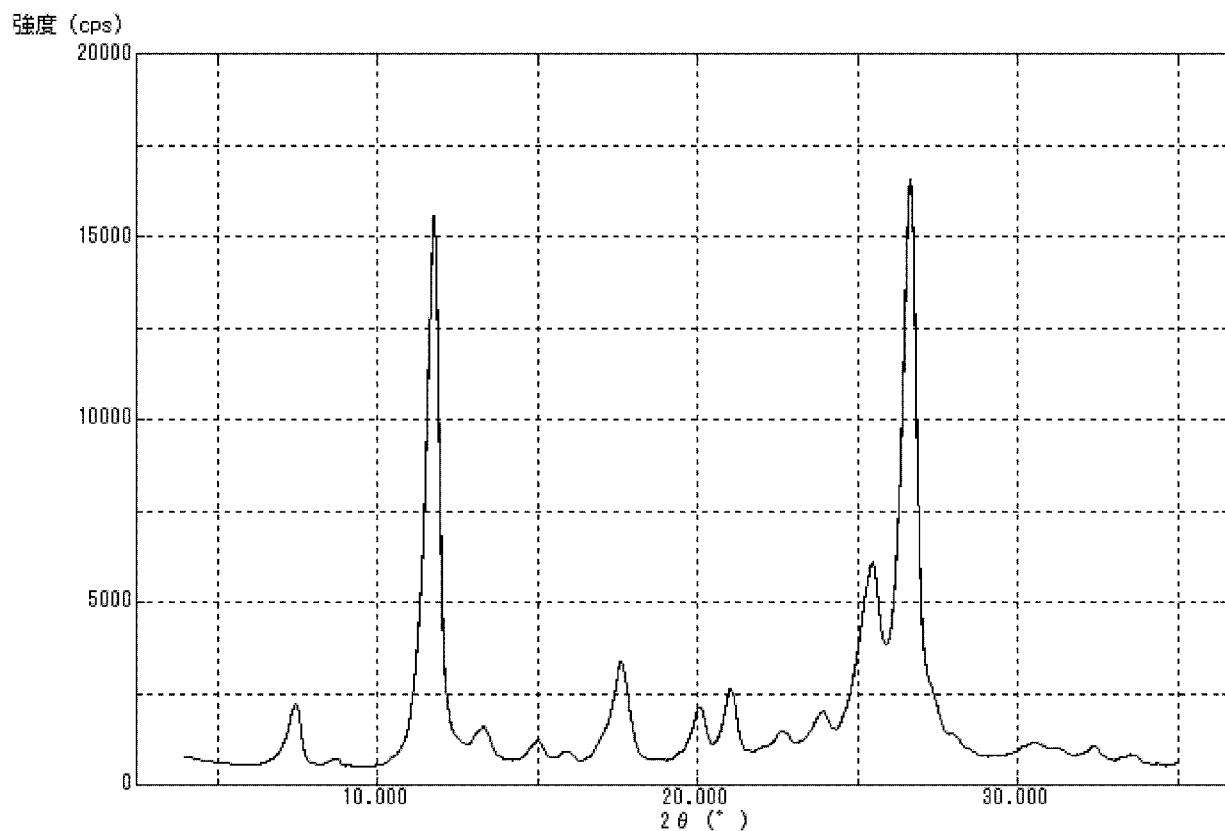
### 産業上の利用可能性

[0060] 本発明のP. Y. 74 (不溶性アゾ顔料) を用いれば、粒径安定性及び保存安定性が良好であるとともに、鮮明性及び透明性に優れた画像を形成（記録）可能な着色組成物を提供することが可能になる。そして、本発明の着色組成物は、例えば、各種印刷インキ、サイジングカラー、バインダーカラー、コーティング剤、各種塗料、電子写真用乾式又は湿式トナー、熱転写記録用インキ、筆記具用インキ、カラーフィルター画素形成用塗布液、インクジェットインク等として有用であり、その使用が期待される。

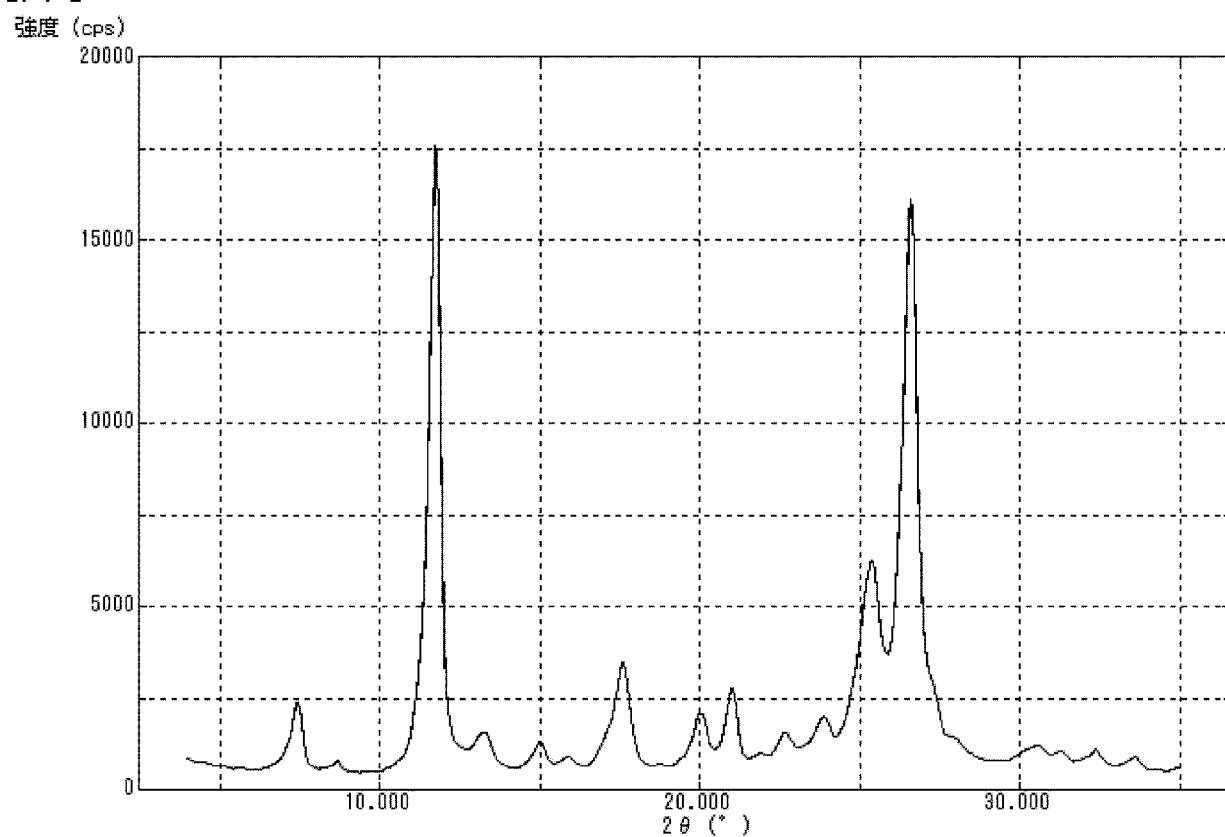
## 請求の範囲

- [請求項1] Cu K $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折により測定されるプラッグ角(2 $\theta \pm 0.2^\circ$ )における、11.7°のピークの回折強度に対する26.6°のピークの回折強度の比(26.6° / 11.7°)が0.85～1.12であり、かつ、平均一次粒子径が20～130nmの結晶粒子であることを特徴とする不溶性アゾ顔料であるC.にビグメントトイエロー74。
- [請求項2] 前記11.7°のピークの半値幅と前記26.6°のピークの半値幅のいずれもが、0.10～0.60°の範囲内にある請求項1に記載のC.にビグメントトイエロー74。
- [請求項3] 前記結晶粒子の短軸に対する長軸の比(長軸／短軸)の平均値が1.00～1.50である請求項1又は2に記載のC.にビグメントトイエロー74。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載のC.にビグメントトイエロー74を着色剤として含有してなる着色組成物。
- [請求項5] 画像記録用組成物又はインクジェット記録用組成物である請求項4に記載の着色組成物。

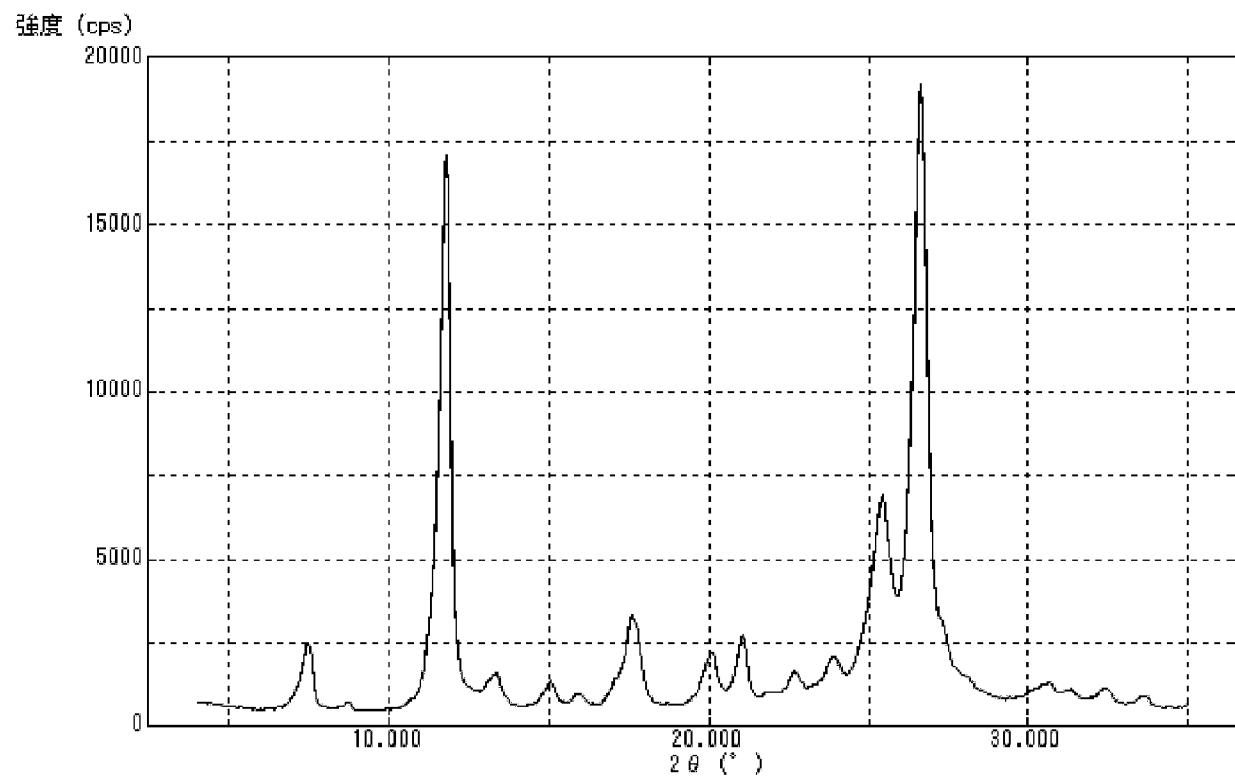
[図1]



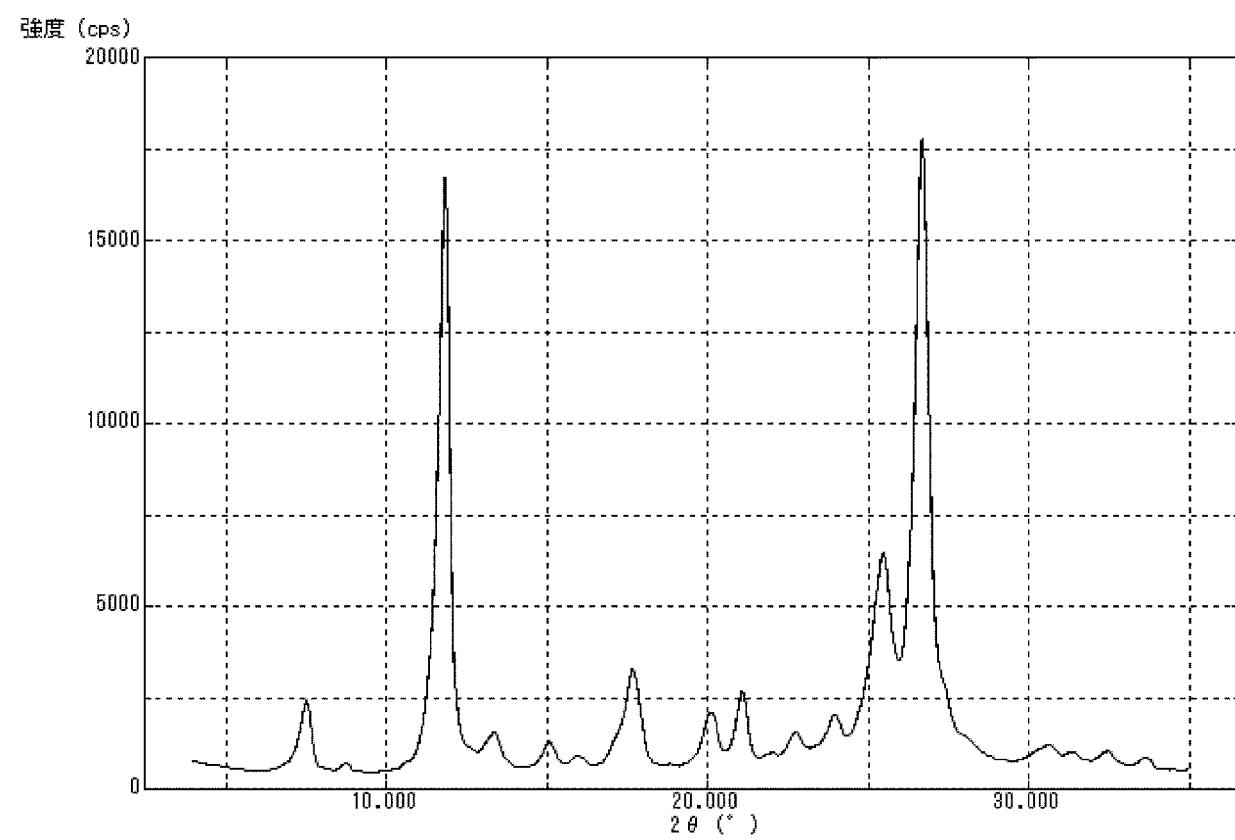
[図2]



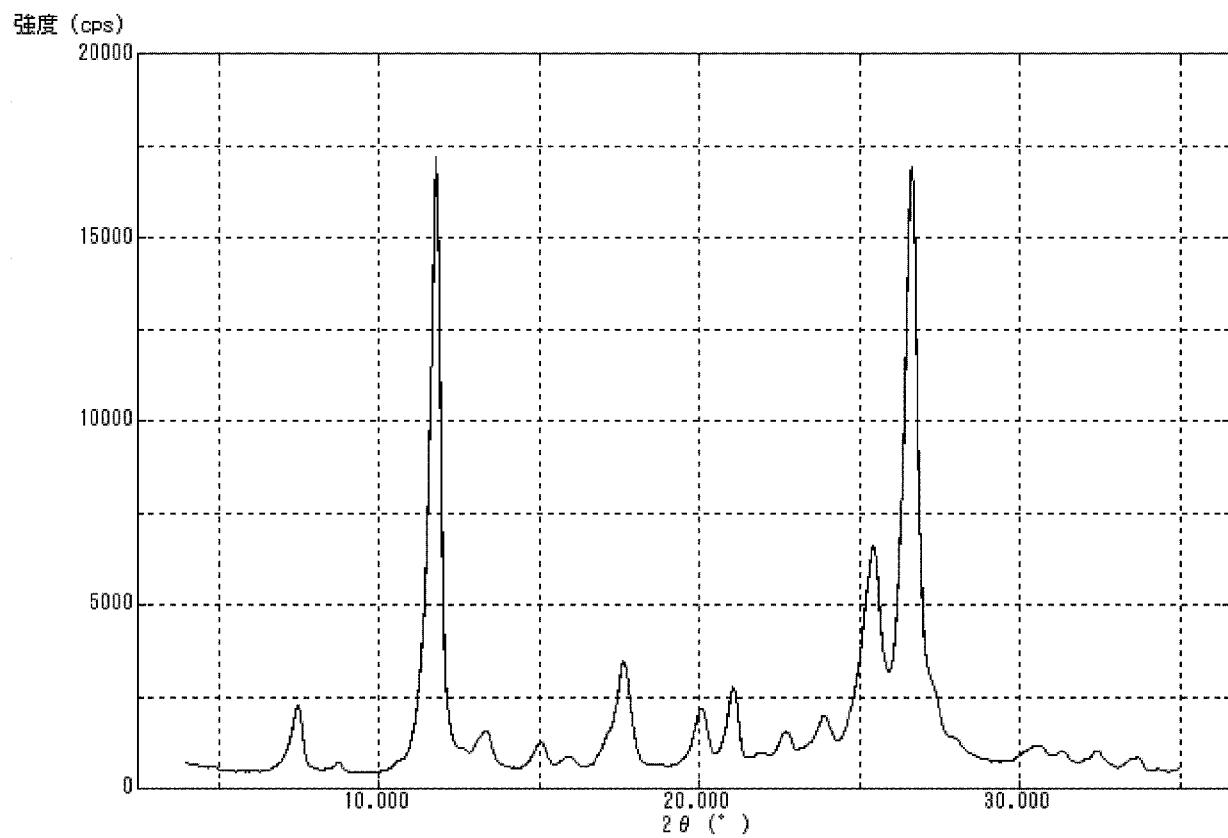
[図3]



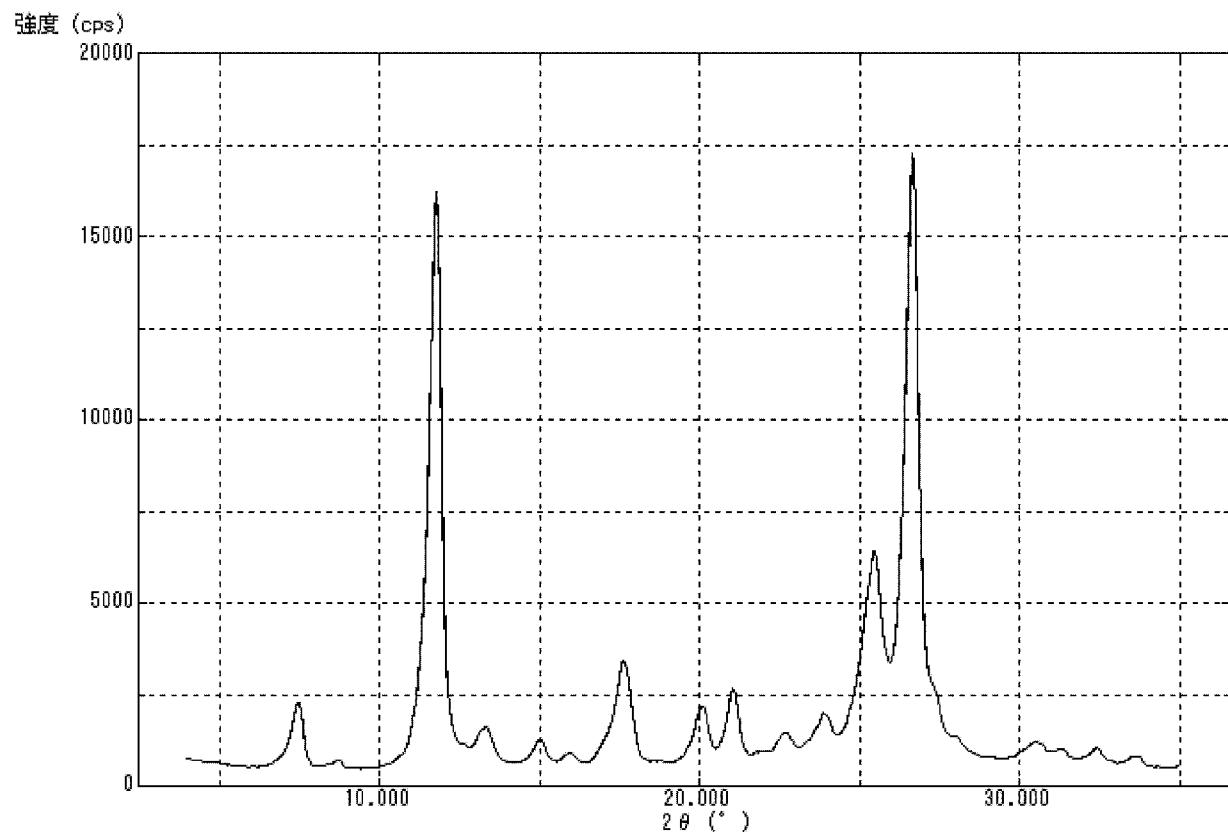
[図4]



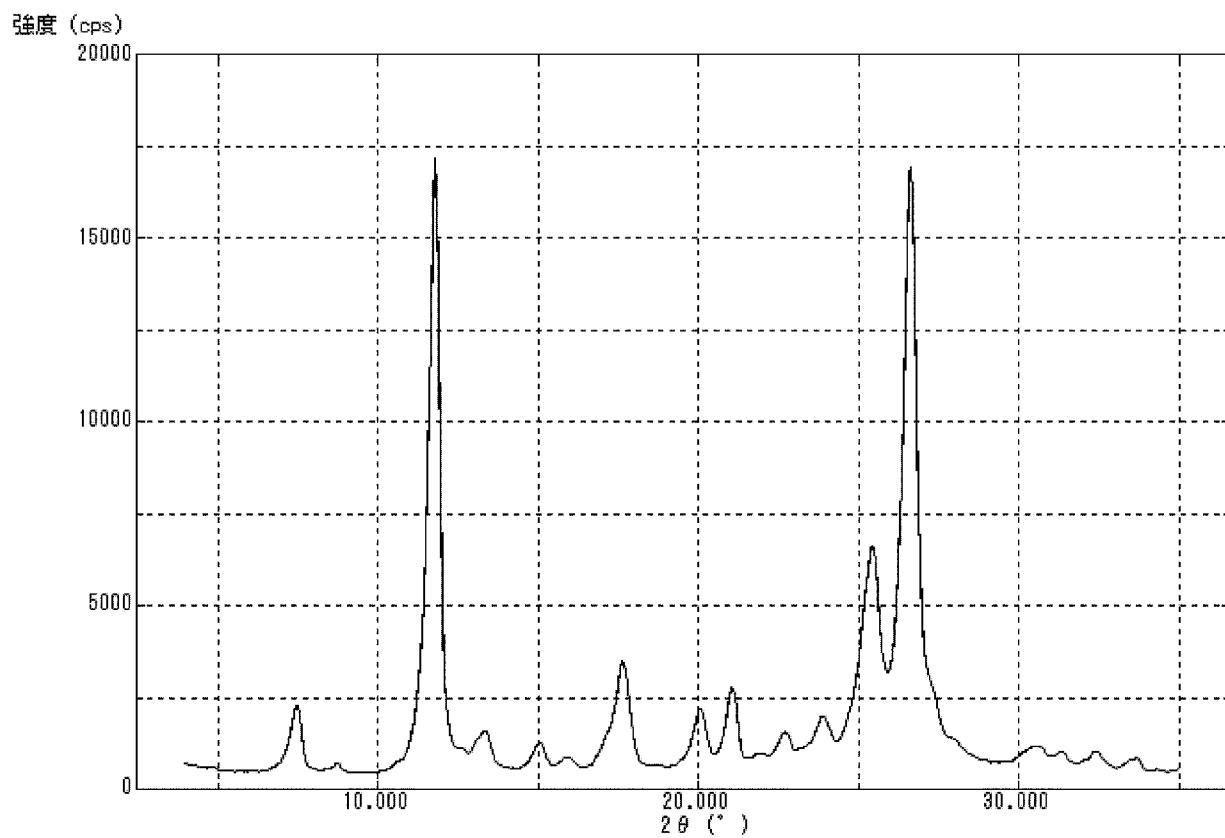
[図5]



[図6]



[図7]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 082899

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B29/33 (2006.01) i, B 4 U2/01 (2006.01) i, B 41M5/0 0 (2006.01) i, C09B 67/0 4  
 (2006.01) i, C09B 67/20 (2006.01) i, C09B 67/4 8 (2006.01) i, C09D1 1/00 (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)

C09B2 9/33, B 41J 2/01, B 41M5 / 00, C09B 67/04, C09B 67/20, C09B 67/48, C09D1 1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1 996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/ REGI STRY (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 2002-138233 A (Sharp Corp .), 14 May 2002 (14.05.2002), claims ; paragraph s [0001], [0009] ; example s 1, 4; f i g . 2 (Family : none )	1-2, 4- 5 3
X	JP 2003-12968 A (Sharp Corp .), 15 January 2003 (15.01.2003), claims ; paragraph s [0001], [0009] ; example s 1, 4; f i g . 2 (Family : none )	1-2, 4- 5 3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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

"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

26 February , 2013 (26.02.13)

Date of mailing of the international search report

19 March , 2013 (19.03.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 082899

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2004-26930 A (Dainichi Seika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 29 January 2004 (29.01.2004), claims ; paragraphs [0001], [0007] ; example 1 ; fig. 1 to 2 (Family : none )	3 1-2, 4-5
A	JP 2003-12960 A (Sharp Corp.), 15 January 2003 (15.01.2003), claims (Family : none )	1-5

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09B29/33 (2006. 01) i, B41J2/01 (2006. 01) i, B41M5/00 (2006. 01) i, C09B67/04 (2006. 01) i,  
C09B67/20 (2006. 01) i, C09B67/48 (2006. 01) i, C09D11/00 (2006. 01) i

## 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))

Int.Cl. C09B29/33, B41J2/01, B41M5/00, C09B67/04, C09B67/20, C09B67/48, C09D11/00

## 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-
日本国公開実用新案公報	1971-2
日本国実用新案登録公報	1996-
日本国登録実用新案公報	1994-2

## 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)

CA/REGISTRY (STN) 6 年

## 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	JP 2002-138233 A (シャープ株式会社) 2002. 05. 14, 請求の範囲、段落 [0001]、[0009]、実施例 1、4、図 2 (ファミリーなし)	1-2, 4-5
Y	JP 2003-12968 A (シャープ株式会社) 2003. 01. 15, 請求の範囲、段落 [0001]、[0009]、実施例 1、4、図 2 (ファミリーなし)	3
X		1-2, 4-5
Y		3

□ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

□ 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、一般的技術水準を示すもの

「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矛盾するものではなく、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

「I&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 26.02.2013	国際調査報告の発送日 19.03.2013
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA / JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 権限のある職員 ) 岩井 好子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443 4H 4160

C(続き) . 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
Y A	JP 2004-26930 A (大日精化工業株式会社) 2004. 01. 29, 請求の範囲、 段落 [0001]、[0007]、実施例1、図1—2 (ファミリーなし)	3 1—2, 4-5
A	JP 2003-12960 A (シャープ株式会社) 2003. 01. 15, 請求の範囲 (フ アミリーなし)	1-5