

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第5882795号  
(P5882795)

(45) 発行日 平成28年3月9日(2016.3.9)

(24) 登録日 平成28年2月12日(2016.2.12)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 11/03 (2014.01)

C O 9 C 1/22 (2006.01)

C O 9 C 3/10 (2006.01)

C O 9 D 11/03

C O 9 C 1/22

C O 9 C 3/10

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-50639 (P2012-50639)	(73) 特許権者	596170170
(22) 出願日	平成24年3月7日 (2012.3.7)		ゼロックス コーポレイション
(65) 公開番号	特開2012-193366 (P2012-193366A)		XEROX CORPORATION
(43) 公開日	平成24年10月11日 (2012.10.11)		アメリカ合衆国、コネチカット州 068
審査請求日	平成27年3月5日 (2015.3.5)		56、ノーウォーク、ピーオーボックス
(31) 優先権主張番号	13/050, 223		4505、グローバー・アヴェニュー 4
(32) 優先日	平成23年3月17日 (2011.3.17)		5
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	110001210
早期審査対象出願			特許業務法人YKI国際特許事務所
		(72) 発明者	ガブリエル・イフタイム
			カナダ国 オンタリオ州 エル5エヌ 4
			ティー1 ミシソーガ ガニメデ・ロード
			6629
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 コーティングされた磁気ナノ粒子を含む溶媒系インク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機溶媒キャリア；  
任意の分散剤；  
任意の共力剤；  
任意の酸化防止剤；  
任意の粘度制御剤；  
任意の着色剤；  
任意の結合剤；および  
コーティングされた磁気ナノ粒子

を含む非水性溶媒系磁気インクであって、前記有機溶媒キャリアが、前記非水性溶媒系磁気インクの総重量の10～90重量%の量で存在し、前記コーティングされた磁気ナノ粒子は、磁気金属コアおよびこの磁気金属コアに配置された保護コーティングを含み、前記コーティングされた磁気ナノ粒子が溶媒キャリア中に分散され、さらに前記保護コーティングが、前記保護コーティングの総重量の0.1～50重量%のポリマー材料、前記保護コーティングの総重量の0.5～70重量%の無機酸化物および前記保護コーティングの総重量の0.1～30重量%の界面活性剤の混合物を含む、非水性溶媒系磁気インク。

【請求項2】

前記コーティングされた磁気ナノ粒子が強磁性または超常磁性である、請求項1に記載の非水性溶媒系磁気インク。

## 【請求項 3】

前記磁気金属コアが、Fe、Mn、Co、Ni、FePt、CoPt、MnAl、MnBi および前述のものの合金、レアアース金属およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 または 2 に記載の非水性溶媒系磁気インク。

## 【請求項 4】

前記ポリマー材料が、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、p-クロロスチレン、プロピレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、メチル- -クロロメタクリレート、アクリロニトリルコポリマー、メチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルメチルケトン、ブタジエン、イソブレン、アクリロニトリル-インデン、マレイン酸、およびマレイン酸エステルとのスチレンコポリマー；ポリブチルメタクリレート；ポリビニルクロリド；ポリビニルアセテート；ポリエチレン；ポリプロピレン；ポリビニルブチラール；ポリアクリル系樹脂；ロジン；変性ロジン；テルペン樹脂；フェノール系樹脂；脂肪族または脂肪族炭化水素樹脂；芳香族石油樹脂；塩素化パラフィン；パラフィンワックス、ポリビニリデンクロリド、エチレンビニルアルコール、ポリカプロラクタム、ポリビニリデンクロリド-メチルアクリレートコポリマー、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の非水性溶媒系磁気インク。

10

## 【請求項 5】

前記保護コーティングが、アミド、アミン、カルボン酸、ホスフィンオキシド、カルボン酸エステル、アルコール、チオールからなる群から選択される官能基で末端処理されたポリマーを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の非水性溶媒系磁気インク。

20

## 【請求項 6】

前記ポリマー材料が、非晶質、結晶性、ホモポリマーおよびコポリマー、低分子量ポリマー、高分子量ポリマー、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の非水性溶媒系磁気インク。

## 【請求項 7】

前記無機酸化物が、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化アルミニウム、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の非水性溶媒系磁気インク。

30

## 【請求項 8】

前記界面活性剤が、アニオン性、カチオン性、非イオン性、双極性界面活性剤、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の非水性溶媒系磁気インク。

## 【請求項 9】

前記有機溶媒キャリアが、イソパラフィン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、クロロベンゼン、メチルアセテート、n-ブチルアセテート、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロリド、およびクロロホルム、ならびにこれらの混合物からなる群から選択される有機溶媒からなる群から選択される、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の非水性溶媒系磁気インク。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【背景技術】

## 【0001】

磁気インク文字認識(MICR)印刷に好適な非デジタルインクおよび印刷素子が一般に知られている。最も一般的に知られている2つの技術が、リボン系熱印刷システムおよびオフセット技術である。画像形成層は、ワックスに分散された強磁性基材で構成され、リボンを使用する熱印刷機によって磁気画像の形態で受容紙に移される。ナンバリングボックスを用いたオフセット印刷に好適なMICRインクは、通常濃厚で、高度に濃縮され

50

たペーストであり、例えば大豆系ワニスを含むペースト中に分散した約60%を超える磁気金属酸化物で構成される。こうしたインクは、例えばHeath Custom Press (Auburn, WA)にて市販されている。水系インクは、Diversified Nano Corporation (San Diego, CA)から市販されている。

#### 【0002】

本実施形態は、有機溶媒、任意の分散剤、任意の共力剤、任意の酸化防止剤、任意の粘度制御剤、任意の着色剤、および磁気コアとその上に配置されたコーティングされたシェルを含むコーティングされた磁気ナノ粒子を含む溶媒系磁気インクに関する。これらの磁気インクは、自動化チェック処理のための磁気インク文字認識(MICR)および文書認証のためのセキュリティ印刷のような特定用途に必要とされる。しかし、こうした溶媒系インクを配合する際の困難の1つは、これらの金属ナノ粒子の多くは自然発火性であり、空気および水に対して極めて感受性であることである。例えば、鉄ナノ粒子は、空気に曝される際に即座に炎を上げて燃え上がる場合がある。そういうものとして、コーティングされていない磁気金属ナノ粒子は深刻な火災の危険性がある。そういうものとして、こうした粒子を含む溶媒系インクの大規模製造は、粒子を取り扱う場合に空気および水を完全に除去する必要があるため、困難である。加えて、インク調製プロセスは、無機磁気粒子が有機ベース構成成分と不相溶性であるため、磁気顔料を用いるのが特に難しい。最後に、磁気固体インクの使用に関連する問題は、固体インクビヒクルが、通常のオフィスでの使用のために設計されており、磁気読み取り機を通る複数のパスの極めて摩耗性の環境のためではないことである。結果として、磁気固体インクプリントは、MICR用または文書認証手順用のいずれかにおいて、機械読み取りプロセスの間に速やかにすり減る場合がある。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0003】

故に、圧電プリントヘッドを用いて印刷でき、安全に製造できるとともに、溶媒系組成物と適合する堅牢性プリントを与えることができる磁気インクが必要とされている。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0004】

本明細書に例示される実施形態によれば、堅牢性のプリントを生じ、種々の用途においてインクジェット印刷に使用できる溶媒系インク組成物を提供する。本実施形態のインクは、ナノ粒子が酸素に曝されるのを防止するために種々の材料、例えばポリマー、界面活性剤および無機酸化物でコーティングされた磁気ナノ粒子を含む。本実施形態はまた、堅牢性のプリントを与える溶媒系磁気インクに関する。

#### 【0005】

特に、本実施形態は、有機溶媒キャリア；任意の分散剤；任意の共力剤；任意の酸化防止剤；任意の粘度制御剤；任意の着色剤；任意の結合剤；およびコーティングされた磁気ナノ粒子を含む磁気インクを提供し、ここでコーティングされた磁気ナノ粒子は、磁気金属コアおよびこの磁気金属コアに配置された保護コーティングを含み、コーティングされた磁気ナノ粒子が溶媒キャリア中に分散され、さらに保護コーティングが、ポリマー材料、無機酸化物、界面活性剤およびこれらの混合物からなる群から選択される。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0006】

【図1】本実施形態に従うコーティングされた磁気ナノ粒子の断面図を例示する。

【図2】図1の代替実施形態に従うコーティングされた磁気ナノ粒子の断面図を例示する。

。

【図3】図1または図2の代替実施形態に従うコーティングされた磁気ナノ粒子の断面図を例示する。

#### 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 0 7 】

溶媒インク技術は、多くの市場に対して印刷能および顧客基盤を拡大し、印刷用途の多様性は、プリントヘッド技術、プリントプロセスおよびインク材料の有効な集積によって促進される。上記で説明したように、現在のインク選択肢は、種々の基材に対する印刷について成功しているが、ナノ粒子に関連する安全性の危険を低減する磁気金属ナノ粒子を含む磁気溶媒インクを製造する複雑でない方法が必要とされている。加えて、溶媒系磁気インクは、プリントの堅牢性を向上させる。

## 【 0 0 0 8 】

本実施形態は、一般に溶媒系磁気固体インクに関する。特に、本実施形態は、溶媒インクベース中に分散されたコーティングされた磁気金属ナノ粒子で製造されたインクを提供する。商業的インクの製作での使用を不可能にするコーティングされていない磁気金属ナノ粒子の固有の特性の1つは、それらの自然発火性の性質である；通常約数十ナノメートル以下の特定サイズを有するコーティングされていない（裸の）磁気ナノ粒子は、周囲環境中の酸素に曝された場合に自然発火する。例えば、裸の鉄、コバルトおよび合金ナノ粒子は、深刻な火災の危険性がある。故に、本実施形態は、磁気インクの使用を必要とする用途に好適な安定なインクを調製するための安全な方法を提供する。本実施形態は、水および空気に曝されないように保護されたコーティングされた磁気金属ナノ粒子を提供する。これらのナノ粒子は、例えば、炭素、ポリマー、無機酸化物、界面活性剤、またはこれらの混合物のような種々の材料のコーティングを有し、これが水または空気に対してバリアとして作用する。

## 【 0 0 0 9 】

磁気インクは、2つの主要用途：（1）自動化チェック処理のための磁気インク文字認識（MICR）および（2）文書認証のためのセキュリティ印刷に必要とされる。得られた溶媒系インクは、これらの用途のために使用できる。さらに、上述のように、固体インク組成物は、磁気読み取り機を通る複数のパスのためには通常は設計されていない。故に、磁気固体インクプリントは、MICRのためにまたは文書認証手順のための機械読み取りプロセス中にすり減る場合がある。本実施形態は、溶媒系である磁気インクを与える。より詳細には、本実施形態のインクは、溶媒、任意の粘度制御剤、任意の分散剤、任意の共力剤および任意の結合剤を含有する溶媒系組成物中にコーティングされた磁気金属ナノ粒子を分散させることによって製造される。コーティングされた磁気ナノ粒子を含むこれらの溶媒系インクは、プリント基材上に液体分散液として噴出される。インクは紙のような基材に適用される場合に液体状態であるので、磁気インクは印刷時に基材に浸透する。基材の頂上部にある従来の固体インクとは対照的に、溶媒キャリアにより、本実施形態のインクが基材コーティングおよび繊維に浸透でき、インク構成成分の堆積を確実にする。結果として、インクは、MICRまたは文書認証手順の機械読み取りプロセス工程を通して、他のインクタイプを用いて重ね刷りできる堅牢性の磁気プリントであることが証明された。増した堅牢性は、使用されるインク量を増大させ、印刷された文書のパイル高さを増す透明な保護オーバーコート層をプリント上に添加する必要性を除く。

## 【 0 0 1 0 】

得られた溶媒インクはまた、圧電インクジェット・プリント・ヘッドを用いて適用できる。現在のところ、水系MICRインクジェットインクだけが市販されている。水系インクは、噴出を無効にするインクの蒸発またはチャンネル内の塩の堆積を防止するためにプリントヘッドに特に配慮する必要がある。さらに、水性インクを用いた高品質印刷は、一般に特別に処理された画像基材を必要とする。加えて、固体、溶媒または硬化性固体インクのような有機材料系インク、および水系インクの両方を同じ印刷機内で操作する場合に、一般に不相溶性が生じる可能性があること懸念がある。加熱された有機インク槽に近接することによる水の蒸発、錆、有機インクの高い湿度感受性のような問題は、水系MICR溶液の実施を阻止し得る重要な問題である。故に、本実施形態はさらに、これらの問題を回避する。

## 【 0 0 1 1 】

本実施形態は、溶媒系インクベースに分散されたコーティングされた金属磁気ナノ粒子から製造された溶媒系インクを提供する。インク製作のプロセスは、次の重要な工程：（１）適切な分散剤、および任意の共力剤を含有する溶媒溶液の調製；（２）コーティングされたナノ粒子の固体凝集体の添加および破壊（この工程は、ボールミル加工、磨砕または高速ホモジナイザー混合を含む種々のプロセスによって達成され得る）；（３）粘度制御剤の任意の添加；および（４）インクのろ過を含む。

#### 【００１２】

このインクは、MICR用途を含む種々の用途に使用するのに好適である。加えて、印刷されたインクは、たとえ得られたインクがMICR用途の使用に好適な十分な保磁力および残留力を示さない場合であっても、装飾目的のためにおよびセキュリティ印刷のために使用できる。本開示のインクは、マグネタイトを含むインクの場合よりも優れた安定性、分散特性および磁気特性を示す。

#### 【００１３】

コーティングされた磁気ナノ粒子５は、図１から図３に示されるように、コーティング材料１０を用いて表面上にコーティングされたコア磁気ナノ粒子１５で構成される。コーティングされた磁気ナノ粒子は、楕円（図１）、キューブ状（図２）、および球体（図３）のような異なる形状を有するように製造できる。この形状は、これらの３つの図に記載されるものに限定されない。好適なコーティング材料は、例えばポリマー、無機酸化物、界面活性剤およびこれらの混合物を含む種々の材料を含んでいてもよい。ポリマー材料は、非晶質、結晶性、低分子量（例えば約５００～約５０００の分子量）を有するポリマーおよびオリゴマー、高分子量（例えば約５０００～約１，０００，０００の分子量）を有するポリマー、１つ以上のタイプのモノマーで構成されたホモポリマー、コポリマーなど、およびこれらの混合物からなる群から選択されてもよい。無機酸化物は、シリカ、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化アルミニウムなど、およびこれらの混合物からなる群から選択されてもよい。界面活性剤は、アニオン性、カチオン性、非イオン性、双極性界面活性剤など、およびこれらの混合物からなる群から選択されてもよい。磁気インクは、溶媒インクベース中にコーティングされたナノ粒子を分散させることによって製造される。ナノ粒子の表面上に存在するコーティングは、ナノ粒子が取り扱いに安全であるように空気および湿度安定性を与える。コーティングに使用される異なる材料の量は、使用される材料の密度に依存する。一般的な実施形態において、ポリマーは、コーティングの総重量の約０．１～約５０重量％の量でコーティング中に存在してもよく、界面活性剤は、コーティングの総重量の約０．１～約３０重量％の量でコーティング中に存在してもよく、無機酸化物は、コーティングの総重量の約０．５重量％～約７０重量％の量で存在してもよい。

#### 【００１４】

インク組成物は、キャリア材料または２つ以上のキャリア材料の混合物を含む。本実施形態において、キャリアが１つ以上の有機溶媒である液体インクジェットインク組成物が提供される。

#### 【００１５】

本実施形態において、コーティングされた磁気金属ナノ粒子は、溶媒インクベースに分散される。溶媒は、Exxon Corporationが製造したISOPAR（登録商標）のようなイソパラフィン、ヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、クロロベンゼン、メチルアセテート、n-ブチルアセテート、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロリド、およびクロロホルム、およびこれらの混合物および組み合わせからなる群から選択されてもよい。使用されてもよい追加の市販の炭化水素液体としては、例えばExxon Corporationから入手可能なNORPARシリーズ、Phillips Petroleum Companyから入手可能なSOLTROLシリーズ、Shell Oil Companyから入手可能なSHELL SOLシリーズが挙げられる。実施形態にお

10

20

30

40

50

いて、溶媒は、インク組成物全体において、インクの総重量に対して約 0.1 ~ 約 99 重量%、または約 10 ~ 約 90 重量%、または約 30 ~ 約 90 重量%の量で存在するが、この具体的な量はこれらの範囲外であることができる。

#### 【0016】

実施形態において、インクは、噴出温度（約 25 ~ 約 140 の範囲の噴出温度）にて、通常約 15 センチポイズ（cP）未満または約 2 ~ 12 cP での粘度を示す。

#### 【0017】

種々の材料は、ナノ粒子コーティング材料、例えばポリマー、無機酸化物、界面活性剤およびこれらの混合物について使用できる。コーティングは、磁気金属ナノ粒子の表面に配置され、約 0.2 nm ~ 約 100 nm、または約 0.5 nm ~ 約 50 nm、または約 1 nm ~ 約 20 nm の層厚さを有していてもよい。

#### 【0018】

種々のポリマーは、ナノ粒子中の磁気金属コアのための保護コーティング層を製造するのに好適である。好適な例としては、ポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）、ポリスチレン、ポリエステルなどが挙げられる。追加の好適なポリマー材料としては、これらに限定されないが、熱可塑性樹脂、スチレンのホモポリマーまたは置換されたスチレン、例えばポリスチレン、ポリクロロエチレン、およびポリビニルトルエン；スチレンコポリマー、例えばスチレン-p-クロロスチレンコポリマー、スチレン-プロピレンコポリマー、スチレン-ビニルトルエンコポリマー、スチレンビニルナフタレンコポリマー、スチレン-メチルアクリレートコポリマー、スチレン-エチルアクリレートコポリマー、スチレン-ブチルアクリレートコポリマー、スチレン-オクチルアクリレートコポリマー、スチレン-メチルメタクリレートコポリマー、スチレン-エチルメタクリレートコポリマー、スチレン-ブチルメタクリレートコポリマー、スチレン-メチル-クロロメタクリレートコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-ビニルメチルエーテルコポリマー、スチレン-ビニルエチルエーテルコポリマー、スチレン-ビニルメチルケトンコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-イソブレンコポリマー、スチレン-アクリロニトリル-インデンコポリマー、スチレン-マレイン酸コポリマーおよびスチレン-マレイン酸エステルコポリマー；ポリメチルメタクリレート；ポリブチルメタクリレート；ポリビニルクロリド；ポリビニルアセテート；ポリエチレン；ポリプロピレン；ポリエステル；ポリビニルブチラル；ポリアクリル系樹脂；ロジン；変性ロジン；テルペン樹脂；フェノール系樹脂；脂肪族または脂肪族炭化水素樹脂；芳香族石油樹脂；塩化パラフィン；パラフィンワックスなどが挙げられる。実施形態において、保護コーティングは、アミド、アミン、カルボン酸、ホスフィンオキシド、カルボン酸エステル、アルコール、チオールからなる群から選択される官能基で末端処理されたポリマーを含む。ポリマーは、ホモポリマーまたはコポリマー、線状または分岐状、ランダムおよびブロックコポリマーであることができる。さらなる実施形態において、酸素バリアポリマー材料は、特に好適なコーティング材料である。酸素バリアポリマー材料の例としては、塩化ポリビニリデン（PVDC）、エチレンビニルアルコール（EVOH）、高密度ポリエチレン（HDPE）、NYLON6などが挙げられる。好適な酸素バリア材料はまた、Dow Chemicals（SARANシリーズ樹脂（例えば、SARAN168およびSARAN519））から入手可能である。

#### 【0019】

コポリマーはまた、好適なポリマーコーティング材料である。加えて、酸素バリアポリマー、特に他のモノマーとのPVDCのコポリマーの一部は、表1に示されるように種々の温度にて種々の溶媒中に可溶性である。

【表 1】

表 1

ポリマー材料	溶媒	ポリマーが溶解する温度 (°C)
PVDCホモポリマー	N-メチルピロリドン	42
PVDCホモポリマー	テトラメチレンスルホキシド	28
PVDCホモポリマー	N-アセチルピペリジン	34
PVDCコポリマー	テトラヒドロフラン	<60
PVDCコポリマー	1,4-ジオキサン	50-100
PVDCコポリマー	シクロヘキサノン	50-100

10

## 【0020】

磁気ナノ粒子上のポリマーコーティングは、空気および湿分に対して安定性を与えるだけでなく、ポリマーコーティングおよびインクベースの両方が有機材料であるという事実のために、インクベースと磁気粒子との相溶性を増大させる。故に、この相溶性は、裸の磁気金属ナノ粒子に比べて磁気ナノ粒子の良好な分散性をもたらす。結果として、実際のインクベース構成成分およびポリマーのタイプに依存して、共力剤または分散剤が全く必要とされない状況または必要とされる量が顕著に少ない状況が存在する場合があります、この場合に過剰な構成成分およびコストが節約される。

20

## 【0021】

一般に、インク製作のプロセスは、いくつかの主要工程：(1)適切な分散剤および場合により共力剤を含有する溶媒溶液を調製する工程；(2)ポリマーコーティングされたナノ粒子の固体凝集体を添加し、破壊する工程であって、これらに限定されないがボールミル加工、磨砕または高速ホモジナイザー混合が挙げられる種々のプロセスによって達成されることができ工程；(3)場合により粘度制御剤を添加する工程；および(4)インクのろ過を含む。磁気ナノ粒子のコーティングに特に好適であるポリマーコーティングされたナノ粒子の製作方法は、既知であり、一部の代表的な実施例を以下に記載する。

30

## 【0022】

ポリマーコーティングされたナノ粒子は、合成経路および非合成経路を介して得ることができる：粒子表面の重合；粒子上の吸着；重合プロセスを介する表面改質；自己組織化ポリマー層；沈殿および表面反応を含む無機および複合コーティングおよび予め形成された無機コロイドの制御された堆積；特定用途におけるバイオマクロ分子の使用。ポリスチレンコーティングされたコバルトナノ粒子は、参考として本明細書に組み込まれるBradshawに対する米国公開番号2010/0015472に記載される。開示されたプロセスは、アルゴン下、160℃にて、ホスフィンオキシド基で末端処理されたポリスチレンポリマーおよびアミン末端処理されたポリスチレンの存在下、溶媒としてジクロロベンゼン中のジコバルトオクタカルボニルの熱分解からなる。プロセスは、ポリスチレンシェルを含むポリマーコーティングを有する磁気コバルトナノ粒子を提供した。加えて、他のポリマーシェルは、元々のポリスチレンシェルを他のポリマーで交換することによってコーティングされたコバルトナノ粒子の表面上に配置できる。参照文献ではさらに、コーティングされたナノ粒子上にポリスチレンシェルを、トルエン中のポリメチルメタクリレート(PMMA)との交換反応を通して、ポリメチルメタクリレートシェルによって交換することが記載されている。これらのポリマーコーティングされた磁気ナノ粒子材料はまた、磁気インクの製作に好適である。

40

## 【0023】

50

磁気ナノ粒子の表面は、グラフト化；原子移動ラジカル重合（A T R P）および可逆性付加 - フラグメント化連鎖移動（R A F T）重合技術（後者は、連鎖移動剤を用いるが、金属触媒は用いない）；溶媒蒸発方法；積層プロセス；相分離方法；ゾル - ゲル転移；沈殿技術；磁気粒子の存在下での不均質重合；懸濁 / 乳化重合；マイクロ乳化重合；および分散重合によって改質できる。

#### 【 0 0 2 4 】

上記の既知の方法に加えて、多数の特定技術は、例えば  $TiO_2$  粒子上の直接の追加の疎水性ポリマーコーティングによる酸化防止剤分子の化学グラフト化のための音響化学の使用；パルス - プラズマ技術の使用；ポリマーによるマイクロ粒子のコーティング / 封入のための超臨界流体および非溶媒プロセスの使用；狭い粒径分布ポリマー顔料ナノ粒子複合体の製造のために電気流体力学原子化の使用が興味深い。

10

#### 【 0 0 2 5 】

ナノ粒子、特に磁気ナノ粒子のポリマーによる封入 / コーティングおよび表面改質はまた、本実施形態のインクを製作するために使用できる有用な方法を与える。例えば、ポリマーコーティングされた鉄ナノ粒子は、末端アンカー基であるテトラエチレンペンタアミン（T E P A）で改質されたポリマー構造の存在下、溶媒中の鉄ペンタカルボニルの熱分解によって形成されてもよい。ろ過および溶媒除去の後、コア - シェル鉄ナノ粒子は、ポリマー材料、例えばポリイソブチレン（P I B）、ポリスチレン（P S）およびポリエチレン（P E）から製造されるシェルを含有する。ポリスチレンコーティングされたナノ粒子は、プラズマ重合技術を用いることによってスチレンモノマーの存在下で鉄カルボニルガスの熱分解によって得られてもよい。プラズマ発生した熱は鉄カルボニルの迅速な分解を開始すると同時に、スチレンが分解して、生じた鉄ナノ粒子の表面での重合プロセスを開始するフリーラジカルを形成する。

20

#### 【 0 0 2 6 】

コーティング材料として使用するための好適な無機酸化物としては、シリカ、チタニア、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化亜鉛および他の同様の無機酸化物およびこれらの混合物が挙げられる。

#### 【 0 0 2 7 】

一般に、インク製作のプロセスは、いくつかの主要工程：（１）適切な分散剤および場合により共力剤を含有する溶媒溶液を調製する工程；（２）無機酸化物コーティングされたナノ粒子の固体凝集体を添加し、破壊する工程であって、これらに限定されないがボールミル加工、磨砕または高速ホモジナイザー混合が挙げられる種々のプロセスによって達成されることができ工程；（３）場合により粘度制御剤を添加する工程；および（４）インクのろ過を含む。磁気ナノ粒子コーティングに特に好適である無機酸化物コーティングされたナノ粒子の製作方法は、既知であり、一部の代表的な例が以下に記載される。

30

#### 【 0 0 2 8 】

無機酸化物から製造される保護層（シェル）を有するこうしたコア - シェル粒子の製作方法としては、金属ナノ粒子の表面へのシリカコーティングが、金属ナノ粒子の表面上のテトラアルコキシシランの触媒加水分解によって提供される方法が挙げられる。金属ナノ粒子の表面に水が直接接触するのを回避するために、このプロセスは、シリカ前駆体の加水分解 / 縮合に必要な量の水だけが存在する上で、テトラヒドロフラン（T H F）のような有機溶媒を含有する媒体中で行われる。この方法によって製造されるコーティングされた磁気ナノ粒子としては、F e、F e / C o合金が挙げられる。

40

#### 【 0 0 2 9 】

金属酸化物コーティングされた磁気金属ナノ粒子の製作のための一般的手順は、磁気金属ナノ粒子の頂上部層の制御された部分酸化に基づく。

#### 【 0 0 3 0 】

上記文献のすべては、無機酸化物コーティングされた磁気ナノ粒子を提供するための方法を開示するものとして、それらの全体が参考として本明細書に組み込まれる。

#### 【 0 0 3 1 】

50



種々の界面活性剤は、磁気金属ナノ粒子の表面に存在し得る。例として、オレイン酸、トリオクチルホスフィンオキシド（ＴＯＰＯ）、１－ブタノール、トリブチルホスフィン、ＣＴＡＢ（アンモニウム塩）、オレイルホスフィンなどが挙げられる。追加の好適な界面活性剤としては、長鎖、環状または分岐脂肪族鎖、例えば約５～約６０個の炭素を有するもの、例えばペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシルなどを含有するヒドロキシカルボン酸およびそれらのエステル；長鎖脂肪族カルボン酸、例えばラウリン酸、オレイン酸（ＳＰＡＮ（登録商標）８５）、パルミチン酸（ＳＰＡＮ（登録商標）４０）およびステアリン酸（ＳＰＡＮ（登録商標）６０）とのソルビトールエステル；ポリマー化合物、例えばポリビニルピロリドン、ポリ（１－ビニルピロリドン）－グラフト－（１－ヘキサデセン）、ポリ（１－ビニルピロリドン）－グラフト－（１－トリアコンテン）、ポリ（１－ビニルピロリドン－ｃｏ－アクリル酸）、およびこれらの組み合わせが挙げられる。実施形態において、界面活性剤は、オレイン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ヘキシルホスホン酸、トリオクチルホスフィンオキシド（ＴＯＰＯ）、１－ブタノール、トリブチルホスフィンおよびオレイルホスフィン、オレイルアミン、ポリビニルピロリドンのようなポリマー化合物、ポリ（１－ビニルピロリドン）－グラフト－（１－ヘキサデセン）、ポリ（１－ビニルピロリドン）－グラフト－（１－トリアコンテン）、ポリ（１－ビニルピロリドン－ｃｏ－アクリル酸）、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルまたはウンデシルヒドロキシカルボン酸、長鎖カルボン酸とのソルビトールエステル、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される。通常、界面活性剤コーティングされたナノ粒子は、溶媒中の好適な界面活性剤の存在下、金属前駆体からの金属ナノ粒子の製作を行うことによって提供される。

#### 【００３２】

保護コーティングが界面活性剤を含む実施形態において、インクは有機溶媒キャリア、およびコーティングされた磁気ナノ粒子だけからなってもよく、他の添加剤を必要としない。

#### 【００３３】

一般に、インク製作のプロセスは、いくつかの主要工程：（１）適切な分散剤および場合により共力剤を含有する溶媒溶液を調製する工程、（２）界面活性剤コーティングされたナノ粒子の固体凝集体を添加し、破壊する工程であって、これらに限定されないがボールミル加工、磨砕または高速ホモジナイザー混合が挙げられる種々のプロセスによって達成されることができる工程；（３）場合により粘度制御剤を添加する工程；および（４）インクのろ過を含む。

#### 【００３４】

磁気ナノ粒子のコーティングに特に好適である界面活性剤コーティングされたナノ粒子の製作方法は、既知であり、一部の代表的な実施例を以下に記載する。

#### 【００３５】

例えばハウ化水素による金属塩の還元の典型的なプロセスにおいて、水溶性金属塩を水中に含有するナノ液滴（または逆ミセル）は、有機溶媒中に分散される。金属塩は、続いてナノ液滴中に存在するハウ化水素によって金属形態（酸化度が０である）に還元される。このプロセスは、安定化された界面活性剤コーティングされた金属ナノ粒子を提供する。

#### 【００３６】

典型的な金属前駆体としては、 $\text{FeCl}_2$ または $\text{CoCl}_2$ のような $\text{Fe(II)}$ および $\text{Co(II)}$ 塩が挙げられる。１－ブタノール、より高い分子量のアルコール、オレイン酸、ＣＴＡＢ（アンモニウム塩）およびオレイルホスフィンを含む種々の界面活性剤が例証されている。

#### 【００３７】

界面活性剤でコーティングされた金属ナノ粒子を提供するために使用できる別の方法は、ポリオールによる金属塩の還元による。この方法によって、混合物が約２００～約３０

10

20

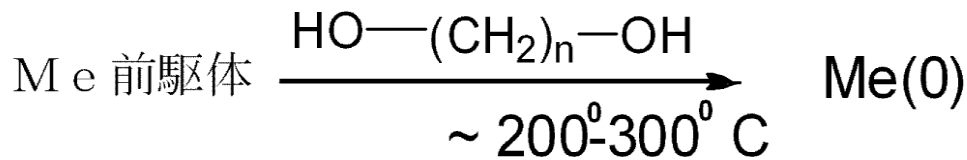
30

40

50

0 の温度に加熱される場合に、金属塩はポリオールによって還元される。例示的な反応は以下に示される。

【化 1】



【0038】

好適な既知の金属前駆体としては、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$  または水酸化物の存在下での前駆体、例えば  $\text{Co}(\text{アセテート})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$  を含む。典型的なポリオールとしては、テトラエチレングリコール、トリメチレングリコール (TMG)、ジエチレングリコール (DEG)、エチレングリコール (EG)、ポリプロピレングリコール、および 1, 2 - プロパンジオールが挙げられる。

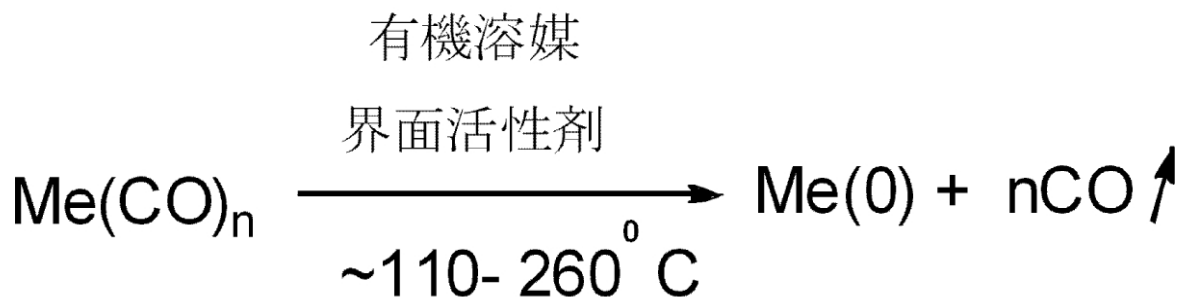
10

【0039】

界面活性剤コーティングされた金属ナノ粒子を提供するために使用できる別の方法は、金属カルボニルの熱分解による。このプロセスにおいて、金属カルボニルは、加熱されて、溶液中に存在する界面活性剤でコーティングされた金属ナノ粒子を分解および発生させる。例示的な反応スキームを以下に示す。

20

【化 2】



30

【0040】

実施形態において、粒径および形状に依存して本明細書のプロセスによって、2つのタイプの磁気金属系インク：強磁性インクおよび超常磁性インクを得ることができる。

【0041】

実施形態において、本明細書の金属ナノ粒子は、強磁性であることができる。強磁性インクは、磁石によって磁化され、磁石が除去されたら飽和磁化の一部のフラクションを維持する。このインクの主要な用途は、チェック処理のために使用される磁気インク文字認識 (MICR) である。

【0042】

実施形態において、本明細書の金属ナノ粒子は、超常磁性インクであることができる。超常磁性インクも、磁場の存在下で磁化されるが、それらは磁場の不存在下でそれらの磁化を失う。超常磁性インクの主要用途は、セキュリティ印刷用であるが、これに限定されない。この場合、例えば、本明細書に記載される磁気粒子およびカーボンブラックを含有するインクは、通常の黒色インクとして現れるが、磁気特性は、磁気センサまたは磁気画像形成デバイスを用いることによって検出できる。あるいは、金属検出デバイスが、このインクを用いて調製された機密プリントの磁気金属特性を認証するために使用されてもよい。

40

【0043】

上記で記載されるように、本明細書の金属ナノ粒子は、強磁性または超常磁性であることができる。超常磁性ナノ粒子は、磁石によって磁化された後に 0 の残留磁化を有する。

50

強磁性ナノ粒子は、磁石によって磁化された後に0より大きい残留磁化を有する、すなわち強磁性ナノ粒子は磁石によって誘導された磁化のフラクシオンを維持する。ナノ粒子の超常磁性または強磁性特性は、一般にサイズ、形状、材料選択および温度を含むいくつかの因子の関数である。所与の材料に関して、所与の温度では、保磁力（すなわち強磁性挙動）は、マルチドメインからシングルドメイン構造の転移に対応する臨界粒径にて最大化される。この臨界サイズは、臨界磁気ドメインサイズ（ $D_c$ 、球体）と称される。シングルドメインの範囲において、熱緩和により粒径が低下する場合に保磁力および残留磁化が著しく低下する。さらに、粒径の低下は、熱作用が支配的となり、予め磁氣的に飽和されたナノ粒子を脱磁化するのに十分強いので、誘導された磁化の完全な喪失をもたらす。超常磁性ナノ粒子はまた、0残留力および保磁力を有する。 $D_c$ 付近および $D_c$ を超えるサイズの粒子は強磁性である。例えば、室温において、鉄の $D_c$ は約15ナノメートルであり、fccコバルトについては約7ナノメートルであり、ニッケルについてその値は約55nmである。さらに、3、8、および13ナノメートルの粒径を有する鉄ナノ粒子は超常磁性である一方で、18~40ナノメートルの粒径を有する鉄ナノ粒子は強磁性である。合金について、 $D_c$ 値は、材料に依存して変化し得る。

#### 【0044】

実施形態において、ナノ粒子は、例えば特にCoおよびFe（立方体）を含む磁気金属性ナノ粒子であってもよい。他の磁気コア材料としては、Mn、Niおよび/または前述のすべてのもので構成される合金、およびレアアース金属のような他の磁気金属が挙げられる。加えて、磁気ナノ粒子は、二金属または三金属、またはこれらの混合物であってもよい。好適な二金属磁気ナノ粒子の例としては、これらに限定されないが、CoPt、fcc相FePt、fcc相FePt、FeCo、MnAl、MnBi、これらの混合物などが挙げられる。三金属ナノ粒子の例としては、これらに限定されないが、上記磁気ナノ粒子の三混合物、または三金属ナノ粒子を形成するコア/シェル構造、例えばCo被覆されたfcc相FePtを挙げることができる。

#### 【0045】

磁気ナノ粒子は、当該技術分野において既知のいずれかの方法（より大きい粒子のボールミル加工摩耗（ナノサイズ化された顔料製造に使用される一般的方法）、続くアニーリングを含む）によって調製されてもよい。ボールミル加工は、必要とする単結晶形態に後で結晶化される必要がある非晶質ナノ粒子を生じるので、アニーリングが一般に必要である。ナノ粒子はまた、RFプラズマによって直接製造できる。適切な大規模RFプラズマ反応器は、Tekna Plasma Systems（Sherbrooke, Quebec）から入手可能である。ナノ粒子はまた、界面活性剤のような好適なコーティング材料の存在下、溶媒中の多数のインサイチュ方法によって製造できる。

#### 【0046】

磁気ナノ粒子の平均粒径は、すべての次元において、例えば約3nm~約300nmのサイズであってもよい。それらは、球体、立方体および六角形を含むいずれかの形状を有することができる。1つの実施形態において、ナノ粒子は、サイズが約5nm~約500nm、例えば約10nm~約300nm、または20nm~約250nmであるが、この量はこれらの範囲外であることができる。本明細書において、「平均」粒径は、通常、 $d_{50}$ として表され、または粒径分布の中央値において中間粒径値として規定され、ここで分布中の粒子の50%が $d_{50}$ 粒径値より大きく、分布中の粒子の残りの50%が $d_{50}$ 値未満である。平均粒径は、動的光散乱のような粒径を推論する光散乱技術を使用する方法によって測定できる。粒子直径は、透過型電子顕微鏡（TEM）または動的光散乱測定によって得られる粒子の画像から誘導されるような顔料粒子の長さを指す。

#### 【0047】

磁気ナノ粒子はいかなる形状であってもよい。磁気ナノ粒子の例示的な形状としては、これらに限定されないが、例えばニードル形状、顆粒状、小球体、小板形状、針状、円柱状、八面体、十二面体、管状、立方体、六角形、楕円、球体、樹枝状、角柱状、非晶質形状などを挙げることができる。非晶質形状は、認識可能な形状を有する不明瞭な形状とし

10

20

30

40

50

て本発明の内容で規定される。例えば非晶質形状は、明らかな縁部または角度を有さない。ナノ単結晶のサイズの主軸と短軸との比 ( $D_{major}/D_{minor}$ ) は、約 10 : 1 未満、例えば約 3 : 2 未満、または約 2 : 1 未満であることができる。

#### 【0048】

インク中の磁気ナノ粒子の充填要件は約 0.5 重量% ~ 約 30 重量%、例えば約 5 重量% ~ 約 10 重量%、または約 6 重量% ~ 約 8 重量%であってもよいが、この量はこれらの範囲外であることができる。

#### 【0049】

磁気ナノ粒子は、約 20 emu/g ~ 約 100 emu/g、例えば約 30 emu/g ~ 約 80 emu/g、または約 50 emu/g ~ 約 70 emu/g の残留力を有することができるが、この量はこれらの範囲外であることができる。

10

#### 【0050】

磁気ナノ粒子の保磁力は、例えば、約 200 エルステッド ~ 約 50,000 エルステッド、例えば約 1,000 エルステッド ~ 約 40,000 エルステッド、または約 10,000 エルステッド ~ 約 20,000 エルステッドであることができるが、この量はこれらの範囲外であることができる。

#### 【0051】

磁気飽和モーメントは、例えば、約 20 emu/g ~ 約 150 emu/g、例えば約 30 emu/g ~ 約 120 emu/g、または約 40 emu/g ~ 約 80 emu/g であってもよいが、この量はこれらの範囲外であることができる。

20

#### 【0052】

本開示に従うインク組成物は、1つ以上の結合剤樹脂を含んでもよい。結合剤樹脂は、いずれかの好適な物質であってもよい。好適な結合剤樹脂としては、これらに限定されないが、マレイン酸変性ロジンエステル (Arizona chemical company からの BECKACITE 4503 樹脂)、フェノール樹脂、マレイン酸樹脂、変性フェノール樹脂、ロジンエステル樹脂、変性ロジン樹脂、フェノール変性エステル樹脂、ロジン変性炭化水素樹脂、炭化水素樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペン変性炭化水素樹脂、ポリアミド樹脂、トール油ロジン樹脂、ポリテルペン樹脂、炭化水素変性テルペン樹脂、アクリル系およびアクリル系変性樹脂および同様の樹脂または印刷インク、コーティングおよび塗料に使用されることが知られているロジンなどが挙げられる。

30

#### 【0053】

他の好適な結合剤樹脂としては、これらに限定されないが、熱可塑性樹脂、スチレンまたは置換されたスチレンのホモポリマー、例えばポリスチレン、ポリクロロエチレン、およびポリビニルトルエン；スチレンコポリマー、例えばスチレン - p - クロロスチレンコポリマー、スチレン - プロピレンコポリマー、スチレン - ビニルトルエンコポリマー、スチレン - ビニルナフタレンコポリマー、スチレン - メタクリレートコポリマー、スチレン - エチルアクリレートコポリマー、スチレン - ブチルアクリレートコポリマー、スチレン - オクチルアクリレートコポリマー、スチレン - メチルメタクリレートコポリマー、スチレン - エチルメタクリレートコポリマー、スチレン - ブチルメタクリレートコポリマー、スチレン - メチル - - クロロメタクリレートコポリマー、スチレン - アクリロニトリルコポリマー、スチレン - ビニルメチルエーテルコポリマー、スチレン - ビニルエチルエーテルコポリマー、スチレン - ビニルメチルケトンコポリマー、スチレン - ブタジエンコポリマー、スチレン - イソブレンコポリマー、スチレン - アクリロニトリル - インデンコポリマー、スチレン - マレイン酸コポリマー、およびスチレン - マレイン酸エステルコポリマー、ポリメチルメタクリレート；ポリブチルメタクリレート；ポリビニルクロリド；ポリビニルアセテート；ポリエチレン；ポリプロピレン；ポリエステル；ポリビニルブチラール；ポリアクリル酸樹脂；ロジン；変性ロジン；テルペン樹脂；フェノール性樹脂；脂肪族または脂肪族炭化水素樹脂；芳香族石油樹脂；塩化パラフィン；パラフィンワックスなどが挙げられる。これらの結合剤樹脂は、単独またはこれらの組み合わせで使用できる。

40

。

50

## 【 0 0 5 4 】

分子量、分子量分布、架橋度および上記結合剤樹脂のそれぞれの他の特性は、得るべきインクの所望の溶融粘度に従って選択される。

## 【 0 0 5 5 】

1つ以上のワックスは、画像光学密度を増加させるために、および読み取りヘッドへのオフセットおよび画像不鮮明化を有効に防止するためにM I C Rインクジェットインクに添加されてもよい。ワックスは、例えば、インク組成物の総重量に基づいて約0.1～約10重量%、または約1～約6重量%の量で存在でき、この量はこれらの範囲外であることができる。好適なワックスの例としては、ポリオレフィンワックス、例えば低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、これらのコポリマーおよびこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。他の例としては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、フルオロカーボン系ワックスまたはフィッシャー・トロプシュワックス、パラフィン、およびバイオ誘導ワックスが挙げられるが、他のワックスも使用できる。ワックスは、例えば読み取りヘッドへのオフセットおよび画像不鮮明化を防止するのに役立ち得る。

## 【 0 0 5 6 】

調製されるようなM I C Rインクは、黒色または暗褐色のいずれかである。さらなる実施形態において、本開示に従うM I C Rインクは、さらにインク製造中に着色剤を添加することによって着色されたインクとして製造されてもよい。あるいは、着色剤を欠いたM I C Rインクは、第1のパス中に基材に印刷され、M I C R粒子を欠いた着色されたインクが、その着色インクにわたって直接印刷され、着色されたインクをM I C R - 解読可能にする第2のパスが続いてもよい。これは、当該技術分野において既知のいずれかの手段を通して達成されることができる。例えば、各インクは別々の貯蔵器に貯蔵できる。印刷システムは、基材に別個に各インクを送達し、2つのインクが相互作用する。インクは、基材に同時または連続的に送達されてもよい。いずれかの所望のまたは有効な着色剤は、インク組成物に使用されることができ、顔料、染料、顔料および染料混合物、顔料混合物、染料混合物などが挙げられる。コーティングされた磁気ナノ粒子はまた、実施形態において、着色剤特性の一部またはすべてをインク組成物に付与し得る。

## 【 0 0 5 7 】

着色剤の量は、広い範囲、例えば約0.1～約50重量%、または約3～約20重量%で変更でき、着色剤の組み合わせが使用されてもよい。

## 【 0 0 5 8 】

特定実施形態において、粘度制御剤は、脂肪族ケトン、例えばステアロンなど、ポリマー、例えばポリスチレン、ポリメチルメタクリレートなど、増粘化剤、例えばB Y K C h e m i e から入手可能なものからなる群から選択されてもよい。存在する場合、任意の粘度調整剤は、インク中、いずれかの所望の量または有効な量、例えばインクの約0.1～約99重量%で存在する。

## 【 0 0 5 9 】

インク組成物はまた、酸化防止剤を任意に含有することができる。インク組成物の任意の酸化防止剤は、酸化から画像を保護するとともに、インク調製プロセスの加熱部分の間に、酸化からインク構成成分を保護する。好適な酸化防止剤の具体的な例としては、酸化防止剤のN A U G U A R D (登録商標)シリーズ、例えばN A U G U A R D (登録商標) 4 4 5、N A U G U A R D (登録商標) 5 2 4、N A U G U A R D (登録商標) 7 6、およびN A U G U A R D (登録商標) 5 1 2 (C h e m t u r a C o r p o r a t i o n (P h i l a d e l p h i a , P A) から市販されている)、酸化防止剤のI R G A N O X (登録商標)シリーズ、例えばI R G A N O X (登録商標) 1 0 1 0 (B A S F から市販されている)などが挙げられる。存在する場合、任意の酸化防止剤は、インク中、いずれかの所望のまたは有効な量、例えばインクの少なくとも約0.01～約20重量%、例えばインクの約0.1～約5重量%、またはインクの約1～約3重量%の量で存在できるが、この量はこれらの範囲外であることができる。

## 【 0 0 6 0 】

インク組成物はまた、任意に粘度調整剤を含有できる。好適な粘度調整剤の例としては、脂肪族ケトン、例えばステアロンなど、ポリマー、例えばポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、増粘化剤、例えばB Y K C h e m i e から入手可能なものなどが挙げられる。存在する場合、任意の粘度調整剤は、インク中、いずれかの所望の量または有効な量、例えばインクの約0.1～約99重量%、例えばインクの約1～約30重量%、またはインクの約10～約15重量%で存在できるが、この量はこれらの範囲外であることができる。

#### 【0061】

分散剤は、場合により、このインク配合物に存在してもよい。分散剤の役割は、コーティング材料との相互作用を安定化することによってコーティングされた磁気ナノ粒子の改善された分散安定性をさらに確実にすることである。

10

#### 【0062】

分散剤は、一部の実施形態では、インク調製の前に粒子の表面に存在する界面活性剤と比較した場合に、同一または異なっているてもよい。

#### 【0063】

好適な量の分散剤は、例えばインク重量の約0.1～約20重量%の量、例えば約0.5～約12重量%の量で選択できるが、この量はこれらの範囲外であることができる。特定分散剤またはこれらの組み合わせの選択、ならびに使用されるそれぞれの量は、当業者の範囲内である。

#### 【0064】

20

市販の共力剤の具体的な例としては、Solisperse（登録商標）22000およびSolisperse（登録商標）5000（Lubrizol Advance Materials, Inc.）が挙げられる。けれども表面コーティングが界面活性剤を含む実施形態では、分散剤および/または共力剤は必要ではない場合がある。故に、分散剤および/または共力剤の選択は、保護コーティングのタイプに依存する。

#### 【0065】

本開示のインク組成物は、いずれかの所望のまたは好適な方法によって調製できる。例えば、インク成分は、共に混合され、続いて通常、約50～約140の温度に加熱されるが、この温度はこの範囲外であることができ、さらに均質インク組成物が得られるまで攪拌し、続いて周囲温度（通常約20～約25）にインクを冷却できる。インク組成物を製造する他の方法は当該技術分野において既知であり、本開示に基づいて明らかである。

30

#### 【0066】

磁気金属粒子インクは、一般に、これらに限定されないが、紙、ガラスアート紙、ボンド紙、板紙、クラフト紙、ボール紙、半合成紙またはプラスチックシート、例えばポリエステルまたはポリエチレンシートなどの好適な基材に印刷されてもよい。これらの種々の基材は、それらの自然状態、例えばコーティングされていない紙で提供されることができ、またはそれらは改質された形態、例えばコーティングされたまたは処理された紙または板紙、印刷された紙または板紙などで提供されることができる。

#### 【0067】

40

基材上にインクを印刷するために、いずれかの好適な印刷方法が使用されてもよい。例えば、好適な方法としては、これらに限定されないが、ロール-ツー-ロール高体積アナログ印刷方法、例えばグラビア、輪転グラビア、フレキシグラフィ、リソグラフィ、エッチング、スクリーン印刷などが挙げられる。加えて、サーモグラフィ、インクジェット印刷、またはこれらの組み合わせが使用されてもよい。インクはまた、低温および高温操作の両方に好適な圧電タイプのインクジェット・プリント・ヘッドおよび執筆のための通常の機器と共に使用されてもよい。特定実施形態において、使用される方法はインクジェット印刷である。

#### 【0068】

本開示のインクは、MICR用途および非MICR用途の両方に使用できる。

50

## 【実施例 1】

## 【0069】

ポリマーコーティングされたナノ粒子を用いる溶媒系磁気インクの調製

1. a. ポリマーコーティングされたナノ粒子：

ポリスチレンコーティングされたコバルトナノ粒子は、アルゴン下、160 で、4：1（w/w）の比にてホスフィンオキシド基で末端処理されたポリスチレンポリマーおよびアミン末端処理されたポリスチレンの存在下、溶媒としてのジクロロベンゼン中のジコバルトオクタカルボニルの30分間の熱分解によって得られる。反応混合物をヘキサン中に沈殿させ、さらに洗浄して、ポリスチレンコーティングされたコバルトナノ粒子を提供する。製作プロセスは、US 2010/0015472 A1（Bradshaw）に記載される。

10

## 【0070】

1. b. ポリマーコーティングされたナノ粒子を有する溶媒インク：30 mlの褐色瓶を、10 gのISOPARM（溶媒）、0.180 gのSOLSPERSE 5000および0.80 gのSOLSPERSE 17000で満たす。この混合物に、US 2010/0015472に記載されるような2.5 gのポリマーコーティングされたコバルトナノ粒子を添加する。溶液は、ポリマーコーティングされたコバルト凝集体の湿潤を確実にするためにIKA KS 130シェーカーで混合する（3時間）。70 gの予め洗浄された1/8インチ直径のジルコニアボールを添加し、組成物は、ポリマーコーティングされた磁気ナノ粒子の解凝集を誘導するために、1～7日間ボールミル加工する。このプロセスは、非常によく分散した磁気ナノ粒子を有するインクを生じた。

20

## 【実施例 2】

## 【0071】

界面活性剤コーティングされたナノ粒子を用いた溶媒系磁気インクの調製

2. a. 約10 nm（TEMで決定される場合）の平均粒径の界面活性剤コーティングされたFeCo合金磁気ナノ粒子は、300 にて、93%のAr + 7% H<sub>2</sub>のガス混合物下、1, 2-ヘキサデカンジオール中の界面活性剤の混合物（オレイン酸およびトリオクチルホスフィン）中、Fe（III）アセチルアセトネートおよびCo（II）アセチルアセトネートの還元分解によって得られる。実験手順は、J. Am. Chem. Soc. 120：7214-5（2007）に完全に記載されている。

30

## 【0072】

実施例 1. b. からの溶媒系磁気インクの調製手順は、ポリマーコーティングされた磁気ナノ粒子の代わりに、上記の界面活性剤コーティングされた磁気ナノ粒子を用いて繰り返す。

## 【0073】

このプロセスは、非常によく分散した磁気ナノ粒子を有するインクを生じた。

## 【実施例 3】

## 【0074】

無機酸化物コーティングされたナノ粒子を用いた溶媒系磁気インクの調製

平均粒径300 nmのシリカコーティングされた鉄ナノ粒子は、FeCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>OをNaOH/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O還元剤で還元することによって合成する。エタノールで洗浄した後、シリカコーティングをStober方法を用いることによって堆積させる。この手順において、シリカ層は、テトラエチルオルトシリケート前駆体から堆積させ、それをアンモニア/水混合物中でpH 8～9にて40 で4時間加水分解する。シリカコーティングされた鉄ナノ粒子の製作手順は、Ni et al., によるMaterials Chemistry and Physics 10：206-212（2010）に完全に記載される。

40

## 【0075】

実施例 1. b. からの溶媒系磁気インクの調製手順は、ポリマーコーティングされた磁気ナノ粒子の代わりに、上記のシリカコーティングされた磁気ナノ粒子を用いて繰り返す

50

。

## 【 0 0 7 6 】

上記実施例のすべてについて、有機顔料およびさらにカーボンブラックの粒径低下のための好都合な有効方法は、任意の加熱を伴う好適な媒体を用いる磨砕によるものである。磨砕プロセスは、通常、相対的に小さいボールミル加工スケールに比べて、より高いエネルギー供給を生じる。磨砕プロセスは、溶媒インクビヒクル中の非常に良く分散された（解凝集された）磁気ナノ粒子を提供するためにより有効な方法として使用されてもよい。

【 図 1 】

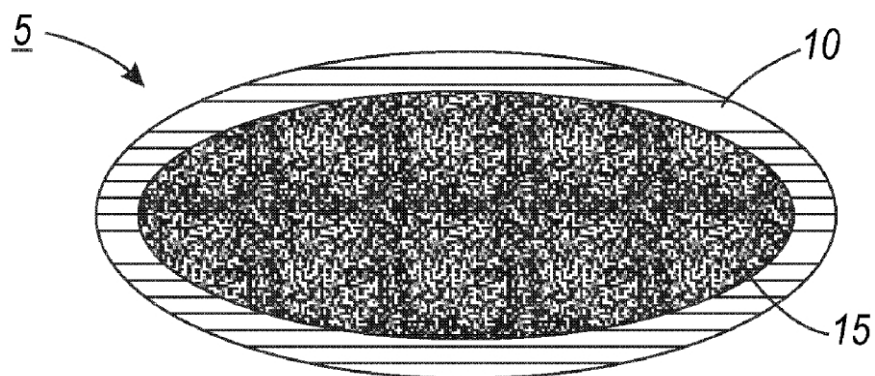


図 1



【図2】

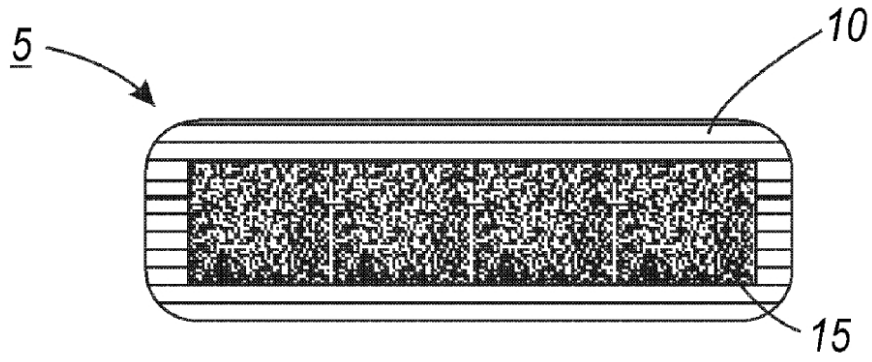


図 2

【図3】

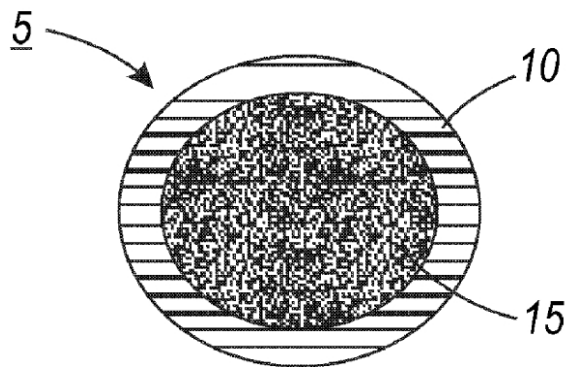


図 3

## フロントページの続き

- (72)発明者 ピーター・ジー・オデール  
カナダ国 オンタリオ州 エル5 ジェイ 1エル3 ミシソーガ パルサム・アヴェニュー 18  
5 5
- (72)発明者 シー・ジェフリー・アレン  
カナダ国 オンタリオ州 エル0 アール 2エイチ5 ウォーターダウン ヒースフィールド・ク  
レセント 8
- (72)発明者 マーセル・ピー・ブレトン  
カナダ国 オンタリオ州 エル5 ケー 2エス6 ミシソーガ リーン・ブルバード 53 - 2  
0 8 0
- (72)発明者 リチャード・ピー・エヌ・ヴェアジン  
カナダ国 オンタリオ州 エル5エル 5ティー6 ミシソーガ ドヴァー・クレセント 321  
8

審査官 桜田 政美

- (56)参考文献 特開2000-303010(JP, A)  
特表平11-514400(JP, A)  
特表2010-529237(JP, A)  
特開平04-269804(JP, A)  
特表平07-507335(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09D 11/03  
C09C 1/22  
C09C 3/10