

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5488078号  
(P5488078)

(45) 発行日 平成26年5月14日(2014.5.14)

(24) 登録日 平成26年3月7日(2014.3.7)

(51) Int.Cl. F 1  
C 0 8 F 2 / 4 4 (2006.01) C 0 8 F 2 / 4 4 Z

請求項の数 9 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-59550 (P2010-59550)	(73) 特許権者	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成22年3月16日(2010.3.16)	(74) 代理人	100105681 弁理士 武井 秀彦
(65) 公開番号	特開2011-190399 (P2011-190399A)	(74) 代理人	100119437 弁理士 吉村 康男
(43) 公開日	平成23年9月29日(2011.9.29)	(72) 発明者	有賀 保 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
審査請求日	平成25年1月18日(2013.1.18)	(72) 発明者	小谷野 正行 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化材料による微粒子製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも硬化性材料を含み流動性を有する原料(B)の滴を用いて、硬化した微粒子を製造する方法において、

原料(B)を滴にして、該原料(B)の滴を溶解又は一相に相溶しない液体である(A)液面に向かって吐出させる(A)液中への原料(B)滴の配置工程、及び(A)液中の微粒子を硬化させる微粒子硬化工程を含み、

前記硬化性材料は活性光線硬化性材料であり、前記原料(B)は、機能性材料を含む複数の原料(B1, B2・・・)からなり、原料(B)滴の配置工程は、機能性材料を含む複数の各原料(B1, B2・・・)の滴をそれぞれ(A)液面に向かって吐出させて、(A)液中で前記滴を融合させることにより、機能性材料が組み合わされた微粒子を形成する段階を含むものであり、前記微粒子硬化工程は、前記(A)液中の前記融合微粒子に活性光線を照射して、前記形成された微粒子を硬化させるものであって、前記(A)液は、主成分が水で、界面活性剤を含み、その静的表面張力が30mN/m(25)以下であり、かつ、硬化のための活性光線照射を、前記原料(B)滴が前記(A)液中に配置された後1時間以内に行なうことを特徴とする、微粒子の製造方法。

【請求項2】

前記(A)液中の前記原料(B)滴が、吐出時に形成されるサテライト滴を有し、サテライト滴を利用して小粒径の微粒子を作製することを特徴とする請求項1に記載の微粒子の製造方法。

## 【請求項 3】

光照射前に (A) 液に流れをつくることにより滴を変形させ、そのまま光照射することにより変形した微粒子を作製することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の微粒子の製造方法。

## 【請求項 4】

前記原料 (B) 滴の前記 (A) 液面に向かっての吐出が、ピエゾ方式のインクジェットヘッドを使用したものであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の微粒子の製造方法。

## 【請求項 5】

前記原料 (B) 滴の前記 (A) 液面に向かっての吐出が、サーマル方式のインクジェットヘッドを使用したものであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の微粒子の製造方法。

10

## 【請求項 6】

前記界面活性剤が、フッ素系あるいはシリコン系界面活性剤であることを特徴とする請求項 1 に記載の微粒子の製造方法。

## 【請求項 7】

前記機能性材料が着色剤であることを特徴とする請求項 1 に記載の微粒子の製造方法。

## 【請求項 8】

エレクトロスプレーディポジション法により小粒径の微粒子を作製することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の微粒子の製造方法。

20

## 【請求項 9】

活性光線硬化性液体 (C) の上に (A) 液の層を設け、該層面に向かって原料 (B) 滴を吐出して光照射を行いその後 (A) 液の水分を蒸発させることにより活性光線硬化性液体 (C) の硬化膜の上に原料 (B) の硬化した微粒子が付着した膜を作製する請求項 1 に記載の微粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、インクジェット法を用い、樹脂質微粒子を製造する改良された方法に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、樹脂質微粒子を製造する方法が数多く提案されている。例えば特許文献 1 の特許第 3786034 号公報には、噴霧乾燥プロセスの改良法として、流動性を有する原料を吐出する圧電素子使用ヘッド部から、前記原料を塔状の固化部に吐出して、微粒子であるトナーを製造する方法が開示されているが、この技術は、光硬化性樹脂を使用したものでもないし、液体中に液滴を吐出して微粒子を製造するものでもない。

## 【0003】

また、特許文献 2 の特開 2006 - 28432 号公報には、吐出ヘッドから吐出され、樹脂材料を主成分とする第 1 の微粒子が複数個凝集した凝集体と、第 2 の硬化済み光硬化性樹脂粒子とを溶融接合する工程を経て、複合粒子を形成する樹脂粒子の製造法が開示されているが、これは、本発明におけるように、いったん液体中に吐出させて光硬化させるものではなく、ノズルからでた滴から得られる粉体を搬送中に光硬化させるものであるため、硬化不十分であり、粉体微粒子の集合としてその後の取り扱い、搬送性が不便である。この場合、液体中に滴が存在しその界面張力のために球形となるステップをふまないため形状が乱れやすく、生成物が微粒子の粉末のため搬送上扱い難い。

40

## 【0004】

従来、インクジェットを使用して原料の滴を吐出し、微粒子を製造する方法は知られているが、多くは、熱硬化性材料であり、時間をかけて加熱硬化させている。

例えば、特許文献 3 の特開 2004 - 300436 号公報には、樹脂質材料の溶融物あ

50

るいは液状物または溶液を液体ジェットヘッドから不溶性媒体中に吐出し、固化させて樹脂状微粒子を製造する方法が開示されており、その明細書中には紫外線硬化方法の使用可能性について言及しているものの、光照射硬化させた例は記載されてなく、炭化水素環含有のポリエステル、エポキシ樹脂が高ガラス転位点と熔融粘度の点から好ましい旨記載され、熱反応により硬化させている。

【0005】

特許文献4の特開昭61-243803号公報、及び特許文献5の特開昭61-246202号公報には、圧電素子を用いた吐出ヘッドから微粒子モノマーを間歇的に吐出させ、しかる後に硬化または重合させることを内容とする微粒子の製造法が開示されているが、熱硬化を用いるものである。特許文献6の特開平4-65403号公報記載の技術は、水または水溶液からなる第2の液体中に、付加重合性モノマーを含む第1の液体を、電圧印加ノズルから液滴状に吐出する段階を含む高分子微粒子の製造法に関するものであるが、これも、熱硬化を用いている。

10

【0006】

加熱による温度変化が、所望粒径の微粒子を得ようとする際に、吐出液の粘度、分散質の分散安定性、液中への溶解性等に多大の影響を与えることは、明らかである。

また、滴を作成後に硬化させるまでの時間が長いと、滴が融合したり、変形したりして、均等性のよい微粒子は得難い。

【0007】

さらに、特許文献7の特表2008-5312142号公報記載の技術は、収集基材が固体のものであり、特許文献8の特開2004-91767号公報記載のものは、光硬化性樹脂微粒子の製造方法であって光硬化させる製造方法でない。

20

【0008】

我々は紫外線硬化材料を有する材料(B)の液滴を、受容側液体(A)に吐出した後に光照射して微粒子を製造する方法について、鋭意検討した結果、今般、材料(B)の液滴の物性と受容側の液体(A)の物性との相関関係、時間経過に伴う物性の変化、複数種の材料(B)の液滴を吐出した場合、異なる材料(B)の液滴相互間における挙動について、後述の重要な幾つかの事実を発見した。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0009】

本発明の第1の目的は、インクジェット法により、粒径分布のそろった微粒子を製造する方法を提供することであり、また、微粒子が2色の面をもつツインボールの製造に有効な微粒子製造方法を提供することであり、さらに、機能性材料として着色剤を添加してトナーなど着色微粒子を製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記のように、我々は紫外線硬化材料を有する材料(B)の液滴を、受容側液体(A)の中に吐出した後に光照射して微粒子を製造する方法について、鋭意検討した結果、今般、以下の事実を発見した。

40

(1) 微粒子の製造には、受容側の液体(A)の物性が非常に重要で、その静的表面張力が30mN/m(25 )以上であると、微粒子が生成しにくい。

(2) 液体(A)に吐出した後に、光照射を速やかに行わないと、微粒子どうしが融合したり、変形して均一な微粒子ができにくい。

(3) 材料(B)に機能性材料(例えば着色剤)を加えて、複数の種類の液(B1, B2, . . . )を作成し、それらを同一箇所あるいは近い箇所に吐出し硬化させることにより2種の滴が融合はするが、完全に均一に溶解することなく、微粒子球の部分毎に(2成分の場合、半球毎に)成分の異なった1つの微粒子球ができる。

【0011】

而して、前記従来技術の課題は、つぎの(1)~(9)の本発明により、好適に解決さ

50

れる。

(1) 「少なくとも硬化性材料を含み流動性を有する原料(B)の滴を用いて、硬化した微粒子を製造する方法において、

原料(B)を滴にして、該原料(B)の滴を溶解又は一相に相溶しない液体である(A)液面に向かって吐出させる(A)液中への原料(B)滴の配置工程、及び(A)液中の微粒子を硬化させる微粒子硬化工程を含み、

前記硬化性材料は活性光線硬化性材料であり、前記原料(B)は、機能性材料を含む複数の原料(B1, B2・・・)からなり、原料(B)滴の配置工程は、機能性材料を含む複数の各原料(B1, B2・・・)の滴をそれぞれ(A)液面に向かって吐出させて、(A)液中で前記滴を融合させることにより、機能性材料が組み合わされた微粒子を形成する段階を含むものであり、前記微粒子硬化工程は、前記(A)液中の前記融合微粒子に活性光線を照射して、前記形成された微粒子を硬化させるものであって、前記(A)液は、主成分が水で、界面活性剤を含み、その静的表面張力が30mN/m(25)以下であり、かつ、硬化のための活性光線照射を、前記原料(B)滴が前記(A)液中に配置された後1時間以内に行なうことを特徴とする、微粒子の製造方法。」；

(2) 「前記(A)液中の前記原料(B)滴が、吐出時に形成されるサテライト滴を有し、サテライト滴を利用して小粒径の微粒子を作製することを特徴とする前記(1)項に記載の微粒子の製造方法。」；

(3) 「光照射前に(A)液に流れをつくることにより滴を変形させ、そのまま光照射することにより変形した微粒子を作製することを特徴とする前記(1)項または(2)項に記載の微粒子の製造方法。」；

(4) 「前記原料(B)滴の前記(A)液面に向かっての吐出が、ピエゾ方式のインクジェットヘッドを使用したものであることを特徴とする前記(1)項乃至(3)項のいずれかに記載の微粒子の製造方法。」；

(5) 「前記原料(B)滴の前記(A)液面に向かっての吐出が、サーマル方式のインクジェットヘッドを使用したものであることを特徴とする前記(1)項乃至(3)項のいずれかに記載の微粒子の製造方法。」；

(6) 「前記界面活性剤が、フッ素系あるいはシリコン系界面活性剤であることを特徴とする前記(1)項に記載の微粒子の製造方法。」；

(7) 「前記機能性材料が着色剤であることを特徴とする前記(1)項に記載の微粒子の製造方法。」；

(8) 「エレクトロスプレーディポジション法により小粒径の微粒子を作製することを特徴とする前記(1)項乃至(7)項のいずれかに記載の微粒子の製造方法。」；

(9) 「活性光線硬化性液体(C)の上に(A)液の層を設け、該層面に向かって原料(B)滴を吐出して光照射を行いその後(A)液の水分を蒸発させることにより活性光線硬化性液体(C)の硬化膜の上に原料(B)の硬化した微粒子が付着した膜を作製する前記(1)項に記載の微粒子の製造方法。」。

#### 【発明の効果】

##### 【0012】

以下の説明から理解されるように、本発明の方法でインクジェットにより微粒子球を作成する利点として、(1)非常に粒径のそろった微粒子が作製でき、(2)粒径はインクジェットの吐出滴の大きさを調整する技術を応用して任意に調整可能であり、(3)速やかに光硬化させることにより、滴同士が融合することによる粒径の乱れを抑制できる点などが挙げられる。

そして、本発明によれば、それに加えて、複数の種類の滴(B1, B2・・・)を同一位置あるいは近い位置に吐出し、意図的に融合させることにより、1つの微粒子の中で部分的に成分の異なる(2成分の場合は近似的に半球と半球との成分が異なる)微粒子の作製も可能となった。

##### 【0013】

このような微粒子は、様々の分野で応用することができる。例えば、負帯電性の材料と正帯電性の材料を組み合わせれば、1粒子の中に帯電極性の異なる部分をもった微粒子ができる。

それに片側に着色剤を添加すれば、電界により方向が変化し、着色剤によるディスプレイ機能の発現が可能である。

また電荷発生剤と電荷輸送剤を組み合わせた微粒子による粒子の光帯電性の付与も可能となる。

さらに液晶ディスプレイ用スペーサー、バックライト光拡散剤、ペーパーディスプレイ用のツインボール、つや消し剤、潤滑向上剤、着色フィラー、樹脂の応力緩和剤などに利用可能な微粒子を製造することができる。

10

なお、本明細書での「機能性材料」とは、活性光線硬化性材料とともに吐出され、活性光線硬化性材料の硬化により同時に固定されて、光学的、電氣的、磁氣的、生体的、機械的又は化学的に有用な働きをする機能を属性として有する材料を意味する。

#### 【0014】

また、エレクトロカルペーパーディスプレイに使用されるツイストボール(2色ボール)の製造方法としては特許文献9の米国特許第5,262,098号明細書記載のスピンドディスク法があるが粒径をそろえるのは困難である。

本発明によれば、粒径のそろったツイストボールの製造に応用可能である。

#### 【0015】

また、本特許の方法で微粒子を作製したあと、水分をろ過分離し得られた微粒子をスプレーその他の方法で液晶などのスペーサーとしても使用できるが、基盤に直接、(A)液を塗布し、(B)液を印射し、光硬化させたあと、(A)液を蒸発させ、液晶作製のスペーサー部分とすることも可能である。

20

#### 【0016】

また、特許文献10の特許第4306318号公報に記載されるような光拡散シート用の微粒子としても使用可能である。微粒子の位置を固定させるためには(A)液の下層に微粒子と付着するような層を予め設けてもよい。

また、特許文献11の特開2004-151642号公報に記載されたような防眩フィルム製造用としても利用可能である。

#### 【0017】

さらに(B)滴を(A)液に吐出後に、光照射する前に、液全体に流れをつくり、粒子を変形させたあと、光照射すれば変形した粒子の製造も可能である。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0018】

【図1】本発明の実施例1による硬化微粒子の光学顕微鏡写真である。

【図2】本発明の実施例2による硬化マゼンタ着色微粒子の光学顕微鏡写真である。

【図3】本発明の実施例3による硬化シアン-マゼンタ着色微粒子の光学顕微鏡写真である。

【図4】実施例3による硬化シアン-マゼンタ着色微粒子の光学顕微鏡写真の一部拡大写真である。機能性材料が融合して半球毎に成分の異なる機能性微粒子が形成された図およびモデル図である。

40

【図5】比較例1による光学顕微鏡写真である。

【図6】各受容液体の動的表面張力値と静的表面張力をプロットしたものである。横軸は測定までの時間を示す。

【図7】比較例2による光学顕微鏡写真である。

【図8】本発明の一例としての微粒子の製造とその利用方法のモデル図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0019】

<粘度>

ここでいう粘度は、回転粘度計(東機産業株式会社製、ビスコート TV22)を使用

50

して、25 で測定したものである。

< 静的表面張力 >

静的表面張力は、静的表面張力計（協和界面科学株式会社製、CBVP-Z型）を使用して、25 で測定した。ウイルヘルミ法に従う。測定開始後1～2分で安定した値を記録した。なお、多少経過時間とともに値は変動するが、30 mN/m（25）以下であれば確実に微粒子が形成される。35 mN/m以上であると、微粒子形成は難しくなる。

< 動的表面張力 >

動的表面張力は、動的表面張力計（SITA Messtechnik GmbH社、SITA DynoTester）を使用して、25 で測定した。バブルプレッシャー方式である。表面形成後、経過時間と表面張力の関係を測定した。

10

【0020】

[ 硬化性材料 ]

以下、本発明について、図面を含めて詳細かつ具体的に説明する。

吐出液体（B）に使用する硬化性材料としては、少なくとも光硬化性を有する材料があればよい。

そのためには、主材料として、ラジカル重合系あるいはカチオン重合系あるいはアニオン重合系の各種光硬化性モノマー、オリゴマー、多官能モノマー、多官能オリゴマーが好ましく用いられる。

またそれぞれに対応した光硬化開始剤が好ましく用いられる。

また、物性を調整するための界面活性剤も、場合により、必要である。

20

これらは所謂インクジェット用のUVインクとして使用されているものがいずれも利用できる。

そして、本明細書で原料（B）が「流動性を有する」とは、その原料（B）滴を、例えば、各種プリンタのヘッドから吐出できる程度に流動性を有することを意味する。ただし吐出のためにヘッドを加熱してもよい。すなわち常温固体の相変化型紫外線硬化剤でもよい。加熱時に溶液であればよい。エレクトロスプレーディポジションの場合は、かなりの高粘度材料も吐出可能である。

なお（B）液に関しては、その物性は（A）液ほど重要でなく、通常のインクジェット紫外線硬化インクであればいずれも利用できる。

通常の紫外線硬化インクの物性は、吐出時の温度で20 mPa s以下、一般には3～15 mPa sであり、室温では5～100 mPa s（25）、好ましくは5～50 mPa s（25）である。室温で粘度が高い場合は、ヘッドを加熱して吐出される。通常、40～60 で加熱される場合が多い。

30

また、その表面張力は通常20～35 mN/m（25）である場合が多い。

密度は1.05～1.15（25）のものが多い。

通常の成分としては、紫外線硬化性樹脂が約75～90重量%であり、開始剤が3～10重量%、着色剤が、3～10重量%、着色剤の分散剤が1～5重量%である。その他場合により、界面活性剤が0.01～0.05重量%程度、増感剤が1～5重量%などが添加される場合もある。顔料は素顔料でもよいが、特開2004-18656号公報に記載されるような方法で処理されたものでもよい。

40

これら着色剤の変わりに電気特性、磁気特性、生体特性に特徴をもった機能性材料が含まれたインクにより各種機能性微粒子が製造可能である。

【0021】

[ 機能性材料 ]

これらに添加する機能性材料の代表は着色剤であり、顔料でも、染料でもよい。

先に記載したように、本明細書での「機能性材料」とは、活性光線硬化性材料とともに吐出され、活性光線硬化性材料の硬化により同時に固定されて、光学的、電氣的、磁氣的、生体的、機械的又は化学的に有用な働きをする機能を属性として有する材料を意味するが、材料としては、着色剤以外に、電気特性や、光学特性、生体特性等に特徴のある機能性材料を混在させてもよいし、光硬化性材料分子自体にそのような機能をもたせてもよい

50

## 【 0 0 2 2 】

## [ 受容液体 ( A ) ]

重要なのは、吐出液体 ( B ) が受容液体 ( A ) と瞬時に相溶しないことである。

少なくとも照射まで溶解してしまっはいけない。

ただし、ある程度相溶しても硬化可能であれば、それなりにまた特徴ある素材が得られる可能性はある。

一般に非水溶性の光硬化性液体を吐出する場合は、受容液体 ( A ) としては、吐出液体 ( B ) を溶解させないためには水溶性の液体が好ましい。

受容液体 ( A ) に関しては硬化のための光が透過すること、射出滴が球形になることが満足されればどのような量でもよいが、後工程の処理の簡易化のためには射出滴の直径の 1 倍 ~ 1 0 0 0 0 倍、好ましくは数倍 ~ 1 0 0 0 倍の厚さがよい。

ただし大量に微粒子を製造する場合は、ノズル数も多くさせて、大量の ( A ) 液に連続して吐出し硬化させてもよい。

( B ) 液の吐出量に関しては、滴の融合をしたくない場合は、なるべく滴の間隔を広くするようにする。本発明の場合は、7 p l の滴 ( 直径約 2 3 μ m ) で 1 5 0 d p i x 1 5 0 d p i ( 間隔 1 6 9 μ m ) の印射で問題はなく直径のそろった粒子が得られた。これが、1 2 0 0 d p i x 1 2 0 0 d p i ( 間隔 2 1 μ m ) の解像度になると、融合がおきる可能性がある。滴の直径よりも密の解像度では印射しないことが好ましい。

一方、異なる種類の滴を故意に融合させたい場合、例えばシアンとマゼンタの滴を融合させ、半球はシアン、半球はマゼンタの微粒子滴を作成したい場合は、シアン滴とマゼンタ滴を近傍に着弾させる必要がある。この場合も、それ以上の滴の融合を避けるためには前記したように吐出解像度に限界がある。

( B ) 液の 1 滴の吐出量に関しては、1 滴の吐出量は形成される微粒子の直径を決めるがそれは目的により異なる。現状ではピエゾ方式の場合、粒子化安定性を考慮すると 2 p l ~ 4 0 p l は可能である。

ただし、本発明のように吐出時に発生するサテライトを利用したり、エレクトロスプレーディポジションのようにミスト形成を利用すればより小径の微粒子が得られる。

## 【 0 0 2 3 】

## [ 界面活性剤 ]

本発明における検討の結果、微粒子作製のためには、界面活性剤の添加が非常に好ましかった。界面活性剤の添加により ( A ) 液の表面張力が下がり、( B ) 液が ( A ) 液内部に入り微粒子状になりやすくなる。( 厳密に言えば ( A ) 液の内部に完全にはいるかどうかは密度差にもよるが、少なくとも表面張力の低下により球形状になりやすくなる。 )

( A ) 液としては ( B ) 滴に光が届くように少なくとも照射光の波長において透明な波長部分を有していなければならない。

## 【 0 0 2 4 】

なお、受容液体に添加する界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、材料が使用可能であるが、表面張力を下げるためには、特にフッ素系、シリコン系の界面活性剤が有効である。

例えば特開 2 0 0 9 - 6 2 5 1 9 号公報、特許第 3 9 9 3 0 2 2 号公報、特許第 4 2 6 8 3 6 8 号公報、特許第 3 9 5 2 7 9 4 号公報などに記載されたような界面活性剤が有効である。

好ましい添加量については、後ほど、その解析を含めて詳述する。

## 【 0 0 2 5 】

## [ 代替プロセス ]

以上は、水性の液体上に、油性の光硬化性液体を吐出し、光照射する場合であるが、逆に、油性の液体上に、水性の光硬化性液体を吐出し、光照射する場合もありうる。

## 【 0 0 2 6 】

## [ 微粒子の製造 ]

なお、硬化微粒子作成後は、水性液体のろ過フィルターを使用してのろ過により簡単に微粒子のみ分離可能である。

また、水中に微粒子を存在させたまま塗布し水を乾燥して利用してもよい。

液晶ディスプレイ用のスプレーやバックライトの光拡散剤として有用である。

なお、粒径をそろえたい場合は、サテライトがでないように吐出すればよい。

通常のインクジェット技術が使用可能である。

【 0 0 2 7 】

[ 吐出手段 ]

インクジェットヘッドとしてはサーマル方式よりもピエゾ方式の方が好ましい。

その理由は、高粘度インクの吐出が容易であること、滴の大きさを変えることが容易であることがあげられる。

光硬化性インクは一般に高粘度であるため、粘度が  $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  以下となるようにヘッドを加熱して印射する必要もある。ただし高粘度液が吐出可能なヘッドであれば加熱の必要はない。

【 0 0 2 8 】

[ サテライト ]

なおサテライトを利用して極微小粒子を作製するためにはサテライトと主滴を分離可能なフィルターによるろ過が可能であるが、粒径がそろっていて単純なため、遠心分離、沈降分離も可能である。

【 0 0 2 9 】

なお、光硬化性液体に可塑剤を添加したり、硬化後の軟化温度を低くするように材料を選択すれば、着色剤粒子として、トナーとして、インクジェット用着色粒子としても、使用可能である。

【 実施例 】

【 0 0 3 0 】

以下、実施例により本発明をさらに詳細かつ具体的に説明するが、これら実施例は、本発明を限定するためのものではなく、本発明についての理解を容易ならしめるためのものである。各例中の「部」が別段の断りないかぎり、「質量部」を表わす。

【 0 0 3 1 】

[ 液滴 ( B ) の作製 ]

以下の組成のものをサンドミルで分散を行いろ過して使用した。

[ 印射液体 ( B ) - 1 ; 黒インク ]

下記組成の滴 ( B ) 用液体を作製した。

液体処方

UVモノマー (ラジカル系) (2 - フェノキシエチルアクリレート他)	8.5部	
開始剤 (ラジカル発生剤: イルガキュア907 チバ・スペシャルティール・ケミカルズ社製)	7.5部	
着色剤 (カーボンブラック)	2.5部	
エステル系溶媒	2.5部	
その他少量の添加剤 (顔料分散剤)	数重量部	40

を加えたもので物性は以下のように調整した。

静的表面張力:  $23 \text{ mN/m}$

【 0 0 3 2 】

[ 印射液体 ( B ) - 2 ; マゼンタインク ]

下記組成の滴 ( B ) 用液体を作製した。

液体処方

UVモノマー (ラジカル系) (2 - フェノキシエチルアクリレート他)	7.5部	
開始剤 (ラジカル発生剤)	7.5部	
着色剤としてマゼンタ顔料 (キナクドリン系顔料)	7.5部	
エステル系溶媒	2.5部	50

その他少量の添加剤（顔料分散剤）数重量部  
を加えたもので物性は以下のように調整した。

静的表面張力：23 mN/m

（これは、無論、単なる1例であり、上記ブラック滴用液体の作製には、他に、例えば該UVモノマーを80～90部、開始剤（ラジカル発生剤）を5～10部、着色剤（カーボンブラック）を1～5部の範囲で非常に好適に用いることができる。マゼンタ滴用液体、シアン滴用液体の場合も同様である。また、イエロー滴用液体についても、もちろん、公知手法により同様に作製することができる。

【0033】

[ 印射液体（B）- 3；シアンインク ] 10

下記組成の滴（B）用液体を作製した。

UVモノマー（ラジカル系）（2-フェノキシエチルアクリレート他）85部

開始剤（ラジカル発生剤）7.5部

着色剤としてシアン顔料（フタロシアニン顔料）2.5部

エステル系溶媒2.5部

その他少量の添加剤（顔料分散剤他）数重量部

を加えたもので物性は以下のように調整した。

静的表面張力；21 mN/m

【0034】

[ 受容液体（A）の作製 ] 20

[ 受容液体（A）- 1 ]

下記組成の受容液体（A）を作製した。

イオン交換水：1部

フッ素系界面活性剤 メガファックF410（DIC株式会社製）：1%

動的表面張力（mN/m）（25℃）

；34.3（15 msec）

19.2（150 msec）

16.8（1500 msec）

静的表面張力（25℃）；16.0 mN/m

【0035】 30

[ 受容液体（A）- 2 ]

下記組成の受容液体（A）を作製した。

（A）- 1の界面活性剤の量を0.1%

動的表面張力（mN/m）（25℃）

；67.5（15 msec）

56.4（150 msec）

44.7（1500 msec）

静的表面張力（25℃）；16.7 mN/m

【0036】

[ 受容液体（A）- 3 ] 40

下記組成の受容液体（A）を作製した。

（A）- 1の界面活性剤の量を0.035%

動的表面張力（25℃）

；68.1（15 msec）

66.3（150 msec）

62.7（1500 msec）

静的表面張力（25℃）；21.0 mN/m

【0037】

[ 受容液体（A）- 4 ]

下記組成の受容液体（A）を作製した。 50



である図4に、その写真撮影結果が示される。

たまたま吐出位置が同位置になったものが硬化前に融合してできたものと思われる。

吐出後の光照射までの時間が短いため微粒子の中でお互いの着色剤は混色せずに半球部分に分離しているのがわかる。

このことは吐出位置を同じにすれば半球毎に成分の異なる微粒子が製造可能なことを意味する。

なお、シアンとマゼンタの吐出位置をほぼ同じ位置にして印写すると、上記の複合微粒子はより多く形成された。

【実施例4】

【0041】

実施例3と同様にして(B)-2あるいは(B)-3のUV硬化インクを、受容液体(A)-2あるいは(A)-3に印射し、その後光照射をした。

その結果、実施例3と同様な硬化微粒子が作製された。

【0042】

[比較例1]

実施例4と同様にして受容液体を(A)-4にした。

その結果、(A)-4の水面がはじかれて分離してしまった。また、水中に吐出された滴もあったが、微粒子はまったく作製されず、表面に油液の硬化膜のようなものができてしまった。

図5にその写真撮影結果が示される。

このように界面活性剤の添加量が少ない(つまり(A)液の表面張力が大きい)と微粒子を作製することができない。微粒子製造のためには $35\text{ mN/m}$ 以下、好ましくは $30\text{ mN/m}$ 以下( $25$ )がこのましい。

(A)液として純水を使用しても微粒子は作製できない。

このように微粒子作製には受容液体の物性が重要であり、いまのところメカニズムは不明であるが、表面張力がある程度低くないと、射出滴が内部に侵入しないものと思われる。

【0043】

[受容液体(A)の動的表面張力の経時依存性]

図6は、各受容液体の表面張力を測定までの時間とともにプロットしたものである。

静的表面張力はここでは仮に60秒後の値としてプロットしているが、10秒~数十分でもそれほどかわらない安定領域である。

【0044】

[比較例2]

実施例3において光照射をせずに1時間以上経過した場合の写真を図7に示す。

滴が部分的に融合してしまって大粒径になっているのがわかる。

それでも使用できないことはないが、粒径のそろった微粒子作製のためには少なくとも射出後1時間以内に光照射硬化させたほうが好ましいことが分かる。

【実施例5】

【0045】

(B)液として以下のものを使用した。

【0046】

10

20

30

40

【表 1】

	重合性化合物	重合性化合物	重合性化合物	重合性化合物	開始剤	顔料	その他添加剤	界面活性剤
(B) (14)	2-フェノキシエチルアクリレート ・・・40重量部	トリプロピレングリコールジアクリレート ・・・20重量部	トリメチロールプロパントリアクリレート ・・・15重量部	イソボルニルアクリレート ・・・5重量部	イルガキュア907 (チバ・スベジャリティー・ケミカルズ社製) ・・・10重量部	カーボンブラック顔料 ・・・3重量部	水性ポリアクリレート系分散剤 ・・・4.5% エステル系溶媒 ・・・2.5部	BYK-UV3510 (BYK-Chemie社製) ・・・0.1重量部
(B) (15)	2-フェノキシエチルアクリレート ・・・40重量部	トリプロピレングリコールジアクリレート ・・・20重量部	トリメチロールプロパントリアクリレート ・・・15重量部	イソボルニルアクリレート ・・・5重量部	イルガキュア907 (チバ・スベジャリティー・ケミカルズ社製) ・・・10重量部	キナクリドン系顔料 ・・・3重量部	エステル系溶媒 ・・・2.5部 ソルスバース22000 (ゼネカ社製) ・・・4重量部	BYK-UV3510 (BYK-Chemie社製) ・・・0.1重量部
(B) (16)	2-フェノキシエチルアクリレート ・・・40重量部	トリプロピレングリコールジアクリレート ・・・20重量部	トリメチロールプロパントリアクリレート ・・・15重量部	イソボルニルアクリレート ・・・5重量部	イルガキュア907 (チバ・スベジャリティー・ケミカルズ社製) ・・・10重量部	銅フタロシアニン ・・・5重量部	エステル系溶媒 ・・・2.5部 ソルスバース13940 (ゼネカ社製) ・・・4重量部	BYK-UV3510 (BYK-Chemie社製) ・・・0.1重量部

物性を以下に示す。

【0047】

【表 2】

	静的表面張力 (mN/m) (25℃)
(B) - 4	23
(B) - 5	22
(B) - 6	23

【0048】

これを実施例 2 と同様にして実験を行なった。

この場合も、前記実施例と同様に (A) 液の静的表面張力が 30 mN/m 以下の場合に、微粒子が形成された。

また、異なる種類の滴の融合により、半球毎に成分の異なる微粒子が形成された。

また、サテライトにより小粒径の微粒子が形成された。

【実施例 6】

【0049】

【表 3】

	重合性化合物	重合性化合物	開始剤	顔料	その他添加剤	界面活性剤
(B) - 7	2-フェノキシエチルアクリレート ・・・60重量部	トリメチロールブロンパントリアクリレート ・・・35重量部	ラジカル発生剤：イルガキュア369（チバ・スペシャリティィー・ケミカルズ社製） ・・・5重量部 イルガキュア819（チバ・スペシャリティィー・ケミカルズ社製） ・・・5重量部	カーボンブラック顔料 ・・・5重量部	水性ポリアクリレート系分散剤 ・・・4.5重量部	BYK-UV3510（BYK-Chemie社製） ・・・0.05重量部
(B) - 8	2-フェノキシエチルアクリレート ・・・45重量部	ネオペンチルグリコールジアクリレート ・・・50重量部	ラジカル発生剤：イルガキュア369（チバ・スペシャリティィー・ケミカルズ社製） ・・・3重量部 イルガキュア819（チバ・スペシャリティィー・ケミカルズ社製） ・・・5重量部	キナドリン系赤顔料 ・・・5重量部	ソルスパース22000 ・・・3重量部	BYK-UV3510（BYK-Chemie社製） ・・・0.05重量部
(B) - 9	2-フェノキシエチルアクリレート ・・・60重量部	トリメチロールブロンパントリアクリレート ・・・35重量部	ラジカル発生剤：イルガキュア369（チバ・スペシャリティィー・ケミカルズ社製） ・・・3重量部 イルガキュア819（チバ・スペシャリティィー・ケミカルズ社製） ・・・5重量部	銅フタロシアニン ・・・5重量部	ソルスパース13940 ・・・3重量部、ソルスパース5000 ・・・1.5重量部	BYK-UV3510（BYK-Chemie社製） ・・・0.05重量部

10

20

物性を以下に示す。

【0050】

【表 4】

	静的表面張力 (mN/m) (25℃)
(B) - 7	2.3
(B) - 8	2.4
(B) - 9	2.5

30

【0051】

これを実施例1と同様にして実験を行なった。

この場合も、前記実施例と同様に(A)液の静的表面張力が30mN/m以下の場合に、微粒子が形成された。

また、異なる種類の滴の融合により、半球毎に成分の異なる微粒子が形成された。

また、サテライトにより小粒径の微粒子が形成された。

【実施例7】

【0052】

射出ノズルと基盤との間に5000V以上の電圧をかけて、帯電した滴を吐出し、その帯電電荷によって滴が、ミスト状に分離する、所謂、エレクトロスプレーディポジション法により、表面張力の低い水性液体上に、ミスト状の極めて小粒径の滴を吐出し、照射して極小粒径の硬化微粒子を作製することができることを示す例である。

40

電源およびシステムは株式会社フューエンスのエレクトロスプレーディポジションシステムエスプレイヤー2000を使用して、印加電圧10000Vで(A)-1液中に(B)-1~(B)-9液を吐出し、光硬化させて極微小の着色微粒子が形成できる。

本発明の微粒子形成の装置システム応用例としては、図8に示されるように、受容層用液体(A液)の塗布装置により基体上に(A)液を塗布し、インクジェット塗布装置により光硬化材料を含む液(B液)を吐出し、(A)液中で球状粒子とし、ろ過分離により微粒

50

子のみ回収した。

なお、光照射して硬化微粒子としたあとに、(A)液を蒸発させてそのまま使用することも可能である。

【0053】

[エレクトロスプレーディポジション法の利用]

なお滴に高電界をかけながら吐出させ、滴の帯電により微小のミストに分離させる所謂エレクトロスプレーディポジション法が知られているが、それに本発明に係る方法を組み合わせて微小滴を作製して硬化させれば、ナノレベルの硬化微粒子ができる。

ナノレベルの着色微粒子であればインクジェット用の着色剤として使用可能である。

【先行技術文献】

【特許文献】

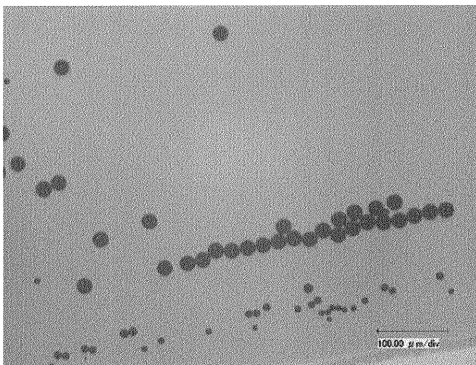
【0054】

- 【特許文献1】特許第3786034号公報
- 【特許文献2】特開2006-28432号公報
- 【特許文献3】特開2004-300436号公報
- 【特許文献4】特開昭61-243803号公報
- 【特許文献5】特開昭61-246202号公報
- 【特許文献6】特開平4-65403号公報
- 【特許文献7】特表2008-531214号公報
- 【特許文献8】特開2004-91767号公報
- 【特許文献9】米国特許第5,262,098号明細書
- 【特許文献10】特許第4306318号公報
- 【特許文献11】特開2004-151642号公報

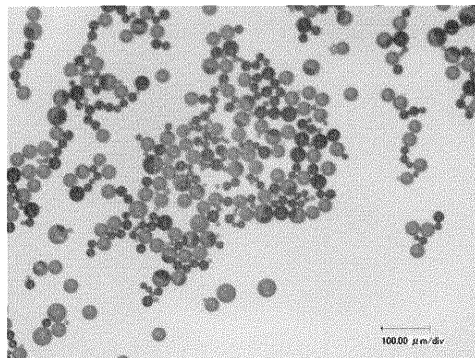
10

20

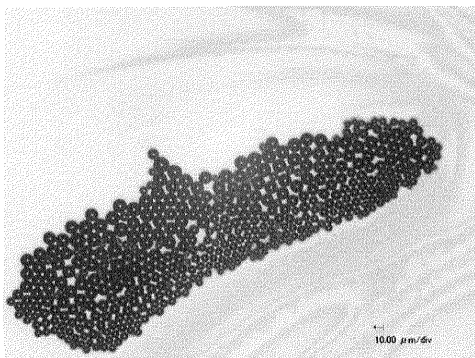
【図1】



【図3】



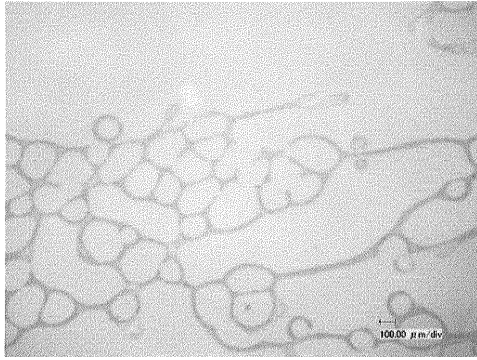
【図2】



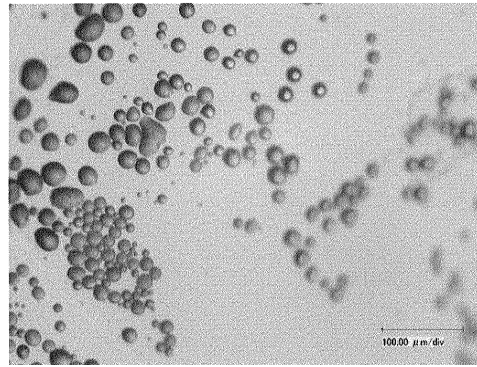
【図4】



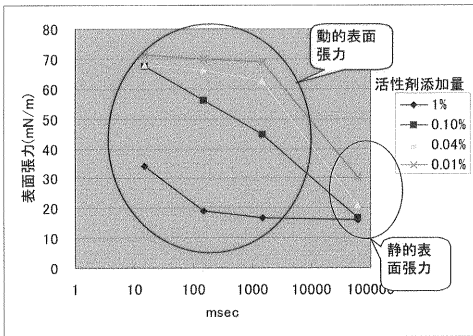
【図5】



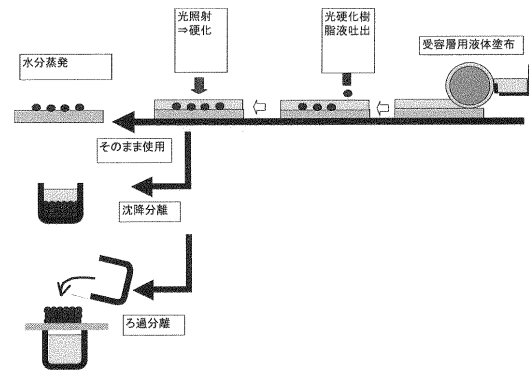
【図7】



【図6】



【図8】



---

フロントページの続き

(72)発明者 妹尾 晋哉  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開2011-078878(JP,A)  
特開平07-010912(JP,A)  
特開2004-197083(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F  
G03G 9