

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4480935号
(P4480935)

(45) 発行日 平成22年6月16日(2010.6.16)

(24) 登録日 平成22年3月26日(2010.3.26)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 2/00 (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)
C08F 8/12 (2006.01)

C08F 2/00
C08F 2/22
B41J 3/04
B41M 5/00
C08F 8/12

A
2/22
101Y
E

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2002-274562 (P2002-274562)
(22) 出願日 平成14年9月20日 (2002.9.20)
(65) 公開番号 特開2003-192736 (P2003-192736A)
(43) 公開日 平成15年7月9日 (2003.7.9)
審査請求日 平成17年9月13日 (2005.9.13)
(31) 優先権主張番号 09/956431
(32) 優先日 平成13年9月20日 (2001.9.20)
(33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 398038580
ヒューレット・パッカード・カンパニー
HEWLETT-PACKARD COMPANY
アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアル
ト ハノーバー・ストリート 3000
(74) 代理人 100087642
弁理士 古谷 聰
(74) 代理人 100076680
弁理士 溝部 孝彦
(74) 代理人 100121061
弁理士 西山 清春

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】両親媒性ポリマー粒子及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の成分を重合させることによって調製される両親媒性ポリマー粒子であって、該成
分が、

アクリル酸、アクリルアミド、メタクリル酸、スルホン酸スチレン、ビニルイミダゾー
ル、ビニルピロリドン、ポリ(エチレングリコール)アクリレート及びメタクリレート、
ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、t-ブチ
ルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエ
チルアクリレート、メタクリルアミド、ジメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメ
タクリルアミド、エチレングリコールメタクリレートホスフェート、2-(メタクリロイ
ルオキシ)メチルフタレート、2-(メタクリロイルオキシ)エチルスクシネート、3-
スルホプロピルメタクリレート及び3-スルホプロピルアクリレートから成る群から選択
される、親水性部分を含み、原子移動ラジカル重合(ATRP)プロセスによって重合される
不飽和モノマーと、

C_{1-2} のアルキル又はシクロアルキルアクリレート及びメタクリレート、 C_{1-2}
 $_{0}$ のヒドロキシアルキルアクリレート及びメタクリレート、スチレン及びそれらの混合物
から成る群から選択される、疎水性部分を含み、エマルジョン中で重合される不飽和モノ
マーと、
を含み、

前記親水性部分を含む不飽和モノマーから誘導される高分子単位の含量が1重量%から

10

20

60重量%の範囲にあり、且つ

前記両親媒性ポリマー粒子が、50から500nmのサイズ範囲と、1から1.2の多分散性指数を有する、両親媒性ポリマー粒子。

【請求項2】

前記疎水性部分を含む不飽和モノマーから誘導される高分子単位の含量が、30重量%から99重量%の範囲にある、請求項1に記載の両親媒性ポリマー粒子。

【請求項3】

重合可能な染料のモノマーをさらに含む、請求項1に記載の両親媒性ポリマー粒子。

【請求項4】

架橋結合子をさらに含む、請求項1に記載の両親媒性ポリマー粒子。

【請求項5】

1つ又はより多くのラジカル移動原子又は基を有する反応開始剤、アクリル酸、アクリルアミド、メタクリル酸、スルホン酸スチレン、ビニルイミダゾール、ビニルピロリドン、ポリ(エチレングリコール)アクリレート及びメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、メタクリルアミド、ジメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、エチレングリコールメタクリレートホスフェート、2-(メタクリロイルオキシ)メチルフタレート、2-(メタクリロイルオキシ)エチルスクシネート、3-スルホプロピルメタクリレート及び3-スルホプロピルアクリレートから成る群から選択される親水性モノマー、配位子及び触媒を混合して原子移動ラジカル重合(ATRP)混合物を形成するステップ、 C_{1-20} のアルキル又はシクロアルキルアクリレート及びメタクリレート、 C_{1-20} のヒドロキシアルキルアクリレート及びメタクリレート、スチレン及びそれらの混合物から成る群から選択される1つ又はより多くの疎水性モノマー、界面活性剤及び水を混合してエマルジョンを形成するステップ、及び

前記エマルジョンを前記ATRP混合物に添加して両親媒性ポリマー粒子を生成するステップ、

を含み、

前記両親媒性ポリマー粒子が50から400nmのサイズと、1から1.2の多分散性指数を有する、両親媒性ポリマー粒子の調製方法。

【請求項6】

フィルターを通して反応混合物を濾過するステップをさらに含む、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

ビヒクル、
界面活性剤、
顔料、及び

請求項5の方法で調製された両親媒性ポリマー粒子、
を含み、

前記ビヒクルが、水か、又は水と1つあるいはより多くの湿潤剤との混合物である、イソク組成物。

【請求項8】

ビヒクル、
界面活性剤、及び

請求項1の両親媒性ポリマー粒子、
を含み、

前記ビヒクルが、水か、又は水と1つあるいはより多くの湿潤剤との混合物である、イソク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

20

30

40

50

【発明の属する技術分野】

本発明は、インク組成物中の分散剤及びバインダーの両方として機能する両親媒性ポリマー粒子、及びその両親媒性ポリマー粒子を含むインク組成物、及びその粒子とインクを製造する方法に関する。より詳細には、本発明の技術分野は、インクの懸濁安定性、耐水性、スミア耐性、及び耐光性を増大させるポリマー粒子に関する。

【0002】**【従来の技術】**

インクは、最も古くから知られている技術の1つである。歴史家の間では、インクは紀元前2,500年という大昔の中国及びエジプトで利用されたと信じられている。それでもやはり、特にインクジェットプリンタなどのより近代的なディスペンサーに使用される組成物を製造する際に、インク技術分野における顕著な進展が依然として起こっている。 10

【0003】

インクジェットプリンタに使用されるインクは、概して、水性のキャリヤーと着色剤を含む。その着色剤は、染料又は顔料であってよい。それらの区別は、染料は水性及び/又は有機溶媒に可溶性であるが、顔料は比較的不溶性であるということによる。

【0004】

しかし、可溶性染料を含むインクは、多くの問題を有する。これらの問題には、乏しい耐水性、乏しい耐光性、溶媒の蒸発、染料溶解度の変化及び/又は染料の結晶化の結果としてのインクジェットチャネルの詰まり、印刷されたページにおけるブリード及びフェザリング、乏しい熱安定性、及び、これらに限定されるものではないが、不十分な酸化耐性等を含む化学的不安定性が含まれる。 20

【0005】

これらの問題の多くは、染料を顔料で置き換えることで最小限に押さえられる。一般に、顔料は、染料と比較するとき、十分な耐水性、十分な耐光性、耐熱性、酸化安定性及び紙との適合性を含む、優れた諸特性を示す。しかし、顔料を安定且つ均一の懸濁状態に維持する上で困難に遭遇する。顔料が懸濁液から凝固及び/又は分離すると、インクの有用性は、完全に損なわれないとしても、大きく減少する。

【0006】

高分子分散剤は、顔料懸濁液の貯蔵安定性を増大させるのに頻繁に採用される。概して、これらの分散剤は、酸-塩基の相互作用、ファンデルワールス力、又は物理的からみ合い又は捕捉によって、顔料粒子の表面上へ吸着される疎水基を含有する。加えて、分散剤は、水性媒体中へ伸び広がる親水基も含む。このようにして、分散剤は顔料を水性キャリヤーと結合させる。 30

【0007】

分散剤において、インクジェットを詰まらせ、又、長時間にわたって、水中に沈下することなく懸濁させるのが困難なため、大きい粒子は望ましくない。さらに、高分子分散剤における疎水基と親水基の同一性(identity)、長さ、重量及び分布を正確に制御するのも困難である。これらの性質が制御されないと、分散剤が、凝集を防ぐ静電層を作り出すために水不溶性顔料を完全にカバーすることができない可能性がある。いくつかの場合、分散剤は、所望する効果とは逆の凝集剤として作用することさえある。 40

【0008】

採用される着色剤に関係なく、基体上へのインクの密着性は常に重要な問題である。インクの乾燥後に、着色剤は、ブリード、スミア又はこすれを防ぐのに、インクが供された表面、例えば、紙に化学的又は物理的に結合されなければならない。従って、着色剤を化学的に及び/又は物理的に捕捉するために、高分子結合剤がしばしば用いられるのである。

【0009】

本発明者は、インク分野において多くの研究を行ってきた。研究の多くは、高分子分散剤及び/又はバインダーに関するものである。この研究に対する特許には次のものがある(例えば、特許文献1から9参照)。又、本発明に関連するATRP(原子移動ラジカル重合)法に関する特許については以下のものがある(例えば、特許文献10~17参照)。 50

【0010】

【特許文献1】

米国特許第5,972,552号明細書

【特許文献2】

米国特許第5,973,025号明細書

【特許文献3】

米国特許第5,990,202号明細書

【特許文献4】

米国特許第6,027,844号明細書

【特許文献5】

米国特許第6,057,384号明細書

【特許文献6】

米国特許第6,090,193号明細書

【特許文献7】

米国特許第6,117,222号明細書

【特許文献8】

米国特許第6,248,161 B1号明細書

【特許文献9】

米国特許第6,248,805 B1号

【特許文献10】

米国特許第6,162,882号明細書

【特許文献11】

米国特許第6,124,411号明細書

【特許文献12】

米国特許第6,121,371号明細書

【特許文献13】

米国特許第6,111,022号明細書

【特許文献14】

米国特許第6,071,980号明細書

【特許文献15】

米国特許第5,945,491号明細書

【特許文献16】

米国特許第5,807,937号明細書

【特許文献17】

米国特許第5,789,487号明細書

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、インクジェットプリンタに使うことができ、改善された貯蔵安定性、耐水性、スミア耐性、及び耐光性を呈するインクの必要性は依然として存在する。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は、水ベースのインク中で分散剤及びバインダーの両方として機能する両親媒性ポリマー粒子に関する。その粒子は、予め決定された構造を有し、50～500nm、更に50～400nmの平均粒径（ポリマー粒子のサイズ）を有することで、インクジェットプリンタ向けに市場で販売されているいずれのインク中へ包含させるのに理想的なものとなる。

【0013】

【発明の実施の形態】

好ましい実施態様において、ポリマー粒子は、親水性不飽和モノマー及び疎水性不飽和モノマーの組合せから調合される。親水性部分及び疎水性部分をポリマー粒子中へ結合させることで、インクの水性キャリヤーと水不溶性成分との間の結合を容易にする。この結合

10

20

30

40

50

は、次に懸濁液の安定度と、それによるインクの貯蔵安定性を増大させる。インクを基体、例えば、紙に適用すると、粒子が着色剤上に膜を形成することにより着色剤が基体に結合される。その膜は、インク印刷された画像に優れた耐久性、例えば、耐水性、スミア耐性及び耐光性をもたらす。

【0014】

別の好ましい実施態様においては、重合可能な官能基を有する水溶性染料がポリマー粒子に組み入れられる。染料の光学濃度は、水相ではその染料が粒子の外部にあるために保持される。染料自身は、粒子に対しては安定化基のように作用する。染料は、水が除去されると保護膜を形成する水不溶性分散剤中に捕捉されるので、印刷された画像の耐久性が増大される。

10

【0015】

さらに別の好ましい実施態様においては、これら粒子のせん断安定度を、約1重量%程度までの架橋結合子を組み合わせることにより、改善させることができる。

【0016】

本発明は、又、前述の粒子を調製する方法にも関する。好ましい方法は、長期間にわたって水中で安定に懸濁し得る粒子を生成するために、水不溶性の長鎖酸含有モノマー（転換性モノマー）と疎水性モノマーのエマルジョンを採用する。具体的には、転換性モノマーを疎水型のエマルジョン中に導入してポリマー内に組み込む。組み込んだ転換性モノマーの側鎖の酸性基を、次いでその溶液のpHを塩基性範囲（pH > 7）に調整することにより、アニオン性の塩に転換する。酸から塩への転換は、ポリマー粒子のゼータ電位と正味の表面電荷を変化させ、コロイド系におけるポリマー粒子の安定性を増大させる。

20

【0017】

別の好ましい方法は、原子移動ラジカル重合(ATRP)と乳化重合の組合せを伴う。工程中でATRPを利用することにより、粒子の分子量と親水性部分及び疎水性部分の分布を綿密に制御することができる。

【0018】

最後に、本発明は、ビヒクル、着色剤、界面活性剤及び前述のポリマー粒子を含む、環境に優しい水ベースのインクに関する。両親媒性ポリマー粒子の存在によって、これらのインクは改善された分散及びせん断安定性、保存性、耐水性、スミア耐性及び耐光性を呈する。

30

【0019】

定義

ここで定義するとき、用語「耐水性」は、水による希釈又は除去に対する印刷物の耐性を意味する。耐水性インクは、ウィッキング、フェザリング、あるいは洗い流される傾向が低い。耐水性は、印刷領域を水で濡らし、水にさらされる前後の近隣領域の光学濃度(OD)（「バックグラウンドOD」と定義される）を測定することによって測ることによって測ることができる。

【0020】

ここで定義するとき、用語「スミア耐性」は、通常の圧力下で、ハイライタ（蛍光ペン）の先端などの、硬い物体と接触したときのこすれ汚れ（スミア）に対する画像の耐性を意味する。スミアは、印刷領域から近隣領域（バックランド）への物体による着色剤の移動として定義される。スミア耐性は、印刷領域を標準のスミア（こすり）力に供した後のバックグラウンドODの変化を求めるこによって測定され得る。

40

【0021】

ここで定義するとき、用語「耐光性」は、露光時のプリントの耐久性を意味する。インクが耐光性であると、退色耐性を有する。一般に、顔料は染料より改善された退色耐性を有すると考えられているが、最近の染料の幾つかは顔料に匹敵し得ることを示している。

【0022】

ここで定義するとき、用語「せん断安定度」は、機械的応力下でポリマー粒子の本来のサイズが維持されるという、ポリマー粒子の能力を意味する。せん断安定度は、粒子を機械的応力に供して粒径の変化を測ることにより測定することができる。

50

【0023】

ここで定義されるとき、用語「転換性モノマー」は、長側鎖の酸性基を有するモノマーを意味する。転換性モノマーは、モノマーの形態では水不溶性である。重合後、転換性モノマーの側鎖上の酸性基を、その溶液のpHを塩基性範囲（pH > 7）に調整することにより、アニオン塩に転換させることができる、即ち、疎水性モノマーは、疎水性部分としてポリマー中に組み込まれるが、塩基性pH下で親水性部分に転換される。

【0024】

【発明の好ましい実施形態】

本発明のポリマー粒子は、（側鎖転換を伴う方法として）転換可能なものと疎水性不飽和モノマーとの組合せ又は（ATRPプロセスを使う方法として）親水性と疎水性の不飽和モノマーの組合せから形成される。ポリマーの転換性又は親水性単位は、1重量%～60重量%の範囲であってよく、好ましくは、約10重量%であってもよい。ポリマーの疎水性単位は、30重量%～99重量%の範囲であってよく、好ましくは、約90重量%であってもよい。

10

【0025】

ポリマー粒子の親水性部分は、インク組成物中でその粒子を水性キャリヤーと結合させる。一般に、親水性部分は、カルボン酸、スルホン酸、又はリン酸基などの酸性の官能基を包含する。

【0026】

親水性部分を形成するのに使用し得るモノマーには、アクリル酸、アクリルアミド、メタクリル酸、スルホン酸スチレン、ビニルイミダゾール、ビニルピロリドン、ポリ（エチレングリコール）アクリレート及びメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、メタクリルアミド、ジメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、エチレングリコールメタクリレートホスフェート、2-（メタクリロイルオキシ）メチルフタレート、2-（メタクリロイルオキシ）エチルスクシネート、3-スルホプロピルメタクリレート及び3-スルホプロピルアクリレートが包含される。保護基の除去後にアクリル酸又はメタクリル酸を生成する保護モノマーも又使用され得る。適当な保護モノマーには、トリメチルシリルメタクリレート、トリメチルシリルアクリレート、1-ブトキシエチルメタクリレート、1-エトキシエチルメタクリレート、1-ブトキシエチルアクリレート、1-エトキシエチルアクリレート、2-テトラヒドロピラニルアクリレート、2-テトラヒドロピラニルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、t-ブチルアクリレート、メチルオキシメチルメタクリレート及びビニル安息香酸が包含される。異なるモノマーは、最適な性能を得るのに異なる重合条件を要することがあるということは留意すべきである。

20

【0027】

好ましい親水性モノマーは、メタクリル酸、アクリル酸及びそれらの混合物である。

【0028】

好ましい転換性モノマーは、モノメタクリロイルオキシエチルスクシネート、モノアクリロイルオキシエチルスクシネート、モノメタクリロイルオキシエチルフタレート、アクリルアミド酔酸、モノメタクリロイルオキシエチルマレート及びメタクリロイルオキシエチルホスフェートである。

30

【0029】

ポリマー粒子の疎水性部分は、インク組成物中で粒子を不溶性有機顔料と結合させる。一般に、疎水性部分は、アルキル、シクロアルキル、芳香族炭化水素及びスチレン基を含む。

40

【0030】

疎水性高分子部分を形成するのに使用し得るモノマーには下記が包含される。C₁～C₂₀のアルキル又はシクロアルキルアクリレート及びメタクリレート、C₁～C₂₀のヒドロキシアルキルアクリレート及びメタクリレート、スチレン及びそれらの混合物。

【0031】

50

好ましい疎水性モノマーは、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘキシリエチル、スチレン及びそれらの混合物を含む。

【0032】

ポリマー粒子中に親水性部分及び疎水性部分を含有させることで、インクの水性キャリヤーと、顔料などのインクの水不溶性成分との結合を容易にする。この結合が、次には、その懸濁液の安定度と、それによりインクの保存性を増大させる。

【0033】

ポリマー粒子のせん断安定度は、架橋結合子をポリマー中に組み込むことにより改善することができる。架橋結合子は、重合可能な二官能性基又は多官能性基を有する任意のモノマーであってよい。好ましい架橋結合子は、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリトリトールテトラアクリレート、ペンタエリトリトールトリアクリレート、3-(アクリロイルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリルアミド、モノ-2-(メタクリロイルオキシエチル)マレート、ジビニルベンゼン又は重合可能な二官能性基又は多官能性基を有するその他のモノマーである。

10

【0034】

架橋結合子は、組成物全体の0.1重量%～5重量%の範囲で利用される。好ましくは、架橋結合子の量の限度は約1重量%であり、つまり、最終製品が1重量%の架橋結合子を含む。1重量%の架橋結合子は、ポリマーの物理的性質に過度に影響を及ぼすことはなく、且つせん断安定度を増大させるのには十分である。しかし、低ガラス転移温度(<25)を有するポリマーは、より多い量、例えば、約2重量%の架橋結合子を必要とすることがある。

20

【0035】

側鎖転換法による両親媒性ポリマーの調製

概して、両親媒性ポリマーは、界面活性剤の存在下のエマルジョン中における親水性モノマーと疎水性モノマーの共重合によって調製することができる。しかし、エマルジョンプロセスに伴う重大な問題は、両親媒性ポリマーの低い生産率である。親水性及び疎水性の両モノマーがエマルジョン中に存在しても、それらはエマルジョンの別々の相に留まり、親水性ホモポリマー又は疎水性ホモポリマー(即ち、親水性又は疎水性モノマーだけを含むポリマー)を形成する傾向がある。

30

【0036】

本発明は、転換性モノマーと疎水性モノマーで重合反応を開始することにより、親水性部分と疎水性部分の所望の含量を有する両親媒性ポリマーを生成する方法を提供する。転換性モノマーは、pHの変化によって疎水性型から親水性型に転換可能な、長鎖酸含有モノマーである。エマルジョンは酸性のpHを有するため、転換性モノマーは疎水性型であり且つエマルジョンの疎水性相中で疎水性モノマーと効率的にヘテロポリマーを形成することができる。重合後、転換性モノマーの側鎖上の酸性基を、粒子のpHを塩基性範囲(pH>7)に調整することにより、アニオン塩の形に転換させることができる。この転換は、ポリマーのゼータ電位と実効表面電荷を変化させ、水溶液中の粒子を安定化させる。

【0037】

側鎖転換方法は、次の2つのステップを包含する。

40

(1) エマルジョン中での転換性モノマーと疎水性モノマーの共重合

モノマー混合物のエマルジョンを、疎水性モノマー、転換性モノマー及び界面活性剤を水と混合することにより調製する。過硫酸カリウムなどの触媒をモノマー混合物に添加し、その混合物を上昇温度で加熱することにより重合が開始する。共重合ステップは、着色剤をそこに閉じ込めたポリマー粒子を生成するように重合可能染料モノマーの存在下で実施し得る。そのポリマーは又、せん断安定度を改善するために上述の架橋結合子を使って架橋結合され得る。

【0038】

(2) 側鎖基の転換

反応混合物の温度を下げることにより重合を停止する。反応混合物のpHを塩基性範囲(pH

50

> 7) にするために塩基を添加する。塩基の例には、これらに限定されるものではないが、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム及び任意の有機アミン又は置換有機アミン、あるいは第一級、第二級又は第三級アミンが包含される。アミンの例には、これらに限定されるものではないが、トリエチルアミン、アミノエタノール及びジエチルアミンが包含される。pHの上方へのシフトは、側鎖酸性基をアニオン塩に転換させて、ポリマー粒子のゼータ電位を変化させる。反応混合物を、重合中に生成される沈殿物をどれも除去するために濾過してもよい。上述のプロセスから得られるポリマー粒子は、50~500nmの平均粒径を有する。

【0039】

ATRP法による両親媒性ポリマーの調製

10

本発明は又、両親媒性ポリマー粒子の親水性だけではなく、そのサイズ分散性をも制御する方法を提供する。

【0040】

ポリマー粒子のサイズ(平均粒径)は、インク組成物における重要問題である。インクジェットプリンタのノズルの寸法は小さくなる一方である。ノズルの開口は、典型的に、300 dpiのプリンタでは幅又は直径が50~80 μmであり、600 dpiのプリンタでは10~40 μmである。これらの小寸法のため、小さな開口を詰まらせないインクが必要である。従って、ポリマー粒子のサイズは、好ましくは50~500nmの範囲内であり、更に好ましくは50~400nmの範囲内であり、より好ましくは150~300nmの範囲内である。

【0041】

加えて、ポリマー粒子における疎水基の同一性、長さ、重量及び分布を制御して、インク組成物中で分散剤として作用するこれらの両親媒性ポリマー粒子が、いずれの水不溶性顔料粒子も十分に被覆し、且つ凝集を防ぐ静電層を作るのを確実にしなければならない。さもなければ、両親媒性粒子が凝集剤として作用することがある。

20

【0042】

粒径及び疎水基の同一性、長さ、重量及び分布に対する制御は、合成の第一段階として原子移動ラジカル重合(ATRP)を用いることによって可能となる。ATRPは、良好なポリマー及びコポリマーを調製するための比較的新しい方法である。ATRPは、上記従来の技術に記載されるようにいくつかあるが、これまでのところこのATRPプロセスは、水性インクの分散剤を合成するのに採用されていない。

30

【0043】

簡単に言うと、ATRPは、モノマーをポリマーに転換するためのラジカル重合の使用を基本とする、制御されたリビング重合である。ATRPによる重合の制御は、成長は可能だが、逆に不活性化されて休止状態の種を形成するラジカルが形成された結果である。休止種の再活性化によって、ポリマー鎖が再成長でき、後で不活性化されるだけである。そのようなプロセスの結果、徐々にではあるが、確実に成長し且つ良好な末端基を有するポリマー鎖となる。その重合は、1つの反応開始剤分子が、せいぜい1つのポリマー鎖を生成する開始によって、及び全てのポリマー鎖が触媒の存在下でほぼ同時に成長することによって特徴付けられる。この結果、反応開始剤とモノマーの濃度及び分子量によって決定される平均分子量を有するポリマーとなる。

40

【0044】

上述の反応開始剤は、一般に、単純なハロゲン化アルキルである。触媒は、1つ又はより多くの配位子で完成された遷移金属である。触媒は、反応開始剤と1対1の比で使用する必要はなく、はるかに少量で使用できる。不活性化体をその場所で形成することができるか、あるいはより良好な制御のために(触媒に比べて)少量を添加することができる。

【0045】

本発明のポリマー粒子は、ATRPを採用するプロセスで調製し得る。このプロセスは、次の3つのステップを含む。

【0046】

(1) 水溶液中の親水性モノマーの一次ATRP

50

ATRPは、遷移金属と配位子の存在下における反応開始剤と水溶性モノマーとの反応による、制御されたラジカル重合を開始する。反応開始剤は、ラジカルに移動可能な原子又は基を含む任意のモノマーであってよい。好ましい反応開始剤はハロゲン化アルキルである。水溶性モノマーは、上述の任意の親水性モノマーであってよく、好ましくは、ポリエチレングリコール、アクリレート、アクリレートメチルカルボキシレート、ステレンスルホン酸、スルホネート又はカルボキシレート基を有するアクリレート染料及びそれらの組合せである。

【0047】

遷移金属は、最初、より低い酸化状態にあるか、又は反応の初期段階でより低い酸化状態に還元されている任意の遷移金属又は金属化合物であってよい。そのような金属は、これらに限定されるものではないが、Cu¹⁺、Cu²⁺、Cu⁰、Fe²⁺、Fe³⁺、Fe⁰、Ru²⁺、Ru³⁺、Ru⁰、Cr²⁺、Cr³⁺、Cr⁰、Mo²⁺、Mo³⁺、Mo⁰、W²⁺、W³⁺、Mn³⁺、Mn⁴⁺、Mn⁰、Rh³⁺、Rh⁴⁺、Rh⁰、Re²⁺、Re³⁺、Re⁰、Pd²⁺、Pd⁰、Ni²⁺、Ni³⁺、Ni⁰、Co¹⁺、Co²⁺、V²⁺、V³⁺、Zn¹⁺、Zn²⁺、Au¹⁺、Au²⁺、Ag¹⁺及びAg²⁺であってよい。好ましい金属は、Cu¹⁺、Fe²⁺、Ru²⁺、Ni²⁺である。好ましい金属化合物には、Cu(I)Br、Cu(I)Cl、Cu(I)トリフレート、及びCu(II)トリフレートが含まれる。

【0048】

好ましい配位子には、2,2'-ビピリジル(bpy)、4,4'-ジ(t-ブチル)-2,2'-ビピリジル(dTbpy)、N、N、N'、N''-ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)、トリス(2-ジメチルアミノエチル)アミン(TRENMe)、4,4'-ジ(5-ノニル)-2,2'-ビピリジル(dNbpy)、4,4'-ジアルキル-2,2'-ビピリジル(dAbpy、5-ノニル鎖とn-ペンチルアルキル鎖の混合物)、ビス(2-ビピリジルメチル)オクチルアミン及び4,4',4'''-トリス(5-ノニル)-2,2',6',2-ターピリジル)が含まれる。具体的な配位子は、モノマー/オリゴマー/ポリマーなどの懸濁媒体、反応開始剤及びその他の触媒成分によって負わされる、制御された重合のために要求される溶解度を満足するよう選択されなければならない。最も好ましい配位子には、bpy、dNbpy、dAbpy、dTbpy、ビス(2-ビピリジルメチル)オクチルアミン及び4,4',4'''-トリス(5-ノニル)-2,2',6',2-ターピリジルが含まれる。

【0049】

ATRP反応においては、重合開始後数時間以内でほぼ90%のモノマーが消費されることになる。未反応モノマー量は、高温でフリーラジカル反応開始剤と共に加熱することによってさらに低減され得る。反応開始剤の量は、通常、モノマーの2重量%未満の割合を占める。

【0050】

(2) エマルジョン中の疎水性モノマーの二次重合

疎水性部分を有するモノマーをこの段階で添加して、ATRP生成物とのブロック共重合体を形成する。好ましい疎水性モノマーは、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘキシルエチル、ステレン及びそれらの組合せを含む。最も好ましい疎水性モノマーは、メタクリル酸メチル、アクリル酸ヘキシル及びそれらの組合せを含む。重合は、通常、エマルジョン中で界面活性剤の存在下で実施される。好ましい界面活性剤には、スルホコハク酸ジオクチル、臭化アンモニウムトリメチル及びRhodafac RS710が含まれる。この段階で架橋結合子を添加して、ポリマーのせん断安定度を増強してよい。好ましい架橋結合子には、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリトリートルトリアクリレート、3-(アクリロイルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリルアミド又は二官能性基又は多官能性基を有するその他の重合可能モノマーが含まれる。反応混合物は、周囲温度で24時間攪拌する。

【0051】

ステップ(1)の親水性モノマーとステップ(2)の疎水性モノマーとの重量比は、好ましくは

10

20

30

40

50

1 : 9 である。メタクリル酸メチルとアクリル酸ヘキシルとの混合物をステップ(2)の疎水性モノマーとして用いる場合は、2つのモノマー間の比は2 : 8 から8 : 2 の範囲であり、好ましい比は5 : 5 である。界面活性剤の量は、反応混合物の3重量%未満であるべきであり、好ましくは反応混合物の2重量%である。ステップ(1)及び(2)におけるプロセスは、全て窒素雰囲気下で実施される。

【0052】

(3) 濾過及び中和

反応混合物を濾過して重合中に生成された沈殿物をいずれも取り除く。濾過された反応生成物を次いで中和し(pH 6 - 8)、安定なポリマー粒子を得る。上述のプロセスから得られたポリマー粒子は、予め決定された構造、50 - 400nmの平均粒径、20 - 100kDの分子量及び1 - 1.2の多分散性指数を有する。

10

【0053】

分散剤として両親媒性粒子を含有するインク組成物

本発明は又、ビヒクル、着色剤、界面活性剤及び側鎖転換方法又はATRP法によって調製された高分子分散剤／バインダーを含有するインク組成物を提供する。

【0054】

ビヒクルは、水か又は水と1つ又はより多くの界面活性剤との混合物であってよい。

【0055】

着色剤は、顔料又は染料であってよい。顔料は、水不溶性であることから好ましい着色剤である。顔料は、水と接触しても溶解せず及び／又は水にさらされた際にも流れない。顔料は又、染料に比べて優れたスミア耐性及び光安定性を与える。

20

【0056】

本発明に使用される染料は、好ましくは重合可能な染料モノマーである。これらの重合可能な染料は、上述の方法を使って両親媒性ポリマー中に組み込むことができる。染料の光学密度は、水相では染料が粒子の外側に存在するため保持される。さらに、染料自体は粒子に対しては安定化基のように作用する。

【0057】

インクは、30重量%という多量の着色剤を含有し得るが、一般には、着色剤はインク組成物全体の0.1~15重量%の範囲にある。好ましくは、着色剤はインク組成物全体の0.1~8重量%に相当する。

30

【0058】

界面活性剤の量は、0.01~5重量%の範囲にあり、好ましくは0.1~3重量%、より好ましくは0.5~1重量%の範囲にある。

【0059】

界面活性剤は、アニオン、カチオン、両性又はノニオン界面活性剤又はそれらの相溶性混合物であり得る。

【0060】

アニオン界面活性剤の例は、水溶性セッケン又は水溶性の合成表面活性化合物である。

【0061】

セッケンの例には、高級脂肪酸(C₁₀ ~ C₂₂)の非置換又は置換アンモニウム塩、オレイン酸又はステアリン酸の、あるいはやし油又は牛脂などの天然脂肪酸混合物のナトリウム塩又はカリウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又は脂肪酸メチルラウリン塩である。

40

【0062】

合成界面活性剤の例には、アルキルアリールスルホネート、スルホン化ベンズイミダゾール誘導体、脂肪族アルコールスルフェート又は脂肪族アルコールスルホネートがある。

【0063】

アルキルアリールスルホネートの例は、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジブチルナフタレンスルホン酸のカルシウム塩、ナトリウム塩又はトリエタノールアミン塩、又はナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドの凝縮物、又は4~14モルのエチレンオキシドを有する

50

p - ノニルフェノールの付加物のリン酸エステルのリン酸エステルである。

【 0 0 6 4 】

スルホン化ベンズイミダゾール誘導体の例は、少なくとも 1 つのスルホン酸基又はおおよそ 8 ~ 22 個の炭素原子を含む 1 つの脂肪酸基を有するものである。

【 0 0 6 5 】

ノニオン性界面活性剤の例は、

(脂肪族) 炭化水素部分内におおよそ 3 ~ 30 個のグリコールエーテル基とおおよそ 8 ~ 20 の炭素原子を有する脂肪族又は環状脂肪族アルコールのポリグリコールエーテル誘導体、飽和又は不飽和脂肪酸及びアルキルフェノールのアルキル部分内におおよそ 6 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ポリエチレンオキシドと、エチレンジアミノポリブロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はアルキル鎖におおよそ 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキルポリブロピレングリコールとの水溶性付加物であり、通常、エチレングリコール部分 : ブロピレングリコール部分の比が 1 ~ 5 で、おおよそ 20 ~ 250 のエチレングリコールエーテル基とおおよそ 10 ~ 100 のブロピレングリコールエーテル基を有するもの、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエートなどのポリオキシエチレンソルビタンの脂肪酸エステル、オクチルフェノキシポリエトキシエタノール、ポリエチレングリコール、トリブチルフェノキシポリエチレンエタノール、ポリプロピレン / ポリエチレンオキシド付加物、ヒマシ油ポリブリコールエーテル、及びノニルフェノールポリエトキシエタノールである。

【 0 0 6 6 】

カチオン界面活性剤の例は、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド又はベンジルジ (2 - クロロエチル) 臭化アンモニウムエチルなどの、N - 置換基として少なくとも 1 つの C₈ - C₂₂ アルキル基又は非置換又はハロゲン化低級アルキル基又はベンジル基、あるいはヒドロキシ低級アルキル基を有するハロゲン化物、硫酸メチル又は硫酸エチルの形の第四級アンモニウム塩である。

【 0 0 6 7 】

両性界面活性剤の例は、アルカリ金属 3 - (ドデシルアミノ) プロピオネート及びアルカリ金属 3 - (ドデシルアミノ) プロパン - 1 - スルホネートなどのアミノカルボン酸及びアミノスルホン酸及びそれらの塩、あるいは、コカミドプロピルベタインなどのアルキルベタイン及びアルキルアミドベタインである。

【 0 0 6 8 】

組合せて使用し得る界面活性剤の例は、N4 Teric、Teric BL8、Teric 16A16、Teric PE61、Alkanate 3SL3、N9 Teric、G9 A6 TericなどのTeric (商標名) シリーズからの界面活性剤、又はRhodafac RA 600などのRhodafac (商標名) シリーズからの界面活性剤である。さらなる例は、Calgon (商標名) (ヘキサメタリン酸ナトリウム) 、Borax (商標名) (ホウ酸十水和物ナトリウム) 、セッケン、ラウリル硫酸ナトリウム又はコール酸ナトリウムである。

【 0 0 6 9 】

分散剤は、側鎖転換法又はATRP法によって生成されたポリマー粒子を含む。その粒子は、インクジェットプリンタの放出ノズルを通してインクの自由な流れを可能にするのに十分小さくなければならない。放出ノズルは、典型的に 10 μm ~ 50 μm の範囲の直径を有する。加えて、大きい粒子ほど沈殿しやすいため、ポリマーのサイズが分散の安定度に影響を及ぼす。従って、ポリマー粒子は、50 ~ 500 nm の平均粒径を有する。理想的には、平均粒径は約 300 nm である。

【 0 0 7 0 】

インクは、8 重量 % 程の分散剤を含み得るが、一般的には、分散剤は、インク組成物全体の 1 重量 % ~ 5 重量 % の範囲にある。好ましくは、分散剤は、インク組成物全体の 2 重量 % ~ 3 重量 % に相当する。

【 0 0 7 1 】

インク組成物は、印刷された画像の安定性と耐久性を改善するために、UV 吸收体、酸化防

10

20

30

40

50

止剤及びヒンダードアミンを含み得る。

【0072】

好みの実施態様とそれらの利点を詳細に説明してきたが、種々の変更、置換及び修正は、本願の特許請求範囲及びそれらの同等物によって限定される要旨及び範囲から逸脱することなく実行し得る。

【0073】

【実施例】

例1 側鎖転換法による安定なポリマー粒子の調製

メタクリル酸メチル(88.8g)、アクリル酸ヘキシル(88.8g)、モノ-メタクリロイルオキシエチルスクシネート(20g)、エチレングリコールジメタクリレート(2.4g)及びグリコール酸イソオクチル(1.0g)を一緒に混合してモノマー混合物を形成した。次に、水(67.7g)と3%Rhodafac(16.67g)をそのモノマー混合物に添加し、緩慢にせん断してエマルジョンを生成した。同時に、600mlの水を90まで加熱した。0.7%過硫酸カリウム溶液(100ml)を調製して、その加熱した水に2ml/min.の速度で滴下した。次いで、そのエマルジョンを40分間にわたって加熱した水に滴下して添加し、反応混合物を形成した。反応混合物を90に保持して1時間後に冷却した。その温度が55に達したとき、20gの17.5%水酸化カリウムを添加して反応混合物のpHをpH>7にした。反応混合物を200メッシュフィルターで濾過して、260nmの平均粒径を有する安定なポリマー粒子を得た。得られたポリマーを水で4重量%まで希釈し、60まで加熱し、次いでWaring Commercial Laboratory Blender(型式番号34BL97)を使って5分間、高速(設定7)の一定の攪拌でせん断試験に供した。その試験の前後で粒径と粘度を測定した。

【0074】

例2 側鎖転換法による安定なポリマー粒子の調製

下記量の開始材料を用いて例1における実験を繰り返した。メタクリル酸メチル(84g)、アクリル酸ヘキシル(84g)、モノ-メタクリロイルオキシエチルスクシネート(30g)及びエチレングリコールジメタクリレート(2g)。

【0075】

例3 側鎖転換法による安定なポリマー粒子の調製

下記量の開始材料を用いて例1における実験を繰り返した。メタクリル酸メチル(70g)、アクリル酸ヘキシル(90g)、モノ-メタクリロイルオキシエチルスクシネート(38g)及びエチレングリコールジメタクリレート(2g)。

【0076】

例4 側鎖転換法による安定なポリマー粒子の調製

下記量の開始材料を用いて例1における実験を繰り返した。メタクリル酸メチル(88.8g)、アクリル酸ヘキシル(88.8g)、モノ-メタクリロイルオキシエチルスクシネート(20g)、エチレングリコールジメタクリレート(2g)。

【0077】

例5 比較のポリマー粒子の調製

同一条件下で、モノ-メタクリロイルオキシエチルスクシネートとエチレングリコールジメタクリレートを除去して例1の実験を繰り返した。

【0078】

例6 ATRP法による安定なポリマー粒子の調製

80mgのa-ブロモ-p-トルイル酸を、20%水酸化ナトリウム(140mg)含有の7mlの水に溶解し、続いて、2,2'-ジピリジル(120mg)及び臭化銅(I)(60mg)を溶解し、混合物を調製した。次に、20%水酸化ナトリウム(0.8g)含有の水(2g)に溶解したモノ-メタクリロイルオキシエチルスクシネート(2g)の溶液をその混合物に添加して周囲温度でATRPを開始した。反応は発熱性であり、反応混合物の温度は15分で19.3から21.4まで上昇した。30分後、メタクリル酸メチル(5g)、アクリル酸ヘキシル(5g)、Rhodafac RS710(0.25g)及び水(3g)を含むエマルジョンを調製し、これを反応混合物に添加して二次重合を開始した。次いで、反応混合物を周囲温度で24時間攪拌し、200メッシュフィルターを通して

10

20

20

30

40

50

濾過し、少量の沈殿物を除去した。過硫酸カリウム(80g)を濾液に添加した。その濾液を、90°で1時間加熱し、周囲温度まで冷却し、そして20%水酸化ナトリウムを使ってpH 8に中和して安定な粒子を得た。その平均粒径は145nmである。

【0079】

例7 インク組成物の調製

インクは、標準の手順で調製する。慣習的に、水に分散させた顔料を、湿潤剤(非浸透性及び浸透性)、界面活性剤及び本発明の方法に従って調製したポリマーと混合した。各成分の最終濃度は次の通りである。

【0080】

顔料	3重量%	10
ポリマー	3重量%	
浸透性湿潤剤	10重量%	
非浸透性湿潤剤	10重量%	
界面活性剤	1重量%	
水	残余	

【0081】

浸透性湿潤剤の例はN-メチルピロリドンである。非浸透性湿潤剤の例はジエチレングリコールである。界面活性剤の例は、surfynol 420、surfynol 465及びsurfynol 470である。顔料の例は、Cab-O-Jet 300であるが、その他の顔料も同様に使用できる。その混合物を振とうするか又は攪拌して均一なインク溶液を得る。

20

【0082】

プリント試験を実施するために、HP Deskjetプリンタの試作品のブラックインクカートリッジに、得られたインクを充填し、20kHzの周波数で印刷した。

【0083】

【表1】

例1-例5で調製したポリマーについてのせん断試験の結果

	ポリマーの平均粒径 (nm)		試験結果*
	攪拌前	攪拌後	
例1	260	265	合格
例2	225	235	合格
例3	290	320	合格
例4	250	240	合格
例5	260	ポリマー沈殿**	不合格

* ポリマー粒子は、攪拌前後の粒径差が10%未満であればせん断試験合格である。

30

** 例5のポリマー粒子は、安定化剤が存在しないため、試験に合格しなかった。

40

【0084】

【表2】

例1-例6で調製したポリマーを含有するインクに関する

耐水性及びスミア耐性試験の結果

以下のポリマー含有インク	耐水性 (mOD*)	スミア耐性 (mOD)
例 1	1	7 5
例 2	5	8 0
例 3	4	7 5
例 4	5	8 0
例 5	0	3 0
例 6	4	6 0
ポリマー無し	450	300

* 光学濃度は、Mac Beth デンシトメーターで測定。

【0085】

以下に本発明の好ましい実施態様を要約して示す。

1. 複数の成分を重合させることによって調製される両親媒性ポリマー粒子であって、該成分が、

疎水性部分を含む不飽和モノマーと、

酸性環境においては疎水性であり、且つ塩基性環境においては親水性である転換性部分を含む不飽和モノマー、

を含み、

前記転換性部分を含む不飽和モノマーから誘導される高分子単位の含量は1重量%から60重量%の範囲にあり、且つ

前記両親媒性ポリマー粒子は50から500nmのサイズ範囲を有する、両親媒性ポリマー粒子。

2. 複数の成分を重合させることによって調製される両親媒性ポリマー粒子であって、該成分が、

親水性部分を含み、ATRPプロセスによって重合される不飽和モノマーと、

疎水性部分を含み、エマルジョン中で重合される不飽和モノマーと

を含み、

前記親水性部分を含む不飽和モノマーから誘導される高分子単位の含量は1重量%から60重量%の範囲にあり、且つ

前記両親媒性ポリマー粒子は50から500nmのサイズ範囲と、1から1.2の多分散性指数を有する、両親媒性ポリマー粒子。

3. 前記疎水性部分を含む不飽和モノマーから誘導される高分子単位の含量が、30重量%から99重量%の範囲にある、上記1又は2に記載の両親媒性ポリマー粒子。

4. 重合可能な染料のモノマーをさらに含む、上記1又は2に記載の両親媒性ポリマー粒子。

5. 架橋結合子をさらに含む、上記1又は2に記載の両親媒性ポリマー粒子。

6. 水性キャリヤー、疎水性部分を含む不飽和モノマー、転換性部分を含む不飽和モノマー及び界面活性剤を混合してエマルジョンを形成するステップ、

前記エマルジョンに触媒を添加することによって重合を開始させるステップ、及び両親媒性ポリマー粒子を形成するのに十分な温度且つ期間で重合を継続するステップ、を含み、

前記両親媒性ポリマー粒子は50から500nmのサイズ範囲を有する、両親媒性ポリマーの調製方法。

7. 1つ又はより多くのラジカル移動原子又は基を有する反応開始剤、親水性モノマー、配位子及び触媒を混合してATRP混合物を形成するステップ、

10

20

30

40

50

1つ又はより多くの疎水性モノマー、界面活性剤及び水を混合してエマルジョンを形成するステップ、及び
前記エマルジョンを前記ATRP混合物に添加して両親媒性ポリマー粒子を生成するステップ
、
を含み、

前記両親媒性ポリマー粒子は約50から約400nmのサイズと、1から1.2の多分散性指数を有する、両親媒性ポリマー粒子の調製方法。

8. フィルターを通して反応混合物を濾過するステップをさらに含む、上記6又は7に記載の方法。

9. ビヒクル、

10

界面活性剤、

顔料、及び

上記6又は7の方法で調製された両親媒性ポリマー粒子、
を含み、

前記ビヒクルは、水か、又は水と1つ又はより多くの湿潤剤との混合物である、インク組成物。

10. ビヒクル、

界面活性剤、及び

上記1又は2の両親媒性ポリマー粒子、
を含み、

20

前記ビヒクルは、水か、又は水と1つ又はより多くの湿潤剤との混合物である、インク組成物。

【0086】

【発明の効果】

上述のように、本発明によれば、インク組成物中の分散剤及びバインダーの両方として機能する、インクの懸濁安定性、耐水性、スミア耐性、及び耐光性を増大させる両親媒性ポリマー粒子が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 シババキア・ガナバシアパン
アメリカ合衆国カリフォルニア州 94022, ロスアルトス, イースト・ポートラ・アベニュー・
161

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開昭 62-161808 (JP, A)
特開平 06-345825 (JP, A)
特開昭 63-137914 (JP, A)
特開 2000-109703 (JP, A)
特開平 09-208606 (JP, A)
特開平 01-185311 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00- 2/60

C08F 20/00-20/70

C08F 8/00- 8/50

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)