

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4492021号
(P4492021)

(45) 発行日 平成22年6月30日 (2010. 6. 30)

(24) 登録日 平成22年4月16日 (2010. 4. 16)

| | | | |
|---------------|--------------|------------------|----------------------|
| (51) Int. Cl. | | F I | |
| C09D | 11/00 | (2006.01) | C O 9 D 11/00 |
| B41J | 2/01 | (2006.01) | B 4 1 J 3/04 I O 1 Y |
| B41M | 5/00 | (2006.01) | B 4 1 M 5/00 E |

請求項の数 4 (全 17 頁)

| | |
|--|---|
| <p>(21) 出願番号 特願2002-5884 (P2002-5884)</p> <p>(22) 出願日 平成14年1月15日 (2002. 1. 15)</p> <p>(65) 公開番号 特開2003-206430 (P2003-206430A)</p> <p>(43) 公開日 平成15年7月22日 (2003. 7. 22)</p> <p>審査請求日 平成16年12月16日 (2004. 12. 16)</p> | <p>(73) 特許権者 000001270 コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号</p> <p>(72) 発明者 二宮 英隆 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社 社内</p> <p>(72) 発明者 安藤 浩明 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社 社内</p> <p>審査官 中野 孝一</p> |
|--|---|

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用水性インク及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

コア/シェル構造を有する着色微粒子の水分散体であって、2種以上の樹脂及び色材を同時に含有する着色微粒子がコアで用いられており、2種以上の前記樹脂のlog P値の差が4.0以内である着色微粒子の水分散体を含むことを特徴とするインクジェット用水性インク。

【請求項2】

2種以上の樹脂及び色材を同時に含有する着色微粒子の水分散体であって、2種以上の前記樹脂のうち、少なくとも1種がポリビニルブチラールである着色微粒子の水分散体を含むことを特徴とするインクジェット用水性インク。

【請求項3】

前記着色微粒子の平均粒径が100nm以下である請求項1または2に記載のインクジェット用水性インク。

【請求項4】

デジタル信号に基づきインクジェットヘッドより請求項1～3のいずれか1項に記載のインクジェット用水性インクを液滴として吐出させインク受容媒体に付着させることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は保存性に優れ、吐出安定性のよい、画像の堅牢性に優れたインクジェットインク用着色微粒子の水分散体、水性インク、画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、プリンタ、印刷機、マーカー、筆記具等に用いられる記録材料、インキング材料にも脱溶剤化、水性化が求められてきている。特にインクジェット記録に用いられる水性の記録材料としては水溶性染料の水溶液を主体としたもの、顔料の水分散体を主体としたものが広く用いられている。

【0003】

水溶性染料を用いた水性インクとしては主として酸性染料、直接染料、一部の食品用染料等に分類される水溶性染料の水溶液に、保湿剤としてグリコール類、アルカノールアミン類、表面張力の調整のための界面活性剤、更に必要に応じて増粘剤等を添加したものが用いられている。これら水溶性染料を用いた水性インクは、筆先、あるいはプリンターでの目詰まりに対する高い信頼性から、最も一般的に用いられているが、記録紙上でにじみやすく、使用用途の限定、記録品位の低下を余儀なくされている。即ち、記録紙に単に浸透し、乾燥固着しているだけの水溶性染料は「染着」しているとはいえず、耐光堅牢度は非常に低い。

【0004】

又、水溶性染料を用いた水性インクの耐水性、耐光堅牢性が低いという問題を解決するために油溶性染料ないし疎水性染料により水分散性樹脂を着色する提案が、例えば特開昭55-139471号、特開昭58-45272号、特開平3-250069号、特開平8-253720号、特開平8-92513号、特開平8-183920号、特開2001-11347号等になされている。

【0005】

又、油溶性染料ないし疎水性染料により水分散性樹脂を着色するのみでなく、色材及びこれを被覆した樹脂からなる着色微粒子、又、着色材と樹脂からなる色材粒子を更に皮膜形成性樹脂で被覆した着色微粒子を用いる試みもなされている。

【0006】

一方、顔料の水分散体を主体とした顔料インクにおいても、濃度がのらない、又、ブロンジング等の色再現性の問題が起こりやすくなる等の問題を軽減するため、又、更に耐光性向上、分散安定性、吐出安定性等を向上させる目的で、例えば、特開平8-269374号、特開平9-151342号、特開平10-88045号、特開平10-292143等に開示されたように、皮膜形成性樹脂により顔料の表面を被覆する試みがなされている。

【0007】

しかしながら、これらの油溶性染料や疎水性染料による水分散性樹脂を着色した粒子や顔料等の色材の微小粒子を樹脂と混合した粒子或いはこれらの粒子を更に樹脂により被覆した着色微粒子は、従来の顔料を用いた水性インクの種々の問題点を克服し、高い記録品位を実現する可能性を秘めたものではあるものの、粒子表面や粒子外に染料が存在すると耐光性向上等の効果が減じられることや、インクジェット用インクに必要な分散安定性、吐出安定性等の諸性能を高めることが難しかったり、また、製造後の分散安定性に問題があり、製造時に工夫を要する等の問題があるなどの問題を抱えている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は分散安定性がよく保存性に優れ、吐出安定性のよい、画像の耐光性の改良されたインクジェットインクに用いる着色微粒子の水分散体を提供することであり、該着色微粒子の水分散体を用いた水性インク、また、該インクを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

本発明の上記目的は以下(1)~(4)の手段によって達成される。

(1) コア/シェル構造を有する着色微粒子の水分散体であって、2種以上の樹脂及び色材を同時に含有する着色微粒子がコアで用いられており、2種以上の前記樹脂のlog P値の差が4.0以内である着色微粒子の水分散体を含有することを特徴とするインクジェット用水性インク。

(2) 2種以上の樹脂及び色材を同時に含有する着色微粒子の水分散体であって、2種以上の前記樹脂のうち、少なくとも1種がポリビニルブチラールである着色微粒子の水分散体を含有することを特徴とするインクジェット用水性インク。

(3) 前記着色微粒子の平均粒径が100nm以下である前記(1)または(2)に記載のインクジェット用水性インク。

(4) デジタル信号に基づきインクジェットヘッドより前記(1)~(3)のいずれか1項に記載のインクジェット用水性インクを液滴として吐出させインク受容媒体に付着させることを特徴とする画像形成方法。

なお、以下1~8については参考とされる手段である。

【0010】

1. 色材と樹脂からなる着色微粒子の水分散体において、2種以上の樹脂及び色材を同時に含有することを特徴とする着色微粒子の水分散体。

【0011】

2. 2種以上の樹脂のlog P値の差が4.0以内であることを特徴とする前記1に記載の着色微粒子の水分散体。

【0012】

3. 2種以上の樹脂のうち、少なくとも1種がポリビニルブチラールであることを特徴とする前記1に記載の着色微粒子の水分散体。

【0013】

4. コア/シェル構造を有する着色微粒子の水分散体であって、2種以上の樹脂及び色材を同時に含有する着色微粒子がコアで用いられていることを特徴とする前記1に記載の着色微粒子の水分散体。

【0014】

5. 前記1~4のいずれか1項に記載の着色微粒子の水分散体を含むことを特徴とする水性インク。

【0015】

6. 着色微粒子の平均粒径が100nm以下である前記5に記載の水性インク。

【0016】

7. インクジェット用インクであることを特徴とする前記5または6に記載の水性インク。

【0017】

8. デジタル信号に基づきインクジェットヘッドより前記7のインクを液滴として吐出させインク受容媒体に付着させることを特徴とする画像形成方法。

【0018】

以下本発明を詳細に説明する。

水性インクに用いられる安定な着色微粒子の水分散体を作製するための樹脂の性質としては、染料や顔料等色材との相溶性、親和性が高いことは勿論のこと、色調、保存性を良くするための相互作用が強いこと、分散系を保つために適度な疎水性を有し、且つ、分散安定性を向上するための適度な親水性を同時に有し、更に、耐光性を上げるためにはガラス転移点(Tg)が高いことなど(但し分散安定性を上げるためには低Tgである方がよい)多様な性質が要求される。従来、染料や顔料という色材と共に用いられてきた複合樹脂粒子においては、例えば、染料に対して相溶性の高い樹脂を用いることが色調のよい着色微粒子を得る上では重要であるが、染料に対する溶解性と共に、上記のような多様な要求を単一の樹脂で満足させることは事実上不可能である。本発明者等は、インクに用いられるこういった着色微粒子に要求される多様な性質を最適化し、それぞれ、高度に実現する

10

20

30

40

50

には、単一の性質をもった1種類の樹脂を用いるのではなく、複数の異なる樹脂を用いてそれぞれの性質に応じてこれらの樹脂成分を内部、外部に分布させることにより、例えば分散安定性を向上しつつ、同時に、色調や、インクとしての耐光性を向上させる等、1つの樹脂を用いた場合にはトレードオフとなるような各要求を制御できることを見出した。

【0019】

本発明において、2つ以上の樹脂を混合して用いた樹脂粒子の場合、樹脂粒子の内部へのまた外部へのそれぞれの樹脂成分の分布はlog P値により制御できる。即ちlog P値が小さい樹脂は水に対する親和性が大きいため樹脂粒子の水分散体の場合には、粒子の外側に近い部位に分布し、逆にlog P値が大きいと疎水性が高くなり内部に分布しやすい。これらの差が余り大きいと一つの粒子内に収まることができず、相分離し分散性が保てないが、2種以上、複数の樹脂のlog P値の互いの差を一定範囲内とすることで複数の樹脂同士の多様性を生かしながら、分散安定性を保つことができると考えられる。従って、被覆効果と分散安定性の高い例えばポリビニルブチラルの様な樹脂を外側に、ポリビニルブチラルよりもlog P値の大きい、染料と親和性が高く耐光性改良効果の高い樹脂を内側に分布させるのが特に良い。

10

【0020】

従ってlog P値の差で4.0以下である異なる2種以上の樹脂と染料または顔料のような色材を同時に含有する着色微粒子の水分散体を形成することによって、本発明の効果は発揮される。

【0021】

log P値とは、化合物の親水性 - 疎水性の尺度を表すパラメータであり、数値が大きいほど疎水性であることを示し、逆に数値が小さいほど親水性であることを示している。log P値は広く知られた化合物のパラメータであり、常法によって測定することができるし、計算によっても、近似値を求めることもできる。

20

【0022】

本発明においては、異なる2種以上の樹脂のlog P値の差が4.0以下であり、好ましくは3.5以下である。樹脂の種類が異なるということは、構造的に異なった部分を有し、マクロな或いはミクロなレベルで、染料分子との相互作用が異なっている、或いは、分子量が異なっていて、熱力学的な性質や、染料分子との或いは樹脂成分同士での相互作用のレベルで異なっていると考えられるものをいう。従って、同じ樹脂同士でも、一部が、変性されているもの、また共重合体であっても各モノマー成分の組成比が異なっているもの、更にモノマー単位（共重合体でもよいが）が構造的に同じであっても分子量分布が明らかに異なり、例えば軟化点や、融点、更には溶解性等の熱力学的な性質、また、化学的な親和性等が異なっているものなども異なった樹脂と考えられる。本発明はこの様にやや異なった樹脂を混合しても用いることに特徴があり、余り近い性質を有するものを混合しても本発明の効果は得られない。また、log P値の差が4.0より大きくなると、ポリマー同士が分離を起こし、甚だしい場合には、凝集を起こして好ましくない。

30

【0023】

また、後述するように、計算されるlog P値は完全にn - オクタノールと水への2つの溶媒系における物質の以下の式で定義できる分配係数と一致するものではなく、計算値と、測定値にやや差がある場合もあり、実際は異なった樹脂であって、ミクロな或いはマクロな性質が異なっているものも同じ値となる場合もあり、log Pで幾つ以上というのは正確ではないが、log Pで見たとき、概ね0.1程度は異なっているものが好ましい。

40

【0024】

本発明におけるlog Pとは、疎水性 / 親水性を表すパラメータであり、通常n - オクタノールと水への2つの溶媒系における物質の以下の式で定義できる分配係数より求めることができる。

【0025】

$\log P_{o/w}, P_{o/w} = S_o / S_w$

50

S o : 2 5 で n - オクタノール中での該有機化合物の溶解度

S w : 2 5 で純水中での該有機化合物の溶解度

これらは化学領域増刊 1 2 2 号「薬物の構造活性相関」(南江堂) 7 3 ~ 1 0 3 頁に詳しく記載されている。近年 log P を計算により求める方法が提案されており、分子軌道計算をベースにするものや基本的には C . H a n s c h のデータを利用するフラグメント法、また、H P L C による方法等幾つかの方法がある。

【 0 0 2 6 】

本発明において用いる log P の計算プログラムは富士通株式会社の C A C h e という分子計算パッケージの中の P r o j e c t L e a d e r であり、A . K . G h o s t , e t a l , J . C o m p u t . C h e m . 9 : 8 0 (1 9 8 8) のフラグメント法をベースにしている方法である。

10

【 0 0 2 7 】

本発明において用いられるこれらの樹脂(ポリマー)としてはその数平均分子量が 5 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 、特に 1 , 0 0 0 ~ 3 0 , 0 0 0 であることが、印刷後の製膜性、その耐久性及びサスペンションの形成性の点から好ましい。

【 0 0 2 8 】

該ポリマーの T g は、各種用いることが可能であるが、用いるポリマーのうち、少なくとも 1 種以上は T g が 1 0 以上であるものを用いる方が好ましい。

【 0 0 2 9 】

本発明においては、一般に知られているすべてのポリマーを使用可能であるが、好ましいポリマーは、主な官能基としてアセタール基を含有するポリマー、炭酸エステル基を含有するポリマー、水酸基を含有するポリマーおよびエステル基を有するポリマーなどであり、特にアセタール基を含有するポリマー、中でもポリビニルブチラールが好ましい。

20

【 0 0 3 0 】

上記のポリマーは、置換基を有していてもよく、その置換基は直鎖状、分岐、あるいは環状構造をとっていてもよい。また、上記の官能基を有するポリマーは、各種のものが市販されているが、常法によって合成することもできる。また、これらの共重合体は、例えば 1 つのポリマー分子中にエポキシ基を導入しておき、後に他のポリマーと縮重合させたり、光や放射線を用いてグラフト重合を行っても得られる。

【 0 0 3 1 】

また、重合性エチレン性不飽和二重結合を有するビニルモノマーのラジカル重合によって得られたポリマーも好ましく用いられる。エチレン、プロピレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリル酸等、アクリルアミド類等のラジカル重合によって得られるポリマー、例えば、スチレン/アクリル酸エチル、或いはアクリル酸ブチル等の共重合体ポリマー、また、スチレン/メタアクリル酸エチルヘキシル等の共重合体ポリマー、更にはスチレン/メタクリル酸エチルヘキシル/ヒドロキシエチルアクリレート等の共重合体ポリマー等が例としてあげられる。

30

【 0 0 3 2 】

本発明において特に好ましいポリマーとしてはアセタール基を含有するポリマー(ポリビニルアセタール)であり、このうち特にポリビニルブチラールが染料および顔料等の色材に対する溶解性や親和性等の相互作用の点で好ましく、本発明において用いられる複数の樹脂のうち 1 つはポリビニルブチラールであることが好ましく、これらに加えて前記のポリマーのうち 1 つ以上をポリビニルブチラールと異なった樹脂成分として混合して用いることが好ましい。また同じポリビニルブチラール樹脂同士であっても、平均重合度の異なるものや分子量分布の異なるもの等を組み合わせてもよい。

40

【 0 0 3 3 】

本発明において好ましい着色微粒子分散体においては、前記 2 種以上の樹脂成分が色材を包含しており、微粒子表面乃至表面層は比較的親水性を有する樹脂で構成されるために着色微粒子の水分散体としての安定性が保持され、樹脂の存在によって色材の堅牢性や色調

50

の向上がもたらされている。この着色微粒子の水分散体はこれを用いてインクジェットインクを形成することができるが、更に長期に亘って該着色微粒子分散体の凝集を防止し、微粒子のインクサスペンションとしての安定性を向上させ、メディアに印画したときの画像の色調や光沢、更に耐光性等、画像に堅牢性を付与するために、該着色微粒子をコアとして、更に有機ポリマーからなるシェルを形成するのが好ましい。

【0034】

シェルを形成する方法としては、有機溶剤に溶解したポリマーを徐々に滴下し、析出と同時に該着色微粒子コア表面に吸着させる方法などもあるが、本発明においては、色材と2種以上の樹脂を含有したコアとなる着色微粒子を形成した後、重合性不飽和二重結合を有するモノマーを添加し活性剤の存在下、乳化重合を行いシェルを形成する方法が好ましい。この方法で形成した場合においても、例えば色材として染料を用いた場合等にみられるが、コア/シェル界面での幾分かの相の混合がありシェルにおける色材含有率は必ずしも零とはならないが、混合は少ない方が好ましく、シェルにおける色材含有率(濃度)は、コア/シェル化を行っていないコアにおける色材含有率(濃度)の0.8以下であることが好ましく、更に好ましくは0.5以下である。

【0035】

色材粒子をシェルとして被覆するポリマーを形成する重合性不飽和二重結合を有するモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリル酸等、アクリルアミド類等から選ばれる化合物、特スチレンや(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル類等が好ましいが、これらのモノマーに加えて、分子内にヒドロキシル基を含有する重合性不飽和モノマー、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の様なヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等のエステルをシェルを形成する原料モノマー全体の最大50%、その他のエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーと混合して用いるのが好ましい。また、シェルの安定性を増す等の理由から、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボン酸を含有するモノマー或いはスルホン酸を含有するモノマー等、pKa値で3~7の解離性基を含有するエチレン性不飽和モノマーを10%以下、前記ヒドロキシル基を含有するモノマーよりも少ない量で用いてもよい。これらのヒドロキシル基を含有するモノマー成分をシェル形成に用いることによって、当該コア/シェル着色微粒子の水分散体の安定性は格段に向上する。

【0036】

本発明の着色微粒子は、先ず、上記のような2種以上の異なった樹脂(ポリマー)と染料(或いは顔料)を有機溶剤中に溶解(或いは分散)し、水中で乳化後有機溶剤を除去する方法により形成する。また、2種以上の異なった樹脂(ポリマー)からなる多孔質の微粒子を予め作製しておきこれを染料溶液に添加し、染料を微粒子に吸着、含浸させる手法などもある。ポリマーシェルを設ける手法としては、前記のようにコアとなる着色微粒子の水分散体に分散剤を添加し、前記の重合性不飽和二重結合を有するモノマーを徐々に滴下し、重合と同時にコア表面に沈着させる方法を用いるのが好ましい。本発明においては、例えばスチレンや、ブチルメタアクリレート及びヒドロキシエチルメタアクリレート等の不飽和二重結合を有する重合性モノマーを、2種以上の樹脂を混合して形成したコアとなるポリマーの水系サスペンションに徐々に滴下し重合させコア表面に沈着させる方法が好ましい。

【0037】

(コアシェル化の評価)

実際にコアシェル化されているかを評価することは重要である。本発明においては、個々の粒子径が200nm以下と非常に微小であるため、分析手法は分解能の観点から限られる。このような目的に沿う分析手法としては、TEMやTOF-SIMSなどが適用できる。TEMによりコアシェル化した微粒子を観察する場合、カーボン支持膜上に分散液を塗布、乾燥させ観察することができる。TEMの観察像は、有機物であるポリマーの種類

10

20

30

40

50

のみではコントラスト差が小さい場合があるため、コアシェル化されているかどうかを評価するために、微粒子を、4酸化オスミウム、4酸化ルテニウム、クロロスルホン酸/酢酸ウラニル、硫化銀等を用いて染色することが好ましい。コアだけの微粒子を染色しそのTEM観察を行い、シェルを設けたものと比較する。さらに、シェルを設けた微粒子と設けていない微粒子を混合後、染色し、染色度合いの異なる微粒子の割合がシェルの有無に一致しているかの確認を行う。

【0038】

TOF-SIMSのような質量分析装置では、粒子表面にシェルを設けることで表面近傍の色材量がコアだけの時よりも減少していることを確認する。色材にコアシェルのポリマーに含有されていない元素がある場合、その元素をプローブとして色材含有量の少ないシェルが設けられたかを確認することができる。

10

【0039】

そのような元素がない場合、適当な染色剤を用いてシェル中の色材含有量をシェルを設けていないものと比較することができる。例えば、コアシェル粒子をエポキシ樹脂内に埋胞し、ミクロトームで超薄い切片を作製、染色を行うことでコアシェル化をより明瞭に観察できる。上記のように、ポリマーや、色材にプローブとなりうる元素がある場合、TOF-SIMSやTEMによってコアシェルの組成、色材のコアとシェルへの分布量を見積もることもできる。

【0040】

本発明の着色微粒子において、必要な粒子径を得るには、処方の最適化と、適当な乳化法の選定が重要である。処方是用いる色材、ポリマーによって異なるが、水中のサスペンションであるので、コアを構成するポリマーよりシェルを構成するポリマーの方が一般的に親水性が高いことが必要である。また、シェルを構成するポリマーに含有される色材は、前記のようにコアを構成するポリマー中より少ないことが好ましく、色材もシェルを構成するポリマーよりも親水性の低いことが必要である。親水性、疎水性は、例えば溶解性パラメータ(SP)を用いても見積もることができる。溶解性パラメータは、その値や、測定、計算法がPOLYMER HANDBOOK 第4版(JOHN WILEY & SONS, INC.) 675ページからの記載が参考になる。

20

【0041】

本発明における、ポリマーエマルジョン型水性インクに用いられる色材含有コア/シェル着色微粒子は、体積平均粒子径が5nm以下になると単位体積あたりの表面積が非常に大きくなるため、色材をコアシェルポリマー中に封入する効果が小さくなる。一方、200nmを越えるほど大きな粒子では、ヘッドに詰まりやすく、またインク中での沈降が起きやすく、停滞安定性が劣化する。従って着色微粒子の平均粒子径は5~200nmであることが好ましく、10~150nmがより好ましく、平均粒子径が150nmを越えると、水性インクとした場合、光沢メディアに記録した画像では光沢感の劣化が起こり、トランスペアレンシーメディアに記録した画像では著しい透明感の劣化が起こる。また、着色微粒子の平均粒径が10nm未満になると着色微粒子の安定性が悪くなり易く、インクの保存安定性が劣化し易くなる。10~100nmが最も好ましい。

30

【0042】

体積平均粒子径は、透過型電子顕微鏡(TEM)写真の投影面積(少なくとも100粒子以上に対して求める)の平均値から得られた円換算平均粒径を、球形換算して求められる。体積平均粒子径とその標準偏差を求め、標準偏差を体積平均粒子径で割ることで変動係数を求められる。或いは、動的光散乱法を利用して変動係数を求めることも出来る。例えば、大塚電子製レーザー粒径解析システムや、マルバーン社製ゼータサイザーを用いて求める事が出来る。

40

【0043】

粒子径の変動係数は、粒子径の標準偏差を粒子径で割った値であるが、この値が大きいほど粒子径の分布が広い事を意味する。体積平均粒子径の変動係数が80%以上であると、粒径分布が非常に広くなり、コアシェルの厚みが不均一となり易く、粒子間の表面物性に

50

ばらつきが生じ易くなる。表面物性のばらつきは粒子の凝集を招きやすく、インクジェットヘッドの詰まりを起こし易い。また、粒子の凝集はメディア上で、色材の光散乱を招き易く、画質の低下も招き易くする。変動係数は50%以下が好ましく、30%以下がさらに好ましい。

【0044】

本発明においては、シェルに用いられるポリマー量が総ポリマー量の5質量%以上95質量%以下であることが好ましい。5質量%より少ないとシェルの厚みが不十分で、色材を多く含有するコアの一部が粒子表面に現れ易くなる。また、シェルのポリマーが多すぎると、コアの色材保護能低下を起こし易い。さらに好ましくは10質量%以上90質量%以下である。

10

【0045】

染料、顔料等の色材の総量は総ポリマー量に対して20質量%以上1,000質量%以下であることが好ましい。色材量がポリマーに比して少なすぎると、吐出後の画像濃度が上がらず、また、色材質量が多すぎるとポリマーの保護能が十分に得られない。

【0046】

次に、上記ポリマーによって封入される色材について説明する。

本発明に用いられる色材の色相としてはイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、ブルー、グリーン、レッドが好ましく用いられ、特に好ましくはイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各染料である。油溶性染料は通常カルボン酸やスルホン酸等の水溶性基を有さない有機溶剤に可溶で水に不溶な染料であるが、水溶性染料を長鎖の塩基と造塩することにより油溶性を示す染料も含まれる。例えば、酸性染料、直接染料、反応性染料と長鎖アミンとの造塩染料が知られている。油溶性染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、例えば、オリエント化学工業株式会社製 Valifast Yellow 4120、Valifast Yellow 3150、Valifast Yellow 3108、Valifast Yellow 2310N、Valifast Yellow 1101、Valifast Red 3320、Valifast Red 3304、Valifast Red 1306、Valifast Blue 2610、Valifast Blue 2606、Valifast Blue 1603、Oil Yellow GG-S、Oil Yellow 3G、Oil Yellow 129、Oil Yellow 107、Oil Yellow 105、Oil Scarlet 308、Oil Red RR、Oil Red OG、Oil Red 5B、Oil Pink 312、Oil Blue BOS、Oil Blue 613、Oil Blue 2N、Oil Black BY、Oil Black BS、Oil Black 860、Oil Black 5970、Oil Black 5906、Oil Black 5905、日本化薬株式会社製 Kayaset Yellow SF-G、Kayaset Yellow K-CL、Kayaset Yellow GN、Kayaset Yellow A-G、Kayaset Yellow 2G、Kayaset Red SF-4G、Kayaset Red K-BL、Kayaset Red A-BR、Kayaset Magenta 312、Kayaset Blue K-FL、有本化学工業株式会社製 FS Yellow 1015、FS Magenta 1404、FS Cyan 1522、FS Blue 1504、C.I. Solvent Yellow 88、83、82、79、56、29、19、16、14、04、03、02、01、C.I. Solvent Red 84:1、C.I. Solvent Red 84、218、132、73、72、51、43、27、24、18、01、C.I. Solvent Blue 70、67、44、40、35、11、02、01、C.I. Solvent Black 43、70、34、29、27、22、7、3、C.I. Solvent Violet 3、C.I. Solvent Green 3及び7等が挙げられる。また、特開平9-277693号、同10-20559号、同10-30061に示されるような、金属錯体色素も好ましく用いられ、好ましい構造としては下記一般式(1)で表されるもので

20

30

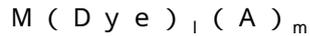
40

50

ある。

【0047】

一般式(1)



式中、Mは金属イオンを表し、Dyeは金属と配位結合可能な色素を表す。Aは色素以外の配位子を表し、lは1ないし3、mは0、1、2、3を表す。mが0のときlは2または3を表し、その場合Dyeは同種でも異なってもよい。

【0048】

Mで表される金属イオンとしては、周期律表の第I~VIII族に属する金属、例えばAl、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Sn、Ti、Pt、Pd、Zr及びZnのイオンが挙げられる。色調、各種耐久性からNi、Cu、Cr、Co、Zn、Feのイオンが特に好ましい。特に好ましくはNiイオンである。

10

【0049】

Dyeで表される金属と配位結合可能な色素としては種々の色素構造が考えられるが、共役メチン色素、アゾメチン色素、アゾ色素骨格に配位基を有するものが好ましい。

【0050】

油溶性染料として分散染料を用いることができ、分散染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、C.I.ディスパーズイエロー5、42、54、64、79、82、83、93、99、100、119、122、124、126、160、184:1、186、198、199、204、224及び237;C.I.ディスパーズオレンジ13、29、31:1、33、49、54、55、66、73、118、119及び163;C.I.ディスパーズレッド54、60、72、73、86、88、91、92、93、111、126、127、134、135、143、145、152、153、154、159、164、167:1、177、181、204、206、207、221、239、240、258、277、278、283、311、323、343、348、356及び362;C.I.ディスパーズバイオレット33;C.I.ディスパーズブルー56、60、73、87、113、128、143、148、154、158、165、165:1、165:2、176、183、185、197、198、201、214、224、225、257、266、267、287、354、358、365及び368並びにC.I.ディスパーズグリーン6:1及び9等が挙げられる。

20

30

【0051】

顔料としては以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例として、カーボンブラック顔料としては三菱化成社製No.2300、No.900、MCF-88、No.33、No.40、No.45、No.52、MA7、MA8、MA100、No.2200B、コロンビア社製Raven700、Raven5750、Raven5250、Raven5000、Raven3500、Raven1255、キャボット社製Regal400R、Regal330R、Regal660R、MogulL、Monarch700、Monarch800、Monarch880、Monarch900、Monarch1000、Monarch1100、Monarch1300、Monarch1400、デグサ社製ColorBlackFW1、ColorBlackFW2、ColorBlackFW2V、ColorBlackFW18、ColorBlackFW200、ColorBlackS150、ColorBlackS160、ColorBlackS170、Printex35、PrintexU、PrintexV、Printex140U、Printex140V、SpecialBlack6、SpecialBlack5、SpecialBlack4A、SpecialBlack4、関西熱化学(株)社製マックスソープG-40、マックスソープG-15、マックスソープG-08等を使用することが出来る。

40

【0052】

50

イエロー顔料としては、C.I. Pigment Yellow 1, C.I. Pigment Yellow 2, C.I. Pigment Yellow 3, C.I. Pigment Yellow 12, C.I. Pigment Yellow 13, C.I. Pigment Yellow 14, C.I. Pigment Yellow 16, C.I. Pigment Yellow 17, C.I. Pigment Yellow 73, C.I. Pigment Yellow 74, C.I. Pigment Yellow 75, C.I. Pigment Yellow 83, C.I. Pigment Yellow 93, C.I. Pigment Yellow 95, C.I. Pigment Yellow 97, C.I. Pigment Yellow 98, C.I. Pigment Yellow 114, C.I. Pigment Yellow 128, C.I. Pigment Yellow 129, C.I. Pigment Yellow 151, C.I. Pigment Yellow 154, マゼンタ顔料としては、C.I. Pigment Red 5, C.I. Pigment Red 7, C.I. Pigment Red 12, C.I. Pigment Red 48 (Ca), C.I. Pigment Red 48 (Mn), C.I. Pigment Red 57 (Ca), C.I. Pigment Red 57:1, C.I. Pigment Red 112, C.I. Pigment Red 123, C.I. Pigment Red 168, C.I. Pigment Red 184, C.I. Pigment Red 202, シアン顔料としては、C.I. Pigment Blue 1, C.I. Pigment Blue 2, C.I. Pigment Blue 3, C.I. Pigment Blue 15:3, C.I. Pigment Blue 15:34, C.I. Pigment Blue 16, C.I. Pigment Blue 22, C.I. Pigment Blue 60, C.I. Vat Blue 4, C.I. Vat Blue 60, 等が挙げられる。

【0053】

本発明に係わる着色微粒子分散体、また、更に好ましいコア/シェル形態を有する着色微粒子は、ポリマー量として本発明の水溶性インク中に0.5~50質量%配合されることが好ましく、0.5~30質量%配合されることが更に好ましい。上記ポリマーの配合量が0.5質量%に満たないと、色材の保護能が十分でなく、50質量%を超えると、サスペンションの水溶性インクとしての保存安定性が低下したり、ノズル先端部でのインク蒸発に伴うインクの増粘やサスペンションの凝集が起こることによってプリンタヘッドの目詰りが起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0054】

一方、上記染料及び顔料等の色材としては、該インク中に1~30質量%配合されることが好ましく、1.5~25質量%配合されることが更に好ましい。上記色材の配合量が1質量%に満たないと印字濃度が不十分であり、30質量%を超えるとサスペンションの経時安定性が低下し、凝集等による粒径増大の傾向があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0055】

本発明の水溶性インクは水を媒体とし、上記色材を封入したポリマーのサスペンションからなり、該サスペンションには従来公知の各種添加剤、例えば多価アルコール類のような湿潤剤、無機塩、界面活性剤、防腐剤、防霉剤、pH調整剤、シリコーン系等の消泡剤、粘度調整剤又はEDTA等のキレート剤、又、亜硫酸塩等の酸素吸収剤等を必要に応じて添加してもよい。

【0056】

ここで、上記湿潤剤としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコー

ルモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、メチルカルピトール、エチルカルピトール、ブチルカルピトール、エチルカルピトールアセテート、ジエチルカルピトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール及びそのエーテル、アセテート類、N - メチル - 2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチルイミダゾリジノン、トリエタノールアミン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の含窒素化合物類、ジメチルサルフォキサイドの一種又は二種以上を使用することができる。これらの湿潤剤の配合量に特に制限はないが、上記水性インク中に好ましくは0.1 ~ 50質量%配合することができ、更に好ましくは0.1 ~ 30質量%配合することができる。

【0057】

又、インクの粘度を安定に保つため、発色をよくするために、インク中に無機塩を添加してもかまわない。無機塩としてはたとえば塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化マグネシウム、硫化マグネシウム等が挙げられる。本発明を実施する場合、これらに限定されるものではない。

【0058】

また、上記界面活性剤は、乳化剤、分散剤として用いられ、特に制限されるものではないが、そのHLB値が8 ~ 18であることが、乳化剤或いは分散剤としての効果が発現し、サスペンションの粒子径の増大抑制効果がある点から好ましい。

【0059】

界面活性剤としては、陽イオン性、陰イオン性、両性、非イオン性のいずれも用いることができる。好ましくはノニオン性界面活性剤である。

【0060】

陽イオン性界面活性剤としては、脂肪族アミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩等が挙げられる。

【0061】

陰イオン性界面活性剤としては、脂肪酸石鹸、N - アシル - N - メチルグリシン塩、N - アシル - N - メチル - アラニン塩、N - アシルグルタミン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩、アルキルスルホ酢酸塩、 α - オレフィンスルホン酸塩、N - アシルメチルタウリン、硫酸化油、高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩、第2級高級アルコールエトキシサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、モノグリサルフェート、脂肪酸アルキロールアミド硫酸エステル塩、アルキルエーテルリン酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩等が挙げられる。

【0062】

両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン型、スルホベタイン型、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。

【0063】

非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(たとえばエマルゲン911)、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル(たとえばニューポールPE-62)、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルピタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルピトール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルピタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアミノオキサイド、アセチレングリコール、アセチレンアルコール等が挙げられる。その他に、界

10

20

30

40

50

面活性剤としては、例えば花王（株）製の分散剤デモールSNB、MS、N、SSL、ST、P（商品名）もあげられる。

【0064】

これらの界面活性剤を使用する場合、単独又は2種類以上を混合して用いることが出来、インク全量に対して、0.001～1.0質量%の範囲で添加することにより、インクの表面張力を任意に調整することが出来る。本発明を実施する場合、これらに限定されるものではない。インクの長期保存安定性を保つため、防腐剤、防黴剤をインク中に添加してもかまわない。

【0065】

又、高分子界面活性剤として、以下の水溶性樹脂を用いることができ、吐出安定性の観点から好ましい。水溶性樹脂として好ましく用いられるのは、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体等を挙げることができる。高分子界面活性剤の例として、その他に、アクリル/スチレン系樹脂であるジョンクリル等（ジョンソン社）が挙げられる。これらの高分子界面活性剤は、2種以上併用することも可能である。

【0066】

上記の各高分子界面活性剤の分散インク全量に対する添加量としては、0.1～10質量%が好ましく、より好ましくは0.3～5質量%である。配合量が0.01質量%に満たないとサスペンションの小粒径化が困難であり、10質量%を超えるとサスペンションの粒径が増大したりサスペンション安定性が低下し、ゲル化するおそれがある。

【0067】

防腐剤・防黴剤としては、芳香族ハロゲン化合物（たとえばPreventol CMK、クロロメチルフェノール等）、メチレンジチオシアナート、含ハロゲン窒素硫黄化合物、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン（たとえばPROXEL GXL）などが挙げられるが、本発明を実施する場合、これらに限定されるものではない。

【0068】

インク中を安定に保つために、インク中にpH調整剤を添加してもかまわない。pH調整剤としては、塩酸や酢酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を水など薄めたりそのまま使用したりできる。

【0069】

また、上記消泡剤としては、特に制限なく、市販品を使用することができる。そのような市販品としては、例えば信越シリコーン社製のKF96、66、69、KS68、604、607A、602、603、KM73、73A、73E、72、72A、72C、72F、82F、70、71、75、80、83A、85、89、90、68-1F、68-2F（商品名）等が挙げられる。これら化合物の配合量に特に制限はないが、本発明の水溶性インク中に、0.001～2質量%配合されることが好ましい。該化合物の配合量が0.001質量%に満たないとインク調製時に泡が発生し易く、又、インク内での小泡の除去が難しく、2質量%を超えると泡の発生は抑えられるものの、印字の際、インク内でハジキが発生し印字品質の低下が起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0070】

次に、本発明のインクの製造において用いられる乳化方法について説明する。本発明のインクは、例えばコアとなる色材粒子の製造において、又、直接顔料粒子とポリマーからコアシェル着色微粒子を製造する際等、各種の乳化法を用いることができる。乳化法としては、各種の方法を用いることができる。それらの例は、例えば、「機能性乳化剤・乳化技術の進歩と応用展開 シー エム シー」の86ページの記載にまとめられている。本発明においては、特に、超音波、高速回転せん断、高圧による乳化分散装置を使用すること

10

20

30

40

50

が好ましい。

【0071】

超音波による乳化分散では、いわゆるバッチ式と連続式の2通りが使用可能である。バッチ式は、比較的少量のサンプル作製に適し、連続式は大量のサンプル作製に適する。連続式では、たとえば、UH-600SR（株式会社エスエムテール製）のような装置を用いることが可能である。このような連続式の場合、超音波の照射時間は、分散室容積/流速×循環回数で求めることができる。超音波照射装置が複数ある場合は、それぞれの照射時間の合計としてもとめられる。超音波の照射時間は実際上は10000秒以下である。また、10000秒以上必要であると、工程の負荷が大きく、実際上は乳化剤の再選択などにより乳化分散時間を短くする必要がある。そのため10000秒以上は必要でない。さらに好ましくは、10秒以上、2000秒以内である。

10

【0072】

高速回転せん断による乳化分散装置としては、「機能性乳化剤・乳化技術の進歩と応用展開 シー エム シー」の255～256ページに記載されているような、ディスパーミキサーや、251ページに記載されているようなホモミキサー、256ページに記載されているようなウルトラミキサーなどが使用できる。これらの型式は、乳化分散時の液粘度によって使い分けることができる。これらの高速回転せん断による乳化分散機では、攪拌翼の回転数が重要である。ステーターを有する装置の場合、攪拌翼とステーターとのクリアランスは通常0.5mm程度で、極端に狭くはできないので、せん断力は主として攪拌翼の周速に依存する。周速が5m/s以上150m/s以内であれば本発明の乳化・分散に使用できる。周速が遅い場合、乳化時間を延ばしても小粒径化が達成できない場合が多く、150m/sにするにはモーターの性能を極端に上げる必要があるからである。さらに好ましくは、20～100m/sである。

20

【0073】

高圧による乳化分散では、LAB2000（エスエムテール社製）などが使用できるが、その乳化・分散能力は、試料にかけられる圧力に依存する。圧力は 10^4 kPa～ 5×10^5 kPaの範囲が好ましい。また、必要に応じて数回乳化・分散を行い、目的の粒径を得ることができる。圧力が低すぎる場合、何度乳化分散を行っても目的の粒径は達成できない場合が多く、また、圧力を 5×10^5 kPaにするためには、装置に大きな負荷がかかり実用的ではない。さらに好ましくは 5×10^4 kPa～ 2×10^5 kPaの範囲である。

30

【0074】

これらの乳化・分散装置は単独で用いてもよいが、必要に応じて組み合わせて使用することが可能である。コロイドミルや、フロージェットミキサーなども単独では本発明の目的を達成できないが、本発明の装置との組み合わせにより、短時間で乳化・分散を可能にするなど本発明の効果を高めることが可能である。

【0075】

本発明のインクジェット記録用水性インクを吐出して画像形成を行う際に、使用するインクジェットヘッドはオンデマンド方式でもコンティニユアス方式でも構わない。又吐出方式としては、電気-機械変換方式（例えば、シングルキャビティ型、ダブルキャビティ型、ペンダー型、ピストン型、シェアードモード型、シェアードウォール型等）、電気-熱変換方式（例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット（R）型等）等など何れの吐出方式を用いても構わない。

40

【0076】

本発明のインクジェット記録用水性インクを用いた画像形成方法においては、例えば、インクジェット記録用水性インクを装填したプリンター等により、デジタル信号に基づきインクジェットヘッドよりインクを液滴として吐出させインク受容体に付着させることで、例えばインクジェット画像記録媒体上にインクジェット記録画像が形成されたインクジェットプリントが得られる。

【0077】

インクジェット画像記録媒体としては、例えば、普通紙、コート紙、キャストコート紙、

50

光沢紙、光沢フィルム、OHPフィルムのいずれも使用することができ、なかでも例えば多孔質層が形成されている所謂空隙層を有する被記録媒体であれば好ましい。上述した支持体の素材或いは形状に特に限定されるものではなく、例えばシート状に形成されたもの以外に立体的な構造を有するものであってもよい。

【0078】

本発明の水性インクは、インクジェット記録用のインクとして以外に、例えば、一般の万年筆、ボールペン、サインペン等の筆記具用のインクとしても使用可能である。本発明のサスペンションを乾燥し、微粒の粉体を得ることもできる。得られた粉体は、電子写真のトナーなどにも使用可能である。

【0079】

【実施例】

次に、実施例により、本発明の着色微粒子の水分散体、該水分散体を有する水性インクを更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は、かかる実施例に制限されるものでないことはいうまでもない。

【0080】

(合成例1) コア/シェル型の染料着色微粒子

樹脂1として、2gのポリビニルブチラール(電気化学社製 3000K、平均重合度800)、樹脂2として、3gのポリビニルブチラール(積水化学製 BL-S、平均重合度350)、6gのC.I. Solvent Yellow 162及び50gの酢酸エチルをセパラブルフラスコに入れ、攪拌して上記ポリマー及び染料を完全に溶解させた。

【0081】

次いで、ラウリル硫酸ナトリウム0.5gを含む水溶液100gを滴下後、超音波分散機(株式会社エスエムテ-製 UH-150型)を用いて300秒間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチルを除去し、染料を含有する着色微粒子を得た。フラスコ内をN₂置換後、この分散液に0.1gの過硫酸カリウムを加えて溶解し、ヒーターを付して70に加熱後、更に2gのスチレン及び1gの2-ヒドロキシエチルメタクリレートの混合液を滴下しながら7時間反応させてコア/シェル型の着色微粒子の水分散体を得た。平均粒子径は89nmであった。尚、粒子径は、大塚電子製レーザー粒径解析システムを用いて行った体積平均粒子径である。

【0082】

(合成例2) コア/シェル型の染料着色微粒子

樹脂1として、3gのポリビニルブチラール(積水化学製 BL-S、平均重合度350)、樹脂2として、2gのスチレン/エチルヘキシルメタクリレート=1/1共重合体(平均重合度5万)、5gのC.I. Solvent Yellow 162、及び50gの酢酸エチルをセパラブルフラスコに入れ、攪拌して上記ポリマー及び染料を完全溶解させた。ラウリル硫酸ナトリウム0.1gを含む水溶液90gを滴下して攪拌した後、超音波分散機(株式会社エスエムテ-製 UH-150型)を用いて300秒間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチルを除去して着色微粒子を得た。フラスコ内をN₂置換後、0.1gの過硫酸カリウムを加えて溶解し、ヒーターを付して70に加熱後、更に2gのスチレン及び1gの2-ヒドロキシエチルメタクリレートの混合液を滴下しながら7時間反

【0083】

(合成例3) コア/シェル型の染料着色微粒子

オリント化学社製 Oil Black 860を10g、樹脂1として、モノマーの組成比がスチレン/n-ブチルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート=60/20/20の共重合樹脂を6g、及び樹脂2として、ポリビニルブチラール(積水化学製 BL-S、平均重合度350)を4g、20mlのメチルエチルケトン(MEK)に溶解させた後、ジョンクリル52(アクリル/スチレン系樹脂 ジョンソン社製)を3g含むイオン交換水50gを加えてクリアミックスWモーションCLM-0.8W(エムテック社製)で300秒間乳化し分散体を得た。さらに45でメチルエチルケト

10

20

30

40

50

ンを減圧留去して着色微粒子を得た。得られた着色微粒子をセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内をN₂置換後、0.1gの過硫酸カリウムを加えて溶解し、ヒーターを付して70℃に加温後、更に2gのスチレン及び1gの2-ヒドロキシエチルメタクリレートの混合液を滴下しながら7時間反応させてコア/シェル型の着色微粒子の水分散体を得た。平均粒径は98nmであった。

【0084】

(比較合成例1)

合成例1の処方において樹脂として5gのポリビニルブチラール(積水化学製BL-S、平均重合度350)のみを用いた以外は全く同様の処方と比較の着色微粒子の水分散体を得た。平均粒径は115nmであった。

10

【0085】

(比較合成例2)

合成例2の処方において樹脂1として、3gのポリメタクリル酸メチル(平均分子量10万)、樹脂2として、2gのポリメタクリル酸オクタデシルを用いた以外は全く同様の処方と比較の着色微粒子の水分散体を得た。平均粒径は257nmであった。

【0086】

尚、上記で用いた各樹脂についてlogP(表1に示す)は富士通株式会社のCACHeという分子計算パッケージ中のProject Leader計算プログラムにより算出した。

【0087】

前記の方法で得た染料着色微粒子の水分散体(合成例1~3、比較合成例1、2)を色材(染料)含有量が2%、エチレングリコールが15%、グリセリンが15%、サルフィノール465が0.3%、残りは純水になるように混合・調整した後、更に0.8μmのメンブランフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去してインクジェット用水性インク1~5を得た。分散安定性、インク保存性を評価するために粒径変動、濾過性を評価した。

20

【0088】

また、各インクを用いて、エプソン社製、インクジェットプリンター(型番PM-800)によりコニカフォトジェットペーパーPhotolikeQP光沢紙(コニカ株式会社製)にプリントし、吐出安定性、耐光性を評価した。

30

【0089】

尚、粒径変動、濾過性および吐出安定性、耐光性等の評価については以下の基準で行った。

【0090】

粒径変動

インクをガラス製のバイアル瓶に密封し、60℃の温度下で1週間保管し、粒径変動が5%未満のものを○、5%ないし10%未満のものを△(許容レベル)、それ以上のものを×(不可レベル)とした。尚、粒子径は、前記の大塚電子製レーザー粒径解析システムを用いて保管前後で測定したものである。

【0091】

濾過性

同様にインクを60℃で1週間保管した後に、5mlを採取し0.8μmのセルロースアセテートメンブランフィルター濾過を行い、全量濾過できたものを○、半量以上濾過できたものを△(許容レベル)、それ以上のものを×(不可レベル)とした。

40

【0092】

吐出安定性

エプソン社製、インクジェットプリンター(型番PM-800)で連続出射して10分以上ノズル欠が出ないものを○(許容レベル)、それ未満のものを×(不可レベル)とした。

【0093】

50

耐光性試験

プリンターにてそれぞれのインクを用いて濃度を段階的に変化させたサンプルを作製し、耐光性の試験機として低温XeウェザーメータXL75（スガ試験機製）を用いて行った。濃度変化はX-Rite900（日本平板機材製）を用いて測定した。プリント濃度1近辺での濃度変化を測定した。濃度が不足しているサンプルは最高濃度の部分の濃度変化を測定した。1週間試験後、もとの濃度から70%以上残存しているものを○（許容レベル）、70%未満、50%以上残存しているものを×（不可レベル）とした。

【0094】

結果を表1に示す。

【0095】

【表1】

| インク | 製法 | logP | | 粒径変動 | 濾過性 | 吐出安定性 | 耐光性 | |
|-----|--------|------|-----|------|-----|-------|-----|-----|
| | | 樹脂1 | 樹脂2 | | | | | |
| 1 | 合成例1 | 1.3 | 1.2 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | 本発明 |
| 2 | 合成例2 | 1.3 | 3.1 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | 本発明 |
| 3 | 合成例3 | 4.5 | 1.2 | ○ | ○ | ○ | ◎ | 本発明 |
| 4 | 比較合成例1 | 1.2 | — | ○ | × | × | ○ | 比較 |
| 5 | 比較合成例2 | 1 | 6.9 | × | × | × | × | 比較 |

【0096】

表1から明らかのように本発明の着色微粒子の水分散体を用いたインク1～3は粒径変動、濾過性に優れ、分散安定性、保存安定性、吐出安定性に全く問題がなく、耐光性に優れたインクであることが分かる。一方、単一樹脂を用いた本発明外のインク4は樹脂が単独であるために分散安定性に劣り耐光性も劣る結果であった。2種の樹脂を用いたが適切なlogP範囲を逸脱した5は分散液作製時、インク化時に染料が析出した他、強制劣化での粒径増大も大きく安定性の劣り、かつ吐出安定性、耐光性も劣る結果であった。

【0097】

【発明の効果】

分散安定性、保存安定性がよく、従って吐出安定性のよい耐光性に優れたインクジェット用水性インクが得られた。

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平05 - 239112 (JP, A)
特開2000 - 109736 (JP, A)
特開2002 - 012802 (JP, A)
国際公開第02 / 026898 (WO, A1)
特開2001 - 181528 (JP, A)
特開2000 - 303008 (JP, A)
特開2001 - 341408 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D11/00-11/20