

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4624665号
(P4624665)

(45) 発行日 平成23年2月2日(2011.2.2)

(24) 登録日 平成22年11月12日(2010.11.12)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8F 291/00	(2006.01)	CO8F 291/00	
B41J 2/01	(2006.01)	B41J 3/04	101Y
B41M 5/00	(2006.01)	B41M 5/00	E
CO9D 11/00	(2006.01)	CO9D 11/00	

請求項の数 10 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-424779 (P2003-424779)
(22) 出願日	平成15年12月22日 (2003.12.22)
(65) 公開番号	特開2004-211089 (P2004-211089A)
(43) 公開日	平成16年7月29日 (2004.7.29)
審査請求日	平成18年9月29日 (2006.9.29)
(31) 優先権主張番号	10/336337
(32) 優先日	平成15年1月2日 (2003.1.2)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	503003854 ヒューレット-パッカード デベロップメント カンパニー エル.ピー.
	アメリカ合衆国 テキサス州 77070 ヒューストン コンパック センタードライブ ウエスト 11445
(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】 インクジェットインクの耐久性を改善する特定のコア-シェルポリマー添加剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビヒクル、少なくとも1つの着色剤及びポリマー粒子からなるインクジェットインクであって、前記ビヒクルが少なくとも1つの共溶媒及び水からなり、前記着色剤が染料及び顔料から成る群から選択されており、前記ポリマー粒子が、

(1) ガラス転移温度が-50 ~ +110 であり、少なくとも1つの重合した疎水性モノマーと、任意に、第1架橋剤とを含む少なくとも1つの層からなるコア(12)と、

(2) 前記コア(12)を包囲しており、少なくとも1つの疎水性モノマー及び少なくとも1つの親水性モノマーからなる共重合混合物と、熱せん断安定度を高めるための第2架橋剤とから構成されるシェル(14)と、

を有し、前記少なくとも1つの親水性モノマーがモノメタクリロイルオキシエチルサクシネートであり、前記第2架橋剤がエチレングリコールジメタクリレートであり且つその濃度が、前記共重合した親水性モノマーの含有量をベースとして、0.1 ~ 10 wt %の範囲内にある、インクジェットインク。

【請求項2】

前記コア(12)が、1 ~ 4層から構成されており、前記層の各々が、前記少なくとも1つの重合した疎水性モノマーと、任意に、前記架橋剤とを含み、前記少なくとも1つの重合した疎水性モノマー及びもし存在すれば前記架橋剤とが、前記層の各々において同じであるか又は異なっている請求項1に記載のインクジェットインク。

【請求項 3】

前記コア(12)が、少なくとも1つの親水性モノマーを20wt%未満の量でさらに含む請求項1又は2に記載のインクジェットインク。

【請求項 4】

前記少なくとも1つの重合した疎水性モノマーが、(1)炭素原子1~50の炭素長を有するアルコール及び置換アルコールのアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル、(2)スチレン及びその誘導体、及び(3)ブタジエン及びその誘導体、から成る群から選択されている請求項1~3の何れか1項に記載のインクジェットインク。

【請求項 5】

前記コアにおける前記少なくとも1つの層が、少なくとも2つの前記重合した疎水性モノマーを含む請求項1~4の何れか1項に記載のインクジェットインク。 10

【請求項 6】

前記コア(12)における前記少なくとも1つの重合した疎水性モノマーが、前記シェル(14)における前記少なくとも1つの重合した疎水性モノマーと同じであるか又は異なる請求項1~5の何れか1項に記載のインクジェットインク。

【請求項 7】

前記コア(12)の厚さが10~350nmであり、前記シェル(14)の厚さが2~400nmであり、前記ポリマー粒子(10)各々の総合的な厚さが50~500nmの範囲内にある請求項1~6の何れか1項に記載のインクジェットインク。

【請求項 8】

前記コア(12)が各ポリマー粒子全体の5~95wt%を構成し、前記シェル(14)が残余分を構成している請求項1~7の何れか1項に記載のインクジェットインク。 20

【請求項 9】

各重合において、前記少なくとも1つのモノマーの0.01~10wt%の量で存在する少なくとも1つの開始剤が用いられる請求項1~8の何れか1項に記載のインクジェットインク。

【請求項 10】

前記ポリマー粒子の前記インク中における濃度が、前記インクジェットインクをベースとして0.1~10wt%の範囲内にある請求項1~9の何れか1項に記載のインクジェットインク。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概して、従来技術のインクジェットインク印刷用組成物に比べて、優れたスミア(擦れ汚れ)耐性を有するインクジェット印刷用インク組成物に関し、より詳細には、前記スミア耐性に寄与する疎水性及び親水性部分を有するコア-シェルポリマーの用法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェットインク印刷は、低成本で作製できるバイオラント(vibrant)カラー印刷を用いて印刷しやすいため、レーザージェット印刷に勝る多くの利点を有する。インクジェット印刷に関する主な問題は、その耐久性、例えば、耐水性、スミア耐性及び耐光性、がレーザー印刷に比べて劣っているということである。ノズルの信頼性及びコゲーション(抵抗素子表面上の残渣沈着)の理由から、インクジェットインクには水溶性染料あるいは水分散性顔料が利用される。レーザー印刷では、溶媒あるいはビヒクリルは使用されず、媒体に融着させるためにポリマーにより被覆された固体着色剤粒子だけが用いられる。インクジェットインクは、水溶性もしくは水分散性の着色剤を用いる。着色剤の性質は印刷後においても同じ状態のまま、即ち、水溶性もしくは分散性のままである。これらの問題に加えて、性能特性にもその他の相違がある。これらの特性には、画像のシャープさ、蛍光ペンによるスミアに対する耐性及びウェットスマッジ(濡れた際にじみ汚 40

れ)耐性、等が含まれる。現在のところ、上述の全ての問題を解決するために添加し得るポリマー添加剤は知られていない。本明細書における本教示は、上記のインクジェット印刷がレーザー印刷に対して見劣りする点に対して取り組み、克服するものであり、特定のコア・シェルポリマー添加物を用いて、レーザー印刷と同様の性能をインクジェット印刷にもたらすものである。

【0003】

レーザー印刷基準の品質及び耐久性を有するインクジェットインク印刷をもたらすべく、種々の試みがこれまでになされてきた。従来技術の前記インクジェット印刷の見劣りする点のどれもが、単一のインクによっては解決されていない。本明細書における本教示は、インクジェットインクにポリマー添加剤を添加することにより、レーザー基準の耐久性、印刷物のシャープさ、耐水性、ウェットスマッジ耐性、スミア耐性、等を達成することを指向するものである。以前の試みは、これらの問題を解決すべく行われてきた。しかしながら、ポリマーを含有する以前のインクは、あまりせん断安定ではなく、長期間にわたって又は多数の印刷に対してノズルを機能的に維持することが困難である。最近、ポリマーのせん断安定度の改善を立証する別の特許出願(2001年8月20日付けの米国特許出願第09/956、431号)が、本願発明者の名で米国特許商標局に申請された。この種のポリマーは、せん断安定度を改善するが、得られるスミア耐性は、レーザー型印刷のものとは異なる。それ故、レーザー基準の品質を達成するために種々のポリマー添加剤を用いてインクジェットインクを改善する余地がある。

【0004】

コア・シェルポリマーの合成は、ポリマー化学において周知である。コア・シェルポリマーの合成及び構造は、K. I shiz uによる Progress in Polymer Science, Vol. 23, pp. 1383-1408 (1998) に記載されている。インクジェットペンに使用し得るラテックスポリマーは極めて少ない。インクに使用するには、ラテックスポリマーは、多数の条件を満足させねばならない。中でも最も重要な条件は、そのポリマーが、インクの粘弾性特性を過度に変化させることなく、インクに使用される着色剤及び共溶媒と相溶しなければならないということである。それらの共溶媒の存在下で、ポリマー粒子の粒径は時間と共に変化してはならない。ラテックスポリマーは、ノズルに膜を形成してはならず、且つインク中に無期限に安定に懸濁された状態で保持されなければならない。同時に、ポリマー粒子は、媒体に付着後、保護膜を形成しなければならない。本明細書に記載のラテックス粒子は、不可逆的に混じり合い、水の濃度が低下すると膜を形成するに至る。水の濃度を低下させるために、時間と共に媒体によって吸収させるか、又は拡散あるいは蒸発ができる。あるいは又、加熱して水を急速に除去することもできる。ラテックスポリマーは、せん断安定でなければならない、且つ容積0.2 p 1以下の微細液滴として射出できなければならない。印刷媒体上に印刷後、ラテックスポリマーは、耐水性、スミア耐性、乾き摩擦抵抗性のような耐久性特性を改善すべく着色剤を保護する膜を形成しなければならず、且つラテックスポリマーは又、印刷物に光沢を与えるなければならない。前出の特性の1つ又は他を備えているラテックスポリマーは多くの特許で開示されているが、従来技術において既知のポリマーで、前出の要件の全てを満足するものはない。

【0005】

コア・シェルポリマーは、幾つかの特許及び技術文献において記載されている。しかしながら、それらの多くは、コア部分に1つ以上の酸性モノマーを用いている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来の技術においては、架橋結合したシェルポリマーを有する50 nmより大きい粒子であって、疎水性及び親水性のシェル材料を有する疎水性コアポリマーの合成を教示するには至っていない。さらに、従来技術では、せん断安定なコア及びシェルポリマーの両方からなる、何らかの膜形成特性を備えているポリマーは教示されていない。それ故、これ

10

20

30

40

50

らの特性を備えた、インクジェットインクに利用できるコア - シェルポリマーが必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本明細書において開示する実施態様によれば、コア - シェルシステムにおけるコア及びシェルポリマー両方の膜形成特性が改善される。さらに、せん断安定度を改善すべく、コア材料を任意に架橋結合させるだけではなく、シェルポリマーも架橋結合させている。これらのポリマーの保管安定性は優れている。これらのポリマーは分散物としてインク中に存在し、印刷媒体上に付着後、同様にインク中に存在する着色剤あるいはその他の粒子を捕獲する。

10

【0008】

詳細には、(1)ガラス転移温度が-50 ~ +110 の範囲にあるコア、及び(2)前記コアを包囲するシェル、を有するポリマー粒子を形成する。前記コアは、少なくとも1つの層からなり、該層(単数又は複数)は、少なくとも1つの重合した疎水性モノマーと、任意に、第1架橋剤から構成されている。前記シェルは、少なくとも1つの疎水性モノマー及び少なくとも1つの親水性モノマーからなる共重合混合物と、熱せん断安定度を高めるための第2架橋剤とから構成されている。

【発明の効果】

【0009】

本発明によって、インクジェットインク組成物に優れたスミア耐性を賦与するコア - シェルポリマーを提供することが可能となる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

定義

本明細書において定義するとき、用語「耐水性」は、水による希釈あるいは除去に対する、印刷物の耐久性を意味する。水堅牢性のインクは、吸水したり(wick)、滲んだり、あるいは洗い流されたりする傾向が低い。耐水性は、印刷領域を水で濡らして、水への露出前後の隣接領域の光学濃度(OD)(「バックグラウンドOD」と定義する)を測定することによって、計ることができる。

【0011】

30

本明細書において定義するとき、用語「スミア耐性」は、通常の圧力下で、蛍光ペンの先端のような、固い物体と接触時のスミアに対する画像の耐久性を意味する。スミアは、物体による印刷領域から隣接領域(バックグラウンド)への着色剤の転移として定義されるものである。スミア耐性は、印刷領域を標準の擦り汚れ力にかけた後、バックグラウンドODの変化を測定することによって計ることができる。

【0012】

本明細書において定義するとき、用語「耐光性」は、光に曝した際の印刷物の耐久性を指す。インクが光堅牢性であるとき、退色耐性を有する。一般的に、顔料は染料よりも退色耐性が高いと考えられているが、比較的新しい染料の幾つかは、顔料に匹敵する退色耐性を示す。

40

【0013】

本明細書において定義するとき、用語「せん断安定度」は、機械的応力下で、それらの元の寸法を維持できる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かけ、粒径の変化を測定することによって計ることができる。

【0014】

本明細書において定義するとき、用語「転換可能モノマー」は、長い側鎖の酸性基を有するモノマーを意味する。転換可能モノマーは、モノマー形態においては非水溶性である。重合後、転換可能モノマーの側鎖上の酸性基を、溶液のpHを塩基性範囲(pH > 7)に調節することによって陰イ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取り込まれるが、塩基性pH下において親水性部分に転

50

換される。

【0015】

本明細書において用いられるとき、用語「シードポリマー」及び「コアポリマー」は、同じもの、即ち、最初に形成されたポリマー粒子を意味する。初期ポリマー（シード又はコア）の表面上にシェルを成長させる。2つ以上のコア層は、同一の又は異なったモノマーの組合せに対して同一の処理を何度も繰り返すことによって作製することができる。本願の場合、2つの層だけを記載している。インク及び印刷物の諸特性を改善するために本明細書において開示した方法によって、それより多くの、5層までの、層も実施可能である。

【0016】

10

シード重合による安定且つ耐久性のあるポリマーの調製

本明細書に開示される実施態様においては、安定なポリマー粒子は、ちょうど安定性を維持するのに十分な比較的小ない量の親水性あるいは荷電性の基と表面基を混合させることができるように、シード重合法によって調製される。

【0017】

シード重合では、一連のステップにおいて、ポリマー粒子を形成するために同じモノマー-エマルションが用いられる。第1ステップでは、比較的小さい粒子を多数形成させるか、又は他の比較的小さいラテックス粒子（ $< 100\text{ nm}$ 、又は好ましくは $< 50\text{ nm}$ ）を少量添加する。次いで、残りの分の供給を開始して、新しいエマルションがそのシードを選択的に取り囲むようにする。このようにして、比較的小さい粒子上において粒径を成長させる。

20

【0018】

コア-シェル構造に関しては、コアを形成し、次いで他のモノマーを付加してシェルを形成する。これは、シード方式とは多少異なっているが、両方とも本明細書において開示し、且つ特許請求する。以前は、架橋結合を用いていなかった。しかしながら、架橋結合、特にシェル構造における架橋結合は、せん断安定度を向上させるために本発明では必要となる。従来技術のポリマーは、せん断安定ではない。せん断安定度は、本願のシステムに特異的なものである。

【0019】

30

詳細には、（1）ガラス転移温度が $-50 \sim +110$ の範囲内にあるコア、及び（2）前記コアを包囲するシェル、を有するポリマー粒子を提供する。コアは、少なくとも1つの層からなり、該層（単数又は複数）は、少なくとも1つの重合した疎水性モノマーと、任意に、第1架橋剤とから構成されている。シェルは、少なくとも1つの疎水性モノマー及び少なくとも1つの親水性モノマーからなる共重合混合物と、熱せん断安定度を高めるための第2架橋剤とを包含する。

【0020】

具体的に言うと、まず、メチルメタクリレート及びヘキシルアクリレートのような疎水性モノマーを、50:50の比で用いて、コアを形成する。その比の典型的範囲は、10:90~90:10である。あるいは又、これらのモノマーを、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、及びスチレンのような、他の疎水性モノマーに変更することができる。このコアによって、極めて高い耐久性が印刷物に付与される。

40

【0021】

コアは、2つ以上の層から構成することができる。好ましくは、前記コアは1~4層からなり、各層は、少なくとも1つの重合した疎水性モノマーと、任意に、架橋剤とを包含する。重合した疎水性モノマー及び架橋剤（もし使用されていれば）は、各層に同じものを用いることも、又は異なるものを用いることもできる。

【0022】

上述のように、各層は、疎水性モノマー（単数又は複数）のシード重合によって形成される。シード重合においては、モノマー（単数又は複数）を乳化させるのに界面活性剤を

50

用いる。界面活性剤は、非イオン、陽イオン、陰イオン、及び両性の界面活性剤から成る群から選択される。好ましくは、非イオン界面活性剤は、TRITONシリーズ（ローム
アンド ハース社から入手可能なアルキルフェニルポリエチレンオキシド）、TWEEN
シリーズ（アイシーアイ サーファクタント社から入手可能なポリエチレンオキシド誘導
体）、及びSOLSPERSシリーズ（ゼネカ社から入手可能な芳香族エトキシレート）
から成る群から選択される。好ましくは、陽イオン界面活性剤は、（アルキル／アリール、又は置換アルキル／アリール）アンモニウム塩から成る群から選択される。好ましくは、陰イオン界面活性剤は、リン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩及びカルボン酸塩から成る群から選択され、両性界面活性剤は、前記陽イオン官能基のいずれかと前記陰イオン官能基のいずれかを有する界面活性剤から成る群から選択される。

10

【0023】

コアを形成する層の少なくとも1つに、各層に関して同じか又は異なっている架橋剤を含有させることができる。もし存在すれば、架橋剤の濃度は、その層における重合した疎水性モノマーの含有量をベースにして、約0.1～10wt%とする。好ましくは、その濃度は、約1～2wt%の範囲内である。

【0024】

もし存在すれば、架橋剤は、二官能性あるいは多官能性の重合可能基を有する。好ましくは、架橋剤は、エチレンジリコールジメタクリレート、1、4-ブタンジオールジメタクリレート、トリエチレンジリコールジメタクリレート、テトラエチレンジリコールジメタクリレート、1、6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリエチレンジリコール（PEG）ジメタクリレート（ポリエチレンジリコールの分子量が400～6000のもの）、50未満のエトキシ基をもつエトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、シクロヘキサンジメタノールジメタクリレート、トリプロピレンジリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペニタエリスリトールトリメタクリレート、ペニタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペニタエリスリトールベンタメタクリレート、30未満の炭素原子をもつアルコキシル化グリセリル、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリメタクリレート、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、モノ-2-（メタクリロイルオキシエチル）マレート、及びジビニルベンゼンから成る群から選択され、この場合、メタクリレート基はどれも、アクリレート基、アクリルアミド基、あるいはメタクリルアミド基と置換することができる。

20

【0025】

コアに用いられる疎水性重合モノマー（単数又は複数）は、（1）炭素長が炭素原子1～50であるアルコール及び置換アルコールのアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル、（2）スチレン及びその誘導体、及び（3）ブタジエン及びその誘導体、から成る群から選択される。本明細書における「誘導体」とは、アルキル、アリール、ハロ、エステル、エーテル、アルデヒド、及びケトンのような、置換基の使用を意味する。好ましくは、疎水性重合モノマー（単数又は複数）は、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、スチレン、4-メチルスチレン、4-クロロメチルスチレン、ブタジエン、塩化ビニル、置換オレフィン、ビニルピリジン、酢酸ビニル、酪酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイミド誘導体、ビニルエーテルCH₂=CH-OR（R=アルキルあるいは置換アルキル基）、アリルエーテル、炭酸アリル、及び重炭酸アリルから成る群から選択されるアリルモノマー、及びビニルケトン、から成る群から選択される。

30

【0026】

好ましくは、コアを形成する層の少なくとも1つは、少なくとも2つの疎水性重合ポリ

40

50

マーから構成されている。

【0027】

上述のように、コアは、シード重合を用いて形成される。即ち、シード（ポリマー）を設け、次いで、同じ又は他の疎水性モノマーをその上に、1以上の層で堆積させる。

【0028】

必要ならば、調製の間、コアを懸濁状態に保つために、少量の少なくとも1つの親水性モノマーを存在させることができる。本文脈において「少量の」とは、全コア含有量をベースとして、20wt%未満、好ましくは8wt%未満、最も好ましくは約0.1~5wt%を意味する。

【0029】

次に、例えば、メチルメタクリレート、ヘキシリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、及びメタクリロイルオキシエチルサクシネートを7.8:7.8:4:0.4の比で重合することによって、コアを包囲するシェルポリマーを調製する。シェルに対するコアの重量比は、5:95~95:5(wt%)の範囲で変化させることができる。シェルポリマーの調製は、先に引用した米国特許出願第09/956,431号において、側鎖転換方法として要約されている。

10

【0030】

シェルに必要とされる架橋剤には、コアに任意に用いられる架橋剤と同じか又は異なるものを用いることができる。シェル中の架橋剤濃度は、全ポリマー含有量をベースとして、約0.1~10wt%の範囲内とする。好ましくは、その濃度は、約1~2wt%の範囲内である。架橋剤は、先に列挙した架橋剤の群と同じ群から独立して選択される。シェル中の架橋剤濃度は、共重合している親水性モノマーをベースとして、約0.1~10wt%の範囲内とする。

20

【0031】

シェル中に架橋剤が存在することは重要である。架橋剤は、熱せん断安定度を高める。このことは、従来技術では明らかに未知であった。「熱せん断安定度」は、時間が経っても粒径が変化しないことを意味する。

【0032】

シェルは、少なくとも1つの親水性モノマー、少なくとも1つの疎水性モノマー、及び少なくとも1つの架橋剤のラジカル重合によって形成される。親水性モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、モノメタクリロイルオキシエチルサクシネート、モノアクリロイルオキシエチルサクシネート、モノメタクリロイルオキシエチルフタレート、モノメタクリロイルオキシエチルマレート、メタクリロイルオキシエチルホスフェート、アクリルアミド酪酸、3-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸、4-ビニルフェニル酢酸、リン酸ビニル、スチレンスルホン酸、酢酸ビニル、アクリロイルオキシプロピオン酸、2-ビニルピロリドン、2-スルファトエチルメタクリレート、1-ビニルイミダゾール、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸誘導体、及び低分子量(<2000)のポリ(エチレングリコール)メタクリレート、のような酸含有モノマーから成る群から選択される。幾つかのモノマー、例えばヒドロキシエチルメタクリレート及びヒドロキシエチルアクリレート、は水溶性であるが、重合後、それらは非水溶性になり、安定化基として機能する。前記モノマーのいずれの混合物も又、安定度を高め、且つ印刷適性及び印刷の諸特性を改善するために用いることができる。疎水性モノマーは、先に挙げた疎水性モノマーの群から選択される。

30

【0033】

コアの厚さは、全ての層を含めて、約10~350nm、好ましくは約100~240nm、最も好ましくは約150~200nmである。シェルの厚さは、約2~400nm、好ましくは約10~200nm、最も好ましくは約20~100nmである。ポリマー粒子(コア+シェル)の総合的な厚さは、約50~500nm、好ましくは約100~400nm、最も好ましくは約150~300nmである。

40

【0034】

50

コアは、全ポリマー粒子の約 5 ~ 9 5 w t % を構成し、シェルはその残余分 (9 5 ~ 5 w t %) を構成する。

【 0 0 3 5 】

コアのポリマーからシェルのポリマーへの急激な組成変化が存在し得る。あるいは又、コアのポリマーからシェルのポリマーへ変化する際に組成勾配が存在し得る。この領域は、コアとシェル間の中間相と呼ばれ、勾配 (コア相の材料からシェル成分への連続的変化) は、重合中に、モノマー混合物の供給を調節することにより得られる。

【 0 0 3 6 】

ポリマー粒子 1 0 の構造を図 1 に示す。ポリマー粒子 1 0 は、シェル 1 4 、及びそれにより包囲されているコア 1 2 から構成される。せん断安定度を高めるためのシェル 1 4 中の架橋を 1 6 で示している。ポリマー粒子 1 0 の表面は、複数の陰イオン基 1 8 (図では、カルボン酸基 $\text{COO}^- \text{M}^+$ として示す) を備えており、ゼータ電位を調節し、せん断安定度に寄与する。有用な陰イオンには又、硫酸塩、スルホン酸塩、及びリン酸塩を含む。

【 0 0 3 7 】

蒸発によるなどして、水が除去されると、不可逆過程が起こって粒子は混じり合って、最終的に透明な膜を形成する。この膜は、混ざり合う過程において、着色剤を包み込み、それを保護する。この過程において、コアポリマー、即ちシードは、網状組織を含有する外側の層、即ちシェル、が崩壊すると、露出する。これが印刷物の耐久性を著しく改善する。

【 0 0 3 8 】

酸性基のための中和剤には、アンモニア、並びに例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、及び重炭酸塩が含まれる。エタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、及びトリエチルアミンなどの有機アミンのような他の中和剤を用いることもできる。これらの中和剤は、p H を調節し、陽イオン基を発生させるだけでなく、陰イオン基のイオン化を向上させるためにも使用される。

【 0 0 3 9 】

ポリマー (コア及びシェル) の分子量 (重量平均) は、1 0 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 0 0 、好ましくは 2 0 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 0 、最も好ましくは 3 0 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 0 である。

【 0 0 4 0 】

シェルは、コアの安定性を支援し、さもなければ、コアはせん断安定でない。シェルポリマーの疎水性モノマーには、コアの疎水性モノマー (単数又は複数) と同じか又は異なるものを用いることができる。コア及びシェルの成分は、反応器から分離して又は分離せずに調製される。乳化重合におけるモノマーエマルションあるいは開始剤の添加速度は、所望の粒径のラテックスポリマーが得られるように、また所望のインク特性を有するように、調節される。

【 0 0 4 1 】

本明細書で用いられるとき、親水性モノマーとは、それら自体が水溶性であるか、又はある種の塩基によって中和された後に、水溶性が高められたポリマーを生成するモノマーを意味する。

【 0 0 4 2 】

本明細書で開示したポリマーは、乳化重合あるいは界面重合によって調製される。これらの種類の重合において、例えば、乳化重合に関しては、バッチ、半バッチ、及び連続あるいは半連続の乳化処理を用いて、3 0 ~ 1 0 0 で、そのプロセスを実施することができる。重合は、ラジカル開始剤あるいはレドックス開始剤を用いて開始させることができる。適切な開始剤の例には、限定はしないが、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、2、2 - アゾビス (2 - アミジノプロパン (propi n amide ine)) ジヒドロクロリド、4、4 - アゾビス (4 - シアノ吉草酸) 、及びそれらの塩、並びに 1、1 - アゾビス (N、N' - デメチルホルムアミド) が含まれる

10

20

30

40

50

。各重合において、開始剤は、少なくとも1つのモノマーの約0.01~10wt%の量で存在する。(固体)開始剤の濃度は、モノマー中で0.05~10wt%であり、開始剤の添加速度は、水に溶解している開始剤の濃度に応じて、1回で全量を添加することも、又は0.01~25ml/min.の速度で添加することもでき、水中の開始剤の典型的濃度は、0.1~50wt%である。添加は、断続的に行うことも、又は連続的に行うこともできる。重合プロセスは、当分野で周知の連鎖移動剤を使って実施することも、又は使わないで実施することができる。

【0043】

本発明のポリマーを、自己分散型の、あるいは本明細書に開示したポリマー材料を用いて分散している着色剤(染料又は顔料)並びにインクジェット調合物の分野において周知の共溶媒と組み合わせることによって、インクジェット印刷用のインクを調製する。そのような共溶媒及び着色剤の例、並びにそれらの濃度は、例えば「Black to Color Bleed Control in Ink-Jet Printing Inks」と題された米国特許第6,036,759号(P.Wickramanayakeらに対して2000年3月14日に発行され、本出願と同一の譲受人に譲渡された)に開示されている。参考することによってその内容を本明細書に取り入れることとする

【0044】

インク中のポリマー粒子の濃度範囲は、0.1~10wt%、好ましくは1~5wt%、最も好ましくは2~4wt%である。

【0045】

これらのインクは、熱式、圧電式、又は連続式のインクジェットインクプリンタカードリッジに用いることができる。インクのpHは、2~11、好ましくは5~9、最も好ましくは7~9である。

【実施例1】

【0046】

安定且つ耐久性のあるポリマーの調製

メチルメタクリレート(17.07g)及びヘキシリアルアクリレート(17.07g)を、水(11.4ml)に添加したイソオクチルチオグリコレート(0.17g)と一緒に混合した。これを30%Rhodafac RS710含有水(1.63g)を用いて乳化させた。このエマルションを、過硫酸カリウム(0.2g)を含有する90の水(125ml)が入っている反応器に添加した。それを90の反応器中で30分保持した。この段階では、シード、即ちコア、の粒子は180nmであることが確認された。次いで、さらに過硫酸カリウム(0.1g)を添加した。直ちに、30%Rhodafac RS710含有水(0.5g)を、メチルメタクリレート(3.33g)、ヘキシリアルアクリレート(3.33g)、エチレングリコールジメタクリレート(0.17g)、メタクリロイルオキシエチルサクシネート(1.7g)及びイソオクチルチオグリコレート(0.05g)が添加された水(2.85g)に加えて別のエマルションを調製し、前記反応器に添加した。それをさらに1時間90で保持し、周囲温度まで冷却した。次いで、十分な量の水酸化カリウムを添加して、それをpH8.5にした。粒径は210nmであることが確認された。

【0047】

上記ポリマーを4%に希釈し、60で5分間にわたり高速ミキサーで攪拌して、せん断安定度を検査した。その後、粒子を測定し、変化がないことを確認した。このポリマーを標準的な手順によって、カボット社の顔料(Cabofect 300)と調合して、インクを得た。典型的には、水中に分散している着色剤を、本発明で調製したポリマーと一緒に、湿潤剤、界面活性剤、及び少量の殺生物剤を含有する2-ピロリドン及びアルキレンジオールのような有機溶媒と混合した。最終濃度は、顔料が3%、ポリマーが3%、溶媒ビヒクルが20%、界面活性剤が1%、殺生物剤が0.3%であった。印刷試験を実施するために、インクを、HP Deskjetプリンタプロトタイプ製品のブラックインクカートリッジに入れた。得られた印刷は、0mODという水堅牢性、並びに3パスで0

10

20

30

40

50

m O D というイエロー蛍光ペンによるスミアへの耐性を有していた。このことは、着色剤が他の未印刷領域に転移せず、レーザプリンタの性能と同じであることを示すものである。これは、インクジェットインクを用いてレーザ印刷に類似した耐久性を達成した初の例である。水中に分散している他の着色顔料粒子も又、C a b o j e t 3 0 0 と置き換えて用いることができる。

【0048】

同一の手順によって種々のポリマーを調製した。それらを下表に示す。モノマー濃度は重量パーセントで表示している。

【0049】

【表1】

10

実施例 ポリマー	原料	MMA	HA	HMA	MES	EGDMA	せん断 安定度	耐久性
1							良	優
	コア	40	40					
	シェル	7.8	7.8		4	0.4		
2							優	優
	コア	17.5	17.5					
	シェル	29.2	29.2		6	0.6		
3							優	優
	コア	40	40					
	シェル	6.7	6.7		6	0.6		
4							劣る	優
	コア	45	45					
	シェル	3.35	3.35		3	0.3		
5							良	良
	コア	37.5	22.5					
	シェル			33.4	6	0.6		
6							優	良
	コア	25	15					
	シェル			50.1	9	0.9		
7							優	良
	コア	43.5	23.25		7.5	0.75		
	シェル			22.5	2.5	0.25		
8		50	50				非常に 劣る	優

20

30

【0050】

注 : MMA - メチルメタクリレート

HA - ヘキシルアクリレート

HMA - ヘキシルメタクリレート

MES - モノメタクリロイルオキシエチルサクシネート

EGDMA - エチレングリコールジメタクリレート

40

【0051】

上記の表1に示すように、せん断安定度を維持するためには、0.6%のEGDMAを含む少なくとも6%のMESが必要である。成分の濃度がそのレベル以下になれば、せん断安定度が不足し、従って、保管には適さない(実施例4参照)。通常のポリマー(実施例8)も比較のためここに示す。せん断安定度は、酸性官能基及び架橋結合が無いと、非常に乏しい。実施例5~7に関して、シード、即ちコア領域に少量の酸性基を含有させることは、大規模生産にとって有益であろうし、また、妥当な印刷特性を有し、優れたせん断安定度を示す。これらの実施例においては、シェルモノマーがHMAに変更されてはいるが、の形成は、せん断安定度を有するコア-シェルが実現されている。

【産業上の利用可能性】

50

【 0 0 5 2 】

コアのシード重合及びシェル中への架橋結合の導入に基づく本願のポリマー粒子は、インクジェットインクにおいて用途を見出すものと期待される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 5 3 】

【図1】本発明のコア - シェル粒子構造物の一実施形態を示す概略図

【 符号の説明 】

【 0 0 5 4 】

1 0 ポリマー粒子

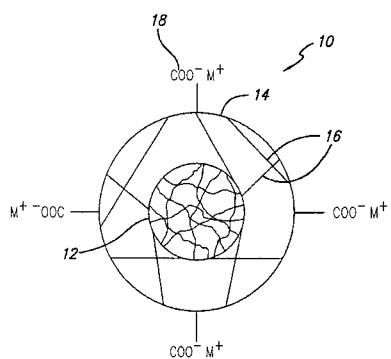
1 2 コア

1 4 シェル

1 6 架橋

10

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 シヴァパキア・ガナパシアパン

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 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開平11-029732 (JP, A)

特開2002-265831 (JP, A)

特開平11-034478 (JP, A)

特開平10-287837 (JP, A)

特開平05-204139 (JP, A)

特開平10-237264 (JP, A)

特開2000-001633 (JP, A)

特開平05-070508 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F251-289, 291-297

C09D11-13, C08L