



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년02월10일  
 (11) 등록번호 10-0882065  
 (24) 등록일자 2009년01월29일

(51) Int. Cl.

C09C 1/56 (2006.01) B41J 2/01 (2006.01)  
 C09C 3/10 (2006.01) C09D 11/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7012112

(22) 출원일자 2005년06월27일

심사청구일자 2005년06월27일

번역문제출일자 2005년06월27일

(65) 공개번호 10-2005-0088342

(43) 공개일자 2005년09월05일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/016949

국제출원일자 2003년12월26일

(87) 국제공개번호 WO 2004/061016

국제공개일자 2004년07월22일

(30) 우선권주장

JP-P-2002-00382351 2002년12월27일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

US5534585 A\*

JP2002371211 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

캐논 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고

(72) 발명자

이찌노세, 요코

일본 146-8501 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내

미야가와, 마사시

일본 146-8501 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내  
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인

구영창, 장수길, 주성민

전체 청구항 수 : 총 19 항

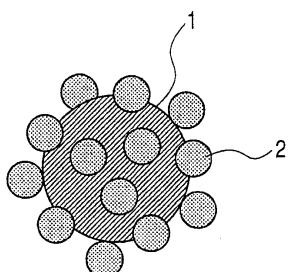
심사관 : 조한솔

(54) 분산성 색재와 그의 제조 방법 및 그것을 사용한 수성 잉크

### (57) 요 약

본 발명은 색재 표면이 높은 관능기 밀도로 충분히 분산 안정화되고, 그 표면에 수지 성분이 존재하며, 수지 성분의 색재로부터의 이탈이 없는 분산성 색재, 및 그의 간편한 제조 방법을 제공하며, 이러한 우수한 분산성 색재를 사용한 수성 잉크, 잉크젯 기록 장치, 잉크젯 기록 방법, 및 잉크젯 기록 화상을 제공한다. 본 발명의 분산성 색재는 색재와 상기 색재보다 작은 하전성 수지 의사 미립자를 갖는 분산성 색재이며, 색재와 하전성 수지 의사 미립자가 고착하고 있는 것을 특징으로 한다.

**대 표 도** - 도1A



(72) 발명자

**이찌노세, 히로후미**

일본 146-8501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메  
30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내

**쓰지, 이파루**

일본 146-8501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메  
30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내

**사까이, 준이찌**

일본 146-8501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메  
30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내

**나까지마, 요시오**

일본 146-8501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메  
30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내

---

(30) 우선권주장

JP-P-2003-00049212 2003년02월26일 일본(JP)

JP-P-2003-00114956 2003년04월18일 일본(JP)

JP-P-2003-00428400 2003년12월24일 일본(JP)

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

색재와 상기 색재보다 작은 하전성 수지 의사(擬似) 미립자를 포함한 분산성 색재이며,  
상기 하전성 수지 의사 미립자는 1종 이상의 소수성 단량체와 1종 이상의 친수성 단량체를 포함하는 단량체 성  
분의 공중합체를 포함하고,  
상기 소수성 단량체는  $\alpha$  위치에 메틸기를 가지며, 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 단량체를 포함하며,  
상기 색재와 상기 하전성 수지 의사 미립자가 서로에 대해 고착되어 있고,  
표면 관능기 밀도가  $250 \mu\text{mol/g}$  이상  $1000 \mu\text{mol/g}$  미만인 것을 특징으로 하는 분산성 색재.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 분산성 색재의 표면 에너지가  $70 \text{ mJ/m}^2$  이하인 분산성 색재.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 하전성 수지 의사 미립자를 구성하는 공중합체 성분의 유리 전이 온도가  $-40^\circ\text{C}$  이상  $60^\circ\text{C}$  이하인 분산성 색재.

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 소수성 단량체가 (메트)아크릴산 에스테르 화합물을 포함하는 분산성 색재.

### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 소수성 단량체가 메타크릴산벤질 또는 메타크릴산메틸로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 분산성 색재.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 친수성 단량체로서 음이온성 단량체를 포함하는 분산성 색재.

### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 음이온성 단량체가 아크릴산, 메타크릴산, p-스티렌술폰산염으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 분산성 색재.

### 청구항 12

제1항에 있어서, 상기 친수성 단량체로서 양이온성 단량체를 포함하는 분산성 색재.

### 청구항 13

수불용성 색재의 수성 분산액 중에서, 수성 라디칼 중합 개시제를 사용하여 라디칼 중합성 단량체를 수계 불균 일 중합시켜 상기 수불용성 색재와 하전성 수지 의사 미립자를 고착시키는 것을 특징으로 하는, 표면 활동기 밀도가 250  $\mu\text{mol/g}$  이상 1000  $\mu\text{mol/g}$  미만인 분산성 색재의 제조 방법.

#### 청구항 14

삭제

#### 청구항 15

제13항에 있어서, 상기 수불용성 색재의 수성 분산액이 산가가 100 이상 250 이하인 고분자 분산제로 분산된 안료를 함유한 수용액인 것을 특징으로 하는 분산성 색재의 제조 방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 상기 분산제가 아크릴산 또는 메타크릴산으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체와, 스티렌 단량체를 포함하는 단량체 성분의 공중합체인 분산성 색재의 제조 방법.

#### 청구항 17

제13항에 있어서, 상기 수성 라디칼 중합 개시제가 음이온성 또는 양쪽성을 나타내는 것을 특징으로 하는 분산성 색재의 제조 방법.

#### 청구항 18

제13항에 있어서, 상기 수불용성 색재의 수성 분산액이 아민가가 150 이상 300 이하인 고분자 분산제로 분산된 안료를 함유한 수용액인 것을 특징으로 하는 분산성 색재의 제조 방법.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 상기 수성 라디칼 중합 개시제가 양이온성 또는 양쪽성을 나타내는 것을 특징으로 하는 분산성 색재의 제조 방법.

#### 청구항 20

제13항에 있어서, 상기 라디칼 중합성 단량체 성분을 중합계내에 적하함으로써 라디칼 중합성 단량체를 수계 불균일 중합하는 것을 특징으로 하는 분산성 색재의 제조 방법.

#### 청구항 21

제13항에 있어서, 상기 라디칼 중합성 단량체 성분이 1종 이상의 소수성 단량체와 1종 이상의 친수성 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 분산성 색재의 제조 방법.

#### 청구항 22

제13항에 있어서, 상기 라디칼 중합 개시제가 수성 아조계 중합 개시제인 것을 특징으로 하는 분산성 색재의 제조 방법.

#### 청구항 23

제13항에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 분산성 색재.

#### 청구항 24

제1항에 기재된 분산성 색재를 포함하는 수성 잉크.

#### 청구항 25

삭제

#### 청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

## 명세서

### 기술 분야

<1>

본 발명은 분산성 색재와 그의 제조 방법에 관한 것이며, 이것을 사용한 수성 잉크젯 기록용 잉크, 잉크젯 기록 장치, 잉크젯 기록 방법, 및 잉크젯 기록 화상에 관한 것이다.

### 배경 기술

<2>

잉크젯 방식은, 다양한 작동 원리에 의해 노즐로부터 잉크의 미소 액적을 비상시키서 폐기록 매체(종이 등)에 도달시켜 화상이나 문자 등을 기록하는 방법이지만, 고속, 저소음, 다색화가 용이하고, 기록 패턴의 융통성이 높아 현상 및 정착 조작이 불필요하는 등의 특징이 있어 다양한 용도에서 급속하게 보급되고 있다. 특히, 최근에는 풀 컬러의 수성 잉크젯 기록 방식 기술이 눈부신 발달을 이루고 있어 종래의 제판 방식에 의한 다색 인쇄나, 컬러 사진 방식에 의한 인화와 비교하여도 손색이 없는 다색 화상을 형성하는 것도 가능해지고 있고, 작성 부수가 적은 경우에는 통상의 다색 인쇄나 인화보다도 저렴하게 인쇄물이 얻어지기 때문에, 풀 컬러 화상 기록 분야까지 널리 응용되고 있다.

<3>

그리고, 한층 더 기록의 고속화, 고정밀화, 풀 컬러화 등의 기록 특성 향상의 요구에 따라, 수성 잉크젯 기록 장치 및 기록 방법이 개선되고 있다. 일반적으로, 잉크젯 기록 장치에 사용되는 잉크젯 기록용 잉크에 요구되는 성능으로는, (1)종이 위에서 번짐이나 흐림이 없는 고해상도, 고농도로 균일한 화상이 얻어지는 것, (2) 노즐 선단에서의 잉크 건조에 의한 클로깅(clogging)이 발생하지 않고, 항상 토출 응답성, 토출 안정성이 양호한 것, (3) 종이 위에서 잉크의 정착성이 양호한 것, (4) 화상의 견뢰성(즉, 내후성이나 내수성 등)이 양호한 것, (5) 장기 보존 안정성이 양호한 것 등을 들 수 있다. 특히, 최근 인자 속도의 고속화에 따라, 복사 용지 등의 보통 용지에 인자(印字)하여도, 잉크의 건조 및 정착이 빠르며, 고화질의 인자가 얻어지는 잉크가 요구되고 있다.

<4>

수성 잉크젯 기록 방식에 사용되는 색재로는, 주로 염료와 안료가 있고, 종래부터 수성 잉크로서의 취급의 용이

함, 높은 발색성 때문에 따라 수용성 염료가 주로 사용되어 왔지만, 최근 보다 높은 화상의 내수성을 실현할 수 있는 수성 잉크젯 기록용 잉크의 색재로서, 본질적으로 물에 불용인 색재, 특히 안료를 사용한 잉크의 개발이 정력적으로 진행되고 있다. 물에 불용인 색재, 특히 안료를 수성 잉크젯 기록용 잉크로 사용하기 위해서는, 물 중에 색재를 안정적으로 분산시키는 것이 필요하다. 이 경우, 일반적으로 계면활성제 또는 고분자 분산제(이하, 분산 수지라고도 함)를 사용하여 분산 안정화하는 방법이 사용되어 왔다. 또한, 수불용성 색재의 표면을 화학적으로 개질하는 수법이 제안되어 있다 (예를 들면, 일본 특허 공개 (평)10-195360호 공보 참조). 한편, 안료를 수지로 피복한 마이크로 캡슐형 안료가 제안되어 있다 (예를 들면, 일본 특허 공개 (평)8-183920호 공보, 일본 특허 공개 제2003-34770호 공보 참조). 일본 특허 공개 제2003-34770호 공보에서는, "수불용성 착색제를 함유하는 수계 착색 미립자 분산물에서 상기 착색 미립자 분산물이 수불용성 착색제를 분산제의 존재하에서 수계 매체 중에 분산시킨 후 비닐 단량체를 첨가하여 중합한 것이고, 상기 분산제가 수불용성 착색제를 분산시킨 경우에는 분산 안정성을 나타내며, 상기 분산제만의 존재하에서 상기 비닐 단량체를 중합한 경우에는 생성된 라텍스의 안정성이 부족한 것을 특정으로 하는 수계 착색 미립자 분산물"이 개시되어 있고, "수불용성 착색제 분산물에서 유화 중합시킨 경우, 비닐 단량체나 생성된 중합체에 대한 분산제의 친화성이 그다지 높지 않기 때문에, 안료 표면으로부터 분산제의 탈착이 일어나기 어렵고, 분산제가 흡착된 안료 표면에서 중합이 진행되었으므로", "안료 표면이 피복된 미립자 분산물을 응집시키지 않고, 높은 수율로 얻어진다"고 하고 있으며, 상기 착색 미립자 분산물을 사용함으로써 분산 안정성, 인자 특성이 우수하고, 종이 종류 의존성이 없으며, 금속 광택이 적고, 내수성, 내광성, 내찰파성이 우수한 잉크젯 기록용 잉크를 얻고 있다.

### 발명의 상세한 설명

&lt;5&gt;

그러나, 상기한 기술에서는 분산 안정성과 장기 보존 안정성의 양립이 불충분한 경우가 있었다. 본 발명자들의 검토에 따르면, 분산 안정성을 높이기 위해서는 색재의 표면 관능기 밀도를 높일 필요가 있지만, 종래의 고분자 분산제를 사용한 수법, 및 일본 특허 공개 (평)8-183920호 공보에 나타내어진 수지가 피복된 안료를 사용하는 수법으로는, 분산 안정성을 높이기 위해 수지의 산가를 높이면 수지의 친수성도 높아지기 때문에, 시간 경과에 따라 수지가 색재로부터 탈착되기 쉬워져 장기 보존 안정성을 유지할 수 없는 경우가 있었다. 한편, 일본 특허 공개 (평)10-195360호 공보에 나타내어진 방법에 의해 수불용성 색재의 표면을 화학적으로 개질하는 수법으로는, 개질 가능한 관능기나 그 밀도에는 한계가 있으며, 색재가 특히 유기 안료인 경우에 직접 화학 개질을 행하면, 본래 물에 불용이어서 결정화된 상태의 안료 분자가 친수기 12의 결합에 의해 친수화된 안료 분자 13이 되고, 수용화되어 안료 입자로부터 농아나오는, 소위 "안료 박리"가 일어나 색조가 현저히 변화되는 문제가 발생하는 등(도 6A, 도 6B 참조) 충분히 만족스러운 기술 수준은 아니었다.

&lt;6&gt;

본 발명의 목적은 이를 종래 기술의 과제를 해결하고, 분산 안정성이 충분히 높으며, 수지 성분의 색재로부터의 이탈이 없고, 장기간에 걸쳐 안정적인 분산성 색재 및 그의 간편한 제조 방법을 제공하는 것에 있다. 또한, 본 발명의 다른 목적은, 이러한 우수한 분산성 색재를 사용한 수성 잉크젯 기록용 잉크, 잉크 탱크, 잉크젯 기록 장치, 잉크젯 기록 방법, 및 잉크젯 기록 화상을 제공하는 것에 있다.

&lt;7&gt;

이것에 대하여, 본 발명자들은 상기 과제를 해결하는 수단에 대해서 예의 검토한 결과, 본질적으로 계면활성제나 고분자 분산제를 필요로 하지 않고 높은 분산 안정성을 유지하며, 수지 성분이 색재로부터 이탈하지 않고 장기적으로 보존 안정성인 신규한 분산성 색재의 개발을 달성하고, 이러한 분산성 색재를 사용함으로써 잉크젯 기록 용도로서 충분한 토출 안정성이나 분산 안정성을 가지며, 높은 화상 품질 및 우수한 견뢰성을 가진 인자물을 제공하는 수성 잉크젯 기록용 잉크를 얻었다. 즉, 본 발명의 목적은 이하와 같은 구체적인 수단에 의해 달성된다.

&lt;8&gt;

1. 색재와 상기 색재보다 작은 하전성 수지 의사(擬似) 미립자를 포함한 분산성 색재이며, 상기 색재와 상기 하전성 수지 의사 미립자가 서로에 대해 고착되어 있는 것을 특징으로 하는 분산성 색재.

&lt;9&gt;

2. 색재와 상기 색재보다 작은 하전성 수지 의사 미립자를 포함한 분산성 색재이며, 복수개의 상기 하전성 수지 의사 미립자가 상기 색재상에 점재되어 상기 색재에 고착되어 있는 것을 특징으로 하는 분산성 색재.

&lt;10&gt;

3. 상기 1항 또는 2항에 있어서, 상기 분산성 색재의 표면 관능기 밀도가  $250 \mu\text{mol/g}$  이상  $1000 \mu\text{mol/g}$  미만인 분산성 색재.

&lt;11&gt;

4. 상기 1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분산성 색재의 표면 에너지가  $70 \text{ mJ/m}^2$  이하인 분산성 색재.

&lt;12&gt;

5. 상기 1항 내지 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하전성 수지 의사 미립자를 구성하는 공중합체 성분의 유

리 전이 온도가 -40 °C 이상 60 °C 이하인 분산성 색재.

- <13> 6. 상기 1항 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하전성 수지 의사 미립자가 1종 이상의 소수성 단량체와 1종 이상의 친수성 단량체를 포함하는 단량체 성분의 공중합체를 포함하는 분산성 색재.
- <14> 7. 상기 6항에 있어서, 상기 소수성 단량체가 α위치에 메틸기를 가지며, 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 단량체를 적어도 포함하는 분산성 색재.
- <15> 8. 상기 6항 또는 7항에 있어서, 상기 소수성 단량체가 (메트)아크릴산 에스테르 화합물을 적어도 포함하는 분산성 색재.
- <16> 9. 상기 8항에 있어서, 상기 소수성 단량체가 메타크릴산벤질 또는 메타크릴산메틸로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 분산성 색재.
- <17> 10. 상기 6항 내지 9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 친수성 단량체로서 음이온성 단량체를 적어도 포함하는 분산성 색재.
- <18> 11. 상기 10항에 있어서, 상기 음이온성 단량체가 아크릴산, 메타크릴산, p-스티렌슬론산염으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 분산성 색재.
- <19> 12. 상기 6항 내지 9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 친수성 단량체로서 양이온성 단량체를 적어도 포함하는 분산성 색재.
- <20> 13. 수불용성 색재의 수성 분산액 중에서, 수성 라디칼 중합 개시제를 사용하여 라디칼 중합성 단량체를 수계 불균일 중합시키고, 상기 수불용성 색재와 하전성 수지 의사 미립자를 고착하는 것을 특징으로 하는 분산성 색재의 제조 방법.
- <21> 14. (1) 수불용성 색재의 수성 분산액 중에서, 수성 라디칼 중합 개시제를 사용하여 라디칼 중합성 단량체를 수계 불균일 중합시키고, 상기 수불용성 색재와 하전성 수지 의사 미립자를 고착하는 공정, (2) 생성물을 정제하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 분산성 색재의 제조 방법.
- <22> 15. 상기 13항 또는 14항에 있어서, 상기 수불용성 색재의 수성 분산액이 산가가 100 이상 250 이하인 고분자 분산제로 분산된 안료를 함유한 수용액인 것을 특징으로 하는 분산성 색재의 제조 방법.
- <23> 16. 상기 15항에 있어서, 상기 분산제가 아크릴산 또는 메타크릴산으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체와, 스티렌 단량체를 적어도 포함하는 단량체 성분의 공중합체인 분산성 색재의 제조 방법.
- <24> 17. 상기 15항 또는 16항에 있어서, 상기 수성 라디칼 중합 개시제가 음이온성 또는 양쪽성을 나타내는 것을 특징으로 하는 분산성 색재의 제조 방법.
- <25> 18. 상기 13항 또는 14항에 있어서, 상기 수불용성 색재의 수성 분산액이 아민가가 150 이상 300 이하인 고분자 분산제로 분산된 안료를 함유한 수용액인 것을 특징으로 하는 분산성 색재의 제조 방법.
- <26> 19. 상기 18항에 있어서, 상기 수성 라디칼 중합 개시제가 양이온성 또는 양쪽성을 나타내는 것을 특징으로 하는 분산성 색재의 제조 방법.
- <27> 20. 상기 13항 내지 19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 라디칼 중합성 단량체 성분을 중합계내에 적하하는 것을 특징으로 하는 분산성 색재의 제조 방법.
- <28> 21. 상기 13항 내지 20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 라디칼 중합성 단량체 성분이 1종 이상의 소수성 단량체와 1종 이상의 친수성 단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 분산성 색재의 제조 방법.
- <29> 22. 상기 13항 내지 21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 라디칼 중합 개시제가 수성 아조계 중합 개시제인 것을 특징으로 하는 분산성 색재의 제조 방법.
- <30> 23. 상기 13항 내지 22항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 분산성 색재.
- <31> 24. 상기 1항 내지 12항, 및 23항 중 어느 한 항에 기재된 분산성 색재를 포함하는 수성 잉크.
- <32> 25. 색재와 상기 색재보다 작은 하전성 수지 의사 미립자를 포함한 분산성 색재를 포함하는 수성 잉크이며, 상기 분산성 색재는 상기 색재와 상기 하전성 수지 의사 미립자는 서로에 대해 고착되고, 1종 이상의 자기 분산성 수지 미립자가 더 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 수성 잉크.

- <33> 26. 상기 25항에 있어서, 상기 하전성 수지 의사 미립자를 구성하는 수지 성분과, 상기 1종 이상의 자기 분산성 수지 미립자를 구성하는 수지 성분이 1종 이상의 공통적인 단량체 성분을 포함하는 혼합물의 중합 생성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 수성 잉크.
- <34> 27. 상기 26항에 있어서, 1종 이상의 상기 하전성 수지 의사 미립자와 1종 이상의 상기 자기 분산성 수지 미립자를 구성하는 수지 성분이 1종 이상의 공통적인 단량체 성분을 포함하는 혼합물의 중합 생성물을 포함하는 수성 잉크.
- <35> 28. 색재와 상기 색재보다 작은 마이너스 하전성 수지 의사 미립자를 갖는 분산성 색재를 포함하는 수성 잉크이며, 상기 분산성 색재는 상기 색재와 상기 마이너스 하전성 수지 의사 미립자는 서로에 대해 고착되고, 상기 수성 잉크를 구성하는 수성 매체 중에서의 상기 분산성 색재의 표면 제타 전위의 평균값이 -80 mV 이상 -15 mV 이하이고, 그 분포가 표준 편차로 50 미만인 것을 특징으로 하는 수성 잉크.
- <36> 29. 색재와 상기 색재보다 작은 플러스 하전성 수지 의사 미립자를 갖는 분산성 색재를 포함하는 수성 잉크이며, 상기 분산성 색재는 상기 색재와 상기 플러스 하전성 수지 의사 미립자는 서로에 대해 고착되고, 상기 수성 잉크를 구성하는 수성 매체 중에서의 상기 분산성 색재의 표면 제타 전위의 평균값이 +10 mV 이상 +60 mV 이하, 그 분포가 표준 편차로 50 미만인 것을 특징으로 하는 수성 잉크.
- <37> 30. 상기 24항 내지 29항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분산성 색재를 구성하고 있는 색재가 안료이고, 상기 안료에 대한 잉크 중에 포함되는 전체 수지 성분의 비율(수지 질량/안료 질량=B/P)이 0.3 이상 4.0 이하의 범위인 수성 잉크.
- <38> 31. 상기 24항 내지 30항 중 어느 한 항에 기재된 수성 잉크를 포함하는 잉크 템크.
- <39> 32. 상기 24항 내지 30항 중 어느 한 항에 기재된 수성 잉크를 사용하여 잉크젯 기록 화상을 형성하기 위한 잉크젯 기록 장치.
- <40> 33. 상기 24항 내지 30항 중 어느 한 항에 기재된 수성 잉크를 사용하여 잉크젯 기록 장치에 의해 화상을 형성하는 잉크젯 기록 방법.
- <41> 34. 상기 24항 내지 30항 중 어느 한 항에 기재된 수성 잉크를 사용하고, 잉크젯 기록 장치를 사용하여 잉크젯 기록에 의해 형성된 화상.
- <42> 본 발명에 의하면, 색재 표면이 높은 관능기 밀도로 충분히 분산 안정화되고, 그 표면에 수지 성분이 존재하며, 색재로부터의 수지 성분의 이탈이 없는 분산성 색재, 및 상기 분산성 색재의 간편한 제조 방법이 제공된다.
- <43> 또한, 본 발명의 다른 효과로서, 기록 매체상에서의 속건성(速乾性)이 우수한 분산성 색재가 제공된다. 또한 본 발명의 다른 효과로서, 기록 매체상에서의 내찰파성이 우수한 분산성 색재가 제공되며, 다른 효과로서 잉크젯 기록 장치에서의 토출 특성이 우수한 분산성 색재가 제공된다.
- <44> 또한, 본 발명의 다른 효과로서, 기록 매체상에서의 발색성이 우수한 분산성 색재가 제공되며, 고 내지 중 pH 영역에서 안정적으로 사용할 수 있는 분산성 색재, 및 중 내지 저 pH 영역에서 안정적으로 사용할 수 있는 분산성 색재가 각각 제공되고, 추가로 이들의 간편한 제조 방법이 제공된다.
- <45> 또한, 본 발명의 다른 효과로서, 광택성 기록 매체상에서 광택성이 우수한 수성 잉크, 및 광택성 기록 매체상에서의 내찰파성이 우수한 수성 잉크가 각각 제공된다. 본 발명의 다른 효과로서, 장기 보존 안정성이 우수한 수성 잉크가 제공된다.
- <46> 본 발명에 의하면, 상기한 바와 같은 우수한 분산성 색재를 사용함으로써 잉크젯 기록 용도로서 충분한 토출 안정성이나 분산 안정성을 갖고, 높은 화상 품질 및 우수한 견뢰성을 가진 인자물을 제공하는 우수한 수성 잉크, 잉크 템크, 잉크젯 기록 장치, 잉크젯 기록 방법, 및 잉크젯 기록 화상이 제공된다.

### 실시예

- <151> 이어서, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명한다. 본 발명은 그 요지를 초과하지 않는 한, 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 중 "부" 또는 "%"는 특별한 언급이 없는 한 질량 기준이다.
- <152> <실시예 1>

<153> 실시예 1의 기록 잉크 1을 하기의 요령으로 제조하였다. 우선, 카본 블랙 10부, 글리세린 6부, 스티렌-아크릴 산계 수지 분산제 10부, 및 물 74부를 포함하는 조성의 혼합액을 가네다이 가고교사제의 샌드밀로 1,500 rpm에서 5 시간 분산시켜 안료 분산액 1을 얻었다. 샌드밀에서는 0.6 mm 직경의 지르코니아 비드를 사용하고, 포트 내의 충전율은 70 %로 하였다. 본 실시예에서 사용한 카본 블랙은, 미국 캐보트사로부터 시판되고 있는 Black Pearl 880(이하, BP880이라 약칭함)이고, 스티렌-아크릴산계 수지 분산제에는, 공중합비 70:30, Mw=8,000, 산가 170의 것을 사용하였다. 이러한 스티렌-아크릴산계 수지 분산제는 미리 물 및 상기한 산가에 상응하는 양의 수산화칼륨을 첨가하여 80 °C에서 교반하고, 수용액으로 만든 것을 사용하였다. 얻어진 안료 분산액 1은 평균 분산 입경 98 nm로 안정적으로 분산되어 있고, 다분산도 지수는 0.16이었다.

<154> 이어서, 상기에서 얻은 안료 분산액 1을 100부로 하고, 질소 분위기하에 70 °C로 가열한 상태에서 모터로 교반하면서 하기의 혼합액을 서서히 적하하여 첨가하고, 5 시간 중합을 행하였다. 상기 혼합액은 메타크릴산메틸 5.5부, 아크릴산 0.5부, 수산화칼륨 0.12부, 과황산칼륨 0.05부와 물 20부를 포함한다. 얻어진 분산액을 물로 10배 희석하고, 5,000 rpm에서 10분간 원심 분리를 행하여 응집 성분을 제거하였다. 그 후, 추가로 12,500 rpm, 2 시간의 조건으로 원심 분리함으로써 정제하여 침강물인 분산성 색재 (1)을 얻었다.

<155> 이 분산성 색재 (1)을 물에 분산하고, 12,000 회전, 60분간 원심 분리를 행하고, 침강물을 물에 재분산시키고 건조시키고, 주사형 전자 현미경 JSM-6700(닛본 덴시 하이테크(주)제)으로 5만 배율로 관찰하였더니, 상기 분산성 색재 (1)은 수지 미립자가 카본 블랙의 표면에 고착하고 있는 상태가 관찰되었다. 또한, 다른 실시예에서 제조된 색재에 대해서도, 상기와 마찬가지의 수법으로 색재의 형태를 확인하였다.

<156> 상기에서 얻은 분산성 색재 (1)이 잉크 중에 4 % 농도로 포함되도록 하고, 이것에 하기의 조성의 성분을 혼합하며, 세공 크기가 2.5미크론인 막 필터로 가압 여과하여 본 실시예의 기록용 잉크 1을 제조하였다.

<157> · 글리세린 7부

<158> · 디에틸렌글리콜 5부

<159> · 트리메틸올프로판 7부

<160> · 아세틸레놀 EH(상품명: 가와켄화인케미칼사제) 0.2부

<161> · 이온 교환수 잔부

<162> <실시예 2>

<163> 실시예 1에서 제조한 것과 마찬가지의 안료 분산액 1을 100부 사용하고, 질소 분위기하에 70 °C로 가열한 상태에서, 모터로 교반하면서 하기의 혼합액을 서서히 적하하고 첨가하여 8 시간 중합을 행하였다. 상기에서 사용한 혼합액은, 스티렌 5.7부, 아크릴산 0.3부, 수산화칼륨 0.07부, 과황산칼륨 0.05부와 물 20부를 포함한다. 중합 후, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 원심 분리로 정제를 행하여 분산성 색재 2를 얻었다. 또한, 실시예 1과 마찬가지로 하여 상기에서 얻어진 분산성 색재 2를 잉크 중에 4 % 농도로 포함하는 본 실시예의 기록용 잉크 2를 제조하였다.

<164> <실시예 3>

<165> 실시예 1에서 제조한 것과 마찬가지의 안료 분산액 1을 100부 사용하고, 질소 분위기하에 70 °C로 가열한 상태에서 모터로 교반하면서 하기의 혼합액을 서서히 적하하고 첨가하여 6 시간 중합을 행하였다. 상기에서 사용한 혼합액은, 메타크릴산메틸 5.7부, 아크릴산 0.3부, 수산화칼륨 0.07부, 과황산칼륨 0.05부와 물 20부를 포함한다. 중합 후, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 원심 분리로 정제를 행하여 분산성 색재 3을 얻었다.

<166> 또한, 상기한 중합에서 100부의 안료 분산액 1 대신에 실시예 1에서 사용한 스티렌-아크릴산계 수지 분산제와 동일한 양의 수산화칼륨 2 % 수용액을 100부 사용한 것 이외에는 상기와 마찬가지로 하여 중합을 행한 후, 20,000 회전, 1 시간의 조건으로 하는 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 원심 분리로 정제를 행하여 수지 미립자 B1을 얻었다.

<167> 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 잉크 중에 상기에서 얻어진 분산성 색재 3을 4 % 농도로 포함하고, 추가로 상기에서 제조한 수지 미립자 B1을 1.2 % 농도로 포함하는 본 실시예의 기록용 잉크 3을 제조하였다.

<168> <실시예 4>

<169> 실시예 1에서 제조한 것과 마찬가지의 안료 분산액 1을 100부 사용하고, 질소 분위기하에 70 °C로 가열한 상태

에서 모터로 교반하면서 하기의 혼합액을 서서히 적하하고 첨가하여 6 시간 중합을 행하였다. 상기에서 사용한 혼합액은 메타크릴산벤질 4.5부, 아크릴산부틸 1.2부, 아크릴산 0.3부, 수산화칼륨 0.07부, 과황산칼륨 0.05부와 물 20부를 포함한다. 중합 후, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 원심 분리로 정제를 행하여 분산성 색재 4를 얻었다.

<170> 얻어진 분산성 색재 4에 대해서, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 관찰하였더니 상기 분산성 색재 4에서도 수지 미립자가 카본 블랙의 표면에 고착하고 있는 모습이 관찰되었지만, 실시예 1의 경우에 비해 융합한 부분이 많다는 것을 확인할 수 있었다.

<171> 또한, 상기한 중합에서 실시예 3에서 수지 미립자 B1을 얻은 것과 마찬가지로 100부의 안료 분산액 1을 대체하고 중합하고, 원심 분리에 의한 정제를 행하여 수지 미립자 B2를 얻었다. 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 잉크 중에 상기에서 얻어진 분산성 색재 4를 4 % 농도로 포함하고, 추가로 상기에서 제조한 수지 미립자 B2를 1.2 % 농도로 포함하는 본 실시예의 기록용 잉크 4를 제조하였다.

<172> <실시예 5>

<173> 실시예 1에서 제조한 것과 마찬가지의 안료 분산액 1을 100부 사용하고, 질소 분위기하에 50 °C로 가열한 상태에서 모터로 교반하면서 하기의 혼합액을 서서히 적하하고 첨가하여 5 시간 중합을 행하였다. 상기에서 사용한 혼합액은 아크릴산부틸 6부, 과황산칼륨 0.05부, 과황산칼륨과 동일한 물의 티오황산나트륨과 물 20부를 포함한다. 중합 후, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 원심 분리로 정제를 행하여 분산성 색재 5를 얻었다.

<174> 얻어진 분산성 색재 5에 대해서, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 관찰을 행하였더니 상기 분산성 색재 5에서도 수지 미립자가 카본 블랙의 표면에 고착하고 있는 모습이 관찰되었지만, 실시예 1의 경우에 비해 융합한 부분이 많다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 1과 마찬가지로 하여 상기에서 얻어진 분산성 색재 5를 잉크 중에 4 % 농도로 포함하는 본 실시예의 기록용 잉크 5를 제조하였다.

<175> <실시예 6>

<176> 실시예 1에서 제조한 것과 마찬가지의 안료 분산액 1을 100부 사용하고, 질소 분위기하에 70 °C로 가열한 상태에서 모터로 교반하면서 하기의 혼합액을 서서히 적하하고 첨가하여 5 시간 중합을 행하였다. 상기에서 사용한 혼합액은 메타크릴산메틸 17.2부, p-스티렌술폰산나트륨 0.8부, 과황산칼륨 0.05부와 물 20부를 포함한다. 중합 후, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 원심 분리로 정제를 행하여 분산성 색재 6을 얻었다. 또한, 실시예 1과 마찬가지로 하여 상기에서 얻어진 분산성 색재 6을 잉크 중에 4 % 농도로 포함하는 본 실시예의 기록용 잉크 6을 제조하였다.

<177> <실시예 7>

<178> 본 실시예에 관한 기록 잉크 7을 하기의 요령으로 제조하였다. 우선, 카본 블랙 10부, 글리세린 6부, 스티렌-아크릴산디메틸아미노에틸 공중합 양이온성 분산제 10부, 및 물 74부를 포함하는 조성의 혼합액을 가네다이 가코교사제의 샌드밀로 1,500 rpm에서 5 시간 분산하여 안료 분산액 2를 얻었다. 샌드밀에서는 0.6 mm 직경의 자르코니아 비드를 사용하고, 포트내의 충전율은 70 %로 하였다. 본 실시예에서 사용한 카본 블랙은 실시예 1에서 사용한 것과 마찬가지인 BP880이며, 스티렌-아크릴산디메틸아미노에틸 공중합 양이온성 분산 수지로는 공중합비 70:30, Mw=8,000, 아민가 170의 것을 사용하였다. 상기 분산 수지는, 미리 물 및 아민가보다도 약간 과잉의 아세트산을 첨가하고 80 °C에서 교반하여 수용액으로 만든 것을 사용하였다. 얻어진 안료 분산액 2는 평균 분산 입경 105 nm로 안정적으로 분산되어 있고, 다분산도 지수는 0.18이었다.

<179> 이어서, 상기에서 얻은 안료 분산액 2를 90부, 질소 분위기하에 55 °C로 가열한 상태에서 모터로 교반하면서, 하기의 혼합액을 서서히 적하하고 첨가하여 7 시간 중합을 행하였다. 사용한 혼합액은 메타크릴산벤질 4.2부, 아크릴산디메틸아미노에틸 1.8부, V-50(와코준야쿠 고교사제) 0.3부와 물 20부를 포함한다. 얻어진 분산액을 물로 10배 회석하고, 5,000 rpm에서 10분간 원심 분리를 행하여 응집 성분을 제거하였다. 그 후, 추가로 12,500 rpm, 2 시간의 조건으로 원심 분리함으로써 정제하여 침강물인 분산성 색재 7을 얻었다. 또한, 실시예 1과 마찬가지로 하여 상기에서 얻어진 분산성 색재 7을 사용하고, 실시예 1과 마찬가지의 처방으로 조합, 여과를 행하여 잉크 중에 분산성 색재 7을 4 % 농도로 포함하는 본 실시예의 기록용 잉크 7을 제조하였다.

<180> <실시예 8>

<181> 본 실시예에 관한 기록 잉크 8을 하기의 요령으로 제조하였다. 우선, 색재로서 피그먼트 블루(PB) 15:3(클라이언트사제)를 10부, 글리세린 6부, 스티렌-아크릴산계 분산제 10부, 물 74부를 포함하는 조성을 갖는 혼합액을

가네다이 가코교사제의 샌드밀로 1,500 rpm, 5 시간 분산하여 안료 분산액 3을 얻었다. 샌드밀에서는 0.6 mm 직경의 지르코니아 비드를 사용하고, 포트내의 충전율은 70 %로 하였다. 분산제로서 사용한 스티렌-아크릴 수지는 공중합비 70:30, Mw=8,000, 산가 170의 것을 사용하였다. 얻어진 안료 분산액 3은 평균 분산 입경 108 nm로 안정적으로 분산되어 있고, 다분산도 지수는 0.14였다.

<182> 이어서, 상기에서 얻은 안료 분산액 3을 100부 사용하고, 질소 분위기하에 70 °C로 가열한 상태에서 모터로 교반하면서 하기 조성의 혼합액을 서서히 적하하고 첨가하며 중합을 행하였다. 상기에서 사용한 혼합액은 메타크릴산메틸 5.7부, 아크릴산 0.3부, 수산화칼륨 0.07부, 과황산칼륨 0.05부와 물 20부를 포함한다. 상기한 바와 같이 하여 5 시간에 걸쳐 중합한 후, 얻어진 분산액을 물로 10배로 희석하고, 5,000 rpm에서 10분간 원심 분리를 행하여 응집 성분을 제거한 후, 추가로 12,500 rpm, 2 시간의 조건으로 원심 분리함으로써 정제하여 침강물인 분산성 색재 8을 얻었다. 또한, 실시예 1과 마찬가지로 하여 상기에서 얻어진 분산성 색재 8을 사용하고, 실시예 1과 마찬가지의 처방으로 조합, 여과를 행하여 잉크 중에 분산성 색재 8을 3.5 % 농도로 포함하는 본 실시예의 기록용 잉크 8을 제조하였다.

<183> <실시예 9>

<184> 본 실시예에 관한 기록 잉크 9를 하기의 요령으로 제조하였다. 우선, 색재로서 피그먼트 엘로우(PY) 180(클라이언트사제)을 10부, 글리세린 6부, 스티렌-아크릴산제 분산제 10부, 물 74부를 포함하는 조성을 갖는 혼합액을 가네다이 가코교사제의 샌드밀로 1,500 rpm, 5 시간 분산하여 안료 분산액 4를 얻었다. 샌드밀에서는 0.6 mm 직경의 지르코니아 비드를 사용하고, 포트내의 충전율은 70 %로 하였다. 분산제로서 사용한 스티렌-아크릴 수지는 공중합비 70:30, Mw=8,000, 산가 170의 것을 사용하였다. 얻어진 안료 분산액 4는 평균 분산 입경 126 nm로 안정적으로 분산되어 있고, 다분산도 지수는 0.16이었다.

<185> 이어서, 상기 안료 분산액 4를 100부 사용하고, 질소 분위기하에 70 °C로 가열한 상태에서 모터로 교반하면서 하기 조성의 혼합액을 서서히 적하하고 첨가하며 중합을 행하였다. 상기 혼합액은 메타크릴산메틸 5.7부, 아크릴산 0.3부, 수산화칼륨 0.07부, 과황산칼륨 0.05부와 물 20부를 포함한다. 상기한 바와 같이 하여 5 시간에 걸쳐 중합한 후, 얻어진 분산액을 물로 10배 희석하고, 5,000 rpm에서 10분간 원심 분리를 행하여 응집 성분을 제거한 후, 추가로 12,500 rpm, 2 시간의 조건으로 원심 분리함으로써 침강물인 분산성 색재 9를 얻었다.

<186> 상기에서 얻어진 분산성 색재 9를 사용하여, 실시예 1과 마찬가지의 처방으로 조합, 여과를 행하고 잉크 중에 분산성 색재 9를 3.5 % 농도로 포함하는 본 실시예의 기록용 잉크 9를 제조하였다.

<187> <실시예 10>

<188> 본 실시예에 관한 기록 잉크 10을 하기의 요령으로 제조하였다. 우선, 색재로서 피그먼트 레드(PR) 122(시바·스페셜티 케미컬즈사제)를 10부, 글리세린 6부, 스티렌-아크릴산제 분산제 10부, 물 74부를 포함하는 조성을 갖는 혼합액을 가네다이 가코교사제의 샌드밀로 1,500 rpm, 5 시간 분산하여 안료 분산액 5를 얻었다. 샌드밀에서는 0.6 mm 직경의 지르코니아 비드를 사용하고, 포트내의 충전율은 70 %로 하였다. 분산제로서 사용한 스티렌-아크릴 수지는 공중합비 70:30, Mw=8,000, 산가 170의 것을 사용하였다. 얻어진 안료 분산액 5는 평균 분산 입경 96 nm로 안정적으로 분산되어 있고, 다분산도 지수는 0.13이었다.

<189> 이어서, 상기 안료 분산액 5를 100부 사용하고, 질소 분위기하에 70 °C로 가열한 상태에서 모터로 교반하면서 하기 조성의 혼합액을 서서히 적하하고 첨가하며 중합을 행하였다. 상기 혼합액은 메타크릴산메틸 5.7부, 아크릴산 0.3부, 수산화칼륨 0.07부, VA-057(와코준야쿠 고교사제) 0.05부와 물 20부를 포함한다. 상기한 바와 같이 하여 5 시간에 걸쳐 중합한 후, 얻어진 분산액을 물로 10배 희석하고, 5,000 rpm에서 10분간 원심 분리를 행하여 응집 성분을 제거한 후, 추가로 12,500 rpm, 2 시간의 조건으로 원심 분리함으로써 침강물인 분산성 색재 10을 얻었다.

<190> 상기에서 얻어진 분산성 색재 10을 사용하고, 실시예 1과 마찬가지의 처방으로 조합, 여과를 행하여 잉크 중에 분산성 색재 10을 3.5 % 농도로 포함하는 본 실시예의 기록용 잉크 10을 제조하였다.

<191> [분산성 색재의 특성]

<192> 상기한 실시예 1 내지 10에서 얻은 각 분산성 색재에 대해서, 각각 하기에 설명한 방법으로 관찰 및 각종 물성을 측정하여 얻어진 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<193> [수지 미립자의 고착·점재성]

- <194> 각 분산성 색재를 물에 분산하여 건조시키고, 주사형 전자 현미경 JSM-6700(닛본 텐시 하이테크(주)제)으로 5만 배율로 관찰하여, 색재에 수지 미립자가 고착하고 있는 상태, 및 고착하고 있는 수지 미립자의 성상을 하기와 같이 평가하였다.
- <195> -수지 미립자의 고착 상태-
- <196> ○: 수지 미립자가 고착하고 있는 상태를 확인할 수 있었다.
- <197> ×: 수지 미립자가 고착하고 있는 상태를 확인할 수 없었다.
- <198> -수지 미립자의 점재성-
- <199> ○: 관찰시, 수지 미립자가 점재하고 있는 것을 확인할 수 있었다.
- <200> ×: 관찰시, 수지 미립자가 국부적으로 존재하거나 불균일하게 고착하고 있는 상태를 볼 수 있었다.
- <201> [분산 안정성]
- <202> 각 분산성 색재의 5 % 수분산액을 순수로 10배 회석하고, 분획 분자량 50,000의 한외 여과 필터를 사용하여 본래의 농도가 될 때까지 농축한 후, 농축액을 원심 분리 장치로 12,000 회전, 2 시간의 조건으로 분리하였다. 분리된 침강물을 취출하여 순수에 재분산시키고, 육안으로 균일하게 분산하고 있는 것, 및 후술하는 동적 광산란법으로 측정한 평균 입경이 조작전 입경의 2배 이내인 것을 확인하여, 하기의 기준으로 평가하였다.
- <203> ○: 조건을 충족한 것.
- <204> ×: 조건을 충족하지 않은 것.
- <205> [장기 보존 안정성]
- <206> 장기 보존 안정성은, 유리제의 샘플병 중에 각 분산성 색재를 수성 분산액의 상태로 넣고, 밀폐 상태로 60 °C에서 1개월 방치한 후 분산 상태를 육안으로 판단하였다. 평가 기준은 이하와 같다.
- <207> A: 고형분의 응집 · 침강이 나타나지 않음
- <208> B: 고형분의 침강이 약간 나타나지만, 가볍게 흔들면 본래의 균일한 분산 상태로 되돌아감
- <209> C: 고형분의 응집 · 침강이 나타나고, 가볍게 흔들더라도 균일하게 되지 않음
- <210> [평균 입경]
- <211> 각 분산성 색재를 오오쓰까 텐시(주)제 ELS-8000을 사용하여 동적 광산란법으로 측정하고, 큐무란트 평균값을 평균 입경으로 하였다.
- <212> 유리 전이 온도:  $T_g$ (°C)
- <213> 각 분산성 색재에 고착하고 있는 수지 미립자의 유리 전이 온도는 분산성 색재를 건조시킨 것을 시료로 하고, 메틀러 · 톨레도(Mattler · Toledo)사제 DSC822e에서 0.5 °C/분의 승온 속도로 측정하였다.
- <214> [표면 관능기 밀도]
- <215> 각 분산성 색재의 표면 관능기 밀도를 다음과 같이 구하였다. 색재의 수분산액에 매우 과잉량의 염산(HCl)을 첨가하고, 원심 분리 장치로 20,000 rpm, 1 시간의 조건으로 침강한 것을 순수에 재분산시키며, 고형분률을 구하여 침강물을 침강하고, 기지량의 탄산수소나트륨을 첨가하여 교반한 분산액을 추가로 원심 분리 장치에서 80,000 rpm, 2 시간의 조건으로 침강시켰다. 상청액을 침강하고, 0.1 N HCl 수용액으로 중화 적정으로부터 구한 중화량에서 탄산수소나트륨의 기지량 및 순수를 측정한 블랭크값을 빼고, 표면 관능기 밀도를 산출하였다. 극성기로서 양이온성기를 갖는 것이 분명한 경우에는, 같은 수법으로 HCl 수용액 대신에 수산화나트륨(NaOH)을 사용하고, 탄산수소나트륨 대신에 염화암모늄을 사용하여 구하였다.
- <216> [표면 에너지]
- <217> 각 분산성 색재를 건조하고, 분쇄한 것을 칼럼에 채워 서피스 · 메저먼트 · 시스템사제 인버스 · 가스 · 크로마토그래프로 헥탄, 헬륨, 클로로포름, 에탄올, 아세톤 프로브 가스를 사용하여 각각 측정하고, 각 유지 시간의 플로트를 외삽함으로써 구하였다. 표 1에 실시에 1 내지 8의 잉크의 조성 및 평가 결과를 나타내었고, 표 1 중 MMA는 메타크릴산메틸, AAc는 아크릴산, St는 스티렌, BzMA는 메타크릴산벤질, BA는 아크릴산부틸, NaSS는 p-스

티렌술폰산나트륨 및 DMAEA는 아크릴산디메틸아미노에틸, KPS는 과황산칼륨을 나타내고, NaTSF 티오황산나트륨을 각각 나타낸다.

<218> [수성 잉크젯 기록용 잉크의 평가 방법 및 평가 결과]

상술한 방법으로 얻은 각 기록용 잉크를 사용하고, 잉크 특성의 평가를 이하와 같이 행하였다. 또한, 잉크젯 기록 장치에서 기록 매체에 인자를 행하고, 얻어진 화상에 대해서 평가하였다. 사용한 잉크젯 기록 장치로는, 캐논 가부시끼가이샤에서 시판되고 있는 BJ S600을 사용하여 화상을 형성하였다. 그리고, 인자한 인자물의 광학 농도(OD), 선명도, 내찰과성, 내마커성, 상온 보존 안정성 및 토출 안정성을 이하와 같이 하여 평가하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

<220> [수지 질량/안료 질량(B/P)]

B/P의 값은 시차 열 중량 측정법에 의해서 구하였다. 얻어진 잉크를 건조시킨 것을 시료라 하고, 메틀러 · 틀레이도사제 TGA/SDTA851로 측정, 산출하였다.

<222> [표면 제타 전위(ζ 전위)]

<223> 실시예 1에 기재된 잉크 처방으로부터, 분산성 색재 및 수지 미립자를 제거한 수계 용매에서 각 분산성 색재를 10만배 정도로 희석하고, 마이크로테크 · 니치온사제 ZEECOM에서 입자 100개분에 대해 셀의 고정면에서의 ζ 전위의 값을 측정하고, 그 평균값을 각 색재의 ζ 전위라 하였다. 또한, 100개 측정한 각각의 값의 표준 편차를 구하였다.

<224> [광학 농도(OD)]

<225> 각 기록용 잉크를 사용하여 캐논 PPC 용지에 Bk(black) 텍스트를 인자한 후, 1일 경과한 인자물의 광학 농도(OD)를 측정하고, 하기의 기준으로 평가하였다. 단, 실시예 8에 대해서는 Bk 텍스트 대신에 시안(cyan) 텍스트를 인자하고, 블랙 대신에 시안의 광학 농도를 측정하여 OD가 1.0 이상인 경우를 A로서 평가하였다.

A: 인자물의 OD가 1.3 이상.

B: 인쇄물의 OD가 0.8 이상 1.3 미만.

C: 인쇄물의 OD가 0.8 미만.

<229> [내찰과성]

<230> 인자물의 내찰과성은 인자 부분을 40 g/cm<sup>2</sup>의 압력을 가한 실본지(silbon paper)로 5회 문지르고, 인자 부분의 흐트러짐을 육안으로 관찰하여, 하기의 기준으로 평가하였다.

A: 마찰에 의한 인자의 흐트러짐이나 백색부의 오염이 없다.

B: 마찰에 의한 인자의 흐트러짐이나 백색부의 오염이 거의 없어 걱정되지 않는다.

C: 마찰에 의해 인자가 크게 흐트러짐되고, 백색부에 오염이 나타난다.

<234> [내마커성]

<235> 인자물의 내마커성은, 인자 부분을 형광 황색 마커펜(지브라 · 옵텍스)으로 1회 덧칠하고, 인자 부분의 흐트러짐을 육안으로 관찰하여, 하기의 기준으로 평가하였다.

A: 덧칠한 부분에서 인자의 흐트러짐이 없다.

B: 덧칠한 부분에서 인자의 흐트러짐이 적고, 펜끝이 거의 오염되어 있지 않다.

C: 덧칠한 부분의 인자의 흐트러짐이 크고, 펜끝에 색이 붙는다.

<239> [장기 보존 안정성]

<240> 보존 안정성은 유리제의 샘플병 중에 각 잉크를 넣고, 그 상태로 실온에서 1개월 방치한 후 잉크 중의 분산 상태를 육안으로 판단하였다. 평가 기준은 이하와 같다.

A: 고형분의 응집 · 침강이 나타나지 않는다.

B: 고형분의 침강이 약간 나타나지만, 가볍게 흔들면 본래의 균일한 분산 상태로 되돌아간다.

<243> C: 고형분의 응집·침강이 나타나고, 가볍게 흔들더라도 균일해지지 않는다.

<244> [토출 안정성]

<245> 토출 안정성은 특정한 Bk 텍스트를 연속으로 100매 인자하고, 초기의 인자물과 마지막 인자물을 비교하여 육안으로 판단하였다.

<246> A: 줄무늬, 얼룩 등이 없고, 초기와 마지막의 차이가 없다.

<247> B: 약간의 줄무늬, 얼룩, 주름이 있지만, 문제없이 인자할 수 있다.

<248> C: 큰 품질 저하가 나타나거나, 인자할 수 없게 된다.

<249> 표 1에 나타낸 바와 같이, 어느 실시예에서도 관찰 결과는 양호하고, 분산 안정성이 양호한 색재가 얻어진다는 것이 확인되었다. 또한, 표 2에 나타낸 바와 같이 어느 기록 잉크에서도 우수한 인자 성능을 나타내었지만, 표면 관능기 밀도가 낮은 분산성 색재 5를 사용하여 잉크 중에서의 3 전위도 낮았던 실시예 5에서는, 장기 보존 안정성 및 토출 안정성에서 다른 실시예보다 조금 떨어지고 있었다. 또한, 내찰파성의 관점에서는 동일한 단량체 종류로부터 합성된 분산성 색재를 포함하는 기록 잉크 1에 비해 자기 자기 분산성의 수지 미립자 B를 첨가한 실시 예 3이 우수한 특성을 나타내었다.

**표 1**

분산성 색재 1~10의 물성 및 평가 결과										
	분산성 색재 1 BP880	분산성 색재 2 BP880	분산성 색재 3 BP880	분산성 색재 4 BP880	분산성 색재 5 BP880	분산성 색재 6 BP880	분산성 색재 7 BP880	분산성 색재 8 PB15-3	분산성 색재 9 PF180	분산성 색재 10 PR122
분산제의 산기	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170
원료 단량체 종류	MMA AAc	S t AAc	MAA BA AAc	BA	MAA NaSS	BzMA DMAEA	MAA AAc	MAA AAc	MAA AAc	MAA AAc
각 단량체의 주입비	5.5 0.5	5.7 0.3	5.7 0.3	4.5 1.2 0.3	6	17.2 0.8	4.2 1.8	5.7 0.3	5.7 0.3	5.7 0.3
전체 단량체의 양	6	6	6	6	6	18	6	6	6	6
개시제	KPS	KPS	KPS	KPS	KPS/NaTS	KPS	V-50	KPS	KPS	V-057
관찰 결과	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
점계성	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
분산 안정성	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
평균 분산 입경 [nm]	126	118	123	134	121	135	130	121	141	101
T <sub>g</sub> [°C]	105	110	105	30	-15	115	95	105	105	105
표면 관능기 밀도 [μm <sup>2</sup> /g]	370	290	342	321	87	274	272	286	292	261
표면 에너지 [mJ/m <sup>2</sup> ]	45.8	40.2	45.2	32.7	22.5	46.5	38.5	43.7	46.8	44.1
장기 보존 안정성	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A

MMA : 메티크릴산 메틸, AAc : 아크릴산, St : 스티렌,

BzMA : 메티크릴산 벤질, BA : 아크릴산 부틸,

NaTS : 티오페신 나트륨, NaSS : p-스티렌슬론산 나트륨,

DMAEA : 아크릴산 디메틸 아미노에일

<250>

표 2

기록잉크 1~10의 물성 및 인자 평가 결과										
	기록 임크 1	기록 임크 2	기록 임크 3	기록 임크 4	기록 임크 5	기록 임크 6	기록 임크 7	기록 임크 8	기록 임크 9	기록 임크 10
분산성 색재	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
원료 단량제 종류	MMA AAc	St AAc	BA AAc	BzMA BA AAc	BA	MMA NsSS	BzMA DMAEA	MMA AAc	MMA AAc	MMA AAc
점재성	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
수지 미립자	-	-	BA AAc	BzMA BA AAc	-	-	-	-	-	-
T <sub>g</sub> [°C]	105	110	105	30	-15	115	95	105	105	105
수지량의 비 B/P	0.2	0.2	0.5	0.5	0.4	0.8	0.4	0.3	0.4	0.3
경진위 [m]	-30	-25	-28	-26	-12	-31	18	-28	-30	-26
경진위 표준 편차	35	37	35	38	25	33	42	32	28	25
표면 에너지 [mJ/m <sup>2</sup> ]	45.8	40.2	45.2	32.7	22.5	46.5	38.5	43.7	46.8	44.1
화상 농도 (OD)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
내갈파성	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A
네마카성	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
장기 보존 안정성	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
토출 안정성	A	A	A	A	B	A	B	A	A	A

MMA : 메타크릴산 베틸, AAc : 아크릴산, St : 스티렌,

BzMA : 메타크릴산 벤질, BA : 아크릴산 부틸,

NsSS : p-스티렌су폰산 낙트륨,

DMAEA : 아크릴산 디메틸 아미노에틸

&lt;251&gt;

&lt;실시예 11&gt;

&lt;253&gt;

실시예 1에서 제조한 것과 마찬가지의 안료 분산액 1을 100부 사용하고, 질소 분위기하에 70 °C로 가열한 상태에서 모터로 교반하면서 하기 조성의 혼합액을 서서히 적하하고 첨가하며 중합을 행하였다. 사용한 혼합액은 스티렌 4.28부, 메타크릴산히드록시에틸 1.42부, 아크릴산 0.3부, 수산화칼륨 0.07부, 과황산칼륨 0.05부와 물 20부를 포함한다. 상기한 바와 같이 하여 5 시간에 걸쳐 중합한 후, 분산액을 물로 10배 희석하고, 500 rpm에서 10 분간 원심 분리를 행하여 응집 성분을 제거한 후, 추가로 12,500 rpm, 2 시간의 조건으로 원심 분리함으로써 정제하여 침강물인 분산성 색재 11을 얻었다. 또한, 실시예 1과 마찬가지의 처방으로 조합, 여과하여 상기에서 얻어진 분산성 색재 11을 잉크 중에 4 % 농도로 포함하는 본 실시예의 기록용 잉크 11을 제조하였다.

&lt;254&gt;

&lt;실시예 12&gt;

&lt;255&gt;

실시예 1에서 제조한 것과 마찬가지의 안료 분산액 1을 100부 사용하고, 질소 분위기하에 70 °C로 가열한 상태에서 모터로 교반하면서 하기 조성의 혼합액을 서서히 적하하고 첨가하며 중합을 행하였다. 사용한 혼합액은 메타크릴산에틸 45.6부, 아크릴산 2.4부, 수산화칼륨 0.6부, 과황산칼륨 0.1부와 물 20부를 포함한다. 상기한 바와 같이 하여 5 시간에 걸쳐 중합한 후, 실시예 9와 동일하게 하여 원심 분리함으로써 정제하여 분산성 색재 12를 얻었다. 또한, 실시예 1과 마찬가지의 처방으로 조합, 여과하여 상기에서 얻어진 분산성 색재 12를 잉크 중에 4 % 농도로 포함하는 본 실시예의 기록용 잉크 12를 제조하였다.

&lt;256&gt;

&lt;실시예 13&gt;

&lt;257&gt;

실시예 1에서 제조한 것과 마찬가지의 안료 분산액 1을 100부 사용하고, 질소 분위기하에 70 °C로 가열한 상태에서 모터로 교반하면서 하기 조성의 혼합액을 서서히 적하하고 첨가하며 중합을 행하였다. 사용한 혼합액은 메타크릴산벤질 5.7부, 아크릴산 0.3부, 수산화칼륨 0.07부, 과황산칼륨 0.01부와 물 20부를 포함한다. 상기한 바와 같이 하여 5 시간에 걸쳐 중합한 후, 실시예 1과 마찬가지의 조건으로 원심 분리함으로써 정제하여 침강물인 분산성 색재 13을 얻었다. 또한, 실시예 1과 마찬가지의 처방으로 조합, 여과하여 상기에서 얻어진 분산성 색재 13을 잉크 중에 4 % 농도로 포함하는 본 실시예의 기록용 잉크 13을 제조하였다.

&lt;258&gt;

&lt;실시예 14&gt;

&lt;259&gt;

실시예 1에서 제조한 것과 마찬가지의 안료 분산액 1을 100부 사용하고, 질소 분위기하에 70 °C로 가열한 상태에서 모터로 교반하면서 하기 조성의 혼합액을 서서히 적하하고 첨가하며 중합을 행하였다. 사용한 혼합액은 메타크릴산메틸 10부, 아크릴산 8부, 수산화칼륨 1.9부, 과황산칼륨 0.05부와 물 20부를 포함한다. 상기한 바

와 같이 하여 7 시간에 걸쳐 중합한 후, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 원심 분리로 정제를 행하여 분산성 색재 14를 얻었다. 또한, 실시예 1과 마찬가지의 처방으로 조합, 여과하여 상기에서 얻어진 분산성 색재 14를 잉크 중에 4 % 농도로 포함하는 본 실시예의 기록용 잉크 14를 제조하였다.

&lt;260&gt; &lt;실시예 15&gt;

<261> 실시예 1에서 제조한 것과 마찬가지의 안료 분산액 1을 100부 사용하고, 질소 분위기하에 70 °C로 가열한 상태에서 모터로 교반하면서 하기 조성의 혼합액을 서서히 적하하고 첨가하며 중합을 행하였다. 사용한 혼합액은 메타크릴산벤질 4.5부, 아크릴산부틸 1.2부, 아크릴산 0.3부, 수산화칼륨 0.07부, 과황산칼륨 0.05부와 물 20부를 포함한다. 상기한 바와 같이 하여 5 시간에 걸쳐 중합한 후, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 원심 분리로 정제를 행하여 분산성 색재 15를 얻었다.

<262> 또한, 상기한 중합에서 100부의 안료 분산액 1 대신에 실시예 1에서 사용한 스티렌-아크릴산계 수지 분산제와 동일한 양의 수산화칼륨 2 % 수용액을 100부 사용한 것 이외에는 상기와 마찬가지로 하여 중합을 행한 후, 20,000 회전, 1 시간의 조건으로 하는 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 원심 분리로 정제를 행하여 수지 미립자 B3을 얻었다.

<263> 그리고, 실시예 1과 마찬가지로 하여 잉크 중에 상기에서 얻어진 분산성 색재 15를 4 % 농도로 포함하고, 추가로 상기에서 제조한 수지 미립자 B3을 19.2 % 농도로 포함하는 본 실시예의 기록용 잉크 15를 제조하였다.

&lt;264&gt; [각 기록용 잉크의 물성 및 평가]

<265> 상기한 실시예 11 내지 15에서 얻은 각 분산성 색재에 대해서, 실시예 1 내지 10에서 행한 것과 마찬가지의 방법으로 각종 관찰 및 물성 측정을 행한 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 표 3 중 St는 스티렌, HEMA는 메타크릴산히드록시에틸, AAc는 아크릴산, EMA는 메타크릴산에틸, MAc은 메타크릴산, BzMA는 메타크릴산벤질, MMA는 메타크릴산메틸, BA는 아크릴산부틸, KPS는 과황산칼륨을 나타낸다.

<266> 또한, 각 기록용 잉크에 대해서 실시예 1 내지 10에서 행한 것과 마찬가지의 항목에 대해서 인자 평가를 행하였다. 또한, 실시예 11 내지 15에서 다음과 같은 인자 평가를 행하였다.

&lt;267&gt; [속건성]

<268> 실시예 1 내지 10과 마찬가지로 인자를 행하고, 인자 종료 1분 후에 손가락으로 인자 부분을 문질러 인자 부분의 오염을 하기의 기준으로 평가하였다.

A: 백지 부분의 오염이 거의 없다.

B: 백지 부분이 약간 오염되지만, 문자 인식에는 문제가 없다.

C: 인자의 흐트러짐이 발생하고, 백지 부분이 명백히 오염된다.

&lt;272&gt; [내수성]

<273> 실시예 1 내지 10과 마찬가지로 인자한 인자물을 인자면을 위로 하고 수평면에서 45도의 각도로 기울여 20 cm의 높이에서 스포이드를 사용하여 1 ml의 물을 Bk 텍스트 인자부에 떨어뜨렸다. 이 때, 인자의 번지는 정도를 하기의 기준으로 평가하였다.

A: 인자의 번짐이 거의 나타나지 않는다.

B: 약간 인자의 번짐이 나타나지만, 백지 부분에는 거의 흔적이 없다.

C: 인자 부분에서 색이 흐르고, 백지 부분에 흔적이 나타난다.

<277> 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

<278> 표 2에, 실시예 11 내지 15의 잉크의 조성, 물성 및 평가 결과를 나타내었다.

<279> 표 2에 나타낸 바와 같이, 어느 실시예에서도 관찰 결과는 양호하고, 단독 분산성을 가진 색재가 얻어진다는 것이 확인되었지만, 실시예 13의 잉크는 안료 표면에 수지가 비교적 집합하여 존재하는 부분이 많아 점재성이 부족하였다. 또한, 어느 기록 잉크에서도 우수한 인자 성능을 나타내었지만, 표면 에너지가 높은 실시예 11에서는 속건성 및 내수성에서 다른 실시예보다 조금 떨어지고 있었다. 또한, 수지 미립자의 점재성이 부족한 실시예 13에서는 화상 농도, 속건성, 및 토출 안정성에서 다른 실시예보다 약간 떨어지는 결과가 나타났다. 또한,

표면 관능기 밀도가 높은 실시예 14에서는 충분한 화상 농도와 토출 안정성이 얻어지지만, 내마커성이 약간 떨어지고, 특히 내수성에서 다른 실시예보다 떨어지고 있었다. 한편, B/P 비가 큰 실시예 15는 토출 초기나 고속 인자시 때때로 약간의 인자 주름이 발생하는 경우가 있고, 다른 기록 잉크에 비해 토출 안정성이 약간 떨어지는 결과가 나타났다. 이것은, 기록 잉크의 점도가 높아짐으로써 고속 토출에의 응답성이 나빠졌기 때문이라고 예상된다.

### 표 3

분산성 색재 11~15의 조성, 물성 및 평가 결과

	분산성 색재 11	분산성 색재 12	분산성 색재 13	분산성 색재 14	분산성 색재 15
색재	BP880	BP880	BP880	BP880	BP880
분산제의 산기	170	170	170	170	170
원료 단량체 종류	St HEMA AAc	EMA MAc	BzMA AAc	MMA AAc	BzMA BA AAc
각 단량체의 주입비	4.28 1.42 0.3	45.6 2.4	5.7 0.3	10 8	4.5 1.2 0.3
전체 단량체의 양	6	48	6	18	6
개시제	KPS	KPS	KPS	KPS	KPS
관찰 결과	○	○	○	○	○
점재성	○	○	×	○	○
분산 안정성	○	○	○	○	○
수지 미립자B	—	—	—	—	BzMA BA AAc
평균 분산 입경 [nm]	122	170	320	152	134
Tg [°C]	60	45	108	102	30
표면 관능기 밀도 [ $\mu\text{mol/g}$ ]	275	302	180	1086	321
표면 에너지 [ $\text{mJ/m}^2$ ]	82.7	47.2	45.5	92.5	32.7
장기 보존 안정성	A	A	A	A	A

St : 스티렌, HEMA : 메타크릴산 하드토시 에틸, AAc : 아크릴산, KPS : 괴황산 칼륨  
 EMA : 메타크릴산 에틸, MAC : 메타크릴산, BzMA : 메타크릴산 벤질,  
 MMA : 메타크릴산 메틸, BA : 아크릴산 부틸

표 4

기록 잉크 11~15의 물성 및 인자 평가 결과

	기록 잉크 11	기록 잉크 12	기록 잉크 13	기록 잉크 14	기록 잉크 15
분산성 색재	11	12	13	14	15
원료 단량체 종류	St HEMA AAc	EMA MAC	BzMA AAc	MMA AAc	BzMA BA AAc
수지 미립자 B	—	—	—	—	BzMA BA AAc
검체성	○	○	×	○	○
Tg [°C]	60	45	108	102	30
수지량의 비 B/P	0.3	1.5	1.2	0.4	5.1
ξ 전위 [mV]	-27	-26	-27	-90	-26
ξ 전위 표준 편차	33	32	72	45	38
표면 친농기 밀도 [ $\mu\text{ mol/g}$ ]	275	302	180	1086	321
표면 에너지 [ $\text{mJ/m}^2$ ]	82.7	47.2	45.5	92.5	32.7
화상 농도 (OD)	A	A	B	A	B
내찰파성	A	A	A	B	A
내미커성	A	A	A	B	A
장기 보존 안정성	A	A	B	A	B
속건성	B	A	B	A	A
내수성	A	A	A	C	A
토출 안정성	A	A	B	A	C

St : 스티렌, HEMA : 메티크릴산 히드록시 에틸, AAc : 아크릴산,  
 EMA : 메티크릴산 에틸, MAC : 메티크릴산, BzMA : 메티크릴산 벤질,  
 MMA : 메티크릴산 메틸, BA : 아크릴산 부틸

&lt;281&gt;

&lt;282&gt;

&lt;b&gt;교예 1&gt;

&lt;283&gt;

실시예 1에서 제조한 중합 공정전의 안료 분산액 1을 사용하고, 안료가 4 % 농도가 되도록 실시예 1과 마찬가지의 처방으로 제조하여 비교 잉크 1이라 하였다. 비교 잉크 1 중 색재를 실시예 1과 마찬가지로 관찰하였더니 색재의 표면에 고착하고 있는 수지 미립자는 어디에도 관찰되지 않았다.

&lt;284&gt;

&lt;b&gt;교예 2&gt;

&lt;285&gt;

표면 처리된 자기 분산 카본 블랙인 캐보트사제 Cabojet 200을 고형분 농도 4 %가 되도록, 실시예 3에서 사용한 수지 미립자 B1을 1.6 %의 농도가 되도록 하고, 실시예 1과 마찬가지의 처방으로 제조하여 비교 잉크 2를 제조하였다. 비교 잉크 2 중 색재를 실시예 1과 마찬가지로 관찰하였더니 여기저기 색재의 표면에 부착되어 있는 수지 미립자가 나타났지만, 그 분포는 균일하지 않고, 수지 미립자의 응집체도 관찰되었다.

&lt;286&gt;

상기한 비교예 1 및 2에서 얻은 각 색재에 대해서, 실시예 1 내지 15에서 행한 것과 마찬가지의 방법으로 각종 관찰 및 물성 측정을 행하여, 얻어진 결과를 하기 표 5에 나타내었다. 또한, 비교예 1 및 2에서 얻은 각 기록 용 잉크에 대해서, 실시예 9 내지 15에서 행한 것과 마찬가지의 방법으로 평가하여, 얻어진 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

&lt;287&gt;

상기한 비교예 1 및 2에서 얻은 각 색재에 대해서, 실시예 1 내지 13에서 행한 것과 마찬가지의 방법으로 각종 관찰 및 물성 측정을 행하여, 얻어진 결과를 하기 표 5에 나타내었다. 또한, 비교예 1 및 2에서 얻은 각 비교 잉크에 대해서, 실시예 9 내지 15에서 행한 것과 마찬가지의 방법으로 평가하여, 얻어진 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

&lt;288&gt;

비교예 1 및 2 모두, 본 발명의 실시예에 비해 특히 인자 농도, 장기 보존 안정성, 및 토출 안정성의 점에서 크게 떨어지고 있었다. 비교예 2에서는 단독 분산성을 갖고 있었지만, 수지 미립자를 충분히 고착할 수 없기 때문에 내찰파성이나 내수성, 속건성에 대해서도 크게 떨어지고 있었다.

표 5

비교에 1, 2의 물성 및 평가 결과		
	비교에 1	비교에 2
색재	BP880	Cabojet200
분산제의 산가	170	—
판찰 결과	×	×
검체성	—	—
분산 안정성	×	○
수지 미립자 B	—	MMA AAc
평균 분산 일정 [nm]	98	102
Tg [°C]	—	105
표면 활동기 밀도 [μ mol/g]	—	270
표면 에너지 [mJ/m <sup>2</sup> ]	—	—
장기 보존 안정성	C	C

BzMA : 베타 크릴산 벤질, AAc : 아크릴산

&lt;289&gt;

표 6

비교 잉크 1, 2의 물성 및 인자 평가 결과		
	비교 잉크 1	비교 잉크 2
	비교에 1	비교에 2
판찰 결과	×	×
검체성	—	—
수지 미립자 B	—	MMA AAc
Tg [°C]		105
수지량의 비 B/P	—	0.4
±전위 [mV]	—	-25
±전위 표준 편차		37
표면 활동기 밀도 [μ mol/g]	—	270
표면 에너지 [mJ/m <sup>2</sup> ]	—	—
화상 농도 (OD)	C	C
내찰파성	B	B
내마커성	B	C
장기 보존 안정성		C
속건성		C
내수성		C
토출 안정성		C

BzMA : 베타 크릴산 벤질, AAc : 아크릴산

&lt;290&gt;

<291> 또한, 실시예 1 내지 4, 6, 12 및 15에 대해서는, 이하와 같은 평가를 행하여 결과를 하기 표 7에 나타내었다. 일련의 평가에 사용한 프린터에서, 캐논(주)에서 시판되고 있는 잉크젯 기록용 광택지 PR-101상에 Bk의 5 cm<sup>2</sup>의 고형 패치(solid patches)를 인자하고, 광택지상에서의 화상 농도, 내찰파성, 및 광택성에 대해서 평가를 행하였다.

&lt;292&gt; [광택지 화상 농도]

&lt;293&gt; 인자 후, 1일 경과한 인자물의 광학 농도(OD)를 측정하여, 하기의 기준으로 평가하였다.

&lt;294&gt; A: 인자물의 OD가 2.3 이상.

&lt;295&gt; B: OD가 1.7 이상 2.3 미만.

&lt;296&gt; C: OD가 1.7 미만.

&lt;297&gt; [광택지 내찰과성]

<298> 인자물의 내찰과성은 인자 부분을 40 g/cm<sup>2</sup>의 압력을 가한 실본지로 5회 문지르고, 화상 부분의 깎임을 육안으로 관찰하여, 하기의 기준으로 평가하였다.

&lt;299&gt; A: 화상의 깎임이나 백색부의 오염이 거의 없다.

&lt;300&gt; B: 화상의 깎임이 있지만, 인자 부분의 90 % 이상은 잔존하고 있다.

&lt;301&gt; C: 화상이 크게 깎여 버린다.

&lt;302&gt; [광택성]

&lt;303&gt; 인자 부분의 광택성을 육안으로 관찰하고, 이하의 기준으로 평가하였다.

&lt;304&gt; A: 백색부와 거의 변하지 않는 광택성을 갖는다.

&lt;305&gt; B: 백색부에 비해 난반사가 크지만, 충분한 광택성이 있다.

&lt;306&gt; C: 윤기가 없고, 거의 빛을 반사하지 않는다.

&lt;307&gt; 스티렌을 사용한 실시예 2, 및 B/P가 높은 실시예 15에서, 메타크릴산 에스테르계 단량체를 사용한 다른 것에 비해 광택지의 화상 농도가 약간 작은 경향이 나타났다. 또한, 광택지 칼과성은 Tg가 낮은 실시예 4, 12, 15 및 수지 미립자 B를 첨가한 실시예 3에서 우수하였다.

## 표 7

실시예 1~4, 6, 12, 15의 잉크 조성, 물성 및 평가 결과							
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 6	실시예 12	실시예 15
분산성 색재	1	2	3	4	6	12	15
수지 미립자 B	—	—	MMA AAc	BzMA BA AAc	—	—	BzMA BA AAc
Tg [°C]	105	110	105	30	115	45	30
수지량의 비 B/P	0.2	0.2	0.5	0.5	0.8	1.5	5.1
광택지 화상 농도	A	B	B	A	B	A	B
광택지 내찰과성	B	B	A	A	B	A	A
광택성	A	B	A	A	A	A	B

BzMA : 메타 크릴산 펜질, AAc : 아크릴산

&lt;308&gt;

## 산업상 이용 가능성

&lt;309&gt; 본 발명에 의하면, 분산 안정성이 높으며, 수지 성분의 색재로부터의 이탈이 없고, 장기간에 걸쳐 보존 안정성이 유지되는 분산성 색재 및 그의 간편한 제조 방법이 제공된다. 또한, 본 발명에 의하면 이러한 우수한 수성 잉크, 잉크 탱크, 잉크젯 기록 장치, 잉크젯 기록 방법, 잉크젯 기록 화상이 제공된다. 또한, 본 발명의 다른 효과로서 기록 매체상에서의 속건성이 우수한 분산성 색재가 제공된다. 또한, 본 발명의 다른 효과로서 기록 매체상에서의 내찰과성이 우수한 분산성 색재가 제공되며, 다른 효과로서 잉크젯 기록 장치에서의 토출 특성이 우수한 분산성 색재가 제공된다. 또한 본 발명의 다른 효과로서, 기록 매체상에서의 발색성이 우수한 분산성 색재가 제공되며, 고 pH 영역에서부터 중 pH 영역까지 안정적으로 사용할 수 있는 분산성 색재, 및 중 pH 영역에서부터 저 pH 영역까지 안정적으로 사용할 수 있는 분산성 색재가 각각 제공되며, 이들의 간편한 제조 방법에 대해서도 제공된다. 또한, 본 발명의 다른 효과로서, 광택성 기록 매체상에서의 광택성이 우수한 수성 잉크, 및 광택성 기록 매체상에서의 내찰과성이 우수한 수성 잉크가 각각 제공된다.

&lt;310&gt; 본 발명의 다른 효과로서, 장기 보존 안정성이 우수한 수성 잉크가 제공된다.

## 도면의 간단한 설명

&lt;47&gt;

도 1A, 도 1B는 본 발명에 의한 하전성 수지 의사 미립자를 고착하고 있는 분산성 색재의 기본적 구조를 나타내

는 모식도이다.

<48> 도 2A, 도 2B, 도 2C, 도 2D는 본 발명의 제조 방법에서의 대표적인 공정의 모식도이다.

<49> 도 3은 본 발명의 제조 방법에서의 하전성 수지 의사 미립자의 정제와 색재로의 고착 과정을 나타내는 모식도이다.

<50> 도 4는 본 발명의 하전성 수지 의사 미립자를 색재와 고착하는 계면측에서 확대한 모식도이다.

<51> 도 5는 본 발명의 하전성 수지 의사 미립자와 색재가 고착하고 있는 계면을 확대한 모식도이다.

<52> 도 6A, 도 6B는 일본 특허 공개 (평)10-195360호 공보에 대표되는 유기 안료에 친수성기를 직접 개질했을 때의 안료 박리 현상의 모식도이다.

<53> 도 7A, 도 7B, 도 7C는 기록 매체상에서의 분산성 색재의 응집 상태를 나타낸 모식도이다.

<54> <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

<55> 이하에, 본 발명의 최선이라 생각되는 실시 형태를 들어 본 발명을 구체적으로 설명한다. 본 명세서에서 사용하는 "분산성 색재"가 의미하는 것은, 본질적으로 계면활성제나 고분자 분산제를 첨가하지 않고, 물 또는 수성 잉크 매체 중에 분산 가능한, 즉 자기 분산성을 갖는 색재이다.

<56> 본 발명의 제1 특징은, 색재와 하전성 수지 의사 미립자를 포함하는 분산성 색재이며, 상기 색재가 상기 하전성 수지 의사 미립자를 고착하고 있다는 점에 있다. 도 1A, 도 1B에 본 발명을 특징짓는, 색재 (1)에 하전성 수지 의사 미립자 (2)가 고착하고 있는 분산성 색재의 모식도를 나타내었다. 도 1B의 2'의 부분은, 색재 (1)의 표면에 고착된 하전성 수지 의사 미립자 (2)의 일부가 융합하고 있는 상태를 모식적으로 나타낸 부분이다.

<57> 색재가 하전성 수지 의사 미립자를 고착함으로써, 색재의 표면에 하전성 수지 의사 미립자에 의한 전하가 부여되어 물 또는 수성 잉크 매체에 분산 가능한 분산성 색재가 된다. 또한, 동시에 상기 분산성 색재는 표면에 고착하고 있는 수지 성분이 존재함으로써 기록 매체에 대한 우수한 접착성을 갖게 된다. 이 때, 수지 성분이 단순한 물리적 흡착에 의해서가 아니라, 본 발명에 따른 분산성 색재의 특징인, 하전성 수지 의사 미립자가 색재에 고착된 상태가 되므로, 하전성 수지 의사 미립자가 색재 표면에서 이탈하는 경우가 없기 때문에 본 발명의 분산성 색재는 장기 보존 안정성도 우수하다.

<58> 본 발명에서의 하전성 수지 의사 미립자란, 수지 성분이 강하게 응집되고, 바람직하게는 그 내부에 물리적 가교가 많이 형성되어 있는 수지 응집체를 구성한다 (수지 집합체란, 수지 성분이 미립자 형태 또는 그것에 가까운 미소 응집체로서 안정적인 형태를 가지고 있는 것임). 이 하전성 수지 의사 미립자에 대한 상세는 후술한다.

<59> 본 발명에서의 하전성 수지 의사 미립자가 색재에 고착한 상태는 색재 표면과 하전성 수지 의사 미립자의 강한 상호 작용에 의한 것이고, 다음과 같은 상태로 달성되어 있다고 생각된다. 도 4에, 하전성 수지 의사 미립자의 색재와 접하는 계면을 확대한 모식도를 나타내었다. 우선, 하전성 수지 의사 미립자는 다양한 단량체 단위 조성으로 구성되는 중합체가 얹혀서 형성되어 있다. 색재와의 계면에서 중합체는 국소적으로 다양한 구조를 취하고 있기 때문에, 국소적으로 분포된 다양한 표면 에너지를 갖는다. 색재의 화학 구조 및 표면 구조로부터 발생하는 표면 에너지와, 중합체의 화학 구조 및 표면 구조로부터 발생하는 표면 에너지가 국소적으로 잘 일치하는 점에서, 색재와 중합체는 강고히 결합하게 된다 (도면 중에 흑점으로 나타낸 부분). 또한, 1개의 하전성 수지 의사 미립자가 색재와 접하는 계면에는, 도 4에서 10으로 나타낸, 양자의 표면 에너지가 국소적으로 일치하는 점이 복수개 있다. 이 복수개 개소의 강고한 상호 작용에 의해 본원의 고착 상태는 성립하고 있다고 예상된다.

<60> 특히, 하전성 수지 의사 미립자의 내부는 구성하는 중합체 사이에 강한 상호 작용이 기능하고, 경우에 따라서는 구성하는 중합체는 상호 얹혀 있어 물리적 가교를 형성하고 있다. 이 때문에, 하전성 수지 의사 미립자가 많은 친수성기를 갖는 경우에도, 고착된 상기 하전성 수지 의사 미립자가 색재로부터 이탈하거나, 상기 하전성 수지 의사 미립자로부터 친수성기를 갖는 수지 성분이 계속 용출되는 경우는 없다. 이것에 대하여, 상기한 일본 특허 공개 (평)8-183920호 공보와 같은 캡슐화 방법에서는, 친수성이 높은 수지는 색재와 강하게 결합할 수 없기 때문에 수지가 색재로부터 이탈하고, 결과적으로 장기 보존 안정성이 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다.

<61> 또한, 본 발명에 따른 분산성 색재가, 색재에 하전성 수지 의사 미립자를 고착하고 있음으로써 이점으로서, 하전성 수지 의사 미립자를 고착한 그 형태에 따라 분산성 색재의 비표면적이 증대한다는 것을 들 수 있다. 분산

성 색재가 높은 비표면적을 가짐으로써 하전성 수지 의사 미립자가 갖는 전하를 매우 높은 효율로 분산성 색재의 표면 전하로 만들 수 있다. 즉, 본 발명의 분산성 색재의 형태는, 보다 많은 표면 전하를 보다 효율적으로 분산성 색재의 표면에 배치하는 형태이고, 일본 특허 공개 (평)8-183920호 공보에 대표되는 것과 같은 색재를 수지로 피복하는 형태에 비해 수지 성분의 실질 산가 또는 아민가가 보다 작은 경우에도 높은 분산 안정성을 부여할 수 있다.

<62> 일반적으로 유기 안료는 발색성의 색재 분자가 강한 상호 작용에 의해 결정화됨으로써 불용화(안료화)되는 것이다. 본 발명의 색재를 유기 안료로 한 분산성 색재의 경우에는, 상술한 바와 같이 하전성 수지 의사 미립자와 색재와의 계면에 복수개의 상호 작용점이 분포하고 있기 때문에, 하전성 수지 의사 미립자는 안료 입자 중 몇 개의 색재 분자에 걸쳐 고착한다 (도 5참조). 따라서, 도 6A, 도 6B에서 설명되는, 국소적으로 색재 분자가 친수화됨으로써 "안료 박리"는 본 발명에서 일어나지 않는다. 바람직하게는, 유기 안료를 색재로서 사용하는 경우에는 상기 하전성 수지 의사 미립자의 크기를 안료의 분산 입경보다는 작으며, 색재 분자보다는 큰 범위로 제어함으로써 안료의 결정 구조를 파괴하지 않으면서, 고 분산성 유기 안료를 포함한 분산성 색재를 얻을 수 있다.

<63> 본 발명에서 색재가 하전성 수지 의사 미립자를 "고착"하고 있는 상태는, 다음과 같은 3단계의 분리를 따르는 수법으로 간단히 확인할 수 있다. 우선 제1 분리로써, 확인된 색재를 잉크 또는 수분산액 중에 존재하는 그 밖의 수용성 성분(수용성 수지 성분을 포함함)을 분리하고, 이어서 제2 분리로써, 제1 분리에서 생성된 침전물 중에 포함되는 색재와 수불용성 수지 성분을 분리한다. 또한 제3 분리로써, 약하게 흡착되어 있는 수지 성분과 하전성 수지 의사 미립자를 고착하고 있는 분산성 색재를 분리하고, 제3 분리의 상청액에 포함되는 수지 성분의 정량, 및 제2 분리의 침전물과 제3 분리의 침전물을 비교함으로써 색재와 하전성 수지 의사 미립자와의 고착을 확인한다.

<64> 구체적으로는, 예를 들면 다음과 같은 조건으로 확인할 수 있다. 색재가 전체 고형분 중량의 약 10 % 정도로 색재가 분산되도록 잉크 또는 수분산액(20 g)을 제조하고, 원심 분리 장치로써 12,000 회전, 60분의 조건으로 제1 분리를 행한다. 분리한 것 중, 색재를 포함하고 있는 하층의 침강물을 상기 침강물의 거의 3배량의 순수에 재분산하고, 계속해서 80,000 회전, 90분의 조건으로 제2 분리를 행한다. 색재를 포함하고 있는 하층의 침강물을 3배량의 순수에 재분산시킨 것을 다시 80,000 회전, 90분의 조건으로 제3 분리를 행하여, 색재를 포함하고 있는 하층의 침강물을 취출한다. 제2 분리에서의 침강물과, 제3 분리에서의 침강물을 각각 고형분 0.5 g 정도를 함유하도록 하고, 30 °C, 18 시간에서 감압 건조시킨 것을 주사형 전자 현미경으로 5만배의 배율로 관찰한다. 그리고, 관찰된 분산성 색재가 그 표면에 미립자 모양 물질 또는 그것에 준하는 미소 집합체를 복수개 부착하고 있는 모습이 확인되며, 제2 분리와 제3 분리로부터의 각각의 침강물이 동일한 형태를 갖고 있으면 이 색재는 수지 의사 미립자를 고착하고 있는 것으로 판단된다. 또한, 제3 분리에서의 상층의 상청액을 위에서부터 부피의 절반 정도 수집하고, 60 °C, 8 시간 동안 건조시킨 전후의 중량 변화로부터 고형분률 중량을 산출하여, 1% 미만이면 분산성 색재로부터 수지 의사 미립자의 이탈이 없다고 판단하고, 분산성 색재는 수지 의사 미립자를 고착하고 있는 것으로 판단할 수 있다.

<65> 상기한 분리 조건은 바람직한 예이고, 그 밖의 어떠한 분리 방법 또는 분리 조건에도, 상술한 제1, 제2, 및 제3 분리의 목적을 달성하는 수법이면, 본 발명에 따른 분산성 색재인지 아닌지의 판정 방법으로 적용할 수 있다. 즉, 제1 분리는 잉크 또는 수분산액 중에 포함되는 색재 및 거기에 흡착된 수지 성분과, 수용성 성분을 분리하는 것이 목적이고, 제2 분리는 색재 및 색재에 고착된 수지 성분과, 색재에 흡착된 그 밖의 수지 성분을 분리하는 것이 목적이다. 또한, 제3 분리는 색재에 고착된 수지 성분이 이탈하지 않는 것을 확인하는 것이 목적이다. 물론, 제1, 제2 및 제3 분리 각각의 목적을 달성하는 분리 수법이면 기타, 공지 또는 새롭게 개발되는 어떠한 분리 수법이어도 좋고, 그 순서도 3단계보다 많아도, 적용할 수 있다.

<66> 본 발명의 제2 특징은, 수불용성 색재 (1)이 하전성 수지 의사 미립자 (2)를 고착한 상태로 단독으로 분산하여 이루어지는 분산성 색재인 점에 있다. 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 분산성 색재는, 본질적으로는 다른 계면활성제나 고분자 분산제 등의 도움이 없어도, 안정적으로 물 및 수성 잉크 중에 분산할 수 있는 자기 분산성 색재이다. 이 정의 및 판정 방법에 대해서는 나중에 상세히 서술한다. 따라서, 본 발명의 분산성 색재는 장기적으로 색재로부터 이탈할 가능성이 있는 고분자 분산제나 그 밖의 수지 성분, 또는 계면활성제 성분을 색재의 분산 안정화를 목적으로 첨가할 필요가 없다. 그 결과, 본 발명의 분산성 색재를 수성 잉크로 사용한 경우, 분산성 색재 이외의 성분에 관한 설계의 자유도가 커져, 예를 들면 보통 용지와 같은 잉크의 침투성이 높은 기록 매체상에 있어서도 충분히 높은 인자 농도를 얻을 수 있는 수성 잉크로 만드는 것도 가능하다.

- <67> 본 발명의 분산성 색재의 자기 분산성에 대해서는, 예를 들면 다음과 같이 확인할 수 있다. 색재가 분산된 잉크 또는 수분산액을 순수로 10배 희석하고, 분획 분자량 50,000의 한외 여과 필터를 사용하여 본래의 농도가 될 때까지 농축한다. 이 농축액을 원심 분리 장치에서 12,000 회전, 2 시간의 조건으로 분리하고, 침강물을 취출하여 순수에 재분산시킨다. 이 때, 침강물이 양호하게 재분산할 수 있는 것이 자기 분산성을 갖는 것으로 판단된다. 양호하게 재분산하고 있는지 아닌지는 육안으로 균일하게 분산하고 있는지, 1 내지 2 시간 방치하고 있는 사이에 눈에 띄게 침강물이 발생하지 않는지, 발생하더라도 가볍게 진탕하면 본래대로 돌아오는지, 동적 광산란법으로 분산 입경을 측정했을 때, 평균 입경이 조작전의 입경의 2배 이내인지 등으로부터 종합적으로 판단할 수 있다.
- <68> 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 분산성 색재는, 색재가 하전성 수지 의사 미립자를 고착함으로써 높은 비표면적을 갖는 형태를 취하며, 그 광대한 표면에 많은 전하를 가짐으로써 우수한 보존 안정성을 실현한다. 따라서, 하전성 수지 의사 미립자는 색재에 대하여 다수개, 또한 균일하게 점재되어 고착하고 있음으로써 더욱 바람직한 결과가 얻어진다. 특히, 고착하고 있는 하전성 수지 의사 미립자 사이에 일정한 거리가 있고, 바람직하게는 균일하게 분포하고 있는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 하전성 수지 의사 미립자 사이에 색재의 표면이 노출하고 있는 것이 바람직하다. 이러한 형태는, 본 발명의 수성 잉크젯 기록용 잉크를 투과형 전자 현미경 또는 주사형 전자 현미경으로 관찰함으로써 확인된다. 즉, 색재 표면에 고착하고 있는 하전성 수지 의사 미립자가 일정한 거리를 두고 복수개 고착하고 있거나, 고착하고 있는 하전성 수지 의사 미립자 사이에 색재 표면이 노출되고 있는 상태를 관찰할 수 있다. 또한, 하전성 수지 의사 미립자는 때때로 부분적으로 근접하고, 경우에 따라서는 융합하고 있는 것도 관찰될 수 있지만, 전체적으로 하전성 수지 의사 미립자 사이에 거리가 있으며, 색재 표면이 노출되고 있는 부분이 있고, 이들 상태가 분포하고 있는 경우에는 하전성 수지 의사 미립자가 색재에 대하여 점재하여 고착하고 있는 것으로 간주되는 것은 동업자에게는 명백하다.
- <69> 또한, 본 발명에 따른 분산성 색재를 포함하는 수성 잉크는, 기록 매체상에서 우수한 속건성을 나타내는 것이 분명하다. 그 이유는 분명하지 않지만, 다음과 같은 기전에 기초한다고 생각된다. 상기 분산성 색재는 상술한 바와 같이 색재 표면에 하전성 수지 의사 미립자를 고착한 형태로 잉크 중에 분산된다. 이 잉크가 기록 매체상에 도달했을 때, 잉크 중 용매는 모세관 현상에 의해 기록 매체상의 세공(보통 용지의 경우는 셀룰로오스 섬유 사이의 공극이고, 코트지나 광택지의 경우에는 수용층의 세공임)에 흡수된다. 이 때, 본 발명에 따른 분산성 색재는 그 형태적 특징으로 인해 색재끼리 접한 부분에 하전성 수지 의사 미립자가 점재하여 미세한 간극을 많이 형성한다. 이 때문에, 색재 사이에 존재하는 잉크 용매는 모세관 현상에 의해 빠르게 기록 매체 중에 흡수된다. 본 발명에 따른 수성 잉크에서, 하전성 수지 의사 미립자가 표면에 점재한 형태의 분산성 색재를 사용하고 있는 것이 보다 바람직한 속건성을 나타내기 때문에 상술한 기전에 의해 속건성이 달성되고 있는 것으로 예상된다.
- <70> 본 발명에 따른 분산성 색재의 표면 관능기 밀도는  $250 \mu\text{mol/g}$  이상  $1,000 \mu\text{mol/g}$  미만이 바람직하고,  $290 \mu\text{mol/g}$  이상  $900 \mu\text{mol/g}$  미만이 더욱 바람직하다. 이 범위보다 작은 표면 관능기 밀도를 갖는 경우, 분산성 색재의 장기 보존 안정성이 나빠지는 경우가 있다. 또한, 이 범위보다 상당히 큰 표면 관능기 밀도를 갖는 경우에는 분산 안정성이 지나치게 높아져 기록 매체상에서 분산성이 침투하기 쉬워지고, 높은 인자 농도를 확보하는 것이 어려워지는 경우가 있다. 한편, 색재로서 카본 블랙을 사용하는 경우에는, 카본 블랙의 비중이 높아 분산 안정성을 높일 필요가 있는 것과, 특히 기록 매체상에서의 흑농도는 높은 것이 바람직하기 때문에, 이 경우에는 색재의 표면 관능기 밀도를  $350 \mu\text{mol/g}$  이상  $800 \mu\text{mol/g}$  미만으로 설정하는 것이 더욱 바람직하다.
- <71> 상기 표면 관능기 밀도는, 특히 분산성 색재의 표면 전하가 음이온성인 경우에는, 예를 들면 다음과 같이 하여 측정된다. 우선, 측정 대상의 분산성 색재를 포함하는 수분산액 또는 잉크에 과잉량의 염산(HCl) 수용액을 첨가하고, 원심 분리 장치에서  $20,000 \text{ rpm}$ , 1 시간의 조건으로 침강시킨다. 침강물을 회수하여 순수에 재분산시킨 후, 건조법으로 고형분률을 측정한다. 재분산시킨 침강물을 청량하고, 기지량의 탄산수소나트륨을 첨가하여 교반한 분산액을, 다시 원심 분리 장치에서  $80,000 \text{ rpm}$ , 2 시간의 조건으로 침강시킨다. 상청액을 청량하고,  $0.1 \text{ N}$  염산으로 중화하여 적정으로 구한 중화량으로부터 탄산수소나트륨의 기지량을 뺏으로써 색재 1 g 당 mol 수로서 표면 관능기 밀도가 구해진다. 한편, 극성기로서 양이온성기를 갖는 경우에는, 상기와 마찬가지의 수법으로 염산 대신에 수산화나트륨(NaOH)을 사용하고, 탄산수소나트륨 대신에 염화암모늄을 사용함으로써 마찬가지로 구할 수 있다.
- <72> 또한, 본 발명에 따른 분산성 색재의 표면 에너지가  $70 \text{ mJ/m}^2$  이하인 것도 바람직한 실시 형태이다. 본 발명자들의 검토에 따르면, 상기 분산성 색재의 표면 에너지를  $70 \text{ mJ/m}^2$  이하의 범위로 제어함으로써 기록 매체상에서의 적절한 정착성을 얻을 수 있다. 상기 분산성 색재의 표면 에너지가  $70 \text{ mJ/m}^2$ 보다 현저히 큰 경우, 분산성

색재 표면의 친수성이 너무 높기 때문에, 기록 매체상에서 색재와 수성 잉크 매체와의 분리가 늦어지고, 기록 화상을 건조하기 어려워지는 경우가 있다. 또한, 기록 화상이 건조한 후에도, 인자물의 내수성이 불충분해지는 경우가 있는데, 이것은 인자물이 물 또는 수성 마커펜에 노출되었을 때, 색재 표면이 갖는 강한 친수성에 의해 기록 매체상에서 응집한 색재가 재분산해 버리는 것에 기인한다고 생각된다. 본 발명에서 사용하는 분산성 색재의 표면 에너지는, 사용하는 색재의 표면 전하, 관능기 구조, 및 색재에 고착하는 하전성 수지 의사 미립자의 화학 구조 및 표면 구조 중 어느 것으로도 제어할 수 있다. 또한, 하전성 수지 의사 미립자의 화학 구조 및 표면 구조는, 하전성 수지 의사 미립자의 합성시 사용하는 중합 개시제, 단량체 성분 중 어느 것으로도 제어된다.

<73> 이 명세서에서 사용하는 "표면 에너지"는, 물질 계면의 자유 에너지를 나타내고, 그 계면의 화학 구조에 의존한다. 표면 에너지가 높은 것일수록 습윤성이 높아 물과의 친화성이 높다는 것을 나타낸다. 본 발명에서는 서피스 · 메저먼트 · 시스템(Surface · Measurement · System)에서 시판되는 인버스 · 가스 · 크로마토그래프를 사용하여 구해지는 값을 그 분산성 색재의 표면 에너지값이라 정의한다. 구체적으로는, 분산성 색재를 건고시켜 분말로 만든 것을 고정상으로 하고, 극성이 다른 유기 가스를 이동상으로 했을 때 각각의 가스 유지 시간을 외삽(外挿)하여 구해진다.

<74> 이어서, 본 발명에 따른 분산성 색재의 각 구성 성분에 대해서 설명한다.

#### [색재]

<76> 본 발명에 따른 분산성 색재의 구성 성분인 색재에 대해서 이하에 설명한다. 본 발명에서 사용되는 색재로는 공지 또는 신규로 개발된 색재 중 임의의 것을 사용할 수 있지만, 바람직하게는 소수성 염료, 무기 안료, 유기 안료, 금속 콜로이드, 착색 수지 입자 등, 물에 불용인 색재이고, 분산제의 존재하에 물 중에서 안정적으로 분산할 수 있는 것이 바람직하다. 바람직하게는 분산 입경이 0.01 내지 0.5  $\mu\text{m}$ (10 내지 500 nm)의 범위, 특히 바람직하게는 0.03 내지 0.3  $\mu\text{m}$ (30 내지 300 nm)의 범위가 되는 색재를 사용한다. 이 범위로 분산된 색재를 사용한 본 발명의 분산성 색재는 수성 잉크로서 사용한 경우, 높은 착색력과 높은 내후성을 갖는 화상을 제공하는 바람직한 분산성 색재가 된다. 또한, 이러한 분산 입경은 동적 광산란법에 의해 측정된 측정(cumulant) 입경의 평균값으로 한다.

<77> 본 발명에서 색재로 유효하게 사용할 수 있는 무기 안료로는, 예를 들면 카본 블랙, 산화 티탄, 아연 화이트, 산화아연, 트리폰, 산화철, 산화알루미늄, 이산화규소, 카올리나이트, 몬모릴로나이트, 탈크, 황산바륨, 탄산칼슘, 실리카, 알루미나, 카드뮴 레드, 산화철 레드, 몰리브덴 레드, 크롬 베밀리온, 몰리브데이트 오렌지, 횡연, 크롬 엘로우, 카드뮴 엘로우, 황색 산화철, 티탄 엘로우, 산화 크롬, 피리디안, 코발트 그린, 티탄코발트 그린, 코발트크롬 그린, 군청, 울트라마린블루, 감청, 코발트 블루, 세룰리언 블루, 망간 바이올렛, 코발트 바이올렛, 운모 등을 들 수 있다.

<78> 본 발명에서 유효하게 사용할 수 있는 유기 안료로는, 예를 들면 아조계, 아조메틴계, 폴리아조계, 프탈로시아닌계, 퀴나크리돈계, 안트라퀴논계, 인디고계, 티오인디고계, 퀴노프탈론계, 벤즈이미다졸론계, 이소인돌린계, 이소인돌리논계 등 각종 안료를 들 수 있다.

<79> 그 밖에, 본 발명에서 사용할 수 있는 유기성 불용성 색재로는, 예를 들면 아조계, 안트라퀴논계, 인디고계, 프탈로시아닌계, 카르보닐계, 퀴논이민계, 메틴계, 퀴놀린계, 니트로계 등의 소수성 염료를 들 수 있다. 이들 중에서도 분산염료가 특히 바람직하다.

#### [하전성 수지 의사 미립자]

<81> 본 발명의 분산성 색재의 또 하나의 구성 성분인 하전성 수지 의사 미립자는, 물에 대하여 실질적으로 불용이고, 고착하는 대상인 색재의 물 중(또는 잉크 중)에서의 분산 단위(분산 입경)는 작고, 충분히 중합도가 높은 수지 성분이 집합하여 이루어지는 미소 응집체라 정의된다. 미소 응집체의 형태로는 의사적으로 구체(球體)에 가깝거나, 복수개의 미소 응집체(하전성 수지 의사 미립자)의 크기가 일정 범위내에 모여있는 것이다. 바람직하게는 하전성 수지 의사 미립자를 구성하는 수지 성분은, 상호 물리적으로 또는 화학적으로 가교되어 있는 것이 바람직하다. 하전성 수지 의사 미립자를 구성하는 수지 성분이 상호 가교되어 있는지 아닌지에 대해서는, 예를 들면 이하와 같은 수법을 사용함으로써 확인된다. 하전성 수지 의사 미립자를 구성하는 수지 성분을 미리 공지된 분석 방법으로 추정하고, 동일한 화학 구조가 되는 (또는 동일한 단량체 단위 조성이 됨) 직쇄형 중합체를 용액 중합으로 합성하며, 그 중합체에 대하여 양용매인 유기 용매에 하전성 수지 의사 미립자 및 중합체를 각각 침지시켜 그 용해성을 비교했을 때, 하전성 수지 의사 미립자의 용해성이 중합체의 용해성보다도 낮

은 경우, 하전성 수지 의사 미립자의 내부가 가교되어 있는 것이 확인된다.

<82> 또한, 다른 바람직한 양태로는, 하전성 수지 의사 미립자의 물 중에서의 분산 입경이, 예를 들면 동적 광산란법으로 측정할 때, 바람직하게는 그 분산 축적 입경의 평균값이 10 nm 이상 200 nm 이하의 범위에 있는 것이 바람직하다. 또한, 분산성 색재의 장기 보존 안정성의 관점에서, 분산 입경의 다분산도 지수가 0.2 미만으로 억제되는 것이 더욱 바람직하다. 분산 입경의 평균값이 200 nm보다 큰 경우 또는 다분산도 지수가 0.2보다 큰 경우에는, 색재를 미세하게 분산 안정화한다는 본래의 목적이 충분히 달성되지 않는 경우가 있다. 또한, 분산 입경의 평균값이 10 nm보다 작은 경우에는, 하전성 수지 의사 미립자로서의 형태를 충분히 유지할 수 없고, 수지가 물에 용해되기 쉬워지므로 본 발명의 이점이 얻어지지 않는 경우가 있다. 한편, 10 nm 이상 200 nm 이하의 범위에서 추가로 그 입경이 색재 입자 그 자체보다도 작으므로 본 발명에서의 하전성 수지 의사 미립자의 고착에 의한 색재의 분산 안정화가 효과적으로 발현된다. 상기한 바람직한 형태는, 하전성 수지 의사 미립자의 분산 입경이 측정 불가능한 경우에도 마찬가지고, 그 경우는 예를 들면 전자 현미경 관찰에서의 상기 하전성 수지 의사 미립자의 평균 직경이 상기한 바람직한 범위이거나 그것에 준하는 범위라고 생각된다.

<83> 또한, 색재가 유기 안료인 경우에는 상기한 범위에 추가적으로, 상술한 바와 같이 하전성 수지 의사 미립자를 안료의 분산 입경보다는 작으며, 색재 분자보다 큰 범위로 함으로써 구조적으로 매우 안정적이며, 높은 분산성을 갖는 분산성 색재가 얻어지기 때문에 특히 바람직하다.

<84> 본 발명에서의 하전성이란, 수체 매체 중에서 그 자체가 어떠한 형태로 이온화한 관능기를 유지하고 있고, 바람직하게는 그 하전성에 의해 자기 분산 가능한 상태를 말한다. 따라서, 하전성 수지 의사 미립자인지 아닌지에 대해서는, 공지 또한 임의의 수법으로 하전성 수지 의사 미립자의 표면 제타 전위를 측정하는 방법, 하기와 같은 수법으로 전위차 적정을 행하여 관능기 밀도로서 산출하는 방법, 하전성 수지 의사 미립자의 수체 분산액 중에 전해질을 첨가하여 분산 안정성의 전해질 농도 의존성을 확인하는 방법, 또는 하전성 수지 의사 미립자의 화학 구조 분석을 공지된 수법으로 행하여 이온성 관능기의 유무를 조사하는 방법 중 어느 방법으로도 확인할 수 있다.

<85> 하전성 수지 의사 미립자를 구성하는 수지 성분은, 일반적으로 사용되는 모든 친연 또는 합성 고분자, 또는 본 발명을 위해 신규 개발된 고분자 등, 어떠한 수지 성분이어도 제한없이 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 수지 성분으로는, 예를 들면 아크릴 수지, 스티렌/아크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리우레тан 수지, 폴리우레아 수지, 다당류, 폴리펩티드류 등을 들 수 있다. 특히, 일반적으로 사용할 수 있고, 하전성 수지 의사 미립자의 기능 설계를 간편하게 행할 수 있다는 관점에서 아크릴 수지나 스티렌/아크릴 수지로 분류되는 라디칼 중합성 불포화 결합을 갖는 단량체 성분의 중합체 또는 공중합체를 바람직하게 사용할 수 있다.

<86> 본 발명에서 바람직하게 사용되는 라디칼 중합성 불포화 결합을 갖는 단량체(이후, 라디칼 중합성 단량체 또는 간단히 단량체로 표기함)로는, 예를 들면 이하와 같은 것을 들 수 있다. 소수성 단량체로 분류되는, 예를 들면 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산이소프로필, 아크릴산-n-프로필, 아크릴산-n-부틸, 아크릴산-t-부틸, 아크릴산벤질, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산-n-프로필, 메타크릴산-n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산-t-부틸, 메타크릴산트리데실, 메타크릴산벤질 등과 같은 (메트)아크릴산 에스테르; 스티렌, α-메틸스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-tert-부틸스티렌 등과 같은 스티렌계 단량체; 이타콘산벤질 등과 같은 이타콘산 에스테르; 말레산디메틸 등과 같은 말레산 에스테르; 푸마르산디메틸 등과 같은 푸마르산 에스테르; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아세트산비닐 등을 들 수 있다.

<87> 또한, 이하와 같은 친수성 단량체로 분류되는 것도 바람직하게 사용된다. 예를 들면, 음이온성기를 갖는 단량체로는 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 에타크릴산, 프로필아크릴산, 이소프로필아크릴산, 이타콘산, 푸마르산 등과 같은 카르복실기를 갖는 단량체 및 이들의 염, 스티렌술폰산, 술폰산-2-프로필아크릴아미드, 아크릴산-2-술폰산에틸, 메타크릴산-2-술폰산에틸, 부틸아크릴아미드술폰산 등과 같은 술폰산기를 갖는 단량체와 이들의 염, 메타크릴산-2-포스폰산에틸, 아크릴산-2-포스폰산에틸 등과 같은 포스폰산기를 갖는 단량체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 특히, 아크릴산 및 메타크릴산을 사용하는 것이 바람직하다.

<88> 또한, 양이온성기를 갖는 단량체로는 아크릴산아미노에틸, 아크릴산아미노프로필, 메타크릴산아미드, 메타크릴산아미노에틸, 메타크릴산아미노프로필 등과 같은 제1급 아미노기를 갖는 단량체, 아크릴산메틸아미노에틸, 아크릴산메틸아미노프로필, 아크릴산에틸아미노에틸, 아크릴산에틸아미노프로필, 메타크릴산메틸아미노에틸, 메타크릴산메틸아미노프로필, 메타크릴산에틸아미노에틸, 메타크릴산에틸아미노프로필 등과 같은 제2급 아미노기를 갖는 단량체, 아크릴산디메틸아미노에틸, 아크릴산디에틸아미노에틸, 아크릴산디메틸아미노프로필, 아크릴산디

에틸아미노프로필, 메타크릴산디메틸아미노에틸, 메타크릴산디에틸아미노에틸, 메타크릴산디메틸아미노프로필, 메타크릴산디에틸아미노프로필 등과 같은 제3급 아미노기를 갖는 단량체, 아크릴산디메틸아미노에틸메틸클로라이드염, 메타크릴산디메틸아미노에틸메틸클로라이드염, 아크릴산디메틸아미노에틸벤질클로라이드염, 메타크릴산디메틸아미노에틸벤질클로라이드염 등과 같은 제4급 암모늄기를 갖는 단량체, 각종 비닐이미다졸류 등을 들 수 있다.

<89> 또한, 비이온성의 친수성 단량체로는, 구체적으로는 예를 들면 구조내에 라디칼 중합성 불포화 결합과 강한 친수성을 나타내는 히드록실기를 동시에 갖는 단량체류가 이것에 적합하고, (메트)아크릴산히드록시메틸, (메트)아크릴산히드록시에틸, (메트)아크릴산히드록실플로필 등이 이것에 분류된다. 그 밖에, 공지 또는 신규한 각종 올리고머, 거대 단량체 등도 제한없이 사용할 수 있다.

<90> 또한, 가교성 단량체를 사용하는 것도 바람직한 형태이다. 예를 들면, 디비닐벤젠, (메트)아크릴산알릴, 메틸렌비스아크릴아미드 등을 들 수 있고, 그 밖에 공지 또는 신규한 각종 가교성 단량체도 사용할 수 있다.

<91> 하전성 수지 의사 미립자를 구성하는 단량체의 종류나 공중합 비율, 제조할 때에 사용하는 중합 개시제의 종류나 농도 등의 많은 제어 인자에 따라 분산성 색재 및 하전성 수지 의사 미립자의 다양한 특성을 적절히 제어하는 것이 가능하다. 특히, 하전성 수지 의사 미립자를 상기에 열거한 단량체 중, 1종 이상의 소수성 단량체와, 1종 이상의 친수성 단량체로 구성된 공중합체로 하는 것은 바람직한 양태이다. 이 때 1종 이상의 소수성 단량체를 사용함으로써 색재로의 양호한 고착성과 열안정성을, 1종 이상의 친수성 단량체를 사용함으로써 양호한 형태 제어와 분산 안정성을 각각 부여할 수 있다. 따라서, 이들 단량체를 동시에 사용함으로써 항상 양호하게 색재에 고착하며, 양호한 분산 안정성을 부여할 수 있는 하전성 수지 의사 미립자를 얻을 수 있다. 상기한 조건을 충족시킨 후 추가로, 하전성 수지 의사 미립자를 구성하는 수지 성분의 단량체 종류나 공중합 비율을 적절하게 선택함으로써 본 발명에 따른 분산성 색재 및(또는) 색재에 고착되는 하전성 수지 의사 미립자에 한층 더 기능성을 부여할 수 있다.

<92> 예를 들면, 상기 소수성 단량체로서 a 위치에 메틸기를 가지며, 라디칼 중합성 불포화 이중 결합을 갖는 단량체를 적어도 포함한 것을 사용하는 것도 바람직한 형태이다. a 위치에 메틸기를 갖는 라디칼 중합성 단량체를 사용한 하전성 수지 의사 미립자를 고착함으로써, 특히 열에너지에 의해 잉크를 토출시키는 서멀 잉크젯 방식에서, 분산성 색재를 포함하는 수성 잉크의 토출성이 매우 양호해진다. 그 이유는 분명하지 않지만, a 위치에 메틸기를 갖는 라디칼 중합성 단량체를 사용한 수지는, 고온에서 해중합을 일으키기 때문에 잉크에 열에너지가 가해졌을 때에 a 위치에 메틸기를 갖는 단량체 성분으로 구성된 수지가 해중합을 일으켜, 토출구 내부에 달라 붙는 것을 방지하므로 토출성이 향상한다고 생각된다.

<93> 또한, 상기 소수성 단량체로서 아크릴산 알킬에스테르 화합물 및 메타아크릴산 알킬에스테르 화합물(이후, (메트)아크릴산 알킬에스테르 화합물과 같이 표기함)을 적어도 포함하는 것도 바람직한 형태이다. (메트)아크릴산 알킬에스테르 화합물은 색재에 양호한 접착성을 가짐과 동시에, 상기 친수성 단량체 성분과의 공중합성이 우수하고, 하전성 수지 의사 미립자의 표면 성질의 균일성, 및 색재에 균일한 고착성이라는 관점에서 바람직한 결과를 제공한다.

<94> 상기한 바람직한 소수성 단량체류 중, 메타크릴산벤질 또는 메타크릴산메틸로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것은 특히 바람직하다. 상술한 바람직한 이유에 추가로, 상기 2종의 단량체는 하전성 수지 의사 미립자에 바람직한 내열성과 투명성을 부여하기 때문에, 이 하전성 수지 의사 미립자를 고착하여 이루어지는 분산성 색재는 우수한 발색성을 나타낸다.

<95> 상술한 바와 같이 하전성 수지 의사 미립자를 구성하는 단량체 종류나 공중합 비율을 적절하게 선택함으로써, 본 발명의 분산성 색재 및(또는) 색재에 고착되는 하전성 수지 의사 미립자의 성질을 제어할 수 있지만, 하전성 수지 의사 미립자에 포함되는 공중합체 성분의 유리 전이 온도가 -40 °C 이상 60 °C 이하, 바람직하게는 -30 °C 이상 55 °C 이하, 더욱 바람직하게는 -25 °C 이상 53 °C 이하가 되도록 제어하는 것도 바람직한 형태이다. 이러한 하전성 수지 의사 미립자를 얻기 위해서는, 상술한 바람직하게 사용되는 단량체군 중, 그 단량체로부터 얻어지는 호모 중합체의 유리 전이 온도가 낮다고 알려져 있는 것을 선택하여 사용한다. 예를 들면, 아크릴산 n-부틸과 아크릴산을 단량체로서 적절한 비율로 사용하는 것도 바람직한 실시 형태이다. 또한, 메타크릴산에틸과 메타크릴산을 단량체로서 적절한 비율로 사용하는 것도 다른 바람직한 실시 형태이다. 하전성 수지 의사 미립자의 유리 전이 온도는, 일반적으로 사용되는 시차 주사 열 분석으로 측정할 수 있다. 예를 들면, 본 발명에서 METTLER사제의 DSC822e를 사용하여 측정한 값을 사용한다. 상세한 측정 조건은 실시예 중에서 서술한다.

- <96> 유리 전이 온도가 -40 °C 이상 60 °C 이하가 되는 공중합체 성분을 포함하여 구성되는 분산성 색재는, 하전성 수지 의사 미립자에 부여되는 높은 막형성성에 의해 기록 용지상에서 인접한 색재와 막형성하여 강고한 착색막을 형성할 수 있다. 따라서, 이러한 구성을 갖는 분산성 색재를 사용하여 얻어지는 인자물에 높은 내찰과성을 부여하는 것뿐만 아니라, 내찰과성에 매우 불리한 광택성 기록 매체상에서도 내찰과성이 우수한 인자물로 만들 수 있다.
- <97> 상술한 범위의 유리 전이 온도를 갖는 공중합체 성분을 포함하여 구성되는 본 발명의 분산성 색재를 포함하는 수성 잉크는, 기록 매체상에 부여된 시점에서의 온도가 특히 실온과 크게 다르지 않은 경우에도 우수한 내찰과성을 갖는 인자물을 제공한다. 그 이유는 명확하지 않지만, 본 발명자들의 검토에 의하면 다음과 같이 추측된다. 일반적으로 시차 주사 열 분석으로 측정되는 유리 전이 온도는 건조 상태에 있는 수지의 유리 전이 온도이지만, 유리 전이 온도는 예를 들면 수지가 흡수 상태에 있는 경우에 저하하는 것이 알려져 있다. 본 발명의 분산성 색재를 구성하는 하전성 수지 의사 미립자에서도, 수지는 적어도 이온성 관능기 주위에서 흡수 상태에 있다고 생각된다. 따라서, 수성 잉크를 형성하도록 수성 매체 중에 존재하는 분산성 색재를 구성하는 하전성 수지 의사 미립자의 유리 전이 온도는, 측정되는 유리 전이 온도보다 낮기 때문에, 기록 매체상에 부여되었을 때에 그 막형성성 및 접착성을 발휘하는 것이라고 생각된다. 특히 유리 전이 온도가 -30 °C 이상 55 °C 이하, 더욱 바람직하게는 -25 °C 이상 53 °C 이하가 되는 경우에 상기한 바와 같은 막형성성 및 접착성은 바람직하게 발현되며, 동시에 하전성 수지 의사 미립자를 구성하는 수지 성분이 1종 이상의 친수성 단량체를 포함하고 있을 때에는 더욱 바람직한 결과가 되는 것이 본 발명자들의 검토에 의해 명백해져 있다.
- <98> 하전성 수지 의사 미립자가 1종 이상의 소수성 단량체와, 1종 이상의 친수성 단량체를 포함하는 단량체 성분의 공중합체를 포함하는 구성에서, 친수성 단량체로서 음이온성 단량체를 적어도 포함하는 구성도 바람직한 형태이다. 특히, 음이온성 단량체를 포함하는 구성으로 함으로써, 하전성 수지 의사 미립자 중에 많은 음이온성을 기를 도입할 수 있으므로, 색재의 표면 관능기 밀도를 상술한 바와 같은 바람직한 값으로 제어하는 수법으로서도 유효하다. 또한, 음이온성 단량체를 포함하는 구성으로 함으로써, 특히 고 pH 영역에서부터 중 pH 영역까지 높은 분산 안정성을 나타내는 분산성 색재를 얻을 수 있다.
- <99> 본 발명에서 사용하는 음이온성 단량체로는, 물 중에서 음이온성을 나타내는 관능기를 갖는 단량체이면 특별히 한정되지 않지만, 다른 단량체 성분과의 공중합성, 범용성, 음이온성의 강도 등의 관점에서 아크릴산, 메타크릴산, p-스티렌술폰산 및 이들의 염이 특히 바람직하게 사용된다.
- <100> 또한, 상기 구성에서 친수성 단량체로서 양이온성 단량체를 적어도 포함하는 구성은, 특히 중 pH 영역에서부터 저 pH 영역까지 높은 분산 안정성을 나타내는 분산성 색재를 얻을 수 있는 바람직한 형태이다. 양이온성 단량체로는, 물 중에서 양이온성을 나타내는 관능기를 갖는 단량체이면 특별히 한정되지 않지만, 상술한 라디칼 중합성 단량체 중, 양이온성을 갖는 단량체로 들 수 있었던 것이 바람직하게 사용된다.
- <101> [하전성 수지 의사 미립자의 합성 및 색재에 고착]
- <102> 하전성 수지 의사 미립자의 합성 방법, 및 색재에 고착 방법은 그 순서 및 방법이 공지된 하전성 수지 의사 미립자의 합성 방법이나, 하전성 수지 의사 미립자와 색재의 복합화 방법에 의해 실시할 수 있다. 이것에 대하여 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 본 발명의 특징인 색재와, 상기 색재보다 작은 하전성 수지 의사 미립자를 갖는 분산성 색재이며, 상기 색재에 상기 하전성 수지 의사 미립자가 고착하고 있는 상태의 분산성 색재를 간편하게 얻을 수 있는 제조 방법을 발명하는 것에 이르렀다. 이후, 본 발명에서 바람직하게 실시되는 본 발명에 따른 분산성 색재의 제조 방법에 대해서 서술한다.
- <103> 본 발명자들이 검토한 결과, 상술한 바와 같은 특성을 갖는 본 발명에 따른 분산성 색재는, 하기의 조건으로 수계 불균일 중합법을 적용함으로써 매우 간편하게 제조할 수 있다는 것이 명백해졌다. 이러한 제조 방법에서는, 우선, 분산제로 수불용성 색재를 분산함으로써 상기 수불용성 색재의 수성 분산액을 제조한다. 계속해서, 이 분산액에서 수성 라디칼 중합 개시제를 사용하여 라디칼 중합성 단량체를 수계 불균일 중합하는 공정에 의해 하전성 수지 의사 미립자와 색재를 고착시킨다. 이 수계 불균일 중합 공정을 거쳐 얻어진 분산성 색재는, 수계 불균일 중합 과정에서 합성된 하전성 수지 의사 미립자가 균일 또는 점진한 상태로 색재에 강력하게 고착된 수불용성 색재가 되고, 단독으로도 분산 안정성이 우수한 것이 된다. 또한, 상기한 수계 불균일 중합 과정에서 하전성 수지 의사 미립자의 특성을 지금까지 서술한 바와 같은 바람직한 형태로 간편하게 제어할 수 있지만, 그 때에도 본 발명의 특징인 색재와 하전성 수지 의사 미립자의 고착 상태가 양호하게 달성된다. 이후, 상기 제조 방법에서의 바람직한 실시 형태를 더욱 자세히 서술한다.

## &lt;104&gt; [수불용성 색재의 분산]

우선, 상술한 바와 같이 본 발명에 바람직하게 사용되는 수불용성 색재를 분산제로 분산하여 수분산액으로 한다. 색재를 수용액에 분산시키기 위한 분산제로는, 이온성, 비이온성 중 어느 것도 사용할 수 있지만, 그 후의 중합 공정에서의 분산 안정성을 유지하는 관점에서 고분자 분산제 또는 수용성 고분자를 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 충분한 수용성을 나타내고, 색재 미립자 표면 및 중합 공정에서 첨가되는 라디칼 중합성 단량체, 특히 소수성 단량체의 유적 계면에서 흡착 지점이 되는 소수 부분을 갖고 있는 것이 바람직하게 사용된다. 더욱 바람직하게는, 그 후의 중합 공정에서 사용하는 소수성 단량체 중 1종 이상이 분산제를 구성하는 단위으로서 존재하는 것이 그 후의 중합 공정에서 하전성 수지 의사 미립자의 색재로의 고착을 가속시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.

<106> 본 발명에서 사용할 수 있는 분산제로서 기능하는 고분자 분산제 및 수용성 고분자의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 이온성기를 갖는 단량체와, 그 밖에 중합할 수 있는 단량체를 비반응성 용매 중에서 촉매의 존재하 또는 부재하에서 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 특히, 상술한 바와 같은 이온성기를 갖는 단량체와, 스티렌 단량체를 필수 성분으로 중합시킴으로써 얻어지는 스티렌/아크릴계 고분자 화합물, 또는 이온성기를 갖는 단량체와, 탄소 원자의 개수가 5 이상인 (메트)아크릴산 에스테르 단량체를 필수 성분으로 중합시킴으로써 얻어지는 이온성기 함유 아크릴계 고분자 화합물로부터 선택되는 분산제를 사용하여 양호한 결과를 얻을 수 있다. 이 때, 얻어지는 분산성 색재가 특히 음이온성기를 갖는 것을 목적으로 하는 경우에는 음이온성의 분산제를, 한편 얻어지는 분산성 색재가 특히 양이온성기를 갖는 것을 목적으로 하는 경우에는 양이온성기 또는 비이온성의 분산제를 각각 선택하는 것이 바람직하다.

<107> 나중의 수계 불균일 중합 과정에서, 하전성 수지 의사 미립자의 색재로의 고착을 촉진하는 것과, 중합 과정에서 색재의 분산 안정성을 유지하는 것을 동시에 달성하기 위해서, 음이온성 분산제를 사용하는 경우에는 산가 100 이상 250 이하의 것, 양이온성 분산제를 사용하는 경우에는 아민가 150 이상 300 이하의 것을 각각 사용하는 것도 바람직한 형태이다. 산가 및 아민가가 이 범위보다 작은 경우에는, 수계 불균일 중합할 때에 소수성 단량체와 분산제와의 친화성이 색재와 분산제와의 친화성보다 높아져서, 하전성 수지 의사 미립자가 색재에 고착하기 전에 분산제가 색재 표면으로부터 이탈하여 분산 상태를 유지할 수 없게 되는 경우가 있다. 또한, 산가 및 아민가가 이 범위보다 큰 경우에는, 색재 표면에서 분산제의 부피 변위 효과(volume-displaing effect) 및 정전기적 반발력이 지나치게 강해지기 때문에, 색재로의 하전성 수지 의사 미립자의 고착이 저해되는 경우가 있다. 음이온성 분산제를 사용하는 경우, 색재로의 수지 미립자의 고착을 저해하지 않기 위해서, 음이온성기로서 카르복실기를 갖는 분산제를 선택하는 것이 바람직하다.

<108> 수불용성 색재를 분산제로써 수성 분산액으로 만드는 과정에서, 색재는 바람직하게는 분산 입경이  $0.01 \mu\text{m}$  이상  $0.5 \mu\text{m}$  이하( $10 \text{ nm}$  이상  $500 \text{ nm}$  이하)의 범위, 특히 바람직하게는  $0.03 \mu\text{m}$  이상  $0.3 \mu\text{m}$  이하( $30 \text{ nm}$  이상  $300 \text{ nm}$  이하)의 범위로 분산한다. 이 과정에서의 분산 입경은 얻어지는 분산성 색재의 분산 입경에 크게 반영되므로, 상술한 착색력이나 화상의 내후성의 관점 및 분산 안정성의 관점에서 상기한 범위가 바람직하다.

<109> 또한, 본 발명에서 사용하는 수불용성 색재의 분산 입경 분포는, 되도록이면 단분산인 것이 바람직하다. 일반적으로는, 하전성 수지 의사 미립자가 고착되어 얻어지는 분산성 색재의 입경 분포는, 도 2B에 나타낸 중합 공정에서 처리될 수성 분산액에서의 입경 분포보다도 좁아지는 경향이 있지만, 기본적으로는 상기한 수성 분산액의 입경 분포에 의존한다. 또한, 색재와 하전성 수지 의사 미립자와의 혜택으로 응집에 의한 고착을 확실하게 유도하기 위해서도, 색재의 입경 분포를 좁히는 것은 중요하다. 본 발명자들의 검토에 의하면, 색재의 다분산도 지수가 0.25 이하의 범위에 있는 것을 사용했을 때에, 얻어지는 분산성 색재의 분산 안정성이 우수하다.

<110> 여기서, 분산 상태에 있는 색재의 입경은 각종 측정 방식에 따라 다르고, 특히 유기 안료는 구형 입자인 경우는 매우 적지만, 본 발명에서는 오오쓰까 텐시 고교사제 ELS-8000로 동적 광산란법을 원리로 하여 측정하고, 큐먼트 해석함으로써 구해진 평균 입경과 다분산도 지수를 사용하였다.

<111> 수불용성 색재를 물에 분산시키는 방법은, 상기한 바와 같은 조건으로 색재를 물에 안정적으로 분산시킬 수 있는 방법 중, 상기한 바와 같은 분산제를 사용한 방법이면 어느 것도 좋고, 종래 알려져 있는 어느 방법으로도 한정되지 않는다. 또는 본 발명을 위해 신규 개발된 분산 방법일 수도 있다. 사용하는 고분자 분산제의 첨가량으로는, 일반적으로는 예를 들면 수불용성 색재가 안료인 경우, 안료에 대하여 10 질량% 이상 130 질량% 이하로 하는 것이 적합하다.

<112> 또한, 사용하는 수불용성 색재 자체가 자기 분산성을 갖지 않을 경우가, 상술한 고착되는 하전성 수지 의사 미

립자의 바람직한 실시 형태에 의해 얻어지는 분산성 색재의 성능을 제어할 수 있기 때문에 바람직하다.

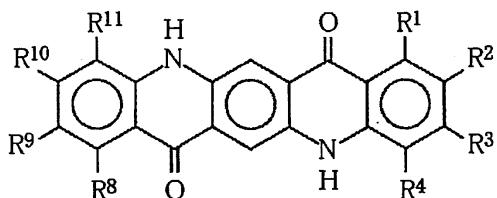
<113> 본 발명에서 사용되는 색재의 분산 방법으로는, 예를 들면 페인트 교반기, 샌드밀, 교반기 밀(agitator mill), 3개 롤밀 등의 분산기나 마이크로 플루다이저, 나노마이저, 멀티마이저 등의 고압 균질기, 초음파 분산기 등 각각의 색재에 일반적으로 사용되는 분산 방법이면 어느 수법이라도 제한되지 않는다.

<114> [라디칼 중합 개시제]

<115> 본 발명에서 사용되는 라디칼 중합 개시제로는, 일반적인 수용성의 라디칼 중합 개시제이면 어느 것도 사용 가능하다. 수용성 라디칼 중합 개시제의 구체적인 예로는, 과황산염, 수용성 아조 화합물 등을 들 수 있다. 또는 수용성 라디칼 중합 개시제와 환원제의 조합에 의한 산화 환원 개시제일 수도 있다. 구체적으로는, 상기에 열거한 색재, 분산제, 단량체의 특성을 고려하여 최적의 조합이 되도록 설계하여 사용한다. 바람직하게는, 얻어지는 분산성 색재의 표면 특성과 동일한 극성의 중합 개시제 잔기를 제공하는 중합 개시제를 선택한다. 즉, 예를 들면 음이온성기를 갖는 수불용성 색재를 얻는 경우에는, 개시제 잔기가 중성 또는 음이온성이 되는 것을 선택한다. 이에 따라, 표면 전하를 보다 효율적으로 얻을 수 있다. 마찬가지로, 양이온성기를 갖는 분산성 색재를 얻는 경우에는 개시제 잔기가 중성 또는 양이온성이 되는 것을 선택하는 것이 바람직하다.

<116> 수용성 아조 화합물(이후 수성 아조계 라디칼 중합 개시제라 함)을 라디칼 중합 개시제로서 사용하는 형태는, 본원의 다른 바람직한 실시 형태이다. 수성을 포함하는 아조계 라디칼 중합 개시제는, 문자내에 적어도 1개의 아조기를 갖는 화합물로, 아조기 부분이 열(또는 빛)에 의해 분해됨으로써 라디칼을 생성하고, 중합을 개시시킨다. 과황산염을 사용한 경우에 비해 수성 아조계 라디칼 중합 개시제를 사용한 경우, 개시제의 반응에 따른 중합계내의 pH 저하가 적기 때문에 중합계내에서의 분산성 저하에 의한 조립(coarse) 입자의 발생을 억제할 수 있다. 특정한 유기 안료, 특히 퀴나크리돈 안료를 수불용성 색재로서 본원을 실시할 때에 본 발명에 따른 아조계 라디칼 중합 개시제를 사용하는 것은, 중합 후의 미반응 단량체 잔류량을 적게 하고, 전환율이 충분하다는 점에서 특히 바람직한 형태이다. 퀴나크리돈 안료란 하기 화학식 1로 나타난 구조를 갖는 안료이고, 구체적으로는 P.V. (피그먼트 바이올렛) 19, P.R. (피그먼트 레드) 122, P.R. 192, P.R. 202, P.R. 206, P.R. 207, P.R. 209 등을 들 수 있다. 본원에서 바람직하게 사용되는 예로서, P.R. 122의 구조식은 하기 화학식 1에서 R<sup>2</sup>, R<sup>9</sup>가 각각 CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>이 H이다.

## 화학식 1



<117>

<118> 본원에서 바람직하게 사용되는 수용성 아조계 중합 개시제로는, 종래의 유화 중합 등에 범용적으로 사용되는 것이 바람직하게 사용되고, 그 밖에 신규 개발된 유화 중합에 사용되는 중합 개시제도 사용할 수 있다. 예를 들면, VA-080(2,2'-아조비스(2-메틸-N-(1,1-비스(히드록시메틸)-2-히드록시에틸)프로피온아미드)), VA-086(2,2'-아조비스(2-메틸-N-(2-히드록시에틸)-프로피온아미드)), VA-057(2,2'-아조비스(2-(N-(2-카르복시에틸)아미디노)프로판)), VA-058(2,2'-아조비스(2-(3,4,5,6,-테트라히드로파리미딘-2-일)프로판)디히드로클로라이드), VA-060(2,2'-아조비스(2-(1-(2-히드록시에틸)-2-이미다졸린-2-일)프로판)디히드로클로라이드), V-50(2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드), V-501(4,4'-아조비스(4-시아노펜타논산))(모두 와코 줌야꾸(주)제) 등을 들 수 있다. 수성 아조라디칼 개시제 중에서도, 특히 카르복실산기와 아미노기를 갖는 개시제, 예를 들면 VA-057(2,2'-아조비스(2-(N-(2-카르복시에틸)아미디노)프로판))을 사용한 경우에는 상기한 바람직한 점에 추가로, 생성한 하전성 수지 의사 미립자 표면에 결합되는 개시제 잔기가 양쪽성이 되기 때문에, 넓은 pH 영역에서 분산 안정성이 양호한 분산성 색재를 얻을 수 있기 때문에 본 발명의 다른 바람직한 실시 형태이다.

<119> [라디칼 중합성 단량체]

<120> 본 발명의 제조 방법에서 사용되는 라디칼 중합성 단량체는, 상기에서 설명한 수계 불균일 중합 공정을 거쳐 하전성 수지 의사 미립자를 구성하는 성분이 되기 때문에, 앞서 실질적으로 물에 불용인 수지 미립자의 항에서 서

술한 바와 같이 얻고자 하는 하전성 수지 의사 미립자 및 분산성 색재의 특성에 의해 적당히 선택할 수 있다. 본 발명의 제조 방법에서도, 종래부터 공지된 라디칼 중합성 단량체, 또는 본 발명을 위해 신규 개발된 라디칼 중합성 단량체 중 어느 것이나 사용할 수 있다.

<121> [수계 불균일 중합]

계속해서, 본 발명의 특징인 하전성 수지 의사 미립자를 합성하고, 색재에 고착시키는 공정인 수계 불균일 중합의 바람직한 실시 형태에 대해서 서술한다. 또한, 본 발명은 이하에 서술하는 실시 형태에 의해 어떤 식으로든 제한되는 것은 아니다. 도 2A, 도 2B, 도 2C, 도 2D는, 상기 제조 방법의 공정 플로우를 모식적으로 기재한 공정도이다. 본 공정에 의해 분산성 색재를 얻기까지의 과정은 다음과 같다. 우선, 도 2A에 나타낸 바와 같이 수용액 중에 색재 (1)을 분산제 (3)에 의해서 분산한 수성 분산액을 준비한다. 이 때, 색재 분산액은 분산제의 흡착에 의해 안정화되어 있고, 이 흡착은 열적으로 평형 상태이다. 이어서, 도 2A에서 준비한 수성 분산액을 교반하면서 승온하고, 이 중에 단량체 성분 (4)를 예를 들면 수성 라디칼 중합 개시제 (5)와 함께 첨가한다 (도 2B 참조). 첨가된 수성 라디칼 중합 개시제는 승온에 의해 분해되어 라디칼이 발생하고, 수성 분산액 중에 첨가된 단량체 성분 중, 미량으로 수상에 용해된 소수성 단량체와 수상 중의 수용성 단량체와의 반응에 기여한다.

<123> 도 3은, 단량체 (4)가 중합하여 분산성 색재 (6)(도 2C)을 생성하기까지의 과정을 기재한 모식도이다. 상기한 바와 같은 단량체 (4)의 반응이 진행되면, 단량체 성분의 중합 반응에 의해 생성된 올리고머 (7)은 물에 불용이 되고, 수상으로부터 석출되어 석출물 (8)이 된다. 그러나, 이 때 석출된 올리고머는 충분한 분산 안정성을 갖고 있지 않기 때문에 합일하여 하전성 수지 의사 미립자 (2)를 형성한다. 하전성 수지 의사 미립자 (2)는 추가로, 수성 분산액 중 핵으로서 색재가 갖는 소수성 표면과 혜대로 응집을 일으키고, 하전성 수지 의사 미립자 (2)를 구성하는 수지 성분이 소수성 상호 작용에 의해 색재 (1)의 표면에 강하게 흡착된다. 이 때, 하전성 수지 의사 미립자 (2)의 내부에서는 중합 반응이 계속 진행되어, 색재 (1)과의 흡착점을 늘리면서 보다 에너지적으로 안정적인 형태로 변환된다. 동시에, 하전성 수지 의사 미립자 (2)의 내부는 고도로 둘리 가교가 형성되기 때문에, 색재 (1)과 가장 안정적으로 흡착된 형태를 고정하여 고착 상태가 된다. 한편, 색재 (1)은 복수개의 하전성 수지 의사 미립자 (2)가 고착됨에 따라 안정화되고, 평형 상태에 있던 분산제는 색재 (1)의 표면으로부터 이탈한다.

<124> 도 4에, 상기한 바와 같이 하여 얻어진 하전성 수지 의사 미립자 (2)의 색재 (1)과의 고착 계면측의 모식도를 나타내었다. 도 4에 나타낸 바와 같이 수지 성분의 집합체인 하전성 수지 의사 미립자는, 친수성 단량체 단위 (9-1), 소수성 단량체 단위 (9-2) 등이 임의로 분포하여 존재하기 때문에, 그 국소적인 표면 에너지에는 분포가 있고, 색재의 표면 에너지와 일치하는 흡착점 (10)이 다수개 존재한다.

<125> 도 5에, 하전성 수지 의사 미립자 (11)의 일부와 색재 입자의 일부 (1a)와의 고착 계면 부분의 확대 모식도를 나타내었지만, 하전성 수지 의사 미립자의 계면 (11)은 도 4에 나타낸 흡착점 (10)을 흡착하면서, 색재의 일부 (1a)의 표면 형상에 따른 형태를 취해 안정적으로 고착된다. 상술한 바와 같은 과정에서도 하전성 수지 의사 미립자내에서의 중합 반응이 진행되고 있기 때문에, 흡착이 안정화된 형태로 고정화됨으로써 색재로의 고착을 달성한다. 이상과 같은 과정에 의해, 상기한 구성의 분산성 색재가 용이하게 형성된다 (도 2D 참조). 이 때, 하전성 수지 의사 미립자가 충분한 표면 전하를 갖고 자기 분산성을 달성하고 있는 계에서는, 혜대로 응집에 의한 색재로의 흡착 및 고착 과정에서, 하전성 수지 의사 미립자 사이에 서로 정전기적 척력이 작용함으로써 하전성 수지 의사 미립자는 색재에 대하여 점재하고 고착하여, 상술한 바람직한 형태가 된다.

<126> 중합 반응 조건은, 사용하는 중합 개시제 및 분산제, 단량체의 성질에 따라 다르지만, 예를 들면 반응 온도는 100 °C 이하이고, 바람직하게는 40 °C 이상 80 °C 이하의 범위이다. 또한, 반응 시간은 1 시간 이상, 바람직하게는 6 시간 이상 30 시간 이하이다. 반응 중 교반 속도는, 50 rpm 이상 500 rpm 이하, 바람직하게는 150 rpm 이상 400 rpm 이하로 하는 것이 바람직하다.

<127> 상술한 공정에서 특히 1종 이상의 소수성 단량체와, 1종 이상의 친수성 단량체를 포함하는 단량체 성분을 중합시켜 하전성 수지 의사 미립자를 얻을 때에는, 바람직하게는 상기 단량체 성분을 수성 라디칼 중합 개시제를 미리 포함한 수불용성 색재의 수성 분산액 중에 적하하는 것이 바람직하다. 또는 수불용성 색재의 수성 분산액 중에, 단량체 성분을 수성 라디칼 중합 개시제와 동시에 또는 개별적으로 적하하여 첨가하는 것도 바람직한 형태이다. 소수성 단량체와 친수성 단량체와 같이 성질이 다른 단량체의 혼합물을 원하는 하전성 수지 의사 미립자를 균일하게 얻기 위해서는, 상기 성질이 다른 단량체의 공중합 비율을 항상 일정하게 유지하는 것이 바람직하다. 상기 단량체의 혼합물을 일정 시간내에 중합 반응으로 소비되는 단량체의 양에 비해 지나치게 중합계

내에 첨가한 경우, 특정한 단량체 종류만이 선행하여 중합하고, 나머지 단량체는 선행 중합한 단량체가 소비되고 나서 중합하는 경향이 있어, 이 경우 생성하는 하전성 수지 의사 미립자의 성질에 큰 불균일이 발생한다. 이렇게 해서 생성된 하전성 수지 의사 미립자 중, 특히 친수성 단량체 성분의 함유량이 큰 것은 색재의 표면에 고착할 수 없는 경우가 있다.

<128> 또한, 친수성 단량체 성분의 함유량이 큰 수지 성분에 도달해서는, 그 높은 친수성에 의해 석출할 수 없어 하전성 수지 의사 미립자가 형성되지 않고 수용성 수지 성분으로서 계내에 잔존해 버리는 경우가 있다. 한편, 단량체 성분을 수성 라디칼 중합 개시제를 포함한 수불용성 색재의 수성 분산액 중에 적하함으로써, 소수성 단량체와 친수성 단량체와의 공중합 비율이 항상 일정하게 유지되고, 원하는 공중합 비율로 구성되는 하전성 수지 의사 미립자를 균일하게 얻을 수 있다.

<129> 또한, 친수성 단량체로서 특히 아크릴산, 메타크릴산 등의 음이온성 단량체를 중합계내에 첨가할 때에, 색재를 분산시키는 고분자 분산제의 특성에 따라는 부분적으로 불안정화시켜 응집을 야기하는 경우도 있다. 이것을 막기 위해 음이온성 단량체를 미리 중화하여, 나트륨염이나 칼륨염의 상태로 첨가하는 것도 바람직한 실시 형태이다.

<130> 상술한 공정에서 얻은 본 발명에 따른 하전성 수지 의사 미립자가 색재에 고착된 수불용성 색재를 사용하여 수성 잉크를 제조할 때는, 상기한 공정에 추가로 정제 처리를 행하는 것이 바람직하다. 특히, 상기에서 미반응의 중합 개시제, 단량체 성분, 분산제, 고착에 이르지 않은 수용성 수지 성분 및 하전성 수지 의사 미립자 등에 대해서 정제 처리를 행하는 것은 분산성 색재의 보존 안정성을 높게 유지한다는 점에서 중요하다. 사용하는 정제 방법으로는, 통상 일반적으로 사용되고 있는 정제 방법에서 최적인 것을 선택해서 사용하면 좋다. 예를 들면, 원심 분리법이나, 한외 여과법을 사용하여 정제하는 것도 바람직한 실시 형태이다.

<131> 상술한 공정을 거치면 많은 제어 인자를 조절함으로써, 색재의 표면에 원하는 공중합체를 포함하는 하전성 수지 의사 미립자를 고착한 분산성 색재를 얻을 수 있다. 특히, 높은 분산 안정성을 목적으로 하여 음이온성 단량체를 사용하는 경우에는, 본 발명의 공정을 거친 분산성 색재는 상기한 공정에서 사용하는 음이온성 단량체가 비교적 적은 양이어도 큰 표면 관능기 밀도를 얻을 수 있어 높은 분산 안정성을 부여할 수 있다. 이 결과, 장기 보존 안정성을 손상하지 않고 하전성 수지 의사 미립자의 분산 안정성을 높이는 것이 가능해진다.

<132> 그 이유는 분명하지 않지만, 본 발명자들은 다음과 같이 생각하고 있다. 수 중에서 발생한 라디칼에 의해 중합이 개시되고, 올리고머가 석출되어 하전성 수지 의사 미립자를 형성할 때, 음이온성 단량체 유래 성분이 많은 부분이 우선적으로 수상축, 즉 하전성 수지 의사 미립자의 표면 부근에 배향한다. 이 상태는, 상기 하전성 수지 의사 미립자가 색재에 고착된 후에도 유지되고, 구조적으로 큰 비표면적을 갖는 본 발명의 분산성 색재의 표면은 음이온성 단량체 성분 유래의 음이온성기가 더 많이 존재하여, 결과적으로 본 발명의 제조 방법에 의한 분산성 색재는 보다 적은 음이온성 단량체 성분으로 안정화된다고 예상된다.

<133> [수성 잉크]

<134> 본 발명의 수성 잉크는, 이상에서 설명한 분산성 색재를 포함하는 것을 특징으로 한다. 사용하는 색재가 안료인 경우에는, 일반적으로는 안료 함유량은 잉크에 대하여 0.1 중량% 이상 20 중량% 이하, 바람직하게는 0.3 중량% 이상 15 중량% 이하로 한다. 또한, 수성 매체로서 물, 수용성 유기 용매를 필요에 따라서 포함하는 것도 바람직하다. 또한, 기록 매체로의 침투성을 돋기 위한 침투제, 방부제, 항진균제(antifungal) 등을 포함할 수도 있다.

<135> 본 발명의 분산성 색재는 도 1A, 도 1B에 나타낸 바와 같이 색재 (1)의 표면에 하전성 수지 의사 미립자 (2)를 고착한 상태로 잉크 중에 존재하고 있다. 따라서, 색재는 표면에 고착된 하전성 수지 의사 미립자를 통해 기록 용지상에서 기록 매체 및 인접한 색재와 서로 접착한다. 따라서, 본 발명의 수성 잉크를 사용하여 얻어지는 인자물은 우수한 내찰과성을 갖게 된다. 보다 바람직한 실시 형태로는 상기한 구성에 추가로, 자기 분산성 수지 미립자가 분산하여 존재하는 수성 잉크로 함으로써, 통상적으로는 안료 등의 수불용성 색재에서는 어려운 광택 매체상에서의 고광택 인자가 가능해진다. 더욱 바람직하게는, 색재에 고착된 하전성 수지 의사 미립자 (A)와, 잉크 중에 분산하여 존재하는 자기 분산성 수지 미립자 (B)가 존재하는 형태에서 하전성 수지 의사 미립자 (A)를 구성하는 단량체 성분과, 자기 분산성 수지 미립자 (B)를 구성하는 단량체 성분이 1종 이상의 공통적인 단량체 성분을 포함하여 이루어짐으로써 하전성 수지 의사 미립자 (A)를 고착한 분산성 색재와, 자기 분산성 수지 미립자 (B)와의 친화성이 커져 접착력이 증대하기 때문에 특히 광택 매체상에서의 인자물의 내찰과성이 크게 향상된다.

- <136> 또한, 본 발명의 분산성 색재를 사용한 수성 잉크에서, 상기 수성 잉크를 구성하는 수성 매체 중에서의 분산성 색재의 표면 제타 전위가 특히 음이온성기를 갖는 경우에는 평균값이 -80 mV 이상 -20 mV 이하의 범위, 양이온 성기를 갖는 경우에는 평균값이 +10 mV 이상 +60 mV 이하의 범위로 하는 것도 다른 바람직한 실시 형태이다. 표면 제타 전위를 상기한 범위로 함으로써 수성 잉크로서의 우수한 장기 보존 안정성을 부여할 수 있다. 이것에 대하여, 제타 전위가 -15 mV에서 +10 mV의 범위에서는 분산성 색재의 높은 분산 안정성이 수성 매체의 작용에 의해 방해를 받으므로, 수성 잉크의 장기 보존 안정성이 불충분하게 되는 경우가 있다. 한편, 제타 전위가 -80 mV보다도 작거나, +60 mV보다도 큰 경우 잉크의 보존 안정성은 우수하지만, 인자물의 내수성이 불충분해지는 경우가 있다.
- <137> 이 명세서에서 사용하는 "제타(ζ) 전위"란, 제타포텐셜 또는 계면동전위라고도 불리고, 상호 접하고 있는 고체와 액체가 상대 운동했을 때, 양자의 계면에 발생하는 전위차를 의미한다. 액 중에 존재하는 고체의 표면 상태의 해석에 사용되고, 고체와 액체와의 계면에 발생한 전기 이중층 중, 고체에 가까운 부분에는 고정상(또는 흡착상)이 있고, 고체 표면과 고정상은 반대 전하의 이온 등이 고착하고 있다. 고체와 액체가 상대 운동을 할 때, 이 고정상은 고체와 함께 이동하기 때문에, 실제로 운동을 지배하는 전위차는 고정상의 표면과 용액 내부와의 사이의 전위 차라고 생각되고, 이 전위차가 제타 전위라 불린다. 제타 전위는 고정상의 전하에 따라 플러스 또는 마이너스의 값을 취한다. 수불용성 색재가 잉크 중에 분산 안정화된 상태에서는, 수불용성 색재가 갖는 제타 전위에 의해 색재끼리 접근이 방해됨으로써 분산 상태가 유지되기 때문에, 수불용성 색재를 포함하는 잉크젯 기록용 잉크의 분산 안정성 및 보존 안정성에서 제타 전위는 중요한 의의를 갖는 물성값이 된다.
- <138> 또한, 제타 전위는 그 절대값이 분산 안정성에 크게 기여할 뿐만 아니라, 그 분포에 대해서도 고려되어야 한다. 특히, 일반적으로 제타 전위가 다른 콜로이드 분산액이 공존하는 분산계에서는, 제타 전위의 부호(플러스 또는 마이너스)가 동일한 부호의 것이어도, 그 절대값이 작은 분산액 표면과 절대값이 큰 분산액 표면 사이에 인력이 작용하기 때문에 응집하기 쉬어지는 헤테로 응집 현상이 알려져 있다. 즉, 본 발명에 따른 수성 잉크에서의 분산성 색재의 제타 전위에 대해서도, 그 절대값이 균일하므로 분산 안정성에서의 효과가 발휘된다. 본 발명자들의 검토에 의하면, 본 발명의 분산성 색재의 제타 전위가 그 평균값에 대하여 표준 편차로 50 미만이면 바람직한 분산 안정성을 얻을 수 있다는 것이 명백해졌다.
- <139> 단, 제타 전위는 색재(그 밖에 모든 콜로이드 분산액에서도 마찬가지임)가 분산하는 수성 매체의 유전율, pH, 염 농도 등의 다양한 조건에 따라 변화하는 값이기 때문에, 색재가 사용되는 매체 조건에서 측정된 절대값 및 분포에 대해서 의논되어야 한다. 수성 잉크 중 분산성 색재의 제타 전위는, 일반적인 공지된 관용적인 방법에 의해 측정할 수 있다. 본 발명에서는, 마이크로테크·니치온사제의 ZEECOM을 사용하여 수성 잉크용 수성 혼합 용매 중에 색재를 적당한 비율로 희석하고, 일정한 전계를 인가한 경우의 분산 입자 (즉, 본 발명의 경우에는 분산성 색재)의 이동 속도를 화상 처리법으로 측정하여 구한 값으로 한다.
- <140> 단, 특히 특정한 전해질을 많이 포함한 잉크의 경우에는, 동일한 구성의 수성 매체 중에서 상술한 측정을 행하고자 하면, 수성 매체의 전기 전도도가 매우 높아져 측정할 수 없게 되는 경우가 있지만, 이 경우에는 전해질 성분을 0.01 M이 될 때까지 제거하거나 줄이고, 수성 매체의 pH를 잉크 사용시의 pH에 맞춰 측정함으로써 분산성 색재의 잉크 매체 중에서의 제타 전위를 알 수 있다. 이 경우, 실제 수성 잉크 중에는 전해질이 많이 포함되기 때문에 수성 잉크로서의 보존 안정성은 저하하는 경향이 있지만, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 제타 전위의 범위로 함으로써 보다 바람직한 보존 안정성을 갖는 잉크로 할 수 있다.
- <141> 또한, 색재로서 안료를 사용하는 경우, 안료와 하전성 수지 의사 미립자와의 비율(수지 질량/안료 질량=B/P라 나타냄)을 0.3 이상 4.0 이하의 범위가 되도록 하는 것도, 색재에 의해서 형성되는 인자물의 내찰과성을 높이는 위해 본 발명의 바람직한 실시 형태이다. B/P 비를 0.3 이상으로 함으로써 색재 사이 및 색재와 기록 매체 사이와의 접착성을 높임으로써 인자물에 우수한 내찰과성을 부여할 수 있다. 특히, 상술한 바와 같이 유리 전이 온도가 -40 °C 이상 60 °C 이하가 되는 공중합체 성분을 포함하여 구성되는 하전성 수지 의사 미립자를 고착하여 이루어지는 분산성 색재를 사용한 수성 잉크에서는, 그 막형성성을 보다 효과적으로 발현할 수 있어 광택지에서의 내찰과성을 보다 높인다. B/P가 4.0보다 현저히 큰 경우에는 전체적으로 점성이 높은 잉크가 되고, 특히 잉크젯 기록 장치에 사용하는 경우에는 토출 안정성을 손상하는 경우가 있다. 또한, 색재에 비하여 수지량이 극단적으로 많기 때문에 기록 매체상에서 색재의 발색성을 방해하고, 인자 농도가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. B/P의 값을 상술한 0.3 이상 4.0 이하의 범위로 제어함으로써 우수한 내찰과성을 갖고, 잉크젯 기록 장치에서는 토출 안정성을 양립한 수성 잉크로 할 수 있다. 여기서 말하는 수지 질량이란, 본 발명에 따른 잉크 중에 포함되는 하전성 수지 의사 미립자의 전체량이고, 그 밖에 명백히 안료 표면에 강하게 흡착하고 있는 수지 성분을 포함하는 경우가 있다. 단, 안료와 용이하게 분리 가능한 수용성 수지 성분은 포함되지 않는 것으로

로 한다.

<142> 상술한 B/P의 값은, 일반적으로는 시차 열 종량 분석법에 의해 구할 수 있지만, 본 발명에서는 METTLER사제의 TGA/SDTA851로 측정, 산출한 값으로 한다. 즉, 본 발명에서는 본 발명에 따른 분산성 색재 또는 상기 색재를 함유하는 수성 잉크젯 기록용 잉크를 80,000 회전, 2 시간의 조건으로 원심 분리한 침강물을 건조, 칭량하고, 질소 분위기, 또는 대기 중에서 승온했을 때의 안료 및 수지 성분 각각의 분해 온도 전후에서의 질량 변화를 구하여 B/P를 산출하였다.

<143> [기록 화상]

<144> 본 발명에 따른 잉크젯 기록 화상은, 상기한 구성의 분산성 색재를 포함하는 본 발명의 수성 잉크를 사용하여 하기와 같은 잉크젯 기록 장치로 기록 매체상에 형성된다. 본 발명에서 사용하는 기록 매체는, 잉크젯 기록 가능한 어떠한 매체라도 제한없이 사용할 수 있다.

<145> 본 발명의 잉크젯 기록 화상에서 본 발명의 분산성 색재는, 그 특징적인 형상에 의한 작용으로서 도 7A, 도 7B, 도 7C에 나타낸 바와 같은 바람직한 형태를 포함하고 있는 것이다 (가장 바람직하게는 도 7B 또는 도 7C, 실시 수준으로는 이들이 동시에 포함됨). 도 7A는, 특히 상술한 수성 잉크 중에 자기 분산성 수지 미립자 B를 더 첨가한 경우에 발생하기 쉽고, 기록 매체 (14)상에서의 색재 사이의 요철을 매립하도록 하전성 수지 의사 미립자 또는 자기 분산성 수지 미립자 B가 퇴적함으로써 기록 매체상에서도 고광택의 화상을 실현하는 것이다. 또한, 도 7B는 이웃하는 색재 사이에 존재하는 하전성 의사 미립자 (2)가 인접한 색재를 동시에 고착하여 강고한 착색 막을 형성함으로써, 높은 내찰과성을 갖는 기록 화상을 형성한 상태이다. 또한, 색재 표면에 대하여 하전성 수지 의사 미립자의 고착 비율을 상대적으로 작게 함으로써 색재끼리의 응집을 부분적으로 허용하면서도 도 7B의 기능도 이용함으로써 도 7C와 같은 바람직한 형태가 취해진다. 도 7C는, 기록 매체상에 부착된 잉크 중 분산성 색재가 응집하는 과정에서, 하전성 수지 의사 미립자의 정전기적 척력(도면 중 15의 화살표로 나타냄)과 색재 표면의 응집력과의 조화에 따라 그 응집 형태가 제어되어 있는 모습을 나타내고 있다. 이러한 제어를 행함으로써, 기록 매체상에서의 색재의 응집 제어에 의한 화상 농도 또는 잉크의 번짐을 제어하는 것이 가능해진다.

<146> [화상 기록 방법 및 기록 장치]

<147> 본 발명에 따른 분산성 색재, 및 상기 색재를 함유하는 수성 잉크는 잉크젯 토출 방식의 헤드에 사용되며, 그 잉크가 수납되어 있는 잉크 탱크로도, 또는 그 충전용 잉크로도 유효하다. 특히, 본 발명은 잉크젯 기록 방식 중에서도 베블렛(등록상표) 방식의 기록 헤드, 인쇄 장치에서 우수한 효과를 가져온다.

<148> 그 대표적인 구성이나 원리에 대해서는, 예를 들면 미국 특허 제4,723,129호 명세서, 동 제4,740,796호 명세서에 개시되어 있는 기본적인 원리를 기초로 한다. 이 방식은, 소위 온-디맨드형(on-demand), 콘티뉴어스형 (continuous) 중 어느 것도 적용 가능하지만, 특히 온-디맨드형의 경우, 잉크가 유지되어 있는 시트나 액로에 대응하여 배치된 전기 열 컨버터에 기록 정보에 대응하고 있어 핵 비등을 초과하는 급속한 온도 상승을 제공하는 1개 이상의 구동 신호를 인가함으로써 전기 열 컨버터에서 열 에너지를 발생시키고, 기록 헤드의 열 작용면에서 막을 비등시켜, 결과적으로 이 구동 신호에 1 대 1로 대응하고, 잉크내의 기포를 형성할 수 있기 때문에 유효하다. 이 기포의 성장, 수축에 따라 토출용 개구를 통해 잉크를 토출시켜 1개 이상의 물방울을 형성한다. 이 구동 신호를 펄스 형상으로 하면, 즉시 적절히 기포의 성장 수축이 행해지기 때문에, 특히 응답성이 우수한 잉크의 토출을 달성할 수 있어 보다 바람직하다. 이 펄스 형상의 구동 신호로는, 미국 특허 제4,463,359호 명세서, 동 제4,345,262호 명세서에 기재되어 있는 것과 같은 것이 적합하다. 또한, 상기 열 작용면의 온도 상승율에 관한 발명인 미국 특허 제4,313,124호 명세서에 기재되어 있는 조건을 채용하면 더욱 우수한 기록을 행할 수 있다.

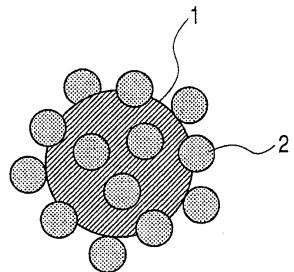
<149> 기록 헤드의 구성으로는, 상술한 각 명세서에 개시되어 있는 바와 같은 토출구, 액로, 전기 열 컨버터의 조합 구성(직선상 액유로 또는 직각 액유로) 이외에 열 작용부가 굴곡하는 영역에 배치되어 있는 구성을 개시하는 미국 특허 제4,558,333호 명세서, 미국 특허 제4,459,600호 명세서를 사용한 구성으로도 본 발명은 유효하다. 또한, 복수개의 전기 열 컨버터에 대하여, 공통된 토출 구멍을 전기 열 컨버터의 토출부로 하는 구성(일본 특허 공개 (소)59-123670호 공보 등)에 대해서도 본 발명은 유효하다. 또한, 기록 장치가 기록할 수 있는 최대 기록 매체의 폭에 대응한 길이를 갖는 풀 라인 유형의 기록 헤드로는, 상술한 명세서에 개시되어 있는 바와 같은 복수개 기록 헤드의 조합에 따라 그 길이를 충족하는 구성이나 일체적으로 형성된 1개의 기록 헤드로서의 구성 중 어느 것도 좋지만, 본 발명은 상술한 효과를 한층 더 유효하게 발휘할 수 있다.

<150> 또한, 장치 본체에 장착됨으로써 장치 본체와의 전기적인 접속이나 장치 본체로부터 잉크의 공급이 가능한 교환

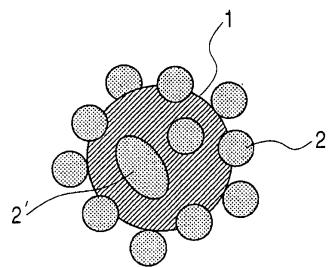
가능한 칩 유형의 기록 헤드, 또는 기록 헤드 자체에 일체적으로 설치된 카트리지 타입의 기록 헤드를 사용한 경우에도 본 발명은 유효하다. 또한, 본 발명은 적용되는 인쇄 장치의 구성으로 설치되는, 기록 헤드에 대한 회복 수단, 예비적인 보조 수단 등을 부가하는 것은 본 발명의 효과를 한층 더 안정시킬 수 있기 때문에 바람직한 것이다. 이들을 구체적으로 예를 들면, 기록 헤드에 대한 캡핑 수단, 클리닝 수단, 가압 또는 흡인 수단, 전기 열 컨버터, 또는 이것과는 다른 가열 소자 또는 이들의 조합에 의한 예비 가열 수단, 기록과는 다른 토출을 행하는 예비 토출 모드이다.

## 도면

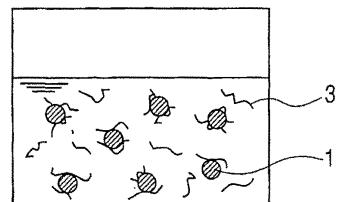
도면1A



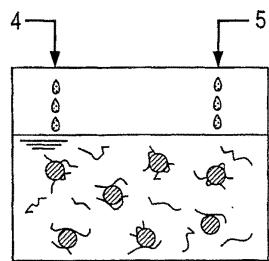
도면1B



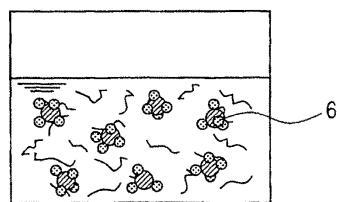
도면2A



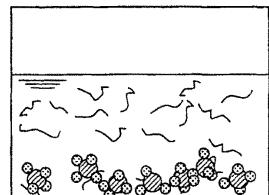
도면2B



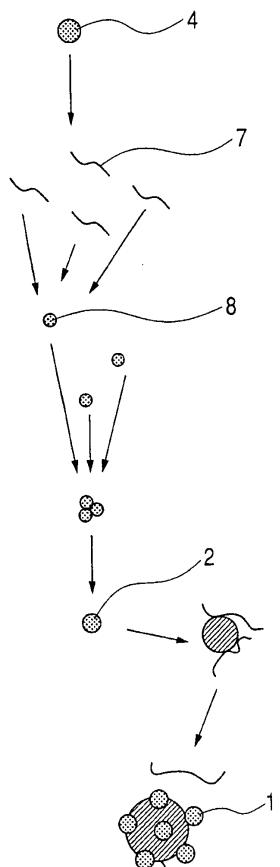
도면2C



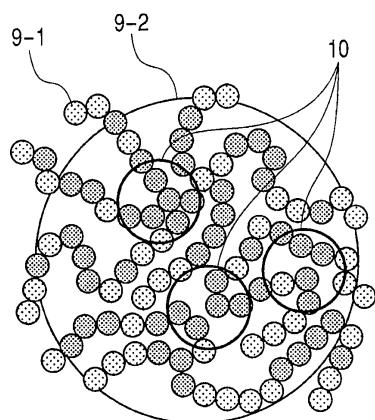
도면2D



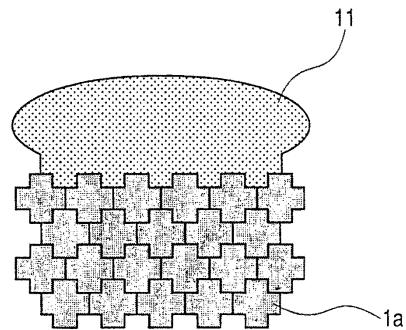
도면3



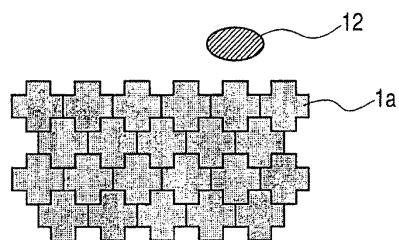
도면4



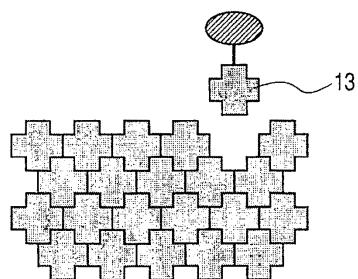
도면5



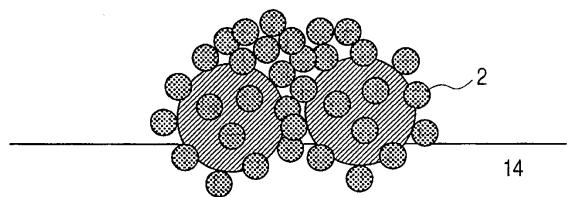
도면6A



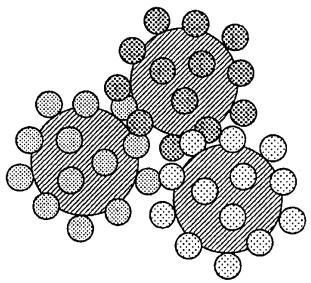
도면6B



도면7A



도면7B



도면7C

