

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 22 日 (22.07.2004)

PCT

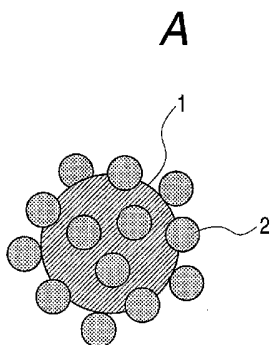
(10) 国際公開番号
WO 2004/061016 A1

- (51) 国際特許分類: C09C 1/56, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都 大田区 下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016949
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-382351
2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002) JP
特願 2003-049212 2003 年 2 月 26 日 (26.02.2003) JP
特願 2003-114956 2003 年 4 月 18 日 (18.04.2003) JP
特願 2003-428400
2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003) JP
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 一ノ瀬 洋子 (ICHINOSE, Yoko) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都 大田区 下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 宮川 昌士 (MIYAGAWA, Masashi) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都 大田区 下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 一ノ瀬 博文 (ICHINOSE, Hirofumi) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都 大田区 下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 辻 到 (TSUJI, Itaru) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都 大田区 下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 酒井 淳一 (SAKAI, Junichi) [JP/JP]; 〒146-8501 東京都

[続葉有]

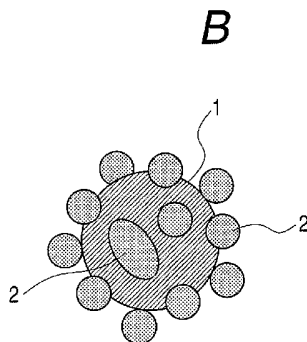
(54) Title: DISPERSE COLOR MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, WATER-COLOR INK EMPLOYING IT, INK TANK, INKJET RECORDER, INKJET RECORDING METHOD AND INKJET RECORDED IMAGE

(54) 発明の名称: 分散性色材とその製造方法、それを用いた水性インク、インクタンク、インクジェット記録装置、インクジェット記録方法及びインクジェット記録画像



(57) Abstract: A disperse color material having a surface subjected to sufficient dispersion stabilization with a high functional group density wherein a resin component exists on the surface and the resin component is not desorbed from the color material, its convenient producing process, a water-color ink employing such an excellent disperse color material, an inkjet recorder, an inkjet recording method, and an inkjet recorded image. The disperse color material comprises a color material and pseudofine particles of charging resin smaller than the color material, characterized in that the color material and the pseudofine particles of charging resin are bonded to each other.

(57) 要約: 色材表面が高い官能基密度で十分に分散安定化され、その表面に樹脂成分が存在し、且つ樹脂成分の色材からの脱離がない分散性色材、及びその簡便な製造方法を提供すること、更に、かかる優れた分散性色材を用いた水性インク、インクジェット記録装置、インクジェット記録方法、及びインクジェット記録画像を提供すること。色材と、該色材より小さい荷電性樹脂擬似微粒子とを有する分散性色材であって、色材と荷電性樹脂擬似微粒子とが固着していることを特徴とする分散性色材。





大田区 下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
内 Tokyo (JP). 中島 義夫 (NAKAJIMA, Yoshio) [JP/JP];
〒146-8501 東京都 大田区 下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 岡部 正夫, 外 (OKABE, Masao et al.); 〒
100-0005 東京都 千代田区 丸の内 3 丁目 2 番 3 号 富
士ビル 6 0 2 号室 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

分散性色材とその製造方法、それを用いた水性インク、インクタンク、
インクジェット記録装置、インクジェット記録方法
5 及びインクジェット記録画像

技術分野

本発明は、分散性色材とその製造方法に関し、又、これを用いた水性イン
クジェット記録用インク、インクジェット記録装置、インクジェット記録方
10 法、及びインクジェット記録画像に関する。

背景技術

インクジェット方式は、種々の作動原理よりノズルからインクの微小液滴
を飛翔させて被記録媒体（紙等）に到達させ、画像や文字等を記録する方法
15 であるが、高速、低騒音、多色化が容易であり、記録パターンの融通性が高
い、現像及び定着操作が不要等の特徴があり、様々な用途において急速に普
及している。特に、近年はフルカラーの水性インクジェット記録方式技術が
めざましい発達を遂げており、従来の製版方式による多色印刷や、カラー写
真方式による印画と比較しても遜色のない多色画像を形成することも可能
20 となっており、作成部数が少ない場合には、通常の色印刷や印画よりも安
価に印刷物が得られることから、フルカラー画像記録分野まで広く応用され
つつある。

そして、更なる記録の高速化、高精細化、フルカラー化等の記録特性向上
の要求に伴って、水性インクジェット記録装置及び記録方法の改良が行われ
25 てきている。一般的に、インクジェット記録装置に用いられるインクジェッ
ト記録用インクに要求される性能としては、（１）紙上で、滲みや、かぶり

のない、高解像度、高濃度で均一な画像が得られること、(2) ノズル先端でのインクの乾燥による目詰まりが発生せず、常に吐出応答性、吐出安定性が良好であること、(3) 紙上においてインクの定着性がよいこと、(4) 画像の堅牢性(即ち、耐候性や耐水性等)がよいこと、(5) 長期保存安定性がよいこと、等が挙げられる。特に、近年における印字速度の高速化に伴って、コピー用紙等の普通紙に印字しても、インクの乾燥及び定着が速く、且つ高画質な印字が得られるインクが要求されている。

水性インクジェット記録方式に用いられる色材としては、主に染料と顔料があり、従来から水性インクとしての扱いやすさ、発色性の高さによって水溶性染料が主として用いられてきたが、近年、より高い画像の耐候性、耐水性を実現できる水性インクジェット記録用インクの色材として、本質的に水に不溶な色材、特に顔料を用いたインクの開発が精力的に進められている。水に不溶な色材、特に顔料を水性インクジェット記録用インクとして用いるためには、水中に色材を安定に分散させることが必要となる。この場合、一般的に界面活性剤若しくは高分子分散剤(以下、分散樹脂とも呼ぶ)を用いて分散安定化する方法が用いられてきた。また、水不溶性色材の表面を化学的に修飾する手法が提案されている(例えば特開平10-195360号公報参照)。一方、顔料を樹脂で被覆するマイクロカプセル型顔料が提案されている(例えば特開平8-183920号公報、特開2000-34770号公報参照)。特開2000-34770号公報では、「水不溶性着色剤を含有する水系着色微粒子分散物において、該着色微粒子分散物が水不溶性着色剤を分散剤の存在下で水系媒体中に分散させた後にビニルモノマーを添加して重合したものであり、該分散剤が水不溶性着色剤を分散した場合には分散安定性を示し、且つ、該分散剤のみの存在下で該ビニルモノマーを重合した場合には生じるラテックスの安定性が乏しいことを特徴とする水系着色微粒子分散物」が開示されており、「水不溶性着色剤分散物に乳化重合し

た場合に、ビニルモノマーや生じたポリマーに対する分散剤の親和性がそれほど高くないために、顔料表面からの分散剤の脱着が起こりにくく、分散剤が吸着した顔料表面で重合が進行したため」、「顔料表面が被覆された微粒子分散物を凝集することなく、高い収率で得られる」としており、該着色微

5 粒子分散物を用いることで、分散安定性、印字適性に優れ、紙種依存性がなく、金属光沢が少なく、耐水性、耐光性、耐擦過性に優れたインクジェット記録用インクを得たとしている。

発明の開示

10 しかしながら、上記した技術では分散安定性と長期保存安定性との両立が充分でない場合があった。本発明者らの検討によれば、分散安定性を高めるためには色材の表面官能基密度を高くする必要があるが、従来的高分子分散剤を用いた手法、および特開平 8-183920 号公報に示される樹脂によ

15 って被覆された顔料とする手法においては、分散安定性を高くするために樹脂の酸価を高くすると、樹脂の親水性も高くなるために経時と共に樹脂が色材からはずれやすくなり、長期保存安定性を保てなくなる場合があった。一方、特開平 10-195360 号公報に示される方法によって水不溶性色材の表面を化学的に修飾する手法においては、修飾できる官能基やその密度には限界があり、また、色材が特に有機顔料である場合において直接化学修飾

20 を行くと、本来水に不溶となって結晶化している顔料分子が、親水基 12 の結合によって親水化された顔料分子 13 となり、水溶化されて顔料粒子から溶け出す、いわゆる「顔料剥離」が起こって色調が著しく変化するという問題が生じるなど（図 6 A、図 6 B 参照）、十分に満足できる技術レベルではなかった。

25 本発明の目的は、これら従来技術の課題を解決し、充分に分散安定性が高く、且つ樹脂成分の色材からの脱離がなく、長期にわたり安定である分散性

色材およびその簡便な製造方法を提供することにある。更に、本発明の別の目的は、斯かる優れた分散性色材を用いた水性インクジェット記録用インク、インクタンク、インクジェット記録装置、インクジェット記録方法、及びインクジェット記録画像を提供することにある。

5 これに対し、本発明者らは、上記課題を解決する手段について鋭意検討した結果、新規な形状の分散性色材とすることで、本質的に界面活性剤や高分子分散剤を必要とせずに高い分散安定性を保ち、且つ樹脂成分が色材から脱離することなく長期的に保存安定性である新規な分散性色材の開発を達成し、かかる分散性色材を用いる
10 ことで、インクジェット記録用途として十分な吐出安定性や分散安定性を有し、更に、高い画像品位及び優れた堅牢性をもつ印字物を与える水性インクジェット記録用インクを得た。即ち、本発明の目的は、以下のような具体的な手段によって達成される。

1 色材と該色材より小さい荷電性樹脂擬似微粒子とを有する分散性色材であって、上記色材と上記荷電性樹脂擬似微粒子とが固着
15 していることを特徴とする分散性色材。

2 色材と該色材より小さい荷電性樹脂擬似微粒子とを有する分散性色材であって、該色材は、上記荷電性樹脂擬似微粒子が複数点
 在して上記色材に固着されていることを特徴とする分散性色材。

20 3．前記分散性色材の表面官能基密度が、 $250\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上 $1000\text{ }\mu\text{mol/g}$ 未満である前記1又は2に記載の分散性色材。

4 前記分散性色材の表面エネルギーが、 70 mJ/m^2 以下である前記1乃至3の何れかに記載の分散性色材。

25 5．前記荷電性樹脂擬似微粒子を構成する共重合体成分のガラス転移温度が、 -40°C 以上 60°C 以下である前記1乃至4の何れか

に記載の分散性色材。

6. 前記荷電性樹脂擬似微粒子が、少なくとも1種類の疎水性モノマーと少なくとも1種類の親水性モノマーとを含むモノマー成分の共重合体を含んでなる前記1乃至5の何れかに記載の分散性色材。

7. 前記疎水性モノマーが、 α 位にメチル基を有し、且つラジカル重合性不飽和二重結合を有するモノマーを少なくとも含有する前記6に記載の分散性色材。

8. 前記疎水性モノマーが、(メタ)アクリル酸エステル化合物を少なくとも含有する前記6又は7に記載の分散性色材。

9. 前記疎水性モノマーが、メタクリル酸ベンジル又はメタクリル酸メチルから選ばれる少なくとも一種を含有する前記8に記載の分散性色材。

10. 前記親水性モノマーとしてアニオン性モノマーを少なくとも含有する、前記6乃至9の何れかに記載の分散性色材。

11. 前記アニオン性モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、p-スチレンスルホン酸塩から選ばれる少なくとも1種を含む前記10に記載の分散性色材。

12. 前記親水性モノマーとしてカチオン性モノマーを少なくとも含有する、前記6乃至9の何れかに記載の分散性色材。

13. 水不溶性色材の分散水溶液中にて、水性ラジカル重合開始剤を用いてラジカル重合性モノマーを水系析出重合せしめ、前記水不溶性色材と荷電性樹脂擬似微粒子と一体化することを特徴とする分散性色材の製造方法。

14. (1) 水不溶性色材の分散水溶液中にて、水性ラジカル重合開始剤を用いてラジカル重合性モノマーを水系析出重合せしめ、前

記水不溶性色材と荷電性樹脂擬似微粒子と一体化する工程、(2) 生成物を精製する工程、を経ることを特徴とする分散性色材の製造方法。

15 15. 前記水不溶性色材の分散水溶液が、酸価が100以上250以下の高分子分散剤で分散されている顔料分散水溶液であることを特徴とする前記13又は14に記載の分散性色材の製造方法。

10 16. 前記分散剤が、アクリル酸またはメタクリル酸から選ばれる少なくとも1種のモノマーと、スチレンモノマーとを少なくとも含むモノマー成分の共重合体である前記15に記載の分散性色材の製造方法。

17. 前記水性ラジカル重合開始剤が、アニオン性あるいは両性を示すことを特徴とする前記15又は16に記載の分散性色材の製造方法。

15 18. 前記水不溶性色材の分散水溶液が、アミン価が150以上300以下の高分子分散剤で分散されている顔料分散水溶液であることを特徴とする前記13又は14に記載の分散性色材の製造方法。

19. 前記水性ラジカル重合開始剤が、カチオン性あるいは両性を示すことを特徴とする前記18に記載の分散性色材の製造方法。

20 20. 前記ラジカル重合性モノマー成分を重合系内に滴下することを特徴とする前記13乃至19の何れかに記載の分散性色材の製造方法。

25 21. 前記ラジカル重合性モノマー成分として、少なくとも1種の疎水性モノマーと少なくとも1種の親水性モノマーとを含むことを特徴とする前記13乃至20の何れかに記載の分散性色材の製造方法。

22. 前記ラジカル重合開始剤が、水性アゾ系重合開始剤であるこ

とを特徴とする前記 1 3 乃至 2 1 の何れかに記載の分散性色材の製造方法。

2 3. 前記 1 3 乃至 2 2 の何れかに記載の製造方法によって製造された分散性色材。

5 2 4. 前記 1 乃至 1 2、及び 2 3 の何れかに記載の分散性色材を含んでなる水性インク。

2 5. 色材と該色材より小さい荷電性樹脂擬似微粒子とを有する分散性色材を含む水性インクであって、前記分散性色材は前記色材と前記荷電性樹脂擬似微粒子とが固着してなり、且つ、それ以外に少
10 なくとも 1 種の自己分散性樹脂微粒子が含まれていることを特徴とする水性インク。

2 6. 前記荷電性樹脂擬似微粒子を構成する樹脂成分と、前記自己分散性樹脂微粒子の少なくとも 1 種を構成する樹脂成分とが、1 種以上の共通のモノマー成分を含む混合物の重合生成物を含んでな
15 ることを特徴とする、前記 2 5 記載の水性インク。

2 7. 前記荷電性樹脂擬似微粒子をうち少なくとも 1 種と、前記自己分散性樹脂微粒子の少なくとも 1 種を構成する樹脂成分とが、1 種以上の共通のモノマー成分を含む混合物の重合生成物を含んでなる前記 2 6 に記載の水性インク。

20 2 8. 色材と、該色材より小さい負荷電性樹脂擬似微粒子とを有する分散性色材を含む水性インクであって、前記分散性色材は、前記色材と前記負荷電性樹脂擬似微粒子とが固着してなり、前記水性インクを構成する水性媒体中における前記分散性色材の表面ゼータ電位が、その平均値が -15 mV 以下 -80 mV 以上、その分布が
25 標準偏差にて 50 未満であることを特徴とする水性インク。

2 9. 色材と、該色材より小さい正荷電性樹脂擬似微粒子とを有す

る分散性色材を含む水性インクであって、前記分散性色材は、前記色材と前記正荷電性樹脂擬似微粒子とが固着してなり、前記水性インクを構成する水性媒体中における前記分散性色材の表面ゼータ電位が、その平均値が+10 mV以上+60 mV以下、その分布が標準偏差にて50未満であることを特徴とする水性インク。

30. 前記分散性色材を構成している色材が顔料であり、前記顔料とインク中に含まれる全樹脂成分との割合（樹脂質量／顔料質量＝B／P）が、0.3以上4.0以下の範囲である前記24乃至29の何れかに記載の水性インク。

31. 前記24乃至30の何れかに記載の水性インクを含んでなるインクタンク。

32. 前記24乃至30の何れかに記載の水性インクを用いて、インクジェット記録画像を形成することを特徴とするインクジェット記録装置。

33. 前記24乃至30の何れかに記載の水性インクを用いて、インクジェット記録装置により画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

34. 前記24乃至30の何れかに記載の水性インクを用いて、インクジェット記録装置により形成されることを特徴とするインクジェット記録画像。

本発明によれば、色材表面が高い官能基密度で充分に分散安定化され、その表面に樹脂成分が存在し、且つ、色材からの樹脂成分の脱離がない分散性色材、及び該分散性色材の簡便な製造方法が提供される。

又、本発明の別の効果として、記録媒体上での速乾性に優れた分散性色材が提供される。更に本発明の別の効果として、記録媒体上

での耐擦過性に優れた分散性色材が提供され、又、別の効果としてインクジェット記録装置における吐出特性に優れた分散性色材が提供される。

又、本発明の別の効果として、記録媒体上での発色性に優れた分散性色材が提供され、更には、高～中 pH 領域で安定に使用できる分散性色材、及び中～低 pH 領域で安定に使用できる分散性色材がそれぞれ提供され、又、それらの簡便な製造方法についても提供される。

更に、本発明の別の効果として、光沢性記録媒体上での光沢性に優れた水性インク、及び光沢性記録媒体上での耐ひっかき性に優れた水性インクがそれぞれ提供される。本発明の別の効果として、長期保存安定性に優れた水性インクが提供される。

本発明によれば、上記のような優れた分散性色材を用いることで、インクジェット記録用途として十分な吐出安定性や分散安定性を有し、高い画像品位及び優れた堅牢性をもつ印字物を与える優れた水性インク、インクタンク、インクジェット記録装置、インクジェット記録方法、及びインクジェット記録画像が提供される。

図面の簡単な説明

図 1 A、図 1 B は本発明による、荷電性樹脂擬似微粒子を固着している分散性色材の基本的構造を示す模式図である。

図 2 A、図 2 B、図 2 C、図 2 D は本発明の製造方法における代表的な工程の模式図である。

図 3 は本発明の製造方法における荷電性樹脂擬似微粒子の精製と色材への固着過程を示す模式図である。

図 4 は本発明の荷電性樹脂擬似微粒子を、色材と固着する界面側から拡大

した模式図である。

図 5 は本発明の荷電性樹脂擬似微粒子と色材が固着している界面を拡大した模式図である。

図 6 A、図 6 B は特開平 10-195360 号公報に代表される、有機顔料に親水性基を直接修飾した際の、顔料剥離現象の模式図である。

図 7 A、図 7 B、図 7 C は記録媒体上での分散性色材の凝集状態を表した模式図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の最良と思われる実施の形態を挙げて、本発明を具体的に説明する。本明細書で用いる「分散性色材」の意味するところは、本質的に界面活性剤や高分子分散剤を添加することなく、水又は水性インク媒体中に分散可能である、即ち自己分散性を有する色材である。

本発明の第一の特徴は、色材と、荷電性樹脂擬似微粒子とからなる分散性色材であって、上記色材が、上記荷電性樹脂擬似微粒子を固着している点にある。図 1 A、図 1 B に、本発明を特徴づける、色材 1 に、荷電性樹脂擬似微粒子 2 が固着している分散性色材の模式図を示した。図 1 B の 2' の部分は、色材 1 の表面に固着した荷電性樹脂擬似微粒子 2 の一部が融着している状態を模式的に示した部分である。

色材が荷電性樹脂擬似微粒子を固着することで、色材の表面に荷電性樹脂擬似微粒子による電荷が付与され、水又は水性インク媒体へ分散可能な分散性色材となる。又、同時に該分散性色材は、表面に固着している樹脂成分が存在することによって記録媒体への優れた接着性を有するものとなる。このとき、樹脂成分の単純な物理吸着ではなく、本発明にかかる分散性色材の特徴である、荷電性樹脂擬似微粒子が色材に固着された状態とすると、荷電性樹脂擬似微粒子が色材表面から脱離することがないため、本発明の分散性色

材は長期保存安定性にも優れている。

ここで、本発明における荷電性樹脂擬似微粒子とは、樹脂成分が強く凝集状態にある樹脂集合体であり、好ましくはその内部に物理的架橋が多く形成されているものである（樹脂集合体とは、樹脂成分が微粒子形態あるいはそれに近い微小凝集体として安定な形態を有しているものである）。この荷電性樹脂擬似微粒子についての詳細は後述する。

本発明における荷電性樹脂擬似微粒子が色材に固着した状態は、色材表面と荷電性樹脂擬似微粒子との強い相互作用によるものであり、次のような状態で達成されていると考えられる。図4に、荷電性樹脂擬似微粒子の色材と接する界面を拡大した模式図を示した。先ず、荷電性樹脂擬似微粒子は様々なモノマーユニット組成で構成されるポリマーが絡み合っ形成されている。色材との界面において、ポリマーは局所的に多様な構造をとっているため、その局所的な表面エネルギーも多様な状態が分布している。色材の、化学構造及び表面構造から生じる表面エネルギーと、ポリマーの化学構造及び表面構造から生じる表面エネルギーとが、局所的によく一致する点において、色材とポリマーは強固に結合することとなる（図中に黒丸で示した部分）。更に、一つの荷電性樹脂擬似微粒子が色材と接する界面には、図4の10に示される、両者の表面エネルギーが局所的に一致する点が複数ある。この複数個所の強固な相互作用によって本願の固着状態は成り立っていると予想される。

特に、荷電性樹脂擬似微粒子の内部は構成するポリマー間に強い相互作用が働いており、場合によっては構成するポリマーは互いに絡まりあって物理架橋を形成している。このため、荷電性樹脂擬似微粒子が多くの親水性基を有する場合にあっても、固着した前記荷電性樹脂擬似微粒子が色材から脱離したり、前記荷電性樹脂擬似微粒子から親水性基を有する樹脂成分が溶出したりすることがない。これに対し、前記した特開平8-183920

号公報のようなカプセル化方法においては、親水性の高い樹脂は色材と強く結合できないために、樹脂が色材から脱離し、結果として長期保存安定性が充分に得られない場合がある。

又、本発明にかかる分散性色材が、色材に荷電性樹脂擬似微粒子を固着していることによるメリットとして、荷電性樹脂擬似微粒子を固着したその形態によって分散性色材の比表面積が増大することが挙げられる。分散性色材が高い比表面積を有することによって、荷電性樹脂擬似微粒子の有する電荷を極めて高い効率で分散性色材の表面電荷とすることができる。即ち、本発明の分散性色材の形態は、より多くの表面電荷をより効率的に分散性色材の表面に配する形態であり、特開平 8-183920 号公報に代表されるような、色材を樹脂で被覆する形態に比して、樹脂成分の実質酸価又はアミン価がより小さい場合においても高い分散安定性を付与できる。

一般的に、有機顔料は、発色性の色材分子が強い相互作用によって結晶化することによって不溶化（顔料化）したものである。本発明の色材を有機顔料とした分散性色材の場合は、前述したように、荷電性樹脂擬似微粒子と色材との界面に複数の相互作用点が分布しているので、荷電性樹脂擬似微粒子は顔料粒子中のいくつかの色材分子にまたがって固着する。（図 5 参照。）従って、図 6 A、図 6 B で説明される、局所的に色材分子が親水化されることによる「顔料剥離」は、本発明において起こることはない。好ましくは、有機顔料を色材として用いる場合においては、前記荷電性樹脂擬似微粒子の大きさを、顔料の分散粒径よりは小さく、且つ色材分子よりは大きい範囲に制御することによって、顔料の結晶構造を壊さずに、高い分散性を付与した有機顔料の分散性色材を得ることができる。

本発明において、色材が荷電性樹脂擬似微粒子を「固着」している状態は、簡易的には次のような三段階の分離を伴う手法で確認することができる。先ず、第一の分離にて、確認する対象の色材と、インク又は水分散体中に含ま

れるその他の水溶性成分（水溶性樹脂成分も含む）とを分離し、次に、第二の分離にて、第一の分離における沈殿物中に含まれる色材と水不溶性樹脂成分とを分離する。更に第三の分離にて、弱く吸着されている樹脂成分と、荷電性樹脂擬似微粒子を固着している分散性色材とを分離し、第三の分離の上澄みに含まれる樹脂成分の定量、及び第二の分離の沈殿物と第三の分離の沈殿物との比較、を行うことによって色材と荷電性樹脂擬似微粒子との固着を確認する。

具体的には、例えば、次のような条件で確認できる。色材が分散しているインク又は水分散体 20 g をとり、全固形分重量が約 10 % 程度となるように調製し、遠心分離装置にて、12,000 回転、60 分の条件で第一の分離を行う。分離したうちの、色材を含んでいる下層の沈降物を、該沈降物のほぼ 3 倍量の純水に再分散し、続いて、80,000 回転、90 分の条件にて第二の分離を行う。色材を含んでいる下層の沈降物を 3 倍量の純水に再分散したものを、再び 80,000 回転、90 分の条件にて第三の分離を行い、色材を含んでいる下層の沈降物を取り出す。第二の分離における沈降物と、第三の分離における沈降物をそれぞれ固形分で 0.5 g 程度となるようにとり、30℃、18 時間にて減圧乾燥させたものを、走査型電子顕微鏡にて 5 万倍で観察する。そして、観察された分散性色材が、その表面に微粒子様物質又はそれに準ずる微小集合体を複数付着している様子が確認され、且つ第二の分離と第三の分離からのそれぞれの沈降物が同様の形態を有していれば、この色材は樹脂擬似微粒子を固着していると判断される。更に、第三の分離における上層の上澄み分を上から静かに体積で半分程度となるようにとり、60℃、8 時間にて乾燥させた前後の重量変化から固形分率重量を算出し、1 % 未満であれば、分散性色材から樹脂擬似微粒子の脱離がないと考えられ、分散性色材は樹脂擬似微粒子を固着していると判断できる。

上記した分離条件は好ましい例であり、その他のどのような分離方法又は

分離条件にあっても、上述した第一の分離及び第二、第三の分離の目的を達する手法であれば、本発明にかかる分散性色材であるか否かの判定方法として適用することができる。即ち、第一の分離は、インク及び水分散体中に含まれる色材及びそれに吸着している樹脂成分と、水溶性成分とを分離することが目的であり、第二の分離は、色材及び色材に固着している樹脂成分と、色材に吸着しているその他の樹脂成分とを分離することが目的である。更に、第三の分離は、色材に固着している樹脂成分が脱離しないことを確認することが目的である。もちろん、第一、第二及び第三の分離のそれぞれの目的を達する分離手法であれば、その他、公知或いは新しく開発されるどのような分離手法でもよく、その手順も三段階より多くても、又、少なくとも適用できる。

本発明の第二の特徴は、水不溶性色材 1 が、荷電性樹脂擬似微粒子 2 を固着した状態で、単独で分散してなる分散性色材である点にある。前述したように、本発明にかかる分散性色材は、本質的には他の界面活性剤や高分子分散剤等の助けがなくとも、安定に水及び水性インク中に分散できる、自己分散性色材である。この定義及び判定方法については後に詳細に述べる。従って、本発明の分散性色材は、長期的に脱離する可能性がある高分子分散剤やその他の樹脂成分、或いは界面活性剤成分を色材の分散安定化を目的として添加する必要がない。その結果、本発明の分散性色材を水性インクとして用いた場合には、分散性色材以外の成分に関する設計の自由度が大きくなり、例えば普通紙のようなインクの浸透性が高い記録媒体上においても十分に高い印字濃度を得られる水性インクとすることも可能である。

本発明の分散性色材の自己分散性については、例えば、次のように確認できる。色材が分散しているインク又は水分散体を純水で 10 倍に希釈し、分画分子量 50,000 の限外ろ過フィルターを用いて元の濃度になるまで濃縮する。この濃縮液を遠心分離装置にて 12,000 回転、2 時間の条件で

分離し、沈降物を取り出して純水に再分散させる。このとき、沈降物が良好に再分散し得るものが、自己分散性を有すると判断される。良好に再分散しているかどうかは、目で見ても均一に分散していること、1～2時間静置している間に目立った沈降物が発生しないか、あっても軽く震蕩すれば元に戻る
5 こと、動的光散乱法にて分散粒径を測定した際に、平均粒径が操作前の粒径の2倍以内であること、等から総合的に判断できる。

前述したように、本発明にかかる分散性色材は、色材が荷電性樹脂擬似微粒子を固着することによって高い比表面積を有する形態をとり、その広大な表面に多くの電荷を有することで、優れた保存安定性を実現する。従って、
10 荷電性樹脂擬似微粒子は、色材に対して多数、且つ点在して固着していることにより更に好ましい結果が得られる。特に、固着している荷電性樹脂擬似微粒子間に一定の距離があり、好ましくは均一に分布していることが好ましい。更に好ましくは荷電性樹脂擬似微粒子間に色材の表面が露出していることが望ましい。このような形態は、本発明の水溶性インクジェット記録用インクを透過型電子顕微鏡或いは走査型電子顕微鏡で観察することにより確認
15 される。即ち、色材表面に固着している荷電性樹脂擬似微粒子が、一定の距離をおいて複数固着しているか、或いは固着している荷電性樹脂擬似微粒子間に、色材表面が露出している状態が観察できる。尚、荷電性樹脂擬似微粒子は、時に部分的に近接し、場合によっては融着しているものも観察され得るが、全体として荷電性樹脂擬似微粒子間に距離があり、又は色材表面が露出している部分があり、なおかつ、これらの状態が分布している場合には、荷電性樹脂擬似微粒子が色材に対して点在して固着していると見なされることは、同業者には明白である。

更に、本発明にかかる分散性色材を含む水性インクは、記録媒体上で優れた速乾性を示すことが明らかとなった。この理由は定かではないが、次のようなメカニズムに基づくと考えられる。前記分散性色材は上述したように、
25

色材表面に荷電性樹脂擬似微粒子を固着した形態にてインク中に分散している。このインクが記録媒体上に到達したとき、インク中の溶媒は毛細管現象により記録媒体上の細孔（普通紙の場合はセルロース繊維間の空隙であり、コート紙や光沢紙の場合は受容層の細孔である）へ吸収される。このとき、
5 本発明にかかる分散性色材は、その形態的特徴から、色材同士が接した部分に荷電性樹脂擬似微粒子が点在して細かい隙間を多く形成する。このため、色材間に存在するインク溶媒に毛細管現象が働いて、速やかに記録媒体中に吸収される。本発明にかかる水性インクにおいて、荷電性樹脂擬似微粒子が表面に点在した形態の分散性色材を使用しているものが、より好ましい速乾
10 性を示すことから、上述したメカニズムによって速乾性が達成されていることが予想される。

本発明にかかる分散性色材の表面官能基密度は、 $250 \mu\text{mol/g}$ 以上 $1,000 \mu\text{mol/g}$ 未満が好ましく、 $290 \mu\text{mol/g}$ 以上 $900 \mu\text{mol/g}$ 未満が更に好ましい。この範囲より小さな表面官能基密度
15 を有する場合、分散性色材の長期保存安定性が悪くなることがある。又、この範囲よりかなり大きな表面官能基密度を有する場合には、分散安定性が高くなりすぎて、記録媒体上で分散性が浸透し易くなり、高い印字濃度を確保することが難しくなる場合がある。一方、色材としてカーボンブラックを用いる場合においては、カーボンブラックの比重が高く分散安定性を高める必要
20 があることと、特に、記録媒体上での黒濃度は高いものが好まれることから、この場合は、色材の表面官能基密度を、 $350 \mu\text{mol/g}$ 以上 $800 \mu\text{mol/g}$ 未満に設定することが更に好ましい。

上記表面官能基密度は、特に分散性色材の表面電荷がアニオン性である場合には、例えば、次のようにして求める。まず、測定対象の分散性色材を含む水分散体又はインクに大過剰量の塩酸（HCl）水溶液を加え、遠心分離
25 装置にて $20,000 \text{rpm}$ 、1時間の条件で沈降させる。沈降物を回収し、

純水に再分散させた後、乾燥法にて固形分率を測定する。再分散させた沈降物を秤量し、既知量の炭酸水素ナトリウムを加えて攪拌した分散液を、更に遠心分離装置にて80,000rpm、2時間の条件にて沈降させる。上澄みを秤量し、0.1規定の塩酸にて中和滴定より求めた中和量から、炭酸水素ナトリウムの既知量を差し引くことで、色材1gあたりのmol数として、表面官能基密度が求められる。一方、極性基としてカチオン性基を有する場合には、上記と同様の手法にて、塩酸の代わりに水酸化ナトリウム(NaOH)を用い、炭酸水素ナトリウムの代わりに塩化アンモニウムを用いることで、同様に求めることができる。

又、本発明にかかる分散性色材の表面エネルギーが、 70 mJ/m^2 以下であることも好ましい実施形態である。本発明者らの検討によれば、前記分散性色材の表面エネルギーを 70 mJ/m^2 以下の範囲に制御することにより、記録媒体上での適切な定着性を得ることができる。前記分散性色材の表面エネルギーが 70 mJ/m^2 より著しく大きい場合には、分散性色材表面の親水性が高すぎるために、記録媒体上で色材と水性インク媒体との分離が遅くなり、記録画像が乾燥しにくくなることがある。又、記録画像が乾燥した後にも、印字物の耐水性が不十分となる場合があり、これは、印字物が水或いは水性マーカーペンに暴露された際、色材表面がもつ強い親水性によって、一旦は記録媒体上で凝集した色材が再分散してしまうことに起因すると考えられる。本発明で使用する分散性色材の表面エネルギーは、使用する色材の表面電荷、官能基構造、及び色材に固着する荷電性樹脂擬似微粒子の化学構造及び表面構造の何れからも制御することができる。更に、荷電性樹脂擬似微粒子の化学構造及び表面構造は、荷電性樹脂擬似微粒子の合成時に使用する重合開始剤、モノマー成分の何れからも制御される。

この明細書で使用する「表面エネルギー」は、物質の界面の自由エネルギーを表し、その界面の化学構造に依存する。表面エネルギーが高いものほど

濡れやすく、水との親和性が高いことを示す。本発明においてはサーフィス・メジャメント・システム社から上市されるインバース・ガス・クロマトグラフを用いて求められる値を、その分散性色材の表面エネルギー値と定義する。具体的には、分散性色材を乾固させて粉末としたものを固定相とし、極性の異なる有機ガスを移動相としたときのそれぞれのガスの保持時間から外挿して求められる。

次に、本発明にかかる分散性色材の各構成成分について説明する。

色材

本発明にかかる分散性色材の構成成分である色材について以下に説明する。本発明で用いられる色材としては公知又は新規に開発された色材のうち、どのようなものでも用いることができるが、好ましくは、疎水性染料、無機顔料、有機顔料、金属コロイド、着色樹脂粒子等、水に不溶な色材で、分散剤とともに水中にて安定に分散できるものが望ましい。好ましくは、分散粒径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ ($10 \sim 500 \text{nm}$) の範囲、特に好ましくは $0.03 \sim 0.3 \mu\text{m}$ ($30 \sim 300 \text{nm}$) の範囲となる色材を使用する。この範囲に分散された色材を用いた本発明の分散性色材は、水性インクとして用いた場合に、高い着色力と高い耐候性を有する画像を与える好ましい分散性色材となる。なお、かかる分散粒径は、動的光散乱法によって測定された粒径のキュムラント平均値とする。

本発明において、色材に有効に用いることのできる無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、酸化亜鉛、トリポン、酸化鉄、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、カオリナイト、モンモリロナイト、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、カドミウムレッド、ベンガラ、モリブデンレッド、クロムバーミリオン、モリブデートオレンジ、黄鉛、クロムイエロー、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、チタンイエロー、酸化クロム、ピリジアン、コバルトグリーン、チタンコバルトグ

リーン、コバルトクロムグリーン、群青、ウルトラマリンプルー、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット、マイカ等が挙げられる。

5 本発明において有効に用いることのできる有機顔料としては、例えば、アゾ系、アゾメチン系、ポリアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノン系、インジゴ系、チオインジゴ系、キノフタロン系、ベンツイミダゾロン系、イソインドリン系、イソインドリノン系等の各種顔料が挙げられる。

10 その他、本発明で用いることのできる有機性の不溶性色材としては、例えば、アゾ系、アントラキノン系、インジゴ系、フタロシアニン系、カルボニル系、キノンイミン系、メチン系、キノリン系、ニトロ系等の疎水性染料が挙げられる。これらの中でも分散染料が特に好ましい。

荷電性樹脂擬似微粒子

本発明の分散性色材のもう一つの構成成分である荷電性樹脂擬似微粒子
15 は、水に対し実質的に不溶であり、固着する対象である色材の水中（あるいはインク中）での分散単位（分散粒径）は小さく、十分に重合度の高い樹脂成分が集合してなる微小体と定義される。微小体の形態としては擬似的に球体に近いが、又は複数の微小体（荷電性樹脂擬似微粒子）の大きさが一定範囲内で揃っているものである。好ましくは荷電性樹脂擬似微粒子を構成する
20 樹脂成分は、互いに物理的に又は化学的に架橋されていることが望ましい。荷電性樹脂擬似微粒子を構成する樹脂成分が互いに架橋されているかどうかについては、例えば、以下のような手法を用いることで確かめられる。荷電性樹脂擬似微粒子を構成する樹脂成分を予め公知の分析方法にて推定し、同じ化学構造となる（又は同じモノマーユニット組成となる）直鎖型ポリマーを溶液重合にて合成し、そのポリマーに対して良溶媒である有機溶媒に荷
25 電性樹脂擬似微粒子及びポリマーをそれぞれ浸漬させてその溶解性を比較

したとき、荷電性樹脂擬似微粒子の溶解性がポリマーの溶解性よりも低い場合に、荷電性樹脂擬似微粒子の内部が架橋されていることが確かめられる。

又、別の好ましい様態としては、荷電性樹脂擬似微粒子の水中での分散粒径が、例えば、動的光散乱法にて測定可能な場合においては、好ましくはその分散粒径のキュムラント平均値が10 nm以上200 nm以下の範囲にあることが望ましい。更に、分散性色材の長期保存安定性の観点からは、分散粒径の多分散度指数が0.2未満に抑えられることが更に好ましい。分散粒径の平均値が200 nmより大きい場合又は多分散度指数が0.2より大きい場合には、色材を微細に分散安定化するという本来の目的が充分達成されない場合がある。又、分散粒径の平均値が10 nmより小さい場合には、荷電性樹脂擬似微粒子としての形態を十分に維持できず、樹脂が水に溶解し易くなるために、本発明のメリットが得られない場合がある。一方、10 nm以上200 nm以下の範囲にて、更にその粒子径が色材粒子そのものよりも小さいことによって、本発明における荷電性樹脂擬似微粒子の固着による色材の分散安定化が効果的に発現される。上記の好ましい様態は、荷電性樹脂擬似微粒子の分散粒径が測定不可能な場合においても同様であり、その場合は、例えば、電子顕微鏡観察における前記荷電性樹脂擬似微粒子の平均径が、上記した好ましい範囲か又はそれに準ずる範囲と考えられる。

又、色材が有機顔料である場合においては、上記の範囲に加えて、前述したように荷電性樹脂擬似微粒子が顔料の分散粒径よりは小さく、且つ色材分子より大きい範囲とすることによって、構造的に極めて安定で且つ高い分散性を有する分散性色材が得られるので、特に望ましい。

本発明における荷電性とは、水系媒体中においてそのもの自身が何らかのかたちでイオン化した官能基を保持しており、望ましくはその荷電性によって自己分散可能である状態をいう。従って、荷電性樹脂擬似微粒子であるかどうかについては、公知且つ任意の手法にて、荷電性樹脂擬似微粒子の表面

ゼータ電位を測定する方法、後述するような手法にて電位差滴定を行い、官能基密度として算出する方法、荷電性樹脂擬似微粒子の水系分散体中に電解質を添加して分散安定性の電解質濃度依存性を確かめる方法、又は、荷電性樹脂擬似微粒子の化学構造分析を公知の手法にて行い、イオン性官能基の有無を調べる方法、の何れかの方法で確認することができる。

荷電性樹脂擬似微粒子を構成する樹脂成分は、一般的に用いられるあらゆる天然又は合成高分子、或いは本発明のために新規に開発された高分子等、いかなる樹脂成分であっても制限なく使用できる。使用できる樹脂成分としては、例えば、アクリル樹脂、スチレン／アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、
10 ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、多糖類、ポリペプチド類等が挙げられる。特に、一般的に使用でき、荷電性樹脂擬似微粒子の機能設計を簡便に行える観点から、アクリル樹脂やスチレン／アクリル樹脂が類される、ラジカル重合性不飽和結合を有するモノマー成分の重合体或いは共重合体が、好ましく使用できる。

15 本発明で好ましく用いられるラジカル重合性不飽和結合を有するモノマー（以降、ラジカル重合性モノマー或いは単にモノマーとして表記する）としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。疎水性モノマーと分類される、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸－*n*－プロピル、アクリル酸－*n*－ブチル、アクリル酸－*t*－ブチル、アクリル酸ベンジル、
20 メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸－*n*－プロピル、メタクリル酸－*n*－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸－*t*－ブチル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ベンジル等の如き（メタ）アクリル酸エステル；スチレン、 α －メチルスチレン、*o*－メチルスチレン、*m*－メチルスチレン、*p*－メチルスチレン、*p*－*t* e r t－ブチルスチレン等の如き
25 スチレン系モノマー；イタコン酸ベンジル等の如きイタコン酸エステル；マ

レイン酸ジメチル等の如きマレイン酸エステル；フマル酸ジメチル等の如きフマル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル等が挙げられる。

又、以下のような親水性モノマーとして分類されるものも好ましく用いられる。例えば、アニオン性基を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸等の如きカルボキシル基を有するモノマー及びこれらの塩、スチレンスルホン酸、スルホン酸－２－プロピルアクリルアミド、アクリル酸－２－スルホン酸エチル、メタクリル酸－２－スルホン酸エチル、ブチルアクリルアミドスルホン酸等の如きスルホン酸基を有するモノマーとこれらの塩、メタクリル酸－２－ホスホン酸エチル、アクリル酸－２－ホスホン酸エチル等の如きホスホン酸基を有するモノマー等が挙げられる。これらの中でも特に、アクリル酸及びメタクリル酸を使用することが好ましい。

又、カチオン性基を有するモノマーとしてはアクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル等の如き第１級アミノ基を有するモノマー、アクリル酸メチルアミノエチル、アクリル酸メチルアミノプロピル、アクリル酸エチルアミノエチル、アクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸メチルアミノエチル、メタクリル酸メチルアミノプロピル、メタクリル酸エチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル等の如き第２級アミノ基を有するモノマー、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸ジメチルアミノプロピル、アクリル酸ジエチルアミノプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノプロピル、メタクリル酸ジエチルアミノプロピル等の如き第３級アミノ基を有するモノマー、アクリル酸

ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、アクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩等の如き第4級アンモニウム基を有するモノマー、各種ビニルイミダゾール類等が挙げられる。

又、ノニオン性の親水性モノマーとしては、具体的には、例えば、構造内にラジカル重合性の不飽和結合と強い親水性を示すヒドロキシル基を同時に有するモノマー類がこれに当てはまり、(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル等がこれに分類される。この他、公知又は新規の各種オリゴマー、マクロモノマー等についても制限なく使用できる。

更に、架橋性モノマーを用いることも好ましい様態である。例えば、ジビニルベンゼン、(メタ)アクリル酸アリル、メチレンビスアクリルアミド等が挙げられ、その他、公知又は新規の各種架橋性モノマーについても使用できる。

荷電性樹脂擬似微粒子を構成するモノマーの種類や共重合比率、作製する際に使用する重合開始剤の種類や濃度等の多くの制御因子によって、分散性色材及び荷電性樹脂擬似微粒子の種々の特性を、適宜に制御することが可能である。特に、荷電性樹脂擬似微粒子を、上記に列挙したモノマーのうち、少なくとも1種類の疎水性モノマーと、少なくとも1種類の親水性モノマーとを含むモノマー成分の共重合体からなる構成とすることは望ましい様態である。このとき少なくとも1種類の疎水性モノマーを用いて構成することで、色材への良好な固着性と熱安定性を、少なくとも1種類の親水性モノマーを用いて構成することで良好な形態制御と分散安定性を、それぞれ付与できる。従って、これらのモノマーを同時に用いることで、常に良好に色材に固着し、且つ良好な分散安定性を付与できる荷電性樹脂擬似微粒子を得るこ

とができる。上記の条件を満たした上で更に、荷電性樹脂擬似微粒子を構成する樹脂成分のモノマー種や共重合比率を適宜選択することにより、本発明にかかる分散性色材及び／又は色材に固着される荷電性樹脂擬似微粒子に更なる機能性を付与できる。

- 5 例えば、前記疎水性モノマーとして、 α 位にメチル基を有し且つラジカル重合性不飽和二重結合を有するモノマーを少なくとも含有したものを使用することも、好ましい形態である。 α 位にメチル基を有するラジカル重合性モノマーを用いた荷電性樹脂擬似微粒子を固着することにより、特に、熱エネルギーによりインクを吐出させるサーマルインクジェット方式において、分散性色材を含む水性インクの吐出性が極めて良好になる。この理由は明らかでないが、 α 位にメチル基を有するラジカル重合性モノマーを用いた樹脂は、高温にて解重合を起こすことから、インクに熱エネルギーが加わったときに α 位にメチル基を有するモノマー成分から構成された樹脂が解重合を起こし、吐出口内へのこびりつきが起こりにくくなるため、吐出性が向上すると考えられる。
- 10
- 15

- 又、前記疎水性モノマーとして、アクリル酸アルキルエステル化合物及びメタアクリル酸アルキルエステル化合物（以降、（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物のように表記する）を少なくとも含有することも、好ましい形態である。（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物は、色材への良好な接着性を有すると同時に、前記親水性モノマー成分との共重合性に優れ、荷電性樹脂擬似微粒子の表面性質の均一性、及び色材への均一な固着性という観点から好ましい結果を与える。
- 20

- 上記した好ましい疎水性モノマー類のうち、メタクリル酸ベンジル又はメタクリル酸メチルから選ばれる少なくとも1種を含むことは、特に好ましい。
- 25
- 上述した好ましい理由に加え、上記2種のモノマーは、荷電性樹脂擬似微粒子に好ましい耐熱性と透明性を付与するため、この荷電性樹脂擬似微粒子を

固着してなる分散性色材は優れた発色性を示す。

上述したように、荷電性樹脂擬似微粒子を構成するモノマー種や共重合比率を適宜選択することにより、本発明の分散性色材及び／又は色材に固着される荷電性樹脂擬似微粒子の性質を制御することができるが、荷電性樹脂擬似微粒子に含まれる共重合体成分のガラス転移温度が -40°C 以上 60°C 以下、好ましくは -30°C 以上 55°C 以下、更に好ましくは -25°C 以上 53°C 以下となるように制御することも好ましい形態である。このような荷電性樹脂擬似微粒子を得るには、上述した好ましく用いられるモノマー群のうち、そのモノマーから得られるホモポリマーのガラス転移温度が低いことが知られているものを選択して用いる。例えば、アクリル酸n-ブチルとアクリル酸をモノマーとして適切な比率で用いることも好ましい実施形態である。又、メタクリル酸エチルとメタクリル酸をモノマーとして適切な比率で用いることも別の好ましい実施形態である。荷電性樹脂擬似微粒子のガラス転移温度は、一般的に用いられる示差走査熱分析にて測定することができる。例えば、本発明においては、METTLER社製のDSC 822eを用いて測定した値を使用する。詳細な測定条件は実施例の中で述べる。

ガラス転移温度が -40°C 以上 60°C 以下となる共重合体成分を含んで構成される分散性色材は、荷電性樹脂擬似微粒子に付与される高い造膜性によって、記録紙上で隣り合った色材と造膜し、強固な着色膜を形成し得る。従って、このような構成を有する分散性色材を用いて得られる印字物に、高い耐擦過性を付与するだけでなく、耐擦過性に極めて不利な光沢性記録媒体上においても耐擦過性の優れた印字物とすることができる。

上述した範囲のガラス転移温度を有する共重合体成分を含んで構成される本発明の分散性色材を含む水性インクは、記録媒体上に付与された時点での温度が特に室温と大きく変わらない場合においても、優れた耐擦過性を有す

る印字物を与える。この理由については、明確にはなっていないが、本発明者らの検討によれば次のように推測される。一般的に示差走査熱分析にて測定されるガラス転移温度は乾燥状態にある樹脂のガラス転移温度であるが、ガラス転移温度は例えば樹脂が吸水状態にある場合には低下することが知られている。本発明の分散性色材を構成する荷電性樹脂擬似微粒子においても、少なくともイオン性官能基を有している周囲の樹脂は吸水状態にあると考えられる。従って、水性インクとして水性媒体中に存在する分散性色材を構成する荷電性樹脂擬似微粒子のガラス転移温度は、測定されるガラス転移温度よりも低下した状態にあるため、記録媒体上に付与された際にその造膜性及び接着性を発揮するものと考えられる。特にガラス転移温度が -30°C 以上 55°C 以下、更に好ましくは -25°C 以上 53°C 以下となる場合において上記のような造膜性及び接着性は好ましく発現され、また、同時に荷電性樹脂擬似微粒子を構成する樹脂成分に少なくとも1種類の親水性モノマーを含んでいるときには更に好ましい結果となることが本発明者らの検討により明らかになっている。

荷電性樹脂擬似微粒子を、少なくとも1種類の疎水性モノマーと、少なくとも1種類の親水性モノマーとを含むモノマー成分の共重合体からなる構成において、親水性モノマーとしてアニオン性モノマーを少なくとも含む構成も、好ましい形態である。特に、アニオン性モノマーを含む構成とすることで、荷電性樹脂擬似微粒子により多くのアニオン性基を導入することができ、色材の表面官能基密度を前述したような好ましい値へ制御する手法としても有効である。又、アニオン性モノマーを含む構成とすることで、特に高pH領域から中pH領域で高い分散安定性を示す分散性色材を得ることができる。

本発明で使用するアニオン性モノマーとしては、水中でアニオン性を示す官能基を有するモノマーであれば特に限定されないが、他のモノマー成分と

の共重合性、汎用性、アニオン性の強さ等の観点から、アクリル酸、メタクリル酸、p-スチレンスルホン酸及びこれらの塩が、特に好ましく用いられる。

更に、前記の構成において、親水性モノマーとしてカチオン性モノマーを
5 少なくとも含む構成は、特に中pH領域から低pH領域で高い分散安定性を示す分散性色材を得ることができる好ましい形態である。カチオン性モノマーとしては、水中でカチオン性を示す官能基を有するモノマーであれば特に限定されないが、前述したラジカル重合性モノマーのうち、カチオン性基を有するモノマーとして挙げられたものが好ましく用いられる。

10 荷電性樹脂擬似微粒子の合成及び色材への固着

荷電性樹脂擬似微粒子の合成方法、及び色材への固着方法は、その手順及び方法は公知である荷電性樹脂擬似微粒子の合成方法や、荷電性樹脂擬似微粒子と色材の複合化方法によって実施し得る。これに対して、本発明者らは、鋭意検討した結果、本発明の特徴である、色材と、該色材より小さい荷電性
15 樹脂擬似微粒子とを有する分散性色材であって、該色材に、該荷電性樹脂擬似微粒子が固着している状態の分散性色材を簡便に得ることができるな製造方法を発明するに至った。以降、本発明で好ましく実施される、本発明にかかる分散性色材の製造方法について述べる。

本発明者らの検討の結果、上述したような特性を有する本発明にかかる分散性色材は、下記の条件で水系析出重合法を適用することによって、極めて簡便に製造できることが明らかとなった。かかる製造方法では、先ず、分散剤にて水不溶性色材を分散することによって該水不溶性色材の分散水溶液を調製する。次いで、この分散水溶液にて、水性ラジカル重合開始剤を用いてラジカル重合性モノマーを水系析出重合する工程によって、荷電性樹脂擬
20 似微粒子と色材にとを固着させる。この水系析出重合する工程を経て得られた分散性色材は、水系析出重合過程にて合成された荷電性樹脂擬似微粒子が、
25

均一且つ点在した状態で色材に強力に固着した水不溶性色材となり、単独での分散安定性に優れたものとなる。又、上記した水系析出重合過程において、荷電性樹脂擬似微粒子の特性を、これまで述べたような好ましい形態に簡便に制御することができるが、その際にも本発明の特徴である色材と荷電性樹脂擬似微粒子との固着状態が良好に達成される。以降、上記製造方法における好ましい実施形態を更に詳しく述べる。

水不溶性色材の分散

先ず、前述したような本発明に好ましく用いられる水不溶性色材を分散剤にて分散して、水分散体とする。色材を水溶液に分散させるための分散剤としては、イオン性、ノニオン性等、何れのものも使用できるが、その後の重合工程での分散安定性を保つ観点から、高分子分散剤又は水溶性高分子を用いることが望ましい。特に、十分な水溶性を示し、色材微粒子表面及び重合工程で加えられるラジカル重合性モノマー、特に疎水性モノマーの油滴界面への吸着サイトとなる、疎水部分を有しているものが好ましく用いられる。更に望ましくは、その後の重合工程で用いる疎水性モノマーのうちの少なくとも1種類が、分散剤を構成するユニットとして存在しているようにすることが、その後の重合工程において荷電性樹脂擬似微粒子の色材への固着を誘起し易い観点から、好ましい。

本発明で利用できる分散剤として機能する、高分子分散剤及び水溶性高分子の製造方法は、特に限定されず、例えば、イオン性基を有するモノマーと、他の重合しうるモノマーとを、非反応性溶媒中で、触媒の存在下又は不存在下で反応させることにより製造できる。特に、前述したようなイオン性基を有するモノマーと、スチレンモノマーとを必須成分として重合させることによって得られるスチレン／アクリル系高分子化合物、又はイオン性基を有するモノマーと、炭素原子の個数が5以上の（メタ）アクリル酸エステルモノマーとを必須成分として重合させることによって得られるイオン性基含有

5 アクリル系高分子化合物から、選ばれる分散剤を用いると良好な結果となる
ことが明らかとなっている。この際、得られる分散性色材が特にアニオン性
基を有することを目的とする場合にはアニオン性の分散剤を、一方、得られ
る分散性色材が特にカチオン性基を有することを目的とする場合には、カチ
10 オン性基を有するか、或いはノニオン性の分散剤を、それぞれ選択すること
が望ましい。

後の水系析出重合の過程で、荷電性樹脂擬似微粒子の色材への固着を促進
することと、重合過程での色材の分散安定性を保持することを両立する観点
から、アニオン性分散剤を用いる場合には酸価100以上250以下のもの、
10 カチオン性分散剤を用いる場合にはアミン価150以上300以下のもの、
をそれぞれ用いることも望ましい形態である。酸価及びアミン価がこの範囲
より小さい場合には、水系析出重合の際に、疎水性モノマーと分散剤との親
和性が、色材と分散剤との親和性より高くなり、荷電性樹脂擬似微粒子が色
材に固着するより前に分散剤が色材表面から脱離して、分散状態を保てなく
15 なる場合がある。又、酸価及びアミン価がこの範囲より大きい場合には、色
材表面での分散剤の排除体積効果及び静電反発力が強くなり過ぎるために、
色材への荷電性樹脂擬似微粒子の固着が阻害される場合がある。アニオン性
分散剤を用いる場合には、色材への樹脂微粒子の固着を阻害しない観点から、
アニオン性基としてカルボキシル基を有する分散剤を選択することが好ま
20 しい。

水不溶性色材を分散剤にて分散水溶液とする過程において、色材は、好ま
しくは分散粒径が $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下($10\ \text{nm}$ 以上 $500\ \text{nm}$ 以下)の範囲、特に好ましくは $0.03\ \mu\text{m}$ 以上 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下($30\ \text{nm}$ 以上 $300\ \text{nm}$ 以下)の範囲に分散する。この過程での分散粒径が、
25 得られる分散性色材の分散粒径に大きく反映し、前述した着色力や画像の耐
候性の観点、及び分散安定性の観点から、上記の範囲が好ましい。

又、本発明で使用する水不溶性色材の分散粒径分布は、なるべく単分散であることが好ましい。一般的には、帯電樹脂擬似微粒子が固着して得られる分散性色材の粒径分布は、図2Bに示した重合工程よりも前の、分散水溶液の粒径分布よりも狭くなる傾向にあるが、基本的には、上記した分散水溶液の粒径分布に依存する。又、色材と帯電樹脂擬似微粒子とのヘテロ凝集による固着を確実に誘起するためにも、色材の粒径分布を狭くすることは重要である。本発明者らの検討によれば、色材の多分散度指数が0.25以下の範囲にあるものを使用したときに、得られる分散性色材の分散安定性が優れたものとなる。

10. ここで、分散状態にある色材の粒径は各種測定方式で異なり、特に、有機顔料は球形粒子である場合は極めて少ないが、本発明においては、大塚電子工業社製ELS-8000にて動的光散乱法を原理として測定し、キュムラント解析することによって求められた平均粒径と多分散度指数を用いた。

15 水不溶性色材を水に分散させる方法は、前記したような条件で色材が水に安定に分散できる方法のうち、前記したような分散剤を用いた方法であれば何れでもよく、従来知られている何れの方法にも限定されない。或いは本発明のために新規に開発された分散方法であってもよい。使用する高分子分散剤の添加量としては、一般的には、例えば、水不溶性色材が顔料である場合は、顔料に対し10質量%以上130質量%以下とすることが適している。

20 又、用いる水不溶性色材としては、それ自体が自己分散性を有しないときに、前述した固着する荷電性樹脂擬似微粒子の好ましい実施様態によって得られる分散性色材の性能を制御できるので、この点で好ましい。

本発明で用いられる色材の分散方法としては、例えば、ペイントシェイカー、サンドミル、アジテーターミル、3本ロールミル等の分散機やマイクロフルイダイザー、ナノマイザー、アルチマイザー等の高圧ホモジナイザー、
25 超音波分散機等、それぞれの色材に一般的に用いられる分散方法であれば、

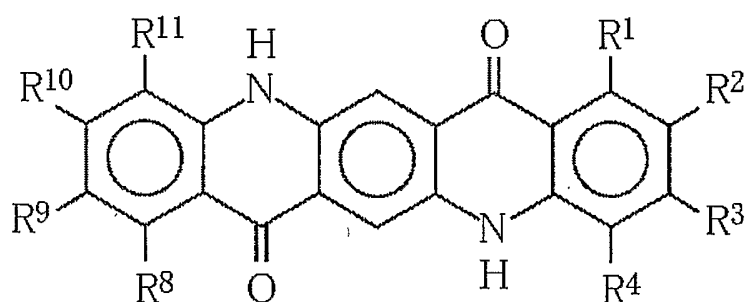
どのような手法でも制限されない。

ラジカル重合開始剤

- 本発明で使用するラジカル重合開始剤としては、一般的な水溶性のラジカル重合開始剤であれば、どのようなものでも使用可能である。水溶性ラジカル重合開始剤の具体的な例としては、過硫酸塩、水溶性アゾ化合物等が挙げられる。或いは水溶性ラジカル重合開始剤と還元剤の組み合わせによるレッドックス開始剤であってもよい。具体的には、前記に列挙した、色材、分散剤、モノマーの特性を考慮して、最適な組み合わせとなるように設計して使用する。望ましくは、得られる分散性色材の表面特性と同符号の重合開始剤残基を与える重合開始剤を選択する。即ち、例えば、アニオン性基を有する水不溶性色材を得る場合には、開始剤残基が中性又はアニオン性となるものを選択する。これによって、表面電荷をより効率的に得ることができる。同様に、カチオン性基を有する分散性色材を得る場合には、開始剤残基が中性又はカチオン性となるものを選択するのが好ましい。
- 水溶性アゾ化合物（以後水性アゾ系ラジカル重合開始剤とする）をラジカル重合開始剤として用いる形態は、本願の別の好ましい実施形態である。水性を含むアゾ系ラジカル重合開始剤は、分子内に少なくとも1つのアゾ基を有する化合物で、アゾ基部分が熱（または光）によって解裂することでラジカルを生成し、重合を開始させる。過硫酸塩を用いた場合に比べ、水性アゾ系ラジカル重合開始剤を用いた場合には、開始剤の反応に伴う重合系内のpH低下が少ないため、重合系内での分散性低下による粗大粒子の発生を抑制することができる。特定の有機顔料、特にキナクリドン顔料を水不溶性色材として本願を実施する際に本発明に係るアゾ系ラジカル重合開始剤を用いることは、重合後の未反応モノマー残留量を少なくし、十分な転化率とする点で特に好ましい形態である。キナクリドン顔料とは下記一般式（1）で示される構造を有する顔料であり、具体的には、P. V.（ピグメントバイオ

レット) 19、P. R. (ピグメントレッド) 122、P. R. 192、P. R. 202、P. R. 206、P. R. 207、P. R. 209等が挙げられる。本願において好ましく用いられる例として、P. R. 122の構造式は下記一般式(1)において、 R^2 、 $R^9 = CH_3$ 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^8 、 R^{10} 、 $R^{11} = H$ である。

一般式(1)



本願において好ましく用いられる水溶性アゾ系重合開始剤としては、従来の乳化重合等に汎用的に用いられるものが好ましく用いられ、その他新規に開発された乳化重合に用いられる重合開始剤であっても用いることができる。例えば、VA-080 (2, 2'-アゾビス (2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド))、VA-086 (2, 2'-アゾビス (2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド))、VA-057 (2, 2'-アゾビス (2-(N-(2-カルボキシエチル)アミジノ)プロパン))、VA-058 (2, 2'-アゾビス (2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン)ジヒドロクロライド)、VA-060 (2, 2'-アゾビス (2-(1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)ジヒドロクロライド)、V-50 (2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド)、V-501 (4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタノン酸)) (全て和光純薬(株)製)等があげられる。水性

アゾラジカル開始剤の中でも、特にカルボン酸基とアミノ基を有する開始剤、例えば、VA-057（2, 2'-アゾビス（2-（N-（2-カルボキシエチル）アミジノ）プロパン））を用いた場合には、上記した好ましい点に加え、生成した荷電性樹脂擬似微粒子表面に結合される開始剤残基が両性となるので、広いpH領域において分散安定性の良好な分散性色材を得ることができるため、本発明の別の好ましい実施形態である。

ラジカル重合性モノマー

本発明の製造方法で用いられるラジカル重合性モノマーは、前記で説明した水系析出重合工程を経て、荷電性樹脂擬似微粒子を構成する成分となるので、先の実質的に水に不溶な樹脂微粒子の項で述べたように、得ようとする荷電性樹脂擬似微粒子及び分散性色材の特性によって適宜に選択すればよい。本発明の製造方法においても、従来から公知であるラジカル重合性モノマー、又は本発明のために新規に開発されたラジカル重合性モノマー、のいかなるものでも使用できる。

15 水系析出重合

続いて、本発明の特徴である荷電性樹脂擬似微粒子を合成し、色材に固着させる工程である、水系析出重合の好ましい実施形態について述べる。尚、本発明は以下に述べる実施形態によって何ら制限されるものではない。図2A、図2B、図2C、図2Dは、上記製造方法の工程フローを模式的に記載した工程図である。本工程によって分散性色材を得るまでの過程は、次のように考えられる。まず、図2Aに示したように、水溶液中に色材1を分散剤3によって分散した分散水溶液を用意する。このとき、色材は、分散剤の吸着によって分散安定化されていて、この吸着は熱的に平衡状態にある。次に、図2Aで用意した分散水溶液を攪拌しながら昇温し、この中に、モノマー成分4を、例えば、水性ラジカル重合開始剤5と共に添加する（図2B参照）。
25 添加された水性ラジカル重合開始剤は、昇温することにより解裂してラジカ

ルを発生し、分散水溶液中に添加されたモノマー成分のうち、微量に水相に溶解した疎水性モノマーと水相中の水溶性モノマーとの反応に寄与する。

図3は、モノマー4が重合し、分散性色材6（図2C）を生成するまでの過程を記載した模式図である。前記したようなモノマー4の反応が進行すると、モノマー成分の重合反応によって生成したオリゴマー7は水に不溶となり、水相より析出して析出物8となる。しかし、このとき析出したオリゴマーは十分な分散安定性を有していないため、合一して荷電性樹脂擬似微粒子2を形成する。荷電性樹脂擬似微粒子2は更に、分散水溶液中の色材の有する疎水性表面を核としてヘテロ凝集を起こし、色材1の表面と荷電性樹脂擬似微粒子2を構成する樹脂成分が疎水性相互作用によって強く吸着する。このとき、荷電性樹脂擬似微粒子2の内部では重合反応が進行しつづけており、色材1との吸着点を増やしながら、よりエネルギー的に安定する形態へ変化する。同時に、荷電性樹脂擬似微粒子2の内部は高度に物理架橋が形成されるため、色材1と最も安定に吸着する形態を固定して固着状態となる。一方、色材1は、複数の荷電性樹脂擬似微粒子2が固着していくことによって安定化され、平衡状態にあった分散剤は色材1の表面から脱離する。

図4に、上記のようにして得られた荷電性樹脂擬似微粒子2の、色材1との固着界面側の模式図を示した。図4に示したように、樹脂成分の集合体である荷電性樹脂擬似微粒子は、親水性モノマーユニット9-1、疎水性モノマーユニット9-2等が任意に分布して存在するため、その局所的な表面エネルギーには分布があり、色材の表面エネルギーと一致する吸着点10が多数存在する。

図5に、荷電性樹脂擬似微粒子11の一部と色材粒子の一部1aとの固着界面部分の拡大模式図を示したが、荷電性樹脂擬似微粒子の界面11は、図4に示した吸着点10を吸着しながら、色材の一部1aの表面形状に応じた形態をとって安定に固着する。前述したようにこの過程においても荷電性樹

脂擬似微粒子内での重合反応が進行しているため、吸着が安定化した形態で固定化されることで色材への固着を達成する。以上のような過程により、前記した構成の分散性色材が、容易に形成される（図2D参照）。このとき、荷電性樹脂擬似微粒子が十分な表面電荷を有して自己分散性を達成している系においては、ヘテロ凝集による色材への吸着及び固着過程にて、荷電性樹脂擬似微粒子間に相互に静電斥力が働くことによって、荷電性樹脂擬似微粒子は、色材に対して点在して固着し、前述した好ましい形態となる。

重合反応条件は、使用する重合開始剤及び分散剤、モノマーの性質によっても異なるが、例えば、反応温度は100℃以下とし、好ましくは40℃以上80℃以下の範囲である。又、反応時間は、1時間以上、好ましくは6時間以上30時間以下である。反応中の攪拌速度は、50rpm以上500rpm以下、好ましくは150rpm以上400rpm以下とするのが望ましい。

前述した工程において、特に少なくとも1種類の疎水性モノマーと、少なくとも1種類の親水性モノマーを含むモノマー成分を重合させて荷電性樹脂擬似微粒子を得る際には、好ましくは前記モノマー成分を、水性ラジカル重合開始剤をあらかじめ含んだ水不溶性色材の分散水溶液中に滴下することが望ましい。または水不溶性色材の分散水溶液中に、水性ラジカル重合開始剤と同時または別々に滴下して加えることも望ましい形態である。疎水性モノマーと親水性モノマーのように性質の異なるモノマーの混合物から、所望の荷電性樹脂擬似微粒子を均一に得るためには、前記性質の異なるモノマーの共重合比率を常に一定に保つことが望ましい。前記モノマーの混合物を一定時間内に重合反応で消費されるモノマー量に比して過剰に重合系内に添加した場合、特定のモノマー種のみが先行して重合し、残りのモノマーは先行で重合したモノマーが消費されてから重合する傾向があり、この場合生成する荷電性樹脂擬似微粒子の性質に大きな不均一が生じる。こうして生成

した荷電性樹脂擬似微粒子のうち、特に親水性モノマー成分の含有量の大きいものは、色材の表面に固着できない場合がある。

更に、親水性モノマー成分の含有量の大きい樹脂成分に至っては、その高い親水性によって析出できず、荷電性樹脂擬似微粒子が形成されずに水溶性樹脂成分として系内に残存してしまう場合がある。一方、モノマー成分を、
5 水性ラジカル重合開始剤を含んだ水不溶性色材の分散水溶液中に滴下することによって、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合比率が常に一定に保たれ、所望の共重合比率で構成される荷電性樹脂擬似微粒子を均一に得ることができる。

10 又、親水性モノマーとして、特に、アクリル酸、メタクリル酸等のアニオン性モノマーを重合系内に添加する際に、色材を分散している高分子分散剤の特性によっては部分的に不安定化し、凝集を引き起こす場合もある。これを防ぐために、アニオン性モノマーを予め中和し、ナトリウム塩やカリウム塩の状態で添加することも好適な実施形態である。

15 上述した工程にて得た、本発明にかかる、荷電性樹脂擬似微粒子が色材に固着した水不溶性色材を用いて水性インクを調製する際には、上記の工程に加えて、更に精製処理を行うことが望ましい。特に、上記において、未反応の重合開始剤、モノマー成分、分散剤、固着に至らなかった水溶性樹脂成分及び荷電性樹脂擬似微粒子等について精製処理を行うことは、分散性色材の
20 保存安定性を高く維持する点で重要である。使用する精製方法としては、通常一般的に用いられている精製方法から最適なものを選択して用いればよい。例えば、遠心分離法や、限外ろ過法を用いて精製することも好ましい実施形態である。

上述した工程を経れば、多くの制御因子をコントロールすることによって、
25 色材の表面に所望の共重合体からなる荷電性樹脂擬似微粒子を固着した分散性色材を得ることができる。特に、高い分散安定性を目的としてアニオン

性モノマーを使用する場合には、本発明の工程を経た分散性色材は、上記の工程で用いるアニオン性モノマーが比較的少ない量であっても大きな表面官能基密度を得ることができ、高い分散安定性を付与することができる。この結果、長期保存安定性を損なうことなく、荷電性樹脂擬似微粒子の分散安定性を高くすることが可能となる。

この理由は明らかでないが、本発明者らは次のように考えている。水中で発生したラジカルにより重合が開始され、オリゴマーが析出して荷電性樹脂擬似微粒子を形成する際、アニオン性モノマー由来成分の多い部分が優先的に水相側、即ち、荷電性樹脂擬似微粒子の表面付近に配向する。この状態は、前記荷電性樹脂擬似微粒子が色材に固着した後にも維持され、構造的に大きな比表面積を有する本発明の分散性色材の表面は、更にアニオン性モノマー成分由来のアニオン性基が多く存在し、結果として、本発明の製造方法による分散性色材はより少ないアニオン性モノマー成分で安定化されると予想される。

水性インク

本発明にかかる水性インクは、以上説明した分散性色材を含むことを特徴とする。使用する色材が顔料である場合には、一般的には顔料含有量がインクに対して0.1重量%以上20重量%以下、好ましくは0.3重量%以上15重量%以下とする。更に、水性媒体として水、水溶性の有機溶媒を必要に応じて含むことも好ましい。又、記録媒体への浸透性を助けるための浸透剤、防腐剤、防黴剤等を含んでもよい。

本発明の分散性色材は、図1A、図1Bに示したように、色材1の表面に、荷電性樹脂擬似微粒子2を固着した状態でインク中に存在している。従って、色材は、表面に固着している荷電性樹脂擬似微粒子を介して、記録紙上で、記録媒体及び隣り合った色材と相互に接着する。従って、本発明の水性インクを用いて得られる印字物は、優れた耐擦過性を有するものとなる。より好

ましい実施様態としては、上記した構成に加えて更に、自己分散性樹脂微粒子が分散して存在する水性インクとすることにより、通常では、顔料等の水不溶性色材では難しい光沢媒体上への高光沢印字が可能となる。更に好ましくは、色材に固着している荷電性樹脂擬似微粒子（A）と、インク中に分散して存在する自己分散性樹脂微粒子（B）とが存在する様態において、荷電性樹脂擬似微粒子（A）を構成するモノマー成分と、自己分散性樹脂微粒子（B）を構成するモノマー成分とが、1種以上の共通のモノマー成分を含んでなることにより、荷電性樹脂擬似微粒子（A）を固着した分散性色材と、自己分散性樹脂微粒子（B）との親和性が大きくなり、接着力が増大するため、特に光沢媒体上での印字物の耐擦過性が大きく向上する。

又、本発明の分散性色材を用いた水性インクにおいて、該水性インクを構成する水性媒体中における分散性色材の表面ゼータ電位が、特にアニオン性基を有する場合には平均値が -20 mV 以上 -80 mV 以下の範囲、カチオン性基を有する場合には平均値が $+10\text{ mV}$ 以上 $+60\text{ mV}$ 以下の範囲とすることも別の好ましい実施形態である。表面ゼータ電位を上記の範囲とすることで、水性インクとしての優れた長期保存安定性を付与できる。これに対して、ゼータ電位が -15 mV から $+10\text{ mV}$ の範囲では、分散性色材の高い分散安定性が水性媒体の作用によって妨げられ、水性インクの長期保存安定性が不十分になることがある。一方、ゼータ電位が -80 mV よりも小さいか、又は $+60\text{ mV}$ よりも大きい場合には、インクの保存安定性は優れるものの、印字物の耐水性が不十分となる場合がある。

この明細書で使用する「ゼータ（ ζ ）電位」とは、ゼータポテンシャル又は界面動電位とも呼ばれ、互いに接している固体と液体とが相対運動を行ったとき、両者の界面に生じる電位差を意味する。液中に存在する固体の表面状態の解析に用いられ、固体と液体との界面に生じた電気二重層のうち、固体に近い部分には固定相（又は吸着相）があり、固体表面と反対電荷のイオ

- ン等が固着している。固体と液体とが相対運動をするとき、この固定相は固体とともに移動するので、実際に運動を支配する電位差は、固定相の面と溶液内部との間の電位差であると考えられ、この電位差がゼータ電位と呼ばれる。ゼータ電位は固定相の電荷の正負に応じて、正又は負の値をとる。水不溶性色材がインク中に分散安定化している状態においては、水不溶性色材のもつゼータ電位によって色材同士の接近が妨げられることによって分散状態が維持されるため、水不溶性色材を含むインクジェット記録用インクの分散安定性及び保存安定性においては、ゼータ電位は重要な意義をもつ物性値とされる。
- 10 更に、ゼータ電位はその絶対値が分散安定性に大きく寄与するのみならず、その分布についても考慮されるべきである。特に、一般的にゼータ電位の異なるコロイド分散体が共存する分散系においては、ゼータ電位の符号(正負)が同符号のものであっても、その絶対値の小さい分散体表面と絶対値の大きい分散体表面間に引力が働くために凝集し易くなるヘテロ凝集現象が知ら
- 15 れている。即ち、本発明にかかる水性インクにおける分散性色材のゼータ電位についても、その絶対値が均一であることで、分散安定性における効果が発揮される。本発明者らの検討によれば、本発明の分散性色材のゼータ電位が、その平均値に対して標準偏差で50未満であれば望ましい分散安定性を得られることが明らかとなった。
- 20 ただし、ゼータ電位は色材(その他あらゆるコロイド分散体に関しても同様である)が分散する水性媒体の誘電率、pH、塩濃度等の種々の条件によって変化する値であるので、色材の使用される媒体条件において測定された絶対値及び分布について議論されるべきである。水性インク中の分散性色材のゼータ電位は、一般的な公知慣用の方法により測定することができる。本
- 25 発明においては、マイクロテック・ニチオン社製のZEECOMを使用し、水性インクとして用いる水性混合溶媒中に色材を適当な倍率に希釈し、一定

の電場を印加した場合の分散粒子（即ち、本発明の場合においては分散性色材）の移動速度を画像処理法にて測定して求めた値とする。

ただし、特に特定の電解質を多く含んだインクとする場合においては、同じ構成の水性媒体中で上述した測定を行おうとすると、水性媒体の電気伝導度
5 度が異常に高くなって測定できない場合があるが、この場合は電解質成分を0.01Mとなるまで除くか、或いは減らし、水性媒体のpHをインク使用時のpHに合わせて測定することで、分散性色材のインク媒体中でのゼータ電位を知ることができる。この場合、実際の水性インク中には電解質が多く含まれるために、水性インクとしての保存安定性は低下する傾向にあるが、
10 本発明で好ましく用いられるゼータ電位の範囲とすることで、より望ましい保存安定性を有するインクとすることができる。

更に、色材として顔料を用いる場合において、顔料と荷電性樹脂擬似微粒子との割合（樹脂質量／顔料質量＝B／Pと表す）を、0.3以上4.0以下の範囲となるようにすることも、色材によって形成される印字物の耐擦過
15 性を高める上で、本発明の望ましい実施形態である。B／P比を0.3以上とすることで、色材間、及び色材と記録媒体間との接着性を高めることで、印字物に優れた耐擦過性を付与し得る。特に、前述したように、ガラス転移温度が－40℃以上60℃以下となる共重合体成分を含んで構成される荷電性樹脂擬似微粒子を固着してなる分散性色材を用いた水性インクにおい
20 ては、その造膜性をより効果的に発現することができ、光沢紙における耐擦過性をより高める結果となる。B／Pが4.0より著しく大きい場合には、全体として粘性の高いインクとなり、特にインクジェット記録装置に用いる場合には、吐出安定性を損なう場合がある。又、色材に対して樹脂量が極端に多いために、記録媒体上で色材の発色性を妨げ、印字濃度が充分に得られない場合がある。B／Pの値を上述した0.3以上4.0以下の範囲に制御
25 することによって、優れた耐擦過性を有し、インクジェット記録装置におい

ては吐出安定性を両立した水性インクとすることができる。ここでいう樹脂質量とは、本発明にかかるインク中に含まれる荷電性樹脂擬似微粒子の全量のことであり、その他に明らかに顔料表面に強く吸着している樹脂成分についても含まれる場合がある。ただし、顔料と容易に分離可能な水溶性樹脂成分については含まれないものとする。

上述したB/Pの値は、一般的には、示差熱重量分析法によって求めることができるが、本発明では、METTLER社製のTGA/SDTA851にて測定、算出した値とする。即ち、本発明では、本発明にかかる、分散性色材又は該色材を含有する水性インクジェット記録用インクを80,000回転、2時間の条件にて遠心分離した沈降物を乾燥、秤量し、窒素雰囲気、或いは大気中において昇温を行ったときの、顔料及び樹脂成分のそれぞれの分解温度前後での質量変化を求め、B/Pを算出した。

記録画像

本発明にかかるインクジェット記録画像は、前記した構成の分散性色材を含む本発明の水性インクを用いて、後述するようなインクジェット記録装置にて記録媒体上に形成される。本発明において使用する記録媒体は、インクジェット記録可能などのような媒体でも制限なく用いることができる。

本発明のインクジェット記録画像において、本発明の分散性色材は、その特徴的な形状による作用として図7A、図7B、図7Cに示したような好ましい形態を含んでいるものである（最も好ましくは図7Bまたは図7C）のみとなるが、実施レベルとしてはこれらが同時に含まれる）。図7Aは、特に、前述した水性インク中に自己分散性樹脂微粒子Bを更に添加した場合に起こりやすく、記録媒体14上での色材間の凹凸を埋めるように荷電性樹脂擬似微粒子あるいは自己分散性樹脂微粒子Bが堆積することで記録媒体上でも高光沢な画像を実現するものである。また、図7Bは、隣あった色材間に存在するそれぞれの色材に固着した荷電性擬似微粒子2が、さらに隣接し

た色材の夫々に対しても固着することで、強固な着色膜を形成し、高い耐さ
つ過性を有する記録画像を形成した状態である。更に、色材表面に対して荷
電性樹脂擬似微粒子の固着する割合を相対的に小さくすることで、色材同士
の凝集を部分的に許容しつつ、図 7 B の機能も利用することで、図 7 C のよ
5 うな好ましい形態がとられる。図 7 C は、記録媒体上に付着されたインク中
の分散性色材が凝集する過程において、荷電性樹脂擬似微粒子の静電斥力
(図中 15 の矢印で示される) と色材表面の凝集力とのバランスによって、
その凝集形態が制御されている様子を表している。このような制御を行うこ
とにより、記録媒体上での色材の凝集制御による画像濃度またはインクのに
10 じみを制御することが可能となる。

画像記録方法及び記録装置

本発明にかかる分散性色材、及び該色材を含有する水性インクは、インク
ジェット吐出方式のヘッドに用いられ、又、そのインクが収納されているイン
クタンクとしても、或いは、その充填用のインクとしても有効である。特
15 に、本発明は、インクジェット記録方式の中でもバブルジェット(登録商標)
方式の記録ヘッド、記録装置において、優れた効果をもたらす。

その代表的な構成や原理については、例えば、米国特許第 4, 7 2 3, 1
2 9 号明細書、同第 4, 7 4 0, 7 9 6 号明細書に開示されている基本的な
原理を用いて行うものが好ましい。この方式は、所謂オンデマンド型、コン
20 ティニユアス型の何れにも適用可能であるが、特に、オンデマンド型の場合
には、インクが保持されているシートや液路に対応して配置された電気熱変
換体に、記録情報に対応して核沸騰を超える急速な温度上昇を与える少
なくとも一つの駆動信号を印加することによって、電気熱変換体に熱エネル
ギーを発生せしめ、記録ヘッドの熱作用面に膜沸騰させて、結果的にこの駆
25 動信号に一对一に対応し、インク内の気泡を形成できるので有効である。こ
の気泡の成長、収縮により吐出用開口を介してインクを吐出させて、少なく

とも一つの滴を形成する。この駆動信号をパルス形状とすると、即時適切に気泡の成長収縮が行われるので、特に応答性に優れたインクの吐出が達成でき、より好ましい。このパルス形状の駆動信号としては、米国特許第4, 463, 359号明細書、同第4, 345, 262号明細書に記載されている
5 ようなものが適している。尚、上記熱作用面の温度上昇率に関する発明である米国特許第4, 313, 124号明細書に記載されている条件を採用すると、更に優れた記録を行うことができる。

記録ヘッドの構成としては、上述の各明細書に開示されているような吐出口、液路、電気熱変換体の組み合わせ構成（直線状液流路又は直角液流路）
10 の他に熱作用部が屈曲する領域に配置されている構成を開示する米国特許第4, 558, 333号明細書、米国特許第4, 459, 600号明細書を用いた構成にも本発明は有効である。加えて、複数の電気熱変換体に対して、共通すると吐出孔を電気熱変換体の吐出部とする構成（特開昭59-123670号公報等）に対しても、本発明は有効である。更に、記録装置が記録
15 できる最大記録媒体の幅に対応した長さを有するフルラインタイプの記録ヘッドとしては、上述した明細書に開示されているような複数記録ヘッドの組み合わせによって、その長さを満たす構成や一体的に形成された一個の記録ヘッドとしての構成の何れでもよいが、本発明は、上述した効果を一層有効に発揮することができる。

20 加えて、装置本体に装着されることで、装置本体との電氣的な接続や装置本体からのインクの供給が可能になる交換自在のチップタイプの記録ヘッド、或いは記録ヘッド自体に一体的に設けられたカートリッジタイプの記録ヘッドを用いた場合にも、本発明は有効である。又、本発明は、適用される記録装置の構成として設けられる、記録ヘッドに対しての回復手段、予備的な補助手段等を付加することは、本発明の効果を一層安定できるので好まし
25 いものである。これらを具体的に挙げれば、記録ヘッドに対してのキャビン

グ手段、クリーニング手段、加圧或いは吸引手段、電気熱変換体、或いはこれとは別の加熱素子或いはこれらの組み合わせによる予備加熱手段、記録とは別の吐出を行う予備吐出モードである。

実施例

- 5 次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。本発明は、その要旨を超えない限り、下記実施例により限定されるものではない。尚、文中「部」又は「%」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。

実施例 1

- 実施例 1 にかかる記録インク 1 を下記の要領で作製した。先ず、カーボン
- 10 ブラック 10 部、グリセリン 6 部、スチレン-アクリル酸系樹脂分散剤 10 部、及び水 74 部からなる組成の混合液を、金田理化工業社製のサンドミルにて、1,500rpm で 5 時間分散し、顔料分散液 1 を得た。サンドミルでは 0.6mm 径のジルコニアビーズを使用し、ポット内の充填率は 70% とした。本実施例で使用したカーボンブラックは、米国 Cabot 社より上
- 15 市されている Black Pearls 880 (以下、BP880 と略す) であり、スチレン-アクリル酸系樹脂分散剤には、共重合比 70:30、 $M_w = 8,000$ 、酸価 170 のものを使用した。かかるスチレン-アクリル酸系樹脂分散剤は、予め、水及び、上記の酸価と当量の水酸化カリウムを加えて 80℃ にて攪拌し、水溶液としたものを使用した。得られた顔料分散液
- 20 1 は、平均分散粒径 98nm で安定に分散されており、多分散度指数は 0.16 であった。

- 次に、上記で得た顔料分散液 1 を 100 部として、窒素雰囲気下、70℃ に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の混合液を徐々に滴下して加え、5 時間重合を行った。該混合液は、メタクリル酸メチル
- 25 5.5 部、アクリル酸 0.5 部、水酸化カリウム 0.12 部、過硫酸カリウム 0.05 部と水 20 部からなる。得られた分散液を水にて 10 倍に希釈し、

5, 000 r p mにて10分間遠心分離を行って凝集成分を除去した。その後、更に12, 500 r p m、2時間の条件で遠心分離することにより精製して、沈降物である分散性色材1を得た。

この分散性色材1を水に分散し、12, 000回転、60分間の遠心分離
5を行って沈降物を水に再分散させたものを乾燥させ、走査型電子顕微鏡J S M-6700（日本電子ハイテック（株）製）にて5万倍にて観察したところ、該分散性色材1は、樹脂微粒子がカーボンブラックの表面に固着している状態が観察された。尚、本実施例に記載されるこれ以降の色材についても、上記と同様の手法にて、色材の形態を確認した。

10 上記で得た分散性色材1が、インク中に4%濃度で含まれるようにして、これに、下記の成分組成を混合し、更に、ポアサイズが2.5ミクロンのメンブレンフィルターにて加圧ろ過し、本実施例の記録用インク1を調製した。

- | | |
|------------------------------|------|
| ・グリセリン | 7部 |
| ・ジエチレングリコール | 5部 |
| 15 ・トリメチロールプロパン | 7部 |
| ・アセチレノールEH（商品名：川研ファインケミカル社製） | 0.2部 |
| ・イオン交換水 | 残部 |

実施例2

20 実施例1で調製したと同様の顔料分散液1を100部用い、窒素雰囲気下、70℃に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の混合液を徐々に滴下して加え、8時間重合を行った。上記で使用した混合液は、スチレン5.7部、アクリル酸0.3部、水酸化カリウム0.07部、過硫酸カリウム0.05部と水20部からなる。重合後、実施例1と同様の方法で遠心分離にて
25 精製を行い、分散性色材2を得た。更に、実施例1と同様にして、上記で得られた分散性色材2をインク中に4%濃度で含む本実施例の記録用インク

2を調製した。

実施例 3

実施例 1 で調製したと同様の顔料分散液 1 を 100 部用い、窒素雰囲気下、
70°C に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の混合液を徐々に
5 滴下して加え、6 時間重合を行った。上記で使用した混合液は、メタクリル
酸メチル 5.7 部、アクリル酸 0.3 部、水酸化カリウム 0.07 部、過硫
酸カリウム 0.05 部と水 20 部からなる。重合後、実施例 1 と同様の方法
で遠心分離にて精製を行い、分散性色材 3 を得た。

更に、上記の重合において、100 部の顔料分散液 1 の代わりに、実施例
10 1 で用いたスチレン-アクリル酸系樹脂分散剤と等量の水酸化カリウムと
の 2% 水溶液を 100 部使用した以外は上記と同様にして重合を行い、その
後、20,000 回転、1 時間の条件とする以外は実施例 1 と同様にして遠
心分離にて精製を行って、樹脂微粒子 B 1 を得た。

そして、実施例 1 と同様にして、インク中に、上記で得られた分散性色材
15 3 を 4% 濃度で含み、更に、上記で調製した樹脂微粒子 B 1 を 1.2% 濃度
で含む、本実施例の記録用インク 3 を調製した。

実施例 4

実施例 1 で調製したと同様の顔料分散液 1 を 100 部用い、窒素雰囲気下、
70°C に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の混合液を徐々に滴
20 下して加え、6 時間重合を行った。上記で使用した混合液は、メタクリル酸
ベンジル 4.5 部、アクリル酸ブチル 1.2 部、アクリル酸 0.3 部、水酸
化カリウム 0.07 部、過硫酸カリウム 0.05 部と水 20 部からなる。重
合後、実施例 1 と同様の方法で遠心分離にて精製を行い、分散性色材 4 を得
た。

25 得られた分散性色材 4 について、実施例 1 と同様の方法で観察を行ったと
ころ、該分散性色材 4 にあっても、樹脂微粒子がカーボンブラックの表面に

固着している様子が観察されたが、実施例 1 の場合と比べて、融着した部分が多いものであることが確認できた。

更に、上記の重合において、実施例 3 で樹脂微粒子 B 1 を得たと同様に、100 部の顔料分散液 1 の置き換えを行って重合、遠心分離による精製を行って、樹脂微粒子 B 2 を得た。そして、実施例 1 と同様にして、インク中に、上記で得られた分散性色材 4 を 4 % 濃度で含み、更に、上記で調製した樹脂微粒子 B 2 を 1.2 % 濃度で含む、本実施例の記録用インク 4 を調製した。

実施例 5

実施例 1 で調製したと同様の顔料分散液 1 を 100 部用い、窒素雰囲気下、50℃に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の混合液を徐々に滴下して加え、5 時間重合を行った。上記で使用した混合液は、アクリル酸ブチル 6 部、過硫酸カリウム 0.05 部、過硫酸カリウムと等モルのチオ硫酸ナトリウムと水 20 部からなる。重合後、実施例 1 と同様の方法で遠心分離にて精製を行い、分散性色材 5 を得た。

得られた分散性色材 5 について、実施例 1 と同様の方法で観察を行ったところ、該分散性色材 5 にあっても、樹脂微粒子がカーボンブラックの表面に固着している様子が観察されたが、実施例 1 の場合と比べて、融着した部分が多いものであることが確認できた。更に、実施例 1 と同様にして、上記で得られた分散性色材 5 をインク中に 4 % 濃度で含む本実施例の記録用インク 5 を調製した。

実施例 6

実施例 1 で調製したと同様の顔料分散液 1 を 100 部用い、窒素雰囲気下、70℃に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の混合液を徐々に滴下して加え、5 時間重合を行った。上記で使用した混合液は、メタクリル酸メチル 17.2 部、p-スチレンスルホン酸ナトリウム 0.8 部、過硫酸カリウム 0.05 部と水 20 部からなる。重合後、実施例 1 と同様の方法で遠

心分離にて精製を行い、分散性色材 6 を得た。更に、実施例 1 と同様にして、上記で得られた分散性色材 6 をインク中に 4 %濃度で含む本実施例の記録用インク 6 を調製した。

実施例 7

- 5 本実施例にかかる記録インク 7 を下記の要領で作製した。先ず、カーボンブラック 10 部、グリセリン 6 部、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合カチオン性分散剤 10 部、及び水 74 部からなる組成の混合液を、金田理化工業社製のサンドミルにて、1,500 r p m で 5 時間分散し、顔料分散液 2 を得た。サンドミルでは 0.6 mm 径のジルコニアビーズを使用
- 10 し、ポット内の充填率は 70 % とした。本実施例で使用したカーボンブラックは、実施例 1 で使用したと同様の BP 880 であり、又、スチレン-アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合カチオン性分散樹脂には、共重合比 70 : 30、 $M_w = 8,000$ 、アミン価 170 のものを使用した。該分散樹脂は、予め、水及び、アミン価よりもやや過剰な酢酸を加えて 80 °C にて攪拌し、水溶解液としたものを使用した。得られた顔料分散液 2 は平均分散粒
- 15 径 105 nm にて安定に分散されており、多分散度指数は 0.18 であった。

- 次に、上記で得た顔料分散液 2 を 90 部、窒素雰囲気下、55 °C に加熱した状態でモーターで攪拌しながら、下記の混合液を徐々に滴下して加え、7 時間重合を行った。使用した混合液は、メタクリル酸ベンジル 4.2 部、ア
- 20 クリル酸ジメチルアミノエチル 1.8 部、V-50 (和光純薬工業社製) 0.3 部と水 20 部からなる。得られた分散液を水にて 10 倍に希釈し、5,000 r p m にて 10 分間遠心分離を行って凝集成分を除去した。その後、更に 12,500 r p m、2 時間の条件で遠心分離することにより精製して、沈降物である分散性色材 7 を得た。更に、実施例 1 と同様にして、上記で得
- 25 られた分散性色材 7 を用い、実施例 1 と同様の処方にて調合、ろ過を行ってインク中に分散性色材 7 を 4 %濃度で含む本実施例の記録用インク 7 を調

製した。

実施例 8

本実施例にかかる記録インク 8 を下記の要領で作製した。まず、色材として
5 ピグメントブルー (PB) 15 : 3 (クラリアント社製) を 10 部、グリ
セリン 6 部、スチレン-アクリル酸系分散剤 10 部、水 74 部からなる組成
を有する混合液を、金田理化工業社製のサンドミルにて 1,500 rpm、
5 時間分散し、顔料分散液 3 を得た。サンドミルでは、0.6 mm 径のジル
コニアビーズを使用、ポット内の充填率は 70% とした。分散剤として用い
たスチレン-アクリル樹脂は、共重合比 70 : 30、 $M_w = 8,000$ 、酸
10 価 170 のものを使用した。得られた顔料分散液 3 は、平均分散粒径 108
nm にて安定に分散されており、多分散度指数は 0.14 であった。

次に、上記で得た顔料分散液 3 を 100 部用い、窒素雰囲気下、70℃ に
加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の組成の混合液を徐々に滴下
して加え、重合を行った。上記で使用した混合液は、メタクリル酸メチル 5.
15 7 部、アクリル酸 0.3 部、水酸化カリウム 0.07 部、過硫酸カリウム 0.
05 部と水 20 部からなる。上記したようにして 5 時間かけて重合後、得ら
れた分散液を水にて 10 倍に希釈し、5,000 rpm にて 10 分間遠心分
離を行って凝集成分を除去した後、更に、12,500 rpm、2 時間の条
件で遠心分離することにより精製し、沈降物である分散性色材 8 を得た。更
20 に、実施例 1 と同様にして、上記で得られた分散性色材 8 を用い、実施例 1
と同様の処方にて調合、ろ過を行ってインク中に分散性色材 8 を 3.5% 濃
度で含む本実施例の記録用インク 8 を調製した

実施例 9

本実施例にかかる記録インク 9 を下記の要領で作製した。まず、色材とし
25 てピグメントイエロー (PY) 180 (クラリアント社製) を 10 部、グリ
セリン 6 部、スチレン-アクリル酸系分散剤 10 部、水 74 部からなる組成

を有する混合液を、金田理化工業社製のサンドミルにて1, 500 rpm、5時間分散し、顔料分散液4を得た。サンドミルでは0.6 mm径のジルコニアビーズを使用、ポット内の充填率は70%とした。分散剤として用いたスチレン-アクリル樹脂は、共重合比70:30、 $M_w=8,000$ 、酸価170のものを使用した。得られた顔料分散液4は平均分散粒径126 nmにて安定に分散されており、多分散度指数は0.16であった。

次に、上記顔料分散液4を100部用い、窒素雰囲気下、70℃に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の組成の混合液を徐々に滴下して加え、重合を行った。該混合液は、メタクリル酸メチル5.7部、アクリル酸0.3部、水酸化カリウム0.07部、過硫酸カリウム0.05部と水20部からなる。上記したようにして5時間かけて重合後、得られた分散液を水にて10倍に希釈し、5,000 rpmにて10分間遠心分離を行って凝集成分を除去した後、更に、12,500 rpm、2時間の条件で遠心分離することにより、沈降物である分散性色材9を得た。

上記で得られた分散性色材9を用い、実施例1と同様の処方にて調合、ろ過を行ってインク中に分散性色材9を3.5%濃度で含む本実施例の記録用インク9を調製した。

実施例10

本実施例にかかる記録インク10を下記の要領で作製した。先ず、色材としてピグメントレッド (PR) 122 (チバ・スペシャリティーケミカルズ社製) を10部、グリセリン6部、スチレン-アクリル酸系分散剤10部、水74部からなる組成を有する混合液を、金田理化工業社製のサンドミルにて1, 500 rpm、5時間分散し、顔料分散液5を得た。サンドミルでは0.6 mm径のジルコニアビーズを使用、ポット内の充填率は70%とした。分散剤として用いたスチレン-アクリル樹脂は、共重合比70:30、 $M_w=8,000$ 、酸価170のものを使用した。得られた顔料分散液5は平均

分散粒径 96 nm にて安定に分散されており、多分散度指数は 0.13 であった。

次に、上記顔料分散液 5 を 100 部用い、窒素雰囲気下、70℃ に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の組成の混合液を徐々に滴下して加え、重合を行った。該混合液は、メタクリル酸メチル 5.7 部、アクリル酸 0.3 部、水酸化カリウム 0.07 部、VA-057（和光純薬工業社製）0.05 部と水 20 部からなる。上記したようにして 5 時間かけて重合後、得られた分散液を水にて 10 倍に希釈し、5,000 rpm にて 10 分間遠心分離を行って凝集成分を除去した後、更に、12,500 rpm、2 時間の条件で遠心分離することにより、沈降物である分散性色材 10 を得た。

上記で得られた分散性色材 10 を用い、実施例 1 と同様の処方にて調合、ろ過を行ってインク中に分散性色材 10 を 3.5% 濃度で含む本実施例の記録用インク 10 を調製した。

分散性色材の特性

上記の実施例 1 ～ 10 で得た各分散性色材について、それぞれ下記に説明した方法で観察、及び各種の物性を測定し、得られた結果を表 1 に示した。

樹脂微粒子の固着・点在性

各分散性色材を水に分散して乾燥させ、走査型電子顕微鏡 JSM-6700（日本電子ハイテック（株）製）にて 5 万倍にて観察し、色材に樹脂微粒子固着している状態、及び固着している樹脂微粒子の性状を下記のように評価した。

樹脂微粒子の固着状態

○：樹脂微粒子が固着している様子が確認できた。

×：樹脂微粒子が固着している様子が確認できなかった。

25 樹脂微粒子の点在性

○：観察時、樹脂微粒子が点在していることが確認できた。

×：観察時、樹脂微粒子が局在していたり不均一に固着している様子がみられた。

分散安定性

各分散性色材の5%水分散液を純水で10倍に希釈し、分画分子量50,000の限外ろ過フィルターを用いて元の濃度になるまで濃縮し、濃縮液を遠心分離装置にて12,000回転、2時間の条件で分離した。分離された沈降物を取り出して純水に再分散させ、目で見ても均一に分散していること、及び後述する動的光散乱法にて測定した平均粒径が操作前の粒径の2倍以内であることを確認し、下記の基準で評価した。

10 ○：条件を満たしたもの。

×：条件を満たさなかったもの。

長期保存安定性

長期保存安定性は、ガラス製のサンプル瓶中に各分散性色材を分散水溶液の状態で入れ、密閉状態で60℃にて1ヶ月放置した後における分散状態を目視にて判断した。評価基準は以下のとおりである。

A：固形分の凝集・沈降がみられない

B：固形分の沈降がややみられるが、軽く振ると元の均一な分散状態に戻る

C：固形分の凝集・沈降がみられ、軽く振っても均一にならない

20 平均粒子径

各分散性色材を、大塚電子（株）製、ELS-8000を用いて動的光散乱法にて測定し、キュムラント平均値を平均粒径とした。

ガラス転移温度：T_g（℃）

各分散性色材に固着している樹脂微粒子のガラス転移温度は、分散性色材を乾燥させたものを試料とし、メトラー・トレド社製DSC822eにて0.5℃/min.の昇温速度にて測定した。

表面官能基密度

各分散性色材の表面官能基密度を次のように求めた。色材の水分散液に大過剰量の塩酸（HCl）を加え、遠心分離装置にて20,000rpm、1時間の条件で沈降したものを純水に再分散させ、固形分率を求めて沈降物を秤量し、既知量の炭酸水素ナトリウムを加えて攪拌した分散液を、更に遠心分離装置にて80,000rpm、2時間の条件にて沈降させた。上澄みを秤量し、0.1規定のHCl水溶液にて中和滴定より求めた中和量から、炭酸水素ナトリウムの既知量及び純水を測定したブランク値を差し引き、表面官能基密度を算出した。極性基としてカチオン性基を有すると明らかな場合には、同様の手法にて、HCl水溶液の代わりに水酸化ナトリウム（NaOH）を用い、炭酸水素ナトリウムのかわりに塩化アンモニウムを用いて求めた。

表面エネルギー

各分散性色材を乾燥し、粉碎したものをカラムに詰め、サーフィス・メジヤメント・システム社製インバース・ガス・クロマトグラフにて、プローブガスをヘキサン、ヘプタン、ペンタン、クロロホルム、エタノール、アセトンとしてそれぞれ測定し、各支持時間のプロットを外挿することで求めた。表1に、実施例1～8のインクの組成及び評価結果を示したが、表1中のMMAはメタクリル酸メチル、AAcはアクリル酸、Stはスチレン、BzMAはメタクリル酸ベンジル、BAはアクリル酸ブチル、NaSSはp-スチレンスルホン酸ナトリウム及びDMAEAはアクリル酸ジメチルアミノエチル、KPSは、過硫酸カリウムを示し、NaTSはチオ硫酸ナトリウムをそれぞれ表わす。

水性インクジェット記録用インクの評価方法及び評価結果

上述した方法で得た各記録用インクを用いて、インクの特性的評価を以下のように行った。また、インクジェット記録装置にて記録媒体への印字を行

って、得られた画像について評価した。使用したインクジェット記録装置としては、キヤノン株式会社から上市されるBJ S600を使用して、画像を形成した。そして、印字した印字物の光学濃度(OD)、シャープネス、耐擦過性、耐マーカ性、常温保存安定性及び吐出安定性を、以下のようにして評価し、その結果を表2に示した。

樹脂質量/顔料質量(B/P)

B/Pの値は、示差熱重量測定法によって求めた。得られたインクを乾燥させたものを試料とし、メトラー・トレド社製TGA/SDTA851にて測定、算出した。

10 表面ゼータ電位(ζ電位)

実施例1記載のインク処方から、分散性色材および樹脂微粒子を除いた水系溶媒に、各分散性色材を10万倍程度に希釈し、マイクロテック・ニチオン社製ZEECOMにて、セルの静止面におけるζ電位の値を粒子100個分測定し、その平均値を各色材のζ電位とした。さらに、100個測定したそれぞれの値の標準偏差を求めた。

光学濃度(OD)

各記録用インクを用いてキヤノンPPC用紙にBkテキストを印字後、1日経過した印字物の光学濃度(OD)を測定し、下記の基準で評価した。ただし、実施例8についてはBkテキストの代わりにシアンのテキストを印字し、ブラックの代わりにシアンの光学濃度を測定し、ODが1.0以上である場合をAとして評価した。

A: 印字物のODが1.3以上。

B: 印刷物のODが0.8以上1.3未満。

C: 印刷物のODが0.8未満。

25 耐擦過性

印字物の耐擦過性は、印字部分を40g/cm²の重さをかけたシルボン

紙で5回擦り、印字部分の乱れを目視で観察し、下記の基準で評価した。

A：擦れによる印字の乱れや白色部の汚れがない。

B：擦れによる印字の乱れや白色部の汚れが殆どなく、気にならない。

C：擦れにより印字が大きく乱れ、白色部に汚れがみられる。

5 耐マーカー性

印字物の耐マーカー性は、印字部分を蛍光黄色マーカーペン（ゼブラ・オプテクス）にて一回なぞり、印字部分の乱れを目視で観察し、下記の基準で評価した。

A：なぞった部分に印字の乱れがない。

10 B：なぞった部分に印字の乱れが少なく、ペン先がほとんど汚れていない。

C：なぞった部分の印字の乱れが大きく、ペン先に色がつく。

長期保存安定性

保存安定性は、ガラス製のサンプル瓶中に各インクをいれ、その状態で室温にて1ヶ月放置した後におけるインク中の分散状態を目視にて判断した。

15 評価基準は以下の通りである。

A：固形分の凝集・沈降がみられない。

B：固形分の沈降がややみられるが、軽く振ると元の均一な分散状態に戻る。

C：固形分の凝集・沈降がみられ、軽く振っても均一にならない。

20 吐出安定性

吐出安定性は、特定のBkテキストを連続で100枚印字し、初期の印字物と最後の印字物を比較して目視にて判断した。

A：スジ、ムラ等なく、初期と最後で違いがない。

B：僅かなスジ、ムラ、ヨレがあるものの、問題なく印字できる。

25 C：大きく品位の低下がみられる、又は印字できなくなる。

表1に示した通り、何れの実施例においても、観察結果は良好であり、分

分散安定性の良好な色材が得られることが確認された。又、表 2 に示した通り、何れの記録インクにおいても、優れた印字性能を示したが、表面官能基密度の低い分散性色材 5 を用い、インク中での電位も低かった実施例 5 においては、長期保存安定性及び吐出安定性において他の実施例より少し劣っていた。又、耐擦過性の観点からは、同じモノマー種から合成された分散性色材を含む記録インク 1 に比べ、自己分散性の樹脂微粒子 B を加えた実施例 3 が優れた特性を示した。

表 1：分散性色材 1～10 の物性及び評価結果

	分散性色材 1	分散性色材 2	分散性色材 3	分散性色材 4	分散性色材 5	分散性色材 6	分散性色材 7	分散性色材 8	分散性色材 9	分散性色材 10
色材	BP880	BP880	BP880	BP880	BP880	BP880	BP880	PB15:3	PY180	PR122
分散剤の酸価	170	170	170	170	170	170	カチオン性 (アミン価 170)	170	170	170
原料モノマー種	MMA AAc	St AAc	MMA AAc	BzMA BA AAc	BA	MMA NaSS	BzMA DMAEA	MMA AAc	MMA AAc	MMA AAc
各モノマーの 仕込み比	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
全モノマー量	6	6	6	6	6	18	6	6	6	6
開始剤	KPS	KPS	KPS	KPS	KPS/NaTS	KPS	V-50	KPS	KPS	VA-057
観察結果	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
点在性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
分散安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
平均分散粒子径 [nm]	126	118	123	134	121	135	130	121	141	101
T _g [°C]	105	110	105	30	-15	115	95	105	105	105
表面官能基密度 [μmol/g]	370	290	342	321	87	274	272	286	292	261
表面エネルギー [mJ/m ²]	45.8	40.2	45.2	32.7	22.5	46.5	38.5	43.7	46.8	44.1
長期保存安定性	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A

MMA：メタクリル酸メチル、AAc：アクリル酸、St：スチレン、
BzMA：メタクリル酸ベンジル、BA：アクリル酸ブチル、
NaTS：チオ硫酸ナトリウム、NaSS：p-スチレンスルホン酸ナトリウム
DMAEA：アクリル酸ジメチルアミノエチル

表2：記録インク1～10の物性及び印字評価結果

	記録インク1	記録インク2	記録インク3	記録インク4	記録インク5	記録インク6	記録インク7	記録インク8	記録インク9	記録インク10
分散性色材	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
原料モノマー種	MMA AAc	St AAc	MMA AAc	BzMA BA AAc	BA	MMA NaSS	BzMA DMAEA	MMA AAc	MMA AAc	MMA AAc
点在性	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
樹脂微粒子B	-	-	MMA AAc	BzMA BA AAc	-	-	-	-	-	-
Tg [°C]	105	110	105	30	-15	115	95	105	105	105
樹脂量比B/P	0.2	0.2	0.5	0.5	0.4	0.8	0.4	0.3	0.4	0.3
ζ電位 [mV]	-30	-25	-28	-26	-12	-31	18	-28	-30	-26
ζ電位 標準偏差	35	37	35	38	25	33	42	32	28	25
表面エネルギー [mJ/m ²]	45.8	40.2	45.2	32.7	22.5	46.5	38.5	43.7	46.8	44.1
画像濃度 (OD)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐擦過性	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A
耐マーカ性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
長期保存安定性	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
吐出安定性	A	A	A	A	B	A	B	A	A	A

MMA：メタクリル酸メチル、AAc：アクリル酸、St：スチレン、
 BzMA：メタクリル酸ベンジル、BA：アクリル酸ブチル、
 NaSS：p-スチレンスルホン酸ナトリウム
 DMAEA：アクリル酸ジメチルアミノエチル

実施例 1 1

実施例 1 で調製したと同様の顔料分散液 1 を 1 0 0 部用い、窒素雰囲気下、
 7 0 °C に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の組成の混合液を
 徐々に滴下して加え、重合を行った。使用した混合液は、スチレン 4 . 2 8
 5 部、メタクリル酸ヒドロキシエチル 1 . 4 2 部、アクリル酸 0 . 3 部、水酸
 化カリウム 0 . 0 7 部、過硫酸カリウム 0 . 0 5 部と水 2 0 部からなる。上
 記したようにして 5 時間かけて重合後、分散液を水にて 1 0 倍に希釈し、5
 0 0 r p m にて 1 0 分間遠心分離を行って凝集成分を除去した後、更に、1
 2 , 5 0 0 r p m 、2 時間の条件で遠心分離することにより精製して、沈降
 1 0 物である分散性色材 1 1 を得た。更に、実施例 1 と同様の処方にて調合、ろ
 過し、上記で得られた分散性色材 1 1 をインク中に 4 % 濃度で含む本実施例
 の記録用インク 1 1 を調製した。

実施例 1 2

実施例 1 で調製したと同様の顔料分散液 1 を 1 0 0 部用い、窒素雰囲気下、7 0℃に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の組成の混合液を徐々に滴下して加え、重合を行った。使用した混合液は、メタクリル酸エチル 4 5 . 6 部、アクリル酸 2 . 4 部、水酸化カリウム 0 . 6 部、過硫酸カリウム 0 . 1 部と水 2 0 部からなる。上記したようにして 5 時間かけて重合後、実施例 9 と同様にして遠心分離することにより精製して、分散性色材 1 2 を得た。更に、実施例 1 と同様の処方にて調合、ろ過し、上記で得られた分散性色材 1 2 をインク中に 4 %濃度で含む本実施例の記録用インク 1 2 を調製した。

実施例 1 3

実施例 1 で調製したと同様の顔料分散液 1 を 1 0 0 部用い、窒素雰囲気下、7 0℃に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の組成の混合液を徐々に滴下して加え、重合を行った。使用した混合液は、メタクリル酸ベンジル 5 . 7 部、アクリル酸 0 . 3 部、水酸化カリウム 0 . 0 7 部、過硫酸カリウム 0 . 0 1 部と水 2 0 部からなる。上記したようにして 5 時間かけて重合後、実施例 1 と同様の条件で遠心分離することにより精製して、沈降物である分散性色材 1 3 を得た。更に、実施例 1 と同様の処方にて調合、ろ過し、上記で得られた分散性色材 1 3 をインク中に 4 %濃度で含む本実施例の記録用インク 1 3 を調製した。

実施例 1 4

実施例 1 で調製したと同様の顔料分散液 1 を 1 0 0 部用い、窒素雰囲気下、7 0℃に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の組成の混合液を徐々に滴下して加え、重合を行った。使用した混合液は、メタクリル酸メチル 1 0 部、アクリル酸 8 部、水酸化カリウム 1 . 9 部、過硫酸カリウム 0 . 0 5 部と水 2 0 部からなる。上記したようにして 7 時間かけて重合後、実施

例 1 と同様の方法で遠心分離にて精製を行って、分散性色材 1 4 を得た。更に、実施例 1 と同様の処方にて調合、ろ過し、上記で得られた分散性色材 1 4 をインク中に 4 % 濃度で含む本実施例の記録用インク 1 4 を調製した。

実施例 1 5

- 5 実施例 1 で調製したと同様の顔料分散液 1 を 1 0 0 部用い、窒素雰囲気下、7 0 °C に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の組成の混合液を徐々に滴下して加え、重合を行った。使用した混合液は、メタクリル酸ベンジル 4 . 5 部、アクリル酸ブチル 1 . 2 部、アクリル酸 0 . 3 部、水酸化カリウム 0 . 0 7 部、過硫酸カリウム 0 . 0 5 部と水 2 0 部からなる。上記したようにして 5 時間かけて重合後、実施例 1 と同様の方法で遠心分離にて精製を行い、分散性色材 1 5 を得た。

- 更に、上記の重合において、1 0 0 部の顔料分散液 1 の代わりに、実施例 1 で用いたスチレン-アクリル酸系樹脂分散剤と等量の水酸化カリウムとの 2 % 水溶液を 1 0 0 部使用した以外は上記と同様にして重合を行い、その後、2 0 , 0 0 0 回転、1 時間の条件とする以外は実施例 1 と同様にして遠心分離にて精製を行って、樹脂微粒子 B 3 を得た。

- そして、実施例 1 と同様にして、インク中に、上記で得られた分散性色材 1 5 を 4 % 濃度で含み、更に、上記で調製した樹脂微粒子 B 3 を 1 9 . 2 % 濃度で含む、本実施例の記録用インク 1 5 を調製した。
- 20 各記録用インクの物性及び評価

- 上記の実施例 1 1 ~ 1 5 で得た各分散性色材について、実施例 1 ~ 1 0 で行ったと同様の方法で各種の観察及び物性測定を行った結果を表 3 に示した。表 3 中の S t はスチレン、HEMA はメタクリル酸ヒドロキシエチル、A A c はアクリル酸、E M A はメタクリル酸エチル、M A c はメタクリル酸、B z M A はメタクリル酸ベンジル、M M A はメタクリル酸メチル、B A はアクリル酸ブチル、K P S は、過硫酸カリウムを表わす。

更に、各記録用インクについて実施例 1 ～ 1 0 で行ったと同様の項目について印字評価を行った。加えて、実施例 1 1 ～ 1 5 においては、次のような印字評価を行った。

速乾性

- 5 実施例 1 ～ 1 0 と同様に印字を行い、印字終了 1 分後に指で印字部分を擦り、印字部分の汚れを下記の基準で評価した。

A : 白紙部分の汚れがほとんどない。

B : 白紙部分が僅かに汚れるが、文字の認識には問題がない。

C : 印字の乱れが発生し、白紙部分が明らかに汚れる。

10 耐水性

実施例 1 ～ 1 0 と同様に印字した印字物を、印字面を上にして水平面から 4 5 度の角度に傾け、2 0 c m の高さからスポイトを用いて 1 m l の水を B k テキスト印字部に垂らした。このとき、印字のにじみ具合を下記の基準で評価した。

- 15 A : 印字のにじみがほとんどみられない。
B : 印字の僅かなにじみがみられるが、白紙部分にはほとんど跡がない。
C : 印字部分から色が流れ、白紙部分に跡がみられる。

結果を表 4 に示した。

表 2 に、実施例 1 1 ～ 1 5 のインクの組成、物性及び評価結果を示した。

- 20 表 2 に示した通り、何れの実施例においても、観察結果は良好であり、単独分散性を有した色材が得られることが確認されたが、実施例 1 3 のインクは、顔料表面に樹脂が比較的集合して存在する部分が多く、点在性は乏しかった。又、何れの記録インクにおいても、優れた印字性能を示したが、表面エネルギーの高い実施例 1 1 においては速乾性及び耐水性において他の実施例より少し劣っていた。又、樹脂微粒子の点在性が乏しい実施例 1 3 において、画像濃度、速乾性、及び吐出安定性において他よりやや劣る結果と
- 25

なった。更に、表面官能基密度の高い実施例 1 4 においては、十分な画像濃度と吐出安定性が得られるものの、耐マーカ性やや劣り、特に耐水性において他より劣っていた。一方、B/P 比の大きい実施例 1 5 は、吐出の初期や高速印字時に時折僅かな印字ヨレが発生することがあり、他の記録インクと比べて吐出安定性がやや劣る結果となった。これは、記録インクの粘度が高くなったことにより、高速吐出への応答性が悪くなったためと予想される。

表 3：分散性色材 1 1～1 5 の組成、物性、及び評価結果

	分散性色材 1 1	分散性色材 1 2	分散性色材 1 3	分散性色材 1 4	分散性色材 1 5
色材	BP880	BP880	BP880	BP880	BP880
分散剤の酸価	170	170	170	170	170
原料モノマー種	St HEMA AAc	EMA MAc	BzMA AAc	MMA AAc	BzMA BA AAc
各モノマーの仕込み比	4.28 1.42 0.3	45.6 2.4	5.7 0.3	10 8	4.5 1.2 0.3
全モノマー量	6	48	6	18	6
開始剤	KPS	KPS	KPS	KPS	KPS
観察結果	○	○	○	○	○
点在性	○	○	×	○	○
分散安定性	○	○	○	○	○
樹脂微粒子B	—	—	—	—	BzMA BA AAc
平均分散粒子径 [nm]	122	170	320	152	134
Tg [°C]	60	45	108	102	30
表面官能基密度 [$\mu\text{mol/g}$]	275	302	180	1086	321
表面エネルギー [mJ/m^2]	82.7	47.2	45.5	92.5	32.7
長期保存安定性	A	A	A	A	A

St：スチレン、HEMA：メタクリル酸ヒドロキシエチル、AAc：アクリル酸、KPS：過硫酸カリウム
 EMA：メタクリル酸エチル、MAc：メタクリル酸、BzMA：メタクリル酸ベンジル
 MMA：メタクリル酸メチル、BA：アクリル酸ブチル

表4：記録インク11～15の物性、及び印字評価結果

	記録インク 1 1	記録インク 1 2	記録インク 1 3	記録インク 1 4	記録インク 1 5
分散性色材	11	12	13	14	15
原料モノマー種	St HEMA AAc	EMA MAc	BzMA AAc	MMA AAc	BzMA BA AAc
樹脂微粒子B	—	—	—	—	BzMA BA AAc
点在性	○	○	×	○	○
Tg [°C]	60	45	108	102	30
樹脂量比B/P	0.3	1.5	1.2	0.4	5.1
ζ 電位 [mV]	-27	-26	-27	-90	-26
ζ 電位 標準偏差	33	32	72	45	38
表面官能基密度 [μmol/g]	275	302	180	1086	321
表面エネルギー [mJ/m ²]	82.7	47.2	45.5	92.5	32.7
画像濃度 (OD)	A	A	B	A	B
耐擦過性	A	A	A	B	A
耐マーカ性	A	A	A	B	A
長期保存安定性	A	A	B	A	B
速乾性	B	A	B	A	A
耐水性	A	A	A	C	A
吐出安定性	A	A	B	A	C

St：スチレン、HEMA：メタクリル酸ヒドロキシエチル、AAc：アクリル酸
 EMA：メタクリル酸エチル、MAc：メタクリル酸、BzMA：メタクリル酸ベンジル
 MMA：メタクリル酸メチル、BA：アクリル酸ブチル

比較例 1

実施例 1 で調製した重合工程前の顔料分散液 1 を用い、顔料が 4 % 濃度となるように実施例 1 と同様の処方にて調製し、比較インク 1 とした。比較インク 1 中の色材を実施例 1 と同様に観察したところ、色材の表面には何ら固着している樹脂微粒子は観察されなかった。

比較例 2

表面処理された自己分散カーボンブラックであるキャボット社製 C a b o j e t 2 0 0 を固形分濃度 4 % になるように、実施例 3 で用いた樹脂微粒

子B 1を1.6%の濃度になるようにして、実施例1と同様の処方に調製し比較インク2を調製した。比較インク2中の色材を実施例1と同様に観察したところ、ところどころ色材の表面には付着している樹脂微粒子がみられたが、その分布は均一でなく、樹脂微粒子の凝集体も観察された。

- 5 上記の比較例1及び2で得た各色材について、実施例1～15で行ったと同様の方法で各種観察及び物性測定を行い、得られた結果を表5に示した。更に、比較例1及び2で得た各記録用インクについて、実施例9～15で行ったと同様の方法で評価し、得られた結果を表6に示した。

- 10 上記の比較例1及び2で得た各色材について、実施例1～13で行ったと同様の方法で各種観察および物性測定を行い、得られた結果を表5に示した。更に、比較例1及び2で得た各比較インクについて、実施例9～13で行ったと同様の方法で評価し、得られた結果を表6に示した。

- 15 比較例1及び2のどちらも、本発明の実施例に比較して、特に印字濃度、長期保存安定性、及び吐出安定性の点で大きく劣っていた。比較例2においては、単独分散性は有していたものの、樹脂微粒子を十分に固着できないために耐擦過性や耐水性、速乾性についても大きく劣っていた。

表 5 : 比較例 1、2 の物性、及び評価結果

	比較例 1	比較例 2
色材	BP880	Cabojet200
分散剤の酸価	170	—
観察結果	×	×
点在性	—	—
分散安定性	×	○
樹脂微粒子B	—	MMA AAc
平均分散粒子径 [nm]	98	102
Tg [°C]	—	105
表面官能基密度 [$\mu\text{mol/g}$]	—	270
表面エネルギー [mJ/m ²]	—	—
長期保存安定性	C	C

BzMA : メタクリル酸ベンジル、AAc : アクリル酸

表 6 : 比較インク 1、2 の物性、及び印字評価結果

	比較インク 1	比較インク 2
色材	比較例 1	比較例 2
観察結果	×	×
点在性	—	—
樹脂微粒子B	—	MMA AAc
Tg [°C]	—	105
樹脂量比B/P	—	0.4
ζ 電位 [mV]	—	-25
ζ 電位 標準偏差	—	37
表面官能基密度 [$\mu\text{mol/g}$]	—	270
表面エネルギー [mJ/m ²]	—	—
画像濃度 (OD)	C	C
耐擦過性	B	B
耐マーカ性	B	C
長期保存安定性	C	C
速乾性	B	C
耐水性	C	C
吐出安定性	C	C

BzMA : メタクリル酸ベンジル、AAc : アクリル酸

更に、実施例 1～4、6、12、及び15に対しては、以下のような評価を行い、結果を表7に示した。一連の評価に用いたプリンタで、キヤノン(株)から上市されるインクジェット記録用光沢紙PR-101上に、Bkの5cm角のベタパッチを印字し、光沢紙上での画像濃度、耐擦過性、及び光沢性について評価を行った。

光沢紙画像濃度

印字後、1日経過した印字物の光学濃度(OD)を測定し、下記の基準で評価した。

A : 印字物のODが2.3以上。

B : ODが1.7以上2.3未満。

C : ODが1.7未満。

光沢紙耐擦過性

印字物の耐擦過性は、印字部分を $40 \text{ g} / \text{cm}^2$ の重さをかけたシルボン紙で5回擦り、画像部分の削れを目視で観察し、下記の基準で評価した。

- 5 A : 画像の削れや白色部の汚れがほとんどない。
 B : 画像の削れがあるが、印字部分の90%以上は残存している。
 C : 画像が大きく削れてしまう。

光沢性

印字部分の光沢性を目視にて、以下の基準で評価した。

- 10 A : 白色部と殆どかわらない光沢性を有する。
 B : 白色部に比べ乱反射が大きい、十分な光沢性がある。
 C : つやがなく、ほとんど光を反射しない。

スチレンを用いた実施例2、及びB/Pの高い実施例15において、メタクリル酸エステル系モノマーを用いた他のものと比べて光沢紙の画像濃度がやや小さい傾向がみられた。又、光沢紙耐擦過性は、Tgが低い実施例4、12、15、及び樹脂微粒子Bを添加した実施例3において優れていた。

表7 : 実施例1～4、6、12、15のインク組成、物性、および評価結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例6	実施例12	実施例15
分散性色材	1	2	3	4	6	12	15
樹脂微粒子B	—	—	MMA AAc	BzMA BA AAc	—	—	BzMA BA AAc
Tg [°C]	105	110	105	30	115	45	30
樹脂量比B/P	0.2	0.2	0.5	0.5	0.8	1.5	5.1
光沢紙画像濃度	A	B	B	A	B	A	B
光沢紙耐擦過性	B	B	A	A	B	A	A
光沢性	A	B	A	A	A	A	B

BzMA : メタクリル酸ベンジル、AAc : アクリル酸

産業上の利用可能性

本発明によれば、分散安定性が高く、且つ樹脂成分の色材からの脱離がなく長期にわたり保存安定性が保たれる分散性色材及びその簡便な製造方法が提供される。又、本発明によれば、斯かる優れた水性インク、インクタン

- 5 ク、インクジェット記録装置、インクジェット記録方法、インクジェット記録画像が提供される。又、本発明の別の効果として記録媒体上での速乾性に優れた分散性色材が提供される。更に、本発明の別の効果として記録媒体上での耐擦過性に優れた分散性色材が提供され、また別の効果としてインクジェット記録装置における吐出特性に優れた分散性色材が提供される。また本
- 10 発明の別の効果として、記録媒体上での発色性に優れた分散性色材が提供され、さらには高pH領域から中pH領域において安定に使用できる分散性色材、及び中pH領域から低pH領域において安定に使用できる分散性色材がそれぞれ提供され、またそれらの簡便な製造方法についても提供される。

- さらに、本発明の別の効果として、光沢性記録媒体上での光沢性に優れた水性
- 15 性インク、及び光沢性記録媒体上での耐ひっかき性に優れた水性インクがそれぞれ提供される。

本発明の別の効果として、長期保存安定性に優れた水性インクが提供される。

請 求 の 範 囲

1. 色材と該色材より小さい荷電性樹脂擬似微粒子とを有する分散性色材であって、上記色材と上記荷電性樹脂擬似微粒子とが固着していることを
5 特徴とする分散性色材。

2. 色材と該色材より小さい荷電性樹脂擬似微粒子とを有する分散性色材であって、該色材に対して、上記荷電性樹脂擬似微粒子が多数点在して上記色材が複数点在し、且つ固着していることを特徴とする分散性色材。
10

3. 前記分散性色材の表面官能基密度が、 $250 \mu\text{mol/g}$ 以上 $1000 \mu\text{mol/g}$ 未満である請求項1又は2に記載の分散性色材。

4. 前記分散性色材の表面エネルギーが、 70 mJ/m^2 以下である請求項1乃至請求項3の何れか1項に記載の分散性色材。
15

5. 前記荷電性樹脂擬似微粒子を構成する共重合体成分のガラス転移温度が、 -40°C 以上 60°C 以下である請求項1乃至請求項4の何れか1項に記載の分散性色材。
20

6. 前記荷電性樹脂擬似微粒子が、少なくとも1種類の疎水性モノマーと少なくとも1種類の親水性モノマーとを含むモノマー成分の共重合体を含んでなる請求項1乃至請求項5の何れか1項に記載の分散性色材。

7. 前記疎水性モノマーが、 α 位にメチル基を有し、且つラジカル重合性不飽和二重結合を有するモノマーを少なくとも含有する請求項6に記載
25

の分散性色材。

8. 前記疎水性モノマーが、(メタ)アクリル酸エステル化合物を少なくとも含有する請求項6又は請求項7に記載の分散性色材。

5

9. 前記疎水性モノマーが、メタクリル酸ベンジル又はメタクリル酸メチルから選ばれる少なくとも一種を含有する請求項8に記載の分散性色材。

10 10. 前記親水性モノマーとしてアニオン性モノマーを少なくとも含有する、請求項6乃至請求項9の何れか1項に記載の分散性色材。

11. 前記アニオン性モノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、p-スチレンスルホン酸塩から選ばれる少なくとも1種を含む請求項10に記載の分散性色材。

15

12. 前記親水性モノマーとしてカチオン性モノマーを少なくとも含有する、請求項6乃至請求項9の何れか1項に記載の分散性色材。

20 13. 水不溶性色材の分散水溶液中にて、水性ラジカル重合開始剤を用いてラジカル重合性モノマーを水系析出重合せしめ、前記水不溶性色材と荷電性樹脂擬似微粒子と一体化することを特徴とする分散性色材の製造方法。

25 14. (1) 水不溶性色材の分散水溶液中にて、水性ラジカル重合開始剤を用いてラジカル重合性モノマーを水系析出重合せしめ、前記水不溶性色材と荷電性樹脂擬似微粒子と一体化する工程、(2) 生成物を精製する工程、を経ることを特徴とする分散性色材の製造方法。

15. 前記水不溶性色材の分散水溶液が、酸価が100以上250以下の高分子分散剤で分散されている顔料分散水溶液であることを特徴とする請求項13又は請求項14に記載の分散性色材の製造方法。

5 16. 前記分散剤が、アクリル酸またはメタクリル酸から選ばれる少なくとも1種のモノマーと、スチレンモノマーとを少なくとも含むモノマー成分の共重合体である請求項15に記載の分散性色材の製造方法。

10 17. 前記水性ラジカル重合開始剤が、アニオン性あるいは両性を示すことを特徴とする請求項15又は請求項16に記載の分散性色材の製造方法。

18. 前記水不溶性色材の分散水溶液が、アミン価が150以上300以下の高分子分散剤で分散されている顔料分散水溶液であることを特徴とする請求項13又は請求項14に記載の分散性色材の製造方法。

15

19. 前記水性ラジカル重合開始剤が、カチオン性あるいは両性を示すことを特徴とする請求項18に記載の分散性色材の製造方法。

20 20. 前記ラジカル重合性モノマー成分を重合系内に滴下することを特徴とする請求項13乃至請求項19の何れか1項に記載の分散性色材の製造方法。

25 21. 前記ラジカル重合性モノマー成分として、少なくとも1種の疎水性モノマーと少なくとも1種の親水性モノマーとを含むことを特徴とする請求項13乃至請求項20の何れか1項に記載の分散性色材の製造方法。

22. 前記ラジカル重合開始剤が、水性アゾ系重合開始剤であることを特徴とする請求項13乃至請求項21の何れか1項に記載の分散性色材の製造方法。

5 23. 請求項13乃至請求項22のいずれかに記載の製造方法によって製造された分散性色材。

24. 請求項1乃至請求項12、及び請求項23のいずれかに記載の分散性色材を含んでなる水性インク。

10

25. 色材と該色材より小さい荷電性樹脂擬似微粒子とを有する分散性色材を含む水性インクであって、前記分散性色材は前記色材と前記荷電性樹脂擬似微粒子とが固着してなり、且つ、それ以外に少なくとも1種の自己分散性樹脂微粒子が含まれていることを特徴とする水性インク。

15

26. 前記荷電性樹脂擬似微粒子を構成する樹脂成分と、前記自己分散性樹脂微粒子の少なくとも1種を構成する樹脂成分とが、1種以上の共通のモノマー成分を含む混合物の重合生成物を含んでなることを特徴とする請求項25記載の水性インク。

20

27. 前記荷電性樹脂擬似微粒子を構成する樹脂成分と、前記自己分散性樹脂微粒子の少なくとも1種を構成する樹脂成分とが、1種以上の共通のモノマー成分を含む混合物の重合生成物を含んでなる請求項26に記載の水性インク。

25

28. 色材と、該色材より小さい負荷電性樹脂擬似微粒子とを有する分散

性色材を含む水性インクであって、前記分散性色材は、前記色材と前記負荷電性樹脂擬似微粒子とが固着してなり、前記水性インクを構成する水性媒体中における前記分散性色材の表面ゼータ電位が、その平均値が -15 mV 以下 -80 mV 以上、その分布が標準偏差にて 50 未満であることを特徴とする水性インク。

29. 色材と、該色材より小さい正荷電性樹脂擬似微粒子とを有する分散性色材を含む水性インクであって、前記分散性色材は、前記色材と前記正荷電性樹脂擬似微粒子とが固着してなり、前記水性インクを構成する水性媒体中における前記分散性色材の表面ゼータ電位が、その平均値が $+10\text{ mV}$ 以上 $+60\text{ mV}$ 以下、その分布が標準偏差にて 50 未満であることを特徴とする水性インク。

30. 前記分散性色材を構成している色材が顔料であり、前記顔料とインク中に含まれる全樹脂成分との割合(樹脂質量/顔料質量 $=B/P$)が、 0.3 以上 4.0 以下の範囲である請求項24乃至請求項29の何れか1項に記載の水性インク。

31. 請求項24乃至30の何れか1項に記載の水性インクを含んでなるインクタンク。

32. 請求項24乃至請求項30の何れか1項に記載の水性インクを用いて、インクジェット記録画像を形成することを特徴とするインクジェット記録装置。

25

33. 請求項24乃至請求項30の何れか1項に記載の水性インクを用い

て、インクジェット記録装置により画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

34. 請求項24乃至請求項30の何れか1項に記載の水性インクを用い
5 て、インクジェット記録装置により形成されることを特徴とするインクジェット記録画像。

1 / 6

FIG. 1A

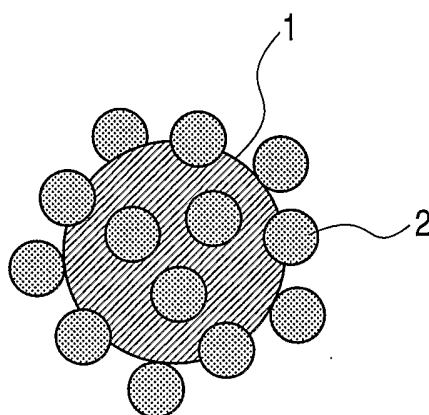
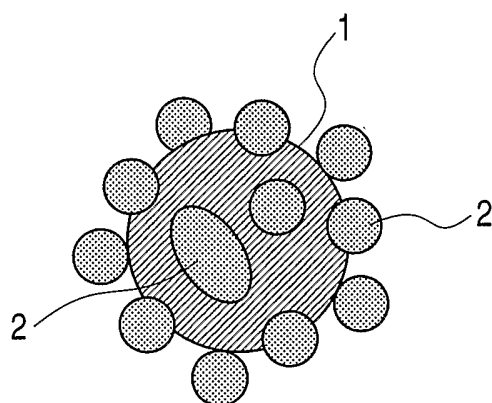
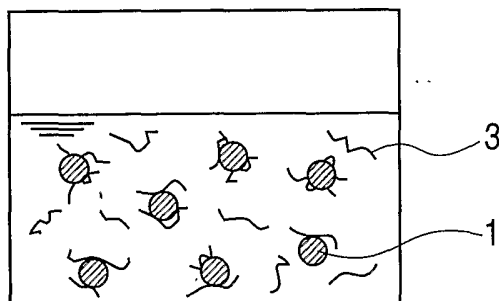
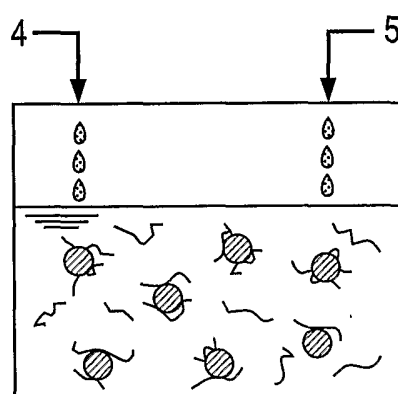
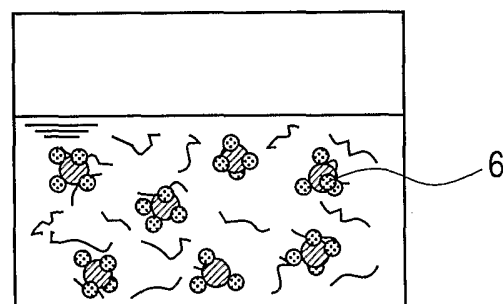
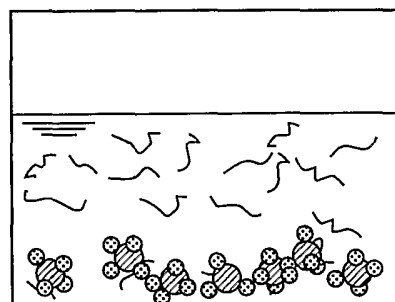


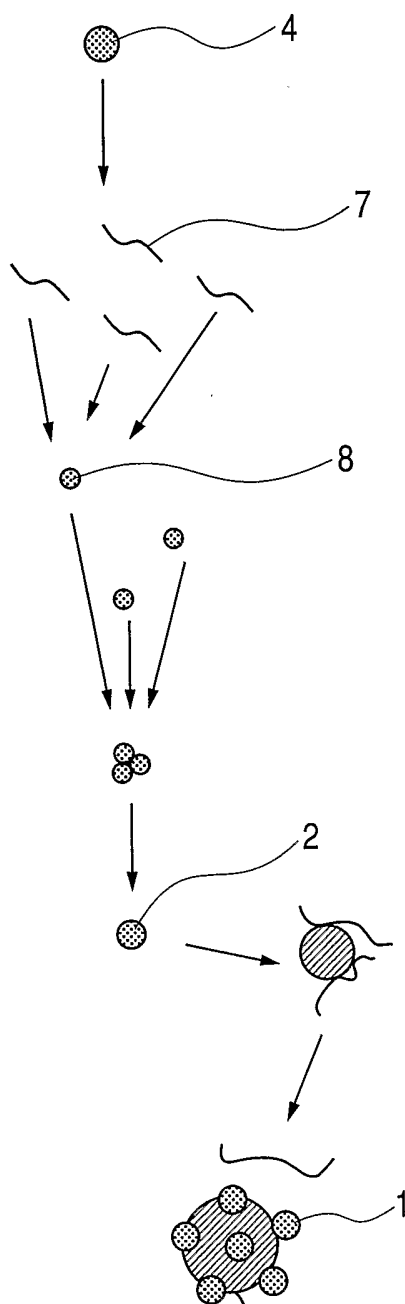
FIG. 1B



2/6

FIG. 2A*FIG. 2B**FIG. 2C**FIG. 2D*

3/6

FIG. 3

4 / 6

FIG. 4

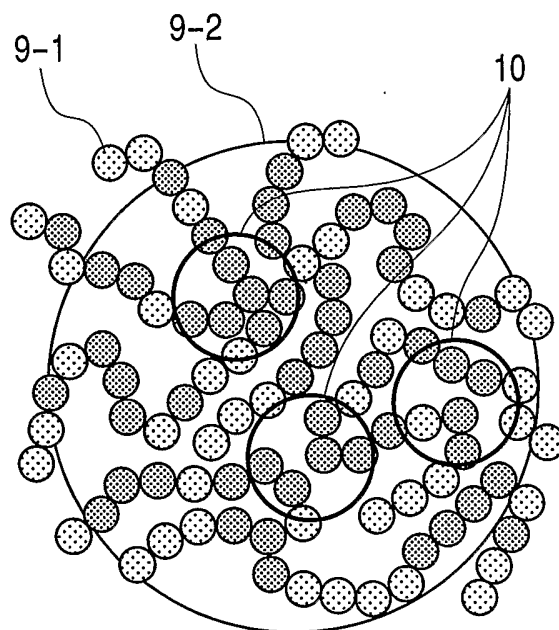


FIG. 5

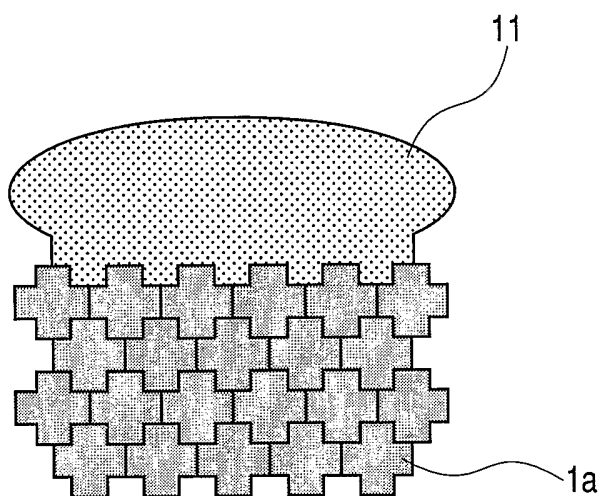


FIG. 6A

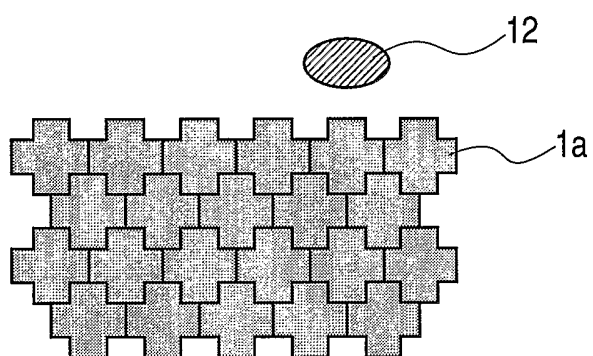
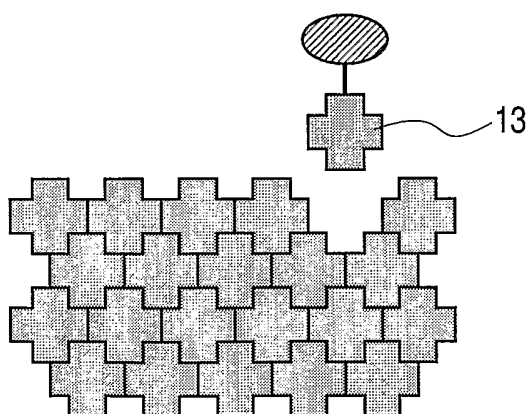


FIG. 6B



6 / 6

FIG. 7A

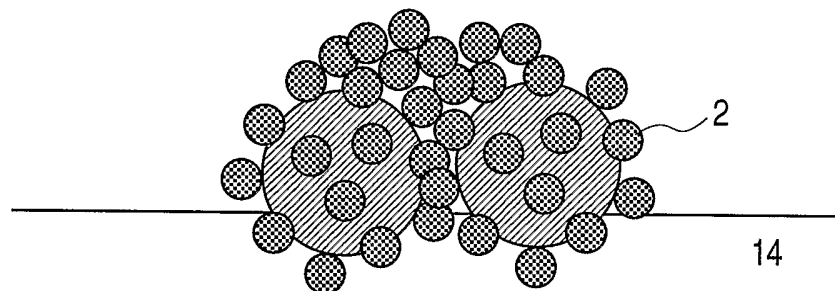


FIG. 7B

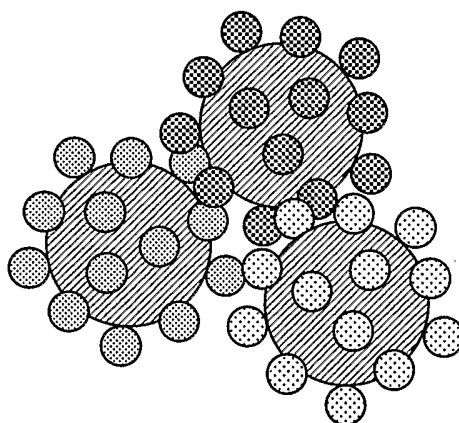
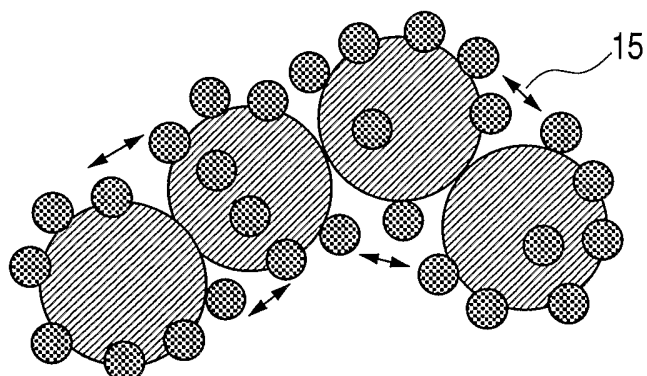


FIG. 7C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09C1/56, 3/10, C09D11/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09C1/56, 3/10, C09D11/00, B41J2/01

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-371211 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 26 December, 2002 (26.12.02), Claims; Par. Nos. [0020] to [0026]; examples (Family: none)	1-12, 23-34 1-34
X Y	JP 2002-294105 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 09 October, 2002 (09.10.02), Claims; Par. Nos. [0027] to [0053]; examples (Family: none)	1-12, 23-34 1-34
X Y	JP 2002-265831 A (Ricoh Co., Ltd.), 18 September, 2002 (18.09.02), Claims; Par. Nos. [0047] to [0075]; examples (Family: none)	1-12, 23-34 1-34

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 January, 2004 (30.01.04)

Date of mailing of the international search report
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16949

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	GB 2354765 A (Hitachi Maxell Ltd.), 04 April, 2001 (04.04.01), Claims; experimental examples JP 2001-98206 A	1-12, 23-34 1-34
X Y	JP 2000-63720 A (Fujitsu Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00), Claims; Par. Nos. [0036] to [0037]; examples (Family: none)	1-12, 23-34 1-34
X Y	EP 1264867 A2 (KONICA CORP.), 11 December, 2000 (11.12.00), Claims; experimental examples & JP 2002-363460 A & US 2003/8942 A1	1-12, 23-34 1-34
X Y	US 2002/77385 A1 (SEIKO EPSON CORP.), 20 June, 2002 (20.06.02), Claims; experimental examples & JP 2002-347338 A	1-12, 23-34 1-34
Y	JP 7-331111 A (KONICA CORP.), 19 December, 1995 (19.12.95), Claims; Par. Nos. [0003], [0027] to [0060]; examples (Family: none)	1-34
X Y	EP 1256459 A2 (CANON KABUSHIKI KAISHA), 13 November, 2002 (13.11.02), Claims; experimental examples & AU 3823402 A & CA 2384632 A1 & JP 2003-48367 A & CN 1385478 A & KR 2086265 A & US 2003/70581 A1	1-12, 23-34 1-34

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09C1/56, 3/10, C09D11/00, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09C1/56, 3/10, C09D11/00, B41J2/01

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-371211 A (凸版印刷株式会社) 2002. 12. 26 特許請求の範囲、【0020】 - 【0026】、実施例 (ファミリーなし)	1-12, 23-34 1-34
X Y	JP 2002-294105 A (東洋インキ製造株式会社) 2002. 10. 09 特許請求の範囲、【0027】 - 【0053】、実施例 (ファミリーなし)	1-12, 23-34 1-34
X Y	JP 2002-265831 A (株式会社リコー) 2002. 09. 18 特許請求の範囲、【0047】 - 【0075】、実施例 (ファミリーなし)	1-12, 23-34 1-34

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 01. 2004

国際調査報告の発送日

17. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4 V

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	GB 2354765 A (Hitachi Maxell Ltd) 2001.04.04 Claims, Experimental Examples JP 2001-98206 A	1-12, 23-34 1-34
X Y	JP 2000-63720 A (富士通株式会社) 2000.02.29 特許請求の範囲、【0036】 - 【0037】、実施例 (ファミリーなし)	1-12, 23-34 1-34
X Y	EP 1264867 A2 (KONICA CORPORATION) 2000.12.11 Claims, Experimental Examples & JP 2002-363460 A & US 2003/8942 A1	1-12, 23-34 1-34
X Y	US 2002/77385 A1 (SEIKO EPSON CORPORATION) 2002.06.20 Claims, Experimental Examples & JP 2002-347338 A	1-12, 23-34 1-34
Y	JP 7-331111 A (コニカ株式会社) 1995.12.19 特許請求の範囲、【0003】 【0027】 - 【0060】、実施例 (ファミリーなし)	1-34
X Y	EP 1256459 A2 (CANON KABUSHIKI KAISHA) 2002.11.13 Claims, Experimental Examples & AU 3823402 A & CA 2384632 A1 & JP 2003-48367 A & CN 1385478 A & KR 2086265 A & US 2003/70581 A1	1-12, 23-34 1-34