

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-203908

(P2004-203908A)

(43) 公開日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C09D 17/00</b>	C09D 17/00	2C056
<b>B41J 2/01</b>	C09B 67/46	4J037
<b>C09B 67/46</b>	C09D 11/00	4J039
<b>C09D 11/00</b>	B41J 3/04 1O1Y	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2002-371219 (P2002-371219)	(71) 出願人	000001270 コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(22) 出願日	平成14年12月24日 (2002.12.24)	(72) 発明者	二宮 英隆 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社 社内
		(72) 発明者	大久保 賢一 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社 社内
		(72) 発明者	朝武 敦 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社 社内
		Fターム(参考)	2C056 EA04 EA26 FC01 4J037 AA30
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色微粒子分散体、水性インクおよびこれを用いた画像形成方法

## (57) 【要約】

【課題】異なる2種以上の樹脂を適量混合することにより微粒子でかつ分散安定性に優れた着色微粒子分散体を作製することにより、該着色微粒子分散体を用いて吐出安定性、画像透明性に優れた水性インク、該水性インクを用いた画像形成方法を得ることにある。

【解決手段】染料と2種以上の樹脂が混合、分散されてなる着色微粒子分散体において、樹脂の少なくとも1種が酢酸エチルに50質量%以上溶解する樹脂であり、かつ他の少なくとも1種が酢酸エチルに1質量%以上、30質量%未満しか溶解しない樹脂であることを特徴とする着色微粒子分散体。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

染料と 2 種以上の樹脂が混合、分散されてなる着色微粒子分散体において、樹脂の少なくとも 1 種が酢酸エチルに 50 質量%以上溶解する樹脂であり、かつ他の少なくとも 1 種が酢酸エチルに 1 質量%以上、30 質量%未満しか溶解しない樹脂であることを特徴とする着色微粒子分散体。

**【請求項 2】**

染料と 2 種以上の樹脂が混合、分散されてなる着色微粒子分散体において、該 2 種以上の樹脂のうち少なくとも 1 種の重量平均分子量が 4 万未満であることを特徴とする着色微粒子分散体。

**【請求項 3】**

2 種以上の樹脂のうち少なくとも 1 種がポリビニルブチラールまたはポリビニルアセタールであり、かつ他の少なくとも 1 種がスチレンアクリルポリマー、またはアクリルポリマーであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の着色微粒子分散体。

**【請求項 4】**

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の着色微粒子分散体の着色微粒子をコアとして、更にシェルを形成し、コアシェル型構造としたことを特徴とする着色微粒子分散体。

**【請求項 5】**

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の着色微粒子分散体を含有することを特徴とする水性インク。

**【請求項 6】**

平均粒径が 50 nm 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の水性インク。

**【請求項 7】**

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

**【請求項 8】**

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

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は微粒子、かつ分散安定性に優れた着色微粒子分散体、および該着色微粒子分散体を用いた吐出安定性、画像透明性等に優れた水性インク、又、これを用いた画像形成方法に関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

インクに適した高性能な着色微粒子分散体を作製するための樹脂の性質としては、染料との相溶性が高いことは勿論のこと、また染料被覆性を上げるための疎水性、安定な分散系を作るための適度な水親和性等様々な性質が必要であり、単一の樹脂で諸性能を満足させることは容易ではない。

**【0003】**

例えば、着色微粒子の画像透明性を高めるためには微粒子にすることが重要であるが、微粒子に乳化・分散するためには低分子量でかつ分散溶剤に対する溶解性を高める必要がある。一方、溶剤溶解性の高い樹脂のみでは、分散体の分散安定性を保つことが難しかった。

**【0004】**

また、分散安定性のよい着色微粒子分散体を得るためには、適度な水親和性を有するほか、溶剤に対する溶解性の比較的低い樹脂を分散した方がよい結果が得られるが、染料被覆性などがこれらの樹脂においては充分でない。

**【0005】**

例えば 2 種以上の樹脂を混合する方法が考えられるが、分散安定性や、染料被覆性、染料

10

20

30

40

50

相溶性等、前記インクとして適した様々な性質を十分に満足し、また、インクの吐出安定性や画像透明性に関しても優れた性質を有する着色微粒子分散体を得る上で、どのような樹脂を混合し、用いるべきかについてこれまでに有用な示唆は与えられていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明の目的は異なる2種以上の樹脂を適量混合することにより微粒子分散、かつ分散安定性に優れた着色微粒子分散体を作製することであり、該着色微粒子分散体を用いて吐出安定性、画像透明性に優れた水性インクを、更に該水性インクを用いた画像形成方法を得ることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0008】

1. 染料と2種以上の樹脂が混合、分散されてなる着色微粒子分散体において、樹脂の少なくとも1種が酢酸エチルに50質量%以上溶解する樹脂であり、かつ他の少なくとも1種が酢酸エチルに1質量%以上、30質量%未満しか溶解しない樹脂であることを特徴とする着色微粒子分散体。

【0009】

2. 染料と2種以上の樹脂が混合、分散されてなる着色微粒子分散体において、該2種以上の樹脂のうち少なくとも1種の重量平均分子量が4万未満であることを特徴とする着色微粒子分散体。

【0010】

3. 2種以上の樹脂のうち少なくとも1種がポリビニルブチラールまたはポリビニルアセタールであり、かつ他の少なくとも1種がスチレンアクリルポリマー、またはアクリルポリマーであることを特徴とする前記1または2に記載の着色微粒子分散体。

【0011】

4. 前記1～3のいずれか1項に記載の着色微粒子分散体の着色微粒子をコアとして、更にシェルを形成し、コアシェル型構造としたことを特徴とする着色微粒子分散体。

【0012】

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

【0013】

6. 平均粒径が50nm以下であることを特徴とする前記5に記載の水性インク。

【0014】

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

【0015】

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

【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。

インクジェット用水性インク等に用いられる着色微粒子分散体等、樹脂微粒子の水性分散体作製においては、分散粒径を小さくして、微粒子分散体とするためには低分子量でかつ分散溶剤に対する溶解性の高い樹脂を用いる必要がある。

【0017】

一方、溶剤溶解性の高い樹脂は、一般的には低分子量であるため、樹脂微粒子の耐溶剤性が十分でなく、粒子間で融着を起こしやすく、微粒子分散体としての分散安定性を保つことが難しい。分散安定性のよい着色微粒子分散体を得るためには、適度な水親和性を有するほか、溶剤に対する溶解性の比較的低い樹脂を分散した方がよい結果が得られる。しかしながら、溶剤に対する溶解性の比較的低い樹脂は、染料被覆性などが充分でない。

10

20

30

40

50

## 【0018】

また、インクとしてみたとき、インクの吐出安定性、画像を形成したときの画像透明性に関しては、樹脂として溶剤溶解性が低い方が安定な傾向にあることが分かった。本発明者らは、鋭意検討の結果、溶剤に対する溶解性が異なる樹脂を2種以上混合して用いることにより微粒子でかつ分散安定性がよく、吐出安定性、画像透明性に優れた着色微粒子分散体を作製することができたのである。

## 【0019】

本発明に係わる着色微粒子分散体の形成に用いられる色材としての染料（油溶性染料）は、酢酸エチルとの親和性が高く、酢酸エチルは着色微粒子を形成する樹脂、および油溶性染料を溶解するための、好適な溶剤であることから、本発明に係わる樹脂選択の基準としては酢酸エチルを用いるのが適している。

10

## 【0020】

即ち、染料と2種以上の樹脂が混合、分散されてなる着色微粒子分散体において、樹脂の少なくとも1種は酢酸エチルに25、大気圧において50質量%以上溶解する樹脂であり、かつ他の少なくとも1種は酢酸エチルに同じく25、大気圧において1質量%以上、30質量%未満しか溶解しない樹脂である場合に、着色微粒子分散体は、微粒子でかつ分散安定性がよいという良好な性質を示す。

## 【0021】

また、本発明においては、染料および2種以上の樹脂を適量混合して、着色微粒子分散体を作製する場合、少なくとも1種以上の樹脂は重量平均分子量が特定の領域に存在する（重量平均分子量が4万未満である）ことが、例えば前記酢酸エチル等の溶剤を用いた樹脂溶液の粘度があまり増大しないことから、微粒子に分散出来るため、より微粒子の着色微粒子分散体を形成できるので好ましい。

20

## 【0022】

重量平均分子量が4万未満である樹脂は、溶剤への溶解したときの粘度が小さいため、乳化・分散により微粒子分散物を形成するので、これを用いることが前記着色微粒子分散物を形成する際には好ましい。従って、用いられる少なくとも2種以上の樹脂のうち少なくとも1種にこのような樹脂を用いることで、平均粒子径で5nm~200nm、更に好ましくは、5nm~50nmの領域にある微粒子の分散体が形成される。

## 【0023】

即ち、本発明においては、染料と2種以上の樹脂が混合、分散されてなる着色微粒子分散体において、該2種以上の樹脂の少なくとも1種の重量平均分子量は4万未満である。

30

## 【0024】

また、この分子量領域にある樹脂は酢酸エチルに対して十分な溶解性を有する樹脂であり、もう一つの樹脂成分と適量混合して用いることによって、微粒子分散が可能であり、また分散安定性にも優れた着色微粒子分散体を形成する。上記の観点から、2種以上の樹脂はいずれも4万未満の重量平均分子量を有することが好ましい。

## 【0025】

本発明において、重量平均分子量は、GPCにて測定されたスチレン換算分子量を示す。

## 【0026】

GPCによる樹脂の分子量測定方法は、THFを溶媒としたGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）による測定である。すなわち、測定試料0.5~5mg、より具体的には1mgに対してTHFを1ml加え、室温にてマグネチックスターラーなどを用いて攪拌を行い、十分に溶解させる。次いで、ポアサイズ0.45~0.50μmのメンブランフィルターで処理した後に、GPCへ注入する。GPCの測定条件は、40にてカラムを安定化させ、THFを毎分1mlの流速で流し、1mg/mlの濃度の試料を約100μl注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレンジェルカラムを組み合わせ使用することが好ましい。例えば、昭和電工社製のShodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807の組合せや、東ソー社製のTSK gel G1000H, G2000H, G3000H, G4000H, G5000H, G6

40

50

000H, G7000H, TSK guard columnの組合せなどを挙げることができる。また、検出器としては、屈折率検出器（IR検出器）あるいはUV検出器を用いるとよい。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて作成した検量線を用いて算出する。検量線作成用のポリスチレンとしては10点程度用いるとよい。

【0027】

従来樹脂を混合して用いた例はあるものの、用いられている樹脂の物性、例えば、酢酸エチル等の溶剤に対する溶解性や、重量平均分子量等について、これらを着色粒子分散体形成の際の樹脂の選択基準として用いるという示唆はなく、また、これまで、水性着色微粒子分散体中の着色微粒子の平均粒径も50nm以上という比較的大きなものしか記載されていない。 10

【0028】

従って、本発明の好ましい形態は、染料と2種以上の樹脂が混合、分散されてなる本発明の着色微粒子分散体の作製において、樹脂の少なくとも1種を酢酸エチルに50質量%以上溶解する樹脂、また、他の少なくとも1種を酢酸エチルに1質量%以上、30質量%未満しか溶解しない樹脂とし、かつ、両者とも重量平均分子量が4万未満である樹脂を用いることである。

【0029】

本発明の着色微粒子分散体の作製において、好ましい樹脂使用量は質量で染料の1/3～2倍である。染料に対して使用する樹脂量が少なすぎるとブロンジングが生じ、多すぎると画像の光沢が損なわれる。 20

【0030】

好ましい染料使用量は水性の分散体全体に対して0.5質量%～20質量%である。

【0031】

また、前記の微粒子かつ、分散安定性がよく、更に、インクとしたときの吐出安定性、画像透明性等を考慮すると、好ましい樹脂の混合の範囲は、主たる樹脂とその他の樹脂の比率は、酢酸エチルに対する溶解性の高い樹脂/溶解性の低い方の樹脂の比率は質量比で50/50～90/10の範囲である。

【0032】

本発明において用いられる樹脂としては、  
本発明において用いられる樹脂（ポリマー）について説明する。 30

【0033】

本発明において用いられる樹脂（ポリマー）としては、その重量平均分子量が少なくとも1種については40,000未満、特に500以上、40,000未満であることが、微粒子を形成すること、分散安定性に優れること、インクとしての吐出安定性、画像の透明性等の点で好ましい。

【0034】

ポリマーのTgとしては、各種用いることが可能であるが、用いるポリマーのうち、少なくとも1種以上はTgが10以上であるものを用いる方が好ましい。

【0035】

本発明においては、一般に知られている樹脂（ポリマー）を使用可能であるが、好ましい樹脂（ポリマー）としては、主な官能基としてアセタール基を含有するポリマー、炭酸エステル基を含有するポリマー、水酸基を含有するポリマーおよびエステル基を有するポリマーなどであり、特にアセタール基を含有するポリマー、中でもポリビニルブチラール、ポリビニルアセタールが好ましい。 40

【0036】

上記のポリマーは、置換基を有していてもよく、その置換基は直鎖状、分岐、あるいは環状構造をとっていてもよい。また、上記の官能基を有するポリマーは、各種のものが市販されているが、常法によって合成することもできる。また、これらの共重合体は、例えば1つのポリマー分子中にエポキシ基を導入しておき、後に他のポリマーと縮重合させたり 50

、光や放射線を用いてグラフト重合を行っても得られる。

【0037】

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

10

【0038】

これらの樹脂のうちで、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール等のアセタール基を有するポリマーが染料および顔料等の色材に対する溶解性や親和性等の相互作用の点では好ましく、本発明において少なくとも2種以上の樹脂が用いられる場合、そのうち1種はアセタール基を含有するポリマーが好ましく、なかでもポリビニルブチラール乃至ポリビニルアセタールであることが好ましい。これらに加えて、他の少なくとも1種は前記のポリマーのうちスチレンアクリルポリマー、またはアクリルポリマーであることが好ましく、これらを樹脂成分とし混合して用いることが、微粒分散、また形成される微粒子分散体の分散安定性から好ましい。

【0039】

本発明の着色微粒子の水性分散体は、上記のような樹脂(少なくとも2種以上用いるが)と色材(顔料でもよいが、染料が好ましい)とを有機溶剤中に溶解(或いは分散)し、水中で乳化分散後、有機溶剤を除去する方法により得られる。

20

【0040】

或いは、例えば、ラジカル重合ポリマー等の場合には、乳化重合により予め樹脂微粒子の水性分散体を形成し、この樹脂微粒子水性分散体に、染料を溶解した有機溶媒溶液を混合し、あとから樹脂微粒子中に染料を含浸する等の方法等も用いることができ、種々の方法により得ることができる。

【0041】

この様な、色材及び前記の樹脂成分を複数含有する着色微粒子の水性分散体は、微粒子分散が可能で、凝集が少なく、分散安定性がよく、該着色微粒子を含有するインクジェットインクを形成するために有利に用いることができるが、更に長期に亘って該着色微粒子の水性分散体の凝集を防止し、微粒子のインクサスペンションとしての安定性を向上させ、メディアに印画したときの画像の色調や光沢、更に耐光性等、画像に堅牢性を付与するために、該着色微粒子をコアとして、更に有機ポリマーからなるポリマーシェルを形成するのが好ましい。

30

【0042】

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

40

【0043】

着色微粒子を被覆してポリマーシェルを形成する重合性不飽和二重結合を有するモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリル酸等、アクリルアミド

50

類等から選ばれる化合物、特スチレンや(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル類等が好ましいが、これらのモノマーに加えて、分子内にヒドロキシ基を含有する重合性不飽和モノマー、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の様なヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等のエステルをシェルを形成する原料モノマー全体の最大50%、その他のエチレン性不飽和二重結合を有するモノマーと混合して用いてもよい。

【0044】

また、シェルの安定性を増す等の理由から、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボン酸を含有するモノマー或いはスルホン酸を含有するモノマー等、pKa値で3~7の解離性基を含有するエチレン性不飽和モノマーを10%以下、前記ヒドロキシ基を含有するモノマーよりも少ない量で用いてもよい。

10

【0045】

本発明の着色微粒子において、必要な粒子径を得るには、処方最適化と、適当な乳化法の選定が重要である。処方、用いる色材(染料)、ポリマーによって異なるが、水性媒体中の分散体であり、コアを構成するポリマーよりシェルを構成するポリマーの方が一般的に親水性が高いことが必要である。また、シェルを構成するポリマーに含有される色材は、前記のようにコアを構成するポリマー中より少ないことが好ましく、色材もシェルを構成するポリマーよりも親水性の低いことが好ましい。

【0046】

水性インクに用いられる色材含有コアシェル着色微粒子は、体積平均粒子径が5nm以下になると単位体積あたりの表面積が非常に大きくなるため、色材をコアシェルポリマー中に封入する効果が小さくなり、一方、200nmを越えるほど大きな粒子では、インクジェット用インクとしたとき、記録ヘッドに詰まりやすく、またインク中での沈降が起き易いため、停滞安定性が劣化する。従って着色微粒子の平均粒子径は5~200nmであることが好ましく、10~150nmがより好ましく、平均粒子径が150nmを越えると、水性インクとした場合、光沢メディアに記録した画像では光沢感の劣化が起こり、トランスペアレンシーメディアに記録した画像では著しい透明感の劣化が起こる。また、着色微粒子のピーク粒子径が10nm未満になると着色微粒子の安定性が悪くなり易く、インクの保存安定性が劣化し易くなる。ピーク粒子径としては10~50nmが最も好ましい。これら体積平均粒子径及びピーク粒子径等は、大塚電子製レーザー粒径解析システムや、マルバーン社製ゼータサイザーを用いて求める事が出来る。

20

30

【0047】

体積平均粒子径分布は、透過型電子顕微鏡(TEM)写真の投影面積(少なくとも100粒子以上に対して求める)の平均値から得られた円換算平均粒子径を、球形換算して求めることも出来る。

【0048】

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

40

【0049】

染料等の色材の総量は総ポリマー量に対して50質量%以上300質量%以下であることが好ましい。色材がポリマーに比して少なすぎると、吐出後の画像濃度が上がらず、また、色材の質量が多すぎるとポリマーの保護能が十分に得られない。

【0050】

ポリマーによって封入される本発明に用いる色材について説明する。

本発明に用いる色材の色相としてはイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、ブルー、グリーン、レッドが好ましく用いることができ、特に好ましくはイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各染料である。

50

## 【0051】

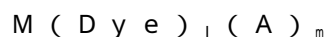
本発明に好ましく用いられる色材としては、油溶性染料が挙げられる。油溶性染料は通常カルボン酸やスルホン酸等の水溶性基を有さない有機溶剤に可溶で水に不溶な染料であるが、水溶性染料を長鎖の塩基と造塩することにより油溶性を示す染料も含まれる。例えば、酸性染料、直接染料、反応性染料と長鎖アミンとの造塩染料が知られている。

## 【0052】

油溶性染料としては、以下に限定されるものではないが、特に好ましい具体例としては、例えば、オリエント化学工業株式会社製 Valifast Yellow 4120、Valifast Yellow 3150、Valifast Yellow 3108、Valifast Yellow 2310N、Valifast Yellow 1101、Valifast Red 3320、Valifast Red 3304、Valifast Red 1306、Valifast Blue 2610、Valifast Blue 2606、Valifast Blue 1603、Oil Yellow GG-S、Oil Yellow 3G、Oil Yellow 129、Oil Yellow 107、Oil Yellow 105、Oil Scarlet 308、Oil Red RR、Oil Red OG、Oil Red 5B、Oil Pink 312、Oil Blue BOS、Oil Blue 613、Oil Blue 2N、Oil Black BY、Oil Black BS、Oil Black 860、Oil Black 5970、Oil Black 5906、Oil Black 5905、日本化薬株式会社製 Kayaset Yellow SF-G、Kayaset Yellow K-CL、Kayaset Yellow GN、Kayaset Yellow A-G、Kayaset Yellow 2G、Kayaset Red SF-4G、Kayaset Red K-BL、Kayaset Red A-BR、Kayaset Magenta 312、Kayaset Blue K-FL、有本化学工業株式会社製 FS Yellow 1015、FS Magenta 1404、FS Cyan 1522、FS Blue 1504、Plast Yellow DY352、Plast Red 8375、C.I. Solvent Yellow 88、83、82、79、56、29、19、16、14、04、03、02、01、C.I. Solvent Red 84:1、C.I. Solvent Red 84、218、132、73、72、51、43、27、24、18、01、C.I. Solvent Blue 70、67、44、40、35、11、02、01、C.I. Solvent Black 43、70、34、29、27、22、7、3、C.I. Solvent Violet 3、C.I. Solvent Green 3及び7、三井化学工業株式会社製 MS Yellow HD-180、MS Red G、MS Magenta HM-1450H、MS Blue HM-1384、住友化学工業株式会社製 ES Red 3001、ES Red 3002、ES Red 3003、TS Red 305、ES Yellow 1001、ES Yellow 1002、TS Yellow 118、ES Orange 2001、ES Blue 6001、TS Turq Blue 618、Bayer社製 MACROLEX Yellow 6G、Ceres Blue GN、Ceres Blue GN、MACROLEX Red Violet R、BASF社製 NEOPAN Yellow O75、日本化薬株式会社製 Kayaset Pink FN、Kayaset Red A-5B等が挙げられる。また、特開平9-277693号、同10-20559号、同10-30061に示されるような、金属錯体色素も好ましく用いられ、好ましい構造としては下記一般式(1)で表されるものである。

## 【0053】

一般式(1)



式中、Mは金属イオンを表し、Dyeは金属と配位結合可能な色素を表す。Aは色素以外の配位子を表し、lは1ないし3、mは0、1、2、3を表す。mが0のときlは2また

は3を表し、その場合Dyeは同種でも異なってもよい。

【0054】

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

【0055】

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

【0056】

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

10

20

【0057】

その他、油溶性染料として、フェノール、ナフトール類、又、ピラゾロン、ピラゾロトリアゾール等の環状メチレン化合物、或いは、開鎖メチレン化合物等のいわゆるカブラーに、p-フェニレンジアミン類或いはp-ジアミノピリジン類等、アミノ化合物を酸化カップリングさせ得られるアゾメチン色素、インドアニリン色素等も好ましい。特にマゼンタ染料として、ピラゾロトリアゾール環を有するアゾメチン色素は好ましい。

30

【0058】

ブラックの色材として上記アゾ構造の油溶性ブラック染料のほか、イエロー、マゼンタ及びシアン染料を配合した油溶性ブラック染料がある。

【0059】

本発明に係わる着色微粒子分散体においては、着色微粒子、特に、粒子表面に解離基が存在していることが好ましく、この構成とすることにより着色微粒子分散体の良好な分散安定性を実現することができる。

【0060】

本発明において、着色微粒子に解離基を付与させる方法としては、例えば、着色微粒子の周りに、電気二重層等を形成できるような解離性の基を有する界面活性剤を、あるいは着色微粒子自身に解離性の基を結合させる方法、例えば、前記の如く、具体的には、コア粒子を被覆してコアシェル構造をとる際、pKa値で3~7の範囲にあるようなカルボン酸等の基を有する重合性モノマー、例えば、エチレン性不飽和モノマーを用いてポリマー樹脂を形成し、電気二重層を形成させる方法を挙げることができる。

40

【0061】

本発明に係わる着色微粒子分散体、また、更に好ましいコアシェルの形態を有する着色微粒子分散体中の着色微粒子は、ポリマー量として水性インク中に0.5~50質量%配合されることが好ましく、0.5~30質量%配合されることが更に好ましい。上記ポリマーの配合量が0.5質量%に満たないと、色材の保護能が十分でなく、50質量%を超え

50

ると、水性インクとしての保存安定性が低下したり、ノズル先端部でのインク蒸発に伴うインクの増粘や凝集が起こることによってプリンタヘッドの目詰りが起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0062】

一方、上記染料としては、該インク中に0.5～30質量%配合されることが好ましく、0.5～20質量%配合されることが更に好ましい。上記色材の配合量が0.5質量%に満たないと印字濃度が不十分であり、30質量%を超えると分散体としての経時安定性が低下し、凝集等による粒径増大の傾向があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0063】

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

【0064】

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

【0065】

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

【0066】

また、乳化剤、分散剤としては特に制限されるものではないが、そのHLB値が8～18であることが、効果の発現の点からみて或いはサスペンションの粒子径の増大抑制効果がある点から好ましい。

【0067】

界面活性剤としては、陽イオン性、陰イオン性、両性、非イオン性のいずれも用いることが出来る。

【0068】

乳化剤或いは分散剤として、好ましくは陰イオン性界面活性剤又は高分子界面活性剤であり、陰イオン性界面活性剤が特によい。

【0069】

又、インクの表面張力調整用の活性剤としては好ましくはノニオン性界面活性剤である。

【0070】

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

【0071】

10

20

30

40

50

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

【0072】

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

【0073】

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

【0074】

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

【0075】

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

【0076】

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

【0077】

防腐剤・防黴剤としては、芳香族ハロゲン化合物（たとえばPreventol CMK、クロロメチルフェノール等）、メチレンジチオシアナート、含ハロゲン窒素硫黄化合物

10

20

30

40

50

、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン(たとえばPROXEL GXL)などが挙げられるが、本発明を実施する場合、これらに限定されるものではない。

【0078】

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

【0079】

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

10

【0080】

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

20

【0081】

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

30

【0082】

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

40

【0083】

高圧による乳化分散では、LAB2000(エスエムテ-社製)などが使用できるが、その乳化・分散能力は、試料にかけられる圧力に依存する。圧力は $10^4$  kPa ~  $5 \times 10^5$

50

kPaの範囲が好ましい。また、必要に応じて数回乳化・分散を行い、目的の粒径を得ることができる。圧力が低すぎる場合、何度乳化分散を行っても目的の粒径は達成できない場合が多く、また、圧力を $5 \times 10^5$  kPaにするためには、装置に大きな負荷がかかり実用的ではない。さらに好ましくは $5 \times 10^4$  kPa ~  $2 \times 10^5$  kPaの範囲である。

【0084】

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

【0085】

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

【0086】

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

【0087】

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

【0088】

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

【0089】

【実施例】

以下に、製造例、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これら実施例の範囲に限定されるものではない。

【0090】

表1に示したアクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂を下記の方法により合成した。

【0091】

アクリル、スチレン-アクリル樹脂合成方法

（樹脂A-1～A-4）

3リットルの四つ口フラスコに滴下装置、温度計、窒素ガス導入管、攪拌装置及び還流冷却管を付し、酢酸エチル1000gを加熱還流した。表1記載のポリマー組成となるように、また、モノマーを総量が1000gとなるように各モノマーを秤量し、更にN,N-アゾビスイソバレロニトリル(AIVN)2gを前記モノマーに加えた混合液を2時間かけて滴下し、同温度にて5時間反応させた後、50%樹脂溶液を得た。

【0092】

（樹脂A-5）

上記A-1～A-4処方の内N,N-アゾビスイソバレロニトリルの量を1gに変更し

10

20

30

40

50

た以外は全く同じ操作を行いA - 5の50%樹脂溶液を得た。

【0093】

得られた上記各樹脂A - 1 ~ A - 5について、重量平均分子量、および酢酸エチル溶解性(25℃、大気圧における)のデータを表1に掲載した。

【0094】

尚、重量平均分子量は以下の方法で測定されたGPCによるスチレン換算分子量で示す。GPCとしてはゲル浸透クロマトグラフ Model 150C(WATERS社製)を用いた。すなわち、測定試料1mgに対してTHFを1ml加え、室温にてマグネチックスターラーを用いて攪拌を行い、十分に溶解させ、次いで、ポアサイズ0.45~0.50μmのメンブランフィルターで処理した後、前記GPCへ注入する。GPCの測定条件は、40℃にてカラムを安定化させ、THFを毎分1mlの流速で流し、1mg/mlの濃度の試料を約100μl注入して測定した。カラムは、市販のポリスチレンジェルカラム、昭和電工社製のShodex GPC KF-801, 802(内径8.0mm/長さ30cm)(2本)の組合を用い、検出器としては、屈折率検出器(IR検出器)を用いた。試料の分子量は、単分散のポリスチレン標準粒子を用いて作成した検量線を用いて算出した。検量線作成用のポリスチレンとしては分子量1000~100000の10点を用いた。

10

【0095】

【表1】

樹脂	モノマー比(質量%)	酢酸エチル溶解性	重量平均分子量
A-1	MMA/SMA/AAEM=50/20/30	50%以上	15000
A-2	MMA/BA/EHA=80/10/10	50%以上	10000
A-3	ST/SMA/AAEM=50/20/30	50%以上	10000
A-4	ST/SMA/AAEM/MAA=40/20/30/10	50%以上	30000
A-5	ST/EHA=50/50	20%	50000

20

MMA：メチルメタクリレート

AAEM：アセトアセトキシチエチルメタクリレート

SMA：ステアリルメタクリレート

MAA：メタクリル酸

EHA：エチルヘキシルアクリレート

ST：スチレン

30

【0096】

また、表2に実施例で用いたポリビニルブチラール樹脂B - 1 ~ B - 5について重量平均分子量、および酢酸エチル溶解性のデータを同様に示す。

【0097】

【表2】

40

樹脂	モノマー比(質量%)	酢酸エチル溶解性	重量平均分子量
B-1	VA/PVA/PVB=4/22/74	15%	25000
B-2	VA/PVA/PVB=3/28/69	20%	18000
B-3	VA/PVA/PVB=5/12/83	17%	39000
B-4	VA/PVA/PVB=2/19/79	4%	70000
B-5	VA/PVA/PVAc=2/37/62	7%	16000

VA：酢酸ビニル

PVA：ポリビニルアルコール

PVB：ポリビニルブチラール

PVAc：ポリビニルアセタール

10

### 【0098】

着色微粒子の製造

(コアシェル型着色微粒子CP-1)

クレアミックスCLM-0.8S(エムテック(株)社製)のポットに、Y染料Aを9g(1染料)、第一ポリマーとして固形分換算4.5gのA-1(2ポリマー)、第二ポリマーとして4.5gのB-1(3ポリマー)、及び120gの酢酸エチルを入れ、攪拌して染料を完全溶解させた。純水にドデシル硫酸ナトリウム(SDS)2g(4乳化剤)を加えて総量を400gとし、これを染料溶液に添加後、回転数2000rpmで5分間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチルを除去し、コア着色微粒子を得た。コア着色微粒子を3頭のセパラブルフラスコに移し、フラスコ内をN<sub>2</sub>置換後、ヒーターを付して80℃に加熱した。5gのメタクリル酸メチル(5シェルモノマー組成)及び0.4gのN,N'-アゾビスイソバレロニトリル(AIVN)(6開始剤)の混合液を1時間で滴下し、更に6時間反応させて平均粒径40nmのコアシェル型着色微粒子CP-1を得た(表3)。

20

### 【0099】

(コアシェル型着色微粒子CP-2~CP-7)

上記処方、表2に示すように1染料、第一ポリマー(2ポリマー)、第二ポリマー(3ポリマー)、4乳化剤、5シェルモノマー組成、6開始剤を代えてコアシェル型着色微粒子CP-2~CP-7を製造した。

30

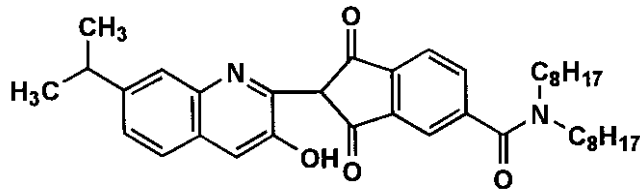
### 【0100】

尚、平均粒径：Malvern社製のZetasizer 1000HSで体積平均(contin)の粒径分布を求めた。また透過型電子顕微鏡(TEM)でも粒径に間違いがないことを確認した。

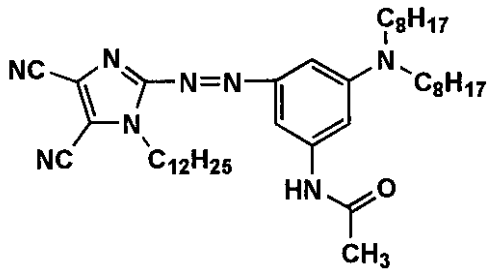
### 【0101】

【化1】

## Y染料A



## M染料B



10

20

## 【0102】

比較着色微粒子の製造

(コアシェル型着色微粒子CP-8)

表3の製造例CP-5の処方ではB-1ポリマーを全く使わず、また乳化剤量を5gに増量した以外は、同様に製造し平均粒径30nmのコアシェル型着色微粒子CP-8を得た。

## 【0103】

(コアシェル型着色微粒子CP-9)

表3の製造例CP-1の処方でA-1ポリマーを全く使用せず、B-1ポリマーに代えてB-5ポリマーを9g使用し、かつ4 乳化剤SDS量を5gに増量すると、5 シェルモノマー組成、6 開始剤を表3のように変化させて、同様に製造し平均粒径85nmのコアシェル型着色微粒子CP-9を得た。

30

## 【0104】

(コアシェル型着色微粒子CP-10)

表3の製造例CP-7の処方でA-3ポリマーに代えてA-5ポリマーを同量使用し、B-3ポリマーに代えてB-4ポリマーをやはり同量使用し、4 乳化剤を4gのDBSとし、5 シェルモノマー組成を表3のようにかえた以外はCP-7と同様に製造し平均粒径105nmのコアシェル型着色微粒子CP-10を得た。

## 【0105】

【表3】

40

着色 微粒子	色	①染料	②第一 ポリマー	③第二 ポリマー	④乳化剤	⑤シエール モノマー組成	⑥開始剤	備考
CP-1	Y	Y染料A	A-1 4.5g	B-1 4.5g	SDS 3g	ST 4.8g HEMA 1.5g	KPS 0.3g	本発明
CP-2	Y	Nepton Yellow(BASF)	A-2 3.0g	B-2 13.0g	DES 5g	MMA 5.0g	AIVN 0.3g	本発明
CP-3	M	M染料B	A-4 14.0g	B-3 14.0g	DES 5g	MMA 4.8g	AIVN 0.3g	本発明
CP-4	C	Neozapon Blau807(BASF)	A-1 6.0g	B-1 6.0g	DBS 4g	ST 3.2g MMA 1.6g	KPS 0.3g	本発明
CP-5	C	Neozapon Blau807(BASF)	A-3 12.0g	B-1 3.0g	SDS 4g	MMA 4.8g	AIVN 0.3g	本発明
CP-6	C	Neozapon Blau807(BASF)	A-2 6.0g	B-2 10.0g	SDS 6g	MMA 14.0g BA 3.0g EHA 3.0g	AIVN 1.0g	本発明
CP-7	K	Oil Black860(オリエント)	A-3 6.0g	B-3 6.0g	SDS 5g	MMA 3.0g	AIVN 0.3g	本発明
CP-8	C	Neozapon Blau807(BASF)	A-3 12.0g	—	SDS 5g	MMA 4.8g	AIVN 0.3g	比較
CP-9	Y	Y染料A	—	B-5 9.0g	SDS 5g	ST 4.5g	AIVN 0.3g	比較
CP-10	K	Oil Black860(オリエント)	A-5 6.0g	B-4 6.0g	DBS 4g	ST 4.5g	AIVN 0.3g	比較

DBS: ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム塩 BA: ブチルアクリレート  
HEMA: ヒドロキシエチルアクリレート KPS: 過硫酸カリウム

10

20

30

40

50

## 【0106】

## 実施例 1

## 《インク性能評価》

## インク作製

前記の方法で製造した着色微粒子CP-1~7、比較の着色微粒子CP-8~10を50質量%、エチレングリコール15質量%、グリセリン20質量%、オルフィンE1010(日信化学製)0.5質量%、及び防腐剤Proxel GX(Avecia社製)0.1質量%を混合し、残分として純水を加えてインクを作製した。更に0.8μmのメンブレンフィルターによって濾過し、ゴミ及び粗大粒子を除去してY(イエロー)、M(マゼ

ンタ)、C(シアン)およびK(ブラック)の各色のインクジェット用インクI-1~7および比較のインクジェット用インクI-8~10を得た。

【0107】

インク保存性・プリント評価

インクI-1~10について分散安定性、インク保存性を評価するために各インクを強制劣化条件で保存し、粒径変化率を測定した。更に各インクを純正カラーインクカートリッジに詰めてインクジェットプリンターCL-750(セイコーエプソン社製)によりインクジェットペーパーフォトライクQP(コニカ(株)製)に印字した。プリンタドライバーをオフにしてベタ画像サンプルをプリントし、得られた画像を元に吐出安定性を評価した。また、ヘッドにキャップをしないで10分間放置した後、プリントできるかどうか評価した(デキャップ性試験)。作製したインクについて粒径の測定結果と共に表4に評価結果を示す。

10

【0108】

【表4】

インク	色	着色 微粒子	平均 粒径	粒径 変化率	吐出 安定性	デキャップ性	画像 透明性	備考
I-1	Y	CP-1	40nm	115%	A	A	96%	本発明
I-2	Y	CP-2	35nm	120%	B	B	94%	本発明
I-3	M	CP-3	25nm	105%	A	B	96%	本発明
I-4	C	CP-4	40nm	103%	A	A	90%	本発明
I-5	C	CP-5	35nm	107%	A	A	93%	本発明
I-6	C	CP-6	42nm	106%	A	A	92%	本発明
I-7	K	CP-7	103nm	123%	B	B	96%	本発明
I-8	C	CP-8	30nm	105%	C	B	67%	比較
I-9	M	CP-9	85nm	150%	C	C	88%	比較
I-10	K	CP-10	105nm	230%	D	D	73%	比較

20

30

【0109】

表4から明らかのように本発明の着色微粒子分散体を用いたインクI-1~7は微粒子でかつ粒径変化率が小さく、吐出安定性、デキャップ性に優れたインクであり、通常のプリントで目詰まりが非常に起き難く、乾きにも優れたインクであることが分かる。

【0110】

一方、本発明外のインクI-8~10は強制劣化での粒径変化率が大きく、安定性の劣るインクであった。プリンターによる印字試験においても、吐出安定性、デキャップ性共に劣る結果であった。この結果は単一樹脂で着色微粒子を製造した場合には溶解性、分子量の制約が大きく、微粒子で吐出安定性に強いインクを作ることが難しいことを示している。尚、評価は以下のような基準で行った。粒径変化率(%):

40

インクを60~10日間保管し、(加熱保管後の平均粒径)/(加熱前の平均粒径)×100を求めた。

吐出安定性:

10cm×20cmのベタ画像を連続5枚プリントし、5枚目のベタ画像の状態を観察した。

【0111】

A:スジやムラが全く見られない(良好)

B:若干のスジが見られる(許容)

C:多数のスジ、ムラが見られる

D:ほとんど印字されていない

50

デキヤップ性：

ヘッドにキャップをしないで10分間放置した後、プリント状態を観察した。

【0112】

A：スジやムラが全く見られない（良好）

B：若干のスジが見られる（許容）

C：多数のスジ、ムラが見られる

D：ほとんど印字されていない

実施例2

（画像透明性評価）

本発明のインクI-1～7、及び比較のインクI-8～10をインクジェットプリンター CL-750（セイコーエプソン社製）のインクカートリッジに詰めてべた画像をプリントした。更にYまたはMサンプルの上にはC純正インク、C、Kサンプルの上にはY純正インクで重ね打ちを行った後、可視域の濃度測定を行い、画像透明性（色重ね）を評価した。これも表4に結果を示した。 10

画像透明性（％）：

重ね打ちの反射濃度 / 重ね打ちに用いた各々のインク単独でプリントした時の反射濃度の和 × 100

表4から明らかかなように本発明のインクを用いたプリントでは重ね合わせプリントをしても濃度の加算性が成立しているが、本発明外のインクI-8では表面ハジキが生じており溶剤溶解性が高い樹脂単独では画像透明性が破綻することが分かる、また溶剤溶解性の低い。本発明外のインクI-9、I-10では粒径が大きくかつ粒子の散乱が大きく透明性が低い結果であった。 20

【0113】

【発明の効果】

微粒子でかつ分散安定性に優れた着色微粒子分散体を用いて吐出安定性、画像透明性に優れた水性インクを得ることができた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J039 AD03 AD07 AD09 BE01 BE02 CA03 CA06 EA33 EA41 EA46  
GA24