(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0023704
(43) 공개일자 2016년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/322 (2014.01) *B41J 2/01* (2006.01)
C09D 11/38 (2014.01)
(52) CPC특허분류
C09D 11/322 (2013.01)
B41J 2/01 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7036267
(22) 출원일자(국제) 2014년06월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2015년12월22일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/066697
(87) 국제공개번호 WO 2014/208548
국제공개일자 2014년12월31일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-132658 2013년06월25일 일본(JP)

(71) 출원인
카오카부시키가이샤
일본국도쿄도쥬오쿠니혼바시가야바쵸1쵸메14반10고
(72) 발명자
아시자와 다케시
일본 와카야마켄 와카야마시 미나토 1334반치 카오카부시키가이샤 겡큐쇼 나이
후쿠다 데루유키
일본 와카야마켄 와카야마시 미나토 1334반치 카오카부시키가이샤 겡큐쇼 나이
다나카 사토시
일본 와카야마켄 와카야마시 미나토 1334반치 카오카부시키가이샤 겡큐쇼 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법**

(57) 요 약

잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법으로서, 그 제조 방법은, 지르코늄 화합물을 포함하는 분산 미디어 입자를 이용하여 분산기에 의해 폴리머로 안료를 분산시켜 그 수계 잉크 중에 고체상 지르코늄 화합물을 도입하는 공정을 갖고, 그 수계 잉크는, 안료를 함유하는 폴리머 입자 및 고체상 지르코늄 화합물을 포함하고, 그 수계 잉크 중의 지르코늄 화합물의 함유량이 지르코늄 농도 환산으로 2 ppm 이상 200 ppm 이하인, 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법이다.

(52) CPC특허분류
C09D 11/38 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법으로서,

그 제조 방법은, 지르코늄 화합물을 포함하는 분산 미디어 입자를 이용하여 분산기에 의해 폴리머로 안료를 분산시켜 그 수계 잉크 중에 고체상 지르코늄 화합물을 도입하는 공정을 갖고,

그 수계 잉크는, 안료를 함유하는 폴리머 입자 및 고체상 지르코늄 화합물을 포함하고, 그 수계 잉크 중의 지르코늄 화합물의 함유량이 지르코늄 농도 환산으로 2 ppm 이상 200 ppm 이하인,

잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

하기 공정 (I) ~ (V) 를 갖고, 공정 (II) 에서 수계 잉크 중에 고체상 지르코늄 화합물을 도입하는 공정을 실시하는, 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

공정 (I) : 폴리머, 유기 용매, 안료, 및 물을 함유하는 혼합물을 얻는 공정

공정 (II) : 공정 (I) 에서 얻어진 혼합물을, 지르코늄 화합물을 포함하는 분산 미디어 입자를 이용하여 분산 처리해, 안료를 함유하는 폴리머 입자의 분산체를 얻는 공정

공정 (III) : 공정 (II) 에서 얻어진 안료를 함유하는 폴리머 입자의 분산체로부터 유기 용매를 제거해, 안료를 함유하는 폴리머 입자의 수분산체를 얻는 공정

공정 (IV) : 공정 (III) 에서 얻어진 수분산체로부터, 조대 입자를 제거해, 잉크젯 기록용 수분산체를 얻는 공정

공정 (V) : 공정 (IV) 에서 얻어진 수분산체를 이용하여, 잉크젯 기록용 수계 잉크를 조제하는 공정

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

폴리머가, 25 ℃ 의 물 100 g 에 용해시켰을 때에, 그 용해량이 10 g 이하인 수불용성 폴리머인, 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

수불용성 폴리머가 비닐계 폴리머, 폴리에스테르, 및 폴리우레탄에서 선택되는 1 종 이상인, 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

수불용성 폴리머가 (메트)아크릴산에스테르 유래의 구성 단위를 갖는 비닐계 폴리머인, 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

지르코늄 화합물이 지르코늄, 지르코니아, 지르콘, 및 이들 화합물과 희토류 산화물의 고용체에서 선택되는 1 종 이상인, 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

수계 잉크 중의 고체상 지르코늄 화합물의 입경이 공경 1.2 ㎛ 의 필터를 통과하는 입경인, 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

수계 잉크가, 프린트 헤드를 갖고 또한 그 프린트 헤드 내의 재질이 무기 재료인 잉크젯 프린터에 사용되는, 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

무기 재료가 질화규소를 포함하는, 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

안료를 함유하는 폴리머 입자의 평균 입경이 40 ㎚ 이상 300 ㎚ 이하인, 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

분산 미디어 입자의 사용 이력이, 분산 미디어 입자를 분산기에 충전해 가동시킨 정미 (正味) 의 적산 동력이 1500 kwh/kg 이상의 것인, 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

청구항 12

제 2 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

공정 (II) 에 있어서, 분산기 중의 분산 미디어 입자의 충전율이 50 % 이상 95 % 이하인, 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법으로 얻어진 잉크젯 기록용 수계 잉크를, 프린트 헤드를 갖고 또한 그 프린트 헤드 내의 재질이 무기 재료인 잉크젯 프린터에서 이용하여 화상을 형성하는, 화상 형성 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법으로 얻어진 잉크젯 기록용 수계 잉크를, 무기 재료로 구성되는 장치 내에 보존하는, 잉크젯 기록용 수계 잉크의 보존 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법으로 얻어진 잉크젯 기록용 수계 잉크를 사용하는, 무기 재료의 부식 방지 방법.

청구항 16

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 재료가 질화규소를 포함하는, 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법으로 얻어진 잉크젯 기록용 수계 잉크의, 잉크젯 방식에 의한 화상 형성에의 사용.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 잉크젯 기록 방법은, 미세한 노즐 헤드로부터 잉크의 소적 (小滴) 을 비상시켜, 종이 등의 기록 매체에 부착시켜 인쇄를 실시하는 기록 방법이다. 그 기록 방법은, 풀 컬러화가 용이하고, 또한 저렴하며, 피인쇄물에 대해 비접촉이라는 수많은 이점을 갖고 있어, 보급이 현저한 기록 방법이다.

[0003] 잉크젯 기록 방법은, 상기와 같이 이점이 많은 반면, 잉크젯 기록용 잉크의 주용매로서 물을 사용한다. 그 때문에 잉크젯 프린터 내부, 특히 잉크와 접촉하는 부분에 사용되는 금속제 혹은 세라믹스제 등의 부재 표면이, 물과의 접촉에 의해 산화되어 잉크 중에 금속 이온이나 규소 이온이 용출되고, 서서히 부재의 부식이 진행된다는 문제를 갖고 있다.

[0004] 예를 들어 국제 공개 제2009/035944호에는, 실리콘 다이스 구조를 갖는 프린트 헤드에 충전하는 잉크젯 잉크로서, 3 가의 금속 이온을 함유하는 염기성 잉크를 사용함으로써, 프린트 헤드를 구성하는 실리콘 표면에 금속 이온-실리케이트 착물이 형성되어, 잉크 중으로의 실리카의 용출을 억제할 수 있는 것이 개시되어 있다.

[0005] 또, 일본 공개특허공보 2007-262326호에는, 적어도 1 종의 친수성 블록, 및 적어도 1 종의 소수성 블록으로 이루어지는 블록 폴리머를 함유하고, 또한 함유하는 금속의 총 함유량이 안료에 대해 100 ppm 이하인 수성 안료 잉크 조성물이 알려져 있고, 인쇄 시의 색채도 및 색농도와 색상견뢰성을 양립시킬 수 있는 것이 개시되어 있다.

[0006] 일본 공개특허공보 2008-69355호에는, 착색제를 폴리머로 포함하여 물에 분산 가능하게 한 분산체를 포함하고, 다가 금속 이온의 총량이 200 ppm 이하인 수성 잉크가 알려져 있고, 보통지 상에서는 번짐이 적어 고발색이고, 전용지 상에서는 충분한 발색에 추가로 정착성을 갖고, 토출 안정성도 우수한 것이 개시되어 있다.

[0007] 일본 공표특허공보 2013-506730호에는, 안료나 아니온성 하전 폴리머의 농도와 비교해 보다 저농도의, 지르코늄 등의 다가 금속 산화물 입자 분산체를 더 함유하고, 잉크 조성물은 4 보다 큰 pH 를 갖고, 다가 금속 산화물 입자는, 잉크 조성물의 pH 로 부 (負) 의 제타 전위를 갖는 잉크 조성물에 의해, 보다 높은 다가 금속 농도의 잉크 처방이 얻어지는 것이 개시되어 있다.

[0008] 일본 공개특허공보 2004-217736호에는, 적어도 아니온성 또는 카티온성의 제 1 색재, 및 지르코니아 등의 미립자를 포함하는 1 종 이상의 제 1 잉크와, 그 제 1 색재와 역극성인 제 2 색재를 적어도 포함하는 1 종 이상의 제 2 잉크로 이루어지는 잉크 세트가, 높은 인자 농도를 나타내고, 블리드를 일으키지 않는 인자 품위가 높은 화상이 얻어지는 것이 개시되어 있다.

[0009] 일본 공개특허공보 2003-138175호에는, 습식 매체 교반 밀을 사용하여, 표면 탈리수가 40 이하인 분산용 비즈를 사용하는 잉크젯용 분산 잉크의 제조 방법이, 잉크 중의 비즈의 오염이 없고, 잉크젯용 잉크로서 출사성이 우수한 것이 개시되어 있다. 그리고, 분산용 비즈로서 지르코니아 비즈가 예시되어 있다.

[0010] 그러나, 국제 공개 제2009/035944호 및 일본 공개특허공보 2008-69355호에 개시된 잉크는, 금속을 이온 상태로만 함유하는 것이다. 이와 같은 잉크는, 잉크젯 기록용 잉크로서 사용한 경우, 예를 들어 프린트 헤드 등의, 잉크와 접촉하는 프린터 내부의 부재에 대한, 장기간에 걸친 부식 억제 효과가 충분하지 않다. 일본 공개특허공보 2007-262326호에 개시된 잉크는 금속 함유량이 적은 것을 특징으로 하고 있고, 또 그 금속을 이온 상태로만 함유하는 경우에는, 장기간의 부식 억제 효과가 충분하지 않다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은, 다음의 [1] ~ [6] 에 관한 것이다.

[0012] [1] 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법으로서, 그 제조 방법은, 지르코늄 화합물을 포함하는 분산 미디어 입자를 이용하여 분산기에 의해 폴리머로 안료를 분산시켜 그 수계 잉크 중에 고체상 지르코늄 화합물을 도입하는 공정을 갖고, 그 수계 잉크는, 안료를 함유하는 폴리머 입자 및 고체상 지르코늄 화합물을 포함하고, 그 수계 잉크 중의 지르코늄 화합물의 함유량이 지르코늄 농도 환산으로 2 ppm 이상 200 ppm 이하인, 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

[0013] [2] 상기 [1] 에 기재된 제조 방법으로 얻어진 잉크젯 기록용 수계 잉크를, 프린트 헤드를 갖고 또한 그 프린트 헤드 내의 재질이 무기 재료인 잉크젯 프린터에서 이용하여 화상을 형성하는, 화상 형성 방법.

[0014] [3] 상기 [1] 에 기재된 제조 방법으로 얻어진 잉크젯 기록용 수계 잉크를, 무기 재료로 구성되는 장치 내에 보존하는, 잉크젯 기록용 수계 잉크의 보존 방법.

[0015] [4] 상기 [1] 에 기재된 제조 방법으로 얻어진 잉크젯 기록용 수계 잉크를 사용하는, 무기 재료의 부식 방지 방법.

[0016] [5] 무기 재료가 질화규소를 포함하는, 상기 [2] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 방법.

[0017] [6] 상기 [1] 에 기재된 제조 방법으로 얻어진 잉크젯 기록용 수계 잉크의, 잉크젯 방식에 의한 화상 형성에의 사용.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명은, 안료를 함유하는 폴리머 입자 및 고체상 지르코늄 화합물을 포함하는 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법, 그리고 그 제조 방법으로 얻어진 잉크젯 기록용 수계 잉크를 사용한 화상 형성 방법, 수계 잉크의 보존 방법, 무기 재료의 부식 방지 방법 및 화상 형성에의 사용에 관한 것이다.

[0019] 본 발명의 과제는, 잉크와 접촉하는 잉크젯 프린터 내부의 부재에 대한, 장기간에 걸친 부식 억제 효과가 우수한 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

[0020] 본 발명자들은, 지르코늄 화합물을 포함하는 분산 미디어 입자를 이용하여 분산기에 의해 폴리머로 안료를 분산시켜, 잉크젯 기록용 수계 잉크에 특정 형태의 지르코늄 화합물을 특정량 함유시킴으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아냈다.

[0021] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 잉크젯 기록용 수계 잉크는, 잉크젯 프린터 내부의 프린트 헤드 등의 부재에 대해, 장기간에 걸쳐 우수한 부식 억제 효과를 가지므로, 경제성이 높아, 잉크젯 프린터에 바람직하게 사용된다.

[0022] [잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법]

[0023] 본 발명의 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법 (이하, 「본 발명의 제조 방법」이라고도 한다) 은, 지르코늄 화합물을 포함하는 분산 미디어 입자를 이용하여 분산기에 의해 폴리머로 안료를 분산시켜 그 수계 잉크 중에 고체상 지르코늄 화합물을 도입하는 공정 (이하, 「지르코늄 화합물 도입 공정」이라고도 한다) 을 갖고, 이것에 의해, 안료를 함유하는 폴리머 입자 및 특정량의 고체상 지르코늄 화합물을 포함하는 수계 잉크를 제조하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 잉크젯 기록용 수계 잉크는, 고체상 지르코늄 화합물을 포함함으로써, 잉크와 접촉하는 프린터 내부의 부재에 대해 장기간에 걸친 부식 억제 효과가 우수해진다.
여기서, 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 잉크젯 기록용 수계 잉크가 상기 효과를 발휘하는 이유는 이하와 같이 생각된다.

[0024] 잉크젯 프린터 내부에 구비되는 부재 중, 잉크와 접촉하는 부재로는 프린트 헤드 등을 들 수 있다. 프린트 헤드 내의 재질은, 통상 금속이나 세라믹스 등의 무기 재료이다. 금속이나 세라믹스는 수계 잉크의 주용매인 물과의 접촉에 의해 산화되기 때문에, 이 산화 반응이 진행되면 잉크 중에 금속 이온이나 규소 이온이 용출되고, 서서히 프린트 헤드 내의 부식이 진행된다.

[0025] 다가 금속 이온인 지르코늄 이온은, 상기 금속이나, 세라믹스에 포함되는 금속 화합물과 복합 금속염을 형성할 수 있다. 이 때문에 수계 잉크 중에 지르코늄 화합물을 함유시킴으로써, 물에 의한 프린트 헤드 등의 부재 표면의 산화가 억제되어, 부식을 억제할 수 있다고 생각된다. 또, 수계 잉크 중에 지르코늄 화합물을 고체상으로 함유시킴으로써, 상기 복합 금속염이 부재 표면으로부터 박리되어도, 새롭게 잉크 중에 지르코늄 이온이 공급되므로, 장기간에 걸친 부식 억제 효과를 발휘한다고 생각된다. 그리고, 폴리머로 안료를 분산시키는

공정에 있어서 고체상 지르코늄 화합물을 도입함으로써, 비중이 무거운 지르코니아 등의 지르코늄 화합물에 대해서도 일정한 분산 효과가 발휘되어, 장기간에 걸친 부식 억제 효과를 발휘한다고 생각된다. 지르코늄 화합물을 이온 형태로만 함유하는 수계 잉크에서는, 부식 억제 효과를 장기간 계속해서 발휘할 수 없다.

[0026] 금속이나 세라믹스 등의 무기 재료 중에서도, 세라믹스는 물에 의한 산화 반응이 진행되기 쉽다. 그 중에서도 세라믹스가 규소 함유 화합물을 포함하는 경우에는, 물에 의해 산화되어 규소 이온이 용출되기 쉽기 때문에, 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 수계 잉크를 사용한 경우에 얻어지는 부식 억제 효과가 현저하다.

[0027] 규소 함유 화합물 중에서도 질화규소는, 물에 의한 산화 반응을 받아 규소 이온이 용출되는 외, 부반응으로서 발생한 질소로부터 암모니아가 생성된다. 암모니아와 같은 알칼리 화합물이 존재하면, 세라믹스의 성형 시에 사용되는 소결제가 데미지를 받기 때문에 부식이 더 촉진된다. 이와 같이 질화규소를 포함하는 부재는 수계 잉크와 접촉하면 부식이 촉진되기 쉽지만, 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 수계 잉크에 의하면 그 부식도 억제할 수 있다.

[0028] 이상과 같이 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 수계 잉크는, 상기 재질로 이루어지는 프린트 헤드를 갖는 잉크젯 프린터 등에 바람직하게 사용된다.

[0029] (분산 미디어 입자)

[0030] 본 발명의 제조 방법에서는, 지르코늄 화합물을 포함하는 분산 미디어 입자를 이용하여 분산기에 의해 폴리머로 안료를 분산시키는 공정을 실시함으로써, 분산 미디어 입자로부터 생긴 마모분을 고체상 지르코늄 화합물로서 수계 잉크 중에 도입한다.

[0031] 본 발명에 사용하는 분산 미디어 입자는, 지르코늄 화합물을 포함하는 것이면 특별히 제한없이 사용할 수 있다.
수계 잉크 중에 효율적으로 지르코늄 화합물을 도입하는 관점에서는, 지르코늄 화합물로 이루어지는 분산 미디어 입자가 바람직하다.

[0032] 본 발명에 있어서 지르코늄 화합물이란, 지르코늄 원자를 함유하는 화합물을 말한다. 지르코늄 화합물로는, 지르코늄, 지르코니아, 지르콘, 및 이들 화합물과 산화칼슘이나 산화마그네슘, 산화이트륨 등의 희토류 산화물의 고용체에서 선택되는 1 종 이상을 들 수 있다. 이들 중, 분산 미디어 입자의 경도의 관점에서, 지르코니아 및 지르콘에서 선택되는 1 종 이상이 바람직하고, 지르코니아가 보다 바람직하다. 상기 지르코늄 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0033] 본 발명에 사용하는 분산 미디어 입자로는, 그 분산 미디어 입자를 구성하는 재질의 미립자를 조립 (造粒) 하여 조립법에 의해 제작된 분산 미디어 입자, 및 플라스마 용융법으로 제작된 분산 미디어 입자 등을 들 수 있고, 고체상 지르코늄 화합물을 수계 잉크 중에 소정량 함유시키는 관점에서, 조립법에 의해 제작된 분산 미디어 입자가 바람직하다.

[0034] 분산 미디어 입자의 입경은, 피분쇄물의 분쇄성의 관점, 및 고체상 지르코늄 화합물을 수계 잉크 중에 소정량 함유시키는 관점에서, 바람직하게는 10 ㎛ 이상, 500 ㎛ 이하이고, 보다 바람직하게는 10 ㎛ 이상, 200 ㎛ 이하이다.

[0035] 본 발명에서는, 고체상 지르코늄 화합물을 수계 잉크 중에 소정량 함유시키는 관점에서, 사용에 의해 어느 정도 마모된 분산 미디어 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 마모된 분산 미디어 입자가, 그 분산 미디어 입자를 구성하는 재질의 미립자를 조립하여 조립법에 의해 제작된 것인 경우, 마모된 분산 미디어 입자에는, 미사용인 것과 비교해 분산 미디어 입자로부터 탈리한 상기 미립자가 다량 포함된다. 그 때문에 이것을 이용하여 분산을 실시하면, 수계 잉크 중에 보다 많은 지르코늄 화합물을 고체 상태로 함유시킬 수 있다.

[0036] 본 발명에 사용되는 분산 미디어 입자의 바람직한 마모도로는, 분산 미디어 입자의 사용 이력으로서, 분산 미디어 입자를 분산기에 충전해 가동시킨 정미 (正味) 의 적산 동력이 바람직하게는 1500 kwh/kg 이상, 보다 바람직하게는 1750 kwh/kg 이상, 더 바람직하게는 1900 kwh/kg 이상, 보다 더 바람직하게는 2100 kwh/kg 이상인 것이다. 또, 안료 등의 피분쇄물의 분쇄성의 관점에서, 상기 정미의 적산 동력이, 바람직하게는 10000 kwh/kg 이하, 보다 바람직하게는 5000 kwh/kg 이하, 더 바람직하게는 3000 kwh/kg 이하인 것이다.

[0037] 여기서, 분산 미디어 입자를 분산기에 충전해 가동시킨 정미의 적산 동력이란, 정미 동력 [kw] 에, 가동한 적산 시간 [h] 을 곱한 값을 말한다. 또, 정미 동력이란 분산 미디어 입자를 충전해 가동시킨 분산기에 대한 실부하 동력으로부터 공전 동력을 뺀 동력을 의미하고, 공전 동력이란 분산 미디어 입자 및 피분산물이 없는 상태

에서의 분산기의 가동 동력을 의미한다.

[0038] (분산기)

[0039] 본 발명의 지르코늄 화합물 도입 공정에서 사용되는 분산기로는, 분산 미디어 입자를 사용할 수 있는 분산기이면 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 볼 밀, 샌드 밀, 비즈 밀 등의 미디어 분산기를 들 수 있고, 분산 처리 효율의 관점에서 비즈 밀이 바람직하다.

[0040] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 잉크젯 기록용 수계 잉크 중의 지르코늄 화합물의 함유량은, 잉크와 접촉하는 프린터 내부의 부재에 대한 장기 부식 억제의 관점에서, 지르코늄 농도 환산으로 2 ppm 이상이고, 3 ppm 이상이 바람직하고, 5 ppm 이상이 보다 바람직하며, 10 ppm 이상이 더 바람직하고, 20 ppm 이상이 보다 더 바람직하며, 40 ppm 이상이 보다 더 바람직하다. 또, 잉크의 여과 공정에서의 눈막힘을 억제해 생산성을 향상시키는 관점, 및 함유량당 부식 억제 효과의 관점에서, 수계 잉크 중의 지르코늄 화합물의 함유량은, 지르코늄 농도 환산으로 200 ppm 이하이고, 170 ppm 이하가 바람직하고, 150 ppm 이하가 보다 바람직하며, 80 ppm 이하가 더 바람직하고, 60 ppm 이하가 보다 더 바람직하다. 수계 잉크 중의 지르코늄 농도는, ICP (유도 결합 플라스마) 발광 분석 등을 이용하여 측정할 수 있고, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

[0041] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 잉크젯 기록용 수계 잉크에 포함되는 고체상 지르코늄 화합물은, 사용하는 잉크젯 프린터 내부, 잉크 탱크 내부 등에서의 퇴적 억제의 관점에서, 입경이 바람직하게는 2.0 ㎛ 이하, 보다 바람직하게는 1.5 ㎛ 이하, 더 바람직하게는 1.2 ㎛ 이하이다. 또한 본 발명에 있어서, 수계 잉크 중의 고체상 지르코늄 화합물의 입경은, 수계 잉크의 여과 시에 사용하는 필터의 공경 이하라고 간주할 수 있다. 구체적으로는, 수계 잉크 중의 고체상 지르코늄 화합물은 공경 1.2 ㎛ 의 필터를 통과하는 입경인 것이 바람직하다.

[0042] 또한 잉크젯 기록용 수계 잉크 중의 고체상 지르코늄 화합물의 유무에 대해서는 이하의 방법으로 판정한다.

[0043] 수계 잉크를 무공벽 바스켓형 원심분리기 (히타치 공기 주식회사 제조 「himac CR7」, 반경 11.2 ㎝, 용량 1,000 ㎖) 에 800 ㎖ 충전하고, 20 ℃ 설정하, 회전수 2300 rpm (1500 G) 으로 10 분간 원심분리한 후, 원심관 상부로부터 2 ㎝ 부분의 상청액과, 원심관 저부로부터 2 ㎝ 부분의 액에 대해, 각각 ICP (유도 결합 플라스마) 발광 분석을 실시한다. 고체상 지르코늄 화합물은 원심분리에 의해 상청액보다 원심관 저부의 액에 많이 존재하고, 지르코늄 이온은 상청액과 원심관 저부의 액의 양자에 균일하게 존재한다고 생각된다. 그래서 상청액과 원심관 저부의 액 양자의 지르코늄 원소량의 차가 20 % 이상인 경우에, 지르코늄 화합물을 고체상으로 포함하는 것이라고 정의한다. 구체적으로는, 실시예에 기재된 방법에 의해 판정할 수 있다.

[0044] (안료)

[0045] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 잉크젯 기록용 수계 잉크에는, 인자물의 내수성, 내후성을 향상시키는 관점에서, 착색제로서 안료를 사용한다. 안료는, 무기 안료 및 유기 안료의 어느 것이어도 된다. 또, 필요에 따라, 그것들과 체질 안료를 병용할 수도 있다.

[0046] 무기 안료로는, 예를 들어 카본 블랙, 금속 산화물 등을 들 수 있고, 특히 흑색 잉크에 있어서는, 카본 블랙이 바람직하다. 카본 블랙으로는, 퍼네이스 블랙, 서멀 램프 블랙, 아세틸렌 블랙, 채널 블랙 등을 들 수 있다. 또, 카본 블랙으로는, 자기 분산 카본 블랙도 사용할 수 있다.

[0047] 유기 안료의 구체예로는, 아조 안료, 디아조 안료, 프탈로시아닌 안료, 퀴나크리돈 안료, 이소인돌리논 안료, 디옥사진 안료, 페릴렌 안료, 페리논 안료, 티오인디고 안료, 안트라퀴논 안료, 퀴노프탈론 안료 등을 들 수 있다.

[0048] 색상은 특별히 한정되지 않고, 옐로우, 마젠타, 시안, 블루, 레드, 오렌지, 그린 등의 유채색 안료를 어느 것이라도 사용할 수 있다.

[0049] 바람직한 유기 안료의 구체예로는, C.I. 피그먼트 옐로우, C.I. 피그먼트 레드, C.I. 피그먼트 오렌지, C.I. 피그먼트 바이올렛, C.I. 피그먼트 블루, 및 C.I. 피그먼트 그린으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 각 품번 제품을 들 수 있다.

[0050] 안료는, 수계 잉크의 기록 매체에 대한 정착 강도를 향상시키는 관점에서, 안료를 함유하는 폴리머 입자로서 함유된다.

[0051] (폴리머)

[0052] 본 발명에서는, 잉크젯 기록용 수계 잉크 중에서의 안료의 분산 안정성을 향상시키는 관점에서, 안료를 함유하는 폴리머 입자를 사용한다. 본 발명에 있어서, 안료를 함유하는 폴리머 입자를 구성하는 폴리머로는, 수용성 폴리머 및 수불용성 폴리머를 사용할 수 있다. 안료를 함유하는 폴리머 입자를 구성하는 폴리머는, 잉크와 접촉하는 잉크젯 프린터 내부 부재의 부식 억제 효과의 관점에서, 수불용성 폴리머가 바람직하다.

[0053] 여기서, 수용성 폴리머란, 25 ℃ 의 물 100 g 에 용해시켰을 때에, 그 용해량이 10 g 을 초과하는 것, 바람직하게는 20 g 이상, 보다 바람직하게는 30 g 이상인 폴리머를 말한다. 또 수불용성 폴리머란, 폴리머를 105 ℃ 에서 2 시간 건조시키고, 항량에 도달한 후, 25 ℃ 의 물 100 g 에 용해시켰을 때에, 그 용해량이 바람직하게는 10 g 이하, 보다 바람직하게는 5 g 이하, 더 바람직하게는 1 g 이하인 폴리머를 말한다. 용해량은, 폴리머가 염 생성기의 종류에 따라, 폴리머의 염 생성기를 아세트산 또는 수산화나트륨으로 100 % 중화시켰을 때의 용해량이다.

[0054] 〔수용성 폴리머〕

[0055] 수용성 폴리머의 종류로는, 비닐계 폴리머, 폴리에스테르, 폴리우레탄 등을 들 수 있지만, 비닐 단량체의 부가 중합에 의해 얻어지는 비닐계 폴리머가 바람직하고, 측사슬에 수산기 또는 에테르기 등의 수용성을 부여하는 관능기를 갖는 비닐계 폴리머가 보다 바람직하다. 측사슬에 수산기 또는 에테르기를 갖는 비닐계 폴리머는, 수산기 또는 에테르기를 갖는 단량체 유래의 구성 단위를 갖는 폴리머이고, 불포화 카르복실산과 알킬렌글리콜의 에스테르 유래의 구성 단위를 갖는 폴리머, 불포화 알코올의 알킬렌글리콜 부가물 유래의 구성 단위를 갖는 폴리머 등을 들 수 있다. 이들 구성 단위에 있어서의 알킬렌글리콜은 폴리알킬렌글리콜이어도 된다. 알킬렌글리콜로는, 수용성을 향상시키는 관점에서, 에틸렌글리콜이 바람직하다. 구성 단위에서 유래하는 비닐 단량체로서, 하이드록시에틸아크릴레이트, 알콕시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 알릴알코올의 에틸렌글리콜 부가물 등을 들 수 있다. 또한, 「(메트)아크릴레이트」는, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 그들의 양방을 나타낸다.

[0056] 수용성 폴리머는, 수산기 또는 에테르기를 갖는 단량체 이외의 단량체를 구성 단량체로 할 수도 있다. 예를 들어, (i) (메트)아크릴산, 크로톤산 등의 모노카르복실산 또는 그들의 염 (예를 들어 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염, 암모늄염, 수산기가 치환되어 있어도 되는 모노, 디, 트리알킬 (탄소수 2 ~ 8) 암모늄 염) 혹은 그들의 에스테르 (예를 들어 수산기 또는 에테르기를 갖는 단량체를 갖지 않는 (메트)아크릴레이트) 를 들 수 있다. 또한, 예를 들어 (ii) 말레산, 이타콘산, 푸마르산 등의 디카르복실산계 단량체, 또는 그 무수물 혹은 염 (예를 들어 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염, 암모늄염, 수산기가 치환되어 있어도 되는 모노, 디, 트리알킬 (탄소수 2 ~ 8) 암모늄염) 혹은 에스테르를 들 수 있다. 이들 중에서도, 바람직하게는 (메트)아크릴산, 말레산, 무수 말레산에서 선택되는 1 종 이상, 더 바람직하게는 (메트)아크릴산 또는 이들의 알칼리 금속염이다.

[0057] 수용성 폴리머는, 예를 들어 폴리하이드록시에틸아크릴레이트, (메트)아크릴산과 알콕시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트의 공중합체, 말레산과 알릴알코올의 에틸렌글리콜 부가물 등을 들 수 있고, 폴리하이드록시에틸아크릴레이트가 바람직하다.

[0058] <수용성 폴리머의 제조>

[0059] 수용성 폴리머는 공지된 중합 방법으로 얻을 수 있고, 공업적인 관점에서 중합 농도 10 질량% 이상인 것이 바람직하다. 중합 방법은, 라디칼 중합, 리빙 라디칼 중합, 이온 중합 등의 방법으로 실시할 수 있고, 바람직하게는 라디칼 중합 하는 방법이다. 중합 용매로는, 모노머가 가용이면 한정되지 않지만, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 시클로헥산, n-헥산, 아세트산에틸, 아세톤, 메틸에틸케톤 등을 들 수 있고, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올이 바람직하다.

[0060] 중합 개시제로는 아조계 개시제, 퍼옥사이드계 개시제, 매크로 개시제, 레독스계 개시제 등의 공지된 개시제를 사용하면 된다. 물을 포함하는 중합 용매의 경우, 중합 개시제로는, 과황산의 암모늄염 또는 알칼리 금속염 혹은 과산화수소, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미드)디하이드레이트 등의 수용성 아조 화합물을 들 수 있다. 물을 포함하지 않는 중합 용매의 경우, 중합 개시제로는, 벤조일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드 등의 퍼옥사이드, 아조비스이소부티로니트릴 등의 지방족 아조 화합물 등을 들 수 있다.

[0061] 또한 필요에 따라 분자량 조정제 등의 목적으로 연쇄 이동제를 사용해도 된다. 연쇄 이동제로는, 티올계 연쇄 이동제, 할로겐화탄화수소계 연쇄 이동제 등을 들 수 있고, 티올계 연쇄 이동제가 바람직하다.

[0062] 티올계 연쇄 이동제로는, -SH 기를 갖는 것이 바람직하고, 특히 일반식 HS-R-Eg (단, 식 중 R 은 탄소 원자수 1 ~ 4 의 탄화수소 유래의 기를 나타내고, E 는 -OH, -COOM, -COOR' 또는 $-SO_3M$ 기를 나타내고, M 은 수소 원자, 1 가 금속, 2 가 금속, 암모늄기 또는 유기 아민기를 나타내고, R' 는 탄소 원자수 1 ~ 10 의 알킬기를 나타내고, g 는 1 ~ 2 의 정수를 나타낸다.) 로 나타내는 것이 바람직하고, 예를 들어 메르캅토에탄올, 티오글리세롤, 티오글리콜산, 2-메르캅토프로피온산, 3-메르캅토프로피온산, 티오말산, 티오글리콜산옥틸, 3-메르캅토프로피온산옥틸 등을 들 수 있고, 단량체 1 ~ 3 을 포함하는 공중합 반응에서의 연쇄 이동 효과의 관점에서, 메르캅토프로피온산, 메르캅토에탄올이 바람직하고, 메르캅토프로피온산이 더 바람직하다. 이들의 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다.

[0063] 할로겐화탄화수소계 연쇄 이동제로는, 4 염화탄소, 4 브롬화탄소 등을 들 수 있다.

[0064] 그 밖의 연쇄 이동제로는, α-메틸스티렌 다이머, 테르피놀렌, α-테르피넨, γ-테르피넨, 디펜텐, 2-아미노프로판-1-올 등을 들 수 있다. 연쇄 이동제는, 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다.

[0065] 중합 온도에 대해서는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 중합 용매의 비점까지의 영역에서 제어하면 된다.

[0066] 수용성 폴리머의 중량 평균 분자량은, 안료의 분산 안정성의 관점에서, 5,000 이상이 바람직하고, 10,000 이상이 보다 바람직하며, 12,000 이상이 더 바람직하다. 또, 폴리머의 중량 평균 분자량은, 상기와 동일한 관점에서, 250,000 이하가 바람직하고, 200,000 이하가 보다 바람직하며, 180,000 이하가 더 바람직하다. 또한, 수용성 폴리머의 중량 평균 분자량은, 실시예에서 나타내는 방법에 의해 측정된다.

[0067] 〔수불용성 폴리머〕

[0068] 수불용성 폴리머의 종류로는, 비닐계 폴리머, 폴리에스테르, 폴리우레탄 등을 들 수 있지만, 비닐 단량체의 부가 중합에 의해 얻어지는 비닐계 폴리머가 바람직하고, (메트)아크릴산에스테르 유래의 구성 단위를 갖는 비닐계 폴리머가 보다 바람직하다. 당해 (메트)아크릴산에스테르의 구체예로는, 이하에 기재하는 (b) ~ (e) 성분 중 (메트)아크릴산에스테르에 상당하는 모노머를 들 수 있다.

[0069] 당해 비닐계 폴리머로는, (a) 염 생성기 함유 모노머 (이하 「(a) 성분」이라고도 한다) 와, (b) 매크로머 (이하 「(b) 성분」이라고도 한다) 및/또는 (c) 소수성 모노머 (이하 「(c) 성분」이라고도 한다) 를 포함하는 모노머 혼합물 (이하 「모노머 혼합물」이라고도 한다) 을 공중합시켜 이루어지는 수불용성 비닐 폴리머가 바람직하다. 이 수불용성 비닐 폴리머는, (a) 성분 유래의 구성 단위와, (b) 성분 유래의 구성 단위 및/또는 (c) 성분 유래의 구성 단위를 갖는다.

[0070] (a) 염 생성기 함유 모노머는, 얻어지는 분산체의 분산 안정성을 높이는 관점에서 사용된다. 염 생성기로는, 카르복실기, 술폰산기, 인산기, 아미노기, 암모늄기 등을 들 수 있다.

[0071] 염 생성기 함유 모노머로는, 카티온성 모노머, 아니온성 모노머 등을 들 수 있다. 그 예로서, 일본 공개특허공보 평9-286939호 단락 〔0022〕 등에 기재되어 있는 것 등을 들 수 있다.

[0072] 카티온성 모노머의 대표예로는, 불포화 아민 함유 모노머, 불포화 암모늄염 함유 모노머 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N-(N',N'-디메틸아미노프로필)(메트)아크릴아미드 및 비닐피롤리돈이 바람직하다. 또한, 「(메트)아크릴아미드」는, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 그들의 양방을 나타낸다.

[0073] 아니온성 모노머의 대표예로는, 불포화 카르복실산 모노머, 불포화 술폰산 모노머, 불포화 인산 모노머 등을 들 수 있다.

[0074] 불포화 카르복실산 모노머로는, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 2-메타크릴로일옥시메틸숙신산 등을 들 수 있다. 불포화 술폰산 모노머로는, 스티렌술폰산, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산, 3-술포프로필(메트)아크릴레이트, 비스-(3-술포프로필)-이타콘산에스테르 등을 들 수 있다. 불포화 인산 모노머로는, 비닐포스폰산, 비닐포스페이트, 비스(메타크릴옥시에틸)포스페이트, 디페닐-2-아크릴로일옥시에틸포스페이트, 디페닐-2-메타크릴로일옥시에틸포스페이트, 디부틸-2-아크릴로일옥시에틸포스페이트 등을 들 수 있다.

[0075] 상기 아니온성 모노머 중에서는, 분산 안정성 등의 관점에서, 불포화 카르복실산 모노머가 바람직하고, 아크릴산 및 메타크릴산에서 선택되는 1 종 이상이 보다 바람직하다.

[0076] (b) 매크로머는, 특히 폴리머 입자가 안료를 함유한 경우에, 폴리머 입자의 분산 안정성을 높이는 관점에서 사용된다. 매크로머로는, 수평균 분자량 500 이상 100,000 이하, 바람직하게는 1,000 이상 10,000 이하의 중합 가능한 불포화기를 갖는 모노머인 매크로머를 들 수 있다. 또한, (b) 매크로머의 수평균 분자량은, 용매로서 1 mmol/ℓ 의 도데실디메틸아민을 함유하는 클로로포름을 사용한 겔 크로마토그래피법에 의해, 표준 물질로서 폴리스티렌을 이용하여 측정된다.

[0077] (b) 매크로머 중에서는, 폴리머 입자의 분산 안정성 등의 관점에서, 편말단에 중합성 관능기를 갖는, 스티렌계 매크로머 및 방향족기 함유 (메트)아크릴레이트계 매크로머가 바람직하다.

[0078] 스티렌계 매크로머로는, 스티렌계 모노머 단독 중합체, 또는 스티렌계 모노머와 다른 모노머의 공중합체를 들 수 있다. 스티렌계 모노머로는, 스티렌, 2-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 에틸비닐벤젠, 비닐나프탈렌, 클로로스티렌 등을 들 수 있다.

[0079] 방향족기 함유 (메트)아크릴레이트계 매크로머로는, 방향족기 함유 (메트)아크릴레이트의 단독 중합체 또는 그것과 다른 모노머의 공중합체를 들 수 있다. 방향족기 함유 (메트)아크릴레이트로는, 헤테로 원자를 포함하는 치환기를 갖고 있어도 되는, 탄소수 7 이상 22 이하, 바람직하게는 탄소수 7 이상 18 이하, 보다 바람직하게는 탄소수 7 이상 12 이하의 아릴알킬기, 또는 헤테로 원자를 포함하는 치환기를 갖고 있어도 되는, 탄소수 6 이상 22 이하, 바람직하게는 탄소수 6 이상 18 이하, 보다 바람직하게는 탄소수 6 이상 12 이하의 아릴기를 갖는 (메트)아크릴레이트이고, 헤테로 원자를 포함하는 치환기로는, 할로겐 원자, 에스테르기, 에테르기, 하이드록시기 등을 들 수 있다. 예를 들어 벤질(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트, 2-메타크릴로일옥시에틸-2-하이드록시프로필프탈레이트 등을 들 수 있고, 벤질(메트)아크릴레이트가 바람직하다.

[0080] 또, 그들 매크로머의 편말단에 존재하는 중합성 관능기로는, 아크릴로일옥시기 또는 메타크릴로일옥시기가 바람직하고, 공중합되는 다른 모노머로는, 아크릴로니트릴 등이 바람직하다.

[0081] 스티렌계 매크로머 중에 있어서의 스티렌계 모노머, 또는 방향족기 함유 (메트)아크릴레이트계 매크로머 중에 있어서의 방향족기 함유 (메트)아크릴레이트의 함유량은, 안료와의 친화성을 높이는 관점에서, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 70 질량% 이상이다.

[0082] (b) 매크로머는, 오르가노폴리실록산 등의 다른 구성 단위로 이루어지는 측사슬을 갖는 것이어도 된다. 이 측사슬은, 예를 들어 하기 식 (1) 로 나타내는 편말단에 중합성 관능기를 갖는 실리콘계 매크로머를 공중합함으로써 얻을 수 있다.

[0083] $CH_2=C(CH_3)-COOC_3H_6-[Si(CH_3)_2O]_t-Si(CH_3)_3$ (1)

[0084] (식 중, t 는 8 이상 40 이하의 수를 나타낸다).

[0085] (b) 성분으로서 상업적으로 입수할 수 있는 스티렌계 매크로머로는, 예를 들어 동아 합성 주식회사의 상품명, AS-6(S), AN-6(S), HS-6(S) 등을 들 수 있다.

[0086] (c) 소수성 모노머는, 인자 농도 등의 관점에서 사용된다. 소수성 모노머로는, 알킬(메트)아크릴레이트, 방향족기 함유 모노머 등을 들 수 있다.

[0087] 알킬(메트)아크릴레이트로는, 탄소수 1 이상 22 이하, 바람직하게는 탄소수 6 이상 18 이하의 알킬기를 갖는 것이 바람직하고, 예를 들어 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, (이소)프로필(메트)아크릴레이트, (이소 또는 터셔리)부틸(메트)아크릴레이트, (이소)아밀(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, (이소)옥틸(메트)아크릴레이트, (이소)데실(메트)아크릴레이트, (이소)도데실(메트)아크릴레이트, (이소)스테아릴(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0088] 또한, 본 명세서에 있어서, 「(이소 또는 터셔리)」 및 「(이소)」는, 이들 기가 존재하는 경우와 하지 않는 경우의 쌍방을 의미하고, 이들 기가 존재하지 않는 경우에는, 노르말을 나타낸다.

[0089] 방향족기 함유 모노머로는, 헤테로 원자를 포함하는 치환기를 갖고 있어도 되는, 바람직하게는 탄소수 6 이상 22 이하, 보다 바람직하게는 탄소수 6 이상 18 이하, 더 바람직하게는 탄소수 6 이상 12 이하의 방향족기를 갖는 비닐 모노머가 바람직하고, 스티렌계 모노머, 방향족기 함유 (메트)아크릴레이트가 보다 바람직하다.

[0090] 스티렌계 모노머로는 스티렌, 2-메틸스티렌, 및 디비닐벤젠이 바람직하고, 스티렌이 보다 바람직하다.

[0091] 또, 방향족기 함유 (메트)아크릴레이트로는, 벤질(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트 등이 바람직하고, 벤질(메트)아크릴레이트가 보다 바람직하다.

[0092] 소수성 모노머는, 상기 모노머 2 종류 이상을 사용해도 되고, 스티렌계 모노머와 방향족기 함유 (메트)아크릴레이트를 병용해도 된다.

[0093] 모노머 혼합물에는, 추가로, (d) 수산기 함유 모노머 (이하 「(d) 성분」이라고도 한다) 가 함유되어 있어도 된다. (d) 수산기 함유 모노머는, 분산 안정성을 높인다는 우수한 효과를 발현시키는 것이다.

[0094] (d) 성분으로는, 예를 들어 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 (n = 2 이상 30 이하, n 은 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수를 나타낸다. 이하 동일.) (메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 (n = 2 이상 30 이하) (메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜 (n = 1 이상 15 이하)·프로필렌글리콜 (n = 1 이상 15 이하)) (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜메타크릴레이트가 바람직하다.

[0095] 모노머 혼합물에는, 추가로, (e) 하기 식 (2) 로 나타내는 모노머 (이하 「(e) 성분」이라고도 한다) 가 함유되어 있어도 된다.

[0096] $CH_2=C(R^1)COO(R^2O)_pR^3$ (2)

[0097] (식 중, R^1 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 이상 5 이하의 저급 알킬기, R^2 는, 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 이상 30 이하의 2 가의 탄화수소기, R^3 은, 헤테로 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 이상 30 이하의 1 가의 탄화수소기, p 는, 평균 부가 몰수를 의미하고, 1 이상 60 이하의 수, 바람직하게는 1 이상 30 이하의 수를 나타낸다)

[0098] (e) 성분은, 잉크의 인자 농도 등을 향상시키는 효과를 갖는다.

[0099] 식 (2) 에 있어서, 헤테로 원자로는, 예를 들어 질소 원자, 산소 원자, 할로겐 원자 및 황 원자를 들 수 있다.

[0100] R^1 의 적합예로는, 메틸기, 에틸기, (이소)프로필기 등을 들 수 있다.

[0101] R^2O 기의 적합예로는, 옥시에틸렌기, 옥시(이소)프로필렌기, 옥시테트라메틸렌기, 옥시헵타메틸렌기, 옥시헥사메틸렌기 및 이들 옥시알킬렌의 2 종 이상의 조합으로 이루어지는 탄소수 2 이상 7 이하의 옥시알킬렌기를 들 수 있다.

[0102] R^3 의 적합예로는, 탄소수 1 이상 30 이하, 바람직하게는 탄소수 1 이상 20 이하의 지방족 알킬기, 방향족 고리를 갖는 탄소수 7 이상 30 이하의 알킬기 및 헤테로 고리를 갖는 탄소수 4 이상 30 이하의 알킬기를 들 수 있다.

[0103] (e) 성분의 구체예로는, 메톡시폴리에틸렌글리콜 (1 이상 30 이하 : 식 (2) 중 p 의 값을 나타낸다. 이하, 동일) (메트)아크릴레이트, 메톡시폴리테트라메틸렌글리콜 (1 이상 30 이하) (메트)아크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌글리콜 (1 이상 30 이하) (메트)아크릴레이트, 옥톡시폴리에틸렌글리콜 (1 이상 30 이하) (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 (1 이상 30 이하) (메트)아크릴레이트2-에틸헥실에테르, (이소)프로폭시폴리에틸렌글리콜 (1 이상 30 이하) (메트)아크릴레이트, 부톡시폴리에틸렌글리콜 (1 이상 30 이하) (메트)아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌글리콜 (1 이상 30 이하) (메트)아크릴레이트, 메톡시 (에틸렌글리콜·프로필렌글리콜 공중합) (1 이상 30 이하, 그 중 에틸렌글리콜 : 1 이상 29 이하) (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 옥톡시폴리에틸렌글리콜 (1 이상 30 이하) (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 (1 이상 30 이하) (메트)아크릴레이트2-에틸헥실에테르가 바람직하다.

[0104] 상업적으로 입수할 수 있는 (d), (e) 성분의 구체예로는, 신나카무라 화학 공업 주식회사의 다관능성 아크릴레이트 모노머 (NK 에스테르) M-40G, 동 90G, 동 230G, EH4E, 일본 유지 주식회사의 브렘머 시리즈, PE-90, 동 200, 동 350, PME-100, 동 200, 동 400, 동 1000, PP-500, 동 800, 동 1000, AP-150, 동 400, 동 550, 동 800, 50PEP-300, 50POEP-800B 등을 들 수 있다.

[0105] 상기 (a) ~ (e) 성분은, 각각 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0106] 수불용성 폴리머 제조 시에 있어서의, 상기 (a) ~ (e) 성분의 모노머 혼합물 중에 있어서의 함유량 (미중화량으로서의 함유량. 이하 동일) 또는 수불용성 폴리머 중에 있어서의 (a) ~ (e) 성분에서 유래하는 구성 단위의 함유량은, 얻어지는 분산체의 분산 안정성 등의 관점에서, 다음과 같다.

[0107] (a) 성분의 함유량은, 바람직하게는 2 질량% 이상, 보다 바람직하게는 3 질량% 이상이고, 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 30 질량% 이하, 더 바람직하게는 20 질량% 이하이다.

[0108] (b) 성분의 함유량은, 0 질량% 이상, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상이고, 바람직하게는 25 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이하이다.

[0109] (c) 성분의 함유량은, 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상이고, 바람직하게는 98 질량% 이하, 보다 바람직하게는 95 질량% 이하, 더 바람직하게는 90 질량% 이하이다.

[0110] (d) 성분의 함유량은, 0 질량% 이상, 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 7 질량% 이상이고, 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이하이다.

[0111] 또, (e) 성분의 함유량은, 0 질량% 이상, 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상이고, 바람직하게는 50 질량% 이하, 보다 바람직하게는 40 질량% 이하이다.

[0112] 모노머 혼합물 중에 있어서의 [(a) 성분 + (d) 성분] 의 합계 함유량은, 바람직하게는 6 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상이고, 바람직하게는 60 질량% 이하, 보다 바람직하게는 50 질량% 이하이다. [(a) 성분 + (e) 성분] 의 합계 함유량은, 바람직하게는 6 질량% 이상, 보다 바람직하게는 13 질량% 이상이고, 바람직하게는 75 질량% 이하, 보다 바람직하게는 50 질량% 이하이다. 또, [(a) 성분 + (d) 성분 + (e) 성분] 의 합계 함유량은, 바람직하게는 6 질량% 이상, 보다 바람직하게는 7 질량% 이상이고, 바람직하게는 60 질량% 이하, 보다 바람직하게는 50 질량% 이하이다.

[0113] 또, [(a) 성분/[(b) 성분 + (c) 성분]] 의 질량비는, 바람직하게는 0.01 이상, 보다 바람직하게는 0.02 이상, 더 바람직하게는 0.03 이상이고, 바람직하게는 1 이하, 보다 바람직하게는 0.67 이하, 더 바람직하게는 0.50 이하이다.

[0114] <수불용성 폴리머의 제조>

[0115] 본 발명에서 사용되는 수불용성 폴리머는, 괴상 중합법, 용액 중합법, 현탁 중합법, 유화 중합법 등의 공지된 중합법에 의해, 모노머 혼합물을 공중합시킴으로써 제조된다. 이들 중합법 중에서는, 용액 중합법이 바람직하다.

[0116] 용액 중합법에서 사용하는 용매로는 극성 유기 용매가 바람직하다. 극성 유기 용매가 물 혼화성을 갖는 경우에는, 물과 혼합하여 사용할 수도 있다. 극성 유기 용매로는, 예를 들어 탄소수 1 ~ 3 의 지방족 알코올 ; 탄소수 3 ~ 8 의 케톤류 ; 아세트산에틸 등의 에스테르류 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 또는 이들의 1 종 이상과 물의 혼합 용매가 바람직하다.

[0117] 중합 시에는, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물이나, t-부틸퍼옥시옥토에이트, 디벤조일옥사이드 등의 유기 과산화물 등의 공지된 라디칼 중합 개시제를 사용할 수 있다. 라디칼 중합 개시제의 양은, 모노머 혼합물 1 몰당, 바람직하게는 0.001 몰 이상, 보다 바람직하게는 0.01 몰 이상이고, 바람직하게는 5 몰 이하, 보다 바람직하게는 2 몰 이하이다.

[0118] 중합 시에는, 추가로 옥틸메르캅탄, 2-메르캅토에탄올 등의 메르캅탄류, 티오람디술파이드류 등의 공지된 중합 연쇄 이동제를 첨가해도 된다.

[0119] 모노머 혼합물의 중합 조건은, 사용하는 라디칼 중합 개시제, 모노머, 용매의 종류 등에 따라 상이하므로 일률적으로는 결정할 수 없다. 통상, 중합 온도는, 바람직하게는 30 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 50 ℃ 이상이고, 바람직하게는 100 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 80 ℃ 이하이다. 중합 시간은, 바람직하게는 1 시간 이상 20 시간 이하이다. 또, 중합 분위기는, 질소 가스 분위기, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기인 것이 바람직하다.

[0120] 중합 반응의 종료 후, 반응 용액으로부터 재침전, 용매 증류 제거 등의 공지된 방법에 의해, 생성한 폴리머를 단리할 수 있다. 또, 얻어진 폴리머는, 재침전을 반복하거나 막 분리, 크로마토그래프법, 추출법 등에 의해, 미반응 모노머 등을 제거해 정제할 수 있다.

[0121] 수불용성 폴리머의 중량 평균 분자량은, 잉크의 인자 농도, 안료의 분산 안정성의 관점에서, 5,000 이상이 바람직하고, 1만 이상이 보다 바람직하며, 2만 이상이 더 바람직하다. 또, 폴리머의 중량 평균 분자량은, 상기와 동일한 관점에서, 50만 이하가 바람직하고, 40만 이하가 보다 바람직하며, 30만 이하가 더 바람직하다. 또한, 수불용성 폴리머의 중량 평균 분자량은, 실시예에서 나타내는 방법에 의해 측정된다.

[0122] 상기 폴리머는, (a) 염 생성기 함유 모노머 유래의 염 생성기를 갖고 있는 경우에는 중화제에 의해 중화하여 사용한다. 중화제로는, 폴리머 중의 염 생성기의 종류에 따라, 산 또는 염기를 사용할 수 있다. 예를 들어, 염산, 아세트산, 프로피온산, 인산, 황산, 락트산, 숙신산, 글리콜산, 글루콘산, 글리세린산 등의 산, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아, 알킬아민, 알칸올아민 등의 염기를 들 수 있다.

[0123] 염 생성기의 중화도는, 염 생성기와 중화제의 양비로부터 계산하여, 10 % 이상인 것이 바람직하고, 20 % 이상이 보다 바람직하며, 50 % 이상이 더 바람직하다. 또, 200 % 이하인 것이 바람직하고, 150 % 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0124] 여기서 중화도는, 염 생성기가 아니온성기인 경우, 하기 식에 의해 구할 수 있다.

[0125] {[중화제의 양 (g)/중화제의 당량]/[폴리머의 산가 (KOHmg/g) × 폴리머의 중량 (g)/(56 × 1000)]} × 100

[0126] 염 생성기가 카티온성기인 경우는, 하기 식에 의해 구할 수 있다.

[0127] {[중화제의 질량 (g)/중화제의 당량]/[폴리머의 아민가 (HCLmg/g) × 폴리머의 질량 (g)/(36.5 × 1000)]} × 100

[0128] 산가나 아민가는, 폴리머의 구성 단위로부터, 계산으로 산출할 수 있다. 또는, 적당한 용제 (예를 들어 메틸에틸케톤) 에 폴리머를 용해해, 적정하는 방법으로도 구할 수 있다. 폴리머의 산가 또는 아민가는, 50 이상 200 이하가 바람직하고, 50 이상 150 이하가 보다 바람직하다.

[0129] 본 발명의 제조 방법은, 지르코늄 화합물을 포함하는 분산 미디어 입자를 이용하여 분산기에 의해 폴리머로 안료를 분산시켜 그 수계 잉크 중에 고체상 지르코늄 화합물을 도입하는 공정 (지르코늄 화합물 도입 공정) 을 갖고 있으면 특별히 제한은 없지만, 하기 공정 (I) ~ (V) 를 갖고, 공정 (II) 에서 지르코늄 화합물 도입 공정을 실시하는 것이 바람직하다.

[0130] 공정 (I) : 폴리머, 유기 용매, 안료, 및 물을 함유하는 혼합물을 얻는 공정

[0131] 공정 (II) : 공정 (I) 에서 얻어진 혼합물을, 지르코늄 화합물을 포함하는 분산 미디어 입자를 이용하여 분산 처리해, 안료를 함유하는 폴리머 입자의 분산체를 얻는 공정

[0132] 공정 (III) : 공정 (II) 에서 얻어진 안료를 함유하는 폴리머 입자의 분산체로부터 유기 용매를 제거해, 안료를 함유하는 폴리머 입자의 수분산체를 얻는 공정

[0133] 공정 (IV) : 공정 (III) 에서 얻어진 수분산체로부터, 조대 입자를 제거해, 잉크젯 기록용 수분산체를 얻는 공정

[0134] 공정 (V) : 공정 (IV) 에서 얻어진 수분산체를 이용하여, 잉크젯 기록용 수계 잉크를 조제하는 공정

[0135] 이하, 각 공정에 대해 설명한다.

[0136] (안료를 함유하는 폴리머 입자의 분산체의 제조)

[0137] 본 발명에 있어서, 폴리머 입자는, 안료를 안정적으로 분산시키기 위해서, 안료를 함유하는 폴리머 입자의 형태로 사용된다. 안료를 함유하는 폴리머 입자의 분산체의 제조 방법에 특별히 제한은 없지만, 다음의 공정 (I) ~ (II) 를 갖는 방법에 의하면, 효율적으로 제조할 수 있다.

[0138] 공정 (I) : 폴리머, 유기 용매, 안료, 및 물을 함유하는 혼합물을 얻는 공정

[0139] 공정 (II) : 공정 (I) 에서 얻어진 혼합물을, 지르코늄 화합물을 포함하는 분산 미디어 입자를 이용하여 분산 처리해, 안료를 함유하는 폴리머 입자의 분산체를 얻는 공정

[0140] 공정 (II) 에 있어서, 지르코늄 화합물을 포함하는 분산 미디어 입자를 이용하여 분산기에 의해 폴리머로 안료를 분산시킴으로써, 수계 잉크 중에 고체상 지르코늄 화합물이 도입된다.

[0141] 공정 (I) 에서는, 먼저, 상기 폴리머를 유기 용매에 용해시키고, 다음으로 안료, 물, 및 필요에 따라 중화제,

계면활성제 등을, 얻어진 유기 용매 용액에 첨가해 혼합하여, 수중유형의 분산체를 얻는 방법이 바람직하다. 혼합물 중, 안료는, 5 질량% 이상이 바람직하고, 10 질량% 이상이 보다 바람직하며, 또 50 질량% 이하가 바람직하고, 40 질량% 이하가 보다 바람직하다. 유기 용매는, 10 질량% 이상이 바람직하고, 또, 40 질량% 이하가 바람직하고, 30 질량% 이하가 보다 바람직하다. 폴리머는, 2 질량% 이상이 바람직하고, 3 질량% 이상이 보다 바람직하고, 또 40 질량% 이하가 바람직하고, 20 질량% 이하가 보다 바람직하다. 물은, 40 질량% 이상이 바람직하고, 50 질량% 이상이 보다 바람직하고, 또 80 질량% 이하가 바람직하다.

[0142] 폴리머가 염 생성기를 갖는 경우, 중화제를 사용하는 것이 바람직하지만, 중화도에는 특별히 한정이 없다. 통상, 최종적으로 얻어지는 분산체의 액성이 중성, 예를 들어 pH 가 4.5 이상 10 이하인 것이 바람직하다. 상기 폴리머의 요망되는 중화도에 따라, pH 를 결정할 수도 있다. 중화제로는, 상기의 것을 들 수 있다. 또, 폴리머를 미리 중화시켜 두어도 된다.

[0143] 유기 용매로는, 에탄올, 이소프로판올, 이소부탄올 등의 알코올계 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디에틸케톤 등의 케톤계 용매 및 디부틸에테르, 테트라하이드로푸란, 디옥산 등의 에테르계 용매를 들 수 있다. 유기 용매는, 물 100 g 에 대한 용해량이 20 ℃ 에 있어서, 5 g 이상이 바람직하고, 10 g 이상이 보다 바람직하며, 또 바람직하게는 80 g 이하, 보다 바람직하게는 50 g 이하인 것이고, 특히 메틸에틸케톤 및 메틸이소부틸케톤에서 선택되는 1 종 이상이 바람직하다.

[0144] 유기 용매의 비점은, 1 기압에서, 50 ℃ 이상이 바람직하고, 60 ℃ 이상이 보다 바람직하다. 또, 90 ℃ 이하가 바람직하고, 80 ℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0145] 상기 공정 (II) 에 있어서의 혼합물의 분산 방법에 대해서는, 특별히 제한은 없다. 단, 공정 (II) 에 있어서 수계 잉크 중에 고체상 지르코늄 화합물을 도입하는 공정을 실시하기 위해서, 지르코늄 화합물을 포함하는 분산 미디어 입자를 사용한다. 따라서, 본 분산만으로 폴리머 입자의 평균 입자경을 원하는 입자경이 될 때까지 미립화할 수도 있지만, 예비 분산시킨 후, 추가로 전단응력을 가해 본 분산을 실시해, 폴리머 입자의 평균 입자경을 원하는 값으로 하도록 제어하는 것이 바람직하다.

[0146] 본 분산의 전단응력을 주는 수단으로는, 예를 들어 롤 밀, 니더, 익스트루더 등의 혼련기, 샌드 밀, 비즈 밀 등의 미디어를 사용한 분산기, 챔버식 고압 호모게나이저 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 효율적으로 소입경화하는 관점에서, 분산 미디어 입자를 사용한 분산기에 의해 습식 분쇄하는 방법이 바람직하다. 추가로 필요에 따라 습식 분쇄한 후, 고압 호모게나이저 등을 이용하여 고압 분산 방식으로 분산하는 방법을 채택할 수도 있다.

[0147] 분산 미디어 입자의 재질은, 수계 잉크 중에 고체상 지르코늄 화합물을 도입하는 관점에서, 지르코늄 화합물을 포함하는 것이고, 전술한 지르코늄 화합물을 포함하는 분산 미디어 입자가 바람직하다. 고체상 지르코늄 화합물을 수계 잉크 중에 도입할 때에 사용되는 분산 미디어 입자는, 사용에 의해 어느 정도 마모된 것이 바람직하고, 바람직한 마모도는 상기와 동일하다. 분산 미디어 입자의 입경은, 효율적으로 소입경화하는 관점에서, 바람직하게는 10 ㎛ 이상, 500 ㎛ 이하이고, 보다 바람직하게는 10 ㎛ 이상, 200 ㎛ 이하이다.

[0148] 습식 분쇄 분산에 있어서의, 분산 미디어 입자/분산액 (안료, 폴리머, 물, 유기 용매 등의, 분산액을 구성하는 전체 성분을 포함한다) 의 질량비는, 바람직하게는 0.3 이상, 보다 바람직하게는 1.0 이상, 더 바람직하게는 3.0 이상이고, 그리고, 바람직하게는 15 이하, 보다 바람직하게는 12 이하이다. 또 분산기 중의 분산 미디어 입자의 충전율은, 효율적으로 소입경화하는 관점, 및 수계 잉크 중에 고체상 지르코늄 화합물을 도입하는 관점에서, 바람직하게는 50 % 이상, 보다 바람직하게는 70 % 이상이고, 바람직하게는 95 % 이하, 보다 바람직하게는 90 % 이하이다.

[0149] 분산 미디어 입자를 사용하는 분산기의 주속 (周速) 에 대해서는, 교반 날개를 갖는 경우에는, 교반 날개의 외주의 속도이고, 본 발명에 있어서는, 바람직하게는 3 m/sec 이상, 보다 바람직하게는 5 m/sec 이상이고, 바람직하게는 30 m/sec 이하, 보다 바람직하게는 25 m/sec 이하이다. 교반 날개를 갖지 않는 경우에는, 용기의 회전 속도이고, 본 발명에 있어서는, 바람직하게는 0.1 m/sec 이상, 1 m/sec 이하의 속도이다.

[0150] 또, 분산 시간은, 1 시간 이상이 바람직하고, 1.5 시간 이상이 보다 바람직하며, 또 15 시간 이하가 바람직하고, 10 시간 이하가 보다 바람직하다. 분산 시의 온도는, 동일한 관점에서, 0 ℃ 이상이 바람직하고, 5 ℃ 이상이 보다 바람직하며, 또 60 ℃ 이하가 바람직하고, 30 ℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0151] 상기 공정 (II) 에서, 안료를 함유하는 폴리머 입자의 분산체 (원액 분산체) 를 얻을 수 있다. 분산체 중의 고형분 농도는, 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상이고, 바람직하게는 25 질량%

미만, 보다 바람직하게는 20 질량% 이하이다.

[0152] (잉크젯 기록용 수분산체의 제조)

[0153] 상기와 같이 해 얻어진 원액 분산체를, 바람직하게는 하기 공정 (III) ~ (IV) 에 적용함으로써, 수계 잉크에 사용되는 잉크젯 기록용 수분산체를 얻을 수 있다.

[0154] 공정 (III) : 공정 (II) 에서 얻어진 안료를 함유하는 폴리머 입자의 분산체로부터 유기 용매를 제거해, 안료를 함유하는 폴리머 입자의 수분산체를 얻는 공정

[0155] 공정 (IV) : 공정 (III) 에서 얻어진 수분산체로부터, 조대 입자를 제거해, 잉크젯 기록용 수분산체를 얻는 공정

[0156] 공정 (III) 에서는, 공정 (II) 에서 얻어진 안료를 함유하는 폴리머 입자의 분산체 (원액 분산체) 로부터 상기 유기 용매를 제거해, 안료를 함유하는 폴리머 입자의 수분산체를 얻는다. 유기 용매의 제거 방법에 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 가열 내지 감압하에서 유기 용매나 물을 증류 제거해 농축하는 방법, 원심분리에 의해 안료를 함유하는 폴리머 입자를 침강시켜 농축하는 방법, 진공 건조법, 동결 건조법 또는 이들의 조합 등을 들 수 있다.

[0157] 또, 불량 입자를 제거하는 관점에서, 유기 용매 뿐만 아니라, 일부의 물을 제거하는 것이, 효율적으로 불량 입자를 제거할 수 있기 때문에 바람직하다. 예를 들어, 먼저, 유기 용매를 제거한 후, 얻어진 안료를 함유하는 폴리머 입자의 수분산체를 더 농축해도 된다.

[0158] 제거하는 물의 양은, 공정 (III) 에서 얻어지는 안료를 함유하는 폴리머 입자의 수분산체를 100 질량부로 하면, 10 질량부 이상이 바람직하고, 50 질량부 이상이 보다 바람직하며, 또 500 질량부 이하가 바람직하고, 400 질량부 이하가 보다 바람직하다.

[0159] 농축할 때의 온도는 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 50 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 55 ℃ 이상이고, 바람직하게는 90 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 85 ℃ 이하이다. 온도는, 유기 용매를 증류 제거하는 관점에서 유기 용매의 비점 이상이 바람직하다. 농축 시의 압력은 특별히 제한은 없고, 상압, 감압 또는 가압하에서 실시할 수 있고, 유기 용매를 증류 제거하는 관점에서 감압하가 바람직하다. 처리 시간은, 온도, 압력에 따라 상이하지만, 바람직하게는 0.5 시간 이상, 보다 바람직하게는 1 시간 이상이고, 바람직하게는 10 시간 이하이다.

[0160] 농축은, 불량 입자를 제거하는 관점에서, 원액 분산체의 고형분 농도가, 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 바람직하게는 12 질량% 이상, 더 바람직하게는 15 질량% 이상이고, 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 35 질량% 이하의 수분산체가 되도록 실시한다. 이 농축 조작에 의해, 불안정한 입자가 응집하여 조대 입자가 된다고 생각된다.

[0161] 또, 불량 입자를 제거하는 관점에서, 원액 분산체의 고형분 농도와 공정 (III) 에서 얻어지는 안료를 함유하는 폴리머 입자의 수분산체의 고형분 농도의 차는, 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 7 질량% 이상이고, 바람직하게는 25 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이하, 더 바람직하게는 15 질량% 이하이다.

[0162] 또한, 조대 입자를 제거하기 쉽게 하는 관점에서, 공정 (IV) 전에, 상기와 같이 해 얻어진 농축된 수분산체에 수계 매체를 첨가해 희석하여, 고형분 농도를 조정해도 된다. 수계 매체란, 물을 주성분으로 하는 것이고, 물인 것이 보다 바람직하다.

[0163] 공정 (IV) 에서는, 공정 (III) 에서 얻어진 수분산체로부터, 조대 입자를 제거해, 잉크젯 기록용 수분산체를 얻는다.

[0164] 조대 입자를 제거하는 방법으로서, 예를 들어 투석, 한외 여과 등의 막 처리, 원심분리 처리, 겔 여과 처리 등의 방법이 있고, 이들 방법 중에서는, 효율과 비용의 관점에서, 원심분리 처리가 바람직하다. 또한, 어느 방법에 있어서도 고체상 지르코니아 화합물을 수분산체 중에 잔류시키는 조건으로 실시한다.

[0165] 원심분리하는 경우에는, 수분산체를 희석 후, 얻어진 수분산체를 원심분리해, 상청액과 고형분으로 분리하고, 상청액을 수분산체로서 취출해, 잉크젯 기록용 수분산체로 한다.

[0166] 이로써, 안료 입자나 안료에 폴리머가 충분히 흡착되지 않아 안료의 대부분이 노출되어 있는 불안정한 폴리머 미립자가 응집하여 형성된 조대 입자가 제거되고, 그 결과, 얻어지는 수분산체의 필터 여과성을 대폭 개선할 수

있다.

[0167] 원심분리 시의 원심 가속도는, 원액 분산체에 함유되어 있는 필터 여과성이나 분산 안정성을 저해하는 성분, 예를 들어 안료를 함유하는 입경이 큰 폴리머 입자나, 폴리머 중에 함유되어 있지 않은 소입경의 안료 입자나, 안료에 흡착되지 않고 부유하고 있는 폴리머 미립자 등의 함유량을 저감시키는 관점에서, 바람직하게는 500 G 이상, 보다 바람직하게는 1000 G 이상이다. 또, 원심 가속도는, 고형 분의 손실을 억제해 생산율을 높임과 함께, 원심분리기의 내구성을 높이는 관점에서, 바람직하게는 5000 G 이하, 보다 바람직하게는 3000 G 이하이다.

[0168] 여기서, 원심 가속도는, 하기 식에 의해 정의되고, 상대 원심 가속도로 표기되는 경우가 많다.

[0169] 원심 가속도 $[m/s^2] = N^2 \pi^2 r/900$

[0170] (식 중, N 은 회전수 (rpm), r 은 회전 반경 (m), π 는 원주율을 나타낸다)

[0171] 상대 원심 가속도 $[G] = N^2 \pi^2 r/900/9.8$

[0172] 원심분리 시의 원심 가속도와 원심분리 시간의 곱은, 고형분을 충분히 분리하고, 원심분리를 정지한 후에 고형분과 상청액이 재혼합하는 것을 방지하는 관점에서, 바람직하게는 200 G·h 이상, 보다 바람직하게는 300 G·h 이상이고, 또 처리 시간의 단축 및 원심분리기의 내구성의 관점, 그리고 고체상 지르코니아 화합물을 수분산체 중에 잔류시키는 관점에서, 바람직하게는 2000 G·h 이하, 보다 바람직하게는 1000 G·h 이하이다.

[0173] 원심분리의 시간에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 효율적으로 입자경이 큰 입자를 제거한다는 관점에서, 10 분 이상이 바람직하고, 15 분 이상이 보다 바람직하며, 또 고체상 지르코니아 화합물을 수분산체 중에 잔류시키는 관점에서, 60 분 이하가 바람직하고, 30 분 이하가 보다 바람직하다.

[0174] 사용할 수 있는 원심분리기에 특별히 제한은 없지만, 일본 공개특허공보 2003-93811호, 일본 공개특허공보 2005-194325호 등에 기재된 바스켓형 원심분리기가 바람직하다.

[0175] 바스켓형 원심분리기의 바스켓 타입에도 특별히 제한은 없다. 일반적으로, 원심침강기나 원심여과·탈수기가 알려져 있지만, 원심침강기가 바람직하다 [예를 들어, 화학 공학회편 「화학 장치 편람」, 개정 2판 제2쇄, 마루젠 (주), 평성 8년 4월 5일, 798 페이지 참조].

[0176] 원심침강기로는, 예를 들어 원심침강관형, 원통형, 분리판형, 바스켓형, 스크루디캔터형 등의 원심침강기를 들 수 있지만, 그들 중에서는, 세정 등의 조작성의 관점에서, 바스켓형 원심침강기가 바람직하다. 그 중에서는, 상청액을 효율적으로 취출하는 관점에서, 스키밍 기능을 구비하고 있는 것이 바람직하다.

[0177] 이러한 무공벽 바스켓형 원심분리기로는, 예를 들어 주식회사 칸사이 원심분리기계 제작소 제조의 KBS 형, 타나베윌테크 주식회사 제조의 S 형의 원심분리기 등을 들 수 있다.

[0178] 원심분리기의 운전 방법에도 특별히 제한은 없다. (i) 원액 분산체를 공급하면서 분리액층을 취출하는 연속식, 및 (ii) 원액 분산체를 공급한 후, 분리액층이 형성된 시점에서 그 액층을 취출하는 배치식의 어느 운전 방법이어도 된다.

[0179] 원심분리 후, 취출한 상청액을 그대로 잉크젯 기록용 수분산체로서 사용해도 되고, 필요에 따라, 추가로 물을 첨가해도 된다.

[0180] 상기 수분산체의 표면장력 (20 ℃) 은, 바람직하게는 30 N/m 이상, 보다 바람직하게는 35 mN/m 이상이고, 바람직하게는 65 mN/m 이하, 보다 바람직하게는 60 mN/m 이하이다.

[0181] 또, 상기 수분산체의 10 질량% 의 점도 (20 ℃) 는, 수계 잉크로 했을 때에 바람직한 점도로 하기 위해서, 2 mPa·s 이상이 바람직하고, 또 6 mPa·s 이하가 바람직하고, 5 mPa·s 이하가 보다 바람직하다.

[0182] 상기 수분산체 중의 물의 함유량은, 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 바람직하게는 40 질량% 이상이고, 바람직하게는 90 질량% 이하, 보다 바람직하게는 80 질량% 이하이다.

[0183] 또, 상기 수분산체에 있어서의, 안료를 함유하는 폴리머 입자의 평균 입경은, 분산 안정성 및 화질의 관점에서, 바람직하게는 40 ㎚ 이상, 보다 바람직하게는 50 ㎚ 이상, 더 바람직하게는 60 ㎚ 이상이고, 바람직하게는 300 ㎚ 이하, 보다 바람직하게는 200 ㎚ 이하, 더 바람직하게는 150 ㎚ 이하이다.

[0184] (잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조)

[0185] 공정 (V) 는, 공정 (IV) 에서 얻어진 수분산체를 이용하여, 잉크젯 기록용 수계 잉크를 조제하는 공정이다.

[0186] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 잉크젯 기록용 수계 잉크는, 상기와 같이 해 얻어진 잉크젯 기록용 수분산체를 포함하는 것이다. 잉크젯 기록용 수계 잉크를 조제하는 방법으로는, 이 잉크젯 기록용 수분산체에, 추가로, 잉크에 통상 사용되는 습윤제, 침투제, 분산제, 점도 조정제, 소포제, 방미제, 방청제 등을 첨가하는 방법, 및 추가로 필터 등에 의한 여과를 실시하는 방법을 들 수 있다.

[0187] 수계 잉크는, 상기 첨가제를 첨가한 후에, 추가로 필터 등에 의한 여과를 실시하는 것이 바람직하다. 필터의 공경은, 입경이 큰 지르코늄 화합물 등의 혼입을 방지하는 관점에서, 바람직하게는 2.0 ㎛ 이하, 보다 바람직하게는 1.5 ㎛ 이하, 더 바람직하게는 1.2 ㎛ 이하이고, 여과성의 관점에서, 바람직하게는 0.05 ㎛ 이상, 보다 바람직하게는 0.1 ㎛ 이상이다. 또한 전술한 바와 같이, 본 발명에 있어서, 수계 잉크 중에 포함되는 고체상 지르코늄 화합물의 입경은, 그 수계 잉크의 여과 시에 사용한 필터의 공경 이하라고 간주할 수 있다. 구체적으로는, 지르코늄 화합물은 공경 1.2 ㎛ 의 필터를 통과하는 입경인 것이 바람직하다.

[0188] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 잉크젯 기록용 수계 잉크 중의 바람직한 물의 함유량, 및 안료를 함유하는 폴리머 입자의 바람직한 평균 입경은, 상기 수분산체와 동일하다. 또, 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 잉크젯 기록용 수계 잉크는 고체의 지르코늄 화합물을 함유하고, 그 잉크 중의 지르코늄 농도는 전술한 바와 같다.

[0189] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 수계 잉크의 표면장력 (25 ℃) 은, 잉크 노즐로부터의 양호한 토출성을 확보하는 관점에서, 바람직하게는 20 mN/m 이상, 보다 바람직하게는 25 mN/m 이상이고, 바람직하게는 35 mN/m 이하이다.

[0190] 또, 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 수계 잉크의 점도 (20 ℃) 는, 양호한 토출성을 유지하기 위해서, 바람직하게는 2 mPa·s 이상, 보다 바람직하게는 2.5 mPa·s 이상이고, 바람직하게는 12 mPa·s 이하, 보다 바람직하게는 10 mPa·s 이하이다.

[0191] (화상 형성 방법, 잉크젯 기록용 수계 잉크의 보존 방법, 부식 방지 방법)

[0192] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 잉크젯 기록용 수계 잉크는, 프린트 헤드를 갖고 또한 그 프린트 헤드 내의 재질이 무기 재료인 잉크젯 프린터에서 사용하여 화상을 형성할 수 있다. 프린트 헤드 내의 재질인 무기 재료로는, 부식 억제 효과를 발휘하는 점에서, 바람직하게는 세라믹스, 보다 바람직하게는 규소 함유 화합물을 포함하는 세라믹스이고, 더 바람직하게는 질화규소를 포함하는 세라믹스이다.

[0193] 또, 프린트 헤드 내에 한정하지 않고, 저장 용기나 잉크젯 프린터의 잉크와 접촉하는 부위에 세라믹스 등의 무기 재료가 사용되는 경우에는, 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 잉크젯 기록용 수계 잉크에 의해 부식 방지 효과가 발휘된다. 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 잉크젯 기록용 수계 잉크는 분산 안정성도 우수해, 보존에도 적합한 것이다. 따라서 본 발명의 제조 방법으로 얻어진 수계 잉크는, 무기 재료, 바람직하게는 질화규소를 포함하는 무기 재료로 구성되는 장치 내에 보존하는 잉크젯 기록용 수계 잉크의 보존 방법, 그리고 그 무기 재료의 부식 방지 방법에 사용할 수 있다.

[0194] 상기 서술한 실시형태에 관해, 본 발명은 이하의 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법, 화상 형성 방법, 보존 방법, 부식 방지 방법, 및 화상 형성에 대한 사용을 개시한다.

[0195] <1>

[0196] 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법으로서, 그 제조 방법은, 지르코늄 화합물을 포함하는 분산 미디어 입자를 이용하여 분산기에 의해 폴리머로 안료를 분산시켜 그 수계 잉크 중에 고체상 지르코늄 화합물을 도입하는 공정을 갖고, 그 수계 잉크는, 안료를 함유하는 폴리머 입자 및 고체상 지르코늄 화합물을 포함하고, 그 수계 잉크 중의 지르코늄 화합물의 함유량이 지르코늄 농도 환산으로 2 ppm 이상, 바람직하게는 3 ppm 이상, 보다 바람직하게는 5 ppm 이상, 더 바람직하게는 10 ppm 이상, 보다 더 바람직하게는 20 ppm 이상, 보다 더 바람직하게는 40 ppm 이상이고, 200 ppm 이하, 바람직하게는 170 ppm 이하, 보다 바람직하게는 150 ppm 이하, 더 바람직하게는 80 ppm 이하, 보다 더 바람직하게는 60 ppm 이하인, 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

[0197] <2>

[0198] 하기 공정 (I) ~ (V) 를 갖고, 공정 (II) 에서 상기 수계 잉크 중에 고체상 지르코늄 화합물을 도입하는 공정을 실시하는, 상기 <1> 에 기재된 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

[0199] 공정 (I) : 폴리머, 유기 용매, 안료, 및 물을 함유하는 혼합물을 얻는 공정

[0200] 공정 (II) : 공정 (I) 에서 얻어진 혼합물을, 지르코늄 화합물을 포함하는 분산 미디어 입자를 이용하여 분산 처리해, 안료를 함유하는 폴리머 입자의 분산체를 얻는 공정

[0201] 공정 (III) : 공정 (II) 에서 얻어진 안료를 함유하는 폴리머 입자의 분산체로부터 유기 용매를 제거해, 안료를 함유하는 폴리머 입자의 수분산체를 얻는 공정

[0202] 공정 (IV) : 공정 (III) 에서 얻어진 수분산체로부터, 조대 입자를 제거해, 잉크젯 기록용 수분산체를 얻는 공정

[0203] 공정 (V) : 공정 (IV) 에서 얻어진 수분산체를 이용하여, 잉크젯 기록용 수계 잉크를 조제하는 공정

[0204] <3>

[0205] 폴리머가 25 ℃ 의 물 100 g 에 용해시켰을 때에, 그 용해량이 10 g 이하, 바람직하게는 5 g 이하, 보다 바람직하게는 1 g 이하인 수불용성 폴리머인, 상기 <1> 또는 <2> 에 기재된 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

[0206] <4>

[0207] 수불용성 폴리머가, 비닐계 폴리머, 폴리에스테르, 및 폴리우레탄에서 선택되는 1 종 이상, 바람직하게는 비닐 단량체의 부가 중합에 의해 얻어지는 비닐계 폴리머인, 상기 <3> 에 기재된 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

[0208] <5>

[0209] 수불용성 폴리머가, (메트)아크릴산에스테르 유래의 구성 단위를 갖는 비닐계 폴리머인, 상기 <3> 또는 <4> 에 기재된 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

[0210] <6>

[0211] 수불용성 폴리머의 중량 평균 분자량이 5,000 이상, 바람직하게는 1만 이상, 보다 바람직하게는 2만 이상이고, 50만 이하, 바람직하게는 40만 이하, 보다 바람직하게는 30만 이하인, 상기 <3> ~ <5> 중 어느 하나에 기재된 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

[0212] <7>

[0213] 유기 용매의 비점이, 1 기압에서, 50 ℃ 이상, 바람직하게는 60 ℃ 이상이고, 90 ℃ 이하, 바람직하게는 80 ℃ 이하인, 상기 <2> ~ <6> 중 어느 하나에 기재된 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

[0214] <8>

[0215] 지르코늄 화합물이 지르코늄, 지르코니아, 지르콘, 및 이들 화합물과 희토류 산화물의 고용체에서 선택되는 1 종 이상, 바람직하게는 지르코니아 및 지르콘에서 선택되는 1 종 이상, 보다 바람직하게는 지르코니아인, 상기 <1> ~ <7> 중 어느 하나에 기재된 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

[0216] <9>

[0217] 공정 (II) 에 있어서, 분산 미디어 입자/분산액 (안료, 폴리머, 물, 유기 용매 등의, 분산액을 구성하는 전체 성분을 포함한다) 의 질량비가, 0.3 이상, 바람직하게는 1.0 이상, 보다 바람직하게는 3.0 이상이고, 15 이하, 바람직하게는 12 이하인, 상기 <2> ~ <8> 중 어느 하나에 기재된 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

[0218] <10>

[0219] 공정 (IV) 에 있어서, 조대 입자를 제거하는 방법이, 막 처리, 원심분리 처리, 또는 겔 여과 처리이고, 바람직하게는 원심분리 처리인, 상기 <2> ~ <9> 중 어느 하나에 기재된 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

[0220] <11>

[0221] 수계 잉크 중의 고체상 지르코늄 화합물의 입경이 공경 1.2 ㎛ 의 필터를 통과하는 입경인, 상기 <1> ~ <10> 중 어느 하나에 기재된 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

[0222] <12>

[0223] 수계 잉크가, 프린트 헤드를 갖고 또한 그 프린트 헤드 내의 재질이 무기 재료, 바람직하게는 세라믹스, 보다 바람직하게는 규소 함유 화합물을 포함하는 세라믹스인 잉크젯 프린터에 사용되는, 상기 <1> ~ <11> 중 어느 하나에 기재된 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

[0224] <13>

[0225] 무기 재료가 질화규소를 포함하고, 바람직하게는 질화규소를 포함하는 세라믹스인, 상기 <12> 에 기재된 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

[0226] <14>

[0227] 안료를 함유하는 폴리머 입자의 평균 입경이, 40 ㎚ 이상, 바람직하게는 50 ㎚ 이상, 보다 바람직하게는 60 ㎚ 이상이고, 300 ㎚ 이하, 바람직하게는 200 ㎚ 이하, 보다 바람직하게는 150 ㎚ 이하인, 상기 <1> ~ <13> 중 어느 하나에 기재된 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

[0228] <15>

[0229] 분산 미디어 입자의 사용 이력이, 분산 미디어 입자를 분산기에 충전해 가동시킨 정미의 적산 동력이 1500 kwh/kg 이상, 바람직하게는 1750 kwh/kg 이상, 보다 바람직하게는 1900 kwh/kg 이상, 더 바람직하게는 2100 kwh/kg 이상의 것이고, 10000 kwh/kg 이하, 바람직하게는 5000 kwh/kg 이하, 보다 바람직하게는 3000 kwh/kg 이하의 것인, 상기 <1> ~ <14> 중 어느 하나에 기재된 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

[0230] <16>

[0231] 공정 (II) 에 있어서, 분산기 중의 분산 미디어 입자의 충전율이 50 % 이상, 바람직하게는 70 % 이상이고, 95 % 이하, 바람직하게는 90 % 이하인, 상기 <2> ~ <15> 중 어느 하나에 기재된 잉크젯 기록용 수계 잉크의 제조 방법.

[0232] <17>

[0233] 상기 <1> ~ <16> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법으로 얻어진 잉크젯 기록용 수계 잉크를, 프린트 헤드를 갖고 또한 그 프린트 헤드 내의 재질이 무기 재료, 바람직하게는 세라믹스, 보다 바람직하게는 규소 함유 화합물을 포함하는 세라믹스인 잉크젯 프린터에서 이용하여 화상을 형성하는, 화상 형성 방법.

[0234] <18>

[0235] 상기 <1> ~ <16> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법으로 얻어진 잉크젯 기록용 수계 잉크를, 무기 재료, 바람직하게는 세라믹스, 보다 바람직하게는 규소 함유 화합물을 포함하는 세라믹스로 구성되는 장치 내에 보존하는, 잉크젯 기록용 수계 잉크의 보존 방법.

[0236] <19>

[0237] 상기 <1> ~ <16> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법으로 얻어진 잉크젯 기록용 수계 잉크를 사용하는, 무기 재료, 바람직하게는 세라믹스, 보다 바람직하게는 규소 함유 화합물을 포함하는 세라믹스의 부식 방지 방법.

[0238] <20>

[0239] 무기 재료가 질화규소를 포함하고, 바람직하게는 질화규소를 포함하는 세라믹스인, 상기 <17> ~ <19> 중 어느 하나에 기재된 방법.

[0240] <21>

[0241] 상기 <1> ~ <16> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법으로 얻어진 잉크젯 기록용 수계 잉크의, 잉크젯 방식에 의한 화상 형성에의 사용.

[0242] 실시예

[0243] 이하의 제조예, 실시예 및 비교예에 있어서, 「부」 및 「%」는 특기하지 않는 한 「질량부」 및 「질량%」이다. 또한, 폴리머의 중량 평균 분자량, 폴리머 입자의 평균 입경, 고형분 농도의 측정 방법, 및 잉크의 평가 방법은 이하와 같다.

[0244] (1) 폴리머의 중량 평균 분자량의 측정

[0245] (1-1) 수불용성 폴리머

[0246] 수불용성 폴리머의 중량 평균 분자량의 측정에서는, 용매로서, 60 mmol/ℓ 의 인산과 50 mmol/ℓ 의 리튬브로마이드를 함유하는 N,N-디메틸포름아미드를 사용한 겔 크로마토그래피법에 의해, 표준 물질로서, 중량 평균 분자량이 이미 알려진 단분산 폴리스티렌을 이용하여 측정하였다. 사용 칼럼 : 토소 주식회사 제조 「TSK-GEL α-M」 × 2 개, 본체 : 토소 주식회사 제조 「HLC-8120GPC」, 유속 : 1 ml/min 을 사용하였다.

[0247] (1-2) 수용성 폴리머

[0248] 수용성 폴리머의 중량 평균 분자량의 측정에서는, 용매로서, 1 mmol/ℓ 의 디메틸라우릴아민을 함유하는 염화메틸을 사용한 겔 크로마토그래피법에 의해, 표준 물질로서, 중량 평균 분자량이 이미 알려진 단분산 폴리스티렌을 이용하여 측정하였다. 사용 칼럼 : Shodex 「K-804L」× 2 개, 유속 : 1 ml/min 을 사용하였다.

[0249] (2) 안료를 함유하는 폴리머 입자의 수분산체의 고형분 농도의 측정

[0250] 30 ml 의 플라스틱 용기 (주식회사 나카지마 벤사쿠 상점, 플라스틱 용기 3-30) 에 데시케이터 중에서 항량화한 황산나트륨 10.0 g 을 칭량해 취하고, 거기에 샘플 약 1.0 g 을 첨가해, 혼합시킨 후, 정확하게 칭량하고, 105 ℃ 에서 2 시간 유지해, 휘발분을 제거하고, 추가로 데시케이터 내에서 15 분간 방치해, 질량을 측정하였다. 휘발분 제거 후의 샘플의 질량을 고형분으로 하고, 첨가한 샘플의 질량으로 나누어 고형분 농도로 하였다.

[0251] (3) 안료를 함유하는 폴리머 입자의 평균 입경의 측정

[0252] 레이저 입자 해석 시스템 (오오츠카 전자 주식회사, 제품번호 : ELS-8000, 큐물란트 해석) 을 이용하여 측정하였다. 측정하는 입자의 농도를, 약 5 × 10^{-3} 질량% 가 되도록 물로 희석한 분산액을 사용하였다. 측정 조건은, 온도 25 ℃, 입사광과 검출기의 각도 90° , 적산 횟수 100 회이고, 분산 용매의 굴절률로서 물의 굴절률 (1.333) 을 입력하였다.

[0253] (4) 잉크젯 기록용 수계 잉크 중의 지르코늄 화합물 함유량의 측정

[0254] 각 실시예, 비교예에서 얻어진 수계 잉크 중의 지르코늄 농도를 ICP (유도 결합 플라스마) 발광 분석 ((주) 호리바 제작소 제조 「ULTRAC JY238」, 검출 하한값 : 1 mg/kg) 에 의해 측정하고, 수계 잉크 1 kg 당의, 지르코늄 농도 환산의 함유량을 산출하였다.

[0255] (5) 수계 잉크 중의 고체상 지르코늄 화합물 유무의 판정

[0256] 각 실시예, 비교예에서 얻어진 수계 잉크를, 무공벽 바스켓형 원심분리기 (히타치 공기 주식회사 제조 「himac CR7」, 반경 11.2 cm, 용량 1,000 ml) 에 800 ml 충전하고, 20 ℃ 설정하, 회전수 2300 rpm (1500 G) 으로 10 분간 원심분리를 실시하였다. 원심분리 후의, 원심관 상부로부터 2 cm 부분의 상청액과, 원심관 저부로부터 2 cm 부분의 액에 대해, 각각 상기 (4) 와 동일하게 ICP 측정을 실시하고, 양자의 지르코늄 농도의 차가 20 % 이상인 경우에, 잉크 중에 고체상 지르코늄 화합물이 함유되어 있다고 판정하였다.

[0257] (6) 부식성 평가

[0258] 각 실시예, 비교예에서 얻어진 수계 잉크를 용량 30 ml 의 플라스틱 용기 (주식회사 나카지마 벤사쿠 상점, 플라스틱 용기 3-30) 에 20 ml 충전하였다. 여기에 2 cm × 2 cm 의 SiO_2 기판에 질화규소막을 코팅한 시험편을 70 ℃ 의 환경하에서 침지시켰다. 침지 2 일 후에 시험편을 꺼내고, 부착된 잉크를 물로 씻어낸 후, 엘립소미터로 질화규소막의 막두께를 측정해, 부식에 의해 감소한 질화규소막의 막두께를 산출하였다. 막두께 측정 후, 바로 시험편을 수계 잉크 중에 재차 침지시켜, 침지 7 일 후에 꺼내고, 동일한 조작으로 감소한 질화규소막의 막두께를 산출하였다.

[0259] 질화규소막의 막두께 감소량이 작을수록, 부식이 적고, 양호한 결과인 것을 나타낸다.

[0260] (7) 분산 안정성의 평가

[0261] 각 실시예, 비교예에서 얻어진 수계 잉크를 밀폐 용기 내에서, 60 ℃ 항온실하에서 보존 시험을 실시하였다. 2 주일 후에 꺼내고, 평균 입경을 측정하는 것으로, 초기부터의 입경 변화성을 관찰하고, 하기 식에 의해 평균 입경 변화율을 산출 (소수점 이하는 버림) 하고, 분산 안정성을 평가하였다. 값이 100 % 에 가까울수록 분산 안정성이 우수한 것을 나타낸다.

[0262] [평가 기준]

[0263] 평균 입경 변화율 (%) = [(보존 전의 평균 입경)/(보존 후의 평균 입경)] × 100

[0264] 제조예 1 ~ 3 (수불용성 폴리머 A ~ C 의 제조)

[0265] 2 개의 적하 깔때기 1 및 2 를 구비한 반응 용기 내에, 표 1 의 「초기 주입 모노머 용액」란에 나타내는 모노머, 용매, 중합 개시제, 중합 연쇄 이동제를 넣어 혼합하고, 질소 가스 치환을 실시해, 초기 주입 모노머 용액을 얻었다.

[0266] 한편, 표 1 의 「적하 모노머 용액 1」란 및 「적하 모노머 용액 2」란에 나타내는 모노머, 용매, 중합 개시제, 중합 연쇄 이동제를 혼합하여, 적하 모노머 용액 1 과 적하 모노머 용액 2 를 얻고, 각각 적하 깔때기 1 및 적하 깔때기 2 중에 넣고, 질소 가스 치환을 실시하였다.

[0267] 질소 분위기하, 반응 용기 내의 초기 주입 모노머 용액을 교반하면서 75 ℃ 로 유지하고, 적하 깔때기 1 중의 적하 모노머 용액 1 을 3 시간에 걸쳐 서서히 반응 용기 내에 적하하고, 이어서 적하 깔때기 2 중의 적하 모노머 용액 2 를 2 시간에 걸쳐 서서히 반응 용기 내에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응 용기 내의 혼합 용액을 75 ℃ 에서 2 시간 교반하였다. 이어서 상기 중합 개시제 (V-65) 1.5 부를 MEK 10 부에 용해한 중합 개시제 용액을 조제하고, 그 혼합 용액에 첨가하고, 80 ℃ 에서 1 시간 교반함으로써 숙성을 실시하였다. 상기 중합 개시제 용액의 조제, 첨가 및 숙성을 추가로 2 회 실시하였다. 이어서 반응 용기 내의 반응 용액을 85 ℃ 로 2 시간 유지해, 폴리머 A ~ C 의 폴리머 용액을 얻었다.

[0268] 폴리머 A ~ C 는, 100 % 중화한 폴리머를 105 ℃ 에서 2 시간 건조시키고, 항량에 도달한 후, 25 ℃ 에서의 물 100 g 에 용해시켰을 때의 용해량이 모두 1 g 이하였다.

[0269] 제조예 4 (수용성 폴리머 D 의 제조)

[0270] 반응 용기의 4 구 플라스크에 이온 교환수 224.5 g 을 주입하고, 탈기 후 질소 분위기로 하였다. 퍼옥소 2 황산암모늄 4.4 g 을 이온 교환수 90 g 에 용해시켜 개시제 수용액 (1) 을 조제하였다. 3-메르캅토프로피온산 10.2 g 을 이온 교환수 80 g 에 용해한 연쇄 이동제 수용액을 조제하였다. 반응 용기를 80 ℃ 로 해 하이드록시에틸아크릴레이트 (HEA) 280 g 의 단량체액, 개시제 수용액 (1) 및 연쇄 이동제 수용액을 동시에 90 분에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 퍼옥소 2 황산암모늄 0.6 g 을 이온 교환수 10 g 에 용해한 개시제 수용액 (2) 를 30 분에 걸쳐 적하하고, 추가로 80 ℃ 에서 60 분간 반응시켰다. 반응 종료 후에 상온으로 하고, 48 % 수산화나트륨 수용액으로 교반하면서 중화해, 고형분 농도 41 질량% 의 pH 5 의 폴리머 D (중량 평균 분자량 : 14,200) 의 폴리머 용액을 얻었다.

표 1

		제조예 1 (폴리머 A)			제조예 2 (폴리머 B)			제조예 3 (폴리머 C)		
		반응용기	적하깔때기1	적하깔때기2	반응용기	적하깔때기1	적하깔때기2	반응용기	적하깔때기1	적하깔때기2
		초기주입 모노머 용액	적하 모노머 용액 1	적하 모노머 용액 2	초기주입 모노머 용액	적하 모노머 용액 1	적하 모노머 용액 2	초기주입 모노머 용액	적하 모노머 용액 1	적하 모노머 용액 2
모노머 조성 (유효분) (부)	(c) 벤질아크릴레이트	24	129.6	86.4	13	70.2	46.8	10	80	10
	(b) 스티렌 매크로머 *1	0	0	0	0	0	0	5	60	7.5
	(a) 메타크릴산	0	0	0	0	0	0	0	40	10
	(a) 아크릴산	6	32.4	21.6	5.2	28.08	18.72	0	0	0
	(e) NK에스테르 EH4E *2	0	0	0	7.8	42.12	28.08	5	45	0
유기 용매 (부)	MEK	36.9	199.26	132.84	24.18	130.56	87.04	26.875	55.625	55
중합 개시제 (부)	V-65 *3	0	1.8	1.2	0	1.56	1.04	0	2	0.5
중합 연쇄 이동제 (부)	2-메르캅토에탄올	0.105	0.57	0.38	0.091	0.492	0.328	0.075	0.525	0.15
얻어진 수불용성 폴리머의 중량 평균 분자량		72,000			75,000			62,000		

*1 : 동아 합성 주식회사 제조, 상품명 : AS-6S, 수평균 분자량 : 6000
세그먼트 : 스티렌-아크릴로니트릴, 톨루엔 용액, 고형분 51 %
*2 : 2-에틸헥실폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트, 신나카무라 화학 주식회사 제조, 상품명 : EH4E
(에틸렌옥사이드 평균 부가 몰수-4, 말단 : 2-에틸헥실기)
*3 : 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)
와코쥰야쿠 공업 주식회사 제조, 상품명 : V-65

[0271]

[0272] 실시예 1

[0273] <안료를 함유하는 폴리머 입자의 수분산체의 조제>

[0274] 〔공정 (I)〕

[0275] 제조예 1 에서 얻어진 건조 후의 폴리머 43 부를 메틸에틸케톤 150 부에 녹이고, 그 중에 중화제로서 5 N 수산화나트륨 수용액 23.6 부, 및 이온 교환수 663 부를 첨가하고, 추가로 디아조 안료 (산요 색소 주식회사 제조 「C.I. 피그먼트 옐로우 74」) 100 부를 첨가하여, 폴리머, 메틸에틸케톤, 안료 및 물을 함유하는 혼합물을 얻었다. 중화도는 100 몰% 였다.

[0276] 〔공정 (II)〕

[0277] 상기 혼합물을 디스퍼 날개를 이용하여 8000 rpm, 20 ℃ 의 조건하에서 1 시간 혼합하였다. 얻어진 분산액을 미디어 분산기 (코토부키 공업 주식회사 제조 「울트라 아펙스 밀」, 제품번호 : UAM-1) 를 이용하여, 분산 미디어 입자로서 입경 0.05 ㎜ 의 지르코니아 비즈 (주식회사 닛카토 제조 「YTZ 볼」, 조립법에 의해 제작된 분산 미디어 입자) 를 충전하고 (비즈 충전율 80 %), 교반 날개 주속 12 m/s, 순환 유량 500 ㎖/min 의 조건으로 2 시간, 순환 방식에 의한 분산 처리를 실시하였다. 사용한 지르코니아 비즈는 사용 이력이 있는 것이고, 그 마모도 (분산 미디어 입자를 분산기에 충전해 가동시킨 정미의 적산 동력) 는 표 2 에 나타내는 값이다.

[0278] 다음으로, 한층 더 분산 안정성을 도모하기 위해, 마이크로플루이다이저 (Microfluidics 사 제조, 고압 분산기) 를 이용하여, 150 ㎫ 의 압력으로 5 패스의, 고압 분산 방식으로의 분산 처리를 실시해, 안료를 함유하는 폴리머 입자의 분산체의 혼합물을 얻었다.

[0279] 〔공정 (III)〕

[0280] 얻어진 분산체의 혼합물 (고형분 농도 : 15 %) 을 이배퍼레이터로, 감압하, 60 ℃ 에서 메틸에틸케톤을 제거하고, 추가로 일부의 물을 제거하고, 고형분 농도가 25 % 가 될 때까지 농축해, 안료를 함유하는 폴리머 입자의 수분산체를 얻었다.

[0281] 〔공정 (IV)〕

[0282] 이어서 상기 수분산체를 무공벽 바스켓형 원심분리기 (히타치 공기 주식회사 제조 「himac CR7」, 반경 11.2 ㎝) 를 이용하여, 20 ℃ 설정하, 회전수 2300 rpm (1500 G) 으로 20 분간, 원심분리를 실시해 조대 입자를 제거하고, 추가로 물을 첨가함으로써 고형분 농도 20 % 의 안료 함유 비닐 폴리머 입자의 잉크젯 기록용 수분산체를 얻었다. 수분산체 중의 안료 함유 비닐 폴리머 입자의 평균 입경은 98 ㎚ 였다.

[0283] <수계 잉크의 제조>

[0284] 〔공정 (V)〕

[0285] 상기에서 제조한, 안료 함유 비닐 폴리머 입자의 잉크젯 기록용 수분산체 (고형분 20 질량%) 28.6 부, 글리세린 15 부, 서피놀 465 (닛신 화학 공업 주식회사 제조) 1 부, 및 전체량이 100 부가 되도록 이온 교환수를 첨가, 혼합하였다. 얻어진 혼합액을 필터 (자르토리우스사 제조 「미니자르트시린지필터」, 공경 : 1.2 ㎛, 재질 : 아세트산셀룰로오스) 로 여과해, 잉크젯 기록용 수계 잉크를 얻었다.

[0286] 얻어진 수계 잉크에 대해, 상기 평가를 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0287] 실시예 2 ~ 5 및 7

[0288] 안료를 함유하는 폴리머 입자의 수분산체의 조제에 있어서, 분산 미디어 입자로서, 정미의 적산 동력이 표 2 에 나타내는 값인, 사용 이력이 있는 마모된 지르코니아 비즈를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 수계 잉크를 얻었다. 또한, 안료를 함유하는 폴리머 입자의 수분산체 중의 안료 함유 비닐 폴리머 입자의 평균 입경을 표 2 에 나타냈다.

[0289] 얻어진 수계 잉크에 대해, 상기 평가를 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0290] 실시예 6

[0291] 안료를 함유하는 폴리머 입자의 수분산체의 조제에 있어서, 분산 미디어 입자로서, 정미의 적산 동력이 표 2 에 나타내는 값인, 사용 이력이 있는 마모된 지르코니아 비즈를 사용한 것, 및 실시예 2 의 분산 공정에 있어서, 미디어 분산기에 의한 분산 공정 후의 고압 분산기로의 분산을 실시하지 않은 것 이외에는, 실시예 2 와 동일한 방법으로 수계 잉크를 얻었다. 또한, 안료를 함유하는 폴리머 입자의 수분산체 중의 안료 함유 비닐 폴리머

입자의 평균 입경은 101 ㎚ 였다.

[0292] 얻어진 수계 잉크에 대해, 상기 평가를 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0293] 비교예 1

[0294] 실시예 1 의 분산 공정에 있어서, 미디어 분산기 대신에 마이크로플루이다이저 (Microfluidics 사 제조, 고압 분산기) 를 이용하여, 150 ㎫ 의 압력으로 15 패스의 고압 분산 방식으로의 분산 처리를 실시해, 안료 함유 비닐 폴리머 입자의 수분산체를 얻었다. 얻어진 수분산체 중의 안료 함유 비닐 폴리머 입자의 평균 입경은 120 ㎚ 였다.

[0295] 상기에서 제조한, 안료 함유 비닐 폴리머 입자의 수분산체 (고형분 20 질량%) 28.6 부, 글리세린 15 부, 서피놀 465 (닛신 화학 공업 주식회사 제조) 1 부, 탄산지르코늄 (Sigma-Aldrich 사 제조) 0.005 부, 및 전체량이 100 부가 되도록 이온 교환수를 첨가, 혼합하였다. 얻어진 혼합액을 필터 (자르토리우스사 제조, 상품명 : 미니자르트시린지필터, 공경 : 1.2 ㎛, 재질 : 아세트산셀룰로오스) 로 여과해, 수계 잉크를 얻었다.

[0296] 얻어진 수계 잉크에 대해, 상기 평가를 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0297] 비교예 2

[0298] 비교예 1 에 있어서, 안료 함유 비닐 폴리머 입자의 수분산체에 탄산지르코늄을 첨가하지 않은 것 이외에는, 비교예 1 과 동일한 방법으로 수계 잉크를 얻었다.

[0299] 얻어진 수계 잉크에 대해, 상기 평가를 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0300] 비교예 3

[0301] 비교예 1 에 있어서, 탄산지르코늄 (Sigma-Aldrich 사 제조) 대신에, 산화지르코늄 (Sigma-Aldrich 주식회사 「Zirconium(IV)oxide, 입경 100 ㎚」) 을 0.006 부 첨가한 것 이외에는, 비교예 1 과 동일한 방법으로 수계 잉크를 얻었다.

[0302] 얻어진 수계 잉크에 대해, 상기 평가를 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

[0303]

	지르코니아의 도입 방법	안료 함유 폴리머입자의 평균입경 (nm)	사용한 분산 미디어 입자 (지르코니아 비즈) 의 마모도			고압 분산기로의 분산	잉크 중의 Zr 농도 (ppm)	고체상 지르코늄 화합물의 유무	부식성 평가 (질화규소막의 감소량)	
			정미 동력 (kw/kg)	적산 시간 (h)	적산 동력 (kwh/kg)				2 일 후 (Å)	7 일 후 (Å)
실시예 1	공정 (II)	98	0.6	3250	1950	있음	52	있음	420	1112
실시예 2	공정 (II)	94	0.6	2700	1620	있음	8	있음	497	1245
실시예 3	공정 (II)	95	0.6	3000	1800	있음	20	있음	426	1189
실시예 4	공정 (II)	98	0.6	4050	2430	있음	167	있음	415	1198
실시예 5	공정 (II)	99	0.6	3800	2280	있음	101	있음	451	1210
실시예 6	공정 (II)	101	0.6	3260	1956	없음	54	있음	433	1099
실시예 7	공정 (II)	95	0.6	2000	1200	있음	3	있음	515	1897
비교예 1	공정 (V)	120	-	-	-	있음	50	없음	444	2512
비교예 2	-	114	-	-	-	있음	0	-	1218	4048
비교예 3	공정 (V)	116	-	-	-	있음	61	있음	485	2254

[0304] 표 2 로부터, 실시예 1 ~ 7 의 수계 잉크는, 비교예 1 ~ 3 의 수계 잉크에 비해, 질화규소에 대한 장기간의 부식 억제가 우수한 것을 알 수 있다.

[0305] 실시예 8 ~ 10

[0306] 안료를 함유하는 폴리머 입자의 수분산체의 제조에 있어서, 안료를 카본 블랙 (에보닉데구사재팬 주식회사 제조 「NIPEX160IQ」) 으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 수계 잉크를 얻었다. 또한, 안료를 함유하는 폴리머 입자의 수분산체 중의 안료 함유 비닐 폴리머 입자의 평균 입경을 표 3 에 나타냈다.

[0307] 얻어진 수계 잉크에 대해, 상기 평가를 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0308] 실시예 11

[0309] 안료 분산체로서 자기 분산 안료인 카본 블랙 (세이센트 주식회사 제조 「SDP-100」, 고형분 농도 13.6 %) 22.5 부와, 제조예 4 에서 제조한 폴리머 D 를 2.4 부 혼합하고, 얻어진 분산액을 미디어 분산기 (코토부키 공

업 주식회사 「울트라 아펙스 밀」, 제품번호 : UAM-0.5) 를 이용하여, 분산 미디어 입자로서 입경 0.05 mm 의 지르코니아 비즈 (주식회사 닛카토 제조 「YTZ 볼」, 조립법에 의해 제작된 분산 미디어 입자) 를 충전하고 (비즈 충전율 80 %), 교반 날개 주속 12 m/s, 순환 유량 250 ml/min 의 조건으로 1 시간, 순환 방식에 의한 분산 처리를 실시하였다.

[0310] 그 후, 얻어진 처리액 전체량에 글리세린 15 부, 서피놀 465 (닛신 화학 공업 주식회사 제조) 1 부를 첨가하고, 잉크 용액이 pH 9 가 되도록 수산화나트륨을 이용하여 적절히 조정 후, 이온 교환수를 첨가해 전체량이 100 부가 되도록 혼합하였다. 얻어진 혼합액을 필터 (자르토리우스사 제조, 상품명 : 미니자르트시린지필터, 공경 : 1.2 ㎛, 재질 : 아세트산셀룰로오스) 로 여과해, 수계 잉크를 얻었다.

[0311] 얻어진 수계 잉크에 대해, 상기 평가를 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0312] 비교예 4

[0313] 실시예 11 의 잉크 제조 공정에 있어서, 폴리머 D 를 첨가하지 않은 것 이외에는, 실시예 11 과 동일한 방법으로 수계 잉크를 얻었다.

[0314] 얻어진 수계 잉크에 대해, 상기 평가를 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 3

[0315]

	지르코니아의 도입 방법	안료 함유 폴리머 입자				잉크 중의 Zr 농도 (ppm)	부식성 평가 (질화규소막의 감소량)		분산 안정성 (평균 입경 변화율; %)
		폴리머		안료	평균 입경 (nm)		2 일 후 (Å)	7 일 후 (Å)	
실시예 1	공정 (II)	폴리머 A	수불용성	Yellow	98	52	420	1112	109
실시예 8	공정 (II)	폴리머 A	수불용성	카본 블랙	79	49	512	1356	102
실시예 9	공정 (II)	폴리머 B	수불용성	카본 블랙	83	71	425	1456	100
실시예 10	공정 (II)	폴리머 C	수불용성	카본 블랙	81	58	427	1385	105
실시예 11	공정 (II)	폴리머 D	수불용성	자기 분산 카본 블랙	125	49	444	1816	125
비교예 4	공정 (II)	-	-	자기 분산 카본 블랙	123	56	897	3489	138

[0316] 표 3 으로부터, 실시예 1 및 8 ~ 11 의 수계 잉크는, 비교예 4 의 수계 잉크에 비해, 질화규소에 대한 장기간의 부식 억제 효과 및 분산 안정성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0317] 산업상 이용가능성

[0318] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 잉크젯 기록용 수계 잉크는, 잉크젯 프린터 내부의 프린트 헤드 등의 부재에 대해, 장기간에 걸쳐 우수한 부식 억제 효과를 가지므로 경제성이 높아, 잉크젯 프린터에 바람직하게 사용된다.