



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년07월06일

(11) 등록번호 10-2418072

(24) 등록일자 2022년07월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09D 11/03* (2014.01) *C09D 11/033* (2014.01)  
*C09D 11/037* (2014.01) *C09D 11/107* (2014.01)
- (52) CPC특허분류  
*C09D 11/03* (2013.01)  
*C09D 11/033* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7013397
- (22) 출원일자(국제) 2017년11월13일  
 심사청구일자 2020년10월15일
- (85) 번역문제출일자 2019년05월09일
- (65) 공개번호 10-2019-0084965
- (43) 공개일자 2019년07월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2017/040808
- (87) 국제공개번호 WO 2018/088560  
 국제공개일자 2018년05월17일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2016-221864 2016년11월14일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
 JP2009001662 A  
 JP2011046874 A  
 JP2016044282 A  
 WO2015056591 A1
- (73) 특허권자  
 카오카부시키가이샤  
 일본국도쿄도주오구니혼바시가야바쵸1쵸메14반10고
- (72) 발명자  
 와타나베 가즈키  
 일본 와카야마켄 와카야마시 미나토 1334반치 카  
 오카부시키가이샤 쟁큐쇼 나이  
 미즈시마 류마  
 일본 와카야마켄 와카야마시 미나토 1334반치 카  
 오카부시키가이샤 쟁큐쇼 나이  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
 특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 수성 그라비아 잉크

**(57) 요약**

안료, 폴리머, 수용성 유기 용제, 계면 활성제 및 물을 포함하는 수성 그라비아 잉크로서, 그 수용성 유기 용제가, 비점 100 ~ 260 °C 의 글리콜에테르를 포함하고, 그 잉크 중의 그 글리콜에테르의 함유량이 1 ~ 10 질량% 이고, 그 잉크 중의 그 수용성 유기 용제의 총량이 15 질량% 이하이고, 그 계면 활성제가 아세틸렌글리콜계 계면 활성제를 포함하고, 물의 함유량이 50 ~ 70 질량% 인, 수성 그라비아 잉크에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C09D 11/037* (2013.01)

*C09D 11/107* (2013.01)

(72) 발명자

**사토 다카히로**

일본 와카야마켄 와카야마시 미나토 1334반치 카오  
카부시키키가이샤 쟁규쇼 나이

**우에다 야스후미**

일본 와카야마켄 와카야마시 미나토 1334반치 카오  
카부시키키가이샤 쟁규쇼 나이

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

안료, 폴리머, 수용성 유기 용제, 계면 활성제 및 물을 포함하는 수성 그라비아 잉크로서,  
 상기 수용성 유기 용제가, 비점 100 ℃ 이상 260 ℃ 이하의 글리콜에테르를 포함하고, 상기 잉크 중의 상기 글리콜에테르의 함유량이 1 질량% 이상 10 질량% 이하이고,  
 상기 잉크 중의 비점이 100 ℃ 미만의 수용성 유기 용제의 함유량이 3 질량% 미만이고,  
 상기 잉크 중의 상기 수용성 유기 용제의 총량이 15 질량% 이하이고,  
 상기 계면 활성제가 아세틸렌글리콜계 계면 활성제를 포함하고,  
 물의 함유량이 50 질량% 이상 70 질량% 이하인, 수성 그라비아 잉크.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
 상기 글리콜에테르가 알킬렌글리콜모노알킬에테르 및 알킬렌글리콜디알킬에테르에서 선택되는 1 종 이상인, 수성 그라비아 잉크.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,  
 상기 수용성 유기 용제가, 추가로 글리콜을 포함하는, 수성 그라비아 잉크.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서,  
 상기 글리콜의 비점이 100 ℃ 이상 260 ℃ 이하인, 수성 그라비아 잉크.

#### 청구항 5

제 3 항에 있어서,  
 잉크 중의 상기 글리콜의 함유량이 0.5 질량% 이상 8 질량% 이하인, 수성 그라비아 잉크.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,  
 잉크 중의 상기 아세틸렌글리콜계 계면 활성제의 함유량이 0.7 질량% 이상 3 질량% 이하인, 수성 그라비아 잉크.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,  
 잉크 중의 상기 안료에 대한 상기 폴리머의 질량비 [폴리머/안료] 가, 20/100 ~ 300/100 인, 수성 그라비아 잉크.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,  
 상기 폴리머가 비닐계 폴리머인, 수성 그라비아 잉크.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 안료 및 상기 폴리머가, 폴리머로 분산시킨 안료 입자 A 로서 포함되는, 수성 그라비아 잉크.

#### 청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 안료 입자 A 를 구성하는 폴리머 a 가, (a-1) 이온성 모노머에서 유래하는 구성 단위를 5 질량% 이상 40 질량% 이하 함유하는 비닐계 폴리머인, 수성 그라비아 잉크.

#### 청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 폴리머가 폴리머 a 및 폴리머 b 를 포함하고, 상기 안료 및 상기 폴리머 a 가 폴리머로 분산시킨 안료 입자 A 로서 포함되고, 상기 폴리머 b 가 안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 입자 B 로서 포함되는, 수성 그라비아 잉크.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 폴리머 입자 B 를 구성하는 폴리머 b 가, 아크릴계 수지 및 염화비닐-아크릴계 수지에서 선택되는 1 종 이상인, 수성 그라비아 잉크.

#### 청구항 13

제 11 항에 있어서,

잉크 중의 상기 폴리머 입자 B 의 함유량이, 1 질량% 이상 30 질량% 이하인, 수성 그라비아 잉크.

#### 청구항 14

제 11 항에 있어서,

잉크 중의 상기 안료 입자 A 의 함유량이, 1 질량% 이상 40 질량% 이하인, 수성 그라비아 잉크.

#### 청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

그라비아 인쇄의 잉크로서 사용되는, 수성 그라비아 잉크.

#### 청구항 16

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 수성 그라비아 잉크에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 그라비아 인쇄는, 잉크를 수용하는 오목 형상의 셀을 형성한 그라비아판을 사용하여, 잉크를 인쇄 기재에 전사하는 인쇄 방법이다. 셀의 깊이나 셀의 간격(선 수)에 의해 인쇄의 품질을 컨트롤할 수 있다.

[0003] 또한, 그라비아 인쇄는, 다른 인쇄 방식보다 고정세의 인쇄를 실시할 수 있는 것으로부터 위조 방지 등의 시큐리티 인쇄에서 실용화되어 있기 때문에, 펄 잉크나 발광 잉크 등의 특수 잉크를 필요로 하고 있었다.

- [0004] 특수 잉크를 이용하지 않고 통상 조성의 안료 잉크로 고정체의 마이크로 문자를 인쇄할 수 있으면, 저가의 시큐리티 인쇄 기술로서 시장의 높은 요망을 만족시킬 수 있고, 사내 정보 관리나 상품의 시크릿 마킹 등의 새로운 이용법을 제공할 수 있다. 그래서, 이와 같은 요망에 따른 다양한 수성 그라비아 잉크가 제안되어 있다.
- [0005] 또한, 그라비아 인쇄에 사용되는 그라비아 잉크는, 작업 환경의 개선을 목표로 하여, 논톨루엔계 잉크가 이용되고 있지만, 휘발성 유기 화합물의 저감이나 CO<sub>2</sub> 삭감에는 이르고 있지 않아, 환경 부하가 적은 수성 그라비아 잉크가 요망되고 있었다.
- [0006] 예를 들어, 일본 공개특허공보 2002-188029호 (특허문헌 1) 에는, N-메틸피롤리돈, 글리콜에테르류, 글리콜에테르류의 에스테르화물 및 테르펜을 사용한 수용성 인쇄 잉크 조성물에 의해, 비극성이 높은 수지 필름에 양호한 인쇄를 실시하는 것이 개시되어 있다.
- [0007] 일본 공개특허공보 2013-142150호 (특허문헌 2) 에는, 착색제, 알칼리 가용형 수용성 수지, 에멀션형의 수성 수지, 인쇄 개질제, 및 수성 매체를 함유하는 지기용 수성 그라비아 인쇄 잉크 조성물에 의해, 양호한 건조성과 인쇄 적합성을 양립하는 것이 개시되어 있다.
- [0008] 일본 공개특허공보 2016-44282호 (특허문헌 3) 에는, 용제로서 프로필렌글리콜에테르, 폴리우레탄계 수지 및 아세틸렌글리콜계 화합물을 함유하는 그라비아 인쇄용 수성 인쇄 잉크 조성물에 의해, 레벨링성 등의 인쇄 적합성이 양호해지는 것이 개시되어 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

#### 과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은, 안료, 폴리머, 수용성 유기 용제, 계면 활성제 및 물을 포함하는 수성 그라비아 잉크로서,
- [0010] 그 수용성 유기 용제가, 비점 100 ℃ 이상 260 ℃ 이하의 글리콜에테르를 포함하고, 그 잉크 중의 그 글리콜에테르의 함유량이 1 질량% 이상 10 질량% 이하이고,
- [0011] 그 잉크 중의 그 수용성 유기 용제의 총량이 15 질량% 이하이고,
- [0012] 그 계면 활성제가 아세틸렌글리콜계 계면 활성제를 포함하고,
- [0013] 물의 함유량이 50 질량% 이상 70 질량% 이하인, 수성 그라비아 잉크에 관한 것이다.

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 특허문헌 1 ~ 3 에 기재된 수성 잉크 조성물은, 인쇄할 때에 베이스 잉크의 희석액으로서 저비점의 에탄올이나 이소프로판올을 사용하고 있는 것으로부터 환경 부하가 적은 잉크라고는 할 수 없다. 저비점 용제를 포함하지 않는 물을 주성분으로 하는 잉크에서는 표면 장력이 높기 때문에 인쇄 기재에 대한 젖음성이 뒤떨어지고, 건조도 저하한다. 또한, 수성 그라비아 잉크를 셀로부터 인쇄 기재에 전사한 후에 충분히 확산되지 않고, 그 잉크가 인쇄 기재 상에 점재하여, 인쇄 누락이나 꺼칠함에서 기인하여 색 얼룩이 발생하여, 고정체의 인쇄물이 얻어지지 않는다. 그 때문에, 잉크의 확산성 (이하, 간단히 「레벨링성」 이라고도 한다) 을 충분히 만족하는, 환경 부하가 적은 수성 그라비아 잉크가 요구되고 있다.
- [0015] 본 발명은, 환경 부하가 적고, 우수한 레벨링성에 의해 고정체로 인쇄할 수 있는 수성 그라비아 잉크에 관한 것이다.
- [0016] 본 발명자들은, 안료, 폴리머, 수용성 유기 용제, 계면 활성제 및 물을 포함하는 수성 그라비아 잉크로서, 특정한 글리콜에테르 및 물을 특정한 양으로 함유하고, 그 계면 활성제에 아세틸렌글리콜계 계면 활성제를 포함하는 수성 그라비아 잉크를 사용함으로써, 환경 부하가 적고, 우수한 레벨링성에 의해 고정체로 인쇄할 수 있는 것을 알아냈다. 그 수성 그라비아 잉크는 수용성 유기 용제의 총량이 한정되고, 인쇄할 때에 용제에 의한 희석이 불필요하기 때문에 환경 부하를 저감시킬 수 있다.
- [0017] 즉, 본 발명은, 안료, 폴리머, 수용성 유기 용제, 계면 활성제 및 물을 포함하는 수성 그라비아 잉크로서,

- [0018] 그 수용성 유기 용제가, 비점 100 ℃ 이상 260 ℃ 이하의 글리콜에테르를 포함하고, 그 잉크 중의 그 글리콜에테르의 함유량이 1 질량% 이상 10 질량% 이하이고,
- [0019] 그 잉크 중의 그 수용성 유기 용제의 총량이 15 질량% 이하이고,
- [0020] 그 계면 활성제가 아세틸렌글리콜계 계면 활성제를 포함하고,
- [0021] 물의 함유량이 50 질량% 이상 70 질량% 이하인, 수성 그라비아 잉크이다.
- [0022] 본 발명에 의하면, 환경 부하가 적고, 우수한 레벨링성에 의해 고정세로 인쇄할 수 있는 수성 그라비아 잉크를 제공할 수 있다.
- [0023] [수성 그라비아 잉크]
- [0024] 본 발명의 수성 그라비아 잉크 (이하, 간단히 「그라비아 잉크」 또는 「잉크」 라고도 한다) 는, 안료, 폴리머, 수용성 유기 용제, 계면 활성제 및 물을 포함하는 수성 그라비아 잉크로서, 그 수용성 유기 용제가, 비점 100 ℃ 이상 260 ℃ 이하의 글리콜에테르를 포함하고, 그 잉크 중의 그 글리콜에테르의 함유량이 1 질량% 이상 10 질량% 이하이고, 그 잉크 중의 그 수용성 유기 용제의 총량이 15 질량% 이하이고, 그 계면 활성제가 아세틸렌글리콜계 계면 활성제를 포함하고, 물의 함유량이 50 질량% 이상 70 질량% 이하이다.
- [0025] 이하에 서술하는 그라비아 잉크 중의 각 성분의 함유량은, 그라비아 인쇄시의 함유량을 나타낸다. 본 발명의 그라비아 잉크는, 그대로 인쇄시의 함유량으로 조정하여 사용해도 되고, 미리 조제한 베이스 잉크를 물 등으로 희석하여 인쇄시의 함유량으로 조정하여 사용해도 된다.
- [0026] 본 발명의 잉크는, 환경 부하가 적고, 우수한 레벨링성에 의해 고정세로 인쇄할 수 있다. 그 이유는 확실하지 않지만, 이하와 같이 생각할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 잉크는, 비점이 100 ℃ 이상 260 ℃ 이하인 글리콜에테르를 1 질량% 이상 10 질량% 이하 포함하고, 물을 50 질량% 이상 70 질량% 이하 포함함으로써, 그라비아판의 셀 내에서 잉크가 건조되지 않아, 전사율을 높게 유지할 수 있다. 또한, 계면 활성제로서 아세틸렌글리콜계 계면 활성제를 포함함으로써 잉크의 인쇄 기체에 대한 젖음성도 유지할 수 있어, 레벨링성이 향상되는 것으로 생각된다. 또한, 잉크 중의 수용성 유기 용제의 총량이 15 질량% 이하이기 때문에, 환경 부하도 적다.
- [0028] 비점이 100 ℃ 이상 260 ℃ 이하인 글리콜에테르의 함유량이 10 질량% 를 초과하면, 레벨링성이 저하하는 경향이 있다.
- [0029] <안료>
- [0030] 본 발명의 잉크에서 사용하는 안료의 종류는, 무기 안료 및 유기 안료의 어느 것이어도 된다.
- [0031] 무기 안료로는, 예를 들어, 카본 블랙, 금속 산화물 등을 들 수 있고, 흑색 잉크에 있어서는, 카본 블랙이 바람직하다. 카본 블랙으로는, 피네스 블랙, 서멀 램프 블랙, 아세틸렌 블랙, 채널 블랙 등을 들 수 있다. 백색 잉크에 있어서는, 이산화티탄, 산화아연, 실리카, 알루미늄, 산화마그네슘 등의 금속 산화물 등을 들 수 있다. 이들 무기 안료는, 티탄 커플링제, 실란 커플링제, 고급 지방산 금속염 등의 공지된 소수화 처리제로 표면 처리된 것이어도 된다.
- [0032] 유기 안료로는, 예를 들어, 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.
- [0033] 색상은 특별히 한정되지 않고, 유채색 잉크에 있어서는, 옐로우, 마젠타, 시안, 레드, 블루, 오렌지, 그린 등의 유채색 안료를 모두 사용할 수 있다.
- [0034] 안료 중에서도, 레벨링성의 관점에서, 무기 안료가 바람직하고, 금속 산화물이 보다 바람직하고, 이산화티탄이 더욱 바람직하다.
- [0035] 본 발명에서 사용되는 안료의 형태는, 바람직하게는 자기 분산형 안료 및 폴리머로 분산시킨 안료 입자에서 선택되는 1 종 이상이고, 보다 바람직하게는 폴리머로 분산시킨 안료 입자 (이하, 간단히 「안료 입자 A」 라고도 한다) 이다.
- [0036] (자기 분산형 안료)

- [0037] 본 발명에 있어서 사용할 수 있는 자기 분산형 안료란, 친수성 관능기 (카르복시기나 술폰산기 등의 아니온성 친수기, 또는 제 4 급 암모늄기 등의 카티온성 친수기) 의 1 종 이상을 직접, 또는 탄소수 1 이상 12 이하의 알칸디일기 등의 다른 원자단을 통하여 안료의 표면에 결합함으로써, 계면 활성제나 수지를 사용하지 않고 수계 매체에 분산 가능한 안료를 의미한다. 안료를 자기 분산형 안료로 하는 데에는, 예를 들어, 친수성 관능기의 필요량을, 통상적인 방법에 의해 안료 표면에 화학 결합시키면 된다.
- [0038] 상업적으로 입수할 수 있는 자기 분산형 안료의 구체예로는, 캐봇 재팬 주식회사 제조의 CAB-O-JET 200, 동(同) 300, 동 352K, 동 250A, 동 260M, 동 270Y, 동 450A, 동 465M, 동 470Y, 동 480V, 오리엔트 화학 공업 주식회사 제조의 BONJET CW-1, 동 CW-2 등, 토카이 카본 주식회사 제조의 Aqua-Black 162 등, SENSIENT INDUSTRIAL COLORS 사 제조의 SENSIJET BLACK SDP100, 동 SDP1000, 동 SDP2000 등을 들 수 있다. 자기 분산형 안료는, 물에 분산된 안료 수분산체로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0039] 잉크 중의 안료의 함유량은, 인쇄 농도의 관점에서, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 2 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 15 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는 25 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 20 질량% 이하이다.
- [0040] <폴리머>
- [0041] 본 발명에 사용되는 폴리머는, 수용성 폴리머 및 수불용성 폴리머 모두 바람직하게 사용할 수 있지만, 수불용성 폴리머가 보다 바람직하다.
- [0042] 수용성 폴리머란, 105 ℃ 에서 2 시간 건조시켜, 향량에 이른 폴리머를, 25 ℃ 의 물 100 g 에 용해시켰을 때에, 그 용해량이 10 g 이상인 폴리머를 말한다. 아니온성 폴리머의 경우, 용해량은, 폴리머의 아니온성기를 수산화나트륨으로 100 % 중화했을 때의 용해량이다.
- [0043] 수불용성 폴리머란, 105 ℃ 에서 2 시간 건조시켜, 향량에 이른 폴리머를, 25 ℃ 의 물 100 g 에 용해시켰을 때에, 그 용해량이 10 g 미만인 폴리머를 말하고, 그 용해량은 바람직하게는 5 g 미만, 보다 바람직하게는 1 g 미만이다. 아니온성 폴리머의 경우, 용해량은, 폴리머의 아니온성기를 수산화나트륨으로 100 % 중화했을 때의 용해량이다.
- [0044] 사용되는 폴리머로는, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 비닐계 폴리머 등을 들 수 있고, 안료의 분산 안정성의 관점에서, 비닐 화합물, 비닐리덴 화합물, 비닐렌 화합물 등의 비닐 단량체의 부가 중합에 의해 얻어지는 비닐계 폴리머가 바람직하다.
- [0045] 상업적으로 입수할 수 있는 비닐계 폴리머의 구체예로는, 예를 들어, 「아론 AC-10SL」 (토아 합성 주식회사 제조) 등의 폴리아크릴산, 「존크릴 67」, 「존크릴 611」, 「존크릴 678」, 「존크릴 680」, 「존크릴 690」, 「존크릴 819」 (이상, BASF 재팬 주식회사 제조) 등의 스티렌-아크릴계 수지 등을 들 수 있다.
- [0046] 잉크 중의 폴리머의 함유량은, 안료를 분산시키는 관점 및 정착성의 관점에서, 바람직하게는 3 질량% 이상, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 7 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 10 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 38 질량% 이하, 보다 바람직하게는 30 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 25 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 20 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 15 질량% 이하이다.
- [0047] 본 발명에 있어서의 폴리머는, 폴리머로 분산시킨 안료 입자 A (안료 입자 A) 또는 안료를 함유하지 않는 폴리머 입자 B (이하, 간단히 「폴리머 입자 B」 라고도 한다) 로서, 그라비아 잉크 중에 분산시켜 사용하는 것이 바람직하다. 이하, 안료 입자 A 를 구성하는 폴리머를 「폴리머 a」 라고, 폴리머 입자 B 를 구성하는 폴리머를 「폴리머 b」 라고도 한다.
- [0048] [폴리머 a]
- [0049] 폴리머 a 는, 안료를 상온에서 물을 주성분으로 하는 수계 매체에 분산시키는 안료 분산능을 갖는 폴리머이고, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 비닐계 폴리머 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 잉크 안정성을 향상시키는 관점에서, 비닐 화합물, 비닐리덴 화합물, 비닐렌 화합물 등의 비닐 단량체의 부가 중합에 의해 얻어지는 비닐계 폴리머가 바람직하다.
- [0050] 비닐계 폴리머로는, (a-1) 이온성 모노머 (이하 「(a-1) 성분」 이라고도 한다) 에서 유래하는 구성 단위를 함유하는 것이 바람직하고, (a-1) 이온성 모노머와, (a-2) 논이온성 모노머 (이하 「(a-2) 성분」 이라고도 한다)



를 포함하는 모노머 혼합물 A (이하, 간단히 「모노머 혼합물 A」 라고도 한다) 를 공중합시켜 이루어지는 수용성 비닐계 폴리머가 보다 바람직하다. 그 수용성 비닐계 폴리머는, (a-1) 성분 유래의 구성 단위와 (a-2) 성분 유래의 구성 단위를 갖는다.

[0051] [(a-1) 이온성 모노머]

[0052] (a-1) 성분은, 폴리머로 분산시킨 안료 입자의 잉크 중에 있어서의 분산 안정성을 향상시키는 관점에서, 폴리머 a 의 모노머 성분으로서 사용하는 것이 바람직하다. 이온성 모노머로는, 아니온성 모노머 및 카티온성 모노머를 들 수 있고, 아니온성 모노머가 바람직하다.

[0053] 아니온성 모노머로는, 카르복실산 모노머, 술폰산 모노머, 인산 모노머 등을 들 수 있다.

[0054] 카르복실산 모노머로는, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 2-메타크릴로일옥시메틸숙신산 등을 들 수 있다.

[0055] 이들 중에서도, 폴리머로 분산시킨 안료 입자의 잉크 중에 있어서의 분산 안정성을 향상시키는 관점에서, 카르복실산 모노머가 보다 바람직하고, 아크릴산 및 메타크릴산에서 선택되는 1 종 이상이 더욱 바람직하다.

[0056] [(a-2) 논이온성 모노머]

[0057] (a-2) 성분은, 폴리머로 분산시킨 안료 입자의 잉크 중에 있어서의 분산 안정성을 향상시키는 관점에서, 물이나 수용성 유기 용제와의 친화성이 높은 모노머이고, 예를 들어 수산기나 폴리알킬렌글리콜 사슬을 포함하는 모노머이다.

[0058] (a-2) 성분으로는, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트 등의 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트 ; 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 ( $n = 2 \sim 30$ ,  $n$  은 옥시알킬렌기의 평균 부가 물수를 나타낸다. 이하 동일), 폴리프로필렌글리콜 ( $n = 2 \sim 30$ ) (메트)아크릴레이트, 등의 폴리알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트 ; 메톡시폴리에틸렌글리콜 ( $n = 1 \sim 30$ ) (메트)아크릴레이트 등의 알콕시폴리알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트 ; 폐녹시(에틸렌글리콜-프로필렌글리콜 공중합) ( $n = 1 \sim 30$ , 그 중의 에틸렌글리콜 :  $n = 1 \sim 29$ ) (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 폴리알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트, 알콕시폴리알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트가 바람직하고, 알콕시폴리알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트가 보다 바람직하고, 메톡시폴리에틸렌글리콜 ( $n = 1 \sim 30$ ) (메트)아크릴레이트가 더욱 바람직하다. 「(메트)아크릴레이트」 는, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트에서 선택되는 1 종 이상을 나타낸다. 이하에 있어서의 「(메트)아크릴레이트」 도 동일한 의미이다.

[0059] 상업적으로 입수할 수 있는 (a-2) 성분의 구체예로는, 신나카무라 화학 공업 주식회사 제조의 NK 에스테르 M-20G, 동(同) 40G, 동 90G, 동 230G 등, 니치유 주식회사 제조의 브렌마 PE-90, 동 200, 동 350, PME-100, 동 200, 동 400 등, PP-500, 동 800, 동 1000 등, AP-150, 동 400, 동 550 등, 50PEP-300, 50POEP-800B, 43PAPE-600B 등을 들 수 있다.

[0060] [(a-3) 소수성 모노머]

[0061] 폴리머 a 에는, 폴리머로 분산시킨 안료 입자의 잉크 중에 있어서의 분산 안정성을 향상시키는 관점에서, 추가로 (a-3) 소수성 모노머 (이하 「(a-3) 성분」 이라고도 한다) 를 모노머 성분으로서 사용해도 된다. 즉, 폴리머 a 는, (a-1) 성분 유래의 구성 단위와 (a-2) 성분 유래의 구성 단위에 더하여, 추가로 (a-3) 성분 유래의 구성 단위를 가져도 된다. (a-3) 소수성 모노머로는, 알킬(메트)아크릴레이트, 방향족기 함유 모노머, 매크로 모노머 등을 들 수 있다.

[0062] 알킬(메트)아크릴레이트로는, 탄소수 1 이상 22 이하의 알킬기를 갖는 것이 바람직하고, 탄소수 6 이상 18 이하의 알킬기를 갖는 것이 보다 바람직하다. 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.

[0063] 또한, 「(이소 또는 터셔리)」 및 「(이소)」 는, 이들 기가 존재하는 경우와 존재하지 않는 경우의 쌍방을 의미하고, 이들 기가 존재하지 않는 경우에는, 노르말을 나타낸다.

[0064] 방향족기 함유 모노머로는, 헤테로 원자를 포함하는 치환기를 가지고 있어도 되는, 탄소수 6 이상 22 이하의 방향족기를 갖는 비닐계 모노머가 바람직하고, 스티렌계 모노머 및 방향족기 함유 (메트)아크릴레이트에서 선택되



는 1 종 이상이 보다 바람직하다. 방향족기 함유 모노머의 분자량은, 500 미만이 바람직하다.

- [0065] 스티렌계 모노머로는, 스티렌, 2-메틸스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 및 디비닐벤젠이 바람직하고, 스티렌이 보다 바람직하다.
- [0066] 방향족기 함유 (메트)아크릴레이트로는, 벤질(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트 등이 바람직하고, 벤질(메트)아크릴레이트가 보다 바람직하다.
- [0067] 매크로 모노머는, 편말단에 중합성 관능기를 갖는 수평균 분자량 500 이상 100,000 이하의 화합물이고, 폴리머로 분산시킨 안료 입자의 잉크 중에 있어서의 분산 안정성을 향상시키는 관점에서, 폴리머 a 의 모노머 성분으로서 사용되는 것이 바람직하다. 편말단에 존재하는 중합성 관능기로는, 아크릴로일옥시기 또는 메타크릴로일옥시기가 바람직하고, 메타크릴로일옥시기가 보다 바람직하다.
- [0068] 매크로 모노머의 수평균 분자량은 1,000 이상 10,000 이하가 바람직하다. 또한, 수평균 분자량은, 용매로서 1 mmol/ℓ 의 도데실디메틸아민을 함유하는 클로로포름을 사용한 겔 침투 크로마토그래피법에 의해, 표준 물질로서 폴리스티렌을 사용하여 측정된다.
- [0069] 매크로 모노머로는, 폴리머로 분산시킨 안료 입자의 잉크 중에 있어서의 분산 안정성을 향상시키는 관점에서, 방향족기 함유 매크로 모노머 및 실리콘계 매크로 모노머가 바람직하고, 방향족기 함유 매크로 모노머가 보다 바람직하다.
- [0070] 방향족기 함유 매크로 모노머를 구성하는 방향족기 함유 모노머로는, 상기 방향족기 함유 모노머를 들 수 있고, 스티렌 및 벤질(메트)아크릴레이트가 바람직하고, 스티렌이 보다 바람직하다.
- [0071] 상업적으로 입수할 수 있는 스티렌계 매크로 모노머의 구체예로는, 토아 합성 주식회사 제조의 AS-6(S), AN-6(S), HS-6(S) 등을 들 수 있다.
- [0072] 실리콘계 매크로 모노머로는, 편말단에 중합성 관능기를 갖는 오르가노폴리실록산 등을 들 수 있다.
- [0073] (a-3) 성분은, 상기의 모노머 2 종류 이상을 사용해도 되고, 스티렌계 모노머, 방향족기 함유 (메트)아크릴레이트 및 매크로 모노머에서 선택되는 2 종류 이상을 병용해도 되고, 특히 매크로 모노머는 다른 소수성 모노머와의 병용이 바람직하다.
- [0074] 상기 (a-1) ~ (a-3) 성분은, 각각 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0075] (모노머 혼합물 A 중 또는 폴리머 a 중에 있어서의 각 성분 또는 각 구성 단위의 함유량)
- [0076] 폴리머 a 제조시에 있어서의, 상기 (a-1) ~ (a-3) 성분의 모노머 혼합물 A 중에 있어서의 함유량 (미중화량으로서의 함유량. 이하 동일) 또는 폴리머 a 중에 있어서의 (a-1) ~ (a-3) 성분에서 유래하는 구성 단위의 함유량은, 폴리머로 분산시킨 안료 입자의 잉크 중에 있어서의 분산 안정성을 향상시키는 관점에서, 다음과 같다.
- [0077] (a-1) 성분의 함유량은, 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 15 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 30 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 20 질량% 이하이다.
- [0078] (a-2) 성분의 함유량은, 바람직하게는 20 질량% 이상, 보다 바람직하게는 40 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 60 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 95 질량% 이하, 보다 바람직하게는 90 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 85 질량% 이하이다.
- [0079] (a-3) 성분의 함유량은, 바람직하게는 15 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 1 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 0 질량% 이다.
- [0080] 또한, (a-2) 성분에 대한 (a-1) 성분의 질량비 [(a-1) 성분/(a-2) 성분] 는, 바람직하게는 0.01 이상 1 이하, 보다 바람직하게는 0.05 이상 0.60 이하, 더욱 바람직하게는 0.10 이상 0.30 이하이다.
- [0081] 또한, (a-1) 이온성 모노머는 잉크 중에서의 전하 반발 작용을 갖는 분산기 (이하, 「전하 반발기」 라고도 한다) 를 갖고, (a-2) 논이온성 모노머는, 잉크 중에서의 입체 반발 작용을 갖는 분산기 (이하, 「입체 반발기」 라고도 한다) 를 갖는다. (a-1) 이온성 모노머와 (a-2) 논이온성 모노머를 병용함으로써, 폴리머로 분산시킨 안료 입자의 잉크 중에서의 분산 안정성이 더욱 높아지고, 결과적으로 잉크 안정성이 향상되고, 우수한 레벨링성에 의해 고정세로 인쇄할 수 있다.

- [0082] 물은 유전율이 높아, 분산체의 전하 반발을 가장 높이는 분산매이다. 잉크가 건조할 때에, 최초로 물이 휘발하는 경우가 많고, 물이나 수용성 유기 용제 등의 분산매 중의 물의 양이 줄어 들면, 분산체의 전하 반발성이 현저하게 저하하여, 잉크 안정성이 저하한다. 그래서, (a-1) 이온성 모노머에 더하여, (a-2) 논이온성 모노머를 병용하여, 폴리머 a 에 입체 반발기를 도입함으로써, 물이 휘발하여 분산매의 유전율이 저하하여, 전하 반발기가 작용하기 어려운 조건하에서도 논이온기 (입체 반발기) 에 의해 폴리머로 분산시킨 안료 입자의 분산 안정성이 높은 상태를 유지할 수 있다.
- [0083] (폴리머 a 의 제조)
- [0084] 상기 폴리머 a 는, 모노머 혼합물 A 를 공지된 중합법에 의해 공중합시키는 것에 의해 제조된다. 중합법으로는 용액 중합법이 바람직하다.
- [0085] 용액 중합법에서 사용하는 용매에 제한은 없지만, 물, 탄소수 1 이상 3 이하의 지방족 알코올, 케톤류, 에테르류, 에스테르류 등의 극성 용매가 바람직하고, 구체적으로는 물, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 메틸에틸케톤을 들 수 있고, 폴리머의 용매에 대한 용해성의 관점에서, 물이 바람직하다.
- [0086] 중합시에는, 중합 개시제나 중합 연쇄 이동제를 사용할 수 있다. 중합 개시제로는, 과황산염이나 수용성 아조 중합 개시제 등을 들 수 있고, 과황산암모늄, 과황산칼륨 등의 과황산염이 바람직하다. 중합 연쇄 이동제로는, 메르캅탄류가 바람직하고, 2-메르캅토에탄올이 보다 바람직하다.
- [0087] 바람직한 중합 조건은, 중합 개시제의 종류 등에 따라 상이하지만, 중합 개시제의 반응성의 관점에서, 중합 온도는 50 ℃ 이상 90 ℃ 이하가 바람직하고, 중합 시간은 1 시간 이상 20 시간 이하인 것이 바람직하다. 또한, 중합 분위기는, 질소 분위기, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기인 것이 바람직하다.
- [0088] 중합 반응의 종료 후, 반응 용액으로부터 재침전, 용매 증류 제거 등의 공지된 방법에 의해, 생성된 폴리머를 분리할 수 있다. 또한, 얻어진 폴리머는, 재침전, 막 분리, 크로마토그래프법, 추출법 등에 의해, 미반응의 모노머 등을 제거할 수 있다.
- [0089] 폴리머 a 는, 폴리머로 분산시킨 안료 입자의 수분산체의 생산성을 향상시키는 관점에서, 중합 반응에 사용한 용매를 제거하지 않고, 함유하는 용매를 후술하는 공정 I 에 사용하는 용매로서 사용하기 때문에, 그대로 폴리머 용액으로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0090] 폴리머 a 용액의 고형분 농도는, 폴리머로 분산시킨 안료 입자의 수분산체의 생산성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 바람직하게는 40 질량% 이상이고, 또한, 바람직하게는 60 질량% 이하, 보다 바람직하게는 50 질량% 이하이다.
- [0091] 본 발명에서 사용되는 폴리머 a 의 중량 평균 분자량은, 폴리머로 분산시킨 안료 입자의 잉크 중에 있어서의 분산 안정성을 향상시키는 관점, 및 잉크의 인쇄 기계에 대한 정착 강도를 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 20,000 이상, 보다 바람직하게는 30,000 이상, 더욱 바람직하게는 50,000 이상이고, 그리고, 바람직하게는 500,000 이하, 보다 바람직하게는 300,000 이하, 더욱 바람직하게는 200,000 이하, 보다 더욱 바람직하게는 100,000 이하이다.
- [0092] 본 발명에서 사용되는 폴리머 a 의 산가는, 안료의 분산성 및 폴리머의 흡착성의 관점에서, 바람직하게는 50 mgKOH/g 이상, 보다 바람직하게는 60 mgKOH/g 이상, 더욱 바람직하게는 70 mgKOH/g 이상, 보다 더욱 바람직하게는 80 mgKOH/g 이상이고, 그리고, 바람직하게는 140 mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 130 mgKOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 120 mgKOH/g 이하이다.
- [0093] 또한, 중량 평균 분자량 및 산가의 측정은 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 실시할 수 있다.
- [0094] (폴리머로 분산시킨 안료 입자 A 의 제조)
- [0095] 본 발명에 있어서 폴리머로 분산시킨 안료 입자 A (안료 입자 A) 는, 안료 표면에 폴리머 a 가 흡착한 입자로서, 폴리머 a 에 의해 안료를 잉크 중에서 안정적으로 분산시킬 수 있다.
- [0096] 안료 입자 A 는, 분산체로서 하기 공정 I 을 갖는 방법에 의해, 효율적으로 제조할 수 있다.
- [0097] 공정 I : 폴리머 a, 용매 및 안료를 함유하는 혼합물 (이하, 「안료 혼합물」 이라고도 한다) 을 분산 처리하여, 안료 입자 A 의 분산체 (이하, 「안료 분산체」 라고도 한다) 를 얻는 공정
- [0098] 또한, 공정 I 을 갖는 방법으로 안료 입자 A 를 제조할 때, 안료와 폴리머 a 는 화학 결합하고 있지 않지만 불

가역 흡착의 상태이고, 잉크 중에서 안료와 폴리머는 항상 흡착된 입자로서 존재한다. 한편, 후술하는 바와 같이 잉크 성분으로서 「안료를 함유하지 않는 폴리머 입자 B」를 함유해도 되는데, 폴리머 입자 B는 안료를 함유하지 않는 입자인 점에서 안료 입자 A와는 상이하다.

- [0099] 또한, 안료 입자 A의 폴리머 a와, 폴리머 입자 B의 폴리머 b는 동일해도 되고 상이해도 된다. 즉, 폴리머 a 및 b는, 상이한 조성이어도 되고, 또한, 조성도 포함하여 동일한 폴리머이고, 안료의 유무만이 상이한 것 이어도 된다.
- [0100] 폴리머 a와 폴리머 b의 바람직한 조합으로는, 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 폴리머 a가 안료 분산능을 갖는 수용성 폴리머이고, 폴리머 b가 안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머이다.
- [0101] 안료 입자 A와 폴리머 입자 B를 포함하는 경우에는, 잉크 중의 폴리머의 함유량은, 폴리머 a 및 폴리머 b의 합계량을 말한다.
- [0102] (공정 I)
- [0103] 공정 I에서는, 먼저, 폴리머 a를 용매에 용해시켜 폴리머 a의 용액을 얻은 후, 안료, 및 필요에 따라 중화제, 계면 활성제 등을, 얻어진 상기 용액에 첨가하여 혼합하여, 안료 혼합물을 얻는다. 폴리머 a의 용액에 첨가하는 순서에 제한은 없지만, 중화제, 안료의 순서로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0104] 폴리머 a를 용해시키는 용매에 제한은 없지만, 물, 탄소수 1 이상 3 이하의 지방족 알코올, 케톤류, 에테르류, 에스테르류 등이 바람직하고, 물, 케톤류가 보다 바람직하고, 물이 더욱 바람직하다. 폴리머 a를 용액 중 합법으로 합성한 경우에는, 중합에서 사용한 용매를 그대로 사용해도 된다.
- [0105] 폴리머 a가 아니온성 폴리머인 경우, 중화제를 사용하여 폴리머 a 중의 아니온성기를 중화해도 된다. 중화제를 사용하는 경우, pH가 7 이상 11 이하가 되도록 중화하는 것이 바람직하다. 중화제로는, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 암모니아, 각종 아민 등의 염기를 들 수 있다. 또한, 그 폴리머 a를 미리 중화해 두어도 된다.
- [0106] 폴리머 a의 아니온성기의 중화도는, 폴리머로 분산시킨 안료 입자의 잉크 중 및 안료 분산체 중에 있어서의 분산 안정성을 향상시키는 관점에서, 아니온성 기 1 몰에 대하여, 바람직하게는 0.3 몰 이상, 보다 바람직하게는 0.4 몰 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 몰 이상이고, 그리고, 바람직하게는 3.0 몰 이하, 보다 바람직하게는 2.0 몰 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 몰 이하이다.
- [0107] 여기서 중화도란, 예를 들어 폴리머 a가 아니온성기를 갖는 아니온성 폴리머인 경우, 중화제의 몰 당량을 폴리머 a의 아니온성기의 몰량으로 나눈 것이다.
- [0108] [안료 혼합물 중의 각 성분의 함유량]
- [0109] 상기 안료 혼합물 중의 안료의 함유량은, 폴리머로 분산시킨 안료 입자의 잉크 중 및 안료 분산체 중에 있어서의 분산 안정성의 관점, 그리고 안료 분산체의 생산성의 관점에서, 바람직하게는 10 질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 20 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 45 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 80 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 70 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 60 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 55 질량% 이하이다.
- [0110] 상기 안료 혼합물 중의 폴리머 a의 함유량은, 안료 분산체의 분산 안정성 및 잉크 안정성의 관점에서, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.15 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 1 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이하이다.
- [0111] 상기 안료 혼합물 중의 물의 함유량은, 안료 분산체의 분산 안정성을 향상시키는 관점 및 안료 분산체의 생산성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 40 질량% 이상, 보다 바람직하게는 45 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 50 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 75 질량% 이하, 보다 바람직하게는 70 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 65 질량% 이하이다.
- [0112] 공정 I에 있어서 유기 용매를 사용하는 경우에는, 상기 안료 혼합물 중의 유기 용매의 함유량은, 안료에 대한 젖음성 및 폴리머의 안료에 대한 흡착성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 바람직하게는 12 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 15 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 35 질량% 이하, 보다 바람직하게는 30 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 25 질량% 이하이다.

- [0113] 상기 안료 혼합물 중의 안료에 대한 폴리머 a 의 질량비 [폴리머 a/안료] 는, 안료 분산체의 분산 안정성 및 잉크 안정성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.2/99.8 ~ 70/30, 보다 바람직하게는 0.5/99.5 ~ 60/40, 더욱 바람직하게는 0.5/99.5 ~ 50/50, 보다 더욱 바람직하게는 0.5/99.5 ~ 40/60 이다.
- [0114] 공정 I 에 있어서, 추가로 안료 혼합물을 분산시켜 안료 분산체를 얻는다. 분산 방법에 특별히 제한은 없다. 전단 응력에 의한 본 분산만으로 안료 입자의 평균 입경을 원하는 입경이 될 때까지 미립화할 수도 있지만, 안료 혼합물을 예비 분산시킨 후, 추가로 전단 응력을 가하여 본 분산을 실시하여, 안료 입자의 평균 입경을 원하는 입경으로 하도록 제어해도 된다.
- [0115] 안료 혼합물을 예비 분산시킬 때에는, 앵커 날개, 디스퍼 날개 등의 일반적으로 이용되고 있는 혼합 교반 장치를 사용할 수 있다.
- [0116] 분산기로는, 예를 들어, 롤 밀, 니더 등의 혼련기, 마이크로 플루이다이어 (Microfluidics 사 제조) 등의 고압 호모게나이저, 페인트 셰이커, 비드 밀 등의 미디어식 분산기를 들 수 있다. 시판되는 미디어식 분산기로는, 울트라·아펙스·밀 (코토부키 공업 주식회사 제조), 피코 밀 (아사다 철공 주식회사 제조) 등을 들 수 있다. 이들 장치는 복수를 조합할 수도 있다. 이들 중에서도, 안료를 소입자경화하는 관점에서, 미디어식 분산기를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0117] 분산시의 온도는, 안료 분산체의 저점도화의 관점에서, 바람직하게는 10 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 15 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 18 ℃ 이상이고, 그리고, 바람직하게는 35 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 30 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 27 ℃ 이하이다.
- [0118] 분산 시간은, 안료를 충분히 미세화하는 관점에서, 바람직하게는 1 시간 이상, 보다 바람직하게는 2 시간 이상, 더욱 바람직하게는 3 시간 이상이고, 그리고, 바람직하게는 100 시간 이하, 보다 바람직하게는 50 시간 이하, 더욱 바람직하게는 25 시간 이하이다.
- [0119] (공정 II)
- [0120] 공정 I 에 있어서 유기 용매를 사용하는 경우에는, 임의의 공정이지만, 상기 공정 I 에 더하여, 추가로 하기 공정 II 를 가져도 된다.
- [0121] 공정 II : 공정 I 에서 얻어진 분산체로부터 유기 용매를 제거하여, 안료 입자 A 의 수분산체를 얻는 공정
- [0122] 공정 II 에서 얻어지는 「안료 입자 A 의 수분산체」 란, 물을 주분산매로 하는 안료 입자 A 의 안료 분산체를 말한다.
- [0123] 공정 II 에서는, 공정 I 에서 얻어진 분산체로부터, 공지된 방법으로 유기 용매를 제거함으로써, 안료 입자 A 의 수분산체를 얻을 수 있다. 얻어진 안료 입자 A 를 포함하는 수분산체 중의 유기 용매는 실질적으로 제거되어 있는 것이 바람직하지만, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한, 잔존하고 있어도 된다. 잔류 유기 용매의 양은 바람직하게는 0.1 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01 질량% 이하이다.
- [0124] 또한 필요에 따라, 유기 용매를 증류 제거하기 전에 분산체를 가열 교반 처리할 수도 있다.
- [0125] (공정 III)
- [0126] 또한, 안료 입자 A 는, 임의의 공정이지만, 상기 공정 I 및 공정 II 에 더하여, 추가로 하기 공정 III 을 갖는 방법에 의해 제조해도 된다.
- [0127] 공정 III : 공정 I 에서 얻어진 분산체 또는 공정 II 에서 얻어진 수분산체와 가교제를 혼합하고, 가교 처리하여 수분산체를 얻는 공정
- [0128] 여기서, 가교제는, 폴리머 a 가 아니온성기를 갖는 아니온성 폴리머인 경우에 있어서, 그 아니온성기와 반응하는 관능기를 갖는 화합물이 바람직하고, 그 관능기를 분자 중에 2 이상 갖는 화합물이 보다 바람직하고, 2 이상 6 이하 갖는 화합물이 더욱 바람직하다.
- [0129] 가교제의 바람직한 예로는, 분자 중에 2 이상의 에폭시기를 갖는 화합물, 분자 중에 2 이상의 옥사졸린기를 갖는 화합물, 분자 중에 2 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 분자 중에 2 이상의 에폭시기를 갖는 화합물이 바람직하고, 트리메틸올프로판폴리글리시딜에테르가 보다 바람직하다.
- [0130] 얻어진 안료 분산체의 불휘발 성분 농도 (고형분 농도) 는, 안료 분산체의 분산 안정성을 향상시키는 관점, 및

잉크의 조제를 용이하게 하는 관점에서, 바람직하게는 20 질량% 이상, 보다 바람직하게는 40 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 60 질량% 이하, 보다 바람직하게는 55 질량% 이하이다.

- [0131] 흑색 잉크 및 유채색 잉크의 경우에는, 안료 분산체 중의 안료 입자 A 의 평균 입경은, 고정체의 인쇄 및 잉크의 생산성의 관점에서, 바람직하게는 40 nm 이상, 보다 바람직하게는 60 nm 이상, 더욱 바람직하게는 80 nm 이상이고, 그리고, 상기와 동일한 관점에서, 바람직하게는 250 nm 이하, 보다 바람직하게는 220 nm 이하, 더욱 바람직하게는 200 nm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 180 nm 이하이다.
- [0132] 백색 잉크의 경우에는, 안료 분산체 중의 안료 입자 A 의 평균 입경은, 은폐성의 관점에서, 바람직하게는 100 nm 이상, 보다 바람직하게는 150 nm 이상, 더욱 바람직하게는 200 nm 이상이고, 그리고, 재분산성의 관점에서, 바람직하게는 600 nm 이하, 보다 바람직하게는 500 nm 이하, 더욱 바람직하게는 400 nm 이하이다.
- [0133] 또한, 안료 입자 A 의 평균 입경은, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다.
- [0134] 잉크 중의 안료 입자 A 는, 그 입자의 팽윤이나 수축, 그 입자간의 응집이 발생하지 않는 것이 바람직하고, 잉크 중의 안료 입자 A 의 평균 입경은 상기 안료 분산체 중의 평균 입경과 동일한 것이 보다 바람직하다. 잉크 중의 안료 입자 A 의 바람직한 평균 입경의 양태는, 전술한 안료 분산체 중의 평균 입경의 바람직한 양태와 동일하다.
- [0135] 잉크 중의 안료 입자 A 의 함유량은, 인쇄 농도 및 정착성의 관점에서, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 3 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 15 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 35 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 25 질량% 이하이다.
- [0136] 잉크 중의 폴리머 a 의 함유량은, 정착성의 관점에서, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.2 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 1 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 0.8 질량% 이하이다.
- [0137] 잉크 중의 안료에 대한 폴리머 a 의 질량비 [폴리머 a/안료] 는, 잉크 안정성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.2/99.8 ~ 70/30, 보다 바람직하게는 0.5/99.5 ~ 60/40, 더욱 바람직하게는 1/99 ~ 50/50, 보다 더욱 바람직하게는 1/99 ~ 40/60 이다.
- [0138] (안료를 함유하지 않는 폴리머 입자 B)
- [0139] 본 발명의 그라비아 잉크는, 인쇄 기재 상에서 성막하여 정착성을 향상시키는 관점에서, 안료를 함유하지 않는 폴리머 입자 B (폴리머 입자 B) 를 포함하는 것이 바람직하다. 폴리머 입자 B 는, 안료를 함유하지 않는 폴리머 단독으로 구성되는 수불용성 폴리머 입자이고, 폴리머 입자 B 를 구성하는 폴리머 b 로는, 아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 우레탄계 수지, 폴리에스테르계 수지, 스티렌-아크릴계 수지, 부타디엔계 수지, 스티렌-부타디엔계 수지, 염화비닐계 수지, 염화비닐-아크릴계 수지, 아세트산비닐계 수지, 아크릴실리콘계 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 인쇄 기재 상에서의 건조성을 높이고, 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 아크릴계 수지, 염화비닐-아크릴계 수지가 바람직하고, 아크릴계 수지와 염화비닐-아크릴계 수지의 병용이 보다 바람직하다.
- [0140] 아크릴계 수지와 염화비닐-아크릴계 수지를 병용하는 경우, 아크릴계 수지의 염화비닐-아크릴계 수지에 대한 질량비 [아크릴계 수지/염화비닐-아크릴계 수지] 는, 바람직하게는 1/100 ~ 100/100, 보다 바람직하게는 3/100 ~ 70/100, 더욱 바람직하게는 5/100 ~ 50/100, 보다 더욱 바람직하게는 10/100 ~ 30/100 이다.
- [0141] 폴리머 입자 B 의 형태로는, 수중에 분산한 입자를 들 수 있고, 잉크의 생산성을 향상시키는 관점에서, 폴리머 입자 B 의 분산체로서 사용하는 것이 바람직하다. 폴리머 입자 B 는, 적절히 합성한 것을 사용해도 되고, 시판품을 사용해도 된다.
- [0142] [폴리머 b]
- [0143] 상기 아크릴계 수지로는, (b-1) 이온성 모노머 (이하, 「(b-1) 성분」 이라고도 한다) 와, (b-2) 소수성 모노머 (이하, 「(b-2) 성분」 이라고도 한다) 를 포함하는 모노머 혼합물 B (이하, 간단히 「모노머 혼합물 B」 라고도 한다) 를 공중합시켜 이루어지는 수불용성 비닐계 폴리머가 바람직하다. 그 비닐계 폴리머는, (b-1) 성분 유래의 구성 단위와 (b-2) 성분 유래의 구성 단위를 갖는다.



- [0144] [(b-1) 이온성 모노머]
- [0145] (b-1) 성분은, 전술한 (a-1) 성분과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0146] 그들 중에서도, 안료를 함유하지 않는 폴리머 입자의 잉크 중에 있어서의 분산 안정성을 향상시키는 관점에서, 아니온성 모노머가 바람직하고, 카르복실산 모노머가 보다 바람직하고, 아크릴산 및 메타크릴산에서 선택되는 1 종 이상이 더욱 바람직하다.
- [0147] [(b-2) 소수성 모노머]
- [0148] (b-2) 성분은, 전술한 (a-3) 성분과 동일한 알킬(메트)아크릴레이트, 방향족기 함유 모노머, 매크로 모노머 등을 들 수 있다.
- [0149] 이들 중에서도, 알킬(메트)아크릴레이트가 바람직하고, 탄소수 1 이상 22 이하의 알킬기를 갖는 것이 보다 바람직하고, 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기를 갖는 것이 더욱 바람직하고, 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)아크릴레이트가 보다 더욱 바람직하고, 메틸(메트)아크릴레이트와 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트의 병용이 보다 더욱 바람직하다.
- [0150] 상기 (b-1) 및 (b-2) 성분은, 각각 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0151] (모노머 혼합물 B 중 또는 폴리머 b 중에 있어서의 각 성분 또는 각 구성 단위의 함유량)
- [0152] 폴리머 b 제조시에 있어서의, 상기 (b-1) 및 (b-2) 성분의 모노머 혼합물 B 중에 있어서의 함유량 (미중화량으로서의 함유량. 이하 동일) 또는 폴리머 b 중에 있어서의 (b-1) 및 (b-2) 성분에서 유래하는 구성 단위의 함유량은, 다음과 같다.
- [0153] (b-1) 성분의 함유량은, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 3 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 7 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 15 질량% 이하이고, 보다 더욱 바람직하게는 10 질량% 이하이다.
- [0154] (b-2) 성분의 함유량은, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 80 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 85 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 99 질량% 이하, 보다 바람직하게는 97 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 95 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 93 질량% 이하이다.
- [0155] 또한, (b-2) 성분에 대한 (b-1) 성분의 질량비 [(b-1) 성분/(b-2) 성분] 은, 바람직하게는 0.01 이상 0.50 이하, 보다 바람직하게는 0.04 이상 0.40 이하, 더욱 바람직하게는 0.08 이상 0.20 이하이다.
- [0156] 폴리머 b 는, 모노머의 혼합물을 공지된 중합법에 의해 공중합시키는 것에 의해 제조된다. 예를 들어, 중합법으로는, 바람직하게는 유화 중합법이나 현탁 중합법 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 유화 중합법이다.
- [0157] 중합시에는, 중합 개시제를 사용할 수 있다. 중합 개시제로는, 과황산염이나 수용성 아조 중합 개시제 등을 들 수 있고, 과황산암모늄, 과황산칼륨 등의 과황산염이 바람직하다.
- [0158] 중합시에는, 계면 활성제를 사용할 수 있다. 계면 활성제로는, 논이온성 계면 활성제, 아니온성 계면 활성제, 카티온성 계면 활성제 등을 들 수 있고, 폴리머 입자의 분산 안정성을 향상시키는 관점에서, 아니온성 계면 활성제가 바람직하다. 아니온성 계면 활성제로는, 지방산염, 알킬벤젠술포산염, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르황산에스테르염, 폴리옥시에틸렌아르알킬아릴에테르황산에스테르염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산에스테르염 등을 들 수 있고, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산에스테르염이 보다 바람직하다.
- [0159] 바람직한 중합 조건은, 중합 개시제의 종류 등에 따라 상이하지만, 중합 온도는 50 ℃ 이상 90 ℃ 이하가 바람직하고, 중합 시간은 1 시간 이상 20 시간 이하인 것이 바람직하다. 또한, 중합 분위기는, 질소 분위기, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기인 것이 바람직하다.
- [0160] 중합 반응의 종료 후, 반응 용액으로부터 재침전, 용매 종류 제거 등의 공지된 방법에 의해, 생성된 폴리머 b 를 분리할 수 있다. 또한, 얻어진 폴리머 b 는, 재침전, 막 분리, 크로마토그래프법, 추출법 등에 의해, 미반응의 모노머 등을 제거할 수 있다.

- [0161] 폴리머 b 는, 잉크에 대한 배합성의 관점에서, 중합 반응에 사용한 용제를 제거하지 않고, 물을 주분산매로 하는 폴리머 입자 B 의 분산체로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0162] 상업적으로 입수할 수 있는 폴리머 입자 B 의 분산체로는, 예를 들어, 「Neocryl A1127」 (DSM NeoResins 사 제조, 아니온성 자기 가교 수계 아크릴계 수지), 「존크릴 390」 (BASF 재팬 주식회사 제조) 등의 아크릴계 수지, 「WBR-2018」 「WBR-2000U」 (다이세 파인 케미컬 주식회사 제조) 등의 우레탄계 수지, 「SR-100」, 「SR102」 (이상, 닛폰 에이 앤드 엘 주식회사 제조) 등의 스티렌-부타디엔 수지, 「존크릴 7100」, 「존크릴 734」, 「존크릴 538」 (이상, BASF 재팬 주식회사 제조) 등의 스티렌-아크릴계 수지 및 「비니블란 700」, 「비니블란 701」 (닛신 화학 공업 주식회사 제조) 등의 염화비닐-아크릴계 수지 등을 들 수 있다.
- [0163] 폴리머 입자 B 의 분산체의 불휘발 성분 농도 (고형분 농도) 는, 분산체의 분산 안정성을 향상시키는 관점, 및 잉크의 조제를 용이하게 하는 관점에서, 바람직하게는 20 질량% 이상, 보다 바람직하게는 30 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 60 질량% 이하, 보다 바람직하게는 55 질량% 이하이다.
- [0164] 또한, 분산체 중 또는 잉크 중의 폴리머 입자 B 의 평균 입경은, 잉크 안정성으로부터, 바람직하게는 10 nm 이상, 보다 바람직하게는 20 nm 이상, 더욱 바람직하게는 30 nm 이상이고, 그리고, 바람직하게는 300 nm 이하, 보다 바람직하게는 200 nm 이하, 더욱 바람직하게는 150 nm 이하, 보다 더욱 바람직하게는 130 nm 이하이다.
- [0165] 또한, 폴리머 입자 B 의 평균 입경은, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다.
- [0166] 본 발명에서 사용되는 폴리머 b 의 중량 평균 분자량은, 정착성의 관점에서, 바람직하게는 100,000 이상, 보다 바람직하게는 200,000 이상, 더욱 바람직하게는 300,000 이상이고, 그리고, 바람직하게는 2,500,000 이하, 보다 바람직하게는 1,000,000 이하, 더욱 바람직하게는 600,000 이하이다.
- [0167] 본 발명에서 사용되는 폴리머 b 의 산가는, 잉크 안정성의 관점에서, 바람직하게는 1 mgKOH/g 이상, 보다 바람직하게는 3 mgKOH/g 이상, 더욱 바람직하게는 5 mgKOH/g 이상이고, 그리고, 바람직하게는 70 mgKOH/g 이하, 보다 바람직하게는 65 mgKOH/g 이하, 더욱 바람직하게는 60 mgKOH/g 이하이다.
- [0168] 또한, 폴리머 b 의 중량 평균 분자량과 산가는, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다.
- [0169] 잉크 중의 폴리머 입자 B 의 함유량은, 잉크의 정착성의 관점에서, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 3 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 10 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 15 질량% 이하이다.  
또한, 상기 범위의 하한치 이상이면 잉크의 정착성이 향상되고, 상기 범위의 상한치 이하이면 잉크 안정성의 저하를 억제할 수 있다.
- [0170] 본 발명의 잉크 중의 안료에 대한 폴리머 (폴리머 a 와 폴리머 b 의 총량) 의 질량비 [폴리머/안료] 는, 잉크의 안정성의 관점에서, 바람직하게는 20/100 ~ 300/100, 보다 바람직하게는 30/100 ~ 200/100, 더욱 바람직하게는 40/100 ~ 100/100, 보다 더욱 바람직하게는 50/100 ~ 80/100 이다.
- [0171] <수용성 유기 용제>
- [0172] 본 발명에 사용되는 수용성 유기 용제는, 상온 (25 ℃) 에서 액체여도 되고 고체여도 된다. 수용성 유기 용제란, 유기 용제를 25 ℃ 의 물 100 ml 에 용해시켰을 때에, 그 용해량이 10 ml 이상인 유기 용제를 말한다.
- [0173] 잉크 중의 수용성 유기 용제의 총량은, 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 2 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 4 질량% 이상이고, 그리고, 환경 부하를 적게 하는 관점에서, 15 질량% 이하이고, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 9 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 8 질량% 이하이다.
- [0174] 수용성 유기 용제의 비점은, 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 100 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 110 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 115 ℃ 이상, 보다 더욱 바람직하게는 120 ℃ 이상, 보다 더욱 바람직하게는 130 ℃ 이상이고, 그리고, 바람직하게는 260 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 240 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 230 ℃ 이하, 보다 더욱 바람직하게는 220 ℃ 이하, 보다 더욱 바람직하게는 200 ℃ 이하이다. 여기서, 비점이란 표준 비점 (1 기압하에서의 비점) 을 나타낸다. 2 종 이상의 수용성 유기 용제를 사용하는 경우에는, 수용성 유기 용제의 비점은, 각 수용성 유기 용제의 함유량 (질량%) 으로 가중한 가중 평균치로 한다.
- [0175] 본 발명의 잉크는, 비점이 100 ℃ 미만 또는 260 ℃ 를 초과하는 수용성 유기 용제를 함유해도 된다.



- [0176] 100 ℃ 미만의 수용성 유기 용제로는, 에탄올, 2-프로판올(이소프로필알코올), 1-프로판올(n-프로필알코올) 등의 1 가 알코올을 들 수 있다.
- [0177] 260 ℃ 를 초과하는 수용성 유기 용제로는, 트리에틸렌글리콜 (비점 285 ℃), 트리프로필렌글리콜 (비점 273 ℃), 글리세린 (비점 290 ℃) 등을 들 수 있다.
- [0178] 잉크 중의 비점이 100 ℃ 미만인 수용성 유기 용제의 함유량은, 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 5 질량% 미만, 보다 바람직하게는 3 질량% 미만, 더욱 바람직하게는 1 질량% 미만이고, 그리고, 하한치는 0 질량% 이다. 비점이 100 ℃ 미만인 수용성 유기 용제가 5 질량% 미만, 바람직하게는 3 질량% 미만이면, 건조성을 억제할 수 있어, 용제를 추가할 필요가 없고, 고휘발성 유기 화합물을 저감시켜, 환경 부하를 적게 할 수 있다.
- [0179] 잉크 중의 비점이 260 ℃ 를 초과하는 수용성 유기 용제의 함유량은, 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이하이다.
- [0180] 수용성 유기 용제는, 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 비점이 100 ℃ 이상 260 ℃ 이하인 글리콜에테르를 포함한다.
- [0181] 상기 글리콜에테르의 분자량은, 바람직하게는 70 이상, 보다 바람직하게는 80 이상, 더욱 바람직하게는 100 이상이고, 그리고, 바람직하게는 200 이하, 보다 바람직하게는 190 이하, 더욱 바람직하게는 180 이하이다.
- [0182] 상기 글리콜에테르의 비점은, 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 110 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 115 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 120 ℃ 이상, 보다 더욱 바람직하게는 130 ℃ 이상이고, 그리고, 바람직하게는 240 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 230 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 220 ℃ 이하, 보다 더욱 바람직하게는 200 ℃ 이하, 보다 더욱 바람직하게는 180 ℃ 이하이다. 여기서, 비점이란 표준 비점 (1 기압하에서의 비점) 을 나타낸다. 2 종 이상의 글리콜에테르를 사용하는 경우에는, 상기 글리콜에테르의 비점은, 각 글리콜에테르의 함유량 (질량%) 으로 가중한 가중 평균치이다.
- [0183] 잉크 중의 상기 글리콜에테르의 함유량은, 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 1 질량% 이상이고, 바람직하게는 2 질량% 이상, 보다 바람직하게는 4 질량% 이상이고, 그리고, 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 10 질량% 이하이고, 바람직하게는 9 질량% 이하, 보다 바람직하게는 8 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 7 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하이다.
- [0184] 잉크 중의 수용성 유기 용제의 총량에 대한 상기 글리콜에테르의 질량비 [글리콜에테르/수용성 유기 용제 총량] 은, 바람직하게는 5/10 ~ 10/10, 보다 바람직하게는 6/10 ~ 10/10, 더욱 바람직하게는 7/10 ~ 10/10 이다.
- [0185] 상기 글리콜에테르로는, 알킬렌글리콜모노알킬에테르, 알킬렌글리콜디알킬에테르를 들 수 있다.
- [0186] 상기 글리콜에테르의 알킬기의 탄소수는, 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 2 이상이고, 그리고, 바람직하게는 6 이하, 보다 바람직하게는 4 이하, 더욱 바람직하게는 3 이하이다. 그 알킬기는, 직사슬이어도 되고 분기 사슬이어도 된다.
- [0187] 알킬렌글리콜모노알킬에테르로는, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 (125 ℃), 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르 (142 ℃), 에틸렌글리콜모노부틸에테르 (171 ℃), 에틸렌글리콜모노이소부틸에테르 (161 ℃) 등의 에틸렌글리콜모노알킬에테르 ; 디에틸렌글리콜모노메틸에테르 (194 ℃), 디에틸렌글리콜모노이소프로필에테르 (207 ℃), 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 (231 ℃), 디에틸렌글리콜모노이소부틸에테르 (220 ℃) 등의 디에틸렌글리콜모노알킬에테르 ; 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (121 ℃), 프로필렌글리콜모노프로필에테르 (150 ℃) 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르 ; 디프로필렌글리콜모노메틸에테르 (187 ℃) 등의 디프로필렌글리콜모노알킬에테르 ; 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르 (220 ℃) 등의 트리프로필렌글리콜모노알킬에테르를 들 수 있다.
- [0188] 알킬렌글리콜디알킬에테르로는, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 (162 ℃), 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르 (176 ℃), 디에틸렌글리콜디에틸에테르 (189 ℃), 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 (216 ℃) 등을 들 수 있다. 또한, 괄호 내의 수치는 비점을 나타낸 것이다. 이들은 단독으로 또는 2 개 이상 병용해도 된다.
- [0189] 이들 중에서도, 건조성 및 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 알킬렌글리콜모노알킬에테르 및 알킬렌글리콜디알킬에테르에서 선택되는 1 종 이상이 바람직하고, 알킬렌글리콜모노알킬에테르가 보다 바람직하다. 구체적으로는, 상기와 동일한 관점에서, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 에틸렌글리콜

모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노이소부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르에서 선택되는 1 종 이상이 보다 바람직하고, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 및 디에틸렌글리콜모노이소부틸에테르에서 선택되는 1 종 이상이 더욱 바람직하고, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르 및 에틸렌글리콜모노부틸에테르에서 선택되는 1 종 이상이 보다 더욱 바람직하다.

[0190] 수용성 유기 용제는, 추가로 상기 글리콜에테르 이외의 다른 수용성 유기 용제를 포함하는 것이 바람직하다. 다른 수용성 유기 용제로는, 알코올, 글리콜 등의 2 가 이상의 다가 알코올, N-메틸-2-피롤리돈, 2-피롤리돈 등의 피롤리돈, 알칸올아민 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 글리콜이 바람직하다.

[0191] 상기 글리콜의 비점은, 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 100 °C 이상, 보다 바람직하게는 110 °C 이상, 더욱 바람직하게는 115 °C 이상, 보다 더욱 바람직하게는 120 °C 이상, 보다 더욱 바람직하게는 130 °C 이상이고, 그리고, 바람직하게는 260 °C 이하, 보다 바람직하게는 240 °C 이하, 더욱 바람직하게는 230 °C 이하, 보다 더욱 바람직하게는 220 °C 이하, 보다 더욱 바람직하게는 200 °C 이하이다. 여기서, 비점이란 표준 비점 (1 기압하에서의 비점) 을 나타낸다. 2 종 이상의 글리콜을 사용하는 경우에는, 상기 글리콜의 비점은, 각 글리콜의 함유량 (질량%) 으로 가중한 가중 평균치이다.

[0192] 상기 글리콜로는, 에틸렌글리콜 (197 °C), 프로필렌글리콜 (1,2-프로판디올) (188 °C), 1,2-부탄디올 (194 °C), 1,2-펜탄디올 (210 °C), 1,2-헥산디올 (224 °C), 1,2-옥탄디올 (131 °C), 1,2-데칸디올 (255 °C) 등의 탄소수 2 이상 10 이하의 1,2-알칸디올 ; 1,3-프로판디올 (230 °C), 2-메틸-1,3-프로판디올 (214 °C), 3-메틸-1,3-부탄디올 (203 °C), 2-에틸-1,3-헥산디올 (244 °C) 등의 탄소수 3 이상 8 이하의 1,3-알칸디올 ; 디프로필렌글리콜 (231 °C), 디에틸렌글리콜 (244 °C) 등의 폴리알킬렌글리콜 등을 들 수 있다. 또한, 괄호 내의 수치는 비점을 나타낸 것이다. 이들은 단독으로 또는 2 개 이상 병용해도 된다. 이들 중에서도, 건조성 및 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 탄소수 2 이상 10 이하의 1,2-알칸디올이 바람직하고, 탄소수 2 이상 6 이하의 1,2-알칸디올이 보다 바람직하고, 탄소수 2 이상 4 이하의 1,2-알칸디올이 더욱 바람직하고, 프로필렌글리콜을 함유하는 것이 보다 더욱 바람직하다.

[0193] 잉크 중의 상기 글리콜의 함유량은, 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 8 질량% 이하, 보다 바람직하게는 6 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 4 질량% 이하이다.

[0194] 상기 글리콜에테르와 글리콜을 병용하는 경우, 잉크 중의 상기 글리콜에테르에 대한 글리콜의 질량비 [글리콜/글리콜에테르] 는, 바람직하게는 10/90 ~ 70/30, 보다 바람직하게는 20/80 ~ 60/40, 더욱 바람직하게는 30/70 ~ 50/50, 보다 더욱 바람직하게는 30/70 ~ 40/60 이다.

[0195] <계면 활성제>

[0196] 본 발명에 사용되는 계면 활성제는, 아세틸렌글리콜계 계면 활성제를 포함한다.

[0197] 아세틸렌글리콜계 계면 활성제로는, 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 탄소수 8 이상 22 이하의 아세틸렌글리콜 및 그 아세틸렌글리콜의 에틸렌 부가물이 바람직하고, 탄소수 8 이상 22 이하의 아세틸렌글리콜이 보다 바람직하다. 상기 아세틸렌글리콜의 탄소수는, 바람직하게는 10 이상, 보다 바람직하게는 12 이상이고, 그리고, 바람직하게는 20 이하, 보다 바람직하게는 18 이하, 더욱 바람직하게는 16 이하이다. 구체적으로는, 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올, 3,6-디메틸-4-옥탄-3,6-디올, 및 2,5-디메틸-3-헥신-2,5-디올에서 선택되는 1 종 이상의 아세틸렌글리콜, 및 그 아세틸렌글리콜의 에틸렌옥사이드 부가물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올이 바람직하다.

[0198] 아세틸렌글리콜계 계면 활성제의 HLB (친수성 친유성 밸런스 ; Hydrophile-Lipophile Balance) 는, 바람직하게는 0 이상, 보다 바람직하게는 1 이상, 더욱 바람직하게는 2 이상, 보다 더욱 바람직하게는 2.5 이상이고, 그리고, 바람직하게는 5 이하, 보다 바람직하게는 4.5 이하, 더욱 바람직하게는 4 이하, 보다 더욱 바람직하게는 3.5 이하이다.

- [0199] 아세틸렌글리콜계 계면 활성제는, 단독으로 또는 2 개 이상 병용해도 된다.
- [0200] 상업적으로 입수할 수 있는 이들의 구체예로는, 에어 프로덕츠 앤드 케미컬즈사의 서피놀 104 (2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올, HLB : 3.0), 동(同) 104E (2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올의 에틸렌글리콜 50 % 희석품), 동 104PG-50 (2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올의 프로필렌글리콜 50 % 희석품), 서피놀 420 (2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올의 EO 평균 1.3 몰 부가물, HLB : 4.7), 카와켄 파인 케미컬 주식회사 제조의 아세틸레놀 E13T (EO 평균 부가 몰수 : 1.3, HLB : 4.7) 등을 들 수 있다.
- [0201] 계면 활성제는, 아세틸렌글리콜계 계면 활성제 이외의 다른 계면 활성제를 포함해도 된다. 다른 계면 활성제로는, 바람직하게는 아니온성 계면 활성제, 아세틸렌글리콜계 이외의 논이온성 계면 활성제, 양쪽성 계면 활성제에서 선택되는 1 종 이상이고, 이들을 2 개 이상 병용해도 된다.
- [0202] 이들 중에서도, 레벨링성을 보다 향상시키는 관점에서, 아세틸렌글리콜계 이외의 논이온성 계면 활성제가 바람직하다. 상기 논이온성 계면 활성제로는, 알코올계, 실리콘계가 있고, 이들을 2 개 이상 병용해도 상관없다. 인쇄 기재에 대한 젖음성의 관점에서, 실리콘계 계면 활성제가 바람직하다.
- [0203] 알코올계 계면 활성제로는, 인쇄 기재에 대한 젖음성의 관점에서, 탄소수가 6 이상 30 이하인 알코올의 알킬렌옥사이드 부가물이 바람직하다. 그 알코올로는, 1 가 알코올이 바람직하고, 그 알코올의 탄소수는, 상기와 동일한 관점에서, 바람직하게는 8 이상, 보다 바람직하게는 10 이상, 더욱 바람직하게는 12 이상이고, 또한, 바람직하게는 24 이하, 보다 바람직하게는 22 이하, 더욱 바람직하게는 20 이하이다.
- [0204] 알킬렌옥사이드 부가물로는, 상기와 동일한 관점에서, 에틸렌옥사이드 부가물, 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 부가물이 바람직하고, 에틸렌옥사이드의 부가물이 바람직하다.
- [0205] 상업적으로 입수할 수 있는 알코올계 계면 활성제의 구체예로는, 라우릴알코올의 에틸렌옥사이드 부가물로서, 카오 주식회사 제조의 에말젠 108 (HLB : 12.1, EO 평균 부가 몰수 : 6), 동(同) 109P (HLB : 13.6, EO 평균 부가 몰수 8), 동 120 (HLB : 15.3, EO 평균 부가 몰수 : 13), 동 147 (HLB : 16.3, EO 평균 부가 몰수 : 17), 동 150 (HLB : 18.4, EO 평균 부가 몰수 : 44) 을 들 수 있다. 그 외에, 카오 주식회사 제조의 에말젠 707 (탄소수 11 ~ 15 의 제 2 급 알코올의 에틸렌옥사이드 부가물, HLB : 12.1, EO 평균 부가 몰수 : 6), 동 220 (탄소수 16 ~ 18 의 직사슬 1 급 알코올의 에틸렌옥사이드 부가물, HLB : 14.2, EO 평균 부가 몰수 : 13) 등을 들 수 있다.
- [0206] 실리콘계 계면 활성제로는, 디메틸폴리실록산, 폴리에테르 변성 실리콘, 아미노 변성 실리콘, 카르복시 변성 실리콘, 메틸페닐폴리실록산, 지방산 변성 실리콘, 알코올 변성 실리콘, 지방족 알코올 변성 실리콘, 에폭시 변성 실리콘, 불소 변성 실리콘, 고리형 실리콘, 알킬 변성 실리콘 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 폴리에테르 변성 실리콘이 인쇄 기재에 대한 젖음성의 관점에서 바람직하다.
- [0207] 폴리에테르 변성 실리콘으로는, PEG-3 디메티콘, PEG-9 디메티콘, PEG-9 PEG-9 디메티콘, PEG-9 메틸에테르디메티콘, PEG-10 디메티콘, PEG-11 메틸에테르디메티콘, PEG/PPG-20/22 부틸에테르디메티콘, PEG-32 메틸에테르디메티콘, PEG-9 폴리디메틸실록시에틸디메티콘, 라우릴 PEG-9 폴리디메틸실록시에틸디메티콘 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 특히 PEG-11 메틸에테르디메티콘이 바람직하다.
- [0208] 상업적으로 입수할 수 있는 것으로서 실리콘계 계면 활성제의 구체예로는, 신에츠 화학공업 주식회사의 실리콘 KF-6011, KF-6012, KF-6013, KF-6015, KF-6016, KF-6017, KF-6028, KF-6038, KF-6043 등을 들 수 있다.
- [0209] 잉크 중의 계면 활성제의 함유량은, 인쇄 기재에 대한 젖음성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.01 질량 % 이상, 보다 바람직하게는 0.1 질량 % 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 질량 % 이상이고, 그리고, 바람직하게는 5 질량 % 이하, 보다 바람직하게는 4 질량 % 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량 % 이하이다.
- [0210] 잉크 중의 아세틸렌글리콜계 계면 활성제의 함유량은, 인쇄 기재에 대한 젖음성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.3 질량 % 이상, 보다 바람직하게는 0.5 질량 % 이상, 더욱 바람직하게는 0.7 질량 % 이상이고, 그리고, 바람직하게는 5 질량 % 이하, 보다 바람직하게는 4 질량 % 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량 % 이하이다.
- [0211] 잉크 중의 아세틸렌글리콜계 계면 활성제의 계면 활성제 총량에 대한 질량비 [아세틸렌글리콜계 계면 활성제/계면 활성제 총량] 은, 바람직하게는 1/10 ~ 10/10, 보다 바람직하게는 5/10 ~ 10/10, 더욱 바람직하게는 7/10 ~ 10/10 이다.

- [0212] <물>
- [0213] 잉크 중의 물의 함유량은, 휘발성 유기 화합물을 저감시키면서, 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 50 질량% 이상이고, 바람직하게는 52 질량% 이상, 보다 바람직하게는 55 질량% 이상이고, 그리고, 양호한 건조성을 가지면서, 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 70 질량% 이하이고, 바람직하게는 68 질량% 이하, 보다 바람직하게는 65 질량% 이하이다. 안료, 폴리머, 수용성 유기 용제, 계면 활성제 및 물 이외의 다른 임의 성분을 잉크 중에 함유하는 경우에는, 물의 함유량의 일부를 다른 성분으로 치환하여 함유할 수 있다.
- [0214] 본 발명의 잉크는, 그 용도에 따라, 임의 성분으로서, pH 조정제, 점도 조정제, 소포제, 방부제, 방청제 등의 각종 첨가제를 함유할 수 있다.
- [0215] 20 ℃ 에 있어서의 잉크의 점도는, 레벨링성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 10 초 이상, 보다 바람직하게는 12 초 이상, 더욱 바람직하게는 14 초 이상이고, 그리고, 상기와 동일한 관점에서, 바람직하게는 25 초 이하, 보다 바람직하게는 23 초 이하, 더욱 바람직하게는 21 초 이하이다. 20 ℃ 에 있어서의 점도는, 실시예에 기재된 방법에 의해, 잔컵 점도계 (No.3) 를 사용하여 측정된다. 또한, 상기 점도는 그라비아 인쇄시의 점도를 나타낸다.
- [0216] 20 ℃ 에 있어서의 잉크의 pH 는, 분산 안정성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 5.5 이상, 보다 바람직하게는 6.0 이상, 더욱 바람직하게는 6.5 이상, 보다 더욱 바람직하게는 7.0 이상이고, 그리고, 부재 내성, 피부 자극성의 관점에서, 바람직하게는 11.0 이하, 보다 바람직하게는 10.0 이하, 더욱 바람직하게는 9.5 이하, 보다 더욱 바람직하게는 9.0 이하이다. 20 ℃ 에 있어서의 pH 는, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다.
- [0217] [그라비아 인쇄 방법]
- [0218] 본 발명의 잉크는, 그라비아판을 사용하는 그라비아 인쇄에 바람직하게 사용할 수 있다. 본 발명의 잉크를, 그라비아 인쇄 방식에 의해 인쇄 기재에 인쇄함으로써, 우수한 레벨링성에 의해 고정체의 그라비아 인쇄물을 얻을 수 있다.
- [0219] 그라비아 인쇄는, 표면에 오목 형상의 셀이 형성된 그라비아 실린더 (그라비아판) 를 회전시키면서 그라비아 실린더 표면에 상기 잉크를 공급하고, 소정의 위치에 고정된 닥터로 잉크를 긁어 떨어트려 셀 내에만 잉크를 남기고, 연속적으로 공급되는 인쇄 기재를 표면이 고무로 형성된 압동으로 그라비아 실린더에 압착시켜, 그라비아 실린더의 셀 내의 잉크만을 인쇄 기재에 전사시킴으로써, 문자나 화상을 인쇄하는 방법이다.
- [0220] 본 발명의 잉크는, 그라비아 인쇄할 때에 용제에 의한 회석이 불필요하고, 잉크 중에 포함되는 수용성 유기 용제의 총량의 상한은 15 질량% 이기 때문에, 환경 부하를 저감시킬 수 있다.
- [0221] (인쇄 기재)
- [0222] 그라비아 인쇄에서 사용하는 인쇄 기재로는, 코트지, 아트지, 합성지, 가공지 등의 종이 ; 폴리에스테르 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리스티렌 필름, 염화비닐 필름, 나일론 필름 등의 수지 필름 등을 들 수 있다. 인쇄 기재는, 인쇄 농도가 높아지는 관점에서, 수지 필름이 바람직하고, 인쇄물을 제조한 후의 타발 가공 등의 후가공 적합성의 관점에서, 폴리에스테르 필름 및 폴리프로필렌 필름이 바람직하다. 그라비아 인쇄 적합성을 향상시키는 관점에서, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 방전 가공에 의한 표면 처리를 실시한 수지 필름을 사용해도 된다.
- [0223] 상기 서술한 실시형태에 관하여, 본 발명은 추가로 이하의 수성 그라비아 잉크를 개시한다.
- [0224] <1> 안료, 폴리머, 수용성 유기 용제, 계면 활성제 및 물을 포함하는 수성 그라비아 잉크로서,
- [0225] 그 수용성 유기 용제가, 비점 100 ℃ 이상 260 ℃ 이하의 글리콜에테르를 포함하고, 그 잉크 중의 그 글리콜에테르의 함유량이 1 질량% 이상 10 질량% 이하이고,
- [0226] 그 잉크 중의 그 수용성 유기 용제의 총량이 15 질량% 이하이고,
- [0227] 그 계면 활성제가 아세틸렌글리콜계 계면 활성제를 포함하고,
- [0228] 물의 함유량이 50 질량% 이상 70 질량% 이하인, 수성 그라비아 잉크.
- [0229] <2> 잉크 중의 안료의 함유량이, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 2 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 10 질량% 이상, 보



다 더욱 바람직하게는 15 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는 25 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 20 질량% 이하인, 상기 <1> 에 기재된 수성 그래비아 잉크.

[0230] <3> 상기 폴리머가 비닐계 폴리머인, 상기 <1> 또는 <2> 에 기재된 수성 그래비아 잉크.

[0231] <4> 잉크 중의 상기 폴리머의 함유량이, 바람직하게는 3 질량% 이상, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 7 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 10 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 38 질량% 이하, 보다 바람직하게는 30 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 25 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 20 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 15 질량% 이하인, 상기 <1> ~ <3> 중 어느 하나에 기재된 수성 그래비아 잉크.

[0232] <5> 상기 안료의 형태가, 폴리머로 분산시킨 안료 입자 A 인, 상기 <1> ~ <4> 중 어느 하나에 기재된 수성 그래비아 잉크.

[0233] <6> 상기 안료 입자 A 를 구성하는 폴리머 a 가, (a-1) 이온성 모노머 유래의 구성 단위와 (a-2) 논이온성 모노머 유래의 구성 단위를 갖는 수용성 비닐계 폴리머인, 상기 <5> 에 기재된 수성 그래비아 잉크.

[0234] <7> 상기 폴리머 a 가, 추가로 (a-3) 소수성 모노머 유래의 구성 단위를 갖는 비닐계 폴리머인, 상기 <6> 에 기재된 수성 그래비아 잉크.

[0235] <8> 잉크 중의 안료 입자 A 의 함유량이, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 3 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 15 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 35 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 25 질량% 이하인, 상기 <5> ~ <7> 중 어느 하나에 기재된 수성 그래비아 잉크.

[0236] <9> 잉크 중의 상기 폴리머 a 의 함유량이, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.2 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 1 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 0.8 질량% 이하인, 상기 <6> ~ <8> 중 어느 하나에 기재된 수성 그래비아 잉크.

[0237] <10> 잉크 중의 상기 안료에 대한 상기 폴리머 a 의 질량비 [폴리머 a/안료] 가, 바람직하게는 0.2/99.8 ~ 70/30, 보다 바람직하게는 0.5/99.5 ~ 60/40, 더욱 바람직하게는 1/99 ~ 50/50, 보다 더욱 바람직하게는 1/99 ~ 40/60 인, 상기 <6> ~ <9> 중 어느 하나에 기재된 수성 그래비아 잉크.

[0238] <11> 안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 입자 B 를 포함하는, 상기 <1> ~ <10> 중 어느 하나에 기재된 수성 그래비아 잉크.

[0239] <12> 상기 폴리머 입자 B 를 구성하는 폴리머 b 가, 바람직하게는 아크릴계 수지 및 염화비닐-아크릴계 수지에서 선택되는 1 종 이상인, 상기 <11> 에 기재된 수성 그래비아 잉크.

[0240] <13> 상기 아크릴계 수지가, (b-1) 이온성 모노머 유래의 구성 단위와 (b-2) 소수성 모노머 유래의 구성 단위를 갖는 수불용성 비닐계 폴리머인, 상기 <12> 에 기재된 수성 그래비아 잉크.

[0241] <14> 잉크 중의 상기 폴리머 입자 B 의 함유량이, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 3 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 10 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 15 질량% 이하인, 상기 <11> ~ <13> 중 어느 하나에 기재된 수성 그래비아 잉크.

[0242] <15> 잉크 중의 안료에 대한 폴리머 (폴리머 a 와 폴리머 b 의 총량) 의 질량비 [폴리머/안료] 가, 바람직하게는 20/100 ~ 300/100, 보다 바람직하게는 30/100 ~ 200/100, 더욱 바람직하게는 40/100 ~ 100/100, 보다 더욱 바람직하게는 50/100 ~ 80/100 인, 상기 <12> ~ <14> 중 어느 하나에 기재된 수성 그래비아 잉크.

[0243] <16> 상기 글리콜에테르의 비점이, 바람직하게는 110 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 115 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 120 ℃ 이상, 보다 더욱 바람직하게는 130 ℃ 이상이고, 그리고, 바람직하게는 240 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 230 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 220 ℃ 이하, 보다 더욱 바람직하게는 200 ℃ 이하, 보다 더욱 바람직하게는 180 ℃ 이하인, 상기 <1> ~ <15> 중 어느 하나에 기재된 수성 그래비아 잉크.

[0244] <17> 잉크 중의 상기 글리콜에테르의 함유량이, 바람직하게는 2 질량% 이상, 보다 바람직하게는 4 질량% 이

상이고, 그리고, 바람직하게는 9 질량% 이하, 보다 바람직하게는 8 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 7 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 5 질량% 이하인, 상기 <1> ~ <16> 중 어느 하나에 기재된 수성 그라비아 잉크.

[0245] <18> 잉크 중의 상기 수용성 유기 용제의 총량이, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 2 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 4 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 9 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 8 질량% 이하인, 상기 <1> ~ <17> 중 어느 하나에 기재된 수성 그라비아 잉크.

[0246] <19> 잉크 중의 비점이 100 ℃ 미만인 수용성 유기 용제의 함유량이, 바람직하게는 5 질량% 미만, 보다 바람직하게는 3 질량% 미만, 더욱 바람직하게는 1 질량% 미만이고, 그리고, 하한치는 0 질량% 인, 상기 <1> ~ <18> 중 어느 하나에 기재된 수성 그라비아 잉크.

[0247] <20> 상기 수용성 유기 용제가, 추가로 글리콜을 포함하는, 상기 <1> ~ <19> 중 어느 하나에 기재된 수성 그라비아 잉크.

[0248] <21> 잉크 중의 상기 글리콜의 함유량이, 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 2 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 8 질량% 이하, 보다 바람직하게는 6 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 4 질량% 이하인, 상기 <20> 에 기재된 수성 그라비아 잉크.

[0249] <22> 잉크 중의 상기 계면 활성제의 함유량이, 바람직하게는 0.01 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 4 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하인, 상기 <1> ~ <21> 중 어느 하나에 기재된 수성 그라비아 잉크.

[0250] <23> 잉크 중의 상기 아세틸렌글리콜계 계면 활성제의 함유량이, 바람직하게는 0.3 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.7 질량% 이상이고, 그리고, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 4 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하인, 상기 <1> ~ <22> 중 어느 하나에 기재된 수성 그라비아 잉크.

[0251] <24> 상기 아세틸렌글리콜계 계면 활성제가, 바람직하게는 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올, 3,6-디메틸-4-옥틴-3,6-디올, 및 2,5-디메틸-3-헥신-2,5-디올에서 선택되는 1 종 이상의 아세틸렌글리콜, 또는 그 아세틸렌글리콜의 에틸렌옥사이드 부가물이고, 보다 바람직하게는 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올인, 상기 <1> ~ <23> 중 어느 하나에 기재된 수성 그라비아 잉크.

[0252] <25> 잔컵 점도계 (No.3) 를 사용하여 측정되는 20 ℃ 에 있어서의 점도가, 바람직하게는 10 초 이상, 보다 바람직하게는 12 초 이상, 더욱 바람직하게는 14 초 이상이고, 그리고, 바람직하게는 25 초 이하, 보다 바람직하게는 23 초 이하, 더욱 바람직하게는 21 초 이하인, 상기 <1> ~ <24> 중 어느 하나에 기재된 수성 그라비아 잉크.

[0253] <26> 상기 <1> ~ <25> 중 어느 하나에 기재된 수성 그라비아 잉크를 사용하는, 그라비아 인쇄 방법.

[0254] <27> 상기 <1> ~ <25> 중 어느 하나에 기재된 수성 그라비아 잉크를, 그라비아 인쇄 방식에 의해 인쇄 기재에 인쇄하여 그라비아 인쇄물을 얻는, 그라비아 인쇄물의 제조 방법.

[0255] <28> 상기 <1> ~ <25> 중 어느 하나에 기재된 수성 그라비아 잉크의 그라비아 인쇄의 잉크로서의 사용.

#### [0256] 실시예

[0257] 이하의 실시예 등에 의해, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예 등에 있어서, 각 물성은 다음의 방법에 의해 측정하였다. 또한, 「부」 및 「%」 는 특기하지 않는 한, 「질량부」 및 「질량%」 이다.

[0258] (1) 폴리머의 중량 평균 분자량의 측정

[0259] N,N-디메틸포름아미드에, 인산 및 리튬브로마이드를 각각 60 mmol/ℓ 와 50 mmol/ℓ 의 농도가 되도록 용해시킨 액을 용리액으로 하여, 폴리머의 분자량을 겔 침투 크로마토그래피법 [토소 주식회사 제조 GPA 장치 (HLA-8120GPA), 토소 주식회사 제조 칼럼 (TSK-GEL, α-M × 2 개), 유속 : 1 ml/min] 에 의해 측정하였다. 또한, 표준 물질로서 분자량이 이미 알려진 단분산 폴리스티렌을 사용하였다.

- [0260] (2) 폴리머의 산가의 측정
- [0261] 전위차 자동 적정 장치 (교토 전자 공업 주식회사 제조, 전동 뷰렛, 형번 : APB-610) 에 수지를 톨루엔과 아세트론 (2 + 1) 을 혼합한 적정 용제에 녹여, 전위차 적정법에 의해 0.1 N 수산화칼륨/에탄올 용액으로 적정하고, 적정 곡선 상의 변곡점을 종점으로 하였다. 수산화칼륨 용액의 종점까지의 적정량으로부터 산가를 산출하였다.
- [0262] (3) 고형분 농도의 측정
- [0263] 30 ml 의 폴리프로필렌제 용기 ( $\phi = 40$  mm, 높이 = 30 mm) 에 데시케이터 중에서 항량화한 황산나트륨 10.0 g 을 칭량하고, 거기에 샘플 약 1.0 g 을 첨가하여, 혼합시킨 후, 정확하게 칭량하고, 105 °C 에서 2 시간 유지하여, 휘발분을 제거하고, 추가로 데시케이터 내에서 15 분간 방치하고, 질량을 측정하였다. 휘발분 제거 후의 샘플의 질량을 고형분으로 하여, 첨가한 샘플의 질량으로 나누어 고형분 농도로 하였다.
- [0264] (4) 안료 입자 A 및 안료를 함유하지 않는 폴리머 입자 B 의 평균 입경의 측정
- [0265] 레이저 입자 해석 시스템 (오오즈카 전자 주식회사 제조, 형번 : ELS-8000, 큐물런트 해석) 을 사용하여 큐물런트 평균 입경을 측정하고, 그 큐물런트 평균 입경을 안료 입자 A 의 평균 입경 또는 안료를 함유하지 않는 폴리머 입자 B 의 평균 입경으로 하였다. 측정용 샘플에는, 측정하는 입자의 농도가,  $5 \times 10^{-3} \%$  가 되도록 물로 희석한 분산액을 사용하였다. 측정 조건은, 온도 25 °C, 입사 광과 검출기의 각도 90°, 적산 횟수 100 회이고, 분산 용매의 굴절률로서 물의 굴절률 (1.333) 을 입력하였다.
- [0266] (5) 잉크의 점도의 측정
- [0267] 잔컵 점도계 (주식회사 리코사 제조, No.3) 를 사용하여, 20 °C 에 있어서의 잉크의 점도를 측정하였다.
- [0268] (6) 잉크의 pH 의 측정
- [0269] pH 전극 「6337-10D」 (주식회사 호리바 제작소 제조) 를 사용한 탁상형 pH 계 「F-71」 (주식회사 호리바 제작소 제조) 을 사용하여, 20 °C 에 있어서의 잉크의 pH 를 측정하였다.
- [0270] 제조예 I (수용성 폴리머 a1 용액의 제조)
- [0271] 적하 깔때기를 구비한 유리제 반응 용기 2 l 에 이온 교환수 233 g 을 주입하고, 질소 분위기하에서 80 °C 까지 승온하였다. 다음으로, 질소 분위기하, 적하 용액 1 로서 메타크릴산 34.0 g, 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트 (에틸렌옥사이드 (EO) 평균 부가 몰수  $n = 23$ , 신나카무라 화학 공업 주식회사 제조, 상품명 「NK 에스테르 M-230G」) 164.0 g 의 모노머 용액과, 적하 용액 2 로서 농도 7 % 의 2-메르캅토에탄올 수용액 27 g 과, 적하 용액 3 으로서 농도 6 % 의 과황산암모늄 수용액 32 g 의 3 액을 각각 동시에 90 분에 걸쳐 서서히 반응 용기 내에 적하하였다. 다음으로, 농도 6 % 의 과황산암모늄 수용액 11 g 을 30 분에 걸쳐 서서히 반응 용기 내에 적하하고, 적하 종료 후, 80 °C 에서 1 시간 숙성시켰다.
- [0272] 그 후, 40 °C 까지 냉각시키고, 농도 48 % 의 수산화나트륨 수용액 13 g 을 첨가하여 중화하고, 고형분 농도가 40 % 가 되도록 이온 교환수를 첨가하여, 수용성 폴리머 a1 (중량 평균 분자량 51,000, 산가 113 mgKOH/g) 의 용액을 얻었다.
- [0273] 제조예 II (안료 입자 A1 의 수분산체의 제조)
- [0274] 250 ml 의 폴리에틸렌 병에, 제조예 I 에서 얻어진 수용성 폴리머 a1 용액 (고형분 농도 40 %) 을 0.188 g, 이산화티탄 (이시하라 산업 주식회사 제조, 상품명 : CR-80) 을 15.0 g, 이온 교환수를 15.3 g 첨가하고, 추가로 지르코니아 비즈 369 g 을 첨가하여, 탁상형 포트 밀 가대 (에즈원 주식회사) 로 25 °C 에서 8 시간 분산을 실시하였다. 메시를 사용하여 지르코니아 비드를 제거하여 백색 안료의 안료 입자 A1 의 수분산체 (고형분 농도 51 %, 평균 입경 350 nm) 를 얻었다.
- [0275] 제조예 III (안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 입자 B1 의 수분산체의 제조)
- [0276] 적하 깔때기를 구비한 반응 용기 3 l 에, 메타크릴산 5.1 g, 메틸메타크릴레이트 (와코 순약 공업 주식회사 제조) 13.4 g, 2-에틸헥실프로판올레이트 (와코 순약 공업 주식회사 제조) 5.0 g, 라테몰 E-118B (폴리옥시에틸렌알킬에테르황산나트륨 11.1 g, 카오 주식회사 제조, 계면 활성제), 중합 개시제인 과황산칼륨 (와코 순약 공업 주식회사 제조) 0.2 g, 이온 교환수 282.8 g 을 넣어 150 rpm, 30 분 동안 혼합 유화한 후, 질소 가스 치환을 실



시하여, 초기 주입 모노머 용액을 얻었다.

- [0277] 메타크릴산 30.4 g, 메틸메타크릴레이트 254.6 g, 2-에틸헥실아크릴레이트 95.0 g, 라테몰 E-118B 35.1 g, 과황산칼륨 0.6 g, 이온 교환수 183 g 을 150 rpm 으로 혼합한 적하 모노머 용액을 적하 깔때기 내에 넣고, 질소 가스 치환을 실시하였다.
- [0278] 질소 분위기하, 반응 용기 내의 초기 주입 모노머 용액을 150 rpm 으로 교반 면서 실온으로부터 80 ℃ 로 30 분에 걸쳐 승온하고, 80 ℃ 로 유지한 채로, 적하 깔때기 중의 모노머 용액을 3 시간에 걸쳐 서서히 반응 용기 내에 적하하였다. 적하 종료 후, 반응 용기 내의 온도를 유지한 채로, 1 시간 교반하고, 이온 교환수 204.7 g 을 첨가하였다. 이어서 스테인리스 철망 (200 메시) 으로 여과하여, 안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 입자 B1 (중량 평균 분자량 365,000, 산가 52 mgKOH/g) 의 수분산체 (고형분 농도 40 %, 평균 입경 100 nm) 를 얻었다.
- [0279] <수성 그라비아 잉크의 제조>
- [0280] 제조예 1 (잉크 1 의 제조)
- [0281] 표 1 에 기재된 잉크 조성이 되도록, 제조 용기 내에 제조예 II 에서 얻어진 안료 입자 A1 의 수분산체 40 부 (잉크 중의 안료 농도 20 %, 폴리머 a1 농도 0.4 % 에 상당, 고형분 농도 51 %) 에 이온 교환수 13.3 부 및 증점제 1.7 부 (주식회사 ADEKA 사 제조, 상품명 아데카놀 UH-420, 특수 비이온 고분자 계면 활성제, 고형분 농도 30 %) 를 첨가하고, 150 rpm 으로 교반하였다. 추가로 제조예 III 에서 얻어진 수불용성 폴리머 입자 B1 의 수분산체 5 부 (잉크 중의 폴리머 B1 농도 2 % 에 상당, 고형분 농도 40 %) 및 안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 입자 B2 의 에멀션 33 부 (닛신 화학 공업 주식회사 제조, 상품명 비니블란 700, 잉크 중의 폴리머 B2 농도 10 % 에 상당, 염화비닐-아크릴계 하이브리드 수지 에멀션, 고형분 농도 30 %) 를 첨가하여 교반하였다. 추가로, 프로필렌글리콜 1 부, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 4 부, 계면 활성제 2 부 (에어 프로텍츠 앤드 케미컬즈사 제조, 상품명 : 서피놀 104PG-50, 아세틸렌글리콜계 계면 활성제 (2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올) 의 프로필렌글리콜 50 % 용액) 를 첨가하고, 실온하에서 30 분 교반을 실시한 후, 스테인리스 철망 (200 메시) 으로 여과하여, 잉크 1 을 얻었다. 또한, 잉크 1 중의 프로필렌글리콜의 총량은, 첨가한 1 부와 계면 활성제 (서피놀 104PG-50) 로부터의 반입량의 1 부가 있기 때문에, 2 부이다.
- [0282] 잉크 1 의 20 ℃ 에 있어서의 점도는 21 초, 20 ℃ 에 있어서의 pH 는 7.6 이었다.
- [0283] 제조예 2 ~ 15 (잉크 2 ~ 15 의 제조)
- [0284] 제조예 1 에 있어서, 표 1 의 조성 및 양으로 변경한 것 이외에는 제조예 1 과 동일한 조작으로, 잉크 2 ~ 15 를 얻었다. 계면 활성제로서 서피놀 104PG-50 (상품명, 에어 프로텍츠 앤드 케미컬즈사 제조, 유효분 50 %) 을 사용한 경우에는, 각 잉크 중의 프로필렌글리콜의 총량은, 프로필렌글리콜의 첨가량과 그 계면 활성제로부터의 반입량의 합계량이다.
- [0285] 잉크 2 ~ 15 의 20 ℃ 에 있어서의 점도는 모두 21 초이고, 20 ℃ 에 있어서의 pH 는 7.5 ~ 7.6 사이의 값이었다.
- [0286] 또한, 표 1 중의 각 표기는 하기와 같다.
- [0287] 폴리머 입자 B2 : 염화비닐-아크릴계 하이브리드 수지 에멀션, 고형분 농도 30 % (닛신 화학 공업 주식회사 제조, 상품명 : 비니블란 700)
- [0288] MG : 에틸렌글리콜모노메틸에테르 (와코 순약 공업 주식회사 제조, 비점 125 ℃)
- [0289] iPG : 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르 (와코 순약 공업 주식회사 제조, 비점 142 ℃)
- [0290] BG : 에틸렌글리콜모노부틸에테르 (와코 순약 공업 주식회사 제조, 비점 171 ℃)
- [0291] MDG : 디에틸렌글리콜모노메틸에테르 (와코 순약 공업 주식회사 제조, 비점 194 ℃)
- [0292] iPDG : 디에틸렌글리콜모노이소프로필에테르 (와코 순약 공업 주식회사 제조, 비점 207 ℃)
- [0293] iBDG : 디에틸렌글리콜모노이소부틸에테르 (와코 순약 공업 주식회사 제조, 비점 220 ℃)
- [0294] BDG : 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 (와코 순약 공업 주식회사 제조, 비점 231 ℃)
- [0295] BTG : 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르 (와코 순약 공업 주식회사 제조, 비점 271 ℃)

- [0296] PG : 프로필렌글리콜 (와코 순약 공업 주식회사 제조, 비점 188 ℃)
- [0297] iPA : 2-프로판올 (와코 순약 공업 주식회사 제조, 비점 82 ℃)
- [0298] SF104PG50 : 아세틸렌글리콜계 계면 활성제 (2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올 (HLB : 3.0) 의 프로필렌글리콜 50 % 희석품, 에어 프로덕츠 앤드 케미컬즈사 제조, 상품명 : 서피놀 104PG-50, 유효분 50 %)
- [0299] SF420 : 아세틸렌글리콜계 계면 활성제 (2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올의 EO 평균 1.3 몰 부가물 (HLB : 4.7), 에어 프로덕츠 앤드 케미컬즈사 제조, 상품명 : 서피놀 420, 유효분 100 %)
- [0300] KF6011 : 폴리에테르 변성 실리콘 계면 활성제 (신에츠 화학 공업 주식회사 제조, 상품명 : KF-6011, PEG-11 메틸에테르디메티콘)
- [0301] 증점제 : 아테카놀 UH-420 (주식회사 ADEKA 사 제조)
- [0302] 표 1 중의 SF104PG50 은, 유효분으로서의 양을 나타낸다.
- [0303] 실시예 1 ~ 11 및 비교예 1 ~ 4
- [0304] <인쇄 시험>
- [0305] 제조예 1 ~ 11 의 잉크 (실시예 1 ~ 11 : 잉크 1 ~ 11) 및 제조예 12 ~ 15 의 잉크 (비교예 1 ~ 4 : 잉크 12 ~ 15) 를 사용하여, OPP 필름 (푸타무라 화학 주식회사 제조, FOR-AQ#20, 라미네이트 그레이드) 의 코로나 처리면에 그라비아 인쇄를 실시하였다. 인쇄는, 탁상 그라비아 인쇄 테스트기 (마츠오 산업 주식회사 제조, K 프린팅 프루퍼) 를 사용하여 부속의 전자 조각 플레이트 (선수 175 선/인치, 판 심도 31  $\mu\text{m}$ ) 로 인쇄 농도 100 % 의 베타 인쇄를 실시하였다.
- [0306] <레벨링성의 평가>
- [0307] 인쇄 농도 100 % 의 베타 인쇄의 색 불균일을 핸디형 화상 평가 시스템 PIAS-II (QEA 사 제조) 를 사용하여 평가하였다. 관찰 영역을 베타 인쇄 중인 세로 17.7 mm 가로 23.3 mm, 해상도를 1 픽셀 당 가로 세로 423  $\mu\text{m}$  각으로 설정하고, 1 픽셀의 영역을 「타일」 이라고 하였다. 시스템 부속의 소프트웨어를 사용하여, 전체 타일의 반사 농도를 구하고, 이들 반사 농도의 표준 편차를 모틀 (mottle) 로서 수치화하여, 하기 평가 기준에 기초하여 평가하였다.
- [0308] 하기 평가 기준으로 평가가 A 또는 B 이면 충분히 실용에 제공할 수 있고, 평가가 C 이면 실용에 제공할 수 있다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0309] (평가 기준)
- [0310] A : 모틀이 0 이상 2.5 미만이다.
- [0311] B : 모틀이 2.5 이상 3.0 미만이다.
- [0312] C : 모틀이 3.0 이상 3.2 미만이다.
- [0313] D : 모틀이 3.2 이상이다.

표 1

인크 번호		실시에											비교예			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4
안료	백색 안료	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4
수용성 유기 용제	폴리머	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	폴리머 a1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	폴리머 인자B1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	폴리머 인자B2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	MG (b.p. 125°C)	4														
	iPG (b.p. 142°C)		4													
	BG (b.p. 171°C)			4												
	MDG (b.p. 194°C)				4											
	iPDG (b.p. 207°C)					4										
	iBDG (b.p. 220°C)						4		4	2	9	4	4			15
계면 활성제	BDG (b.p. 231°C)							4								
	BTG (b.p. 271°C)													4		
	PG (b.p. 188°C)	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2	2	2	6	2
	iPA (b.p. 82°C)											3.5				
	SF104PG50	1	1	1	1	1	1	1		1	1	1		1	1	1
물	SF420								1							
	KF6011												1			
	물															
레벨링성	중점제	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	63.1	56.1	56.6	60.1	60.1	60.1	49.1
	모틀	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	평가	1.9	1.9	1.9	2.4	2.3	2.4	2.5	2.9	2.1	2.6	3.0	3.5	3.7	3.3	3.4

[0314]

[0315]

표 1로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1 ~ 11의 인크는, 비점이 100 °C 이상 260 °C 이하인 글리콜에테르를 1 질량% 이상 10 질량% 이하 포함하고, 수용성 유기 용제의 총량이 15 질량% 이하이고, 계면 활성제가 아세틸렌글리콜계 계면 활성제이고, 물을 50 질량% 이상 70 질량% 이하 포함하기 때문에, 모틀이 낮고, 레벨링성이 우수하다.

[0316]

한편, 비교예 1은 실리콘계 계면 활성제를 사용하고 있고, 비교예 2는 글리콜에테르의 비점이 260 °C를 초과하는 것이다. 또한, 비교예 3은 글리콜에테르의 함유량이 0 질량% 이고, 비교예 4는 글리콜에테르의 함유량이 10 질량%를 초과하고, 수용성 유기 용제의 총량이 15 질량%를 초과하는 것이다. 그 때문에, 비교예 1 ~ 4는, 실시예 1 ~ 11과 비교하여, 인크의 젖음성 및 건조성이 저하하여, 레벨링성이 열등하다.

### 산업상 이용가능성

[0318] 본 발명의 수성 그라비아 잉크에 의하면, 환경 부하가 적고, 우수한 레벨링성에 의해 고정세로 인쇄할 수 있기 때문에, 그라비아 인쇄의 잉크로서 바람직하게 사용할 수 있다.