

## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101243145 B

(45) 授权公告日 2011. 10. 05

(21) 申请号 200680029450. 7

(22) 申请日 2006. 08. 10

(30) 优先权数据

233979/2005 2005. 08. 12 JP

319905/2005 2005. 11. 02 JP

319906/2005 2005. 11. 02 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 02. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/315815 2006. 08. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02007/020867 JA 2007. 02. 22

(73) 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 竹村一成

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 陈建全

(51) Int. Cl.

*C09D 11/02* (2006. 01)

*B41J 2/01* (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 11-140356 A, 1999. 05. 25, 权利要求  
1-17、说明书 [0017] 段-[0019] 段, [0023]  
段-[0025] 段、实施例 1-14.

CN 1296519 A, 2001. 05. 23, 实施例 5、6、说  
明书第 8 页 8 至 9 行、说明书第 2 页第 5 行至第 4  
页第 11 行.

审查员 柯少剑

权利要求书 2 页 说明书 23 页

(54) 发明名称

喷墨记录用水性油墨

(57) 摘要

本发明提供在照相用纸等专用纸上印刷时的耐摩擦性优异的喷墨记录用水性油墨,而且本发明还提供在普通纸上印刷时具有高的印刷浓度的喷墨记录用水性油墨。该喷墨记录用水性油墨是含有颜料分散体的水性油墨,在该颜料分散体中,粒径在  $0.57\mu\text{m}$  以上的颜料分散体的个数为  $1.2 \times 10^7$  个 /ml 以下。

1. 一种喷墨记录用水性油墨,其是包含含有颜料的水不溶性聚合物粒子的水性油墨,所述含有颜料的水不溶性聚合物粒子是通过包括下述工序(1)和工序(2)的方法来制造的,

工序(1):通过使用了分散介质的分散机对含有水不溶性聚合物、有机溶剂、颜料和水的混合物进行湿式粉碎,然后进一步在高压均化器中进行分散处理的工序;

工序(2):从由工序(1)得到的分散体中除去所述有机溶剂的工序,

该水不溶性聚合物粒子的平均粒径为 $0.03 \sim 0.25 \mu\text{m}$ ,在该水不溶性聚合物粒子中,粒径在 $0.57 \mu\text{m}$ 以上的聚合物粒子的个数为 $1.2 \times 10^7$ 个/ml以下;含有颜料的水不溶性聚合物粒子的平均粒径相对于颜料的平均一次粒径的比值、即含有颜料的水不溶性聚合物粒子的平均粒径/颜料的平均一次粒径为 $1.001 \sim 4$ 。

2. 根据权利要求1所记载的喷墨记录用水性油墨,其中,在含有颜料的水不溶性聚合物粒子中,颜料和水不溶性聚合物的含有比例是:颜料与水不溶性聚合物的重量比为 $90/10 \sim 10/90$ 。

3. 一种喷墨记录用水性油墨,其是包含含有颜料的水不溶性聚合物粒子的水性油墨,所述含有颜料的水不溶性聚合物粒子是通过包括下述工序(1)和工序(2)的方法来制造的,

工序(1):通过使用了分散介质的分散机对含有水不溶性聚合物、有机溶剂、颜料和水的混合物进行湿式粉碎,然后进一步在高压均化器中进行分散处理的工序;

工序(2):从由工序(1)得到的分散体中除去所述有机溶剂的工序,

颜料和水不溶性聚合物的含有比例是:颜料与水不溶性聚合物的重量比为 $75/25 \sim 10/90$ ,该水不溶性聚合物粒子的平均粒径为 $0.03 \sim 0.25 \mu\text{m}$ ,而且在该水不溶性聚合物粒子中,粒径在 $0.57 \mu\text{m}$ 以上的聚合物粒子的个数为 $10 \times 10^7$ 个/ml以下;含有颜料的水不溶性聚合物粒子的平均粒径相对于颜料的平均一次粒径的比值、即含有颜料的水不溶性聚合物粒子的平均粒径/颜料的平均一次粒径为 $1.001 \sim 4$ 。

4. 根据权利要求1~3中任一项所记载的喷墨记录用水性油墨,其中含有 $2 \sim 25$ 重量%的含有颜料的水不溶性聚合物。

5. 根据权利要求1~3中任一项所记载的喷墨记录用水性油墨,其中含有 $1 \sim 20$ 重量%的颜料。

6. 根据权利要求1~3中任一项所记载的喷墨记录用水性油墨,其中,水不溶性聚合物是将含有 $3 \sim 30$ 重量%的含成盐基的单体与 $10 \sim 70$ 重量%的疏水性单体和/或 $1 \sim 25$ 重量%的大分子单体的混合物共聚而形成的水不溶性聚合物。

7. 根据权利要求1~3中任一项所记载的喷墨记录用水性油墨,其中,颜料的平均一次粒径为 $10 \sim 200\text{nm}$ 。

8. 包含含有颜料的水不溶性聚合物粒子的喷墨记录用水性油墨的制造方法,该水不溶性聚合物粒子的平均粒径为 $0.03 \sim 0.25 \mu\text{m}$ ,在该水不溶性聚合物粒子中,粒径在 $0.57 \mu\text{m}$ 以上的聚合物粒子的个数为 $1.2 \times 10^7$ 个/ml以下;该制造方法所具有的分散体制造工序包含下述工序1和工序2,

工序1:通过使用分散介质的分散机,对含有水不溶性聚合物、有机溶剂、颜料和水的混合物进行湿式粉碎,然后进一步在高压均化器中进行分散处理的工序;

工序 2 :从由工序 1 得到的分散体中除去所述有机溶剂的工序。

9. 根据权利要求 8 所记载的喷墨记录用水性油墨的制造方法,其中,在含有颜料的水不溶性聚合物粒子中,颜料和水不溶性聚合物的含有比例是:颜料与水不溶性聚合物的重量比为 90/10 ~ 10/90。

10. 喷墨记录用水性油墨的制造方法,所述制造方法具有包含下述工序 1 和工序 2 的分散体制造工序;颜料与水不溶性聚合物的含有比例是:颜料与水不溶性聚合物的重量比为 75/25 ~ 10/90,该水不溶性聚合物粒子的平均粒径为 0.03 ~ 0.25  $\mu\text{m}$ ,而且在该水不溶性聚合物粒子中,粒径在 0.57  $\mu\text{m}$  以上的聚合物粒子的个数为  $10 \times 10^7$  个 /ml 以下;

工序 1 :通过使用分散介质的分散机,对含有水不溶性聚合物、有机溶剂、颜料和水的混合物进行湿式粉碎,然后进一步在高压均化器中进行分散处理的工序;

工序 2 :从由工序 1 得到的分散体中除去所述有机溶剂的工序。

11. 根据权利要求 8 ~ 10 中任一项所记载的喷墨记录用水性油墨的制造方法,其中,所述水性油墨含有 2 ~ 25 重量%的含有颜料的水不溶性聚合物。

12. 根据权利要求 8 ~ 10 中任一项所记载的喷墨记录用水性油墨的制造方法,其中,所述水性油墨含有 1 ~ 20 重量%的颜料。

13. 根据权利要求 8 ~ 10 中任一项所记载的喷墨记录用水性油墨的制造方法,其中,含有颜料的水不溶性聚合物粒子的平均粒径相对于颜料的平均一次粒径的比值、即含有颜料的水不溶性聚合物粒子的平均粒径 / 颜料的平均一次粒径为 1.001 ~ 4。

14. 根据权利要求 8 ~ 10 中任一项所记载的喷墨记录用水性油墨的制造方法,其中,水不溶性聚合物是将含有 3 ~ 30 重量%的含成盐基的单体与 10 ~ 70 重量%的疏水性单体和 / 或 1 ~ 25 重量%的大分子单体的混合物共聚而形成的水不溶性聚合物。

15. 根据权利要求 8 ~ 10 中任一项所记载的喷墨记录用水性油墨的制造方法,其中,颜料的平均一次粒径为 10 ~ 200nm。

## 喷墨记录用水性油墨

### 技术领域

[0001] 本发明涉及喷墨记录用水性油墨。

### 背景技术

[0002] 喷墨记录方式是从非常细小的喷嘴将油墨液滴直接喷到记录部件上,使其附着,从而得到文字和图像的记录方式。该方式由于具有容易全色化且廉价、能使用普通的纸张作为记录部件、与被印刷品非接触等许多优点,所以非常普及。

[0003] 特别是近年来,从改善印刷品的耐气候性以及耐水性的观点出发,使用颜料系油墨作为着色剂的材料正逐渐成为主流(例如,参照专利文献1)。

[0004] 另外,在专利文献2中,以改善保存稳定性、印刷时的浓度不均以及印刷后的定影性为目的,公开了一种喷墨记录用水性油墨,其含有在分散状态下的数均粒径为10~100nm范围的水不溶性颜色材料、和具有特定的溶解性参数的水溶性高分子分散剂等。

[0005] 此外,在专利文献3中,以提供粘度低、经时稳定性高的油墨为目的,公开了一种将作为着色材料的颜料分散在至少含水的溶剂中而形成的记录用油墨,其特征在于:上述分散了的颜料的平均粒径为0.05~0.1 $\mu\text{m}$ ,而且几乎全部颜料的粒径都分布在0.01~0.3 $\mu\text{m}$ 的范围内。

[0006] 然而,上述水性油墨还无法满足近年来对照相图像要求的高水平的耐摩擦性。

[0007] 专利文献1:国际公开第00/39226号小册子

[0008] 专利文献2:日本特开平11-140356号公报

[0009] 专利文献3:日本特开平07-331147号公报

### 发明内容

[0010] 本发明涉及一种在照相用纸等专用纸上印刷时的耐摩擦性优异的喷墨记录用水性油墨。另外,本发明还涉及在普通纸上印刷时具有高的印刷浓度的喷墨记录用水性油墨。

[0011] 本发明涉及一种喷墨记录用水性油墨,该水性油墨是含有颜料分散体的水性油墨,在该颜料分散体中,粒径在0.57 $\mu\text{m}$ 以上的颜料分散体的个数为 $1.2\times 10^7$ 个/ml以下,特别是涉及下述(1)~(5)的发明。

[0012] (1)一种喷墨记录用水性油墨,其是包含含有颜料的水不溶性聚合物粒子水性油墨,该水不溶性聚合物粒子的平均粒径为0.03~0.25 $\mu\text{m}$ ,在该水不溶性聚合物粒子中,粒径在0.57 $\mu\text{m}$ 以上的聚合物粒子的个数为 $1.2\times 10^7$ 个/ml以下。(第一发明)。

[0013] (2)一种喷墨记录用水性油墨,其是包含含有颜料的水不溶性聚合物粒子水性油墨,颜料和水不溶性聚合物的含有比例[(颜料/水不溶性聚合物)重量比]为75/25~10/90,该水不溶性聚合物粒子的平均粒径为0.03~0.25 $\mu\text{m}$ ,而且在该水不溶性聚合物粒子中,粒径在0.57 $\mu\text{m}$ 以上的聚合物粒子的个数为 $10\times 10^7$ 个/ml以下。(第二发明)。

[0014] (3)一种喷墨记录用水性油墨,其是含有黄色颜料分散体的水性油墨,含有4.5重量%以上的该黄色颜料,而且在上述黄色颜料分散体中,粒径在0.57 $\mu\text{m}$ 以上的黄色颜料

分散体的个数为  $1.2 \times 10^7$  个 /ml 以下。(第三发明)。

[0015] (4) 一种喷墨记录用水性油墨,其是含有品红颜料分散体或青色颜料分散体的水性油墨,含有 3.0 重量%以上的该品红颜料或青色颜料,而且在上述品红颜料分散体或青色颜料分散体中,粒径在  $0.57 \mu\text{m}$  以上的颜料分散体的个数为  $1.2 \times 10^7$  个 /ml 以下。(第四发明)。

[0016] (5) 上述 (1) ~ (4) 分别记载的喷墨记录用水性油墨的制造方法,该制造方法具有包含下述工序 (1) 和 (2) 的制造分散体的工序。(第五发明)

[0017] 工序 (1): 通过使用分散介质的分散机,对含有水不溶性聚合物、有机溶剂、颜料和水的混合物进行湿法粉碎的工序;

[0018] 工序 (2): 从由工序 (1) 得到的分散体中除去上述有机溶剂的工序。

[0019] 根据本发明,可以得到在照相用纸等专用纸上印刷时的耐摩擦性优异的喷墨记录用水性油墨。另外,还可以得到在普通纸上印刷时具有高的印刷浓度的喷墨记录用水性油墨。

### 具体实施方式

[0020] 以下,对本发明进行说明。

[0021] 本发明涉及一种喷墨记录用水性油墨,该水性油墨含有颜料分散体,且在该颜料分散体中,粒径在  $0.57 \mu\text{m}$  以上的颜料分散体的个数为  $1.2 \times 10^7$  个 /ml 以下。

[0022] 在本发明中,作为颜料分散体,优选列举出 (i) 被包含在水不溶性聚合物粒子中而形成的颜料分散体,也就是含有颜料的水不溶性聚合物粒子的分散体;或者 (ii) 在水溶性聚合物中分散的颜料分散体。对这些颜料分散体进行如下说明。

[0023] [含有颜料的水不溶性聚合物粒子的分散体]

[0024] 在本发明中,水不溶性聚合物粒子含有颜料,是为了提高在所使用的纸等上印刷时颜料的耐摩擦性等目的而使用的。

[0025] 水不溶性聚合物

[0026] 对于构成水不溶性聚合物粒子的聚合物,为了容易地含有颜料,使用水不溶性聚合物。在这里,所谓的“水不溶性聚合物”是指将聚合物在  $105^\circ\text{C}$  下干燥 2 小时后,溶解到 100g 的  $25^\circ\text{C}$  的水中时,其溶解量为 10g 以下,优选为 5g 以下,更优选为 1g 以下的聚合物。该溶解量是:在聚合物具有成盐基的情况下,根据其种类,将聚合物的成盐基用醋酸或氢氧化钠等进行 100% 中和时的溶解量。

[0027] 作为水不溶性聚合物,可以列举出水不溶性乙烯基聚合物、水不溶性酯类聚合物、水不溶性聚氨酯类聚合物等。其中,从水分散体的分散稳定性的观点出发,优选为水不溶性乙烯基聚合物。

[0028] 水不溶性乙烯基聚合物是通过乙烯基单体(乙烯基化合物、偏乙烯基化合物、亚乙烯基化合物等)的加成聚合而得到的聚合物。

[0029] 作为水不溶性乙烯基聚合物,优选为使含有 (a) 含成盐基的单体(以下也称作“(a) 成分”)、(b) 大分子单体(以下也称作“(b) 成分”)和 / 或 (c) 疏水性单体(以下也称作“(c) 成分”)的单体混合物(以下也简称为“单体混合物”)共聚而形成的水不溶性乙烯基聚合物。该水不溶性乙烯基聚合物具有来自 (a) 成分的结构单元、来自 (b) 成分的结

构单元和 / 或来自 (c) 成分的结构单元。

[0030] 从提高所得的分散体的分散稳定性等观点出发,可以使用 (a) 含成盐基的单体。作为成盐基,可以列举出羧基、磺酸基、磷酸基、氨基、铵基等。

[0031] 作为含成盐基的单体,可以列举出阳离子性单体、阴离子性单体等。这些单体的例子可以列举出在特开平 9-286939 号公报的第 5 页第 7 栏 24 行~第 8 栏 29 行所记载的单体。

[0032] 作为阳离子性单体的代表例子,可以列举出含有不饱和胺的单体、含有不饱和铵盐的单体等。它们之中,优选 N,N'-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N-(N',N'-二甲基氨基丙基)(甲基)丙烯酰胺以及乙烯基吡咯烷酮。

[0033] 作为阴离子性单体的代表例子,可以列举出不饱和羧酸单体、不饱和磺酸单体以及不饱和磷酸单体等。

[0034] 作为不饱和羧酸单体,可以列举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸、柠康酸、2-甲基丙烯酰氧基甲基琥珀酸等。作为不饱和磺酸单体,可以列举出苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、3-磺基丙基(甲基)丙烯酸酯、二-(3-磺基丙基)衣康酸酯等。作为不饱和磷酸单体,可以列举出乙烯基膦酸、乙烯基磷酸酯、二(甲基丙烯酰氧基乙基)磷酸酯、二苯基-2-丙烯酰氧基乙基磷酸酯、二苯基-2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸酯、二丁基-2-丙烯酰氧基乙基磷酸酯等。

[0035] 从分散稳定性的观点出发,在上述阴离子性单体中,优选不饱和羧酸单体,更优选丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0036] 特别在聚合物粒子含有颜料的情况下,从提高聚合物粒子的分散稳定性、耐摩擦性等观点出发,可以使用 (b) 大分子单体。作为大分子单体,可以列举出数均分子量优选为 500 ~ 100,000、更优选为 1,000 ~ 10,000 的具有可聚合的不饱和基团的单体即大分子单体。另外,(b) 大分子单体的数均分子量可以通过使用聚苯乙烯作为标准物质、使用含有 1mmol/L 的十二烷基二甲基胺的氯仿作为溶剂的凝胶渗透色谱法进行测定。

[0037] 在 (b) 大分子单体中,从聚合物粒子的分散稳定性、耐摩擦性等观点出发,优选为在一个末端具有聚合性官能团的、苯乙烯类大分子单体以及含芳基的(甲基)丙烯酸酯类大分子单体。

[0038] 作为苯乙烯类大分子单体,可以列举出苯乙烯单体的均聚物或苯乙烯类单体和其它单体的共聚物。作为苯乙烯类单体 (b-1),可以列举出苯乙烯、2-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙基乙烯基苯、乙烯基萘、氯代苯乙烯等。

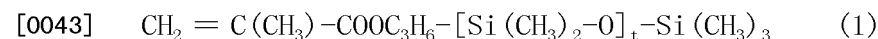
[0039] 作为含芳基的(甲基)丙烯酸酯类大分子单体,可以列举出含芳基的(甲基)丙烯酸酯的均聚物或其与其它单体的共聚物。作为含芳基的(甲基)丙烯酸酯 (b-2),可以列举出具有:可以具有含杂原子的取代基的、碳原子数为 6 ~ 22、优选为 6 ~ 18、更优选为 6 ~ 12 的芳烷基;或者可以具有含杂原子的取代基的、碳原子数为 6 ~ 22、优选为 6 ~ 18、更优选为 6 ~ 12 的芳基的(甲基)丙烯酸酯等。作为含杂原子的取代基,可以列举出卤原子、酯基、醚基、羟基等。作为上述含芳基的(甲基)丙烯酸酯,可以列举出例如(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基-2-羟丙基邻苯二甲酸酯等,特别优选为(甲基)丙烯酸苄酯。

[0040] 另外,作为在这些大分子单体的一个末端存在的聚合性官能团,优选为丙烯酰氧

基或甲基丙烯酰氧基,作为可以共聚的其它单体,优选为丙烯腈等。

[0041] 从提高与颜料的亲和性的观点出发,苯乙烯类大分子单体中的苯乙烯类单体(b-1)、或含芳基的(甲基)丙烯酸酯类大分子单体中的含芳基的(甲基)丙烯酸酯(b-2)的含量优选为50重量%以上,更优选为70重量%以上。

[0042] (b)大分子单体可以具有由有机聚硅氧烷等其它结构单元形成的侧链。该侧链例如可以通过将由下述通式(1)表示的、在一个末端具有聚合性官能团的有机硅类大分子单体共聚而得到。



[0044] (式中,t表示8~40的数)

[0045] 作为(b)成分的能够从商业获得的苯乙烯类大分子单体,可以列举出例如东亚合成株氏会的商品名为AS-6(S)、AN-6(S)、HS-6(S)等。

[0046] 从提高印刷浓度、耐摩擦性等的观点出发,可以使用(c)疏水性单体。作为疏水性单体,可以列举出(甲基)丙烯酸烷基酯(c-1)、含芳基的单体(c-2)等。

[0047] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯(c-1),优选为具有碳原子数为1~22、优选为6~18的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯,例如可以列举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸(异)丙酯、(甲基)丙烯酸(异或叔)丁酯、(甲基)丙烯酸(异)戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸(异)辛酯、(甲基)丙烯酸(异)癸酯、(甲基)丙烯酸(异)十二烷基酯、(甲基)丙烯酸(异)十八烷基酯等。

[0048] 另外,本说明书中所述的“(异或叔)”和“(异)”是指存在这些基团的情形和不存在的这两种情形,在不存在这些基团时,表示“正”。另外“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0049] 作为含芳基的单体(c-2),优选为包含可以具有含杂原子的取代基的、碳原子为6~22、优选为6~12的芳基的乙烯基单体,例如可以列举出上述的苯乙烯类单体(b-1)、上述的含芳基的(甲基)丙烯酸酯(b-2)。作为含杂环子的取代基,可以列举出和上述(b-2)成分中相同的那些。

[0050] 作为苯乙烯类单体(b-1),特别优选苯乙烯和2-甲基苯乙烯。从提高耐摩擦性的观点出发,(c)疏水性单体中的(b-1)成分的含量优选为10~100重量%,更优选为20~80重量%。

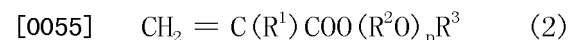
[0051] 另外,作为含芳基的(甲基)丙烯酸酯(b-2),特别优选(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等。从提高耐摩擦性的观点出发,(c)疏水性单体中的(b-2)成分的含量优选为10~100重量%,更优选为20~80重量%。另外,还优选将(b-1)成分和(b-2)成分并用。

[0052] 在单体混合物中可以进一步含有(d)含羟基的单体(以下也称作“(d)成分”)。(d)含羟基的单体具有提高水性油墨的分散稳定性这样优异的效果。

[0053] 作为(d)成分,可以列举出例如(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、聚乙二醇(n为2~30,n表示氧化烯基的平均加成摩尔数。下同)(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(n为2~30)(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇(n为1~15)·丙二醇(n为1~15))(甲基)丙烯酸酯等。其中,优选(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、聚乙二醇单甲基丙烯酸

酯、聚丙二醇甲基丙烯酸酯。

[0054] 从提高水性油墨的分散性的观点出发,在单体混合物中可以进一步含有(e)由下式(2)所示的单体(以下也称作“(e)成分”)。



[0056] (式中, $\text{R}^1$ 表示氢原子或碳原子数为1~5的低级烷基, $\text{R}^2$ 表示可以具有杂原子的碳原子数为1~30的2价烃基, $\text{R}^3$ 表示可以具有杂原子的碳原子数为1~30的1价的烃基, $p$ 表示平均加成摩尔数,是1~60的数、优选为1~30的数。)

[0057] 在式(2)中,作为 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 可以具有的杂原子,可以列举出例如氮原子、氧原子、卤原子和硫原子。

[0058] 作为 $\text{R}^1$ 基所示的碳原子数为1~5的低级烷基,可以列举出甲基、乙基、(异)丙基等。

[0059] 作为 $\text{R}^2\text{O}$ 基,可以列举出氧化乙烯基、氧化(异)丙烯基、氧化正丁烯基、氧化正庚烯基、氧化正己烯基或由这些氧化烯基中的1种以上组合而形成的碳原子数为2~7的氧化烯基等。

[0060] 作为 $\text{R}^3$ 基,可以列举出碳原子数为1~30、优选为碳原子数为1~20的脂肪族烷基、具有芳环的碳原子数为7~30的烷基以及具有杂环的碳原子数为4~30的烷基等。

[0061] 作为(e)成分的具体例子,可以列举出甲氧基聚乙二醇(1~30,表示上式(2)中的 $p$ 的值)(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚1,4-丁二醇(1~30)(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇(1~30)(甲基)丙烯酸酯、辛氧基聚乙二醇(1~30)(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(1~30)(甲基)丙烯酸酯2-乙基己基醚、(异)丙氧基聚乙二醇(1~30)(甲基)丙烯酸酯、丁氧基聚乙二醇(1~30)(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(1~30)(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(1~30)(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚丙二醇(1~30)(甲基)丙烯酸酯、甲氧基(乙二醇·丙二醇共聚)(1~30,其中乙二醇为1~29)(甲基)丙烯酸酯等。在它们之中,优选为辛氧基聚乙二醇(1~30)(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(1~30)(甲基)丙烯酸酯2-乙基己基醚、苯氧基聚丙二醇(1~30)聚乙二醇(1~30)(甲基)丙烯酸酯。

[0062] 作为能够商业获得的(d)、(e)成分的具体例子,可以列举出新中村化学工业株式会社的多官能性丙烯酸酯单体(NK Ester)M-40G、M-90G、M-230G,日本油脂株式会社的Blenmer系列PE-90、PE-200、PE-350, PME-100、PME-200、PME-400、PME-1000, PP-500、PP-800、PP-1000, AP-150, AP-400, AP-550, AP-800, 50PEP-300, 50POEP-800C等。

[0063] 上述(a)~(e)成分可以分别单独使用或将2种以上混合后使用。

[0064] 制造水不溶性乙烯基聚合物时,上述(a)~(e)成分在单体混合物中的含量(未中和量的含量,下同。)或来自水不溶性聚合物中的(a)~(e)成分的结构单元的含量优选如下所示。

[0065] 从所得的分散体的分散稳定性的观点出发,(a)成分的含量优选为3~30重量%,更优选为4~20重量%。

[0066] 特别从含有颜料的聚合物粒子的分散稳定性、耐摩擦性的观点出发,(b)成分的含量优选为1~25重量%,更优选为5~20重量%。

[0067] 从印刷浓度、耐摩擦性的观点出发,(c)成分的含量优选为10~70重量%、更优



选为 15 ~ 60 重量%。

[0068] 从分散稳定性的观点出发, (d) 成分的含量优选为 5 ~ 40 重量%, 更优选为 7 ~ 20 重量%。

[0069] 从分散稳定性的观点出发, (e) 成分的含量优选为 5 ~ 50 重量%, 更优选 10 ~ 40 重量%。

[0070] 从在水中的分散稳定性的观点出发, 单体混合物中的 [(a) 成分 + (d) 成分] 的总含量优选为 6 ~ 60 重量%, 更优选为 10 ~ 50 重量%。从在水中的分散稳定性的观点出发, [(a) 成分 + (e) 成分] 的总含量优选为 6 ~ 75 重量%, 更优选为 13 ~ 50 重量%。从在水中的分散稳定性的观点出发, [(a) 成分 + (d) 成分 + (e) 成分] 的总含量优选为 6 ~ 60 重量%, 更优选为 7 ~ 50 重量%。

[0071] 另外, 从所得的分散稳定性的观点出发, [(a) 成分 / [(b) 成分 + (c) 成分]] 的重量比优选为 0.01 ~ 1, 更优选为 0.02 ~ 0.67, 进一步优选为 0.03 ~ 0.50。

[0072] 本发明中使用的水不溶性聚合物可以通过本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法等公知的聚合方法使单体混合物共聚而制造。在这些聚合方法中, 优选溶液聚合法。

[0073] 作为溶液聚合法中使用的溶剂, 没有特别的限定, 优选为极性有机溶剂。在极性有机溶剂具有水混合性时, 还可以与水混合使用。作为极性有机溶剂, 可以列举出例如甲醇、乙醇、丙醇等碳原子数为 1 ~ 3 的脂肪族醇, 丙酮、甲乙酮等酮类, 乙酸乙酯等酯类等。它们之中, 优选甲醇、乙醇、丙酮、甲乙酮或它们的 1 种以上与水的混合溶剂。

[0074] 在聚合时, 可以使用 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈) 等偶氮化合物、或叔丁基过氧化辛酸酯、二苯甲酰基氧化物等有机过氧化物等公知的自由基聚合引发剂。

[0075] 相对于每 1 摩尔单体混合物, 自由基聚合引发剂的用量优选为 0.001 ~ 5 摩尔, 更优选为 0.01 ~ 2 摩尔。

[0076] 在聚合时, 可以进一步添加辛基硫醇、2-巯基乙醇等硫醇类, 秋兰姆二硫化物等公知的聚合链转移剂。

[0077] 单体混合物的聚合条件根据使用的自由基聚合引发剂、单体、溶剂的种类等的不同而异, 不能一概而论, 通常的是, 聚合温度优选为 30 ~ 100°C, 更优选为 50 ~ 80°C, 聚合时间优选为 1 ~ 20 小时。另外, 聚合气氛优选为氮气气氛、氩气等惰性气体气氛。

[0078] 在聚合反应结束后, 可以通过再沉淀、蒸馏溶剂等公知的方法, 从反应溶液中单独分离出生成的聚合物。另外, 所得的聚合物通过重复进行再沉淀, 或者通过膜分离、色谱法、萃取法等除去未反应的单体而进行精制。

[0079] 从颜料的分散稳定性的观点出发, 本发明中使用的水不溶性聚合物的重均分子量优选为 5,000 ~ 500,000, 进一步优选为 10,000 ~ 400,000, 特别优选为 10,000 ~ 300,000。

[0080] 另外, 水不溶性聚合物的重均分子量可以通过使用溶解有 60mmol/L 的磷酸以及 50mmol/L 的溴化锂的二甲基甲酰胺作为溶剂的凝胶色谱法, 使用聚苯乙烯作为标准物质而进行测定。

[0081] 本发明中使用的乙烯基聚合物在具有来自 (a) 含成盐基的单体的成盐基时, 可以使用中和剂中和。作为中和剂, 可以根据聚合物中的成盐基的种类, 使用酸或碱。例如可以

列举出盐酸、醋酸、丙酸、磷酸、硫酸、乳酸、琥珀酸、乙醇酸、葡糖酸、甘油酸等酸；氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氨、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、三乙醇胺、三丁基胺等碱。

[0082] 成盐基的中和度优选为 10 ~ 200%，更优选为 20 ~ 150%，特别优选为 50 ~ 150%。

[0083] 这里，在成盐基为阴离子性基团时，根据下述式求得中和度。

[0084]  $\{[\text{中和剂的重量 (g)}/\text{中和剂的当量}]/[\text{聚合物的酸值 (KOHmg/g)} \times \text{聚合物的重量 (g)}/(56 \times 1000)]\} \times 100$

[0085] 另一方面，在成盐基为阳离子性基团时，可以通过下述式求得中和度。

[0086]  $\{[\text{中和剂的重量 (g)}/\text{中和剂的当量}]/[\text{聚合物的胺值 (HCLmg/g)} \times \text{聚合物的重量 (g)}/(36.5 \times 1000)]\} \times 100$

[0087] 酸值或胺值可以从聚合物的结构单元计算而算出，另外也可以通过将聚合物溶解到适当的溶剂（例如甲乙酮）中之后进行滴定的方法求得。

[0088] 水不溶性聚合物粒子

[0089] 从防止打印机的喷嘴堵塞以及耐摩擦性的观点出发，所得的水性油墨中的含有颜料的水不溶性聚合物粒子的平均粒径优选为 0.03 ~ 0.25  $\mu\text{m}$ ，更优选为 0.05 ~ 0.2  $\mu\text{m}$ ，特别优选为 0.07 ~ 0.15  $\mu\text{m}$ 。另外，平均粒径可以使用利用了激光的光散射法测定，具体地，可以使用大塚电子株式会社的激光粒子分析系统 ELS-8000（累积分析），在下述条件下测定的。

[0090] 温度：25℃

[0091] 入射光和检测器的角度：90°

[0092] 累积次数：100 次

[0093] 分散溶剂的折射率：输入水的折射率（1.333）

[0094] 测定浓度：通常为  $5 \times 10^{-3}$  重量%左右

[0095] 从耐摩擦性、光泽性等观点出发，含有颜料的水不溶性聚合物粒子的平均粒径相对于颜料的平均一次粒径的比值（含有颜料的聚合物粒子的平均粒径 / 颜料的平均一次粒径）优选为 1.001 ~ 4，更优选为 1.01 ~ 3。

[0096] [在水溶性聚合物中分散的颜料分散体]

[0097] 水溶性聚合物

[0098] 颜料分散体中使用的“水溶性聚合物”是指相对 100g 的 25℃ 的水的溶解度为 10g 以上，更优选为 50g 以上的聚合物。在具有成盐基的情况下，溶解量是指根据该成盐基用氢氧化钠或醋酸进行 100% 中和后的溶解度。

[0099] 从颜料分散体的分散稳定性的观点出发，水溶性聚合物的中和度优选为 50 ~ 150%。中和度可以根据前式求得。

[0100] 作为中和时使用的中和剂，可以根据水溶性聚合物的成盐基的种类而适当选择。例如，在水溶性聚合物是从阳离子性单体得到的情况下，作为中和剂，可以列举出乙酸、甲氧基乙酸、丙酸、乳酸、琥珀酸、羟基乙酸、葡糖酸、甘油酸等。另外，在水溶性聚合物由阴离子性单体得到的情况下，作为中和剂，可以使用三甲基胺、三乙基胺等叔胺类；氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氨等。

[0101] 作为水溶性聚合物,可以使用例如水溶性乙烯基聚合物、水溶性酯聚合物、水溶性聚氨酯聚合物等。这些聚合物中,优选水溶性乙烯基聚合物。

[0102] 作为水溶性乙烯基聚合物,可以列举出将含有 (a) 含成盐基的单体以及 (c) 疏水性单体的单体组合物聚合而得到的共聚物。另外,该单体组合物中,根据需要可以含有 (e) 非离子性的亲水性单体。

[0103] (a) 含成盐基的单体、(c) 疏水性单体以及 (e) 非离子性的亲水性单体各自可以分别列举出与上述水不溶性乙烯基聚合物中使用的 (a) 成分、(c) 成分、(e) 成分相同的物质。

[0104] 对于水溶性聚合物的原料即单体组合物中的 (a) 含成盐基的单体、(c) 疏水性单体和 (e) 非离子性的亲水性单体的各自含量或来自水溶性聚合物中的这些单体的结构单元的含量,只要是水溶性聚合物在中和后可以溶于水,油墨中的颜料的分散稳定性和油墨的喷出性优异,就没有特别的限制,通常是:

[0105] (a) 含成盐基的单体的含量为 30 ~ 90 重量%,优选为 30 ~ 70 重量%。

[0106] (c) 疏水性单体的含量为 10 ~ 70 重量%,优选为 30 ~ 70 重量%。

[0107] (e) 非离子性的亲水性单体的含量为 0 ~ 75 重量%,优选为 1 ~ 60 重量%。

[0108] 另外,单体组合物中的 (a) 含成盐基的单体和 (e) 非离子性的亲水性单体的总含量为 30 ~ 80 重量%,优选为 30 ~ 70 重量%。

[0109] 在本发明中,作为上述含量,优选为含有 30 ~ 90 重量%的 (a) 含成盐基的单体,10 ~ 70 重量%的 (c) 疏水性单体以及 0 ~ 75 重量%的 (e) 非离子性的亲水性单体,而且单体组合物中的 (a) 含成盐基的单体和 (e) 非离子性的亲水性单体的总含量优选为 30 ~ 80%。另外,更优选为单体组合物含有 30 ~ 70 重量%的 (a) 含成盐基的单体,30 ~ 70 重量%的 (c) 疏水性单体,1 ~ 60 重量%的 (e) 非离子性的亲水性单体,而且单体组合物中的 (a) 含成盐基的单体和 (e) 非离子性的亲水性单体的总含量为 30 ~ 70%。

[0110] 考虑到油墨中的颜料的分散稳定性和油墨粘度,水溶性聚合物的重均分子量为 500 ~ 30,000,优选为 800 ~ 20,000,更优选为 1,000 ~ 10,000。水溶性聚合物的重均分子量可以通过与上述的水不溶性聚合物的情况下相同的方法测定。

[0111] 颜料分散体

[0112] 从油墨中的颜料的分散稳定性和油墨的喷出性的观点出发,相对于 100 重量份颜料,分散体中的水溶性聚合物的含量优选为 5 ~ 100 重量份,更优选为 7 ~ 80 重量份,进一步优选为 10 ~ 60 重量份。本发明中使用的水溶性聚合物可以通过公知的聚合方法将单体混合物共聚而制造。

[0113] 从耐摩擦性、光泽性等观点出发,颜料分散体的平均粒径相对于颜料的平均一次粒径的比值(颜料分散体的平均粒径/颜料的平均一次粒径)优选为 1.001 ~ 4,更优选为 1.01 ~ 3。

[0114] 在将颜料分散在水溶性聚合物中而形成的分散体中,可以进一步含有颜料衍生物、表面活性剂等。

[0115] 作为颜料衍生物,可以列举出例如具有离子性官能团或离子性官能团的盐的偶氮衍生物、二偶氮衍生物、酞菁衍生物、喹吖酮衍生物、异吲哚啉酮衍生物、二噁嗪衍生物、二萘嵌苯衍生物、紫环酮(perinone)衍生物、硫靛衍生物、葱醌衍生物、喹酞酮衍生物等。

[0116] 作为表面活性剂,可以列举出阴离子性、阳离子性、非离子性和两性表面活性剂的

任何一种。在它们之中,从分散稳定性和喷出性的观点出发,优选为阴离子性表面活性剂。更具体地,优选为 $\beta$ -萘磺酸-福尔马林缩合物的钠盐(例如,花王株式会社制造,商品名:デモール N,デモール RN,デモール MS等)、聚羧酸型高分子表面活性剂(例如,花王株式会社制造,商品名:ポイズ 520,ポイズ 521,ポイズ 530等)等。

[0117] 从油墨中的颜料的分散稳定性和油墨的喷出性的观点出发,相对于 100 重量份颜料,表面活性剂、颜料衍生物的量分别优选为 1~120 重量份,更优选为 3~70 重量份,进一步优选为 5~30 重量份。

[0118] [水性油墨]

[0119] 本发明涉及一种喷墨记录用水性油墨,该水性油墨含有颜料分散体,在该颜料分散体中,粒径在  $0.57\mu\text{m}$  以上的颜料分散体的个数为  $1.2\times 10^7$  个/ml 以下。

[0120] 关于第一发明

[0121] 本发明的水性油墨的第一发明涉及一种水性油墨,其中,含有颜料的水不溶性聚合物粒子的平均粒径为  $0.03\sim 0.25\mu\text{m}$ ,在该水不溶性聚合物粒子中,粒径在  $0.57\mu\text{m}$  以上的聚合物粒子的个数为  $1.2\times 10^7$  个/ml 以下。

[0122] 第一发明中使用的含有颜料的水不溶性聚合物粒子如前所述。

[0123] 颜料可以是无机颜料和有机颜料中的任何一种。另外,根据需要还可以将它们和体质颜料并用。

[0124] 作为无机颜料,可以列举出例如碳黑、金属氧化物、金属硫化物、金属氯化物等。在它们之中,特别是在黑色水性油墨中,优选碳黑。作为碳黑,可以列举出炉黑、热裂解灯黑、乙炔黑、槽黑等。

[0125] 作为有机颜料,可以列举出例如偶氮颜料、二偶氮颜料、酞菁颜料、喹吖酮颜料、异吲哚啉酮颜料、二噁嗪颜料、二萘嵌苯颜料、紫环酮(perinone) 颜料、硫靛颜料、葱醌颜料、喹酞酮颜料等。

[0126] 作为优选的有机颜料的具体例子,可以列举出选自 C. I. 颜料黄、C. I. 颜料红、C. I. 颜料紫、C. I. 颜料蓝、C. I. 颜料绿等的各种序号的产品。

[0127] 更具体地,可以列举出 C. I. 颜料黄 13、17、74、83、97、109、110、120、128、139、151、154、155、174、180 ;C. I. 颜料红 48、57:1、122、146、176、184、185、188、202 ;C. I. 颜料紫 19、23 ;C. I. 颜料蓝 15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、60 ;C. I. 颜料绿 7、36 等各种序号的产品。

[0128] 作为体质颜料,可以列举出二氧化硅、碳酸钙、滑石等。

[0129] 上述颜料可以单独或将 2 种以上混合后使用。

[0130] 从颜料的分散性、印刷浓度、耐摩擦性的观点出发,颜料的平均一次粒径优选为  $10\sim 200\text{nm}$ ,更优选为  $10\sim 100\text{nm}$ ,进一步优选为  $20\sim 90\text{nm}$ ,特别优选为  $30\sim 80\text{nm}$ 。颜料的平均一次粒径可以使用透射型电子显微镜测定,具体地,可以通过日本电子株式会社的透射电子显微镜的图象分析,测定 500 个粒径,算出平均值,使用数均粒径。另外,在颜料具有长径和短径的情况下,使用长径计算。

[0131] 另外,水性油墨中的各成分的含量以及它们的比例如下所示。

[0132] 从分散稳定性、印刷浓度的观点出发,含有颜料的水不溶性聚合物粒子的含量优选为 2~25 重量%,更优选为 3~17 重量%,特别优选为 4~12 重量%。

[0133] 从印刷浓度、耐摩擦性的观点出发,水不溶性聚合物的含量优选为 0.2~15 重

量%，更优选为 0.7 ~ 10 重量%，特别优选为 1 ~ 8 重量%。

[0134] 从提高分散稳定性、印刷浓度等方面出发，颜料的含量优选为 1 ~ 20 重量%，更优选为 2 ~ 15 重量%，特别优选为 3 ~ 10 重量%。

[0135] 从耐摩擦性的观点出发，本申请的第一发明中的水性油墨中的含有颜料的水不溶性聚合物粒子之中，粒径在 0.57  $\mu\text{m}$  以上的聚合物粒子的个数为  $1.2 \times 10^7$  个 /ml 以下，优选为  $1.0 \times 10^7$  个 /ml 以下，更优选为  $0.8 \times 10^7$  个 /ml 以下。

[0136] 粒径在 0.57  $\mu\text{m}$  以上的聚合物粒子的个数可以使用单一粒子光学检测法 (SPOS) 测定，具体地，可以使用 PARTICLE SIZINGSYSTEMS 公司制造的 ACCUSIZER 测定。测定方法是使用将 0.5ml 油墨用纯水稀释到 5ml 的溶液，在测定温度 25 $^{\circ}\text{C}$  下，测定油墨中含有的粒径为 0.57  $\mu\text{m}$  以上的粒子的数量。

[0137] 在上述第一发明中，从提高耐摩擦性、分散稳定性的观点出发，含有颜料的水不溶性聚合物粒子中的颜料和水不溶性聚合物的含有比例，即 [(颜料 / 水不溶性聚合物) 重量比] 优选为 90/10 ~ 10/90，更优选为 85/15 ~ 55/45，除了耐摩擦性、分散稳定性以外，从提高光泽性的观点出发，优选为 85/15 ~ 70/30，更优选为 80/20 ~ 70/30。

#### [0138] 关于第二发明

[0139] 本申请的第二发明涉及一种水性油墨，其中，颜料和水不溶性聚合物的含有比例 [(颜料 / 水不溶性聚合物) 重量比] 为 75/25 ~ 10/90，含有颜料的水不溶性聚合物粒子的平均粒径为 0.03 ~ 0.25  $\mu\text{m}$ ，而且在该水不溶性聚合物粒子中，粒径在 0.57  $\mu\text{m}$  以上的聚合物粒子的个数为  $10 \times 10^7$  个 /ml 以下。颜料和含有颜料的水不溶性聚合物粒子以及它们在水性油墨中的含量等，如上述第一发明所述。

[0140] 只要颜料与水不溶性聚合物的含有比例在第二发明的范围内，则即使粒径在 0.57  $\mu\text{m}$  以上的该水不溶性聚合物粒子的个数比第一发明更多，也可以满足高水平的耐摩擦性。

[0141] 另外，从耐摩擦性的观点出发，这里的水性油墨中的含有颜料的水不溶性聚合物粒子的粒径在 0.57  $\mu\text{m}$  以上的聚合物粒子的个数优选为  $10.0 \times 10^7$  个 /ml 以下，优选为  $9.0 \times 10^7$  个 /ml 以下，更优选为  $8.5 \times 10^7$  个 /ml 以下。聚合物粒子的个数可以通过和上述第一发明的情况下同样的方法测定。

[0142] 在上述第二发明中，特别从优异的耐摩擦性、分散稳定性的观点出发，含有颜料的水不溶性聚合物粒子中的颜料和水不溶性聚合物的含有比例 [(颜料 / 水不溶性聚合物) 重量比] 为 75/25 ~ 10/90，优选为 75/25 ~ 50/50，更优选为 70/30 ~ 50/50。

#### [0143] 关于第三发明

[0144] 第三发明涉及一种喷墨记录用水性油墨，其是含有黄色颜料分散体的水性油墨，含有 4.5 重量% 以上的该黄色颜料，而且在上述黄色颜料分散体中，粒径在 0.57  $\mu\text{m}$  以上的黄色颜料分散体的个数为  $1.2 \times 10^7$  个 /ml 以下。

[0145] 含有颜料的水不溶性聚合物粒子、水溶性聚合物粒子等的颜料分散体如前所述。

[0146] 作为第三发明中使用的黄色颜料，可以列举出特别是偶氮色淀类颜料、不溶性偶氮类颜料、缩合偶氮类颜料、多环类颜料、金属络合物类颜料等黄色颜料。

[0147] 作为偶氮色淀类颜料，可以列举出乙酰乙酸芳基化合物类颜料等，更具体地，可以列举出 C. I. 颜料黄 133、168、169 等。

[0148] 作为不溶性偶氮类颜料,可以列举出乙酰乙酸芳基化合物类单偶氮颜料、乙酰乙酸芳基化合物类二偶氮颜料、吡唑啉酮类颜料等。

[0149] 作为乙酰乙酸芳基化合物单偶氮类颜料,可以列举出汉萨类颜料、苯并咪唑啉酮类颜料等。作为汉萨类颜料,可以列举出 C. I. 颜料黄 1, 2, 3, 5, 6, 49, 63, 65, 73, 74, 75, 87, 90, 97, 98, 106, 111, 114, 116, 121, 124, 126, 127, 130, 136, 152, 165, 167, 170, 174, 176, 188 等,作为苯并咪唑啉酮类颜料,可以列举出 . I. 颜料黄 120, 151, 154, 156, 175, 180, 181, 194 等。

[0150] 作为乙酰乙酸芳基化合物类二偶氮颜料,可以列举出 C. I. 颜料黄 12, 13, 14, 17, 55, 81, 83, 113, 171, 172 等。

[0151] 作为吡唑啉酮类颜料,可以列举出 C. I. 颜料黄 10, 60 等。

[0152] 作为缩合偶氮类颜料,可以列举出 C. I. 颜料黄 93, 94, 95, 128, 166 等。

[0153] 作为多环类颜料,可以列举出异吲哚啉酮类颜料、黄葱酮类颜料、喹酞酮类颜料。作为异吲哚啉酮类颜料,可以列举出 C. I. 颜料黄 109, 110, 173 等,作为黄葱酮类颜料,可以列举出 C. I. 颜料黄 24 等,作为喹酞酮类颜料,可以列举出 C. I. 颜料黄 138 等。

[0154] 作为金属络合物类颜料,可以列举出 C. I. 颜料黄 117, 129, 150, 153, 177, 179, 257, 271 等。

[0155] 此外,还可以使用 C. I. 颜料黄 139、185 等异二氢吲哚类颜料, C. I. 颜料黄 99, 108, 123, 147, 193, 199 等葱醌类颜料。

[0156] 上述颜料可以单独或组合 2 种以上使用。

[0157] 在这些颜料中,优选汉萨类颜料、苯并咪唑啉酮类颜料等不溶性偶氮类颜料;缩合偶氮类颜料;异吲哚啉酮类颜料等多环类颜料,更优选为选自 C. I. 颜料黄 74, 93, 97, 110, 128 和 151 中的 1 种以上的颜料,此外,从还具有良好的发色性的观点出发,优选为选自 C. I. 颜料黄 74 和 C. I. 颜料黄 97 中的一种以上。

[0158] 从颜料的分散性、印刷浓度、耐摩擦性的观点出发,颜料的平均一次粒径优选为 10 ~ 200nm,更优选为 15 ~ 180nm,进一步优选为 20 ~ 150nm。上述粒径可以通过和上述第一发明的情形相同的方法测定。

[0159] 第三发明中的喷墨记录用水性油墨中的各成分的含量以及它们的比例如下所示。

[0160] 从印刷浓度、耐摩擦性的观点出发,使用了水不溶性聚合物粒子的分散体时的水不溶性聚合物、或使用了用水溶性聚合物分散的分散体时的水溶性聚合物的各自含量优选为 0.5 ~ 15 重量%,更优选为 0.7 ~ 10 重量%,进一步优选为 1 ~ 8 重量%。

[0161] 从提高分散稳定性、印刷浓度等观点出发,黄色颜料的含量为 4.5 重量%以上,优选为 5.0 重量%以上,进一步优选为 5.5 重量%以上,从分散稳定性的观点出发,优选 15 重量%以下,更优选为 10 重量%以下。

[0162] 在第三发明中,含有黄色颜料的水不溶性聚合物粒子的水分散体是指含有黄色颜料的聚合物的固体成分分散到以水为主溶剂的溶剂中的物质。这里,对水不溶性聚合物粒子的形态没有特别的限定,只要至少通过黄色颜料和水不溶性聚合物形成粒子就可以。例如,包括在聚合物中内含黄色颜料的粒子形态、黄色颜料均匀分散在聚合物中的粒子形态、黄色颜料露出聚合物粒子表面的粒子形态等的任何一种。从优异的耐摩擦性、分散稳定性的观点出发,含有黄色颜料的水不溶性聚合物粒子中的黄色颜料与水不溶性聚合物的含有

比例 [(黄色颜料 / 水不溶性聚合物) 重量比] 优选为 80/20 ~ 10/90, 更优选为 78/22 ~ 10/99, 进一步优选为 75/25 ~ 50/50, 再进一步优选为 70/30 ~ 50/50。

[0163] 从防止打印机的喷嘴堵塞以及耐摩擦性的观点出发, 所得的水性油墨中的黄色颜料分散体的平均粒径优选为 0.03 ~ 0.25  $\mu\text{m}$ , 更优选为 0.05 ~ 0.2  $\mu\text{m}$ , 特别优选为 0.07 ~ 0.15  $\mu\text{m}$ 。另外, 颜料分散体的平均粒径可以通过与上述第一发明的聚合物粒径同样的方法测定。

[0164] 从耐摩擦性、光泽性等观点出发, 黄色颜料分散体的平均粒径相对于黄色颜料的平均一次粒径的比值 (黄色颜料分散体的平均粒径 / 黄色颜料的平均一次粒径) 优选为 1.001 ~ 4, 更优选为 1.01 ~ 3。

[0165] 从耐摩擦性的观点出发, 本发明的喷墨记录用水性油墨是: 在黄色颜料分散体的粒径中, 粒径在 0.57  $\mu\text{m}$  以上的聚合物粒子的个数为  $1.2 \times 10^7$  个 /ml 以下的水性油墨, 优选该个数为  $1.0 \times 10^7$  个 /ml 以下, 更优选为  $0.8 \times 10^7$  个 /ml 以下。另外, 分散体粒子的个数可以通过与上述第一发明的情形相同的方法测定。

[0166] 关于第四发明

[0167] 第四发明涉及一种喷墨记录用水性油墨, 其是含有品红颜料分散体或青色颜料分散体的水性油墨, 含有 3.0 重量% 以上的该品红颜料或青色颜料, 而且在上述品红颜料分散体或青色颜料分散体中, 粒径在 0.57  $\mu\text{m}$  以上的颜料分散体的个数为  $1.2 \times 10^7$  个 /ml 以下。

[0168] 含有颜料的水不溶性聚合物粒子、水溶性聚合物粒子等颜料分散体如前所述。

[0169] 作为第四发明中使用的品红颜料, 可以列举出特别是例如 C. I. 颜料红 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 17, 22, 23, 30, 31, 38, 88, 112, 114, 122, 123, 146, 149, 166, 168, 170, 172, 177, 178, 179, 185, 190, 193, 202, 209, 219, C. I. 颜料紫 19 等, 它们之中, 优选作为喹吡酮类颜料的 C. I. 颜料红 122, 202, 209 等, 或者 C. I. 颜料紫 19 等, 从色调的观点出发, 更优选为选自 C. I. 颜料红 122 和 C. I. 颜料紫 19 中的 1 种以上。上述颜料可以单独或组合 2 种以上使用。

[0170] 作为青色颜料, 特别是可以列举出例如作为酞菁类颜料的 C. I. 颜料蓝 15 (酞菁蓝 R)、15:1, 15:2, 15:3 (酞菁蓝 G), 15:4, 15:6, (酞菁蓝 E), 16 等, 以及 C. I. 颜料蓝 56, 606 等。它们之中, 从对光或热、溶剂的耐久性的观点出发, 优选为选自 C. I. 颜料蓝 15:3 以及 C. I. 颜料蓝 15:4 中的一种以上。上述颜料可以单独或组合 2 种以上使用。

[0171] 品红颜料和青色颜料的平均一次粒径和第三发明的黄色颜料相同。

[0172] 本申请的第四发明中的喷墨记录用水性油墨中的各成分的含量以及它们的比例如下所示。

[0173] 从印刷浓度、耐摩擦性的观点出发, 使用了水不溶性聚合物粒子的分散体时的水不溶性聚合物、或使用了用水溶性聚合物分散的分散体时的水溶性聚合物的各含量优选为 0.5 ~ 15 重量%, 更优选为 0.7 ~ 10 重量%, 进一步优选为 1 ~ 8 重量%。

[0174] 从提高分散稳定性、印刷浓度等观点出发, 颜料的含量是: 青色颜料、品红颜料都各自为 3.0 重量% 以上, 优选为 3.5 重量% 以上, 进一步优选为 4.0 重量% 以上, 从分散稳定性的观点出发, 优选 15 重量% 以下, 更优选为 10 重量% 以下。

[0175] 从防止打印机的喷嘴堵塞以及耐摩擦性的观点出发, 所得的水性油墨中的颜料分

散体的平均粒径优选为  $0.03 \sim 0.25 \mu\text{m}$ , 更优选为  $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ , 特别优选为  $0.07 \sim 0.15 \mu\text{m}$ 。另外, 颜料分散体的平均粒径可以通过与上述第三发明的情形同样的方法测定。

[0176] 从耐摩擦性、光泽性等观点出发, 颜料分散体的平均粒径相对于颜料的平均一次粒径的比值 (颜料分散体的平均粒径 / 颜料的平均一次粒径) 优选为  $1.001 \sim 4$ , 更优选为  $1.01 \sim 3$ 。

[0177] 从耐摩擦性的观点出发, 本发明的喷墨记录用水性油墨是在颜料分散体的粒径中, 粒径在  $0.57 \mu\text{m}$  以上的聚合物粒子的个数为  $1.2 \times 10^7$  个 / ml 以下的水性油墨, 优选该个数为  $1.0 \times 10^7$  个 / ml 以下, 更优选为  $0.8 \times 10^7$  个 / ml 以下。另外, 分散体粒子的个数可以通过与上述第一发明的情形相同的方法测定。

[0178] 在本发明中, 所谓的水性油墨是指使用了以水为主溶剂的油墨, 本发明的水性油墨中的水的含量优选为  $30 \sim 90$  重量%, 更优选为  $40 \sim 80$  重量%。

[0179] 本发明的水性油墨的表面张力 ( $20^\circ\text{C}$ ) 优选为  $25 \sim 50\text{mN/m}$ , 更优选为  $27 \sim 45\text{mN/m}$ 。

[0180] 为了维持良好的喷出性, 本发明的水性油墨的粘度 ( $20^\circ\text{C}$ ) 优选为  $2 \sim 12\text{mPa} \cdot \text{s}$ , 更优选为  $2.5 \sim 10\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0181] 从分散稳定性的观点出发, 本发明的喷墨记录用水性油墨在  $90^\circ\text{C}$  下保存 48 小时后的该水性油墨中的颜料分散体的平均粒径增大率优选为  $20\%$  以下, 更优选为  $10\%$  以下。该平均粒径增大率可以使用下式表示, 平均粒径可以通过上述测定方法求得。

[0182] 平均粒径增大率 (%) =  $[(\text{保存后的水性油墨中的颜料分散体的平均粒径} - \text{保存前的水性油墨中的颜料分散体的平均粒径}) / (\text{保存前的水性油墨中的颜料分散体的平均粒径})] \times 100$

[0183] [水性油墨的制造方法]

[0184] 对于本发明的喷墨记录用水性油墨中使用的水分散体的制造工序没有特别的限定, 可以使用例如下述方法。

[0185] 含有颜料的水不溶性聚合物粒子分散体的制造方法

[0186] 使用水不溶性聚合物时, 适合通过制造例如上述第一发明~第四发明分别记载的水性油墨的方法、且包括下述工序 (1) 和工序 (2) 的具有制造分散体的工序的方法 (本申请的第五发明) 来制造。

[0187] 工序 (1): 对含有水不溶性聚合物、有机溶剂、颜料和水的混合物进行分散处理的工序

[0188] 工序 (2): 从由工序 (1) 得到的分散体中除去上述有机溶剂的工序

[0189] 在工序 (1) 中, 首先, 将上述水不溶性聚合物溶解到有机溶剂中, 接着, 将颜料、水以及根据需要使用的中和剂、表面活性剂等加入到上述有机溶剂中并混合, 得到水包油型分散体。混合物中的颜料的含量优选为  $5 \sim 50$  重量%, 更优选为  $7 \sim 30$  重量%; 有机溶剂的含量优选为  $5 \sim 70$  重量%, 更优选为  $8 \sim 30$  重量%; 水不溶性聚合物的含量优选为  $1 \sim 40$  重量%, 更优选为  $2 \sim 15$  重量%; 水的含量优选为  $10 \sim 80$  重量%, 更优选为  $20 \sim 70$  重量%。

[0190] 在水不溶性聚合物具有成盐基的情况下, 优选使用中和剂, 对中和度没有特别的限定。通常, 最终得到的水分散体的液体性质为中性, 例如 pH 优选为  $4.5 \sim 10$ 。也可以根



据上述水不溶性聚合物所希望的中和度来决定 pH。作为中和剂,可以列举出上述的物质。还可以使用将混合的水不溶性聚合物预先用中和剂进行了适当中和的物质。

[0191] 作为有机溶剂,可以列举出乙醇、异丙醇、异丁醇等醇类溶剂,丙酮、甲乙酮、二乙基酮等酮类溶剂,以及二丁基醚、四氢呋喃、二噁烷等醚类溶剂。优选的是对水的溶解度在 20℃下为 50 重量%以下且是 10 重量%以上的溶剂,特别优选甲乙酮。

[0192] 对上述工序 (1) 中的混合物的分散方法没有特别的限制。因此,可以只通过主分散将聚合物粒子的平均粒径微粒化到所希望的粒径,但优选在预备分散后,进一步施加剪切应力以进行主分散,将聚合物粒子的平均粒径控制为所希望的值。

[0193] 作为提供主分散的剪切应力的装置,可以列举出辊压机、捏合机、挤压机等混炼机,砂磨机、珠磨机等分散机,腔室式的高压均化器等。它们之中,从使水性油墨中的含有颜料的水不溶性聚合物粒子中的粒径在 0.57 μm 以上的聚合物粒子的个数减少的观点出发,优选通过使用了分散介质的分散机来进行湿式粉碎的方法。此外,根据需要,还可以采用在湿法粉碎后在高压均化器中进行分散的方法。

[0194] 从硬度等观点出发,分散介质的材料优选为二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>)、氧化锆 (ZrO<sub>2</sub>)、锆石 (ZrSiO<sub>4</sub>)、矾土 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 等陶瓷珠,特别优选为二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>)、氧化锆 (ZrO<sub>2</sub>)。

[0195] 从有效地减少粒径在 0.57 μm 以上的聚合物粒子的个数的观点出发,分散介质的粒径通常为 50 ~ 500 μm,优选为 80 ~ 400 μm。

[0196] 从减少粒径在 0.57 μm 以上的聚合物粒子的个数的观点出发,湿式粉碎分散中的分散介质 / 分散液 (包含有机颜料、聚合物、水、有机溶剂等全部的分散体) 的重量比通常为 10/1 ~ 4/6,优选为 10/1 ~ 5/5。

[0197] 对于使用分散介质的分散机的圆周速度,在具有搅拌浆的情况下,是搅拌浆外周的速度,在本发明中,优选为 3 ~ 30m/秒,更优选为 5 ~ 25m/秒。在没有搅拌浆的情况下,是容器的旋转速度,在本发明中,优选为 0.1 ~ 1m/秒的速度。

[0198] 另外,从减少粒径在 0.57 μm 以上的聚合物粒子的个数的观点出发,分散时间优选为 1 ~ 15 小时,更优选为 2 ~ 10 小时。基于同样的观点,分散时的温度优选为 0 ~ 60℃,更优选为 5 ~ 30℃。

[0199] 在工序 (2) 中,通过公知的方法从所得的分散体中除去有机溶剂而形成水性体系,由此可以得到含有着色剂的聚合物粒子的水分散体。所得的含聚合物粒子的水分散体中的有机溶剂基本上被除去,有机溶剂的量优选为 0.1 重量%以下,更优选为 0.01 重量%以下。此外,从减少在水性油墨中的含有颜料的水不溶性聚合物粒子中粒径在 0.57 μm 以上的聚合物粒子的个数的观点出发,还可以对该水分散体进行离心分离以将其分离。

[0200] 在本发明中,所谓的“含有颜料的水不溶性聚合物粒子的水分散体”是指含有颜料的聚合物的固体成分分散到以水为主溶剂的溶剂中而形成的物质。这里,对水不溶性聚合物粒子的形态没有特别的限制,只要至少通过颜料和水不溶性聚合物来形成粒子就可以。例如,包括颜料内包在聚合物中的粒子形态、颜料均匀地分散到聚合物中的粒子形态、颜料露出在聚合物粒子表面的粒子形态等。

[0201] 将颜料用水溶性聚合物分散而形成的分散体的制造方法

[0202] 对于将颜料用水溶性聚合物分散而形成的分散体的制造方法没有特别的限定,可以将上述的水溶性聚合物、颜料、水和根据需要使用的中和剂混合得到。上述混合物中,颜

料的含量优选为 3 ~ 30 重量%，水溶性聚合物的含量优选为 1 ~ 30 重量%，水的含量优选为 40 ~ 80 重量%。

[0203] 此外，从减少使水性油墨中的颜料分散而得到的分散体中粒径在 0.57 μm 以上的分散体的个数的观点出发，根据需要，可以采用使用上述的水不溶性聚合物并分散时所使用的分散方法，即通过辊压机、捏合机、挤压机等混炼机，砂磨机、珠磨机等分散机，腔室式等高压均化器等的分散方法。

[0204] 此外，从减少使水性油墨中的颜料分散而得到的分散体中粒径在 0.57 μm 以上的分散体的个数的观点出发，还可以对该分散体进行离心分离以将其分离。

[0205] 上述颜料分散体可以直接作为水性油墨使用，也可以添加喷墨记录用水性油墨中常用的润湿剂、浸透剂、分散剂、粘度调节剂、除泡剂、防霉剂、防锈剂等后作为水性油墨使用。

[0206] 实施例

[0207] 以下，列举出实施例等对本发明进行更具体地说明，但是本发明并不受到以下的实施例、比较例的限定。另外，以下的制造例、实施例和比较例中，“份”和“%”如果没有特别的记载，是指“重量份”和“重量%”。

[0208] 制造例 1 和 2

[0209] 在反应容器内，加入 20 份甲乙酮和 0.03 份聚合链转移剂（2-巯基乙醇）、表 1 所示的单体混合物 200 份中的 10% 并混合，充分进行氮气置换，得到混合溶液。

[0210] 另一方面，在滴液漏斗中加入表 1 所示的单体混合物的剩余的 90%，加入 0.27 份上述聚合链转移剂（在制造例 2 中，为 0.17 份），60 份甲乙酮和 1.2 份自由基聚合引发剂（2,2'-偶氮二（2,4-二甲基戊腈））（在制造例 2 中，为 1.1 份）并混合，充分进行氮气置换，得到混合溶液。

[0211] 在氮气氛下，一边搅拌反应容器内的混合溶液，一边升温到 65℃，花 3 个小时缓慢滴加滴液漏斗中的混合溶液。从滴加结束后，在 65℃ 下经过 2 小时，然后加入将 0.3 份上述自由基聚合引发剂溶解到 5 份甲乙酮中而得到的溶液，再在 65℃ 下老化 2 小时，在 70℃ 下老化 2 小时，得到聚合物溶液。

[0212] 所得的聚合物的重均分子量通过上述方法测定。结果如表 1 所示。

[0213] 另外，表 1 所示的化合物的详细情况如下所示。

[0214] • 苯乙烯大分子单体：东亚合成株式会社制造，商品名：AS-6(S)（50% 甲苯溶液，固体成分 50%），数均分子量：6000，聚合性官能团：甲基丙烯酰氧基

[0215] • 聚乙二醇单甲基丙烯酸酯（氧化乙烯基平均加成摩尔数 = 9）：新中村化学工业株式会社制造，商品名：NK ESTER M-90G

[0216] • 聚丙二醇单甲基丙烯酸酯（氧化丙烯基平均加成摩尔数 = 9）：日本油脂株式会社制造，商品名：BLENMER PP-500（但是，在制造例 2 中，是 BLENMER PP-800）

[0217] [表 1]

[0218]

	制造例 1	制造例 2
--	-------	-------

单体 (重量%)	(a) 甲基丙烯酸	10	10
	(b) 苯乙烯大分子单体(固体成分)	15	10
	(c) 甲基丙烯酸苄酯	40	40
	(c) 苯乙烯	10	10
	(d) 聚乙二醇单甲基丙烯酸酯	5	15
	(d) 聚丙二醇单甲基丙烯酸酯	20	15
重均分子量		150,000	200,000

## [0219] 实施例 1

[0220] 将由制造例 1 得到的聚合物溶液减压干燥而得到的聚合物 25 份溶解到 70 份甲乙酮中,在其中加入 4.1 份中和剂(5N 氢氧化钠水溶液)(中和度 75%)和 230 份离子交换水,中和成盐基,再在其中加入 75 份二偶氮颜料(黄色:Y)(C. I. 颜料黄 74[P. Y. 74],平均一次粒径为 40nm,山阳色素株式会社制造,商品名:FY7413),使用浅田铁工(株式会社)ピコミル(分散介质:二氧化锆,温度:20°C,分散介质/分散液重量比:8/2),在圆周速度 15m/s 下,进行 2 小时分散处理。将得到的混合物通过 Microfluidizer(Microfluidics corp. 制造,商品名),在 200MPa 的压力下,进行 10 次分散处理。

[0221] 在所得的分散液中加入 250 份离子交换水,搅拌后,在减压、60°C 下除去甲乙酮,再除去一部分水,通过安装了 5 $\mu$ m 的滤膜(乙酰纤维素膜,外径:2.5cm,富士胶片株式会社制造)的容量为 25ml 的无针注射器(Terumo Co.,Ltd. 制造)过滤,除去粗大粒子,由此得到固体成分浓度为 20% 的含有颜料的水不溶性聚合物粒子的水分散体。

[0222] 在 40 份该含有颜料的水不溶性聚合物粒子的水分散体中,混合 10 份甘油、7 份三甘醇单丁基醚、1 份 SURFYNOL 465(日信化学工业株式会社制造)、0.3 份 Ploxel XL2(Avecia 株式会社制造)和 41.7 份离子交换水,将所得的混合溶液通过安装了 1.2 $\mu$ m 的滤膜(乙酰纤维素膜,外径:2.5cm,富士胶片株式会社制造)的容量为 25mL 的无针注射器过滤,除去粗大粒子,得到水性油墨 1。

## [0223] 实施例 2

[0224] 除了将实施例 1 中的浅田铁工(株式会社)ピコミルの处理条件改变为圆周速度为 8m/s、处理时间为 12.5 小时以外,同样地得到水性油墨 2。

## [0225] 实施例 3

[0226] 将由制造例 1 得到的聚合物溶液减压干燥得到的聚合物 35 份溶解到 100 份甲乙酮中,在其中加入 5.8 份中和剂(5N 氢氧化钠水溶液)(中和度 75%)和 300 份离子交换水,中和成盐基,再在其中加入 65 份二偶氮颜料(黄色:Y)(C. I. 颜料黄 74[P. Y. 74],平均一次粒径为 40nm,山阳色素株式会社制造,商品名:FY7413),使用浅田铁工(株式会社)ピコミル,在圆周速度 10m/s 下,进行 4 小时分散处理。将得到的混合物通过 Microfluidizer(Microfluidics corp. 制造,商品名),在 200MPa 的压力下,进行 10 次分散处理。之后,与实施例 1 同样地得到水性油墨 3。

[0227] 实施例 4

[0228] 除了将实施例 1 中的二偶氮颜料替换为使用未取代的喹吡酮颜料 (C. I. 颜料紫 19, クラリアントジヤパン (株式会社) 制造, 商品名: Hostaperm Red E5B02) 以外, 与实施例 1 同样地得到水性油墨 4。

[0229] 比较例 1

[0230] 除了将实施例 1 中的浅田铁工 (株式会社) ピコミルの处理条件改变为圆周速度为 12m/s、处理时间为 2 小时以外, 同样地得到水性油墨 5。

[0231] 比较例 2

[0232] 除了将实施例 1 中的浅田铁工 (株式会社) ピコミルの处理条件改变为圆周速度为 8m/s、处理时间为 3 小时以外, 同样地得到水性油墨 6。

[0233] 比较例 3

[0234] 除了将实施例 1 中的浅田铁工 (株式会社) ピコミルの处理条件改变为圆周速度为 12m/s、处理时间为 1 小时以外, 同样地得到水性油墨 7。

[0235] 比较例 4

[0236] 除了在实施例 3 中, 将分散机由珠磨机改变为 3 辊研磨机、混炼 1 小时以外, 完全同样地得到水性油墨 8。

[0237] 对上述得到的水性油墨 1 ~ 8 分别通过以下的方法测定聚合物粒子的平均粒径、粒径在  $0.57\ \mu\text{m}$  以上的聚合物粒子的数量以及耐摩擦性。结果如表 2 所示。

[0238] (1) 平均粒径: 使用大塚电子株式会社制造的 ELS-8000, 通过累积分析求得。测定条件是: 温度为  $25^\circ\text{C}$ , 入射光和检测器的角度为  $90^\circ$ , 累积次数为 100 次, 输入作为分散介质的水的折射率 (1.333)。

[0239] (2) 粒径在  $0.57\ \mu\text{m}$  以上的聚合物粒子的数量: 使用 PARTICLESIZING SYSTEMS 公司制造的 ACCUSIZER 测定  $0.57\ \mu\text{m}$  以上的个数。测定方法是使用将 0.5ml 油墨用纯水稀释为 5ml 物质, 测定油墨中含有的  $0.57\ \mu\text{m}$  以上的粒子数 (测定温度  $25^\circ\text{C}$ )。

[0240] (3) 耐摩擦性: 使用喷墨打印机 (Epson 株式会社制造, 型号: EM-930C), 在专用纸 (照相用纸 <光泽> ( $60^\circ$  的光泽度为 41), Epson 株式会社制造, 商品名: KA450PSK) 上进行整面印刷 (印刷条件是: 用纸种类为相片打印纸, 模式设定: 光), 在  $25^\circ\text{C}$  下放置 24 小时使其干燥后, 用手指轻轻地擦拭印刷面 3 次。对此时印刷面每次的错乱程度, 根据以下的评价基准进行评价, 得到耐摩擦性的数值的平均值。平均值为 4.0 以上的可以作为相片使用。

[0241] [评价基准]

[0242] 5: 从所有观察角度都完全没有发现图像的错乱

[0243] 4: 从不同的观察角度, 可以发现少量擦拭的痕迹错乱

[0244] 3: 可以发现擦拭的痕迹错乱

[0245] 2: 可以清楚地确认擦拭的痕迹, 图像的错乱严重

[0246] 1: 在图像上发现明显的损伤

[0247] [表 2]

[0248]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
0.57 μm 以上的 粒子数	0.4× 10 <sup>7</sup>	0.7× 10 <sup>6</sup>	8.1× 10 <sup>7</sup>	0.8× 10 <sup>7</sup>	1.3× 10 <sup>7</sup>	3.5× 10 <sup>7</sup>	9.6× 10 <sup>7</sup>	15.0× 10 <sup>7</sup>
耐摩擦性	4.33	4.67	4.33	4.33	3.67	3.33	2.67	3.67
颜料和水不溶性 聚合物的重量比 例(颜料/水不溶 性聚合物)	77.5 /22.5	77.5 /22.5	65 /35	77.5 /22.5	77.5 /22.5	77.5 /22.5	77.5 /22.5	65 /35
含有颜料的水不 溶性聚合物粒子 的平均粒径(μ m)	0.092	0.079	0.111	0.103	0.098	0.121	0.105	0.121
颜料的平均一次 粒径(μm)	0.040	0.040	0.040	0.080	0.040	0.040	0.040	0.040
含有颜料的水不 溶性聚合物粒子 的平均粒径/颜料 的平均一次粒径	2.3	1.98	2.78	1.29	2.45	3.03	2.63	3.03

[0249] 从上述结果可以发现,实施例1~4的水性油墨满足对照相图像所要求的高水平的耐摩擦性。另外,对于实施例1、2和4,分别在和上述耐摩擦性实验相同的专用纸上,在相同条件下进行整面印刷,在25℃下放置24小时后,使用光泽计(日本电色(株式会社)制造,商品名:HANDY GLOSSMETER,商品号:PG-1)测定的60°的光泽也优异。

#### [0250] 实施例5

[0251] 将由制造例2得到的聚合物溶液减压干燥而得到的聚合物22.5份溶解到70份甲乙酮中,在其中加入4.6份中和剂(5N氢氧化钠水溶液)(中和度75%)和230份离子交换水,中和成盐基,再加入77.5份二偶氮颜料(黄色:Y)(C.I. 颜料黄74[P.Y.74],平均一次粒径为40nm,山阳色素株式会社制造,商品名:FY7413),使用浅田铁工(株式会社)ピコミル(分散介质:氧化锆,温度:20℃,分散介质/分散溶液比:8/2),在圆周速度为12m/s下,进行4小时分散处理。将得到的混合物通过Microfluidizer(Microfluidics corp. 制造,商品名)在200MPa的压力下,进行10次分散处理。

[0252] 在所得的分散液中加入250份离子交换水,搅拌后,在减压、60℃下除去甲乙酮,再除去一部分水,通过安装了5μm的滤膜(乙酰纤维素膜,外径:2.5cm,富士胶片株式会社制造)的容量为25mL的无针注射器(Terumo株式会社制造)过滤,除去粗大粒子,由此得到固体成分浓度为20%的含有颜料的水不溶性聚合物粒子的水分散体。

[0253] 在40份该含有颜料的水不溶性聚合物粒子的水分散体中,混合10份甘油、7份三甘醇单丁基醚、1份SURFYNOL 465(日信化学工业株式会社制造)、0.3份Ploxel

XL2(Avecia 株式会社制造)和 41.7 份离子交换水,将所得的混合溶液通过安装了  $1.2\mu\text{m}$  的滤膜(乙酰纤维素膜,外径:2.5cm,富士胶片株式会社制造)的容量为 25mL 的无针注射器过滤,除去粗大粒子,得到水性油墨 11。

[0254] 实施例 6

[0255] 除了将实施例 5 中的 40 份含有颜料的水不溶性聚合物粒子的水分散体改变为 30 份、将 10 份甘油改变为 15 份、将 41.7 份离子交换水改变为 46.7 份以外,同样地得到水性油墨 12。

[0256] 实施例 7

[0257] 将由制造例 2 得到的聚合物溶液减压干燥而得到的聚合物 35 份溶解到 100 份甲乙酮中,在其中加入 7.2 份中和剂(5N 氢氧化钠水溶液)(中和度 75%)和 300 份离子交换水,中和成盐基,再加入 65 份二偶氮颜料(黄色:Y)(C. I. 颜料黄 74[P. Y. 74],平均一次粒径为 40nm,山阳色素株式会社制造,商品名:FY7413),使用浅田铁工(株式会社)ピコミル,在圆周速度为 15m/s 下,进行 2 小时分散处理。将得到的混合物通过 Microfluidizer(Microfluidics corp. 制造,商品名),在 200MPa 的压力下,进行 10 次分散处理。之后,与实施例 1 同样地得到水性油墨 13。

[0258] 实施例 8

[0259] 除了将实施例 7 中的 35 份聚合物改变为 20 份、将 7.2 份中和剂改变为 4.1 份、将 65 份二偶氮颜料改变为 80 份以外,同样地得到水性油墨 14。

[0260] 比较例 5

[0261] 除了将实施例 5 中的浅田铁工(株式会社)ピコミル的处理条件改变为圆周速度为 12m/s、处理时间为 1 小时以外,同样地得到水性油墨 15。

[0262] 比较例 6

[0263] 除了将实施例 5 中的浅田铁工(株式会社)ピコミル的处理条件改变为圆周速度为 12m/s、处理时间为 2 小时,以及将 40 份含有颜料的水不溶性聚合物粒子的水分散体改变为 25 份、将 10 份甘油改变为 20 份、将 41.7 份离子交换水改变为 46.7 份以外,同样地得到水性油墨 16。

[0264] 比较例 7

[0265] 在 40 份水溶性聚合物(Joncryl 公司制造,商品名 HPD61J,有效成分浓度 30.5%)中加入 300 份离子交换水,再在其中加入 60 份二偶氮颜料(黄色:Y)(C. I. 颜料黄 74[P. Y. 74],平均一次粒径为 40nm,山阳色素株式会社制造,商品名:FY7413),使用浅田铁工(株式会社)ピコミル(分散介质:氧化锆,温度:20°C,分散介质/分散溶液比:8/2),在圆周速度为 15m/s 下,进行 2 小时分散处理。将得到的混合物通过 Microfluidizer(Microfluidics corp. 制造,商品名),在 200MPa 的压力下,进行 10 次分散处理。

[0266] 在所得的分散液中加入离子交换水,搅拌后,通过安装了  $5\mu\text{m}$  的滤膜(乙酰纤维素膜,外径:2.5cm,富士胶片株式会社制造)的容量为 25mL 的无针注射器(Terumo 株式会社制造)过滤,除去粗大粒子,由此得到固体成分浓度为 20%的含有颜料的水不溶性聚合物粒子的水分散体。

[0267] 在 40 份该含有颜料的水溶性聚合物粒子的水分散体中,混合 10 份甘油、7 份三甘醇单丁基醚、1 份 SURFYNOL 465(日信化学工业株式会社制造)、0.3 份 Ploxel XL2(Avecia

株式会社制造)和 41.7 份离子交换水,将所得的混合溶液通过安装了  $1.2\ \mu\text{m}$  的滤膜(乙酰纤维素膜,外径:2.5cm,富士胶片株式会社制造)的容量为 25mL 的无针注射器过滤,除去粗大粒子,得到水性油墨 17。

[0268] 上述得到的水性油墨 11~17 分别和上述方法同样地测定了聚合物粒子的平均粒径、粒径在  $0.57\ \mu\text{m}$  以上的聚合物粒子的数量、耐摩擦性,而且,还通过下述方法测定印刷浓度和保存稳定性。结果如表 3 所示。

[0269] (4) 印刷浓度(标准实验):使用喷墨打印机(Epson 株式会社制造,型号:EM-930C),在市售的普通纸(Seiko Epson 株式会社制造,商品名:KA4250NP)上进行整面印刷[印刷条件为:用纸种类:普通纸,模式设定:光],在  $25^\circ\text{C}$  下放置 1 小时后,通过 Macbeth 浓度计(Macbeth 公司制造,商品号:RD914)测定 5 个位置的印刷浓度,求得其平均值。从高印刷浓度的观点出发,优选为 1.10 以上。

[0270] (5) 保存稳定性:量取 5ml 油墨到 20ml 的螺旋管中,使用密封胶带密封后,在设定为  $90^\circ\text{C}$  的恒温槽中放置 2 天(48 小时)。测定实验前后的平均粒径,算出增大率。从分散稳定性的观点出发,平均粒径的增大率优选为 20% 以下,更优选为 10% 以下。

[0271] [表 3]

[0272]

	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	比较 例 5	比较 例 6	比较 例 7
0.57 $\mu\text{m}$ 以上的分散体的粒子数(个/ml)	$8.0 \times 10^6$	$6.0 \times 10^6$	$7.5 \times 10^6$	$8.5 \times 10^6$	$9.0 \times 10^7$	$5.6 \times 10^7$	$1.1 \times 10^8$
聚合物的溶解性	水不溶性	水不溶性	水不溶性	水不溶性	水不溶性	水不溶性	水溶性
颜料和聚合物的重量比例(颜料/聚合物)	77.5/22.5	77.5/22.5	65/35	80/20	77.5/22.5	77.5/22.5	60/40
分散体的平均粒径( $\mu\text{m}$ )	0.088	0.088	0.101	0.11	0.11	0.11	0.09
耐摩擦性	4.33	4.67	4.67	4	2.67	3.33	2.67
颜料浓度(重量%)	6.2	4.65	5.2	6.4	6.2	3.88	4.8
印刷浓度	1.18	1.12	1.15	1.25	1.2	0.98	1.17
$90^\circ\text{C}$ 下放置 2 天后的平均粒径增大率(%)	2	2	1	3	2	1	120

[0273] 实施例 9

[0274] 将由制造例 2 得到的聚合物溶液减压干燥而得到的聚合物 22.5 份溶解到 70 份甲乙酮中,在其中加入 3.7 份中和剂(5N 氢氧化钠水溶液)(中和度 60%)和 230 份离子交换水,中和成盐基,再加入 77.5 份喹吡酮颜料(C. I. 颜料红 122[P. R. 122],クラリアント株式会社制造,商品名:E5B02),使用浅田铁工(株式会社)ピコミル(分散介质:氧化锆,温度:20℃,分散介质/分散溶液比:8/2),在圆周速度为 12m/s 下,进行 4 小时分散处理。将得到的混合物通过 Microfluidizer(Microfluidics corp. 制造,商品名)在 200MPa 的压力下,进行 10 次分散处理。

[0275] 在所得的分散液中加入 250 份离子交换水,搅拌后,在减压、60℃下除去甲乙酮,再除去一部分水,通过安装了 5 μm 的滤膜(乙酰纤维素膜,外径:2.5cm,富士胶片株式会社制造)的容量为 25mL 的无针注射器(Terumo 株式会社制造)过滤,除去粗大粒子,由此得到固体成分浓度为 20%的含有颜料的水不溶性聚合物粒子的水分散体。

[0276] 在 35 份该含有颜料的水不溶性聚合物粒子的水分散体中,混合 12 份甘油、7 份三甘醇单丁基醚、1 份 SURFYNOL 465(日信化学工业株式会社制造)、0.3 份 Ploxe1 XL2(Avecia 株式会社制造)和 44.7 份离子交换水,将所得的混合溶液通过安装了 1.2 μm 的滤膜(乙酰纤维素膜,外径:2.5cm,富士胶片株式会社制造)的容量为 25mL 的无针注射器过滤,除去粗大粒子,得到水性油墨 21。

[0277] 实施例 10

[0278] 除了将实施例 9 中的浅田铁工(株式会社)ピコミルの处理条件改变为圆周速度为 8m/s、处理时间为 10 小时以外,同样地得到水性油墨 22。

[0279] 实施例 11

[0280] 将由制造例 2 得到的聚合物溶液减压干燥而得到的聚合物 35 份溶解到 100 份甲乙酮中,在其中加入 5.8 份中和剂(5N 氢氧化钠水溶液)(中和度 60%)和 300 份离子交换水,中和成盐基,再加入 65 份酞酞菁颜料(C. I. 颜料蓝 15:4[P. B. 15:4],东洋油墨株式会社制造,商品名:LX4033),使用浅田铁工(株式会社)ピコミル,在圆周速度为 15m/s 下,进行 3 小时分散处理。将得到的混合物通过 Microfluidizer(Microfluidics corp. 制造,商品名),在 200MPa 的压力下,进行 10 次分散处理。之后,和实施例 9 同样地得到水性油墨 23。

[0281] 实施例 12

[0282] 除了将实施例 11 中的浅田铁工(株式会社)ピコミルの处理条件改变为圆周速度为 10m/s、处理时间为 8 小时以外,同样地得到水性油墨 24。

[0283] 实施例 13

[0284] 除了在实施例 11 中的 35 份聚合物改变为 20 份,将 5.8 份中和剂改变为 3.3 份,将 65 份酞酞菁改变为 80 份以外,同样地得到水性油墨 25。

[0285] 比较例 8

[0286] 除了将实施例 9 中的浅田铁工(株式会社)ピコミルの处理条件改变为圆周速度为 12m/s、处理时间为 1 小时以外,同样地得到水性油墨 26。

[0287] 比较例 9

[0288] 除了将实施例 9 中的浅田铁工(株式会社)ピコミルの处理条件改变为圆周速度为 12m/s、处理时间为 2 小时,再将 35 份含有颜料的水不溶性聚合物粒子的水分散体改变为 15 份,将 12 份甘油改变为 25 份,将 44.7 份离子交换水改变为 51.7 以外,同样地得到水性



油墨 27。

[0289] 比较例 10

[0290] 在 40 份水溶性聚合物 (Joncryl 公司制造, 商品名 HPD61J, 有效成分浓度 30.5%) 中加入 300 份离子交换水, 再在其中加入 60 份酞酞菁颜料 (C. I. 颜料蓝 15:4 [P. B. 15:4], 东洋油墨株式会社制造, 商品名 :LX4033), 使用浅田铁工 (株式会社) ピコミル (分散介质 :氧化锆, 温度 :20°C, 分散介质 / 分散溶液比 :8/2), 在圆周速度为 12m/s 下, 进行 2 小时分散处理。将得到的混合物通过 Microfluidizer (Microfluidicscorp. 制造, 商品名), 在 200MPa 的压力下, 进行 10 次分散处理。

[0291] 在所得的分散液中加入离子交换水, 搅拌后, 通过安装了 5 μm 的滤膜 (乙酰纤维素膜, 外径 :2.5cm, 富士胶片株式会社制造) 的容量为 25mL 的无针注射器 (Terumo 株式会社制造) 过滤, 除去粗大粒子, 由此得到固体成分浓度为 20% 的含有颜料的水溶性聚合物粒子的水分散体。

[0292] 在 35 份该含有颜料的水溶性聚合物粒子的水分散体中, 混合 12 份甘油、7 份三甘醇单丁基醚、1 份 SURFYNOL 465 (日信化学工业株式会社制造)、0.3 份 Ploxel XL2 (Avecia 株式会社制造) 和 44.7 份离子交换水, 将所得的混合溶液通过安装了 1.2 μm 的滤膜 (乙酰纤维素膜, 外径 :2.5cm, 富士胶片株式会社制造) 的容量为 25mL 的无针注射器过滤, 除去粗大粒子, 得到水性油墨 28。

[0293] 上述得到的水性油墨 21 ~ 28 分别和上述方法同样地测定了聚合物粒子的平均粒径、粒径在 0.57 μm 以上的聚合物粒子的数量、耐摩擦性、印刷浓度和保存稳定性。结果如表 4 所示。

[0294] [表 4]

[0295]

	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	比较 例 8	比较 例 9	比较 例 10
0.57 μm 以上的分散体的粒子数 (个/ml)	7.5 × 10 <sup>6</sup>	5.5 × 10 <sup>6</sup>	6.2 × 10 <sup>6</sup>	5.5 × 10 <sup>6</sup>	7.0 × 10 <sup>6</sup>	4.8 × 10 <sup>7</sup>	1.6 × 10 <sup>7</sup>	8.1 × 10 <sup>7</sup>
聚合物的溶解性	水不溶性	水不溶性	水不溶性	水不溶性	水不溶性	水不溶性	水不溶性	水溶性
颜料种类	品红 E5B02	品红 E5B02	青色 LX4033	青色 LX4033	青色 LX4033	品红 E5B02	品红 E5B02	青色 LX4033
颜料和聚合物的重量比例 (颜料 / 聚合物)	77.5 / 22.5	77.5 / 22.5	65/35	65/35	80/20	77.5 / 22.5	77.5 / 22.5	60/40
分散体的平均粒径 (μm)	0.095	0.09	0.098	0.084	0.105	0.115	0.107	0.95

耐摩擦性	4.33	4.67	4.67	4.67	4.33	3	3.67	2.67
颜料浓度(重量%)	5.4	5.4	4.6	4.6	5.6	5.4	2.3	5.4
印刷浓度	1.10	1.12	1.08	1.09	1.11	1.12	0.80	1.10
90℃下放置 2 天后的平均粒径增大率(%)	6	8	3	8	10	6	4	90