



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101139444 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 02

(21) 申请号 200710149223. 4

EP 1041127 A1, 2000. 10. 04,

(22) 申请日 2007. 09. 07

WO 2006034230 A1, 2006. 03. 30,

(30) 优先权数据

US 20040176498 A1, 2004. 09. 09,

2006-244821 2006. 09. 08 JP

审查员 田恩涛

(73) 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 田中伸林 堤武弘 东晃志

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司
11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

C08J 3/12 (2006. 01)

C08J 3/24 (2006. 01)

C09D 11/10 (2006. 01)

B41J 2/01 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1435380 A1, 2004. 07. 07,

权利要求书 2 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

交联核壳聚合物颗粒

(57) 摘要

本发明提供一种可以用于墨水喷射记录用水性墨水中的, 印刷浓度、光泽性的提高、泛金光现象的抑制方面优异的、含有颜料的交联核壳聚合物颗粒, 该交联核壳聚合物颗粒的核部和壳部都被交联, 该颜料与该交联核壳聚合物的重量比 $[(\text{颜料的重量} / \text{含有颜料的交联核壳聚合物颗粒的重量}) \times 100]$ 为 25 ~ 75 的交联核壳聚合物颗粒。本发明还提供含有该交联核壳聚合物颗粒的墨水喷射记录用水分散体和水性墨水、以及交联聚合物颗粒的制造方法。

1. 一种交联核壳聚合物颗粒,其特征在于,

是含有颜料的交联核壳聚合物颗粒,该交联核壳聚合物颗粒的核部和壳部都被交联,该颜料与该交联核壳聚合物的重量比 $[(\text{颜料的重量} / \text{含有颜料的交联核壳聚合物颗粒的重量}) \times 100]$ 为 25 ~ 75 ;

所述交联核壳聚合物颗粒由下述工序 1 ~ 3 得到,

工序 1 :将含有颜料的聚合物颗粒、在分子中具有至少两个反应性不饱和基的交联性单体以及疏水性单体混合,使在含有该颜料的聚合物颗粒中含有至少一部分的该交联性单体和该疏水性单体的工序 ;

工序 2 :将所述交联性单体和所述疏水性单体聚合而得到具有来自疏水性单体的结构单元的聚合物通过交联性单体被交联而成的核部、以及由来自含有颜料的聚合物的聚合物构成的壳部的核壳聚合物颗粒的工序 ;

工序 3 :使在工序 2 中得到的核部被交联而成的核壳聚合物颗粒与在分子内具有至少两个反应性官能团的交联剂反应的工序。

2. 如权利要求 1 所述的交联核壳聚合物颗粒,其特征在于,

交联核壳聚合物颗粒的壳部的交联度为 0.5 ~ 15 重量%。

3. 如权利要求 1 所述的交联核壳聚合物颗粒,其特征在于,

交联核壳聚合物颗粒的核部的交联度为 0.5 ~ 15 重量%。

4. 如权利要求 1 所述的交联核壳聚合物颗粒,其特征在于,

交联核壳聚合物颗粒的核部与壳部的重量比(核部 / 壳部)为 0.3 ~ 3。

5. 如权利要求 1 所述的交联核壳聚合物颗粒,其特征在于,颜料为氰基颜料。

6. 如权利要求 1 所述的交联核壳聚合物颗粒,其特征在于,

交联核壳聚合物颗粒的核部是通过使在分子中具有至少两个反应性不饱和基的交联性单体和疏水性单体聚合而得到的聚合物。

7. 如权利要求 1 所述的交联核壳聚合物颗粒,其特征在于,

交联核壳聚合物颗粒的壳部是,通过在使含有(a)含盐生成基的单体、(b)大分子单体和 / 或(c)疏水性单体的单体混合物进行共聚而成的聚合物中,利用在分子内具有至少两个反应性官能团的交联剂进行交联而得到的聚合物。

8. 一种水分散体,其特征在于,

含有如权利要求 1 所述的交联核壳聚合物颗粒。

9. 如权利要求 8 所述的水分散体,其特征在于,

还含有水不溶性有机化合物。

10. 一种墨水喷射记录用水性墨水,其特征在于,

含有如权利要求 8 或 9 所述的水分散体。

11. 一种含有颜料的交联聚合物颗粒的制造方法,其特征在于,

具有下述工序 1 ~ 3,颜料与交联聚合物的重量比 $[(\text{颜料的重量} / \text{含有颜料的交联聚合物颗粒的重量}) \times 100]$ 为 25 ~ 75,

工序 1 :将含有颜料的聚合物颗粒、在分子中具有至少两个反应性不饱和基的交联性单体以及疏水性单体混合,使在含有该颜料的聚合物颗粒中含有至少一部分的该交联性单体和该疏水性单体的工序 ;

工序 2 :将所述交联性单体和所述疏水性单体聚合而得到聚合物颗粒的工序 ;

工序 3 :使在工序 2 中得到的聚合物颗粒与在分子内具有至少两个反应性官能团的交联剂反应的工序。

交联核壳聚合物颗粒

技术领域

[0001] 本发明涉及交联核壳聚合物颗粒以及含有其的水分散体和水性墨水 (Water-based Ink)。

背景技术

[0002] 墨水喷射记录方式是,从非常微小的喷嘴向记录部件直接喷出墨水液滴,使其附着而得到文字或图像的记录方式。该方式具有全彩色化容易且廉价,可使用普通纸作为记录部件,对被印刷物为非接触等很多优点,因此非常普及。

[0003] 其中,从印刷物的耐气候性和耐水性的观点出发,在着色剂中使用颜料类墨水逐渐成为主流,但是作为着色剂使用颜料时,根据印刷物的观测角度,有时会产生呈与颜料本来的颜色不同的颜色的泛金光 (bronzing) 现象。例如,在青色墨水中所含的酞菁类颜料,其反射光着色成红色,会使画质显著恶化。另外,关于泛金光现象,在《色彩科学手册》(东京大学出版会)第 777 页做了详细的解说。

[0004] 为了改善该泛金光现象,已提出有含有聚醚改性聚硅氧烷和含磺基(共)聚合物乳状液的墨水组合物(日本特开 2003-306620 号)、含有多环芳香族杂共轭类化合物的墨水(日本特开 2004-67903 号)等。但是,在这些方法中,担心会有由于添加物或颜料变更引起的对印刷画质的恶劣影响。

[0005] 另一方面,已知有具有核/壳结构的着色微粒的水分散体和水性墨水。例如,为了改善耐久性,提出了利用耐久性核/壳聚合物将与前体核/壳聚合物结合的着色剂进行胶囊化的墨水(日本特表 2003-520279 号);为了改善记录后的图像剥离性,提出了具有至少由着色剂和热塑性树脂形成的核以及具有三维交联结构的树脂形成的壳的着色树脂颗粒以胶囊乳液状态存在的墨水(日本特开 2002-12802 号);为了改善喷出稳定性、耐光性,提出了将含有两种以上的树脂和颜色材料的着色微粒为核的水分散体(日本特开 2003-206430 号);为了改善耐溶剂性,提出了微粒至少具有两层以上的核壳结构,核和壳中两个以上具有交联结构而形成的着色微粒分散体(日本特开 2004-269558 号)。但是,这些水分散体或墨水或者添加剂没有改善泛金光现象。

发明内容

[0006] 本发明涉及含有颜料的交联核壳聚合物颗粒,该交联核壳聚合物颗粒的核部和壳部均被交联,该颜料与该交联核壳聚合物的重量比 $[(\text{颜料的重量} / \text{含有颜料的交联核壳聚合物颗粒的重量}) \times 100]$ 为 25 ~ 75,本发明还涉及含有该交联核壳聚合物颗粒的水分散体、以及含有该水分散体的墨水喷射记录用水性墨水。

具体实施方式

[0007] 本发明涉及可以用于墨水喷射记录用水性墨水的,在印刷浓度、光泽性的提高、泛金光现象的抑制方面性能优异的交联核壳聚合物颗粒以及含有其的水分散体和水性墨水。

[0008] 本发明涉及以下的(1)～(5)发明。

[0009] (1) 一种交联核壳聚合物颗粒,该交联核壳聚合物颗粒的核部和壳部均是交联的,该颜料与该交联核壳聚合物的重量比 $[(\text{颜料的重量} / \text{含有颜料的交联核壳聚合物颗粒的重量}) \times 100]$ 为 25 ～ 75。

[0010] (2) 由下述工序 1 ～ 3 得到的上述(1)的交联核壳聚合物颗粒。

[0011] 工序 1:将含有颜料的水不溶性聚合物颗粒、在分子中具有至少两个反应性不饱和基的交联性单体以及疏水性单体混合,使在含有该颜料的聚合物颗粒中含有至少一部分的该交联性单体和该疏水性单体的工序;

[0012] 工序 2:将上述交联性单体和上述疏水性单体聚合而得到核部被交联的核壳聚合物颗粒的工序;

[0013] 工序 3:使在工序 2 中得到的核部被交联而成的核壳聚合物颗粒,与在分子内具有至少两个反应性不饱和基以外的反应性官能团的交联剂反应的工序;

[0014] (3) 含有上述(1)或(2)记载的交联核壳聚合物颗粒的水分散体。

[0015] (4) 含有上述(3)记载的水分散体的墨水喷射记录用水性墨水。

[0016] (5) 具有下述工序 1 ～ 3,颜料与交联聚合物的重量比 $[(\text{颜料的重量} / \text{含有颜料的交联聚合物颗粒的重量}) \times 100]$ 为 25 ～ 75 的,含有颜料的交联聚合物颗粒的制造方法。

[0017] 工序 1:将含有颜料的聚合物颗粒、在分子中具有至少两个反应性不饱和基的交联性单体以及疏水性单体混合,使在含有该颜料的聚合物颗粒中含有至少一部分的该交联性单体和该疏水性单体的工序;

[0018] 工序 2:将上述交联性单体和上述疏水性单体聚合而得到聚合物颗粒的工序;

[0019] 工序 3:使在工序 2 中得到的聚合物颗粒,与在分子内具有至少两个反应性官能团的交联剂反应的工序。

[0020] 本发明的含有颜料的交联核壳聚合物颗粒具有,壳部的聚合物物理或化学结合于核部的聚合物的结构,核部的聚合物和壳部的聚合物都被交联而形成。这里,从其所需要的性能的观点出发,核部的聚合物和壳部的聚合物,除了交联以外,在结构单元的种类(作为原料的单体的种类)和/或结构单元的重量比(单体的重量比)的方面也是不同的。即,核部的聚合物与颜料亲和性高,壳部的聚合物具有作为该聚合物颗粒的水分散体的稳定性的功能。

[0021] 该颜料与该交联核壳聚合物的重量比 $[(\text{颜料的重量} / \text{含有颜料的交联核壳聚合物颗粒的重量}) \times 100]$ 为 25 ～ 75,优选为 30 ～ 70,特别优选为 40 ～ 65。通过使该重量比处于上述范围内,当配合在墨水喷射记录用水分散体或水性墨水中时,在印刷浓度、光泽性的提高、泛金光现象的抑制方面优异。该重量比不到 25 则印刷浓度、光泽性不够,超过 75 则泛金光现象的抑制不够。

[0022] 核壳聚合物颗粒的核部,优选通过使在分子中具有至少两个反应性不饱和基的交联性单体和(c)疏水性单体进行聚合而得到。

[0023] 此外,核壳聚合物颗粒的壳部,优选通过在使含有(a)含盐生成基的单体、(b)大分子单体和/或(c)疏水性单体的单体混合物共聚而成的聚合物中,利用在分子内具有至少两个不饱和基以外的反应性官能团的交联剂进行交联而得到。

[0024] 从印刷浓度、光泽性的观点出发,交联核壳聚合物颗粒用下述式(1)表示的核部

的交联度优选为 0.5 ~ 15 重量%，更优选为 0.7 ~ 13 重量%，进一步优选 1.0 ~ 11 重量%，特别优选 1.5 ~ 9 重量%。

[0025] 核部的交联度（重量%）=（交联性单体量 / 交联核部的聚合物量）×100 (1)

[0026] 式 (1) 中，交联核部的聚合物量是交联了的聚合物量，是所使用的交联性单体和疏水性单体的合计量（计算值）。

[0027] 此外，从印刷浓度、光泽性的观点出发，用下述式 (2) 表示的壳部的交联度优选为 0.5 ~ 15 重量%，更优选为 0.7 ~ 13 重量%，进一步优选为 1.0 ~ 11 重量%，特别优选为 1.5 ~ 9 重量%。

[0028] 壳部的交联度（重量%）=（交联剂量 / 壳部的聚合物量）×100 (2)

[0029] 式 (2) 中，壳部的聚合物量是交联之前的聚合物量，不包括交联剂量。

[0030] 本发明的交联核壳聚合物颗粒的制造方法没有特别限制，只要按照具有下述工序 1 ~ 3 的方法，就可以有效地进行制造。

[0031] 工序 1：将含有颜料的聚合物颗粒、在分子中具有至少两个反应性不饱和基的交联性单体以及疏水性单体混合，使在含有该颜料的聚合物颗粒中含有至少一部分的该交联性单体和该疏水性单体的工序；

[0032] 工序 2：将上述交联性单体和上述疏水性单体聚合而得到核部被交联而成的核壳聚合物颗粒的工序；

[0033] 工序 3：使在工序 2 中得到的核部被交联而成的核壳聚合物颗粒，与在分子内具有至少两个反应性官能团的交联剂反应的工序。

[0034] 另外，本发明还涉及如下的交联聚合物颗粒的制造方法。

[0035] 具有下述工序 1 ~ 3，颜料与交联聚合物的重量比 [(颜料的重量 / 含有颜料的交联聚合物颗粒的重量) × 100] 为 25 ~ 75 的，含有颜料的交联聚合物颗粒的制造方法。

[0036] 工序 1：将含有颜料的聚合物颗粒、在分子中具有至少两个反应性不饱和基的交联性单体以及疏水性单体混合，使在含有该颜料的聚合物颗粒中含有至少一部分的该交联性单体和该疏水性单体的工序；

[0037] 工序 2：将上述交联性单体和上述疏水性单体聚合而得到聚合物颗粒的工序；

[0038] 工序 3：使在工序 2 中得到的聚合物颗粒，与在分子内具有至少两个反应性官能团的交联剂反应的工序。

[0039] 以下，对各成分等进行说明。

[0040] （颜料）

[0041] 颜料可以是无机颜料和有机颜料的任一种。此外，根据需要，也可以与它们一起使用体质颜料。

[0042] 作为无机颜料，例如，可以举出碳黑、金属氧化物、金属硫化物、金属氯化物等。其中，特别是在黑色水性墨水中优选碳黑。作为碳黑，可以举出炉法碳黑、热灯法碳黑 (thermal lamp black)、乙炔黑、槽法碳黑等。

[0043] 作为有机颜料，可以举出例如，偶氮颜料、二偶氮颜料、酞菁颜料、喹吖啶酮系颜料、异吲哚啉酮系颜料、二噁嗪颜料、花系颜料、perynon pigment、硫靛颜料 (Thioindigo pigment)、蒽醌颜料 (anthraquinone pigment)、奎酞酮颜料等。

[0044] 作为优选的有机颜料的具体例，可以举出选自 C. I. 颜料 · 黄、C. I. 颜料 · 红、

C. I. 颜料·紫、C. I. 颜料·蓝以及 C. I. 颜料·绿的一种以上的各编号产品。作为体质颜料,可以举出二氧化硅、碳酸钙、滑石等。

[0045] 其中,从提高泛金光现象的减少效果的观点出发,优选使用酞菁颜料,更优选酞菁颜料。具体而言,优选铜酞菁颜料,特别优选选自 C. I. 颜料蓝 15、C. I. 颜料蓝 15:1、C. I. 颜料蓝 15:2、C. I. 颜料蓝 15:3、C. I. 颜料蓝 15:4、C. I. 颜料蓝 16 以及 C. I. 颜料蓝 60 的一种以上。上述的着色剂可以单独或以任意的比例混合使用 2 种以上。

[0046] (聚合物)

[0047] 本发明中所使用的聚合物为水不溶性聚合物。水不溶性聚合物是指,使聚合物在 105℃ 下干燥 2 小时后,使其溶解在 100g 的 25℃ 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。溶解量在聚合物具有盐生成基时,根据其种类,是将聚合物的盐生成基用醋酸或氢氧化钠 100% 中和时的溶解量。

[0048] 作为所使用的聚合物,可以举出聚酯、聚氨酯、乙烯基聚合物等,但从其分散稳定性的观点出发,优选由乙烯基单体(乙烯化合物、亚乙烯基(vinylidene)化合物、次亚乙烯基(vinylene)化合物)的加成聚合而得到的乙烯基聚合物。

[0049] (乙烯基聚合物)

[0050] 作为乙烯基聚合物,优选使含有(a)含有盐生成基的单体(以下有时称为“(a)成分”)、(b)大分子单体(以下有时称为“(b)成分”)和/或(c)疏水性单体(以下有时称为“(c)成分”)的单体混合物(以下有时称为“单体混合物”)共聚而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。更优选的水不溶性乙烯基聚合物是,具有来自(a)成分的结构单元、或来自(a)和(c)成分的结构单元作为主链,具有来自(b)成分的结构单元作为侧链的水不溶性接枝聚合物。

[0051] (a)含有盐生成基的单体是出于提高所得到的分散体的分散稳定性的观点而被使用的。作为盐生成基可以举出羧基、磺酸基、磷酸基、氨基、铵基等。

[0052] 作为含有盐生成基的单体,可以举出在日本特开平 9-286939 号公报第 [0022] 段所记载的阳离子性单体、阴离子性单体等。

[0053] 作为阳离子性单体的代表例,可以举出,含有不饱和胺的单体,含有不饱和铵盐的单体等。其中,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。

[0054] 作为阴离子性单体的代表例,可以举出不饱和羧酸单体、不饱和磺酸单体、不饱和磷酸单体等。

[0055] 作为不饱和羧酸单体,可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸、柠康酸、2-异丁烯酰氧甲基琥珀酸等。作为不饱和磺酸单体,可以举出苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸、3-磺丙基(甲基)丙烯酸酯、双-(3-磺丙基)-衣康酸酯等。作为不饱和磷酸单体,可以举出乙烯基磷酸、乙烯基磷酸酯、双(甲基丙烯氧乙基)磷酸酯、二苯基-2-丙烯酰氧乙基磷酸酯、二苯基-2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸酯、二丁基-2-丙烯酰氧乙基磷酸酯等。

[0056] 从分散稳定性、喷出稳定性的观点出发,在上述阴离子性单体中,优选不饱和羧酸单体,更优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0057] (b) 大分子单体是出于提高含有颜料的聚合物颗粒的分散稳定性的观点而被使用的。作为大分子单体,可以举出数均分子量 500 ~ 100000、优选为 1000 ~ 10000 的具有可聚合的不饱和基的单体的大分子单体。另外,(b) 大分子单体的数均分子量是利用使用了含有 1mmol/L 的十二烷基二甲基胺的氯仿作为溶剂的凝胶色谱法,使用聚苯乙烯作为标准物质进行测定的。

[0058] 从含有颜料的聚合物颗粒的分散稳定性等的观点出发,(b) 大分子单体中,优选在单末端具有聚合性官能团的、苯乙烯系大分子单体以及含有芳香族基的(甲基)丙烯酸酯系大分子单体。

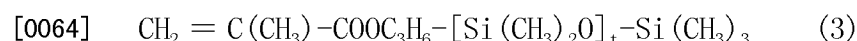
[0059] 作为苯乙烯系大分子单体,可以举出苯乙烯系单体均聚物、或苯乙烯系单体与其它单体的共聚物。作为苯乙烯系单体,可以举出,苯乙烯,2-甲基苯乙烯,乙烯基甲苯,乙基乙烯基苯,乙烯基萘,氯苯乙烯等。

[0060] 作为含有芳香族基的(甲基)丙烯酸酯系大分子单体,可以举出含有芳香族基的(甲基)丙烯酸酯的均聚物或其与其它单体的共聚物。作为含有芳香族基的(甲基)丙烯酸酯是,也可以具有包括杂原子的取代基的、碳原子数 7 ~ 22、优选碳原子数 7 ~ 18、更优选碳原子数 7 ~ 12 的芳基烷基,或者,也可以具有包括杂原子的取代基的、碳原子数 6 ~ 22、优选碳原子数 6 ~ 18、更优选碳原子数 6 ~ 12 的具有芳基的(甲基)丙烯酸酯;作为包括杂原子的取代基,可以举出卤素原子、酯基、醚基、羟基等。例如可以举出苯基(甲基)丙烯酸酯、苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-苯氧基丙基丙烯酸酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基-2-羟基丙基邻苯二甲酸酯等,特别优选苯基(甲基)丙烯酸酯。

[0061] 此外,作为存在于这些大分子单体的单末端的聚合性官能团,优选丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基,作为共聚的其它单体,优选丙烯腈等。

[0062] 苯乙烯系大分子单体中的苯乙烯系单体,或含有芳香族基的(甲基)丙烯酸酯系大分子单体中的含有芳香族基的(甲基)丙烯酸酯的含量,从提高与颜料的亲和性的观点出发,优选为 50 重量%以上,更优选为 70 重量%以上。

[0063] (b) 大分子单体也可以具有由有机聚硅氧烷等的其它结构单元构成的侧链。该侧链例如可以通过在用下述式(3)表示的在单末端使具有聚合性官能团的硅酮系大分子单体进行共聚而得到。



[0065] (式中,t 表示 8 ~ 40 的数)。

[0066] 作为商业上可得到作为(b)成分的苯乙烯系大分子单体,例如可以举出,东亚合成株式会社的商品名 AS-6(S)、AN-6(S)、HS-6(S)等。

[0067] (c) 疏水性单体是出于提高印刷浓度的观点而被使用的。作为疏水性单体可以举出,烷基(甲基)丙烯酸酯、含有芳香族基的单体等。

[0068] 作为烷基(甲基)丙烯酸酯,优选具有碳原子数 1 ~ 22、优选为 6 ~ 18 的烷基的物质,例如,可以举出(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(异或特)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)硬脂基酯等。

[0069] 另外,在本说明书中,“(异或特)”和“(异)”的意思是存在这些基的情况和不存

在的情况二者,不存在这些基的情况下,表示正链。此外,“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或者它们二者。

[0070] 作为含有芳香族基的单体,优选也可以具有包括杂原子的取代基的、具有碳原子数 6 ~ 22、优选为碳原子数 6 ~ 18、更优选为碳原子数 6 ~ 12 的芳香族基的乙烯基单体,例如可以举出上述的苯乙烯系单体(c-1 成分),上述的含有芳香族基的(甲基)丙烯酸酯(c-2 成分)。作为包括杂原子的取代基可以举出上述的那些。

[0071] 从提高印刷浓度的观点出发,在(c)成分中优选苯乙烯系单体(c-1 成分),作为苯乙烯系单体特别优选苯乙烯和 2-甲基苯乙烯。(c)成分中的(c-1)成分的含量,从提高印刷浓度的观点出发,优选为 10 ~ 100 重量%,更优选为 20 ~ 80 重量%。

[0072] 此外,作为含有芳香族基的(甲基)丙烯酸酯(c-2)成分,优选苄基(甲基)丙烯酸酯、苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯等。(c)成分中的(c-2)成分的含量,从提高印刷浓度和光泽性的观点出发,优选为 10 ~ 100 重量%,更优选为 20 ~ 80 重量%。此外,优选将(c-1)成分和(c-2)成分并用。

[0073] 在单体混合物中,也可以进一步含有(d)含有羟基的单体(以下有时称为“(d)成分”)。(d)含有羟基的单体显示出提高分散稳定性这样的优异的效果。

[0074] 作为(d)成分,可以举出,例如,2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯,3-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯,聚乙二醇($n = 2 \sim 30$, n 表示氧化烯基的平均加成摩尔数。以下同样。)(甲基)丙烯酸酯,聚丙二醇($n = 2 \sim 30$)(甲基)丙烯酸酯,聚(乙二醇($n = 1 \sim 15$)·丙二醇($n = 1 \sim 15$))(甲基)丙烯酸酯等。其中,优选 2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯,聚乙二醇单甲基丙烯酸酯,聚丙二醇甲基丙烯酸酯。

[0075] 在单体混合物中,也可以含有(e)用下述式(4)表示的单体(以下有时称为“(e)成分”)。

[0076]
$$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{COO}(\text{R}^2\text{O})_q\text{R}^3 \quad (4)$$

[0077] (式中, R^1 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 5 的低级烷基, R^2 表示可以具有杂原子的碳原子数 1 ~ 30 的 2 价的烃基, R^3 表示可以具有杂原子的碳原子数 1 ~ 30 的 1 价的烃基、或者可以具有碳原子数 1 ~ 9 的烷基的苯基, q 意思是指平均加成摩尔数,表示 1 ~ 60 的数、优选 1 ~ 30 的数。)

[0078] (e)成分显示出提高喷出性的优异的效果。

[0079] 在式(4)中,作为杂原子例如可以举出氮原子、氧原子、卤素原子和硫原子。

[0080] 作为 R^1 的优选例,可以举出甲基、乙基、(异)丙基等。

[0081] 作为 R^2O 基的优选例,可以举出,氧乙烯基、氧三亚甲基、氧丙烷-1,2-二基、氧四亚甲基、氧亚庚基、氧亚己基、以及由它们的 2 种以上的组合形成的碳原子数 2 ~ 7 的氧代烷烃二基(氧化烯基)。

[0082] 作为 R^3 的优选例,可以举出,碳原子数 1 ~ 30、优选碳原子数 1 ~ 20、更优选碳原子数 1 ~ 8 的脂肪族烷基,具有芳香族环的碳原子数 7 ~ 30 的烷基和具有杂环的碳原子数 4 ~ 30 的烷基、可以具有碳原子数 1 ~ 8 的烷基的苯基。

[0083] 作为(e)成分的具体例,可以举出甲氧基聚乙二醇(1 ~ 30:表示式(4)中的 q 的值。下同)(甲基)丙烯酸酯,甲氧基聚四亚甲基二醇(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,甲氧基聚丙二醇(1~30)(甲基)丙烯酸酯,甲氧基(乙二醇·丙二醇共聚)(1~30,其中的乙二醇:1~29)(甲基)丙烯酸酯等。其中,优选辛氧基聚乙二醇(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。

[0084] 作为商业上可得到的(d)、(e)成分的具体例,可以举出,新中村化学工业株式会社的多官能性丙烯酸酯单体(NK酯)M-40G、同系列 90G、同系列 230G,日本油脂株式会社的 BLEMMER 系列 PE-90、同系列 200、同系列 350, PME-100、同系列 200、同系列 400、同系列 1000, PP-500、同系列 800、同系列 1000, AP-150、同系列 400、同系列 550、同系列 800, 50PEP-300, 50POEP-800B, 43PAPE600B 等。

[0085] 上述(a)~(e)成分可以分别单独使用,或将2种以上混合使用。

[0086] 乙烯基聚合物制造时的、上述(a)~(e)成分的单体混合物中的含量(作为中和量的含量,下同)或乙烯基聚合物中的来自(a)~(e)成分的结构单元的含量如下。

[0087] 从所得到的分散体的分散稳定性的观点出发,(a)成分的含量优选为2~40重量%,更优选为2~30重量%,特别优选为3~20重量%。

[0088] 特别是从提高与着色剂的相互作用的观点出发,(b)成分的含量优选为1~25重量%,更优选为5~20重量%。

[0089] 从提高印刷浓度的观点出发,(c)成分的含量优选为5~98重量%,更优选为10~60重量%。

[0090] 从所得到的分散体的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%。

[0091] 从提高喷出性的观点出发,(e)成分的含量优选为5~50重量%,更优选为10~40重量%。

[0092] 从所得到的分散体的分散稳定性的观点出发,单体混合物中的[(a)成分+(d)成分]的合计含量,优选为6~60重量%,更有优选为10~50重量%。从所得到的分散体的分散稳定性和喷出性的观点出发,[(a)成分+(e)成分]的合计含量,优选为6~75重量%,更有优选为13~50重量%。此外,从所得到的分散体的分散稳定性和喷出性的观点出发,[(a)成分+(d)成分+(e)成分]的合计含量,优选为6~60重量%,更有优选为7~50重量%。

[0093] 从所得到的分散体的分散稳定性和印刷浓度的观点出发,[(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。

[0094] (水不溶性聚合物的制造)

[0095] 在本发明中所使用的水不溶性聚合物,利用本体聚合法、溶液聚合法、悬浊聚合法、乳化聚合法等的公知的聚合法,通过使单体混合物共聚而制造。在这些聚合法中优选溶液聚合法。

[0096] 作为在溶液聚合法中使用的溶剂,没有特别限定,但优选极性有机溶剂。当极性有机溶剂具有水混合性时,也可以与水混合而使用。作为极性有机溶剂,例如,可以举出,甲醇、乙醇、丙醇等的碳原子数1~3的脂肪族醇;丙酮、甲基乙基酮等的酮类;乙酸乙酯等的

酯类等。其中,优选甲醇、乙醇、丙酮、甲基乙基酮或它们的一种以上与水的混合溶剂。

[0097] 在聚合时,也可以使用 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)等的偶氮化合物,或者叔丁基过氧化辛酸酯、二氧化苯甲酰等的有机过氧化物等的公知的自由基聚合引发剂。

[0098] 自由基聚合引发剂的量为,每 1 摩尔单体混合物优选 0.001 ~ 5 摩尔,更优选为 0.01 ~ 2 摩尔。

[0099] 在聚合时,还可以添加辛基硫醇、2-巯基乙醇等的硫醇类,秋兰姆二硫化物类等的公知的聚合链转移剂。

[0100] 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、溶剂的种类等不同,因此不能一概确定。通常,聚合温度优选为 30 ~ 100℃,更优选为 50 ~ 80℃,聚合时间优选为 1 ~ 20 小时。此外,聚合气氛优选为氮气气氛、氩等的惰性气体气氛。

[0101] 聚合反应结束后,利用从反应溶液再沉淀、馏去溶剂等的公知的方法,可以分离生成的聚合物。此外,所得到的聚合物,可以利用反复进行再沉淀、或者膜分离、色谱法、提取法等,来除去未反应的单体等而进行精制。

[0102] 本发明中所使用的水不溶性聚合物的重均分子量,从光泽性和着色剂的分散稳定性的观点出发,优选 5000 ~ 50 万,更优选 1 万 ~ 40 万,进一步优选 1 万 ~ 30 万,特别优选 2 万 ~ 30 万。另外,聚合物的重均分子量利用实施例所示的方法进行测定。

[0103] 本发明中使用的水不溶性乙烯基聚合物,在具有来自 (a) 含有盐生成基的单体的盐生成基时,利用中和剂进行中和而使用。作为中和剂,根据聚合物中的盐生成基的种类,可以使用酸或碱。例如,可以举出,盐酸、醋酸、丙酸、磷酸、硫酸、乳酸、琥珀酸、乙醇酸、葡萄糖酸、甘油酸等的酸,氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氨、甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、三乙醇胺、三丁基胺等的碱。

[0104] 盐生成基的中和度,优选为 10 ~ 200%,更优选为 20 ~ 150%,特别优选为 50 ~ 150%。

[0105] 这里,在盐生成基为阴离子基时,中和度可以由下述式求出。

[0106]
$$\{[\text{中和剂的重量 (g)} / \text{中和剂的当量}] / [\text{聚合物的酸值 (KOHmg/g)} \times \text{聚合物的重量 (g)} / (56 \times 1000)]\} \times 100$$

[0107] 在盐生成基为阳离子基时,可以由下述式求出。

[0108]
$$\{[\text{中和剂的重量 (g)} / \text{中和剂的当量}] / [\text{聚合物的胺值 (HClmg/g)} \times \text{聚合物的重量 (g)} / (36.5 \times 1000)]\} \times 100$$

[0109] 酸值或胺值可以从聚合物的结构单元通过计算算出。或者,也可以将聚合物溶解在适当的溶剂(例如甲基乙基酮)中,通过滴定的方法求出。

[0110] (在分子中至少具有两个反应性不饱和基的交联性单体)

[0111] 作为在分子中至少具有两个反应性不饱和基的交联性单体(以下也简称为“交联性单体”),可以举出,(1) 乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等的多元醇的(甲

基)丙烯酸酯化合物;(2)N-甲基烯丙基丙烯酰胺、N-乙烯基丙烯酰胺、N,N'-亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、双丙烯酰胺醋酸等的丙烯酰胺化合物;(3)二乙烯基苯、二乙烯基醚、二乙烯基乙基尿素等的二乙烯基化合物;(4)二烯丙基邻苯二甲酸酯、二烯丙基马来酸酯、二烯丙基胺、三烯丙基胺、三烯丙基铵盐、季戊四醇的烯丙基醚化物、在分子中具有至少两个烯丙基醚单元的スクローゼ的烯丙基醚化物等的多烯丙基化合物等。

[0112] 其中,特别优选乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯、季戊四醇三烯丙基醚、季戊四醇四烯丙基醚、亚甲基双丙烯酰胺。

[0113] (在分子内具有至少两个反应性官能团的交联剂)

[0114] 在分子内具有至少两个反应性官能团的交联剂(以下也简称为“交联剂”),用于将核部被交联而成的核壳聚合物颗粒的壳部进行适当交联。从反应的容易性以及得到的交联聚合物颗粒的保存稳定性的观点出发,该交联剂的分子量优选为120~2000,更优选为150~1500,特别优选为150~1000。

[0115] 从控制分子量从而提高光泽性的观点出发,反应性官能团的数目优选为2~4,最优选为2。作为反应性官能团,可以优选列举选自反应性不饱和基以外的羟基、环氧基、醛基、氨基、羧基以及噁唑啉基的一种以上。

[0116] 从使聚合物有效地进行表面交联、提高水分散体的保存稳定性的观点出发,相对于25℃ 100g水的交联剂的溶解量优选为80g以下,更有选为50g以下,进一步优选为30g以下。

[0117] 作为这种交联剂的具体例,可以举出如下的(a)~(f)。

[0118] (a) 在分子中具有2个以上的羟基的化合物:例如,乙二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、甘油、聚甘油、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊醇、二乙醇胺、三二乙醇胺、聚丙二醇、聚乙烯醇、季戊四醇、山梨糖醇、山梨糖醇酐、葡萄糖、甘露醇、甘露醇酐、蔗糖、葡萄糖等的多元醇。

[0119] (b) 在分子中具有2个以上的环氧基的化合物:例如,乙二醇二缩水甘油基醚,聚乙二醇二缩水甘油基醚,甘油三缩水甘油基醚,多甘油多缩水甘油基醚,三羟甲基丙烷多缩水甘油基醚等的多缩水甘油基醚。

[0120] (c) 在分子中具有2个以上的醛基的化合物:例如,戊二醛、乙二醛等的多醛。

[0121] (d) 在分子中具有2个以上的氨基的化合物:例如,亚乙基二胺、聚亚乙基亚胺等的聚胺。

[0122] (e) 在分子中具有2个以上的羧基的化合物:例如,草酸、丙二酸、琥珀酸、富马酸、马来酸、己二酸等的多元羧酸。

[0123] (f) 在分子中具有2个以上的噁唑啉基的化合物:例如,在脂肪族基或者芳香族基上结合有2个以上、优选2~3个的噁唑啉基的化合物,更具体而言,2,2'-双(2-噁唑啉)、1,3-亚苯基双噁唑啉、1,3-苯并双噁唑啉等的双噁唑啉化合物,使该化合物和多碱性羧酸进行反应而得到的具有末端噁唑啉基的化合物。

[0124] 其中,优选(b)在分子中具有2个以上的环氧基的化合物,特别优选三羟甲基丙烷多缩水甘油基醚。

[0125] 核部被交联而成的核壳聚合物颗粒,在构成其壳部的聚合物中具有可与上述交联剂反应的反应性基(交联性官能团),而两者的优选的组合例如下。

[0126] 在壳部的聚合物的反应性基为羧基、磺酸基、磷酸基等的酸性基的情况下,交联剂优选上述 (a)、(b)、(d) 以及 (f) 化合物。

[0127] 此外,在壳部的聚合物的反应性基为氨基、羟基的情况下,交联剂优选上述 (b)、(c) 和 (e) 化合物。

[0128] 在壳部的聚合物的反应性基为异氰酸酯基、环氧基的情况下,交联剂优选上述 (a)、(d) 和 (e) 化合物。

[0129] 在上述的组合中,从控制给核壳聚合物颗粒的壳部的聚合物赋予适度的交联结构的观点出发,特别优选具有选自酸性基(羧基、磺酸基、磷酸基)、氨基和羟基的 1 种以上的反应性基的聚合物,与 (b) 在分子中具有 2 个以上的环氧基的化合物的组合。

[0130] 具有羧基、磺酸基、磷酸基等的酸性基、氨基、羟基、异氰酸酯基、环氧基等作为可与上述交联剂反应的反应性基(交联性官能团)的聚合物,可以通过在上述聚合物的制造中使包含具有该反应性基的单体的聚合性单体组合物进行共聚而制造。

[0131] 作为具有可与上述交联剂反应的反应性基的聚合物,具有酸性基、氨基等的盐生成基的聚合物可以使用将上述的含有盐生成基的单体进行共聚了的聚合物,具有羟基的聚合物可以使用将上述的含有羟基的单体共聚了的聚合物。

[0132] 作为具有环氧基的聚合物,可以使用将具有环氧基的单体、具体是缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯共聚了的聚合物。作为具有异氰酸酯基的聚合物,可以使用 (i) 具有异氰酸酯基的单体,例如将异氰酸酯基乙基(甲基)丙烯酸酯共聚了的聚合物, (ii) 将由不饱和和聚酯型多元醇与异氰酸酯得到的异氰酸酯末端预聚合物进行共聚而得到的聚合物等。

[0133] (水不溶性有机化合物)

[0134] 在本发明中,从改善交联核壳聚合物颗粒的柔软性、提高印刷物的光泽性的观点出发,通过使交联核壳聚合物颗粒中含有水溶性有机化合物,可以使用水不溶性有机化合物。水不溶性有机化合物,可以在含有颜料的聚合物颗粒的制造工序中或工序后,或者在后述的交联核壳聚合物颗粒的制造工序中或工序后进行添加。

[0135] 从提高水性墨水的光泽性的观点出发,水不溶性有机化合物优选分子量 100 ~ 2000,更优选分子量 100 ~ 1200。

[0136] 相对于 100g 水的水不溶性有机化合物的溶解量(20℃),优选为 5g 以下,更优选为 3g 以下,进一步优选 1g 以下,特别优选 0.5g 以下。

[0137] 从提高在专用纸上印刷时的印刷物的光泽度并且提高水分散体的保存稳定性的观点出发,水不溶性有机化合物的 LogP 值(水不溶性有机化合物的 1-辛醇/水的分配系数的对数值)优选为 4 ~ 16,更优选为 5 ~ 16,特别优选为 6 ~ 15。

[0138] 由于使用水不溶性有机化合物,颜色不同的、通过使用具有含交联核壳聚合物颗粒的水性墨水的墨水匣(ink set)而得到的二次色(secondary colors)的印刷物,其光泽性特别优异。

[0139] 水不溶性有机化合物为了使其在(交联)聚合物颗粒中容易含有,优选为酯化合物、醚化合物或磺酸酰胺化合物,更优选在分子中具有 2 个以上的酯键或醚键的酯或醚化合物(x),和/或在分子中具有 1 个以上的酯键或醚键以及 1 个以上、优选为 1 ~ 3 个的选自羧基、磺酸基、磷酸残基、羰基、环氧基和羟基的 1 种以上的官能团的酯或醚化合物(y)。上述(x)化合物的酯键或醚键优选为 2 ~ 3 个。上述(y)化合物的酯键或醚键优选为 1 ~

3 个。

[0140] 在酯化合物之中,优选由 1 元羧酸或其盐与多元醇得到的酯,由多元酸(多元羧酸、磷酸)或其盐与 1 元醇得到的酯,在醚化合物之中,优选多元醇的醚。作为盐可以举出碱金属盐、烷醇胺盐、铵盐等。

[0141] 作为 1 元羧酸,可以举出碳原子数 1~18、优选碳原子数 2~10 的直链或支链的脂肪族羧酸,碳原子数 6~12 的芳香族羧酸(例如,苯甲酸)等。作为多元酸,可以举出马来酸、富马酸、衣康酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸等的碳原子数 2~12 的脂肪族羧酸,苯二甲酸、偏苯三酸等的碳原子数 6~12 的芳香族羧酸、磷酸等。

[0142] 作为 1 元醇,可以举出碳原子数 1~18、优选碳原子数 2~10 的直链或支链的脂肪族醇(例如,乙醇、丁醇、己醇、辛醇、十二烷醇),碳原子数 6~12 的芳香族醇(例如,苯酚)以及它们的氧化亚烷基化合物等。

[0143] 作为多元醇,可以举出乙二醇、二甘醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、甘油等的碳原子数 2~12 的多元醇以及它们的氧化亚烷基化合物等。作为脂肪酸和醇可以使用饱和或不饱和的任一种。

[0144] 作为水不溶性有机化合物的具体例,可以举出由上述的羧酸、醇等得到的(1)脂肪族羧酸酯、(2)芳香族羧酸酯、(3)环烷(烯)羧酸酯、(4)磷酸酯、(5)醇酸酯、(6)乙二醇酯、(7)环氧系酯、(8)磺酰胺、(9)聚酯、(10)甘油基烷基醚、(11)甘油基烷基酯、(12)乙二醇烷基醚等。

[0145] 其中,从提高光泽性的观点出发,优选上述(1)~(5)、(8)和(10)的化合物,更优选为选自(1)脂肪族羧酸酯、(2)芳香族羧酸酯、(3)环烷(烯)羧酸酯和(4)磷酸酯的 1 种以上,特别优选为选自脂肪族二羧酸酯、芳香族二或三羧酸酯、环烷(烯)二羧酸酯和磷酸二或三酯的 1 种以上。

[0146] (含有颜料的聚合物颗粒)

[0147] 含有颜料的聚合物颗粒是用于提高对泛金光现象的抑制、着色剂的分散稳定性和印刷浓度的。含有颜料的聚合物颗粒(以下有时称为“含颜料聚合物颗粒”)的制法例如可以通过以下的工序进行。

[0148] 工序:对含有聚合物、有机溶剂、颜料、水和根据需要含有的中和剂的混合物进行分散处理的工序

[0149] 在上述工序中,优选,首先,使上述聚合物溶解在有机溶剂中,接着,将颜料、水和根据需要而使用的中和剂、表面活性剂等加入到上述有机溶剂中混合,得到水包油型的分散体。混合物中,颜料优选为 5~50 重量%,有机溶剂优选为 10~70 重量%,聚合物优选为 2~40 重量,水优选为 10~70 重量%。聚合物具有盐生成基时,优选使用中和剂,但也可以预先用中和剂中和聚合物。对于中和度没有特别限定。通常,最终得到的水分散体的液性为中性,例如优选 pH 为 4.5~10。也可以根据上述乙烯基聚合物的所希望的中和度来确定 pH。

[0150] 作为有机溶剂,可以举出醇类溶剂、酮类溶剂和醚类溶剂等。作为醇类溶剂,可以举出乙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、异丁醇、二丙酮醇等。作为酮类溶剂,可以举出丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、甲基异丁基酮等。作为醚类溶剂,可以举出二丁基醚、四氢呋喃、二噁烷等。

[0151] 有机溶剂相对于 100g 水的溶解量,在 20℃,优选为 5g 以上,更优选为 10g 以上,更具体而言优选为 5 ~ 80g,进一步优选 10 ~ 50g。特别优选甲基乙基酮、甲基异丁基酮。这些溶剂可以分别单独使用或者将 2 种以上混合使用。

[0152] 作为中和剂,根据聚合物中的盐生成基的种类,可以使用酸或碱,可以举出上述的那些。

[0153] 上述工序中的混合物的分散方法没有特别限制。优选在进行预备分散后,优选进一步施加剪切应力而进行主分散。在工序中,使其微粒化以得到所需要的平均粒径的聚合物颗粒。

[0154] 在使混合物预备分散时,可以使用桨翼等的一般使用的混合搅拌装置。在混合搅拌装置中,优选 Ultradisper(浅田铁工株式会社、商品名)、Ebaramilder(株式会社荏原制作所、商品名)、TK Homomixer、TK Pipeline mixer、TK Homojetter、T.K. Homomic Line Flow、FilMix(以上,特殊机化工业株式会社、商品名)、ClearMix(M-Technique 株式会社、商品名)、KD Mill(Kinetic Dispersion 公司、商品名)等的高速搅拌混合装置。

[0155] 作为赋予主分散的剪切应力的装置,可以举出滚碎机(roll mill)、砂磨机(beads mill)、捏合机(kneader)、压出机(extruder)等的混练机,高压均化器(株式会社 Izumifood Machinery、商品名),MINI-LAB8.3H 型(Rannie 公司、商品名)所代表的 Homo-valve 式的高压均化器,微流化器(Microfluidizer)(Microfluidics 公司、商品名),Nanomizer(Nanomizer 株式会社、商品名),Ultimizer(Sugino Machine 株式会社、商品名),Jenius PY(白水化学株式会社、商品名),DeBEE2000(日本 BEE 株式会社、商品名)等的腔式的高压均化器等。其中,从混合物中所含的颜料的小粒径化的观点出发,优选高压均化器。

[0156] 由本工序所得的含颜料聚合物颗粒的分散体可以用于本发明的交联核壳聚合物颗粒的制造。

[0157] (含有颜料的交联核壳聚合物颗粒(以下,也简称为“含颜料交联核壳聚合物颗粒”))

[0158] 本发明的交联核壳聚合物颗粒,如前所述,优选由具有下述工序 1 ~ 3 的方法制造。

[0159] 工序 1:将含有颜料的聚合物颗粒、在分子中具有至少两个反应性不饱和基的交联性单体以及疏水性单体混合,使在含有该颜料的聚合物颗粒中含有至少一部分的该交联性单体和该疏水性单体的工序;

[0160] 工序 2:将上述交联性单体和上述疏水性单体聚合而得到核部被交联而成的核壳聚合物颗粒的工序;

[0161] 工序 3:使在工序 2 中得到的核部被交联而成的核壳聚合物颗粒与在分子内具有至少两个反应性官能团的交联剂反应的工序。

[0162] 在工序 1 中,首先,通过混合上述的含有颜料的聚合物颗粒的分散体、在分子中具有至少两个反应性不饱和基的交联性单体、疏水性单体、水、以及根据需要而加入的表面活性剂等,使在该聚合物颗粒中渗透并含有至少一部分的交联性聚合物和疏水性单体。对所得到的混合物的分散方法没有特别限制。工序 1 的分散,优选在 5 ~ 50℃、更优选在 10 ~ 35℃进行。

[0163] 作为使混合物分散时的混合搅拌装置、给予剪切应力的装置,可以使用与上述的含有颜料的聚合物颗粒栏中所记载的同样的装置。

[0164] 从印刷浓度、光泽性的提高以及抑制泛金光现象的观点出发,疏水性单体的使用量优选为,疏水性单体与含有颜料的聚合物颗粒的重量比(疏水性单体/含有颜料的聚合物颗粒)为 0.1 ~ 1,更优选为 0.2 ~ 0.5。

[0165] 从印刷浓度、光泽性的提高以及抑制泛金光现象的观点出发,在分子中至少具有 2 个反应性不饱和基的交联性单体的使用量优选为,相对于 100 重量份的疏水性单体和上述交联性单体的合计量,0.5 ~ 15 重量份,更优选为 0.7 ~ 13 重量份,进一步优选为 1.0 ~ 11 重量份,特别优选为 1.5 ~ 9 重量份。

[0166] 在工序 2 中,将所得到的分散体中的上述交联性单体和上述疏水性单体进行聚合,从而得到核部被交联而成的核壳聚合物颗粒的分散体。用于聚合的引发剂可以在工序 1 中添加,也可以在工序 1 之后添加。引发剂可以使用上述的引发剂。反应时间优选为 0.5 ~ 10 小时,更优选为 1 ~ 5 小时,反应温度优选为 40 ~ 95℃。

[0167] 在该工序 2 中得到的核壳聚合物颗粒具有,具有来自疏水性单体的结构单元的聚合物通过交联性单体被交联而成的核部,以及由来自含有颜料的聚合物的聚合物构成的壳部。该构成壳部的聚合物,如前所述,优选是使含有 (a) 含盐生成基的单体、(b) 大分子单体和 / 或 (c) 疏水性单体的单体混合物进行共聚而成的聚合物。

[0168] 通过从所得的分散体中馏去有机溶剂而成为水性,可以得到具有所需的平均粒径的含有颜料的核部交联而成的核壳聚合物颗粒的水分散体。虽然优选所得到的含有该聚合物颗粒的水分散体中的有机溶剂实际上被除去,但只要不损害本发明的目的,也可以有残留。可以通过利用减压蒸馏等的一般的方法来进行除去在水分散体中所含的有机溶剂的操作。残留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。可以在工序 2 之后除去有机溶剂,也可以在工序 3 中除去。

[0169] 在工序 3 中,使在工序 2 中得到的核部被交联而成的核壳聚合物颗粒与在分子内具有至少两个反应性官能团的交联剂进行反应,从而得到交联核壳聚合物颗粒。在该工序 3 中,作为壳部的聚合物由在分子内至少具有 2 个反应性官能团的交联剂交联,从而得到核部和壳部二者都被交联而成的交联核壳聚合物颗粒。

[0170] 从交联效率的观点考虑,优选将在工序 2 中得到的核部交联的核壳聚合物颗粒的水分散体、和在分子内具有至少两个反应性官能团的交联剂进行混合,以使聚合物进行交联,得到交联核壳聚合物颗粒的水分散体的方法。此时,从交联效率以及由表面交联产生的保存稳定性的观点出发,优选聚合物是水不溶性的,并且交联剂在水中的溶解量如上所述。

[0171] 在交联反应中的催化剂、溶剂、温度、时间,可以考虑所使用的交联剂而作适当选择。反应时间优选为 0.5 ~ 10 小时,更优选为 1 ~ 5 小时,反应温度优选为 40 ~ 95℃。

[0172] 从提高光泽性和抑制泛金光现象的观点出发,在分子内至少具有 2 个反应性官能团的交联剂的使用量,相对于 100 重量份的核部被交联而成的核壳聚合物颗粒的壳部的聚合物、即在工序 1 中的含有颜料的聚合物颗粒的聚合物,优选为 0.5 ~ 15 重量份,更优选为 0.7 ~ 13 重量份,进一步优选为 1.0 ~ 11 重量份,特别优选为 1.5 ~ 9 重量份。

[0173] 此外,从相同的观点出发,相对于 100 重量份的含有颜料的核部被交联而成的核壳聚合物颗粒,上述交联剂优选为 0.1 ~ 10 重量份,进一步优选为 0.3 ~ 8 重量份,特别优

选为 0.5 ~ 5 重量份。

[0174] 从光泽性的观点出发,交联核壳聚合物颗粒的壳部的交联率(摩尔%),优选为 1 ~ 80%,更优选为 3 ~ 60%,特别优选为 5 ~ 50%。这里,壳部的交联率(摩尔%)是指利用下式求出的值。

[0175] 交联率(摩尔%) = [(与 1 摩尔壳部的聚合物反应的交联剂的摩尔当量数 / 1 摩尔壳部的聚合物所具有的能够与交联剂反应的反应性基团的摩尔数) × 100]

[0176] 优选通过将所得的含有含颜料交联核壳聚合物颗粒的水分散体进行过滤,除去粗大粒子。含颜料交联核壳聚合物颗粒的水分散体是,将含有颜料的交联核壳聚合物的固体成分分散在以水为主的介质中的分散体。在这里,含颜料交联核壳聚合物颗粒的形态没有特别限制,只要至少由颜料和交联核壳聚合物形成颗粒即可。例如,包括以下任一种:颜料内包于交联核壳聚合物中的颗粒形态,颜料均匀分散于交联核壳聚合物中的颗粒形态,颜料露出于交联核壳聚合物颗粒表面的颗粒形态等。

[0177] (含有颜料交联聚合物颗粒(以下简称“含颜料交联聚合物颗粒”)的制造方法)

[0178] 本发明提供如下的交联聚合物颗粒的制造方法。

[0179] 具有下述工序 1 ~ 3,颜料与交联聚合物的重量比[(颜料的重量 / 含有颜料的交联聚合物颗粒的重量) × 100] 为 25 ~ 75 的,含有颜料的交联聚合物颗粒的制造方法。

[0180] 工序 1:将含有颜料的聚合物颗粒、在分子中具有至少两个反应性不饱和基的交联性单体以及疏水性单体混合,使在含有该颜料的聚合物颗粒中含有至少一部分的该交联性单体和该疏水性单体的工序;

[0181] 工序 2:将上述交联性单体和上述疏水性单体聚合而得到聚合物颗粒的工序;

[0182] 工序 3:使在工序 2 中得到的聚合物颗粒,与在分子内具有至少两个反应性官能团的交联剂反应的工序。

[0183] 颜料与交联聚合物的重量比[(颜料的重量 / 含有颜料的交联聚合物颗粒的重量) × 100],与上述的含有颜料的交联核壳聚合物颗粒的优选范围相同。另外,工序 1 ~ 3 与上述的含有颜料的交联核壳聚合物颗粒的制造方法相同,优选范围也相同。

[0184] (含有含颜料交联核壳聚合物颗粒或者含颜料交联聚合物颗粒(以下称作“含颜料交联核壳聚合物颗粒等”)的水分散体以及水性墨水)

[0185] 本发明的水分散体可以通过使其含有利用上述的方法得到的、含有颜料的交联核壳聚合物颗粒而得到。

[0186] 本发明的水性墨水是含有本发明的水分散体且以水为主介质的墨水,可以根据需要添加湿润剂、分散剂、消泡剂、防霉剂、螯合剂等添加剂。这些各成分的混合方法没有特别限制。

[0187] 从提高光泽性和抑制泛金光现象的观点出发,墨水喷射记录用水分散体和水性墨水水中的含有颜料的交联核壳聚合物颗粒、水不溶性有机化合物和水的含量如下。

[0188] 含颜料交联核壳聚合物颗粒的含量优选为 1 ~ 15 重量%,更优选为 2 ~ 12 重量%,特别优选为 2 ~ 10 重量%。

[0189] 含颜料交联核壳聚合物颗粒的核部与壳部的重量比(核部 / 壳部),从印刷浓度、光泽性的观点出发,优选为 0.3 ~ 3,更优选 0.3 ~ 2,进一步优选 0.5 ~ 1.5,特别优选 0.7 ~ 1.3。核部与壳部的重量比的计算中,分别包括交联剂量。

[0190] 水不溶性有机化合物的含量优选为 0.1 ~ 5 重量%，更优选为 0.2 ~ 4 重量%，特别优选为 0.3 ~ 3 重量%。

[0191] 水的含量优选为 30 ~ 90 重量，更优选为 40 ~ 80 重量%。

[0192] 从光泽性和抑制泛金光现象的观点出发，所得到的分散体和水性墨水中的含有颜料的交联核壳聚合物颗粒的平均粒径优选为 40 ~ 150nm，更优选为 45 ~ 120nm，特别优选 50 ~ 100nm。另外，平均粒径用实施例记载的方法进行。

[0193] 本发明的水分散体和水性墨水的优选的表面张力 (20℃) 为，作为水分散体，优选为 30 ~ 70mN/m，更优选为 35 ~ 68mN/m，作为水性墨水，优选为 25 ~ 50mN/m，更优选为 27 ~ 45mN/m。

[0194] 为了在形成水性墨水时得到良好的粘度，水分散体的固形物 10 重量%下的粘度 (20℃) 为 2 ~ 6mPa · s，更优选为 2 ~ 5mPa · s。此外，为了维持良好的喷出性，水性墨水的粘度 (20℃) 优选为 2 ~ 12mPa · s，更优选 2.5 ~ 10mPa · s。此外，水性墨水的 pH 优选为 4 ~ 10。

[0195] 本发明的墨水喷射记录用水性墨水，在专用纸上印刷时可以得到高光泽性的印刷物。作为专用纸优选 60° 光泽度，可以举出具有 10 ~ 45 的空隙型光泽介质的墨水喷射照相用纸。这里，光泽度是利用实施例记载的方法测定的值。这样的照相用纸有市售品，作为优选例可以举出 Seiko Epson 株式会社制的“KA450PSK (商品名)”等。

[0196] 使用本发明的水性墨水的墨水喷射的方式没有限制，但特别优选压电方式的喷墨打印机。

[0197] 【实施例】

[0198] 在以下的制造例、实施例和比较例中“份”和“%”只要没有特别说明是指“重量份”和“重量%”。

[0199] 制造例 1 (水不溶性聚合物的制造)

[0200] 在反应容器内加入 20 份甲基乙基酮和 0.03 份聚合链转移剂 (2-巯基乙醇)、表 1 所示的各单体的 200 份的 10% 进行混合，充分进行氮气置换，得到混合溶液。

[0201] 另一方面，在滴加漏斗中加入表 1 所示的单体的剩余 90%，再加入 0.27 份上述聚合链转移剂、60 份甲基乙基酮和 1.2 份自由基聚合引发剂 (2,2'-偶氮二 (2,4-二甲基戊腈)) 进行混合，充分进行氮气置换，得到混合溶液。

[0202] 在氮气氛下，将反应容器内的混合溶液边搅拌边升温至 65℃，用 3 小时将滴液漏斗中的混合溶液缓慢滴加。从滴加结束起在 65℃ 经过 2 小时后，加入将 0.3 份上述自由基聚合引发剂溶解在 5 份甲基乙基酮中而得到的溶液，进一步在 65℃ 使其老化 2 小时，在 70℃ 使其老化 2 小时，得到聚合物溶液。

[0203] 用上述方法测定所得到的聚合物的重均分子量。在表 1 中表示结果。

[0204] 另外，表 1 中所示的化合物的详细情况如下。

[0205] 苯乙烯大分子单体：东亚合成株式会社，商品名：AS-6(S) (50% 甲苯溶液，15 份固体成分)，数均分子量：6000，聚合性官能团：异丁烯酰基

[0206] 聚乙二醇单甲基丙烯酸酯 (氧化乙烯平均加成摩尔数 = 9，末端：甲基)：新中村化学工业株式会社制，商品名：NK 酯 M-90G

[0207] 聚丙二醇单甲基丙烯酸酯 (氧化丙烯平均加成摩尔数 = 9，末端：羟基)：日本油

脂株式会社制,商品名:BLEMMER PP-500

[0208] 表 1

[0209]

		制造例 1
单体的种类 (固体成分的重量份)	(a)甲基丙烯酸	12
	(b)苯乙烯大分子单体(固体成分)	10
	(c)甲基丙烯酸苯甲醇酯	38
	(c)甲基丙烯酸硬脂醇酯	10
	(d)聚乙二醇单甲基丙烯酸酯	15
	(d)聚丙二醇单甲基丙烯酸酯	15
重均分子量		180000

[0210] 实施例 1(含有颜料的交联核壳聚合物颗粒的分散体 1 的调制)

[0211] <基础分散体 1 的调制>

[0212] 将使在制造例 1 中所得到的聚合物溶液减压干燥而得到的聚合物 68 份溶解在 281 份甲基乙基酮中之后,加入 12.4 份中和剂 1(5N 氢氧化钠水溶液)(中和度 55%)和 6.5 份中和剂 2(25%氨水溶液)(中和度 100%)以及 975 份离子交换水以中和盐生成基,然后再加入 157 份铜酞菁颜料(颜料·蓝 15:3),用浅田铁工株式会社制造的 PicoMill 在圆周速度 15m/s 下实施 2 小时分散处理。将所得的混合物用微流化器(Microfluidizer)(Microfluidics 公司制,商品名)在 150MPa 的压力下进行 5 次分散处理。

[0213] <交联核部的反应>

[0214] 在所得到的分散液 200 份(固体成分 14%)中,加入将 9.3 份苯乙烯、0.49 份二乙烯基苯(纯度 81%,商品名:DVB-810,新日铁化学株式会社制)、0.2 份自由基聚合引发剂(2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈))混合而成的溶液,用分散叶片在 20℃混合 1 小时。将所得的混合物用微流化器(Microfluidizer)(Microfluidics 公司制,商品名)在 150MPa 的压力下进行 5 次分散处理。

[0215] 将所得的分散液投入到氮气氛下的反应容器内,边搅拌边在 77℃下进行 3 小时反应,得到含有颜料且在核部具有交联部位的分散体。

[0216] <分散体的处理>

[0217] 在减压下,在 60℃从所得分散体中除去甲基乙基酮,进一步除去一部分水,用安装有 5 μm 的过滤器(醋酸纤维素膜,外径:2.5cm,富士胶片株式会社制)的容量为 25mL 的无针注射器(Terumo 株式会社制)进行过滤,除去粗大颗粒,由此得到固体成分浓度为 22%的含颜料水不溶性聚合物颗粒的水分散体。

[0218] <壳部的交联反应>

[0219] 将 200 份所得到的水分散体(壳部的聚合物 9.8 份)投入到氮气氛下的反应容器内,然后加入 0.40 份交联剂(三羟甲基丙烷多缩水甘油基醚,Nagasechemtex 株式会社制,DENACOL EX-321,环氧当量 140,对于 100g 水的溶解量为约 27g(25℃))、47.4 份离子交换

水,边搅拌边在 90℃下进行 1.5 小时反应,用离子交换水调节浓度,从而得到 20%浓度的壳部交联的(交联率:17.8 摩尔%)的含颜料聚合物颗粒分散体。

[0220] < 墨水的调制 >

[0221] 在 31.26 份所得到的含颜料乙烯基聚合物颗粒的水分散体中,将 10 份甘油、7 份三乙二醇单丁基醚 (TEGMBE)、1 份 Surfynol 465(日信化学工业株式会社制)、0.3 份 Proxel XL2(Avecia 株式会社制)以及 50.44 份离子交换水进行混合,将所得到的混合液用安装有 1.2 μm 的过滤器(醋酸纤维素膜,外径:2.5cm,富士胶片株式会社制)的容量 25mL 的无针注射器过滤,除去粗大颗粒,由此得到表 2 所示的水性墨水。

[0222] 另外,平均粒径的测定、交联率的计算按照如下方式进行。

[0223] (1) 平均粒径

[0224] 用大冢电子株式会社的激光颗粒解析系统 ELS-8000(累积量(Cumulant)解析)进行测定。测定条件为,温度 25℃,入射光与检测器的角度 90℃,累积次数 100 次,输入水的折射率(1.333)作为分散溶剂的折射率。测定浓度通常以 5×10^{-3} 重量%程度进行。

[0225] (2) 交联率的计算

[0226] 壳部的交联率(摩尔%)用下述式表示。

[0227] 交联率(摩尔%) = [(与 1 摩尔壳部的聚合物反应的交联剂的摩尔当量数 / 1 摩尔壳部的聚合物所具有的能够与交联剂反应的反应性基团的摩尔数) × 100]

[0228] 在实施例 1 中,使 0.40 份 DENACOL EX-321(环氧当量 140)与 9.8 份壳部的聚合物进行反应。因此,与 1 摩尔重均分子量 180000 的聚合物反应的交联剂的摩尔当量数为

[0229] $(0.40/140)/(9.8/180000) = 52.4$ 。

[0230] 这里,因为交联剂(DENACOL EX-321)与羧基、羟基反应,所以 1 摩尔水不溶性聚合物所具有的能够与交联剂反应的反应性基团的摩尔数为,1 摩尔水不溶性聚合物所具有的甲基丙烯酸(分子量 86)、聚丙烯二醇单甲基丙烯酸酯(PP-500,分子量 612)的合计摩尔数。

[0231] $180000 \times 0.12/86 + 180000 \times 0.15/612 = 295$ 摩尔

[0232] 因此,壳部的交联率为 $52.4 \times 100/295 = 17.8$ (摩尔%)。

[0233] 实施例 2(含有颜料的交联核壳聚合物颗粒的分散体 2 的调制)

[0234] < 基础分散体 2 的调制 >

[0235] 将使在制造例 1 中所得到的聚合物溶液减压干燥而得到的聚合物 58 份溶解在 281 份甲基乙基酮中之后,加入 10.6 份中和剂 1(5N 氢氧化钠水溶液)(中和度 55%)和 5.6 份中和剂 2(25%氨水溶液)(中和度 100%)以及 978 份离子交换水以中和盐生成基,然后加入 167 份铜酞菁系颜料(颜料·蓝 15:3),用浅田铁工株式会社的 PicoMill 在圆周速度 15m/s 下实施 2 小时分散处理。将所得的混合物用微流化器(Microfluidizer)(Microfluidics 公司制,商品名)在 150MPa 的压力下进行 5 次分散处理。

[0236] < 交联核部的反应 >

[0237] 在所得到的分散液 200 份(固体成分 14%)中,加入将 6.15 份苯乙烯、0.32 份二乙烯基苯(纯度 81%,商品名:DVB-810,新日铁化学株式会社制)、0.13 份自由基聚合引发剂(2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈))混合而成的溶液,用分散叶片在 20℃混合 1 小时。将所得的混合物用微流化器(Microfluidizer)(Microfluidics 公司制,商品名)在 150MPa 的压力下进行 5 次分散处理。

[0238] 将所得的分散液投入到氮气氛下的反应容器内,边搅拌边在 77℃下进行 3 小时反应,得到具有颜料且在核部具有交联部位的分散体。

[0239] <分散体的处理>

[0240] 在减压下,在 60℃从所得分散体中除去甲基乙基酮,进一步除去一部分水,用安装有 5 μ m 的过滤器(醋酸纤维素膜,外径:2.5cm,富士胶片株式会社制)的容量 25mL 的无针注射器(Terumo 株式会社制)进行过滤,除去粗大颗粒,由此得到固体成分浓度为 21%的含颜料接枝聚合物颗粒的水分散体。

[0241] <壳部的交联反应>

[0242] 将 200 份所得到的水分散体(壳部的聚合物 8.9 份)投入到氮气氛下的反应容器内,然后加入 0.69 份交联剂(三羟甲基丙烷多缩水甘油基醚,Nagasechemtex 株式会社制,DENACOL EX-321,环氧当量 140)、34.1 份离子交换水,边搅拌边在 90℃下进行 1.5 小时反应,用离子交换水调节浓度,从而得到 20%浓度的壳部交联的含颜料聚合物颗粒分散体。

[0243] 与实施例 1 同样地算出壳部的交联率(摩尔%)。

[0244] <墨水配合>

[0245] 在 27.07 份所得到的壳部交联的含颜料乙烯基聚合物颗粒的水分散体中,将 10 份甘油、7 份三乙二醇单丁基醚(TEGMBE)、1 份 Surfynol465(日信化学工业株式会社制)、0.3 份 Proxel XL2(Avecia 株式会社制)以及 54.63 份离子交换水混合,将所得到的混合液用安装有 1.2 μ m 的过滤器(醋酸纤维素膜,外径:2.5cm,富士胶片株式会社制)的容量 25mL 的无针注射器进行过滤,除去粗大颗粒,由此得到表 2 所示的水性墨水。

[0246] 实施例 3(含有颜料的交联核壳聚合物颗粒的分散体 3 的调制)

[0247] 除了改变壳部的交联反应的交联剂量以外,与实施例 2 同样地进行,以 20%的浓度得到了壳部交联的含颜料交联核壳聚合物颗粒的水分散体。

[0248] 在 26.86 份所得到的壳部交联的含颜料乙烯基聚合物颗粒的水分散体中,混合、搅拌 0.30 份水不溶性有机化合物,使在聚合物颗粒中含有水不溶性有机化合物[由(i)25 份的由邻苯二甲酸和 2-乙基己基醇的氧乙烯加成物(平均加成摩尔数 4,日本乳化剂株式会社制,商品名:ニューコール 1004)的二酯和(ii)75 份的由偏苯三酸和月桂醇的氧乙烯加成物(平均加成摩尔数 4,日本乳化剂株式会社制)的二酯所形成。]。在该混合液中混合 10 份甘油、7 份三乙二醇单丁基醚(TEGMBE)、1 份 Surfynol 465(日信化学工业株式会社制)、0.3 份 Proxel XL2(Avecia 株式会社制)以及 54.54 份离子交换水,将所得到的混合液用安装有 1.2 μ m 的过滤器(醋酸纤维素膜,外径:2.5cm,富士胶片株式会社制)的容量 25mL 的无针注射器进行过滤,除去粗大颗粒,由此得到表 2 所示的水性墨水。

[0249] 实施例 4(含有颜料的交联核壳聚合物颗粒的分散体 4 的调制)

[0250] 使用在实施例 1 中所用的基础分散体 1,在 200 份(固体成分 14%)基础分散体 1 中,加入将 7.0 份苯乙烯、0.37 份二乙烯基苯(纯度 81%,商品名:DVB-810,新日铁化学制)混合而成的溶液,用分散叶片在 20℃混合 1 小时。将所得的混合物用微流体器(Microfluidizer)(Microfluidics 公司制,商品名)在 150MPa 的压力下进行 5 次分散处理。

[0251] 将所得的分散液投入到氮气氛下的反应容器内,投入 0.15 份自由基聚合引发剂(过硫酸钾),边搅拌边在 77℃下进行 3 小时反应,得到含有颜料且在核部具有交联部位的

分散体。

[0252] < 分散体的处理 >

[0253] 与实施例 1 同样地进行,得到固体成分浓度为 22% 的含颜料水不溶性聚合物颗粒的水分散体。

[0254] < 壳部的交联反应 >

[0255] 将 200 份所得到的水分散体(壳部的聚合物 10.4 份)投入到氮气气氛下的反应容器内,然后加入 0.43 份交联剂(三羟甲基丙烷多缩水甘油基醚, Nagasechemtex 株式会社制, DENACOL EX-321, 环氧当量 140)、43.5 份离子交换水,边搅拌边在 90℃ 下进行 1.5 小时反应,用离子交换水调节浓度,从而得到 20% 浓度的壳部交联(交联率:17.8 摩尔%)的含颜料聚合物颗粒分散体。

[0256] < 墨水的调制 >

[0257] 在 29.28 份所得到的含颜料乙烯基聚合物颗粒的水分散体中,混合、搅拌 0.30 份水不溶性有机化合物,使在聚合物颗粒中含有水不溶性有机化合物[由 (i) 25 份的由邻苯二甲酸和 2-乙基己基醇的氧乙烯加成物(平均加成摩尔数 4, 日本乳化剂株式会社制, 商品名: ニューコール 1004) 的二酯和 (ii) 75 份的由偏苯三酸和月桂醇的氧乙烯加成物(平均加成摩尔数 4, 日本乳化剂株式会社制) 的二酯所形成]。在该混合液中混合 10 份甘油、7 份三乙二醇单丁基醚(TEGMBE)、1 份 Surfynol465(日信化学工业株式会社制)、0.3 份 Proxel XL2(Avecia 株式会社制)以及 52.12 份离子交换水,将所得到的混合液用安装有 1.2 μm 的过滤器(醋酸纤维素膜, 外径: 2.5cm, 富士胶片株式会社制)的容量 25mL 的无针注射器进行过滤,除去粗大颗粒,由此得到表 2 所示的水性墨水。

[0258] 实施例 5(含有颜料的交联核壳聚合物颗粒的分散体 5 的调制)

[0259] 使用在实施例 1 中所用的基础分散体 1,在 220 份(固体成分 14%)基础分散体 1 中,加入将 9.86 份苯乙烯、1.10 份二乙烯基苯、0.22 份自由基聚合引发剂(2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈))混合而成的溶液,用分散叶片在 20℃ 混合 1 小时。将所得的混合物用微流化器(Microfluidizer)(Microfluidics 公司制, 商品名)在 150MPa 的压力下进行 5 次分散处理。

[0260] 将所得的分散液投入到氮气气氛下的反应容器内,边搅拌边在 77℃ 下进行 3 小时反应,得到含有颜料且在核部具有交联部位的分散体。

[0261] < 分散体的处理 >

[0262] 与实施例 1 同样地进行,得到固体成分浓度为 22% 的含颜料水不溶性聚合物颗粒的水分散体。

[0263] < 壳部的交联反应 >

[0264] 将 200 份所得到的水分散体投入到氮气气氛下的反应容器内,然后加入 0.20 份交联剂(三羟甲基丙烷多缩水甘油基醚, Nagasechemtex 株式会社制, DENACOL EX-321, 环氧当量 140)、47.4 份离子交换水,边搅拌边在 90℃ 下进行 1.5 小时反应,用离子交换水调节浓度从而得到 20% 浓度的壳部交联的含颜料聚合物颗粒分散体。

[0265] < 墨水的调制 >

[0266] 在 29.3 份所得到的含颜料乙烯基聚合物颗粒的水分散体中,混合、搅拌 0.30 份水不溶性有机化合物,使在聚合物颗粒中含有水不溶性有机化合物[由 (i) 25 份的由邻苯二

甲酸和 2-乙基己基醇的氧乙烯加成物（平均加成摩尔数 4，日本乳化剂株式会社制，商品名：ニューコール 1004）的二酯和 (ii)75 份的由偏苯三酸和月桂醇的氧乙烯加成物（平均加成摩尔数 4，日本乳化剂株式会社制）的二酯所形成。在该混合液中混合 10 份甘油、7 份三乙二醇单丁基醚 (TEGMBE)、1 份 Surfynol 465（日信化学工业株式会社制）、0.3 份 Proxel XL2（Avecia 株式会社制）以及 52.12 份离子交换水，将所得到的混合液用安装有 1.2 μm 的过滤器（醋酸纤维素膜，外径：2.5cm，富士胶片株式会社制）的容量 25mL 的无针注射器进行过滤，除去粗大颗粒，由此得到表 2 所示的水性墨水。

[0267] 比较例 1

[0268] 在实施例 1 中除了不使用核部以外，与实施例 1 同样地进行。

[0269] 比较例 2

[0270] 在实施例 1 中除了在校部的交联反应中不使用交联剂的二乙烯基苯以外，与实施例 1 同样地进行。

[0271] 比较例 3

[0272] 在实施例 1 中除了不进行壳部的交联反应以外，与实施例 1 同样地进行。

[0273] 对于在实施例 1～5 和比较例 1～3 中所得到的水性墨水，进行以下所示的光泽性试验、泛金光试验，以进行评价。在表 2 中表示结果。

[0274] (1) 光泽性试验

[0275] 使用市售的喷墨打印机 (Seiko Epson 株式会社，型号：PX-A650，压电方式) 在市售的专用纸（照相用纸〈光泽〉，Seiko Epson 株式会社制）上进行全面印刷（印刷条件＝用纸种类：EPSON 照相用纸，印刷质量：照片，色彩设定：没有色补偿），在 25℃ 下放置 24 小时后，用光泽计测定 20° 光泽度（日本电色工业株式会社制，商品名：HANDYGLOSSMETER PG-1）5 次，求出其平均值。

[0276] 光泽度 50 以上 ○（光泽性高）

[0277] 光泽度 40 以上、不满 50 △（稍高）

[0278] 光泽度不满 40 ×（光泽性低）

[0279] (2) 泛金光试验

[0280] 在与上述 (1) 相同条件下进行全面印刷，在 25℃ 下放置 24 小时后，对所得的全面印刷物用以下的方法目视评价泛金光现象。

[0281] ○：在全面印刷中也难以看到红色，因而最好。

[0282] △：即使进行照片等的印刷也难以看到红色。

[0283] ×：在印刷面上呈现的荧光灯或太阳光的反射光呈微红色。

[0284] (3) 印刷浓度

[0285] 使用上述的打印机在市售的普通纸 (XEROX 株式会社制，商品名：4024) 上进行全面印刷（印刷条件＝用纸种类：普通纸，模式设定：超精细），在 25℃ 下放置 24 小时后，用 Macbeth 浓度计 (GretagMacbeth 公司制，型号：RD914) 进行 5 次测定，求出平均值。数值越大，印刷浓度越高。

[0286] 表 2

[0287]

		实 施 例					比 较 例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
水分散体	颜料(份)*1	13.94	14.80	14.80	13.94	13.94	13.94	13.94	13.94
壳部	聚合物量(份)(a)*1	6.06	5.20	5.20	6.06	6.06	6.06	6.06	6.06
	交联性单体量(份)(b)	0.25	0.41	0.21	0.25	0.12	0.25	0.25	0.00
	(a)+(b)	6.31	5.61	5.41	6.31	6.18	6.31	6.31	6.06
	交联度 *2	4.1%	7.9%	4.1%	4.1%	2.05%	4.1%	4.1%	0.0%
	交联率	17.8%	33.8%	17.8%	17.8%	8.9%	17.8%	17.8%	0.0%
核部	聚合物量(份)(c)*3	6.69	4.44	4.44	5.05	6.74	0.00	6.63	6.69
	交联剂量(份)(d)*4	0.29	0.19	0.19	0.22	0.59	0.00	0.00	0.29
	(c)+(d)	6.98	4.63	4.63	5.27	7.33	0	6.63	6.98
	交联度 *5	4.1%	4.1%	4.1%	4.1%	8.1%	—	0.0%	4.1%
含颜料交联核壳聚合物颗粒	(核/壳)重量比	1.11	0.83	0.86	0.84	1.19	0.00	1.05	1.15
	颜料导入率(%) *6	51.2%	59.1%	59.6%	54.6%	50.8%	68.8%	61.9%	51.7%
	平均粒径(nm)	69nm	62nm	65nm	72nm	70nm	75nm	75nm	70nm
墨水配合 (重量%)	20%分散体	31.26	27.07	26.86	29.28	31.50	23.24	30.86	30.97
	水不溶性有机化合物	0.00	0.00	0.30	0.30	0.30	0.00	0.00	0.30
	甘油	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	TEGBME	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
	Surfynol 465	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	Proxel XL2	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	离子交换水	50.44	54.63	54.54	52.12	49.90	58.46	50.84	50.43
评价结果	20° 光泽度	52	58	56	57	50	35	44	40
	泛金光试验(目视)	○	○~△	○~△	○~△	○	×	○	○
	印字浓度	1.11	1.07	1.07	1.06	1.11	1.00	1.03	1.03

[0288] *1:以颜料和壳部的聚合物量的合计为 20 重量份的比例进行记载,在将核部相对于 20 重量份进行记载

[0289] *2:交联度=(交联剂量/壳部的聚合物量)×100

[0290] *3:聚合物量为,苯乙烯和具有 1 个作为交联剂的杂质而含有的不饱和基的单体的合计量

[0291] *4:交联剂量为纯组分换算值

[0292] *5:交联度=(交联剂单体量/交联核部的聚合物量)×100

[0293] *6:颜料导入率(%)=(颜料的重量/含有颜料的交联核壳聚合物颗粒的重量)×100

[0294] 从表 2 可知,与比较例 1~3 的水性墨水相比,实施例 1~5 的水性墨水在印刷浓度、光泽性的提高、泛金光现象的抑制、以及它们之间平衡性方面是优异的。

[0295] 工业上的可利用性

[0296] 如果在墨水喷射记录用水性墨水中含有本发明的交联核壳聚合物颗粒,则在普通纸上印刷时,印刷浓度优异,在专用纸上印刷时,可以给出抑制泛金光、光泽性优异的印刷物。