



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월07일
(11) 등록번호 10-2693289
(24) 등록일자 2024년08월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/322 (2014.01) C09D 11/107 (2014.01)
C09D 11/36 (2014.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 11/322 (2013.01)
C09D 11/107 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7024721
(22) 출원일자(국제) 2017년02월15일
심사청구일자 2021년11월12일
- (85) 번역문제출일자 2018년08월28일
(65) 공개번호 10-2018-0110674
(43) 공개일자 2018년10월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/005400
(87) 국제공개번호 WO 2017/145882
국제공개일자 2017년08월31일
- (30) 우선권주장
JP-P-2016-035948 2016년02월26일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2001234109 A*
JP2008150535 A*
KR1020160018509 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
사카타 인쿠스 가부시키키가이샤
일본국 오사카후 오사카시 니시구 에도보리 1쵸메 23번 37고
- (72) 발명자
사토 요이치
일본국 오사카후 오사카시 니시구 에도보리 1쵸메 23번 37고 사카타 인쿠스 가부시키키가이샤 내
오노 다이치
일본국 오사카후 오사카시 니시구 에도보리 1쵸메 23번 37고 사카타 인쿠스 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
서종완

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 권오은

(54) 발명의 명칭 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물

(57) 요약

본 발명은 보통지 등의 흡수성 미디어 및 오프셋 코트지 등의 저흡수성 미디어에 인쇄하더라도, 번짐 등이 없는 양호한 인쇄 적성 및 고색역을 갖고, 또한 보존 안정성이 우수한 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

상기 과제의 해결수단으로서, 본 발명은 산가가 40~300 KOHmg/g이고, 또한 산기의 50~90%가 염기성 화합물로 중화되어 있는 알칼리 가용성 수지가, 2관능 이상의 가교제로 가교되어 이루어지는 수지층을 표면에 형성하여 이루어지는 안료, 수용성 유기 용제 및 계면활성제를 함유하고, 그 알칼리 가용성 수지는 그의 구성 단위의 단량체로서, 그 알칼리 가용성 수지 중에 라우릴(메타)아크릴레이트를 단량체 함계량의 20~40 질량% 함유하는 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C09D 11/36 (2013.01)

(72) 발명자

고니시 히로유키

일본국 오사카후 오사카시 니시구 에도보리 1쵸메
23반 37고 사카타 인쿠스 가부시키키가이샤 내

모리야스 가즈키

일본국 오사카후 오사카시 니시구 에도보리 1쵸메
23반 37고 사카타 인쿠스 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

산가가 40~300 KOHmg/g이고, 또한 산기의 50~90%가 염기성 화합물로 중화되어 있는 알칼리 가용성 수지가, 2관능 이상의 가교제로 가교되어 이루어지는 수지층을 표면에 형성하여 이루어지는 안료, 수용성 유기 용제 및 계면활성제를 함유하고, 그 알칼리 가용성 수지는 그 구성 단위의 단량체로서 그 알칼리 가용성 수지 중에 라우릴(메타)아크릴레이트를 단량체 합계량의 20~40 질량% 함유하는 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 가교제가 2관능 에폭시 가교제인 것을 특징으로 하는 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 수용성 유기 용제의 함유량이 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물 중에 10~40 질량%인 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물.

청구항 4

라우릴(메타)아크릴레이트를 20~40 질량% 함유하고, 산가가 40~300 KOHmg/g이며, 또한 산기의 50~90%가 염기성 화합물로 중화된 알칼리 가용성 수지로 안료 표면에 피복층을 형성하고, 이 피복층을 2관능 이상의 가교제로 가교하여 피복 안료를 얻고, 이어서 그 피복 안료, 수용성 유기 용제 및 계면활성제를 혼합하는 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 가교제가 2관능 에폭시 가교제인 것을 특징으로 하는 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서,

상기 수용성 유기 용제의 함유량이 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물 중에 10~40 질량%인 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물의 제조방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 알칼리 가용성 수지는 상기 산기의 55~75%가 염기성 화합물로 중화되어 있는, 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물.

청구항 8

제4항 또는 제5항에 있어서,

상기 알칼리 가용성 수지는 상기 산기의 55~75%가 염기성 화합물로 중화되어 있는, 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 보존 안정성이 우수하고, 또한 보통지 등의 흡수성 미디어 및 오프셋 코트지 등의 저흡수성 미디어에 인쇄하더라도, 번짐 등이 없는 양호한 인쇄 적성 및 고색역을 갖는 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 잉크젯 인쇄방식은 매우 미세한 노즐로부터 잉크 액적을 인쇄·기록용 기재에 직접 토출하여 부착시켜서 문자나 화상을 얻는 인쇄·기록방식이다.

[0003] 수성 잉크젯 인쇄방식은 예전부터 인쇄 헤드가 주사형이기 때문에 인쇄에 시간이 소요되며, 수성 매체의 건조가 느린 등의 문제로부터, 다량의 인쇄물의 제조에 적합하지 않은 것으로 여겨지고 있었다.

[0004] 그러나, 한편으로 통상의 인쇄방식과 같은 제판공정을 필요로 하지 않으며, 또한 전자사진방식을 포함하더라도 매우 간단한 장치의 구성으로 인쇄가 가능한 등의 이점이 있기 때문에, 개인이나 가정에서 이용되는 경우가 대부분이었다.

[0005] 이 때문에, 상기 인쇄나 건조에 소요되는 시간 등의 문제를 해결할 수 있다면, 오피스나 상업인쇄 등의 산업용도에 있어서도 다른 인쇄방식과 경합하여 한층 더 이용할 가치는 충분히 있다고 생각된다. 이러한 이유에서, 잉크젯 인쇄방식을 산업용도로 이용하기 위해, 최근에는 인쇄장치와 잉크 양면에서 적극적으로 인쇄의 고속화와 저가격의 인쇄용지를 적용하는 기술이 검토되고 있다.

[0006] 산업용도에서는, 저렴한 보통지나 통상의 오프셋 종이와 같은 비코트지뿐 아니라, 코트지 등의 저흡수성 미디어의 이용도 인쇄용 기재로서 검토되고 있다. 비코트지의 경우, 잉크 액적이 착탄(着彈)되었을 때, 안료를 포함하는 잉크 액적이 비코트지에 침투하여 농도감이 결여되고, 색역이 좁은 인쇄물이 된다. 또한, 저흡수 미디어의 경우, 잉크 액적이 미디어에 흡수되기 어려워 번진 인쇄물이 된다. 이뿐 아니라, 본래의 잉크젯 인쇄방식에서 요구되는 잉크 성능인 보존 안정성 등도 구비하고 있어야만 한다.

[0007] 이들 과제를 해결하기 위해, 안료, (메타)아크릴산 에스테르 공중합체, 및 글리시딜기를 함유하는 유기 화합물을 수성 매체 중에 분산 가교시켜서 이루어지는 수성 안료 분산체의 제조방법이 개시되어 있다(예를 들면 특허 문헌 1 참조).

[0008] 그러나, 상기 안료 분산체를 포함하는 수성 안료 잉크는 보존 안정성 및 색역에 있어서 만족할 수 있는 것은 아니었다.

[0009] 또한, 이를 해결하기 위해, 착색제를 함유하는 가교 폴리머 입자로서, 그 가교 폴리머 입자가 2 이상의 에폭시기를 갖는 가교제로 폴리머를 가교하여 얻어지는 폴리머 입자이며, 폴리머가 탄소수 6~22의 직쇄 또는 분기쇄의 알킬기 또는 알케닐기 함유 모노머 유래의 구성 단위를 함유하는, 잉크젯 기록용 가교 폴리머 입자를 함유하는 수성 잉크젯 기록용 잉크 조성물이 개시되어 있다(예를 들면 특허문헌 2 참조).

[0010] 그러나, 특허문헌 2의 실시예에 기재된 스테아릴메타크릴레이트에 유래하는 구성 단위를 폴리머 중에 10% 함유하는 가교 폴리머 입자를 함유하는 수성 잉크젯 기록용 잉크 조성물은, 라우릴메타크릴레이트에 유래하는 구성 단위를 폴리머 중에 10% 함유 가교 폴리머 입자를 함유하는 수성 잉크젯 기록용 잉크 조성물보다 안정성이 나쁘다고 기재되어 있다. 또한, 라우릴메타크릴레이트에 유래하는 구성 단위를 폴리머 중에 10% 함유하는 가교 폴리머 입자를 함유하는 수성 잉크젯 기록용 잉크 조성물도 안정성에 대해서는 아직 만족할 수 있는 것은 아니었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 제2004-027156호 공보

(특허문헌 0002) 일본국 특허공개 제2008-150535호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 보존 안정성이 우수하고, 또한 저흡수성 미디어(코트지 등)나 흡수성 미디어(비코트지)에 인쇄하더라도 양호한 인쇄 적성 및 고색역을 갖는 수성 잉크젯용 잉크 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 아래의 수성 잉크젯용 잉크 조성물을 발명하였다.
- [0014] 1. 산가가 40~300 KOHmg/g이고, 또한 산기의 50~90%가 염기성 화합물로 중화되어 있는 알칼리 가용성 수지가, 2관능 이상의 가교제로 가교되어 이루어지는 수지층을 표면에 형성하여 이루어지는 안료, 수용성 유기 용제 및 계면활성제를 함유하고, 그 알칼리 가용성 수지는 그 구성 단위로서 그 알칼리 가용성 수지 중에 라우릴(메타)아크릴레이트를 단량체 함계량의 20~40 질량% 함유하는 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물.
- [0015] 2. 상기 가교제가 2관능 에폭시 가교제인 것을 특징으로 하는 1에 기재된 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물.
- [0016] 3. 상기 수용성 유기 용제의 함유량이 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물 중에 10~40 질량%인 1 또는 2에 기재된 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물.
- [0017] 4. 라우릴(메타)아크릴레이트를 20~40 질량% 함유하고, 산가가 40~300 KOHmg/g이며, 또한 산기의 50~90%가 염기성 화합물로 중화된 알칼리 가용성 수지로 안료 표면에 피복층을 형성하고, 이 피복층을 2관능 이상의 가교제로 가교하여 피복 안료를 얻고, 이어서 그 피복 안료, 수용성 유기 용제 및 계면활성제를 혼합하는 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물의 제조방법.
- [0018] 5. 상기 가교제가 2관능 에폭시 가교제인 것을 특징으로 하는 4에 기재된 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물의 제조방법.
- [0019] 6. 상기 수용성 유기 용제의 함유량이 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물 중에 10~40 질량%인 4 또는 5에 기재된 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물의 제조방법.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물에 의하면, 잉크 조성물 자체의 보존 안정성이 우수한 동시에, 흡수성 미디어(보통지) 및 저흡수성 미디어(코트지 등)에 인쇄하더라도, 번짐 등이 없는 양호한 인쇄 적성 및 고색역(高色域)을 갖는다는 현저한 효과를 발휘할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명자들은 특정 알칼리 가용성 수지로 피복한 안료를 2관능 이상의 가교제로 가교한 피복 안료를 함유하는 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물을 사용함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 해결하기에 이르렀다.
- [0022] 아래에, 본 발명의 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물에 대해서 설명한다.
- [0023] <안료>
- [0024] 알칼리 가용성 수지로 피복된 안료에 사용되는 안료로서는, 일반적으로 잉크젯용 잉크로 사용되는 각종 무기 안료나 유기 안료를 들 수 있다.
- [0025] 구체적으로는, 상기 무기 안료로서는 산화티탄, 벵갈라, 안티몬 레드, 카드뮴 옐로, 코발트 블루, 군청, 감청, 카본블랙, 아연 등의 유색 안료(백색, 흑색 등의 무채색의 착색안료도 포함함), 및 탄산칼슘, 카올린, 클레이, 황산바륨, 수산화알루미늄, 탈크 등의 체질안료를 들 수 있다.
- [0026] 상기 유기 안료로서는 용성 아조 안료, 불용성 아조 안료, 아조 레이크 안료, 축합 아조 안료, 구리프탈로시아닌 안료, 축합 다환 안료 등을 들 수 있다.
- [0027] 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0028] 또한, 상기 안료로서는 특히 선명한 색상의 표현을 가능하게 하는 측면에서, 구체적으로는 C. I. Pigment Red 5, 7, 12, 57 : 1, 122, 146, 202, 242, 282 등의 적색계 안료; C. I. Pigment Blue 1, 2, 15 : 3, 15 : 4, 16, 17, 60 등의 청색계 안료; C. I. Pigment Violet 19, 23 등의 자색계 안료; C. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 17, 74, 83, 93, 128, 139, 151, 154, 155, 180, 185, 213 등의 황색계 안료; C. I. Pigment Black 7(카본블랙) 등의 흑색계 안료, C. I. Pigment Green 7, 36 등의 녹색계 안료, C. I. Pigment Orange 34, 71

등의 등색계 안료 등이 바람직하다.

- [0029] <알칼리 가용성 수지>
- [0030] 상기 안료를 피복하는 알칼리 가용성 수지로서는 아래 (a) 내지 (c)를 만족시키는 알칼리 가용성 수지를 사용할 수 있다.
- [0031] (a) 알칼리 가용성 수지의 산가가 40~300 KOHmg/g이다.
- [0032] (b) 알칼리 가용성 수지의 산기의 50~90%가 염기성 화합물로 중화되어 있다.
- [0033] (c) 알칼리 가용성 수지가 그 구성 단위의 단량체로서, 그 알칼리 가용성 수지 중에 라우릴(메타)아크릴레이트를 20~40 질량%가 되도록 함유하고, 추가로 방향환을 갖는 단량체, 바람직하게는 스티렌계 단량체를 함유한다.
- [0034] 이러한 알칼리 가용성 수지로서는, 예를 들면 카르복실기를 갖는 단량체를 구성 단위로서 갖고, 또한 안료와의 흡착성을 향상시키기 위해, 라우릴(메타)아크릴레이트 및 방향환을 갖는 단량체와의 공중합체, 또는 이들 단량체와 필요에 따라 다른 중합 가능한 단량체와 함께 반응시켜서 얻어지는 공중합체를 이용할 수 있다.
- [0035] 수지를 알칼리 가용성으로 하기 위한 상기 카르복실기를 갖는 단량체로서는, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 2-카르복시에틸(메타)아크릴레이트, 2-카르복시프로필(메타)아크릴레이트, 무수 말레산, 말레산 모노알킬에스테르, 시트라콘산, 무수 시트라콘산, 시트라콘산 모노알킬에스테르 등을 들 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 안료와의 흡착성을 향상시키기 위한 소수성기를 함유하는 단량체로서는 라우릴(메타)아크릴레이트 및 방향환을 갖는 단량체로서, 스티렌, α -스티렌, 비닐톨루엔 등의 스티렌계 단량체, 벤질(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 여기서 스티렌계 단량체는 스티렌을 기본 골격으로 하고, 임의의 치환기를 가져도 되는 화합물을 나타낸다. 알칼리 가용성 수지는 방향환을 갖는 단량체, 바람직하게는 스티렌계 단량체를 30~60 질량% 함유하는 것이 바람직하다.
- [0037] 분산 안정성 및 고화성(固化性)의 측면에서, 알칼리 가용성 수지가 라우릴(메타)아크릴레이트를 20~40 질량% 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 스테아릴(메타)아크릴레이트를 사용하지 않아도 되는데, 라우릴(메타)아크릴레이트의 사용과 함께, 라우릴(메타)아크릴레이트를 사용하는 것에 따른 효과를 훼손하지 않는 범위에서 스테아릴(메타)아크릴레이트를 병용하는 것도 가능하다.
- [0038] 또한, 성능이 저하되지 않는 범위에서 필요에 따라 사용할 수 있는 다른 중합 가능한 단량체로서는, (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 프로필, (메타)아크릴산 이소프로필, (메타)아크릴산 부틸, (메타)아크릴산 헥실 등의 (메타)아크릴산, (메타)아크릴산 히드록시에틸, 아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 2-히드록시스테아릴(메타)아크릴레이트, 도데실비닐에테르, 비닐2-에틸헥사노에이트, 비닐라우레이트, 비닐스테아레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0039] 상기 알칼리 가용성 수지의 산가로서는 40~300 KOHmg/g이 바람직하고, 보다 바람직하게는 70~250 KOHmg/g이다. 알칼리 가용성 수지의 산가가 40 KOHmg/g보다 낮으면, 얻어지는 알칼리 가용성 수지로 피복된 안료의 수성 분산액의 분산 안정성이 저하되는 경우가 있고, 한편 300 KOHmg/g보다 크면, 친수성이 지나치게 높아지기 때문에 저장 안정성, 내수성이 저하되는 경우가 있다.
- [0040] 알칼리 가용성 수지의 산기는 50~90%가 염기성 화합물로 중화되어 있는 것이 바람직하다. 중화는 50% 미만이면 분산 안정성이 저하되는 경우가 있고, 90%를 초과하는 경우는 저장 안정성, 내수성이 저하되는 경우가 있다.
- [0041] 상기 알칼리 가용성 수지의 분자량으로서의 질량 평균 분자량이 3,000~100,000인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10,000~50,000이다. 알칼리 가용성 수지의 질량 평균 분자량이 3,000 미만인 경우에는 안료의 분산 안정성이나 얻어지는 인쇄물의 내찰과성이 저하되는 경향이 있고, 한편 100,000을 초과하면 점도가 높아지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0042] 산가
- [0043] 산가(AV)는 알칼리 가용성 수지를 합성하기 위해 사용하는 단량체의 조성을 토대로, 알칼리 가용성 수지 1 g을 중화하는 데 이론상 필요로 하는 수산화칼륨의 mg 수를 산술적으로 구한 이론산가이다.
- [0044] 중량 평균 분자량

- [0045] 중량 평균 분자량은 겔 침투 크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정할 수 있다. 일례로서, GPC장치로서 Waters 2690(워터즈사 제조), 칼럼으로서 PLgel 5 μ m MIXED-D(Polymer Laboratories사 제조)를 사용하여 크로마토그래피를 행하여, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량으로서 구할 수 있다.
- [0046] (염기성 화합물)
- [0047] 알칼리 가용성 수지의 산기를 중화하는 염기성 화합물로서는 수산화나트륨, 수산화칼륨과 같은 무기 염기성 화합물이나, 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, 모노에탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, N,N-디부틸에탄올아민, 디에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민, 모르폴린, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린과 같은 유기 염기성 화합물 등을 들 수 있다. 이들 염기성 화합물은 단독 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다. 이중에서도 안료 분산의 측면에서 모노에탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, N,N-디부틸에탄올아민, 디에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알칸올아민이 적합하다.
- [0048] (2관능 이상의 가교제)
- [0049] 피복 안료의 제조에 사용되는 2관능 이상의 가교제는 알칼리 가용성 수지를 적당히 가교하기 위해 사용된다. 본 발명의 가교제로서는 2 이상의 반응성 관능기를 갖는 가교제로서, 가교제의 분자량으로서는 반응의 용이함 및 보존 안정성의 관점에서 100~2,000의 범위인 것이 바람직하다.
- [0050] 반응성 관능기로서는 에폭시기, 수산기, 아지리딘기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 바람직하게 들 수 있다. 이중에서도 점도, 허용오차(tolerance)의 측면에서 에폭시기가 바람직하고, 2관능의 에폭시 화합물이 보다 바람직하다.
- [0051] 2관능 이상의 에폭시 화합물의 구체적인 예로서는 에포라이트 40E, 100E, 200E, 400E, 70P, 200P, 400P, 1500NP, 1600, 80MF(교에이샤 화학(주)사 제조), 테나콜 EX-201, EX-211, EX-212, EX-313, EX-314, EX-321, EX-411, EX-421, EX-512, EX-521, EX-611, EX-612, EX-614, EX-614B, EX-622(나가세 켐텍스(주)사 제조) 등을 예시할 수 있다.
- [0052] (피복 안료의 제조)
- [0053] 본 발명에 있어서의 피복 안료는 산기가 염기성 화합물로 중화되어 이루어지는 알칼리 가용성 수지와 안료를 수성 용매 중에 용해 또는 분산하고, 이어서 그 알칼리 가용성 수지를 염석하거나 하여 불용화된 수지로 하는 동시에 안료 표면에 부착시킨다. 이 부착되어 이루어지는 불용화된 수지의 50~90%의 산기를 중화하였다. 얻어진 알칼리 가용성 수지에 의해 피복된 안료로부터 분산된 분산액을 얻고, 이 분산액에 가교제를 첨가한 후, 이를 가열함으로써 안료 표면을 피복하고 있는 알칼리 가용성 수지를 가교시켜 불용화시켜서 피복 안료를 제조한다.
- [0054] 이때, 얻어진 가교된 알칼리 가용성 수지는 알칼리 가용성 수지의 이론산가에 대해 가교율이 10~90%, 바람직하게는 20~80%, 더욱 바람직하게는 30~70%, 보다 바람직하게는 35~50%이다. 가교율이 10% 미만이면, 안료로의 피복강도가 충분하지 않을 가능성이 있고, 90%를 초과하면 안료의 분산 안정성을 저해할 가능성이 있다.
- [0055] <수용성 유기 용제>
- [0056] 본 발명의 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물에서 사용하는 수용성 유기 용제는 물과 함께 수성 매체로서 사용된다.
- [0057] 상기 물로서는 금속 이온 등을 제거한 이온 교환수 내지 증류수가 바람직하다.
- [0058] 또한, 수용성 유기 용제를 함유시킴으로써 보존 안정성, 토출 안정성, 잉크의 비상성 등에서, 보다 우수한 잉크젯 인쇄 적성을 부여할 수 있는 경우가 있다. 이러한 수용성 유기 용제로서는, 예를 들면 모노알코올류, 다가알코올류, 다가알코올의 저급 알킬에테르류, 케톤류, 에테르류, 에스테르류, 질소 함유 화합물류 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0059] 상기 모노알코올류의 구체적인 예로서는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, n-부탄올, n-펜탄올, n-헥산올, n-헵탄올, n-옥탄올, n-노닐알코올, n-데칸올, 또는 이들의 이성체, 시클로펜탄올, 시클로헥산올 등을 들 수 있고, 바람직하게는 알킬기의 탄소수가 1~6인 알코올이다.
- [0060] 상기 다가알코올류의 구체적인 예로서는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-부틸렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 1,2-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,2-헥산디올, 1,6-헥산디올, 1,2-시클로헥산디올, 헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 글리세린, 펜타에리스리톨, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜,

트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 티오디글리콜 등을 들 수 있다.

[0061] 상기 다가 알코올의 저급 알킬에테르류의 구체적인 예로서는 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜이소프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜이소부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르 등을 들 수 있다.

[0062] 상기 케톤류의 구체적인 예로서는 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디이소프로필케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논 등을 들 수 있다.

[0063] 상기 에테르류의 구체적인 예로서는 이소프로필에테르, n-부틸에테르, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 1,4-디옥산 등을 들 수 있다.

[0064] 상기 에스테르류의 예로서는 프로필렌카보네이트, 초산메틸, 초산에틸, 초산프로필, 초산이소프로필, 초산부틸, 초산이소부틸, 초산아밀, 락트산에틸, 부티르산에틸, 디부틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 및 ϵ -카프로락톤, ϵ -카프로락탐 등의 환상 에스테르 등을 들 수 있다.

[0065] 상기 질소 함유 화합물류의 예로서는 요소, 피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, 옥틸피롤리돈 등을 들 수 있다.

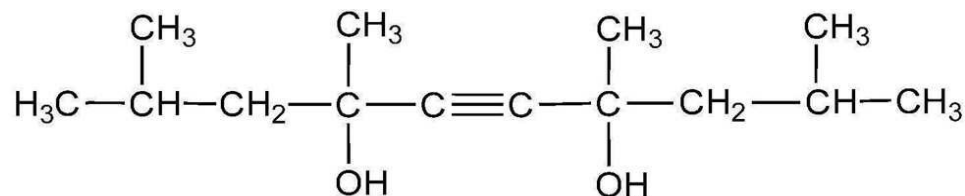
[0066] 상기 수용성 유기 용제의 함유량은 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물 중 20~40 질량%가 바람직하다.

[0067] 또한, 미디어가 저흡수성 미디어(코트지 등)인 경우, 저흡수성 미디어에 침투하기 쉬운 용제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0068] <계면활성제>

[0069] 본 발명에서 사용되는 계면활성제로서는 식(1)로 표시되는 아세틸렌글리콜계 화합물, 아세틸렌디올계 화합물에 에틸렌옥사이드를 부가하여 얻어지는 HLB 4~14의 화합물, 실리콘계 계면활성제 및 불소계 계면활성제로부터 선택되는 적어도 1종을 사용할 수 있다.

[0070] 식(1)



[0071]

[0072] 식(1)로 표시되는 아세틸렌글리콜계 화합물의 구체적인 예로서는 에어프로덕츠사 제조의 서피놀 104E, 서피놀 104H, 서피놀 104A, 서피놀 104BC, 서피놀 104DPM, 서피놀 104PA, 서피놀 104PG-50 등을 들 수 있다.

[0073] 아세틸렌디올계 화합물에 에틸렌옥사이드를 부가하여 얻어지는 HLB 4~14의 화합물의 구체적인 예로서는 에어프로덕츠사 제조의 서피놀 420, 서피놀 440 등을 들 수 있다.

[0074] 실리콘계 계면활성제 및 불소계 계면활성제로서는 종래부터 수성 잉크젯용 잉크 조성물에 사용되고 있는 공지의 것을 사용할 수 있다.

[0075] 상기 계면활성제의 함유량은 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물 중 0.1~3.0 질량%인 것이 바람직하다. 계면활성제의 함유량이 0.1 질량% 미만이면 도트 확장성, 인쇄물의 솔리드 균일성이 저하되는 경향이 있고, 한편 3.0 질량%를 초과하는 경우는 잉크의 보존 안정성이 악화되는 경향이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0076] 상기 HLB는 계면활성제의 분야에서 이용되고 있는 분자의 친수성 부분과 소수성 부분의 밸런스(Hydrophile-Lipophile Balance)를 나타내는 것으로, 0에서 20까지의 값을 가지며, HLB의 수치가 큰 것일수록 친수성이 높다.

[0077] 본 발명에서는 아래의 그리핀의 식에 의해 정의되는 HLB값을 사용하고 있다.

- [0078] [그리핀의 식]
- [0079] $HLB = 20 \times \text{계면활성제 중 친수부의 식량의 총합} / \text{계면활성제의 분자량}$
- [0080] <첨가제>
- [0081] 추가로, 본 발명의 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물에는, 목적에 따라 공지의 수지 에멀션, 안료 분산제, 방미제(곰팡이 방지제), 방청제(녹 방지제), 증점제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 보존성 향상제, 소포제, pH 조정제 등의 첨가제를 첨가하는 것도 가능하다.
- [0082] (수지 에멀션)
- [0083] 수지 에멀션으로서는 유리 전이 온도 20℃ 이하의 아크릴계 수지 에멀션, 스티렌-아크릴계 수지 에멀션, 폴리에스테르계 수지 에멀션, 폴리우레탄계 수지 에멀션, 폴리초산비닐계 수지 에멀션, 폴리염화비닐계 수지 에멀션, 폴리부타디엔계 수지 에멀션, 폴리에틸렌계 수지 에멀션 등을 들 수 있다. 그중에서도 얻어지는 인쇄물의 외관 및 각종 내성이 우수한 것으로부터, 스티렌-아크릴계 수지 에멀션이 바람직하다.
- [0084] 유리 전이 온도가 20℃ 이상인 수지의 에멀션을 사용하면, 도막의 건조성이나 비흡수 기재에 대한 밀착성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0085] 수지 에멀션의 함유량은 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물 중 고형분으로서 1~10 질량%인 것이 바람직하고, 2~5 질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0086] 수지 에멀션의 함유량이 고형분으로서 1 질량% 미만인 경우는 얻어지는 인쇄물의 외관 및 각종 내성이 저하되는 경향이 있고, 한편 10 질량%를 초과하는 경우는 잉크의 토출이 불안정해지는 경향이 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [0087] 유리 전이 온도
- [0088] 수지 에멀션의 유리 전이 온도는 아래의 wood의 식에 의해 구한 이론상의 유리 전이 온도이다.
- Wood의 식 : $1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + W_3/T_{g3} + \dots + W_x/T_{gx}$
- [0089]
- [0090] (식중, $T_{g1} \sim T_{gx}$ 는 알칼리 가용성 수지를 구성하는 단량체 1, 2, 3...x 각각의 단독 중합체의 유리 전이 온도, $W_1 \sim W_x$ 는 단량체 1, 2, 3...x 각각의 중합분율, T_g 는 이론 유리 전이 온도를 나타낸다. 단, wood의 식에 있어서의 유리 전이 온도는 절대온도이다.)
- [0091] [수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물의 제조방법]
- [0092] 이상의 구성 성분을 사용하여 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물을 제조하는 방법으로서서는 안료, 염기성 화합물의 존재하에 알칼리 가용성 수지를 수중에 용해한 수성 수지 바니시, 필요에 따라 안료 분산제 등을 혼합한 후, 각종 분산기, 예를 들면 볼밀, 아트라이트, 롤밀, 샌드밀, 아지테이터밀 등을 이용하여 안료를 분산한 후, 산식법이나 재공표 W02005/116147호 공보에 기재된 이온 교환 수단이나 전상유화법 등에 의해, 안료 표면에 알칼리 가용성 수지를 석출시킨 안료를 얻고, 이어서 얻어진 안료 표면에 알칼리 가용성 수지를 석출시킨 안료를 알칼리 가용성 수지의 산기의 50~90를 염기성 화합물로 중화하여, 각종 분산기(고속 교반장치 등)를 사용하여 물에 재분산하고, 이어서 2관능 이상의 가교제를 첨가하여 50~80℃에서 가열하여 가교시키고, 추가로 나머지 재료를 첨가하여 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물을 조제하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0093] 이와 같이 하여 얻어진 본 발명의 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물은 제조 후의 초기 점도가 2.0~10.0 mPa·s, 바람직하게는 3.0~9.0 mPa·s의 범위, 정적 표면장력이 25~40 mN/m의 범위이다.
- [0094] [인쇄방법]
- [0095] 다음으로, 본 발명의 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물을 사용한 인쇄방법에 대해서 설명한다.
- [0096] 본 발명의 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물의 인쇄용 미디어로서는 아트지, 잉크젯 전용지, 잉크젯 광택지 등의 코트지 등을 이용할 수 있다.
- [0097] 또한, 보통지나 오프셋 종이 등의 비코트지에도 이용할 수 있다.

- [0098] 그리고, 예를 들면 본 발명의 상기 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물을 잉크 카트리지에 수용하고, 그 잉크 카트리지를 싱글 패스 방식 등의 잉크젯 기록장치에 장착하여, 노즐로부터 상기 인쇄용 기재로 분사함으로써 잉크젯 인쇄를 할 수 있다.
- [0099] **실시예**
- [0100] 아래에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명은 이들 실시예로만 한정되는 것은 아니다. 또한, 특별히 언급이 없는 한, 「%」는 「질량%」를 의미하는 것이다.
- [0101] (수성 수지 바니시)
- [0102] <수성 수지 바니시 A>
- [0103] 중량 평균 분자량 23,000, 산가 185 KOHmg/g의 아크릴산/라우릴아크릴레이트(LA)/스티렌=25/30/45의 공중합체 25 질량부를 수산화칼륨 4.9 질량부와 물 70.1 질량부의 혼합용액에 용해시켜서 고형분 25%의 수성 수지 바니시 A를 얻었다.
- [0104] <수성 수지 바니시 B>
- [0105] 중량 평균 분자량 23,000, 산가 185 KOHmg/g의 아크릴산/라우릴아크릴레이트/스티렌 공중합체=25/20/55의 25 질량부를 수산화칼륨 4.9 질량부와 물 70.1 질량부의 혼합용액에 용해시켜서 고형분 25%의 수성 수지 바니시 B를 얻었다.
- [0106] <수성 수지 바니시 C>
- [0107] 중량 평균 분자량 23,000, 산가 185 KOHmg/g의 아크릴산/라우릴아크릴레이트/스티렌 공중합체=25/40/35의 25 질량부를 수산화칼륨 4.9 질량부와 물 70.1 질량부의 혼합용액에 용해시켜서 고형분 25%의 수성 수지 바니시 C를 얻었다.
- [0108] <수성 수지 바니시 D>
- [0109] 중량 평균 분자량 23,000, 산가 150 KOHmg/g의 아크릴산/라우릴아크릴레이트/스티렌=20/30/50의 공중합체 25 질량부를 수산화칼륨 3.9 질량부와 물 71.1 질량부의 혼합용액에 용해시켜서 고형분 25%의 수성 수지 바니시 D를 얻었다.
- [0110] <수성 수지 바니시 E>
- [0111] 중량 평균 분자량 23,000, 산가 185 KOHmg/g의 아크릴산/스테아릴아크릴레이트(SA)/스티렌=25/30/45의 공중합체 25 질량부를 수산화칼륨 4.9 질량부와 물 70.1 질량부의 혼합용액에 용해시켜서 고형분 25%의 수성 수지 바니시 E를 얻었다.
- [0112] <수성 수지 바니시 F>
- [0113] 중량 평균 분자량 23,000, 산가 185 KOHmg/g의 아크릴산/라우릴아크릴레이트/스티렌=25/45/30의 공중합체 25 질량부를 수산화칼륨 4.9 질량부와 물 70.1 질량부의 혼합용액에 용해시켜서 고형분 25%의 수성 수지 바니시 F를 얻었다.
- [0114] <수성 수지 바니시 G>
- [0115] 중량 평균 분자량 23,000, 산가 185 KOHmg/g의 아크릴산/라우릴아크릴레이트/스티렌=25/15/60의 공중합체 25 질량부를 수산화칼륨 4.9 질량부와 물 70.1 질량부의 혼합용액에 용해시켜서 고형분 25%의 수성 수지 바니시 G를 얻었다.
- [0116] <수성 수지 바니시 H>
- [0117] 중량 평균 분자량 23,000, 산가 30 KOHmg/g의 아크릴산/라우릴아크릴레이트(LA)/스티렌=4/30/66의 공중합체 25 질량부를 수산화칼륨 0.8 질량부와 물 74.2 질량부의 혼합용액에 용해시켜서 고형분 25%의 수성 수지 바니시 H를 얻었다.
- [0118] <수성 수지 바니시 I>
- [0119] 중량 평균 분자량 23,000, 산가 330 KOHmg/g의 아크릴산/라우릴아크릴레이트(LA)/스티렌=44.6/30/25.4의 공중합체 25 질량부를 수산화칼륨 8.7 질량부와 물 66.3 질량부의 혼합용액에 용해시켜서 고형분 25%의 수성 수지

바니시 I를 얻었다.

[0120] <수성 수지 바니시 J>

[0121] 중량 평균 분자량 20,000, 산가 185 KOHmg/g의 아크릴산/라우릴아크릴레이트(LA)/스티렌=25/30/45의 공중합체 25 질량부를 수산화칼륨 4.9 질량부와 물 70.1 질량부의 혼합용액에 용해시켜서 고형분 25%의 수성 수지 바니시 J를 얻었다.

[0122] <수성 수지 바니시 K>

[0123] 중량 평균 분자량 30,000, 산가 185 KOHmg/g의 아크릴산/라우릴아크릴레이트(LA)/스티렌=25/30/45의 공중합체 25 질량부를 수산화칼륨 4.9 질량부와 물 70.1 질량부의 혼합용액에 용해시켜서 고형분 25%의 수성 수지 바니시 K를 얻었다.

[0124] <수성 수지 바니시 L>

[0125] 중량 평균 분자량 40,000, 산가 185 KOHmg/g의 아크릴산/라우릴아크릴레이트(LA)/스티렌=25/30/45의 공중합체 25 질량부를 수산화칼륨 4.9 질량부와 물 70.1 질량부의 혼합용액에 용해시켜서 고형분 25%의 수성 수지 바니시 L을 얻었다.

[0126] <수성 수지 바니시 M>

[0127] 중량 평균 분자량 23,000, 산가 185 KOHmg/g의 아크릴산/라우릴아크릴레이트(LA)/벤질메틸아크릴레이트=25/30/45의 공중합체 25 질량부를 수산화칼륨 4.9 질량부와 물 70.1 질량부의 혼합용액에 용해시켜서 고형분 25%의 수성 수지 바니시 M을 얻었다.

[0128] (수성 안료 베이스 잉크)

[0129] <수성 블랙 베이스 잉크 1의 조제> Mw 23,000, 산가 185, LA 30%

[0130] 상기 수성 수지 바니시 A(고형분 25%) 32 질량부에 물 48 질량부를 첨가하고 혼합하여 안료 분산용 수지 바니시를 조제하였다. 이 바니시에 추가로 카본블랙(상품명 프린텍스 90, 데구사사(현 오리온 엔지니어드 카본즈사, 이하 동일) 제조) 20 질량부를 첨가하여 교반 혼합 후, 습식 서큐레이션밀로 분쇄를 행하여 수성 블랙 베이스 잉크 1을 조제하였다.

[0131] <수성 블랙 베이스 잉크 2의 조제> Mw 23,000, 산가 185, LA 20%

[0132] 상기 수성 수지 바니시 B(고형분 25%) 32 질량부에 물 48 질량부를 첨가하고 혼합하여 안료 분산용 수지 바니시를 조제하였다. 이 바니시에 추가로 카본블랙(상품명 프린텍스 90, 데구사사(현 오리온 엔지니어드 카본즈사, 이하 동일) 제조) 20 질량부를 첨가하여 교반 혼합 후, 습식 서큐레이션밀로 분쇄를 행하여 수성 블랙 베이스 잉크 2를 조제하였다.

[0133] <수성 블랙 베이스 잉크 3의 조제> Mw 23,000, 산가 185, LA 40%

[0134] 상기 수성 수지 바니시 C(고형분 25%) 32 질량부에 물 48 질량부를 첨가하고 혼합하여 안료 분산용 수지 바니시를 조제하였다. 이 바니시에 추가로 카본블랙(상품명 프린텍스 90, 데구사사(현 오리온 엔지니어드 카본즈사, 이하 동일) 제조) 20 질량부를 첨가하여 교반 혼합 후, 습식 서큐레이션밀로 분쇄를 행하여 수성 블랙 베이스 잉크 3을 조제하였다.

[0135] <수성 블랙 베이스 잉크 4의 조제> Mw 23,000, 산가 150, LA 30%

[0136] 상기 수성 수지 바니시 D(고형분 25%) 32 질량부에 물 48 질량부를 첨가하고 혼합하여 안료 분산용 수지 바니시를 조제하였다. 이 바니시에 추가로 카본블랙(상품명 프린텍스 90, 데구사사(현 오리온 엔지니어드 카본즈사, 이하 동일) 제조) 20 질량부를 첨가하여 교반 혼합 후, 습식 서큐레이션밀로 분쇄를 행하여 수성 블랙 베이스 잉크 4를 조제하였다.

[0137] <수성 블랙 베이스 잉크 5의 조제> Mw 23,000, 산가 185, SA 30%

[0138] 상기 수성 수지 바니시 E(고형분 25%) 32 질량부에 물 48 질량부를 첨가하고 혼합하여 안료 분산용 수지 바니시를 조제하였다. 이 바니시에 추가로 카본블랙(상품명 프린텍스 90, 데구사사(현 오리온 엔지니어드 카본즈사, 이하 동일) 제조) 20 질량부를 첨가하여 교반 혼합 후, 습식 서큐레이션밀로 분쇄를 행하여 수성 블랙 베이스 잉크 5를 조제하였다.

- [0139] <수성 블랙 베이스 잉크 6의 조제> Mw 23,000, 산가 185, LA 45%
- [0140] 상기 수성 수지 바니시 F(고형분 25%) 32 질량부에 물 48 질량부를 첨가하고 혼합하여 안료 분산용 수지 바니시를 조제하였다. 이 바니시에 추가로 카본블랙(상품명 프린텍스 90, 테구사사(현 오리온 엔지니어드 카본즈사, 이하 동일) 제조) 20 질량부를 첨가하여 교반 혼합 후, 습식 서큐레이션밀로 분쇄를 행하여 수성 블랙 베이스 잉크 6을 조제하였다.
- [0141] <수성 블랙 베이스 잉크 7의 조제> Mw 23,000, 산가 185, LA 15%
- [0142] 상기 수성 수지 바니시 G(고형분 25%) 32 질량부에 물 48 질량부를 첨가하고 혼합하여 안료 분산용 수지 바니시를 조제하였다. 이 바니시에 추가로 카본블랙(상품명 프린텍스 90, 테구사사(현 오리온 엔지니어드 카본즈사, 이하 동일) 제조) 20 질량부를 첨가하여 교반 혼합 후, 습식 서큐레이션밀로 분쇄를 행하여 수성 블랙 베이스 잉크 7을 조제하였다.
- [0143] <수성 블랙 베이스 잉크 8의 조제> Mw 23,000, 산가 30, LA 30%
- [0144] 상기 수성 수지 바니시 H(고형분 25%) 32 질량부에 물 48 질량부를 첨가하고 혼합하여 안료 분산용 수지 바니시를 조제하였다. 이 바니시에 추가로 카본블랙(상품명 프린텍스 90, 테구사사(현 오리온 엔지니어드 카본즈사, 이하 동일) 제조) 20 질량부를 첨가하여 교반 혼합 후, 습식 서큐레이션밀로 분쇄를 행하여 수성 블랙 베이스 잉크 8을 조제하였다.
- [0145] <수성 블랙 베이스 잉크 9의 조제> 산가 330, LA 30%
- [0146] 상기 수성 수지 바니시 I(고형분 25%) 32 질량부에 물 48 질량부를 첨가하고 혼합하여 안료 분산용 수지 바니시를 조제하였다. 이 바니시에 추가로 카본블랙(상품명 프린텍스 90, 테구사사(현 오리온 엔지니어드 카본즈사, 이하 동일) 제조) 20 질량부를 첨가하여 교반 혼합 후, 습식 서큐레이션밀로 분쇄를 행하여 수성 블랙 베이스 잉크 9를 조제하였다.
- [0147] <수성 블랙 베이스 잉크 10의 조제> Mw 20,000, 산가 185, LA 30%
- [0148] 상기 수성 수지 바니시 J(고형분 25%) 32 질량부에 물 48 질량부를 첨가하고 혼합하여 안료 분산용 수지 바니시를 조제하였다. 이 바니시에 추가로 카본블랙(상품명 프린텍스 90, 테구사사(현 오리온 엔지니어드 카본즈사, 이하 동일) 제조) 20 질량부를 첨가하여 교반 혼합 후, 습식 서큐레이션밀로 분쇄를 행하여 수성 블랙 베이스 잉크 10을 조제하였다.
- [0149] <수성 블랙 베이스 잉크 11의 조제> Mw 30,000, 산가 185, LA 30%
- [0150] 상기 수성 수지 바니시 K(고형분 25%) 32 질량부에 물 48 질량부를 첨가하고 혼합하여 안료 분산용 수지 바니시를 조제하였다. 이 바니시에 추가로 카본블랙(상품명 프린텍스 90, 테구사사(현 오리온 엔지니어드 카본즈사, 이하 동일) 제조) 20 질량부를 첨가하여 교반 혼합 후, 습식 서큐레이션밀로 분쇄를 행하여 수성 블랙 베이스 잉크 11을 조제하였다.
- [0151] <수성 블랙 베이스 잉크 12의 조제> Mw 40,000, 산가 185, LA 30%
- [0152] 상기 수성 수지 바니시 L(고형분 25%) 32 질량부에 물 48 질량부를 첨가하고 혼합하여 안료 분산용 수지 바니시를 조제하였다. 이 바니시에 추가로 카본블랙(상품명 프린텍스 90, 테구사사(현 오리온 엔지니어드 카본즈사, 이하 동일) 제조) 20 질량부를 첨가하여 교반 혼합 후, 습식 서큐레이션밀로 분쇄를 행하여 수성 블랙 베이스 잉크 12를 조제하였다.
- [0153] <수성 블랙 베이스 잉크 13의 조제> Mw 23,000, 산가 185, LA 30%
- [0154] 상기 수성 수지 바니시 M(고형분 25%) 32 질량부에 물 48 질량부를 첨가하고 혼합하여 안료 분산용 수지 바니시를 조제하였다. 이 바니시에 추가로 카본블랙(상품명 프린텍스 90, 테구사사(현 오리온 엔지니어드 카본즈사, 이하 동일) 제조) 20 질량부를 첨가하여 교반 혼합 후, 습식 서큐레이션밀로 분쇄를 행하여 수성 블랙 베이스 잉크 13을 조제하였다.
- [0155] <수성 옐로 베이스 잉크의 조제> Mw 23,000, 산가 185, LA 30%
- [0156] 상기 수성 수지 바니시 A(고형분 25%) 32 질량부에 물 48 질량부를 첨가하고 혼합하여 안료 분산용 수지 바니시를 조제하였다. 이 바니시에 추가로 옐로 안료(상품명 노바팜 옐로 4G01, 클라리언트사 제조) 20 질량부를 첨가

하여 교반 혼합 후, 습식 서클레이션밀로 분쇄를 행하여 수성 옐로 베이스 잉크를 조제하였다.

- [0157] <수성 마젠타 베이스 잉크의 조제> Mw 23,000, 산가 185, LA 30%
- [0158] 상기 수성 수지 바니시 A(고형분 25%) 32 질량부에 물 48 질량부를 첨가하고 혼합하여 안료 분산용 수지 바니시를 조제하였다. 이 바니시에 추가로 마젠타 안료(상품명 잉크젯 마젠타 E5B02, 클라리언트사 제조) 20 질량부를 첨가하여 교반 혼합 후, 습식 서클레이션밀로 분쇄를 행하여 수성 마젠타 베이스 잉크를 조제하였다.
- [0159] <수성 시안 베이스 잉크의 조제> Mw 23,000, 산가 185, LA 30%
- [0160] 상기 수성 수지 바니시 A(고형분 25%) 32 질량부에 물 48 질량부를 첨가하고 혼합하여 안료 분산용 수지 바니시를 조제하였다. 이 바니시에 추가로 시안 안료(상품명 헬리오젠 블루 L7101F, BASF사 제조) 20 질량부를 첨가하여 교반 혼합 후, 습식 서클레이션밀로 분쇄를 행하여 수성 시안 베이스 잉크를 조제하였다.
- [0161] (알칼리 가용성 수지로 피복된 안료의 제조)
- [0162] 상기 각 수성 잉크젯용의 각 색의 베이스 잉크를 안료농도가 5%가 되도록 물로 희석한 후, 희석액에 대해 양이온 교환 수지(DOWEX MONOSPHERE (H)650C, 다우 케미컬사 제조)를 5% 첨가하여 교반하고, pH가 4 미만이 될 때까지 이온 교환하여 각 수지 피복 안료를 얻었다. 그 후, 이온 교환 수지를 메시로 여과한 후, 흡인 여과하여, 각 수지 피복 안료를 함유하는 함수 케이크(고형분 25%)를 얻었다.
- [0163] (수성 안료 분산액) (수지 : 안료 = 8 : 20)
- [0164] 상기 각 수지 피복 안료를 함유하는 함수 케이크에, 각 수지 피복 안료 중 알칼리 가용성 수지 산가의 45%, 55%, 65%, 75%, 95%를 중화하는 수산화나트륨과 안료농도가 12%가 되는 물을 첨가한 후, 고압 유회 분산장치 : 골린 호모지나이저(A.P.V. GAULIN INK. 제조)로 교반하여 수성 안료 분산액 1~22를 얻었다.
- [0165] 수성 안료 분산액 1(수성 블랙 베이스 잉크 1, Mw 23,000, 산가 185, LA 30%, 중화도 45%)
- [0166] 수성 안료 분산액 2(수성 블랙 베이스 잉크 1, Mw 23,000, 산가 185, LA 30%, 중화도 55%)
- [0167] 수성 안료 분산액 3(수성 블랙 베이스 잉크 1, Mw 23,000, 산가 185, LA 30%, 중화도 65%)
- [0168] 수성 안료 분산액 4(수성 블랙 베이스 잉크 1, Mw 23,000, 산가 185, LA 30%, 중화도 75%)
- [0169] 수성 안료 분산액 5(수성 블랙 베이스 잉크 1, Mw 23,000, 산가 185, LA 30%, 중화도 95%)
- [0170] 수성 안료 분산액 6(수성 블랙 베이스 잉크 2, Mw 23,000, 산가 185, LA 20%, 중화도 65%)
- [0171] 수성 안료 분산액 7(수성 블랙 베이스 잉크 3, Mw 23,000, 산가 185, LA 40%, 중화도 65%)
- [0172] 수성 안료 분산액 8(수성 블랙 베이스 잉크 4, Mw 23,000, 산가 150, LA 30%, 중화도 65%)
- [0173] 수성 안료 분산액 9(수성 블랙 베이스 잉크 5, Mw 23,000, 산가 185, SA 30%, 중화도 65%)
- [0174] 수성 안료 분산액 10(수성 블랙 베이스 잉크 6, Mw 23,000, 산가 185, LA 45%, 중화도 65%)
- [0175] 수성 안료 분산액 11(수성 블랙 베이스 잉크 7, Mw 23,000, 산가 185, LA 15%, 중화도 65%)
- [0176] 수성 안료 분산액 12(수성 블랙 베이스 잉크 8, Mw 23,000, 산가 30, LA 15%, 중화도 65%)
- [0177] 수성 안료 분산액 13(수성 블랙 베이스 잉크 9, Mw 23,000, 산가 330, LA 15%, 중화도 65%)
- [0178] 수성 안료 분산액 14(수성 옐로 잉크, Mw 23,000, 산가 185, LA 30%, 중화도 65%)
- [0179] 수성 안료 분산액 15(수성 마젠타 베이스 잉크, Mw 23,000, 산가 185, LA 30%, 중화도 65%)
- [0180] 수성 안료 분산액 16(수성 시안 베이스 잉크, Mw 23,000, 산가 185, LA 30%, 중화도 65%)
- [0181] 수성 안료 분산액 17(수성 블랙 베이스 잉크 10, Mw 20,000, 산가 185, LA 30%, 중화도 65%)
- [0182] 수성 안료 분산액 18(수성 블랙 베이스 잉크 11, Mw 30,000, 산가 185, LA 30%, 중화도 65%)
- [0183] 수성 안료 분산액 19(수성 블랙 베이스 잉크 12, Mw 40,000, 산가 185, LA 30%, 중화도 65%)
- [0184] 수성 안료 분산액 20(수성 블랙 베이스 잉크 13, Mw 23,000, 산가 185, LA 30%, BMA 45%, 중화도 55%)

- [0185] 수성 안료 분산액 21(수성 블랙 베이스 잉크 13, Mw 23,000, 산가 185, LA 30%, BMA 45%, 중화도 65%)
- [0186] 수성 안료 분산액 22(수성 블랙 베이스 잉크 13, Mw 23,000, 산가 185, LA 30%, BMA 45%, 중화도 75%)
- [0187] LA : 라우릴아크릴레이트
- [0188] SA : 스테아릴아크릴레이트
- [0189] BMA : 벤질아크릴레이트
- [0190] (가교입자 수성 분산액)
- [0191] 표 1이 되도록 수성 안료 분산액 1~22, 2관능 이상의 가교제(에포라이트 1600, 케미타이트 DZ-22E, 테나콜 EX-614)와 물을 첨가하고, 60℃에서 24시간 가열하여 가교입자 수성 분산액 1~21을 얻었다.

표 1

		실시에									
가교입자 수성 분산액		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
수성 안료 분산액	번호	2	3	4	6	7	8	14	15	16	3
	(AV)	185	185	186	185	185	150	185	185	185	185
	MW	23000	23000	23000	23000	23000	23000	23000	23000	23000	23000
	중화도 (%)	55	65	75	65	65	65	65	65	65	65
수성 안료 분산액 사용량		75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
가교제	에포라이트1600	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	0.97	1.2	1.2	1.2	
	테나콜 EX-614										1.3
	케미타이트DZ-22E										
가교율(%)		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
물		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest
합계		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

		실시에									
가교입자 수성 분산액		11	12	13	14	15	16	17	18	19	
수성 안료 분산액	번호	3	3	3	17	18	19	20	21	22	
	(AV)	185	185	185	185	185	185	185	185	185	
	MW	23000	23000	23000	20000	30000	40000	23000	23000	23000	
	중화도 (%)	65	65	65	65	65	65	55	65	75	
수성 안료 분산액 사용량		75	75	75	75	75	75	75	75	75	
가교제	에포라이트1600		0.8	2.4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
	테나콜 EX-614										
	케미타이트DZ-22E	4.4									
가교율(%)		40	20	80	40	40	40	40	40	40	
물		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	
합계		100	100	100	100	100	100	100	100	100	

		비교예								
가교입자 수성 분산액		14	15	16	17	18	19	20	21	
수성 안료 분산액	번호	1	5	9	10	11	12	13	3	
	(AV)	185	185	185	185	185	30	330	185	
	중화도 (%)	45	95	65	65	65	65	65	65	
	LA, SA함유율(%)	30	30	SA30	45	15	30	30	30	
수성 안료 분산액 사용량		75	75	75	75	75	75	75	75	
가교제	에포라이트1600	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	0.19	2.14		
	테나콜 EX-614									
	케미타이트DZ-22E									
가교율(%)		40	40	40	40	40	40	40	0	
물		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	
합계		100	100	100	100	100	100	100	100	

[0192]

[0193] (AV)는 산가를 나타낸다.

[0194] rest는 잔부를 나타낸다.

[0195] (보통지용 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물)

[0196] 이어서 미디어가 비코트지인 보통지의 경우는 표 2의 질량% 비율이 되도록, 상기 각 수성 안료 분산액, 수지 에멀션, 수용성 유기 용제, 계면활성제, 물을 교반 혼합하여 표 2에 기재된 실시예 1~19, 비교예 1~9의 수성 안료

형 잉크젯용 잉크 조성물을 얻었다.

표 2

		실시에									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
가교입자 수성 분산액	번호	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	사용량	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
계면활성제 (서피놀465)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
수용성 유기 용제 PG		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
물		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest
합계		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
보존 안정성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
고화성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
광학농도		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

		실시에									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	
가교입자 수성 분산액	번호	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
	사용량	55	55	55	55	55	55	55	55	55	
계면활성제 (서피놀465)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	
수용성 유기 용제 PG		30	30	30	30	30	30	30	30	30	
물		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	
합계		100	100	100	100	100	100	100	100	100	
보존 안정성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	
고화성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	
광학농도		○	○	○	○	○	○	○	○	○	

		비교예									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
가교입자 수성 분산액	번호	14	15	16	17	18	19	20	21	14	
	사용량	55	55	55	55	55	55	55	55	25	
계면활성제 (서피놀465)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	
수용성 유기 용제 PG		30	30	30	30	30	30	30	30	30	
물		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	
합계		100	100	100	100	100	100	100	100	100	
보존 안정성		△	△	△	△	△	△	×	△	○	
고화성		△	×	△	△	△	△	×	△	○	
광학농도		○	○	○	○	○	○	○	○	×	

(코트지용 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물)

이어서 표 3의 질량% 비율이 되도록, 상기 각 수성 안료 분산액, 수지 에멀션, 수용성 유기 용제, 계면활성제, 물을 교반 혼합하여 표 3에 기재된 실시예 20~38, 비교예 10~18의 코트지용 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물을 얻었다.

표 3

		실시예									
		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
가교입자 수성 분산액	번호	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	사용량	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
수지 에멀션(네오크랄A1091)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
계면활성제 (서피놀440)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
수용성 유기 용제	BDG	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	PG										
물		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest
합계		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
보존 안정성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
고화성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
도막 건조성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

		실시예									
		30	31	32	33	34	35	36	37	38	
가교입자 수성 분산액	번호	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
	사용량	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
수지 에멀션(네오크랄A1091)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	
계면활성제 (서피놀440)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	
수용성 유기 용제	BDG	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	PG										
물		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	
합계		100	100	100	100	100	100	100	100	100	
보존 안정성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	
고화성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	
도막 건조성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	

		비교예									
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	
가교입자 수성 분산액	번호	14	15	16	17	18	19	20	21	14	
	사용량	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
수지 에멀션(네오크랄A1091)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	
계면활성제 (서피놀440)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	
수용성 유기 용제	BDG	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	PG										20
물		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	
합계		100	100	100	100	100	100	100	100	100	
보존 안정성		△	×	△	△	△	×	×	×	○	
고화성		△	×	△	△	△	×	×	×	○	
도막 건조성		○	○	○	○	○	○	○	○	×	

[0200]

[0201]

<수성 잉크젯용 잉크 조성물의 인쇄 평가>

[0202]

아래의 평가방법으로 평가하여, 그들의 결과를 표 2 및 3에 나타내었다.

[0203]

(보존 안정성)

[0204]

실시예 1~38, 비교예 1~18의 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물을 유리병에 충전하고, 60℃에서 7일간 정치한 후, 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물의 점도를 측정하여 보존 안정성을 평가하였다.

[0205]

평가기준

[0206]

○ : 초기점도로부터의 변화율이 10% 미만인 것

[0207]

△ : 초기점도로부터의 변화율이 10% 이상, 20% 미만인 것

[0208]

×

: 초기점도로부터의 변화율이 20% 이상인 것

[0209]

(고화성)

[0210]

실시예 1~38, 비교예 1~18의 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물을 직경 40 mm의 살레에 2 g 칭량하여, 23℃/50%/24h 정치하였을 때의 유동성을 평가하였다.

[0211]

평가기준

[0212]

○ : 충분한 유동성을 유지하고 있어, 액 표면을 핀셋으로 세게 긁어도

- [0213] 혼적이 남지 않는 것
- [0214] △ : 유동성은 나빠졌지만, 액 표면을 핀셋으로 세게 긁었을 때에 10초
- [0215] 이내에 혼적이 사라지는 것
- [0216] × : 유동성이 없어져, 액 표면을 핀셋으로 세게 긁었을 때에 혼적이
- [0217] 사라지지 않는 것
- [0218] (광학농도)
- [0219] 실시예 1~19, 비교예 1~9의 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물을 0.1 mm 와이어 바를 사용하여 씨투지(후지 제록스사 제조)에 전색(展色)하고, 전색면의 광학농도를 스펙트로아이(엑스라이트사 제조)를 사용해서 측정하였다.
- [0220] 평가기준
- [0221] ○ : 광학농도가 다음의 범위인 것(Yellow>0.9, Magenta
- [0222] >1.0, Cyan>1.0, Black>1.1)
- [0223] × : 광학농도가 다음의 범위인 것(Yellow≤0.9, Magenta
- [0224] ≤1.0, Cyan≤1.0, Black≤1.1)
- [0225] (도막 건조성)
- [0226] 실시예 20~38, 비교예 10~18의 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물을 0.1 mm 와이어 바를 사용하여 OK 탑코트지(오지 제지사 제조)에 전색하고, 손가락으로 접촉하여 잉크가 손가락에 부착되지 않을 때까지의 시간을 평가하였다.
- [0227] 평가기준
- [0228] ○ : 30초 미만 사이에 건조되어, 손가락에 부착되지 않는 것
- [0229] × : 30초 이상 경과해도 건조되지 않아, 손에 부착되는 것
- [0230] 본 발명의 수성 안료형 잉크젯용 잉크 조성물은 보존 안정성이 우수하고, 또한 보통지 및 코트지 어느 것에 사용하더라도 고화성이 우수하며, 보통지에 사용해도 높은 광학농도를 나타내고, 코트지에 사용하면 도막 건조성이 우수한 것이었다.
- [0231] 이에 대해, 중화도가 본 발명의 범위 외인 비교예 1, 2, 11 및 12, 스테아릴아크릴레이트를 함유하는 비교예 3 및 13, 전체 단량체 중 라우릴아크릴레이트의 함유량이 본 발명의 범위 외인 비교예 4, 5, 14 및 15, 산가가 본 발명의 범위 외인 비교예 6, 7, 16 및 17에 의하면 보존 안정성과 고화성이 떨어지는 것이 되었다. 또한 가교율이 0%인 비교예 8 및 17에 의하면 보존 안정성 및 고화성이 떨어지고, 비교예 9 및 18에 의하면, 가교입자 수성 분산액의 사용량이 적기 때문에 인쇄 후의 광학농도가 작았다.