



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월22일
(11) 등록번호 10-2193245
(24) 등록일자 2020년12월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/38 (2014.01) C09D 11/322 (2014.01)
(52) CPC특허분류
C09D 11/38 (2013.01)
C09D 11/322 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7016506
(22) 출원일자(국제) 2014년12월18일
심사청구일자 2019년09월06일
(85) 번역문제출일자 2016년06월21일
(65) 공개번호 10-2016-0102190
(43) 공개일자 2016년08월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/083581
(87) 국제공개번호 WO 2015/098701
국제공개일자 2015년07월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-267036 2013년12월25일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2012171216 A
JP2013076062 A
JP2013107951 A
JP2013199634 A

(73) 특허권자
카오카부시키가이샤
일본국도쿄도주오구니혼바시가야바쵸1쵸메14반10고
(72) 발명자
와카바야시 유키
일본 와카야마켄 와카야마시 미나토 1334반치 카
오카부시키가이샤 쟁큐쇼 나이
다케노 히로타카
일본 와카야마켄 와카야마시 미나토 1334반치 카
오카부시키가이샤 쟁큐쇼 나이
가와타 다이키
일본 와카야마켄 와카야마시 미나토 1334반치 카
오카부시키가이샤 쟁큐쇼 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 잉크젯 기록용 수계 잉크

(57) 요약

수계 잉크의 토출 안정성 및 보존 안정성이 우수하고, 특히 저흡수성 기록 매체에 화상을 형성했을 때의 속건 정착성 및 화상 균일성이 우수한 잉크젯 기록용 수계 잉크, 및 그 수계 잉크를 사용하는 화상 형성 방법을 제공한다. [1] 안료, 수불용성 폴리머, 유기 용매 (C), 및 물을 함유하는 수계 잉크로서, 유기 용매 (C) 가, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (DEGPE) 와, 1-옥탄올/물 분배계수가 DEGPE 보다 작은 값의 유기 용매 (c2) 를 함유하고, 안료와, 수불용성 폴리머와, DEGPE 의 합계 함유량이 5.0 질량% 이상이고, 안료와 수불용성 폴리머의 합계 함유율과, DEGPE 의 함유율을 곱한 값이 10 ~ 300 인, 잉크젯 기록용 수계 잉크, 및 [2] 상기 수계 잉크를 충전한 용기를, 잉크 비상 수단을 갖는 잉크젯 기록 장치에 장착하고, 순수와의 접촉 시간 100 m초에 있어서의 흡수량이 0 ~ 10 g/m² 인 기록 매체에, 잉크를 비상시켜 인자하는 화상 형성 방법이다.

명세서

청구범위

청구항 1

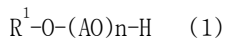
안료 (A) 를 함유하는 수불용성 폴리머 (B) 입자, 유기 용매 (C), 및 물을 함유하는 잉크젯 기록용 수계 잉크로서,

유기 용매 (C) 가, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 과, 1-옥탄올/물 분배계수가 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 보다 작은 값의 유기 용매 (c2) 를 함유하고,

안료 (A) 와, 수불용성 폴리머 (B) 와, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 의 합계 함유량이 5.0 질량% 이상이고,

안료 (A) 와 수불용성 폴리머 (B) 의 합계 함유율 (질량%) 과, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 의 함유율 (질량%) 을 곱한 값이, 10 이상, 300 이하이고,

유기 용매 (c2) 가, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 화합물, 및 함질소 복소 고리 화합물로부터 선택되는 1 종 이상인 잉크젯 기록용 수계 잉크:



[식 중, R^1 은 수소 원자, 메틸기, 또는 에틸기를 나타내고, AO 는 탄소수 2 또는 3 의 알킬렌옥시기를 나타내고, n 은 AO 의 평균 부가 몰수를 나타내고, 1 이상, 10 이하이다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

안료 (A) 와 수불용성 폴리머 (B) 의 합계 함유율이, 0.5 질량% 이상, 12.0 질량% 이하인 잉크젯 기록용 수계 잉크.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 의 함유량이, 1.0 질량% 이상, 35.0 질량% 이하인 잉크젯 기록용 수계 잉크.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 유기 용매 (c2) 의 함유량이, 1.0 질량% 이상, 40.0 질량% 이하인 잉크젯 기록용 수계 잉크.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

안료 (A) 를 함유하는 수불용성 폴리머 (B) 입자, 안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 (B) 입자, 유기 용매 (C), 및 물을 함유하는 잉크젯 기록용 수계 잉크.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

안료 (A) 를 함유하는 수불용성 폴리머 (B) 입자의 수계 잉크 중의 평균 입경이, 40 nm 이상 150 nm 이하인 잉크젯 기록용 수계 잉크.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 (B) 입자의 수계 잉크 중의 평균 입경이, 10 nm 이상 300 nm 이하인 잉크젯 기록용 수계 잉크.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

유기 용매 (c2) 의 비점이, 170 °C 이상인 잉크젯 기록용 수계 잉크.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

안료 (A) 의 수계 잉크 중의 함유량이, 1.0 질량% 이상 15.0 질량% 이하인 잉크젯 기록용 수계 잉크.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

수불용성 폴리머 (B) 의 수계 잉크 중의 함유량이, 0.5 질량% 이상 6.0 질량% 이하인 잉크젯 기록용 수계 잉크.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

안료 (A) 에 대한 수불용성 폴리머 (B) 의 질량비 [안료 (A)/수불용성 폴리머 (B)] 가, 100/300 이상 100/25 이하인 잉크젯 기록용 수계 잉크.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

수계 잉크 중의 유기 용매 (C) 의 함유량이, 5.0 질량% 이상 70.0 질량% 이하인 잉크젯 기록용 수계 잉크.

청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

수불용성 폴리머 (B) 가 (b-1) 이온성 모노머 유래의 구성 단위와 (b-2) 소수성 모노머 유래의 구성 단위를 갖는 비닐계 폴리머인 잉크젯 기록용 수계 잉크.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 수계 잉크를 충전한 용기를, 잉크 비상(飛翔) 수단을 갖는 잉크젯 기록 장치에 장착하고, 순수와의 접촉 시간 100 m초에 있어서의 흡수량이 0 g/m² 이상 10 g/m² 이하인 기록 매체에, 잉크를 비상시켜 인자하는 화상 형성 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 잉크젯 기록용 수계 잉크, 및 그 수계 잉크를 사용하는 화상 형성 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 잉크젯 기록 방식은 매우 미세한 노즐로부터 잉크 액적을 기록 매체에 직접 토출하고, 부착시켜, 문자나 화상을 얻는 기록 방식이다. 이 방식은, 풀컬러화가 용이하고, 또한 저렴하며, 기록 매체로서 보통지가 사용 가능하고, 피인자물에 대해 비접촉이라는 수많은 이점이 있기 때문에 보급이 현저하다.
- [0003] 최근에는, 인쇄물에 내후성이나 내수성을 부여하기 위해서, 착색제로서 안료를 사용하는 잉크가 널리 사용되고 있다.
- [0004] 또 한편, 오프셋 코트지와 같은 저흡액성의 코트지, 또는 폴리염화비닐 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리에스테르 수지 등의 비흡액성 수지의 필름을 사용한 상업 인쇄용 기록 매체에 대한 인쇄가 요구되고 있다.
- [0005] 이들 저흡수성, 비흡수성 기록 매체 상에 잉크젯 기록 방법으로 인자를 실시한 경우, 액체 성분의 흡수가 느리거나, 또는 흡수되지 않기 때문에 건조에 시간이 걸리고, 화상을 형성했을 때의 속건 정착성이나 화상 균일성이 열등한 것이 알려져 있다.
- [0006] 일본 공개특허공보 2013-107951호에는, 적어도 물, 용제, 안료를 포함하는, 마젠타 잉크와, 시안 잉크와, 옐로우 잉크와, 블랙 잉크로 이루어지고, 각각의 잉크가 특정 안료를 포함하는 수성 안료 잉크 세트가 개시되어 있고, 오프셋 인쇄용 상질지에 있어서의 뒤배임의 억제에 우수하고, 코트지에 있어서의 색불균일의 억제가 우수하다고 기재되어 있다.
- [0007] 일본 공개특허공보 2003-82264호에는, 카본 블랙 및/또는 유기 안료, 글리세린, 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르, 그리고 특정 글리콜계 에테르를 함유하는 잉크젯용 수성 안료 잉크가 개시되어 있고, 잉크 중의 수분이 완전히 증발해도 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르와 안료 성분 및 글리세린이 분리되지 않고, 응집물도 발생하지 않으며, 잉크젯 인쇄해도 분사가 양호해, 잉크젯 헤드의 선단부에서 눈막힘되지 않는다고 기재되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 다음의 [1] 및 [2] 에 관한 것이다.
- [0009] [1] 안료 (A), 수불용성 폴리머 (B), 유기 용매 (C), 및 물을 함유하는 잉크젯 기록용 수계 잉크로서,
- [0010] 유기 용매 (C) 가 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 과, 1-옥탄올/물 분배계수가 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 보다 작은 값의 유기 용매 (c2) 를 함유하고,
- [0011] 안료 (A) 와, 수불용성 폴리머 (B) 와, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 의 합계 함유량이 5.0 질량% 이상이고,
- [0012] 안료 (A) 와 수불용성 폴리머 (B) 의 합계 함유율 (질량%) 과, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 의 함유율 (질량%) 을 곱한 값이, 10 이상, 300 이하인, 잉크젯 기록용 수계 잉크.
- [0013] [2] 상기 [1] 의 수계 잉크를 충전한 용기를, 잉크 비상 수단을 갖는 잉크젯 기록 장치에 장착하고, 순수와의 접촉 시간 100 m초에 있어서의 흡수량이 0 g/m² 이상 10 g/m² 이하인 기록 매체에, 잉크를 비상시켜 인자하는 화상 형성 방법.

과제의 해결 수단

- [0014] 일본 공개특허공보 2013-107951호의 기술에서는, 잉크젯 기록 헤드로부터의 토출 안정성 및 잉크의 보존 안정성이 충분하지 않고, 일본 공개특허공보 2003-82264호의 기술에서는, 잉크 중에 안료 분산용 폴리머를 배합하면, 토출 안정성이 불충분하다는 문제가 있다.
- [0015] 본 발명은 수계 잉크의 토출 안정성 및 보존 안정성이 우수하고, 특히 저흡수성 기록 매체에 화상을 형성했을 때의 속건 정착성 및 화상 균일성이 우수한 잉크젯 기록용 수계 잉크, 및 그 수계 잉크를 사용하는 화상 형성 방법에 관한 것이다.
- [0016] 또한, 본 발명에 있어서, 「저흡수성」이란, 저흡수성, 비흡수성을 포함하는 개념이다.
- [0017] 본 발명자들은 안료, 수불용성 폴리머, 유기 용매, 및 물을 함유하는 수계 잉크에 있어서, 보습제로서의 유기

용매에 주목하고, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르와, 1-옥탄올/물 분배계수가 그것보다 작은 유기 용매 (c2)를 병용하고, 그 배합량을 조정함으로써, 토출 안정성 및 보존 안정성이 우수하고, 특히 저흡수성 기록 매체에 화상을 형성했을 때의 속건 정착성 및 화상 균일성이 우수한 것이 되는 것을 알아냈다.

[0018] 즉, 본 발명은, 다음의 [1] 및 [2]에 관한 것이다.

[0019] [1] 안료 (A), 수불용성 폴리머 (B), 유기 용매 (C), 및 물을 함유하는 잉크젯 기록용 수계 잉크로서,

[0020] 유기 용매 (C)가, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1)과, 1-옥탄올/물 분배계수가 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1)보다 작은 값의 유기 용매 (c2)를 함유하고,

[0021] 안료 (A)와, 수불용성 폴리머 (B)와, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1)의 합계 함유량이 5.0 질량% 이상이고,

[0022] 안료 (A)와 수불용성 폴리머 (B)의 합계 함유율 (질량%)과, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1)의 함유율 (질량%)을 곱한 값이, 10 이상, 300 이하인, 잉크젯 기록용 수계 잉크.

[0023] [2] 상기 [1]의 수계 잉크를 충전한 용기를, 잉크 비상 수단을 갖는 잉크젯 기록 장치에 장착하고, 순수와의 접촉 시간 100 m초에 있어서의 흡수량이 0 g/m² 이상 10 g/m² 이하인 기록 매체에, 잉크를 비상시켜 인자하는 화상 형성 방법.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 의하면, 수계 잉크의 토출 안정성 및 보존 안정성이 우수하고, 특히 저흡수성 기록 매체에 화상을 형성했을 때의 속건 정착성 및 화상 균일성이 우수한 잉크젯 기록용 수계 잉크, 및 그 수계 잉크를 사용하는 화상 형성 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] [잉크젯 기록용 수계 잉크]

[0026] 본 발명의 잉크젯 기록용 수계 잉크는, 안료 (A), 수불용성 폴리머 (B), 유기 용매 (C), 및 물을 함유하는 잉크젯 기록용 수계 잉크로서,

[0027] 유기 용매 (C)가, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1)과, 1-옥탄올/물 분배계수가 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1)보다 작은 값의 유기 용매 (c2)를 함유하고,

[0028] 안료 (A)와, 수불용성 폴리머 (B)와, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1)의 합계 함유량이 5.0 질량% 이상이고,

[0029] 안료 (A)와 수불용성 폴리머 (B)의 합계 함유율 (질량%)과, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1)의 함유율 (질량%)을 곱한 값이, 10 이상, 300 이하인 것을 특징으로 한다.

[0030] 본 발명의 잉크젯 기록용 수계 잉크는, 수계 잉크의 토출 안정성 및 보존 안정성이 우수하고, 저흡수성 기록 매체에 화상을 형성했을 때의 속건 정착성 및 화상 균일성이 우수한 효과를 발휘한다. 그 이유는 확실하지 않지만, 이하와 같이 생각된다.

[0031] 잉크젯 인쇄 후의 잉크젯 기록 헤드 내에 잔류한 수계 잉크는, 수분의 증발에 의해 안료나 분산제인 폴리머가 농축된다. 본 발명의 수계 잉크 중에 포함되는 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1)(이하, 「DEGPE」라고도 한다)은, 안료 (A)나 수불용성 폴리머 (B)와의 상호작용이 작기 때문에, 안료 (A)표면에 존재하는 정전 반발을 담당하는 양이온-음이온 간의 카운터 이온 쿨롱력이 강해지는 것에 의해 안료 표면 전위의 저하에 의한 안료 (A)의 응집을 억제하고, 나아가서는 수불용성 폴리머 (B)의 팽윤에 의한 체적 분율 상승으로부터 생기는 증점을 억제하고, 또 DEGPE 자체의 점도가 낮기 때문에, 수계 잉크의 점도 증대를 억제한다고 생각된다. 그리고, 1-옥탄올/물 분배계수가 DEGPE보다 작은 유기 용매 (c2)를 첨가함으로써, 안료 (A)나 수불용성 폴리머 (B)를 보다 안정적으로 수계 잉크 중에 존재시킬 수 있어, 수계 잉크의 증점에 의한 토출 불량 및 보존 안정성의 저하를 억제할 수 있다고 생각된다.

[0032] 또, 본 발명의 수계 잉크를 사용하여 기록 매체에 인자했을 때, 특히 저흡수성 기록 매체에 인자했을 때에는, 수불용성 폴리머 (B)에 의해 안료 (A)가 분산되어 도트 직경이 커지는 한편으로, 유기 용매 (C)에 포함되는 DEGPE의 비점이 비교적 낮기 때문에, 수계 잉크의 건조성이 우수하고, 번짐 등이 없는 균일성이 우수한 화상이

얻어진다고 생각된다.

[0033] 또, 본 발명에 있어서는, 수계 잉크 중에 포함되는 고형분인, 안료 (A) 및 수불용성 폴리머 (B) 와, DEGPE 의 함계량을 5 질량% 이상으로 하고, 안료 (A) 와 그 폴리머 (B) 의 함계 함유율 (질량%) 과, DEGPE 의 함유율 (질량%) 을 곱한 값을 10 이상, 300 이하로 하고 있다. 이것은, 안료 (A) 와 그 폴리머 (B) 의 함계량이 지나치게 많은 경우에는, 안료 (A) 와 그 폴리머 (B) 의 상호작용이 강해져 응집이 생기고, DEGPE 가 지나치게 많은 경우에는, DEGPE 와 안료 (A) 와 그 폴리머 (B) 의 상호작용이 커지고, 수계 잉크의 안정성이 저하한다고 생각되기 때문이다. 또, 일반적으로 수계 잉크와 같은 입자 분산계의 점도는 점도식, $\eta = \eta_0 + a\eta_0\phi$ 로 나타내고, η_0 은 DEGPE 의 양, ϕ 는 안료 (A) 및 수불용성 폴리머 (B) 에서 기인한다. 그리고, η_0 과 ϕ 의 곱이 지배적으로 되기 때문에, 안료 (A) 와 그 폴리머 (B) 의 함계 함유율 (질량%) 과, DEGPE 의 함유율 (질량%) 을 곱한 값의 특정 범위에서, 토출 불량 및 보존 안정성의 저하를 억제할 수 있다고 생각된다.

[0034] <잉크젯 기록용 수계 잉크>

[0035] 본 발명의 잉크젯 기록용 수계 잉크 (이하, 간단히 「수계 잉크」, 「잉크」라고도 한다) 는, 안료 (A), 수불용성 폴리머 (B), 유기 용매 (C), 및 물을 함유한다.

[0036] 본 발명의 수계 잉크는, 안료 (A), 수불용성 폴리머 (B), 유기 용매 (C), 및 물을 혼합하고, 교반함으로써 얻을 수 있지만, 다음의 방법 (I) 및 (II) 에 의해 제조하는 것이 바람직하다.

[0037] 방법 (I) : 안료 (A) 를 함유하는 수불용성 폴리머 (B) 입자의 수분산체, 물, 유기 용매 (C), 및 필요에 따라 계면활성제 등을 혼합하고, 교반함으로써 얻는 방법.

[0038] 방법 (II) : 안료 (A) 를 함유하는 수불용성 폴리머 (B) 입자의 수분산체, 안료 (A) 를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 (B) 입자의 수분산체, 물, 유기 용매 (C), 및 필요에 따라 계면활성제 등을 혼합하고, 교반함으로써 얻는 방법.

[0039] 또한, 「수계」란, 잉크에 함유되는 매체 중에서, 물이 최대 비율을 차지하고 있는 것을 의미한다.

[0040] <안료 (A)>

[0041] 본 발명의 수계 잉크는, 인자물의 내수성, 내후성을 향상시키는 관점에서, 착색제로서 안료 (A) 를 사용한다.

[0042] 안료 (A) 는, 무기 안료 및 유기 안료 중 어느 것라도 된다. 또, 필요에 따라, 그것들과 체질 안료를 병용할 수도 있다.

[0043] 무기 안료로는, 예를 들어 카본 블랙, 금속 산화물 등을 들 수 있고, 특히 흑색 잉크에 있어서는 카본 블랙이 바람직하다. 카본 블랙으로는, 퍼네이스 블랙, 서멀 램프 블랙, 아세틸렌 블랙, 채널 블랙 등을 들 수 있다.

[0044] 유기 안료의 구체예로는, 아조 안료, 디아조 안료, 프탈로시아닌 안료, 퀴나크리돈 안료, 이소인돌리논 안료, 디옥사진 안료, 페릴렌 안료, 페리논 안료, 티오 인디고 안료, 안트라퀴논 안료, 퀴노프탈론 안료 등을 들 수 있다.

[0045] 색상은 특별히 한정되지 않고, 옐로우, 마젠타, 시안, 블루, 레드, 오렌지, 그린 등의 유채색 안료를 어느 것이나 사용할 수 있다.

[0046] 바람직한 유기 안료의 구체예로는, C. I. 피그먼트 옐로우, C. I. 피그먼트 레드, C. I. 피그먼트 오렌지, C. I. 피그먼트 바이올렛, C. I. 피그먼트 블루, 및 C. I. 피그먼트 그린으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 각 품번 제품을 들 수 있다.

[0047] 안료 (A) 는, 수계 잉크 중에, 자기 분산형 안료, 수불용성 폴리머 (B) 로 분산된 안료, 또는 안료를 함유하는 수불용성 폴리머 (B) 입자 (상기 방법 (I) 및 (II) 참조) 로서 함유된다.

[0048] 수계 잉크의 저흡수성 기록 매체에 대한 속건 정착성 및 화상 균일성을 향상시키는 관점에서, 안료 (A) 를 함유하는 수불용성 폴리머 (B) 입자 (이하, 「안료 함유 폴리머 입자」라고도 한다) 로서 함유되는 것이 바람직하다.

[0049] <수불용성 폴리머 (B)>

[0050] 수불용성 폴리머 (B)(이하, 「(B) 성분」이라고도 한다) 는, 안료 분산 작용을 발현하는 안료 분산제로서의 기

능과, 기록 매체에 대한 정착제로서의 기능을 갖는다. 수불용성 폴리머 (B) 의 잉크 중에서의 존재 형태는, 안료에 흡착하고 있는 상태, 안료를 함유하고 있는 안료 내포 (캡슐) 상태, 및 안료를 흡착하고 있지 않은 형태가 있다. 안료의 분산 안정성의 관점에서, 본 발명에 있어서는 적어도 안료 함유 폴리머 입자의 형태가 필요하고, 안료를 함유하고 있는 안료 내포 상태가 바람직하다.

[0051] 한편, 안료 (A) 를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 (B) 입자는, 기록 매체에 대한 정착제로서의 기능을 가져, 그 입자가 존재하는 것이 바람직하다.

[0052] 수불용성 폴리머 (B) 는, 안료를 함유하는 수불용성 폴리머 (B) 입자의 수불용성 폴리머 (B) 와, 안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 (B) 입자의 수불용성 폴리머 (B) 양방을 의미한다.

[0053] 수불용성 폴리머 (B) 의 「수불용성」이란, 105 ℃ 에서 2 시간 건조시키고, 항량에 도달한 폴리머를 25 ℃ 의 물 100 g 에 용해시켰을 때에, 그 용해량이 10 g 이하인 것을 의미하고, 그 용해량은 바람직하게는 5 g 이하, 보다 바람직하게는 1 g 이하이다. 수불용성 폴리머 (B) 가 아니온성 폴리머인 경우, 그 용해량은, 폴리머의 아니온성기를 수산화나트륨으로 100 % 중화시켰을 때의 용해량이다. 수불용성 폴리머 (B) 가 카티온성 폴리머인 경우, 그 용해량은, 폴리머의 카티온성기를 염산으로 100 % 중화시켰을 때의 용해량이다.

[0054] 사용되는 폴리머로는, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 비닐계 폴리머 등을 들 수 있지만, 수계 잉크의 보존 안정성을 향상시키는 관점에서, 비닐 단량체 (비닐 화합물, 비닐리덴 화합물, 비닐렌 화합물) 의 부가 중합에 의해 얻어지는 비닐계 폴리머가 바람직하다.

[0055] 비닐계 폴리머로는, (b-1) 이온성 모노머 (이하 「(b-1) 성분」이라고도 한다) 와, (b-2) 소수성 모노머 (이하 「(b-2) 성분」이라고도 한다) 를 포함하는 모노머 혼합물 (이하, 간단히 「모노머 혼합물」이라고도 한다) 을 공중합시켜 이루어지는 비닐계 폴리머가 바람직하다. 이 비닐계 폴리머는, (b-1) 성분 유래의 구성 단위와 (b-2) 성분 유래의 구성 단위를 갖는다. 그 중에서도, 추가로 (b-3) 매크로모노머 (이하 「(b-3) 성분」이라고도 한다) 유래의 구성 단위를 함유하는 것이 바람직하다.

[0056] [(b-1) 이온성 모노머]

[0057] (b-1) 이온성 모노머는, 안료 함유 폴리머 입자의 잉크 중에 있어서의 분산 안정성을 향상시키는 관점에서, 수불용성 폴리머 (B) 의 모노머 성분으로서 사용되는 것이 바람직하다. 이온성 모노머로는, 아니온성 모노머 및 카티온성 모노머를 들 수 있고, 아니온성 모노머가 바람직하다.

[0058] 아니온성 모노머로는, 카르복실산 모노머, 술폰산 모노머, 인산 모노머 등을 들 수 있다.

[0059] 카르복실산 모노머로는, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 2-메타크릴로일옥시메틸숙신산 등을 들 수 있다.

[0060] 상기 아니온성 모노머 중에서는, 안료 함유 폴리머 입자의 잉크 중에 있어서의 분산 안정성을 향상시키는 관점에서, 카르복실산 모노머가 바람직하고, 아크릴산 및 메타크릴산이 보다 바람직하다.

[0061] 카티온성 모노머로는, N,N-디메틸아미노에틸메타크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸아크릴아미드 등을 들 수 있다.

[0062] [(b-2) 소수성 모노머]

[0063] (b-2) 소수성 모노머는, 안료 함유 폴리머 입자의 잉크 중에 있어서의 분산 안정성을 향상시키는 관점에서, 수불용성 폴리머 (B) 의 모노머 성분으로서 사용되는 것이 바람직하다. 소수성 모노머로는, 알킬(메트)아크릴레이트, 방향족기 함유 모노머 등을 들 수 있다.

[0064] 알킬(메트)아크릴레이트로는, 탄소수 1 ~ 22, 바람직하게는 탄소수 6 ~ 18 의 알킬기를 갖는 것이 바람직하고, 예를 들어 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, (이소)프로필(메트)아크릴레이트, (이소 또는 터셔리)부틸(메트)아크릴레이트, (이소)아밀(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, (이소)옥틸(메트)아크릴레이트, (이소)데실(메트)아크릴레이트, (이소)도데실(메트)아크릴레이트, (이소)스테아릴(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0065] 또한, 「(이소 또는 터셔리)」 및 「(이소)」는, 이들 기가 존재하는 경우와 존재하지 않는 경우의 쌍방을 의미하고, 이들 기가 존재하지 않는 경우에는, 노르말을 나타낸다. 또, 「(메트)아크릴레이트」는, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 나타낸다.

- [0066] 방향족기 함유 모노머로는, 헤테로 원자를 포함하는 치환기를 가지고 있어도 되는, 탄소수 6 ~ 22 의 방향족기를 갖는 비닐 모노머가 바람직하고, 스티렌계 모노머, 방향족기 함유 (메트)아크릴레이트가 보다 바람직하다.
- [0067] 스티렌계 모노머로는 스티렌, 2-메틸스티렌, 및 디비닐벤젠이 바람직하고, 스티렌이 보다 바람직하다.
- [0068] 또, 방향족기 함유 (메트)아크릴레이트로는, 벤질(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트 등이 바람직하고, 벤질(메트)아크릴레이트가 보다 바람직하다.
- [0069] (b-2) 소수성 모노머는, 상기 모노머 2 종류 이상을 사용해도 되고, 스티렌계 모노머와 방향족기 함유 (메트)아크릴레이트를 병용해도 된다.
- [0070] [(b-3) 매크로모노머]
- [0071] (b-3) 매크로모노머는, 편말단에 중합성 관능기를 갖는 수평균 분자량 500 이상 100,000 이하의 화합물이고, 안료 함유 폴리머 입자의 잉크 중에 있어서의 분산 안정성을 향상시키는 관점에서, 수불용성 폴리머 (B) 의 모노머 성분으로서 사용되는 것이 바람직하다. 편말단에 존재하는 중합성 관능기로는, 아크릴로일옥시 기 또는 메타크릴로일옥시기가 바람직하고, 메타크릴로일옥시기가 보다 바람직하다.
- [0072] (b-3) 매크로모노머의 수평균 분자량은 1,000 이상 10,000 이하가 바람직하다. 또한, 수평균 분자량은, 용매로서 1 mmol/ℓ 의 도데실디메틸아민을 함유하는 클로로포름을 사용한 겔 침투 크로마토그래피법에 의해, 표준 물질로서 폴리스티렌을 사용하여 측정된다.
- [0073] (b-3) 매크로모노머로는, 안료 함유 폴리머 입자의 잉크 중에 있어서의 분산 안정성을 향상시키는 관점에서, 방향족기 함유 모노머계 매크로모노머 및 실리콘계 매크로모노머가 바람직하고, 방향족기 함유 모노머계 매크로모노머가 보다 바람직하다.
- [0074] 방향족기 함유 모노머계 매크로모노머를 구성하는 방향족기 함유 모노머로는, 상기 (b-2) 소수성 모노머에서 기재한 방향족기 함유 모노머를 들 수 있고, 스티렌 및 벤질(메트)아크릴레이트가 바람직하고, 스티렌이 보다 바람직하다.
- [0075] 스티렌계 매크로모노머의 구체예로는, AS-6(S), AN-6(S), HS-6(S) (동아 합성 주식회사의 상품명) 등을 들 수 있다.
- [0076] 실리콘계 매크로모노머로는, 편말단에 중합성 관능기를 갖는 오르가노폴리실록산 등을 들 수 있다.
- [0077] [(b-4) 논이온성 모노머]
- [0078] 수불용성 폴리머 (B) 에는, 안료 함유 폴리머 입자의 잉크 중에 있어서의 분산 안정성을 향상시키는 관점에서, 추가로 (b-4) 논이온성 모노머 (이하 「(b-4) 성분」이라고도 한다) 를 모노머 성분으로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0079] (b-4) 성분으로는, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜(n = 2 ~ 30, n 은 옥시알킬렌기의 평균 부가 물수를 나타낸다. 이하 동일)(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트(n = 2 ~ 30) 등의 폴리알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌 글리콜(n = 1 ~ 30)(메트)아크릴레이트 등의 알콕시폴리알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시(에틸렌글리콜 · 프로필렌글리콜 공중합)(n = 1 ~ 30, 그 중의 에틸렌글리콜 : n = 1 ~ 29)(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0080] 상업적으로 입수할 수 있는 (b-4) 성분의 구체예로는, 신나카무라 화학 공업 주식회사의 NK 에스테르 M-20G, 동 40G, 동 90G, 동 230G 등, 니치유 주식회사의 블럼퍼 PE-90, 동 200, 동 350, PME-100, 동 200, 동 400 등, PP-500, 동 800, 동 1000 등, AP-150, 동 400, 동 550 등, 50PEP-300, 50POEP-800B, 43PAPE-600B 등을 들 수 있다.
- [0081] 상기 (b-1) ~ (b-4) 성분은, 각각 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0082] (모노머 혼합물 중 또는 폴리머 중에 있어서의 각 성분 또는 구성 단위의 함유량)
- [0083] 수불용성 폴리머 (B) 제조 시에 있어서의, 상기 (b-1) ~ (b-4) 성분의 모노머 혼합물 중에 있어서의 함유량 (미중화량으로서의 함유량. 이하 동일) 또는 수불용성 폴리머 (B) 중에 있어서의 (b-1) ~ (b-4) 성분에서 유래하는 구성 단위의 함유량은, 안료 함유 폴리머 입자의 잉크 중에 있어서의 분산 안정성을 향상시키는 관점

에서, 다음과 같다.

- [0084] (b-1) 성분의 함유량은, 바람직하게는 3 질량% 이상, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상, 더 바람직하게는 7 질량% 이상이고, 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 30 질량%, 더 바람직하게는 20 질량% 이하이다.
- [0085] (b-2) 성분의 함유량은, 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상, 더 바람직하게는 20 질량% 이상이고, 바람직하게는 86 질량% 이하, 보다 바람직하게는 70 질량% 이하, 더 바람직하게는 50 질량% 이하이다.
- [0086] (b-3) 성분을 함유하는 경우, (b-3) 성분의 함유량은, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상, 더 바람직하게는 7 질량% 이상이고, 바람직하게는 25 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이하, 더 바람직하게는 18 질량% 이하이다.
- [0087] (b-4) 성분을 함유하는 경우, (b-4) 성분의 함유량은, 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상, 더 바람직하게는 20 질량% 이상이고, 60 질량% 이하, 보다 바람직하게는 55 질량% 이하, 더 바람직하게는 50 질량% 이하이다.
- [0088] 또, (b-3) 성분을 함유하는 경우, [(b-1) 성분/[(b-2) 성분 + (b-3) 성분]] 의 질량비는, 바람직하게는 0.01 ~ 1, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 0.60, 더 바람직하게는 0.10 ~ 0.40 이다.
- [0089] (수불용성 폴리머 (B) 의 제조)
- [0090] 상기 수불용성 폴리머 (B) 는, 모노머 혼합물을 공지된 중합법에 의해 공중합시킴으로써 제조된다. 중합법으로는 용액 중합법이 바람직하다.
- [0091] 용액 중합법에서 사용하는 용매에 제한은 없지만, 탄소수 1 ~ 3 의 지방족 알코올, 케톤류, 에테르류, 에스테르류 등의 극성 유기 용매가 바람직하고, 구체적으로는 메탄올, 에탄올, 아세톤, 메틸에틸케톤을 들 수 있고, 메틸에틸케톤이 바람직하다.
- [0092] 중합 시에는, 중합 개시제나 중합 연쇄 이동제를 사용할 수 있지만, 중합 개시제로는, 아조 화합물이 바람직하고, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 이 보다 바람직하다. 중합 연쇄 이동제로는, 메르캅탄류가 바람직하고, 2-메르캅토 에탄올이 보다 바람직하다.
- [0093] 바람직한 중합 조건은, 중합 개시제의 종류 등에 따라 상이하지만, 중합 온도는 50 ℃ 이상 90 ℃ 이하가 바람직하고, 중합 시간은 1 시간 이상 20 시간 이하인 것이 바람직하다. 또, 중합 분위기는, 질소 가스 분위기, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기인 것이 바람직하다.
- [0094] 중합 반응의 종료 후, 반응 용액으로부터 재침전, 용매 증류 제거 등의 공지된 방법에 의해, 생성한 폴리머를 분리할 수 있다. 또, 얻어진 폴리머는, 재침전, 막분리, 크로마토그래프법, 추출법 등에 의해, 미반응의 모노머 등을 제거할 수 있다.
- [0095] 수불용성 폴리머 (B) 는, 후술하는 안료 함유 폴리머 입자의 수분산체의 생산성을 향상시키는 관점에서, 중합 반응에 사용한 용제를 제거하지 않고, 함유하는 유기 용매를 후술하는 공정 I 에 사용하는 유기 용매로서 사용하기 위해, 그대로 폴리머 용액으로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0096] 수불용성 폴리머 (B) 용액의 고형분 농도는, 안료 함유 폴리머 입자의 수분산체의 생산성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 바람직하게는 40 질량% 이상이고, 또 바람직하게는 70 질량% 이하, 보다 바람직하게는 65 질량% 이하이다.
- [0097] 본 발명에서 사용되는 수불용성 폴리머 (B) 의 중량 평균 분자량은, 안료 함유 폴리머 입자의 잉크 중에 있어서의 분산 안정성을 향상시키는 관점, 및 수계 잉크의 저흡수성 기록 매체에 대한 정착 강도를 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 5,000 이상, 보다 바람직하게는 10,000 이상, 더 바람직하게는 20,000 이상이고, 바람직하게는 500,000 이하, 보다 바람직하게는 400,000 이하, 더 바람직하게는 300,000 이하, 더욱 바람직하게는 200,000 이하이다.
- [0098] 또한, 중량 평균 분자량의 측정은 실시예에 기재된 방법에 의해 실시할 수 있다.
- [0099] [안료 함유 폴리머 입자의 제조]

- [0100] 본 발명의 잉크젯 기록용 수계 잉크는, 안료 (A) 를 함유하는 수불용성 폴리머의 입자를 함유할 수 있다.
- [0101] 안료 (A) 를 함유하는 수불용성 폴리머 (B) 입자 (안료 함유 폴리머 입자) 는, 수분산체로서 하기 공정 I 및 공정 II 를 갖는 방법에 의해, 효율적으로 제조할 수 있다.
- [0102] 공정 I : 수불용성 폴리머 (B), 유기 용매, 안료 (A), 및 물을 함유하는 혼합물 (이하, 「안료 혼합물」이라고도 한다) 을 분산 처리해, 안료 함유 폴리머 입자의 분산체를 얻는 공정
- [0103] 공정 II : 공정 I 에서 얻어진 분산체로부터 상기 유기 용매를 제거해, 안료 함유 폴리머 입자의 수분산체 (이하, 「안료 수분산체」라고도 한다) 를 얻는 공정
- [0104] 또, 임의의 공정이지만, 추가로 공정 III 을 실시해도 된다.
- [0105] 공정 III : 공정 II 에서 얻어진 수분산체와 가교제를 혼합하고, 가교 처리해 수분산체를 얻는 공정
- [0106] (공정 I)
- [0107] 공정 I 에서는, 먼저 수불용성 폴리머 (B) 를 유기 용매에 용해시키고, 다음으로 안료 (A), 물, 및 필요에 따라 중화제, 계면활성제 등을, 얻어진 유기 용매 용액에 첨가하고 혼합해, 수중유형의 분산체를 얻는 방법이 바람직하다. 수불용성 폴리머 (B) 의 유기 용매 용액에 첨가하는 순서에 제한은 없지만, 물, 중화제, 안료 (A) 의 순서로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0108] 수불용성 폴리머 (B) 를 용해시키는 유기 용매에 제한은 없지만, 탄소수 1 ~ 3 의 지방족 알코올, 케톤류, 에테르류, 에스테르류 등이 바람직하고, 안료 (A) 에 대한 젖음성, 수불용성 폴리머 (B) 의 용해성, 및 수불용성 폴리머 (B) 의 안료 (A) 에 대한 흡착성을 향상시키는 관점에서, 탄소수 4 이상 8 이하의 케톤이 보다 바람직하고, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤이 더 바람직하며, 메틸에틸케톤이 보다 더 바람직하다.
- [0109] 수불용성 폴리머 (B) 를 용액 중합법으로 합성한 경우에는, 중합에서 사용한 용매를 그대로 사용해도 된다.
- [0110] (중화)
- [0111] 수불용성 폴리머 (B) 가 아니온성 폴리머인 경우, 중화제를 사용하여 수불용성 폴리머 (B) 중의 아니온성기를 중화시켜도 된다. 중화제를 사용하는 경우, pH 가 7 이상 11 이하가 되도록 중화하는 것이 바람직하다.
- [0112] 중화제로는, 알칼리 금속의 수산화물, 암모니아, 유기 아민 등을 들 수 있다. 알칼리 금속의 수산화물로는, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화세슘을 들 수 있지만, 수산화나트륨이 바람직하다. 유기 아민으로는, 트리메틸아민, 에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 트리에탄올아민 등을 들 수 있다.
- [0113] 중화제는, 수계 잉크의 토출 안정성 및 보존 안정성을 향상시키는 관점에서, 알칼리 금속의 수산화물, 암모니아가 바람직하고, 수산화나트륨과 암모니아를 병용하는 것이 보다 바람직하다. 또, 그 수불용성 폴리머 (B) 를 미리 중화시켜 두어도 된다.
- [0114] 중화제는, 충분하고 또한 균일하게 중화를 촉진시키는 관점에서, 중화제 수용액으로서 사용하는 것이 바람직하다. 중화제 수용액의 농도는, 상기 관점에서, 3 질량% 이상이 바람직하고, 10 질량% 이상이 보다 바람직하며, 15 질량% 이상이 더 바람직하고, 또 30 질량% 이하가 바람직하고, 25 질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0115] 수불용성 폴리머 (B) 의 아니온성기의 중화도는, 안료 함유 폴리머 입자의 안료 수분산체 및 잉크 중에 있어서의 분산 안정성 및 보존 안정성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 30 몰% 이상, 보다 바람직하게는 40 몰% 이상, 더 바람직하게는 50 몰% 이상이고, 또 바람직하게는 300 몰% 이하, 보다 바람직하게는 200 몰% 이하, 더 바람직하게는 150 몰% 이하이다.
- [0116] 여기서 중화도란, 중화제의 몰당량을 수불용성 폴리머 (B) 의 아니온성기의 몰량으로 나눈 것이다.
- [0117] (안료 혼합물 중의 각 성분의 함유량)
- [0118] 공정 I 에 있어서의 안료 혼합물 중의 안료 (A) 의 함유량은, 안료 함유 폴리머 입자의 안료 수분산체 및 잉크 중에 있어서의 분산 안정성을 향상시키는 관점, 안료 수분산체의 생산성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 바람직하게는 12 질량% 이상, 더 바람직하게는 14 질량% 이상이고, 또 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는 25 질량% 이하, 더 바람직하게는 20 질량% 이하이다.
- [0119] 수불용성 폴리머 (B) 의 안료 혼합물 중의 함유량은, 안료 수분산체의 분산 안정성 및 잉크의 보존 안정성, 토출 안정성을 향상시키는 관점, 수계 잉크의 저흡수성 기록 매체에 대한 속건 정착성 및 화상 균일성을 향상시키

는 관점에서, 바람직하게는 2.0 질량% 이상, 보다 바람직하게는 4.0 질량% 이상, 더 바람직하게는 5.0 질량% 이상이고, 또 바람직하게는 15 질량% 이하, 보다 바람직하게는 12 질량% 이하, 더 바람직하게는 10 질량% 이하이다.

[0120] 유기 용매의 안료 혼합물 중의 함유량은, 안료 (A) 에 대한 젖음성 및 수불용성 폴리머 (B) 의 안료에 대한 흡착성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 바람직하게는 12 질량% 이상, 더 바람직하게는 15 질량% 이상이고, 또 바람직하게는 35 질량% 이하, 보다 바람직하게는 30 질량% 이하, 더 바람직하게는 25 질량% 이하이다.

[0121] 물의 안료 혼합물 중의 함유량은, 안료 수분산체의 분산 안정성을 향상시키는 관점 및 생산성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 40 질량% 이상, 보다 바람직하게는 45 질량% 이상, 더 바람직하게는 50 질량% 이상이고, 또 바람직하게는 75 질량% 이하, 보다 바람직하게는 70 질량% 이하, 더 바람직하게는 65 질량% 이하이다.

[0122] 수불용성 폴리머 (B) 에 대한 안료 (A) 의 안료 혼합물 중의 질량비 [(A)/(B)] 는, 안료 수분산체의 분산 안정성 및 잉크의 보존 안정성, 토출 안정성을 향상시키는 관점, 잉크의 저흡수성 기록 매체에 대한 속건 정착성 및 화상 균일성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 30/70 이상, 보다 바람직하게는 40/60 이상, 더 바람직하게는 50/50 이상이고, 그리고 바람직하게는 90/10 이하, 보다 바람직하게는 80/20 이하, 더 바람직하게는 70/30 이하이다.

[0123] (안료 혼합물의 분산 처리)

[0124] 공정 I 에 있어서는, 상기 안료 혼합물을 분산 처리해, 안료 함유 폴리머 입자의 분산체를 얻는다. 분산체를 얻는 분산 방법에 특별히 제한은 없다. 본분산만으로 안료 입자의 평균 입경을 원하는 입경이 될 때까지 미립화할 수도 있지만, 바람직하게는 안료 혼합물을 예비 분산시킨 후, 추가로 전단 응력을 가해 본분산을 실시해, 안료 입자의 평균 입경을 원하는 입경으로 하도록 제어하는 것이 바람직하다.

[0125] 공정 I 의 예비 분산에 있어서의 온도는, 바람직하게는 0 ℃ 이상이고, 또 바람직하게는 40 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 30 ℃ 이하, 더 바람직하게는 20 ℃ 이하이고, 분산 시간은 바람직하게는 0.5 시간 이상, 보다 바람직하게는 1 시간 이상이고, 또 바람직하게는 30 시간 이하, 보다 바람직하게는 10 시간 이하, 더 바람직하게는 5 시간 이하이다.

[0126] 안료 혼합물을 예비 분산시킬 때에는, 앵커 날개, 디스퍼 날개 등의 일반적으로 이용되고 있는 혼합 교반 장치를 사용할 수 있지만, 그 중에서도 고속 교반 혼합 장치가 바람직하다.

[0127] 본분산의 전단 응력을 부여하는 수단으로는, 예를 들어 롤 밀, 니더 등의 혼련기, 마이크로플루이디카이저 (Microfluidics 사 제조) 등의 고압 호모게나이저, 페인트 셰이커, 비즈밀 등의 미디어식 분산기를 들 수 있다. 시판되는 미디어식 분산기로는, 울트라 아펙스 밀 (코토부키 공업 주식회사 제조), 피코 밀 (아사다 철공 주식회사 제조) 등을 들 수 있다. 이들 장치는 복수를 조합할 수도 있다. 이들 중에서는, 안료를 소립자 직경화하는 관점에서, 고압 호모게나이저를 사용하는 것이 바람직하다.

[0128] 고압 호모게나이저를 사용하여 본분산을 실시하는 경우, 처리 압력이나 패스 횟수의 제어에 의해, 안료를 원하는 입경이 되도록 제어할 수 있다.

[0129] 처리 압력은, 생산성 및 경제성의 관점에서, 바람직하게는 60 MPa 이상, 보다 바람직하게는 100 MPa 이상, 더 바람직하게는 130 MPa 이상이고, 또 바람직하게는 200 MPa 이하, 보다 바람직하게는 180 MPa 이하이다.

[0130] 또, 패스 횟수는, 바람직하게는 3 이상, 보다 바람직하게는 10 이상이고, 또 바람직하게는 30 이하, 보다 바람직하게는 25 이하이다.

[0131] (공정 II)

[0132] 공정 II 에서는, 공정 I 에서 얻어진 분산체로부터, 공지된 방법으로 유기 용매를 제거함으로써, 안료 함유 폴리머 입자의 수분산체 (안료 수분산체) 를 얻을 수 있다. 얻어진 안료 수분산체 중의 유기 용매는 실질적으로 제거되어 있는 것이 바람직하지만, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한 잔존하고 있어도 된다. 잔류 유기 용매의 양은, 바람직하게는 0.1 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01 질량% 이하이다.

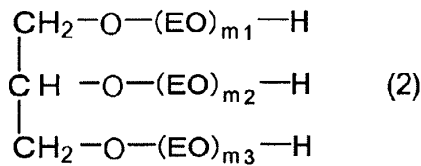
[0133] 또 필요에 따라, 유기 용매를 증류 제거하기 전에 분산체를 가열 교반 처리할 수도 있다.

- [0134] 얻어진 안료 수분산체는, 안료 (A) 를 함유하는 고체의 수불용성 폴리머 (B) 입자가 물을 주매체로 하는 매체 중에 분산되어 있는 것이다. 여기서, 안료 함유 폴리머 입자의 형태는 특별히 제한은 없고, 적어도 안료 (A) 와 수불용성 폴리머 (B) 에 의해 입자가 형성되어 있으면 된다. 예를 들어, 수불용성 폴리머 (B) 에 안료 (A) 가 내포된 입자 형태, 수불용성 폴리머 (B) 중에 안료 (A) 가 균일하게 분산된 입자 형태, 수불용성 폴리머 (B) 의 입자 표면에 안료 (A) 가 노출된 입자 형태 등이 포함되고, 이들의 혼합물도 포함된다.
- [0135] (공정 III)
- [0136] 공정 III 은, 임의의 공정이지만, 공정 II 에서 얻어진 수분산체와 가교제를 혼합하고, 가교 처리해 수분산체를 얻는 공정이다. 공정 III 을 실시하는 것이, 안료 수분산체 및 잉크의 보존 안정성의 관점에서 바람직하다.
- [0137] 여기서, 가교제는, 수불용성 폴리머 (B) 가 아니온성기를 갖는 아니온성 수불용성 폴리머인 경우에 있어서, 그 아니온성기와 반응하는 관능기를 갖는 화합물이 바람직하고, 그 관능기를 분자 중에 2 이상, 바람직하게는 2 ~ 6 갖는 화합물이 보다 바람직하다.
- [0138] 가교제의 적합예로는, 분자 중에 2 이상의 에폭시기를 갖는 화합물, 분자 중에 2 이상의 옥사졸린기를 갖는 화합물, 분자 중에 2 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 들 수 있고, 이들 중에서는, 분자 중에 2 이상의 에폭시기를 갖는 화합물이 바람직하고, 트리메틸올프로판폴리글리시딜에테르가 보다 바람직하다.
- [0139] 얻어진 안료 수분산체의 불휘발 성분 농도 (고형분 농도) 는, 안료 수분산체의 분산 안정성을 향상시키는 관점 및 수계 잉크의 조제를 용이하게 하는 관점에서, 바람직하게는 10 질량% 이상, 보다 바람직하게는 15 질량% 이상이고, 또 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는 25 질량% 이하이다.
- [0140] 안료 수분산체 중의 안료 함유 폴리머 입자의 평균 입경은, 조대 입자를 저감하고, 수계 잉크의 토출 안정성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 40 nm 이상, 보다 바람직하게는 60 nm 이상, 더 바람직하게는 75 nm 이상이고, 또 바람직하게는 150 nm 이하, 보다 바람직하게는 120 nm 이하, 더 바람직하게는 110 nm 이하이다.
- [0141] 또한, 안료 함유 폴리머 입자의 평균 입경은, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다.
- [0142] 또, 수계 잉크 중의 안료 함유 폴리머 입자의 평균 입경은, 안료 수분산체 중의 평균 입경과 동일하고, 바람직한 평균 입경의 양태는, 안료 수분산체 중의 평균 입경의 바람직한 양태와 동일하다.
- [0143] [안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 (B) 입자]
- [0144] 본 발명의 수계 잉크는, 잉크젯 기록 매체 (지면) 상에서의 건조성을 빠르게 하여, 저흡수성 기록 매체에 대한 속건 정착성, 화상 균일성, 및 수계 잉크의 보존 안정성 및 토출 안정성을 향상시키는 관점에서, 상기 방법 (II) 에 있어서는, 안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 (B) 입자를 함유한다.
- [0145] 안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 (B) 입자로는, 전술한 수불용성 폴리머 (B) 를 사용할 수 있다. 안료 (A) 를 함유하는 수불용성 폴리머 (B) 입자의 수불용성 폴리머와, 안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 (B) 입자의 수불용성 폴리머는 동일해도 되고 상이해도 된다. 그 형태로는, 수불용성 폴리머 입자를 연속상으로서의 수중에 분산시킨 분산액을 들 수 있고, 필요에 따라 계면활성제와 같은 분산제를 함유하고 있어도 된다. 수불용성 폴리머 입자는, 잉크 액적을 기록 매체에 정착시켜, 인자 농도, 광택도 및 내찰과성을 향상시키기 위한, 정착 에멀션으로서도 작용한다.
- [0146] 안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 (B) 입자는, 수계 잉크의 생산성을 향상시키는 관점에서, 그 수불용성 폴리머 (B) 입자를 포함하는 분산액으로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0147] 안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 (B) 입자를 함유하는 분산액 중의 수불용성 폴리머 (B) 입자의 함유량은, 수불용성 폴리머 (B) 입자의 분산 안정성, 잉크 배합 시의 편리성의 관점에서, 10 질량% 이상이 바람직하고, 20 질량% 이상이 보다 바람직하며, 30 질량% 이상이 더 바람직하고, 또 70 질량% 이하가 바람직하고, 60 질량% 이하가 보다 바람직하며, 55 질량% 이하가 더 바람직하다.
- [0148] 또, 안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 (B) 입자의 수계 잉크 중의 평균 입경은, 수계 잉크의 보존 안정성, 저흡수성 기록 매체에 대한 속건 정착성, 화상 균일성을 향상시키는 관점에서, 10 nm 이상이 바람직하고, 30 nm 이상이 보다 바람직하며, 50 nm 이상이 더 바람직하고, 또 300 nm 이하가 바람직하고, 150 nm 이하가 보다 바람직하며, 100 nm 이하가 더 바람직하다. 또한, 수불용성 폴리머 (B) 입자의 평균 입경은, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다.

- [0149] 안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 (B) 입자는, 전술한 바와 같이 합성한 것을 사용해도 되고, 시판품을 사용해도 된다. 시판되는 수불용성 폴리머 입자의 분산액으로는, 아크릴계 수지, 스티렌계 수지, 우레탄계 수지, 폴리에스테르계 수지, 스티렌아크릴계 수지, 부타디엔계 수지, 스티렌-부타디엔계 수지, 염화비닐계 수지, 아세트산비닐계 수지, 아크릴실리콘계 수지 등으로 이루어지는 입자의 분산액을 들 수 있지만, 상기 관점에서, 아크릴계 수지, 우레탄 수지, 스티렌-부타디엔 수지, 스티렌-아크릴 수지, 염화비닐계 수지로 이루어지는 입자의 분산액을 들 수 있다. 그 구체예로는, 「Neocryl A1127」(DSM NeoResins 사 제조, 아니온성 자기 가교 수계 아크릴 수지), 「존크릴 390」(BASF 재팬 주식회사 제조) 등의 아크릴 수지, 「WBR-2018」 「WBR-2000U」(대성 파인케미칼 주식회사 제조) 등의 우레탄 수지, 「SR-100」, 「SR102」(이상, 닛폰 에이 앤드 엘 주식회사 제조) 등의 스티렌-부타디엔 수지, 「존크릴 7100」, 「존크릴 734」, 「존크릴 538」(이상, BASF 재팬 주식회사 제조) 등의 스티렌-아크릴 수지 및 「비니블란 701」(닛신 화학 공업 주식회사 제조) 등의 염화비닐계 수지를 들 수 있다.
- [0150] <유기 용매 (C)>
- [0151] 본 발명의 수계 잉크는, 토출 안정성을 향상시키는 관점에서, 유기 용매 (C) 를 함유하고, 유기 용매 (C) 는, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 과, 1-옥탄올/물 분배계수가 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 보다 작은 값의 유기 용매 (c2) 를 함유한다.
- [0152] 여기서 「1-옥탄올/물 분배계수」는, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다.
- [0153] 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1, 비점 : 207 ℃) 의 1-옥탄올/물 분배계수는 0.04 이고, 유기 용매 (c2) 의 1-옥탄올/물 분배계수는 0.04 보다 작은 값을 갖는다.
- [0154] 또, 유기 용매 (c2) 의 비점은, 토출 안정성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 170 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 175 ℃ 이상, 더 바람직하게는 180 ℃ 이상, 보다 더 바람직하게는 185 ℃ 이상이다.
- [0155] 유기 용매 (c2) 는, 잉크의 토출 안정성을 향상시키는 관점에서, 1-옥탄올/물 분배계수가 0.04 보다 작은 값을 갖는, 하기 일반식 (1) 또는 일반식 (2) 로 나타내는 화합물, 및 함질소 복소 고리 화합물로부터 선택되는 1 종 이상인 것이 바람직하다.
- [0156] (일반식 (1) 로 나타내는 화합물)
- [0157] $R^1-O-(AO)_n-H$ (1)
- [0158] [식 중, R^1 은 수소 원자, 메틸기, 또는 에틸기를 나타내고, AO 는 탄소수 2 또는 3 의 알킬렌옥시기를 나타내고, n 은 AO 의 평균 부가 몰수를 나타내고, 1 이상, 10 이하이다.]
- [0159] 일반식 (1) 에 있어서, n 은 바람직하게는 8 이하, 보다 바람직하게는 5 이하, 더 바람직하게는 4 이하이다.
- [0160] 일반식 (1) 로 나타내는 화합물로는, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 모노에틸렌글리콜모노메틸에테르, 모노에틸렌글리콜모노에틸에테르, 모노프로필렌글리콜모노메틸에테르, 모노프로필렌글리콜모노에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 (EO 부가 몰수 = 2 ~ 10, 바람직하게는 2 ~ 4) 의 모노메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 (EO 부가 몰수 = 2 ~ 10, 바람직하게는 2 ~ 4) 의 모노에틸에테르, 폴리프로필렌글리콜 (EO 부가 몰수 = 2 ~ 10, 바람직하게는 2 ~ 4) 의 모노메틸에테르, 폴리프로필렌글리콜 (EO 부가 몰수 = 2 ~ 10, 바람직하게는 2 ~ 4) 의 모노에틸에테르 등을 들 수 있다.
- [0161] 이들 중에서도, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 모노에틸렌글리콜모노메틸에테르, 모노에틸렌글리콜모노에틸에테르, 모노프로필렌글리콜모노메틸에테르, 모노프로필렌글리콜모노에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 (EO 부가 몰수 = 2 ~ 4) 의 모노메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 (EO 부가 몰수 = 2 ~ 4) 의 모노에틸에테르, 폴리프로필렌글리콜 (EO 부가 몰수 = 2 ~ 4) 의 모노메틸에테르, 폴리프로필렌글리콜 (EO 부가 몰수 = 2 ~ 4) 의 모노에틸에테르로부터 선택되는 1 종 이상의 화합물이 바람직하고, 프로필렌글리콜(1-옥탄올/물 분배계수 : -0.95, 이하, 이 단락에 있어서의 분배계수는 동의이다. 비점 : 188 ℃), 디프로필렌글리콜 (분배계수 : -0.75, 비점 : 232 ℃), 디에틸렌글리콜 (분배계수 : -1.39, 비점 : 244 ℃), 트리에틸렌글리콜 (분배계수 : -1.45, 비점 : 285 ℃), 디에틸렌글리콜모노메틸에테르 (분배계수 : -0.85, 비점 : 194 ℃), 디에틸렌글리콜모노에틸에테르 (분배계수 : -0.31, 비점 : 202 ℃) 로부터 선택되는 1 종 이상의 화합물이 보다 바람직하다.

[0162] (일반식 (2) 로 나타내는 화합물)

[0163] [화학식 1]



[0164]

[0165] [식 중, EO 는 에틸렌옥시기를 나타내고, m_1, m_2, m_3 은 각각 EO 의 평균 부가 물수를 나타내고, $(m_1 + m_2 + m_3)$ 이 0 이상, 10 이하이다.]

[0166] 일반식 (2) 에 있어서, $(m_1 + m_2 + m_3)$ 은 바람직하게는 8 이하, 보다 바람직하게는 5 이하, 더 바람직하게는 4 이하이다.

[0167] 일반식 (2) 로 나타내는 화합물로는, 글리세린 (1-옥탄올/물 분배계수 : -1.5, 비점 : 290 ℃), 글리세린의 에틸옥사이드 부가물 (EO 부가 물수 = 1 ~ 10, 바람직하게는 1 ~ 8, 보다 바람직하게는 1 ~ 5, 더 바람직하게는 1 ~ 4) 을 들 수 있다.

[0168] (함질소 복소 고리 화합물)

[0169] 함질소 복소 고리 화합물로는, 2-피롤리돈 (1-옥탄올/물 분배계수 : -0.63, 비점 : 251 ℃) 등을 들 수 있다.

[0170] (수계 잉크 중의 각 성분의 함유량)

[0171] 안료 (A) 의 수계 잉크 중의 함유량은, 수계 잉크의 인자 농도를 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 1.0 질량% 이상, 보다 바람직하게는 2.0 질량% 이상, 더 바람직하게는 2.5 질량% 이상이다. 또, 안료 (A) 의 수계 잉크 중의 함유량은, 용매 휘발 시의 잉크 점도를 낮게 하고, 저흡수성 기록 매체에 대한 속건 정착성, 및 화상 균일성을 향상시키는 관점, 수계 잉크의 보존 안정성 및 토출 안정성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 15.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10.0 질량% 이하, 더 바람직하게 7.0 질량% 이하이다.

[0172] 수불용성 폴리머 (B) 의 수계 잉크 중의 함유량은, 수계 잉크의 보존 안정성, 토출 안정성 및 저흡수성 기록 매체에 대한 속건 정착성, 및 화상 균일성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.8 질량% 이상, 더 바람직하게는 1.0 질량% 이상이고, 또 바람직하게는 6.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 4.0 질량% 이하, 더 바람직하게는 3.0 질량% 이하이다.

[0173] 또한, 수불용성 폴리머 (B) 의 함유량은, 안료를 함유하는 수불용성 폴리머 (B) 입자의 수불용성 폴리머와, 안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 (B) 입자의 수불용성 폴리머의 합계량을 말한다.

[0174] 수계 잉크 중의, 안료 (A) 와 수불용성 폴리머 (B) 의 합계 함유율은, 바람직하게는 1.5 질량% 이상, 21.0 질량% 이하이다. (A) 성분과 (B) 성분의 합계 함유율은, 바람직하게는 2.3 질량% 이상, 보다 바람직하게는 2.5 질량% 이상, 더 바람직하게는 4.0 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 5.0 질량% 이상이고, 그리고 바람직하게는 14.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10.0 질량% 이하, 더 바람직하게는 9.0 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 8.0 질량% 이하이다.

[0175] 안료 (A) 에 대한 수불용성 폴리머 (B) 입자의 질량비 [안료 (A)/수불용성 폴리머 (B) 입자] 는, 저흡수성 기록 매체에 인자한 인자물의 건조성을 빠르게 하여, 속건 정착성, 화상 균일성, 및 인자 농도를 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 100/300 이상, 보다 바람직하게는 100/200 이상, 더 바람직하게는 100/150 이상이고, 또 바람직하게는 100/25 이하, 보다 바람직하게는 100/50 이하, 더 바람직하게는 100/70 이하이다.

[0176] 안료 함유 폴리머 입자의 수계 잉크 중의 함유량은, 수계 잉크의 인자 농도를 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 1.0 질량% 이상, 보다 바람직하게는 3.0 질량% 이상, 더 바람직하게는 4.0 질량% 이상이다. 또, 안료 함유 폴리머 입자의 함유량은, 용매 휘발 시의 잉크 점도를 낮게 해, 저흡수성 기록 매체에 대한 속건 정착성, 및 화상 균일성을 향상시키는 관점, 수계 잉크의 보존 안정성 및 토출 안정성을 향상시키는 관점에서, 수계 잉크 중, 바람직하게는 20.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10.0 질량% 이하, 더 바람직하게는 8.0 질량% 이하이다.

[0177] 수계 잉크 중의 유기 용매 (C) 의 함유량은, 잉크의 토출 안정성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 5.0 질

량% 이상, 보다 바람직하게는 10.0 질량% 이상, 더 바람직하게는 16.0 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 18.0 질량% 이상이고, 그리고 바람직하게는 70.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 60.0 질량% 이하, 더 바람직하게는 45.0 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 40.0 질량% 이하이다.

[0178] 유기 용매 (C) 중의, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 의 함유량은, 잉크의 점도 증대를 억제해, 토출 안정성, 보존 안정성, 속건 정착성, 및 화상 균일성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 1.0 질량% 이상, 보다 바람직하게는 3.0 질량% 이상, 더 바람직하게는 5.0 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 8.0 질량% 이상이고, 그리고 바람직하게는 35.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 32.0 질량% 이하, 더 바람직하게는 28.0 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 20.0 질량% 이하이다.

[0179] 유기 용매 (C) 중의, 상기 유기 용매 (c2) 의 함유량은, (c1) 성분을 안정적으로 존재시켜, 토출 안정성, 보존 안정성, 속건 정착성, 및 화상 균일성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 1.0 질량% 이상, 보다 바람직하게는 2.0 질량% 이상, 더 바람직하게는 5.0 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 8.0 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 10.0 질량% 이상이고, 그리고 바람직하게는 40.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 35.0 질량% 이하, 더 바람직하게는 30.0 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 25.0 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 20.0 질량% 이하이다.

[0180] 또, 유기 용매 (C) 중의, (c1) 과 (c2) 의 합계량은 바람직하게는 5.0 질량% 이상, 보다 바람직하게는 8.0 질량% 이상, 더 바람직하게는 10.0 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 11.0 질량% 이상이고, 그리고 바람직하게는 40.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 60.0 질량% 이하, 더 바람직하게는 40.0 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 30.0 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 25.0 질량% 이하이다.

[0181] 상기 유기 용매 (c1), (c2) 이외로 분류되는 유기 용매도 잉크의 점도 조정이나 보습성을 목적으로 잉크의 안정성이 저해되지 않는 한 함유할 수 있다.

[0182] 수계 잉크 중의, 안료 (A) 와, 수불용성 폴리머 (B) 와, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 의 합계 함유량 [(A) + (B) + (c1)] 은, 양자의 상호작용을 적당한 범위로 조정해 응집을 억제해, 토출 안정성, 보존 안정성, 속건 정착성, 및 화상 균일성을 향상시키는 관점에서, 5.0 질량% 이상이다. 안료 (A) 와 수불용성 폴리머 (B) 와 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 의 합계 함유량은, 바람직하게는 8.0 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10.0 질량% 이상, 더 바람직하게는 12.0 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 14.0 질량% 이상이고, 그리고 바람직하게는 45 질량% 이하, 보다 바람직하게는 42 질량% 이하, 더 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 35 질량% 이하이다.

[0183] 수계 잉크 중의, 안료 (A) 와 수불용성 폴리머 (B) 의 합계 함유율 (질량%) 과, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 의 함유율 (질량%) 을 곱한 값 $\{[(A) + (B)] \times (c1)\}$ 은, 토출 안정성, 보존 안정성, 속건 정착성, 및 화상 균일성을 향상시키는 관점에서, 10 이상, 300 이하이다. 상기 값은, 바람직하게는 15 이상, 보다 바람직하게는 20 이상, 더 바람직하게는 30 이상, 보다 더 바람직하게는 40 이상, 보다 더욱 바람직하게는 55 이상이고, 그리고 바람직하게는 290 이하, 보다 바람직하게는 250 이하, 더 바람직하게는 200 이하, 보다 더 바람직하게는 150 이하, 보다 더욱 바람직하게는 80 이하이다.

[0184] 물의 수계 잉크 중의 함유량은, 저흡수성 기록 매체에 대한 속건 정착성 및 화상 균일성을 향상시키는 관점, 및 수계 잉크의 보존 안정성을 향상시키는 관점에서, 20 질량% 이상이 바람직하고, 30 질량% 이상이 보다 바람직하며, 40 질량% 이상이 더 바람직하고, 그리고 수계 잉크의 토출 안정성을 향상시키는 관점에서, 70 질량% 이하가 바람직하고, 65 질량% 이하가 보다 바람직하며, 60 질량% 이하가 더 바람직하다.

[0185] (기타 성분)

[0186] 본 발명의 수계 잉크에는, 상기 (A) ~ (C) 외에, 통상 사용되는 보습제, 습윤제, 침투제, 분산제, 계면활성제, 점도 조정제, 소포제, 방부제, 방미제, 방청제 등의 각종 첨가제를 첨가할 수 있다. 예를 들어, 아세틸렌글리콜, 및 아세틸렌글리콜의 알킬렌옥시 (에틸렌옥시, 프로필렌옥시 등) 부가물 등의 유기 용제 등을 첨가할 수 있다.

[0187] (잉크 물성)

[0188] 수계 잉크의 32 ℃ 의 점도는, 수계 잉크의 토출 안정성을 향상시키는 관점에서, 2.0 mPa·s 이상이 바람직하고, 3.0 mPa·s 이상이 보다 바람직하며, 5.0 mPa·s 이상이 더 바람직하다. 또, 수계 잉크의 보존 안정성 및 토출 안정성을 향상시키는 관점에서, 12 mPa·s 이하가 바람직하고, 9.0 mPa·s 이하가 보다 바람직

하며, 7.0 mPa · s 이하가 더 바람직하다.

[0189] 또한, 32 °C 에 있어서의 잉크의 점도는, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다.

[0190] 수계 잉크의 pH 는, 수계 잉크의 보존 안정성 및 토출 안정성을 향상시키는 관점 및 저흡수성 기록 매체에 인자했을 때에, 도트 직경이 커지고, 인자 농도, 광택도, 내찰과성을 향상시키는 관점에서, 7.0 이상이 바람직하고, 8.0 이상이 보다 바람직하며, 8.5 이상이 더 바람직하다. 또, 부재 내성, 피부 자극성의 관점에서, pH 는 11.0 이하가 바람직하고, 10.0 이하가 보다 바람직하며, 9.5 이하가 더 바람직하다.

[0191] 또한, pH 는, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다.

[0192] [화상 형성 방법]

[0193] 본 발명의 화상 형성 방법은, 상기 잉크젯 기록용 수계 잉크를 충전한 용기를, 잉크 비상 수단을 갖는 잉크젯 기록 장치에 장착하고, 순수와의 접촉 시간 100 m초에 있어서의 흡수량이 0 g/m² 이상 10 g/m² 이하인 기록 매체에, 잉크를 비상시켜 인자해 화상을 형성하는 방법이다.

[0194] <잉크젯 기록 매체>

[0195] 본 발명의 화상 형성 방법에 사용되는 저흡수성 기록 매체는, 이하의 흡수량을 갖는다.

[0196] 잉크젯 기록 매체의 순수와의 접촉 시간 100 m초에 있어서의 흡수량은, 0 g/m² 이상 10 g/m² 이하이다. 또, 상기 흡수량은, 인자물의 건조성을 빠르게 하고, 정착 강도를 향상시키며, 색불균일을 억제하는 관점에서, 바람직하게는 1.0 g/m² 이상, 보다 바람직하게는 2.0 g/m² 이상, 더 바람직하게는 3.0 g/m² 이상, 더욱 바람직하게는 4.0 g/m² 이상이고, 인자물의 색불균일, 인자 농도 및 광택도를 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 8.0 g/m² 이하, 보다 바람직하게는 7.0 g/m² 이하, 더 바람직하게는 6.0 g/m² 이하, 더욱 바람직하게는 5.5 g/m² 이하이다. 또한, 잉크젯 기록 매체의 순수와의 접촉 시간 100 m초에 있어서의 흡수량은, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된다.

[0197] 기록 매체의 60° 광택도는, 인자물의 광택도 및 시인성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 5 이상, 보다 바람직하게는 20 이상, 더 바람직하게는 30 이상이고, 또 바람직하게는 200 이하이다. 60° 광택도는, 광택계 「HANDY GLOSSMETER」(닛폰 전색 공업 주식회사 제조, 품번: PG-1M)를 사용하여 측정할 수 있다.

[0198] 본 발명에 사용되는 잉크젯 기록 매체로는, 코트지 및 필름을 들 수 있다.

[0199] 코트지로는, 예를 들어 「OK 탐코트 플러스」(오지 제지 주식회사 제조, 평량 104.7 g/m², 60° 광택도 49.0, 접촉 시간 100 m초에 있어서의 흡수량 (이하의 흡수량은 동일) 4.9 g/m²), 다색 폼 글로스지 (오지 제지 주식회사 제조, 104.7 g/m², 60° 광택도 36.8, 흡수량 5.2 g/m²), UPM Finesse Gloss (UPM 사 제조, 115 g/m², 60° 광택도 27.0, 흡수량 3.1 g/m²), UPM Finesse Matt (UPM 사 제조, 115 g/m², 60° 광택도 5.6, 흡수량 4.4 g/m²), TerraPress Silk (Stora Enso 사 제조, 80 g/m², 60° 광택도 6.0, 흡수량 4.1 g/m²), LumiArt (Stora Enso 사 제조, 90 g/m², 60° 광택도 26.3) 등을 들 수 있다.

[0200] 필름으로는, 예를 들어 폴리에스테르 필름, 염화비닐 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리에틸렌 필름, 나일론 필름 등을 들 수 있다. 이들 필름은 필요에 따라 코로나 처리 등의 표면 처리를 실시하여 있어도 된다.

[0201] 일반적으로 입수할 수 있는 필름으로는, 예를 들어 루미러 T60 (토오레 주식회사 제조, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 두께 125 μm, 60° 광택도 189.1, 흡수량 2.3 g/m²), PVC80B P (린텍 주식회사 제조, 염화비닐, 60° 광택도 58.8, 흡수량 1.4 g/m²), 카이나스 KEE70CA (린텍 주식회사 제조, 폴리에틸렌), 유포SG90 PAT1 (린텍 주식회사 제조, 폴리프로필렌), 보닐 RX (교진 필름 & 케미컬즈 주식회사 제조, 나일론) 등을 들 수 있다.

[0202] 본 발명의 화상 형성 방법은, 잉크젯 기록 매체에 잉크를 비상시켜 인자해 화상을 형성한 후, 인자물을 건조시키는 공정을 가지고 있어도 된다.

[0203] 잉크 비상 수단으로는, 서멀식 또는 피에조식의 잉크젯 헤드를 사용하여 잉크를 비상시키는 방법이 있지만, 본 발명에 있어서는, 피에조식의 잉크젯 헤드를 사용하여 잉크를 비상시켜 인자하는 방법이 바람직하다.

[0204] 상기 서술한 실시형태에 관하여, 본 발명은 추가로 이하의 잉크젯 기록용 수계 잉크, 및 화상 형성 방법을 개시한다.

[0205] <1> 안료 (A), 수불용성 폴리머 (B), 유기 용매 (C), 및 물을 함유하는 잉크젯 기록용 수계 잉크로서,

- [0206] 유기 용매 (C) 가, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 과, 1-옥탄올/물 분배계수가 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 보다 작은 값의 유기 용매 (c2) 를 함유하고,
- [0207] 안료 (A) 와, 수불용성 폴리머 (B) 와, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 의 합계 함유량이 5.0 질량% 이상이고,
- [0208] 안료 (A) 와 수불용성 폴리머 (B) 의 합계 함유율 (질량%) 과, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 의 함유율 (질량%) 을 곱한 값이, 10 이상, 300 이하인, 잉크젯 기록용 수계 잉크.
- [0209] <2> 안료 (A) 를 함유하는 수불용성 폴리머 (B) 입자, 유기 용매 (C), 및 물을 함유하는, 상기 <1> 에 기재된 수계 잉크.
- [0210] <3> 안료 (A) 를 함유하는 수불용성 폴리머 (B) 입자 (안료 함유 폴리머 입자), 안료 (A) 를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 (B) 입자, 유기 용매 (C), 및 물을 함유하는, 상기 <1> 또는 <2> 에 기재된 수계 잉크.
- [0211] <4> 수불용성 폴리머 (B) 가, (b-1) 이온성 모노머 유래의 구성 단위와 (b-2) 소수성 모노머 유래의 구성 단위를 갖는 비닐계 폴리머인, 상기 <1> ~ <3> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.
- [0212] <5> (b-1) 이온성 모노머가, 바람직하게는 카르복실산 모노머, 보다 바람직하게는 아크릴산 또는 메타크릴산, 더 바람직하게는 메타크릴산인, 상기 <1> ~ <4> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.
- [0213] <6> (b-2) 소수성 모노머가, 바람직하게는 알킬(메트)아크릴레이트 또는 방향족기 함유 모노머, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 22, 바람직하게는 탄소수 6 ~ 18 의 알킬기를 갖는 알킬(메트)아크릴레이트, 스티렌계 모노머, 방향족기 함유 (메트)아크릴레이트로부터 선택되는 1 종 또는 2 종 이상이고, 더 바람직하게는 스티렌, 2-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 벤질(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트로부터 선택되는 1 종 또는 2 종 이상이며, 보다 더 바람직하게는 스티렌 및 벤질(메트)아크릴레이트로부터 선택되는 1 종 또는 2 종인, 상기 <1> ~ <5> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.
- [0214] <7> 수불용성 폴리머 (B) 가, 추가로 (b-3) 매크로모노머 유래의 구성 단위를 갖는, 상기 <1> ~ <6> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.
- [0215] <8> (b-3) 매크로모노머가, 바람직하게는 방향족기 함유 모노머계 매크로모노머 또는 실리콘계 매크로모노머이고, 보다 바람직하게는 방향족기 함유 모노머계 매크로모노머이며, 더 바람직하게는 스티렌 매크로모노머 또는 벤질(메트)아크릴레이트 매크로모노머이고, 보다 더 바람직하게는 스티렌 매크로모노머인, 상기 <7> 에 기재된 수계 잉크.
- [0216] <9> 수불용성 폴리머 (B) 가, 추가로 (b-4) 논이온성 모노머 유래의 구성 단위를 갖는, 상기 <1> ~ <8> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.
- [0217] <10> (b-4) 논이온성 모노머가, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜($n = 2 \sim 30$, n 은 옥시알킬렌기의 평균 부가 물수를 나타낸다. 이하 동일)(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트($n = 2 \sim 30$)로부터 선택되는 폴리알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트, 또는 메톡시폴리에틸렌글리콜($n = 1 \sim 30$)(메트)아크릴레이트로부터 선택되는 알콕시폴리알킬렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시(에틸렌글리콜 · 프로필렌글리콜 공중합)($n = 1 \sim 30$, 그 중의 에틸렌글리콜 : $n = 1 \sim 29$)(메트)아크릴레이트인, 상기 <9> 에 기재된 수계 잉크.
- [0218] <11> 수불용성 폴리머 (B) 제조 시에 있어서의, (b-1) ~ (b-4) 성분의 모노머 혼합물 중에 있어서의 모노머 (b-1) 의 함유량, 또는 수불용성 폴리머 (B) 중의 모노머 (b-1) 성분에서 유래하는 구성 단위의 함유량이, 바람직하게는 3 질량% 이상, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상, 더 바람직하게는 7 질량% 이상이고, 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 30 질량%, 더 바람직하게는 20 질량% 이하인, 상기 <9> 또는 <10> 에 기재된 수계 잉크.
- [0219] <12> 수불용성 폴리머 (B) 제조 시에 있어서의, (b-1) ~ (b-4) 성분의 모노머 혼합물 중에 있어서의 모노머 (b-2) 의 함유량, 또는 수불용성 폴리머 (B) 중의 모노머 (b-2) 성분에서 유래하는 구성 단위의 함유량이, 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상, 더 바람직하게는 20 질량% 이상이고, 바람직하게는 86 질량% 이하, 보다 바람직하게는 70 질량% 이하, 더 바람직하게는 50 질량% 이하인, 상기 <9> ~ <11> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.
- [0220] <13> 수불용성 폴리머 (B) 제조 시에 있어서의, (b-1) ~ (b-4) 성분의 모노머 혼합물 중에 있어서의 모노머

(b-3)의 함유량, 또는 수불용성 폴리머 (B) 중의 모노머 (b-3) 성분에서 유래하는 구성 단위의 함유량이, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상, 더 바람직하게는 7 질량% 이상이고, 바람직하게는 25 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이하, 더 바람직하게는 18 질량% 이하인, 상기 <9> ~ <12> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.

[0221] <14> 수불용성 폴리머 (B) 제조 시에 있어서의, (b-1) ~ (b-4) 성분의 모노머 혼합물 중에 있어서의 모노머 (b-4)의 함유량, 또는 수불용성 폴리머 (B) 중의 모노머 (b-4) 성분에서 유래하는 구성 단위의 함유량이, 바람직하게는 5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10 질량% 이상, 더 바람직하게는 20 질량% 이상이고, 60 질량% 이하, 보다 바람직하게는 55 질량% 이하, 더 바람직하게는 50 질량% 이하인, 상기 <9> ~ <13> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.

[0222] <15> [(b-1) 성분/[(b-2) 성분 + (b-3) 성분]]의 질량비가, 바람직하게는 0.01 ~ 1, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 0.60, 더 바람직하게는 0.10 ~ 0.40 인, 상기 <7> ~ <14> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.

[0223] <16> 수불용성 폴리머 (B)의 중량 평균 분자량이, 바람직하게는 5,000 이상, 보다 바람직하게는 10,000 이상, 더 바람직하게는 20,000 이고, 바람직하게는 500,000 이하, 보다 바람직하게는 400,000 이하, 더 바람직하게는 300,000 이하, 더 바람직하게는 200,000 인, 상기 <1> ~ <15> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.

[0224] <17> 안료 (A)를 함유하는 수불용성 폴리머 (B) 입자의 수계 잉크 중의 평균 입경이, 바람직하게는 40 nm 이상, 보다 바람직하게는 60 nm 이상, 더 바람직하게는 75 nm 이상이고, 바람직하게는 150 nm 이하, 보다 바람직하게는 120 nm 이하, 더 바람직하게는 110 nm 이하인, 상기 <2> ~ <16> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.

[0225] <18> 안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 (B) 입자의 수계 잉크 중의 평균 입경이, 바람직하게는 10 nm 이상, 보다 바람직하게는 30 nm 이상, 보다 더 바람직하게는 50 nm 이상이고, 바람직하게는 300 nm 이하, 보다 바람직하게는 150 nm 이하, 더 바람직하게는 100 nm 이하인, 상기 <3> ~ <17> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.

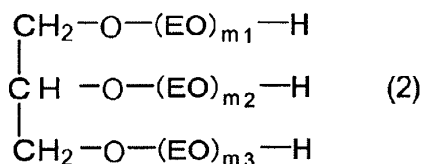
[0226] <19> 유기 용매 (c2)의 비점이, 바람직하게는 170 °C 이상, 보다 바람직하게는 175 °C 이상, 더 바람직하게는 180 °C 이상, 보다 더 바람직하게는 185 °C 이상인, 상기 <1> ~ <18> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.

[0227] <20> 유기 용매 (c2)가, 하기 일반식 (1) 또는 일반식 (2)로 나타내는 화합물, 및 함질소 복소 고리 화합물로부터 선택되는 1 종 이상인, <1> ~ <19> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.

[0228] $R^1-O-(AO)_n-H$ (1)

[0229] [식 중, R^1 은 수소 원자, 메틸기, 또는 에틸기를 나타내고, AO는 탄소수 2 또는 3의 알킬렌옥시기를 나타내고, n은 AO의 평균 부가 몰수를 나타내고, 1 이상, 10 이하이다.]

[0230] [화학식 2]



[0231]

[0232] [식 중, EO는 에틸렌옥시기를 나타내고, m_1 , m_2 , m_3 은 각각 EO의 평균 부가 몰수를 나타내고, ($m_1 + m_2 + m_3$)이 0 이상, 10 이하이다.]

[0233] <21> 일반식 (1)로 나타내는 화합물이, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 및 디에틸렌글리콜모노에틸에테르로부터 선택되는 1 종 이상의 화합물인, 상기 <20>에 기재된 수계 잉크.

[0234] <22> 일반식 (2)로 나타내는 화합물이, 글리세린, 글리세린의 에틸옥사이드 부가물 (EO 부가 몰수 = 1 ~ 10, 바람직하게는 1 ~ 8, 보다 바람직하게는 1 ~ 5, 더 바람직하게는 1 ~ 4)인, 상기 <20> 또는 <21>에 기재된 수계 잉크.

- [0235] <23> 안료 (A) 의 수계 잉크 중의 함유량이, 바람직하게는 1.0 질량% 이상, 보다 바람직하게는 2.0 질량% 이상, 더 바람직하게는 2.5 질량% 이상이고, 바람직하게는 15.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10.0 질량% 이하, 더 바람직하게 7.0 질량% 이하인, 상기 <1> ~ <22> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.
- [0236] <24> 수불용성 폴리머 (B) 의 수계 잉크 중의 함유량이, 바람직하게는 0.5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.8 질량% 이상, 더 바람직하게는 1.0 질량% 이상이고, 바람직하게는 6.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 4.0 질량% 이하, 더 바람직하게는 3.0 질량% 이하인, 상기 <1> ~ <23> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.
- [0237] <25> 안료 (A) 와 수불용성 폴리머 (B) 의 합계 함유율이, 바람직하게는 1.5 질량% 이상, 보다 바람직하게는 2.3 질량% 이상, 더 바람직하게는 2.5 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 4.0 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 5.0 질량% 이상이고, 그리고 바람직하게는 21.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 14.0 질량% 이하, 더 바람직하게는 10.0 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 9.0 질량% 이하, 보다 더욱 바람직하게는 8.0 질량% 이하인, 상기 <1> ~ <24> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.
- [0238] <26> 안료 (A) 에 대한 수불용성 폴리머 (B) 의 질량비 [안료 (A)/수불용성 폴리머 (B)] 가, 바람직하게는 100/300 이상, 보다 바람직하게는 100/200 이상, 더 바람직하게는 100/150 이상이고, 바람직하게는 100/25 이하, 보다 바람직하게는 100/50 이하, 더 바람직하게는 100/70 이하인, 상기 <1> ~ <25> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.
- [0239] <27> 안료 함유 폴리머 입자의 수계 잉크 중의 함유량이, 바람직하게는 1.0 질량% 이상, 보다 바람직하게는 3.0 질량% 이상, 더 바람직하게는 4.0 질량% 이상이고, 바람직하게는 20.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10.0 질량% 이하, 더 바람직하게는 8.0 질량% 이하인, 상기 <2> ~ <26> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.
- [0240] <28> 수계 잉크 중의 유기 용매 (C) 의 함유량이, 바람직하게는 5.0 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10.0 질량% 이상, 더 바람직하게는 16.0 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 18.0 질량% 이상이고, 그리고 바람직하게는 70.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 60.0 질량% 이하, 더 바람직하게는 45.0 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 40.0 질량% 이하인, 상기 <1> ~ <27> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.
- [0241] <29> 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 의 함유량이, 바람직하게는 1.0 질량% 이상, 보다 바람직하게는 3.0 질량% 이상, 더 바람직하게는 5.0 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 8.0 질량% 이상이고, 그리고 바람직하게는 35.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 32.0 질량% 이하, 더 바람직하게는 28.0 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 20.0 질량% 이하인, 상기 <1> ~ <28> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.
- [0242] <29> 유기 용매 (c2) 의 함유량이, 바람직하게는 1.0 질량% 이상, 보다 바람직하게는 2.0 질량% 이상, 더 바람직하게는 5.0 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 8.0 질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 10.0 질량% 이상이고, 그리고 바람직하게는 40.0 질량% 이하, 보다 바람직하게는 35.0 질량% 이하, 더 바람직하게는 30.0 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 25.0 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 20.0 질량% 이하인, 상기 <1> ~ <28> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.
- [0243] <30> 수계 잉크 중의, 안료 (A) 와, 수불용성 폴리머 (B) 와, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 의 합계 함유량은, 5.0 질량% 이상인, 상기 <1> ~ <29> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.
- [0244] <31> 안료 (A) 와 수불용성 폴리머 (B) 와 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 의 합계 함유량이, 바람직하게는 8.0 질량% 이상, 보다 바람직하게는 10.0 질량% 이상, 더 바람직하게는 12.0 질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 14.0 질량% 이상이고, 바람직하게는 45 질량% 이하, 보다 바람직하게는 42 질량% 이하, 더 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 35 질량% 이하인, 상기 <1> ~ <30> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.
- [0245] <32> 수계 잉크 중의, 안료 (A) 와 수불용성 폴리머 (B) 의 합계 함유율 (질량%) 과, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 의 함유율 (질량%) 을 곱한 값이, 바람직하게는 15 이상, 보다 바람직하게는 20 이상, 더 바람직하게는 30 이상, 보다 더 바람직하게는 40 이상이고, 바람직하게는 290 이하, 보다 바람직하게는 250 이하, 더 바람직하게는 200 이하, 보다 더 바람직하게는 150 이하인, 상기 <1> ~ <31> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크.
- [0246] <33> 상기 <1> ~ <24> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크를 충전한 용기를, 잉크 비상 수단을 갖는 잉크

젯 기록 장치에 장착하고, 순수와의 접촉 시간 100 m초에 있어서의 흡수량이 0 g/m² 이상 10 g/m² 이하인 기록 매체에, 잉크를 비상시켜 인자하는 화상 형성 방법.

[0247] <34> 잉크젯 기록 매체의 순수와의 접촉 시간 100 m초에 있어서의 흡수량이, 바람직하게는 1.0 g/m² 이상, 보다 바람직하게는 2.0 g/m² 이상, 더 바람직하게는 3.0 g/m² 이상, 더욱 바람직하게는 4.0 g/m² 이상이고, 바람직하게는 8.0 g/m² 이하, 보다 바람직하게는 7.0 g/m² 이하, 더 바람직하게는 6.0 g/m² 이하, 더욱 바람직하게는 5.5 g/m² 이하인, 상기 <33> 에 기재된 화상 형성 방법.

[0248] <35> 잉크 비상 수단인, 서멀식 또는 피에조식의 잉크젯 헤드, 바람직하게는 피에조식의 잉크젯 헤드를 사용하여 잉크를 비상시키는, 상기 <33> 또는 <34> 에 기재된 화상 형성 방법.

[0249] <36> 상기 <1> ~ <32> 중 어느 하나에 기재된 수계 잉크의 잉크젯 기록에의 사용.

[0250] 실시예

[0251] 이하의 제조예, 실시예 및 비교예에 있어서, 「부」 및 「%」는 특별히 기재하지 않는 한 「질량부」 및 「질량%」이다.

[0252] (1) 폴리머의 중량 평균 분자량의 측정

[0253] N,N-디메틸포름아미드에, 인산 및 리튬브로마이드를 각각 60 mmol/ℓ 와 50 mmol/ℓ 의 농도가 되도록 용해한 액을 용리액으로 하고, 겔 크로마토그래피법 [토소 주식회사 제조 GPC 장치 (HLC-8120GPC), 토소 주식회사 제조 칼럼 (TSK-GEL, α-M × 2 개), 유속 : 1 ml/min] 에 의해, 표준 물질로서 분자량이 이미 알려진 단분산 폴리스티렌을 사용하여 측정하였다.

[0254] (2) 1-옥탄올/물 분배계수의 측정

[0255] (i) 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 의 경우

[0256] 일본 공업 규격 Z7260-107 기재의 플라스크 진탕법에 따라 측정하였다.

[0257] 먼저 이온 교환수 10 g, 1-옥탄올 10 g 을 50 ml 분액 깔때기에 넣고, 25 ℃ 에서 진탕하여 평형화시켰다. 여기에 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 1 g 을 넣고, 잘 진탕한 후, 원심분리에 의해 1-옥탄올상과 수상을 나누고, 각 상 중에 용해되는 디에틸렌글리콜이소프로필에테르의 양을 가스 크로마토그래프법에 의해 정량하고, 2 상 간의 분배계수의 상용대수를 취한 값을 logP 값으로 하였다.

[0258] (ii) 기타 용매의 경우

[0259] 상기 (i) 에 있어서, 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (c1) 대신에, 측정 대상의 용매를 사용한 것 이외에는, 동일하게 하여 측정하였다.

[0260] (3) 안료 함유 폴리머 입자 및 폴리머 입자의 평균 입경의 측정

[0261] 레이저 입자 해석 시스템 「ELS-8000」 (오오즈카 전자 주식회사 제조) 을 사용하여 쿨란트 해석을 실시해 측정하였다. 측정 조건은, 온도 25 ℃, 입사광과 검출기의 각도 90°, 적산 횟수 100 회이고, 분산 용매의 굴절률로서 물의 굴절률 (1.333) 을 입력하였다. 측정 농도는, 5×10^{-3} 질량% (고형분 농도 환산) 로 실시하였다.

[0262] (4) 안료 수분산체의 고형분 농도의 측정

[0263] 30 ml 의 폴리프로필렌제 용기 (φ = 40 mm, 높이 = 30 mm) 에 데시케이터 중에서 항량화한 황산나트륨 10.0 g 을 칭량해 취하고, 거기에 샘플 약 1.0 g 을 첨가하여, 혼합시킨 후, 정확하게 칭량하고, 105 ℃ 에서 2 시간 유지해, 휘발분을 제거하고, 추가로 데시케이터 내에서 추가로 15 분간 방치하고, 질량을 측정하였다. 휘발분 제거 후의 샘플의 질량을 고형분으로서, 첨가한 샘플의 질량으로 나누어 고형분 농도로 하였다.

[0264] (5) 잉크의 pH

[0265] pH 전극 「6337-10D」 (주식회사 호리바 제작소 제조) 를 사용한 탁상형 pH 계 「F-71」 (주식회사 호리바 제작소 제조) 을 사용하여, 25 ℃ 에 있어서의 잉크의 pH 를 측정하였다.

[0266] (6) 잉크의 점도

[0267] E 형 점도계 「TV-25」 (토키 산업 주식회사 제조, 표준 콘 로터 1° 34' × R24 사용, 회전수 50 rpm) 를 사용하

여, 32 °C 에서 점도를 측정하였다.

[0268] 제조예 1 (안료 함유 폴리머 입자의 수분산체의 제조)

[0269] (1) 수불용성 폴리머의 합성

[0270] 스티렌 (와코순야쿠 공업 주식회사 제조) 46 부, 메타크릴산 (와코순야쿠 공업 주식회사 제조) 14 부, 스티렌 매크로모노머 「AS-6S」 (동아 합성 주식회사 제조, 분자량 6,000, 고형분 50 %) 30 부, 폴리프로필렌글리콜메타크릴레이트 「블렘머 PP-1000」 (니치유 주식회사) 50 부를 혼합하여, 모노머 혼합액 140 부를 조제하였다.

[0271] 반응 용기 내에, 메틸에틸케톤 18 부 및 연쇄 이동제인 2-메르캅토에탄올 0.03 부, 및 상기 모노머 혼합액의 10 % (14 부) 를 넣어 혼합하고, 질소 가스 치환을 충분히 실시하였다.

[0272] 한편, 모노머 혼합액의 나머지 90 % (126 부) 와 상기 연쇄 이동제 0.27 부, 메틸에틸케톤 42 부 및 중합 개시제 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 「V-65」 (와코순야쿠 공업 주식회사 제조) 3 부를 혼합한 혼합액을 적하 깔때기에 넣고, 질소 분위기하, 반응 용기 내의 혼합 용액을 교반하면서 75 °C 까지 승온시키고, 적하 깔때기 중의 혼합 용액을 3 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료로부터 75 °C 에서 2 시간 경과 후, 상기 중합 개시제 3 부를 메틸에틸케톤 5 부에 용해한 용액을 첨가하고, 추가로 75 °C 에서 2 시간, 80 °C 에서 2 시간 숙성시켜, 폴리머 용액 (중량 평균 분자량 : 100,000) 을 얻었다. 폴리머 용액의 고형분 농도는 60 질량% 였다.

[0273] (2) 안료 함유 폴리머 입자의 수분산체의 제조

[0274] 상기 (1) 에서 얻어진 폴리머 용액을 감압 건조시켜 얻어진 폴리머 44 부를 메틸에틸케톤 148 부에 녹이고, 그 안에 중화제로서 5N 수산화나트륨 수용액 12.5 부와 25 % 암모니아수 2 부, 및 이온 교환수 372 부를 첨가하고, 추가로 시안 안료 PB-15 : 3 (다이니치세이가 공업 주식회사 제조) 100 부를 첨가하여, 안료 혼합액을 얻었다. 중화도는 100 몰% 였다. 안료 혼합액을 디스퍼 날개를 사용하여 7000 rpm, 20 °C 의 조건 하에서 1 시간 혼합하였다. 얻어진 분산액을 마이크로플루이다이어 「고압 호모게나이저 M-140K」 (Microfluidics 사 제조) 를 사용하여, 180 MPa 의 압력으로 15 패스 분산 처리하였다.

[0275] 얻어진 수불용성 폴리머 입자의 분산액을, 감압하 60 °C 에서 메틸에틸케톤을 제거하고, 추가로 일부의 물을 제거하고, 원심분리하고, 액층 부분을 필터 「미니사르트 시린지 필터」 (사토리우스사 제조, 구멍 직경 : 5 μm, 재질 : 아세트산셀룰로오스) 로 여과하여 조대 입자를 제거하여, 안료 함유 폴리머 입자의 수분산체를 얻었다. 고형분 농도는 20 질량% 이고, 안료 함유 폴리머 입자의 평균 입경은 100 nm 였다.

[0276] 제조예 2 (안료를 함유하지 않는 수불용성 폴리머 입자의 수분산체의 제조)

[0277] 1000 mL 세퍼러블 플라스크 중에 메틸메타크릴레이트 (와코순야쿠 공업 주식회사 제조) 145 부, 2-에틸헥실아크릴레이트 (와코순야쿠 공업 주식회사 제조) 50 부, 메타크릴산 (와코순야쿠 공업 주식회사 제조) 5 부, 라템블 E118B (카오 주식회사 제조 유효 성분 26 %) 18.5 부, 이온 교환수 96 부, 과황산칼륨 (와코순야쿠 공업 주식회사 제조) 을 주입하고, 교반 날개로 교반을 실시하여 (300 rpm) 모노머 유화액을 얻었다.

[0278] 반응 용기 내에, 라템블 E118B 4.6 부, 이온 교환수 186 부, 과황산칼륨 0.08 부를 넣어 질소 가스 치환을 충분히 실시하였다. 질소 분위기하, 교반 날개로 교반 (200 rpm) 하면서 80 °C 까지 승온시키고, 상기 모노머 유화액을 적하 깔때기 중에 주입하고, 이 모노머 유화액을 3 시간에 걸쳐 적하, 반응시켰다. 이 반응액에 이온 교환수를 첨가하여 유효 성분을 20 % 로 함으로써 불용성 폴리머 입자의 수분산체를 얻었다. 이 불용성 폴리머 입자의 평균 입경은 100 nm 였다.

[0279] 실시예 1 (수계 잉크의 제조)

[0280] 제조예 1 에서 얻어진 안료 함유 폴리머 입자의 수분산체 (고형분 20 질량%) 21.5 부 (안료 3.0 부, 수불용성 폴리머 1.3 부), 제조예 2 에서 얻어진 폴리머 입자의 수분산체 (고형분 20 중량%) 9 부 (수불용성 폴리머 입자 1.8 부), 디에틸렌글리콜이소프로필에테르 (DEGPE) 10.0 부, 프로필렌글리콜 10.0 부, 디에틸렌글리콜 5.0 부, 아세틸렌글리콜 (제품명 서피놀 104 에어 프로덕트사 제조) 0.5 부 및 전체량을 100 부가 되도록 이온 교환수를 첨가, 혼합하였다. 얻어진 혼합액을 필터 「미니사르트 시린지 필터」 (사토리우스사 제조, 구멍 직경 : 1.2 μm, 재질 : 아세트산셀룰로오스) 로 여과하여, pH 가 8.8 인 수계 잉크를 얻었다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0281] 실시예 2 ~ 17, 비교예 1 ~ 5 (수계 잉크의 제조)

- [0282] 실시예 1 에 있어서, 표 1 및 2 에 기재한 조성으로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작을 실시해, 수계 잉크를 얻었다.
- [0283] 표 1 및 2 에 나타내는 안료, 및 (c2) 성분의 자세한 것은, 이하와 같다.
- [0284] · 안료 (PY-74) : 옐로우 안료 「PY-74」 (다이니치세이카 공업 주식회사 제조)
- [0285] · 안료 (PR-122) : 마젠타 안료 「PR-122」 (다이니치세이카 공업 주식회사 제조)
- [0286] · 안료 (PB-7) : 카본 블랙 안료 「PB-7」 (카보트사 제조)
- [0287] · 안료 (cab-o-jet-300) : 자기 분산 카본 「cab-o-jet-300」 (카보트사 제조)
- [0288] · DEGME : 디에틸렌글리콜모노메틸에테르
- [0289] · DEGEE : 디에틸렌글리콜모노에틸에테르
- [0290] <수계 잉크의 평가 시험>
- [0291] (잉크젯 인쇄물의 조제)
- [0292] 온도 25 ± 1 °C, 상대습도 30 ± 5 % 의 환경에서, 잉크젯 기록 헤드 「KJ4B-HD06MHG-STDV」 (쿄세라 주식회사 제조) 를 장비한 인자 평가 장치 (주식회사 트라이텍 제조) 에 실시예, 비교예에서 얻어진 수계 잉크를 충전하였다.
- [0293] 헤드 전압 26 V, 주파수 30 kHz, 토출 액적량 12 pL, 헤드 온도 32 °C, 해상도 600 dpi, 토출 전 플러싱 횟수 200 발, 부압 -4.0 kPa 를 설정하였다.
- [0294] 기록 매체의 길이 방향과 반송 (搬送) 방향이 동일하게 되는 방향으로, 기록 매체 (글로스 코트지 「OK 탑코트 플러스」 (오지 제지 주식회사 제조), A4 사이즈, 흡수량 : 4.9 g/m^2) 를 반송대에 감압으로 고정하였다.
- [0295] 인자 명령을 상기 인자 평가 장치에 전송하고, 수계 잉크를 잉크젯 기록 방식으로 기록 매체 상에, 타입량 100 % (12 pL, $600 \times 600 \text{ dpi}$) 의 민인쇄 화상을 인쇄하여, 인쇄물을 작성해, 하기 평가 시험 1 ~ 4 를 실시하였다.
- [0296] 시험 1 (토출 안정성의 평가)
- [0297] 잉크젯 인쇄물의 조제를 실시한 후, 30 분 인쇄기를 정지시켜 프린트 헤드를 대기 폭로시켰다. 30 분의 정지 재차 인쇄를 재개했을 때의 1 장째 민인쇄 인자물의 토출 상태를 관찰하고, 하기 식에 의해 토출 회복률 (%) 을 산출하여, 토출 안정성을 평가하였다.
- [0298] 토출 회복률 (%) = $(30 \text{ 분 대기 폭로 후의 민인쇄 인자의 토출 면적} / \text{시험 전의 민인쇄 인자의 토출 면적}) \times 100 (\%)$
- [0299] 토출 회복률 (%) 이 클수록 토출 안정성이 우수하다고 판단된다.
- [0300] 시험 2 (속건 정착성)
- [0301] 잉크젯 인쇄물의 조제로 얻어진 인자물을 10 초 후, 20 초 후에 손으로 문질러, 그 속건 정착성을 확인하였다.
- [0302] (평가 기준)
- [0303] A : 민인쇄 인자부를 인자 후 10 초 후에 만져도 인자면 벗겨짐이 발생하지 않는다.
- [0304] B : 민인쇄 인자부를 인자 후 20 초 후에 만져도 인자면 벗겨짐이 발생하지 않는다.
- [0305] C : 민인쇄 인자부를 인자 후 20 초 후에 만지면 인자면 벗겨짐이 발생한다.
- [0306] 시험 3 (화상 균일성의 평가)
- [0307] 잉크젯 인쇄물의 조제로 얻어진 인자물의 민인쇄 인쇄부의 화상의 균일성을 육안 관찰로 확인하였다.
- [0308] (평가 기준)
- [0309] A : 민인쇄 인자부의 화질에 흰 줄무늬나 색불균일 (액넘침) 이 발생해 있지 않다.
- [0310] B : 민인쇄 인자부의 화질에 약간의 흰 줄무늬가 보인다.

[0311] C : 민인쇄 인자부의 화질에 흰 줄무늬나 색불균일 (액넵침) 이 현저하게 발생해 있다.

[0312] 시험 4 (보존 안정성의 평가)

[0313] 잉크를 밀폐 용기 내에서, 70 ℃ 항온실하에서 1 주간 보존하였다. 보존 전과 보존 후의 32 ℃ 에 있어서의 점도를 상기 측정법에 의해 측정하고, 보존 안정성의 지표로서 하기 지표를 사용하였다.

[0314] 보존 안정성 지표 (%) = (보존 후의 잉크 점도/보존 전의 잉크 점도) × 100 (%)

[0315] 보존 안정성 지표 (%) 가 100 % 에 가까울수록, 보존 안정성이 우수하지만, 120 % 이내이면 실용에 제공할 수 있고, 110 % 이내인 것이 바람직하다.

표 1

	실시에																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
(A)성분	아로 (PB-15-3)																
	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	4.0						
	안료 (PY-74)																
(B)성분	안료 (PR-122)																
	안료 (PB-7)																
(C1)성분	안료황유폴리머인자중의 폴리머																
	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.7	2.1	2.1	2.1	2.1	1.7	
	수불용성폴리머인자중의 폴리머																
	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	3.2	2.5	2.5	1.8	1.8	
(C2)성분	합계량																
	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.5	5.3	4.6	4.6	3.9	3.5	1.8
	DEGPE (0.04) *1																
	10.0	10.0	10.0	3.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	25.0	25.0	30.0	10.0	10.0	10.0
(C2)성분	프로펠렌글리콜 (-0.95)																
	10.0	10.0	10.0	20.0	15.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	1.0	5.0	1.0	10.0	10.0	15.0
	디에틸렌글리콜 (-1.39)																
	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0				5.0	5.0	5.0
(C2)성분	디프로펠렌글리콜 (-0.75)																
						5.0											
	트리에틸렌글리콜 (-1.45)																
							5.0										
(C2)성분	DEGME (-0.85)																
								5.0									
	DEGEE (-0.31)																
									5.0								
기타	글리세린 (-1.5 이하)																
										5.0							
	합계량																
	15.0	15.0	15.0	25.0	20.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	1.0	5.0	1.0	15.0	15.0	20.0
평가	아세틸렌글리콜																
	0.5	0.1	2.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	이온 교환수 *2																
		잔량	잔량	잔량	잔량	잔량	잔량	잔량	잔량	잔량	잔량	잔량	잔량	잔량	잔량	잔량	잔량
결과	(A)+(B)																
	6.1	6.1	6.1	6.1	4.3	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	7.5	10.3	9.6	8.9	7.5	5.8
	[(A)+(B)]×(c1)																
	61	61	61	18.3	43	61	61	61	61	61	61	75	258	240	288	89	75
평가	(A)+(B)+(c1)																
	16.1	16.1	16.1	9.1	14.3	16.1	16.1	16.1	16.1	16.1	17.5	35.3	34.6	39.6	18.9	17.5	15.8
	토출 안정성 (토출 회복률 (%))																
	88	89	78	95	95	91	92	90	89	91	91	75	78	76	89	91	84
결과	속건 정착성																
	A	A	A	B	B	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A
	화상 균일성																
	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A	A
결과	보존안정성 (보존안정성지표(%))																
	101	101	103	102	105	101	102	104	102	103	104	112	108	109	102	103	118
	*1 : (c1) 성분, (c2) 성분의 () 안은, 1-옥탄올/물 분배계수이다. *2 : 전체량을 100 질량부로 했을 때의, 이온 교환수의 잔량이다.																

[0316]

표 2

		비 교 예				
		1	2	3	4	5
(A)성분	안료 (PB15:3)		3.0		3.0	3.0
	안료 (PB7)			4.0		
	안료 (cab-o-jet-300)	5.0				
(B)성분	안료함유 폴리머입자층의 폴리머		1.3	1.7	1.3	1.3
	수불용성 폴리머입자층의 폴리머		1.8	5.0	1.8	1.8
	합계	0.0	3.1	6.7	3.1	3.1
(c1)성분	DEGPE (0.04) *1	10.0	1.0	30.0	30.0	
(c2)성분	프로필렌글리콜 (-0.95)	20.0	10.0	5.0		25.0
	디에틸렌글리콜 (-1.39)	5.0	5.0			5.0
	합계	25.0	15.0	5.0	0.0	30.0
기타	디에틸렌글리콜모노부틸 에테르 (0.7)				5.0	
	아세틸렌글리콜	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	이온 교환수 *2	잔량	잔량	잔량	잔량	잔량
	(A)+(B)	5.0	6.1	10.7	6.1	6.1
	[(A)+(B)]×(c1)	50	6.1	321	183	0
	(A)+(B)+(c1)	15.0	7.1	40.7	36.1	6.1
평가 결과	토출 안정성(토출 회복률(%))	76	89	32	71	92
	속건 정착성	C	C	B	B	C
	화상 균일성	B	C	C	B	C
	보존안정성(보존안정성지표(%))	160	108	180	220	107

*1 : (c1) 성분, (c2) 성분의 () 안은, 1-옥탄올/물 분배계수이다.

*2 : 전체량을 100 질량부로 했을 때의, 이온 교환수의 잔량이다.

[0317]

[0318]

표 1 및 2 로부터, 실시예의 수계 잉크는, 비교예의 수계 잉크에 비해, 토출 안정성 및 보존 안정성이 우수하고, 저흡수성 기록 매체에 화상을 형성했을 때의 속건 정착성 및 화상 균일성이 우수한 것을 알 수 있다.