

發明專利說明書

PD1072582

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 96123636

C09D 11/00 (2006.01)

※申請日期： 96.6.29

※IPC 分類：

C09D 11/00 (2006.01)

B41J 7/01 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

水性顏料分散液及噴墨記錄用印墨、以及水性顏料分散液之製法

WATER-BASED PIGMENT DISPERSION AND INK FOR INK-JET RECORDING, AND
METHOD FOR PRODUCING WATER-BASED PIGMENT DISPERSION**二、申請人：(共 1 人)**

姓名或名稱：(中文/英文)

大日本油墨化學工業股份有限公司(大日本インキ化学工業株式会社)
DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.

代表人：(中文/英文)

小江紘司/OE, KOJI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都板橋區坂下 3 丁目 35 番 58 號
35-58, Sakashita 3-chome, Itabashi-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本/Japan

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 出村智/IDEMURA, SATOSHI
2. 菅生兼司/SUGOU, KENJI

3. 勝部浩史/KATSUBE, HIROSHI
 4. 藤卷正典 (藤卷正典) /FUJIMAKI, MASANORI

國 籍：(中文/英文)

1. ~4. 日本/Japan

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- | | | |
|-------|------------|----------------|
| 1. 日本 | 2006/06/30 | 特願 2006-181358 |
| 2. 日本 | 2006/10/31 | 特願 2006-295734 |

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明之目的係提供一種可同時實現長期儲存穩定性、高光澤、印刷影像的耐光性之水性顏料分散液。

該水性顏料分散液係包含 C.I.顏料綠 36 (a)、苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b)、鹼性化合物 (c) 和濕潤劑 (d)，且苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b) 相對於全部單體成份係具有 60 質量%以上之苯乙烯系單體單元、120 至 240 之酸值及 6,000 至 40,000 之重量平均分子量，且質量比 (b) / (a) 為在 0.15 至 0.25 之範圍。C.I.顏料綠 36 (a) 中之鐵的含量較佳為 40 ppm 以下。

六、英文發明摘要：

The present invention provides a water-based pigment dispersion with stable long-term storage stability, high gloss and light resistance of printed image.

The water-based pigment dispersion comprises C.I. pigment green 36 (a), styrene-acrylic acid-based copolymer (b), basic compound (c) and humectant (d), wherein based on all components of monomer, the styrene-acrylic acid-based copolymer (b) has 60% by mass or more of styrene-based monomer unit, 120 to 240 of the acid number, 6000 to 40000 of the weight average molecular weight, and further, the weigh ratio (b)/(a) is within the range of 0.15 to 0.25. Preferably, the iron content of the C.I. pigment green 36(a) is 40 ppm or less.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於使用 C.I.顏料綠 36 之水性顏料分散液及使用該顏料分散液之噴墨記錄用印墨(ink-jet recording ink)。

【先前技術】

噴墨記錄用水性印墨，由於其能減低像油性印墨的火災危險性或誘變性(mutagenicity)等之毒性，已演變成爲產業用途以外之噴墨記錄用途的主流。

此種水性印墨，由於穩定性高、噴嘴堵塞少且具有優良發色性而可實現高影像品質印刷，著色劑通常是使用染料，但是染料卻有影像耐水性、耐光性差之問題存在。

爲解決該問題，著色劑由染料轉換爲顏料已正在積極策劃進行中。雖然顏料印墨可期待優異的耐水性、耐光性，但是在另一方面，由於顏料之凝聚・沉降所引起之噴嘴堵塞卻造成問題。因此，一種使用高分子系分散劑使經微粒化的顏料分散於水性介質中之方法已有各種檢討。

若欲以使用顏料爲該等著色劑的印墨來實施多色印刷時，則針對黑、深藍(cyan)、品紅(magenta)、黃之四色印墨全部，不僅是發色性，也必須符合優良的分散性、吐出性、儲存穩定性之條件。因此，已更進一步詳加檢討一種根據各色而選定最適當的顏料，及與能使各顏料優良且穩定地加以分散的高分子分散劑之組合，及使用該組合的水性顏料分散液之製造方法。然而，對應於各色的

顏料種類繁多，加上應使用的分散方法之詳細又因每一種顏料而不同，以致並非稱得上是就全部顏色已獲得最適當的噴墨記錄用印墨。

近年來，正在進行使用一種在黑、深藍、品紅、黃之四色印墨再加上具有紅、綠、紫等色調的印墨，以提高印刷影像的色再現性之嘗試，並且要求一種能在對於許多顏色符合優良發色性之條件下具有優越的分散穩定性、吐出性、影像光澤、儲存穩定性之噴墨記錄用顏料印墨。

並且，已知紅、綠、紫之三色係經使用適當的發色域之顏料，即可以與已經說明之基本性四色的組合來形成色域（color gamut）極其擴大且色再現性優良的影像（參閱發明專利文獻 1）。

然而，選定具有理想發色域，同時具有如上所述之噴墨適性的顏料，且提供使用該顏料而同時具有分散性、吐出性、儲存穩定性之噴墨記錄用印墨係困難的。

例如，關於綠色，使用綠色之顏料的噴墨記錄用印墨，通常是在進行檢討一種用於形成彩色濾光片（color filter）圖案（pattern）之專用噴墨記錄用印墨。然而，在彩色濾光片圖案形成用印墨之情形時，則大致其多半係屬於有機溶劑系之印墨。在形成彩色濾光片圖案時，噴墨記錄用印墨通常是在具有空調的工廠內，配合生產設備運轉時間而使用專用性噴墨印表機（ink-jet printer）來執行。然而，民生用之噴墨印表機用印墨，欲能使其噴墨記錄用印墨能廣泛地被使用，則即使已在印墨容器中長期儲存之後，

也必須能隨時對印刷要求立即反應且提供穩定的印刷影像。供使用的環境溫度範圍也是寬闊，若以民生用的廉價噴墨印表機來實現理想的立即反應之要求時，噴墨記錄用印墨則必須保持更優良的分散性及穩定的吐出性。

並且，近年來又對印刷影像之發色長期穩定性的要求加劇，並且，隨著在野外使用作為產業用之被印刷物之機會增加，也演變成對噴墨記錄用顏料印墨也要求同時具有優越的耐光性。並且，也可預估到被用作為熱噴墨(thermal jet)記錄用印墨之情形時，則認為也需要在高溫下的儲存穩定性，使得對印墨的要求更嚴格。

為符合如上所述要求條件，必須以綠色顏料之選定為首，針對應與其相組合的高分子分散劑之選擇、並且使用該分散劑時之最適當的配方、使用該配方之製造方法進行廣泛檢討。

而且，綠色顏料之種類本身是比基本四色為壓倒性地少，以致不得不使用其少數的綠色顏料來實現所有民生用噴墨記錄用印墨所必要的耐光性、發色性、分散穩定性等之各種特性。然而，關於使用綠色顏料的印墨，提高該等噴墨記錄用印墨之基本性能所需要的檢討尚不足夠，以致依然處於無法稱得上是已實現與使用基本四色顏料之印墨同等水準之分散性、儲存穩定性之地步。

C.I.顏料綠 36 係作為綠色系之顏料而與顏料綠 7 同時在各種用途上被使用之情形較多。其中，C.I.顏料綠 36 係具有用作為彩色濾光片的優良發色性與優異耐光性。然而

，另一方面，卻含有大量的溴且為高比重，在液中則容易沉降，使得維持如同噴墨記錄用印墨在低黏度下之分散是極其困難。並且，由於顏料微粒容易凝聚，欲能獲得優良的分散則必須對顏料表面施加高分子分散劑之吸附以實現利用立體位阻 (steric hindrance) 的水性介質中之分散穩定化。

例如，已有報告揭示一種將 C.I.顏料綠 36 以單體比為 65 至 85 莫耳 % 之苯乙烯單體、5 至 15 莫耳 % 之丙烯酸單體、及 10 至 20 莫耳 % 之甲基丙烯酸單體為必要成份的共聚合物來加以被覆，以製造具有優越的耐光性和分散性之噴墨記錄用印墨的方法 (參閱發明專利文獻 2) 。然而，藉由該方法所製造之噴墨記錄用印墨，其所使用的樹脂之分子量大，而且為使 C.I.顏料綠 36 穩定分散而使用與顏料大致同量之樹脂。由於樹脂使用量並未獲得充分的降低，初期分散性雖然優良，但是在高溫環境下之吐出性或經長期儲存後之穩定吐出並非為稱得上是足夠。

另外，已揭示一種在含有綠色印墨之六色印墨組中以 C.I.顏料綠 36 用作為綠色顏料，以分子量為 10,000 之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物用作為分散樹脂之印墨組成物 (參閱發明專利文獻 1) 。然而，由於印墨組成物係僅依賴使用介質的分散機之分散來製造，藉由樹脂之顏料被覆即無法強固地進行。為使顏料分散穩定化所使用的樹脂量也多，使得未參與被覆顏料之樹脂必有大量存在於水性介質中。因此，特別是在高溫環境下之吐出穩定性、儲存時之儲存

穩定性並不足夠。

另外，也揭示一種以 C.I.顏料綠 36 用作為顏料，分散劑係使用由苯乙烯/甲基丙烯酸/丙烯酸丁酯所構成之重量平均分子量為 11,000、酸值為 325 的共聚合物，且將分散劑和樹脂之比率降低至 1:4.5 之噴墨用印墨（參閱專利文獻 3）。然而，在本印墨之製造中，製造使用鉀來溶解共聚合物之水溶液，然後將 C.I.顏料綠 36 分散於該水溶液中。因此，樹脂即無法充分地附著在顏料表面上，結果導致溶解於印墨介質中所存在之樹脂有可能造成在高溫儲存時降低儲存穩定性之顧慮。

並且，已有報告揭示一種將水溶性酞青素（phthalocyanine）衍生物吸附於 C.I.顏料綠 36 之顏料微粒表面，以提高顏料之分散性，以使丙烯酸系水溶性樹脂溶液之添加量降低至以與顏料之質量比計為約 1/10 的水系顏料分散物（參閱專利文獻 4）。然而，水溶性酞青素衍生物被洗析於分散物中之可能性高，因此將與本來即已溶解在分散物中的樹脂成份一起構成降低水系顏料分散物之長期儲存穩定性的原因。

如上所述，使用 C.I.顏料綠 36 之水性顏料分散液及噴墨記錄用印墨，由於其優良的發色性、耐光性，已在若干習知的文獻中被提議用作為綠色印墨而追加為基本四色的印墨組（ink set）之一。然而，C.I.顏料綠 36 係比重高且容易沉降，若欲使其穩定地分散且獲得與基本四色同等之特性時，則必須以與基本四色不同之混合、製程來調製水

性顏料分散液及噴墨記錄用印墨。

尤其是若欲提高在高溫環境下之吐出穩定性、儲存穩定性時，則重要的是以最小限度之樹脂來強固地被覆 C.I. 顏料綠 36 之表面，降低在水性介質中以溶解或分散狀態所存在的樹脂量。揭示於如上所述之專利文獻 1 至 4 之噴墨記錄用印墨，雖然適合使用各種分散劑或添加劑而以提高分散穩定性為目標，但是並非為特別設想為僅就使用 C.I. 顏料綠 36 之情況，其結果是綠色之噴墨記錄用印墨尚未達成與其他基本色相比較為具有足夠的分散穩定性、儲存穩定性之程度。尤其是關於高溫儲存時之分散穩定性、儲存穩定性，則並未獲得具有足夠的實用特性之水性顏料分散液或噴墨記錄用印墨。

(專利文獻 1) 特開第 2001-354886 號公報

(專利文獻 2) 特開第 2000-186244 號公報

(專利文獻 3) 特開第 2002-088290 號公報

(專利文獻 4) 特開第 2000-303014 號公報

【發明內容】

〔所欲解決之技術問題〕

本發明之目的係提供一種可用於製造具有優越的分散穩定性和長期儲存穩定性、及可實現印刷影像之高光澤、擴大噴墨記錄法之色域、提高色再現性之綠色噴墨記錄用印墨之水性顏料分散液。

並且，本發明之另一目的係提供一種具有優越的分散穩定性、吐出性和長期儲存穩定性，且所形成的印刷影像

具有優良耐光性、光澤，與其他顏色之噴墨記錄用印墨併用即可形成色再現性優良的多色影像之綠色噴墨記錄用印墨。

此外，本發明之另一目的係提供一種具有如上所述特性之噴墨記錄用水性顏料分散液之製造方法。

〔解決問題之技術方法〕

本發明之申請人等有鑑於如上所述之狀況，經專心研討結果發現：藉由以具有特定結構之綠色顏料，與特定構成之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物為主成份，並以特定範圍使用該等，水性顏料分散液即可解決如上所述之技術問題而達成本發明。

亦即，本發明係提供一種水性顏料分散液，其特徵為包含 C.I.顏料綠 36 (a)、苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b)、鹼性化合物 (c) 和濕潤劑 (d)，且該苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b) 具有 120 至 240 之酸值、6,000 至 40,000 之重量平均分子量、且相對於全部構成單體單元之總量為 60 質量%以上之苯乙烯系單體單元，且苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b) 與 C.I.顏料綠 36 (a) 之質量比 (b) / (a) 為 0.15 至 0.25。

本發明之水性顏料分散液係使用耐光性優良的顏料綠 36，而且由於將具有特定的組成與特性之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物用作為分散劑，因此具有優越的分散性，且初期分散粒徑係極小。另外，對於綠 36 以特定之質量比範圍所混合之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物，其將被覆顏料表面，而

且由於自顏料游離的樹脂極少，因此具有優越的分散穩定性而不至於造成噴嘴堵塞，且係低黏度、具有優越的吐出性。並且，也具有優越的在高溫儲存時之儲存穩定性。

另外，本發明又提供一種噴墨記錄用印墨，其係含有該水性顏料分散液為主成份。

本發明之噴墨記錄用印墨係分散穩定性、吐出性優良，具有優越的儲存穩定性，同時可與其他顏色之噴墨記錄用印墨相組合而構成印墨組，以形成色再現性優良的影像。

並且，本發明提供一種水性顏料分散液之製造方法，其特徵為包括：將包含 C.I.顏料綠 36(a)、苯乙烯-丙烯酸系共聚合物(b)、鹼性化合物(c)和濕潤劑(d)之混合物加以混練，以製造著色混練物之混練製程；以及將該著色混練物分散於水性介質中之分散製程；且該苯乙烯-丙烯酸系共聚合物(b)係具有 120 至 240 之酸值、6,000 至 40,000 之重量平均分子量、且相對於全部構成單體單元之總量為 60 質量%以上之苯乙烯系單體單元，且在該混練製程中之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物(b)與 C.I.顏料綠 36(a)之質量比(b)/(a)為 0.15 至 0.25。

若根據本發明之水性顏料分散液之製造方法時，被覆 C.I.顏料綠 36(a)之顏料表面係可以最低限度之樹脂量來實現優良的被覆，能大幅度地降低游離於水性顏料分散液中所存在的分散樹脂之量，因此可實現水性顏料分散液之優良的分散性和長期儲存穩定性。

〔發明之功效〕

本發明之水性顏料分散液，由於經組合如上所述具有特定的單體組成與酸值、及分子量之苯乙烯-丙烯酸系共聚物（b）與 C.I.顏料綠 36（a），且以特定配方範圍使用該等，因此具有優越的分散性和長期儲存穩定性，並且，含有該水性顏料分散液為主成份之噴墨記錄用印墨係具有優越的吐出性、分散性和長期儲存穩定性，同時藉由該印墨所形成之影像係將顯現優良的光澤和耐光性。而且可與其他顏色之噴墨記錄用印墨併用，以形成具有優越的色再現性之多色印刷影像。

並且，由於在高溫儲存時之儲存穩定性佳，適合使用於熱噴(thermal jet)方式之噴墨記錄裝置。

另外，藉由使用本發明之水性顏料分散液之製造方法，即可製造如上所述之具有優越特性之水性顏料分散液及噴墨記錄用印墨。

【實施方式】

〔本發明之最佳實施方式〕

在本發明中所使用的顏料係 C.I.顏料綠 36（a）（在下文中，也同時使用簡稱為「顏料綠 36」）。其結構是以溴取代銅酞青素之苯環之全部氫者。惟也可包含以氯取代溴之一部份（30 莫耳%以下）者。

C.I.顏料綠 36（a）之粒徑，較佳為藉由使用電子顯微鏡觀察所測得之體積平均粒徑為 150 nm 以下。若粒徑超過 150 nm 時，則有可能導致對於顏料分散液之過濾性，或藉

此所獲得印墨之吐出性或光澤的不良影響之情形。屬於高比重顏料之顏料綠 36 係在液中容易沉降，以致難以獲得穩定的分散，欲能獲得優良的分散，重要的是應實現對於顏料表面樹脂之穩定吸附，施加利用立體位阻的分散穩定化。

此時，由於顏料綠 36 (a) 係高比重，若以 R/P 來設定為被覆顏料表面所需要的樹脂量時，則有最低樹脂量將比通常顏料大幅度地變小值的傾向。並且，顏料綠 36 (a) 之表面有難以吸附多餘樹脂的傾向，因此過量的樹脂將被釋放於水性顏料分散液中，結果構成降低分散穩定性或吐出性和長期儲存穩定性之主要因素，因此可使用之最大樹脂量也大幅度地低於一般顏料。迄今為止，對於穩定分散有困難之顏料綠 36 (a)，欲能提高分散性，通常是有過量混合樹脂的傾向，因此會導致水性介質中之游離樹脂增加而構成降低儲存穩定性之原因。顏料綠 36 (a) 之水性顏料分散物，固有易受水性介質中過量游離樹脂之影響的傾向，因此必須將顏料綠 36 (a) 之表面不多不少地加以被覆。因此，能對使用顏料綠 36 (a) 之水性顏料分散液或噴墨記錄用印墨賦予最佳物性的苯乙炔丙烯酸系樹脂 (b) 與顏料綠 36 (a) 之質量比 (b) / (a) 之最適當範圍必然是比通常顏料為低且極其狹窄者。

並且，在本發明中所使用的顏料綠 36 (a) 中，鐵的含量較佳為 40 ppm 以下。鐵係以雜質成份包含在顏料綠 36 (a) 中，其量可以 ICP 發光分光分析法加以定量。若鐵的

含量為超過 40 ppm 時，則所製得之水性顏料分散液、或以該水性顏料分散液為主成份之噴墨記錄用印墨之儲存穩定性降低。鐵的含量較佳為 35 ppm 以下，更佳為 30 ppm 以下。

顏料綠 36 (a) 之雜質也包含鎂、矽，該等之含量較佳為也予以降低。鎂的含量較佳為 70 ppm 以下，更佳為 50 ppm 以下。關於矽，較佳為 50 ppm 以下，更佳為 45 ppm 以下。

由於該等雜質之存在而會影響到噴墨記錄用印墨之儲存穩定性的理由，雖然不一定是已經明確，但是特別是在金屬雜質之情形時，則係認為由於在印墨中產生金屬離子，使得對於分散穩定性本來即容易惡化的顏料綠 36 (a) 之水性顏料分散液或噴墨記錄用印墨引起析出物產生或堵塞回復性惡化之緣故。

為減少包含在顏料綠 36 (a) 之鐵、鎂、矽，則較佳為施加酸洗滌。特佳為使用鹽酸水溶液施加洗滌。關於該等洗滌，雖然可對於顏料綠 36 (a) 之顏料微粒或顏料微粒之水懸浮液加入酸來洗滌，但是在顏料綠 36 (a) 之製造製程中製造濕餅 (wet cake) 之情形時，也可直接對其加入酸來洗滌。

本發明所使用的苯乙烯丙烯酸系共聚合物 (b) ，雖然其構成單體至少包含苯乙烯系單體單元，並且包含具有自由基聚合性雙鍵的不飽和脂肪族羧酸之單體單元，但是較佳為包含苯乙烯單體，且包含丙烯酸和甲基丙烯酸中之一

種以上，更佳為包含所有的苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸。該共聚合物關於構成共聚合物之單體組成比，苯乙烯系單體成份相對於全部單體成份之比率為 60 質量%以上，較佳為 90 質量%以下。尤其是苯乙烯系單體成份、丙烯酸單體成份和甲基丙烯酸單體成份之總量相對於全部單體成份較佳為 95 質量%以上。本發明之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物，由於相對於全部構成單體單元係具有 60 質量%以上之高濃度苯乙烯系單體單元，可順利吸附在疏水性之顏料表面，可良好地保持該顏料之分散性。該吸附係強固，特別是對於顏料綠 36(a) 則係極其強固地吸附且加以被覆，使得與適用其他顏料之情形相比較，經以高溫長期儲存後也能維持非常穩定的分散性。

另一方面，若苯乙烯系單體成份量為少於 60 質量%時，則將導致顏料綠 36(a) 的苯乙烯丙烯酸系共聚合物 (b) 之親和性不足夠，以致有分散穩定性降低的傾向，而且使用所製得之噴墨記錄用印墨的普通紙記錄特性將退化，以致有影像記錄濃度降低的傾向，且耐水特性也會降低。再者，若苯乙烯系單體成份量為多於 90 質量%時，則苯乙烯丙烯酸系共聚合物 (b) 對於水性介質之溶解性降低，結果導致在水性顏料分散液中之顏料的分散性或分散穩定性降低的傾向，適用於噴墨記錄用印墨時之列印穩定性會容易降低。

在本發明之水性顏料分散液所使用的苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b) 之酸值為 120 至 240 mgKOH/g。若酸值為

低於 120 mgKOH/g 時，則親水性將變小，結果導致顏料之分散穩定性降低的傾向。另一方面，若酸值為高於 240 mgKOH/g 時，則容易造成顏料凝聚，且結果導致使用印墨的列印物之耐水性降低的傾向。該酸值更佳為在 160 至 200 之範圍，特佳為在 175 至 190 mgKOH/g 之範圍。

若苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b) 之構成單體併用丙烯酸和甲基丙烯酸時，則有骨架之規則性受損而提高樹脂之溶解性的功效，因此為較佳。

構成在本發明中所使用的苯乙烯-丙烯酸系共聚合物之苯乙烯系單體單元係可使用習知的化合物。可舉例如：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、 α -乙基苯乙烯、 α -丁基苯乙烯、 α -己基苯乙烯等之烷基苯乙烯；4-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、3-溴苯乙烯等之鹵化苯乙烯；以及 3-硝基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、乙烯基甲苯等。

該等苯乙烯系單體之中，較佳為使用烷基苯乙烯單體，最佳為使用苯乙烯單體。

在苯乙烯丙烯酸系共聚合物 (b) 中，亦可含有除了苯乙烯系單體、丙烯酸、甲基丙烯酸以外之可與該等單體聚合的單體作為成份，其含量較佳為少於 5 質量%。此等單體之例可舉出：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正-丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正-丁酯、(甲基)丙烯酸二級-丁酯、(甲基)丙烯酸三級-丁酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基丁酯、(甲基)

) 丙烯酸 2-乙基丁酯、(甲基)丙烯酸 3-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸 1,3-二甲基丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯等之(甲基)丙烯酸酯類；丙烯酸 2-乙氧基乙酯、丙烯酸 3-乙氧基丙酯、丙烯酸 2-乙氧基丁酯、丙烯酸 3-乙氧基丁酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、(甲基)丙烯酸羥基丁酯、丙烯酸乙基- α -(羥基甲基)酯、丙烯酸甲基- α -(羥基甲基)酯等之(甲基)丙烯酸酯衍生物；(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸苯基乙酯等之(甲基)丙烯酸芳酯類及(甲基)丙烯酸芳烷酯類；二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、甘油、雙酚 A 等之多元醇、多元酚等之一(甲基)丙烯酸酯類；順丁烯二酸二甲酯、順丁烯二酸二乙酯等之順丁烯二酸二烷酯等。可添加該等之單體中之一種或兩種以上作為單體成份。

在本發明中所使用的苯乙烯丙烯酸系共聚合物(b)之重量平均分子量為在 6,000 至 40,000 之範圍。重量平均分子量較佳為在 7,500 至 30,000 之範圍內，更佳為在 10,000 至 14,000 之範圍內。若重量平均分子量為低於 6,000 時，則雖然顏料綠 36(a) 初期之分散小粒徑化容易，但是卻有分散液之長期儲存穩定性惡化的傾向，以致有可能造成顏料凝聚等所引起的沉降之情形。另外，也將造成印刷物無法獲得足夠的光澤之問題。

若苯乙烯丙烯酸系共聚合物 (b) 之重量平均分子量為超過 40,000 時，則將導致藉由使用其的水性顏料分散液所調製之噴墨記錄用印墨的黏度增加而損及印墨之吐出穩定性，或有易產生會阻礙分散物之過濾的凝膠狀樹脂微粒的傾向。

在本發明中所使用的苯乙烯丙烯酸系共聚合物 (b) 係可為無規共聚合物、嵌段共聚合物、接枝共聚合物中之任一種。接枝共聚合物例如可與聚苯乙烯或苯乙烯進行共聚合的非離子性單體與苯乙烯之共聚合物成為主鏈或支鏈，與包含丙烯酸、甲基丙烯酸與苯乙烯的其他單體之共聚合物為支鏈或主鏈之接枝共聚合物為其一例。苯乙烯丙烯酸系共聚合物 (b)，也可為該接枝共聚合物與無規共聚合物之混合物。

在本發明之水性顏料分散液中，苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b) 與顏料綠 36 (a) 之質量比 (b) / (a) 為 0.15 至 0.25。若苯乙烯丙烯酸系共聚合物 (b) 之含量少，且該質量比為低於 0.15 時，則綠 36 (a) 之顏料表面將無法獲得足夠的被覆，使得顏料分散不足夠，同時使用水性顏料分散液來製成噴墨記錄用印墨時，則有導致印刷物之耐摩擦性或光澤降低的傾向。另外，若苯乙烯丙烯酸系共聚合物 (b) 之含量多，且該質量比為超過 0.25 時，則有固體之游離樹脂容易析出於水性顏料分散液中，使得分散液之過濾性或印墨之吐出性將趨於惡化的傾向。該 (b) / (a) 之最佳混合比係視所使用的顏料與所使用的樹脂之組合而

可設定在各種範圍，但是由於綠 36 係含有溴原子，以致比重高，與其他顏料相比較，則在同一重量時由於表面積小，該質量比 (b) / (a) 之最適範圍，與其他顏料相比較，則將朝小的方向而轉移。並且，理由雖然不一定為明確，在綠 36 之情形時，則其最佳範圍上限，即使在考慮比重下也為極小，其結果，質量比 (b) / (a) 之最佳範圍將變得極為狹窄，此點係與其他顏料之情形大不相同。此外，質量比 (b) / (a) 對於分散穩定性或儲存穩定性，特別是在高溫環境下的長期儲存穩定性之影響也有比其他顏料之情形為極大的傾向。

苯乙烯丙烯酸系共聚合物 (b)，為使其丙烯酸部位中和而以同時存在著鹼性化合物 (c) 之方式來使用。鹼性化合物 (c) 將在混練製程使樹脂軟化，使其利用樹脂的顏料之被覆過程可順利進行，同時改善經被覆樹脂的顏料對於水性介質之分散性。鹼性化合物 (c) 係可使用無機系鹼性化合物、有機系鹼性化合物中之任一種。有機系鹼性化合物係例如：甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺等之胺；三乙醇胺、二乙醇胺、甲基二乙醇胺。無機系鹼性化合物係例如鉀、鈉等之「鹼金屬之氫氧化物」，鉀、鈉等之鹼金屬之碳酸鹽，鈣、鋇等之鹼土類金屬之碳酸鹽，氫氧化銨等。特別是鹼金屬氫氧化物、醇胺類，在由本發明之顏料分散物向水性顏料分散液，甚至噴墨記錄用印墨來調製時，從分散性、儲存穩定性或噴墨印表機之去蓋 (decap) 性、印刷物之耐水性等的觀點來看，則為適合。

該等鹼性化合物之中，以氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化鋰所代表的鹼金屬氫氧化物係有助於水性顏料分散液之低黏度化，因此從噴墨記錄用印墨之吐出穩定性方面來看為較佳，特佳為氫氧化鉀。另外，鹼金屬氫氧化物較佳為以水溶液來使用，其添加量則根據苯乙烯-丙烯酸系共聚合物（b）之酸值，以中和率計則較佳為在 80 至 130% 之範圍。

從顏料分散物製造水性顏料分散液時，欲提高水性介質中之分散速度、水性顏料分散液之分散穩定性、儲存穩定性的觀點來看，則較佳為該中和率係設定在 80% 以上。另外，由減少自顏料表面游離而分散或溶解於印墨中所存在的樹脂，防止長期儲存時之凝膠化之觀點，進一步亦由以印墨所製得之列印物的耐水性之觀點，較佳為設定在 130% 以下。

此外在本發明中，所謂的中和率係用於表示鹼性化合物之混合量相對於中和苯乙烯-丙烯酸系共聚合物（b）中之全部羧基所需要量為多少百分率（多少倍數）之數值，例如鹼性化合物使用氫氧化鉀時，則可以下式計算得：

$$\text{中和率}(\%) = \left[\left(\text{鹼性化合物之質量(克)} \times 56 \times 1000 \right) / \left(\text{樹脂之酸值} \times \text{鹼性化合物之當量} \times \text{樹脂量(克)} \right) \right] \times 100$$

在本發明中，所使用的濕潤劑（d）係可使用習知慣用者，可舉例如甘油、乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,2,6-己三醇、三羥甲

基丙烷、新戊四醇等之多元醇類；2-吡咯啉酮、N-甲基-2-吡咯啉酮、 ϵ -己內醯胺等之內醯胺類；1,3-二甲基咪唑啉等。

作為製造本發明之水性顏料分散液之方法可舉出包括：將包含顏料綠 36 (a)、苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b)、鹼性化合物 (c) 和濕潤劑 (d) 之混合物加以混練，以製造固體著色混練物之混練製程；及將該固體著色混練物分散於水性介質中之分散製程的方法。其中該苯乙烯系樹脂相對於全部單體成份係具有 60 質量%以上之苯乙烯系單體單元，與含有具有自由基聚合性雙鍵的不飽和脂肪族羧酸之單體單元，且具有 120 至 240 之酸值，及 6,000 至 40,000 之重量平均分子量。另外，在如上所述之製程中，苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b) 與顏料綠 36 (a) 之質量比 (b) / (a) 係加以調整成最終為在 0.15 至 0.25 之範圍。

在本發明中，所使用的苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b) 在如上所述之製造方法中，即使不使用混練製程也可製造具有某些優良程度之分散性的水性顏料分散液，以製得印刷後之光澤高的噴墨記錄用印墨。

然而，欲能製造以更少樹脂有效率且更強固地被覆顏料表面以進一步提高分散性，且在高溫之長期儲存穩定性為極其優越的噴墨記錄用印墨時，則較佳為使用包括：將包含苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b)、顏料綠 36 (a) 和鹼性化合物 (c) 之混合物加以混練，以製造固體著色混練物之混練製程；及將該著色混練物分散於水性介質中之分散

製程的製造方法。藉由使用此等製造方法製造水性顏料分散液，則可更進一步地提高在高溫時含有該水性顏料分散液為主成份的噴墨記錄用印墨之儲存穩定性。另外，藉由設定在混練製程中之苯乙烯丙烯酸系共聚合物（b）與顏料綠（a）之質量比（b）/（a）為在 0.15 至 0.25 之範圍，則在混練時，可更順利地進行顏料之粉碎、顏料表面之樹脂被覆，使得由顏料游離而分散或溶解於印墨中之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物（b）減少。因此，不容易造成由於該共聚合物沉積附著在噴嘴內壁結果造成印墨堵塞而吐出不良的現象，故較佳。

另外，在本發明之水性顏料分散液中，較佳為含有三乙醇胺。作為水性顏料分散液之製造方法，較佳為在其施加分散、攪拌時的混合物中，應使其含有三乙醇胺，若在具有混練製程的水性顏料分散液之製造方法之情形時，則較佳為將三乙醇胺包含在混練製程之混合物中來實施混練製程以製造著色混練物，然後將該著色混練物分散於水性介質中來製造。

以下，就在本發明之水性顏料分散液之製造方法中，具有特佳之混練製程之製造方法，根據各製程分開來加以說明。

（a）混練製程

在製造本發明之水性顏料分散液之混練製程中，將包含顏料綠 36（a）；具有 60 質量%以上之苯乙烯系單體單元、120 至 240 mgKOH/g 之酸值、及 6,000 至 40,000 之重

量平均分子量的苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b)；及鹼性化合物 (c)；進一步濕潤劑 (d) 之混合物加以混練。

在此混練製程中，苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b) 係由於該共聚合物中之羧基為鹼性化合物 (c) 所中和而提高其分散性，另外該共聚合物藉由濕潤劑 (d) 而膨潤使得表面軟化，並與顏料綠 36 (a) 一起形成團狀混合物。該混合物在常溫下是呈固態，但在 50 至 100°C 之混練溫度下卻具有極高的黏稠性，因此進行混練時可對該混合物施加大剪切力，使顏料綠 36 (a) 粉碎成微粒，同時進一步以苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b) 強固地被覆在該微粒表面上，以實現在水中穩定的微分散。

在該混練製程中，因添加鹼性化合物 (c) 與濕潤劑 (d)，使得苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b) 將呈膨潤狀體。因此，可在遠低於玻璃轉移溫度之低溫下使得該共聚合物軟化。

並且，可藉此而不必添加為溶解該共聚合物的高溶解性之溶劑，且不需要混練後為餾出該溶劑所需要的製程，因此可提高生產效率。

在製造本發明之水性顏料分散液之混練製程中，也可使用例如二輥型、三輥型之輥式磨碾機 (roll mill)。另外，利用輥之混練，由於混練一開始混練物即必須匯集成整塊，因此會有樹脂使用量較多些的傾向。為使在混練時之固體成份局限在一定值以內，以始終能對著色混練物施加穩定的剪切力，較佳為使用能抑制濕潤劑等之揮發的密閉

式系統或能成爲密閉式系統之混練機，因此較佳爲使用具備攪拌槽、攪拌槽蓋、單軸或多軸之攪拌翼的混練機。攪拌翼之數目雖然並無特殊限制，但是若欲獲得高混練功能時，則較佳爲具有兩個以上之攪拌翼者。

若使用具有此等構成之混練機時，則藉由混練製程來製造水性顏料分散液用之著色混練物後，則可不必取出該混練物，而在同一攪拌槽中直接加以稀釋，並仍在其狀態下予以攪拌以實施初期分散、繼續進行分散以製造水性顏料分散液。

如上所述之裝置係包括例如赫歇耳混合機（Henschel mixer）、加壓捏合機、班布瑞混合機（Banbury mixer）、行星式混合機（planetary mixer）等；其中，特佳爲行星式混合機。行星式混合機係指行星型混練裝置，亦即，具有進行行星式運動之攪拌翼的混練裝置之總稱（在下文中，使用行星式混合機之名稱）。在本發明之製造方法中，將執行含有顏料與樹脂之高固體成份濃度的著色混練物之混練，但是視混練物之混練狀態，黏度將隨著混練的進行而在廣泛範圍變化。惟行星式混合機係特別能應付從低黏度至高黏度的廣泛範圍，可在同一機種內連續地實施從混練開始朝向包括混練後之稀釋的分散製程之轉移階段。並且，也可容易地追加濕潤劑、或施加減壓蒸餾，且可容易地調整在混練時之黏度和剪切力。

如上所述，藉由自混練製程連續實施稀釋，可將以膠囊（capsule）狀被覆顏料表面的苯乙烯丙烯酸系共聚合物

(b) 中之陰離子性親水性基，一方面保持膠囊狀態，一方面緩慢地使其配向在周圍之水性介質方向，因此可實現對於水性介質之可濕潤性優良且穩定的顏料綠 36(a) 之被覆狀態。

另外，在混練製程中，除了濕潤劑 (d) 以外，視需要也可再添加入適當的水來混練。在本發明之製造方法中，較佳為使用鹼性化合物 (c) 之水溶液。另外，鹼性化合物 (c) 較佳為相當於為中和苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b) 所具有的全部羧基所需要量之 0.8 至 1.2 倍的數量。

在混練製程中，顏料綠 36(a) 與苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b) 之質量比 (b) / (a) 較佳為 0.15 至 0.25。在混練製程中，藉由添加為被覆顏料綠 36(a) 之表面所需苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b) 之總需要量，則可使得苯乙烯-丙烯酸系共聚合物更強固且均勻地進行吸附在顏料表面上。此外，藉由設定 (b) / (a) 為 0.15 以上，則可實現顏料綠 36 之全部表面加以被覆。另一方面，藉由設定 (b) / (a) 為 0.25 以下，則可減少無法吸附在顏料綠 36 表面上而在水性顏料分散液或噴墨記錄用印墨中游離存在，且將造成吐出性或儲存穩定性惡化之原因的苯乙烯-丙烯酸系共聚合物成份。

在混練製程中，濕潤劑 (d) 之添加量較佳為設定 (d) / (a) 質量比為在 0.15 至 0.30 之範圍。若濕潤劑 (d) 添加量為超過該範圍上限而多混合時，則將導致固體成份濃度降低，以致無法施加足夠的剪切力。又，若比該範圍

下限混合少一些時，則將導致在混練製程中不易形成使固體物彼此融合成適合混練的一團塊之混合物，以致有仍然不易負載足夠的剪切力的傾向。其結果，顏料綠 36 不易獲得足夠的粉碎且供苯乙烯-丙烯酸系共聚合物吸附在其表面，以致有不易製得均勻的噴墨式印墨 (ink-jet ink) 用固體著色混練物的傾向。

在藉由混練製程製造之固體著色混練物中，較佳為添加水、或水與濕潤劑，以使其具有適合於後續分散製程之黏度之液體混合物。製造該液體混合物時，則較佳為以不至於造成凝聚粒之方式，在固體著色混練物邊添加水、或水與濕潤劑，邊加以攪拌，並緩慢地降低黏度。此時，若使用具有攪拌槽和攪拌翼之混練機時，則可藉此將混練製程結束後之攪拌槽內的固體著色混練物仍以其狀態下直接液狀化來稀釋，因此為較佳。

藉由使用如上所述之混練製程，可使得苯乙烯-丙烯酸共聚合物強固地附著在 C.I. 顏料綠 36 之表面上，有效率地被覆顏料表面。另一方面，若未藉由該混練製程，而在僅以例如使用介質的分散裝置來製造水性顏料分散液時，則由於樹脂不會在顏料表面強固且有效率地附著，結果導致不得不使用更多量之樹脂來製造分散液。

(b) 分散製程

在混練製程結束後之水性顏料分散液用之著色混練物係在常溫為呈固體狀之混練物。在分散製程中，則將該噴墨式印墨用之著色混練物稀釋於水性介質中後，施加分散

處理以製造噴墨式印墨用之水性顏料分散液。藉由實施分散處理，在混練製程即加以粉碎，且邊被苯乙烯-丙烯酸系共聚合物（b）所被覆，邊使其形成鬆弛凝聚體存在於水性介質中，稀釋後之顏料被解除凝聚，使得分散微粒之粒徑更加微細化。藉此，可改善所製得噴墨記錄用印墨之吐出穩定性、列印濃度等之噴墨特性。此外，在本發明之製造方法中，在分散製程所使用的噴墨式印墨用著色混練物中之顏料綠 36（a）係在混練製程中已加以粉碎，且已被作為分散劑的苯乙烯-丙烯酸系共聚合物（b）所被覆，因此對於水的分散性已變得優良。因此，顏料綠 36（a）可在短時間容易地分散於水性介質中，使得製造效率提高。因此超過需要的分散時間係反而不佳。例如，在使用屬於珠球磨（beads-mill）之一種的奈米磨機（Nano mill）時，較適當的分散時間是 30 秒鐘至 3 分鐘，若分散時間為短於該範圍時，凝聚粒之消除是不夠完全，因此顏料即容易發生凝聚沉降。另一方面，若施加超過該範圍之長時間分散製程時，則將導致在混練製程已吸附於顏料表面之苯乙烯丙烯酸系共聚合物容易脫離，使得顏料表面之被覆不完全，因此有導致印墨化後之穩定性降低的傾向。

經結束分散製程所製得之噴墨記錄用水性顏料分散液中之顏料綠 36（a）的含量較佳為 5 至 25 質量%，更佳為 10 至 20 質量%。若顏料綠 36（a）之含量為少於 5 質量%時，則由噴墨式印墨用水性顏料分散液所調製之噴墨記錄用印墨之著色是不足夠，以致有無法獲得足夠的影像濃度

的傾向。又，相反地，若多於 25 質量%時，則有在噴墨式印墨用水性顏料分散液中之顏料的分散穩定性降低的傾向。另外，被苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b) 所被覆的顏料綠 36 (a) 之體積平均粒徑較佳為 100 nm 以下。

另外，在本發明中，水性介質係以水、或水與濕潤劑作為主成份者。在此階段所使用的濕潤劑係可使用與在混練時所使用者相同之濕潤劑。

使用於分散製程之分散機係可使用習知者。也可適用使用於如上所述之混練的行星式混合機等。若欲獲得更強力的分散力時，例如若使用介質 (media) 時，則可使用塗料搖動器、球磨機、奈米磨機、立式攪拌球磨機 (Attritor)、籃式磨機、砂磨機 (sand mill)、砂研磨機、橫型濕式分散機 (Dyno-Mill)、縱型和橫型分散機 (DISPERMAT)、循環型濕式粉碎機 (SC Mill)、環狀式砂磨機 (SPIKE MILL)、攪拌式研磨機等。另外，若不使用介質者，則可使用超音波均質機、高壓均質機、濕式超微粒化裝置 (Nanomizer)、無斷變速型溶解機 (Dizolver)、Disper、高速葉輪分散機等。該等之中，可單獨使用一種、或兩種以上裝置混合併用。該等之中，由於使用介質之分散機係分散能力高，因此為較佳。另外，分散後視需要也可以水性介質加以調整濃度。

另外，視所使用的分散機種類而定，較佳為以分散機分散 (主分散) 之前，視需要而預先對結束混練製程後之著色混練物添加水性介質，並加以混合、稀釋以調製成適

合以該分散機處理之黏度（在下文則有稱此經調整黏度者為黏度調整物之情形）。若在混練製程使用具有攪拌槽與攪拌翼之混練裝置時，則可在取出著色混練物之前，在該攪拌槽中實施黏度調整。

例如使用砂磨機時，則較佳為加以稀釋成以固體成份濃度計為 10 至 40 質量%，將黏度調整為數十至數百 mPa·sec 之後移送至砂磨機來實施分散。

稀釋著色混練物時之水性介質，從防止噴墨式印墨用水性顏料分散液之乾燥、及實施分散處理時的黏度調整之必要性來看，則也可含有濕潤劑，其量較佳為與噴墨式印墨用著色混練物中之濕潤劑的合併量，在噴墨式印墨用水性顏料分散液中為 3 至 50 質量%，更佳為 5 至 40 質量%。若少於 3 質量%時，則有防止乾燥功效不足夠的傾向，若超過 50 質量%時，則有分散液分散穩定性降低的傾向。在製造噴墨式印墨用著色混練物時所使用的濕潤劑係可與使用於稀釋其時所使用的水性介質中之濕潤劑為相同或不同。

(c) 離心分離製程

對藉由如上所述之方法所製得之分散液進一步實施離心分離，以移除存在於水性顏料分散液中之粗粒的操作是屬於重要的措施。

經在結束分散製程且調整分散液後實施離心分離，可移除分散不足夠的粗粒。離心分離之條件可使用以 10,000 G 實施 3 分鐘以上離心分離之條件，較佳為在 15,000 至 21,000 G 下實施 5 至 15 分鐘之離心分離。藉由粗粒移除製

程，可顯著地抑制移除製程後之水性顏料分散液中之顏料的沉降。

本發明之噴墨記錄用印墨可使用如上所述之水性顏料分散液，以傳統慣用的方法來調製。

在使用本發明之水性顏料分散液調製噴墨記錄用印墨時，則可施加因應改善目的或調整的如下所述之第(i)至(iv)項之處理或使用添加劑。

(i)以防止印墨之乾燥為目的，可添加在先前已例示之濕潤劑(d)。以防止乾燥為目的之濕潤劑(d)在印墨中之含量較佳為3至50質量%。

(ii)以改良對被記錄媒體的浸透性(permeability)，或調整在記錄媒體上的點徑(dot size)為目的，可添加浸透劑(penetrant)。

浸透劑可舉出例如：乙醇、異丙醇等之低級醇；乙二醇己基醚或二甘醇丁基醚等之烷基醇之環氧乙烷加成物；或丙二醇丙基醚等之烷基醇之環氧丙烷加成物等。

在印墨中，浸透劑之含量較佳為0.01至10質量%。

(iii)為調整表面張力等之印墨特性，可添加界面活性劑。為此而可添加之界面活性劑並無特殊的限制，可舉出各種陰離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑和兩性界面活性劑等，該等之中，較佳為陰離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑。

陰離子性界面活性劑可舉出例如：烷基苯磺酸鹽、烷基苯基磺酸鹽、烷基萘磺酸鹽、高級脂肪酸鹽、高級脂肪

酸酯之硫酸酯鹽、高級脂肪酸酯之磺酸鹽、高級醇醚之硫酸酯鹽和磺酸鹽、高級烷基磺基琥珀酸鹽、聚氧化乙烯烷基醚羧酸鹽、聚氧化乙烯烷基醚硫酸鹽、烷基磷酸鹽、聚氧化乙烯烷基醚磷酸鹽等。該等之具體實例能舉出：十二烷基苯磺酸鹽、異丙基萘磺酸鹽、一丁基苯基苯酚一磺酸鹽、一丁基聯苯基磺酸鹽、二丁基苯基苯酚二磺酸鹽等。

非離子性界面活性劑可舉出例如：聚氧化乙烯烷基醚、聚氧化乙烯烷基苯基醚、聚氧化乙烯脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧化乙烯山梨醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、聚氧化乙烯甘油脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、聚氧化乙烯烷基胺、聚氧化乙烯脂肪酸醯胺、脂肪酸烷基醇醯胺、烷基醇醯胺、乙炔二醇、乙炔二醇之氧化乙烯加成物、聚乙二醇-聚丙二醇嵌段共聚合物等。在該等之中，較佳為聚氧化乙烯壬基苯基醚、聚氧化乙烯辛基苯基醚、聚氧化乙烯十二烷基苯基醚、聚氧化乙烯烷基醚、聚氧化乙烯脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、脂肪酸烷基醇醯胺、乙炔二醇、乙炔二醇之氧化乙烯加成物、聚乙二醇-聚丙二醇嵌段共聚合物。

其他界面活性劑也可使用如聚矽氧烷氧化乙烯加成物之聚矽氧系界面活性劑；如全氟烷基羧酸鹽、全氟烷基磺酸鹽、氧化乙烯全氟烷基醚之氟系界面活性劑；如青霉菌孢子酸、Rhamnolipid（商品名）、溶血卵磷脂（lysolecithin）之生物型界面活性劑等。

該等界面活性劑可單獨使用，或兩種以上混合使用。

另外，若考慮到界面活性劑之溶解穩定性等時，則其 HLB 較佳為在 7 至 20 之範圍。

在添加界面活性劑時，其添加量相對於印墨之總重量較佳為在 0.001 至 1 質量%之範圍，更佳為在 0.001 至 0.5 質量%，進一步更佳為在 0.01 至 0.2 質量%之範圍。若界面活性劑之添加量少於 0.001 質量%時，則有不易獲得添加界面活性劑功效的傾向，若使用超過 1 質量%時，則容易導致影像滲出等之問題。

(iv) 可視需要而添加防腐劑、黏度調整劑、pH 調整劑、螯合化劑、塑化劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑等。

《實施例》

以下，使用實施例更詳細地說明本發明。

在如下所述之合成例、實施例、比較例中，「份」和「%」係代表「質量份」和「質量%」。

[合成例 1]

在具有攪拌裝置、滴液裝置、回流裝置之反應容器中裝入 100 份之甲基乙基酮，邊攪拌邊將反應容器內以氮氣取代。邊保持反應容器內為氮氣大氣邊加溫，並使甲基乙基酮達到回流狀態後，由滴液裝置以歷時 2 小時滴入 74 份之苯乙烯、11 份之丙烯酸、15 份之甲基丙烯酸及 8 份之聚合觸媒(和光純藥工業公司(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)製造 / 「V-59」) 的混合液。並且，在滴入期間將反

應系統之溫度保持在 80°C。

滴入結束後，在相同溫度下再繼續 25 小時之反應。並且，在反應期間，邊確認原料消耗狀況，邊適當地追加聚合觸媒。反應結束後，讓其自然冷卻，並加入甲基乙基酮，以製得固體成份濃度為 50% 之具有陰離子性基的苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (A-1) 溶液。該苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (A-1) 之酸值為 185 mgKOH/g、重量平均分子量為 10,200。

另外，在本發明中之重量平均分子量係以 GPC (凝膠滲透層析儀) 法所測得之值，且換算為作為標準物質使用的聚苯乙烯之分子量的值。又，測定係以如下所示之裝置和條件來實施。

送液泵：LC-9A；

系統控制器：SLC-6B；

自動化注入器：S1L-6B；

偵測器：RID-6A；

以上是島津製作所公司製造。

資料處理軟體：Sic480II Data Station (系統儀器股份有限公司 (System Instrument Co., Ltd.) 製造)。

管柱：GL-R400 (保護管柱) + GL-R440 + GL-R450 + GL-R400M (日立化成工業公司 (Hitachi Chemical Co. Ltd.) 製造)；

洗析溶劑：THF；

洗析流量：2 毫升/分鐘；

管柱溫度：35℃。

以合成例 1 之製造方法為準則，並調整單體種類和單體混合量、反應條件以合成如下所述之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物。

〔合成例 2〕

合成單體組成比為苯乙烯/丙烯酸/甲基丙烯酸 = 77/10/13 (質量比)、重量平均分子量為 12,000、酸值為 152 mgKOH/g 之苯乙烯丙烯酸系共聚合物 (A-2)。

〔合成例 3〕

合成單體組成比為苯乙烯/丙烯酸/甲基丙烯酸 = 77/10/13 (質量比)、重量平均分子量為 7,600、酸值為 152 mgKOH/g 之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (A-3)。

〔合成例 4〕

合成單體組成比為苯乙烯/丙烯酸/甲基丙烯酸 = 77/10/13 (質量比)、重量平均分子量為 20,000、酸值為 152 mgKOH/g 之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (A-4)。

〔合成例 5〕

合成單體組成比為苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸/甲基丙烯酸 = 50/27/10/13 (質量比)、重量平均分子量為 12,000、酸值為 151 mgKOH/g 之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (A-5)。

〔合成例 6〕

合成單體組成比為苯乙烯/丙烯酸/甲基丙烯酸 = 77/10/13 (質量比)、重量平均分子量為 4,900、酸值為 152

mgKOH/g 之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (A-6)。

[合成例 7]

合成單體組成比為苯乙烯/丙烯酸/甲基丙烯酸 = 77/10/13 (質量比)、重量平均分子量為 45,000、酸值為 152 mgKOH/g 之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (A-7)。

[實施例 1]

- 以合成例 1 所製得之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (A-1) 140 份
- 顏料綠 36 (大日本油墨化學工業股份有限公司製造，雜質含量：Mg 130 ppm、Si 80 ppm、Fe 100 ppm) 700 份
- 8 N 之氫氧化鉀水溶液 76 份
- 二甘醇 155 份

製造如上所述之組成的混合物，然後裝入保溫在 60°C 之 50 公升容量的行星式混合機 (井上製作所製造之 PLM-V-50V)，以自轉轉數為 59 rpm、公轉轉數為 22 rpm 開始混練。經過 5 分鐘後混合物即成團，仍以其狀態繼續混練 240 分鐘。在混練時，240 分鐘之消耗電流值為 2 至 8 安培，且根據攪拌翼旋轉周期而反復增減。

經過 240 分鐘後，添加 1,000 份之水作為沖淡 (letdown) 作業，以獲得顏料濃度為 35.2 質量%之均勻混合物。

將所獲得之混合物移送至不銹鋼筒，加入 1,211 份之離子交換水、368 份之二甘醇，並將以攪拌馬達均勻混合者，使用珠磨機 (淺田鐵工股份有限公司製造之奈米磨機

NM-G-2L) 在溫度為 21°C、滯留時間為 50 秒鐘之條件下加以分散以製得分散物。

接著，將該分散物使用連續式離心分離機（國產（Kokusan）離心機股份有限公司製造之 H-600S、2 公升容量），在溫度為 27°C、離心力為 18,900 G、滯留時間為 12 分鐘之條件下連續地進行離心分離，以製得具有 15.0% 之顏料濃度的水性顏料分散物。

〔實施例 2〕

- 以合成例 2 所製得之苯乙烯-丙烯酸
系共聚合物（A-2） 136 份
- 顏料綠 36（大日本油墨化學工業股份
有限公司製造，雜質含量：Mg 130
ppm、Si 80 ppm、Fe 100 ppm） 680 份
- 8 N 之氫氧化鉀水溶液 61 份
- 二甘醇 158 份

製造如上所述之組成的混合物，然後裝入保溫在 60°C 之 50 公升容量的行星式混合機（井上製作所製造之 PLM-V-50V），以自轉轉數為 59 rpm、公轉轉數為 22 rpm 開始混練。經過 8 分鐘後混合物即成團，仍以其狀態繼續混練 240 分鐘。在混練時，240 分鐘之消耗電流值為 2 至 6 安培，且根據攪拌翼旋轉周期而反復增減。其係由於混合物係屬於高黏度之半固體，不會均勻分佈於容器內部，使得攪拌翼每以周期性地剪切混合物時，則有大的力加入所然。

經過 240 分鐘後，添加 1,000 份之水作為沖淡作業，以獲得顏料濃度為 33.6 質量%之均勻混合物。

將所獲得之混合物移送至不銹鋼筒，加入 1,008 份之離子交換水及 323 份之二甘醇，並將以攪拌馬達均勻混合者，使用珠磨機（淺田鐵工股份有限公司製造之奈米磨機 NM-G-2L），在溫度為 15℃、滯留時間為 2.5 分鐘之條件下加以分散以製得分散物。

接著，將該分散物使用連續式離心分離機（國產離心機股份有限公司製造之 H-600S、2 公升容量），在溫度為 19℃、離心力為 18,900 G、滯留時間為 12 分鐘之條件下，連續地進行離心分離，以製得具有 15.0%之顏料濃度的水性顏料分散物。

〔實施例 3〕

- 以合成例 2 所製得之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (A-2) 168 份
- 顏料綠 36(大日本油墨化學工業股份有限公司製造，雜質含量：Mg 130 ppm、Si 80 ppm、Fe 100 ppm) 680 份
- 8 N 之氫氧化鉀水溶液 76 份
- 二甘醇 143 份

製造如上所述之組成的混合物，以後之操作則以與實施例 2 相同的方式製得具有 15.1%之顏料濃度的水性顏料分散物。

〔實施例 4〕

在實施例 2 中，除取代 136 份之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (A-2)，而使用 136 份之以合成例 3 所製得之苯乙烯

-丙烯酸系共聚合物 (A-3) 以外，其餘則以相同的方式製得具有 15.0% 之顏料濃度的水性顏料分散物。

[實施例 5]

在實施例 2 中，除取代 136 份之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (A-2)，而使用 136 份之以合成例 4 所製得之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (A-4) 以外，其餘則以相同的方式製得具有 15.1% 之顏料濃度的水性顏料分散物。

[比較例 1]

在實施例 2 中，除取代 136 份之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (A-2)，而使用 136 份之以合成例 5 所製得之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (A-5) 以外，其餘則以相同的方式製得具有 15.3% 之顏料濃度的水性顏料分散物。

[比較例 2]

- 以合成例 2 所製得之苯乙烯-丙烯酸系
共聚合物 (A-2) 204 份
- 顏料綠 36 (大日本油墨化學工業股份
有限公司製造，雜質含量：Mg 130
ppm、Si 80 ppm、Fe 100 ppm) 680 份
- 8 N 之氫氧化鉀水溶液 92 份
- 二甘醇 118 份

製造如上所述之組成的混合物，以後之操作則以與實施例 2 相同的方式製得具有 14.9% 之顏料濃度的水性顏料分散物。

〔比較例 3〕

- 以合成例 2 所製得之苯乙烯-丙烯酸系
共聚合物 (A-2) 68 份
- 顏料綠 36 (大日本油墨化學工業股份
有限公司製造, 雜質含量: Mg 130
ppm、Si 80 ppm、Fe 100 ppm) 680 份
- 8 N 之氫氧化鉀水溶液 31 份
- 二甘醇 188 份

製造如上所述之組成的混合物, 以後之操作則以與實施例 2 相同的方式製得具有 14.9% 之顏料濃度的水性顏料分散物。

〔比較例 4〕

在實施例 2 中, 除取代 136 份之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (A-2), 而使用 136 份之以合成例 6 所製得之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (A-6) 以外, 其餘則以相同的方式製得具有 14.7% 之顏料濃度的水性顏料分散物。

〔比較例 5〕

在實施例 2 中, 除取代 136 份之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (A-2), 而使用 136 份之以合成例 7 所製得之苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (A-7) 以外, 其餘則以相同的方式製得具有 14.8% 之顏料濃度的水性顏料分散物。

〔比較例 6〕

在實施例 2 中, 除取代 680 份之顏料綠 36 (大日本油墨化學工業股份有限公司製造), 而使用 660 份之顏料綠 7

(DIC 製造) 以外，其餘則以相同的方式製得具有 14.8% 之顏料濃度的水性顏料分散物。

[比較例 7]

在實施例 2 中，除取代 680 份之顏料綠 36 (大日本油墨化學工業股份有限公司製造)，而使用 660 份之顏料藍 76 (DIC 製造) 以外，其餘則以相同的方式製得具有 14.8% 之顏料濃度的水性顏料分散物。

以上實施例、比較例之水性顏料分散液的構成係如表 1 所示。

表 1

	水性顏料分散液之構成					
	樹脂組成 St/MMA/AA/MA	酸值 (mgKOH/g)	樹脂/顏料 質量比	重量平均 分子量	顏料	製法
實施例 1	74/0/11/15	185	0.20	10,200	顏料綠 36	混練
實施例 2	77/0/10/13	152	0.20	11,900	顏料綠 36	混練
實施例 3	77/0/10/13	152	0.25	11,900	顏料綠 36	混練
實施例 4	77/0/10/13	152	0.20	7,600	顏料綠 36	混練
實施例 5	77/0/10/13	152	0.20	20,000	顏料綠 36	混練
比較例 1	50/27/10/13	151	0.20	12,000	顏料綠 36	混練
比較例 2	77/0/10/13	152	0.30	11,900	顏料綠 36	混練
比較例 3	77/0/10/13	152	0.10	11,900	顏料綠 36	混練
比較例 4	77/0/10/13	152	0.20	4,900	顏料綠 36	混練
比較例 5	77/0/10/13	152	0.20	45,000	顏料綠 36	混練
比較例 6	77/0/10/13	152	0.20	11,900	顏料綠 7	混練
比較例 7	77/0/10/13	152	0.20	11,900	顏料藍 76	混練

對於以如上所述之實施例和比較例所製得之水性顏料分散液，以如下所述之評估項目進行評估。所獲得之結果如表 2 所示。

〈 粒徑評估（分散性評估） 〉

根據各實施例、比較例所製得之水性顏料分散液，以離子交換水稀釋為約 1,000 倍，然後使用「 Microtrac UPA150 」（ Leeds & Northrup 公司製造）在室溫（ 25℃ ）所測得之體積平均粒徑作為水性顏料分散液之粒徑。另外，分散液之黏度係使用 E 型黏度計（ TVE-20L， Tokimec 公司製造）在 25℃ 測定。

〈 粗粒之定量 〉

根據各實施例、比較例所製得之水性顏料分散液，以離子交換水稀釋為 100 倍。藉由使用 Sizing System 公司製造之 AccuSizer 780APS 粒度分析裝置測定 0.5 μ m 以上之粗粒的濃度。另外，該濃度係以稀釋前的水性顏料分散液為基準。

〈 過濾性 〉

根據各實施例、比較例所製得之水性分散液，以每分鐘 500 克之速度將總量為 12 公斤在室溫下連續地通過聚丙烯製 0.5 μ m 系列之濾芯子（ PALL 製造之 NXA ），並根據其由於過濾流速減低程度而賦予如下所示之評估。

優良：在流速減低為 20% 以下而能順利進行過濾之情形；

大致優良：在流速減低為超過 20%、40% 以下之情形；

不良：在流速減低為超過 40% 之情形。

〈 噴墨記錄用印墨之儲存穩定性 〉

使用根據各實施例、比較例所製得之水性顏料分散液，根據如下所示之混合調製噴墨記錄用印墨。

- 水性顏料分散液 2.67 份
- 2-吡咯啉酮 1.60 份
- 三甘醇一丁基醚 1.60 份
- Surfynol 440 (日信化學工業股份有限公司製造) 0.10 份
- 甘油 0.60 份
- 離子交換水 13.44 份

將藉此所調製之印墨之粒徑以離子交換水稀釋為 200 倍，使用「Microtrac UPA150」(Leeds & Northrup 公司製造)在室溫(25℃)下所測得之體積平均粒徑作為初期粒徑。

其次，將印墨裝入玻璃瓶中，在 60℃ 恆溫層中儲存 35 天後，實施相同的粒徑測定以求得加熱後粒徑，並將粒徑變化率定義如下：

粒徑變化率(%) = (加熱後粒徑 - 初期粒徑) / 初期粒徑 × 100。

另外，在本試驗則以目視加以確認經儲存 35 天後在印墨中有無產生凝聚體。

〈噴墨記錄用印墨之吐出特性〉

將如上所述之印墨裝載於噴墨印表機 EM-930C (EPSON 公司製造)之黑色墨匣(black cartridge)位置，以評估噴墨記錄適性，亦即，在 A0 尺寸用紙之 80% 面積範圍實施 100% 影像濃度之連續列印，以評估印墨吐出特性。吐出性

之評估：

優良：連續列印中未觀察到吐出不良；

不良：在連續列印中，觀察到印墨吐出方向異常或列印濃度不均勻。

〈光澤〉

將如上所述之印墨裝載於噴墨印表機 EM-930C(EPSON 公司製造)之黑色墨匣位置，記錄媒體使用 Premium Glossy Photo Paper (EPSON 公司製造)，實施 40 至 100% 影像濃度之記錄 (以 5% 間隔)，所獲得影像之光澤係使用「micro-TRI-gloss」(BYK-Gardner 公司製造)測定 20° 之角度的光澤 (gloss) 值，並以影像記錄範圍的光澤之最高值為光澤。

表 2

	水性顏料分散液之分散性			過濾性	噴墨記錄用印墨之儲存穩定性		吐出特性/影像品質	
	粒徑 (nm)	分散液黏度 (mPa·s)	粗粒濃度 (10 ⁷ 個/mL)		加熱後粒徑變化率 (%)	加熱後有無凝聚體	吐出性	光澤
實施例 1	77	3.4	1	優良	0	無	優良	102
實施例 2	80	3.3	5	優良	1	無	優良	125
實施例 3	84	3.2	18	大致優良	2	無	優良	118
實施例 4	82	3.0	7	優良	1	無	優良	107
實施例 5	82	3.7	9	優良	1	無	優良	103
比較例 1	156	4.2	5	優良	5	無	優良	75
比較例 2	96	4.0	6	不良	4	無	優良	110
比較例 3	110	2.9	39	優良	13	無	優良	65
比較例 4	102	2.8	2	優良	2	無	優良	68
比較例 5	95	5.8	4	優良	12	無	不良	36
比較例 6	352	7.5	569	優良	52	有	不良	22
比較例 7	552	4.6	355	不良	165	有	不良	21

由表 1 和表 2 即可明白，實施例 1 至實施例 5 之水性顏料分散液的初期分散粒徑、粗粒濃度皆為小值且過濾性也是優良。而且，藉由使用該等水性顏料分散液製造之噴墨記錄用印墨係顯示加熱後之粒徑變化率小，高溫儲存穩定性優良，可知其係適合用作為熱噴墨方式的噴墨記錄裝置用之噴墨記錄用印墨。印墨之吐出性也是優良，形成影像之光澤值也是高。

另一方面，在苯乙烯-丙烯酸系共聚合物中，苯乙烯系單體成份為小的比較例 1 之水性顏料分散液係初期分散粒徑無法足夠的微細化，形成影像之光澤降低。苯乙烯-丙烯酸系共聚合物之重量平均分子量為小的比較例 4 之水性顏料分散液也是初期分散粒徑無法被充分地微細化而光澤降低。

重量平均分子量為大的比較例 5 之水性顏料分散液，製成噴墨記錄用印墨時的吐出性不佳，使得光澤顯著降低。並且，由於儲存穩定性也降低，使得加熱後之粒徑變化率增加。

苯乙烯-丙烯酸系共聚合物/顏料綠 36 之比率，比既定範圍上限大的比較例 2 之水性顏料分散液的過濾性不佳，以致製成噴墨記錄用印墨時，則有堵塞噴嘴之危險性。在另一方面，該比率比既定範圍下限小的比較例 3 之水性顏料分散液，無法順利進行混練製程，使得初期分散粒徑、粗粒濃度皆增大。加熱後之粒徑變化率也增加，儲存穩定性降低。

再者，關於與顏料綠 36 同屬綠色顏料之顏料綠 7、顏料藍 76 所製成之水性顏料分散液的比較例 6、比較例 7，則在混練製程無法將顏料加以充分地粉碎，以致初期分散粒徑、粗粒濃度皆大，吐出性也不良。儲存穩定性也遠不及顏料綠 36。

另外，使用經加以減少顏料中雜質之顏料綠 36 來製造水性顏料分散液或噴墨記錄用印墨，然後進行檢討對於該等之分散性、吐出性、儲存穩定性之改善功效。在下文說明相關的實施例。

〔調製例 1〕

在 1,000 份之鹽酸濃度調整成 0.5 質量%之鹽酸水溶液中，使 100 份之含有顏料平均一級粒徑為 50 nm 之顏料綠 36 的濕餅（含有 40 質量%之在實施例 1 所使用的顏料作為固體成份，且在固體成份中含有 130 ppm 之鎂、80 ppm 之矽、100 ppm 之鐵）分散於其中，施加 70°C、1 小時攪拌後加以過濾。其後，在已過濾之餅上澆注 1,000 份之溫水，以洗滌移除存在於顏料表面之無機離子。其後，取出濕餅，在 90°C 至 100°C 之乾燥機中乾燥 24 小時，以製得鎂減至 43 ppm、矽減至 40 ppm、鐵減至 28 ppm 之顏料綠 36（B-1）。

又，金屬之定量分析係藉由如下所示之裝置，使用如下所述之方法來實施。

微波試料前處理裝置：Milestone General 製造之
MLS-1200MEGA；

ICP 分析裝置：博精(Perkin Elmer)公司製造之 Optima 3300DV。

精密稱取約 0.2 克之試料，以該微波試料前處理裝置施加分解處理（添加 2 毫升之精密分析用硝酸作為分解試藥）。接著，在所獲得之分解液中加入超純水，25 毫升之經過濾後的濾液以量瓶（messflask）加以定容（constant volume）。該溶液以如上所述之 ICP 分析裝置加以測定，以定量金屬。

〔調製例 2〕

除取代鹽酸濃度調整成 0.5 質量%之鹽酸水溶液，而使用鹽酸濃度調整成 2 質量%之鹽酸水溶液以外，其餘則以與調製例 1 相同的方式製得鎂減至 44 ppm、矽減至 30 ppm、鐵減至 19 ppm 之顏料綠 36 (B-2)。

〔調製例 3〕

將 100 份之在調製例 1 所使用的相同濕餅分散於 1,000 份之離子交換水中，施加 70℃、1 小時攪拌後加以過濾。其後，嘗試在濾餅上澆注 1,000 份之溫水，以洗滌移除存在於顏料表面之無機離子。其後，取出濕餅，在 90℃ 至 100℃ 之乾燥機中乾燥 24 小時，以製得鎂含量為 120 ppm、矽含量為 80 ppm、鐵含量為 100 ppm 之顏料綠 36 (B-3)。

〔實施例 6〕

除取代 700 份之在實施例 1 所使用的顏料綠 36，而使用 700 份之藉由調製例 1 所調製得之顏料綠 36 (B-1) 以外，其餘則以與實施例 1 完全相同的條件，實施使用行星式

混合機之混練、使用珠磨機之分散、且使用離心分離機之分離等，以製得具有 15.1% 之顏料濃度的水性顏料分散液。

〔實施例 7〕

除取代 700 份之以實施例 1 所使用的顏料綠 36，而使用 700 份之藉由調製例 2 調製之顏料綠 36 (B-2) 以外，其餘則以與實施例 1 完全相同的條件實施使用行星式混合機之混練、使用珠磨機之分散、使用離心分離機之分離，以製得具有 15.1% 之顏料濃度的水性顏料分散液。

〔實施例 8〕

除取代 700 份之在實施例 1 所使用的顏料綠 36，而使用 700 份之藉由調製例 3 所調製得之顏料綠 36 (B-3) 以外，其餘則以與實施例 1 完全相同的條件實施使用行星式混合機之混練、使用珠磨機之分散、使用離心分離機之分離，以製得具有 15.1% 之顏料濃度的水性顏料分散液。

茲以實施例 1 之構成作為參考例，將實施例 6 至實施例 8 之水性顏料分散液的構成展示於表 3。

表 3

	水性顏料分散液之構成樹脂			水性顏料分散液之構成顏料			
	樹脂組成 St/MMA/AA/MA	酸值 (mgKOH/g)	重量平均 分子量	顏料之洗滌	顏料中之 Mg 量 (ppm)	顏料中之 Si 量 (ppm)	顏料中之 Fe 量 (ppm)
實施例 6	74/0/11/15	185	10,200	以 0.5 N 鹽酸洗滌之 顏料綠 36	43	40	28
實施例 7	74/0/11/15	185	10,200	以 2 N 鹽酸洗滌之 顏料綠 36	44	30	19
實施例 8	74/0/11/15	185	10,200	以水洗滌之 顏料綠 36	120	70	100
參考例	74/0/11/15	185	10,200	未洗滌之 顏料綠 36	130	80	100

並且，以如下所述之方法進行實施例 6 至 8 及參考例之水性顏料分散液及噴墨記錄用印墨之評估。結果係如表 4 所示。

〈粒徑評估（分散性評估）〉

以與在實施例 1 至 5、比較例 1 至 7 所實施之相同的方法測定水性顏料分散液之體積平均粒徑和黏度。

〈噴墨記錄用印墨之儲存穩定性〉

使用以實施例 6 至 8、及參考例所製得之水性顏料分散液，以如下所示之混合調製噴墨記錄用印墨。

並且，對於用作為評估的噴墨記錄用印墨，則設定更嚴格的條件，以更能明確顯現實例 6 至 8 及參考例之間的特性上差異。亦即，對於在實施例 1 至 5、及比較例 1 至 7 所使用的噴墨記錄用印墨，設定顏料濃度為 2 倍之約 4 質量%，且使用容易產生顏料凝聚之下列組成，從如上所述之實施例 6 至 8、及參考例之各水性顏料分散液調製噴墨記錄用印墨。

• 水性顏料分散液	5.34 份
• 2-吡咯啉酮	1.60 份
• 三甘醇一丁基醚	1.60 份
• Surfynol 440(日信化學工業股份有限公司)	0.10 份
• 甘油	0.60 份
• 離子交換水	10.77 份

將如此所調製之印墨之粒徑，以離子交換水稀釋為 200 倍，使用「Microtrac UPA150」（Leeds & Northrup 公司製

造) 在室溫所測得之體積平均粒徑作為初期粒徑。

接著，將印墨在玻璃瓶中，在 80℃、49 天之更嚴格的條件下加熱後，實施相同之粒徑測定以測定加熱後粒徑，並根據下式計算得粒徑變化率：

粒徑變化率 (%) = (加熱後粒徑 - 初期粒徑) / 初期粒徑 × 100。

另外，在本試驗雖然以目視加以確認有無凝聚體產生於印墨中，但是在任一實施例、比較例皆無法確認凝聚體之產生。

〈 噴墨記錄用印墨之吐出特性 〉

將該印墨裝載於噴墨印表機 EM-930C (EPSON 公司製造) 之黑色墨匣位置，以評估噴墨記錄適性，亦即，在 A0 尺寸用紙之 80% 面積範圍實施 100% 影像濃度之連續列印，以評估印墨吐出特性。吐出性之評估：

優良：在連續列印中觀察不到吐出不良，可形成優良影像。

不良：在連續列印中，觀察到印墨吐出方向異常、或列印濃度不均勻性。

〈 光澤 〉

將如上所述之印墨裝載於噴墨印表機 EM-930C (EPSON 公司製造) 之黑色墨匣位置，記錄媒體使用 PICTORICO PHOTO GALLERY GLOSSY PAPER (Olympus 公司製造)，實施 40 至 100% 影像濃度之記錄 (以 5% 間隔)，所獲得影像之光澤係使用 micro-TRI-gloss (BYK-Gardner 公司製造)

測定 20° 之角度的光澤值，並以影像記錄範圍的光澤最高值為光澤。

表 4

	水性顏料分散液之分散性		噴墨記錄用印墨之 加熱後之粒徑變化率 (%)	吐出特性/影像品質	
	粒徑 (nm)	分散液黏度 (mPa·s)		吐出性	光澤 (PICTORICO)
實施例 6	75	2.9	7	優良	71
實施例 7	77	3.4	6	優良	72
實施例 8	87	3.2	33	優良	65
參考例	77	3.4	40	優良	64

由實施例 6 至 8 及參考例即可明白，即使含有顏料綠 36 之顏料濃度約為 4% 之噴墨記錄用印墨，若顏料綠 36 中之鐵的含量為 40 ppm 以下時，則噴墨記錄用印墨在高溫時之儲存穩定性是極大，特別適用於作為熱噴型之噴墨印表機之印墨。並且，對於鎂和矽的含量也可知極佳的是分別為 70 ppm 以下和 50 ppm 以下。

十、申請專利範圍：

1. 一種水性顏料分散液，其特徵為包含 C.I. 顏料綠 36 (a)、苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b)、鹼性化合物 (c) 和濕潤劑 (d)，該苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b) 具有 120 至 240 之酸值、6,000 至 40,000 之重量平均分子量、且相對於全部構成單體單元之總量為 60 質量%以上之苯乙烯系單體單元，且苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b) 與 C.I. 顏料綠 36 (a) 之質量比 (b) / (a) 為 0.15 至 0.25，該 C.I. 顏料綠 36 (a) 中之鐵的含量為 40 ppm 以下。
2. 如申請專利範圍第 1 項之水性顏料分散液，其中該苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b) 具有苯乙烯系單體單元、丙烯酸單體單元和甲基丙烯酸單體單元，且該等單體單元之總和相對於構成苯乙烯-丙烯酸系共聚合物 (b) 之全部單體單元的總量為 95 質量%以上。
3. 如申請專利範圍第 1 項之水性顏料分散液，其中該 C.I. 顏料綠 36 (a) 中鎂的含量為 70 ppm 以下，且矽的含量為 50 ppm 以下。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之水性顏料分散液，其中該顏料綠 36 (a) 之體積平均粒徑為 150 nm 以下。
5. 一種噴墨記錄用印墨，係含有如申請專利範圍第 1 或 2 項之水性顏料分散液作為主成份。
6. 如申請專利範圍第 5 項之噴墨記錄用印墨，其中該噴墨記錄用印墨係使用於熱噴墨方式之噴墨記錄裝置者。
7. 一種水性顏料分散液之製造方法，其特徵為包括：將包

含 C.I.顏料綠 36 (a) 、 苯 乙 烯 - 丙 烯 酸 系 共 聚 合 物 (b) 、 鹼 性 化 合 物 (c) 和 濕 潤 劑 (d) 之 混 合 物 加 以 混 練 ， 以 製 造 著 色 混 練 物 之 混 練 製 程 ； 以 及 將 該 著 色 混 練 物 分 散 於 水 性 介 質 中 之 分 散 製 程 ； 且 該 苯 乙 烯 - 丙 烯 酸 系 共 聚 合 物 (b) 係 具 有 120 至 240 之 酸 值 、 6,000 至 40,000 之 重 量 平 均 分 子 量 、 且 相 對 於 全 部 構 成 單 體 單 元 之 總 量 為 60 質 量 % 以 上 之 苯 乙 烯 系 單 體 單 元 ， 且 在 該 混 練 製 程 中 之 苯 乙 烯 - 丙 烯 酸 系 共 聚 合 物 (b) 與 C.I.顏料綠 36 (a) 之 質 量 比 (b) / (a) 為 0.15 至 0.25 ， 該 C.I.顏料綠 36 (a) 中 之 鐵 的 含 量 為 40 ppm 以 下 。

8. 如申請專利範圍第 7 項之水性顏料分散液之製造方法，其中在該混練製程中之濕潤劑 (d) 與 C.I.顏料綠 36 (a) 之質量比 (d) / (a) 為 0.15 至 0.30 。
9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之水性顏料分散液之製造方法，其中在該分散製程後，又包括以 15,000 至 21,000 G 進行離心分離之離心分離製程。
10. 如申請專利範圍第 7 項之水性顏料分散液之製造方法，其中該顏料綠 36 (a) 係在該混練製程使用之前經過使用鹽酸之洗滌製程者。