(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114555724 A
(43)申请公布日 2022.05.27

(21)申请号 202080071084.1
(22)申请日 2020.10.01
(30)优先权数据
2019-190209 2019.10.17 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.04.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/037397 2020.10.01
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/075272 JA 2021.04.22
(71)申请人 DIC株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 山口征志 饭笹久美子
(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
专利代理师 陈彦 王未东
(51)Int.Cl.
C09D 11/30(2014.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

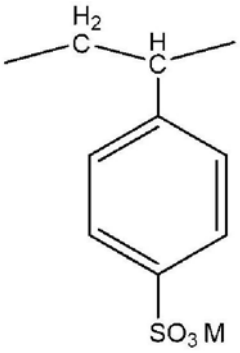
油墨

(57)摘要

本发明所要解决的课题在于提供一种油墨，即使在印刷后的干燥时间短的情况下，也能够制造具备优异的耐摩蹭性、并且为高发色性的印刷物，主要能够用于喷墨印刷用。本发明涉及一种油墨，其特征在于，为通过具有羧基和来源于下述通式(1)所示的苯乙烯磺酸的结构的聚合物(A)，使与上述聚合物(A)不同的聚合物(B)分散于水(C)中而成。

CN 114555724 A

1.一种油墨,其特征在于,为通过具有羧基或羧基的中和碱、以及下述通式(1)所示的结构的聚合物(A),使与所述聚合物(A)不同的聚合物(B)分散于水(C)中而成,



(1)

通式(1)中的M表示氢原子或碱金属。

2.根据权利要求1所述的油墨,所述聚合物(A)为包含具有羧基的单体或其酸酐、以及苯乙烯磺酸的碱金属盐的单体混合物的聚合物。

3.根据权利要求1或2所述的油墨,所述聚合物(B)为丙烯酸系聚合物(b)。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的油墨,所述聚合物(A)与所述聚合物(B)的质量比即聚合物(A)/聚合物(B)为1/100～30/100的范围。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的油墨,相对于所述油墨的全部量,以合计0.1质量%～30质量%的范围包含所述聚合物(A)和所述聚合物(B)。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的油墨,其进一步含有颜料、以及用于使所述颜料分散于所述水(C)的颜料分散树脂。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的油墨,其用于利用喷墨印刷方式的印刷。

8.根据权利要求6所述的油墨,所述喷墨印刷方式为热型喷墨印刷方式。

油墨

技术领域

[0001] 本发明涉及例如以喷墨印刷方式为代表的各种印刷方式中能够使用的油墨。

背景技术

[0002] 喷墨打印机用于例如对于以普通纸为代表的各种被记录介质的印刷。作为能够用于使用了上述喷墨打印机的印刷的油墨，例如已知一种油墨，其特征在于，为含有颜料、粘合剂树脂、粒子状蜡、保湿剂和水的油墨，其中，上述蜡的粒径为小于形成于油墨的被记录面的干燥油墨层的厚度的小粒径，并且其粒径为0.58～3μm(例如参照专利文献1。)。

[0003] 另一方面，作为喷墨打印机，广泛已知能够印刷于纸等被记录介质的双面的打印机。

[0004] 上述双面印刷往往如下进行：例如印刷于被记录介质的一面(表面)的单面印刷物干燥一定时间之后，通过打印机内部的运输辊和翻转机构而被翻转，在上述单面印刷物的另一面(背面)进行印刷，由此进行。

[0005] 然而，在将上述单面印刷物进行翻转时，如果运输辊接触上述单面印刷物的印刷面，则有时对于印刷面带来损伤，引起印刷品质的降低。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：日本特开2007-161823号公报

发明内容

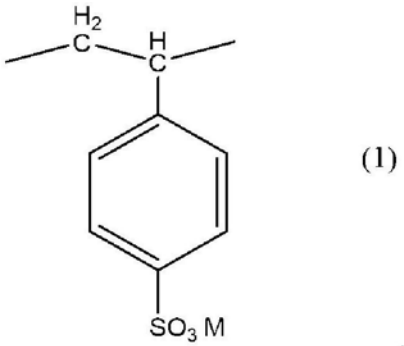
[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 本发明所要解决的课题在于提供一种油墨，即使在印刷后的干燥时间短的情况下，也能够制造具备优异的耐摩蹭性、并且在印刷于以普通纸为代表的被记录介质的情况下为高发色性的印刷物。

[0011] 用于解决课题的方法

[0012] 本发明人通过下述油墨以解决上述课题，所述油墨的特征在于，为通过具有羧基或羧基的中和碱、以及下述通式(1)所示的结构的聚合物(A)，使与上述聚合物(A)不同的聚合物(B)分散于水(C)中而成。

[0013] [化1]

[0014] 

(1)

[0015] (通式(1)中的M表示氢原子或碱金属。)

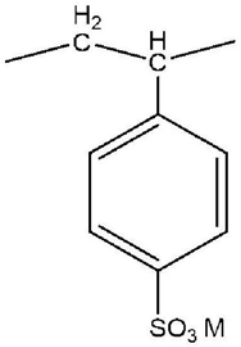
[0016] 发明的效果

[0017] 本发明的油墨即使在印刷后的干燥时间短的情况下,也能够制造具备优异的耐摩蹭性、并且在印刷于以普通纸为代表的被记录介质的情况下为高发色性的印刷物,因此能够适合用于主要利用喷墨印刷方式进行的印刷。

具体实施方式

[0018] 本发明的油墨的特征在于:为通过具有羧基或羧基的中和碱、以及下述通式(1)所示的结构的聚合物(A),使与上述聚合物(A)不同的聚合物(B)分散于水(C)中而成。

[0019] [化2]

[0020] 

(1)

[0021] (通式(1)中的M表示氢原子或碱金属。)

[0022] 通过使用本发明的油墨,即使在印刷后的干燥时间短的情况下,也能够制造具备优异的耐摩蹭性、并且在印刷于以普通纸为代表的被记录介质的情况下为高发色性的印刷物。此外,对于使用本发明的油墨而得的印刷物而言,不仅如上述那样在印刷后的干燥时间短的情况下具有优异的耐摩蹭性,而且通过使其干燥24小时左右,从而具有更优异的耐摩蹭性。

[0023] 上述聚合物(A)用于使上述聚合物(B)稳定地分散于水(C)中。因此,上述聚合物(A)与后述的颜料分散树脂不同,并不实质上有助于水(C)中的后述的颜料的分散性的提高。

[0024] 作为上述聚合物(A),例如能够使用将具有聚合性不饱和双键的单体进行自由基聚合而得的聚合物。

[0025] 作为上述单体,为了在上述聚合物(A)中导入羧基或羧基的中和碱,能够将具有羧基的乙烯基单体、用于在上述聚合物(A)中导入上述通式(1)所示的结构的乙烯基单体以及根据需要的其它乙烯基单体组合来使用。

[0026] 作为上述具有羧基的乙烯基单体,能够将例如丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸β-羧基乙酯、2-(甲基)丙烯酰基丙酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸、衣康酸半酯、马来酸半酯、β-(甲基)丙烯酰氧基乙基氢琥珀酸酯、β-(甲基)羟基乙基氢邻苯二甲酸酯、它们的盐、马来酸酐等酸酐单独使用或组合使用2种以上。

[0027] 上述具有羧基的乙烯基单体相对于上述聚合物(A)的制造所使用的单体的全部量,优选以1质量%～80质量%的范围来使用,从获得能够制造兼具更优异的耐摩蹭性和发色性的印刷物的油墨的方面考虑,优选以5质量%～70质量%的范围来使用。

[0028] 此外，作为用于在上述聚合物(A)中导入上述通式(1)所示的结构的乙烯基单体，例如能够使用苯乙烯磺酸、苯乙烯磺酸的碱金属盐等。作为上述苯乙烯磺酸的碱金属盐，从获得能够制造耐摩蹭性优异的印刷物的油墨的方面考虑，优选使用苯乙烯磺酸钠盐。作为能够用于形成上述苯乙烯磺酸钠盐等碱金属盐的碱金属化合物，例如能够使用氢氧化钠、氢氧化钾等。未被上述碱金属化合物中和的磺酸基其一部分可以被后述的碱性化合物所中和。

[0029] 用于在上述聚合物(A)中导入上述通式(1)所示的结构的乙烯基单体相对于上述聚合物(A)的制造所使用的单体的全部量，优选以1质量％～80质量％的范围来使用，从获得能够制造兼具更优异的耐摩蹭性和发色性的印刷物的油墨的方面考虑，优选以5质量％～70质量％的范围来使用。

[0030] 作为能够用于上述聚合物(A)的制造的其它单体，例如能够使用具有磷原子的单体。

[0031] 作为上述具有磷原子的单体，例如能够使用2-(甲基)丙烯酰氧基乙基酸式磷酸酯(例如，共荣公司化学制的“Light Ester P-1M”、“Light acrylate P-1A”等)、双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)酸式磷酸酯、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯的磷酸酯(例如，Rhodia日华公司制的“Sipomer PAM100”、“Sipomer PAM4000”等)、聚乙二醇单丙烯酸酯的磷酸酯(例如，Rhodia日华公司制的“SipomerPAM5000”等)、聚丙二醇单甲基丙烯酸酯的磷酸酯(例如，Rhodia日华公司制的“Sipomer PAM200”等)、聚丙二醇单丙烯酸酯的磷酸酯(例如，Rhodia日华公司制的“Sipomer PAM300”等)等聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯的磷酸酯、磷酸亚甲基(甲基)丙烯酸酯、磷酸三亚甲基(甲基)丙烯酸酯、磷酸亚丙基(甲基)丙烯酸酯、磷酸四亚甲基(甲基)丙烯酸酯等磷酸亚烷基(甲基)丙烯酸酯等。

[0032] 此外，作为上述其它单体，例如能够将(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯等(甲基)丙烯酸酯类；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、支链烷烃羧酸乙烯酯等乙烯基酯类；甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、戊基乙烯基醚、己基乙烯基醚等乙烯基醚类；(甲基)丙烯腈等乙烯基系腈类；苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基茴香醚、α-卤代苯乙烯、乙烯基萘、二乙烯基苯乙烯等具有芳香族环的乙烯基系单体；(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油基醚等含有缩水甘油基的乙烯基系单体；(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯等含有羟基的乙烯基系单体；N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺等含有羟甲基酰胺基或其烷氧基化物的乙烯基系单体；(甲基)丙烯酰胺、N-单烷基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺等含有酰胺基的乙烯基系单体等单独使用或组合使用2种以上。

[0033] 作为上述其它乙烯基单体，从获得能够制造兼具更优异的耐摩蹭性和发色性的印刷物的油墨的方面考虑，优选使用上述之中的(甲基)丙烯酸甲酯等(甲基)丙烯酸酯类。

[0034] 上述其它乙烯基单体相对于上述聚合物(A)的制造所使用的单体的全部量，优选

以0.1质量%～30质量%的范围来使用，从实现更优异的耐摩蹭性的方面考虑，优选以0.1质量%～10质量%的范围来使用。

[0035] 上述聚合物(A)例如能够通过将上述乙烯基单体的混合物在水(C)、根据需要的聚合引发剂、链转移剂的存在下，一并供给或分开供给，进行自由基聚合来制造。

[0036] 作为上述聚合引发剂，例如能够使用过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等过硫酸盐、过氧化苯甲酰、异丙基苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢等过氧化物、过氧化氢、组合有上述过氧化物和还原剂的氧化还原聚合引发剂、4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐等偶氮系引发剂等。作为上述还原剂，能够使用抗坏血酸、异抗坏血酸、异抗坏血酸钠、甲醛合次硫酸的金属盐、硫代硫酸钠、亚硫酸氢钠。

[0037] 其中，作为上述聚合引发剂，从提高聚合物(A)的生产效率的方面考虑，优选使用上述过硫酸盐。

[0038] 作为上述链转移剂，例如，能够将硫代苹果酸、硫代甘油等单独使用或组合使用2种以上，从获得能够制造分散稳定性优异、并且发色性优异的印刷物的油墨的方面考虑，优选使用硫代苹果酸。

[0039] 上述聚合物(A)的制造通常，优选在温度30℃～100℃的范围在1小时～40小时的范围内进行。上述聚合物(A)的制造为了迅速地进行上述乙烯基单体的聚合，优选在氮气等非活性气体的存在下进行。

[0040] 上述聚合物(A)可以在上述单体聚合之后，根据需要与作为中和剂的碱性化合物进行混合，从而形成上述聚合物(A)所具有的羧基被上述碱性化合物中和的中和碱。

[0041] 作为上述碱性化合物，例如能够将氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属化合物；氢氧化钙、碳酸钙等碱土金属化合物；氨；单甲胺、二甲胺、三甲胺、单乙胺、二乙胺、三乙胺、单丙胺、二甲基丙基胺、单乙醇胺、二乙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、乙二胺、二亚乙基三胺等有机胺类等单独使用或组合使用2种以上，从获得能够制造分散稳定性优异、并且发色性优异的印刷物的油墨的方面考虑，优选使用氨、氨水。

[0042] 通过形成上述聚合物(A)的羧基被中和的中和碱，从而能够制造上述聚合物(A)溶解或分散于水(C)的组合物。

[0043] 作为由上述方法获得的聚合物(A)，优选使用具有1000～2000000的重均分子量的聚合物(A)，使用3000～1000000的聚合物(A)可获得能够制造兼具更优异的耐摩蹭性和发色性的印刷物的油墨。

[0044] 接下来，对于构成本发明的油墨的聚合物(B)进行说明。

[0045] 作为上述聚合物(B)，使用具有与上述聚合物(A)不同的结构的聚合物。上述聚合物(B)对于使用本发明的油墨而得的印刷物赋予优异的耐摩蹭性。

[0046] 作为上述聚合物(B)，例如能够使用丙烯酸系聚合物(b)、聚氨酯、聚酯等各种聚合物。其中，作为上述聚合物(B)，优选使用丙烯酸系聚合物(b)。

[0047] 作为上述丙烯酸系聚合物(b)，能够使用(甲基)丙烯酸系单体、其它乙烯基单体的聚合物。

[0048] 作为上述(甲基)丙烯酸系单体，例如能够使用(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬

酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯等(甲基)丙烯酸酯类、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯等具有羟基的乙烯基单体。

[0049] 上述聚合物(B)如果为例如丙烯酸系聚合物(b),则能够通过使上述(甲基)丙烯酸酯、具有羟基的乙烯基单体等乙烯基单体的混合物进行聚合来制造。

[0050] 另一方面,本发明的油墨为通过上述聚合物(A)将上述聚合物(B)分散于水(C)中而成。因此,从获得能够制造分散稳定性优异、并且耐摩蹭性优异的印刷物的油墨的方面考虑,优选上述聚合物(B)的制造在上述聚合物(A)的存在下进行。

[0051] 作为上述聚合物(B)的制造方法,具体而言,可举出在上述聚合物(A)溶解或分散于水(C)的组合物中,将构成上述丙烯酸系聚合物(b)的(甲基)丙烯酸系单体等一并或分开供给,进行聚合的方法。

[0052] 根据以上方法,能够通过上述聚合物(A)而获得上述聚合物(B)分散于水(C)中的组合物,能够将这样的组合物用于本发明的油墨。

[0053] 作为上述水(C),能够使用离子交换水、超滤水、反渗透膜处理水、蒸馏水等纯水或超纯水。此外,作为上述水,使用通过紫外线照射或添加过氧化氢等而被灭菌的水在长期保存本发明的油墨的情况下,能够防止霉或细菌的产生,因此是适合的。

[0054] 相对于本发明的油墨的全部量,优选以40质量%～95质量%的范围包含上述水(C),从获得能够制造兼具更优异的耐摩蹭性和发色性的印刷物的油墨的方面考虑,优选以50质量%～90质量%的范围包含上述水(C)。

[0055] 此外,本发明的油墨相对于上述油墨的全部量,优选以合计0.1质量%～30质量%的范围包含上述聚合物(A)和上述聚合物(B),从获得能够制造耐摩蹭性更优异的印刷物的油墨的方面考虑,更优选为0.1质量%～20质量%。

[0056] 由上述方法获得的本发明的油墨中,上述聚合物(A)与上述聚合物(B)的质量比即[聚合物(A)/聚合物(B)]优选为1/100～30/100的范围,从获得能够制造耐摩蹭性更优异的印刷物的油墨的方面考虑,更优选为1/100～20/100。

[0057] 作为本发明的油墨,除了上述聚合物(A)、聚合物(B)、水(C)以外,能够使用根据需要含有其它成分的油墨。

[0058] 作为上述其它成分,例如能够使用颜料、染料等色料、颜料分散树脂、上述水(C)以外的溶剂、润湿剂、润滑剂、碱性剂、pH调节剂、表面活性剂、防腐剂、螯合剂、增塑剂、抗氧化剂、蜡、紫外线吸收剂等。

[0059] 作为上述颜料,例如能够将有机颜料或无机颜料单独使用或组合使用2种以上。

[0060] 作为上述有机颜料,例如能够使用喹吖啶酮系颜料、喹吖啶酮醌系颜料、二噁嗪系颜料、酞菁系颜料、邻苯二甲酸酯(phthalone)系颜料、异吲哚啉酮系颜料、次甲基/偶氮甲碱系颜料、蒽并嘧啶系颜料、三苯并[cd,jk]芘-5,10-二酮系颜料、阴丹酮系颜料、黄烷士酮系颜料、苝系颜料、二酮吡咯并吡咯系颜料、紫环酮系颜料、喹酞酮系颜料、蒽醌系颜料、硫靛系颜料、苯并咪唑酮系颜料、偶氮色淀系颜料、不溶性偶氮系颜料、缩合偶氮系颜料等。

[0061] 作为上述无机颜料,例如能够使用二氧化钛、氧化锌、氧化铁、氧化铬、铁黑、钴蓝、氧化铝白、氧化铁黄、铬绿、硫化锌、锌钡白、镉黄、朱红、镉红、铬黄、钼橙、铬酸锌、铬酸锶、白炭黑、粘土、滑石、群青、沉降性硫酸钡、重晶石粉、碳酸钙、铅白、藏青、锰紫、炭黑、铝粉、

珠光系颜料等。

[0062] 作为上述颜料，还能够使用能够在水中自分散的颜料。

[0063] 上述颜料相对于上述油墨的全部量，优选以0.1质量％～20质量％的范围来使用，从获得具有良好的保存稳定性、并且应用于喷墨印刷法的情况下具有优异的排出稳定性的油墨的方面考虑，优选以5质量％～10质量％的范围来使用。

[0064] 在使用上述颜料作为上述色料的情况下，为了使上述颜料稳定地分散于上述水(C)，优选使用颜料分散树脂。上述颜料分散树脂与上述聚合物(A)不同，通过吸附于上述颜料的粒子的周围，从而对于上述颜料赋予在水(C)中的分散稳定性。

[0065] 作为上述颜料分散树脂，能够使用例如具有阴离子性基团的颜料分散树脂。作为上述阴离子性基团，可举出羧基、磺酸基、磷酸基等。

[0066] 作为上述具有阴离子性基团的颜料分散树脂，从获得能够形成保持本发明的油墨的稳定性的结构的设计自由度高，印刷于普通纸的情况下，发色性优异的印刷物的油墨的方面考虑，特别优选使用具有疏水性的结构单元和来源于亲水性的阴离子性基团的结构单元的树脂。

[0067] 作为上述具有疏水性的结构单元和来源于亲水性的阴离子性基团的结构单元的树脂，例如上述颜料分散树脂能够使用具有来源于苯乙烯的结构单元和来源于丙烯酸的结构单元的树脂。

[0068] 作为上述具有疏水性的结构单元和来源于亲水性的阴离子性基团的结构单元的树脂，优选使用酸值60～300mgKOH/g的范围的树脂，从取得颜料的分散性、油墨的稳定性、高印刷浓度的平衡的观点考虑，适合使用100～250mgKOH/g的范围的树脂。

[0069] 作为上述具有疏水性的结构单元和来源于亲水性的阴离子性基团的结构单元的树脂，从取得水(C)中的颜料的分散性、油墨的稳定性、耐摩蹭性、高印刷浓度、进一步排出性的平衡的观点考虑，优选使用重均分子量为3000～50000的范围的树脂，更优选使用4000～40000的范围的树脂，进一步优选使用5000～30000的范围的树脂，特别优选使用5000～20000的范围的树脂。

[0070] 作为上述具有疏水性的结构单元和来源于亲水性的阴离子性基团的结构单元的树脂，从即使在将本发明的油墨应用于热喷射方式的喷墨印刷法的情况下，受到来源于热喷射方式的热的影响，上述树脂也没有变质，维持优异的排出稳定性的方面考虑，优选使用玻璃化转变温度60℃～150℃的范围的树脂，进一步优选使用70℃～150℃的范围的树脂。

[0071] 作为上述具有疏水性的结构单元和来源于亲水性的阴离子性基团的结构单元的树脂，优选为通过阴离子性基团的中和而可成为水分散性的树脂，优选为在作为中和剂的碱性化合物的作用下不使用乳化剂等分散稳定剂，具有能够形成稳定的水分散粒子的能力的树脂。

[0072] 在使用具有阴离子性基团的树脂作为上述颜料分散树脂的情况下，作为能够用于上述阴离子性基团的中和的碱性化合物，能够使用无机系碱性化合物、有机系碱性化合物。作为上述碱性化合物，从获得具有更优异的保存稳定性的油墨的方面考虑，优选使用无机系碱性化合物。

[0073] 作为上述无机系碱性化合物，能够使用碱金属的氢氧化物、氢氧化铵等，从对于上述颜料赋予更优异的分散稳定性的方面考虑，优选使用氢氧化钾、氢氧化钠等碱金属的氢

氧化物。上述无机系碱性化合物从混合性提高的方面等考虑，能够使用预先溶解或分散于水的浓度20质量％～50质量％的水溶液。

[0074] 此外，作为上述有机系碱性化合物，能够使用例如甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、二乙醇胺、三乙醇胺等胺。上述胺通常为液体状，因此能够以液体状的形态来使用。

[0075] 调整上述碱性化合物的含量以使上述具有阴离子性基团的树脂的中和率优选为50％以上，更优选为80％以上，从上述水(C)中的分散速度的提高，确保良好的分散稳定性、长期保存稳定性的方面考虑是适合的。上述中和率的上限值没有特别限定，实质上，即使长期保存也具有油墨的稳定性，为了没有凝胶化，也优选为200％以下，更优选为120％以下。另外，这里所谓中和率，为通过下述式而计算得到的值。

[0076] 中和率(％)＝[{碱性化合物的质量(g)×56.11×1000}/{颜料分散树脂的酸值(mgKOH/g)×碱性化合物的当量×颜料分散树脂的质量(g)}]×100

[0077] 作为上述颜料分散树脂，更具体而言，例如能够使用上述具有阴离子性基团的聚酯树脂、具有阴离子性基团的环氧树脂、具有阴离子性基团的氨基甲酸酯树脂、具有阴离子性基团的丙烯酸系树脂、具有阴离子性基团的马来酸系树脂、具有阴离子性基团的苯乙烯系树脂、具有阴离子性基团的聚乙酸乙烯酯系树脂等具有阴离子性基团的乙烯基系共聚物等。

[0078] 作为上述颜料分散树脂，能够使用例如聚(甲基)丙烯酸、乙酸乙烯酯-丙烯酸酯共聚物、丙烯酸-丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸-丙烯酸烷基酯共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、乙酸乙烯酯-马来酸酯共聚物、乙酸乙烯酯-巴豆酸共聚物、乙酸乙烯酯-丙烯酸共聚物。

[0079] 作为上述润湿剂，例如能够将乙二醇、甘油等多元醇类、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚等多元醇的醚类；甘油的聚氧化烯加成物；N-甲基-2-吡咯烷酮、γ-丁内酯等含氮杂环化合物；N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类；三乙胺等有机胺类、二甲亚砜等含硫化合物类、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯等单独使用或组合使用2种以上。

[0080] 作为上述润湿剂，为了使上述颜料与颜料分散树脂均匀地分散，优选使用高沸点的润湿剂，更优选使用乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、甘油、甘油的聚氧化乙烯加成物等多元醇类。

[0081] 上述润湿剂相对于上述颜料的全部量，优选以10质量％～300质量％的范围来使用，更优选以30质量～200质量％的范围来使用。

[0082] 在使用上述含有颜料和颜料分散树脂的油墨作为本发明的油墨的情况下，作为本发明的油墨的制造方法，可举出例如通过将预先混合上述颜料、颜料分散树脂以及水(C)而得的水性颜料分散体，以及包含上述聚合物(A)、聚合物(B)和水(C)的组合物，进行混合来制造的方法。

[0083] 上述水性颜料分散体例如能够通过经由以下工序来制造：将含有上述颜料、颜料分散树脂、根据需要的碱性化合物以及润湿剂的组合物进行混炼的工序[1]，以及使由上述工序[1]获得的混炼物稀释分散于水(C)的工序[2]等。

[0084] 在上述工序[1]和[2]中，通过适当地选择颜料分散树脂，从而颜料分散树脂对于颜料的亲和性变得极其良好，水性颜料分散体的分散稳定性提高，并且能够提高通过将使

用颜料分散体而得的油墨印刷于普通纸而形成的印刷物的光泽、耐久性、耐水性等。

[0085] 上述工序[1]中，例如能够使用辊磨机、亨舍尔混合机、加压捏合机、行星式混合机等装置，使用具有搅拌槽和搅拌桨、且搅拌槽能够密闭的亨舍尔混合机、加压捏合机、行星式混合机等装置，从而能够将上述工序[1]中的上述组合物的固体成分比率保持为一定，获得分散状态良好的混炼物，因此优选，使用行星式混合机能够在宽范围的粘度区域进行混炼处理，因此优选。

[0086] 此外，上述工序[2]为使由上述工序[1]获得的混炼物稀释分散于水(C)的工序。

[0087] 从将本发明的油墨应用于喷墨印刷法时，防止油墨排出喷嘴的堵塞等的发生的方面考虑，优选由上述方法获得的水性颜料分散体在除去来源于颜料等原材料的粗大粒子、凝集粒子时进行离心分离处理或过滤处理。

[0088] 作为将上述水性颜料分散体、以及包含上述聚合物(A)、聚合物(B)以及水(C)的组合物进行混合，制造油墨的方法，可举出例如向上述水性颜料分散体中供给水(C)，在室温下搅拌30～90分钟等的方法。

[0089] 作为由上述方法获得的本发明的油墨，优选使用例如粘度为1mPa·sec～10mPa·sec的范围的油墨。特别是在由后述喷墨印刷方式排出本发明的油墨的情况下，更优选使用粘度为1mPa·sec～6mPa·sec的油墨。

[0090] 此外，作为由上述方法获得的本发明的油墨，优选使用相对于上述油墨的全部量，颜料的质量比例为1质量%～10质量%的油墨，从获得具备更优异的保存稳定性的油墨的方面考虑，特别优选使用3质量%～8质量%的油墨。

[0091] 本发明的油墨能够用于对于被记录介质的印刷。

[0092] 作为上述被记录介质，能够使用例如促进油墨的干燥的药剂薄层涂布于表面的微铜版纸。如果是本发明的油墨，即使在作为上述被记录介质选择普通纸的情况下，也能够制造高光泽的印刷物。

[0093] 作为上述普通纸，作为代表性的普通纸，可举出电子照相方式的复印机等所使用的PPC用纸等。上述普通纸取决于品牌，废纸浆的使用率、漂白度等不同，纸厚度也各种各样，如果便宜，则更换时，油墨接受层等未被涂布，因此特别是使用喷墨印刷方式进行双面印刷时，印刷于普通纸的一面(表面)的单面印刷物被翻转时，如果运输辊接触上述单面印刷物的印刷面，则对于印刷面带来损伤，易于引起印刷品质的降低。

[0094] 如果是本发明的油墨，即使在对于上述普通纸进行双面印刷的情况下，也能够获得损伤少、高发色性的印刷物。

[0095] 本发明的油墨能够应用于各种印刷方式，能够在主要利用喷墨印刷方式进行印刷的情况下适当使用。

[0096] 作为上述喷墨印刷方式，可举出例如连续喷射型(电荷控制型、喷射型等)、按需型(压电方式、热方式、静电吸引方式等)等，本发明的油墨适合于利用热型的喷墨印刷方式的印刷。而且，该喷墨记录用水性油墨基本上应用于这些各种喷墨方式的情况下，能够极其稳定的油墨排出，此外能够实现形成的图像的良好的耐擦伤性、耐摩蹭性。

[0097] 使用本发明的油墨得以印刷的印刷物能够如上述那样，兼具优异的耐摩蹭性和高发色性。

[0098] 特别是能够印刷于被记录介质的双面的喷墨打印机大多为，印刷于被记录介质的

一面(表面)的单面印刷物被干燥一定时间之后,通过打印机内部的运输辊和翻转机构被翻转,印刷于上述单面印刷物的另一面(背面)来进行。在将上述单面印刷物进行翻转时,如果运输辊接触上述单面印刷物的印刷面,则担心对于印刷面带来损伤,引起印刷品质的降低。然而,如果是本发明的油墨,即使在双面印刷于普通纸的情况下,耐摩蹭性也优异,因此不易带来损伤,此外,能够有效地防止印刷于普通纸时的发色性的降低。

[0099] 实施例

[0100] [实施例1]

[0101] 在具备搅拌机、回流冷却管、氮气导入管、温度计、滴液漏斗的反应容器中加入去离子水138质量份,一边吹入氮气一边升温至80℃。

[0102] 接着,加入甲基丙烯酸2质量份、苯乙烯磺酸钠2质量份、硫代苹果酸0.05质量份,在80℃添加10质量%过硫酸钠水溶液5质量份,开始聚合。

[0103] 上述聚合容器内的温度在80℃维持1小时之后,冷却上述聚合容器的内容物,混合氨水,从而获得了聚合物(A-1)的水溶液(I-1)。

[0104] 接下来,在调整至80℃的上述聚合物(A-1)的水溶液(I-1)中,经4小时滴加丙烯酸正丁酯50质量份、甲基丙烯酸甲酯30质量份以及甲基丙烯酸2-羟基乙酯20质量份的混合物100质量份、以及10质量%过硫酸钠水溶液5质量份,维持1小时,从而进行聚合。

[0105] 经过上述1小时之后,将上述反应容器的内容物冷却至40℃以下。

[0106] 上述冷却后,向上述反应容器中供给氨水,将上述内容物的pH调整至7,从而获得了不挥发成分40质量%的分散体(II-1)。

[0107] 接下来,将Joncryl JDX-6639(BASF公司制,苯乙烯丙烯酸系树脂水溶液,重均分子量8,000,酸值120～130,玻璃化转变点70℃,粘度1,500mPa·s,pH8,不挥发成分约29质量%)5000质量份以及品红颜料(FASTOGEN Super Magenta RY,DIC(株)制)5000质量份加入至容量50L的行星式混合机((株)井上制作所制),将夹套进行了加温。

[0108] 上述行星式混合机的内容物的温度达到60℃之后,以自转转速:80转/分钟和公转转速:25转/分钟的条件将上述内容物进行搅拌并混合。

[0109] 从上述搅拌开始起5分钟之后,添加三乙二醇3,700质量份。

[0110] 然后,从行星式混合机的电流值显示出最大电流值的时刻来起算,持续混合直至经过120分钟,从而获得了混炼物。

[0111] 接下来,在上述混炼物中,经2小时添加60℃的离子交换水10,000质量份,从而获得了液状混合物。上述液状混合物所包含的上述苯乙烯丙烯酸系树脂相对于上述品红颜料的质量比例为0.29。

[0112] 接下来,在上述液状混合物中,添加离子交换水和三乙二醇,获得了品红颜料浓度14.3质量%、三乙二醇相对于上述品红颜料的浓度为100质量%的品红水性颜料分散液。

[0113] 接下来,将上述分散体(II-1)2.1质量份、2-吡咯烷酮(BASF公司制)5.6质量份、三乙二醇单丁基醚(东京化成工业(株)制)5.6质量份、精制甘油(花王(株)制)2.1质量份、Surfynol 440(非离子系表面活性剂,2,4,7,9四甲基-5癸炔-4,7二醇,Evonik Japan(株))0.3质量份以及离子交换水加入至100ml的塑料容器,搅拌1小时之后,进一步添加上述品红水性颜料分散液24.5质量份,搅拌1小时。

[0114] 接下来,对于使用5质量%氢氧化钾水溶液将pH调整至9～9.8的范围内的产物,利

用孔径5～10μm的过滤器进行过滤，从而获得了合计70质量份的水性油墨(品红颜料浓度5质量%)。

[0115] [实施例2]

[0116] 在具备搅拌机、回流冷却管、氮气导入管、温度计、滴液漏斗的反应容器中加入去离子水138质量份，一边吹入氮气一边升温至80℃。

[0117] 接着，加入甲基丙烯酸4.5质量份、苯乙烯磺酸钠5.6质量份、硫代苹果酸0.15质量份，在80℃添加10质量%过硫酸铵水溶液5质量份，开始聚合。

[0118] 上述聚合容器内的温度在80℃维持1小时之后，冷却上述聚合容器的内容物，混合氨水，从而获得了聚合物(A-2)的水溶液(I-2)。

[0119] 在上述聚合物(A-2)的水溶液(I-2)中，经4小时滴加丙烯酸乙酯40质量份、甲基丙烯酸甲酯30质量份和甲基丙烯酸2-羟基乙酯30质量份的混合物100质量份、以及10质量%过硫酸铵水溶液5质量份，维持1小时，从而进行聚合。

[0120] 经过上述1小时之后，将上述反应容器的内容物冷却至40℃以下。

[0121] 上述冷却后，向上述反应容器供给氨水，将上述内容物的pH调整至7，从而获得了不挥发成分40质量%的分散体(II-2)。

[0122] 接下来，将上述分散体(II-2)2.1质量份、2-吡咯烷酮(BASF公司制)5.6质量份、三乙二醇单丁基醚(东京化成工业(株)制)5.6质量份、精制甘油(花王(株)制)2.1质量份、Surfynol 440(非离子系表面活性剂，2,4,7,9四甲基-5癸炔-4,7二醇，Evonik Japan(株))0.3质量份以及离子交换水加入至100ml的塑料容器，搅拌1小时之后，进一步添加上述品红水性颜料分散液24.5质量份，搅拌1小时。

[0123] 接下来，对于使用5质量%氢氧化钾水溶液将pH调整至9～9.8的范围内的产物，利用孔径5～10μm的过滤器进行过滤，从而获得了合计70质量份的水性油墨(品红颜料浓度5质量%)。

[0124] [实施例3]

[0125] 在具备搅拌机、回流冷却管、氮气导入管、温度计、滴液漏斗的反应容器中加入去离子水138质量份，一边吹入氮气一边升温至80℃。

[0126] 接着，加入甲基丙烯酸4.5质量份、苯乙烯磺酸钠5.6质量份、硫代苹果酸0.15质量份，在80℃添加10质量%过硫酸铵水溶液5质量份，开始聚合。

[0127] 上述聚合容器内的温度在80℃维持1小时之后，冷却上述聚合容器的内容物，混合氨水，从而获得了聚合物(A-3)的水溶液(I-3)。

[0128] 在上述聚合物(A-3)的水溶液(I-3)中，经4小时滴加丙烯酸乙酯32质量份、丙烯酸正丁酯23质量份、甲基丙烯酸甲酯5质量份和甲基丙烯酸2-羟基乙酯40质量份的混合物100质量份、以及10质量%过硫酸铵水溶液5质量份，维持1小时，从而进行聚合。

[0129] 经过上述1小时之后，将上述反应容器的内容物冷却至40℃以下。

[0130] 上述冷却后，向上述反应容器供给氨水，将上述内容物的pH调整至7，从而获得了不挥发成分40质量%的分散体(II-3)。

[0131] 接下来，将上述分散体(II-3)2.1质量份、2-吡咯烷酮(BASF公司制)5.6质量份、三乙二醇单丁基醚(东京化成工业(株)制)5.6质量份、精制甘油(花王(株)制)2.1质量份、Surfynol 440(非离子系表面活性剂，2,4,7,9四甲基-5癸炔-4,7二醇，Evonik Japan(株))

0.3质量份以及离子交换水加入至100ml的塑料容器，搅拌1小时之后，进一步添加上述品红水性颜料分散液24.5质量份，搅拌1小时。

[0132] 接下来，对于使用5质量％氢氧化钾水溶液将pH调整至9～9.8的范围内的产物，利用孔径5～10μm的过滤器进行过滤，从而获得了合计70质量份的水性油墨(品红颜料浓度5质量％)。

[0133] [比较例1]

[0134] 在具备搅拌机、回流冷却管、氮气导入管、温度计、滴液漏斗的反应容器中加入去离子水86质量份，一边吹入氮气一边升温直至75℃。在搅拌下，添加过硫酸铵0.02质量份，接着添加在包含丙烯酸正丁酯168质量份、甲基丙烯酸甲酯20质量份、甲基丙烯酸12质量份的单体混合物中加入Latemul E-118B(花王(株)制:有效成分25质量％)16质量份和去离子水60质量份而被乳化的单体预乳液(称为利用上述单体、乳化剂以及水使单体成为乳化状态的产物)的一部分(3质量份)，一边将反应容器内温度保持于75℃一边聚合60分钟。接着，一边将反应容器内温度保持于75℃，一边将残留的单体预乳液(273质量份)和过硫酸铵的水溶液(有效成分5质量％)30质量份各自使用不同的滴液漏斗，一边将反应容器内温度保持于75℃一边经180分钟进行滴加并聚合。

[0135] 滴加结束后，以相同温度搅拌120分钟，然后，一边将反应容器内温度保持于75℃，一边经30分钟滴加氨水(有效成分10质量％)15质量份，将聚合物中的羧基进行中和，从而获得了不挥发成分50质量％的分散体(II-11)。

[0136] 代替上述分散体(II-1)2.1质量份，而使用分散体(II-11)1.7质量份，除此以外，利用与实施例1同样的方法调制出水性油墨。

[0137] [比较例2]

[0138] 代替Latemul E-118B(花王(株)制)，而使用Neoplex G-25(花王(株)制)，除此以外，利用与比较例1同样的方法获得了水性油墨。

[0139] [比较例3]

[0140] 代替Latemul E-118B(花王(株)制)，而使用Latemul PD-104(花王(株)制)，除此以外，利用与比较例1同样的方法获得了水性油墨。

[0141] ＜耐摩蹭性＞

[0142] 对于照片印刷用纸(光泽)[HP Advanced Photo用纸惠普公司制]的印刷面，使用市售的热喷射方式喷墨打印机(Photosmart D5360;惠普公司制)，将上述水性油墨填充于黑色墨盒，进行印刷浓度设定100％的满版印刷，从而获得了评价用印刷物。

[0143] 将上述评价用印刷物在常温下干燥60秒之后，将该印刷面施与约5kg的负荷用指甲摩蹭，按照下述评价基准目视评价该印刷面的颜色等的摩擦状况。另外，对于由于油墨的排出稳定性不充分，因此不能获得上述评价用印刷物的情况，表中记为“不能印刷”。

[0144] A:上述损伤的面积相对于印刷面的面积的比例小于30％

[0145] B:上述损伤的面积相对于印刷面的面积的比例为30％以上且小于50％

[0146] C:上述损伤的面积相对于印刷面的面积的比例为50％以上

[0147] ＜发色性＞

[0148] 首先，将2-吡咯烷酮(BASF公司制)5.6质量份、三乙二醇单丁基醚(东京化成工业(株)制)5.6质量份、精制甘油(花王(株)制)2.1质量份、Surfynol 440(非离子系表面活性

剂,2,4,7,9四甲基-5癸炔-4,7二醇,Evonik Japan(株))0.3质量份以及离子交换水加入至100ml的塑料容器,搅拌1小时之后,进一步添加上述品红水性颜料分散液24.5质量份,搅拌1小时。

[0149] 接下来,对于使用5质量%氢氧化钾水溶液将pH调整至9～9.8的范围内的产物,利用孔径5～10μm的过滤器进行过滤,从而调制出合计70质量份的比较用水性油墨(X)(品红颜料浓度5质量%)。

[0150] 接下来,将由实施例和比较例获得的水性油墨与上述水性油墨(X)使用棒式涂布机#3涂布于普通纸,在室温条件下进行干燥,从而获得了印刷物。

[0151] 目视比较使用实施例和比较例的水性油墨而得的印刷物的发色性与使用水性油墨(X)而得的印刷物(x)的发色性,将使用实施例和比较例的水性油墨而得的印刷物的发色性具有与上述印刷物(x)的发色性同等或者高于上述印刷物(x)的发色性的发色性的情况评价为“○”,将使用实施例和比较例的水性油墨而得的印刷物的发色性与上述印刷物(x)的发色性相比差的情况评价为“×”。

[0152] [表1]

[0153]

评价结果	实施例 1	实施例 2	实施例 3
耐摩蹭性	A	A	A
发色性	○	○	○

[0154] [表2]

[0155]

评价结果	比较例 1	比较例 2	比较例 3
耐摩蹭性	C	B	C
发色性	○	○	×