



[接上页]

(56) 对比文件

WO 2018022590 A1, 2018.02.01

WO 2019111187 A1, 2019.06.13

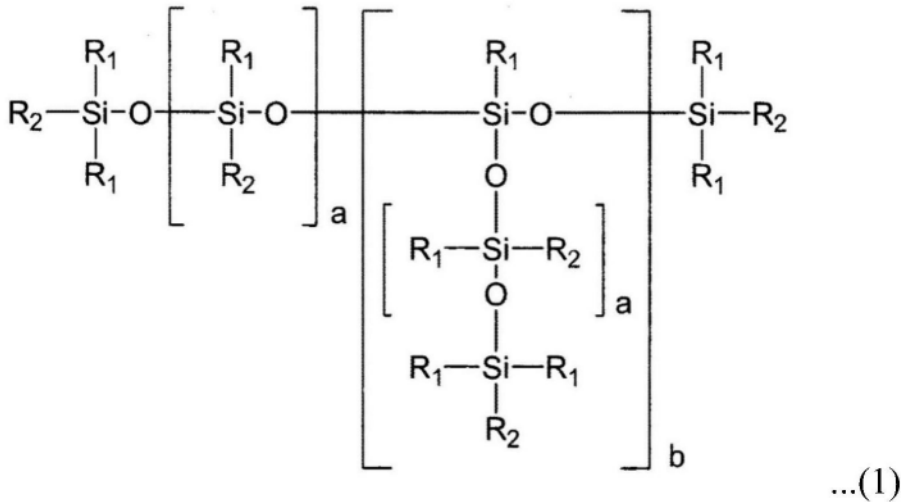
WO 2019116906 A1, 2019.06.20

WO 2019123595 A1, 2019.06.27

1. 一种喷墨用水性油墨,其含有色料、水性介质和表面活性剂,所述表面活性剂包含硅氧烷结构(-Si-O-)的重复数为5以上1000以下的聚硅氧烷化合物,

所述喷墨用水性油墨进一步含有粘合剂树脂,所述粘合剂树脂包含酸改性聚丙烯,所述聚硅氧烷化合物由下述通式(1)或通式(2)表示,

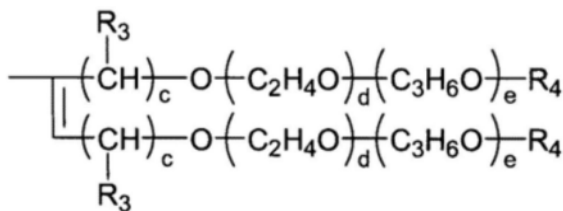
[化1]



式中,  $5 \leq 2+a+b(2+a) \leq 1000$ , a表示1~500的整数, b表示0~10的整数, R<sub>1</sub>表示烷基或芳基, R<sub>2</sub>由下述(A)、(B)、(C)、(D)中的任一取代基表示, R<sub>2</sub>中的至少1个包含(A),

(A)

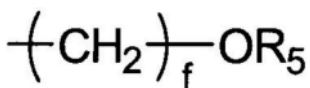
[化2]



c表示1~20的整数, d表示0~50的整数, e表示0~50的整数, R<sub>3</sub>表示氢原子或烷基, R<sub>4</sub>表示氢原子、烷基、酰基中的任一者,

(B)

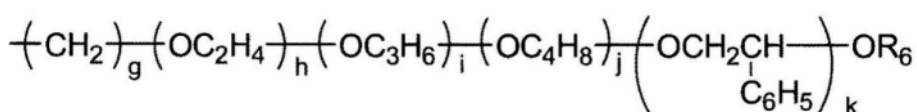
[化3]



f表示2~20整数, R<sub>5</sub>表示氢原子、烷基、酰基、具有二甲基丙基骨架的醚基中的任一者,

(C)

[化4]

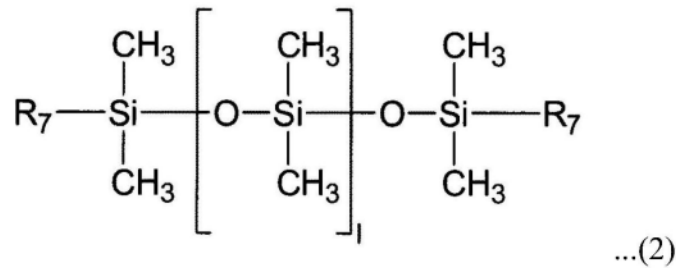


g表示2~6的整数, h表示0~20的整数, i表示1~50的整数, j表示0~10的整数, k表示0

~ 10的整数,  $R_6$ 表示氢原子、烷基、酰基中的任一者,

(D) 烷基或芳基

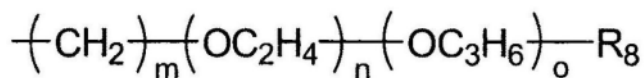
[化5]



式中,  $5 \leq 2+1 \leq 82$ , 1表示10~80的整数,  $R_7$ 由下述(E)的取代基表示,

(E)

[化6]



$m$ 为1~6的整数,  $n$ 为0~50的整数,  $o$ 为0~50的整数,  $n+o$ 表示1以上的整数,  $R_8$ 为氢原子或碳原子数1~6的烷基、或(甲基)丙烯酰基。

2. 根据权利要求1所述的喷墨用水性油墨, 所述聚硅氧烷化合物包含EVONIK公司制造的TEGO Twin4000和EVONIK公司制造的TEGO Twin4100中的至少一种, 其中, TEGO Twin4000为商品名, TEGO Twin4100为商品名。

3. 根据权利要求1或2所述的喷墨用水性油墨, 相对于所述喷墨用水性油墨的总量, 所述聚硅氧烷化合物的含量为0.05质量%以上2.0质量%以下。

4. 根据权利要求1或2所述的喷墨用水性油墨, 其进一步含有pH调节剂、保湿剂、乙炔系表面活性剂和蜡树脂。

5. 一种喷墨记录装置, 其具备被导入权利要求1或2所述的喷墨用水性油墨的喷墨头,

所述喷墨头具有: 被供给所述喷墨用水性油墨的油墨流路、与所述油墨流路连接的喷嘴、以及设置于所述喷嘴的前端的油墨喷出口,

从所述喷墨头的具有所述油墨喷出口的面 $x$ 到所述面 $x$ 的垂线与被记录构件相交的位置 $y$ 为止的距离 $L$ 为1mm以上。

6. 根据权利要求5所述的喷墨记录装置, 所述油墨流路、所述喷嘴和所述油墨喷出口与Si基板一体地成型,

具有所述油墨喷出口的面 $x$ 形成于所述Si基板的一个主表面。

## 喷墨用水性组合物、水性油墨、水性底漆、水性清洗液、水性保存液和喷墨记录装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及喷墨用水性组合物、水性油墨、水性底漆、水性清洗液、水性保存液和喷墨记录装置。

### 背景技术

[0002] 喷墨记录方式是从非常微细的喷嘴向被记录构件直接喷出油墨液滴并使其附着而得到文字、图像的记录方式。根据该方式,不仅具有所使用的装置的噪音小、操作性好这样的优点,还具有容易彩色化、且能够使用普通纸作为被记录构件这样的优点,因此被广泛用作办公室、家庭中的输出机。

[0003] 另一方面,在产业用途中,由于喷墨技术的提高,期待作为数字印刷的输出机的利用,对于利用溶剂油墨、UV油墨的非吸收性的基材(PVC、PET等塑料基材)也能够印刷的印刷机实际上在市场上销售。但是,近年来,从应对环境方面的观点出发,水性油墨的需求提高。

[0004] 在喷墨头的领域中,从能够容易地制造微小且高精度的头的方面出发,认为使用了MEMS技术的喷墨头的需求扩大,今后也日益增加。但是已知,由于该头主要由硅构件构成,因此会因与油墨(特别是碱成分)的液体接触而溶出、劣化,导致喷出可靠性降低等。因此,要求不使MEMS头劣化的水性喷墨油墨。

[0005] 作为以往的水性喷墨油墨,例如公开了一种含有硅油的水性保存液,其用于具有至少一部分由硅材料形成的油墨流路的喷墨方式的记录头,在未填充油墨时填充于油墨流路(专利文献1)。另外,公开了在包括从循环型喷墨头喷出包含选自硅酸化合物中的至少一种的油墨组合物的工序的图像形成方法中,油墨组合物含有作为硅酸化合物的水溶性硅酸盐和胶体二氧化硅等(专利文献2)。进而,公开了一种水性喷墨用油墨,其至少含有有机溶剂、表面活性剂、水,作为有机溶剂,至少含有(A)沸点为100~180℃的水溶性有机溶剂和(B)沸点为200~280℃且表面张力为20~30mN/m以下的有机溶剂,作为表面活性剂,含有0.5~3重量%的聚硅氧烷系表面活性剂(专利文献3)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2016-172351号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2011-063000号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2014-205768号公报

### 发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 然而,在上述专利文献1中,由于在将含有硅油的水性保存液从油墨流路排出后填充水性油墨,因此水性油墨在油墨流路中流动时,吸附于该油墨流路的硅材料的硅油被水性油墨溶解,其结果是,硅材料有可能缓慢地溶出,不能说硅溶解的抑制充分。另外,由于需

要在将水性油墨导入至油墨流路之前将水性保存液导入至该油墨流路,因此会施加工序负荷。

[0013] 在上述专利文献2中,只是公开了油墨组合物含有水溶性的硅酸盐(例如,硅酸的碱金属盐和硅酸的铵盐)和胶体二氧化硅作为硅酸化合物,没有公开含有聚硅氧烷系表面活性剂。

[0014] 另外,在上述专利文献3中,只是公开了水性喷墨用油墨含有一般的聚硅氧烷系表面活性剂,另外,没有关于防止形成油墨流路的硅构件的腐蚀的公开、启示。

[0015] 本发明的目的在于提供能够充分且容易地防止形成油墨流路的硅构件的劣化或腐蚀的喷墨用水性组合物、水性油墨、水性底漆、水性清洗液、水性保存液和喷墨记录装置。

[0016] 用于解决课题的方法

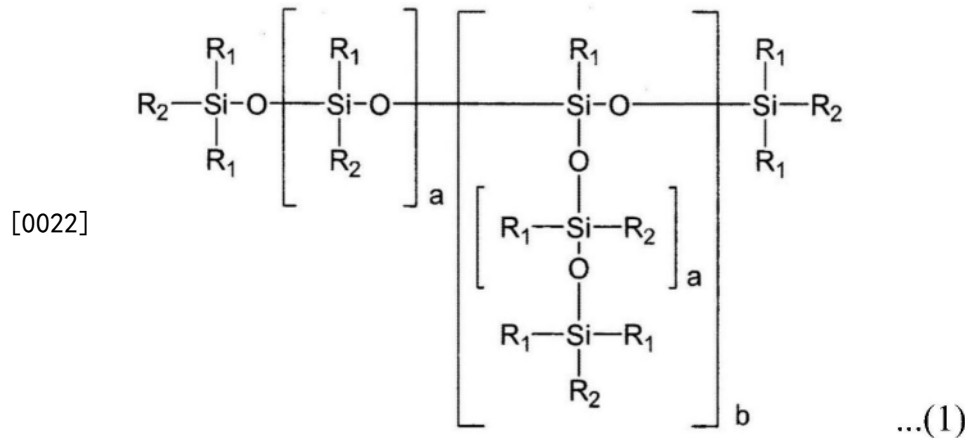
[0017] 本发明人等反复进行了深入研究,结果发现,通过使用包含硅氧烷结构(-Si-O-)的重复数为规定范围内的特定聚硅氧烷化合物的喷墨用水性组合物,能够充分且容易地抑制硅构件的劣化或腐蚀。另外发现,通过使喷墨用水性组合物包含在油墨、粘合剂、清洗液、保存液等液体中,能够容易地得到上述作用效果,因此即使在由硅构件形成的MEMS头等喷墨头的多样化发展的情况下,也能够增大油墨设计的自由度,从而完成了本发明。

[0018] 即,本发明的主旨构成如下。

[0019] [1]一种喷墨用水性组合物,其含有水性介质和表面活性剂,所述表面活性剂包含硅氧烷结构(-Si-O-)的重复数为5以上1000以下的聚硅氧烷化合物。

[0020] [2]根据上述[1]所述的喷墨用水性组合物,所述聚硅氧烷化合物由下述通式(1)或通式(2)表示。

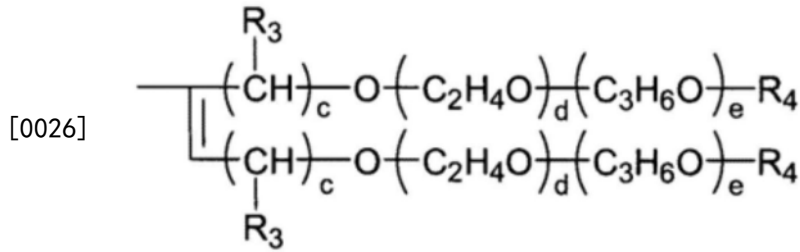
[0021] [化1]



[0023] (式中,  $5 \leq 2+a+b(2+a) \leq 1000$ , a表示1~500的整数, b表示0~10的整数。R1表示烷基或芳基。R2由下述(A)、(B)、(C)、(D)中的任一取代基表示, R2中的至少1个包含(A)。

[0024] (A)

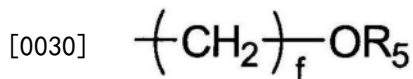
[0025] [化2]



[0027] (c表示1~20的整数,d表示0~50的整数,e表示0~50的整数,R3表示氢原子或烷基,R4表示氢原子、烷基、酰基中的任一者。

[0028] (B)

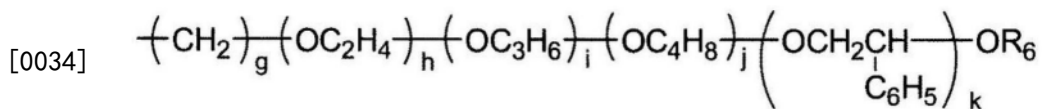
[0029] [化3]



[0031] (f表示2~20的整数。R5表示氢原子、烷基、酰基、具有二甲基丙基骨架的醚基中的任一者。

[0032] (C)

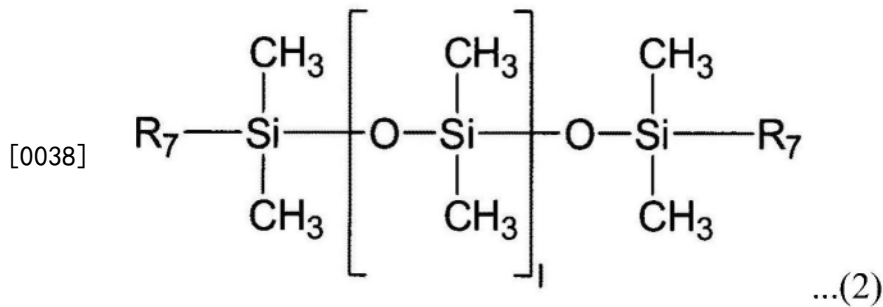
[0033] [化4]



[0035] (g表示2~6的整数,h表示0~20的整数,i表示1~50的整数,j表示0~10的整数,k表示0~10的整数,R6表示氢原子、烷基、酰基中的任一者。

[0036] (D) 烷基或芳基

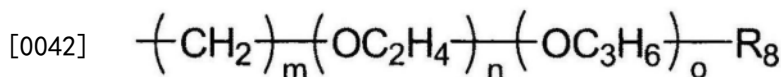
[0037] [化5]



[0039] (式中,  $5 \leq 2+1 \leq 82$ , l表示10~80的整数。R7由下述(E)的取代基表示。)

[0040] (E)

[0041] [化6]



[0043] (m为1~6的整数,n为0~50的整数,o为0~50的整数,n+o表示1以上的整数,R8为氢原子或碳原子数1~6的烷基、或(甲基)丙烯酰基)。

[0044] [3]一种喷墨用水性油墨,其含有上述[1]或[2]所述的喷墨用水性组合物以及色料。

[0045] [4]根据上述[3]所述的喷墨用水性油墨,相对于所述喷墨用水性油墨的总量,所

述聚硅氧烷化合物的含量为0.05质量%以上2.0质量%以下。

[0046] [5]根据上述[3]所述的喷墨用水性油墨,其进一步含有粘合剂树脂。

[0047] [6]根据上述[5]所述的喷墨用水性油墨,所述粘合剂树脂包含改性聚烯烃。

[0048] [7]根据上述[4]~[6]中任一项所述的喷墨用水性油墨,其进一步含有pH调节剂、保湿剂、乙炔系表面活性剂和蜡树脂。

[0049] [8]一种喷墨用水性底漆,其含有上述[1]或[2]所述的喷墨用水性组合物。

[0050] [9]根据上述[8]所述的喷墨用水性底漆,相对于所述喷墨用水性底漆的总量,所述聚硅氧烷化合物的含量为0.05质量%以上5.0质量%以下。

[0051] [10]根据上述[8]所述的喷墨用水性底漆,其进一步含有粘合剂树脂。

[0052] [11]根据上述[8]所述的喷墨用水性底漆,其进一步含有pH调节剂、保湿剂和乙炔系表面活性剂。

[0053] [12]一种喷墨用水性清洗液,其含有上述[1]或[2]所述的喷墨用水性组合物。

[0054] [13]根据上述[12]所述的喷墨用水性清洗液,相对于喷墨用水性清洗液的总量,所述聚硅氧烷化合物的含量为0.05质量%以上10质量%以下。

[0055] [14]一种喷墨用水性保存液,其含有上述[1]或[2]所述的喷墨用水性组合物。

[0056] [15]根据上述[14]所述的喷墨用水性保存液,相对于喷墨用水性保存液的总量,所述聚硅氧烷化合物的含量为0.05质量%以上10质量%以下。

[0057] [16]一种喷墨记录装置,其具备被导入上述[1]或[2]所述的喷墨用水性组合物的喷墨头,

[0058] 所述喷墨头具有:被供给所述喷墨用水性组合物的油墨流路、与所述油墨流路连接的喷嘴、以及设置于所述喷嘴的前端的油墨喷出口,

[0059] 从所述喷墨头的具有所述油墨喷出口的面(x)到所述面(x)的垂线与被记录构件相交的位置(y)为止的距离L为1mm以上。

[0060] [17]根据上述[16]所述的喷墨记录装置,所述油墨流路、所述喷嘴和所述油墨喷出口与Si基板一体地成型,

[0061] 具有所述油墨喷出口的所述面(x)形成于所述Si基板的一个主表面。

[0062] 发明效果

[0063] 根据本发明,能够充分且容易地抑制形成油墨流路的硅构件的劣化或腐蚀。

## 附图说明

[0064] 图1是示意性示出设置于本实施方式的喷墨记录装置的喷墨头的构成的一例的截面图。

## 具体实施方式

[0065] 以下,参照附图对本发明的实施方式进行详细说明。

[0066] [喷墨用水性组合物的构成]

[0067] 本实施方式的喷墨用水性组合物含有水性介质和表面活性剂。

[0068] (水性介质)

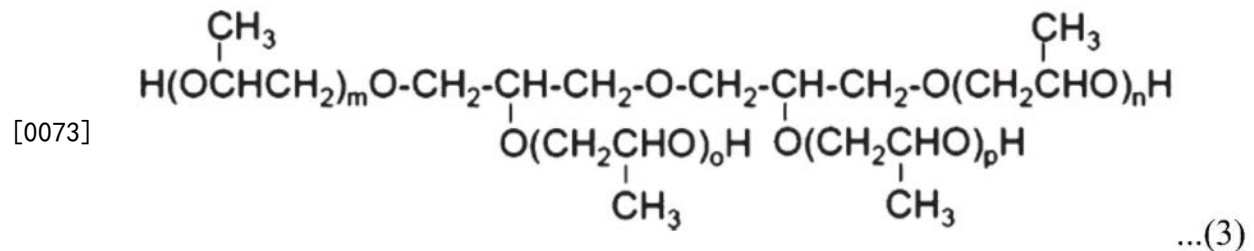
[0069] 水性介质包含水。作为水,例如可以使用离子交换水、超滤水、反渗透水、蒸馏水等

纯水或超纯水。水性介质的含量没有特别限制,相对于喷墨用水性组合物的总量,可以为90质量%以下或80质量%以下。另外,水性介质的含量为30%以上,也可以为40质量%以上。进而,相对于喷墨用水性组合物的总量,水性介质的含量优选为30~90质量%,更优选为40~80质量%。

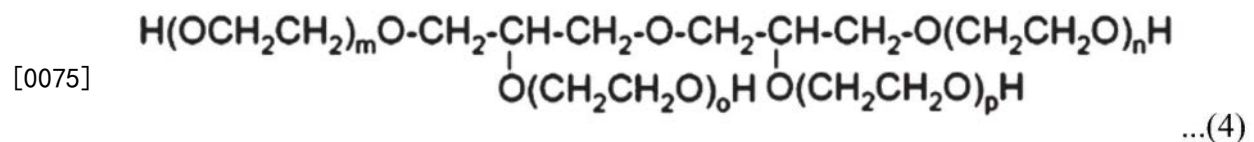
[0070] 为了调节粘度等,喷墨用水性组合物可以含有水以外的溶剂成分(例如有机溶剂)。在使用水与水以外的溶剂成分(例如有机溶剂)的混合溶剂的情况下,水性介质的含量没有特别限制,例如为40质量%以上,也可以为50质量%以上。作为水溶性有机溶剂,可以使用喷墨油墨中使用的公知的水溶性有机溶剂。

[0071] 作为上述水溶性有机溶剂,例如可以单独使用或组合使用2种以上的如下溶剂:丙酮、甲基乙基酮、甲基丁基酮、甲基异丁基酮等酮类;甲醇、乙醇、异丙醇、1-丙醇、2-丙醇、2-甲基-1-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲氧基乙醇等醇类;四氢呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷等醚类;二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等二醇类;丁二醇、戊二醇、己二醇及与它们同族的二醇等二醇类;月桂酸丙二醇等二醇酯;二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单丁基醚、二乙二醇单己基醚、丙二醇醚、二丙二醇醚以及包含三乙二醇醚的溶纤剂等二醇醚类;环丁砜;γ-丁内酯等内酯类;N-(2-羟基乙基)吡咯烷酮等内酰胺类;甘油、二甘油、聚甘油、二甘油脂肪酸酯、通式(3)所表示的聚氧丙烯(n)聚甘油醚、通式(4)所表示的聚氧乙烯(n)聚甘油醚等。

[0072] [化7]



[0074] [化8]



[0076] 通式(3)和通式(4)中的m、n、o及p各自独立地表示1~10的整数。

[0077] 另外,作为上述有机溶剂,例如可以单独使用或组合使用2种以上的如下溶剂:3-甲氧基-1-丁醇、3-甲基-3-甲氧基-1-丁醇、3-甲氧基-3-甲基-1-丁基乙酸酯、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单异丁基醚、乙二醇叔丁基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇二乙基醚、二丙二醇二甲基醚、4-甲氧基-4-甲基-2-戊酮、乳酸乙酯等。

[0078] (表面活性剂)

[0079] 上述表面活性剂包含硅氧烷结构(-Si-O-)的重复数为5以上1000以下的聚硅氧烷化合物。聚硅氧烷化合物中的硅氧烷结构的重复数优选为6以上500以下,更优选为7以上200以下。若硅氧烷结构的重复数小于5,则无法发挥抑制硅构件的劣化或腐蚀的效果,若硅

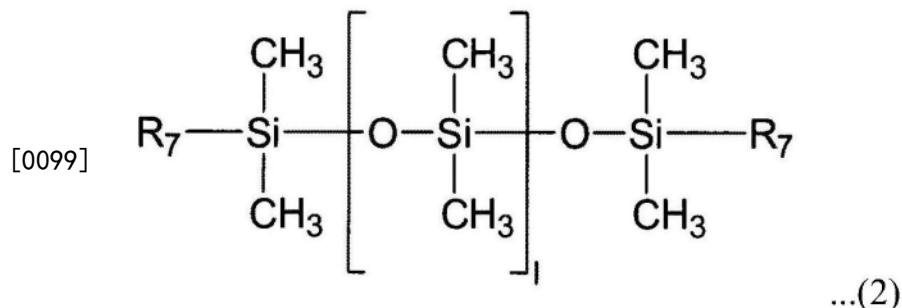


[0095] (g表示2~6的整数,h表示0~20的整数,i表示1~50的整数,j表示0~10的整数,k表示0~10的整数,R6表示氢原子、烷基、酰基中的任一者。)

[0096] (D) 烷基或芳基

[0097] 作为上述通式(1)所表示的聚硅氧烷化合物的市售品,例如可举出赢创(EVONIK)公司制造的TEGO(注册商标)Twin4000、TEGO Twin4100等。

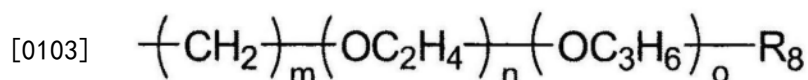
[0098] [化13]



[0100] (式中, $5 \leq 2+1 \leq 82$ ,1表示10~80的整数。R7由下述(E)的取代基表示。)

[0101] (E)

[0102] [化14]



[0104] (m为1~6的整数,n为0~50的整数,o为0~50的整数,n+o表示1以上的整数,R8为氢原子或碳原子数1~6的烷基、或(甲基)丙烯酰基)。

[0105] 作为上述通式(2)所表示的聚硅氧烷化合物的市售品,例如可举出赢创公司制的TEGO(注册商标)Glide110、TEGO Glide490、TEGO Glide410、TEGO Glide432、TEGO Glide435、TEGO Glide440、TEGO Glide450等。

[0106] [喷墨用水性油墨的构成]

[0107] 本实施方式的喷墨用水性油墨(以下,也简称为油墨)可以含有上述喷墨用水性组合物和色料。

[0108] 相对于喷墨用水性油墨的总量,喷墨用水性油墨中的上述聚硅氧烷化合物的含量优选为0.05质量%以上2.0质量%以下,更优选为0.1质量%以上1.5质量%以下,进一步优选为0.1质量%以上1.2质量%以下。若聚硅氧烷化合物的含量为0.05质量%以上,则能够进一步发挥抑制硅构件的劣化或腐蚀的效果。另一方面,若含量多于2.0质量%,则使油墨中的色料的分散稳定性降低。进而,含有上述范围的聚硅氧烷化合物的喷墨用水性油墨的喷出液滴在被记录构件表面的润湿性良好,在被记录构件上具有充分的润湿扩展,能够起到防止印刷物的条纹产生的效果,并且起到提高涂膜的流平性的效果。

[0109] (水性介质)

[0110] 水性介质包含水。作为水,例如可以使用离子交换水、超滤水、反渗透水、蒸馏水等纯水或超纯水。从得到更优异的定影性的观点和容易得到高喷出稳定性的观点出发,相对于喷墨用水性油墨的总量,水性介质的含量例如为30质量%以上,也可以为40质量%以上。另外,相对于喷墨用水性油墨的总量,水性介质的含量可以为90质量%以下或80质量%以下。进而,相对于喷墨用水性油墨的总量,水性介质的含量优选为30~90质量%,更优选为

40~80质量%。

[0111] 为了调节粘度等,喷墨用水性油墨可以含有水以外的溶剂成分(例如水溶性有机溶剂)。在使用水与水以外的溶剂成分(例如水溶性有机溶剂)的混合溶剂的情况下,水在溶剂整体中所占的含量为40质量%以上,也可以为50质量%以上。作为水溶性有机溶剂,可以使用喷墨油墨中使用的公知的水溶性有机溶剂。

[0112] (色料)

[0113] 作为色料,没有特别限制,可以使用公知惯用的颜料、染料等。色料可以包含颜料和染料中的一者或两者。从制造耐候性等优异的印刷物的观点出发,色料优选包含颜料。颜料也可以被树脂被覆。即,作为色料,也可以使用颜料被树脂被覆而成的着色剂。

[0114] 作为颜料,没有特别限定,可以使用水性凹版油墨或水性喷墨油墨中通常使用的有机颜料和无机颜料。颜料可以包含有机颜料和无机颜料中的一者或两者。另外,作为颜料,可以使用未酸性处理颜料、酸性处理颜料中的任一种。

[0115] 作为无机颜料,例如可以使用氧化铁、通过接触法、炉法或热法等方法制造的炭黑等。

[0116] 作为有机颜料,例如可以使用偶氮颜料(偶氮色淀、不溶性偶氮颜料、缩合偶氮颜料、螯合偶氮颜料等)、多环式颜料(例如酞菁颜料、花颜料、紫环酮颜料、蒽醌颜料、喹吡啶酮颜料、二噁嗪颜料、硫靛颜料、异吲哚啉酮颜料、喹啉酮颜料等)、色淀颜料(例如碱性染料型螯合物、酸性染料型螯合物等)、硝基颜料、亚硝基颜料、苯胺黑等。

[0117] 作为可用于黑色油墨的颜料(黑色颜料),例如可举出C.I. 颜料黑1、6、7、8、10、26、27、28等。其中,优选使用C.I. 颜料黑7。作为黑色颜料的具体例,可举出三菱化学株式会社制的No. 2300、No. 2200B、No. 900、No. 960、No. 980、No. 33、No. 40、No. 45、No. 45L、No. 52、HCF88、MA7、MA8、MA100等;哥伦比亚(Columbia)公司制的Raven5750、Raven5250、Raven5000、Raven3500、Raven1255、Raven700等;卡博特(Cabot)公司制的Regal400R、Regal330R、Regal660R、Mogul L、Mogul 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400等;德固赛(Degussa)公司制的Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex35、PrintexU、PrintexV、Printex1400U、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4、Special Black 4A、NIPEX150、NIPEX160、NIPEX170、NIPEX180等。

[0118] 作为可用于黄色油墨的颜料(黄色颜料)的具体例,可举出C.I. 颜料黄1、2、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、120、128、129、138、150、151、154、155、174、180、185等。

[0119] 作为可用于品红色油墨的颜料(品红色颜料)的具体例,可举出C.I. 颜料红5、7、12、48(Ca)、48(Mn)、57(Ca)、57:1、112、122、123、146、176、184、185、202、209、269、282等;C.I. 颜料紫19等。

[0120] 作为可用于青色油墨的颜料(青色颜料)的具体例,可举出C.I. 颜料蓝1、2、3、15、15:3、15:4、15:6、16、22、60、63、66等。其中,优选使用C.I. 颜料蓝15:3。

[0121] 作为可用于白色油墨的颜料(白色颜料)的具体例,可举出碱土金属的硫酸盐、碳酸盐、微粉硅酸、合成硅酸盐等二氧化硅类、硅酸钙、氧化铝、氧化铝水合物、氧化钛、氧化

锌、滑石、粘土等。

[0122] 为了使颜料稳定地存在于油墨中,优选采取使其良好地分散于水性介质的手段。例如,分散性赋予基团(亲水性官能团和/或其盐)或具有分散性赋予基团的活性种可以直接或经由烷基、烷基醚基、芳基等间接地结合(接枝)于颜料的表面。这样的自分散型颜料例如可以通过利用真空等离子体处理、利用次卤酸和/或次卤酸盐的氧化处理、利用臭氧的氧化处理等的方法、在水中利用氧化剂将颜料表面氧化的湿式氧化法、通过使对氨基苯甲酸结合于颜料表面而经由苯基使羧基结合的方法等来制造。

[0123] 在使用自分散型颜料的情况下,由于不需要含有颜料分散剂,因此能够抑制由颜料分散剂引起的发泡等,容易得到喷出稳定性优异的喷墨用水性油墨。另外,在使用自分散型颜料的情况下,由于可抑制由颜料分散剂引起的粘度大幅上升,因此能够含有更多的颜料,容易制造印字浓度高的印刷物。作为自分散型颜料,也可以利用市售品。作为市售品,可举出Microjet CW-1(商品名;东方化学工业株式会社制)、CAB-0-JET200、CAB-0-JET300(以上商品名;卡博特公司制)等。

[0124] 从确保充分的印字浓度的观点出发,相对于喷墨用水性油墨的总量,色料的含量例如为1.0质量%以上,也可以为2.0质量%以上。从容易抑制上述条纹的产生的观点、以及在维持色料的优异分散稳定性的同时容易得到更优异的图像坚固性的观点出发,相对于喷墨用水性油墨的总量,色料的含量例如为15质量%以下,可以为10质量%以下。从这些观点出发,相对于喷墨用水性油墨的总量,色料的含量可以为1.0质量%~15质量%。另外,颜料的含量优选为上述范围。

[0125] (粘合剂树脂)

[0126] 本实施方式的喷墨用水性油墨可以进一步含有粘合剂树脂。

[0127] 作为粘合剂树脂,没有特别限制,例如可以使用聚乙烯醇、明胶、聚环氧乙烷、聚乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸系树脂、氨基甲酸酯系树脂、烯炔系树脂、葡聚糖、糊精、卡拉胶( $\kappa$ 、 $\iota$ 、 $\lambda$ 等)、琼脂、普鲁兰多糖、水溶性聚乙烯醇缩丁醛、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素等中的1种或多种并用。

[0128] 为了防止上述条纹的产生,并且提高印刷物的印字浓度、耐摩擦性,赋予良好的光泽,相对于上述喷墨用水性油墨的总量,上述粘合剂树脂优选以0.5质量%~6.0质量%的范围使用,更优选以0.75质量%~3.0质量%的范围使用。另外,含有上述范围的上述粘合剂树脂的油墨经过印刷后的加热工序使上述粘合剂树脂交联而形成牢固的被膜,从而能够进一步提高印刷物的耐摩擦性。另外,即使在对印刷物滴加水的情况下或者用含水的布等擦拭的情况下,也能够赋予被记录构件表面的油墨不剥离的良好耐水性。

[0129] 其中,作为上述粘合剂树脂,从抑制硅构件的劣化或腐蚀的观点以及能够进一步抑制墨斑(mottling)的观点出发,优选改性聚烯炔。作为改性聚烯炔,例如可举出酸改性聚丙烯。

[0130] 酸改性聚丙烯是通过用1种或2种以上的酸性化合物将聚丙烯改性而得到的树脂,具有来自聚丙烯的骨架(聚丙烯骨架)和来自酸性化合物的官能团。聚丙烯骨架主要具有来自丙烯的结构单元。

[0131] 聚丙烯骨架可以是均聚丙烯(丙烯的均聚物)骨架,可以是嵌段聚丙烯(丙烯与其他烯炔(例如乙烯)的嵌段共聚物)骨架,也可以是无规聚丙烯(丙烯与其他烯炔(例如乙烯)

的无规共聚物)骨架。作为其他烯烃,例如可举出乙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯等烯烃。这些成分可以为直链状,也可以为支链状。其他烯烃成分的碳原子数例如为2~6。

[0132] 聚丙烯骨架中的丙烯成分的含量(来自丙烯的结构单元的含量)例如为60摩尔%以上,也可以为70摩尔%以上。在聚丙烯骨架为嵌段聚丙烯骨架或无规聚丙烯骨架的情况下,聚丙烯骨架中的丙烯成分的含量(来自丙烯的结构单元的含量)例如为95摩尔%以下,也可以为90摩尔%以下。

[0133] 相对于酸改性聚丙烯的总量,酸改性聚丙烯中的聚丙烯骨架的含量例如为50~99质量%。相对于酸改性聚丙烯的总量,酸改性聚丙烯中的聚丙烯骨架的含量可以为50质量%以上、60质量%以上或70质量%以上,可以为99质量%以下、95质量%以下或90质量%以下。

[0134] 酸性化合物例如为具有羧基、酸酐基等酸性基团的化合物或其衍生物。衍生物是指通过对具有酸性基团的化合物的该酸性基团进行改性(例如酯化、酰胺化或酰亚胺化)而得到的化合物。酸性化合物中的酸性基团的数量可以为1个,也可以为多个(例如2个)。作为酸性化合物,例如可举出不饱和羧酸、不饱和羧酸酐及它们的衍生物。具体而言,例如可以例示(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、柠康酸、柠康酸酐、中康酸、衣康酸、衣康酸酐、乌头酸、乌头酸酐和纳迪克酸酐以及这些化合物的衍生物。作为衍生物,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯等分子中具有至少1个(甲基)丙烯酰基的化合物。需要说明的是,(甲基)丙烯酸是指丙烯酸或甲基丙烯酸。关于(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰基也同样。酸性化合物优选为具有酸性基团的化合物。

[0135] 酸改性聚丙烯中的酸改性度(例如接枝重量)例如为1~20质量%。酸改性聚丙烯中的酸改性度可以为1质量%以上或3质量%以上,可以为20质量%以下或10质量%以下。酸改性度和接枝重量可以通过碱滴定法或傅里叶变换红外分光法来求出。

[0136] 作为酸改性的方法,例如可举出对聚丙烯进行接枝改性的方法。具体而言,可举出在自由基反应引发剂的存在下将聚丙烯加热溶解至熔点以上而使其反应的方法(熔融法)、使聚丙烯溶解于有机溶剂后在自由基反应引发剂的存在下加热搅拌而使其反应的方法(溶液法)等。作为自由基反应引发剂,可举出有机过氧化物系化合物、偶氮腈类等。

[0137] 酸改性聚丙烯可以经氯化。氯化反应可以通过以往公知的方法进行。

[0138] 酸改性聚丙烯的重均分子量例如为10,000~200,000。酸改性聚丙烯的重均分子量可以为10,000以上、15,000以上或40,000以上,可以为200,000以下、150,000以下或120,000以下。上述重均分子量是通过凝胶渗透色谱法(标准物质:聚苯乙烯)测定的值。

[0139] 酸改性聚丙烯的熔点( $T_m$ )例如为50~150°C。如果酸改性聚丙烯的熔点( $T_m$ )为该范围,则有得到更优异的定影性和图像坚固性的倾向。酸改性聚丙烯的熔点( $T_m$ )优选低于氧化聚乙烯蜡的熔点。上述熔点( $T_m$ )是利用依据JIS K 0064的熔点测定装置测定的值。

[0140] 酸改性聚丙烯例如为粒子状。从防止喷墨头堵塞的观点出发,粒子状的酸改性聚丙烯的平均粒径例如为10~200nm。粒子状的酸改性聚丙烯的平均粒径可以为10nm以上或20nm以上,可以为200nm以下或170nm以下。上述平均粒径是使用激光散射型粒径测定装置(例如Microtrac)通过激光散射法测定的、体积基准的粒度分布中的d50径。

[0141] 酸改性聚丙烯优选使用溶解或分散于溶剂中的状态的物质,更优选使用分散于溶剂中的乳液状态的物质。上述溶剂优选为水性介质,更优选为与喷墨用水性油墨的溶剂中

使用的水性介质相同的水性介质。在使用这样的分散体的情况下,从酸改性聚丙烯树脂容易分散于溶剂中、储藏稳定性提高的观点出发,分散体的pH例如在液温25℃下为6~10。为了使pH达到这样的范围,可以在分散体中含有氨水、三乙胺、三乙醇胺、二甲基氨基乙醇、吗啉等胺系中和剂、或者氢氧化钠、氢氧化钾等无机碱。

[0142] 酸改性聚丙烯可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0143] 作为酸改性聚丙烯,也可以使用市售品。作为优选的市售品,可举出日本制纸株式会社制的AUOREN(注册商标)AE-301、AE-502。

[0144] (其他成分)

[0145] 本实施方式的喷墨用水性油墨除了上述成分以外,还可以进一步含有pH调节剂、保湿剂、乙炔系表面活性剂和蜡树脂。另外,喷墨用水性油墨根据需要可以含有上述以外的其他表面活性剂、颜料分散剂、渗透剂、防腐剂、粘度调节剂、螯合剂、增塑剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂等其他添加剂中的1种或多种。

[0146] (pH调节剂)

[0147] pH调节剂可以以提高油墨的保存稳定性和喷出稳定性、提高在油墨难吸收性或油墨非吸收性的被记录构件上印刷时的润湿扩展、印字浓度、耐摩擦性为目的而使用。作为pH调节剂,例如可举出醇胺、NaOH等,从抑制硅构件的劣化或腐蚀的观点出发,优选醇胺。作为醇胺,例如可举出三乙醇胺。

[0148] 喷墨用水性油墨的pH优选为7.0以上,更优选为7.5以上,进一步优选为8.0以上。从抑制构成油墨的涂布或喷出装置的构件(例如,油墨喷出口、油墨流路等)的劣化、且减小油墨附着于皮肤时的影响的方面考虑,喷墨用水性油墨的pH的上限优选为11.0以下,更优选为10.5以下,进一步优选为10.0以下。从这些观点出发,喷墨用水性油墨的pH优选为7.0~11.0。需要说明的是,上述pH为25℃下的pH。

[0149] (保湿剂)

[0150] 保湿剂可以以防止喷墨头的喷出喷嘴中的喷墨用水性油墨的干燥为目的而使用。作为保湿剂,优选具有与水的混合性、可得到防止喷墨头的喷出口堵塞的效果的保湿剂,例如可举出乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、分子量2000以下的聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、异丙二醇、异丁二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、内消旋赤藓糖醇、季戊四醇、甘油等。

[0151] 作为保湿剂,也可以使用固体的保湿剂。作为这样的保湿剂,例如可举出脲和脲衍生物。作为脲衍生物,可举出亚乙基脲、亚丙基脲、二乙基脲、硫脲、N,N-二甲基脲、羟乙基脲、羟丁基脲、亚乙基硫脲、二乙基硫脲等。它们可以单独使用1种或组合使用2种以上。从容易得到定影性优异的印刷物的观点出发,优选使用选自自由脲、亚乙基脲和2-羟乙基脲组成的组中的至少1种。

[0152] 相对于喷墨用水性油墨的总量,保湿剂的含量可以为3~50质量%。

[0153] (乙炔系表面活性剂)

[0154] 从容易抑制条纹状的印刷不良发生的观点出发,喷墨用水性油墨优选含有乙炔系表面活性剂。乙炔系表面活性剂是分子中具有乙炔结构的表面活性剂。从容易抑制条纹状的印刷不良发生的观点出发,乙炔系表面活性剂优选包含选自自由炔二醇和炔二醇的氧乙烯加成物组成的组中的1种以上。

[0155] 作为乙炔系表面活性剂,也可以使用市售品。作为优选的市售品,可举出赢创公司制的Surfynol420、430、465等。

[0156] 从容易抑制条纹状的印刷不良发生的观点出发,相对于上述喷墨用水性油墨的总量,乙炔系表面活性剂的含量优选为0.001~5.0质量%,更优选为0.001~3.0质量%,进一步优选为0.001~2.0质量%,特别优选为0.01~2质量%,极其优选为0.1~2.0质量%,非常优选为0.5~2质量%,更进一步优选为0.8~2质量%,进一步优选为1~1.6质量%。

[0157] (蜡树脂)

[0158] 作为蜡树脂,没有特别限制,例如可举出氧化聚乙烯蜡。氧化聚乙烯蜡是对聚乙烯蜡进行氧化处理而得到的,具有来自聚乙烯的骨架(聚乙烯骨架)。聚乙烯骨架主要具有来自乙烯的结构单元。

[0159] 聚乙烯骨架可以是均聚乙烯(乙烯的均聚物)骨架,也可以是嵌段聚乙烯(乙烯与其他烯烃的嵌段共聚物)骨架,还可以是无规聚乙烯(乙烯与其他烯烃的无规共聚物)骨架。作为其他烯烃,例如可举出丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯等烯烃。这些成分可以为直链状,也可以为支链状。其他烯烃成分的碳原子数例如为2~6。

[0160] 聚乙烯骨架中的乙烯成分的含量(来自乙烯的结构单元的含量)例如为60摩尔%以上,也可以为70摩尔%以上。在聚乙烯骨架为嵌段聚乙烯骨架或无规聚乙烯骨架的情况下,聚乙烯骨架中的乙烯成分的含量(来自乙烯的结构单元的含量)例如为95摩尔%以下,也可以为90摩尔%以下。

[0161] 相对于氧化聚乙烯蜡的总量,氧化聚乙烯蜡中的聚乙烯骨架的含量例如为50~99质量%。相对于氧化聚乙烯蜡的总量,氧化聚乙烯蜡中的聚乙烯骨架的含量可以为50质量%以上、60质量%以上或70质量%以上,可以为99质量%以下、95质量%以下或90质量%以下。

[0162] 从获得更优异的图像坚固性的观点出发,氧化聚乙烯蜡优选包含高密度氧化聚乙烯蜡。在本实施方式中,通过并用酸改性聚丙烯和高密度氧化聚乙烯蜡所产生的协同效果,具有可获得更优异的定影性和图像坚固性以及更优异的墨斑抑制效果的倾向。高密度氧化聚乙烯蜡的密度例如为 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,可以为 $0.95\sim 1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0163] 氧化聚乙烯蜡的熔点( $T_m$ )例如为 $160^\circ\text{C}$ 以下,优选为 $140^\circ\text{C}$ 以下,也可以为 $135^\circ\text{C}$ 以下或 $130^\circ\text{C}$ 以下。氧化聚乙烯蜡的熔点( $T_m$ )例如为 $40^\circ\text{C}$ 以上,优选为 $120^\circ\text{C}$ 以上,更优选为 $125^\circ\text{C}$ 以上。上述熔点( $T_m$ )是利用依据JIS K 0064的熔点测定装置测定的值。

[0164] 氧化聚乙烯蜡例如为粒子状。从防止喷墨头堵塞的观点出发,粒子状的氧化聚乙烯蜡的平均粒径例如为 $10\sim 200\text{nm}$ 。粒子状的氧化聚乙烯蜡的平均粒径可以为 $20\text{nm}$ 以上或 $30\text{nm}$ 以上,可以为 $100\text{nm}$ 以下或 $60\text{nm}$ 以下。上述平均粒径是使用激光散射型粒径测定装置(例如Microtrac)通过激光散射法测定的、体积基准的粒度分布中的中值粒径 $D_{50}$ 。

[0165] 氧化聚乙烯蜡优选使用溶解或分散于溶剂中的状态的氧化聚乙烯蜡,更优选使用分散于溶剂中的乳液状态的氧化聚乙烯蜡。上述溶剂优选为水性介质,更优选为与喷墨用水性油墨的溶剂中使用的水性介质相同的水性介质。

[0166] 氧化聚乙烯蜡可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0167] 作为氧化聚乙烯蜡,也可以使用市售品。作为优选的市售品,可举出BYK株式会社制的AQUACER 515、AQUACER 1547等。

[0168] 从图像坚固性优异的观点出发,相对于喷墨用水性油墨的总量,氧化聚乙烯蜡的含量优选为0.1质量%以上,也可以为0.2质量%以上或0.3质量%以上。从容易得到充分的喷出稳定性的观点出发,相对于喷墨用水性油墨的总量,氧化聚乙烯蜡的含量例如为5质量%以下,也可以为3质量%以下或2质量%以下。从这些观点出发,相对于喷墨用水性油墨的总量,氧化聚乙烯蜡的含量可以为0.1~5质量%。

[0169] 从图像坚固性优异的观点出发,相对于色料100质量份,氧化聚乙烯蜡的含量优选为1.6质量份以上,也可以为4质量份以上或6质量份以上。从容易得到充分的喷出稳定性的观点出发,相对于色料100质量份,氧化聚乙烯蜡的含量例如为500质量份以下,也可以为350质量份以下或200质量份以下。从这些观点出发,相对于色料100质量份,氧化聚乙烯蜡的含量可以为1.6~500质量份。

[0170] 从定影性和图像坚固性更优异、能够进一步抑制墨斑的观点出发,氧化聚乙烯蜡的含量相对于酸改性聚丙烯树脂的含量的比率(氧化聚乙烯蜡的含量/酸改性聚丙烯树脂的含量)例如为0.03~10。上述比率可以为0.03以上、0.1以上、0.2以上或0.3以上,可以为10以下、2.0以下或1.5以下。本实施方式中,特别优选高密度酸改性聚丙烯树脂的含量与氧化聚乙烯蜡的含量的比率为上述范围。

[0171] 喷墨用水性油墨可以含有氧化聚乙烯蜡以外的蜡作为蜡树脂。其中,相对于蜡树脂的总量100质量份,氧化聚乙烯蜡的含量优选为80质量份以上,也可以为90质量份以上、95质量份以上或100质量份。

[0172] (颜料分散剂)

[0173] 在使用颜料作为色料的情况下,可以适宜地使用颜料分散剂。作为颜料分散剂,例如可以使用聚乙烯醇类、聚乙烯吡咯烷酮类、丙烯酸-丙烯酸酯共聚物等丙烯酸树脂、苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯-丙烯酸-丙烯酸酯共聚物等苯乙烯-丙烯酸树脂、苯乙烯-马来酸共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物、乙烯基萘-丙烯酸共聚物的水性树脂、以及上述水性树脂的盐。作为颜料分散剂,可以使用Ajinomoto Fine-Techno株式会社制的Ajisper PB系列、毕克化学日本株式会社制的Disperbyk系列、巴斯夫公司制的EFKA系列、日本路博润株式会社制的SOLSPERSE系列、赢创公司制的TEGO系列等。另外,作为颜料分散剂,也可以使用W02018/190139号小册子中作为聚合物(G)例示的化合物。

[0174] (渗透剂)

[0175] 作为渗透剂,可举出乙醇、异丙醇等低级醇;乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚、二乙二醇单甲基丁基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇单丙基醚、二乙二醇单丁基醚、三乙二醇单甲基醚、三乙二醇单乙基醚、三乙二醇单丙基醚、三乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单丁基醚、二丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇单丙基醚、二丙二醇单丁基醚、三丙二醇单甲基醚、三丙二醇单乙基醚、三丙二醇单丙基醚、三丙二醇单丁基醚等二醇单醚类等。相对于喷墨用水性油墨的总量,渗透剂的含量优选为3质量%以下,更优选为1质量%以下,进一步优选实质上不含渗透剂。

[0176] [喷墨用水性组合物及喷墨用水性油墨的制造方法]

[0177] 本实施方式的喷墨用水性组合物可以通过将含有硅氧烷结构的重复数为5以上

1000以下的聚硅氧烷化合物的表面活性剂与水性介质混合,进而根据需要混合任意成分来制造。

[0178] 另外,本实施方式的喷墨用水性油墨可以通过将含有硅氧烷结构的重复数为5以上1000以下的聚硅氧烷化合物的表面活性剂、水性介质和色料混合,进而根据需要混合粘合剂树脂、pH调节剂、保湿剂、乙炔系表面活性剂、蜡树脂等任意成分并搅拌来制造。

[0179] 在上述混合时,例如可以使用珠磨机、超声波均质机、高压均质机、油漆搅拌器、球磨机、辊磨机、砂磨机(sand mill)、砂磨(sand grinder)、戴诺磨(dyno-mill)、DISPERMAT、SC磨机、纳米均质机(Nanomizer)等分散机。

[0180] [喷墨用水性底漆的构成]

[0181] 本实施方式的喷墨用水性底漆(以下,也简称为底漆)可以含有包含上述聚硅氧烷化合物的喷墨用水性组合物。喷墨用水性底漆例如在涂布纸等被记录构件表面的一部分或全部形成层时使用。上述层能够有效地抑制在该层的表面印刷喷墨用水性油墨时的条纹产生。

[0182] 相对于喷墨用水性底漆的总量,喷墨用水性底漆中的上述聚硅氧烷化合物的含量优选为0.05质量%以上5.0质量%以下,更优选为0.1质量%以上3.0质量%以下,进一步优选为0.2质量%以上1.5质量%以下。如果聚硅氧烷化合物的含量为0.05质量%以上5.0质量%以下,则能够进一步发挥抑制硅构件的劣化或腐蚀的效果,并且喷出液滴在被记录构件表面的润湿性良好,在被记录构件上具有充分的润湿扩展,能够发挥防止印刷物的条纹产生的效果。进而,含有上述范围的聚硅氧烷化合物的喷墨用水性底漆发挥提高涂膜的流平性的效果。

[0183] (水性介质)

[0184] 水性介质没有特别限制,例如包含水,作为水,具体而言,可以使用离子交换水、超滤水、反渗透水、蒸馏水等纯水或超纯水。从具备以喷墨方式喷出喷墨用水性底漆时所要求的高喷出稳定性、并且能够将喷墨用水性底漆较平滑地涂布于被记录构件的表面、得到能够形成平滑的层的鲜明的印刷物的观点出发,相对于喷墨用水性底漆的总量,水性介质的含量优选为1质量%~60质量%,更优选为30质量%~60质量%。

[0185] 为了调节粘度等,喷墨用水性底漆可以含有水以外的溶剂成分(例如水溶性有机溶剂)。作为水溶性有机溶剂,可以使用喷墨用水性油墨中使用的公知的水溶性有机溶剂。

[0186] (粘合剂树脂)

[0187] 本实施方式的喷墨用水性底漆可以进一步含有粘合剂树脂。

[0188] 作为粘合剂树脂,没有特别限制,例如可以使用聚乙烯醇、明胶、聚环氧乙烷、聚乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸系树脂、氨基甲酸酯系树脂、烯炔系树脂、葡聚糖、糊精、卡拉胶( $\kappa$ 、 $\iota$ 、 $\lambda$ 等)、琼脂、普鲁兰多糖、水溶性聚乙烯醇缩丁醛、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素等中的1种或多种并用。

[0189] 从发挥有效地抑制由油墨的皱缩(crawling)现象引起的针孔产生、并且进一步抑制条纹产生的效果的方面出发,相对于上述喷墨用水性底漆的总量,上述粘合剂树脂优选以0.5质量%~5.0质量%的范围使用,更优选以2.0质量%~3.0质量%的范围使用。

[0190] 作为上述粘合剂树脂,例如可以使用选自具有来自芳香族乙烯基单体的结构单元的玻璃化转变温度50°C~100°C的乙烯基聚合物(A1)和玻璃化转变温度50°C~100°C的

卤代乙烯基聚合物(A2)中的1种以上的乙烯基聚合物(A)。

[0191] 作为上述乙烯基聚合物(A),使用选自具有来自芳香族乙烯基单体的结构单元的玻璃化转变温度 $50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的乙烯基聚合物(A1)和玻璃化转变温度 $50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的卤代乙烯基聚合物(A2)中的1种以上。上述乙烯基聚合物(A1)和上述乙烯基聚合物(A2)可以分别单独使用,也可以组合使用。

[0192] 作为上述乙烯基聚合物(A1),使用具有来自芳香族乙烯基单体的结构单元的玻璃化转变温度 $50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 范围的物质。由此,能够有效地抑制所述条纹的产生。

[0193] 作为上述乙烯基聚合物(A1),从喷墨印刷油墨容易在由喷墨用水性油墨形成的层(z2)的表面润湿扩展,其结果有效地抑制上述条纹产生的方面出发,使用玻璃化转变温度 $50^{\circ}\text{C}$ 以上 $100^{\circ}\text{C}$ 以下的范围的物质,优选使用 $75^{\circ}\text{C}$ 的以上 $100^{\circ}\text{C}$ 以下的范围的物质,更优选使用 $80^{\circ}\text{C}$ 以上 $100^{\circ}\text{C}$ 以下的范围的物质。

[0194] 作为上述乙烯基聚合物(A1),例如可以使用具有来自芳香族乙烯基单体的结构单元和来自上述芳香族乙烯基单体以外的(甲基)丙烯酸单体的结构单元的聚合物,优选使用苯乙烯-丙烯酸共聚物。

[0195] 作为上述乙烯基聚合物(A1),相对于上述乙烯基聚合物(A1)的总量,优选使用具有50质量%~99质量%的来自芳香族乙烯基单体的结构单元的物质,从更进一步有效地抑制上述条纹产生的方面出发,更优选使用具有80质量%~99质量%的物质。

[0196] 另外,相对于上述乙烯基聚合物(A1)的总量,上述芳香族乙烯基单体以外的来自(甲基)丙烯酸单体的结构单元的合计优选为1质量%~50质量%的范围,从更进一步有效地抑制上述条纹产生的方面出发,更优选为1质量%~20质量%的范围。

[0197] 作为上述乙烯基聚合物(A1)的制造中可以使用的上述芳香族乙烯基单体,例如可以使用苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯等具有1个芳香族环式结构的乙烯基单体等,其中优选使用苯乙烯。

[0198] 相对于上述乙烯基聚合物(A1)的制造中使用的单体的总量,上述芳香族乙烯基单体优选以50质量%~99质量%的范围使用,从更进一步有效地抑制上述条纹产生的方面出发,更优选以80质量%~99质量%的范围使用。

[0199] 另外,作为上述芳香族乙烯基单体以外的(甲基)丙烯酸单体,例如可以使用(甲基)丙烯酸、马来酸(酐)等具有酸基的单体。另外,作为上述(甲基)丙烯酸单体,可以使用(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯等(甲基)丙烯酸酯。

[0200] 相对于上述乙烯基聚合物(A1)的制造中使用的单体的总量,上述芳香族乙烯基单体以外的(甲基)丙烯酸系单体优选以1质量%~50质量%的范围使用,从更进一步有效地抑制上述条纹产生的方面出发,更优选以1质量%~20质量%的范围使用。

[0201] 作为上述乙烯基聚合物(A1),在上述之中,从更进一步有效地抑制上述条纹产生的方面出发,更优选使用具有核壳结构的乙烯基聚合物。

[0202] 作为上述具有核壳结构的乙烯基聚合物,例如可以使用来自上述芳香族乙烯基单体的结构单元局部存在于核部、来自上述芳香族乙烯基单体以外的(甲基)丙烯酸单体的结

构单元局部存在于壳部的物质等。其中,作为上述具有核壳结构的乙烯基聚合物,可以使用存在于核部的来自芳香族乙烯基单体的结构单元相对于上述来自芳香族乙烯基单体的结构单元的总量优选为30质量%~100质量%的范围的物质。

[0203] 另外,作为上述具有核壳结构的乙烯基聚合物,可以使用存在于壳部的芳香族乙烯基单体以外的来自(甲基)丙烯酸单体的结构单元相对于上述来自(甲基)丙烯酸单体的结构单元的总量优选为0质量%~70质量%范围的物质。

[0204] 上述乙烯基聚合物(A1)可以通过例如乳液聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法使上述单体聚合来制造。上述乙烯基聚合物(A1)中,上述具有核壳结构的乙烯基聚合物例如可以如下制造:利用上述方法将包含能够构成上述壳部的上述芳香族乙烯基单体以外的(甲基)丙烯酸单体的单体成分进行聚合来制造构成壳的聚合物(x),然后将能够形成上述核部的芳香族乙烯基单体等供给至反应容器,在上述聚合物(x)的粒子内进行聚合,从而制造。

[0205] 作为通过上述方法得到的乙烯基聚合物(A1),优选使用酸值150以下的物质,更优选使用50~100的范围的物质,更优选使用75~100的范围的物质,从更进一步有效地抑制上述条纹产生的方面出发,更优选使用80~100的物质。

[0206] 另外,作为上述乙烯基聚合物(A1),从喷墨用水性底漆在由喷墨用水性油墨形成的层(z2)的表面良好地润湿扩展,其结果有效地抑制上述条纹产生的方面出发,优选使用最低成膜温度(MFT)为10°C以上90°C以下的物质,更优选使用最低成膜温度(MFT)为20°C以上70°C以下的物质。

[0207] 作为上述乙烯基聚合物(A1),可以使用市售的“JONCRYL PDX-7700”、“JONCRYL PDX-7780”、“JONCRYL 89-E”、“JONCRYL 89J”(巴斯夫日本公司制)等具有来自苯乙烯的结构单元和来自(甲基)丙烯酸单体的结构单元的乙烯基聚合物。

[0208] 另外,作为本发明的喷墨用水性底漆中使用的乙烯基聚合物(A),除了上述物质以外,还可以使用玻璃化转变温度50°C~100°C的卤代乙烯基聚合物(A2)。

[0209] 作为上述乙烯基聚合物(A2),从喷墨印刷油墨在由喷墨用水性油墨形成的层(z2)的表面润湿扩展,其结果有效地抑制上述条纹产生的方面出发,使用玻璃化转变温度50°C以上100°C以下的范围的物质,优选使用50°C以上80°C以下的范围的物质,更优选使用55°C以上70°C以下的范围的物质。

[0210] 作为上述卤代乙烯基聚合物(A2),例如可以使用氯乙烯聚合物、氯化聚烯烃、氯化橡胶。

[0211] 作为上述卤代乙烯基聚合物(A2),具体而言,从更进一步有效地抑制上述条纹产生的方面出发,优选使用具有来自氯乙烯单体的结构单元和来自上述氯乙烯单体以外的(甲基)丙烯酸单体的结构单元的氯乙烯-丙烯酸聚合物。

[0212] 作为上述氯乙烯单体以外的(甲基)丙烯酸单体,可以使用与作为上述乙烯基聚合物(A1)的制造中可以使用的物质而例示的芳香族乙烯基单体以外的(甲基)丙烯酸单体同样的物质。

[0213] 作为上述卤代乙烯基聚合物(A2),优选使用相对于所述卤代乙烯基聚合物(A2)整体具有30质量%~90质量%的来自所述卤代乙烯基单体的结构单元的物质,更优选使用具有50质量%~80质量%的物质。

[0214] 另外,作为上述卤代乙烯基聚合物(A2),优选使用相对于上述卤代乙烯基聚合物(A2)整体具有10质量%~70质量%的来自卤代乙烯基单体以外的(甲基)丙烯酸单体的结构单元的物质,更优选使用具有20质量%~50质量%的物质。

[0215] 作为上述卤代乙烯基聚合物(A2),在上述之中,从更进一步有效地抑制上述条纹产生的方面出发,更优选使用具有核壳结构的物质。

[0216] 作为上述具有核壳结构的乙烯基聚合物,例如可以使用来自上述卤代乙烯基单体的结构单元局部存在于核部、来自上述卤代乙烯基单体以外的(甲基)丙烯酸单体的结构单元局部存在于壳部的物质等。其中,作为上述具有核壳结构的乙烯基聚合物,可以使用存在于核部的来自卤代乙烯基单体的结构单元相对于上述来自卤代乙烯基单体的结构单元的总量优选为90质量%~100质量%、更优选为95质量%~100质量%的范围的物质。

[0217] 另外,作为上述具有核壳结构的乙烯基聚合物,可以使用存在于壳部的卤代乙烯基单体以外的来自(甲基)丙烯酸单体的结构单元相对于上述来自(甲基)丙烯酸单体的结构单元的总量优选为0质量%~10质量%、更优选为0质量%~5质量%的范围的物质。

[0218] 上述卤代乙烯基聚合物(A2)可以通过例如乳液聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法使上述单体聚合来制造。上述卤代乙烯基聚合物(A2)中,上述具有核壳结构的乙烯基聚合物例如可以如下制造:利用上述方法将包含能够构成上述壳部的上述卤代乙烯基单体以外的(甲基)丙烯酸类单体的单体成分进行聚合来制造构成壳的聚合物(x),然后将能够形成上述核部的卤代乙烯基单体等供给至反应容器,使其在上述聚合物(x)的粒子内进行聚合,从而制造。

[0219] 作为通过上述方法得到的卤代乙烯基聚合物(A2),优选使用酸值150以下的物质,更优选使用100以下的物质,更优选为50以下,从更进一步有效地抑制上述条纹产生的方面出发,更优选为20~40的范围。

[0220] 作为上述乙烯基聚合物(A2),可以使用市售的“Hiros XBE7503”(星光PMC公司制)、“VINYBLAN 745”、“VINYBLAN 747”(日信化学工业公司制)等。

[0221] (其他成分)

[0222] 本实施方式的喷墨用水性底漆除了上述成分以外,还可以含有pH调节剂、保湿剂和乙炔系表面活性剂。另外,喷墨用水性油墨根据需要可以含有防腐剂、粘度调节剂、螯合剂、增塑剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂等其他添加剂中的1种或多种。喷墨用水性底漆中含有的pH调节剂、保湿剂和/或乙炔系表面活性剂可以与上述喷墨用水性油墨中含有的pH调节剂、保湿剂和/或乙炔系表面活性剂相同。另外,喷墨用水性底漆中含有的其他添加剂的1种或多种可以与上述喷墨用水性油墨中含有的其他添加剂的1种或多种相同。

[0223] [喷墨用水性底漆的制造方法]

[0224] 本实施方式的喷墨用水性底漆可以通过将含有硅氧烷结构的重复数为5以上1000以下的聚硅氧烷化合物的表面活性剂与水性介质混合,进而根据需要混合粘合剂树脂、pH调节剂、保湿剂、乙炔系表面活性剂等任意成分并搅拌来制造。

[0225] 在上述混合时,例如可以使用珠磨机、超声波均质机、高压均质机、油漆搅拌器、球磨机、辊磨机、砂磨机(sand mill)、砂磨(sand grinder)、戴诺磨(dyno-mill)、DISPERMAT、SC磨机、纳米均质机(Nanomizer)等分散机。

[0226] [喷墨用水性清洗液的构成]

[0227] 本实施方式的喷墨用水性清洗液(以下,也简称为清洗液)可以含有包含上述聚硅氧烷化合物的上述喷墨用水性组合物。喷墨用水性清洗液例如用于设置于后述的喷墨记录装置的喷墨头的油墨流路、喷嘴的清洗。

[0228] 相对于喷墨用水性清洗液的总量,喷墨用水性清洗液中的上述聚硅氧烷化合物的含量优选为0.05质量%以上10质量%以下,更优选为0.1质量%以上5.0质量%以下,进一步优选为0.1质量%以上2.5质量%以下,特别优选为0.1质量%以上1.5质量%以下。如果聚硅氧烷化合物的含量为0.05质量%以上10质量%以下,则在用清洗液填充油墨流路时,能够进一步发挥抑制硅构件的劣化或腐蚀的效果,并且能够防止上述聚硅氧烷化合物在水性介质中分离。

[0229] (水性介质)

[0230] 水性介质没有特别限制,例如包含水,作为水,具体而言,可以使用离子交换水、超滤水、反渗透水、蒸馏水等纯水或超纯水。相对于喷墨用水性油墨的总量,水性介质的含量优选为1质量%~90.5质量%,更优选为50质量%~90.5质量%。

[0231] 为了使油墨的固化物等溶解或溶胀,喷墨用水性清洗液可以含有水以外的溶剂成分(例如,不溶或难溶于水的有机溶剂)。

[0232] (有机溶剂)

[0233] 不溶或难溶于水的有机溶剂是指相对于20℃的水100g的溶解量为10g以下的有机溶剂,优选上述溶解量为7g以下的有机溶剂。通过使用不溶或难溶于水的有机溶剂,能够得到上述固化物等的除去性能优异的清洗液。有机溶剂可以全部内包于后述的胶束中,也可以作为O/W乳液以利用表面活性剂进行了稳定化的液滴的状态分散于水中。

[0234] 作为上述有机溶剂,可以单独或组合2种以上而使用例如醚类、醇类等。

[0235] 作为上述醚类,例如可以使用二乙基醚、二丁基醚、乙基甲基醚、二己基醚、呋喃、二丙二醇单丙基醚、丙二醇单丁基醚、二丙二醇单丁基醚、二丙二醇叔丁基醚、二乙二醇单己基醚、乙二醇单-2-乙基己基醚、二乙二醇单-2-乙基己基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、丙二醇苯基醚等。作为上述醇类,例如可以使用丁醇、戊醇、己醇、苜醇等。

[0236] 其中,作为上述有机溶剂,从降低对喷墨头的不良影响且进一步提高上述固化物等的清洗性的观点出发,优选使用单亚烷基二醇烷基醚或二亚烷基二醇烷基醚,更优选使用二丙二醇单丙基醚、丙二醇单丁基醚、二丙二醇单丁基醚。

[0237] (其他成分)

[0238] 本实施方式的喷墨用水性清洗液除了上述成分以外,还可以含有pH调节剂和乙炔系表面活性剂。另外,喷墨用水性油墨根据需要可以含有消泡剂、防腐剂等其他添加剂中的1种或多种。喷墨用水性清洗液中含有的pH调节剂和/或乙炔系表面活性剂可以与上述喷墨用水性油墨中含有的pH调节剂和/或乙炔系表面活性剂相同。另外,喷墨用水性清洗液中含有的其他添加剂的1种或多种可以与上述喷墨用水性油墨中含有的其他添加剂的1种或多种相同。

[0239] (清洗液的形态等)

[0240] 喷墨用水性清洗液例如为pH7~10的范围。在喷墨用水性油墨中,有时包含具有酸基的树脂作为颜料分散树脂、粘合剂树脂等。因此,作为喷墨用水性清洗液,从进一步提高

上述树脂的固化物等的除去性方面出发,使用pH被调节为高(中性~碱性)的物质是重要的,另外,优选使用被调节为碱性的物质。

[0241] 喷墨用水性清洗液例如可举出不溶或难溶于水的有机溶剂的一部分或全部内包于由包含表面活性剂的成分形成的胶束而形成液滴的清洗液、或者上述有机溶剂在水中形成液滴的所谓O/W乳液。即,上述有机溶剂的一部分或全部可以以在水中溶解或乳化的状态存在于清洗液中。由此,有机溶剂能够有效地使喷墨用水性油墨的固化物等溶胀或溶解。另外,上述有机溶剂如上所述不被水稀释,因此即使少量也能够有效地溶胀或溶解上述固化物等,并且能够将破坏与喷墨用水性油墨接触时的该油墨的分散稳定性、或使后述的喷墨头劣化等不良影响抑制在最小限度。

[0242] 上述液滴的体积平均直径没有特别限制,例如为9nm以上。推测含有容易吸附于上述固化物等的体积平均直径为9nm以上的液滴的清洗液在吸附后,内包于上述液滴的大量有机溶剂会向上述固化物等移动,使上述固化物等溶胀或溶解。上述液滴或胶束的体积平均直径是使用日机装株式会社制的“NanotracerWave”通过动态光散射法(DLS法)测定的值。

[0243] [喷墨用水性清洗液的制造方法]

[0244] 本实施方式的喷墨用水性清洗液可以通过将含有硅氧烷结构的重复数为5以上1000以下的聚硅氧烷化合物的表面活性剂与水性介质混合,进而根据需要混合有机溶剂(例如不溶或难溶于水的有机溶剂)、pH调节剂、乙炔系表面活性剂等任意成分并搅拌来制造。

[0245] 在上述混合时,例如可以使用珠磨机、超声波均质机、高压均质机、油漆搅拌器、球磨机、辊磨机、砂磨机(sand mill)、砂磨(sand grinder)、戴诺磨(dyno-mill)、DISPERMAT、SC磨机、纳米均质机(Nanomizer)等分散机。

[0246] [喷墨用水性保存液的构成]

[0247] 本实施方式的喷墨用水性保存液(以下,也简称为保存液)可以含有包含上述聚硅氧烷化合物的上述喷墨用水性组合物。喷墨用水性保存液例如用于设置于后述的喷墨记录装置的喷墨头的油墨流路、喷嘴的保存,在不使用喷墨头时等填充于油墨流路、喷嘴。

[0248] 相对于喷墨用水性保存液的总量,喷墨用水性保存液中的上述聚硅氧烷化合物的含量优选为0.05质量%以上10质量%以下,更优选为0.1质量%以上5.0质量%以下,进一步优选为0.1质量%以上2.5质量%以下,特别优选为0.1质量%以上1.5质量%以下。如果聚硅氧烷化合物的含量为0.05质量%以上10质量%以下,则在用保存液填充油墨流路时,能够进一步发挥抑制硅构件的劣化或腐蚀的效果,并且能够防止上述聚硅氧烷化合物在水性介质中分离。

[0249] (水性介质)

[0250] 水性介质包含水。作为水,例如可以使用离子交换水、超滤水、反渗透水、蒸馏水等纯水或超纯水。从得到更优异的定影性的观点和容易得到高喷出稳定性的观点出发,相对于喷墨用水性油墨的总量,水性介质的含量例如为30质量%以上,也可以为40质量%以上。另外,相对于喷墨用水性油墨的总量,水性介质的含量可以为90质量%以下或80质量%以下。进而,相对于喷墨用水性油墨的总量,水性介质的含量优选为30~90质量%,更优选为40~80质量%。

[0251] 为了调节粘度等,喷墨用水性保存液可以含有水以外的溶剂成分(例如水溶性有

机溶剂)。但是,在使用水与水以外的溶剂成分(例如水溶性有机溶剂)的混合溶剂的情况下,水在溶剂整体中所占的含量为40质量%以上,也可以为50质量%以上。作为水溶性有机溶剂,可以使用喷墨用水性油墨中使用的公知的水溶性有机溶剂。另外,作为水溶性有机溶剂,可以与上述喷墨用水性底漆中使用的上述有机溶剂相同。

[0252] (其他成分)

[0253] 本实施方式的喷墨用水性保存液除了上述成分以外,还可以含有pH调节剂、保湿剂和乙炔系表面活性剂。另外,喷墨用水性油墨根据需要可以含有消泡剂、防腐剂等其他添加剂中的1种或多种。喷墨用水性清洗液中含有的pH调节剂、保湿剂和/或乙炔系表面活性剂可以与上述喷墨用水性油墨中含有的pH调节剂、保湿剂和/或乙炔系表面活性剂相同。另外,喷墨用水性保存液中含有的其他添加剂的1种或多种可以与上述喷墨用水性油墨中含有的其他添加剂的1种或多种相同。

[0254] [喷墨用水性保存液的制造方法]

[0255] 本实施方式的喷墨用水性清洗液可以通过将含有硅氧烷结构的重复数为5以上1000以下的聚硅氧烷化合物的表面活性剂与水性介质混合,进而根据需要混合pH调节剂、保湿剂、乙炔系表面活性剂等任意成分并搅拌来制造。

[0256] 在上述混合时,例如可以使用珠磨机、超声波均质机、高压均质机、油漆搅拌器、球磨机、辊磨机、砂磨机(sand mill)、砂磨(sand grinder)、戴诺磨(dyno-mill)、DISPERMAT、SC磨机、纳米均质机(Nanomizer)等分散机。

[0257] [喷墨记录装置的构成]

[0258] 图1是示意性示出设置于本实施方式的喷墨记录装置的喷墨头的构成的一例的截面图。在以下说明所使用的附图中,为了容易理解特征,有时为了方便而将作为特征的部分放大示出,各构成要素的尺寸比率等有时与实际不同。在以下的说明中例示的材料、尺寸等是一个例子,本发明并不限于此,可以在不变更其主旨的范围内适当变更而实施。

[0259] 如图1所示,喷墨记录装置具备被导入喷墨用水性组合物L的喷墨头1。喷墨头1可以由使用了Si基板、SOI(Silicon on Insulator:绝缘体上硅)基板等基板10的MEMS(Micro Electro Mechanical Systems:微机电系统)构成。

[0260] 向喷墨头1中导入含有喷墨用水性组合物的上述喷墨用水性油墨、上述喷墨用水性底漆、上述喷墨用水性清洗液、上述喷墨用水性保存液等。以下,为了便于说明,将它们统称为“喷墨用水性组合物L”。

[0261] 喷墨头1具有被供给喷墨用水性组合物L的油墨流路11、与油墨流路11连接的喷嘴12、以及设置于喷嘴12的前端的油墨喷出口13。油墨流路11、喷嘴12和油墨喷出口13也可以与Si基板一体地成型。在这种情况下,具有油墨喷出口13的表面(x)形成于Si基板的一个主表面。

[0262] 油墨流路11的一端部11a与将喷墨用水性组合物L从外部导入到油墨流路11的导入部21连接,油墨流路11的另一端部11b与将喷墨用水性组合物L从油墨流路11排出到外部的排出部22连接。导入部21、油墨流路11以及排出部22也可以构成供喷墨用水性组合物L循环的循环通路。在油墨流路11的中间部附近埋设有致动器30。致动器30没有特别限制,例如是压电元件。构成压电元件的压电体例如可以由选自钛酸钡( $BaTiO_3$ )、锆钛酸铅(PZT)、氧化锌(ZnO)等中的一种或多种构成。

[0263] 在如上述那样构成的喷墨记录装置中,喷墨用水性组合物L从外部经由导入部21被导入至油墨流路11和喷嘴12。而且,如果从外部向致动器30供给电力,则油墨流路11以扩大或缩小的方式变形,通过该变形而从喷嘴12的油墨喷出口13排出喷墨用水性组合物L,由此液滴着落于被记录构件,得到印刷物。

[0264] 在由上述喷墨记录装置执行的喷墨记录方式中,也可以在将上述喷墨用水性底漆导入至油墨流路11和喷嘴12而使液滴着落于被记录构件之后,将上述喷墨用水性油墨导入至油墨流路11和喷嘴12而使液滴着落于被记录构件。另外,也可以在上述喷墨用水性底漆的导入前后、或上述喷墨用水性油墨的导入前后,将上述喷墨用水性清洗液导入至油墨流路11和喷嘴12。另外,也可以在利用上述喷墨记录方式得到印刷物后,将上述喷墨用水性保存液填充到油墨流路11和喷嘴12中。

[0265] 在本实施方式的喷墨记录装置中,从喷墨头1的具有油墨喷出口13的面(x)到该面(x)的垂线与被记录构件相交的位置(y)为止的距离L优选为1mm以上,更优选为2mm以上,进一步优选为3mm以上。另外,上述距离L优选为10mm以下,更优选为5mm以下。

[0266] 通过在本实施方式的喷墨记录装置中使用喷墨用水性组合物L,可充分防止构成油墨流路11、喷嘴12的硅构件、特别是构成油墨喷出口13的硅构件的劣化或腐蚀。因此,即使在距离L大的情况下,也能够抑制因硅构件的劣化或腐蚀而产生的被记录构件上的着落位置偏移,能够以高位置精度着落于被记录构件,其结果,能够有效地防止印刷物的条纹产生。

[0267] 另外,例如,即使上述被记录构件较大且容易翘曲,也能够防止上述被记录构件的表面与油墨喷出口13接触,能够有效地防止因油墨喷出口13的损伤、油墨喷出口13的拒水功能降低而引起的油墨喷出不良。

[0268] 作为本实施方式的喷墨记录装置中使用的喷墨用水性油墨,例如可以使用粘度为 $2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且小于 $9\text{mPa}\cdot\text{s}$ 并且表面张力为 $20\text{mN/m}\sim 40\text{mN/m}$ 的范围的物质。

[0269] 另外上述喷墨用水性油墨在 $32^\circ\text{C}$ 下的粘度优选为 $2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上,更优选为 $3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上,进一步优选为 $4\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上。另外,喷墨用水性油墨在 $32^\circ\text{C}$ 下的粘度优选小于 $9\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,更优选为 $8\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,进一步优选为 $7\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。

[0270] 上述喷墨用水性油墨的粘度使用相当于E型粘度计的圆锥平板形(锥板形)旋转粘度计,在下述条件下测定。

[0271] 测定装置:粘度计TV-25型(东机产业株式会社制,TVE25)

[0272] 校正用标准液:JS20

[0273] 测定温度: $32^\circ\text{C}$

[0274] 转速: $10\text{rpm}\sim 100\text{rpm}$

[0275] 注入量: $1200\mu\text{L}$

[0276] 上述喷墨用水性油墨在 $25^\circ\text{C}$ 下的表面张力优选为 $20\text{mN/m}$ 以上,更优选为 $25\text{mN/m}$ 以上,进一步优选为 $28\text{mN/m}$ 以上。另外,上述喷墨用水性油墨在 $25^\circ\text{C}$ 下的表面张力优选为 $40\text{mN/m}$ 以下,更优选为 $35\text{mN/m}$ 以下,进一步优选为 $32\text{mN/m}$ 以下。

[0277] 若上述喷墨用水性油墨在 $25^\circ\text{C}$ 下的表面张力处于上述范围内,则喷出液滴在被记录介质表面的润湿性良好,着落后具有充分的润湿扩展。其结果,即使上述距离L为1mm以上,也能够表观上减轻因喷出液滴的飞行弯曲而产生的被记录介质上的着落位置偏移,能

够有效地防止印刷物中的条纹产生。

[0278] 上述喷墨用水性油墨的表面张力使用适用了威廉米(Wilhelmy)法的自动表面张力计,在下述条件下测定。根据上述威廉米法,能够测定静态表面张力和动态表面张力,但本实施方式中的上述喷墨用水性油墨的表面张力表示静态表面张力的值。

[0279] 测定装置:自动表面张力计(协和界面科学株式会社制,CBVP-Z)

[0280] 测定温度:25℃

[0281] 测头:铂板

[0282] 实施例

[0283] 以下,对本发明的实施例进行说明。实施例的表中“%”表示“质量%”。本发明并不限于以下所示的实施例。

[0284] <颜料分散体的制备>

[0285] (制备例1-1)

[0286] 作为黑色颜料,准备三菱化学株式会社制的炭黑“#960”(商品名),通过以下的方法制备颜料分散体K(颜料浓度:20质量%)。首先,将黑色颜料150g、颜料分散剂60g、丙二醇75g和34质量%氢氧化钾水溶液19.4g加入到1.0L的强力混合机(日本爱立许(EIRICH)株式会社制)中,以转子圆周速度2.94m/s、平移圆周速度1m/s混炼25分钟。接着,在强力混合机的容器内的混炼物中,一边继续搅拌一边缓慢加入离子交换水306g后,进一步加入丙二醇12g且以颜料浓度成为20质量%的方式加入离子交换水127.5g进行混合,由此得到颜料浓度为20质量%的水性颜料分散体(颜料分散体K)。需要说明的是,作为颜料分散剂,使用按照W02018/190139号小册子的合成例1制备的聚合物(P-1)。

[0287] (制备例1-2)

[0288] 作为青色颜料,准备DIC株式会社制的“FASTOGEN BLUE SBG-SD”(商品名),使用该青色颜料代替黑色颜料,除此以外,与制备例1-1同样地制备颜料分散体C(颜料浓度:20质量%)。

[0289] (制备例1-3)

[0290] 作为品红色颜料,准备DIC株式会社制的“FASTOGEN SUPER MAGENTA RY”(商品名),使用该品红色颜料代替黑色颜料,除此以外,与制备例1-1同样地制备颜料分散体M(颜料浓度:20质量%)。

[0291] (制备例1-4)

[0292] 作为黄色颜料,准备山阳色素株式会社制的“FAST YELLOW7413”(商品名),使用该黄色颜料代替黑色颜料,除此以外,与制备例1-1同样地制备颜料分散体Y(颜料浓度:20质量%)。

[0293] <粘合剂树脂的准备>

[0294] 作为粘合剂树脂,准备以下所示的物质。

[0295] • AUROREN(注册商标)AE-301:日本制纸株式会社制,酸改性聚丙烯树脂,不挥发成分30%

[0296] • BONCOAT IJ-8800:DIC株式会社制,苯乙烯丙烯酸乳液,不挥发成分40.4%

[0297] • JONCRYL PDX-7780:巴斯夫公司制,苯乙烯丙烯酸乳液,不挥发成分48%

[0298] <蜡树脂的准备>

[0299] 作为蜡树脂,准备以下所示的氧化聚乙烯蜡。

[0300] • AQUACER515:BYK公司制,商品名,高密度氧化聚乙烯蜡乳液,熔点( $T_m$ ) 135℃,不挥发成分35%

[0301] <喷墨用水性油墨的制备>

[0302] (实施例1~16)

[0303] 将上述得到的颜料分散体、粘合剂树脂和蜡树脂、丙二醇(粘度调节剂)、甘油(保湿剂)、三乙醇胺(pH调节剂)、ACTICIDE B20(THOR日本株式会社制,防腐剂)、亚乙基脲(固体保湿剂)、Surfynol420(赢创公司制,乙炔系表面活性剂)、含聚硅氧烷化合物的表面活性剂和水以表1所示的比例混合并搅拌,得到表2所示的实施例1~16的喷墨用水性油墨。

[0304] 颜料分散体的含量按照颜料的种类进行调整。具体而言,在颜料分散体K中为28质量%(颜料:5.6质量%),在颜料分散体C中为22质量%(颜料:4.3质量%),在颜料分散体M中为30质量%(颜料:6.0质量%),在颜料分散体Y中为17质量%(颜料:3.3质量%)。粘合剂树脂设为表2所示的种类和含量。蜡树脂的含量为2.86质量%(不挥发成分:1.0质量%)。丙二醇的含量以喷墨用水性油墨的粘度(32℃)成为4.8Pa·s的方式设为7~26质量%。甘油、三乙醇胺、ACTICIDE B20、亚乙基脲和Surfynol 420的含量分别设为12.0质量%、0.2质量%、0.1质量%、0.1质量%、5.62质量%和1.00质量%。含聚硅氧烷化合物的表面活性剂设为表2所示的种类和含量。蒸馏水以添加成分的含量的合计成为100质量%的方式添加。需要说明的是,上述含量均以喷墨用水性油墨的总量为基准。

[0305] (实施例17~20)

[0306] 将粘合剂树脂的种类变更为表3所示的种类,除此以外,与实施例1~4同样地操作,得到表3所示的实施例17~20的喷墨用水性油墨。

[0307] (实施例21~23)

[0308] 将粘合剂树脂的含量变更为表3所示的含量,除此以外,与实施例1同样地操作,得到表3所示的实施例21~23的喷墨用水性油墨。

[0309] (实施例24~26)

[0310] 将颜料分散体的种类变更为表3所示的种类,除此以外,与实施例1同样地操作,得到表3所示的实施例24~26的喷墨用水性油墨。

[0311] (比较例1~4)

[0312] 不添加含聚硅氧烷化合物的表面活性剂,除此以外,与实施例1、24~26同样地操作,得到表4所示的比较例1~4的喷墨用水性油墨。

[0313] (比较例5~8)

[0314] 将粘合剂树脂的种类变更为表4所示的种类,除此以外,与实施例1、24~26同样地操作,得到表4所示的比较例5~8的喷墨用水性油墨。

[0315] (比较例9~12)

[0316] 将含聚硅氧烷化合物的表面活性剂的种类变更为表5所示的种类,除此以外,与实施例1、24~26同样地操作,得到表5所示的比较例1~4的喷墨用水性油墨。

[0317] (比较例13~16)

[0318] 将含聚硅氧烷化合物的表面活性剂的种类和粘合剂树脂的种类变更为表5所示的种类,除此以外,与实施例1、24~26同样地操作,得到表5所示的比较例16~19的喷墨用水

性油墨。

[0319] <喷墨用水性底漆P的制备>

[0320] (实施例27)

[0321] 将粘合剂树脂、丙二醇(粘度调节剂)、甘油(保湿剂)、3-甲基-1,5-戊二醇、1,2-己二醇、二丙二醇、Surfynol420(赢创公司制,乙炔系表面活性剂)、ACTICIDE B20(THOR日本株式会社制,防腐剂)、三乙醇胺(pH调节剂)、含聚硅氧烷化合物的表面活性剂和水以表6所示的比例混合并搅拌,得到表7所示的实施例27的喷墨用水性底漆。

[0322] 粘合剂树脂设为表7所示的种类和含量。丙二醇的含量以喷墨用水性底漆的粘度(32℃)成为5.0Pa·s的方式设为13.8质量%。甘油、3-甲基-1,5戊二醇、1,2-己二醇、二丙二醇、Surfynol420、ACTICIDE B20和三乙醇胺的含量分别设为16.0质量%、2.0质量%、4.0质量%、6.0质量%、0.90质量%、0.1质量%和0.20质量%。含聚硅氧烷化合物的表面活性剂设为表7所示的种类和含量。蒸馏水以添加成分的含量的合计成为100质量%的方式添加。需要说明的是,上述含量均以喷墨用水性油墨的总量为基准。

[0323] (比较例17)

[0324] 不添加含聚硅氧烷化合物的表面活性剂,除此以外,与实施例27同样地操作,得到表7所示的比较例17的喷墨用水性底漆。

[0325] (比较例20)

[0326] 将含聚硅氧烷化合物的表面活性剂变更为表6所示的表面活性剂,除此以外,与实施例27同样地操作,得到表7所示的比较例20的喷墨用水性底漆。

[0327] <喷墨用水性清洗液R的制备>

[0328] (实施例28)

[0329] 将三乙醇胺(pH调节剂)、Surfynol465(赢创公司制,乙炔系表面活性剂)、二丙二醇正丁基醚、含聚硅氧烷化合物的表面活性剂和水以表8所示的比例混合并搅拌,得到表7所示的实施例28的喷墨用水性清洗液。三乙醇胺、Surfynol465、二丙二醇正丁基醚的含量分别设为0.1质量%、0.02质量%和9.40质量%。含聚硅氧烷化合物的表面活性剂设为表7所示的种类。

[0330] (比较例18)

[0331] 不添加含聚硅氧烷化合物的表面活性剂,除此以外,与实施例28同样地操作,得到表7所示的比较例18的喷墨用水性清洗液。

[0332] (比较例21)

[0333] 将含聚硅氧烷化合物的表面活性剂变更为表7所示的表面活性剂,除此以外,与实施例28同样地操作,得到表7所示的比较例21的喷墨用水性清洗液。

[0334] <喷墨用水性保存液F的制备>

[0335] (实施例29)

[0336] 将3-甲氧基丁醇、甘油(保湿剂)、Surfynol 420(赢创公司制,乙炔系表面活性剂)、ACTICIDE B20(THOR日本株式会社制,防腐剂)、三乙醇胺(pH调节剂)、含聚硅氧烷化合物的表面活性剂和水以表9所示的比例混合并搅拌,得到表7所示的实施例29的喷墨用水性保存液。3-甲氧基丁醇、甘油、Surfynol420、ACTICIDE B20、三乙醇胺和含聚硅氧烷化合物的表面活性剂的含量分别设为22.0质量%、0.5质量%、0.02质量%、0.1质量%、0.02质

量%和1.0质量%。含聚硅氧烷化合物的表面活性剂设为表7所示的种类。

[0337] (比较例19)

[0338] 不添加含聚硅氧烷化合物的表面活性剂,除此以外,与实施例29同样地操作,得到表7所示的比较例19的喷墨用水性保存液。

[0339] (比较例22)

[0340] 将含聚硅氧烷化合物的表面活性剂变更为表7所示的表面活性剂,除此以外,与实施例29同样地操作,得到表7所示的比较例22的喷墨用水性保存液。

[0341] <评价方法>

[0342] 对于上述实施例和比较例,按照以下所示的评价试验方法进行测定、评价。

[0343] [对硅构件的适用性评价]

[0344] 在形成有氧化SiO<sub>2</sub>层的硅板上形成氟碳化合物,作为试验片(面积:3.0cm<sup>2</sup>)。在上述各液体中,将上述试验片以60℃浸渍1周、2周、4周、8周和12周,评价拒水性和外观的经时变化。

[0345] 1.拒水性

[0346] 对试验片的表面赋予水,利用接触角计(协和界面科学公司制,商品名“Drop Master DMO-501”)测定该水的接触角,根据接触角的值按以下5个等级进行评价。

[0347] (评分)

[0348] 5:在12周时接触角为90°以上

[0349] 4:在8周时接触角为90°以上,且在12周时接触角为40°以上且小于90°

[0350] 3:在8周时接触角为90°以上,且在12周时接触角小于40°

[0351] 2:在4周时接触角为90°以上,但在8周时接触角小于90°

[0352] 1:在4周时接触角小于90°

[0353] 2.外观

[0354] (评分)

[0355] 3:在8周时与浸渍前的外观相比没有变化

[0356] 2:在8周时观察到轻微变色

[0357] 1:在8周时观察到形状变化、干涉色的产生等显著的劣化。

[0358] 3.墨斑

[0359] 使用棒涂机(No.4),将各实施例和比较例的喷墨用水性油墨分别涂布于作为油墨难吸收性的被记录介质的OK Topcoat+(王子制纸公司制,单位面积重量104.7g/m<sup>2</sup>) (基材),从而得到各喷墨用水性油墨的涂膜。

[0360] 利用距离基材约8cm的9kW的近红外加热器,将得到的涂膜干燥1秒。使用图像分析软件“ImageJ”,对利用扫描仪读取干燥后的涂膜而得到的图像进行数值分析。将上述图像以8bit进行2值化,算出成为上述图像的浓淡差指标的值(实心画质)。实心画质的值的上限为100,值越接近100,则判断为没有墨斑的良好的涂膜。根据实心画质的值,按以下5个等级进行评价。

[0361] (评分)

[0362] 5:实心画质90以上100以下

[0363] 4:实心画质75以上且小于90

[0364] 3:实心画质50以上且小于75

[0365] 2:实心画质40以上且小于50

[0366] 1:实心画质小于40

[0367] 对于各实施例和比较例,将利用上述方法进行测定、评价的结果示于表2~5、7。

[0368] [表1]

	黑色	青色	品红色	黄色
丙二醇 (粘度调节剂)	7~26%	7~26%	7~26%	7~26%
甘油(保湿剂)	12.0%	12.0%	12.0%	12.0%
TEA(pH调节剂)	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%
ACTICIDE B20(防腐剂)	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
亚乙基脲(固体保湿剂)	5.62%	5.62%	5.62%	5.62%
Surfynol420 (乙炔系表面活性剂)	1.00%	1.00%	1.10%	1.00%
含聚硅氧烷化合物的 表面活性剂	0.1~1%	0.1~1%	0.1~1%	0.1~1%
AUOREN AE-301 (粘合剂树脂)	3.3%	1.6~10%	3.3%	3.3%
AQUACER 515 (蜡树脂)	2.86%	2.86%	2.86%	2.86%
颜料分散体	28%	22%	30%	17%
水	余量	余量	余量	余量
合计	100%	100%	100%	100%

[0369]

[0370] [表2]

[0371]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
颜色	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
TEGO Twin 4100	1.0				0.25				0.25				0.10			
TEGO Twin 4000		1.0				0.5				0.25				0.10		
TEGO Glide 110			1.0				0.5				0.25				0.10	
TEGO Glide 490				1.0				0.5				0.25				0.10
TEGO Wet 270																
AUOREN AE-301	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
BONCOAT IJ-8800																
拒水性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4	4
外观	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
印刷物评价	5	5	1	1	5	5	1	1	5	5	2	2	5	5	2	2

[0372]

[表3]

[0373]

		实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26
颜色		C	C	C	C	C	C	C	K	M	Y
含聚硅氧烷化合物的表面活性剂	TEGO Twin 4100	1.0				1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	TEGO Twin 4000		1.0								
	TEGO Glide 110			1.0							
	TEGO Glide 490				1.0						
	TEGO Wet 270										
粘合剂树脂 (不挥发成分)	AUOREN AE-301					3.0	0.5		1.0	1.0	1.0
	BONCOAT IJ-8800	1.0	1.0	1.0	1.0						
评价	对硅构件的适用性评价	拒水性	5	4	5	4	5	5	5	5	5
		外观	2	2	2	2	3	3	3	3	3
	印刷物评价	墨斑	3	3	1	1	5	5	3	5	5

[0374] [表4]

[0375]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8
颜色		C	K	M	Y	C	K	M	Y
含聚硅氧烷化合物的表面活性剂	TEGO Twin 4100								
	TEGO Twin 4000								
	TEGO Glide 110								
	TEGO Glide 490								
	TEGO Wet 270								
粘合剂树脂 (不挥发成分)	AUOREN AE-301	1.0	1.0	1.0	1.0				
	BONCOAT IJ-8800					1.0	1.0	1.0	1.0
评价	对硅构件的适用性评价	拒水性	1	1	1	1	1	1	1
		外观	2	2	2	2	1	1	1
	印刷物评价	墨斑	5	5	5	5	3	3	3

[0376] [表5]

[0377]

		比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12	比较例 13	比较例 14	比较例 15	比较例 16
颜色		C	K	M	Y	C	K	M	Y
含聚硅氧烷 化合物的 表面活性剂	TEGO Twin 4100								
	TEGO Twin 4000								
	TEGO Glide 110								
	TEGO Glide 490								
	TEGO Wet 270	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
粘合剂树脂 (不挥发成分)	AUOREN AE-301	1.0	1.0	1.0	1.0				
	BONCOAT IJ-8800					1.0	1.0	1.0	1.0
评价	对硅构件 的适用 性评价	拒水性	1	1	1	1	1	1	1
		外观	2	2	2	2	1	1	1
	印刷物评价	墨斑	5	5	5	5	4	4	4

[0378] [表6]

[0379]

丙二醇	13.8%
甘油(保湿剂)	16.0%
3-甲基-1,5-戊二醇	2.0%
1,2-己二醇	4.0%
二丙二醇	6.0%
Surfyno1420(乙炔系表面活性剂)	0.90%
ACTICIDE B20(防腐剂)	0.1%
TEA(pH调节剂)	0.20%
含聚硅氧烷化合物的表面活性剂	1.0%
JONCRYL PDX-7780(粘合剂树脂)	5.2%
水	余量
合计	100%

[0380] [表7]

[0381]

		实施例 27	实施例 28	实施例 29	比较例 17	比较例 18	比较例 19	比较例 20	比较例 21	比较例 22
		P	R	F	P	R	F	P	R	F
含聚硅氧烷 化合物的 表面活性剂	TEGO Twin 4100	1.0	1.0	1.0						
	TEGO Twin 4000									
	TEGO Glide 110									
	TEGO Glide 490									
	TEGO Wet 270							1.0	1.0	1.0
粘合剂树脂 (不挥发成分)	JONCRYL PDX-7780	2.5			2.5			2.5		
评价	对硅构件 的适用 性评价	拒水性	5	5	5	1	1	1	1	1
		外观	3	3	3	1	2	2	1	2
	印刷物评价	墨斑	-	-	-	-	-	-	-	-

[0382] [表8]

[0383]

TEA (pH调节剂)	0.1%
Surfyno1465 (乙炔系表面活性剂)	0.02%
二丙二醇正丁基醚	9.40%
含聚硅氧烷化合物的表面活性剂	1.0%
水	余量
合计	100%

[0384] [表9]

[0385]

3-甲氧基丁醇	22.0%
甘油 (保湿剂)	0.5%
Surfynol 420 (乙炔系表面活性剂)	0.02%
ACTICIDE B20 (防腐剂)	0.1%
TEA (pH调节剂)	0.02%
含聚硅氧烷化合物的表面活性剂	1.0%
水	余量
合计	100%

[0386] 由表2~5、7的结果可知,实施例1~26均使用了包含特定的含聚硅氧烷化合物的表面活性剂的喷墨用水性油墨,拒水性和外观的评分均为3以上,能够防止硅构件的劣化或腐蚀。特别是,在实施例1~2、5~6、9~10、13~14、21~22、24~26的任一个中,拒水性和外观的评分均为3以上且墨斑的评分为5,可知能够防止硅构件的劣化或腐蚀,并且能够得到良好的涂膜的印刷物。

[0387] 另一方面,在比较例1~8中,使用了不含有含聚硅氧烷化合物的表面活性剂自身的喷墨用水性油墨,拒水性的评分为1且外观的评分为2以下,产生了硅构件的劣化或腐蚀。另外,在比较例9~16中,使用了含有特定的含聚硅氧烷化合物的表面活性剂以外的含聚硅氧烷化合物的表面活性剂的喷墨用水性油墨,拒水性的评分为1且外观的评分为2以下,可知容易产生硅构件的劣化或腐蚀。

[0388] 另外,在实施例27中,使用了含有特定的含聚硅氧烷化合物的表面活性剂的喷墨用水性底漆,拒水性的评分为5且外观的评分为3,可知能够防止硅构件的劣化或腐蚀。

[0389] 另一方面,在比较例17中,使用了不含有含聚硅氧烷化合物的表面活性剂本身的喷墨用水性底漆,拒水性的评分为1且外观的评分为1,可知产生了硅构件的劣化或腐蚀。另外,在比较例20中,使用了含有特定的含聚硅氧烷化合物的表面活性剂以外的含聚硅氧烷化合物的表面活性剂的喷墨用水性底漆,拒水性的评分为1且外观的评分为1,可知产生了硅构件的劣化或腐蚀。

[0390] 另外,在实施例28中,使用了含有特定的含聚硅氧烷化合物的表面活性剂的喷墨用水性清洗液,拒水性的评分为5且外观的评分为3,可知能够防止硅构件的劣化或腐蚀。

[0391] 另一方面,在比较例18中使用了不含有含聚硅氧烷化合物的表面活性剂本身的喷墨用水性清洗液,拒水性的评分为1且外观的评分为2,可知产生了硅构件的劣化或腐蚀。另外,在比较例21中,使用了含有特定的含聚硅氧烷化合物的表面活性剂以外的含聚硅氧烷化合物的表面活性剂的喷墨用水性清洗液,拒水性的评分为1且外观的评分为2,可知产生了硅构件的劣化或腐蚀。

[0392] 另外,在实施例29中,使用了含有特定的含聚硅氧烷化合物的表面活性剂的喷墨用水性保存液,拒水性的评分为5且外观的评分为3,可知能够防止硅构件的劣化或腐蚀。

[0393] 另一方面,在比较例19中使用了不含有含聚硅氧烷化合物的表面活性剂本身的喷墨用水性保存液,拒水性的评分为1且外观的评分为2,可知产生了硅构件的劣化或腐蚀。另外,在比较例22中,使用了含有特定的含聚硅氧烷化合物的表面活性剂以外的含聚硅氧烷化合物的表面活性剂的喷墨用水性保存液,拒水性的评分为1且外观的评分为2,可知产生了硅构件的劣化或腐蚀。

[0394] 符号说明

[0395] 1 喷墨头

[0396] 10 基板

[0397] 11 油墨流路

[0398] 11a 一端部

[0399] 11b 多端部

[0400] 12 喷嘴

[0401] 13 油墨喷出口

[0402] 21 导入部

[0403] 22 排出部

[0404] 30 致动器

[0405] A 喷墨用水性组合物。

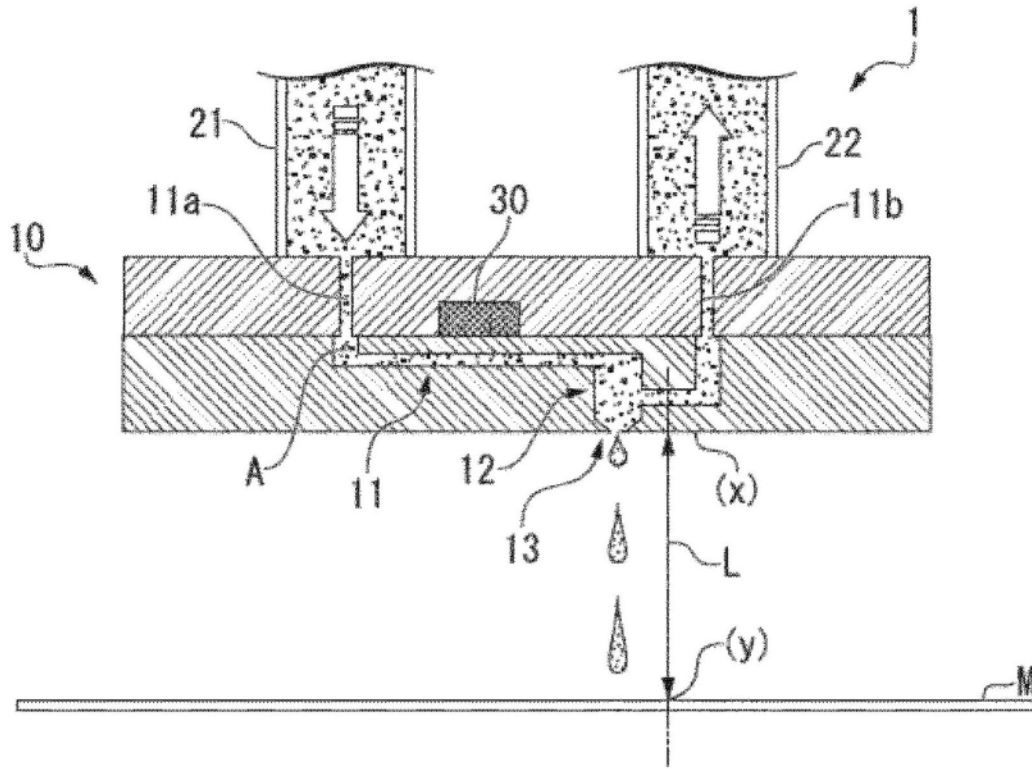


图1