

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03801452.1

[51] Int. Cl.

C09D 11/00 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100523098C

[22] 申请日 2003.7.16 [21] 申请号 03801452.1

[30] 优先权

[32] 2002.7.17 [33] JP [31] 207853/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/009021 2003.7.16

[87] 国际公布 WO2004/007626 日 2004.1.22

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.30

[73] 专利权人 日本印帝股份公司

地址 日本神奈川县横浜市

共同专利权人 精工爱普生株式会社

[72] 发明人 杉田行生 田村充功 中村正弘

望月圣二 大月诚

[56] 参考文献

JP 58164664A 1983.9.29

审查员 马志锋

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

喷墨记录用油性墨组合物

[57] 摘要

一种喷墨记录用油性墨组合物，包含一种着色剂和至少 50wt% 混合溶剂，该溶剂包含 1 重量份以下通式(1)所示聚乙二醇二烷基醚和 0.02 ~ 4 重量份一种内酯溶剂。该组合物有在聚氯乙烯基材上印刷的适用性，而且是印字品质、印刷稳定性、印字干燥性、油墨保存稳定性全都优异的。通式(1) $R^{11} - (OC_2H_4)_n - OR^{12}$ 式中， R^{11} 、 R^{12} 是 $C_{1\sim3}$ 烷基，可以相同也可以不同， n 是 2 ~ 4 的整数。

1. 喷墨记录用油性墨组合物, 其特征在于在油性墨组合物中含有着色剂以及至少 50wt% 的混合溶剂, 该混合溶剂是以下通式 (1) 所示聚乙二醇二烷基醚 和内酯系溶剂的混合物:

通式 (1)



式中, R^{11} 、 R^{12} 是 $C_{1\sim3}$ 烷基, 既可以相同, 也可以不同, n 是 2~4 的整数;

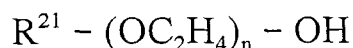
其中在所述混合溶剂中, 对于 1 重量份的聚乙二醇二烷基醚而言, 所述内酯系溶剂的含量为 0.05~2 重量份。

2. 权利要求 1 记载的喷墨记录用油性墨组合物, 其特征在于内酯系溶剂是 γ -内酯系溶剂。

3. 权利要求 2 记载的喷墨记录用油性墨组合物, 其特征在于 γ -内酯系溶剂是 γ -丁内酯、或 γ -戊内酯。

4. 权利要求 1 记载的喷墨记录用油性墨组合物, 其特征在于在油性墨组合物中进一步含有 0.01~48 wt% 的从以下 (2) 式所示聚乙二醇一烷基醚、以下 (3) 式所示聚丙二醇一烷基醚和柠檬酸三乙酯中选择的至少 1 种溶剂:

通式 (2)



式中, R^{21} 是 $C_{1\sim6}$ 烷基, n 是 3~6 的整数;

通式 (3)



式中, R^{31} 是 $C_{1\sim4}$ 烷基, n 是 2~3 的整数。

5. 权利要求 1 记载的喷墨记录用油性墨组合物, 其特征在于着色

剂是颜料。

6. 权利要求 1 记载的喷墨记录用油性墨组合物，其特征在于在油性墨组合物中进一步含有粘结剂树脂。

7. 权利要求 6 记载的喷墨记录用油性墨组合物，其特征在于粘结剂树脂是（甲基）丙烯酸树脂。

8. 权利要求 7 记载的喷墨记录用油性墨组合物，其特征在于（甲基）丙烯酸树脂是甲基丙烯酸甲酯的均聚物或甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸丁酯的共聚物。

9. 权利要求 7 记载的喷墨记录用油性墨组合物，其特征在于所述（甲基）丙烯酸树脂的分子量是 1 万~15 万，且玻璃化温度（Tg）是 40℃以上。

10. 权利要求 6 记载的喷墨记录用油性墨组合物，其特征在于粘结剂树脂是（甲基）丙烯酸树脂与氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚树脂和/或纤维素系树脂的混合物。

11. 权利要求 1 至权利要求 10 中任何一项记载的喷墨记录用油性墨组合物在对聚氯乙烯基材进行印刷中的用途。

喷墨记录用油性墨组合物

技术领域

本发明涉及喷墨记录用油性墨组合物。

背景技术

作为喷墨记录方式，已知有利用静电引力吐墨的方式（电场控制方式）、利用压电元件的驱动压力吐墨的方式（drop - on - demand方式或压力脉冲方式）、以及利用因高热而使气泡形成、成长所产生的压力吐墨的方式（气泡或热喷方式）等各种喷墨记录方式，借于这些方式可以得到极高精度的影像。

进而，作为这些喷墨记录方式中可以使用的墨，一般采用以水为主溶剂的水性墨和以有机溶剂为主溶剂的油性墨。采用水性墨的印刷影像一般是耐水性不良、难以印刷到有耐水表面的记录媒体上的，反之，油性墨可以提供耐水性优异的印刷影像，同时具有在有耐水性表面的记录媒体或高级纸上的印刷也变得容易等优点，而且在色材中使用颜料的油性墨也是耐光性优异的。

然而，在惯常的油性墨中，作为有机溶剂，一般使用甲苯或二甲苯等芳香族烃，己烷或煤油等脂肪族烃，甲乙酮等酮类，乙酸乙酯等酯类，或乙酸丙二醇一甲醚酯等，但在使用包含这些有机溶剂的墨、以聚氯乙烯基材作为记录媒体进行印刷的情况下，这些溶剂有沸点或闪点低、干燥迅速而使喷嘴容易堵塞这样的问题。进而，由于对墨保存容器或打印机等装置或部件中使用的塑料（例如聚苯乙烯树脂或ABS树脂等）的溶解、溶胀性的理由，有使打印机规格成本提高这样的问题，此外，当在聚氯乙烯基材上打印时，印字品质、印字的干燥性方面不能得到满足。

本发明是以提供适合于在聚氯乙烯基材上印字、且印字品质、印刷稳定性、印字干燥性、墨的保存稳定性全都优异的喷墨记录用油性墨组合物为课题的。

发明内容

本发明的喷墨记录用油性墨组合物，其特征在于在油性墨组合物

中含有色材以及相对于以下通式(1)所示聚乙二醇二烷基醚 1 重量份而言以 0.02~4 重量份的比例包含内酯系溶剂的混合溶剂至少 50wt%：

通式(1)



式中， R^{11} 、 R^{12} 是 $C_{1\sim3}$ 烷基，既可以相同，也可以不同， n 是 2~4 的整数。

其特征在于内酯系溶剂是 γ -内酯系溶剂。

其特征在于 γ -内酯系溶剂是 γ -丁内酯、或 γ -戊内酯。

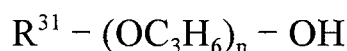
其特征在于在油性墨组合物中进一步含有从以下(2)式所示聚乙二醇一烷基醚、以下(3)式所示聚丙二醇一烷基醚、柠檬酸三乙酯中选择的溶剂至少 1 种 0.01~48 wt%：

通式(2)



式中， R^{21} 是 $C_{1\sim6}$ 烷基， n 是 3~6 的整数；

通式(3)



式中， R^{31} 是 $C_{1\sim4}$ 烷基， n 是 2~3 的整数。

其特征在于色材是颜料。

其特征在于在油性墨组合物中进一步含有粘结剂树脂。

其特征在于粘结剂树脂是(甲基)丙烯酸树脂。

其特征在于(甲基)丙烯酸树脂是甲基丙烯酸甲酯的均聚物或甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸丁酯的共聚物。

其特征在于(甲基)丙烯酸树脂的分子量是 1 万~15 万，且玻璃化温度(T_g)是 40℃ 以上。

其特征在于粘结剂树脂是(甲基)丙烯酸树脂、与氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚树脂和/或纤维素系树脂的并用物。

其特征在于喷墨记录用油性墨组合物是可用于在聚氯乙烯基材上记录的。

具体地说，本发明涉及：

1. 喷墨记录用油性墨组合物，其特征在于在油性墨组合物中含有着色剂以及至少 50wt% 的混合溶剂，该混合溶剂是以下通式 (1) 所示聚乙二醇二烷基醚和内酯系溶剂的混合物：

通式 (1)



式中， R^{11} 、 R^{12} 是 C_{1-3} 烷基，既可以相同，也可以不同， n 是 2~4 的整数；

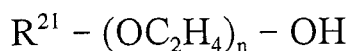
其中在所述混合溶剂中，对于 1 重量份的聚乙二醇二烷基醚而言，所述内酯系溶剂的含量为 0.05~2 重量份。

2. 以上 1 记载的喷墨记录用油性墨组合物，其特征在于内酯系溶剂是 γ -内酯系溶剂。

3. 以上 2 记载的喷墨记录用油性墨组合物，其特征在于 γ -内酯系溶剂是 γ -丁内酯、或 γ -戊内酯。

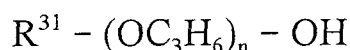
4. 以上 1 记载的喷墨记录用油性墨组合物，其特征在于在油性墨组合物中进一步含有 0.01~48 wt% 的从以下 (2) 式所示聚乙二醇一烷基醚、以下 (3) 式所示聚丙二醇一烷基醚和柠檬酸三乙酯中选择的至少 1 种溶剂：

通式 (2)



式中， R^{21} 是 C_{1-6} 烷基， n 是 3~6 的整数；

通式 (3)



式中， R^{31} 是 C_{1-4} 烷基， n 是 2~3 的整数。

5. 以上 1 记载的喷墨记录用油性墨组合物，其特征在于着色剂是颜料。

6. 以上 1 记载的喷墨记录用油性墨组合物, 其特征在于在油性墨组合物中进一步含有粘结剂树脂。

7. 以上 6 记载的喷墨记录用油性墨组合物, 其特征在于粘结剂树脂是(甲基)丙烯酸树脂。

8. 以上 7 记载的喷墨记录用油性墨组合物, 其特征在于(甲基)丙烯酸树脂是甲基丙烯酸甲酯的均聚物或甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸丁酯的共聚物。

9. 以上 7 记载的喷墨记录用油性墨组合物, 其特征在于所述(甲基)丙烯酸树脂的分子量是 1 万~15 万, 且玻璃化温度(T_g)是 40℃ 以上。

10. 以上 6 记载的喷墨记录用油性墨组合物, 其特征在于粘结剂树脂是(甲基)丙烯酸树脂与氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚树脂和/或纤维素系树脂的混合物。

11. 以上 1 至 10 中任何一项记载的喷墨记录用油性墨组合物在对聚氯乙烯基材进行印刷中的用途。

具体实施方式

本发明的喷墨记录用油性墨组合物(以下也称为油性墨组合物)包含色材和溶剂, 作为溶剂, 包含相对于所述通式(1)所示聚乙二醇二烷基醚 1 重量份而言以 0.02~4 重量份的比例含有内酯系溶剂的混合溶剂至少 50 wt%, 较好其特征在于进一步包含从所述(2)式所示聚乙二醇一烷基醚、所述(3)式所示聚丙二醇一烷基醚、柠檬酸三乙酯中选择的溶剂至少 1 种 0.01~48 wt%, 是色材、粘结剂树脂与分散剂一起适当溶解或分散于溶剂中形成的。

本发明是以如下发现为基础的: 内酯系溶剂是对聚氯乙烯基材的渗透性优异的, 而且通过并用通式(1)所示聚乙二醇二烷基醚, 制墨时的匀涂性、干燥性优异。进而, 内酯系溶剂与通式(1)所示聚乙二醇二烷基醚是高沸点、低蒸气压, 因而是作业环境上优异的。

以下说明通式(1)所示聚乙二醇二烷基醚(以下称聚乙二醇二烷基醚)与内酯系溶剂的混合溶剂(以下称混合溶剂)。

聚乙二醇二烷基醚是通式(1)中 R^{11} 、 R^{12} 为直链状或分枝状烷基的, 而且是沸点在大气压下为 150℃ 以上、较好 180℃ 以上的。作为上

限值，没有特别规定，但就作为喷墨记录用的功能而言是 240℃左右。此外，是 20℃的密度在 0.9g/cm³ 以上的。

作为这样的聚乙二醇二烷基醚，可以列举例如二甘醇二甲基醚、三甘醇二甲基醚、四甘醇二甲基醚、二甘醇二乙基醚、三甘醇二乙基醚、四甘醇二乙基醚、二甘醇乙基甲基醚、三甘醇乙基甲基醚、四甘醇乙基甲基醚、二甘醇二正丙基醚、二甘醇二异丙基醚等，较好的是二甘醇二乙基醚、三甘醇二甲基醚、二甘醇乙基甲基醚。

内酯系溶剂是具有由酯键形成的环状结构的化合物，有 5 员环结构的γ-内酯、6 员环结构的δ-内酯、7 员环结构的ε-内酯等，例如γ-丁内酯、γ-戊内酯、γ-己内酯、γ-庚内酯、γ-辛内酯、γ-壬内酯、γ-癸内酯、γ-十一内酯、δ-戊内酯、δ-己内酯、δ-庚内酯、δ-辛内酯、δ-壬内酯、δ-癸内酯、δ-十一内酯、ε-己内酯。

内酯系溶剂，在本发明的较好实施形态中是 5 员环结构的γ-内酯，

在更好的实施形态中是 γ -丁内酯、 γ -戊内酯。

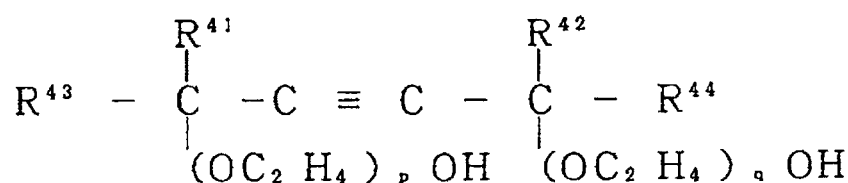
混合溶剂中各自的比例，相对于通式(1)所示聚乙二醇二烷基醚1重量份而言，可以使内酯系溶剂为0.02~4重量份、较好0.05~2重量份。进而，混合溶剂在油性墨组合物中可以占至少50 wt%、较好可以占70 wt%以上。因此，可以使其对聚氯乙烯基材的渗透性、匀涂性、印字的干燥性变得优异。

在本发明的喷墨记录用油性墨组合物中，以油性墨组合物在喷嘴部、管内等机器内的挥发抑制、固化防止、以及固化时的再溶解性为目的，除混合溶剂外，还可以并用从所述通式(2)、(3)、和柠檬酸三乙酯中选择的溶剂至少1种。

通式(2)所示聚乙二醇一烷基醚中， R^{21} 是 $C_{1\sim6}$ 、较好 $C_{1\sim4}$ 烷基、 n 是3~6的整数，可以列举例如三甘醇一甲基醚、三甘醇一丁基醚、四甘醇一甲基醚、四甘醇一丁基醚、五甘醇一甲基醚、六甘醇一甲基醚中各自单独、或这些的混合物。大气压下的沸点是 $200^{\circ}\text{C}\sim 305^{\circ}\text{C}$ 、较好是 $240\sim 305^{\circ}\text{C}$ 。

进而，以与所述通式(2)的化合物同样的作用为目的，也可以添加在室温、大气压下为液态的如下所述非离子型聚氧乙烯衍生物。可以列举例如聚氧乙烯烷基醚类的 Nissan Nonion P-208 (日本油脂公司制) 等聚氧乙烯鲸蜡基醚类，Nissan Nonion E-202S、E-205S (日本油脂公司制) 等聚氧乙烯油基醚类，EMALGEN 106、108 (花王公司制) 等聚氧乙烯月桂基醚类；聚氧乙烯烷基苯酚醚类的 Nissan Nonion HS-204、HS-205、HS-206、HS-208 (日本油脂公司制) 等聚氧乙烯辛基苯酚醚；脱水山梨糖醇羧酸酯类的 Nissan Nonion CP-08R (日本油脂公司制) 等脱水山梨糖醇一辛酸酯，Nissan Nonion LP-20R (日本油脂公司制) 等脱水山梨糖醇一月桂酸酯；聚氧乙烯脱水山梨糖醇一羧酸酯类的 Nissan Nonion OT-221 (日本油脂公司制) 等聚氧乙烯脱水山梨糖醇一硬脂酸酯类；FLOWLEN G-70 (共荣社化学公司制) 等多羧酸系高分子活性剂；EMALGEN 707、709 (花王公司制) 等聚氧乙烯高级醇醚类；POEM J-4581 (理研维他命公司制) 等四聚甘油油酸酯类；ADEKA TOL NP-620、NP-650、NP-660、NP-675、NP-683、NP-686 (旭电化工业公司制) 等壬基苯酚乙氧基化物；ADEKA COL CS-141E、TS-230E (旭电化工业公司制) 等

脂肪族磷酸酯类；SORGEN 30（第一工业制药公司制）等脱水山梨糖醇倍半油酸酯、SORGEN 40（第一工业制药公司制）等脱水山梨糖醇一油酸酯、SORGEN TW-20（第一工业制药公司制）等聚乙二醇脱水山梨糖醇一月桂酸酯、SORGEN TW-80（第一工业制药公司制）等聚乙二醇脱水山梨糖醇一油酸酯。进而，还可以列举下式所示乙炔二醇系表面活性剂



式中， $0 \leq p + q \leq 50$ ， R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 是烷基，较好是 $\text{C}_{1\sim 6}$ 烷基。具体地说，可以列举 2, 4, 7, 9-四甲基-5-癸炔-4, 7-二醇、3, 6-二甲基-4-辛炔-3, 6-二醇、3, 5-二甲基-1-己炔-3-醇等，作为市售品，也可以添加 Surfynol 104、82、465、485、或 TG（全都可购自 Air Products 和 Chemicals 公司），Olfine STG、Olfine E1010（日信化学公司制），Nissan Nonion A-10R、A-13R（日本油脂公司制），FLOWLEN TG-740W、D-90（共荣社化学公司制），EMALGEN A-90、A-60（花王公司制），NOIGEN CX-100（第一工业制药公司制）等。这些聚氧乙烯衍生物既可以单独、也可以混合添加。

进而，作为通式（3）所示聚丙二醇一烷基醚，可以列举二聚丙二醇一甲基醚、二聚丙二醇一乙基醚、二聚丙二醇一丙基醚、二聚丙二醇一丁基醚、三聚丙二醇一甲基醚等中各自单独、或这些的混合物，大气压下的沸点是 $170 \sim 245^\circ\text{C}$ 、较好是 $180 \sim 240^\circ\text{C}$ 。

上述通式（2）、（3）、柠檬酸三乙酯各溶剂可以通过赋予油性墨组合物以挥发抑制性来抑制使墨组合物从墨筒输送到打印头的管内的墨组合物的蒸发，从而防止乃至减轻管内固形分的堆积，作为含有量，在油性墨组合物中是 $0.01 \sim 48 \text{ wt}\%$ 、较好是 $5 \sim 30 \text{ wt}\%$ 。

进而，上述通式（2）、（3）、柠檬酸三乙酯各溶剂可以单独使用，但也可以通过多种组合添加来调整色材的分散稳定性、墨挥发性控制、和粘度等诸物性。

以下说明本发明的喷墨记录用油性墨组合物中要分散或溶解于上述溶剂中的成分。

作为色材，可以单独或混合使用惯常油性墨组合物中常用的无机颜料或有机颜料等颜料、染料。作为颜料，可以使用碳黑、镉红、钼红、铬黄、镉黄、钛黄、氧化铬、维利迪安颜料〔C. I. 颜料绿 18〕、钛钴绿、群青色、普鲁士蓝、钴蓝、二酮基吡咯并吡咯颜料、蒽醌、苯并咪唑啉酮、蒽素嘧啶、偶氮系颜料、酞菁系颜料、喹吖啶酮系颜料、异吲哚啉-1-酮系颜料、二噁嗪系颜料、士林系颜料、苝系颜料、perylene 系颜料、硫靛系颜料、喹诺酞酮系颜料、或金属络合物颜料等。作为染料，可以使用例如偶氮染料、金属络盐染料、萘酚染料、蒽醌染料、靛蓝染料、碳镧染料、酞亚胺染料、咕吨染料、花青染料、喹啉染料、硝基染料、亚硝基染料、苯醌染料、萘醌染料、酞菁染料、或金属酞菁染料，特别好的是油溶性染料。这些颜料或染料可以单独使用，也可以这些当中 2 种或 2 种以上组合使用，但从耐候性的观点来看较好是颜料。颜料一次微粒的体积平均粒径是 50~500nm、较好 50~200nm。

在油性墨组合物中色材的含有量是 0.5~25 wt %、较好 0.5~15 wt %、更好 1~10 wt %。

作为分散剂，可以使用在通常油性墨组合物、尤其喷墨记录用油性墨组合物中可以使用的任意一种分散剂。作为分散剂，较好使用在有机溶剂的溶解度参数为 8~11 时能有效起作用的分散剂。作为这样的分散剂，可以利用市售品，作为其具体例，可以列举 Hinoacto KF1-M、T-6000、T-7000、T-8000、T-8350P、T-8000EL（武生 Fine Chemical 公司制）等聚酯系高分子化合物、solsperse 20000、24000、32000、32500、33500、34000、35200（Avecia 公司制），disperbyk-161、162、163、164、166、180、190、191、192（BYK-Chemie 公司制），FLOWLEN DOPA-17、22、33、G-700（共荣社化学公司制），AJISPER PB821、PB711（味之素公司制），LP4010、LP4050、LP4055、POLYMER400、401、402、403、450、451、453（EFKA Chemicals 公司制）单独、或混合物。

本发明的油性墨组合物中分散剂的含有量，相对于墨组合物中色材（尤其颜料）的含有量而言，是 5~200 wt %、较好 30~120 wt %，

可以因要分散的色材而异适当选择。

本发明的喷墨记录用油性墨组合物中较好含有粘结剂树脂。作为粘结剂树脂，是在溶剂系中有溶解性的，而且是以油性墨组合物的粘度调整以及对聚氯乙烯基材的定着性为目的而添加的，可以使用例如丙烯酸树脂、苯乙烯-丙烯酸树脂、松香改性树脂、苯酚树脂、萜烯系树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、环氧树脂、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂、纤维素乙酸酯·丁酸酯等纤维素系树脂、乙烯基甲苯- α -甲基苯乙烯共聚物树脂等各自单独或其混合物。

粘结剂树脂较好的是（甲基）丙烯酸树脂即丙烯酸树脂或甲基丙烯酸树脂，按照一种更好的形态，是甲基丙烯酸甲酯单独的均聚物，或甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸丁酯的共聚物。

进而，（甲基）丙烯酸树脂的分子量是1万~15万、较好1万~10万，且玻璃化温度（ T_g ）是40℃以上，其上限没有特别限定，但较好是105℃。

进而，（甲基）丙烯酸树脂较好是与氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂和/或纤维素乙酸酯·丁酸酯等纤维素系树脂并用，因而可以成为对基材的粘合性更优异的、进而也可以用来调整墨的粘度。

粘结剂树脂的含有量，相对于色材添加量（重量）而言，是0.5~3倍量、较好0.75~1.6倍量。

本发明的油性墨组合物中，也可以添加抗氧剂或紫外线吸收剂等稳定剂、表面活性剂等。作为抗氧剂，可以列举BHA（2,3-丁基-4-羟基茴香醚）、BHT（2,6-二叔丁基对甲基苯酚）等，在油性墨组合物中是0.01~3.0 wt%。进而，作为紫外线吸收剂，可以用二苯甲酮系化合物或苯并三唑系化合物，且在油性墨组合物中是0.01~0.5 wt%。进而，作为表面活性剂，可以使用阴离子系、阳离子系、两性或非离子系中任何一种表面活性剂，且在油性墨组合物中是0.5~4.0 wt%。

作为本发明的喷墨记录用油性墨组合物的制备方法，是以混合溶剂或在混合溶剂中混合从通式（2）、（3）、柠檬酸三乙酯中选择的溶剂作为油性墨组合物中的溶剂。在其溶剂之一部中添加颜料和分散剂，用球磨机、珠磨机、超声波、或射流磨等混合、分散，来制备颜料分散液。在所得到的颜料分散液中，在搅拌下添加以上得到的溶剂

的残部和粘结剂树脂及其它添加剂，就可以得到。

所得到的喷墨记录用油性墨组合物调整到 20℃的粘度为 2~10 mPa·s、较好 3~5mPa·s。

进而，本发明的油性墨组合物中的表面张力较好为 20~50 mN/m。若表面张力低于 20 mN/m，则墨组合物在喷墨记录用打印头的表面上扩展过度或者渗出，从而使墨滴的吐出变得困难。而当表面张力超过 50mN/m 时在记录媒体的表面上不扩展，从而无法得到良好的印刷。

本发明的油性墨组合物由于具有对斥墨处理的吐墨喷嘴表面是惰性的这样的优点，因而可以有利地用于例如从具有经斥墨处理的吐墨喷嘴表面的喷墨记录用打印头吐出的喷墨记录方法。

作为本发明的喷墨记录用油性墨组合物适用的记录媒体，是塑料基材，是特别适合于在硬质或软质聚氯乙烯基材上的记录的。作为聚氯乙烯基材，可以列举薄膜、片材等。本发明的喷墨记录用油性墨组合物使得在聚氯乙烯基材的无处理表面上的印字成为可能，而且如同惯常有受容层的记录媒体一样具有不需要使用昂贵记录媒体的优异效果，当然，也可以用墨受容性树脂进行表面处理。

以下用具体例说明本发明，但这些不限定本发明的范围。

要说明的是，粘度是使用 Anton Paar 公司制“AMVn”粘度计测定的。颜料微粒的粒径是使用日机装公司制“Microtrac UPA 150”测定的。

具体例 1

溶剂的组成如下：

· γ -丁内酯	… 40.0 重量份
· 二甘醇二乙基醚	… 28.0 重量份
· 二聚丙二醇一甲基醚	… 13.0 重量份
· 三甘醇一甲基醚	… 11.0 重量份

向上述组成的溶剂之一部中添加碳黑（三菱化学公司制“MA-8”）3.5 重量份和分散剂（聚酯系高分子化合物，武生 Fine Chemical 公司制“Hinoacto KF 1-M”）2.0 重量份，用溶解器以 3000 rpm 搅拌 1 小时后，用填充了氧化锆珠粒（2mm）的珠磨机预备分散。所得到的颜料微粒的平均粒径是 5 μ m 以下。

进而，用填充了氧化锆珠（0.3mm）的纳米磨机进行本分散，得到颜料分散液。由这种本分散得到的颜料微粒的平均粒径是 60nm。

所得到的颜料分散液边用 4000 rpm 搅拌边添加粘结剂树脂（Rohm & Haas 公司制“Paraloid B-99N”，分子量 15,000， $T_g = 82^\circ\text{C}$ ，甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸丁酯的共聚树脂）3.0 重量份和上述制作的混合溶剂的残部，制备了本发明的喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $4.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (20°C)。

具体例 2

溶剂的组成如下：

· γ -丁内酯	… 20.0 重量份
· 二甘醇二乙基醚	… 48.0 重量份
· 二聚丙二醇一甲基醚	… 13.0 重量份
· 三甘醇一甲基醚	… 11.0 重量份

除使用上述组成的溶剂代替具体例 1 中的溶剂组成外，以同样方式进行，制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $4.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (20°C)。

具体例 3

溶剂的组成如下：

· γ -丁内酯	… 20.0 重量份
· 二甘醇二乙基醚	… 48.0 重量份
· 二聚丙二醇一甲基醚	… 13.0 重量份
· 四甘醇一丁基醚	… 11.0 重量份

除使用上述组成的溶剂代替具体例 1 中的溶剂组成外，以同样方式进行，制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $4.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (20°C)。

具体例 4

溶剂的组成如下：

· γ -丁内酯	… 20.0 重量份
· 二甘醇二乙基醚	… 52.0 重量份
· 二聚丙二醇一甲基醚	… 12.0 重量份
· 柠檬酸三乙酯	… 11.0 重量份

除使用上述组成的溶剂代替具体例 1 中的溶剂组成外, 以同样方式进行, 制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $4.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (20°C)。

具体例 5

溶剂的组成如下:

- | | |
|-----------------|------------|
| · γ -丁内酯 | … 20.0 重量份 |
| · 三甘醇二乙基醚 | … 50.0 重量份 |
| · 二聚丙二醇一甲基醚 | … 11.0 重量份 |
| · 四甘醇一丁基醚 | … 11.0 重量份 |

除使用上述组成的溶剂代替具体例 1 中的溶剂组成外, 以同样方式进行, 制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $4.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (20°C)。

比较例 1

溶剂的组成如下:

- | | |
|-----------------|------------|
| · γ -丁内酯 | … 20.0 重量份 |
| · 二甘醇二乙基醚 | … 5.0 重量份 |
| · 二聚丙二醇一甲基醚 | … 55.0 重量份 |
| · 三甘醇一甲基醚 | … 12.0 重量份 |

除使用上述组成的溶剂代替具体例 1 中的溶剂组成外, 以同样方式进行, 制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $4.4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (20°C)。

比较例 2

溶剂的组成如下:

- | | |
|-------------|------------|
| · 二甘醇二乙基醚 | … 48.0 重量份 |
| · 二聚丙二醇一甲基醚 | … 33.0 重量份 |
| · 四甘醇一丁基醚 | … 11.0 重量份 |

除使用上述组成的溶剂代替具体例 1 中的溶剂组成外, 以同样方式进行, 制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $3.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (20°C)。

比较例 3

溶剂的组成如下:

· γ -丁内酯	… 20.0 重量份
· 三聚丙二醇二甲基醚	… 48.0 重量份
· 二聚丙二醇一甲基醚	… 13.0 重量份
· 四甘醇一丁基醚	… 11.0 重量份

除使用上述组成的溶剂代替具体例 1 中的溶剂组成外, 以同样方式进行, 制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $4.4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (20°C)。

比较例 4

溶剂的组成如下:

· γ -丁内酯	… 20.0 重量份
· 二甘醇二丁基醚	… 48.0 重量份
· 二聚丙二醇一甲基醚	… 13.0 重量份
· 三甘醇一甲基醚	… 11.0 重量份

除使用上述组成的溶剂代替具体例 1 中的溶剂组成外, 以同样方式进行, 制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $4.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (20°C)。

将具体例 1~具体例 5、比较例 1~比较例 4 制备的墨装填到喷墨打印机(MJ-8000C;Seiko Epson 公司制)中, 在聚氯乙烯薄膜(Viewcal 900, Lintec 公司制)上印字。

对所得到的具体例 1~具体例 5、比较例 1~比较例 4 的印字的评价进行如下, 其结果列于表 1 中。

(1) 印字品质

实施实心影像印刷和细线印刷, 用目视法评价其重现性。其结果列于以下表 1 的评价项目 1 中。

评价 A: 无污迹发生;

评价 B: 有若干污迹, 但无损于图案设计;

评价 C: 有许多污迹, 无法形成影像。

(2) 印刷稳定性评价

在室温下实施连续印刷, 观察有无点脱轨、飞行弯曲和墨的飞散。

评价 A: 在 48 小时连续试验期间, 点脱轨、飞行弯曲或墨飞散的发生不到 10 次;

评价 B: 在 48 小时连续试验期间, 点脱轨、飞行弯曲或墨飞散的

发生在 10 次以上、20 次不到；

评价 C：在 48 小时连续试验期间，点脱轨、飞行弯曲或墨飞散的发生在 20 次以上。

(3) 干燥性

进行实心影像印刷，在 30℃测定直至干燥的时间。

评价 A：5 分钟以内；

评价 B：5 分钟～10 分钟；

评价 C：10 分钟以上。

(4) 墨的保存稳定性评价

取出墨组合物 50g 置于玻璃瓶中，在密闭状态下于 60℃放置 1 周。测定放置后的墨组合物的粘度和粒度分布等物性。

评价 A：放置前后粘度和粒度分布的测定值之差不足 5%；

评价 B：放置前后粘度和粒度分布的测定值之差不足 10%；

评价 C：放置前后粘度和粒度分布的测定值之差在 10% 以上。

〔表 1〕

评价项目	具体例 1	具体例 2	具体例 3	具体例 4	具体例 5	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
1	A	A	A	A	A	C	C	C	B
2	A	A	A	A	A	A	A	B	C
3	A	A	A	A	A	C	C	C	A
4	A	A	A	A	A	B	A	B	C

从表中可以看出，本发明的喷墨记录用油性墨组合物是可以满足全部评价项目的。要说明的是，比较例 1、2 是印字品质、干燥性均不良、进而比较例 1 是墨的保存稳定性稍有问题的。此外，比较例 3 是印字品质、干燥性均不良、进而印刷稳定性、墨的保存稳定性均稍有问题的。进而，比较例 4 是印刷稳定性、墨的保存稳定性不良、印字品质也稍有问题的。

具体例 6

溶剂的组成如下：

- γ -戊内酯 … 52.0 重量份
- 二甘醇二乙基醚 … 30.0 重量份
- 四甘醇一丁基醚 … 10.0 重量份

向上述组成的溶剂之一部中添加碳黑 (C. I. PIGMENT BLACK 7) 3.0 重量份和分散剂 (聚酯系高分子化合物, Avecia 公司制 “solsperse 32000”) 2.0 重量份, 用溶解器以 3000 rpm 搅拌 1 小时后, 用填充了氧化锆珠 (2mm) 的珠磨机预备分散。所得到的颜料微粒的平均粒径在 $5\mu\text{m}$ 以下。

进而, 用填充了氧化锆珠 (0.3mm) 的纳米磨机进行本分散, 得到颜料分散液。由这种本分散得到的颜料微粒的平均粒径是 60nm。

所得到的颜料分散液边以 4000 rpm 搅拌边添加粘结剂树脂 (Rohm & Haas 公司制 “Paraloid B-99N”) 3.0 重量份和上述制作的混合溶剂的残部, 制备了本发明的喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $3.9\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (20°C)。

具体例 7

溶剂的组成如下:

- γ -戊内酯 … 20.0 重量份
- 二甘醇二乙基醚 … 62.0 重量份
- 四甘醇一丁基醚 … 10.0 重量份

除使用上述组成的溶剂代替具体例 6 中的溶剂组成外, 以同样方式进行, 制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $3.9\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (20°C)。

具体例 8

溶剂的组成如下:

- γ -戊内酯 … 20.0 重量份
- 二甘醇二乙基醚 … 50.0 重量份
- 二聚丙二醇一甲基醚 … 12.0 重量份
- 四甘醇一丁基醚 … 10.0 重量份

除使用上述组成的溶剂代替具体例 6 中的溶剂组成外, 以同样方式进行, 制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $4.2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (20°C)。

具体例 9

溶剂的组成如下：

- γ -戊内酯 … 20.0 重量份
- 二甘醇二乙基醚 … 50.0 重量份
- 二聚丙二醇一甲基醚 … 12.0 重量份
- 柠檬酸三乙酯 … 10.0 重量份

除使用上述组成的溶剂代替具体例 6 中的溶剂组成外，以同样方式进行，制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 4.2 mPa·s (20℃)。

具体例 10

溶剂的组成如下：

- γ -戊内酯 … 20.0 重量份
- 三甘醇二乙基醚 … 62.0 重量份
- 四甘醇一丁基醚 … 10.0 重量份

除使用上述组成的溶剂代替具体例 6 中的溶剂组成外，以同样方式进行，制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 4.0 mPa·s (20℃)。

具体例 11

溶剂的组成如下：

- γ -戊内酯 … 20.0 重量份
- 二甘醇二乙基醚 … 62.0 重量份
- 四甘醇一丁基醚 … 10.0 重量份

除使用上述组成的溶剂代替具体例 6 中的溶剂组成外，以同样方式进行，制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 4.2 mPa·s (20℃)。

具体例 12

溶剂的组成如下：

- γ -戊内酯 … 20.0 重量份
- 二甘醇二乙基醚 … 62.5 重量份
- 四甘醇一丁基醚 … 10.0 重量份

除使用上述组成的溶剂代替具体例 6 中的溶剂组成、进而将粘结剂树脂换为 Rohm & Haas 公司制“Paraloid B-60”（分子量 60,000，

T_g = 75℃, 甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯共聚物) 并使其添加量为 2.5 重量份外, 以同样方式进行, 制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 4.1 mPa·s (20℃)。

具体例 13

溶剂的组成如下:

- | | |
|-----------|------------|
| · γ-戊内酯 | … 20.0 重量份 |
| · 二甘醇二乙基醚 | … 63.0 重量份 |
| · 四甘醇一丁基醚 | … 10.0 重量份 |

除使用上述组成的溶剂代替具体例 6 中的溶剂组成、进而将粘结剂树脂换为 Degussa Roehm 公司制“DEGALAN M825”(分子量 80,000, T_g = 105℃, 聚甲基丙烯酸甲酯) 并使其添加量为 2.0 重量份外, 以同样方式进行, 制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 4.4 mPa·s (20℃)。

具体例 14

溶剂的组成如下:

- | | |
|-----------|------------|
| · γ-己内酯 | … 20.0 重量份 |
| · 二甘醇二乙基醚 | … 62.0 重量份 |
| · 四甘醇一丁基醚 | … 10.0 重量份 |

除使用上述组成的溶剂代替具体例 6 中的溶剂组成外, 以同样方式进行, 制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 4.2 mPa·s (20℃)。

具体例 15

溶剂的组成如下:

- | | |
|-----------|------------|
| · δ-戊内酯 | … 20.0 重量份 |
| · 二甘醇二乙基醚 | … 62.0 重量份 |
| · 四甘醇一丁基醚 | … 10.0 重量份 |

除使用上述组成的溶剂代替具体例 6 中的溶剂组成外, 以同样方式进行, 制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 4.2 mPa·s (20℃)。

具体例 16

溶剂的组成如下：

- γ -戊内酯 … 20.0 重量份
- 二甘醇二乙基醚 … 62.5 重量份
- 四甘醇一丁基醚 … 10.0 重量份

除使用上述组成的溶剂代替具体例 6 中的溶剂组成、进而将粘结剂树脂换为 Rohm & Haas 公司制“Paraloid B-67”（分子量 60,000， $T_g = 50^\circ\text{C}$ ，聚甲基丙烯酸异丁酯）并使添加量为 2.5 重量份外，以同样方式进行，制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $4.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (20°C)。

具体例 17

溶剂的组成如下：

- γ -戊内酯 … 20.0 重量份
- 二甘醇二乙基醚 … 62.0 重量份
- 四甘醇一丁基醚 … 10.0 重量份

除使用上述组成的溶剂代替具体例 6 中的溶剂组成、进而将粘结剂树脂换为 Rohm & Haas 公司制“Paraloid B-60”（分子量 60,000， $T_g = 75^\circ\text{C}$ ，甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯共聚物）2.4 重量份和日本联合碳化物公司制“UCAR Solution Vinyl VROH”（分子量 15,000， $T_g = 65^\circ\text{C}$ ，氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚树脂）0.6 重量份外，以同样方式进行，制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $4.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (20°C)。

具体例 18

溶剂的组成如下：

- γ -戊内酯 … 20.0 重量份
- 二甘醇二乙基醚 … 62.0 重量份
- 四甘醇一丁基醚 … 10.0 重量份

除使用上述组成的溶剂代替具体例 6 中的溶剂组成、进而将粘结剂树脂换为 Rohm & Haas 公司制“Paraloid B-60”（分子量 60,000， $T_g = 75^\circ\text{C}$ ，甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯共聚物）2.9 重量份和 Eastman Chemical 公司制“CAB381-0.1”（分子量 20,000， $T_g = 123$

℃，纤维素系树脂) 0.1 重量份外，以同样方式进行，制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $4.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (20°C)。

具体例 19

溶剂的组成如下：

- | | |
|-----------------|------------|
| · γ -戊内酯 | … 20.0 重量份 |
| · 二甘醇二乙基醚 | … 62.7 重量份 |
| · 四甘醇一丁基醚 | … 10.0 重量份 |

除使用上述组成的溶剂代替具体例 6 中的溶剂组成、进而使用 Rohm & Haas 公司制“Paraloid B-66”（分子量 7,000， $T_g = 50^\circ\text{C}$ ，甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯共聚物）2.3 重量份作为粘结剂树脂外，以同样方式进行，制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $4.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (20°C)。

比较例 5

溶剂的组成如下：

- | | |
|-----------------|------------|
| · γ -丁内酯 | … 20.0 重量份 |
| · 二甘醇二乙基醚 | … 5.0 重量份 |
| · 二聚丙二醇一甲基醚 | … 55.0 重量份 |
| · 三甘醇一甲基醚 | … 12.0 重量份 |

除使用上述组成的溶剂代替具体例 6 中的溶剂组成外，以同样方式进行，制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $4.4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (20°C)。

比较例 6

溶剂的组成如下：

- | | |
|-------------|------------|
| · 二甘醇二乙基醚 | … 48.0 重量份 |
| · 二聚丙二醇一甲基醚 | … 33.0 重量份 |
| · 四甘醇一丁基醚 | … 11.0 重量份 |

除使用上述组成的溶剂代替具体例 6 中的溶剂组成外，以同样方式进行，制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $3.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (20°C)。

比较例 7

溶剂的组成如下：

· γ -丁内酯	… 20.0 重量份
· 三聚丙二醇二甲基醚	… 48.0 重量份
· 二聚丙二醇一甲基醚	… 13.0 重量份
· 四甘醇一丁基醚	… 11.0 重量份

除使用上述组成的溶剂代替具体例 6 中的溶剂组成外，以同样方式进行，制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 4.4 mPa·s (20℃)。

比较例 8

溶剂的组成如下：

· γ -丁内酯	… 20.0 重量份
· 二甘醇二丁基醚	… 48.0 重量份
· 二聚丙二醇一甲基醚	… 13.0 重量份
· 三甘醇一甲基醚	… 11.0 重量份

除使用上述组成的溶剂代替具体例 6 中的溶剂组成外，以同样方式进行，制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 4.0 mPa·s (20℃)。

具体例 20

溶剂的组成如下：

· γ -丁内酯	… 20.0 重量份
· 二甘醇二乙基醚	… 62.0 重量份
· 四甘醇一丁基醚	… 10.0 重量份

向上述组成的溶剂之一部中添加作为色材的 C. I. PIGMENT BLUE (15 : 3) 3.0 重量份和分散剂 (聚酯系高分子化合物, Avecia 公司制 “solsperse 32000”) 2.0 重量份, 用溶解器以 3,000 rpm 搅拌 1 小时后, 用填充了氧化锆珠 (2mm) 的珠磨机预备分散。所得到的颜料微粒的平均粒径在 5 μ m 以下。

进而, 用填充了氧化锆珠 (0.3mm) 的纳米磨机进行本分散, 得到颜料分散液。由这种本分散得到的颜料微粒的平均粒径是 130nm。

所得到的颜料分散液边以 4,000 rpm 搅拌边添加粘结剂树脂 (Rohm & Haas 公司制 “Paraloid B-99N”) 3.0 重量份和上述配制的混合溶剂

的残部，制备了本发明的喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $3.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (20°C)。

具体例 21

溶剂的组成如下：

- | | |
|-----------------|------------|
| · γ -丁内酯 | … 20.0 重量份 |
| · 二甘醇二乙基醚 | … 60.0 重量份 |
| · 四甘醇一丁基醚 | … 10.0 重量份 |

具体例 20 中除溶剂组成改用上述组成的溶剂、进而色材改用 C. I. PIGMENT RED 122 3.0 重量份、而分散剂改用分散剂（聚酯系高分子化合物、Avecia 公司制“solsperse 33500”）4.0 重量份外以同样方式进行，制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $4.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (20°C)。

具体例 22

溶剂的组成如下：

- | | |
|-----------------|------------|
| · γ -丁内酯 | … 20.0 重量份 |
| · 二甘醇二乙基醚 | … 60.0 重量份 |
| · 四甘醇一丁基醚 | … 10.0 重量份 |

具体例 20 中除溶剂组成改用上述组成的溶剂、进而色材改用 C. I. PIGMENT YELLOW 150 3.0 重量份、而分散剂改用分散剂（聚酯系高分子化合物、Avecia 公司制“solsperse 33500”）4.0 重量份外以同样方式进行，制备了喷墨记录用油性墨组合物。粘度 $4.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (20°C)。

用具体例 6～具体例 22、比较例 5～比较例 8 制备的墨装填到喷墨打印机中（MJ-8000C；Seiko Epson 公司制）在聚氯乙烯薄膜（Viewcal 900，Lintec 公司制）上印字。

对所得到的具体例 6～具体例 22、比较例 5～比较例 8 的印字同上述一样进行评价。其结果列于表 2、表 3 中。

〔表 2〕

评价 项目	具体 例 6	具体 例 7	具体 例 8	具体 例 9	具体 例 10	具体 例 11	具体 例 12	具体 例 13	具体 例 14	具体 例 15	具体 例 16
1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
3	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A
4	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A

〔表 3〕

评价 项目	具体 例 17	具体 例 18	具体 例 19	具体 例 20	具体 例 21	具体 例 22	比较 例 5	比较 例 6	比较 例 7	比较 例 8
1	A	A	A	A	A	A	C	C	C	B
2	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C
3	A	A	A	A	A	A	C	C	C	A
4	A	A	A	A	A	A	B	A	B	C

从表中可以看出，本发明的喷墨记录用油性墨组合物是可以满足全部评价项目的。要说明的是，比较例 5、6 是印字品质、干燥性均不良、且比较例 5 是墨的保存稳定性稍有问题的。进而，比较例 7 是印字品质、干燥性均不良、后印刷稳定性、墨的保存稳定性均稍有问题的。进而，比较例 8 是印刷稳定性、墨的保存稳定性不良、且印字品质稍有问题的。

产业上利用的可能性

本发明的喷墨记录用油性墨组合物是适合于在聚氯乙烯基材上印字、且印字品质、印刷稳定性、印刷干燥性、墨的保存稳定性均优异的。