



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108570264 B

(45) 授权公告日 2021.09.14

(21) 申请号 201810057661.6

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2018.01.22

C09D 11/322 (2014.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C09D 11/38 (2014.01)

申请公布号 CN 108570264 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2018.09.25

US 6488753 B1, 2002.12.03

(30) 优先权数据

CN 101585260 A, 2009.11.25

2017-048252 2017.03.14 JP

US 6488753 B1, 2002.12.03

(73) 专利权人 精工爱普生株式会社

US 2010033522 A1, 2010.02.11

地址 日本东京

CN 104419274 A, 2015.03.18

(72) 发明人 寺本龙亮 井伊由希子 青山哲也

CN 102378795 A, 2012.03.14

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

EP 0436230 A1, 1991.07.10

责任公司 11240

审查员 张迪

代理人 张永明 玉昌峰

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

墨水组合物及记录方法

(57) 摘要

提供一种墨水组合物及记录方法，在被要求高速印刷性和高耐久性的喷墨记录装置中，能够以高水准获得优异的打印稳定性。墨水组合物含有水、表面活性剂和颜料，根据30℃下通过脉冲NMR进行的测定计算出的所述颜料的比表面积在10m²/g以上且50m²/g以下。

1. 一种墨水组合物，其特征在于，含有水、表面活性剂和颜料，根据30℃下通过脉冲NMR进行的测定计算出的所述颜料的比表面积在 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $45\text{m}^2/\text{g}$ 以下，

所述墨水组合物还含有树脂粒子，

根据30℃下通过脉冲NMR进行的测定计算出的所述树脂粒子的比表面积满足下述式(2)，

$$1.75 \leq \text{Sr-} (\text{Sp} \times 0.75) \leq 26.75 \quad (2)$$

其中，Sr表示所述树脂粒子的比表面积且单位为 m^2/g ，Sp表示所述颜料的所述比表面积且单位为 m^2/g 。

2. 根据权利要求1所述的墨水组合物，其特征在于，

所述表面活性剂含有满足下述式(1)的非离子类表面活性剂， $0.15 \leq \text{H-} (\text{Sp} \times 0.25) \leq 3.75 \quad (1)$

其中，H表示所述非离子类表面活性剂的HLB值，Sp表示所述颜料的所述比表面积且单位为 m^2/g 。

3. 一种记录方法，其特征在于，具有使权利要求1或2所述的墨水组合物向被记录介质附着的工序。

墨水组合物及记录方法

技术领域

[0001] 本发明涉及墨水组合物及记录方法。

背景技术

[0002] 喷墨记录方法是比较简单的装置且能够进行高精细图像的记录,在各方面都取得了迅速的发展。其中,关于得到更稳定且高质量的打印物品进行有各种研究。

[0003] 例如,在专利文献1中,公开了喷墨记录墨水用配合剂,其特征在于,将平均粒径为200nm以下且具有交联结构并且NMR的自旋-晶格弛豫时间(T_1)为1.2秒以下的聚合物胶乳作为必须成分。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平3-6270号公报

[0007] 但是,喷墨印刷市场处于期望更高速化、更高耐久化的趋势,含有颜料的现有墨水组合物要获得与以往相比更高水准的打印稳定性,对颜料在墨水中分散稳定性、抑制水分蒸发时的颜料粗大粒子等方面存在进一步改善的空间。

发明内容

[0008] 因此,本发明是为了解决上述技术问题而完成的,其目的在于提供一种墨水组合物,在要求高速印刷性和高耐久性的喷墨记录装置中,能够以较高水准获得优异的打印稳定性。

[0009] 为了解决上述技术问题,发明人进行认真研究的结果,发现如下情况并完成了本发明,通过使用含有水、表面活性剂和颜料并且该颜料的比表面积在预定范围内的墨水组合物,能够以高水准获得打印稳定性。

[0010] 即,本发明提供一种墨水组合物,含有水、表面活性剂和颜料,根据30℃下通过脉冲NMR进行的测定计算出的所述颜料的比表面积在 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下。这种墨水组合物能够解决本发明的技术问题的原因认为如下。但是,原因不限于此。即,主要是,本发明的墨水组合物的颜料的比表面积在 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下,由此将分散在含有水的墨水组合物中的颜料的平均粒径和对颜料的表面的水溶性基团导入量控制在适当范围内,因此例如在通过喷墨法使墨水组合物喷出时,能够提高在喷出的喷嘴面水分蒸发的墨水组合物中颜料的分散稳定性。即,即使水分蒸发也能够抑制墨水组合物中可能产生的粗大粒子的凝聚,获得优异的喷出稳定性,以高水准获得打印稳定性。

[0011] 基于脉冲NMR法计算出颜料的比表面积不同于现有的基于BET法计算出颜料的比表面积,即使在含有表面活性剂的墨水组合物的液体状态下也能够算出颜料的比表面积,简便且能够在表面活性剂及水与颜料之间存在相互作用那样的墨水组合物的状态下求出颜料的比表面积。也就是说,在求出颜料的比表面积的方面,基于脉冲NMR法的计算优于现有的基于BET法的测定。因此,基于脉冲NMR法计算出的颜料的比表面积在预定范围内的墨

水组合物以高精度将颜料的平均粒径和对颜料表面的水溶性基团导入量控制在适当范围内,因此能够以高水准得到打印稳定性。

[0012] 另外,在本发明的墨水组合物中,优选地,所述表面活性剂含有满足下述式(1)的非离子类表面活性剂,

$$[0013] 0.15 \leq H^- (Sp \times 0.25) \leq 3.75 \quad (1)$$

[0014] 其中,H表示所述非离子类表面活性剂的HLB值,Sp表示所述颜料的所述比表面积且单位为m²/g。

[0015] 即,若在墨水组合物中含有满足式(1)的HLB值的上述非离子类表面活性剂,则上述表面活性剂提高颜料对墨水组合物中的水以外溶剂的分散性,在通过喷墨法进行喷出时,进一步抑制喷嘴面处因墨水组合物的水分蒸产生的颜料的粗大粒子,能够得到优异的喷出稳定性,以高水准得到打印稳定性。

[0016] 另外,在本发明的墨水组合物中,优选地,所述墨水组合物还含有树脂粒子,根据30℃下通过脉冲NMR进行的测定计算出的所述树脂粒子的比表面积满足下述式(2),

$$[0017] 1.75 \leq Sr^- (Sp \times 0.75) \leq 26.75 \quad (2)$$

[0018] 其中,Sr表示所述树脂粒子的比表面积且单位为m²/g,Sp表示所述颜料的所述比表面积且单位为m²/g。

[0019] 即,若在墨水组合物中含有具有满足式(2)的比表面积的上述树脂粒子,则上述树脂粒子提高颜料对墨水组合物中的水以外溶剂的分散性,并且,能够抑制树脂粒子中的树脂自身成为粗大粒子的凝聚物,在通过喷墨法进行喷出时,能够进一步抑制喷嘴面处因墨水组合物的水分蒸发产生的颜料和树脂的粗大粒子,得到优异的喷出稳定性,以高水准得到打印稳定性。

[0020] 另外,本发明提供一种记录方法,其具有使上述的本发明的墨水组合物向被记录介质附着的工序。

[0021] 即,通过以高水准得到打印稳定性,能够得到不存在漏点、弯曲的优异画质的打印物。另外,通过使用含有上述树脂粒子的墨水组合物,能够得到优异牢固性的打印物。

具体实施方式

[0022] 以下,根据需要详细说明本发明的实施方式(以下,称作“本实施方式”),但本发明不限于此,在不脱离其主旨的范围内可进行各种变形。此外,在本说明书中“(甲基)丙烯酸类树脂”是指丙烯酸类树脂和与其对应的异丁烯酸类树脂这两者。

[0023] (墨水组合物)

[0024] 本实施方式的墨水组合物含有水、表面活性剂和颜料。另外,30℃下通过脉冲NMR法测定计算出的墨水组合物中的颜料的比表面积(以下,简称为“颜料的比表面积”)在10m²/g以上且50m²/g以下。

[0025] 通过使用这样的墨水组合物,能够以高水准获得优异的打印稳定性,认为其原因如下。但是,原因不限于此。即,本实施方式的墨水组合物主要使颜料的比表面积在10m²/g以上且50m²/g以下,将分散在含有水的墨水组合物中的颜料的平均粒径和对颜料表面的水溶性基团导入量控制在适当范围内,因此例如在通过喷墨法使墨水组合物喷出时,能够提高在喷出的喷嘴面水分蒸发的墨水组合物中颜料的分散稳定性。即,即使水分蒸发也能够

抑制墨水组合物中可能产生的粗大粒子的凝聚,获得优异的喷出稳定性,以高水准获得打印稳定性。

[0026] <颜料>

[0027] 要将墨水组合物中的颜料的比表面积调整到本实施方式的上述的范围内,例如可以通过在调制颜料的时调整用于该墨水组合物的颜料的平均粒径和水溶性基团导入量来实现。

[0028] 本实施方式的墨水组合物含有颜料。颜料具有相对于光、气体等不容易退色的性质,因此通过将颜料用作色料,与使用颜料以外的染料的情况相比,具有可得到在耐水性、耐线标记性等图像牢固性方面优异的印刷物的趋向。

[0029] 要将颜料适用于墨水组合物,优选的是颜料能够在水中稳定地分散并保持。作为其方法,可例举通过水溶性树脂和/或水分散性树脂的树脂分散剂进行分散的方法(以下,将利用该方法进行分散的颜料称作“树脂分散颜料”),通过水溶性表面活性剂和/或水分散性表面活性剂的表面活性剂进行分散的方法(以下,将利用该方法进行分散的颜料称作“表面活性剂分散颜料”),在颜料表面化学和物理导入水溶性基团而能够在无上述树脂或者表面活性剂等分散剂的情况下进行水中分散和/或溶解的方法(以下,将利用该方法进行分散的颜料称为“自分散型颜料”)等。在本实施方式中,墨水组合物可使用上述树脂分散颜料、表面活性剂分散颜料和自分散型颜料中的任意一个,也可以根据需要以将混合多种形式使用。

[0030] 在本实施方式中,在用于要求高速印刷性和高耐久性的喷墨记录装置中的情况下,作为用于墨水组合物的颜料,在上述树脂分散颜料、表面活性剂分散颜料和自分散型颜料中,优选使用自分散型颜料。

[0031] 自分散型颜料是指如上述那样能够在无分散剂的情况下在水性介质中分散和/或溶解的颜料。这里,“在无分散剂的情况下在水性介质中分散和/或溶解”是指,即使不使用用于使颜料分散的分散剂,颜料通过其表面的水溶性基团在水性介质中稳定存在的状态。

[0032] 含有自分散型颜料作为色料的墨水组合物无需为了使普通颜料分散而含有分散剂,分散剂引起消泡性降低导致的发泡几乎没有,容易调制喷出稳定性优异的墨水组合物。另外,由于抑制分散剂引起的气液干燥异物,喷出可靠性优异,而且抑制分散剂引起的粘度大幅上升,因此能够含有更多的颜料,能够充分地提高打印浓度。

[0033] 本实施方式中用于墨水组合物的自分散型颜料为其颜料表面具有水溶性基团的自分散型颜料,其水溶性基团是从由-OM、-COOM、-CO-、-SO₃M、-SO₂M、-SO₂NH₂、-RSO₂M、-PO₃HM、-PO₃M₂、-SO₂NHCOR、-NH₃和-NR₃(式中的M表示氢原子、碱性金属、铵或者有机铵,R表示可以具有碳原子数1~12的烷基或者置换基的萘基)组成的组中选择的1个以上的水溶性基团。

[0034] 例如通过对颜料进行物理处理或者化学处理,将水溶性基团与颜料的表面结合(移植),从而制造用于墨水组合物的自分散型颜料。作为这样的物理处理例,可举出例如真空等离子体处理等。另外,作为化学处理,可举出例如在水中利用氧化剂进行湿式氧化法等。通过调节将该水溶性基团导入颜料表面的量,能够调节颜料分散体的比表面积。

[0035] 另外,在本实施方式中,作为自分散型颜料,通过次卤酸和/或次卤酸盐下的氧化处理、臭氧下的氧化处理或者过硫酸和/或过硫酸盐下的氧化处理而进行表面处理的自分

散型颜料在高发色方面是优选的。通过调节该氧化处理时的氧化剂浓度、氧化剂种类,能够调整导入颜料表面的水溶性基团量,能够调整颜料分散体的比表面积。

[0036] 作为本实施方式的颜料,可使用无机颜料,有机颜料等公知颜料中任意一个,没有特别地限定,例如可列举出以下例子。颜料可以单独使用1种或者组合2种以上使用。

[0037] 用于黑色墨水的碳黑不受特别限定,例如可列举出Bonjetblack CW-1(东方化学工业公司(日文名称:オリエント化学工業社)制造)、No.2300、No.900、MCF88、No.33、No.40、No.45、No.52、MA7、MA8、MA100、No.2200B等(以上、三菱化学公司(Mitsubishi Chemical Corporation)制造)、Raven 5750、Raven 5250、Raven 5000、Raven 3500、Raven 1255、Raven 700等(以上,卡本哥伦比亚(Carbon Columbia)公司制造)、Regal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400等(卡博特公司(Cabot Japan K.K.)制造)、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Speicial Black 6、Speicial Black 5、Speicial Black 4A、Speicial Black 4(以上,德固赛(Degussa)公司制造)。

[0038] 用于白色墨水的颜料不受特别的限定,可以例举出例如C.I.白色颜料6、18、21、氧化钛、氧化锌、硫化锌、氧化锑、氧化锆、白色的中空树脂粒子和高分子粒子。

[0039] 用于黄色墨水的颜料不受特别的限定,可以例举出例如EMACOL SF Yellow J701F(山阳色素公司(日文名称:山陽色素社)制造商品名)、C.I.黄色颜料1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、16、17、24、34、35、37、53、55、65、73、74、75、81、83、93、94、95、97、98、99、108、109、110、113、114、117、120、124、128、129、133、138、139、147、151、153、154、167、172、180。

[0040] 用于品红墨水的颜料不受特别的限定,可以列举出例如C.I.红色颜料1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、40、41、42、48:2、48:5、57:1、88、112、114、122、123、144、146、149、150、166、168、170、171、175、176、177、178、179、184、185、187、202、209、219、224、245,或者C.I.紫罗兰颜料19、23、32、33、36、38、43、50。

[0041] 用于青色墨水的颜料不受特别的限定,可以列举出例如C.I.蓝色颜料1、2、3、15、15:1、15:2、15:3、15:34、15:4、16、18、22、25、60、65、66、C.I.巴特蓝4、60和C.I.伊文思蓝199。

[0042] 另外,作为上述以外的颜料不受特别的限定,可以列举出例如C.I.绿色颜料7、10、C.I.褐色颜料3、5、25、26、C.I.橘黄色颜料1、2、5、7、13、14、15、16、24、34、36、38、40、43、63。

[0043] 从墨水组合物的喷出稳定性的观点出发,在本实施方式中优选的颜料的平均粒径(D50)在5nm~400nm的范围内,更优选的是在30nm~300nm的范围内,还更优选的是在50nm~200nm的范围内。

[0044] 此外,在本说明书中,“平均粒径”不受特别地限定,是指体积基准的平均粒径。平均粒径可以利用将激光衍射/散射法作为测定原理的粒度分布测定装置进行测定。作为激光衍射式粒度分布测定装置,例如可以使用“麦奇克系列”(麦奇克拜尔有限公司(日文名称:マイクロトラック・ベル株式会社)制造)。

[0045] 根据30℃下通过脉冲NMR法进行的测定算出的墨水组合物中的颜料的比表面积在

10m²/g以上且50m²/g以下,优选为15m²/g以上且45m²/g以下,更优选的是20m²/g以上且40m²/g以下。

[0046] 通过使颜料的比表面积在上述范围内,打印稳定性优异。另外,颜料的比表面积通过后述实施例的方法进行测定并算出。

[0047] 要得到颜料的比表面积在上述范围内的墨水组合物,例如控制颜料的平均粒径、导入颜料表面的水溶性基团的导入量即可。

[0048] 在墨水组合物中,颜料的含有量相对于墨水组合物的总量(100质量%)优先为1.0质量%以上且15质量%以下,更优选的是2.0质量%以上且10质量%以下,还更优选的是3.0质量%以上且7.0质量%以下。通过使颜料的含有量在上述范围内,具有打印稳定性更优异的倾向。

[0049] <表面活性剂>

[0050] 作为本实施方式的表面活性剂,没有特别的限定,可例举出例如炔二醇类表面活性剂、烷基醚类表面活性剂、氟类表面活性剂和硅类表面活性剂。

[0051] 作为炔二醇类表面活性剂,没有特别的限定,优选从2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇和2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的环氧烷加成物以及2,4-二甲基-5-癸炔-4-醇和2,4-二甲基-5-癸炔-4-醇的环氧烷加成物中选择一种以上。作为炔二醇类表面活性剂的市售商品,没有特别的限定,可以例举出例如olfine104系列、olfinePD-001、002W等PD系列(Air Products Japan, Inc. 制商品名)、surfynol104PG50、465、61、DF110D(日信化学工业公司(Nissin Chemical Industry CO., Ltd.)制商品名)。炔二醇类表面活性剂既可以单独使用1种,也可以一起使用2种以上。

[0052] 作为烷基醚类表面活性剂,没有特别的限定,优选为从聚氧乙烯2-乙基己醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯十三烷基醚、蓖麻油聚氧乙烯醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯烷基醚、聚氧化烯烷基醚和聚氧化烯十三烷基醚选择的1种以上。作为烷基醚类表面活性剂的市售商品,没有特别的限定,可以例举出例如Newcol 2302、2303、1004、1006、1008、1204、1807、1820(日本乳化剂公司制造商品名)。烷基醚类表面活性剂既可以使用1种,也可以一起使用2种以上。

[0053] 作为氟类表面活性剂,没有特别地限定,例如可以例举出全氟烷基磺酸盐、全氟烷基羧酸盐、全氟烷基磷酸酯、全氟烷基环氧乙烷加成物、全氟烷基甜菜碱和全氟烷基氧化胺化合物。作为氟类表面活性剂的市售商品,没有特别的限制,例如可以例举出S-144、S-145(以上商品名由旭硝子株式会社制造);FC-170C、FC-430、FC4430(以上商品名由住友3M株式会社制造);FS0、FS0-100、FSN、FSN-100、FS-300(以上商品名由Dupont公司制造);FT-250、251(以上商品名由日本neos株式会社制造)。氟类表面活性剂既可以单独使用1种,也可以一起使用2种以上。

[0054] 作为硅类表面活性剂,没有特别的限定,例如可以例举出聚硅氧烷类化合物和聚醚改性有机硅氧烷。作为硅类表面活性剂的市售商品,没有特别的限定,具体地,可以例举出SAG503A(商品名,日信化学工业公司制造)、BYK-306、BYK-307、BYK-333、BYK-341、BYK-345、BYK-346、BYK-347、BYK-348、BYK-349(以上商品名由日本BYK Chemie公司制造)、KF-351A、KF-352A、KF-353、KF-354L、KF-355A、KF-615A、KF-945、KF-640、KF-642、KF-643、KF-6020、X-22-4515、KF-6011、KF-6012、KF-6015、KF-6017(以上商品名由信越化学公司制造)

等。硅类表面活性剂可以单独使用1种,也可以2种一起使用。

[0055] 优选的是,表面活性剂从上述表面活性剂中包含满足下述式(1)的非离子类表面活性剂。通过包含这样的非离子表面活性剂,具有打印稳定性和印刷物牢固性优异的倾向。

[0056] $0.15 \leq H - (Sp \times 0.25) \leq 3.75$ (1)

[0057] (式中,H表示非离子类表面活性剂的HLB值,Sp表示上述颜料的比表面积(m^2/g))。

[0058] 式(1)中的“ $H - (Sp \times 0.25)$ ”的下限值更优选的是0.55,还更优选的是1.35,另外,其上限值更优选的为2.95,还更优选的是2.75。

[0059] 非离子类表面活性剂的HLB值满足式(1),由此具有在打印稳定性和印刷物牢固性方面更加优异的倾向。另外,非离子类表面活性剂的HLB值通过格里芬法算出。

[0060] 具有满足式(1)的HLB值的非离子类表面活性剂既可以从例如上述的表面活性剂中选择,也可以从市售的非离子类表面活性剂中选择。

[0061] 表面活性剂的含有量相对于墨水组合物的总量(100质量%)优选为0.05质量%且以上2.5质量%以下,更优选为0.05质量%以上且1.5质量%以下。通过使表面活性剂的含有量在上述范围内,具有使打印稳定性和印刷物牢固性更加优异的倾向。

[0062] <树脂粒子>

[0063] 优选的是,本实施方式的墨水组合物还包括树脂粒子。树脂粒子伴随着墨水组合物的干燥,树脂粒子彼此之间和树脂粒子与着色成分之间彼此热粘接而将颜料固定在记录介质上,因此具有提高打印物的图像部分的定影性的作用,提高所得到的印刷物的图像牢固性。另外,能够在墨水组合物中以乳胶形态含有树脂粒子。

[0064] 在此,乳胶意指,使难以溶于或者不溶于墨水组合物的液介质的树脂成分成以微粒子状分散于墨水组合物的液介质的物质。

[0065] 在墨水组合物中以乳胶状态含有树脂粒子,由此易于将墨水组合物的粘度调整在喷墨记录方式下合适的范围内,并且,具有使墨水组合物的保存稳定性和喷出稳定性优异的倾向。

[0066] 本实施方式的树脂粒子既可以是导入有在水中稳定地分散所需的水溶性成分的自分散型的树脂粒子(自分散型树脂粒子),也可以是通过使用外部乳化剂成为水分散性的树脂粒子。从低粘度化和喷出稳定性优异的观点出发,树脂粒子优选为自分散型树脂粒子。

[0067] 作为树脂,可以列举出例如(甲基)丙烯酸类树脂、苯乙烯丙烯酸类树脂、芳类树脂、聚氨酯类树脂、聚烯烃类树脂、松香改性树脂、松烯类树脂、聚酯类树脂、聚酰胺类树脂、环氧类树脂、氯乙烯类树脂、氯乙烯-醋酸乙烯共聚物和乙烯-醋酸乙烯共聚物类树脂。这些树脂既可以单独使用1种,也可以一起使用2种以上。这些树脂既可以用作均聚合物,也可以用作共聚。通过选择该树脂粒子种类,能够调整树脂粒子的比表面积。

[0068] 在本实施方式中,作为树脂粒子,可以使用单粒子构造。另一方面,在本实施方式中,也可以使用具有由核部和包围核部的壳部构成的核-壳构造的树脂粒子。这里,本说明书中“核-壳构造”是意指,“组成不同的2种以上的聚合物在粒子中相分离存在的形态”。因此,不仅是壳部完全覆盖核部的形态,也可以是覆盖核部的一部分。另外,也可以形成壳部聚合物的一部分占据核粒子内部等。并且,也可以具有在核部和壳部的中间还具有1层以上组成不同的层的3层以上的多层构造。

[0069] 在本实施方式中使用的树脂粒子能够通过公知的乳化聚合得到。即,在存在聚合

触媒和乳化剂的水中通过乳化聚合能够得到不饱和乙烯单体(不饱和乙烯单体)。通过调节该聚合条件,能够调节通过该聚合获得的树脂粒子的聚合度,能够调节树脂粒子的比表面积。

[0070] 从墨水组合物的喷出稳定性的观点出发,在本实施方式中优选的树脂粒子的体积平均粒径(D50)在5nm~400nm的范围内,更优选的是在30nm~300nm的范围内,进一步更优选的是在50nm~200nm的范围内。

[0071] 在还含有树脂粒子的墨水组合物中,根据30℃下通过脉冲NMR进行的测定算出的树脂粒子的比表面积(以下,简称为“树脂粒子的比表面积”)优选为满足下述式(2)。

$$1.75 \leq Sr - (Sp \times 0.75) \leq 26.75 \quad (2)$$

[0073] (式中,Sr表示树脂粒子的比表面积(m^2/g),Sp表示上述的颜料的比表面积(m^2/g))。

[0074] 式(2)中的“ $Sr - (Sp \times 0.75)$ ”的下限值更加优选为7.75,进一步优选为11.75,另外,其上限值更加优选为21.75,进一步优选为16.75。

[0075] 通过使树脂粒子的比表面积在上述范围内,具有打印稳定性和印刷物牢固性更加优异的倾向。另外,树脂粒子的比表面积通过后述实施例的方法测定并算出。

[0076] 要得到满足式(2)的范围的树脂粒子,例如控制树脂乳胶的平均粒径、树脂粒子的种类和树脂粒子的树脂聚合度即可。

[0077] 在墨水组合物中,树脂粒子的含有量(固体分计算)相对于墨水组合物的总量(100质量%)优选为0.1质量%以上且20质量%以下,进一步优选为0.5质量%以上且10质量%以下,更进一步优选为1.0质量%以上且5.0质量%以下。通过使树脂粒子的含有量在上述范围内,具有使打印稳定性和印刷物牢固性更加优异的倾向。

[0078] <水>

[0079] 本实施方式的墨水组合物包含水。作为水,可以例举出例如离子交换水、超滤水、逆渗透水和蒸留水等纯水和超纯水那样的尽可能去除离子性杂质的水。另外,若使用通过紫外线照射或者过氧化氢的添加等灭菌的水,则在长期保存墨水组合物的情况下,能够防止霉菌、细菌发生。由此,具有进一步提高储藏稳定性的倾向。

[0080] <有机溶剂>

[0081] 本实施方式的墨水组合物还可以含有有机溶剂。有机溶剂为能够与水一起使用的有机溶剂即可,没有特别的限定。

[0082] 作为有机溶剂的种类,没有特别的限定,可以例举出例如环状氮化合物、非质子性极性溶剂、单醇、烷基多元醇和二醇醚。

[0083] 还含有有机溶剂的情况下有机溶剂的含有量相对于墨水组合物的总量(100质量%)优选为0.1质量%以上且40质量%以下,更加优选为0.5质量%以上且30质量%以下。

[0084] 作为其他成分,墨水组合物可以适当含有架桥剂、滑剂、软化剂、蜡、溶解助剂、粘度调整剂、pH调整剂、保湿剂、防氧化剂、防腐剂、防霉剂、腐食防止剂、用于捕捉影响分散的金属离子的螯合化剂等各种添加剂。

[0085] <记录方法>

[0086] 对使用本实施方式中的墨水组合物的记录方法进行说明。本实施方式的记录方法具有将本实施方式的墨水组合物附着在被记录介质的工序(涂敷工序)。

[0087] 在涂敷工序中,从打印机的喷墨头对记录介质涂敷喷墨墨水的墨滴(液滴)。此时,将墨滴在预定定时间歇地且以预定质量喷出,由此在记录介质附着墨滴,形成(记录)期望的图像、文字、图案、色彩等图案。

[0088] 由此,通过使用本实施方式的墨水组合物,即使在以更高速进行且要求更高耐久性的记录时,也能够获得不存在漏点、弯曲的更优异的画质、更优异的牢固性的打印物。

[0089] 实施例

[0090] 以下,通过实施例更具体地说明本发明。本发明不受以下实施例任何限定。

[0091] [墨水组合物用的材料]

[0092] 在下述的打印物的制作中使用的墨水组合物用的主要材料如下。

[0093] (颜料)

[0094] 颜料分散体A(根据30℃下通过脉冲NMR法进行的测定算出的颜料的比表面积:31.0m²/g,平均粒径:120nm)

[0095] 颜料分散体B(根据30℃下通过脉冲NMR法进行的测定算出的颜料的比表面积:15.0m²/g,平均粒径:123nm)

[0096] 颜料分散体C(根据30℃下通过脉冲NMR法进行的测定算出的颜料的比表面积:45.0m²/g,平均粒径:132nm)

[0097] 颜料分散体D(根据30℃下通过脉冲NMR法进行的测定算出的颜料的比表面积:10.0m²/g,平均粒径:130nm)

[0098] 颜料分散体E(根据30℃下通过脉冲NMR法进行的测定算出的颜料的比表面积:50.0m²/g,平均粒径:127nm)

[0099] 颜料分散体F(根据30℃下通过脉冲NMR法进行的测定算出的颜料的比表面积:5.0m²/g,平均粒径:131nm)

[0100] 颜料分散体G(根据30℃下通过脉冲NMR法进行的测定算出的颜料的比表面积:55.0m²/g,平均粒径:133nm)

[0101] (表面活性剂)

[0102] Newcol 1820(日本乳化剂公司制造的商品名,HLB值:15.3,聚氧乙烯硬脂基醚)

[0103] Newcol 1008(日本乳化剂公司制造的商品名,HLB值:14.6,聚氧乙烯2-乙基己醚)

[0104] Newcol 1006(日本乳化剂公司制造的商品名,HLB值:13.4,聚氧乙烯2-乙基己醚)

[0105] Newcol 1004(日本乳化剂公司制造的商品名,HLB值:11.5,聚氧乙烯2-乙基己醚)

[0106] Newcol 1807(日本乳化剂公司制造的商品名,HLB值:10.7,聚氧乙烯硬脂基醚)

[0107] Newcol 2303(日本乳化剂公司制造的商品名,HLB值:8.3,聚氧乙烯烷基醚)

[0108] Newcol 1204(日本乳化剂公司制造的商品名,HLB值:7.9,聚氧乙烯油基氧)

[0109] Newcol 2302(日本乳化剂公司制造的商品名,HLB值:6.3,聚氧乙烯烷基醚)

[0110] Olfine(Air Products公司制造的商品名,HLB值:9~10)

[0111] Surfynol 104PG50(日信化学工业公司制造的商品名,HLB值:4)

[0112] (树脂粒子)

[0113] 树脂粒子A(根据30℃下通过脉冲NMR法进行的测定算出的树脂粒子的比表面积:35.0m²/g,平均粒径:80nm)

[0114] 树脂粒子B(根据30℃下通过脉冲NMR法进行的测定算出的树脂粒子的比表面积:

31.0m²/g, 平均粒径: 78nm)

[0115] 树脂粒子C(根据30℃下通过脉冲NMR法进行的测定算出的树脂粒子的比表面积: 45.0m²/g, 平均粒径: 91nm)

[0116] 树脂粒子D(根据30℃下通过脉冲NMR法进行的测定算出的树脂粒子的比表面积: 25.0m²/g, 平均粒径: 88nm)

[0117] 树脂粒子E(根据30℃下通过脉冲NMR法进行的测定算出的树脂粒子的比表面积: 50.0m²/g, 平均粒径: 84nm)

[0118] 树脂粒子F(根据30℃下通过脉冲NMR法进行的测定算出的树脂粒子的比表面积: 20.0m²/g, 平均粒径: 81nm)

[0119] 树脂粒子G(根据30℃下通过脉冲NMR法进行的测定算出的树脂粒子的比表面积: 55.0m²/g, 平均粒径: 79nm)

[0120] (水)

[0121] 纯水

[0122] (颜料分散体)

[0123] [颜料分散体的调制] 颜料分散体A~H

[0124] 将市售的碳黑即S170 (Degussa公司制造商品名) 20g与水500g混合, 通过家庭用搅拌器分散5分钟。将得到的液体放入带有搅拌装置的3L容量的玻璃容器, 通过搅拌器搅拌的同时以500mL/分将含有臭氧浓度8质量%的臭氧的气体导入。此时, 臭氧发生器使用迪诺拉永久电极公司(日文名称: ペルメレック電極社) 制造的电解产生型臭氧发生器来产生臭氧。另外, 通过将导入时间调整在1分钟~1小时之间进行调整, 能够进行期望的表面改质。将得到的分散原液通过玻璃纤维滤纸GA-100(商品名, 日本Advantec东洋公司制造) 过滤, 进而添加0.1N的氢氧化钾溶液并调整为pH9的同时进行浓缩, 直到固体分浓度为20质量%为止, 从而得到自分散型颜料分散体A。另外, 以除将含臭氧气体的浓度和导入时间调整为期望量以外相同的方式, 获得自分散型颜料分散体B~H。此外, 上述平均粒径表示对各颜料分散液的粒径分布使用麦奇克MT3100II(麦奇克拜尔有限公司制造的商品名) 测定的体积平均粒径(D50)。

[0125] (颜料的比表面积)

[0126] 对于如上得到的各颜料分散体, 基于以下的测定条件并使用通过脉冲NMR得到的测定值和下述计算式计算出各颜料分散液中的颜料的比表面积[m²/g]。

[0127] (测定条件)

[0128] 脉冲NMR:Xigo nanotools公司制造Acorn Drop

[0129] 测定温度: 30℃

[0130] 测定试样: 0.5mL

[0131] 测定试样A1: 各颜料分散体

[0132] 测定试样A2: 测定试样A1的离心分离(415,000G×60分钟、25℃)后的上清液

[0133] $Sp = \{ [(Rav/Rb) - 1] \times Rb \} / (0.0016 \times \psi_p)$

[0134] (式中、Sp表示颜料分散体中的颜料的比表面积(m²/g), Rav表示使用测定试样A1得到的脉冲NMR的测定值的倒数, Rb表示使用测定试样A2而得到的脉冲NMR的测定值的倒数, ψ_p 通过下式计算出。)

[0135] $\psi_p = (Sc/Sd) / [(1-Sc)/Td]$

[0136] (式中, Sc表示测定试样A1的颜料固体分浓度(质量%), Sd表示测定试样A1的颜料的密度,Td表示测定试样A2的上清液的密度。)

[0137] 另外, Sc: 颜料固体分浓度, Sd: 颜料的密度(碳黑为约1.7), Td: 上清液的密度(水的情况为1.0)根据全部的颜料分散体的组成计算出。

[0138] (树脂粒子的调制)树脂粒子A~J

[0139] 在具备搅拌器、回流冷凝器、滴下装置和温度计的反应容器中装入离子交换水900g和月桂醇硫酸钠1g,在搅拌下进行氮置换的同时升温到70℃。将内温保持在70℃,添加过硫酸钾4g作为聚合开始剂,溶解后,将预先在离子交换水450g、月桂醇硫酸钠3g中搅拌下加入丙烯酰胺20g、苯乙烯365g、丙烯酸丁酯545g和甲基丙烯酸30g制作而成的乳化物向反应溶液内经4小时连续滴下。滴下结束后进行3小时的熟成。将得到的样品冷却到常温后,添加离子交换水和氢氧化钠水溶液调整为固体分40质量%、pH8,得到乳胶形态的树脂粒子A。另外,以除将月桂醇硫酸钠、丙烯酰胺、苯乙烯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸的导入量变更为期望量以外都相同的方式,获得乳胶形态的树脂粒子B~J。此外,平均粒径表示将各树脂粒子的粒径分布通过麦奇克MT3100II(麦奇克拜尔有限公司制造的商品名)进行测定的体积平均粒径(D50)。

[0140] (树脂粒子的比表面积)

[0141] 对于如上得到的各树脂粒子,基于以下的测定条件并使用通过脉冲NMR得到的测定值和下述计算式计算出各树脂粒子的比表面积[m²/g]。

[0142] (测定条件)

[0143] 脉冲NMR:Xigo Nanotools公司制造Acorn Drop

[0144] 测定温度:30℃

[0145] 测定试样:0.5mL(作为固体分40质量%的乳胶形态)

[0146] 测定试样B1:乳胶形态的各树脂粒子

[0147] 测定试样B2:测定试样B1的离心分离(415,000G×60分钟,25℃)后的上清液

[0148] $Sr = \{[(Rav/Rb) - 1] \times Rb\} / (0.0016 \times \psi_p)$

[0149] (式中、Sr表示树脂乳胶中的树脂粒子的比表面积(m²/g)、Rav表示使用测定试样B1而得到的脉冲NMR的测定值的倒数,Rb表示使用测定试样B2而得到的脉冲NMR的测定值的倒数,ψp是通过下式计算出。)

[0150] $\psi_p = (Sc/Sd) / [(1-Sc)/Td]$

[0151] (式中、Sc表示测定试样B1的树脂粒子固体分浓度(质量%), Sd表示测定试样B1的树脂粒子密度,Td表示测定试样B2的上清液的密度。)

[0152] 另外, Sc: 树脂固体分浓度, Sd: 颜料的密度(树脂为约0.9), Td: 上清液的密度(水的情况为1.0)全部根据墨水组合物的组成计算出。

[0153] [墨水组合物的调制]

[0154] 将各材料以下述的表1和表2所示的组成进行混合并充分搅拌,得到墨水组合物。此外,在下述的表1和表2中,各材料的数值的单位为质量%, 数值为固体分浓度, 合计为100.0质量%。

表 1

| | 实施例 | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 颜料分散体 A | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | - | - | - | - |
| 颜料分散体 B | - | - | - | - | - | - | - | - | 6.0 | - | - | - |
| 颜料分散体 C | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 6.0 | 6.0 | 6.0 |
| 颜料分散体 D | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 颜料分散体 E | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 颜料分散体 F | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 颜料分散体 G | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Newco11820 (HLB:15.3) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Newco11008 (HLB:14.6) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Newco11006 (HLB:13.4) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Newco11004 (HLB:11.5) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Newco11807 (HLB:10.7) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ol fine PD002W (HLB:9-10) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | - | - | - | - |
| Newco12303 (HLB:8.3) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Newco11204 (HLB:7.9) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Newco12302 (HLB:6.3) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| surfynol104PG50 (HLB:4) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 树脂粒子 A | 2.0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 树脂粒子 B | - | 2.0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 树脂粒子 C | - | - | 2.0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 树脂粒子 D | - | - | - | 2.0 | - | - | - | - | 2.0 | - | - | - |
| 树脂粒子 E | - | - | - | - | 2.0 | - | - | - | - | 2.0 | - | - |
| 树脂粒子 F | - | - | - | - | - | 2.0 | - | - | - | - | - | - |
| 树脂粒子 G | - | - | - | - | - | - | 2.0 | - | - | - | - | - |
| 甘油 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| 三乙二醇单丁醚 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 |
| 三乙醇胺 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 纯水 | 余量 |
| Sp (颜料的比表面积(m ² /g)) | 31.0 | 31.0 | 31.0 | 31.0 | 31.0 | 31.0 | 31.0 | 31.0 | 31.0 | 31.0 | 31.0 | 31.0 |
| H (非离子类界面活性剂的 HLB 值) | 9~10 | 9~10 | 9~10 | 9~10 | 9~10 | 9~10 | 9~10 | 9~10 | 9~10 | 9~10 | 9~10 | 9~10 |
| H-(Sp×0.25) | 1.25~ | 1.25~ | 1.25~ | 1.25~ | 1.25~ | 1.25~ | 1.25~ | 1.25~ | 1.25~ | 1.25~ | 1.25~ | 1.25~ |
| Sr (树脂粒子的比表面积(m ² /g)) | 35.0 | 31.0 | 45.0 | 25.0 | 50.0 | 20.0 | 55.0 | - | 25.0 | 50.0 | - | 35.0 |
| Sr-(Sp×0.75) | 11.75 | 7.75 | 21.75 | 1.75 | 26.75 | -3.25 | 31.75 | - | 13.75 | 16.25 | - | 1.25 |
| 打印稳定性 | A | B | C | D | D | A | A | A | B | B | B | D |
| 印刷物牢固性 | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A |

表 2

| | 实施例 | | | | | | | | 比较例 | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 1 | 2 |
| 颜料分散体 A | | | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 |
| 颜料分散体 B | | | | | | | | | | | | |
| 颜料分散体 C | | | | | | | | | | | | |
| 颜料分散体 D | 6.0 | | | | | | | | | | | |
| 颜料分散体 E | | 6.0 | | | | | | | | | | |
| 颜料分散体 F | | | | | | | | | | | | |
| 颜料分散体 G | | | | | | | | | | | | |
| Newco11820 (HLB:15.3) | | | | | | | | | | | | |
| Newco11008 (HLB:14.6) | | 0.5 | | | | | | | | | | |
| Newco11006 (HLB:13.4) | | | | | | | | | | | | |
| Newco11004 (HLB:11.5) | | | | | | | | | | | | |
| Newco11807 (HLB:10.7) | | 0.5 | | 0.5 | 0.5 | | | | | | | |
| olfine PD002W (HLB:9~10) | | | | | | 0.5 | | | | | | |
| Newco12303 (HLB:8.3) | | | | | | | | | | | | |
| Newco11204 (HLB:7.9) | | | | | | | 0.5 | | | | | |
| Newco12302 (HLB:6.3) | | | | | | | | | | | | |
| surfynol 104PG50 (HLB:4) | 0.5 | | | | | | | | 0.5 | | | |
| 树脂粒子 A | | 2.0 | | 2.0 | | | | 2.0 | 2.0 | 2.0 | | |
| 树脂粒子 B | | | | | | | | | | | | |
| 树脂粒子 C | | | | | | | | | | | | |
| 树脂粒子 D | | | | | | | | | | | | |
| 树脂粒子 E | | 2.0 | | | | | | | | | | |
| 树脂粒子 F | | | | | | | | | | | | |
| 树脂粒子 G | | | | | | | | | | | | |
| 甘油 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| 三乙二醇单丁醚 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 | 8.0 |
| 三乙二醇 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 纯水 | 余量 | 余量 | 余量 | 余量 | 余量 | 余量 | 余量 | 余量 | 余量 | 余量 | 余量 | 余量 |
| Sp (颜料的比表面积(m^2/g)) | 10.0 | 50.0 | 31.0 | 31.0 | 31.0 | 31.0 | 31.0 | 31.0 | 31.0 | 31.0 | 5.0 | 55.0 |
| H (非离子表面活性剂的HLB值) | 4.0 | 14.6 | 8.3 | 10.7 | 10.7 | 7.9 | 11.5 | 4.0 | 14.6 | 4.0 | 15.3 | |
| H-(Sp×0.25) | 1.50 | 2.10 | 0.55 | 2.95 | 2.95 | 0.15 | 3.75 | -3.75 | 6.85 | 2.75 | 1.55 | |
| Sr (树脂粒子的比表面积(m^2/g)) | 20.0 | 50.0 | 35.0 | 35.0 | - | 55.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 20.0 | 55.0 |
| Si-(Sp×0.75) | 12.50 | 12.50 | 11.75 | 11.75 | - | 31.75 | 11.75 | 11.75 | 11.75 | 11.75 | 12.25 | 12.75 |
| 打印稳定性 | C | C | B | B | D | C | C | D | D | E | E | |
| 印刷牢固性 | A | A | A | A | B | A | A | A | A | A | A | |

[0156]

[0157] (打印稳定性)

[0158] 将上述调制的各墨水组合物充填到喷墨打印机(精工爱普生株式会社制造,产品名“PX-M7050”)的墨盒,在常温和常压下以100%Duty的条件在A4普通纸上印刷,以每印刷10张进行1次喷嘴检测的方式进行印刷,利用下述评价标准评价打印稳定性。在表1和表2示出结果。

[0159] (评价标准)

[0160] A: 在500张的印刷后也没能确认到印刷折痕的发生。

[0161] B: 在200张的印刷后也没能确认到印刷折痕的发生,在210~500张的印刷后能够

确认印刷折痕的发生。

[0162] C: 在100张的印刷后也没能确认到印刷折痕的发生,在110~200张的印刷后能够确认印刷折痕的发生。

[0163] D: 在50张的印刷后也没能确认到印刷折痕的发生,在60~100张的印刷后能够确认印刷折痕的发生。

[0164] E: 在50张的印刷后能够确认印刷折痕的发生。

[0165] (印刷物牢固性)

[0166] 将上述调制的各墨水组合物充填到喷墨打印机(精工爱普生株式会社制造,产品名“PX-M7050”)的墨盒,在常温和常压下将ISO/IEC 24734指定的印刷数据印刷在Xerox-P纸,通过线标记(斑马(ZEBRA)公司制荧光笔“OPTEX CARE”)标记印刷部,利用下述评价标准评价印刷物牢固性。结果在表1和表2示出。

[0167] (评价标准)

[0168] A: 通过线标记对印刷部进行2次标记没能确认到洇。

[0169] B: 通过线标记对印刷部进行1此标记没能确认到洇,进行2次标记能够确认到洇。