



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112996868 A

(43) 申请公布日 2021.06.18

(21) 申请号 201980073613.9

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

(22) 申请日 2019.10.31

代理人 周欣

(30) 优先权数据

2018-225803 2018.11.30 JP

(51) Int.Cl.

G09D 11/30 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.05.08

B41J 2/01 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/042710 2019.10.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/110585 JA 2020.06.04

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 本乡悠史 筱原龙儿 山本宏

河合将晴 沟江大我

权利要求书1页 说明书31页

(54) 发明名称

喷墨油墨组合物及图像记录方法

(57) 摘要

本发明提供一种可兼顾记录于非渗透性基材上的图像的耐磨性及从喷墨头的喷嘴面的喷墨油墨组合物的去除性的喷墨油墨组合物及其应用。喷墨油墨组合物含有：水(A)；树脂(B)；及有机溶剂(C)，沸点为250℃以下且满足下述式(C1)，并包含氮原子，所述有机溶剂(C)相对于树脂(B)中的主要树脂的含有质量比为0.01以上且小于2.0。式(C1)中， SP_B 表示树脂(B)中的主要树脂的以 $MPa^{1/2}$ 单位计的SP值， SP_C 表示所述有机溶剂(C)的以 $MPa^{1/2}$ 单位计的SP值， $|SP_C - SP_B|$ 表示 SP_C 与 SP_B 之差的绝对值。 $|SP_C - SP_B| \leq 10.0$ ……式(C1)。

1. 一种喷墨油墨组合物,其用于将图像记录于非渗透性基材上,所述喷墨油墨组合物含有:

水 (A);

树脂 (B); 及

有机溶剂 (C), 沸点为250°C以下且满足下述式 (C1), 并包含氮原子,

所述有机溶剂 (C) 相对于所述树脂 (B) 中的主要树脂的含有质量比为0.01以上且小于2.0,

$$|SP_C - SP_B| \leq 10.0 \dots \dots \text{式 (C1)}$$

式 (C1) 中, SP_B 表示树脂 (B) 中的主要树脂的以 $\text{MPa}^{1/2}$ 单位计的SP值, SP_C 表示所述有机溶剂 (C) 的以 $\text{MPa}^{1/2}$ 单位计的SP值, $|SP_C - SP_B|$ 表示 SP_C 与 SP_B 之差的绝对值。

2. 根据权利要求1所述的喷墨油墨组合物, 其中,

所述有机溶剂 (C) 的沸点为200°C以下。

3. 根据权利要求1或2所述的喷墨油墨组合物, 其中,

所述有机溶剂 (C) 相对于所述树脂 (B) 中的主要树脂的含有质量比为0.01以上且1.0以下。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的喷墨油墨组合物, 其中,

所述 $|SP_C - SP_B|$ 为5.0以下。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的喷墨油墨组合物, 其中,

所述有机溶剂 (C) 进一步包含羟基。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的喷墨油墨组合物, 其中,

所述树脂 (B) 包含树脂粒子。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的喷墨油墨组合物, 其中, 进一步含有满足下述式 (D1) 且不包含氮原子的有机溶剂 (D),

$$|SP_D - SP_{CM}| \leq 5.0 \dots \dots \text{式 (D1)}$$

式 (D1) 中, SP_{CM} 表示所述有机溶剂 (C) 中的主要有机溶剂的以 $\text{MPa}^{1/2}$ 单位计的SP值, SP_D 表示所述有机溶剂 (D) 的以 $\text{MPa}^{1/2}$ 单位计的SP值, $|SP_D - SP_{CM}|$ 表示 SP_D 与 SP_{CM} 之差的绝对值。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的喷墨油墨组合物, 其中, 进一步含有着色剂。

9. 一种图像记录方法, 其包括:

通过从喷墨头喷出权利要求1至8中任一项所述的喷墨油墨组合物而在非渗透性基材上赋予所述喷墨油墨组合物来记录图像的工序; 及

去除附着在所述喷墨头中的所述喷墨油墨组合物的喷出面上的所述喷墨油墨组合物的工序。

喷墨油墨组合物及图像记录方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种喷墨油墨组合物及图像记录方法。

背景技术

[0002] 一直以来,对用于记录图像的油墨进行了各种研究。

[0003] 例如,专利文献1中,作为能够形成喷头内的抗堵塞性优异且耐磨性优异的图像的水性喷墨油墨组合物,公开有包含树脂、相对于树脂的SP值之差在3以内的含氮溶剂及水,相对于树脂1质量份,上述含氮溶剂的含量为2~9质量份,标准沸点在280℃以上的有机溶剂的含量为3质量%以下的水性喷墨油墨组合物。

[0004] 以往技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2017-186472号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的技术课题

[0008] 然而,有时对通过喷墨油墨进行记录的图像要求进一步提高耐磨性。

[0009] 通过本发明人等的研究判断出:当将喷墨油墨的组成设为用于提高记录于非渗透性基材上的图像的耐磨性的组成时,有时去除附着在喷墨头的喷嘴面(即,喷墨油墨被喷出的一侧的表面)的喷墨油墨时的去除性降低。认为其原因为如下:由于记录于非渗透性基材上的图像的强度增加而提高耐磨性,相反地喷墨油墨牢固地粘着在喷墨头的喷嘴面而变得不易去除。

[0010] 另一方面,还判断出如下:当将喷墨油墨的组成设为用于提高从喷嘴面的去除性的组成时,变得容易从喷嘴面去除喷墨油墨,相反地有时记录于非渗透性基材上的图像的强度不足而耐磨性不足。

[0011] 从而,有时要求兼顾形成于非渗透性基材上的图像的耐磨性及从喷墨头的喷嘴面的喷墨油墨的去除性。

[0012] 本发明是鉴于上述情况而完成的。

[0013] 本发明的一方式的课题在于提供一种兼顾记录于非渗透性基材上的图像的耐磨性及从喷墨头的喷嘴面的喷墨油墨组合物的去除性的喷墨油墨组合物及图像记录方法。

[0014] 用于解决技术课题的手段

[0015] 用于解决课题的具体方法包括以下方式。

[0016] <1>一种喷墨油墨组合物,其用于将图像记录于非渗透性基材上,所述喷墨油墨组合物含有:

[0017] 水(A);

[0018] 树脂(B);及

[0019] 有机溶剂(C),沸点为250℃以下且包含氮原子,并满足下述式(C1),

- [0020] 有机溶剂(C)相对于树脂(B)中的主要树脂的含有质量比为0.01以上且小于2.0,
- [0021] $|SP_C - SP_B| \leq 10.0$ ……式(C1)
- [0022] 式(C1)中, SP_B 表示树脂(B)中的主要树脂的以 $MPa^{1/2}$ 单位计的SP值, SP_C 表示有机溶剂(C)的以 $MPa^{1/2}$ 单位计的SP值, $|SP_C - SP_B|$ 表示 SP_C 与 SP_B 之差的绝对值。
- [0023] <2>根据<1>所述的喷墨油墨组合物,其中,
- [0024] 有机溶剂(C)的沸点为200℃以下。
- [0025] <3>根据<1>或<2>所述的喷墨油墨组合物,其中,
- [0026] 有机溶剂(C)相对于树脂(B)中的主要树脂的含有质量比为0.01以上且1.0以下。
- [0027] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的喷墨油墨组合物,其中,
- [0028] $|SP_C - SP_B|$ 为5.0以下。
- [0029] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的喷墨油墨组合物,其中,
- [0030] 有机溶剂(C)进一步包含羟基。
- [0031] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的喷墨油墨组合物,其中,
- [0032] 树脂(B)包含树脂粒子。
- [0033] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的喷墨油墨组合物,其进一步含有不包含氮原子且满足下述式(D1)的有机溶剂(D),
- [0034] $|SP_D - SP_{CM}| \leq 5.0$ ……式(D1)
- [0035] 式(D1)中, SP_{CM} 表示有机溶剂(C)中的主要有机溶剂的以 $MPa^{1/2}$ 单位计的SP值, SP_D 表示有机溶剂(D)的以 $MPa^{1/2}$ 单位计的SP值, $|SP_D - SP_{CM}|$ 表示 SP_D 与 SP_{CM} 之差的绝对值。
- [0036] <8>根据<1>至<7>中任一项所述的喷墨油墨组合物,其进一步含有着色剂。
- [0037] <9>一种图像记录方法,其包括:
- [0038] 通过从喷墨头喷出<1>至<8>中任一项所述的喷墨油墨组合物而在非渗透性基材上赋予喷墨油墨组合物来记录图像的工序;及
- [0039] 去除附着在喷墨头中的喷墨油墨组合物的喷出面上的喷墨油墨组合物的工序。
- [0040] 发明效果
- [0041] 根据本发明的一方式,提供一种兼顾记录于非渗透性基材上的图像的耐磨性及从喷墨头的喷嘴面的喷墨油墨组合物的去除性的喷墨油墨组合物及图像记录方法。

具体实施方式

- [0042] 在本发明中,使用“~”表示的数值范围是指将记载于“~”前后的数值作为下限值及上限值而包含的范围。
- [0043] 在本发明中,关于组合物中的各成分的量,当组合物中存在多种对应于各成分的物质时,只要没有特别指定,则指存在于组合物中的上述多种物质的总计量。
- [0044] 在本发明中阶段性地记载的数值范围中,以某一数值范围记载的上限值或下限值可以替换为其他阶段性地记载的数值范围的上限值或下限值,并且,可以替换为实施例中所示的值。
- [0045] 在本发明中,“工序”一词不仅包含独立的工序,即使在无法与其他工序明确地区分的情况下,只要可实现工序的预期目的,则也包含于本术语中。
- [0046] 在本发明中,优选方式的组合为更优选的方式。

[0047] 在本发明中，“图像”是指使用喷墨油墨组合物而形成的整个膜，“图像的记录”及“图像记录”分别是指膜的形成及膜形成。从而，本发明中的“图像”并不限于具有颜色的膜，例如，可以是透明的膜。在此，关于膜，透明是指波长400nm~700nm的可见光的透射率为80%以上(优选为90%以上)。

[0048] 并且，本发明中的“图像”的概念还包括实心图像(solid image)。

[0049] (喷墨油墨组合物)

[0050] 本发明的喷墨油墨组合物(以下，还简称为“油墨”)用于在非渗透性基材上记录图像，该喷墨油墨组合物含有：水(A)；树脂(B)；及有机溶剂(C)，沸点为250℃以下且包含氮原子并满足下述式(C1)，有机溶剂(C)相对于树脂(B)中的主要树脂的含有质量比为0.01以上且小于2.0。

[0051] $|SP_C - SP_B| \leq 10.0 \dots \dots$ 式(C1)

[0052] 式(C1)中， SP_B 表示树脂(B)中的主要树脂的以 $MPa^{1/2}$ 单位计的SP值， SP_C 表示有机溶剂(C)的以 $MPa^{1/2}$ 单位计的SP值， $|SP_C - SP_B|$ 表示 SP_C 与 SP_B 之差的绝对值。

[0053] 在本发明中，简称为“SP值的术语是指以 $MPa^{1/2}$ 单位计的SP值。

[0054] 本发明中的SP(Solubility Parameter:溶解度参数)值通过OKITSU方法(Toshinao Okitsu著“日本密合学会杂志”29(5)(1993))来计算。

[0055] 具体而言，SP值通过下述式计算。另外， ΔF 为文献记载的值。

[0056] $SP \text{ 值 } (\delta) = \sum \Delta F (\text{Molar Attraction Constants}) / V$ (摩尔容积)

[0057] 并且，在本发明中，“树脂(B)中的主要树脂”是指油墨中所含有的所有树脂中相对于整体油墨的含有质量最大的树脂。

[0058] 树脂(B)中的主要树脂并不限于1种，可以为2种以上。例如，树脂(B)由树脂X、树脂Y及树脂Z构成，且树脂X及树脂Y的含有质量相等，当这些树脂X及树脂Y各自的含有质量大于树脂Z的含有质量时，树脂(B)中的主要树脂为树脂X及树脂Y这2种。树脂(B)中的主要树脂为2种以上时，有机溶剂(C)为相对于所有主要树脂满足式(C1)，沸点在250℃以下且包含氮原子的有机溶剂。

[0059] 主要树脂的 SP_B 通过根据主要树脂中的含有质量将构成主要树脂的各构成单元的SP值加重平均来求出。

[0060] 更详细而言，主要树脂的SP值(即， SP_B)为在下述数式1，通过在 S_i 代入主要树脂中的i项(i表示1以上的整数)的构成单元的SP值，在 W_i 代入上述i项的构成单元的主要树脂中的含有质量，而以X来求出的值。

[0061] [数式1]

$$X = \frac{\sum S_i W_i}{\sum W_i} \quad (\text{数式1})$$

[0063] 作为构成单元的SP值，采用用于形成其构成单元的化合物的SP值。

[0064] 例如，通过下述式求出以SP值 $15MPa^{1/2}$ 的化合物A(10质量%)、SP值 $18MPa^{1/2}$ 的化合物B(20质量%)及SP值 $20MPa^{1/2}$ 的化合物C(70质量%)为原料形成的树脂a的SP值。

[0065] 树脂a的SP值($MPa^{1/2}$)

$$[0066] = (15\text{MPa}^{1/2} \times 10 + 18\text{MPa}^{1/2} \times 20 + 20\text{MPa}^{1/2} \times 70) / (10 + 20 + 70)$$

$$[0067] = 19.1\text{MPa}^{1/2}$$

[0068] 主要树脂中的构成单元的鉴定通过热分析气相色谱分析进行。

[0069] 主要树脂中的构成单元的含有质量的分析通过核磁共振 (NMR;nuclear magnetic resonance) 进行。

[0070] 并且,在本发明中,有机溶剂 (C) 相对于树脂 (B) 中的主要树脂的含有质量比是指油墨中的有机溶剂 (C) 的含有质量除以油墨中的树脂 (B) 中的主要树脂的含有质量而得的值(即,比率(油墨中的有机溶剂 (C) 的含有质量/油墨中的树脂 (B) 中的主要树脂的含有质量))。

[0071] 以下,有时将有机溶剂 (C) 相对于树脂 (B) 中的主要树脂的含有质量比称为“含有质量比(有机溶剂 (C) /树脂 (B) 中的主要树脂)”。

[0072] 根据本发明的油墨,记录于非渗透性基材上的图像的耐磨性及附着在喷墨头的喷嘴面(即,油墨被喷出的面)的油墨的去除性得到兼顾。

[0073] 如下推测产生这种效果的原因。但是,本发明的油墨并不受以下原因的限定。

[0074] 认为图像的耐磨性的效果归因于如下:

[0075] 油墨含有树脂 (B); 及

[0076] 树脂 (B) 中的主要树脂的SP值(即, SP_B) 与有机溶剂 (C) 的SP值(即, SP_C) 之差的绝对值(即, $|SP_C - SP_B|$) 为10.0以下,及含有质量比(有机溶剂 (C) /树脂 (B) 中的主要树脂)为0.01以上且小于2.0。

[0077] 详细而言,认为油墨含有树脂 (B) 从而赋予到非渗透性基材上的油墨变得容易制膜。在这种前提下,认为通过 $|SP_C - SP_B|$ 为10.0以下,以及含有质量比(有机溶剂 (C) /树脂 (B) 中的主要树脂)为0.01以上,非渗透性基材上的油墨的制膜性得到进一步提高,由此,在非渗透性基材上可形成牢固的膜(即,耐磨性优异的图像)。

[0078] 此外,认为通过含有质量比(有机溶剂 (C) /树脂 (B) 中的主要树脂)小于2.0,非渗透性基材上的油墨中的有机溶剂 (C) 的残存得到抑制,由此,由有机溶剂 (C) 的残存引起的图像的耐磨性的降低得到抑制。若进行补充,包含氮原子的有机溶剂 (C) 具有保湿作用。认为通过将具有保湿作用的有机溶剂 (C) 的量限制在一定程度(具体而言,将含有质量比(有机溶剂 (C) /树脂 (B) 中的主要树脂)设为小于2.0),从而非渗透性基材上的油墨中的有机溶剂 (C) 的残存得到抑制。

[0079] 并且,认为有机溶剂 (C) 的沸点为250℃以下也有助于图像的耐磨性的效果。

[0080] 即,认为通过有机溶剂 (C) 的沸点为250℃以下,提高记录于非渗透性基材上的图像的干燥性,进而由图像的干燥不充分(具体而言,图像中的有机溶剂 (C) 的残存)引起的图像的耐磨性的降低得到抑制。

[0081] 并且,认为从喷墨头的喷嘴面的喷墨油墨的去除性的效果归因于如下:

[0082] 有机溶剂 (C) 包含氮原子; 及

[0083] 含有质量比(有机溶剂 (C) /树脂 (B) 中的主要树脂)为0.01以上且小于2.0。

[0084] 详细而言,由于有机溶剂 (C) 在分子中包含氮原子,因此具有保湿作用。在这种前提下,认为通过含有质量比(有机溶剂 (C) /树脂 (B) 中的主要树脂)为0.01以上,从喷嘴面的喷墨油墨的去除性得到提高。

[0085] 此外,认为通过含有质量比(有机溶剂(C)/树脂(B)中的主要树脂)小于2.0,可抑制油墨的制膜性过度。由此,认为喷嘴面中的油墨的粘着得到抑制,并且由这种油墨的粘着引起的去除性的降低得到抑制。

[0086] 简而言之,认为在本发明的油墨中,因图像的耐磨性的提高,而油墨的制膜性被提高到一定程度,另一方面因提高了从喷嘴面的油墨的去除性,而抑制了油墨的制膜性过度。即,认为本发明的油墨具有不过高且不过低的适度的制膜性。由此,认为记录于非渗透性基材上的图像的耐磨性及附着在喷墨头的喷嘴面(即,油墨被喷出的面)的油墨的去除性得到兼顾。

[0087] 在本发明中,作为从喷墨头的喷嘴面去除油墨的方法,可以举出使用液体进行去除的方法、通过布、纸、刮水片(wiper blade)等进行去除的方法、将这些组合的方法等。

[0088] 在利用任意方法去除油墨时,也发挥提高上述油墨的去除性的效果。

[0089] 关于从喷墨头的喷嘴面去除油墨的方法的优选方式进行后述。

[0090] 以下,对本发明的油墨中能够含有的各成分进行说明。

[0091] <水(A)>

[0092] 本发明的油墨含有水(A)。

[0093] 即,本发明的油墨为所谓的水性油墨。

[0094] 相对于油墨的总量,水(A)的含量优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上。

[0095] 水(A)的含量的上限根据其他成分的含量适当确定。作为水(A)的含量的上限,例如,可以举出90质量%、80质量%等。

[0096] <树脂(B)>

[0097] 本发明的油墨含有树脂(B)。

[0098] 其中,树脂(B)是指油墨中所含有的树脂成分整体。

[0099] 树脂(B)的种类并无特别限制。

[0100] 作为树脂(B),可以举出丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚氨树脂、烯炔树脂等。

[0101] 在本发明中,丙烯酸树脂是指包括选自包含丙烯酸、丙烯酸的衍生物(例如丙烯酸酯等)、甲基丙烯酸及甲基丙烯酸的衍生物(例如甲基丙烯酸酯等)的组中的至少一种的原料单体的聚合物(均聚物或共聚物)。

[0102] 并且,在本发明中,聚酯树脂是指在主链上包含酯键的高分子化合物。作为聚酯树脂,可以举出多元羧酸(例如二羧酸)与多元醇(例如二醇)的缩聚物。

[0103] 并且,在本发明中,聚氨酯树脂是指在主链上包含聚氨酯键的高分子化合物。

[0104] 并且,在本发明中,烯炔树脂是指包含烯炔的原料单体的聚合物(均聚物或共聚物)。作为烯炔树脂,1种烯炔的聚合物、2种以上烯炔的共聚物、1种以上烯炔与1种以上其他单体的共聚物等。作为烯炔,可以举出碳原子数2~30的 α -烯炔。

[0105] 作为树脂(B)的重均分子量(Mw),优选为3000~500000,更优选为3000~200000,进一步优选为3000~100000,进一步优选为5000~80000,进一步优选为8000~60000。

[0106] 作为丙烯酸树脂的重均分子量(Mw),优选为3000~100000,更优选为5000~80000,进一步优选为8000~60000。

[0107] 作为聚酯树脂的重均分子量(Mw),优选为3000~200000,更优选为4000~150000,进一步优选为5000~100000。

[0108] 作为聚氨酯树脂的重均分子量(Mw),优选为3000~500000,更优选为4000~300000,进一步优选为5000~200000。

[0109] 作为烯烃树脂的重均分子量(Mw),优选为3000~100000,更优选为3000~50000,进一步优选为7000~20000。

[0110] 在本发明中,除非另有说明,重均分子量(Mw)是指通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定的值。

[0111] 在基于凝胶渗透色谱(GPC)的测定中,使用HLC(注册商标)-8020GPC(Tosoh Corporation)作为测定装置,使用3根TSKgel(注册商标)Super Multipore HZ-H(4.6mmID×15cm,Tosoh Corporation)作为柱,并使用THF(四氢呋喃)作为洗脱液。并且,作为测定条件,将试样浓度设为0.45质量%,将流速设为0.35ml/min,将样品注入量设为10 μ l,并将测定温度设为40 $^{\circ}$ C,并且使用RT检测器来进行。

[0112] 校准曲线由Tosoh Corporation的“标准试样TSK标准,聚苯乙烯”：“F-40”、“F-20”、“F-4”、“F-1”、“A-5000”、“A-2500”、“A-1000”及“正丙苯”这8个样品来制作。

[0113] 作为树脂(B)的具体方式,可以举出作为由树脂构成的粒子的树脂粒子及用于覆盖颜料的至少一部分并使颜料分散的颜料分散树脂等。

[0114] 树脂(B)优选包含至少一种树脂粒子。

[0115] 当树脂(B)包含树脂粒子时,从喷嘴面的油墨的去除性得到进一步提高。认为其原因为如下:由于当树脂(B)包含树脂粒子时,由喷嘴面中的油墨的制膜性过度引起的油墨的粘着得到抑制。

[0116] 当树脂(B)包含树脂粒子时,树脂(B)可以包含至少一种颜料分散树脂。

[0117] 当树脂(B)包含树脂粒子时,树脂(B)中所占的树脂粒子的比例优选为超过50质量%,更优选为60质量%以上,进一步优选为80质量%以上。

[0118] 树脂粒子中所包含的树脂可以仅为1中,也可以为2种以上。

[0119] 树脂(B)中能够包含的树脂粒子优选包含树脂(B)中的主要树脂(即,树脂(B)中,含有质量最大的树脂)。

[0120] 树脂粒子中所包含的树脂优选为不溶水性树脂。

[0121] 在本发明中,不溶水性的树脂中的“不溶水性”是指相对于25 $^{\circ}$ C的100g水的溶解量小于1.0g(更优选为小于0.5g)的性质。

[0122] 树脂粒子的体积平均粒径优选为1nm~300nm,更优选为3nm~200nm,进一步优选为5nm~150nm。

[0123] 在本发明中,体积平均粒径是指通过激光衍射散射式粒度分布计测定的值。

[0124] 作为测定装置,例如,可以举出粒度分布测定装置“MICROTRAC MT-3300TI”(Nikkiso Co.,Ltd.制)。

[0125] 关于树脂粒子,例如作为包含丙烯酸树脂的粒子的例子,可以参考国际公开第2017/163738号的0137~0171段及日本特开2010-077218号公报的0036~0081段的记载。

[0126] 从提高所得到的图像的密合性的观点考虑,树脂粒子中所包含的树脂的玻璃化转变温度(Tg)优选为100 $^{\circ}$ C以下,更优选为75 $^{\circ}$ C以下。

[0127] 在本发明中,树脂的玻璃化转变温度是指使用差示扫描量热法(DSC)测定的值。

[0128] 玻璃化转变温度的具体测定根据JISK7121(1987年)或JISK6240(2011年)中所记

载的方法进行。

[0129] 本发明中的玻璃化转变温度为外推玻璃转化起始温度(以下有时称作Tig)。

[0130] 进一步具体说明玻璃化转变温度的测定方法。

[0131] 求玻璃化转变温度时,以比预想的树脂的玻璃化转变温度低约50°C的温度保持直到装置稳定,然后按加热速度:20°C/分钟加热,直到比结束玻璃转变的温度高约30°C的温度,以制作差示热分析(DTA)曲线或DSC曲线。

[0132] 关于外推玻璃转化起始温度(Tig)即,本发明中的玻璃化转变温度,以将DTA曲线或DSC曲线中的低温侧的基线延长到高温侧的直线与在玻璃转变的阶段变化部分的曲线的梯度最大的点处绘制的切线的交点的温度来求出。

[0133] 并且,树脂粒子包含2种以上树脂时,树脂粒子的玻璃化转变温度(Tg)是指各个树脂的玻璃化转变温度的权重平均值。

[0134] 树脂粒子中所包含的树脂优选为具有脂环式结构或芳香环式结构,更优选为具有芳香环式结构。

[0135] 作为脂环式结构,优选碳原子数5~10的脂环式烃结构,优选环己烷环结构、二环戊基环(dicyclopentanyl ring)结构、二环戊烯基(dicyclopentenyl ring)环结构或金刚烷环结构。

[0136] 作为芳香环式结构,优选萘环或苯环,更优选苯环。

[0137] 例如相对于树脂粒子中所包含的每100g树脂,作为脂环式结构或芳香环式结构的量优选为0.01mol~1.5mol,更优选为0.1mol~1mol。

[0138] 从更提高树脂粒子的水分散性的观点考虑,树脂粒子中所包含的树脂优选在结构中具有离子性基团。

[0139] 作为离子性基团,可以为阴离子性基团,也可以为阳离子性基团,但从易导入性的观点考虑,优选阴离子性基团。

[0140] 作为阴离子性基团并不受特别限定,但优选为羧基或磺基,更优选为磺基。

[0141] 例如相对于树脂粒子中所包含的每100g树脂,作为离子性基团的量优选为0.001mol~1.0mol,更优选为0.01mol~0.5mol。

[0142] 相对于整体油墨的树脂(B)的总计含量优选为0.5质量%~10.0质量%,更优选为1.0质量%~8.0质量%,进一步优选为2.5质量%~7.0质量%。

[0143] 只要树脂(B)中的主要树脂的SP值(即,SP_B)满足式(C1)即可,其他并无特别限定。

[0144] SP_B优选为10.0~30.0。

[0145] SP_B更优选为26.0以下,进一步优选为22.0以下。

[0146] SP_B更优选为15.0以上,进一步优选为18.0以上。

[0147] <有机溶剂(C)>

[0148] 本发明的油墨含有有机溶剂(C)。

[0149] 有机溶剂(C)为沸点在250°C以下且包含氮原子,并满足前述式(C1)(即,|SP_C-SP_B|≤10.0)的有机溶剂。

[0150] 本发明的油墨可以仅含有1种有机溶剂(C),也可以含有2种以上。

[0151] 在本发明中,“沸点”是指1气压(101325Pa)下的沸点。

[0152] 有机溶剂(C)的沸点为250°C以下时,有助于提高图像的干燥性,进而有助于提高

图像的耐磨性(即,由图像的干燥不充分引起的耐磨性降低的抑制)。

[0153] 从进一步提高图像的干燥性及耐磨性的观点考虑,有机溶剂(C)的沸点优选为200℃以下,更优选为170℃以下,进一步优选为160℃以下,进一步优选为150℃以下。

[0154] 有机溶剂(C)的沸点的下限并无特别限定。

[0155] 作为有机溶剂(C)的沸点的优选的下限,例如,可以举出100℃、110℃、120℃、130℃等。

[0156] SP_C 只要满足式(C1)(即, $|SP_C - SP_B| \leq 10.0$)即可,其他并无特别限定。即,有机溶剂(C)能够考虑树脂(B)中的主要树脂的SP值(即, SP_B)而适当选择。

[0157] SP_C 优选为10.0~30.0。

[0158] 当 SP_C 为30.0以下时,图像的耐磨性得到进一步提高。 SP_C 更优选为28.0以下,进一步优选为26.0以下,进一步优选为25.0以下。

[0159] 当 SP_C 为10.0以上时,有机溶剂(C)的选择范围变宽。 SP_C 更优选为15.0以上,进一步优选为17.5以上,进一步优选为20.0以上,进一步优选为23.0以上。

[0160] 如前述, $|SP_C - SP_B|$ 满足 $|SP_C - SP_B| \leq 10.0$ (即,式(C1))。换言之, $|SP_C - SP_B|$ 为10.0以下。由此,提高图像的耐磨性。

[0161] 从进一步提高图像的耐磨性的观点考虑, $|SP_C - SP_B|$ 优选为7.0以下,更优选为6.0以下,进一步优选为5.0以下。

[0162] $|SP_C - SP_B|$ 的下限并无特别限定。即, $|SP_C - SP_B|$ 可以为0。

[0163] 作为有机溶剂(C),除了沸点在250℃以下且包含氮原子,并满足式(C1)以外,并无特别限定。

[0164] 有机溶剂(C)的具体例因树脂(B)中的主要树脂的SP值(SP_B)而不同,例如,可以举出二甲基氨基乙醇(DMAE)(沸点及SP值参考后述的实施例)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)(沸点及SP值参考后述的实施例)、2-吡咯烷酮(2P)(沸点及SP值参考后述的实施例)、N-甲基-2-吡咯烷酮(沸点:202℃、SP值:23.6MPa^{1/2})、N-乙基-2-吡咯烷酮(沸点:218℃、SP值:22.4MPa^{1/2})等。

[0165] 有机溶剂(C)优选进一步包含羟基。

[0166] 当有机溶剂(C)包含羟基时,从喷嘴面的油墨的去除性得到进一步提高。认为发挥这种效果的原因为有机溶剂(C)的保湿作用得到进一步提高的关系。

[0167] 作为包含羟基的有机溶剂(C),例如,可以举出二甲基氨基乙醇(DMAE)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)等。

[0168] 如前述,在本发明的油墨中,含有质量比(有机溶剂(C)/树脂(B)中的主要树脂)为0.01以上且小于2.0。

[0169] 由此,图像的耐磨性得到提高,并且从喷嘴面的油墨的去除性得到提高。

[0170] 详细而言,在本发明的油墨中,通过含有质量比(有机溶剂(C)/树脂(B)中的主要树脂)为0.01以上,有效地发挥基于有机溶剂(C)的以下作用,由此,图像的耐磨性得到提高,并且从喷嘴面的油墨的去除性得到提高。

[0171] 基于有机溶剂(C)的第1个作用是由满足式(C1)引起的油墨的制膜性提高的作用。这种作用有助于提高图像的耐磨性。

[0172] 基于有机溶剂(C)的第2个作用是由包含氮原子引起的保湿作用。这种作用有助于

提高从喷嘴面的油墨的去除性。

[0173] 基于有机溶剂(C)的第3个效果是由沸点为250℃以下引起的油墨的干燥性提高的作用。这种作用有助于提高图像的耐磨性。即,通过提高油墨的干燥性,由图像中的有机溶剂(C)的残存引起的图像的耐磨性的降低得到抑制。

[0174] 从进一步提高图像的耐磨性及从喷嘴面的油墨的去除性的观点考虑,含有质量比(有机溶剂(C)/树脂(B)中的主要树脂)优选为0.02以上,更优选为0.10以上。

[0175] 在本发明的油墨中,通过含有质量比(有机溶剂(C)/树脂(B)中的主要树脂)小于2.0,图像的耐磨性得到提高,并且从喷嘴面的油墨的去除性得到提高。

[0176] 详细而言,通过含有质量比(有机溶剂(C)/树脂(B)中的主要树脂)小于2.0,由图像中的有机溶剂(C)的残存引起的图像的耐磨性的降低得到抑制,并且由油墨的制膜性过度引起的从喷嘴面的油墨的去除性的降低也得到抑制。

[0177] 从进一步提高图像的耐磨性及从喷嘴面的油墨的去除性的观点考虑,含有质量比(有机溶剂(C)/树脂(B)中的主要树脂)优选为1.9以下(即,0.01以上且1.9以下),更优选为1.5以上(即,0.01以上且1.5以下),进一步优选为1.0以下(即,0.01以上且1.0以下)。

[0178] 有机溶剂(C)的含量相对于油墨的总量优选为0.01质量%~10质量%。

[0179] 若有机溶剂(C)的含量相对于油墨的总量在上述范围,则图像的耐磨性及从喷嘴面的油墨的去除性得到进一步提高。

[0180] 有机溶剂(C)的含量相对于油墨的总量更优选为0.05质量%~7.0质量%,进一步优选为0.1质量%~5.0质量%。

[0181] <有机溶剂(D)>

[0182] 本发明的油墨优选进一步含有不包含氮原子且满足下述式(D1)的有机溶剂(D)。

[0183] $|SP_D - SP_{CM}| \leq 5.0 \cdots \cdots$ 式(D1)

[0184] 式(D1)中, SP_{CM} 表示有机溶剂(C)中的主要有机溶剂的以 $MPa^{1/2}$ 单位计的SP值, SP_D 表示有机溶剂(D)的以 $MPa^{1/2}$ 单位计的SP值, $|SP_D - SP_{CM}|$ 表示 SP_D 与 SP_{CM} 之差的绝对值。

[0185] 在此,“有机溶剂(C)中的主要有机溶剂”是指油墨中所含有的所有有机溶剂(C)中,相对于整体油墨的含有质量最大的有机溶剂。

[0186] 有机溶剂(C)中的主要有机溶剂并不限定于1种,可以是2种以上。

[0187] 例如,有机溶剂(C)由有机溶剂X、有机溶剂Y及有机溶剂Z构成,并且有机溶剂X和有机溶剂Y的含有质量相等,当这些有机溶剂X和有机溶剂Y各自的含有质量大于有机溶剂Z的含有质量时,有机溶剂(C)中的主要有机溶剂成为有机溶剂X和有机溶剂Y这2种。当有机溶剂(C)中的主要有机溶剂为2种以上时,有机溶剂(D)是相对于所有的主要有机溶剂满足式(D1)且不包含氮原子的有机溶剂。

[0188] 式(D1)是指有机溶剂(C)的主要有机溶剂与有机溶剂(D)的相溶性高。

[0189] 当本发明的油墨含有有机溶剂(D)时,从油墨喷嘴面的去除性得到进一步提高。

[0190] 认为其原因为如下:由于相溶性高且有机溶剂(C)的主要有机溶剂及有机溶剂(D)而喷嘴面中的油墨的迅速干燥得到抑制,由这种迅速干燥引起的上述去除性的降低得到抑制。

[0191] 当本发明的油墨含有有机溶剂(D)时,所含有的有机溶剂(D)可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0192] 从进一步提高图像的干燥性及耐磨性的观点考虑,有机溶剂(D)的沸点优选为250℃以下,更优选为200℃以下。

[0193] 有机溶剂(D)的沸点的下限并无特别限定。

[0194] 作为有机溶剂(D)的沸点的优选的下限,例如,可以举出100℃、110℃、120℃、130℃等。

[0195] 从进一步提高油墨从喷嘴面的去除性的观点考虑,优选有机溶剂(D)包括选自包含二醇化合物、二醇单醚化合物及碳原子数5以上的单醇化合物的组中的至少一种。

[0196] 这种情况下,有机溶剂(D)中所占的二醇化合物、二醇单醚化合物及碳原子数5以上的单醇化合物的总计比例优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。

[0197] 作为成为有机溶剂(D)的二醇化合物,因有机溶剂(C)的种类而不同,可以举出二丙二醇(沸点232℃、28.1MPa^{1/2})、1,2-己二醇(沸点223℃、27.1MPa^{1/2})、2-乙基-1,3-己二醇(沸点244℃、25.9MPa^{1/2})、三乙二醇(沸点285℃、28.9MPa^{1/2})等。

[0198] 作为成为有机溶剂(D)的二醇单醚化合物,因有机溶剂(C)的种类而不同,二乙二醇单丁醚(沸点230℃、21.5MPa^{1/2})、二乙二醇单乙醚(沸点202℃、22.8MPa^{1/2})、二丙二醇单甲醚(沸点188℃、22.1MPa^{1/2})、乙二醇单丁醚(沸点171℃、SP值21.8MPa^{1/2})、丙二醇单丁醚(沸点170℃、21.1MPa^{1/2})、乙二醇单丙醚(沸点151℃、SP值22.6MPa^{1/2})、丙二醇单丙醚(沸点149℃、21.7MPa^{1/2})、丙二醇单乙醚(沸点132℃、SP值22.5MPa^{1/2})、丙二醇单甲醚(沸点120℃、23.6MPa^{1/2})、三丙二醇单甲醚(沸点243℃、20.4MPa^{1/2})等。

[0199] 作为有机溶剂(D)的碳原子数5以上的单醇化合物,因有机溶剂(C)的种类而不同,可以举出2-乙基-1-己醇(沸点187℃、19.7MPa^{1/2})、1-辛醇(沸点196℃、SP值19.8MPa^{1/2})、2-辛醇(沸点179℃、SP值20.1MPa^{1/2})、2-丙基-1-己醇(沸点193℃、SP值19.4MPa^{1/2})、1-戊醇(沸点137℃、SP值21.4MPa^{1/2})、1-己醇(沸点157℃、SP值20.7MPa^{1/2})、1-癸醇(沸点230℃、SP值19.2MPa^{1/2})等。

[0200] 作为有机溶剂(D)的碳原子数5以上的单醇化合物的碳原子数,优选为5~10,更优选为6~10,进一步优选为7~10,进一步优选为8或9。

[0201] 从进一步提高从喷嘴面的油墨的去除性的观点考虑,进一步优选有机溶剂(D)包括选自包含二醇单醚化合物及碳原子数5以上的单醇化合物的组中的至少一种。

[0202] 这种情况下,有机溶剂(D)中所占的二醇单醚化合物及碳原子数5以上的单醇化合物的总计比例优选为50质量%~100质量%,更优选为60质量%~100质量%,进一步优选为80质量%~100质量%。

[0203] 相对于油墨的总量,有机溶剂(D)的总计含量,优选为0.01质量%~5.0质量%。

[0204] 通过有机溶剂(D)的总计含量为0.01质量%以上,从喷嘴面的油墨的去除性得到进一步提高。有机溶剂(D)的总计含量优选为0.05质量%以上,更优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上。

[0205] 通过有机溶剂(D)的总计含量为5.0质量%以上,提高图像的干燥性及图像的耐磨性。有机溶剂(D)的总计含量优选为4.0质量%以下,进一步优选为3.0质量%以下,进一步优选为2.0质量%以下。

[0206] <其他有机溶剂>

[0207] 本发明的油墨可以含有至少一种除了有机溶剂(C)及有机溶剂(D)以外的其他有机溶剂(以下,还称为有机溶剂(E))。

[0208] 作为有机溶剂(E),优选为水溶性有机溶剂。

[0209] 当油墨作为有机溶剂(E)而含有水溶性有机溶剂时,从喷墨头的喷出性得到进一步提高。

[0210] 在本发明中,“水溶性”是指相对于25℃的100g水溶解1g以上(优选为3g以上,更优选为10g以上)的性质。

[0211] 从进一步提高油墨的干燥性的观点考虑,有机溶剂(E)的沸点优选为250℃以下。

[0212] 有机溶剂(E)的沸点优选为200℃以下。

[0213] 有机溶剂(E)的沸点的下限并无特别限定。

[0214] 作为有机溶剂(E)的沸点的优选的下限,例如,可以举出100℃、110℃、120℃、130℃等。

[0215] 从进一步提高油墨的喷出性的观点考虑,有机溶剂(E)优选满足下述式(E1)。

[0216] $|SP_E - SP_B| > 10.0$ ……式(E1)

[0217] 式(F1)中, SP_B 表示树脂(B)中的主要树脂的以 $MPa^{1/2}$ 单位计的SP值, SP_E 表示有机溶剂(E)的以 $MPa^{1/2}$ 单位计的SP值, $|SP_E - SP_B|$ 表示 SP_E 与 SP_B 之差的绝对值。

[0218] 如前述, $|SP_E - SP_B|$ 满足 $|SP_E - SP_B| > 10.0$ (即,式(E1))。换言之, $|SP_E - SP_B|$ 超过10.0。由此,油墨的喷出性得到进一步提高。

[0219] 关于 SP_E 及 SP_B ,从 SP_E 减去 SP_B 的值(即, $SP_E - SP_B$)优选超过10.0。

[0220] SP_E 优选为30.0以上。

[0221] 当 SP_E 为30.0以上时,容易满足式(F1)。

[0222] SP_E 优选为50.0以下,更优选为40.0以下。

[0223] 并且,从更加提高油墨的喷出性的观点考虑,有机溶剂(E)优选为选自包含二醇化合物的组中的至少一种。

[0224] 作为成为有机溶剂(E)的二醇化合物,可以举出丙二醇(沸点188℃、 $35.1MPa^{1/2}$)、二乙二醇(沸点245℃、 $32.3MPa^{1/2}$)等。

[0225] 另外,即使为以作为前述有机溶剂(D)的二醇化合物例示的化合物,当满足式(F1)时,有时能够用作作为有机溶剂(E)的二醇化合物。

[0226] 并且,油墨含有有机溶剂(E)的情况下,相对于油墨的总量,有机溶剂(E)的总计含量优选为5质量%~40质量%。

[0227] 当有机溶剂(E)的总计含量为5质量%以上的情况下,油墨的喷出性得到进一步提高。从更加提高油墨的喷出性的观点考虑,有机溶剂(E)的总计含量更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上,进一步优选为20质量%以上。

[0228] 当有机溶剂(E)的总计含量为40质量%以下时,图像的干燥性得到进一步提高。从更加提高图像的干燥性的观点考虑,有机溶剂(E)的总计含量更优选为35质量%以下,进一步优选为30质量%以下。

[0229] <着色剂>

[0230] 本发明的油墨可以还含有着色剂。

[0231] 作为着色剂,可以举出有机颜料、无机颜料、染料等。

[0232] 作为有机颜料,例如,可以举出偶氮颜料、多环式颜料、染料螯合剂、硝基颜料、亚硝基颜料、苯胺黑等。

[0233] 作为无机颜料,例如,可以举出白色无机颜料、氧化铁、钡黄、镉红、铬黄、炭黑等。

[0234] 作为着色剂,可以优选举出日本特开2009-241586号公报的0096~0100段中所记载的着色剂。

[0235] 着色剂优选包含白色无机颜料。这种情况的油墨例如能够优选用作白色油墨。并且,油墨还能够用作通过作为着色剂包含白色无机颜料和除了白色以外的颜色的颜料,对白色加彩色色调的油墨。

[0236] 作为白色无机颜料,例如,可以举出二氧化钛(TiO_2)、硫酸钡、碳酸钙、氢氧化铝、二氧化硅、氧化锌、硫化锌、云母、滑石、珍珠等。白色无机颜料中,优选为二氧化钛、硫酸钡、碳酸钙或氧化锌,更优选为二氧化钛。

[0237] 有时对含有白色无机颜料的方式的油墨要求通过基于油墨的图像(例如白色图像)掩盖基底(例如非渗透性基材、记录于非渗透性基材上的彩色图像等)的性质(以下还称作“隐蔽性”)。

[0238] 为了提高上述隐蔽性,有时作为白色无机颜料,有时选择粒径大的(例如,作为平均一次粒径为150nm以上)白色无机颜料,并且,增加油墨中的白色无机颜料的含量(例如设为3质量%以上)。

[0239] 在这种情况下,为了使油墨按颜料成膜,有时对油墨中的树脂(B)要求更高的成膜性。

[0240] 本发明的油墨还满足这种要求。

[0241] 白色无机颜料的平均一次粒径例如为150nm~400nm。

[0242] 平均一次粒径为150nm以上时,隐蔽性得到进一步提高。并且,平均一次粒径为400nm以下时,油墨的喷出性得到进一步提高。

[0243] 作为白色无机颜料的平均一次粒径,优选为250nm~350nm,更优选为250nm~300nm。

[0244] 白色无机颜料的平均一次粒径为使用透射型电子显微镜(TEM)测定的值。测定中能够使用JEOL Co.,Ltd.制的透射型电子显微镜1200EX。

[0245] 具体而言,将稀释1,000倍的油墨滴加到贴附有碳膜的Cu200mesh(JEOL Co.,Ltd.制)上并使其干燥之后,根据用TEM放大10万倍的图像测定未重叠的独立的300个粒子的当量圆直径,并将所获得的测定值进行简单平均的值作为平均一次粒径。

[0246] 相对于油墨总量,白色无机颜料的含量优选为1质量%~20质量%,更优选为3质量%~17质量%,进一步优选为5质量%~15质量%。

[0247] 若白色无机颜料的含量为1质量%以上,则隐蔽性得到进一步提高。

[0248] 并且,若白色无机颜料的含量在20质量%以下,则图像的耐磨性得到进一步提高。

[0249] <其他成分>

[0250] 本发明的油墨可以含有除了上述以外的其他成分。

[0251] 作为其他成分,可以举出表面活性剂、石蜡、防褪色剂、乳化稳定剂、渗透促进剂、紫外线吸收剂、防腐剂、防霉剂、pH调节剂(有机碱、无机碱等的中和剂)、消泡剂、粘度调节剂、分散稳定剂、防锈剂、螯合剂等。

[0252] <油墨的优选物性>

[0253] 本发明的油墨的粘度优选为 $1.2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $15.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,更优选为 $2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且小于 $13\text{mPa}\cdot\text{s}$,进一步优选为 $2.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且小于 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0254] 粘度是使用粘度计在 25°C 下所测定的值。

[0255] 作为粘度计,例如能够使用VISCOMETER TV-22型粘度计(TOKISANGYO CO.,LTD.制)。

[0256] 本发明的油墨的表面张力优选为 25mN/m 以上且 40mN/m 以下,更优选为 27mN/m 以上且 37mN/m 以下。

[0257] 表面张力为在 25°C 温度下所测定的值。

[0258] 表面张力的测定例如能够使用Automatic Surface Tentiometer CBVP-Z (Kyowa Ihterface Science Co.,Ltd.制)进行。

[0259] 从分散稳定性的观点考虑,本发明的油墨在 25°C 下的pH优选为pH6~11,更优选为pH7~10,进一步优选为pH7~9。

[0260] 使用市售的pH计来测定油墨在 25°C 下的pH。

[0261] (图像记录方法)

[0262] 本发明的图像记录方法包括:

[0263] 通过从喷墨头喷出上述本发明的油墨,在非渗透性基材上赋予上述油墨来记录图像的工序(以下,还称为“图像记录工序”);及

[0264] 去除附着在喷墨头中的油墨的喷出面(即,喷嘴面)的油墨的工序(以下,还称为“油墨去除工序”)。

[0265] 本发明的图像记录方法根据需要可以包括其他工序。

[0266] 并且,在图像记录工序中,本发明的油墨在直接赋予到非渗透性基材的表面上时并无特别限定。本发明的油墨例如可以赋予到记录于非渗透性基材上的其他图像上及在非渗透性基材上赋予的其他液体(例如,处理液)上。

[0267] 本发明的图像记录方法为使用本发明的油墨的图像记录方法。

[0268] 从而,根据本发明的图像记录方法,可兼顾记录于非渗透性基材上的图像的耐磨性及附着在喷墨头的喷嘴面的油墨的去除性。

[0269] <非渗透性基材>

[0270] 本发明的图像记录方法中使用非渗透性基材。

[0271] 非渗透性基材是指以ASTM试验法的ASTM D570计吸水率(质量%、24hr)小于0.2的基材。

[0272] 作为非渗透性基材并没有特别限制,但优选树脂基材。

[0273] 作为树脂基材,并无特别限定,例如,可以举出热塑性树脂的基材。

[0274] 作为树脂基材,例如,可以举出将热塑性树脂成型为薄片状或薄膜状的基材。

[0275] 作为树脂基材,优选包含聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、尼龙、聚乙烯或聚酰亚胺的基材。

[0276] 树脂基材可以为透明的树脂基材,也可以为被着色的树脂基材。

[0277] 在此,透明是指波长 $400\text{nm}\sim 700\text{nm}$ 的可见光的透射率为80%以上(优选为90%以上)。

[0278] 树脂基材的形状并不受特别限定,但优选为薄片状的树脂基材,从被记录介质的生产率的观点考虑,更优选为通过卷取能够形成卷的薄片状的树脂基材。

[0279] 作为树脂基材的厚度,优选 $10\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$,更优选 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。

[0280] 从提高表面能的观点考虑,树脂基材可以进行表面处理。

[0281] 作为表面处理,可以举出电晕处理、等离子体处理、火焰处理、热处理、磨损处理、光照射处理(UV处理)、火焰处理等,但并不限定于此。

[0282] <图像记录工序>

[0283] 图像记录工序是通过从喷墨头喷出上述本发明的油墨而在非渗透性基材上赋予上述油墨来记录图像的工序。

[0284] 作为油墨从喷墨头的喷出方式,例如能够适用利用静电诱导力喷出油墨的电荷控制方式;利用压电元件的振动压力的按需喷墨方式(压力脉冲方式);将电信号改变为声束而向油墨照射并利用放射压喷出油墨的声学喷墨方式;及加热油墨而形成气泡,并利用所产生的压力的热喷墨(BubbleJet(注册商标))方式等。

[0285] 并且,作为油墨从喷墨头的喷出方式,例如,还能够适用日本特开昭54-059936号公报中所记载的方法,使受到热能作用的油墨产生急剧的体积变化,通过由该状态变化而产生的作用力从喷嘴喷出油墨的方式。

[0286] 并且,作为油墨从喷墨头的喷出方式,还能够适用日本特开2003-306623号公报的0093~0105段中记载的方式。

[0287] 作为喷墨头的方式,具有如下方式:一边将短尺寸的串行扫描头向作为被记录介质的非渗透性基材的宽度方向扫描,一边进行记录的往返方式;及使用了与非渗透性基材的1边的整个区域对应地配置有记录元件的线性喷头的线型方式。

[0288] 在线型方式中,能够通过使非渗透性基材沿与记录元件的排列方向交叉的方向扫描来对非渗透性基材的整个面进行图像记录。在线型方式中,不需要往返方式中的扫描短尺寸喷头的滑架(Carriage)等输送系统。并且,在线型方式中,与往返方式相比,不需要进行滑架的移动和非渗透性基材的复杂的扫描控制,仅有非渗透性基材进行移动。因此,根据线型方式,与往返方式相比,能够实现图像记录的高速化。

[0289] 油墨的赋予优选使用具有300dpi以上(更优选为600dpi、进一步优选为800dpi)的分辨率的喷墨头进行。其中,dpi为dot per inch的缩写,1inch(1英寸)为2.54cm。

[0290] 从得到高清图像的观点考虑,作为从喷墨头的喷嘴喷出的油墨的液滴量优选为1pL(皮升) $\sim 10\text{pL}$,更优选为 $1.5\text{pL}\sim 6\text{pL}$ 。

[0291] 并且,从改善图像的不均、连续灰度的连结的观点考虑,将不同的液滴量组合而喷出也是有效的。

[0292] 图像记录工序中,可以对赋予到非渗透性基材上的油墨进行加热干燥而获得图像。

[0293] 作为用于进行加热干燥的机构,可以举出加热器等公知的加热机构、干燥器等公知的送风机构及将这些组合而成的机构。

[0294] 作为用于进行油墨的加热干燥的方法,例如,可以举出如下:用加热器等从非渗透性基材的与赋予有油墨的面相反的一侧施加加热的方法;将暖风或热风吹向非渗透性基材的赋予有油墨的面的方法;用红外线加热器从非渗透性基材的赋予有油墨的面或与赋予有油

墨的面相反的一侧施加热的方法;将这些中的多种进行组合的方法等。

[0295] 加热干燥时的加热温度优选55℃以上,更优选60℃以上,尤其优选65℃以上。加热温度的上限并没有特别限制,作为上限,例如,可以举出100℃,优选90℃。

[0296] 油墨的加热干燥的时间并没有特别限制,但优选3秒~60秒,更优选5秒~60秒,尤其优选10秒~45秒。

[0297] 并且,可以在赋予油墨之前预先加热非渗透性基材。

[0298] 作为加热温度,只要适当设定即可,优选将非渗透性基材的温度设为20℃~50℃,更优选设为25℃~40℃。

[0299] 图像记录工序中,可以赋予与本发明的油墨相应的2种以上的油墨来形成图像。作为这种情况的2种以上的油墨,例如能够使用含有白色无机颜料的第1油墨及不含有白色无机颜料而含有除了白色以外的颜色的着色剂的第2油墨。作为这种情况的更具体的方式,可以举出首先在作为非渗透性基材的透明的树脂基材上利用第2油墨记录文字、图形等图像,接下来以覆盖基于第2油墨的图像及非渗透性基材的图像非形成区域的方式记录基于第1油墨的图像(例如实心图像(solid image:立体图像))的方式。这种情况下,从非渗透性基材的背面(即,与形成图像的面相反的面)侧,通过非渗透性基材辨识基于第2油墨的文字、图形等图像。

[0300] 并且,本发明的图像记录方法可以包括使用本发明的油墨的上述图像记录工序(以下,还称作“第1图像记录工序”)及使用与本发明的油墨不相应的油墨的第2图像记录工序。

[0301] 作为这种情况的具体方式,可以举出作为本发明的油墨,使用含有白色无机颜料的油墨A,且作为与本发明的油墨不相应的油墨,使用不含有白色无机颜料而含有除了白色以外的颜色的着色剂的油墨B的方式。作为这种情况的更具体的方式,可以举出首先在作为非渗透性基材的透明的树脂基材上通过执行第2油墨记录工序并利用油墨B记录文字、图形等图像,接下来以覆盖基于第2油墨的图像及非渗透性基材的图像非形成区域的方式通过执行第1图像记录工序记录基于油墨A的图像(例如实心图像)的方式。这种情况下,从非渗透性基材的背面(即,与形成图像的面相反的面)侧,经由非渗透性基材辨识基于油墨B的文字、图形等图像。

[0302] 作为油墨B,优选与油墨A同样地使用水性油墨。作为油墨B的具体方式,可以举出除了不含有白色无机颜料及有机溶剂(C)以外与本发明的油墨相同的油墨。

[0303] <油墨去除工序>

[0304] 油墨去除工序是去除附着在喷墨头中的油墨的喷出面(即,喷墨头的喷嘴面)的油墨的工序。

[0305] 在油墨去除工序中,作为从喷墨头的喷嘴面去除油墨的方法,可以举出使用液体进行去除的方法,通过布、纸、刮水片等进行去除的方法,将这些组合的方法等。

[0306] 作为用于将油墨从喷嘴面去除的液体,可以举出含有水的液体,更具体而言,可以举出水、水溶性有机溶剂、包含水和水溶性有机溶剂的混合液等。

[0307] 作为包含水和水溶性有机溶剂的混合液,可以举出包含水、水溶性有机溶剂及表面活性剂的喷墨头用保养液(例如,日本专利第5819206号公报中所记载的喷墨记录用保养液)。

- [0308] 当使用液体从喷嘴面去除油墨时,优选向喷嘴面赋予液体。
- [0309] 向喷嘴面的液体赋予量例如为 $1\text{g}/\text{m}^2\sim 100\text{g}/\text{m}^2$ 。
- [0310] 例如,能够通过基于喷墨法的喷出、使用辊的涂布、喷雾等向喷嘴面赋予液体。
- [0311] 并且,作为向喷嘴面赋予液体的方法,例如,可以适用利用日本特开2011-073295号及日本特开2011-073339号等公报中所记载的水头差的方法。
- [0312] 作为用于从喷嘴面去除油墨的优选的去除方法,可以举出使用刮水片擦过(擦拭)喷嘴面刮取油墨的方法;通过风压或液压等除去油墨的方法;通过布或纸擦拭油墨的方法等。这些方法可以在向喷嘴面赋予液体后进行。
- [0313] 其中,优选通过布或纸擦拭油墨的方法。
- [0314] 作为通过布或纸擦拭油墨的方法,例如,可以适用通过日本特开2010-241127号公报来降低擦拭部件的交换频度并使装置紧凑的方法。
- [0315] 作为刮水片的材质,优选为具有弹性的橡胶。
- [0316] 作为具体材质,可以举出丁基橡胶、氯丁橡胶、乙丙橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶、丁腈橡胶等。从刮水片的拒墨性的观点考虑,可以使用通过氟树脂等实施了涂布的刮水片。
- [0317] <赋予处理液的工序>
- [0318] 本发明的图像记录方法可以包括在上述图像记录工序之前在非渗透性基材上赋予含有使油墨中的成分凝聚的凝聚剂的处理液的工序(以下,还称作“处理液赋予工序”)。
- [0319] 这种情况下,图像记录工序中,在赋予了非渗透性基材的处理液的面中的至少一部分上赋予上述本发明的油墨来记录图像。
- [0320] 本发明的图像记录方法包括上述第1图像记录工序及第2图像记录工序,且当包括处理液赋予工序时,优选依次执行处理液赋予工序、第2图像记录工序及第1图像记录工序。
- [0321] 当本发明的图像记录方法包含处理液赋予工序时,凝聚剂使油墨中的成分(例如树脂(B)等)在非渗透性基材上凝聚。由此实现图像记录的高速化。此外,图像的耐磨性得到进一步提高。
- [0322] 对非渗透性基材的处理液的赋予能够适用涂布法、喷墨法、浸渍法等公知的方法来进行。
- [0323] 作为涂布法,可以举出使用了棒涂布机(例如绕线棒涂布机)、挤出模涂布机、气刀涂布机、刮板涂布机、杆涂布机、刮刀涂布机、挤压涂布机、反转辊涂布机、凹版涂布机、柔版涂布机等公知的涂布法。
- [0324] 关于喷墨法的详细内容,与上述图像记录工序中能够适用的喷墨法相同。
- [0325] 并且,在处理液赋予工序中,可以在赋予处理液之前加热非渗透性基材。
- [0326] 作为加热温度,优选将非渗透性基材的温度设为 $20^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$,更优选设为 $25^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 。
- [0327] 在处理液赋予工序中,可以在赋予处理液之后且上述图像记录工序之前对处理液进行加热干燥。
- [0328] 作为用于进行处理液的加热干燥的机构,可以举出加热器等公知的加热机构、干燥器等公知的送风机构及将这些组合而成的机构。
- [0329] 作为用于进行处理液的加热干燥的方法,例如,可以举出如下:用加热器等从非渗透性基材的与赋予有处理液的面相反的一侧施加加热的方法;将暖风或热风吹向非渗透性基

材的赋予有处理液的面方法;用红外线加热器从非渗透性基材的赋予有处理液的面或与赋予有处理液的面相反的一侧施加热的方法;将这些中的多种进行组合的方法等。

[0330] 处理液的加热干燥时的加热温度优选35℃以上,更优选40℃以上。

[0331] 加热温度的上限并没有特别限制,作为上限,优选100℃,更优选90℃,进一步优选70℃。

[0332] 加热干燥的时间并没有特别限制,但优选0.5秒~60秒,更优选0.5秒~20秒,尤其优选0.5秒~10秒。

[0333] 以下,对本发明的图像记录方法中所使用的处理液的详细内容进行说明。

[0334] (处理液)

[0335] 处理液含有使油墨中的成分凝聚的凝聚剂。

[0336] 作为凝聚剂,优选为选自包含多价金属化合物、有机酸、金属络合物及水溶性阳离子性聚合物的组中的至少一种。

[0337] 凝聚剂优选包含有机酸。

[0338] -多价金属化合物-

[0339] 作为多价金属化合物,能够举出周期表的第2族的碱土金属(例如,镁、钙)、周期表的第3族的过渡金属(例如,镧)、来自周期表的第13族的阳离子(例如,铝)、镧系类(例如,铈)的盐。

[0340] 作为这些金属的盐,优选为后述的有机酸的盐、硝酸盐、氯化物或硫氰酸盐。

[0341] 其中,优选为有机酸(甲酸、乙酸、苯甲酸盐等)的钙盐或镁盐、硝酸的钙盐或镁盐、氯化钙、氯化镁或硫氰酸的钙盐或镁盐。

[0342] 多价金属化合物优选在处理液中其至少一部分解离为多价金属离子和抗衡离子。

[0343] -有机酸-

[0344] 作为有机酸,可以举出具有酸性基团的有机化合物。

[0345] 作为酸性基团,能够举出磷酸基、膦酸基、次膦酸基、硫酸基、磺酸基、亚磺酸基、羧基等。

[0346] 从油墨的凝聚速度的观点考虑,上述酸性基团优选为磷酸基或羧基,更优选为羧基。

[0347] 另外,上述酸性基团优选在处理液中其至少一部分解离。

[0348] 作为具有羧基的有机化合物,优选聚丙烯酸、乙酸、甲酸、苯甲酸、乙醇酸、丙二酸、苹果酸(优选DL-苹果酸)、马来酸、琥珀酸、戊二酸、富马酸、柠檬酸、酒石酸、邻苯二甲酸、4-甲基邻苯二甲酸、乳酸、吡咯烷酮羧酸、吡喃酮羧酸、吡咯羧酸、呋喃羧酸、吡啶羧酸、香豆酸、噻吩羧酸、烟酸等。这些化合物可以使用一种,也可以并用两种以上。

[0349] 作为具有羧基的有机化合物,从油墨的凝聚速度的观点考虑,优选2价以上的羧酸(以下,也称为多元羧酸。),更优选二羧酸。

[0350] 作为二羧酸,优选丙二酸、苹果酸、马来酸、琥珀酸、戊二酸、富马酸、酒石酸、4-甲基邻苯二甲酸或柠檬酸,更优选丙二酸、苹果酸、酒石酸、戊二酸或柠檬酸。

[0351] 有机酸优选pKa低(例如,1.0~5.0)。

[0352] 由此,使在羧基等弱酸性的官能团中分散稳定化的油墨中的颜料、聚合物粒子等粒子的表面电荷通过与pKa更低的有机酸性化合物接触而减小,能够降低分散稳定性。

[0353] 有机酸优选pKa低,对水的溶解度高且价数为2价以上,更优选为在比使油墨中的粒子分散稳定化的官能团(例如,羧基等)的pKa低的pH区域具有高缓冲能力的2价或3价的酸性物质。

[0354] -金属络合物-

[0355] 作为金属络合物,优选包括选自包含锆、铝及钛的组中的至少一种作为金属元素的金属络合物。

[0356] 作为金属络合物,优选包括选自包含乙酸酯、乙酰丙酮酸盐、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、亚辛基乙醇酸酯(octylene glycolate)、丁氧乙酰丙酮酸盐(butoxy acetylacetonate)、乳酸酯、乳酸铵盐及三乙醇胺酯(triethanol aminate)的组中的至少一种作为配体的金属络合物。

[0357] 作为金属络合物,市售有各种金属络合物,在本发明中,可以使用市售的金属络合物。并且,市售有能够形成各种有机配体、尤其金属螯合催化剂的各种多齿配体。因此,可以使用将市售的有机配体和金属组合而制备出的金属络合物。

[0358] -水溶性阳离子性聚合物-

[0359] 作为水溶性阳离子性聚合物,可以举出聚烯丙基胺、聚烯丙基胺衍生物、聚-2-羟丙基二甲基氯化铵、聚(二烯丙基二甲基氯化铵)等。

[0360] 关于水溶性阳离子性聚合物,能够适当地参考日本特开2011-042150号公报(尤其是0156段)、日本特开2007-098610号公报(尤其是0096~0108段)等公知文献的记载。

[0361] 作为水溶性阳离子性聚合物的市售品,可以举出SHAROL(注册商标)DC-303P、SHAROL DC-902P(以上为DKS Co.Ltd.制)、Catio Master(注册商标)PD-7、Catio Master PD-30(以上为Yokkaichi Chemical Company Limited制)、UNISENCE FPA100L(SENKA CORPORATION制)。

[0362] 凝聚剂的含量并没有特别限制。

[0363] 从油墨的凝聚速度的观点考虑,凝聚剂相对于处理液的总量的含量优选为0.1质量%~40质量%,更优选为0.1质量%~30质量%,进一步优选为1质量%~20质量%,尤其优选为1质量%~10质量%。

[0364] -水-

[0365] 处理液优选含有水。

[0366] 水的含量相对于处理液的总量,优选为50质量%~90质量%,更优选为60质量%~80质量%。

[0367] -树脂粒子-

[0368] 处理液可以包含树脂粒子。通过处理液包含树脂粒子,可得到密合性优异的图像。

[0369] 作为树脂粒子,能够使用与上述油墨中能够含有的树脂粒子相同的粒子。

[0370] 树脂粒子的含量并没有特别限制。

[0371] 树脂粒子相对于处理液的总量的含量优选为0.5质量%~30质量%,更优选为1质量%~20质量%,尤其优选为1质量%~15质量%。

[0372] -水溶性溶剂-

[0373] 处理液优选包含至少一种水溶性溶剂。

[0374] 作为水溶性溶剂,能够无特别限制地使用公知的水溶性溶剂。

[0375] 作为水溶性溶剂,例如,可以举出:甘油、1,2,6-己三醇、三羟甲基丙烷、链烷二醇(例如,乙二醇、丙二醇(1,2-丙二醇)、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2-丁烯-1,4-二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,2-辛二醇、1,2-己二醇、1,2-戊二醇、4-甲基-1,2-戊二醇等)、聚亚烷基二醇(例如,二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、二丙二醇、聚氧乙烯聚氧丙烯醇等)等多元醇;聚亚烷基二醇醚(例如,二乙二醇单烷基醚、三乙二醇单烷基醚、三丙二醇单烷基醚、聚氧丙烯甘油醚等)等多元醇醚;日本特开2011-042150号公报的0116段中所记载的糖类、糖醇类、透明质酸类、碳原子数1~4的烷基醇类、二醇醚类、2-吡咯烷酮及N-甲基-2-吡咯烷酮等。

[0376] 其中,从抑制成分的转印的观点考虑,优选多元醇或多元醇醚,更优选链烷二醇、聚亚烷基二醇或聚亚烷基二醇醚。

[0377] -表面活性剂-

[0378] 处理液可以包含至少一种表面活性剂。

[0379] 表面活性剂能够用作表面张力调节剂或消泡剂。作为表面张力调节剂或消泡剂,可以举出非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂、甜菜碱表面活性剂等。其中,从油墨的凝聚速度的观点考虑,优选非离子性表面活性剂或阴离子性表面活性剂。

[0380] 作为表面活性剂,还可以举出在日本特开昭59-157636号公报的第37~38页及Research Disclosure No.308119(1989年)中作为表面活性剂而举出的化合物。并且,还可以举出日本特开2003-322926号、日本特开2004-325707号、日本特开2004-309806号的各公报中所记载的氟类(氟代烷基类)表面活性剂、硅酮类表面活性剂等。

[0381] 例如,当处理液包含作为消泡剂表面活性剂时,作为消泡剂表面活性剂的含量相对于处理液的总量,优选0.0001质量%~1质量%,更优选0.001质量%~0.1质量%。

[0382] -其他成分-

[0383] 处理液根据需要可以包含除上述以外的其他成分。

[0384] 作为处理液中能够含有的其他成分,可以举出固体润湿剂、胶体二氧化硅、无机盐、防褪色剂、乳化稳定剂、渗透促进剂、紫外线吸收剂、防腐剂、防霉剂、pH调节剂、粘度调节剂、防锈剂、螯合剂、除水溶性阳离子性聚合物以外的水溶性高分子化合物(例如,日本特开2013-001854号公报的0026~0080段中所记载的水溶性高分子化合物)等公知的添加剂。

[0385] -处理液的物性-

[0386] 从油墨的凝聚速度的观点考虑,处理液在25℃下的pH优选为0.1~3.5。

[0387] 若处理液的pH为0.1以上,则进一步降低非渗透性基材的粗糙度,并且进一步提高图像部的密合性。

[0388] 若处理液的pH为3.5以下,则进一步提高凝聚速度,并且可进一步抑制在非渗透性基材的表面上由油墨所引起的点(油墨点)的聚结,并且可进一步降低图像的粗糙度。

[0389] 处理液在25℃下的pH更优选为0.2~2.0。此处所说的处理液在25℃下的pH的测定条件与上述油墨在25℃下的pH的测定条件相同。

[0390] 当处理液包含凝聚剂时,作为处理液的粘度,从油墨的凝聚速度的观点考虑,优选在0.5mPa·s~10mPa·s的范围内,更优选在1mPa·s~5mPa·s的范围内。此处所说的处理液的粘度的测定条件与上述油墨的粘度的测定条件相同。

[0391] 作为处理液在25℃下的表面张力,优选为60mN/m以下,更优选为20mN/m~50mN/m,进一步优选为30mN/m~45mN/m。此处所说的处理液的表面张力的测定条件与前述油墨的表面张力的测定条件相同。

[0392] 实施例

[0393] 以下,示出本发明的实施例,但本发明并不限于以下实施例。

[0394] 以下,只要没有特别说明,则“水”表示离子交换水。

[0395] <树脂粒子的水分散液或树脂的水溶液的准备>

[0396] 如下,作为树脂粒子的水分散液,分别准备了丙烯酸1的水分散液、丙烯酸2的水溶液、烯炔1的水分散液、丙烯酸A的水分散液、聚氨酯1的水分散液及聚酯1的水分散液。

[0397] 在此,各分散液中的树脂是树脂粒子,树脂粒子(即,丙烯酸1、烯炔1、丙烯酸A、聚氨酯1及聚酯1)是由树脂(B)中的主要树脂构成的树脂粒子。水溶液中的丙烯酸2是树脂(B)中的主要树脂。

[0398] 这些树脂(B)中的主要树脂的SP值(SP_B)如表1及表2所示。

[0399] (丙烯酸1的水分散液的准备)

[0400] 如下准备了丙烯酸1的水分散液。

[0401] 向具备搅拌机、温度计、回流冷却管及氮气导入管的2升的三口烧瓶(反应容器)中装入甲基乙基酮560.0g,并升温至87℃。接下来,一边保持反应容器内的回流状态(以下,直到反应结束为止保持了回流状态),一边以在2小时完成滴加的方式匀速对反应容器内的甲基乙基酮滴加了包含甲基丙烯酸甲酯220.4g、甲基丙烯酸异冰片酯301.6g、甲基丙烯酸58.0g、甲基乙基酮108g及“V-601”(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制的聚合引发剂;2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)二甲酯)2.32g的混合溶液。滴加结束后,搅拌了1小时,之后对这搅拌1小时后的溶液进行了下述工序(1)的操作。

[0402] 工序(1)……加入包含“V-601”1.16g及甲基乙基酮6.4g的溶液,并进行了2小时的搅拌。

[0403] 接着,重复4次上述工序(1)的操作,接下来再加入包含“V-601”1.16g及甲基乙基酮6.4g的溶液继续进行了3小时的搅拌(将到此的操作设为“反应”)。

[0404] 反应结束后,通过将溶液的温度降温到65℃,并加入异丙醇163.0g并自然冷却,而获得了包含共聚物的聚合溶液(固体成分浓度41.0质量%)。

[0405] 接着,称量所获得的聚合溶液317.3g,且对此加入异丙醇46.4g、20质量%马来酸酐水溶液1.65g(水溶性酸性化合物、相对于共聚物以马来酸计相当于0.3质量%)及2mol/L的氢氧化钠(NaOH)水溶液40.77g,并将反应容器内的液体的温度升温至70℃。

[0406] 接着,对升温至70℃的液体,以10mL/分钟的速度滴加蒸馏水380g,来进行了水分散化(分散工序)。

[0407] 之后,通过在减压下,将反应容器内的液体的温度以70℃保持1.5小时,从而蒸馏除去了总计287.0g的异丙醇、甲基乙基酮及蒸馏水(溶剂去除工序)。对所获得的液体添加了PROXEL GXL(S)(Arch Chemicals Japan Kk制)0.278g(相对于聚合物固体成分以苯并异噻唑啉-3-酮为440质量ppm)。

[0408] 通过将所获得的液体以1 μ m的过滤器过滤并回收滤液,获得了由甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸异冰片酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸钠(=70/20/5/5[质量比])共聚物构成的树

脂粒子即丙烯酸1的水分散液(非挥发部分浓度23.2质量%)。丙烯酸1的体积平均粒径为5.0nm,丙烯酸1的重均分子量(Mw)为60000。

[0409] (丙烯酸2的水溶液的准备)

[0410] 作为丙烯酸树脂即丙烯酸2的水溶液,准备了TOAGOSEI CO.,LTD.制的“ARON A-20L”(Mw=500000)。

[0411] (烯炔1的水分散液的准备)

[0412] 以如下方式准备了烯炔1的水分散液。

[0413] 将丙烯-丁烯-乙烯三元共聚物(丙烯-丁烯-乙烯=64.8/23.9/11.3质量%)100kg及甲苯500kg投入到2000L的能够密封的反应容器中,在氮环境气体下进行了加热熔融。然后,将体系内温度保持在110℃,在搅拌的状态下,经1小时加入了过氧化二异丙苯1kg的庚烷20kg溶液作为自由基引发剂。然后,经1小时滴加马来酸酐7kg的庚烷10kg溶液作为不饱和和羧酸,然后反应了30分钟。

[0414] 反应结束后,冷却至室温,然后,将所获得的反应物投入到大量的丙酮中,并析出了树脂。进一步用丙酮将该树脂清洗几次,去除了未反应物之后,在减压干燥机中进行减压干燥而获得了酸改性聚烯炔树脂。

[0415] 使用具备了能够加热且能够密封的耐压1000L反应容器的搅拌机,将60kg的酸改性聚烯炔树脂、70kg的四氢呋喃(沸点66℃)、7kg的N,N-二甲基乙醇胺(沸点134℃)及103kg的蒸馏水装入上述反应容器内。一边搅拌,一边打开加热器的电源,进行了加热。并且,将体系内的温度保持在140℃,进一步搅拌了2小时。然后,一边搅拌,一边用水冷却,并冷却到40℃。

[0416] 向所获得的水性分散物中添加100kg的蒸馏水及相对于树脂100质量份为0.05质量份(30g)的乳液型消泡剂1(SANNOPCO LIMITED制的NOPCO KF-99)。一边加热,一边在观察到起泡的减压状态下(绝对压力100kPa),蒸馏除去了100kg包含四氢呋喃的水性介质。蒸馏除去100kg的水性介质花费了1小时。

[0417] 然后,用水冷却,冷却到内部温度成为约25℃,使用孔径为25μm的聚丙烯风筒式过滤器(ADVANTEC CO.,LTD.制)进行过滤,获得了聚烯炔树脂即烯炔1的水分散液。

[0418] (丙烯酸A的水分散液的准备)

[0419] 如下制作了丙烯酸A的水分散液。

[0420] 向具备搅拌机、温度计、回流冷却管及氮气导入管的2升的三口烧瓶(反应容器)中装入甲基乙基酮580.2g,并升温至90℃。接下来,一边保持反应容器内的回流状态(以下,直到反应结束保持了回流状态),一边以在2小时完成滴加的方式匀速对反应容器内的甲基乙基酮滴加了包含甲基丙烯酸甲酯312.5g、甲基丙烯酸2-乙基己酯220.3g、甲基乙基酮135g、及“V-601”(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制的聚合引发剂;2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)二甲酯)2.32g的混合溶液。滴加结束后,搅拌了1小时,之后对这搅拌1小时后的溶液进行了下述工序(1)的操作。

[0421] 工序(1)……加入包含“V-601”1.23g及甲基乙基酮7.1g的溶液,并进行了2小时的搅拌。

[0422] 接着,重复4次上述工序(1)的操作,接下来再加入包含“V-601”1.23g及甲基乙基酮7.1g的溶液继续进行了3小时的搅拌(将到此的操作设为“反应”)。

[0423] 反应结束后,通过将溶液的温度降温到65℃,并加入异丙醇173.4g自然冷却,而获得了包含共聚物的聚合溶液。

[0424] 接着,将聚合溶液升温至70℃,并对升温至70℃的聚合溶液,以10mL/分钟的速度滴加蒸馏水349g来进行了水分散化(分散工序)。

[0425] 之后,在减压下,将反应容器内的液体的温度以70℃保持1.2小时,从而蒸馏除去了总计259.2g的异丙醇、甲基乙基酮及蒸馏水(溶剂去除工序)。对所获得的液体添加了PROXEL GXL(S)(Arch chemicals japan Kk制)0.259g(相对于聚合物固体成分以苯并异噻唑啉-3-酮为440ppm)。

[0426] 通过将所获得的液体以1 μ m的过滤器过滤并回收滤液,而获得了甲基丙烯酸甲酯/2-乙基甲基丙烯酸酯(=80/20[质量比])共聚物即丙烯酸A的水分散液(非挥发部分浓度27.9质量%)。丙烯酸A的体积平均粒径为110nm,丙烯酸A的重均分子量(Mw)为199900。

[0427] (聚氨酯1的水分散液的准备)

[0428] 作为聚氨酯1的水分散液,准备了Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.制的聚氨酯乳液“WBR-2101”(非挥发部分浓度27质量%)。

[0429] (聚酯1的水分散液的准备)

[0430] 作为聚酯1的水分散液,准备了The Nippon Synthetic Chemical Industry Co.,Ltd.制的聚酯乳液“WR-961”(非挥发部分浓度30质量%)。

[0431] <二氧化钛(TiO₂)水分散液的制备>

[0432] (颜料分散树脂P-1的合成)

[0433] 如下,合成了用于使二氧化钛(TiO₂)水分散的颜料分散树脂P-1。

[0434] 其中,颜料分散树脂P-1为除了树脂(B)中的主要树脂以外的树脂。

[0435] 向具备搅拌机和冷却管的三口烧瓶中加入与后述的单体的总量相同的质量的二丙二醇,并在氮环境气体下加热至85℃。

[0436] 分别制备出将甲基丙烯酸硬脂基酯9.1摩尔当量、甲基丙烯酸苄酯34.0摩尔当量、甲基丙烯酸羟基乙酯31.9摩尔当量、甲基丙烯酸25.0摩尔当量及2-巯基丙酸0.8摩尔当量混合而成的溶液I、将相对于单体的总量为1质量%的过氧化-2-乙基己酸叔丁酯(NOF CORPORATION制的Perbutyl 0)溶解于相对于单体的总量为20质量%的二丙二醇而得到的溶液II。向上述三口烧瓶中经4小时滴加了溶液I,经5小时滴加了溶液II。

[0437] 滴加结束后,使其进一步反应2小时之后,升温至95℃,并加热搅拌3小时而使未反应单体全部进行反应。利用核磁共振(¹H-NMR)法确认了单体的消失。

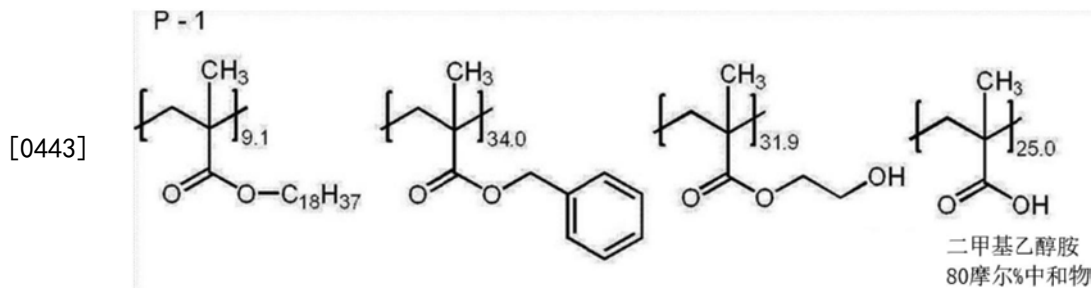
[0438] 将所得到的反应溶液加热至70℃,添加二甲基乙醇胺20.0摩尔当量作为胺化合物之后,加入丙二醇并进行搅拌而得到了颜料分散树脂P-1的30质量%溶液。

[0439] 通过¹H-NMR确认了所得到的聚合物的构成成分。并且,通过GPC求出的重均分子量(Mw)为22,000。

[0440] 另外,颜料分散树脂P-1中的各构成单元的质量比为源自甲基丙烯酸硬脂基酯的构成单元/源自甲基丙烯酸苄酯的构成单元/源自甲基丙烯酸羟基乙酯的构成单元/源自甲基丙烯酸的构成单元=20/39/27/14。其中,上述质量比为不包含二甲基氨基乙醇的值。

[0441] 另外,下述各构成单元的括号的右下方数值为摩尔比。

[0442] [化学式1]



[0444] (二氧化钛(TiO_2)水分散液的制备)

[0445] 使用Readymill型号的LSG-4U-08(Aimex Co.,Ltd.制)如下述制备了 TiO_2 分散液。

[0446] 即,向氧化锆制容器加入了二氧化钛(TiO_2 ;平均一次粒径:210nm、商品名称:PF-690、ISHIHARA SANGYO KAISHA,LTD.制;白色无机颜料)45质量份、上述颜料分散树脂P-1的30质量%溶液15质量份及超纯水40质量份。进一步加入0.5mm ϕ 氧化锆珠(TORAY制的Traceram beads)40质量份,用刮勺轻轻地进行了混合。将包含所获得的混合物的氧化锆制容器装入球磨机中,并以转速1000rpm(revolutions per minute)分散了5小时。分散结束后,由滤布过滤来去除珠粒,来制备了 TiO_2 浓度为45质量%的 TiO_2 分散液。

[0447] (实施例1)

[0448] <油墨的制备>

[0449] 使用上述丙烯酸1的水分散液、上述二氧化钛(TiO_2)水分散液、作为有机溶剂(C)的二甲基氨基乙醇(DMAE)、作为有机溶剂(D)的二丙二醇单甲醚(DPGmME)、作为有机溶剂(E)的丙二醇(沸点188 $^{\circ}\text{C}$ 、35.1MPa $^{1/2}$)及水,制备了具有下述组成的油墨。

[0450] 所制备的油墨为作为着色剂包含白色无机颜料即二氧化钛(TiO_2)的白色的油墨。

[0451] -油墨的组成-

[0452] • 丙烯酸1(由树脂(B)中的主要树脂构成的树脂粒子)……6.0质量%

[0453] • 二甲基氨基乙醇(DMAE)(有机溶剂(C))……1.0质量%

[0454] • DPGmME(有机溶剂(D))……1.0质量%

[0455] • 丙二醇(PG)(有机溶剂(E))……27质量%

[0456] • 二氧化钛(TiO_2)(着色剂)……7.0质量%

[0457] • 颜料分散树脂P-1(除了树脂(B)中的主要树脂以外的树脂)……0.5质量%

[0458] • 水……总计成为100质量%的余量

[0459] <图像记录>

[0460] 使用上述油墨,且利用作为非渗透性基材的双轴拉伸聚丙烯(OPP)薄膜

[0461] (厚度40 μm 、表面处理:电晕放电处理、FUTAMURA CHEMICAL CO.,LTD.制),如下进行了图像记录。

[0462] (1)记录方法

[0463] 通过使用具备用于传送基材的传送系统及喷墨头的喷墨记录装置,向非渗透性基材的电晕放电处理面上将油墨赋予成实心图像状,且对所赋予的油墨以80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥30秒,由此记录了作为白色图像的实心图像。通过将赋予了油墨的非渗透性基材放置于热板上进行了上述油墨的干燥。

[0464] (2)记录条件

[0465] 喷墨头:1200dpi/20inch宽度压电行式头

[0466] 油墨喷出量:4.0pL

[0467] 驱动频率:30kHz (基材的传送速度:635mm/秒)

[0468] <评价>

[0469] 关于上述油墨或图像,进行了以下评价。

[0470] 将结果示于表1。

[0471] (图像的耐磨性)

[0472] 通过卷绕有擦纸的镇纸反复摩擦从上述实心图像的记录(即,在80℃下干燥30秒)起经过5分钟后的上述实心图像。作为擦纸使用了OK顶涂层104(OjI PAPER CO.,LTD.制)。并且,在施加了4.0N加权的状态下进行了上述摩擦操作。

[0473] 用肉眼观察从实心图像向擦纸的色移,并按照下述评价基准,评价了图像的耐磨性。

[0474] 在下述评价基准下,图像的耐磨性最优异的等级为“A”。

[0475] -图像的耐磨性的评价基准-

[0476] A:在完成了200次摩擦操作的时刻,视觉辨认不到从实心图像向擦纸的色移。

[0477] B:在完成了200次摩擦操作的时刻,虽视觉辨认到从实心图像向擦纸的色移,但在完成了100次摩擦操作的时刻,视觉辨认不到从实心图像向擦纸的色移。

[0478] C:在完成了100次摩擦操作的时刻,虽视觉辨认到从实心图像向擦纸的色移,但在完成了20次摩擦操作的时刻,视觉辨认不到从实心图像向擦纸的色移。

[0479] D:在完成了20次摩擦操作的时刻,虽视觉辨认到从实心图像向擦纸的色移,但在完成了5次摩擦操作的时刻,视觉辨认不到从实心图像向擦纸的色移。

[0480] E:在完成了5次摩擦操作的时刻,视觉辨认到从实心图像向擦纸的色移。

[0481] (从喷墨头的喷嘴面的油墨的去除性)

[0482] 如下,对从喷墨头的喷嘴面的油墨的去除性(以下,还简称为“油墨去除性”)进行了评价。

[0483] 首先,作为模仿了喷墨头的喷嘴面的硅板,准备了将硅晶片(AS ONE Corporation制的硅晶片“4-P-1”)切割成5cm见方的硅板。

[0484] 接着,在该硅板上滴加10μL上述油墨,并将滴加了油墨的硅板在恒温室内且在温度为40℃的条件下保管1小时,保管后从恒温室中取出。

[0485] 接着,使用浸泡了下述组成的保养液1mL的棉织布(Texwipe公司制的Texwipe TX304),并在施加了4N的负载的状态下,重复实施了擦去硅板上的油墨的操作(以下,称为“擦去操作”)。

[0486] 在重复实施擦去操作期间,肉眼观察硅板上的油墨的去除状态,并按照下述评价基准,评价了油墨去除性。

[0487] 在下述评价基准下,油墨的去除性最优异的等级为“A”。

[0488] -保养液的组成-

[0489] • DEGmBE(水溶性有机溶剂)……20.0质量%

[0490] • DEG(保湿剂)……10.0质量%

[0491] • 咪唑(pKa=7.0、碱性化合物)……0.5质量%

[0492] • 苯并三唑……0.2质量%

- [0493] • 表面活性剂(C₈H₁₇O-(CH₂CH₂O)₂-H)……3.0质量%
- [0494] • 水:整体设为100质量%时的余量
- [0495] -油墨的去除性的评价基准-
- [0496] A:在擦去操作3次以内,板上的油墨被全部去除。
- [0497] B:在擦去操作4次以上且6次以内,板上的油墨被全部去除。
- [0498] C:在擦去操作7次以上且9次以内,板上的油墨被全部去除。
- [0499] D:在擦去操作10次以上且12次以内,板上的油墨被全部去除。
- [0500] E:即使擦去操作13次以上,板上的油墨残存有一部分。
- [0501] (图像的干燥性)
- [0502] 关于从上述实心图像的记录(即,在80℃下干燥30秒)起经过5分钟后的上述实心图像,使用摆式粘弹性试验机(A&D Company,Limited制的刚性摆式物性测试仪“RPT-3000W”),对将实心图像的温度(以下还称作“样品温度”)以升温速度6.0℃/分钟从室温提升到150℃为止时的对数衰减率(%)进行了测定。根据所获得的结果,按照下述评价基准,对图像的干燥性进行了评价。
- [0503] 在下述评价基准下,图像的干燥性最优异的等级为“A”。
- [0504] -图像的干燥性的评价基准-
- [0505] A:样品温度在80℃下的对数衰减率小于4%。
- [0506] B:样品温度在80℃下的对数衰减率为4%以上且小于6%。
- [0507] C:样品温度在80℃下的对数衰减率为6%以上且小于10%。
- [0508] D:样品温度在80℃下的对数衰减率为10%以上且小于15%。
- [0509] E:样品温度在80℃下的对数衰减率为15%以上。
- [0510] (实施例2~11)
- [0511] 如表1所示,除了将油墨中的树脂(B)中的主要树脂的种类、树脂(B)中的主要树脂的量、有机溶剂(C)的种类及有机溶剂(C)的量的组合进行变更以外,实施了与实施例1相同的操作。
- [0512] 将结果示于表1。
- [0513] (实施例12及13)
- [0514] 如表1所示,除了将油墨中的有机溶剂(D)的种类进行变更以外,进行了与实施例1相同的操作。
- [0515] 将结果示于表1。
- [0516] (实施例14)
- [0517] 除了使油墨中不含有水溶性有机溶剂(D)以外,进行了与实施例1相同的操作。
- [0518] 将结果示于表1。
- [0519] (实施例15~17)
- [0520] 如表1所示,除了将油墨中的树脂(B)的种类进行变更以外,进行了与实施例1相同的操作。
- [0521] 将结果示于表1。
- [0522] (比较例1~5)
- [0523] 如表2所示,除了将油墨中的树脂(B)中的主要树脂的种类、树脂(B)中的主要树脂

的量、有机溶剂(C)的种类、有机溶剂(C)的量、有机溶剂(D)的种类及有机溶剂(D)的量的组合进行变更以外,进行了与实施例1相同的操作。

[0524] 将结果示于表2。

[0525]

[表1]

	油墨											评价结果						
	树脂(B)中的主要树脂					有机溶剂(C)						有机溶剂(D)			耐 磨 性	油 墨 去 除 性	干 燥 性	
	分类		SP值 (SP _B)	量	不含氮 溶剂	SP值 (SP _C =S P _油)	SP _C - SP _B	沸点 (°C)	量	含有质量比 (C)/ (B)中的 主要树脂)	种类	SP值 (SP _D)	量	SP _D -SP _油				
	粒子	非粒子																
实施例1	丙烯酸1	-	19.7	6.0%	DMAE	-	23.7	4.0	133	1.0%	0.17	DPGmME	22.1	1.0%	1.6	A	A	A
实施例2	丙烯酸1	-	19.7	6.0%	DMAE	-	23.7	4.0	133	5.0%	0.83	DPGmME	22.1	1.0%	1.6	A	A	A
实施例3	丙烯酸1	-	19.7	6.0%	DMAE	-	23.7	4.0	133	7.0%	1.17	DPGmME	22.1	1.0%	1.6	B	B	A
实施例4	丙烯酸1	-	19.7	0.8%	DMAE	-	23.7	4.0	133	1.0%	1.25	DPGmME	22.1	1.0%	1.6	C	B	A
实施例5	丙烯酸1	-	19.7	3.7%	DMAE	-	23.7	4.0	133	7.0%	1.89	DPGmME	22.1	1.0%	1.6	C	C	A
实施例6	丙烯酸1	-	19.7	2.0%	DMAE	-	23.7	4.0	133	3.8%	1.90	DPGmME	22.1	1.0%	1.6	C	C	A
实施例7	丙烯酸1	-	19.7	6.0%	DMAE	-	23.7	4.0	133	0.1%	0.02	DPGmME	22.1	1.0%	1.6	B	B	A
实施例8	丙烯酸1	-	19.7	6.0%	DMAE	-	23.7	4.0	133	0.06%	0.01	DPGmME	22.1	1.0%	1.6	C	C	A
实施例9	丙烯酸1	-	19.7	6.0%	AMP	-	25.1	5.4	165	1.0%	0.17	DPGmME	22.1	1.0%	3.0	B	A	A
实施例10	-	丙烯酸2	20.2	6.0%	DMAE	-	23.7	3.5	133	1.0%	0.17	DPGmME	22.1	1.0%	1.6	A	B	A
实施例11	丙烯酸1	-	19.7	6.0%	2P	-	25.9	6.2	245	1.0%	0.17	DPGmME	22.1	1.0%	3.8	C	A	C
实施例12	丙烯酸1	-	19.7	6.0%	DMAE	-	23.7	4.0	133	1.0%	0.17	TEG	28.9	1.0%	5.2	C	B	C
实施例13	丙烯酸1	-	19.7	6.0%	DMAE	-	23.7	4.0	133	1.0%	0.17	EGmBE	21.8	1.0%	1.9	A	A	A
实施例14	丙烯酸1	-	19.7	6.0%	DMAE	-	23.7	4.0	133	1.0%	0.17	-	-	-	-	A	C	A
实施例15	烯烃1	-	24.3	6.0%	DMAE	-	23.7	0.6	133	1.0%	0.17	DPGmME	22.1	1.0%	1.6	A	A	A
实施例16	聚氨酯1	-	19.1	6.0%	DMAE	-	23.7	4.6	133	1.0%	0.17	DPGmME	22.1	1.0%	1.6	A	A	A
实施例17	聚酯1	-	18.3	6.0%	DMAE	-	23.7	5.4	133	1.0%	0.17	DPGmME	22.1	1.0%	1.6	B	A	A

[0526]

[表2]

		油墨										评价结果				
		树脂 (B) 中的主要树脂					有机溶剂 (C)					有机溶剂 (D)		耐 磨 性	油 墨 去 除 性	干 燥 性
比较例	分类	SP值 (SP _B)	量	分类		SP值 (SP _C =S _{Pα})	SP _C -SP _B	沸点 (°C)	量	含有质量比 (C) / (B) 中的主要树脂)	SP值 (SP _D)	量	SP _D -SP _α	耐 磨 性	油 墨 去 除 性	干 燥 性
				含氮溶剂	不含氮溶剂											
比较例1	丙烯酸1	19.7	3.0%	DMAE	-	23.7	4.0	133	8.0%	2.7	22.1	1.0%	1.6	D	D	A
比较例2	丙烯酸A	15.4	6.0%	2P	-	25.9	10.5	245	1.0%	0.17	22.1	1.0%	3.8	E	B	C
比较例3	烯烃1	24.3	6.0%	-	DEGmBE	21.5	2.8	230	1.0%	0.17	22.1	1.0%	0.6	A	D	B
比较例4	丙烯酸1	19.7	6.0%	DMAE	-	23.7	4.0	133	0.01%	0.002	22.1	1.0%	1.6	D	D	A
比较例5	丙烯酸1	19.7	6.0%	TEA	-	34.7	15.0	335	1.0%	0.167	28.9	1.0%	5.8	E	A	E

[0527] -表1及表2的说明-

[0528] • 各成分中的“量”是指相对于油墨的总量的含量(质量%)。

[0529] 尤其,树脂中的“量”是指相对于油墨的总量的树脂的固体成分含量(即,树脂本身的含量)(质量%)。

[0530] • 含有质量比((C) / (B) 中的主要树脂)是指含有质量比(有机溶剂(C) / 树脂(B) 中的主要树脂)。

[0531] • SP值的单位为 $\text{MPa}^{1/2}$ 。

[0532] • 含氮溶剂是指包含氮原子的有机溶剂,不含氮溶剂是指不包含氮原子的有机溶剂。

[0533] • 关于油墨中的水、着色剂及有机溶剂(E),由于是所有例中共有的成分,因此在表1及表2中,省略了标记。

[0534] -表1及表2中的有机溶剂的简称-

[0535] • DMAE:二甲基氨基乙醇

[0536] • AMP:2-氨基-2-甲基-1-丙醇

[0537] • 2P:2-吡咯烷酮

[0538] • DEGmBE:二乙二醇单丁醚

[0539] • DPGmME:二丙二醇单甲醚

[0540] • EGmBE:乙二醇单丁醚

[0541] • TEA:三乙醇胺

[0542] • TEG:三乙二醇

[0543] 如表1所示,在使用了含有水(A)、树脂(B)及沸点为 250°C 以下且包含氮原子并满足式(C1)(即,“ $|\text{SP}_C - \text{SP}_B| \leq 10.0$ ”)的有机溶剂(C),并且含有质量比(有机溶剂(C) / 树脂(B) 中的主要树脂)为0.01以上且小于2.0的油墨的各实施例中,图像的耐磨性及油墨去除性得到了兼顾。

[0544] 相对于各实施例,比较例的结果为如下(参考表2)。

[0545] 在油墨中的含有质量比(有机溶剂(C) / 树脂(B) 中的主要树脂)为2.0以上的比较例1中,图像的耐磨性及油墨去除性降低。认为图像的耐磨性降低的原因为如下:由于有机溶剂(C)的量过多,图像中残存有有机溶剂(C),产生图像粘带。认为油墨去除性降低的原因为如下:由于有机溶剂(C)的量为过量,硅板表面(喷嘴面)中的油墨的制膜性过度,油墨粘着在硅板表面(即,形成源自油墨的牢固的膜),其结果,不易去除油墨。

[0546] 在油墨中的 $|\text{SP}_C - \text{SP}_B|$ 超过10.0的比较例2中,虽然油墨去除性良好,但是图像的耐磨性降低。认为该原因为如下:由于 $|\text{SP}_C - \text{SP}_B|$ 超过10.0,非渗透性基材上的油墨的制膜性不充分,其结果,图像的程度不充分。

[0547] 在使用含有不包含氮原子的比较用有机溶剂(DEGmBE)的油墨来代替包含氮原子的有机溶剂(C)的比较例3中,虽然图像的耐磨性良好,但是油墨去除性降低。认为该原因为如下:由于没有获得基于有机溶剂(C)的保湿作用的油墨去除性提高的效果。

[0548] 在油墨中的含有质量比(有机溶剂(C) / 树脂(B) 中的主要树脂)小于0.01的比较例4中,图像的耐磨性及油墨去除性降低。认为图像的耐磨性降低的原因为如下:由于有机溶剂(C)的量过少,基于有机溶剂(C)的制膜性提高的效果不充分。并且,认为油墨去除性降低的原因为如下:由于基于有机溶剂(C)的保湿作用的油墨去除性提高的效果不充分。

[0549] 在使用沸点超过 250°C 的TEA来代替有机溶剂(C)的比较例5中,图像的干燥性降

低,并且图像的耐磨性降低。

[0550] 从实施例1、9及11的结果可知,当有机溶剂(C)的沸点为200℃以下(实施例1及9)时,图像的耐磨性得到进一步提高。

[0551] 从实施例1~6的结果可知,当含有质量比(有机溶剂(C)/树脂(B)中的主要树脂)为0.01以上且1.0以下时(实施例1及2),图像的耐磨性及油墨去除性得到进一步提高。

[0552] 从实施例1及9的结果可知,当 $|SP_C - SP_B|$ 为5.0以下时(实施例1),

[0553] 图像的耐磨性得到进一步提高。

[0554] 从实施例1及11的结果可知,当有机溶剂(C)包含羟基时(实施例1),油墨去除性得到进一步提高。

[0555] 从实施例1及10的结果可知,当树脂(B)包含树脂粒子时(实施例1),油墨去除性得到进一步提高。

[0556] 从实施例1、12及14的结果可知,当油墨含有满足式(D1)(即,“ $|SP_D - SP_{CM}| \leq 5.0$ ”)的有机溶剂(D)时(实施例1),油墨去除性得到进一步提高。

[0557] (实施例101)

[0558] <油墨的制备及评价>

[0559] 使用上述丙烯酸1的水分散液、青色颜料水分散液、作为有机溶剂(C)的DMAE、作为有机溶剂(D)的DPGmME、作为有机溶剂(E)的PG及水,制备了具有下述组成的油墨。

[0560] 其中,作为青色颜料水分散液使用了Pro-Jet Cyan APD3000(FUJIFILM Imaging Colorants Limited制)。

[0561] 所制备的油墨为作为着色剂包含青色有机颜料即颜料蓝15:3的青色油墨。

[0562] 使用该油墨,进行了与实施例1中的评价相同的评价,评价结果在所有项目(即,图像的密合性、油墨去除性及图像的干燥性)中为“A”。

[0563] -油墨的组成-

[0564] • 丙烯酸1(由树脂(B)中的主要树脂构成的树脂粒子)……6.0质量%

[0565] • DMAE(有机溶剂(C))……1.0质量%

[0566] • DPGmME(有机溶剂(D))……1.0质量%

[0567] • 丙二醇(PG)(有机溶剂(E))……27质量%

[0568] • 颜料蓝15:3(着色剂)……3.0质量%

[0569] • 颜料分散树脂(除了树脂(B)中的主要树脂以外的树脂)……1.4质量%

[0570] • 水……总计成为100质量%的余量

[0571] (实施例102)

[0572] <油墨的制备及评价>

[0573] 使用上述丙烯酸1的水分散液、品红色颜料水分散液、作为有机溶剂(C)的DMAE、作为有机溶剂(D)的DPGmME、作为有机溶剂(E)的PG及水,制备了具有下述组成的油墨。

[0574] 其中,作为品红色颜料水分散液,使用了Pro-Jet Magenta APD3000(FUJIFILM Imaging Colorants Limited制)。

[0575] 所制备的油墨为作为着色剂包含品红色有机颜料即颜料红122的品红色油墨。

[0576] 使用该油墨,进行了与实施例1中的评价相同的评价,评价结果在所有项目(即,图像的密合性、油墨去除性及图像的干燥性)中为“A”。

[0577] -油墨的组成-

- [0578] • 丙烯酸1(由树脂(B)中的主要树脂构成的树脂粒子)……6.0质量%
- [0579] • DMAE(有机溶剂(C))……1.0质量%
- [0580] • DPGmME(有机溶剂(D))……1.0质量%
- [0581] • 丙二醇(PG)(有机溶剂(E))……27质量%
- [0582] • 颜料红122(着色剂)……5.0质量%
- [0583] • 颜料分散树脂(除了树脂(B)中的主要树脂以外的树脂)……1.5质量%
- [0584] • 水……总计成为100质量%的余量

[0585] (实施例103)

[0586] <油墨的制备及评价>

[0587] 使用上述丙烯酸1的水分散液、黄色颜料水分散液、作为有机溶剂(C)的DMAE、作为有机溶剂(D)的DPGmME、作为有机溶剂(E)的PG及水,制备了具有下述组成的油墨。

[0588] 其中,作为黄色颜料水分散液使用了Pro-Jet Yellow APD3000(FUJIFILM Imaging Colorants Limited制)。

[0589] 所制备的油墨为作为着色剂包含黄色有机颜料即颜料黄74的黄色油墨。

[0590] 使用该油墨,进行了与实施例1中的评价相同的评价,评价结果在所有项目(即,图像的密合性、油墨去除性及图像的干燥性)中为“A”。

[0591] -油墨的组成-

- [0592] • 丙烯酸1(由树脂(B)中的主要树脂构成的树脂粒子)……6.0质量%
- [0593] • DMAE(有机溶剂(C))……1.0质量%
- [0594] • DPGmME(有机溶剂(D))……1.0质量%
- [0595] • 丙二醇(PG)(有机溶剂(E))……27质量%
- [0596] • 颜料黄74(着色剂)……4.0质量%
- [0597] • 颜料分散树脂(除了树脂(B)中的主要树脂以外的树脂)……1.6质量%
- [0598] • 水……总计成为100质量%的余量

[0599] (实施例104)

[0600] <油墨的制备及评价>

[0601] 使用上述丙烯酸1的水分散液、黑色颜料水分散液、作为有机溶剂(C)的DMAE、作为有机溶剂(D)的DPGmME、作为有机溶剂(E)的PG及水,制备了具有下述组成的油墨。

[0602] 其中,黑色颜料水分散液使用了Pro-Jet Black APD3000(FUJIFILM Imaging Colorants Limited制)。

[0603] 所制备的油墨为作为着色剂包含黑色无机颜料即炭黑的黑色油墨。

[0604] 使用该油墨,进行了与实施例1中的评价相同的评价,评价结果在所有项目(即,图像的密合性、油墨去除性及图像的干燥性)中为“A”。

[0605] -油墨的组成-

- [0606] • 丙烯酸1(由树脂(B)中的主要树脂构成的树脂粒子)……6.0质量%
- [0607] • DMAE(有机溶剂(C))……1.0质量%
- [0608] • DPGmME(有机溶剂(D))……1.0质量%
- [0609] • 丙二醇(PG)(有机溶剂(E))……27质量%

- [0610] • 炭黑(着色剂)……4.5质量%
- [0611] • 颜料分散树脂(除了树脂(B)中的主要树脂以外的树脂)……2.0质量%
- [0612] • 水……总计成为100质量%的余量