



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108504187 B

(45) 授权公告日 2021.06.11

(21) 申请号 201810159252.7

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2018.02.26

G09D 11/322 (2014.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108504187 A

审查员 周雪琪

(43) 申请公布日 2018.09.07

(30) 优先权数据

2017-035942 2017.02.28 JP

2017-188389 2017.09.28 JP

(73) 专利权人 理想科学工业株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 安藤一行 志村真一郎
守永真利绘 杉浦光

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

油性喷墨墨

(57) 摘要

本发明公开了一种油性喷墨墨,其包含颜料、颜料分散剂以及非水系溶剂,前述颜料包含pH为2~6的酸性炭黑,前述非水系溶剂包含表面张力为27mN/m以下的改性硅油,前述改性硅油相对于墨总量为15质量%以上且80质量%以下。

1. 一种油性喷墨墨,其包含颜料、颜料分散剂以及非水系溶剂,所述颜料包含pH为2~6的酸性炭黑,所述非水系溶剂包含表面张力为27mN/m以下的改性硅油,所述改性硅油相对于墨总量为15质量%以上且80质量%以下,所述改性硅油相对于所述非水系溶剂的总量为90质量%以下,所述表面张力以最大泡压法在23℃、0.05Hz的测定条件下求出。
2. 根据权利要求1所述的油性喷墨墨,其中,所述改性硅油相对于所述油性喷墨墨总量为15质量%以上且70质量%以下。

油性喷墨墨

技术领域

[0001] 本发明涉及油性喷墨墨。

背景技术

[0002] 喷墨记录方式是,从微细的喷嘴以液滴的方式喷射流动性高的喷墨墨,将图像记录在与喷嘴相对地设置的记录介质,可以以低噪音实现高速打印,因此近年快速普及。作为这样的喷墨记录方式中所使用的墨,已知含有水作为主溶剂的水性墨、以高含量含有聚合性单体作为主要成分的紫外线固化型墨(UV墨)、以高含量含有蜡作为主要成分的热熔墨(固体墨)、并且含有非水系溶剂作为主溶剂的所谓非水系墨。非水系墨可以分类为主溶剂为挥发性有机溶剂的溶剂墨(溶剂系墨)和主溶剂为低挥发性或不挥发性的有机溶剂的油性墨(油系墨)。溶剂墨主要通过有机溶剂的蒸发从而在记录介质上干燥,与之相对,油性墨以向记录介质的浸透为主从而干燥。

[0003] 在油性喷墨墨中,作为着色材料使用炭黑。

[0004] 在日本特开平4-161467号公报中,提出了利用使用了颜料、树脂和在分子骨架中具有硅氧烷键的绝缘性溶剂的喷墨打印机用墨,可以以高浓度进行清晰的打印,具有耐擦拭性,并且可以稳定喷出,记载了使用苯胺黑、炭黑作为颜料的墨。

[0005] 在日本特开2016-196564号公报中,记载了利用含有颜料、非水系溶剂和表面活性剂、且包含HLB值为1.0以上且7.0以下的硅氧烷系表面活性剂作为表面活性剂的非水系喷墨墨组合物,改善图像的光学浓度、喷出稳定性以及储存稳定性,使用炭黑作为颜料的墨。

[0006] 在日本特开2004-217703号公报中,提出了利用包含硅酮系溶剂和颜料、进而包含特定的改性硅油作为分散剂的喷墨用非水系颜料墨,改善墨的稳定性、喷嘴阻塞以及透明文件夹变形,记载了使用炭黑作为颜料的墨。

发明内容

[0007] 油性墨中,通常使用一次粒径小、结构大的炭黑,从而可以得到高印刷浓度。此外,在油性墨中,通常使用酸性的炭黑,从而即便为一次粒径小、结构大的物质,也可以得到良好的储存稳定性。然而,墨中的颜料浓度变高时,存在墨的储存稳定性降低的倾向。

[0008] 另一方面,喷墨打印机从喷嘴板喷出墨滴而在记录介质上形成图像。通常,为了不使墨等附着于喷嘴板上,实施了由氟树脂等形成的固化膜,但不能完全防止垃圾、异物等的附着。因此,通常对喷嘴板定期地实施清洁。作为清洁方法,最通常所采用的是,用刮板擦拭喷嘴板的方法。然而,重复进行擦拭时,附着于喷嘴板的碳等颜料等对喷嘴板的固化膜进行磨耗,存在使对于擦拭的耐久性(以下称为“耐擦拭性”)降低,墨喷出产生不良的情况。

[0009] 本发明的一个目的在于,提供储存稳定性以及耐擦拭性优异的油性喷墨墨。

[0010] 根据本发明的实施方式,提供一种油性喷墨墨,其包含颜料、颜料分散剂以及非水系溶剂,前述颜料包含pH为2~6的酸性炭黑,前述非水系溶剂包含表面张力为27mN/m以下的改性硅油,前述改性硅油相对于墨总量为15质量%以上且80质量%以下。

[0011] 根据本发明的实施方式,可以提供储存稳定性以及耐擦拭性优异的油性喷墨墨。

具体实施方式

[0012] 以下,说明本发明的实施方式,但本发明并不限于以下的实施方式。

[0013] 以下,有时将油性喷墨墨简称为“墨”。

[0014] 基于一个实施方式的油性喷墨墨包含颜料、颜料分散剂以及非水系溶剂,颜料包含pH为2~6的酸性炭黑,非水系溶剂包含表面张力为27mN/m以下的改性硅油(以下,有时称为改性硅油A),改性硅油A相对于墨总量为15质量%以上且80质量%以下。

[0015] 该油性喷墨墨的储存稳定性优异,并且可以改善耐擦拭性。

[0016] 为了提高光学浓度,提高墨中的颜料浓度是一个手段。然而,提高颜料浓度时,存在墨的储存稳定性降低的倾向。

[0017] 此外,酸性炭黑容易使墨的储存稳定性良好,但使用利用了酸性炭黑的墨时,进行喷嘴板的清洁时,存在容易划伤喷嘴板表面,容易使耐擦拭性降低的倾向。推测这是由于酸性炭黑与喷嘴板的亲和性高,酸性炭黑容易附着于喷嘴板。此外,推测酸性炭黑与喷嘴板的亲和性的强弱依赖于炭黑表面的酸性官能团量。

[0018] 不拘泥于理论,推测通过使用表面张力低至27mN/m以下的改性硅油A,从而颜料变得容易润湿,可以提高分散效率,由此,可以提高墨的储存稳定性。此外,推测颜料分散剂的吸附效率也提高,可以用颜料分散剂高效地保护酸性炭黑表面的酸性官能团,因此可以改善耐擦拭性。

[0019] 墨优选包含颜料作为着色材料。

[0020] 此外,在墨中,颜料优选包含pH为2~6的酸性炭黑。

[0021] 作为炭黑,通过使用pH为2~6的酸性炭黑,从而容易使墨的储存稳定性良好。推测这是由于对于酸性炭黑,在颜料表面具有酸性官能团,因此容易与颜料分散剂相互作用,例如与中性炭黑等相比,分散性优异。

[0022] 作为酸性炭黑,若为pH2~6的酸性炭黑,则没有特别限定,也可以使用炉炭黑、灯黑、乙炔黑、槽法炭黑等的任一种。

[0023] 酸性炭黑的pH优选2以上,也可以为2.5以上。酸性炭黑的pH从得到墨良好的储存稳定性的观点出发,优选6以下,更优选5.5以下,也可以为5.0以下。

[0024] 炭黑的pH为根据JIS K5101通过测定炭黑与蒸馏水的混合液的pH而得到的值。

[0025] 作为酸性炭黑的市售品的具体例,例如可以列举出Mitsubishi Chemical Corporation制的MA7、MA8、MA77、MA100、MA11、MA230、MA14、MA220、#1000、#970、#2350、#2650,Orion Engineered Carbons Co.,Ltd制的Special Black 350、Special Black 550、Special Black 4、Special Black 5、Special Black 6、Colour Black S160、Colour Black S170、Colour Black FW18、Printex 140等。

[0026] pH2~6的酸性炭黑可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0027] pH2~6的酸性炭黑在墨中的量从印刷浓度的观点出发,相对于墨总量优选0.01质量%以上,更优选1质量%以上,进一步优选3质量%以上,例如可以为5质量%以上。此外,pH2~6的酸性炭黑的墨中的量从墨粘度的观点出发,相对于墨总量优选20质量%以下,更优选15质量%以下,例如也可以为10质量%以下。

- [0028] 作为着色材料墨可以包含pH2~6的酸性炭黑以及其他的颜料。
- [0029] 作为其它的颜料,可以使用偶氮颜料、酞菁颜料、多环式颜料、染料色淀颜料等有机颜料;以及除pH2~6的酸性炭黑以外的炭黑、金属氧化物等无机颜料。作为偶氮颜料,可以列举出溶性偶氮色淀颜料、不溶性偶氮颜料以及缩合偶氮颜料等。作为酞菁颜料,可以列举出金属酞菁颜料以及无金属酞菁颜料等。作为多环式颜料,可以列举出喹吖啶酮系颜料、二萘嵌苯系颜料、茈酮系颜料、异吲哚啉系颜料、异吲哚啉酮系颜料、二噁嗪系颜料、硫靛系颜料、葱醌系颜料、喹啉酮系颜料、金属络合物颜料以及二酮基吡咯并吡咯 (DPP) 等。
- [0030] 作为金属氧化物,可以列举出氧化钛、氧化锌等。这些其它的颜料可以单独使用或组合使用2种以上。
- [0031] 颜料的分散形态可以为用非油性树脂包覆颜料的所谓胶囊颜料、用颜料分散剂使着色树脂颗粒分散的分散体,优选使颜料分散剂直接吸附到颜料表面并使其分散的分散体。
- [0032] 作为颜料的平均粒径,从喷出稳定性和储存稳定性的观点出发,优选为300nm以下,更优选为200nm以下,进一步优选为150nm以下。
- [0033] 颜料相对于墨总量通常为0.01~20质量%,从印刷浓度与墨粘度的观点出发,优选为1~15质量%,更进一步优选为5~10质量%。
- [0034] 为了在墨中使颜料稳定地分散,可以与颜料一起使用颜料分散剂。
- [0035] 作为颜料分散剂,例如优选使用含羟基的羧酸酯、长链聚氨基酰胺与高分子量酸酯的盐、高分子量聚羧酸的盐、长链聚氨基酰胺与极性酸酯的盐、高分子量不饱和酸酯、乙烯基吡咯烷酮与长链烯烃的共聚物、改性聚氨酯、改性聚丙烯酸酯、聚醚酯型阴离子系活性剂、聚氧乙烯烷基磷酸酯、聚酯多胺等。
- [0036] 作为颜料分散剂的市售品例,例如可以列举出ISP Japan Ltd.制“Antaron V216 (乙烯基吡咯烷酮·十六烯共聚物)、V220 (乙烯基吡咯烷酮·二十烯共聚物)”(均为商品名);
- [0037] The Lubrizol Corporation制“Solsperse 13940 (聚酯胺系)、16000、17000、18000 (脂肪酸胺系)、11200、24000、28000”(均为商品名);
- [0038] BASF Japan Ltd.制“Efka 400、401、402、403、450、451、453 (改性聚丙烯酸酯)、46、47、48、49、4010、4055 (改性聚氨酯)”(均为商品名);
- [0039] 楠本化成株式会社制“Disparlon KS-860、KS-873N4 (聚酯的胺盐)”(均为商品名);
- [0040] 第一工业制药株式会社制“Discol 202、206、0A-202、0A-600 (多链型高分子非离子系)”(均为商品名);
- [0041] BYK-Chemie Japan K.K.制“DISPERBYK2155、9077”(均为商品名);
- [0042] Croda Japan K.K.制“HypermerKD2、KD3、KD11、KD12”(均为商品名)等。
- [0043] 颜料分散剂若为可以使上述颜料充分分散在墨中的量即可,可以适宜设定。例如可以以质量比计,以相对于颜料1为0.1~5配合颜料分散剂,优选为0.1~1。此外,颜料分散剂相对于墨总量可以以0.01~10质量%配合,优选为0.01~5质量%。
- [0044] 在油性墨中,包含颜料分散剂的树脂成分可以相对于墨总量以10质量%以下进行配合,更优选为7质量%以下,进一步优选为5质量%以下。由此,防止墨粘度的上升,可以进

一步改善喷出性能。

[0045] 墨可以包含表面张力为27mN/m以下的改性硅油(改性硅油A)。

[0046] 改性硅油A的表面张力从储存稳定性以及耐擦拭性的改善的观点出发,优选27mN/m以下,更优选不足27mN/m,进一步优选26mN/m以下,进一步优选不足25mN/m。改性硅油A的表面张力,例如可以为15mN/m以上、17mN/m以上或20mN/m以上。

[0047] 在此,表面张力可以根据泡压法(最大泡压法)而求出。例如可以使用SITA Process Solutions公司制“SITA Messtechnik GmbH science line t60”测定表面张力。

[0048] 改性硅油A优选在23℃下为液态的化合物。

[0049] 作为改性硅油,可以使用链状或环状的二甲基硅油的一部分的硅原子中导入各种有机基团而成的硅油。作为改性硅油,优选全部硅原子仅与碳原子或硅氧烷键的氧原子的任一者键合。作为改性硅油,优选为非反应性硅油。作为改性硅油,该构成原子优选仅由硅原子、碳原子、氧原子、氢原子形成。

[0050] 作为改性硅油,例如可以使用在链状或环状的二甲基硅油中所包含的至少1个甲基被选自由烷基、含羧酸酯键的基团、含芳香环的基团和含醚键的基团组成的组中的1种以上取代的化合物。

[0051] 此外,作为改性硅油,例如可以使用在链状或环状的二甲基硅油中所含的至少1个硅原子上介由亚烷基进一步键合其它的链状或环状的二甲基硅油的硅原子的化合物。此时,介由亚烷基键合的链状或环状的二甲基硅油中所含的至少1个甲基可以被选自由烷基、含羧酸酯键的基团、含芳香环的基团和含醚键的基团组成的组中的1种以上取代。

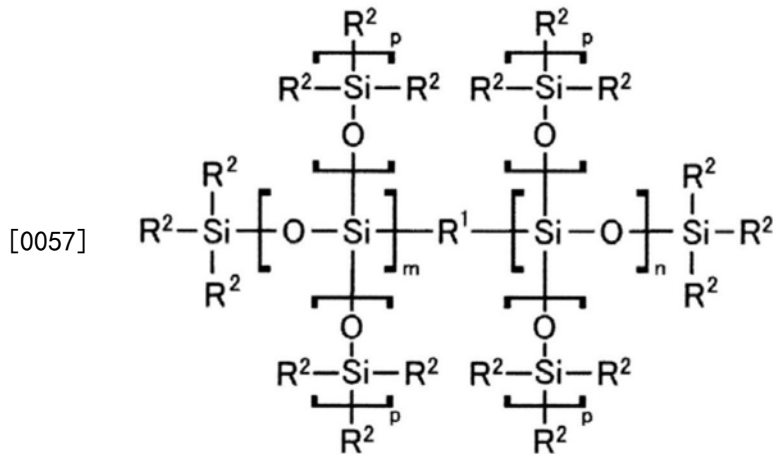
[0052] 作为改性硅油,例如可以列举出烷基改性硅油、苯基改性硅油、芳烷基改性硅油等芳基改性硅油、羧酸酯改性硅油、亚烷基改性硅油、聚醚改性硅油等。

[0053] 作为改性硅油,硅数优选为2~20,更优选为2~10,进一步优选为2~6,更进一步优选为3~6。

[0054] 可以导入到改性硅油的有机基团的例子中,后述的通式(X)的说明中,包含:作为 R^2 的碳数以及氧数的总计为2以上的1价有机基团而例示的基团、以及作为 R^1 的2价有机基团而例示的基团。

[0055] 其中,作为苯基改性硅油,例如可以列举出三甲基甲硅烷氧基苯基聚二甲基硅氧烷、苯基聚三甲基硅氧烷、二苯基甲硅烷氧基苯基聚三甲基硅氧烷、1,1,1,5,5,5-六甲基-3-苯基-3-(三甲基甲硅烷基氧基)三硅氧烷等甲基苯基硅酮等。

[0056] 在改性硅油的例子中,包含作为由下述通式(X)表示的化合物的硅油。



通式 (X)

[0058] 通式(X)中, R^1 为氧原子或为2价有机基团, R^2 分别独立地为甲基、或为碳数以及氧数的总计为2以上的1价有机基团, m 以及 n 分别独立地为0以上(优选为0~4)的整数, p 分别独立地为0以上(优选为0~2)的整数, 1分子中的硅原子的总计为2~20(优选为2~10, 更优选为2~6, 进一步优选为3~6),

[0059] 在 $m+n=0$ 的情况下, R^1 为氧原子、并且 R^2 之中的至少1个为碳数以及氧数的总计为2以上的1价有机基团,

[0060] R^1 为2价有机基团时, $m+n \geq 1$ 。

[0061] 作为通式(X)中的碳数以及氧数的总计为2以上的1价有机基团的例子, 例如可以列举出碳数2以上的烷基、含羧酸酯键的基团、含芳香环的基团以及含醚键的基团等。作为通式(X)中的2价有机基团的例子, 例如可以列举出亚烷基等。

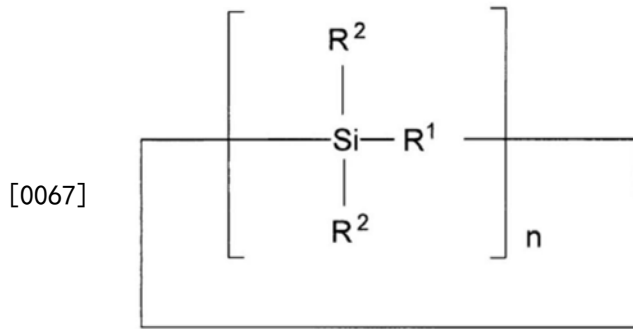
[0062] 碳数2以上的烷基可以具有直链或支链, 也可以为链状或脂环式。碳数2以上的烷基优选为碳数2~20, 更优选碳数4~20。作为碳数2以上的烷基, 例如可以列举出乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、二十烷基等。

[0063] 作为含羧酸酯键的基团, 例如可以列举出在后述的改性硅油S中作为含羧酸酯的基团而可以列举出的基团。

[0064] 作为含芳香环的基团, 例如可以列举出在后述的改性硅油S中作为含芳香环的基团而可以列举出的基团。

[0065] 亚烷基可以具有直链或支链, 也可以为链状或脂环式。亚烷基优选碳数1~20, 更优选碳数4~20。作为亚烷基, 例如可以列举出亚甲基、亚乙基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基、正亚丁基、异亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、异亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十二烷基、亚十六烷基、亚二十烷基等。

[0066] 在改性硅油的例子中, 包含由下述通式(Y)表示的化合物的硅油。



通式 (Y)

[0068] 通式(Y)中, R^1 分别独立为氧原子或为2价有机基团, R^2 分别独立地为甲基、或为碳数以及氧数的总计为2以上的1价有机基团, n 为5以上的整数,1分子中的硅原子的总计为5~9, R^1 之中的至少1个为氧原子,

[0069] R^1 全部为氧原子时, R^2 之中的至少1个为碳数以及氧数的总计为2以上的1价有机基团。

[0070] 作为通式(Y)中的碳数以及氧数的总计为2以上的1价有机基团,可以列举出作为通式(X)的碳数以及氧数的总计为2以上的1价有机基团的例子而列举出的基团。作为通式(Y)中的2价有机基团,可以列举出作为通式(X)的2价有机基团的例子而列举出的基团。

[0071] 各通式(X)以及(Y)中,碳数以及氧数的总计为2以上的1价有机基团以及2价有机基团的数目总计优选为3以下,优选为2以下,例如也可以为1。

[0072] 改性硅油的例子中,包含如下的硅油:1分子中的硅数为2~6,具有碳原子直接键合于硅原子、且碳数以及氧数的总计为4以上的有机基团,1分子中的碳数以及氧数的总计为4以上的有机基团中所含的碳数以及氧数的总计为4~20。以下,将该硅油也记作改性硅油S。

[0073] 对于改性硅油S,作为碳数以及氧数的总计为4以上的有机基团,可以具有选自由下述的(A)~(D)组成的组中的1种以上。

[0074] (A) 碳数4以上的烷基。

[0075] (B) 碳数以及氧数的总计为4以上的含羧酸酯键的基团。

[0076] (C) 碳数6以上的含芳香环的基团。

[0077] (D) 碳数4以上的亚烷基。

[0078] 对于改性硅油S,1分子中的碳数以及氧数的总计为4以上的有机基团中所包含的碳数以及氧数的总计优选为4以上,更优选为8以上,进一步优选为10以上。

[0079] 对于改性硅油S,1分子中的碳数以及氧数的总计为4以上的有机基团中所含的碳数以及氧数的总计优选为20以下,更优选为16以下,进一步优选为12以下。

[0080] 在改性硅油S的1分子中碳数以及氧数的总计为4以上的有机基团包含2个以上时,1分子中的碳数以及氧数的总计为4以上的有机基团的碳数以及氧数的总计为2个以上的碳数以及氧数的总计为4以上的有机基团的碳数以及氧数的总计。

[0081] 对于改性硅油S,1分子中的碳数以及氧数的总计为4以上的有机基团中所含的碳数以及氧数的总计优选为4~12。

[0082] 此外,对于改性硅油S,1分子中的碳数以及氧数的总计为4以上的有机基团中所含

的碳数以及氧数的总计优选为8~20。

[0083] 在改性硅油S的一个例子中,包含如下的硅油:在上述通式(X)中, R^1 为氧原子、或为碳原子直接键合于硅原子、且碳数以及氧数的总计为4以上的2价有机基团, R^2 分别独立地为甲基、或为碳原子直接键合于硅原子、且碳数以及氧数的总计为4以上的1价有机基团, m 以及 n 分别独立地为0~4的整数, p 分别独立地为0~2的整数,

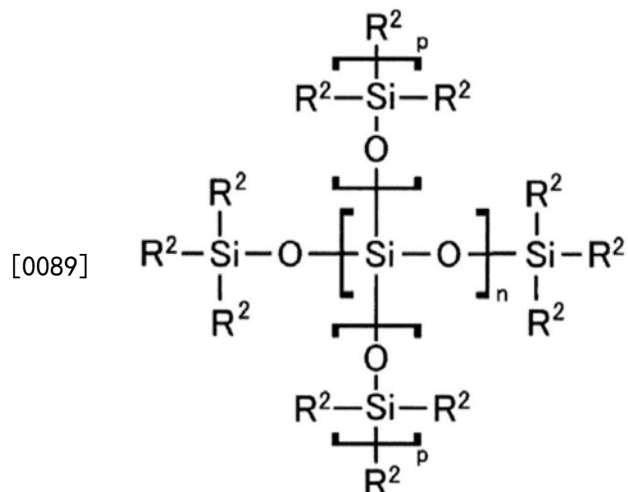
[0084] 1分子中的硅数为2~6, R^1 以及 R^2 之中的至少1个为碳数以及氧数的总计为4以上的有机基团,1分子中的碳数以及氧数的总计为4以上的有机基团中所含的氧数以及碳数的总计为4~20,

[0085] $m+n=0$ 的情况下, R^1 为氧原子,

[0086] R^1 为碳数以及氧数的总计为4以上的2价有机基团时,作为 $m+n \geq 1$ 的化合物。

[0087] 优选在通式(X)中, R^1 为氧原子、或为碳数4以上的亚烷基, R^2 分别独立地为甲基、碳数4以上的烷基、碳数以及氧数的总计为4以上的含羧酸酯键的基团或碳数6以上的含芳香环的基团, R^1 以及 R^2 之中的至少1个为选自碳数4以上的亚烷基、碳数4以上的烷基、碳数以及氧数的总计为4以上的含羧酸酯键的基团、以及碳数6以上的含芳香环的基团组成的组,1分子中的碳数4以上的亚烷基、碳数4以上的烷基、碳数以及氧数的总计为4以上的含羧酸酯键的基团、以及碳数6以上的含芳香环的基团中所含的氧数以及碳数的总计为4~20。

[0088] 改性硅油S的其它例子中,包含作为由下述通式(X-1)表示的化合物的硅油。



通式(X-1)

[0090] 通式(X-1)中, R^2 分别独立地为甲基、或为碳原子直接键合于硅原子、且碳数以及氧数的总计为4以上的1价有机基团, n 为0~4的整数, p 分别独立地为0或1,1分子中的硅数为2~6, R^2 之中的至少1个为碳数以及氧数的总计为4以上的有机基团,1分子中的碳数以及氧数的总计为4以上的有机基团中所含的氧数以及碳数的总计为4~20。

[0091] 通式(X-1)中, R^2 之中的至少1个优选选自碳数4以上的烷基、碳数以及氧数的总计为4以上的含羧酸酯键的基团和碳数6以上的含芳香环的基团组成的组。

[0092] 改性硅油S中,碳数4以上的烷基可以具有直链或支链,也可以为链状或脂环式。碳数4以上的烷基优选为碳数4~20。

[0093] 烷基的碳数优选4以上,更优选8以上,进一步优选10以上。

[0094] 烷基的碳数优选20以下,更优选16以下,进一步优选12以下。

[0095] 碳数4以上的烷基例如可以列举出正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛

基、异辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、二十烷基等。

[0096] 优选为辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基,更优选为癸基、十二烷基。

[0097] 改性硅油S中,含羧酸酯键的基团可以优选使用在主链的硅氧烷键的硅原子上介由亚烷基键合羧酸酯键的由 $-R^{Bb}-O-(CO)-R^{Ba}$ 表示的基团或由 $-R^{Bb}-(CO)-O-R^{Ba}$ 表示的基团。

[0098] 在此, R^{Ba} 可以具有碳数1以上的直链或支链,优选为链状或脂环式的烷基。此外, R^{Bb} 可以具有碳数1以上的直链或支链,优选为链状或脂环式的亚烷基。将主链的硅氧烷键的硅原子与羧酸酯键连接的亚烷基更优选碳数2以上。

[0099] 含羧酸酯键的基团的碳数以及氧数的总计为酯键($-O-(CO)-$)的1个碳原子与2个氧原子、以及烷基(R^{Ba})的碳数与亚烷基(R^{Bb})的碳数的总计。

[0100] 含羧酸酯键的基团中,烷基(R^{Ba})例如可以列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、十七烷基等。

[0101] 优选为戊基、庚基、壬基、十三烷基,更优选为庚基、壬基。

[0102] 含羧酸酯键的基团中,亚烷基(R^{Bb})优选碳数1~8的直链亚烷基,例如可以列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基、正亚丁基、异亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、异亚辛基等。优选为亚乙基。

[0103] 改性硅油S中,含芳香环的基团可以优选使用芳香环直接键合于主链的硅氧烷键的硅原子的由 $-R^{Ca}$ 表示的基团、或芳香环介由亚烷基键合于主链的硅氧烷键的硅原子上的由 $-R^{Cb}-R^{Ca}$ 表示的基团。

[0104] 在此, R^{Ca} 优选为碳数6以上的芳香环。此外, R^{Cb} 可以具有碳数1以上的直链或支链,优选为链状或脂环式的亚烷基。

[0105] 含芳香环的基团为芳香环直接键合于主链的硅氧烷键的硅原子的由 $-R^{Ca}$ 表示的基团时,优选三甲基甲硅烷基氧基等支链以侧链的形式自主链的硅氧烷键分支。含芳香环的基团更优选芳香环介由亚烷基键合于主链的硅氧烷键的硅原子的由 $-R^{Cb}-R^{Ca}$ 表示的基团。

[0106] 含芳香环的基团的碳数为芳香环(R^{Ca})的碳数和任意的亚烷基(R^{Cb})的碳数的总计。

[0107] 含芳香环的基团中,芳香环部分(R^{Ca})例如可以列举出苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲基苯基、联苯基、萘基、蒽基等、或它们的至少1个氢原子被烷基取代的官能团。

[0108] 含芳香环的基团中,可以包含1个或2个以上的芳香环,但优选1分子中的碳数6以上的含芳香环的基团的碳数为6~20。

[0109] 含芳香环的基团中,任意的亚烷基(R^{Cb})优选碳数1~8的可以具有直链或支链的亚烷基,例如可以列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基、正亚丁基、异亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、异亚辛基等。

[0110] 优选为亚丙基、甲基亚乙基、亚乙基。

[0111] 改性硅油S中,碳数4以上的亚烷基可以具有直链或支链,也可以为链状或脂环式。碳数4以上的亚烷基优选为碳数4~20。

[0112] 亚烷基的碳数优选4以上,更优选8以上。

[0113] 亚烷基的碳数优选20以下,更优选12以下,进一步优选10以下。

[0114] 作为改性硅油S的一个实施方式,可以列举出碳数4以上的亚烷基两端的碳原子之

中,一侧的碳原子键合于硅氧烷键,另一侧的碳原子键合于硅氧烷键或甲硅烷基的化合物。

[0115] 碳数4以上的亚烷基,例如可以列举出正亚丁基、异亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、异亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十二烷基、亚十六烷基、亚二十烷基等。

[0116] 优选为亚辛基、亚癸基、亚十二烷基,更优选为亚辛基、亚癸基。

[0117] 对于上述的改性硅油S,对其没有限定,可以通过以下的方法来制造。

[0118] 例如使硅氧烷原料与具有碳数以及氧数的总计为4以上的有机基团和反应性基团的反应性化合物在有机溶剂中反应,从而可以得到改性硅油S。硅氧烷原料与反应性化合物优选硅氧烷原料的反应性基团与反应性化合物的反应性基团以摩尔比计为1:1~1:1.5来反应。此外,在反应时,可以优选使用0价铂的烯烃络合物、0价铂的乙烯基硅氧烷络合物、2价铂的烯烃络合物卤化物、氯铂酸等铂催化剂等催化剂。

[0119] 作为硅氧烷原料,例如可以使用1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷、1,1,1,3,3,5,7,7,7-九甲基四硅氧烷、1,1,1,3,3,5,7,7,9,9,9-十一甲基五硅氧烷、五甲基二硅氧烷、1,1,3,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷、1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷、1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基四硅氧烷、1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十甲基五硅氧烷、1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷、1,1,1,5,5,5-六甲基-3-(三甲基甲硅烷基氧基)三硅氧烷、1,1,1,5,5,5-六甲基三硅氧烷、1,1,1,3,5,7,7,7-八甲基四硅氧烷、1,1,3,5,5-五甲基-3-(二甲基甲硅烷基氧基)三硅氧烷、1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-十二甲基六硅氧烷、1,1,1,5,5,5-六甲基-3-(三甲基甲硅烷基氧基)三硅氧烷等。

[0120] 反应性化合物优选具有碳双键作为反应性基团。

[0121] 为了在改性硅油S中导入烷基,作为反应性化合物,可以使用1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、2-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-二十烯等碳数为4以上的烯烃等。此外,除烯烃之外,可以使用乙烯基环己烷等具有烯属不饱和和双键的脂环式烃。

[0122] 为了在改性硅油S中导入含羧酸酯的基团,作为反应性化合物,可以使用醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、庚酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、异辛酸乙烯酯、壬酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、肉豆蔻酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、二十烷酸乙烯酯、己酸烯丙酯等碳数以及氧数的总计为6以上的脂肪酸乙烯酯或脂肪酸烯丙酯化合物等。

[0123] 为了在改性硅油S中导入含芳香环的基团,作为反应性化合物,可以使用苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、烯丙基苯、1-烯丙基萘、4-苯基-1-丁烯、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、1-乙烯基萘、 α -甲基苯乙烯、2-甲基-1-苯基丙烯、1,1-二苯基乙烯、三苯基乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、顺式- β -甲基苯乙烯、反式- β -甲基苯乙烯、3-苯基-1-丙烯等具有乙烯键和碳数6以上的芳香环的芳基化合物等。

[0124] 为了在改性硅油S中导入亚烷基,作为反应性化合物,可以使用1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、1,8-壬二烯、1,9-癸二烯、1,11-十二碳二烯、1,10-十一碳二烯、1,13-十四碳二烯、十六碳二烯、二十碳二烯等碳数为4以上的二烯化合物等。

[0125] 作为改性硅油A的市售品,可以使用信越化学工业株式会社社制“KF-56A”(二苯基甲硅烷氧基苯基聚三甲基硅氧烷),Dow Corning Toray Co.,Ltd.,制“SS-3408”(辛基聚甲

基硅氧烷),Momentive Performance Materials Japan LLC制“TSF410”,“TSF411”,Gelest公司制“苯乙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷”,“3-苯基七甲基三硅氧烷”等。

[0126] 改性硅油A可以单独使用也可以组合使用多种。

[0127] 墨中的改性硅油A的量从耐擦拭性改善的观点出发,优选相对于墨的总质量为15质量%,更优选20质量%以上,进一步优选25质量%以上。由此,可以充分润湿颜料,促进颜料的分散,改善耐擦拭性。

[0128] 墨中的改性硅油A的量从控制喷嘴板的润湿难易度、改善耐擦拭性的观点出发,优选相对于墨的总质量为80质量%以下,更优选不足80质量%,进一步优选75质量%以下,进一步优选70质量%以下。

[0129] 墨中也可以包含其它非水系溶剂。

[0130] 作为其它的非水系溶剂,可以使用非极性有机溶剂以及极性有机溶剂的任一种。需要说明的是,在本实施方式中,优选在非水系溶剂中使用在1大气压20℃下未与相同容量的水均匀地混合的非水溶性有机溶剂。

[0131] 作为非极性有机溶剂,例如优选可以列举出脂肪族烃溶剂、脂环式烃溶剂、芳香族烃溶剂等石油系烃溶剂。

[0132] 作为脂肪族烃溶剂以及脂环式烃溶剂,可以列举出链烷烃系、异链烷烃系、环烷烃系等非水系溶剂。作为市售品,优选可以列举出0号溶剂L、0号溶剂M、0号溶剂H、Cactus Normal Paraffin N-10、Cactus Normal Paraffin N-11、Cactus Normal Paraffin N-12、Cactus Normal Paraffin N-13、Cactus Normal Paraffin N-14、Cactus Normal Paraffin N-15H、Cactus Normal Paraffin YHNP、Cactus Normal Paraffin SHNP、Isosol 300、Isosol 400、Teclean N-16、Teclean N-20、Teclean N-22、AF溶剂4号、AF溶剂5号、AF溶剂6号、AF溶剂7号、Naphtesol 160、Naphtesol 200、Naphtesol 220(均为JXTG Nippon Oil&Energy Corporation制);Isopar G、Isopar H、Isopar L、Isopar M、Exxsol D40、Exxsol D60、Exxsol D80、Exxsol D95、Exxsol D110、Exxsol D130(均为Exxon Mobil Corporation制);MORESCO WHITE P-40、MORESCO WHITE P-60、MORESCO WHITE P-70、MORESCO WHITE P-80、MORESCO WHITE P-100、MORESCO WHITE P-120、MORESCO WHITE P-150、MORESCO WHITE P-200、MORESCO WHITE P-260、MORESCO WHITE P-350P(均为株式会社MORESCO制)等。

[0133] 作为芳香族烃溶剂,优选可以列举出Grade Alkene L、Grade Alkene 200P(均为JXTG Nippon Oil&Energy Corporation制),Solvesso 100、Solvesso150、Solvesso 200, Solvesso 200ND(均为Exxon Mobil Corporation制)等。

[0134] 石油系烃溶剂的蒸馏初馏点优选为100℃以上,更优选为150℃以上,进一步优选200℃以上。蒸馏初馏点可以根据JIS K0066“化学制品的蒸馏试验方法”来测定。

[0135] 作为极性有机溶剂,优选可以列举出脂肪酸酯系溶剂、高级醇系溶剂、高级脂肪酸系溶剂等。

[0136] 例如可以列举出异壬酸异壬酯、异壬酸异癸酯、异壬酸异十三烷酯、月桂酸甲酯、月桂酸异丙酯、月桂酸己酯、肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、棕榈酸己酯、棕榈酸异辛酯、棕榈酸异硬脂酯、油酸甲酯、油酸乙酯、油酸异丙酯、油酸丁酯、油酸己酯、亚油酸甲酯、亚油酸乙酯、亚油酸异丁酯、硬脂酸丁酯、硬脂酸己酯、硬脂酸异辛酯、异硬脂酸异丙酯、特戊酸-

2-辛基癸酯、大豆油甲酯、大豆油异丁酯、妥尔油甲酯、妥尔油异丁酯等1分子中的碳数为13以上,优选为16~30的脂肪酸酯系溶剂;

[0137] 异肉豆蔻醇、异棕榈醇、异硬脂醇、油醇、辛基十二醇、癸基十四醇等1分子中的碳数为6以上,优选为12~20的高级醇系溶剂;

[0138] 月桂酸、异肉豆蔻酸、棕榈酸、异棕榈酸、 α -亚麻酸、亚油酸、油酸、异硬脂酸等1分子中的碳数为12以上,优选为14~20的高级脂肪酸系溶剂等。

[0139] 脂肪酸酯系溶剂、高级醇系溶剂、高级脂肪酸系溶剂等极性有机溶剂的沸点优选为150℃以上,更优选为200℃以上,进一步优选为250℃以上。需要说明的是,沸点为250℃以上的非水系溶剂中也包含不显示沸点的非水系溶剂。

[0140] 这些非水系溶剂可以单独使用,只要形成单一的相也可以组合使用2种以上。

[0141] 墨中的改性硅油A的量相对于墨中的非水系溶剂总量优选为20质量%以上,更优选为25质量%以上。墨中的改性硅油A的量相对于墨中的非水系溶剂总量,例如可以为90质量%以下,也可以为80质量%以下。

[0142] 在上述各成分的基础上,在油性墨中只要不损害本发明的效果就可以包含各种添加剂。作为添加剂,可以适宜地添加防止喷嘴阻塞的试剂、抗氧化剂、电导率调整剂、粘度调整剂、表面张力调整剂、氧吸收剂等。它们的种类没有特别限定,可以使用在该领域中使用的物质。

[0143] 墨可以通过混合包含着色材料和非水系溶剂的各成分来制作。

[0144] 优选可以一次性或分批地混合以及搅拌各成分来制作墨。具体而言,一次性或分批地将全部成分投入到珠磨机分散机中并使其分散,可以根据期望,通过膜滤器等过滤机来调制。

[0145] 作为油性喷墨的粘度,根据喷墨记录系统的喷出头的喷嘴直径、喷出环境等,其的适应性范围不同,通常在23℃下优选为5~30mPa·s,更优选为5~15mPa·s,更进一步优选约10mPa·s左右。

[0146] 作为使用喷墨的印刷方法,没有特别限定,可以为压电方式、静电方式、热方式等任意方式,但优选压电方式。使用喷墨记录装置时,优选基于数字信号从喷墨头喷出本实施方式的墨,使得所喷出的墨液滴附着于记录介质。

[0147] 在本实施方式中,记录介质没有特别限定,可以使用普通纸、涂布纸、特殊纸等印刷用纸、布、无机片、膜、OHP片等、将它们作为基材在背面设置有粘合层的粘合片等。它们之中,从墨的浸透性的观点出发,可以优选使用普通纸、涂布纸等印刷用纸。

[0148] 在此,普通纸为在通常的纸上不形成墨容纳层、膜层等的纸。作为普通纸的一个例子,可以列举出优质纸、中等纸、PPC用纸、木浆纸、再生纸等。对于普通纸,由于数 μm ~数十 μm 的粗纸纤维形成数十~数百 μm 的空隙,因此,成为墨容易浸透的纸。

[0149] 此外,作为涂布纸,可以优选使用粗面纸、光泽纸、半光泽纸等喷墨用涂布纸、所谓涂覆印刷用纸。在此,涂覆印刷用纸为在至今凸版印刷、胶版印刷、凹版印刷等中所使用的印刷用纸、优质纸、中等纸的表面利用包含粘土、碳酸钙等无机颜料和淀粉等粘接剂的涂料而设置有涂覆层的印刷用纸。涂覆印刷用纸根据涂料的涂覆量、涂覆方法,分类为微涂覆纸、优质轻量涂布纸、中等轻量涂布纸、优质涂布纸、中等涂布纸、铜版纸、高光泽印刷纸等。

[0150] 实施例

[0151] 以下,根据实施例详细地说明本发明。本发明并不限于以下的实施例。

[0152] <改性硅油的合成>

[0153] 在四口烧瓶中,投入50质量份己烷、10质量份1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷、9.6质量份1-十四烯。向其中,滴加0.02质量份铂催化剂(Sigma-Aldrich Corporation制“1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂络合物”),在室温下搅拌2~3小时。之后,利用减压蒸馏,蒸馏去除反应溶剂(己烷)、未反应原料,得到“溶剂A(十四烷基聚甲基硅氧烷)”。溶剂A(十四烷基聚甲基硅氧烷)为用十四烷基改性而成的化合物。

[0154] 以表1中示出的配方配合硅氧烷原料以及反应性化合物,除此以外,与上述同样地操作,进行“溶剂B(二辛基二硅氧烷)”合成。溶剂B(二辛基二硅氧烷)为用2个辛基改性而成的化合物。

[0155] 在溶剂A(十四烷基聚甲基硅氧烷)的合成中,以硅氧烷化合物与反应性化合物的摩尔比成为1:1.1的方式进行配合。在溶剂B(二辛基二硅氧烷)的合成中,以硅氧烷化合物与反应性化合物的摩尔比成为1:2.2的方式进行配合。

[0156] 表1记载的1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷、1,1,3,3-四甲基二硅氧烷以及反应性化合物可以由东京化成工业株式会社而获得。

[0157] [表1]

	硅氧烷原料	(质量份)	反应性化合物	(质量份)
	原料	配合量	原料	配合量
[0158]	溶剂A 1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷	10	1-十四烯	9.6
	溶剂B 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷	10	1-辛烯	16.7

[0159] <墨的制作>

[0160] 在表2、表3、表4中示出墨的配方。根据各表中示出的配合量,混合颜料、颜料分散剂以及各表中示出的各种溶剂,利用珠磨机“Dyno Mill KDL-A”(Shinmaru Enterprises Corporation制)在滞留时间15分钟的条件将颜料充分地分散。接着,用膜滤器去除粗大颗粒而得到墨。

[0161] 使用的材料如以下所述。

[0162] (1) 炭黑

[0163] MA77:Mitsubishi Chemical Corporation制“MA77”(pH2.5)

[0164] FW18:Orion Engineered Carbons Co.,Ltd“Color Black FW18”(pH2.5)

[0165] MA230:Mitsubishi Chemical Corporation制“MA230”(pH3.0)

[0166] S160:Orion Engineered Carbons Co.,Ltd制“Color Black S160”(pH3.0)

[0167] S170:Orion Engineered Carbons Co.,Ltd制“Color Black S170”(pH4.5)

[0168] #2600:Mitsubishi Chemical Corporation制“#2600”(pH6.5) (2) 颜料分散剂

[0169] S13940:The Lubrizol Corporation制“Solsperse 13940”,聚酯胺系,有效成分40质量%

[0170] S16000:The Lubrizol Corporation制“Solsperse 16000”,脂肪酸胺系,有效成分100质量%

[0171] (3) 非水系溶剂 (3-1) 硅油

[0172] KF-96L-5cs: 信越化学工业社制“KF-96L-5cs”(二甲基聚硅氧烷, 链状硅油, 表面张力19.7mN/m)

[0173] DC246fluid: Dow Corning Toray Co., Ltd., 制“DC246fluid”(十二甲基环己硅氧烷, 环状硅油, 表面张力18.8mN/m) (3-2) 改性硅油

[0174] HIVAC f-4: 信越化学工业株式会社制“HIVAC f-4”(1,3,3,5-四甲基-1,1,5,5-四苯基三硅氧烷, 苯基改性硅油, 表面张力33.9mN/m)

[0175] KF-56A: 信越化学工业株式会社制“KF-56A”(二苯基甲硅烷氧基苯基聚三甲基硅氧烷, 苯基改性硅油, 表面张力24.4mN/m)

[0176] SS-3408: Dow Corning Toray Co., Ltd., 制“SS-3408”(辛基聚甲基硅氧烷, 烷基改性硅油, 表面张力20.3mN/m)

[0177] 溶剂A: 在上述合成的(十四烷基聚甲基硅氧烷, 烷基改性硅油, 表面张力22.9mN/m)

[0178] 溶剂B: 在上述合成的(二辛基二硅氧烷, 烷基改性硅油, 表面张力24.0mN/m)

[0179] TSF410: Momentive Performance Materials Japan LLC制“TSF410”(羧酸酯改性硅油, 表面张力23.0mN/m)

[0180] TSF411: Momentive Performance Materials Japan LLC制“TSF410”(羧酸酯改性硅油, 表面张力26.0mN/m) (3-3) 非水系溶剂

[0181] KAK139: 高级醇工业株式会社制“KAK139”(异壬酸异十三烷酯, 表面张力29.3mN/m)

[0182] 炭黑的pH基于JIS K5101而求出。

[0183] 溶剂的表面张力使用SITA Process Solutions制的“SITA Messtechnik GmbH science line t60”在23℃、0.05Hz的测定条件下求出。

[0184] <评价>

[0185] 对于上述实施例以及比较例的墨利用以下的方法进行评价。在表2~4中示出这些评价结果。

[0186] (1) 墨的储存稳定性 (70℃)

[0187] 将各墨装入到密闭容器中, 在70℃的环境下放置4周, 测定放置前的墨粘度“粘度的初始值”与放置后的墨粘度“4周后的粘度”, 由下述式求出粘度变化率。根据粘度变化率, 以下述评价基准评价储存稳定性。

[0188] 墨粘度为在23℃下的粘度, 使用Anton Paar Japan K.K.制“流变仪MCR302”(圆锥角度1°, 直径50mm)来测定。

[0189] 粘度变化率 = $[(4周后的粘度 \times 100) / (粘度的初始值)] - 100$ (%) (评价基准) A: 粘度变化率不足 $\pm 1\%$ B: 粘度变化率为 $\pm 1\%$ 以上且不足 2% C: 粘度变化率为 $\pm 2\%$ 以上

[0190] (2) 耐擦拭性评价

[0191] 在喷嘴板的固化膜上滴加各墨, 用氟橡胶(Viton MV454 53° Du Pont Dow Elastomer Co., Ltd.制)制的刮板以200往复/分种的速度擦拭喷嘴板, 每1000往复用目视观察喷嘴板表面, 计数至喷嘴板表面被墨润湿为止的刮板在喷嘴板上的往复次数。需要说明的是, 氟橡胶与喷嘴板的接触力量设为约 6×10^{-2} N。表面被墨润湿就意味着产生了固化膜

的损伤,喷嘴板表面被墨润湿为止的刮板的往复次数越多,表示耐擦拭性越高。以下述评价基准评价耐擦拭性。

[0192] (评价基准) S:刮板的往复次数为2000次以上A:刮板的往复次数为1000次以上且不足2000次B:刮板的往复次数不足1000次

[0193] [表2]

[0194]

表2	(质量%)	pH	表面张力(mN/m)	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
炭黑	MA77	2.5		5	5	5			
	FW18	2.5					5	5	5
	MA230	3.0							
	S160	3.0							
	S170	4.5							
	#2600	6.5							
颜料分散剂	S13940			5	5	5	5	5	5
	S16000								
硅油	KF-96L-5CS		19.7						
	DC246 fluid		18.8						
改性硅油	HIVAC f-4		33.9						
	KF-56A		24.4	25	40	75			
	SS-3408		20.3				25	40	75
	溶剂A		22.9						
	溶剂B		24.0						
	TSF410		23.0						
	TSF411		26.0						
非水系溶剂	KAK139		29.3	65	50	15	65	50	15
总计(质量%)				100	100	100	100	100	100
表面张力为27mN/m以下的溶剂量				25	40	75	25	40	75
储存稳定性				A	A	A	A	A	A
耐擦拭性				S	S	A	S	S	A

[0195] [表3]

[0196]

表 3	(质量%)	pH	表面张力(mN/m)	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
炭黑	MA77	2.5								
	FW18	2.5								
	MA230	3.0		5	10					
	S160	3.0				5	10			
	S170	4.5						5	5	10
	#2600	6.5								
颜料分散剂	S13940			5		5		5	5	
	S16000				5		5			5
硅油	KF-96L-5CS	19.7								
	DC246 fluid	18.8								
改性硅油	HIVAC f-4	33.9								
	KF-56A	24.4								
	SS-3408	20.3								
	溶剂 A	22.9		25	40					
	溶剂 B	24.0				25	40			
	TSF410	23.0						25	40	
	TSF411	26.0								25
非水系溶剂	KAK139	29.3		65	45	65	45	65	50	60
总计(质量%)				100	100	100	100	100	100	100
表面张力为 27mN/m 以下的溶剂量				25	40	25	40	25	40	25
储存稳定性				A	A	A	A	A	A	A
耐擦拭性				S	S	S	S	S	S	S

[0197] [表4]

[0198]

表 4	(质量 %)	pH	表面张 力(mN/m)	比较 例1	比较 例 2	比较 例 3	比较 例 4	比较 例 5	比较 例 6
炭黑	MA77	2.5							
	FW18	2.5							
	MA230	3.0					5	5	5
	S160	3.0		5	5				
	S170	4.5							
	#2600	6.5				5			
颜料分散剂	S13940						5	5	5
	S16000			5	5	5			
硅油	KF-96L-5CS	19.7					25		
	DC246 fluid	18.8						25	
改性硅油	HIVAC f-4	33.9							25
	KF-56A	24.4							
	SS-3408	20.3		5	90	25			
	溶剂A	22.9							
	溶剂B	24.0							
	TSF410	23.0							
	TSF411	26.0							
非水系溶剂	KAK139	29.3		85		65	65	65	65
总计(质量%)				100	100	100	100	100	100
表面张力为27mN/m以下的溶剂量				5	90	25	25	25	25
储存稳定性				A	A	C	B	B	B
耐擦拭性				B	B	S	S	S	B

[0199] 根据表2以及3所示,使用相对于墨总量包含15质量%以上且80质量%以下的表面张力27mN/m以下的改性硅油的墨的实施例1~13中,储存稳定性以及耐擦拭性中均表示出优异的结果。

[0200] 另一方面,如表4所示,比较例1的表面张力27mN/m以下的改性硅油的量变少,耐擦拭性差。

[0201] 比较例2的表面张力27mN/m以下的改性硅油的量为90质量%,耐擦拭性差。

[0202] 比较例3使用中性炭黑,储存稳定性差。

[0203] 比较例4以及5使用不为改性硅油的链状硅油或环状硅油,储存稳定性差。比较例6使用表面张力高的改性硅油,储存稳定性以及耐擦拭性差。

[0204] 需要说明的是,在上述的基础上,只要不脱离本发明的主旨,则也可以对上述的实施方式进行各种改变,显而易见所有改变包含在本发明的技术范围内。