



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107513308 A

(43)申请公布日 2017. 12. 26

(21)申请号 201710853214.7

C09D 11/102(2014.01)

(22)申请日 2015.03.09

C09D 11/36(2014.01)

(30)优先权数据

B41J 2/01(2006.01)

2014-050063 2014.03.13 JP

B41M 5/00(2006.01)

(62)分案原申请数据

201510102428.1 2015.03.09

(71)申请人 株式会社理光

地址 日本东京

(72)发明人 中川智裕 户田直博 长岛英文

古川寿一 小林光

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

公司 11245

代理人 赵蓉民 张全信

(51)Int.Cl.

C09D 11/322(2014.01)

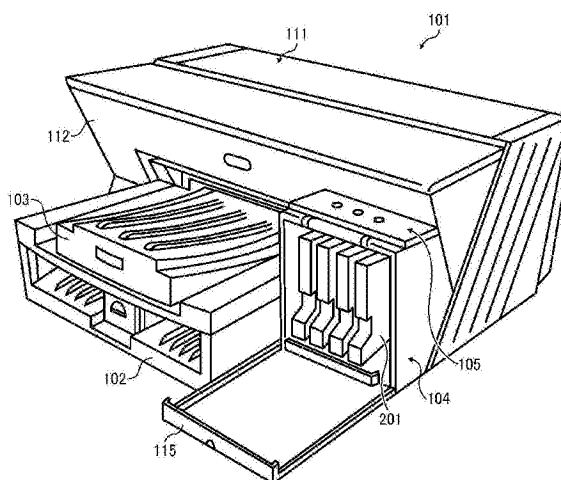
权利要求书1页 说明书19页 附图2页

(54)发明名称

喷墨记录用水性墨水,喷墨记录方法,喷墨记录物

(57)摘要

本发明涉及水性喷墨记录用墨水,喷墨记录方法,以及喷墨记录物。本发明的喷墨记录用水性墨水的特征在于:该喷墨记录用水性墨水至少包含:水,水溶性有机溶剂,颜料,树脂A,以及树脂B;上述树脂B的含量相对树脂A的含量为0.5重量%以上、10重量%以下;树脂B的最低成膜温度比树脂A的最低成膜温度低30℃以上。提供一种喷墨用水性墨水,当在非多孔材质基体材料上印刷时,能得到高光泽,同时,相对包含非多孔材质基体材料的各种基体材料牢固地密接,且印刷物具有高的耐划擦性。



1. 一种墨水,其特征在于:
该墨水包含:
水溶性有机溶剂;
着色剂;
树脂A;以及
树脂B;
上述树脂B的含量相对树脂A的含量为0.5重量%以上、不足10重量%;
树脂B的最低成膜温度比树脂A的最低成膜温度低30℃以上;
树脂A的MFT不足100℃。
2. 如权利要求1所述的墨水,其特征在于,上述树脂A、树脂B的某个为聚氨酯树脂。
3. 如权利要求2所述的墨水,其特征在于,上述聚氨酯树脂为聚碳酸酯类聚氨酯树脂。
4. 如权利要求3所述的墨水,其特征在于,上述聚碳酸酯类聚氨酯树脂具有源自至少一种脂环式二异氰酸酯的结构。
5. 如权利要求1所述的墨水,其特征在于,上述水溶性有机溶剂包含多元醇,多元醇烷基醚。
6. 如权利要求1所述的墨水,其特征在于,上述水溶性有机溶剂含有从由1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、以及2,3-丁二醇组成的群中选择的至少一种。
7. 如权利要求1所述的墨水,其特征在于,包括从黑色颜料、品红色颜料、青色颜料、黄色颜料中选择的至少一种。
8. 如权利要求1所述的墨水,其特征在于,包括从碳黑、颜料蓝15:4、颜料红122、颜料黄74中选择的至少一种。
9. 一种喷墨记录方法,其特征在于,使得热能或力学能作用于上述权利要求1~8的任意一项所述的墨水,实行墨液排出,进行印刷。
10. 如权利要求9所述的喷墨记录方法,其特征在于,印刷后设有加热工序。
11. 一种记录方法,其特征在于,将权利要求1~8的任意一项所述的墨水赋予非多孔材质基体材料,进行记录。
12. 一种记录物,其特征在于:
在基体材料上具有图像;
该图像包含水溶性有机溶剂、着色剂、树脂A、以及树脂B;
上述树脂B的含量相对树脂A的含量为0.5重量%以上、不足10重量%;
树脂B的最低成膜温度比树脂A的最低成膜温度低30℃以上;
树脂A的MFT不足100℃。
13. 如权利要求12所述的记录物,其特征在于,
上述基体材料为非多孔材质基体材料。

喷墨记录用水性墨水,喷墨记录方法,喷墨记录物

[0001] 本申请是申请日为2015年3月9日、申请号为201510102428.1、题为“喷墨记录用水性墨水,喷墨记录方法,喷墨记录物”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及对于向非多孔材质基体材料上进行记录最适合的喷墨记录用水性墨水,使用该墨水的喷墨记录方法以及喷墨记录物。

背景技术

[0003] 近年,不止是家用,而且在例如展览、海报、张贴板等产业用途也利用喷墨技术。但是,若在产业用途中使用多孔材质记录介质,则会有耐光性、耐水性、耐磨耗性这样的耐久性问题,所以,使用塑料薄膜等的非多孔材质记录介质,开发为此需要的墨水。作为这样的墨水,至今为止,广泛使用例如作为载色剂使用有机溶剂的溶剂类喷墨墨水,或将聚合性单体作为主要成分的紫外线硬化型喷墨墨水。但是,溶剂类喷墨墨水由于溶剂蒸发,从环境负荷角度看不好,紫外线硬化型喷墨墨水由于使用的单体不同,有时有皮肤过敏性,并且,适用领域有限。

[0004] 在这样的背景下,最近,开发环境负荷少、可以在非多孔材质基体材料上直接印刷的水性喷墨记录墨水(参考专利文献1~2)。但是,这些水性墨水与通过墨水中的溶剂一边使得印刷基体材料膨润一边定影的溶剂类喷墨墨水相比,由于成为最终印刷物的墨水涂膜仅仅附着在印刷基体材料上的结构,因此,墨膜的基体材料密接性大多低劣。又,非多孔材质基体材料大多非常有光泽,若在印刷时印刷部分相对非印刷部分不是无不协调的光泽,作为记录物的一体感会受到损害,因此,要求能得到高光泽的墨水。溶剂类墨水的树脂溶于墨水中,因此,干燥后成为平滑的膜,虽然能得到高光泽,但水性墨水因树脂颗粒熔融形成墨膜,因此,光泽度易降低。

[0005] 但是,关于添加二种类树脂,在例如专利文献3~5中有记载,能适用于各种各样的记录介质,但是,实际上没有公开在非多孔材质基体材料上的印刷结果。

[0006] 【专利文献】

[0007] 【专利文献1】日本特开2005-220352号公报

[0008] 【专利文献2】日本特开2011-094082号公报

[0009] 【专利文献3】日本专利第4339257号公报

[0010] 【专利文献4】日本专利第4642910号公报

[0011] 【专利文献5】日本特开2011-57991号公报

发明内容

[0012] 本发明就是鉴于上述现状而提出来的,其目的在于,提供一种喷墨用水性墨水,当在非多孔材质基体材料上印刷时,能得到高光泽,同时,相对包含非多孔材质基体材料的各种基体材料牢固地密接,且印刷物具有高的耐划擦性。

- [0013] 上述课题通过如下的(1)的“喷墨记录用水性墨水”解决。
- [0014] (1)一种喷墨记录用水性墨水,其特征在于:
- [0015] 该喷墨记录用水性墨水至少包含:
- [0016] 水;
- [0017] 水溶性有机溶剂;
- [0018] 颜料;
- [0019] 树脂A;以及
- [0020] 树脂B;
- [0021] 上述树脂B的含量相对树脂A的含量为0.5重量%以上、10重量%以下;
- [0022] 树脂B的最低成膜温度比树脂A的最低成膜温度低30℃以上。
- [0023] 下面说明本发明的效果:
- [0024] 按照本发明,能得到喷墨记录用水性墨水,当在非多孔材质基体材料上印刷时,能得到高光泽,同时,相对包含非多孔材质基体材料的各种基体材料牢固地密接,且印刷物具有高的耐划擦性。

附图说明

- [0025] 图1是表示串行型喷墨记录装置一例的概略图。
- [0026] 图2是表示图1装置主体内的结构的概略图。

具体实施方式

- [0027] 下面,就上述本发明(1)的“喷墨记录用水性墨水”作详细说明。在本发明(1)的“喷墨记录用水性墨水”实施形态中也包含以下的(2)~(9),在此一并说明。
- [0028] (2)上述(1)记载的喷墨记录用水性墨水,其特征在于,上述树脂A的最低成膜温度为40℃以上、不足200℃。
- [0029] (3)上述(1)或(2)记载的喷墨记录用水性墨水,其特征在于,上述树脂A、树脂B的某个为聚氨酯树脂。
- [0030] (4)上述(1)~(3)的任意一项记载的喷墨记录用水性墨水,其特征在于,上述聚氨酯树脂为聚碳酸酯类聚氨酯树脂。
- [0031] (5)上述(4)记载的喷墨记录用水性墨水,其特征在于,上述聚碳酸酯类聚氨酯树脂具有源自至少一种脂环式二异氰酸酯的结构。
- [0032] (6)上述(1)~(5)的任意一项记载的喷墨记录用水性墨水,其特征在于,上述水溶性有机溶剂含有从由1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、以及2,3-丁二醇组成的群中选择的至少一种。
- [0033] (7)一种喷墨记录方法,其特征在于,使得热能或力学能作用于上述(1)~(6)的任意一项记载的喷墨记录用水性墨水,实行墨液排出,进行印刷。
- [0034] (8)上述(7)记载的喷墨记录方法,其特征在于,印刷后设有加热工序。
- [0035] (9)一种喷墨记录物,其特征在于,使用上述(1)~(6)的任意一项记载的喷墨记录用水性墨水形成。
- [0036] 一般,存在树脂乳化液的最低成膜温度(下文称作MFT)越高涂膜硬度越高的倾向,

但是,与基体材料的密接性存在以下倾向:MFT低,形成柔软膜,对于基体材料的追随性也高,密接性变高。

[0037] 本发明人发现,通过控制使得在墨液中包含多种树脂乳胶,且其MFT的差为30℃以上,能解决该问题。

[0038] 其机理可以考虑如下:

[0039] 基体材料滴下后,随着水和溶剂干燥,首先,MFT低的树脂(以下称为树脂B)开始成膜,形成相对基体材料的密接层。此后,进而,溶剂挥发,同时,MFT高的树脂(以下称为树脂A)也开始成膜,在墨水膜表面形成保护层。

[0040] 通过有意地形成上述那样的层结构,实现密接性和坚牢性都很优异。

[0041] 进一步说,相对树脂A的含量,当树脂B的含量为0.5%以上、不足10%时,由于树脂B具有对于树脂A的成膜辅助功能,因此,将该树脂B作为起点,逐渐成膜,与单独使用树脂A场合相比,光泽得到提高。

[0042] 树脂B的含量为10%以上,则树脂间的相溶性的平衡崩坏,致使印刷品的光泽显著降低,因此,成为不适合向光泽度高的非多孔材质基体材料印刷的墨水,若低于0.5%,则与基体材料的密接性变差,且光泽也比以上述范围内添加场合降低。

[0043] 因此,仅仅当满足上述(1)的条件场合,才能得到高光泽,且基体材料密接性高,进而,能获得耐划擦性优异的墨水。

[0044] 另外,由于聚碳酸酯类聚氨酯树脂因碳酸酯基团的高凝集力,具有优异的耐水性,耐热性,耐磨耗性,上述树脂A和树脂B中的某个是聚碳酸酯类聚氨酯树脂场合,印刷物的耐划擦性更牢固,很合适,树脂A是聚碳酸酯类聚氨酯树脂场合,成为耐划擦性更牢固,更合适,能获得适合在如室外用途那样的严酷环境中使用的印刷物的墨水。

[0045] 此外,优选的是,上述聚碳酸酯类聚氨酯树脂具有至少一种脂环式二异氰酸酯衍生的结构场合,印刷物的耐划擦性进一步提高。

[0046] 上述水溶性有机溶剂含有从由1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、以及2,3-丁二醇组成的群中选择的至少一种场合,易得到更高光泽,因此,很合适。

[0047] 下面,说明本发明的墨水构成成分。

[0048] <树脂>

[0049] 在本发明中,树脂成为树脂颗粒稳定地分散到以水作为分散溶剂的状态,在树脂乳胶状态下添加到墨水中。

[0050] 又,本发明至少需要添加MFT30℃以上不同的二种类的树脂,在本发明中,所谓MFT是指乳胶在铝等金属板上薄薄地延展,温度升高时形成透明的连续薄膜的最低温度,在低于最低成膜温度的温度领域内,乳胶为白色粉末状,具体地说,是指用“成膜温度试验装置”(井元制作所制)、“TP-801MFT试验机”(TESTER产业公司制)等市售的MFT测定装置测定的值。

[0051] 在本发明中,如果高MFT树脂A和低MFT树脂B的MFT的差为30℃以上,则能得到满足目的的墨水。虽然也因作为对方的低MFT树脂B的性质或含量比而不同,但是,在实际使用中,为了有效发挥其效果,优选树脂A的MFT为40℃以上、不足200℃,更优选50℃以上、不足100℃。

[0052] 树脂B的MFT优选30℃以下,更优选15℃以下。

[0053] 树脂A和树脂B在实际使用上因墨水化时添加的水溶性有机溶剂成膜容易,且因树脂B促进树脂A成膜,因此,使用本发明的墨水时,不一定需要加热工序。

[0054] 又,树脂A和树脂B的MFT的差为50℃以上时,从密接性和坚牢性都优异角度看,更合适。

[0055] 作为在本发明中使用的树脂的种类,没有特别限制,可以根据目的适当选择,可以列举例如聚氨酯树脂,聚酯树脂,丙烯酸类树脂,乙酸乙烯酯类树脂,苯乙烯类树脂,丁二烯类树脂,苯乙烯-丁二烯类树脂,氯乙烯类树脂,丙烯酸苯乙烯类树脂,丙烯酸硅酮类树脂。

[0056] 作为上述树脂颗粒,既可以使用适当合成者,也可以使用市售品。

[0057] 作为该市售的树脂颗粒,可以列举例如微凝胶E-1002、E-5002(苯乙烯-丙烯酸类树脂颗粒,日本油漆株式会社制),Voncoat 4001(丙烯酸类树脂颗粒,大日本油墨化学工业株式会社制),Voncoat 5454(苯乙烯-丙烯酸类树脂颗粒,大日本油墨化学工业株式会社制),SAE-1014(苯乙烯-丙烯酸类树脂颗粒,Nippon Zeon株式会社制),Saivinol SK-200(丙烯酸类树脂颗粒,Saiden Chemical Industry公司制),Primal AC-22、AC-61(丙烯酸类树脂颗粒,陶氏化学公司制),NANOCRYL SBCX-2821、3689(丙烯酸-有机硅类树脂颗粒,东洋油墨制造株式会社制),#3070(甲基丙烯酸甲酯聚合物树脂颗粒,御国色素株式会社制)等。

[0058] 在上述树脂中,从定影性及墨水稳定性角度看,特别优异的丙烯酸类树脂或聚氨酯树脂更合适,从使得印刷物的坚牢性更高角度看,更优选树脂A、树脂B中某个为后述的聚氨酯树脂。

[0059] 使得树脂颗粒在水性溶剂中分散时,可以使用利用分散剂的强制乳化型,但是,涂膜中残留分散剂,有时降低强度,因此,优选分子结构中含有阴离子性,即自乳化型者。

[0060] 此时,若酸值为5~100mgKOH/g范围、含阴离子基团,则从水分散性角度看很合适,5~50mgKOH/g范围在赋予优异的耐划擦性、耐试剂性上特别合适。

[0061] 作为该阴离子基团,可以列举羧基,羧酸酯基,磺酸基,磺酸酯基等,其中,使用一部分或全部为碱性化合物等中和的羧酸酯基、磺酸酯基能维持良好的水分散稳定性,很合适,为了将上述阴离子基团导入树脂中,可以使用具有上述阴离子基团的单体。

[0062] 作为能用于上述阴离子基团中和的碱性化合物,可以列举氨水,三乙基胺,吡啶,吗啉等的有机胺;单乙醇胺等的烷醇胺;含Na,K,Li,Ca等的金属氯化物等。

[0063] 使用强制乳化法场合,可以使用非离子界面活化剂,阴离子界面活化剂的任意一种,其中,非离子界面活化剂耐水性良好更适合。

[0064] 作为上述非离子界面活化剂,可以列举聚氧乙烯烷基醚,聚氧乙烯亚烷基烷基醚,聚氧乙烯衍生物,聚氧乙烯脂肪酸酯,聚氧乙烯多价醇脂肪酸酯,聚氧乙烯丙基多元醇,山梨糖醇脂肪酸酯,聚氧乙烯硬化蓖麻子油,聚氧化烯多环苯基醚,聚氧乙烯烷胺,烷基烷醇酰胺,聚烷撑二醇(甲基)丙烯酸酯等。其中,优选聚氧乙烯烷基醚,聚氧乙烯脂肪酸酯,聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯,聚氧乙烯烷胺。

[0065] 作为上述阴离子界面活化剂,可以列举烷基硫酸酯盐,聚氧乙烯烷基醚硫酸盐,烷基苯磺酸盐, α -烯属磺酸盐,甲基十二烷酸盐,磺基琥珀酸盐,醚磺酸盐,醚碳酸盐,脂肪酸盐,萘磺酸甲醛缩合物,烷基胺盐,四价铵盐,烷基甜菜碱,烷基氧化胺等。其中,优选聚氧乙烯烷基醚硫酸盐,磺基琥珀酸盐。

[0066] 界面活化剂的添加量,相对树脂添加0.1~30重量%,优选的是5~20重量%。若处

于0.1~30重量%范围内,不损害树脂乳胶的成膜性,因此,能得到附着性及耐水性优异的墨水,印刷物难以发生结块,很合适。

[0067] 又,上述树脂颗粒的粒径若尤其考虑使用在喷墨记录装置,体积平均粒径优选10~1000nm,更优选10~200nm,更好的是10~100nm。

[0068] 通过使用上述体积平均粒径为10~100nm的树脂颗粒,水溶性有机溶剂和树脂颗粒表面的接触部位增加,树脂颗粒的成膜性提高,形成强韧的树脂的连续包膜,因此,能得到高强度的印刷物。

[0069] 在此,上述体积平均粒径可以使用例如粒度分析装置(麦奇克UPA型9340,日机装株式会社制)进行测定。

[0070] 在本发明中,墨水含有二种类以上的树脂,全部树脂合计的含量优选墨水全体重量之中1~10质量%的范围,定影性及墨水稳定性很合适,5~10质量%的范围,墨液层的平滑性更好,能得到高的光泽度,且还能提高向基体材料的定影性,因此,更合适。

[0071] 又,在非多孔材质基体材料上为了确保高的光泽,低MFT树脂B的含量需要为高MFT树脂A的含量的0.5%以上、不足10%,从得到更高光泽及更强韧的包膜角度看,优选0.7%以上、9%以下,更优选3%以上、6%以下。

[0072] 为了得到本发明的墨水,调整树脂乳胶的MFT场合,可以通过例如控制树脂的玻璃化转移点(以下,有时也记为Tg),当树脂为聚合物场合,可以通过改变形成聚合物的单体的比率进行调整。

[0073] 又,即使通过控制树脂粒径也能变化,因此,能通过上述控制因子将树脂的MFT设为目标值。

[0074] <聚氨酯树脂>

[0075] 作为在本发明中使用的聚氨酯树脂,没有特别的限制,可以使用例如通过使得多元醇与多异氰酸酯反应得到的聚氨酯树脂。

[0076] 作为能用于上述多元醇的多元醇,可以使用例如聚醚多元醇,聚碳酸酯多元醇,以及聚酯多元醇等。

[0077] (聚醚多元醇)

[0078] 作为上述聚醚多元醇,可以使用将例如具有至少两个活性氢原子的化合物的一种或两种以上作为初始原料,使得烯化氧加成聚合者。

[0079] 作为上述初始原料,可以使用例如乙二醇,二甘醇,三甘醇,丙二醇,1,3-丙二醇,1,3-丁二醇,1,4-丁二醇,1,6-己二醇,甘油,三羟甲基乙烷,三羟甲基丙烷等。

[0080] 又,作为上述烯化氧,可以使用例如环氧乙烷,环氧丙烷,环氧丁烷,氧化苯乙烯,表氯醇,四氢呋喃等。

[0081] 作为上述聚醚多元醇,从得到能赋予非常优异的耐划擦性的喷墨印刷墨水用粘合剂的角度看,优选使用聚氧四亚甲基二醇、聚氧丙烯二醇。

[0082] 又,作为能用于制造上述聚氨酯树脂A的聚碳酸酯多元醇,可以使用例如由使得碳酸酯和多元醇反应而得到者,或者由使得光气和双酚A等反应而得到者。

[0083] (聚碳酸酯多元醇)

[0084] 作为上述碳酸酯,可以使用甲基酯,碳酸二甲酯,碳酸乙酯,碳酸二乙酯,环碳酸酯,碳酸二苯酯等。

[0085] 作为能与上述碳酸酯反应的多元醇,可以使用例如乙二醇,二甘醇,三甘醇,1,2-丙二醇,1,3-丙二醇,乙二醇,二丙二醇,1,4-丁二醇,1,3-丁二醇,1,2-丁二醇,2,3-丁二醇,1,5-戊二醇,1,5-己二醇,2,5-己烷二醇,1,5-戊二醇,1,5-己二醇,2,5-己二醇,1,6-己二醇,1,7-庚二醇,1,8-辛二醇,1,9-壬二醇,1,10-癸二醇,1,11-十一烷二醇,1,12-十二烷二醇,1,4-环己烷二醇,1,4-环己烷二甲醇,氢醌,间苯二酚,双酚A,双酚F,以及4,4'-联苯酚等的比较低分子量的二羟基化合物,例如聚乙二醇,聚丙二醇,聚氧化丁二醇类等的聚醚多元醇,例如聚亚己基己二酸酯,聚六亚甲基琥珀酸酯,聚己内酯等的聚酯多元醇等。

[0086] 作为上述聚酯多元醇,可以使用例如由具有低分子量的多元醇和多元羧酸进行酯化反应而得到者,或使得 ϵ -己内酯等的环状酯化合物开环聚合反应获得的聚酯,或上述物质的共聚合聚酯等。

[0087] 作为上述低分子量的多元醇,可以使用例如乙二醇、丙二醇等。

[0088] 作为上述多元羧酸,可以使用例如琥珀酸,己二酸,癸二酸,十二烷二羧酸,对苯二甲酸,间苯二甲酸,邻苯二甲酸,以及其酐或酯形成衍生物等。

[0089] (聚异氰酸酯)

[0090] 作为制造上述聚氨酯树脂时使用的聚异氰酸酯,可以使用例如亚苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、萘二异氰酸酯等的芳族二异氰酸酯,例如六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、以及2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯等的含有脂族或脂环式结构的二异氰酸酯等,这些物质可单独使用或多种并用。

[0091] 又,本发明的墨水也用于海报、张贴板等室外用途,因此,需要具有非常高的长期耐候性的涂膜,从该角度考虑,优选使用脂族或脂环式二异氰酸酯。

[0092] 进一步说,通过加入至少一种脂环式二异氰酸酯,易获得所希望的涂膜强度。特别是异佛尔酮二异氰酸酯和二环己基二异氰酸酯很合适。脂环式二异氰酸酯的比例优选所有的异氰酸酯化合物中的60重量%以上。

[0093] (制造方法)

[0094] 用于本发明的墨液的聚氨酯树脂颗粒可以通过以往一般使用的制造方法得到,例如,可以列举以下方法:

[0095] 首先,在无溶剂状态下或有机溶剂存在状态下,使上述聚碳酸酯多元醇和上述聚异氰酸酯以异氰酸酯基过剩的当量比反应,得到异氰酸酯末端聚氨酯预聚物。

[0096] 其次,上述异氰酸酯末端聚氨酯预聚物中的阴离子基团根据需要使用时使用上述中和剂中和,此后,使其与链增长剂反应,最后,根据需要除去体系内的有机溶剂得到产物。

[0097] 作为可以使用的有机溶剂,可以列举丙酮,甲乙酮等的酮类;四氢呋喃,二氧杂环乙烷等的醚类;乙酸乙酯,乙酸丁酯等的乙酸酯类;乙腈等的腈类;二甲基甲酰胺,N-甲基吡咯酮,N-乙基吡咯酮等的酰胺类等。

[0098] 这些可以单独使用1种,也可以2种或2种以上并用。

[0099] 并且,作为上述链增长剂,可以使用多元胺或其它的含活性氢原子化合物。

[0100] 作为上述多元胺,可以列举乙撑二胺,1,2-丙烷二胺,1,6-六亚甲基二胺,哌嗪,2,5-二甲基哌嗪,异佛乐酮二胺,4,4'-二环己基甲烷二胺,1,4-环己烷二胺等的二胺

类;二乙撑三胺,二丙烯基三胺,三乙撑四胺等的多元胺类;肼,N,N'-二甲基肼,1,6-六亚甲基双肼等的肼类;琥珀酸二酰肼,己二酸二异烟肼,戊二酸二异烟肼,癸二酸二异烟肼,异酞酸二异烟肼等的二异烟肼类等。

[0101] 作为上述其它含活性氢化合物,可以列举乙二醇,二乙二醇,三乙二醇,丙二醇,1,3-丙二醇,1,3-丁二醇,1,4-丁二醇,己二醇,蔗糖,亚甲基二醇,丙三醇,山梨醇等的二醇类;双酚A,4,4'-二羟二苯,4,4'-二羟二苯醚,4,4'-二羟二苯基砒,加氢双酚A,对苯二酚等的酚类;水等。这些物质只要在墨液的保存稳定性不降低的范围内,可单独使用或多种并用。

[0102] 关于聚氨酯树脂向墨水中的添加形态、粒子的平均粒径、分散方法、酸值等的优选范围与上述树脂相同。

[0103] 本发明的墨水若在印刷后进行加热,则残留溶剂的量减少,提高粘结性,因此,很合适。尤其当树脂A的MFT超过80℃场合,消除树脂的成膜不良,因此,优选进行加热,该场合能得到更高的图像坚牢性。

[0104] 在本发明中使用的树脂A优选形成涂膜时的表面硬度为100N/mm²,若满足该条件,则墨液形成强韧的涂膜,能得到更强的耐划擦性。

[0105] 表面硬度的上限从不损害印刷物的柔软性角度看为250N/mm²。

[0106] 本发明中的表面硬度可以通过例如以下方法测定:

[0107] 在滑动玻璃上涂布树脂A乳胶,使得膜厚为10μm后,在100℃下干燥30分钟,形成树脂膜,用微型表面硬度测试仪(FISCHERScope HM2000,Fischer公司制),对Berkovich压头施加9.8mN载荷,求取压入时的压入深度,检测作为ISO14577-2002记载的马氏硬度。

[0108] 本发明的墨液即使含有树脂A和树脂B以外的树脂也没有关系,但是,为了充分得到本发明的效果,优选树脂A和树脂B为墨水中包含的全部树脂的70重量%以上,更优选90重量%以上。

[0109] 下面,说明本发明的墨水的其他构成组分。

[0110] 作为本发明的墨水构成组分,至少包含水,颜料,水溶性有机溶剂,根据需要即使含有界面活化剂、防腐防霉剂、防锈剂、pH调整剂、如受阻酚或受阻酚胺那样的橡胶、以及塑料用透明抗老化剂等。

[0111] <颜料>

[0112] 作为颜料,作为无机颜料,可以使用氧化钛和氧化铁,碳酸钙,硫酸钡,氢氧化铝,钡黄,镉红,铬黄,还有用接触法、高炉法、热能法等公知的方法制造的碳黑。

[0113] 并且,作为有机颜料,可以列举偶氮颜料(包括偶氮色淀,不溶性偶氮颜料,缩合偶氮颜料,螯合偶氮颜料等),多环式颜料(例如酞菁颜料,花颜料,紫环酮颜料,蒽醌颜料,喹吡啶酮颜料,二噁嗪颜料,靛蓝颜料,硫靛颜料,异吲哚酮颜料,喹酞酮颜料等),染料螯合(例如碱性染料型螯合,酸性染料型螯合等),硝化颜料,亚硝化颜料,苯胺黑等。

[0114] 这些颜料当中,优选与溶剂亲和性好的颜料。

[0115] 作为墨水组成物中的色材的颜料的添加量优选0.1~10质量%左右,更优选1~10质量%左右。

[0116] 一般而言,若颜料浓度高,则图像浓度高,画质提高,但对于定影性、喷墨稳定性、喷嘴堵塞等可靠性易产生坏影响。

[0117] 作为在本发明中优选使用的颜料的具体例,作为黑色用颜料,可以列举炉黑,灯黑,乙炔黑,槽黑等的碳黑(C.I.颜料黑7)类,或铜,铁(C.I.颜料黑11)等的金属类,氧化钛等的金属氧化物类,苯胺黑(C.I.颜料黑1)等的有机颜料。

[0118] 再有,作为彩色用颜料,可以列举C.I.颜料黄1,3,12,13,14,17,24,34,35,37,42(黄色氧化铁),53,55,81,83,95,97,98,100,101,104,408,109,110,117,120,138,150,153,C.I.颜料红5,13,16,17,36,43,51,C.I.颜料红1,2,3,5,17,22,23,31,38,48:2,48:2(永久红2B(Ca)),48:3,48:4,49:1,52:2,53:1,57:1(硼砂洋红6B),60:1,63:1,63:2,64:1,81,83,88,101(铁丹),104,105,106,108(镉红),112,114,122(喹吖啶酮品红),123,146,149,166,168,170,172,177,178,179,185,190,193,209,219,C.I.颜料紫1(若丹明色淀),3,5:1,16,19,23,38,C.I.颜料蓝1,2,15(酞菁蓝),15:1,15:2,15:3(酞菁蓝),16,17:1,56,60,63,C.I.颜料绿1,4,7,8,10,17,18,36等。

[0119] 除上述以外,也可以使用在颜料(例如碳黑)的表面附加合砒基、羧基等的官能团,可以在水中分散的自我分散颜料等。

[0120] 并且,也可以将颜料包含在微胶囊中,使其能在水中分散。

[0121] 这可以换句话称为包含颜料颗粒的树脂颗粒。

[0122] 此时,没有必要将与墨水制备的颜料全部封入或吸附到树脂颗粒,在不影响本发明效果的范围,也可以将该颜料分散在墨水中。

[0123] 关于颜料粒径没有特别限制,优选使用以最大个数换算最大频度为20~150nm的粒径的颜料墨水。若粒径为150nm以下,则作为墨水组成物的颜料不仅分散稳定性良好,且喷墨稳定性也优异,图像浓度等的图像品质也变高,很理想。

[0124] 若粒径不足20nm时,则虽然墨水组成物的保存稳定性、打印机的喷射特性稳定,但是,若欲分散到这样细微的粒径,则分散操作及分级操作变得复杂,制造廉价的墨水比较困难。

[0125] 使用分散剂使颜料分散时,可以合适地使用以往公知的分散剂。

[0126] 可以列举例如高分子分散剂,水溶性界面活化剂等。

[0127] <水溶性有机溶剂>

[0128] 下面,关于水溶性有机溶剂,在本发明中,对于使用的溶剂种类不作特别限定。若具体例示,例如乙二醇,二甘醇,1,2-丙二醇,1,3-丙二醇,1,2-丁二醇,1,3-丁二醇,2-,3-丁二醇,3-甲基-1,3-丁二醇,三甘醇,聚乙二醇,聚丙二醇,1,5-戊二醇,1,6-己二醇,甘油,1,2,6-己三醇,2-乙基-1,3-己二醇,乙基-1,2,4-丁三醇,1,2,3-丁烷三醇,汽油(petrol)等的多元醇;例如乙二醇单乙醚,乙二醇单丁醚,二甘醇单甲醚,二甘醇单乙醚,二甘醇单丁醚,四甘醇单甲醚和丙二醇单乙醚等的多元醇烷基醚;例如乙二醇单苯基醚、乙二醇单苄醚等的多元醇芳基醚;例如2-吡咯烷酮,N-甲基-2-吡咯烷酮,N-羟乙基-2-吡咯烷酮,1,3-二甲基咪唑烷酮, ϵ -己内酰胺, γ -丁内酯等的含氮杂环化合物;例如甲酰胺,N-甲基甲酰胺,N,N-二甲基甲酰胺等的酰胺类;例如单乙醇胺,二乙醇胺,和三乙醇胺等的胺类;例如二甲亚砜,环丁砜,硫代乙二醇等的含硫黄化合物;丙烯酸酯;碳酸亚乙酯等。

[0129] 这些物质既可以单独使用,也可以多种并用。

[0130] 其中,从既促进树脂成膜、且防止颗粒凝集角度看,1,2-丙二醇,1,3-丙二醇,1,2-丁二醇,1,3-丁二醇,2,3-丙二醇特别合适,易获得高光泽。

[0131] 墨水中的水溶性有机溶剂的总量优选20~70重量%，更优选30~70重量%。总量不足20重量%时，墨水易干燥，因此，存在不能得到充分的排出稳定性的可能性，若超过70重量%，则墨水粘度过高，有时不能排出。

[0132] <界面活化剂>

[0133] 在本发明的墨水中，为了确保向记录介质的湿润性，可以添加界面活化剂。

[0134] 墨水中的界面活化剂的添加量优选0.1~5重量%。若为0.1重量%以上，则能确保向非多孔材质基体材料的湿润性，因此，图像品质提高，若5重量%以下，则墨水难以起泡，因此，能得到优异的排出稳定性。

[0135] 如果满足上述添加量的条件，使用的界面活化剂没有特别限定，可以使用两性界面活化剂、非离子界面活化剂、阴离子界面活化剂等中的任意一种。但是，从颜料的分散稳定性和图像品质的关系来看，优选非离子界面活化剂，作为其例，可以列举聚氧乙烯烷基苯基醚，聚氧乙烯烷基酯，聚氧乙烯烷基胺，聚氧乙烯烷基酰胺，聚氧乙烯丙烷基嵌段共聚物，山梨糖醇脂肪酸酯，聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯，炔醇的乙撑氧加合物等。并且，配方中可以氟界面活化剂、硅酮界面活化剂并用或单独使用。

[0136] <其他添加剂>

[0137] 作为上述以外的墨水构成组分，也可以根据需要使用防腐防霉剂，防锈剂，pH调整剂等添加剂。

[0138] 作为防腐防霉剂，可以列举1,2-苯并噻氮卓类-3-酮，安息香酸钠，脱氢乙酸钠，山梨糖酸钠，五氯苯酚钠，2-巯基吡啶-1-氧化钠等。

[0139] 作为防锈剂，可以列举酸性亚硫酸盐，硫代硫酸钠，亚硫基二乙酸铵，二异丙铵亚硝酸盐，四硝酸季戊四醇，二环己基铵亚硝酸盐等。

[0140] 作为pH调整剂，只要对墨水没有不良影响，且能够调整pH至期望值即可，可以使用任意物质。作为其例，可以列举氢氧化锂，氢氧化钠，氢氧化钾等的碱金属元素的氢氧化物；碳酸锂，碳酸钠，碳酸钾等的碱金属的碳酸盐；四价铵氢氧化物；二乙醇胺，三乙醇胺等的胺类；氢氧化铵，4价磷氢氧化物等。

[0141] 本发明的墨水将上述构成组分分散或溶解在水性介质中，进一步根据需要搅拌混合制成。

[0142] 搅拌混合可以用具有通常的搅拌叶片的搅拌机，磁力搅拌器，高速分散机等实行。

[0143] 本发明的墨水可以良好地使用于搭载喷墨头的打印机，喷墨头可以有压电型、所谓热型、静电型等，所述压电型喷墨头使用压电元件作为对墨液流路内的墨液加压的压力发生手段，使得形成墨液流路壁面的振动板变形，使得墨液流路内容积变化，排出墨滴（参照日本特开平2-51734号公报），所述热型喷墨头使用发热电阻体在墨液流路内加热墨液，使其产生气泡（参照日本特开昭61-59911号公报），所述静电型喷墨头使得形成墨液流路壁面的振动板和电极对向配置，因在振动板和电极之间发生的静电力使得振动板变形，使得墨液流路内容积变化，排出墨滴（参照日本特开平6-71882号公报），其中，压电型喷墨头特别合适。

[0144] 当本发明的墨水适用于非多孔材质基体材料时，能得到具有良好的光泽和图像坚牢性的图像。在非多孔材质基体材料中，聚氯乙烯树脂薄膜、PET薄膜、聚碳酸酯薄膜等的塑料薄膜特别合适，即使对于其他非多孔材质基体材料以及普通纸或无机物涂层多孔材质介

质等以往使用的多孔材质介质也显示充分的性能。

[0145] 本发明的墨水能在上述非多孔材质基体材料上进行高图像品质的印刷,为了以更高图像品质形成耐划擦性及粘结性高的图像,以及也能与高速印刷条件对应,优选在打印后加热记录介质。

[0146] 作为用于加热的装置,可以使用很多已知的装置。例如,可以列举强制空气加热、辐射加热、传导加热、高频干燥、以及微波干燥等的装置,上述装置可以单独使用,也可以多种并用。

[0147] 加热温度可以根据墨水中含有的水溶性有机溶剂的种类、量和添加的聚碳酸酯类聚氨酯树脂乳胶的最低成膜温度不同而改变,还可以根据印刷的基体材料的种类而改变。

[0148] 加热温度从干燥性、成膜温度的角度看,优选高的温度,但如加热温度过高,则损伤印刷的基体材料,也有墨水头被加热造成排不出的可能性,不合适。

[0149] 作为加热温度范围,优选40℃~120℃,更优选50℃~90℃。

[0150] 在此,关于使用本发明的墨水可以进行记录的喷墨记录装置,一边参照附图一边说明。说明使用纸的场合,但对于其他多孔材质基体材料或非多孔材质基体材料同样能记录。又,喷墨记录装置有滑架扫描的串行型(梭型)、具有线型头的线型喷墨记录装置等,图1是表示串行型喷墨记录装置一例的概略图。

[0151] 该喷墨记录装置包括装置主体101,安装在装置主体101的供纸托盘102,排纸托盘103,以及墨盒装填部104。在墨盒装填部104的上面配置操作键盘、显示器等的操作部105。墨盒装填部104包括用于进行墨盒201装卸的可开闭的前罩115。符号111为上罩,112为前罩的前表面。

[0152] 在装置主体101内,如图2所示,用作为横向架设在左右侧板(没有图示)的引导部件的导杆131和支柱132,在主扫描方向上滑动自如地保持滑架133,由主扫描马达(没有图示)使其移动扫描。

[0153] 记录喷头134由排出黄色(Y)、青色(C)、品红色(M)、黑色(Bk)的各色墨滴的4个喷墨记录用头构成,在滑架133,沿着与主扫描方向交叉方向配列上述记录头134的多个墨水排出口,使得墨滴排出方向向下安装。

[0154] 作为构成记录头134的喷墨记录用头,可以使用具有压电元件等的压电致动器、使用发热电阻体等的电热转换元件利用液体的膜沸腾引起的相变化的热致动器、利用温度变化引起的金属相变化的形状记忆合金致动器、利用静电力的静电致动器等作为用于排出墨水的能量发生手段者等。

[0155] 并且,在滑架133搭载用于向记录头134供给各色墨水的各色副罐135。从装填在墨盒装填部104的本发明的墨盒201通过墨水供给管(没有图示),向副罐135供给补充本发明涉及的墨水。

[0156] 另一方面,作为用于供给载置在供纸托盘102的基体材料载置部(压板)141上的基体材料142的供纸部,具有从基体材料载置部141将基体材料142一张一张分开供纸的半月型滚子(供纸滚子143),以及与供纸滚子143相对、由摩擦系数大的材质构成的分离垫144,该分离垫144朝供纸滚子143侧被赋能。

[0157] 作为用于在记录头134的下方侧输送从该供纸部供纸的基体材料142的输送部,设有用于静电吸附基体材料142输送的输送带151,用于将从供纸部通过导向件145送来的基

体材料142夹在与输送带151之间输送的反向辊152,用于使得大致沿垂直上方输送的基体材料142朝大致90°方向转换、并放置到输送带151上的输送件153,以及用推压部件154朝输送带151侧赋能的前端加压滚子155,并且,设有用于使得输送带151表面充电的作为充电手段的充电辊156。

[0158] 输送带151为环状带,以拉引状态架设在加热式输送辊157和张力辊158之间,能在带输送方向周向转动。该输送带151例如包括表层和背层(中电阻层,接地层),所述表层成为用不进行电阻控制的厚度40 μ m左右的树脂材料、例如四氟乙烯和乙烯的共聚物(ETFE)形成的非多孔材质基体材料吸附面,所述背层用与该表层相同材质、用碳进行电阻控制。在输送带151的背侧,与记录头134的印刷区域对应,配置加热式引导部件161。作为用于对记录头134记录的基体材料142排纸的排纸部,设有用于从输送带151分离基体材料142的分离爪171,排纸辊172和排纸滚子173,基体材料142由风扇加热器174进行热风干燥后,向排纸辊172的下方的排纸托盘103输出。

[0159] 在装置主体101的背面部,脱卸自如地安装两面供纸单元181。两面供纸单元181是取入因输送带151的反向旋转送回基体材料142,使其反转,再次向反向辊152和输送带151之间供纸。在两面供纸单元181的上面设有手动供纸部182。

[0160] 在该喷墨记录装置中,从供纸部一张一张分离供纸基体材料142,沿大致垂直上方供纸的基体材料142由导向件145引导,夹在输送带151和反向辊152之间输送。其前端再由输送导向件153引导,由前端加压滚子155压接在输送带151,向大致90°的输送方向转换。此时,由充电辊156使输送带157充电,基体材料142静电吸附在输送带151进行输送。

[0161] 于是,一边使得滑架133移动一边根据图像信号驱动记录头134,对停止的基体材料142排出墨滴记录一行份,对基体材料142运送所设定量后,实行下一行的记录。通过接受到记录结束信号或基体材料142的后端到达记录区域的信号,结束记录动作,将基体材料142向排纸托盘103排出。

[0162] 【实施例】

[0163] 以下,表示实施例和比较例,更加具体地说明本发明,这些实施例是为了更容易理解本发明,并不限定本发明。例中的“份”是表示“质量份”,“%”除了评价基准中的说明,是表示“质量%”。

[0164] <制备聚碳酸酯类聚氨酯树脂乳胶1>

[0165] 在包含搅拌机、回流冷却管和温度计的反应容器中,在通氮气条件下添加聚碳酸酯二醇(1,6-己二醇和二甲基碳酸的反应生成物)(数均分子量 $M_n=1200$) 1500g, 2,2-二羟甲基丙酸(DMPA) 220g和N-甲基吡咯酮(NMP) 1347g,加热到60℃使DMPA溶解。

[0166] 其次,添加4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯1445g,二丁基二月桂酸锡(催化剂) 2.6g加热到90℃,进行5小时聚氨酯化反应,得到异氰酸酯末端聚氨酯预聚物的反应混合物。

[0167] 将该反应混合物冷却到80℃,从添加三乙基胺149g后的混合物中取出4340g,强搅拌下,加到水5400g和三乙基胺15g的混合溶液中。接着,加入冰1500g,添加35%的2-甲基-1,5-戊二胺水溶液626g,进行链增长反应,使固态物浓度为30%,馏去溶剂,得到聚碳酸酯类聚氨酯树脂乳胶1。

[0168] 使用该乳胶1,用“成膜温度试验装置”(井元制作所制)测定的最低成膜温度为55

℃。

[0169] <制备聚碳酸酯类聚氨酯树脂乳胶2>

[0170] 将上述树脂乳胶1制造中的4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯变更为异佛尔酮二异氰酸酯,除此以外相同,得到聚碳酸酯类聚氨酯树脂乳胶2。

[0171] 关于该树脂乳胶2,同样用“成膜温度试验装置”(井元制作所制)测定的最低成膜温度为83℃。

[0172] <制备聚碳酸酯类聚氨酯树脂乳胶3>

[0173] 将上述树脂乳胶1制造中的聚碳酸酯二醇(1,6-己二醇和二甲基碳酸的反应生成物)变更为聚碳酸酯二醇(3-甲基-1,5-戊二醇和碳酸二苯酯的反应生成物),作为链增长剂,使用1,6-六亚甲基二胺,代替2-甲基-1,5-戊二胺,除此以外相同,得到聚碳酸酯类聚氨酯树脂乳胶3。

[0174] 关于该树脂乳胶3,同样用“成膜温度试验装置”(井元制作所制)测定的最低成膜温度为20℃。

[0175] <制备聚碳酸酯类聚氨酯树脂乳胶4>

[0176] 将上述树脂乳胶1制造中的4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯变更为六亚甲基二异氰酸酯,除此以外相同,得到聚碳酸酯类聚氨酯树脂乳胶4。

[0177] 关于该树脂乳胶4,同样用“成膜温度试验装置”(井元制作所制)测定的最低成膜温度为61℃。

[0178] <制备丙烯树脂乳胶5>

[0179] 向包含搅拌机、回流冷凝器、滴下装置和温度计的反应容器中,加入离子交换水900g和月桂基硫酸钠1g,在搅拌下一边氮气置换一边升温到70℃。

[0180] 将内部温度保持在70℃,添加过硫酸钾4g作为聚合引发剂,溶解后,预先将365克苯乙烯、545克丙烯酸丁酯、和10克甲基丙烯酸加入至450克离子交换水、3克月桂基硫酸钠、和20克丙烯酰胺中,搅拌制作乳化物,将该乳化物连续四小时滴入到反应溶液内。

[0181] 滴加结束后,将所得物熟化三小时。

[0182] 将由此得到的水性乳胶冷却至常温后,添加离子交换水和氢氧化钠水溶液,调节至固形份30重量%、pH8。

[0183] 关于该树脂乳胶5,同样用“成膜温度试验装置”(井元制作所制)测定的最低成膜温度为2℃。

[0184] <制备丙烯树脂乳胶6>

[0185] 向包含搅拌机、回流冷凝器、滴下装置和温度计的反应容器中,加入离子交换水900g和月桂基硫酸钠1g,在搅拌下一边氮气置换一边升温到70℃。

[0186] 将内部温度保持在70℃,添加过硫酸钾4g作为聚合引发剂,溶解后,预先将615克苯乙烯、30克丙烯酸丁酯、和350克甲基丙烯酸加入至450克离子交换水、3克月桂基硫酸钠、和20克丙烯酰胺中,搅拌制作乳化物,将该乳化物连续四小时滴入到反应溶液内。

[0187] 滴加结束后,将所得物熟化三小时。

[0188] 将由此得到的水性乳胶冷却至常温后,添加离子交换水和氢氧化钠水溶液,调节至固形份30重量%、pH8。

[0189] 关于该树脂乳胶6,同样用“成膜温度试验装置”(井元制作所制)测定的最低成膜

温度为53℃。

[0190] <制备聚醚类聚氨酯树脂乳胶7>

[0191] 在包含温度计、氮气导入管、以及搅拌器的氮气置换容器中,使得100.2质量份的聚醚多元醇 (PTMG1000,分子量1000,三菱化学株式会社制)、15.7质量份的2,2-二羟甲基丙酸、48.0质量份的异佛尔酮二异氰酸酯、作为有机溶剂的77.1质量份的甲基乙基酮,使用0.06质量份的二丁基锡二月桂酸酯 (DMTDL) 作为催化剂,使其反应。

[0192] 上述反应持续四个小时后,供给30.7质量份的甲基乙基酮,作为稀释剂,进一步继续反应。

[0193] 在上述反应物的分子量达到20000至60000范围的时刻,加入甲醇1.4质量份,结束上述反应,得到聚氨酯树脂的有机溶剂溶液。

[0194] 通过向上述聚氨酯树脂的有机溶剂溶液加入13.4质量份的48质量%的氢氧化钾水溶液,中和上述聚氨酯树脂中包含的羧基,接着,加入715.3质量份的水,充分搅拌后,老化并去除溶剂,得到具有固形份30质量%的聚醚类聚氨酯树脂乳液7。

[0195] 关于该树脂乳胶7,同样用“成膜温度试验装置”(井元制作所制)测定的最低成膜温度为43℃。

[0196] <制备聚酯类聚氨酯树脂乳胶8>

[0197] 在上述聚醚类聚氨酯树脂乳胶7制造中,使用聚酯多元醇 (Polylite OD-X-2251,分子量2000,DIC株式会社制),除此以外相同,得到聚酯类聚氨酯树脂乳胶8。

[0198] 关于该树脂乳胶8,同样用“成膜温度试验装置”(井元制作所制)测定的最低成膜温度为74℃。

[0199] <制备黑色颜料分散液>

[0200] 下述配方的混合物预混后,用圆盘式珠磨机(使用Shinmaru-e公司制KDL型,载体:直径0.3mm氧化锆珠)循环分散7小时得到黑色颜料分散液。

[0201] 碳黑颜料 (Monarch 800,Cabot公司制) 15份

[0202] 阴离子性界面活化剂 (PioninA-51-B,竹本油脂公司制) 2份

[0203] 离子交换水83份

[0204] <制备青色颜料分散液>

[0205] 在黑色颜料分散液制备中,将使用颜料变更为颜料蓝15:4,除此以外相同,得到青色颜料分散液。

[0206] <制备品红色颜料分散液>

[0207] 在黑色颜料分散液制备中,将使用颜料变更为颜料红122,除此以外相同,得到品红色颜料分散液。

[0208] <制备黄色颜料分散液>

[0209] 在黑色颜料分散液制备中,将使用颜料变更为颜料黄74,除此以外相同,得到黄色颜料分散液。

[0210] [实施例1:制备黑色墨水1>

[0211] 用表1记载的配方混合搅拌,用0.2μm聚丙烯过滤器过滤制作。表中的界面活化剂使用SOFTANOL EP5035(日本催化剂公司制)。

[0212] [实施例2:制备青色墨水1>

- [0213] 用表1记载的配方混合搅拌,用0.2 μ m聚丙烯过滤器过滤制作。
- [0214] [实施例3:制备品红色墨水1>
- [0215] 用表1记载的配方混合搅拌,用0.2 μ m聚丙烯过滤器过滤制作。
- [0216] [实施例4:制备黄色墨水1>
- [0217] 用表1记载的配方混合搅拌,用0.2 μ m聚丙烯过滤器过滤制作。
- [0218] [实施例5:制备黑色墨水2>
- [0219] 用表1记载的配方混合搅拌,用0.2 μ m聚丙烯过滤器过滤制作。
- [0220] [实施例6:制备黑色墨水3>
- [0221] 用表1记载的配方混合搅拌,用0.2 μ m聚丙烯过滤器过滤制作。
- [0222] [实施例7:制备青色墨水2>
- [0223] 用表1记载的配方混合搅拌,用0.2 μ m聚丙烯过滤器过滤制作。
- [0224] [实施例8:制备黑色墨水4>
- [0225] 用表1记载的配方混合搅拌,用0.2 μ m聚丙烯过滤器过滤制作。
- [0226] [实施例9:制备青色墨水3>
- [0227] 用表1记载的配方混合搅拌,用0.2 μ m聚丙烯过滤器过滤制作。
- [0228] [实施例10:制备黑色墨水5>
- [0229] 用表1记载的配方混合搅拌,用0.2 μ m聚丙烯过滤器过滤制作。
- [0230] [实施例11:制备青色墨水4>
- [0231] 用表1记载的配方混合搅拌,用0.2 μ m聚丙烯过滤器过滤制作。
- [0232] [比较例1:制备黑色墨水6>
- [0233] 用表1记载的配方混合搅拌,用0.2 μ m聚丙烯过滤器过滤制作。
- [0234] [比较例2:制备黑色墨水7>
- [0235] 用表1记载的配方混合搅拌,用0.2 μ m聚丙烯过滤器过滤制作。
- [0236] [比较例3:制备黑色墨水8>
- [0237] 用表1记载的配方混合搅拌,用0.2 μ m聚丙烯过滤器过滤制作。
- [0238] [比较例4:制备黑色墨水9>
- [0239] 用表1记载的配方混合搅拌,用0.2 μ m聚丙烯过滤器过滤制作。
- [0240] [比较例5:制备黑色墨水10>
- [0241] 用表1记载的配方混合搅拌,用0.2 μ m聚丙烯过滤器过滤制作。
- [0242] [比较例6:制备黑色墨水11>
- [0243] 用表1记载的配方混合搅拌,用0.2 μ m聚丙烯过滤器过滤制作。
- [0244] [比较例7:制备黑色墨水12>
- [0245] 用表1记载的配方混合搅拌,用0.2 μ m聚丙烯过滤器过滤制作。
- [0246] 表1-1

[0247]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
黑色颜料分散液	20				20	20	
青色颜料分散液		20					20
品红色颜料分散液			15				
黄色颜料分散液				15			

树脂乳胶1 (MFT=55℃)	15				15		
树脂乳胶2 (MFT=83℃)		15					
树脂乳胶3 (MFT=20℃)			0.1	1.35			
树脂乳胶4 (MFT=61℃)							
树脂乳胶5 (MFT=2℃)	0.45	0.9			0.45	0.45	0.1
树脂乳胶6 (MFT=53℃)			15			15	
树脂乳胶7 (MFT=43℃)							15
树脂乳胶8 (MFT=74℃)				15			
界面活化剂	2	2	2	2		2	2
1,2-丙二醇	20					20	
1,3-丙二醇		20					20
1,2-丁二醇			20				
1,3-丁二醇				20			
2,3-丁二醇					20		
2-甲基-1,3-丁二醇							
1,4-丁二醇							
二甘醇-n-丁醚	10	10			10	10	10
三丙二醇-n-甲醚			10	10			
Proxel LV (Avecia公司制)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
高纯水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
总量	100	100	100	100	100	100	100

[0248] 表1-2

[0249]

	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11
黑色颜料分散液	20		20	
青色颜料分散液		20		20
品红色颜料分散液				
黄色颜料分散液				
树脂乳胶1 (MFT=55℃)			15	
树脂乳胶2 (MFT=83℃)				15
树脂乳胶3 (MFT=20℃)		0.9		
树脂乳胶4 (MFT=61℃)	15	15		
树脂乳胶5 (MFT=2℃)	0.45		0.45	0.9
树脂乳胶6 (MFT=53℃)				
树脂乳胶7 (MFT=43℃)				
树脂乳胶8 (MFT=74℃)				
界面活化剂	2	2	2	2
1,2-丙二醇	20			
1,3-丙二醇		20		
1,2-丁二醇				
1,3-丁二醇				
2,3-丁二醇				

2-甲基-1,3-丁二醇			20	
1,4-丁二醇				20
二甘醇-n-丁醚	10	10	10	10
三丙二醇-n-甲醚				
Proxel LV (Avecia公司制)	0.1	0.1	0.1	0.1
高纯水	残量	残量	残量	残量
总量	100	100	100	100

[0250] 表1-3

[0251]

	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7
黑色颜料分散液	20	20	20	20	20	20	20
青色颜料分散液							
品红色颜料分散液							
黄色颜料分散液							
树脂乳胶1 (MFT=55℃)	15	15		15		0.45	15
树脂乳胶2 (MFT=83℃)						15	
树脂乳胶3 (MFT=20℃)							
树脂乳胶4 (MFT=61℃)							
树脂乳胶5 (MFT=2℃)	0.05	1.875	15				
树脂乳胶6 (MFT=53℃)							0.45
树脂乳胶7 (MFT=43℃)							
树脂乳胶8 (MFT=74℃)							
界面活化剂	2	2	2	2	2	2	2
1,2-丙二醇	20	20	20	20	20	20	20
1,3-丙二醇							
1,2-丁二醇							
1,3-丁二醇							
2,3-丁二醇							
2-甲基-1,3-丁二醇							
1,4-丁二醇							
二甘醇-n-丁醚	10	10	10	10	10	10	10
三丙二醇-n-甲醚							
Proxel LV (Avecia公司制)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
高纯水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
总量	100	100	100	100	100	100	100

[0252] 对于所制作的墨水进行如下所述那样的评价,实施结果如表2所记载。

[0253] 考虑室外用途的利用,关于基体材料密接性及耐划擦性,与一般打印在纸上场合相比,采用相当严格的评价基准。

[0254] 从这些评价结果可知,本发明的墨水适合于室外用途。

[0255] <基体材料密接性>

[0256] 将制作而得到的墨水充填到喷墨打印机(理光公司制IPSiO GXe5500),对于PVC薄膜、PET薄膜二种基体材料,印刷实心图像,在80℃下进行1小时干燥。

[0257] 对于图像实心部,通过使用布粘结带(123LW-50,NICHIBAN公司制)的网格剥离试验,通过对100个测试网格的残存网格数进行计数,进行评价。

[0258] <图像光泽度评价>

[0259] 将制作而得到的充填到喷墨打印机(理光公司制IPSiO G Xe5500),对于PVC薄膜印刷实心图像后,在80℃下进行1小时干燥。

[0260] 实心图像部的60°光泽度用光泽度计(BYK Gardener公司制,4501)测定四次,根据其平均值进行判定。

[0261] <耐划擦性评价>

[0262] 将制作而得到的墨水充填到喷墨打印机(理光公司制IPSiO GXe5500),对于PVC薄膜印刷实心图像后,在80℃下进行1小时干燥。

[0263] 实心图像部用干燥的木棉(Kanakin#3)施加400g重量划擦,根据如下基准,评价耐划擦性,A~C为实际使用上没有问题的等级。

[0264] A:即使划擦51次以上,没有发现图像浓度降低,图像也没有产生擦伤。

[0265] B:在划擦50次阶段,没有发现图像浓度降低,但图像多少产生擦伤。

[0266] C:在划擦41~49次期间,发现图像浓度降低,但实际使用上没有问题。

[0267] D:在划擦11~40次期间,图像浓度降低。

[0268] E:划擦10次以下,图像浓度降低。

[0269] 实施例12系对实施例1的墨水进行各种评价时,将“在80℃下进行1小时干燥”改变为“在25℃下放置一晚干燥”,进行评价。

[0270] 表2

[0271]

	PVC密接性 评价	PET密接性 评价	图像光泽度 评价	耐划擦性 评价
实施例1	100	100	101	A
实施例2	100	100	98	A
实施例3	100	100	99	A
实施例4	100	100	110	A
实施例5	100	100	100	A
实施例6	100	100	107	C
实施例7	100	100	97	B
实施例8	100	100	108	B
实施例9	100	100	111	B
实施例10	100	100	87	B
实施例11	100	100	84	B
实施例12	98	100	101	C
比较例1	43	16	105	A
比较例2	100	100	48	C
比较例3	100	96	62	D
比较例4	97	12	80	B
比较例5	0	0	3	E
比较例6	95	88	78	B
比较例7	58	52	83	D

[0272] 实施例1~5是本发明特别合适的例子,与色不同等无关,相对基体材料的密接性非常优异,且能得到高的图像光泽和耐划擦性。

[0273] 实施例6、7是树脂A、树脂B都不是聚碳酸酯类聚氨酯树脂的例子,若与实施例1、2相比,耐划擦性差,但能得到充分的性能。

[0274] 实施例8、9是虽然包含聚碳酸酯类聚氨酯树脂、但在聚碳酸酯树脂构成内不具有源自脂环式二异氰酸酯的结构例子,若与实施例1、2相比,相对差,但与实施例6、7相比,能得到良好的耐划擦性,是作为整体显示良好性能的墨水。

[0275] 实施例10、11是不含有权利要求4规定的溶剂的例子,成膜性差,因此,成为光泽及耐划擦性稍稍差的结果。

[0276] 实施例12在印刷后不包含加热工序,性能差,但达到能使用的水平。

[0277] 比较例1为树脂B的含量相对树脂A不足0.5%的例子,由于添加量过少,几乎不能

得到效果,相对基体材料的密接性几乎没有。

[0278] 比较例2为树脂B的含量相对树脂A成为10%以上的例子,由于树脂B的添加量过多,树脂A不能形成均一的膜,成为光泽大幅度低劣、且耐划擦性也降低的结果。

[0279] 比较例3、4哪个都是只含有一种树脂的例子,密接性优异但坚牢性差,或坚牢性优异但密接性差,成为不能两者俱佳的结果。

[0280] 比较例5是只含有一种树脂的例子,成为全部项目不耐实用的结果。

[0281] 比较例6、7是尽管哪个都含有二种树脂、但两者的MFT之差不足30℃的例子,不能形成充分的层结构,哪种特性都难以收到满意的结果。

[0282] 上面参照附图说明了本发明的实施形态,但本发明并不局限于上述实施形态。在本发明技术思想范围内可以作种种变更,它们都属于本发明的保护范围。

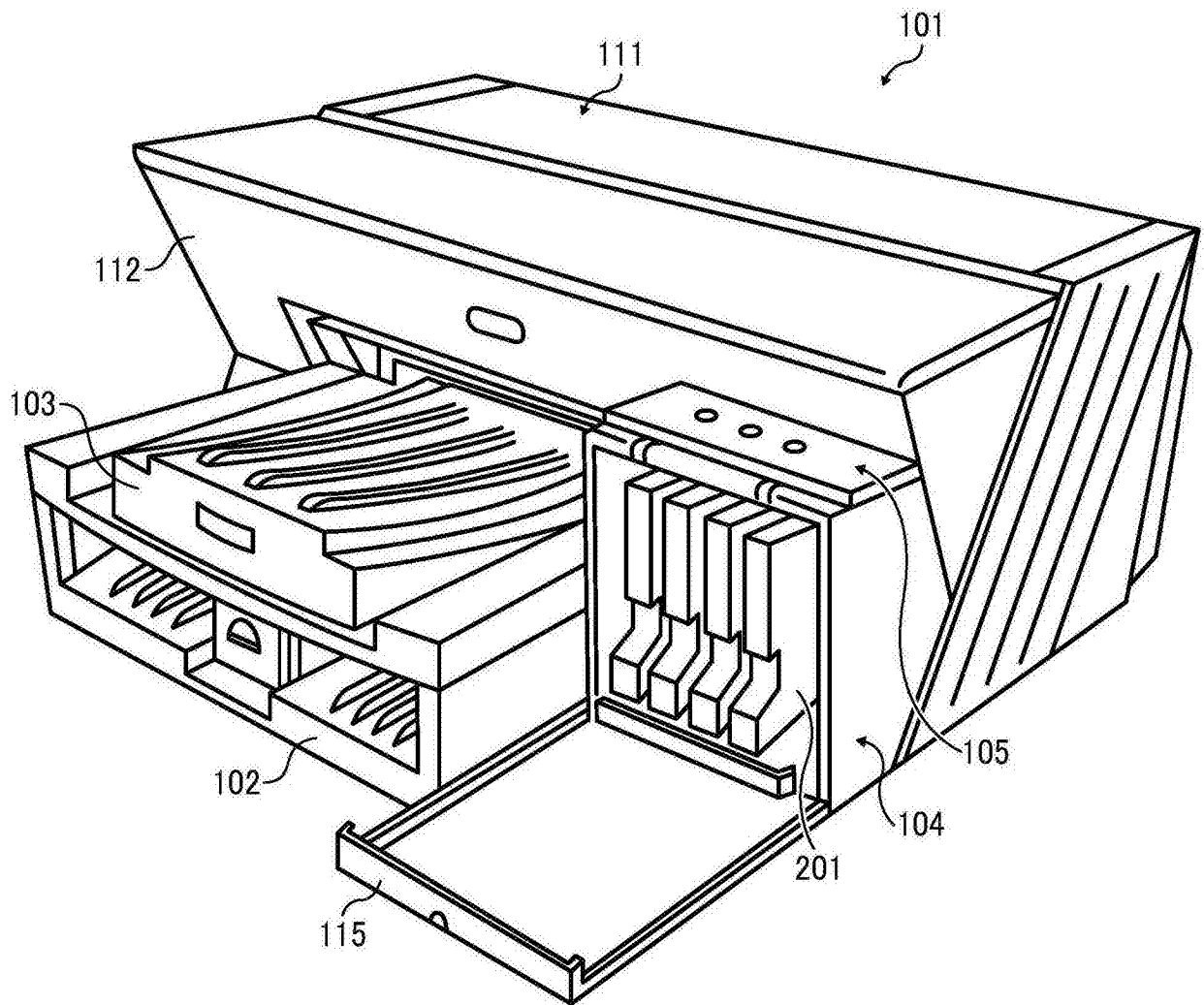


图1

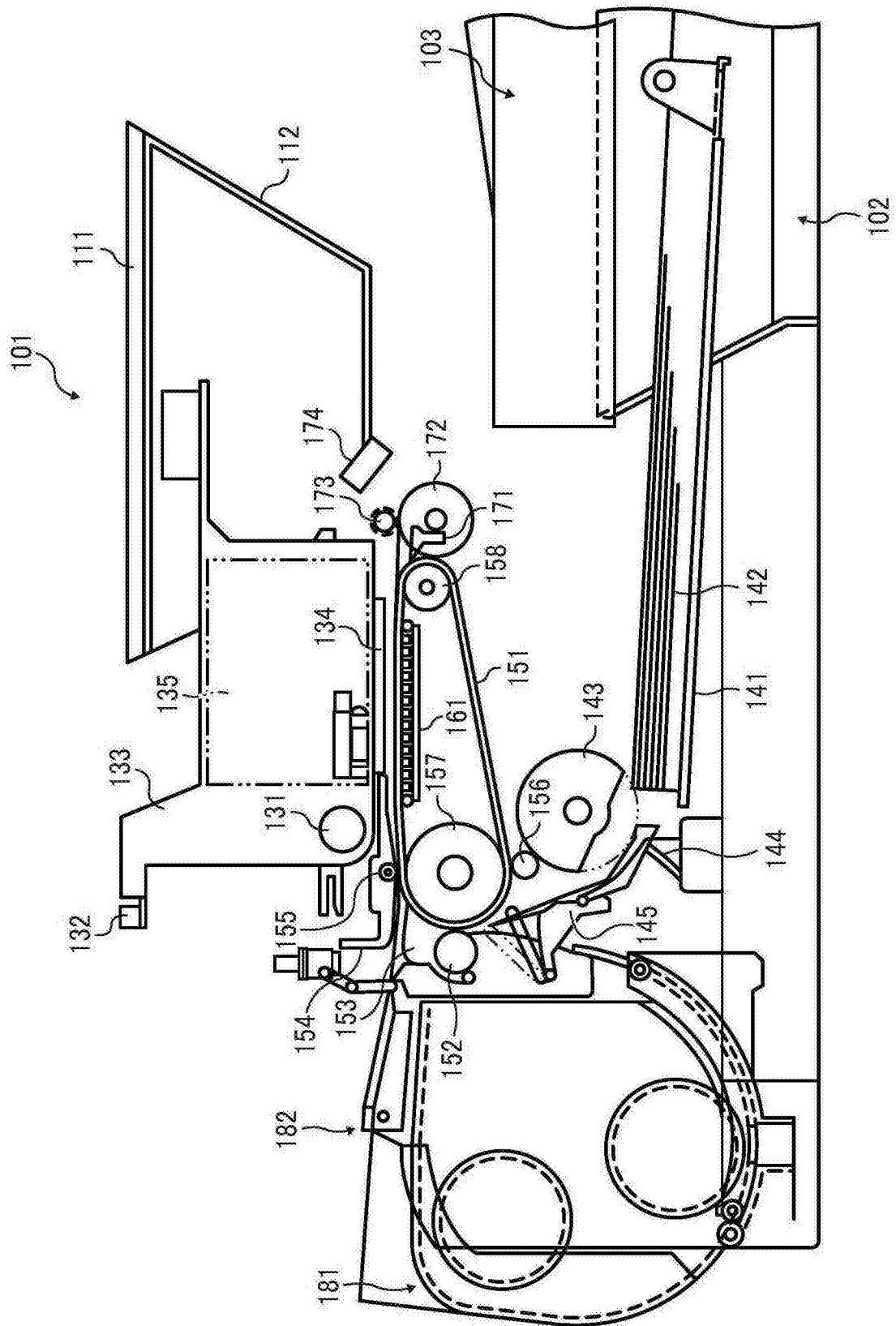


图2