



(10) 申请公布号 CN 119325496 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 17

(21) 申请号 202380045473.0

(22) 申请日 2023.04.19

(30) 优先权数据

2022-070949 2022.04.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/015581 2023.04.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/204241 JA 2023.10.26

(71) 申请人 日信化学工业株式会社

地址 日本福井县

(72) 发明人 渡边健太郎

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 马倩 蔡晓茵

(51) Int.Cl.

C09D 11/322 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

权利要求书2页 说明书19页

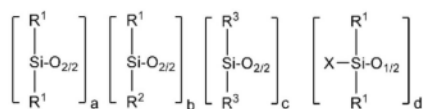
(54) 发明名称

喷墨墨组合物、记录物、喷墨记录方法

(57) 摘要

[课题]本发明是鉴于上述情况而进行的,其目的在于,提供赋予触感、耐擦划性和对于基材的密合性优异的印刷层的喷墨印刷用墨组合物,以及具有由该墨组合物形成的墨层的印刷物和记录物,以及喷墨记录方法。[解决手段]即,本发明提供下述墨组合物,其特征在于,其为含有下述(A)、(B)和(C)成分的墨组合物,(A)有机硅丙烯酸类共聚树脂的乳液:以固体成分量为0.5~20质量份;(B)氨基甲酸酯系树脂的乳液:以固体成分量为10~79.5质量份;(C)颜料:20~89.5质量份(其中,(A)成分的固体成分量、(B)成分的固体成分量和(C)成分的合计为100质量份)。前述(A)成分为(a1)下述通式(1)所示的聚有机硅氧烷:60~99质量份与(a2)丙烯酸酯单体和/或甲基丙烯酸酯单体:1~40质量份((a1)和(a2)成分的合计为100质量份)的共聚物的乳液。(式中,R¹彼此独立地为取代或未取代的碳原子数1~20的一价烷基(其中不包括用后述R²定义的

的基团和苯基);R²彼此独立地为碳原子数2~6的烯基,或者与碳原子键合的一部分氢原子被巯基、乙烯基、丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基取代的碳原子数1~6的烷基;R³彼此独立地为苯基或者用上述R¹定义的基团,至少1个R³为苯基;X彼此独立地为取代或未取代的碳原子数1~20的一价烷基、碳原子数1~20的烷氧基或羟基;a、b、c和d为实数,相对于a、b、c和d的合计,a是成为0.11≤a/(a+b+c+d)<1的数,b是成为0.00001≤b/(a+b+c+d)≤0.05的数,c是成为0≤c/(a+b+c+d)≤0.6的数,且d是成为0.000001≤d/(a+b+c+d)≤0.24的数)。



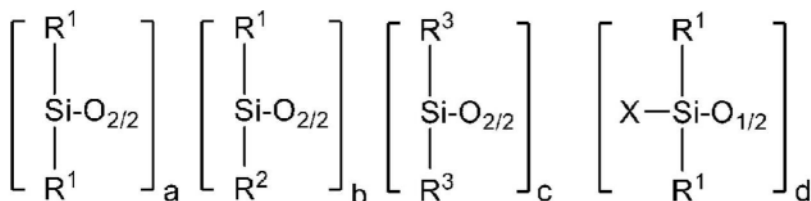
(1)

1. 墨组合物, 其特征在于, 其为含有下述 (A)、(B) 和 (C) 成分的墨组合物,
- (A) 有机硅丙烯酸类共聚树脂的乳液: 以固体成分量为 0.5 ~ 20 质量份、
- (B) 氨基甲酸酯系树脂的乳液: 以固体成分量为 10 ~ 79.5 质量份、
- (C) 颜料: 20 ~ 89.5 质量份,

其中, (A) 成分的固体成分量、(B) 成分的固体成分量和 (C) 成分的合计为 100 质量份,

所述 (A) 成分为 (a1) 下述通式 (1) 所示的聚有机硅氧烷: 60 ~ 99 质量份与 (a2) 丙烯酸酯单体和/或甲基丙烯酸酯单体: 1 ~ 40 质量份的共聚物的乳液, (a1) 和 (a2) 成分的合计为 100 质量份,

[化1]



(1)

式中, R^1 彼此独立地为取代或未取代的碳原子数 1 ~ 20 的一价烃基, 其中不包括用后述 R^2 定义的基团和苯基; R^2 彼此独立地为碳原子数 2 ~ 6 的烯基、或者与碳原子键合的一部分氢原子被巯基、乙烯基、丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基取代的碳原子数 1 ~ 6 的烷基; R^3 彼此独立地为苯基或者用上述 R^1 定义的基团; 至少 1 个 R^3 为苯基; X 彼此独立地为取代或未取代的碳原子数 1 ~ 20 的一价烃基、碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基或羟基; a、b、c 和 d 为实数, 相对于 a、b、c 和 d 的合计, a 是成为 $0.11 \leq a/(a+b+c+d) < 1$ 的数, b 是成为 $0.00001 \leq b/(a+b+c+d) \leq 0.05$ 的数, c 是成为 $0 \leq c/(a+b+c+d) \leq 0.6$ 的数, 且 d 是成为 $0.000001 \leq d/(a+b+c+d) \leq 0.24$ 的数。

2. 根据权利要求 1 所述的墨组合物, 其中, 所述 (B) 成分为选自聚醚聚氨酯树脂、聚酯聚氨酯树脂和聚碳酸酯聚氨酯树脂中的至少 1 种树脂的乳液。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的墨组合物, 其中, 所述 (A) 有机硅丙烯酸类共聚树脂的乳液具有 1000nm 以下的乳化颗粒的平均一次粒径。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的墨组合物, 其中, 所述 (C) 颜料具有 5nm ~ 10 μ m 的平均粒径。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的墨组合物, 其中, 墨组合物中 (A) 成分量以固体成分计为 0.1 ~ 20 质量%, (B) 成分量以固体成分计为 3 ~ 70 质量%, (C) 成分量为 0.1 ~ 25 质量%。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的墨组合物, 其还含有相对于墨组合物的总质量为 3 质量% ~ 70 质量% 的 (D) 水溶性有机溶剂。

7. 根据权利要求 6 所述的墨组合物, 其中, (D) 成分是具有 10 以上的溶解参数 (SP 值), 且具有 3 个以上的碳原子数的有机溶剂。

8. 根据权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的墨组合物, 其包含相对于墨组合物的总质量为 10 质量% 以上的水。

9. 墨组合物, 其特征在于, 其为含有下述 (A') 成分、(B') 成分和 (C) 成分、以及水的墨组合物,

(A') 有机硅丙烯酸类共聚树脂: 在墨组合物中为 0.1 ~ 20 质量%、

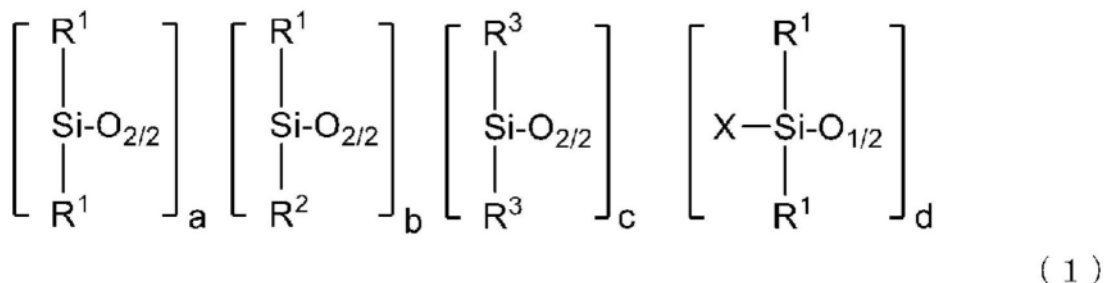
(B') 选自聚醚聚氨酯树脂、聚酯聚氨酯树脂和聚碳酸酯聚氨酯树脂中的至少 1 种树脂:

在墨组合物中为3~70质量%、

(C) 颜料:在墨组合物中为0.1~25质量%,

所述(A')成分为(a1)下述通式(1)所示的聚有机硅氧烷:60~99质量份与(a2)丙烯酸酯单体和/或甲基丙烯酸酯单体:1~40质量份的共聚物,(a1)和(a2)成分的合计为100质量份,

[化2]



式中, R^1 彼此独立地为取代或未取代的碳原子数1~20的一价烃基,其中不包括用后述 R^2 定义的基团和苯基; R^2 彼此独立地为碳原子数2~6的烯基、或者与碳原子键合的一部分氢原子被巯基、乙烯基、丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基取代的碳原子数1~6的烷基; R^3 彼此独立地为苯基或者用上述 R^1 定义的基团,至少1个 R^3 为苯基; X 彼此独立地为取代或未取代的碳原子数1~20的一价烃基、碳原子数1~20的烷氧基或羟基; a 、 b 、 c 和 d 为实数,相对于 a 、 b 、 c 和 d 的合计, a 是成为 $0.11 \leq a/(a+b+c+d) < 1$ 的数, b 是成为 $0.00001 \leq b/(a+b+c+d) \leq 0.05$ 的数, c 是成为 $0 \leq c/(a+b+c+d) \leq 0.6$ 的数,且 d 是成为 $0.000001 \leq d/(a+b+c+d) \leq 0.24$ 的数。

10.根据权利要求9所述的墨组合物,其还含有相对于墨组合物的总质量为3质量%~70质量%的(D)水溶性有机溶剂。

11.根据权利要求10所述的墨组合物,其中,(D)成分为具有10以上的溶解参数(SP值),且具有3个以上的碳原子数的有机溶剂。

12.根据权利要求1~11中任一项所述的墨组合物,其中,由所述墨组合物形成的覆膜的静摩擦系数与动摩擦系数之差小于0.05。

13.喷墨印刷用墨,其包含权利要求1~12中任一项所述的墨组合物。

14.一种印刷物,其具有被记录介质和附着于该被记录介质的权利要求1~12中任一项所述的墨组合物。

15.根据权利要求14所述的印刷物,其中,所述被记录介质为墨低吸收性或非吸收性。

16.印刷物的制造方法,其包括:从喷墨喷头喷出权利要求1~12中任一项所述的墨组合物,使该墨组合物附着于被记录介质,得到权利要求14或15所述的印刷物的工序。

17.喷墨记录方法,其包括:从喷墨喷头喷出权利要求1~12中任一项所述的墨组合物,使该墨组合物附着于被记录介质来进行印刷的工序。

18.根据权利要求17所述的喷墨记录方法,其中,所述被记录介质为墨低吸收性或非吸收性。

喷墨墨组合物、记录物、喷墨记录方法

技术领域

[0001] 本发明涉及喷墨墨组合物、记录物、喷墨记录方法。

背景技术

[0002] 喷墨记录系统是从微细喷嘴喷射流动性高的液体墨,使其附着于基材来进行印刷的印刷系统。该系统具有能够利用比较廉价的装置高速且低噪音地印刷高分辨率、高品质的图像的特征,最近正在快速普及。

[0003] 作为被记录介质,今后也期待利用在墨低吸收性或非吸收性的被记录介质上进行记录的喷墨记录方法。在这种用途中,要求高水准的图像的显色性、坚牢性(耐擦划性、耐光性、耐臭氧气体性、耐水性等),因此,使用颜料作为色材的墨特别有用。

[0004] 用包含颜料作为色材的颜料墨印刷的印刷物中,颜料成分容易局部存在于被记录介质的表面上,显色性高。颜料由于在墨附着于被记录介质的过程中、附着后发生的载色剂成分的蒸发、浸透而停留在被记录介质的表面。但是,颜料墨中的作为色材的颜料容易存在于被记录介质的表面上,因此,墨的覆膜密合性、耐擦划性等特别重要。为了提高用颜料墨进行记录的这些特性,正在研究向墨中添加氨基甲酸酯树脂。

[0005] 例如,日本特开2021-107527中,水性喷墨墨使用水分散聚氨酯树脂。其能够提供耐久性和加工性优异的喷墨墨,但仅利用氨基甲酸酯树脂时,表面不平滑而发生刮划,因此,担心耐擦划性低。

[0006] 另外,日本特开2019-6936中公开了:氨基甲酸酯需要二甲基有机硅,在印染时能够具备摩擦坚牢性、洗涤坚牢性。但是,二甲基有机硅虽然初始的耐水性高,但表面的二甲基有机硅会经时地挥散・抹掉,因此,难以说其性能充分。

[0007] 进而,W02017/104318中提出了:将粉体的丙烯酸类改性聚有机硅氧烷投入至光聚合单体中,制成喷墨打印机用液体组合物,耐磨耗性高。然而,由于是丙烯酸类,因此可认为密合性差。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2021-107527号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2019-6936号公报

[0012] 专利文献3:W02017/104318

发明内容

[0013] 发明所要解决的问题

[0014] 本发明是鉴于上述情况而进行的,其目的在于,提供赋予触感、耐擦划性和对于基材的密合性优异的印刷层的喷墨印刷用墨组合物,以及具有由该墨组合物形成的墨层的印刷物和记录物,以及喷墨记录方法。

[0015] 用于解决问题的方法

[0016] 本发明人为了达成上述目的而进行了深入研究,结果发现:由以规定比例配混有(A)有机硅丙烯酸类共聚树脂乳液、(B)氨基甲酸酯系树脂乳液和(C)颜料的墨组合物得到的层的触感、耐擦划性和对于基材的密合性优异。尤其是,本发明提供喷墨印刷用的水系墨组合物、以及利用该水系墨组合物而形成有覆膜的印刷物。

[0017] 即,本发明提供下述墨组合物,其特征在于,其为含有下述(A)、(B)和(C)成分的墨组合物,

[0018] (A)有机硅丙烯酸类共聚树脂的乳液:以固体成分量计为0.5~20质量份、

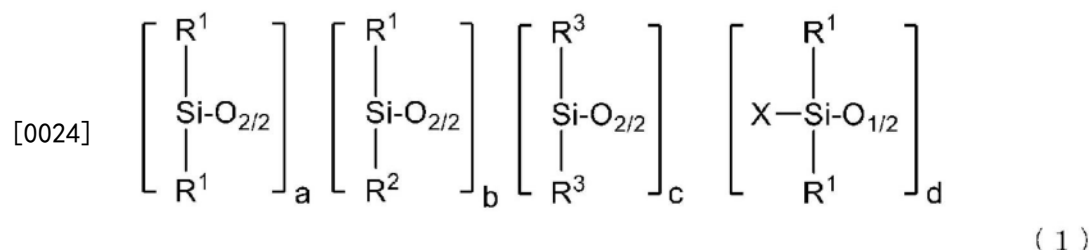
[0019] (B)氨基甲酸酯系树脂的乳液:以固体成分量计为10~79.5质量份、

[0020] (C)颜料:20~89.5质量份、

[0021] (其中,(A)成分的固体成分量、(B)成分的固体成分量和(C)成分的合计为100质量份)

[0022] 前述(A)成分为(a1)下述通式(1)所示的聚有机硅氧烷:60~99质量份与(a2)丙烯酸酯单体和/或甲基丙烯酸酯单体:1~40质量份((a1)和(a2)成分的合计为100质量份)的共聚物的乳液。

[0023] [化1]



[0025] (式中, R^1 彼此独立地为取代或未取代的碳原子数1~20的一价烃基(其中不包括用后述 R^2 定义的基团和苯基); R^2 彼此独立地为碳原子数2~6的烯基、或者与碳原子键合的一部分氢原子被巯基、乙烯基、丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基取代的碳原子数1~6的烷基; R^3 彼此独立地为苯基或者用上述 R^1 定义的基团,至少1个 R^3 为苯基; X 彼此独立地为取代或未取代的碳原子数1~20的一价烃基、碳原子数1~20的烷氧基或羟基; a 、 b 、 c 和 d 为实数,相对于 a 、 b 、 c 和 d 的合计, a 是成为 $0.11 \leq a/(a+b+c+d) < 1$ 的数, b 是成为 $0.00001 \leq b/(a+b+c+d) \leq 0.05$ 的数, c 是成为 $0 \leq c/(a+b+c+d) \leq 0.6$ 的数,且 d 是成为 $0.000001 \leq d/(a+b+c+d) \leq 0.24$ 的数)。

[0026] 进而,本发明提供下述墨组合物,其特征在于,其为含有下述(A')成分、(B')成分和(C)成分、以及水的墨组合物,

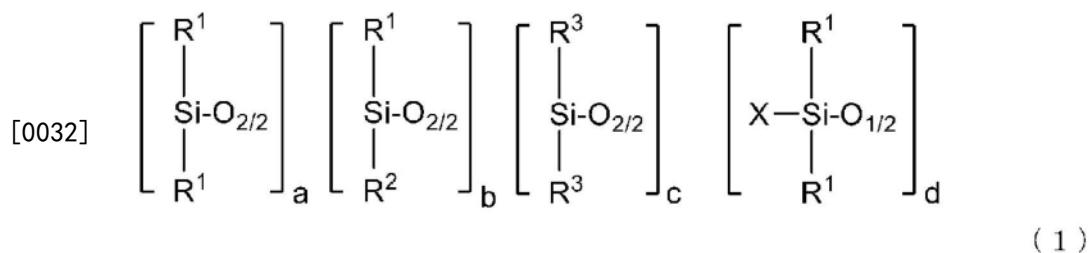
[0027] (A')有机硅丙烯酸类共聚树脂:在墨组合物中为0.1~20质量%、

[0028] (B')选自聚醚聚氨酯树脂、聚酯聚氨酯树脂和聚碳酸酯聚氨酯树脂中的至少1种树脂:在墨组合物中为3~70质量%、

[0029] (C)颜料:在墨组合物中为0.1~25质量%、

[0030] 前述(A')成分为(a1)下述通式(1)所示的聚有机硅氧烷:60~99质量份与(a2)丙烯酸酯单体和/或甲基丙烯酸酯单体:1~40质量份((a1)和(a2)成分的合计为100质量份)的共聚物。

[0031] [化2]



[0033] (式中, R^1 彼此独立地为取代或未取代的碳原子数1~20的一价烃基(其中不包括用后述 R^2 定义的基团和苯基); R^2 彼此独立地为碳原子数2~6的烯基、或者与碳原子键合的一部分氢原子被巯基、乙烯基、丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基取代的碳原子数1~6的烷基; R^3 彼此独立地为苯基或者用上述 R^1 定义的基团,至少1个 R^3 为苯基; X彼此独立地为取代或未取代的碳原子数1~20的一价烃基、碳原子数1~20的烷氧基或羟基; a、b、c和d为实数,相对于a、b、c和d的合计, a是成为 $0.11 \leq a/(a+b+c+d) < 1$ 的数, b是成为 $0.00001 \leq b/(a+b+c+d) \leq 0.05$ 的数, c是成为 $0 \leq c/(a+b+c+d) \leq 0.6$ 的数, 且d是成为 $0.000001 \leq d/(a+b+c+d) \leq 0.24$ 的数)。

[0034] 进而, 本发明提供记录物或印刷物, 其具有被记录介质、以及由附着于该被记录介质的前述墨组合物形成的层。尤其是, 提供具有墨低吸收性或非吸收性的被记录介质的记录物或印刷物。另外, 本发明提供印刷物的制造方法, 其包括: 从喷墨喷头喷出前述墨组合物, 使该墨组合物附着于被记录介质来进行印刷的工序。进而, 提供喷墨记录方法, 其包括: 从喷墨喷头喷出本发明的墨组合物, 使该墨组合物附着于被记录介质来进行印刷的工序。

[0035] 发明效果

[0036] 本发明的墨组合物提供具有触感、耐擦划性和对于基材的密合性优异的墨层的印刷物和记录物。尤其是, 赋予对于墨低吸收性或墨非吸收性的被记录介质而言的涂布性、密合性和定影性优异, 触感、耐擦划性和耐久性等优异的印刷层。本发明的墨组合物作为喷墨印刷用的墨组合物是有用的。

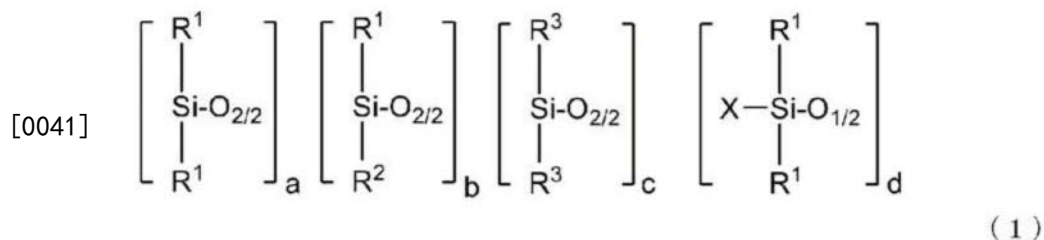
具体实施方式

[0037] 本发明是以规定比例配混有(A)有机硅丙烯酸类共聚树脂乳液、(B)氨基甲酸酯系树脂乳液和(C)颜料的墨组合物。以下, 针对各成分进行详细说明。

[0038] (A)有机硅丙烯酸类共聚树脂的乳液

[0039] (A)成分为有机硅丙烯酸类共聚树脂的乳液, 所述有机硅丙烯酸类共聚树脂为(a1)下述通式(1)所示的聚有机硅氧烷60~99质量份与(a2)丙烯酸酯单体和/或甲基丙烯酸酯单体1~40质量份((a1)和(a2)成分的合计为100质量份)的共聚物。

[0040] [化3]



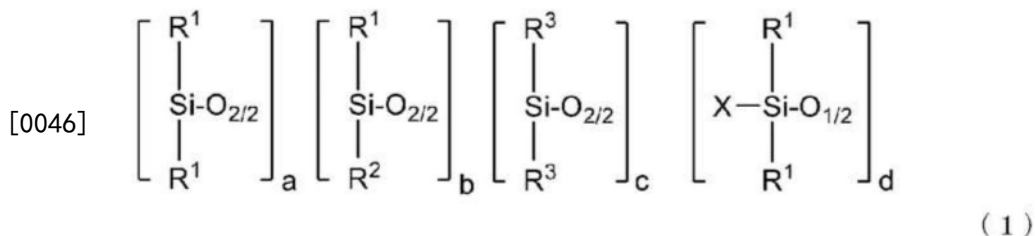
[0042] (式中, R^1 彼此独立地为取代或未取代的碳原子数1~20的一价烃基(其中不包括

用后述 R^2 定义的基团和苯基); R^2 彼此独立地为碳原子数2~6的烯基、或者与碳原子键合的一部分氢原子被巯基、乙烯基、丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基取代的碳原子数1~6的烷基; R^3 彼此独立地为苯基或者用上述 R^1 定义的基团,至少1个 R^3 为苯基; X 彼此独立地为取代或未取代的碳原子数1~20的一价烃基、碳原子数1~20的烷氧基或羟基; a 、 b 、 c 和 d 为实数,相对于 a 、 b 、 c 和 d 的合计, a 是成为 $0.11 \leq a/(a+b+c+d) < 1$ 的数, b 是成为 $0.00001 \leq b/(a+b+c+d) \leq 0.05$ 的数, c 是成为 $0 \leq c/(a+b+c+d) \leq 0.6$ 的数,且 d 是成为 $0.000001 \leq d/(a+b+c+d) \leq 0.24$ 的数)

[0043] 更详细而言,是使(a1)上述通式(1)所示的聚有机硅氧烷与(a2)丙烯酸酯单体和/或甲基丙烯酸酯单体进行乳化接枝聚合而得到的有机硅丙烯酸类共聚树脂的乳液。

[0044] 关于(a1)成分与(a2)成分的配混比,相对于(a1)成分与(a2)成分的总量100质量份,(a1)成分优选为60~99质量份,(a2)成分优选为1~40质量份。(a1)成分优选为70~95质量份,(a2)成分优选为5~30质量份。

[0045] [化4]



[0047] R^1 彼此独立地为取代或未取代的、碳原子数1~20的、优选为碳原子数1~10的、更优选为碳原子数1~6的、一价烃基。可列举出例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基等烷基;环戊基、环己基、环庚基等环烷基;甲苯基、萘基等芳基;乙烯基苯基等烯基芳基;苄基、苯基乙基、苯基丙基等芳烷基;乙烯基苄基、乙烯基苯基丙基等烯基芳烷基等;这些基团的一部分或全部氢原子被氟、溴、氯等卤素原子、羧基、烷氧基、烯氧基、氨基、以及烷基或烷氧基等取代的基团。作为 R^1 ,优选为未取代的碳原子数1~6的烷基,进一步优选为甲基。

[0048] R^2 彼此独立地为碳原子数2~6的烯基、或者与碳原子键合的一部分氢原子被巯基、乙烯基、丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基取代的碳原子数1~6的烷基。作为碳原子数2~6的烯基,可列举出乙烯基、烯丙基等。 R^2 优选为具有丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基的碳原子数1~6的烷基。该烷基优选为甲基、乙基、丙基。 R^3 彼此独立地为苯基或者用上述 R^1 定义的基团,至少1个 R^3 为苯基。

[0049] X 彼此独立地为取代或未取代的、碳原子数1~20、优选为碳原子数1~10、优选为碳原子数1~6的一价烃基、碳原子数1~20、优选为碳原子数1~10、更优选为碳原子数1~4的烷氧基、或者羟基。作为未取代或取代的碳原子数1~20的一价烃基,可列举出为了上述 R^1 而例示出的基团。作为碳原子数1~20的烷氧基,可列举出例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基、十四烷氧基等。作为 X ,优选为羟基、甲氧基、乙氧基、甲基和丁基。

[0050] a 、 b 、 c 和 d 为实数,相对于 $a \sim d$ 的总数, a 是成为 $0.11 \leq a/(a+b+c+d) < 1$ (例如0.999999以下)的数,优选为 $0.59 \leq a/(a+b+c+d) \leq 0.99998$ 的数。相对于 $a \sim d$ 的总数, b 是成为 $0.00001 \leq b/(a+b+c+d) \leq 0.05$ 的数,优选是成为 $0.00001 \leq b/(a+b+c+d) \leq 0.01$ 的数。相

对于a~d的总数,c是成为 $0 \leq c/(a+b+c+d) \leq 0.6$ 的数,优选是成为 $0 \leq c/(a+b+c+d) \leq 0.30$ 的数。相对于a~d的总数,d是成为 $0.000001 \leq d/(a+b+c+d) \leq 0.24$ 的数,优选是成为 $0.00001 \leq d/(a+b+c+d) \leq 0.1$ 的数。若b超过5质量%,则观察不到涂膜触感的提高,防污性也下降。若d超过24.0质量%,则重均分子量变小,观察不到触感的提高,故不优选。c为具有苯基的硅氧烷单元的个数。通过上述范围来具有,从而在透明性、耐热性的方面是优选的。

[0051] (a1) 聚有机硅氧烷的重均分子量为5000~50万,优选为8000~45万,更优选为10万~45万,进一步优选为15万~40万。通过具有该重均分子量,从而能够得到赋予有机硅特有的良好平滑性的涂布剂。

[0052] 此处,聚有机硅氧烷的分子量(M)可根据浓度为1g/100ml的有机聚硅氧烷的甲苯溶液的比粘度 η_{sp} (25°C)来计算。

[0053] $\eta_{sp} = (\eta/\eta_0) - 1$

[0054] (η_0 : 甲苯的粘度、 η : 溶液的粘度)

[0055] $\eta_{sp} = [\eta] + 0.3[\eta]^2$ 的2次方

[0056] $[\eta] = 2.15 \times 10^{-4} M^{0.65}$

[0057] 具体而言,将乳液20g与IPA(异丙醇)20g混合,在将乳液破坏后,丢弃IPA,将残留的橡胶状的有机聚硅氧烷以105°C干燥3小时。将其制成浓度为1g/100ml的有机聚硅氧烷的甲苯溶液,利用乌氏粘度计在25°C下进行测定。通过向上述式中代入粘度,从而能够求出分子量(M)(参考文献:中牟田、日化、77858[1956]、Doklady Akad. Nauk. U. S. S. R. 8965[1953])。

[0058] 这种(a1)聚有机硅氧烷优选以乳液形态来使用,可以使用市售品,也可以进行合成。在合成时,可通过公知的乳液聚合法来实施,通过例如使用阴离子系表面活性剂使任选具有氟原子、(甲基)丙烯酰氧基、羧基、羟基、氨基的环状有机硅氧烷或者 α, ω -二羟基硅氧烷低聚物、 α, ω -二烷氧基硅氧烷低聚物、烷氧基硅烷等与下述通式(2)所示的硅烷偶联剂在水中进行乳化分散后,根据需要添加酸等催化剂来进行聚合反应,从而能够容易地合成。

[0059] $R^5_{(4-e-f)} R^6_f Si(OR^7)_e$ (2)

[0060] (式中, R^5 表示具有聚合性双键的一价有机基团,尤其是表示丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基取代的碳原子数1~6的烷基。 R^6 表示碳原子数1~4的烷基, R^7 表示碳原子数1~4的烷基,e表示2~3,f表示0~1的整数,e+f=2~3。)

[0061] 作为上述环状有机硅氧烷,可例示出例如六甲基环三硅氧烷(D3)、八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)、十二甲基环六硅氧烷(D6)、1,1-二乙基六甲基环四硅氧烷、苯基七甲基环四硅氧烷、1,1-二苯基六甲基环四硅氧烷、1,3,5,7-四乙基四甲基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、1,3,5,7-四环己基四甲基环四硅氧烷、三(3,3,3-三氟丙基)三甲基环三硅氧烷、1,3,5,7-四(3-甲基丙烯酰氧基丙基)四甲基环四硅氧烷、1,3,5,7-四(3-丙烯酰氧基丙基)四甲基环四硅氧烷、1,3,5,7-四(3-羧基丙基)四甲基环四硅氧烷、1,3,5,7-四(3-乙烯氧基丙基)四甲基环四硅氧烷、1,3,5,7-四(对乙烯基苯基)四甲基环四硅氧烷、1,3,5,7-四[3-(对乙烯基苯基)丙基]四甲基环四硅氧烷、1,3,5,7-四(N-丙烯酰基-N-甲基-3-氨基丙基)四甲基环四硅氧烷、1,3,5,7-四(N,N-双(月桂酰基)-3-氨基丙基)四甲基环四硅氧烷等。优选使用八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷。

[0062] 作为硅烷偶联剂,可列举出例如 γ - (甲基) 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ - (甲基) 丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ - (甲基) 丙烯酰氧基丙基三丙氧基硅烷、 γ - (甲基) 丙烯酰氧基丙基三异丙氧基硅烷、 γ - (甲基) 丙烯酰氧基丙基三丁氧基硅烷、 γ - (甲基) 丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ - (甲基) 丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ - (甲基) 丙烯酰氧基丙基甲基二丙氧基硅烷、 γ - (甲基) 丙烯酰氧基丙基甲基二异丙氧基硅烷、 γ - (甲基) 丙烯酰氧基丙基甲基二丁氧基硅烷等丙烯酸类硅烷类; γ - 巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ - 巯基丙基三甲氧基硅烷等巯基硅烷类等。或者,将它们缩聚而得到的低聚物能够抑制醇的产生,有时更加优选。特别优选为丙烯酸类硅烷系。此处,(甲基) 丙烯酰氧基表示丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基。这些硅烷偶联剂相对于环状有机硅氧烷100质量份优选使用0.01~10质量份,进一步优选使用0.01~5质量份。若小于0.01质量份,则制成涂布剂时透明性有可能降低,若超过10质量份,则有可能无法发挥出滑动性。

[0063] 通过对环状有机硅氧烷共聚上述硅烷偶联剂,从而向聚有机硅氧烷中导入聚合性基(R^2)。由此,能够使(a2) (甲基) 丙烯酸酯单体接枝于(a1) 聚有机硅氧烷。

[0064] 作为聚合中使用的聚合催化剂,只要使用公知的聚合催化剂即可。其中,优选为强酸,可例示出盐酸、硫酸、十二烷基苯磺酸、柠檬酸、乳酸、抗坏血酸。优选为具有乳化能力的十二烷基苯磺酸。

[0065] 作为酸催化剂的用量,相对于环状有机硅氧烷100质量份,优选为0.01~10质量份,更优选为0.2~2质量份。

[0066] 作为聚合时的表面活性剂,作为阴离子系表面活性剂,可列举出月桂基硫酸钠、月桂基乙醚硫酸钠、N-酰基氨基酸盐、N-酰基牛磺酸盐、脂肪族皂、烷基磷酸盐等,其中,优选为易溶于水、不具有聚环氧乙烷链的表面活性剂。进一步优选为N-酰基氨基酸盐、N-酰基牛磺酸盐、脂肪族皂和烷基磷酸盐,特别优选为月桂酰基甲基牛磺酸钠、肉豆蔻酰基甲基牛磺酸钠、月桂基硫酸钠。

[0067] 阴离子系表面活性剂的用量相对于环状有机硅氧烷100质量份优选为0.1~20质量份,更优选为0.5~10质量份。

[0068] 聚合温度优选为50~75℃,聚合时间优选为10小时以上,进一步优选为15小时以上。进而,特别优选在聚合后以5~30℃熟化10小时以上。

[0069] (a2) 丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(以下有时称为丙烯酸类成分)为碳原子数1~20的、优选为碳原子数1~6的、更优选为碳原子数1~3的、直链和支链的烷基酯。任选具有酰胺基、乙烯基、羧基、羟基等官能团。作为丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,可列举出例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯等。只要是这些之中的仅1种或2种以上进行共聚即可。优选为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯。丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的玻璃化转变温度(以下有时记作 T_g)可以为120℃以下,可以为110℃以下。下限值优选为-50℃。以所得有机硅丙烯酸类共聚树脂的 T_g 成为0℃以上、优选成为5℃以上的方式调整(a2)成分,使其接枝共聚。通过使有机硅丙烯酸类树脂具有上述 T_g ,从而能够得到防污性能高的树脂。

[0070] 上述(a1) 聚有机硅氧烷与(a2) (甲基) 丙烯酸酯单体的接枝共聚只要基于现有公知的方法即可,例如只要使用自由基引发剂来进行即可。自由基引发剂没有特别限定,可列

举出过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸盐；过硫酸氢水、叔丁基过氧化氢、过氧化氢。也可以使用根据需要而并用了酸性亚硫酸钠、雕白粉、L-抗坏血酸、酒石酸、糖类、胺类等还原剂的氧化还原系。

[0071] 为了提高乳液的稳定性,作为阴离子系表面活性剂,可以添加月桂基硫酸钠、月桂基乙醚硫酸钠、N-酰基氨基酸盐、N-酰基牛磺酸盐、脂肪族皂、烷基磷酸盐等。另外,也可以添加聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯十三烷基醚等非离子系乳化剂。

[0072] 进而,为了调整分子量,可以添加链转移剂。

[0073] (A) 有机硅丙烯酸类共聚树脂乳液的固体成分优选为35~50质量%。另外,粘度(25℃)优选为500mPa·s以下,进一步优选为20~300mPa·s。粘度可利用旋转粘度计进行测定。该乳液中,乳化颗粒的平均一次粒径可以为1000nm以下,优选为100nm~500nm,进一步优选为150~350nm。在平均一次粒径过大的情况下,存在观察到白化的问题,在过小的情况下,存在分散性降低的问题。树脂乳液的乳化颗粒的平均一次粒径是使用日本电子公司制的JEM-2100TM而测得的体积基准的平均粒径。

[0074] 关于(A)成分的有机硅丙烯酸类共聚树脂乳液,相对于(A)成分的固体分量、(B)成分的固体分量、(C)成分的合计100质量份,(A)成分的以固体分量计优选为0.5~20质量份,优选为1.5质量份~20质量份,进一步优选为2质量份~15质量份。(A)有机硅丙烯酸类共聚树脂的玻璃化转变温度T_g优选为0℃以上,更优选为5℃以上。另外,玻璃化转变温度(以下有时记作T_g)可以在将乳液干燥后,利用流动性测定试验仪进行测定。

[0075] 由包含上述(A)有机硅丙烯酸类共聚树脂乳液的喷墨印刷用的墨组合物得到的墨层具有优异的耐水性、耐湿性、高光泽和耐醇性。(A)成分的量在本发明的墨组合物100质量%中以固体成分计优选为0.1~20%,优选为0.4~18%,优选为0.5~15%,优选为0.6~10%,进一步优选为1.5%~8%。若以固体成分计小于上述下限值,则有可能无法充分发挥出触感、耐擦划性、防污性,若超过上述上限值,则涂膜表面有可能容易脏污。

[0076] (B) 氨基甲酸酯系树脂乳液

[0077] (B) 氨基甲酸酯系树脂乳液可以使用通过公知方法、例如使用阴离子或非离子系乳化剂等进行的乳液聚合法而合成的物质,也可以使用市售品。作为氨基甲酸酯系树脂,可列举出例如多异氰酸酯与多元醇的反应物,其是使用聚醚系、聚碳酸酯系、聚酯系等作为该多元醇的各种水溶性氨基甲酸酯树脂。氨基甲酸酯系树脂乳液是将这些氨基甲酸酯系树脂进行乳化而得到的物质。为了使该氨基甲酸酯系树脂乳液具有覆膜形成能力,乳化颗粒的粒径优选为10~500nm。可以使用氨基甲酸酯系树脂的粘度(25℃)为10~500mPa·s的物质。另外,氨基甲酸酯系树脂的玻璃化转变温度T_g为120℃以下,优选为60℃以下,进一步优选为30℃以下。需要说明的是,玻璃化转变温度的下限值优选为-50℃。玻璃化转变温度可根据JIS K7121来测定。

[0078] 作为市售的聚醚系氨基甲酸酯树脂乳液,可列举出Adeka公司制的AdekaBontiter—HUX-350;DIC公司制的WLS-201、WLS-202;第一工业制药公司制的SuperflexE-4000、E-4800等。作为聚碳酸酯系氨基甲酸酯树脂乳液,可列举出例如DIC公司制的Hydran WLS-210、WLS-213;宇部兴产公司制的UW-1005E、UW-5502;三洋化成公司制的PermarinUA-368;第一工业制药公司制的Superflex460、Superflex470等。作为聚酯系氨基甲酸酯树脂乳液,可列举出Adeka公司制的AdekaBontiter—HUX-380、HUX-540;第一工业制药公司制的

Superflex420、Superflex860等。

[0079] (B) 氨基甲酸酯树脂乳液的乳化颗粒的平均粒径更优选为10nm~500nm,进一步优选为20nm~350nm,进一步优选为20nm~150nm。该平均粒径是使用日本电子公司制的JEM-2100TM而测得的体积基准的平均粒径。

[0080] (B) 成分的树脂乳液的配混量相对于(A)成分的固体分量、(B)成分的固体分量、(C)成分的合计100质量份以固体分量计为10~79.5质量份,优选为20~79质量份,更优选为25~75质量份。在墨组合物中以固体分量计可以包含3~80质量%、3.5~70质量%,优选包含4~30质量%,优选包含4.5~15质量%。若该树脂乳液(固体成分)小于上述下限值,则存在耐磨耗性等覆膜特性变得非常差的不良情况,若超过上述上限值,则存在触感变差的不良情况。

[0081] (C) 颜料

[0082] 作为(C)颜料,只要是向墨组合物中配混的现有公知的颜料即可,可以为无机颜料和有机颜料中的任一者。作为无机颜料,可列举出氧化钛、红色氧化铁(铁丹)、黄色氧化铁、黑色氧化铁、普鲁士蓝、锌白、钴蓝、翡翠绿、翠绿、钛白、炭黑等。作为有机颜料,可列举出碱性蓝、立索红、洋红6B、双偶氮黄、酞菁蓝、喹吖啶酮红、异吲哚啉黄等。

[0083] 若用颜色索引来表示本发明中使用的颜料,则可列举出颜料白4、颜料白6、颜料白21、颜料黑7(炭黑)、颜料蓝15、15:1、15:3、15:4、15:6、60、颜料绿7(氯化酞菁绿)、36(溴化酞菁绿)、颜料红9、48、49、52、53、57、57:1、97、122、149、168、177、178、179、206、207、209、242、254、255、颜料紫19、23、29、30、37、40、50、颜料黄12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、94、95、109、110、117、120、125、128、137、138、139、147、148、150、151、154、155、166、168、180、185、213、颜料橙36、43、51、55、59、61、71、74等。

[0084] 作为(C)颜料的平均粒径,没有特别限定,优选为5nm~10 μ m,更优选为10nm~5 μ m。需要说明的是,平均粒径可以以基于激光衍射法的粒度分布测定中的累积体积基准平均值(或中值粒径)的形式来测定。

[0085] (C)颜料的配混量相对于(A)成分的固体分量、(B)成分的固体分量、(C)成分的合计100质量份为20~89.5质量份,优选为20~80质量份。在墨组合物中可以包含0.1~25质量%,优选包含0.5~20质量%,进一步优选包含1~15质量%。若颜料小于上述下限值,则存在没有隐蔽性、无法变更设计性的不良情况,若超过上述上限值,则存在分散性差、产生颗粒物等而不优选的不良情况。

[0086] (D) 水溶性有机溶剂

[0087] 本发明的墨组合物可以还包含水溶性有机溶剂。作为水溶性有机溶剂,可列举出例如乙二醇单醚、二乙二醇单醚、丙二醇单醚、乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、甘油、甲醇、乙醇、异丙醇、甲乙酮、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丙酮、乙酸乙酯、二丙酮醇、1,3-丙二醇等。它们可以为单独1种,也可以为2种以上的组合。

[0088] 优选的是:水溶性有机溶剂具有3个以上的碳原子数是理想的。碳原子数小于3个的有机溶剂有可能使乳液的稳定化降低。碳原子数进一步优选为10以下。另外,水溶性有机溶剂的溶解参数(sp值)优选为10以上。作为具有10以上的sp值且碳原子数为3个以上的有机溶剂,例如甘油(SP值:21.1)、1,3-丙二醇(SP值:13.5)、二乙二醇(SP值:14.6)、丙二醇(SP值:14.8)等。sp值的上限没有特别限定,通常为30以下。

[0089] 本发明的墨组合物中的水溶性有机溶剂的含量(质量%)以喷墨墨组合物的总质量为基准计,合计优选为3质量%以上且70质量%以下,更优选为5~60质量%,进一步优选为15~55质量%,进一步优选为25~50质量%。

[0090] 本发明的优选实施方式所述的墨组合物是含有水的水系墨组合物。由此,高分子容易以乳液形态发生分散,通过喷墨法能够容易地形成定影性和耐擦划性更优异的图像。

[0091] 水的含量相对于墨组合物的总量为10质量%以上,优选为15质量%以上,更优选为20质量%以上。需要说明的是,提及墨组合物中的水时,包括来自例如作为原料而使用的高分子颗粒的分散液、颜料分散液、所添加的水等中的水。通过使水的含量为10质量%以上,从而能够使墨组合物的粘度较低。另外,水的含量上限相对于墨组合物的总量优选为90质量%以下,更优选为85质量%以下,进一步优选为80质量%以下。

[0092] 本发明的墨组合物可通过利用螺旋桨式搅拌机、均化器、球磨机、珠磨机和分散搅拌器等公知的混合制备方法将使(A)有机硅丙烯酸类共聚树脂的乳液、(B)氨基甲酸酯树脂的乳液和(C)颜料预先水分散而得到的物质、任选的(D)有机溶剂和水进行混合来获得。

[0093] 例如,在利用分散搅拌器以100~1000rpm搅拌(B)成分时,投入(A)成分、(C)成分的水分散液和任选的(D)成分,并以500~1500rpm搅拌30分钟,由此得到水系的墨组合物。

[0094] 本发明的墨组合物中,在不对性能造成影响的范围内,可以添加抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗冻结剂、pH调节剂、防腐剂、消泡剂、抗菌剂、防霉剂、光稳定剂、抗静电剂、增塑剂、阻燃剂、增稠剂、表面活性剂、造膜助剂等有机溶剂、其它树脂等。其它成分的添加量没有特别限定。例如,消泡剂、表面活性剂相对于墨组合物的总质量优选配混0.01~5%、更优选配混0.1~3%。

[0095] 本发明的墨组合物优选用于喷墨记录方法。被记录介质没有特别限定,优选为墨低吸收性或墨非吸收性的记录介质。墨低吸收性或墨非吸收性的被记录介质是指具有完全不吸收或几乎不吸收墨这一性质的被记录介质。更详细而言,本发明中的低吸收性或非吸收性的被记录介质是指:在布里斯托(Bristow)法中从接触开始起至 $30\text{msec}^{1/2}$ 为止的水吸收量为 $10\text{mL}/\text{m}^2$ 以下的被记录介质。布里斯托法是作为短时间内的液体吸收量的测定方法而最为普及的方法,日本纸浆技术协会(JAPANTAPPI)也在采用。试验方法的详情记载于“JAPANTAPPI纸浆试验方法2000年版”的标准No.51“纸和纸板-液体吸收性试验方法-布里斯托法”。

[0096] 作为具备墨低吸收性或墨非吸收性的性质的被记录介质,可列举出在记录面不具有具备墨吸收性的墨收纳层的介质、在记录面具备墨吸收性小的涂层的介质。

[0097] 作为墨非吸收性的被记录介质,没有特别限定,可列举出例如不具有墨吸收层的塑料膜、在纸等基材上涂布有塑料的片、在纸等基材上粘接有塑料膜的片等基材。作为塑料,可列举出聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚氨酯、聚乙烯、聚丙烯等。

[0098] 作为墨低吸收性的被记录介质,没有特别限定,可列举出例如在表面设置有助于收纳油性墨的涂布层的涂布纸等基材。作为涂布纸,没有特别限定,可列举出例如铜版纸、涂布纸、消光纸等印刷书纸。

[0099] 如果使用本发明的墨组合物,则能够更容易地形成对于这种墨非吸收性或墨低吸收性的记录介质而言的定影性也良好、耐擦划性良好的规定印刷物。

[0100] 本发明所述的喷墨记录方法中,作为墨附着对象的记录介质更优选以聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯等)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为主成分。这种记录介质通常是墨难以定影的记录介质。本发明的墨组合物在形成对于这种基材具有优异定影性和耐擦划性的印刷层这一点上具有特别优异的效果。因此,本发明的墨组合物特别优选用于在以聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯等)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为主成分的记录介质上的喷墨记录。

[0101] 根据本发明的喷墨记录方法,例如从喷墨喷头将本发明的墨组合物喷出在被记录介质上而形成印刷物层时,能够确保间歇喷出稳定性,能够获得兼顾印刷物的定影性和耐擦划性的印刷物。

[0102] 本发明的喷墨记录方法只要基于现有公知的方法即可。例如,从喷墨方式的记录喷头喷出本发明的墨组合物,使其附着于记录介质来记录印刷物的方法。作为喷出墨组合物的方式,可列举出:利用电致伸缩元件对墨组合物施加力学能量的方式、对墨组合物施加热能的方式。本发明中,特别优选使用利用电致伸缩元件对墨组合物施加力学能量的方式。记录方法利用上述具备喷墨喷头的喷墨记录装置来进行。

[0103] 实施例

[0104] 以下,示出制造例、实施例和比较例,具体说明本发明,但本发明不限于下述实施例。需要说明的是,在下述例子中,份和%分别表示质量份、质量%。如下那样地测定制造例和比较制造例中得到的各树脂乳液。

[0105] <平均粒径>

[0106] 使用日本电子公司制的JEM-2100TM进行测定。

[0107] <玻璃化转变温度T_g>

[0108] 关于玻璃化转变温度T_g,针对通过喷雾干燥而进行了粉体化的有机硅丙烯酸类共聚树脂约1g,使用岛津制作所制的流动性测试仪,施加5kgf的载荷,通过每分钟升高5℃的升温法来测定T_g。

[0109] <固体分量(树脂分量)>

[0110] 向铝箔制的皿中准确量取各乳液(试样)约1g,投入到保持至105~110℃的干燥器中,在加热1小时后,从干燥器取出并在干燥器中自然冷却,测量试样干燥后的重量,利用下式来计算蒸发残量(即,固体分量)。

[0111] [数学式1]

$$[0112] \quad R = \frac{T - L}{W - L} \times 100$$

[0113] R:蒸发残量(固体分量)(%)

[0114] W:装有干燥前试样的铝箔皿的质量(g)

[0115] L:铝箔皿的质量(g)

[0116] T:装有干燥后试样的铝箔皿的质量(g)

[0117] 铝箔皿的尺寸:70φ×12h(mm)

[0118] <(A)有机硅丙烯酸类共聚树脂乳液的制造例>

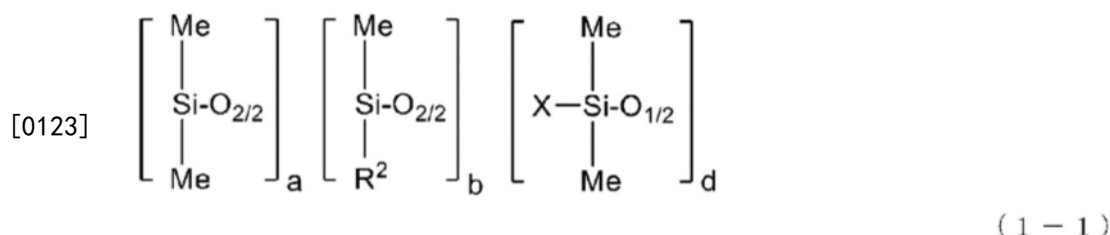
[0119] [制造例1]

[0120] 将使八甲基环四硅氧烷600g、γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷0.48g、

月桂基硫酸钠6g溶解于纯水54g而得到的物质、以及使十二烷基苯磺酸6g溶解于纯水54g而得到的物质投入至2L的聚乙烯制烧杯中,利用均质搅拌器均匀乳化后,缓缓添加水470g来进行稀释。以300kgf/cm²的压力向高压均化器中通入2次,得到均匀的白色乳液。将该乳液转移至带有搅拌装置、温度计、回流冷凝器的2L玻璃烧瓶中,在55℃下进行24小时的聚合反应。其后,在15℃下熟化24小时后,利用10%碳酸钠水溶液12g中和至中性附近。

[0121] 针对通过上述聚合反应而得到的聚有机硅氧烷的结构,利用¹H-NMR和²⁹Si-NMR(装置名:JNM-ECA600、测定溶剂:CDCl₃、1H频率:600MHz、室温、累积次数:128次;29Si频率:600MHz、室温、累积次数:5000次)进行确认的结果,用下述式(1-1)表示,Mw(重均分子量、测定方法如上所述)为250,000。

[0122] [化5]



[0124] 式(1-1)中,R²为γ-甲基丙烯酰氧基丙基,X为羟基或乙氧基。a、b、d的比率示于表1。

[0125] 边耗用3~5小时向上述中和后的反应液(包含上述得到的聚有机硅氧烷534g)中滴加甲基丙烯酸甲酯(MMA)232g,边在30℃下利用过氧化物和还原剂来进行氧化还原反应,由此使上述聚有机硅氧烷与丙烯酸类发生共聚,得到不挥发成分为45.2%的有机硅丙烯酸类共聚树脂乳液。将有机硅丙烯酸类共聚树脂乳液的平均粒径和固体分量示于表2。

[0126] [制造例2]

[0127] 将使八甲基环四硅氧烷600g、γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷0.60g、月桂基硫酸钠6g溶解于纯水54g而得到的物质、以及使十二烷基苯磺酸6g溶解于纯水54g而得到的物质投入至2L的聚乙烯制烧杯中,利用均质搅拌器均匀乳化后,缓缓添加水470g来进行稀释,以300kgf/cm²的压力向高压均化器中通入2次,得到均匀的白色乳液。将该乳液转移至带有搅拌装置、温度计、回流冷凝器的2L玻璃烧瓶中,在55℃下进行24小时的聚合反应后,在5℃下熟化24小时后,利用10%碳酸钠水溶液12g中和至中性附近。

[0128] 针对通过上述聚合反应而得到的聚有机硅氧烷的结构,利用NMR(装置名:JNM-ECA600、测定溶剂:CDCl₃、测定条件与制造例1相同)进行确认的结果,用上述式(1-1)表示,Mw(重均分子量、测定方法如上所述)为400,000。上述式(1-1)中,R²为γ-甲基丙烯酰氧基丙基,X为羟基或乙氧基。将a、b、d的比率示于表1。

[0129] 边耗用3~5小时向上述中和后的反应液(包含上述得到的聚有机硅氧烷534g)中滴加甲基丙烯酸甲酯(MMA)61g,边在30℃下利用过氧化物和还原剂来进行氧化还原反应,由此使上述聚有机硅氧烷与丙烯酸类发生共聚,得到不挥发成分为44.8%的有机硅丙烯酸类共聚树脂乳液。将有机硅丙烯酸类共聚树脂乳液的平均粒径和固体分量示于表2。

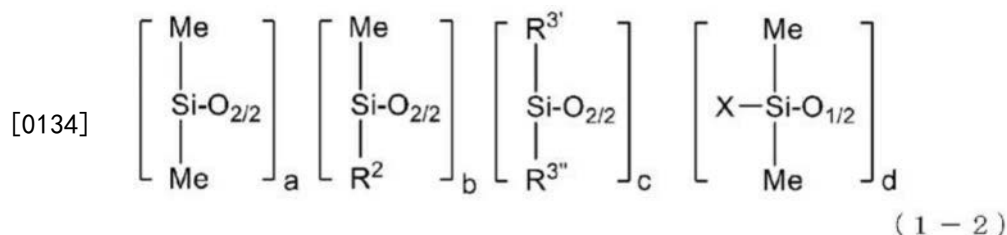
[0130] [制造例3]

[0131] 将使八甲基环四硅氧烷300g、二苯基二甲基硅氧烷300g(信越化学工业公司制的KF-54)、γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷0.96g、50%烷基二苯基醚二磺酸钠24g

(Pelex SS-L、花王公司制)溶解于纯水45g而得到的物质、以及使十二烷基苯磺酸6g溶解于纯水54g而得到的物质投入至2L的聚乙烯制烧杯中,利用均质搅拌器均匀乳化后,缓缓添加水490g来进行稀释,以300kgf/cm²的压力向高压均化器中通入2次,得到均匀的白色乳液。将该乳液转移至带有搅拌装置、温度计、回流冷凝器的2L玻璃烧瓶中,在55℃下进行10~20小时的聚合反应后,在10℃下熟化10~20小时后,利用10%碳酸钠水溶液12g将pH中和至中性附近。

[0132] 针对通过上述聚合反应而得到的聚有机硅氧烷的结构,利用NMR(装置名:JNM-ECA600、测定溶剂:CDCl₃、测定条件与制造例1相同)进行确认的结果,用下述式(1-2)表示,M_w(重均分子量、测定方法如上所述)为8,000。

[0133] [化6]



[0135] 上述式(1-2)中,R²为γ-甲基丙烯酰氧基丙基,R^{3'}和R^{3''}为苯基或甲基,R^{3'}和R^{3''}之中的至少1者为苯基,X为羟基或乙氧基。将a、b、c、d的比率示于表1。

[0136] 在上述中和后得到的乳液在105℃下干燥3小时后的不挥发成分(固体成分)为47.5%。边耗用3~5小时向上述中和后的反应液(包含上述得到的聚有机硅氧烷534g)中滴加甲基丙烯酸甲酯(MMA)242g,边在30℃下利用过氧化物和还原剂来进行氧化还原反应,由此使上述聚有机硅氧烷与丙烯酸类发生共聚,得到不挥发成分为45.5%的有机硅丙烯酸类共聚树脂乳液。将有机硅丙烯酸类共聚树脂乳液的平均粒径和固体分量示于表2。

[0137] [制造例4]

[0138] 重复上述制造例1,得到均匀的白色乳液。与制造例1同样地,将该乳液转移至带有搅拌装置、温度计、回流冷凝器的2L玻璃烧瓶中,在55℃下进行24小时的聚合反应。其后,在15℃下熟化24小时后,利用10%碳酸钠水溶液12g中和至中性附近。所得聚有机硅氧烷用上述式(1-1)表示,M_w(重均分子量、测定方法如上所述)为250,000。边耗用3~5小时向上述中和后的反应液(包含上述得到的聚有机硅氧烷534g)中滴加甲基丙烯酸甲酯(MMA)162g、丙烯酸丁酯(BA)80g,边在30℃下利用过氧化物和还原剂来进行氧化还原反应,由此使丙烯酸类共聚于有机硅,得到不挥发成分为44.9%的有机硅丙烯酸类共聚树脂乳液。将有机硅丙烯酸类共聚树脂乳液的平均粒径和固体分量示于表2。

[0139] [比较制造例1]

[0140] 重复上述制造例1,得到均匀的白色乳液。与制造例1同样地,将乳液转移至带有搅拌装置、温度计、回流冷凝器的2L玻璃烧瓶中,在55℃下进行24小时的聚合反应后,在15℃下熟化24小时后,利用10%碳酸钠水溶液12g中和至中性附近。所得聚有机硅氧烷用上述式(1-1)表示,M_w(重均分子量、测定方法如上所述)为250,000。

[0141] 边耗用3~5小时向上述中和后的反应液(包含上述得到的聚有机硅氧烷534g)中滴加甲基丙烯酸甲酯(MMA)541g,边在30℃下利用过氧化物和还原剂来进行氧化还原反应,由此使上述聚有机硅氧烷与丙烯酸类发生共聚,得到不挥发成分为45.5%的有机硅丙烯酸

类共聚树脂乳液。将有机硅丙烯酸类共聚树脂乳液的平均粒径和固体分量示于表2。

[0142] [比较制造例2]

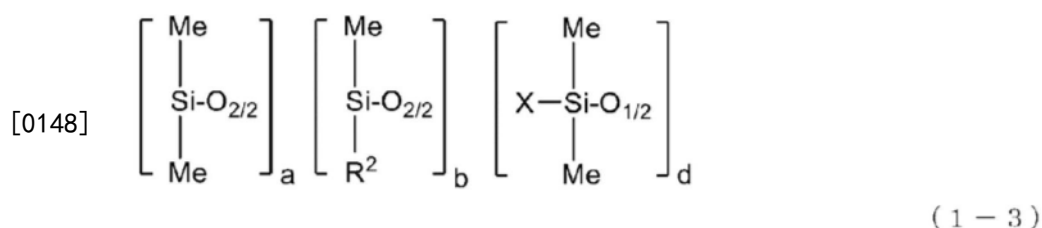
[0143] 重复上述制造例1,得到均匀的白色乳液。与制造例1同样地,将乳液转移至带有搅拌装置、温度计、回流冷凝器的2L玻璃烧瓶中,在55℃下进行24小时的聚合反应后,在15℃下熟化24小时后,利用10%碳酸钠水溶液12g中和至中性附近。所得聚有机硅氧烷用上述式(1-1)表示,M_w(重均分子量、测定方法如上所述)为250,000。未将丙烯酸类聚合,直接结束。得到不挥发成分为44.8%的有机硅树脂乳液。

[0144] [比较制造例3]

[0145] 将使八甲基环四硅氧烷552g、γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷48g、月桂基硫酸钠6g溶解于纯水54g而得到的物质、以及使十二烷基苯磺酸6g溶解于纯水54g而得到的物质投入至2L的聚乙烯制烧杯中,利用均质搅拌器均匀乳化后,缓缓添加水470g来进行稀释,以300kgf/cm²的压力向高压均化器中通入2次,得到均匀的白色乳液。将该乳液转移至带有搅拌装置、温度计、回流冷凝器的2L玻璃烧瓶中,在55℃下进行24小时的聚合反应后,在15℃下熟化24小时后,利用10%碳酸钠水溶液12g中和至中性附近。

[0146] 针对通过上述聚合反应而得到的聚有机硅氧烷的结构,利用NMR(装置名:JNM-ECA600、测定溶剂:CDCl₃、测定条件与制造例1相同)进行确认的结果,用下述式(1-3)表示,M_w(重均分子量:GPC测定值)为250,000。

[0147] [化7]



[0149] 式(1-3)中,R²为γ-甲基丙烯酰氧基丙基,X为羟基或乙氧基。将a、b、d的比率示于表1。

[0150] 边耗用3~5小时向上述中和后的反应液(包含上述得到的聚有机硅氧烷534g)中滴加甲基丙烯酸甲酯(MMA)232g,边在30℃下利用过氧化物和还原剂来进行氧化还原反应,由此使丙烯酸类共聚于上述聚有机硅氧烷,得到不挥发成分为45.0%的有机硅丙烯酸类共聚树脂乳液。将有机硅丙烯酸类共聚树脂乳液的平均粒径和固体分量示于表2。

[0151] [表1]

	制造例				比较制造例		
	1	2	3	4	1	2	3
(a1)聚有机硅氧烷的原料配混比							
D4	100	100	50	100	100	100	100
KF-54	0	0	50	0	0	0	0
月桂基硫酸钠	1	1		1	1	1	1
Pelex SS-L			2				
十二烷基苯磺酸	1	1	1	1	1	1	1
γ-甲基丙烯酰氧基 丙基甲基二乙氧基硅烷	0.08	0.1	0.16	0.08	0.08	0.08	8.7
(a1)聚有机硅氧烷的构成(将a~d的合计设为100时的比值)							
a	99.91	99.93	67.22	99.91	99.91	99.91	93.94
b	0.03	0.03	0.48	0.03	0.03	0.03	6
c	0	0	28.5	0	0	0	0
d	0.06	0.04	3.8	0.06	0.06	0.06	0.06

[0153] D4:八甲基环四硅氧烷

[0154] KF-54:二苯基二甲基硅氧烷

[0155] Pelex SS-L:50%烷基二苯基醚二磺酸钠

[0156] [表2]

	制造例				比较制造例		
	1	2	3	4	1	2	3
(a1)聚有机硅氧烷 (质量份)	70	90	70	70	50	100	70
(a2)甲基丙烯酸甲酯 (质量份)	30	10	30	20	50	0	30
(a2)丙烯酸丁酯 (质量份)				10			
Tg(°C)	110	100	110	30	105	-	110
平均粒径(nm)	240	230	240	230	240	210	220
固体成分(%)	45.2	45.0	45.3	44.9	45.5	44.8	45.0

[0158] [实施例1~8、比较例1~6]

[0159] 按下述表3和表5所示的处方量,将(A)~(D)成分和消泡剂混合,利用螺旋桨式搅拌机进行搅拌,分别得到墨组合物。

[0160] [墨的制备]

[0161] 例如,在实施例1中,投入有机硅丙烯酸类共聚树脂乳液(固体成分为45%)1.5份、氨基甲酸酯系树脂乳液WLS-213(固体成分为35%)13.5份、炭黑MA100(三菱制纸公司制)5份、Neugen XL-400D 1.5份、甘油15份、1,3-丙二醇12份、二乙二醇10份、丙二醇5份,以500rpm进行混合后,混合水36.5份,利用油漆搅拌器(浅田铁工公司制)以1000rpm搅拌60分钟,其后去除YTZ球,制作墨。

[0162] 在表4和表6中示出相对于(A)成分和(B)成分的固体成分量和(C)成分量的合计

100质量份而言的(A)成分的固体分量、(B)成分的固体分量和(C)分量。

[0163] 下述实施例和比较例中使用的(B)氨基甲酸酯系树脂乳液如下所示。

[0164] HydranWLS-213(DIC公司制的聚碳酸酯系聚氨酯分散体)固体成分为35%、粒径为20~30nm

[0165] HydranWLS-201(DIC公司制的聚醚系聚氨酯分散体)固体成分为35%、粒径为20~30nm

[0166] AdekaBontiter—HUX-380(Adeka公司制的聚酯系聚氨酯分散体)固体成分为40%、粒径为0.2 μ m

[0167] (C) 颜料

[0168] 炭黑MA100(三菱制纸公司制、粒径为24nm)

[0169] 下述实施例和比较例中使用的(D)成分如下所示。

[0170] 甘油(SP值:21.1)

[0171] 1,3-丙二醇(SP值:13.5)

[0172] 二乙二醇(SP值:14.6)

[0173] 丙二醇(SP值:14.8)

[0174] [成膜方法]

[0175] 利用棒涂机,以干燥膜厚成为26 μ m的方式,将各墨组合物涂布于PET膜后,在室温下放置2天后,进行测定。

[0176] <触感、静动摩擦系数测定和触感>

[0177] 利用HEIDON TYPE-38(新东科学公司制),使200g的金属压头垂直接触上述涂膜,测定以3cm/分钟使其移动时的摩擦力,根据摩擦力来计算静摩擦系数、动摩擦系数。

[0178] 关于触感的评价,在静摩擦系数小于0.10、动摩擦系数小于0.07,且静摩擦系数与动摩擦系数之差小于0.05时,将触感的评价设为○。

[0179] <分散性(经时稳定性)>

[0180] 将各墨组合物在室温下放置1星期,按照下述基准通过目视来判断经时沉降。

[0181] ○:无沉降

[0182] △:发生沉降,但能够再搅拌

[0183] ×:发生沉降,未复原

[0184] <涂布性>

[0185] 利用棒涂机No.4以9 μ m的厚度(干燥重量固体成分为3.6g/m²)将各墨组合物涂布于墨非吸收性的软质氯乙烯膜・Super film non-tack E(Okamoto公司制),在40℃下干燥30秒而形成墨层。通过目视来观察墨层的外观,按照下述基准进行评价。

[0186] ○:涂布面没有缺陷

[0187] △:涂布面存在少许颗粒物等外观缺陷

[0188] ×:涂布面存在多个颗粒物等外观缺陷

[0189] <密合性>

[0190] 在通过上述涂布性试验而得到的涂布品的墨层上粘贴透明胶带(Nichiban公司制、注册商标)后,以150Pa进行剥离,按照下述基准进行评价。

[0191] ○:无剥离

[0192] △:存在部分剥离

[0193] ×:完全剥离

[0194] <色调>

[0195] 利用棒涂机No.4以9 μ m的厚度(干燥重量固体成分为3.6g/m²)将各墨组合物涂布于市售的纸,在40℃下干燥30秒,形成墨层(印刷层)。通过目视来观察所得涂布纸和墨层的外观,按照下述基准进行评价。

[0196] ○:色调为同等

[0197] △:黑色浓度不足

[0198] ×:色调发生变化

[0199] <墨吸收性(耐水性)>

[0200] 将上述色调整验中得到的纸(印刷物)设置于学振形染色摩擦坚牢度试验机(安田精机制作所制)。实施使用用水润湿的纱布将印刷面摩擦25次的试验。通过目视来观察摩擦后的印刷面和纱布,按照下述基准进行评价。

[0201] ○:颜色未向纱布转移

[0202] △:观察到颜色转移

[0203] ×:颜色完全转移,印刷面掉色

[0204] <墨吸收性(耐湿性)>

[0205] 将上述色调整验中得到的纸(印刷物)在50℃、湿度90%下静置1天。通过目视来观察静置后的印刷面,按照下述基准进行评价。

[0206] ○:印刷部位未渗透

[0207] △:从印刷部位观察到少许渗透

[0208] ×:完全渗透

[0209] [表3]

[0210]

(质量份)		实施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
(A)	制造例1(固体成分45.2%)	1.5				1.5	1.5	3	1.5
	制造例2(固体成分45.0%)		1.5						
	制造例3(固体成分45.3%)			1.5					
	制造例4(固体成分44.9%)				1.5				
(B)	Hydran WLS-213	13.5	13.5	13.5	13.5			13.5	13.5
	Hydran WLS-201					13.5			
	AdekaBontiter -HUX-380						13.5		
(C)	颜料(黑)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	10.0
(D)	甘油	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	1,3-丙二醇	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	二乙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	丙二醇	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
表面 活性剂	Neugen XL-400D	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	水	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	36.5	35.0	31.5
合计(质量份)		100							
固体成分量		10%	10%	10%	10%	10%	11%	11%	15%
评价	触感	○	○	○	○	○	○	○	○
	静摩擦系数	0.05	0.04	0.07	0.08	0.04	0.06	0.04	0.05
	动摩擦系数	0.02	0.02	0.04	0.05	0.02	0.03	0.02	0.03
	分散性	○	○	○	○	○	○	○	○
	涂布性	○	○	○	○	○	○	○	○
	密合性	○	○	○	○	○	○	○	○
	色调	○	○	○	○	○	○	○	○
	墨吸收性(耐水性)	○	○	○	○	○	○	○	○
	墨吸收性(耐湿性)	○	○	○	○	○	○	○	○

[0211] [表4]

[0212] (固体成分换算比:A~C的固体成分合计为100质量份)

[0213]

		实施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
(A)	制造例1	6.5				6.5	6.1	12.2	4.4
	制造例2		6.5						
	制造例3			6.6					
	制造例4				6.5				
(B)	Hydran WLS-213	45.4	45.4	45.4	45.4			42.6	30.7
	Hydran WLS-201					45.4			
	AdekaBontiter-H UX-380						48.7		
(C)	颜料(黑)	48.1	48.1	48.0	48.1	48.1	45.1	45.1	64.9

[0214] [表5]

[0215]

(质量份)		比较例					
		1	2	3	4	5	6
(A)	制造例 1(固体成分 45.2%)					22	0.1
	比较制造例1(固体成分 45.5%)	1.5					
	比较制造例2(固体成分 44.8%)		1.5				
	比较制造例3(固体成分 45.0%)			1.5			
(B)	Hydran WLS-213	13.5	13.5	13.5	15	5.0	15.3
	Hydran WLS-201						
	AdekaBontiter—HUX-380						
(C)	颜料(黑)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(D)	甘油	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	1,3-丙二醇	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	二乙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	丙二醇	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
表面 活性 剂	Neugen XL-400D	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	水	36.5	36.5	36.5	36.5	46.5	36.1
合计(质量份)		100					
固体成分量		10%	10%	10%	10%	17%	10%
评价	触感	×	○	×	×	○	×
	静摩擦系数	0.12	0.06	0.23	0.51	0.04	0.10
	动摩擦系数	0.07	0.03	0.15	0.35	0.02	0.05
	分散性	△	×	○	○	×	○
	涂布性	○	×	○	○	×	×
	密合性	○	×	○	○	×	×
	色调	○	○	○	○	×	×
	墨吸收性(耐水性)	○	○	○	○	○	○
	墨吸收性(耐湿性)	○	○	○	○	○	○

[0216] [表6]

[0217] (固体成分换算比:A~C的固体成分合计为100质量份)

[0218]

		比较例					
		1	2	3	4	5	6
(A)	制造例1					59.5	0.4
	比较制造例1	6.6					
	比较制造例2		6.5				
	比较制造例3			6.5			
(B)	Hydran WLS-213	45.4	45.4	45.4	51.2	10.5	51.5
	Hydran WLS-201						
	AdekaBontiter—HUX-380						
(C)	颜料(黑)	48.0	48.1	48.1	48.8	30.0	48.1

[0219] 如上述表5所示那样,由不含本发明的有机硅丙烯酸类共聚树脂乳液的比较例1、3、4的墨组合物得到的印刷层的触感、耐擦划性、对于基材的密合性差。另外,比较例2的墨组合物的分散性和涂布性差,所得印刷膜对于基材的密合性差。比较例5、6的墨组合物的分

散性差,得不到触感、耐擦划性、密合性和显色性均良好的印刷物。与此相对,如上述表3所示那样,本发明的墨组合物的分散性、对于基材的涂布性和密合性优异,所得印刷膜的触感、耐擦划性、对于基材的密合性和耐久性优异。本发明的墨组合物作为喷墨印刷用的水系墨组合物是有用的。