



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112513199 B

(45) 授权公告日 2023.05.30

(21) 申请号 201980049994.7

(22) 申请日 2019.07.26

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112513199 A

(43) 申请公布日 2021.03.16

(30) 优先权数据

2018-150698 2018.08.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.01.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/029387 2019.07.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/031747 JA 2020.02.13

(73) 专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 长野智彦 福田辉幸 前田高宏

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理人 龙淳 狄茜

(51) Int.CI.

C09D 11/30 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

C09D 11/54 (2006.01)

审查员 黄建

权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称

喷墨记录用水性组合物

(57) 摘要

本发明涉及[1]一种喷墨记录用水性组合物，其是含有碳化二亚胺化合物、乙烯基聚合物和水的水性组合物，该乙烯基聚合物以其羧基的一部分被沸点130℃以下的碱性化合物中和而形成的聚合物颗粒的形式分散在水性组合物中；[2]一种包含含有碳化二亚胺化合物和水的水性组合物a以及含有乙烯基聚合物的水性组合物b的喷墨记录用油墨组件；[3]一种喷墨记录方法，其包括：将碳化二亚胺化合物、颜料、乙烯基聚合物和水利用喷墨方式喷出，得到记录图像的工序1；和对所得到的记录图像以50～200℃进行加热处理的工序2。利用本发明的水性组合物，能够得到耐擦拭性优异的印刷物。

B

CN 112513199

1. 一种喷墨记录用水性组合物,其特征在于:

含有碳化二亚胺化合物、乙烯基聚合物和水,该乙烯基聚合物具有羧基,并以该羧基的一部分被大气压下的沸点为130℃以下的碱性化合物中和而形成的聚合物颗粒的形式分散在水性组合物中,

碳化二亚胺化合物相对于乙烯基聚合物的质量比以碳化二亚胺化合物/乙烯基聚合物计为0.01以上1.0以下,

乙烯基聚合物的羧基的中和度为10摩尔%以上90摩尔%以下,

大气压下的沸点为130℃以下的碱性化合物为氨。

2. 如权利要求1所述的喷墨记录用水性组合物,其特征在于:

乙烯基聚合物的含量为0.5质量%以上35质量%以下。

3. 如权利要求1所述的喷墨记录用水性组合物,其特征在于:

乙烯基聚合物含有来自离子性单体的结构单元和来自疏水性单体的结构单元。

4. 如权利要求3所述的喷墨记录用水性组合物,其特征在于:

疏水性单体为选自(甲基)丙烯酸烷基酯、含有芳香族基团的单体和大分子单体中的1种以上。

5. 如权利要求4所述的喷墨记录用水性组合物,其特征在于:

(甲基)丙烯酸烷基酯具有碳原子数1~22的烷基。

6. 如权利要求4所述的喷墨记录用水性组合物,其特征在于:

含有芳香族基团的单体为具有碳原子数6~22的芳香族基团的乙烯基单体。

7. 如权利要求6所述的喷墨记录用水性组合物,其特征在于:

具有碳原子数6~22的芳香族基团的乙烯基单体具有含杂原子的取代基。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的喷墨记录用水性组合物,其特征在于:乙烯基聚合物的酸值为50mgKOH/g以上320mgKOH/g以下。

9. 如权利要求1所述的喷墨记录用水性组合物,其特征在于:

乙烯基聚合物为由多官能环氧化合物交联而成的聚合物。

10. 如权利要求9所述的喷墨记录用水性组合物,其特征在于:

多官能环氧化合物为水不溶性多官能环氧化合物。

11. 如权利要求9所述的喷墨记录用水性组合物,其特征在于:

多官能环氧化合物为分子中具有2个以上的缩水甘油醚基的化合物。

12. 如权利要求1~7中任一项所述的喷墨记录用水性组合物,其特征在于:碳化二亚胺化合物为1分子中具有2个以上的碳化二亚胺基的聚碳化二亚胺化合物。

13. 如权利要求12所述的喷墨记录用水性组合物,其特征在于:

聚碳化二亚胺化合物的碳化二亚胺基当量为200以上650以下。

14. 如权利要求12所述的喷墨记录用水性组合物,其特征在于:

聚碳化二亚胺化合物为水性聚碳化二亚胺化合物。

15. 如权利要求1~7中任一项所述的喷墨记录用水性组合物,其特征在于:在水性组合物中,碳化二亚胺化合物的含量为0.1质量%以上10质量%以下。

16. 如权利要求1~7中任一项所述的喷墨记录用水性组合物,其特征在于:还含有水溶性有机溶剂。

17. 如权利要求16所述的喷墨记录用水性组合物,其特征在于:

水溶性有机溶剂为选自多元醇、多元醇烷基醚、含氮杂环化合物、酰胺、胺和含硫化合物中的1种以上。

18. 如权利要求16所述的喷墨记录用水性组合物,其特征在于:

在水性组合物中,水溶性有机溶剂的含量为7质量%以上50质量%以下。

19. 如权利要求1~7中任一项所述的喷墨记录用水性组合物,其特征在于:在水性组合物中,水的含量为20质量%以上90质量%以下。

20. 一种水性油墨,其特征在于:

其为通过在权利要求1~19中任一项所述的水性组合物中还含有着色剂而得到的水性油墨。

21. 一种喷墨记录用油墨组件,其特征在于:

包含含有碳化二亚胺化合物、乙烯基聚合物和水的水性组合物a以及含有颜料和乙烯基聚合物的水性油墨,

水性组合物a含有的乙烯基聚合物具有羧基,并以该羧基的一部分被大气压下的沸点为130°C以下的碱性化合物中和而形成的聚合物颗粒的形式分散在水性组合物a中,该乙烯基聚合物的羧基的中和度为10摩尔%以上90摩尔%以下,

水性组合物a中,碳化二亚胺化合物相对于乙烯基聚合物的质量比以碳化二亚胺化合物/乙烯基聚合物计为0.01以上1.0以下,

颜料为将水性油墨含有的乙烯基聚合物作为颜料分散聚合物的含有颜料的聚合物颗粒的形态,该乙烯基聚合物为由多官能环氧化合物交联而成的聚合物,

大气压下的沸点为130°C以下的碱性化合物为氨。

22. 如权利要求21所述的喷墨记录用油墨组件,其特征在于:

含有着色剂的水性油墨的色相为2种以上。

23. 一种喷墨记录方法,其特征在于:

包括下述工序1和工序2,

工序1:将碳化二亚胺化合物、颜料、乙烯基聚合物和水利用喷墨方式喷出至记录介质表面,得到记录图像的工序,

其中,乙烯基聚合物具有羧基,并以该羧基的一部分被大气压下的沸点为130°C以下的碱性化合物中和而形成的聚合物颗粒的形式分散在水性组合物中,该乙烯基聚合物的羧基的中和度为10摩尔%以上90摩尔%以下,碳化二亚胺化合物相对于该乙烯基聚合物的质量比以碳化二亚胺化合物/乙烯基聚合物计为0.01以上1.0以下,颜料是含有颜料的聚合物颗粒的形态,构成含有颜料的聚合物颗粒的聚合物为由多官能环氧化合物交联而成的聚合物,大气压下的沸点为130°C以下的碱性化合物为氨,

工序2:对工序1中所得到的记录图像以50°C以上200°C以下的温度进行加热处理的工序。

24. 权利要求1~19中任一项所述的水性组合物在喷墨记录中的用途。

25. 权利要求21或22所述的油墨组件在喷墨记录中的用途。

## 喷墨记录用水性组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及喷墨记录用水性组合物、喷墨记录用油墨组件和喷墨记录方法。

### 背景技术

[0002] 从印刷物的耐水性和耐候性的观点考虑,提案了不使用染料而使用颜料作为着色剂的油墨。然而,使用颜料油墨在涂布纸和树脂膜等油墨吸收性低的记录介质上进行印刷时,印刷后成为颜料颗粒残留于记录介质表面的状态。因此,在对印刷物表面施加刺激时,有颜料颗粒容易从记录介质剥落这样的问题。为了改善该问题,提案了紫外线固化型油墨(UV油墨)。

[0003] 一般的UV油墨是将颜料分散在单体中,在图像形成后利用紫外线使单体成分聚合,从而能够得到具有高的图像牢固性的印刷物。然而,UV油墨存在所使用的单体的独特的臭气所导致的作业环境恶化、或来自印刷物的单体和聚合引发剂的迁移所导致的安全性问题。

[0004] 因此,为了利用安全性高的水性颜料油墨提高印刷物的图像牢固性,开发了含有碳化二亚胺的水性颜料油墨、与油墨并用的涂布液等水性组合物。

[0005] 例如,在日本特表2007-514809号(专利文献1)中,以提高印刷图像对普通纸和布料的耐久性为课题,公开了一种含有媒液和分散和/或溶解于该媒液中的含碳化二亚胺基成分的喷墨油墨,该喷墨油墨含有水性媒液和利用高分子分散剂分散于上述水性媒液中的着色剂。并且,在实施例中,记载了作为高分子分散剂的甲基丙烯酸/甲基丙烯酸苄酯/乙基三乙二醇甲基丙烯酸酯的嵌段共聚物被氢氧化钾中和、丙烯酸苯氧基乙酯-g-乙氧基-三乙二醇甲基丙烯酸酯-co-甲基丙烯酸被N,N-二甲基乙醇胺中和而得到的物质。

[0006] 在日本特表2016-505651号(专利文献2)中,以延长自交联型颜料油墨的保管寿命为课题,公开了包含颜料、含有羧基的聚合物、能够与羧基发生交联反应的交联剂、含有叔胺的抑制剂和液体载体的分散液、以及含有其的油墨。并且,在实施例的表II中记载了将平衡离子为氨的Joncryl(注册商标)HPD96、聚碳化二亚胺和水混合而成的调合物,该调合物在60℃开始保存时是透明的,但在保存后的2周后,在所混合的构成成分之间发生反应,颗粒凝聚。

### 发明内容

[0007] 本发明涉及一种喷墨记录用水性组合物,其含有碳化二亚胺化合物、乙烯基聚合物和水,该乙烯基聚合物具有羧基,并以该羧基的一部分被大气压下的沸点为130℃以下的碱性化合物中和而形成的聚合物颗粒的形式分散在水性组合物中。

### 具体实施方式

[0008] 在上述的专利文献1和2的技术中,在树脂膜等非吸水性的记录介质上进行印刷时,所得到的印刷物的耐擦拭性不充分。另外,专利文献2所记载的Joncryl(注册商标)

HPD96的水溶液为透明液体,聚合物无法以颗粒的形式分散。

[0009] 因此,喷墨记录方法与凹版印刷方法等的模拟印刷方法相比,适用于少量多品种的印刷物,希望扩大利用喷墨记录方法的记录介质的适用范围。随着这种适用范围的扩大,在面向使用涂布纸和树脂膜的面向商业印刷和工业印刷的记录介质的印刷中,特别要求进一步提高印刷物的耐擦拭性。

[0010] 另外,例如作为PET瓶、塑料盒这种用于食品和医疗领域等中的容器的包装用基材,广泛使用了热收缩性的树脂膜。在这样的包装用基材上,除了包装设计以外,还印刷功能说明书等制品信息、使用方法、保质期、批号等重要信息,因此,在使用热收缩性的树脂膜的印刷物中,也希望提高耐擦拭性。

[0011] 本发明涉及能够得到耐擦拭性优异的印刷物的喷墨记录用水性组合物、喷墨记录用油墨组件和喷墨记录方法。

[0012] 本发明的发明人发现,在含有碳化二亚胺化合物和具有羧基的乙烯基聚合物的水性组合物中,对于该乙烯基聚合物,以将其羧基的一部分利用特定的碱性化合物中和而得到的聚合物颗粒的形式使其分散,所得到的水性组合物能够提高通过喷墨记录而得到的印刷物的耐擦拭性。

[0013] 即,本发明涉及以下的[1]~[3]。

[0014] [1]一种喷墨记录用水性组合物,其含有碳化二亚胺化合物、乙烯基聚合物和水,该乙烯基聚合物具有羧基,并以该羧基的一部分被大气压下的沸点为130℃以下的碱性化合物中和而形成的聚合物颗粒的形式分散在水性组合物中。

[0015] [2]一种喷墨记录用油墨组件,其包含含有碳化二亚胺化合物和水的水性组合物a以及含有乙烯基聚合物的水性组合物b,该乙烯基聚合物具有羧基,并以该羧基的一部分被大气压下的沸点为130℃以下的碱性化合物中和而形成的聚合物颗粒的形式分散在水性组合物中。

[0016] [3]一种喷墨记录方法,其包括下述工序1和工序2。

[0017] 工序1:将碳化二亚胺化合物、颜料、乙烯基聚合物和水利用喷墨方式喷出至记录介质表面,得到记录图像的工序,

[0018] 其中,乙烯基聚合物具有羧基,并以该羧基的一部分被大气压下的沸点为130℃以下的碱性化合物中和而形成的聚合物颗粒的形式分散在水性组合物中。

[0019] 工序2:对工序1中所得到的记录图像以50℃以上200℃以下的温度进行加热处理的工序。

[0020] 利用本发明,能够提供能够得到耐擦拭性优异的印刷物的喷墨记录用水性组合物、喷墨记录用油墨组件和喷墨记录方法。

[0021] [喷墨记录用水性组合物]

[0022] 本发明的喷墨记录用水性组合物(以下,也简称为“水性组合物”)的第一方式是含有碳化二亚胺化合物、乙烯基聚合物和水的喷墨记录用水性组合物,该乙烯基聚合物具有羧基,并以该羧基的一部分被大气压下的沸点为130℃以下的碱性化合物中和而形成的聚合物颗粒的形式分散在水性组合物中。

[0023] 另外,第二方式是包含含有碳化二亚胺化合物和水的水性组合物a以及含有乙烯基聚合物的水性组合物b的组合,该乙烯基聚合物具有羧基,并以该羧基的一部分被大气压

下的沸点为130℃以下的碱性化合物中和而形成的聚合物颗粒的形式分散在水性组合物中。

[0024] 在第一方式中,通过将水性组合物和含有着色剂的水性油墨在记录介质表面混合,或者通过在水性组合物中还含有着色剂,能够提高所得到的印刷物的耐擦拭性。

[0025] 在第二方式中,水性组合物a和水性组合物b中的至少一方可以含有着色剂,将水性组合物a和水性组合物b在记录介质表面混合,由此能够提高所得到的印刷物的耐擦拭性。

[0026] 其中,在本说明书中,“记录”是包括记录文字和图像的印刷、印字的概念,“印刷物”是包括记录有文字和图像的印刷物、印字物的概念。

[0027] 另外,“水性”是指在水性组合物所含有的介质中,水占最大比例。

[0028] 利用本发明的水性组合物,能够得到耐擦拭性优异的印刷物。其理由尚不确定,但可以考虑如下。

[0029] 通常,在进行喷墨记录时,油墨着墨在树脂膜那样的非吸水性记录介质的表面后,着色剂颗粒不向内部浸透,而成为残留并附着于记录介质表面的状态。在本发明中,考虑是由于水性组合物所含的碳化二亚胺化合物与羧基的一部分被特定的碱性化合物中和而得到的乙烯基聚合物发生交联反应,在记录介质上形成具有牢固的交联结构的油墨覆膜。通过乙烯基聚合物的羧基被大气压下的沸点为130℃以下的碱性化合物中和,在记录介质上形成油墨覆膜时,碱性化合物挥发,羧基成为酸型,能够形成对醇等不易膨润或溶解的油墨覆膜。通过该油墨覆膜,着色剂颗粒在记录介质上被固定化,作为其结果,所得到的印刷物的耐擦拭性提高。

[0030] <碳化二亚胺化合物>

[0031] 在本发明的水性油墨中,通过并用碳化二亚胺化合物和具有羧基的乙烯基聚合物,能够维持水性油墨的保存稳定性,并且在记录介质上形成牢固的覆膜,提高印刷物的耐擦拭性。

[0032] 作为碳化二亚胺化合物,优选1分子中具有2个以上的碳化二亚胺基的聚碳化二亚胺化合物。作为聚碳化二亚胺化合物,优选含有碳化二亚胺基的聚合物(以下,也称为“含碳化二亚胺基聚合物”)。

[0033] 关于含碳化二亚胺基聚合物的碳化二亚胺基当量,从提高印刷物的耐擦拭性的观点考虑,优选为200以上,更优选为250以上,进一步优选为300以上,并且从水性组合物的保存稳定性的观点考虑,优选为650以下,更优选为500以下,进一步优选为400以下,更进一步优选为360以下。

[0034] 其中,碳化二亚胺基当量是指每1摩尔碳化二亚胺基的含碳化二亚胺基聚合物的质量。

[0035] 从反应性、稳定性、操作性等的观点考虑,聚碳化二亚胺化合物优选水性聚碳化二亚胺化合物。该水性聚碳化二亚胺化合物具有水溶性或水分散性,例如可以列举末端具有亲水性基团的化合物。

[0036] 利用有机二异氰酸酯化合物的伴随脱二氧化碳的缩合反应,形成异氰酸酯末端聚碳化二亚胺后,再加成具有与异氰酸酯基具有反应性的官能团的公知的亲水性链段,由此能够制造上述的水性聚碳化二亚胺化合物。

[0037] 作为含有碳化二亚胺基的聚合物的市售品,可以列举CARBODILITE E-02、CARBODILITE E-03A、CARBODILITE E-05、CARBODILITE V-02、CARBODILITE V-02-L2、CARBODILITE V-04(以上均由日清纺化学株式会社制造,商品名)等。

[0038] <乙烯基聚合物>

[0039] 从提高印刷物的耐擦拭性的观点考虑,本发明的水性组合物含有具有羧基的乙烯基聚合物作为具有与碳化二亚胺化合物发生交联反应的反应性基团的树脂。关于具有羧基的乙烯基聚合物,该羧基的一部分被大气压下的沸点为130℃以下的碱性化合物中和,以聚合物颗粒的形式分散在水性组合物中。

[0040] 乙烯基聚合物可以为水溶性聚合物和水不溶性聚合物中的任意种聚合物,从提高印刷物的耐擦拭性的观点考虑,优选为水不溶性聚合物。

[0041] 乙烯基聚合物的羧基的一部分通过加热处理而与碳化二亚胺化合物发生交联反应,由此,即使具有羧基的聚合物为水溶性聚合物,通过交联也成为水不溶性聚合物。另外,乙烯基聚合物也可以在通过加热处理与碳化二亚胺化合物发生交联反应之前,预先使用碳化二亚胺化合物以外的交联剂交联。作为这样的交联剂,可以列举后述的多官能环氧化合物。

[0042] 水不溶性聚合物可以作为后述的含有颜料的聚合物颗粒或者不含颜料的水不溶性聚合物颗粒而配合在油墨中。

[0043] 其中,“水不溶性聚合物”是指以105℃干燥2小时后,将达到恒量后的聚合物溶解在25℃的100g水中时,其溶解量为10g以下的聚合物,是显示优选5g以下、更优选1g以下的溶解量的聚合物。其溶解量是以氢氧化钠100%中和该聚合物的羧基时的溶解量。

[0044] 作为乙烯基聚合物,优选使含有离子性单体(a)(以下,也称为“(a)成分”)和疏水性单体(b)(以下,也称为“(b)成分”)的单体混合物、优选还含有亲水性非离子性单体(c)(以下,也称为“(c)成分”)的单体混合物(以下,也将它们简称为“单体混合物”)共聚而得到的乙烯基聚合物。

[0045] 该乙烯基聚合物具有来自(a)成分的结构单元和来自(b)成分的结构单元。乙烯基聚合物除了来自(a)成分的结构单元、来自(b)成分的结构单元以外,还可以具有来自亲水性非离子性单体(c)的结构单元。

[0046] (离子性单体(a))

[0047] 从使聚合物颗粒稳定分散的观点考虑,离子性单体(a)优选用作乙烯基聚合物的单体成分。作为离子性单体(a),可以列举阴离子性单体和阳离子性单体,优选阴离子性单体。

[0048] 作为阴离子性单体,从乙烯基聚合物具有羧基的方面考虑,可以列举羧酸单体。除了羧酸单体以外,还可以并用磺酸单体、磷酸单体等。

[0049] 作为羧酸单体,可以列举丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸、柠檬酸、2—甲基丙烯酰氧基甲基琥珀酸等。

[0050] 作为磺酸单体,可以列举苯乙烯磺酸、2—丙烯酰胺—2—甲基丙磺酸、(甲基)丙烯酸—3—磺酸丙酯等。

[0051] 其中,“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。下同。

[0052] 作为磷酸单体,可以列举乙烯基膦酸、乙烯基磷酸酯、双(甲基丙烯酰氧基乙基)磷

酸酯、二苯基-2-丙烯酰氧基乙基磷酸酯、二苯基-2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸酯等。

[0053] 在上述阴离子性单体中,从阴离子性聚合物颗粒在水性油墨中的分散稳定性的观点考虑,优选羧酸单体,更优选丙烯酸和甲基丙烯酸,进一步优选甲基丙烯酸。

[0054] (疏水性单体(b))

[0055] 从聚合物颗粒的分散稳定性的观点考虑,疏水性单体(b)用作乙烯基聚合物的单体成分。作为疏水性单体(b),可以列举选自(甲基)丙烯酸烷基酯、含有芳香族基团的单体、大分子单体等的1种以上。作为(甲基)丙烯酸烷基酯,优选具有碳原子数1~22、优选碳原子数6~18的烷基,例如可以列举(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸(异)丙酯、(甲基)丙烯酸(异或叔)丁酯、(甲基)丙烯酸(异)戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸(异)辛酯、(甲基)丙烯酸(异)癸酯、(甲基)丙烯酸(异)十二烷酯、(甲基)丙烯酸(异)硬脂酯等。

[0056] 其中,“(异或叔)”和“(异)”是指存在这些基团的情况和不存在这些基团的情况两者,不存在这些基团时,表示正。

[0057] 作为含有芳香族基团的单体,优选具有可以具有含杂原子取代基的碳原子数6~22的芳香族基团的乙烯基单体,更优选苯乙烯系单体、含有芳香族基团的(甲基)丙烯酸酯,也优选并用这些。作为苯乙烯系单体,优选苯乙烯、2-甲基苯乙烯和二乙烯基苯,更优选苯乙烯。

[0058] 另外,作为含有芳香族基团的(甲基)丙烯酸酯,优选(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等,更优选(甲基)丙烯酸苄酯。

[0059] 大分子单体是在一个末端具有聚合性官能团的数均分子量为500~100,000、优选1,000~10,000的化合物,从聚合物颗粒的分散稳定性的观点考虑,可以用作乙烯基聚合物的单体成分。作为存在于一个末端的聚合性官能团,优选丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基,更优选甲基丙烯酰氧基。

[0060] 其中,大分子单体的数均分子量利用凝胶色谱法并使用聚苯乙烯作为标准物质进行测定,上述凝胶色谱法使用含有1mmol/L的十二烷基二甲胺的氯仿作为溶剂。

[0061] 作为大分子单体,从聚合物颗粒的分散稳定性的观点考虑,优选含有芳香族基团的单体系大分子单体和有机硅系大分子单体,更优选含有芳香族基团的单体系大分子单体。

[0062] 作为构成含有芳香族基团的单体系大分子单体的含有芳香族基团的单体,可以列举上述含有芳香族基团的单体,优选苯乙烯和(甲基)丙烯酸苄酯,更优选苯乙烯。

[0063] 作为苯乙烯系大分子单体的具体例,可以列举AS-6(S)、AN-6(S)、HS-6(S)(东亚合成株式会社的商品名)等。

[0064] 作为有机硅系大分子单体,可以列举在一个末端具有聚合性官能团的有机聚硅氧烷等。

[0065] (亲水性非离子性单体(c))

[0066] 从聚合物颗粒的分散稳定性的观点考虑,乙烯基聚合物的单体成分中还可以含有亲水性非离子性单体(c)。

[0067] 作为亲水性非离子性单体(c),可以列举(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟基丙酯、聚丙二醇(n=2~30,n表示氧亚烷基的平均加成摩尔数。下同)(甲基)

丙烯酸酯等聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇( $n=1\sim 30$ ) (甲基)丙烯酸酯等烷氧基聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基(乙二醇-丙二醇共聚)( $n=1\sim 30$ ,其中的乙二醇: $n=1\sim 29$ ) (甲基)丙烯酸酯等。这些中,优选聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基(乙二醇-丙二醇共聚)(甲基)丙烯酸酯,也优选并用这些。

[0068] 作为商业上能够获得的(c)成分的具体例,可以列举新中村化学工业株式会社的NK ESTER TM-20G、NK ESTER TM-40G、NK ESTER TM-90G、NK ESTER 230G、日油株式会社的BLEMMER PE-90、BLEMMER PE-200、BLEMMER PE-350、PME-100、PME-200、PME-400等、PP-500、PP-800等、AP-150、AP-400、AP-550等、50PEP-300、50POEP-800B、43PAPE-600B(以上都具有羟基)等。

[0069] 上述(a)~(c)成分可以分别单独使用,或者将2种以上组合使用。

[0070] 在制造乙烯基聚合物时,从聚合物颗粒的分散稳定性的观点考虑,上述(a)~(c)成分在单体混合物中的含量(作为未中和量的含量。下同)或乙烯基聚合物中的来自(a)~(c)成分的结构单元的含量如下所述。

[0071] (a)成分的含量优选为2质量%以上,更优选为4质量%以上,进一步优选为5质量%以上,并且优选为40质量%以下,更优选为35质量%以下,进一步优选为32质量%以下。

[0072] (b)成分的含量优选为30质量%以上,更优选为40质量%以上,进一步优选为50质量%以上,并且优选为98质量%以下,更优选为90质量%以下,进一步优选为80质量%以下。

[0073] (c)成分的含量为0质量%以上,还使用(c)成分时,优选为2质量%以上,更优选为4质量%以上,进一步优选为6质量%以上,并且优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下,进一步优选为25质量%以下。

[0074] 另外,含有大分子单体作为(b)成分时,大分子单体的含量优选为5质量%以上,更优选为8质量%以上,进一步优选为10质量%以上,优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下。

[0075] 另外,单体混合物中的((a)成分/(b)成分)的质量比、即来自离子性单体(a)的结构单元(来自离子性单体(a)的结构单元为2种以上时,为其合计量)相对于来自疏水性单体(b)的结构单元(来自疏水性单体(b)的结构单元为2种以上时,为其合计量)的质量比((a)/(b))优选为0.01以上,更优选为0.02以上,进一步优选为0.03以上,并且优选为1.0以下,更优选为0.8以下,进一步优选为0.6以下。

[0076] (乙烯基聚合物的制造)

[0077] 乙烯基聚合物可以通过利用公知的聚合方法使单体混合物共聚而制造。作为聚合方法,优选溶液聚合法。

[0078] 溶液聚合法所使用的溶剂没有特别限制,可以列举选自碳原子数1以上8以下的脂肪族醇类、酮类、醚类、酯类等中的1种以上的极性有机溶剂。具体而言,优选甲醇、乙醇、丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等碳原子数1~3的脂肪族醇、碳原子数3~6的酮,更优选甲乙酮。

[0079] 聚合时,可以使用聚合引发剂、聚合链转移剂。聚合引发剂优选为偶氮化合物,更优选为2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈);聚合链转移剂优选为硫醇类,更优选为2-巯基乙醇、2-巯基丙酸。

[0080] 优选的聚合条件因聚合引发剂的种类等而不同,聚合温度优选为50℃以上,更优选为55℃以上,并且优选为90℃以下,更优选为85℃以下。聚合时间优选为1小时以上,更优选为1.5小时以上,并且优选为20小时以下,更优选为10小时以下。另外,聚合气氛优选为氮气气氛、氩气等惰性气体气氛。

[0081] 关于乙烯基聚合物,从提高含有颜料的聚合物颗粒的水分散体的生产率的观点考虑,优选不除去聚合反应所使用的溶剂,而直接以聚合物溶液的形式使用。

[0082] 从提高含有颜料的聚合物颗粒的水分散体的生产率的观点考虑,所得到的乙烯基聚合物溶液的固体成分浓度优选为15质量%以上,更优选为18质量%以上,并且优选为60质量%以下,更优选为50质量%以下。

[0083] 聚合反应结束后,可以利用再沉淀、蒸馏除去溶剂等公知的方法,从反应溶液中分离所生成的聚合物。另外,所得到的聚合物可以利用再沉淀、膜分离、色谱法、提取法等除去未反应的单体等。

[0084] 从提高分散性的观点考虑,本发明所使用的具有羧基的乙烯基聚合物的酸值为50mgKOH/g以上,优选为100mgKOH/g以上,更优选为200mgKOH/g以上,并且优选为320mgKOH/g以下,更优选为300mgKOH/g以下,进一步优选为270mgKOH/g以下。如果酸值为上述的范围,则羧基的量充分。

[0085] 从提高印刷物的耐擦拭性的观点考虑,本发明所使用的乙烯基聚合物的重均分子量优选为5,000以上,更优选为10,000以上,进一步优选为15,000以上,并且优选为30万以下,更优选20万以下,进一步优选为10万以下,更进一步优选为7万以下。

[0086] 其中,酸值和重均分子量的测定可以按照实施例所记载的方法进行。

[0087] 作为乙烯基聚合物,也可以使用市售品。作为这样的市售品,可以列举“Aron AC-10SL”(东亚合成株式会社制造)等聚丙烯酸、“JONCRYL67”、“JONCRYL611”、“JONCRYL678”、“JONCRYL680”、“JONCRYL690”、“JONCRYL819”(以上均由BAS JAPAN株式会社制造)等苯乙烯-丙烯酸树脂等。

[0088] (中和)

[0089] 使用大气压下的沸点为130℃以下的碱性化合物作为中和剂,中和乙烯基聚合物的羧基的一部分。

[0090] 从提高印刷物的耐擦拭性的观点考虑,碱性化合物在大气压下的沸点优选为120℃以下,更优选为110℃以下,进一步优选为100℃以下。

[0091] 作为大气压下的沸点为130℃以下的碱性化合物,可以列举氨、通式R<sub>3</sub>N所示的有机胺化合物(式中,R为氢原子、低级烷基、氨基低级烷基、氧基低级烷基)。作为这样的挥发性碱性化合物的具体例,可以列举三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、异丙胺、3-甲氧基丙胺、吗啉、N-甲基吗啉等。

[0092] 这些中,从挥发性等的观点考虑,优选选自氨(沸点-33.3℃)、三甲胺(沸点2.9℃)、三乙胺(沸点89℃)中的1种以上,更优选氨。

[0093] 从提高印刷物的耐擦拭性的观点考虑,乙烯基聚合物的羧基的中和度优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上,并且优选小于100摩尔%,更优选为90摩尔%以下,进一步优选为80摩尔%以下,更进一步优选为75摩尔%以下。

[0094] 其中,作为中和剂相对于乙烯基聚合物的羧基的使用当量,可以利用下述式(1)求

出中和度。中和剂的使用当量为100摩尔%以下时,与中和度的意义相同。中和剂的使用当量超过100摩尔%时,意味着中和剂相对于乙烯基聚合物的羧基是过剩的,此时的乙烯基聚合物的中和度视为100摩尔%。

[0095] 中和剂的使用当量(摩尔%) = ( {中和剂的添加质量(g) / 中和剂的当量} / [ {乙烯基聚合物的加权平均酸值(mgKOH/g) × 乙烯基聚合物的质量(g)} / (56 × 1000) ] ) × 100 (1)

[0096] 本发明所涉及的乙烯基聚合物的羧基的一部分通过加热处理而与碳化二亚胺化合物发生交联反应,由此,即使具有羧基的聚合物为水溶性聚合物,通过交联也成为水不溶性聚合物,但也可以预先使用碳化二亚胺化合物以外的交联剂进行交联。

[0097] 作为碳化二亚胺化合物以外的交联剂,优选后述的分子中具有2个以上的环氧基的水不溶性多官能环氧化合物,更优选分子中具有2个以上的缩水甘油醚基的化合物,进一步优选分子中具有3个以上8个以下的烃基的多元醇的多缩水甘油醚化合物。

[0098] 其中,交联剂的“水不溶性”是指使交联剂溶解在25℃的100g离子交换水中至饱和时的溶解量优选小于50g。

[0099] 从在水性介质中高效地进行交联反应的观点考虑,交联剂的水溶率优选小于50质量%,更优选为40质量%以下,进一步优选为35质量%以下。其中,水溶率是指将交联剂10质量份溶解在25℃的水90质量份中时的溶解率(质量%)。

[0100] 作为上述交联剂的优选例,可以列举选自聚丙二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷多缩水甘油醚和季戊四醇多缩水甘油醚中的1种以上。

[0101] <其他的成分>

[0102] (着色剂)

[0103] 本发明的水性组合物可以含有后述的着色剂。作为着色剂,从印刷物的耐水性的观点考虑,优选颜料和疏水性染料,为了表现高耐候性,优选使用颜料。通过在水性组合物中含有着色剂,可以成为后述的水性油墨。

[0104] (定影助剂聚合物(Ib))

[0105] 为了使着色剂定影于记录介质上,本发明的水性组合物可以含有后述的定影助剂聚合物(Ib)。

[0106] (水溶性有机溶剂)

[0107] 从提高保存稳定性和喷墨喷出性的观点、通过形成平滑的油墨覆膜而提高印刷物的耐擦拭性的观点考虑,本发明的水性组合物还优选含有水溶性有机溶剂。

[0108] 其中,“水溶性有机溶剂”是指在将有机溶剂溶解在25℃的100ml水中时,其溶解量为10ml以上的有机溶剂。

[0109] 水溶性有机溶剂的沸点优选为150℃以上,更优选为160℃以上,进一步优选为170℃以上,更进一步优选为180℃以上,并且优选为250℃以下,更优选为240℃以下,进一步优选为230℃以下。

[0110] 作为水溶性有机溶剂,当并用2种以上的水溶性有机溶剂时,水溶性有机溶剂的沸点是利用各水溶性有机溶剂的含量(质量%)进行加权而得到的加权平均值。

[0111] 作为水溶性有机溶剂,可以列举多元醇、多元醇烷基醚、含氮杂环化合物、酰胺、胺、含硫化合物等。这些中,从提高水性组合物的喷出性、保存稳定性、印刷物的耐擦拭性的观点考虑,优选为多元醇。多元醇可以混合使用多元醇的概念中所包含的多种多元醇,也可

以将多元醇的一部分置换成多元醇烷基醚而使用。另外，使用多元醇烷基醚时，也可以与多元醇同样混合使用多元醇烷基醚的概念中所包含的多种多元醇烷基醚。

[0112] 作为上述多元醇，可以列举乙二醇（沸点197℃）、丙二醇（沸点188℃）、二丙二醇（沸点232℃）、聚丙二醇、1,3—丙二醇（沸点210℃）、2—甲基—1,3—丙二醇（沸点214℃）、1,2—丁二醇（沸点192℃）、1,3—丁二醇（沸点208℃）、1,4—丁二醇（沸点230℃）、3—甲基—1,3—丁二醇（沸点203℃）、1,5—戊二醇（沸点242℃）、2—甲基—2,4—戊二醇（沸点196℃）、1,2,6—己三醇（沸点178℃）、1,2,4—丁三醇（沸点190℃）、1,2,3—丁三醇（沸点175℃）、3—甲基—1,3,5—戊三醇（petriol）（沸点216℃）等。另外，也可以使用二乙二醇（沸点244℃）、聚乙二醇、1,6—己二醇（沸点250℃）、三乙二醇（沸点285℃）、三丙二醇（沸点273℃）、甘油（沸点290℃）等。这些沸点超过240℃的化合物优选与沸点小于240℃的化合物组合使用。

[0113] 作为上述多元醇烷基醚，可以列举亚烷基二醇单烷基醚、二亚烷基二醇单烷基醚、三亚烷基二醇单烷基醚等。具体而言，可以列举乙二醇单乙醚（沸点135℃）、乙二醇单丁醚（沸点171℃）、二乙二醇单甲醚（沸点194℃）、二乙二醇单乙醚（沸点202℃）、二乙二醇单丁醚（沸点230℃）、三乙二醇单甲醚（沸点122℃）、三乙二醇单异丁醚（沸点160℃）、四乙二醇单甲醚（沸点158℃）、丙二醇单乙醚（沸点133℃）、二丙二醇单甲醚（沸点190℃）、二丙二醇单丁醚（沸点227℃）、三丙二醇单甲醚（沸点243℃）、三丙二醇单丁醚等。

[0114] 从提高印刷物的耐擦拭性的观点考虑，水溶性有机溶剂优选包含多元醇，在多元醇中，优选包含碳原子数3以上6以下的二醇，更优选包含碳原子数3或4的二醇，进一步优选包含丙二醇。

[0115] 上述多元醇的含量在水溶性有机溶剂中优选为60质量%以上，更优选为80质量%以上，进一步优选为90质量%以上。

[0116] （水性组合物的各成分的含量等）

[0117] 从提高水性组合物的保存稳定性、印刷物的耐擦拭性的观点考虑，水性组合物的各成分的含量如下所述。

[0118] 在水性组合物中，碳化二亚胺化合物的含量优选为0.1质量%以上，更优选为0.3质量%以上，进一步优选为0.5质量%以上，并且优选为10质量%以下，更优选为5质量%以下，进一步优选为3质量%以下。

[0119] 在水性组合物中，乙烯基聚合物的含量优选为0.5质量%以上，更优选为1质量%以上，进一步优选为2质量%以上，并且优选为35质量%以下，更优选为30质量%以下，进一步优选为25质量%以下。

[0120] 碳化二亚胺化合物相对于乙烯基聚合物的质量比（碳化二亚胺化合物/乙烯基聚合物）优选为0.01以上，更优选为0.05以上，进一步优选为0.1以上，并且优选为1.0以下，更优选为0.7以下，进一步优选为0.5以下，更进一步优选为0.4以下。

[0121] 在水性组合物中，水溶性有机溶剂的含量优选为7质量%以上，更优选为15质量%以上，进一步优选为25质量%以上，并且优选为50质量%以下，更优选为45质量%以下，进一步优选为40质量%以下。

[0122] 在水性组合物中，水的含量优选为20质量%以上，更优选为25质量%以上，进一步优选为30质量%以上，并且优选为90质量%以下，更优选为80质量%以下，进一步优选为70

质量%以下,更进一步优选为60质量%以下。

[0123] 在水性组合物中,着色剂的含量优选为1质量%以下,更优选为0.1质量%以下,进一步优选为0.01质量%以下,更进一步优选为0质量%。如果水性组合物实质上不含着色剂,则与水性油墨一起使用进行印刷时,对油墨的色相不产生影响。

[0124] 本发明的水性组合物可以含有利用喷墨方式喷出的涂布液等中常用的分散剂、表面活性剂、粘度调整剂、消泡剂、防腐剂、防霉剂、防锈剂等。

[0125] [喷墨记录用油墨组件]

[0126] 本发明的喷墨记录用油墨组件(以下,也简称为“油墨组件”)包含含有碳化二亚胺化合物和水的水性组合物a以及含有乙烯基聚合物的水性组合物b作为水性组合物,该乙烯基聚合物具有羧基,并以该羧基的一部分被大气压下的沸点为130℃以下的碱性化合物中和而形成的聚合物颗粒的形式分散在水性组合物中。

[0127] 这些水性组合物a和水性组合物b中的至少一方含有着色剂,优选水性组合物b含有着色剂,可以将水性组合物作为含有着色剂的水性油墨。

[0128] 关于上述油墨组件,例如在喷墨用记录装置的各色用墨盒中,(i)将含有碳化二亚胺化合物和水的水性组合物a以及含有乙烯基聚合物并且根据需要还含有着色剂的水性组合物b分别填充在墨盒中,从与各墨盒对应的各喷嘴以油墨液滴的形式而分别喷出,从而进行印刷。另外,还可以(ii)将含有碳化二亚胺化合物、乙烯基聚合物和水的喷墨记录用水性组合物与含有着色剂的水性油墨分别填充在墨盒中,从与各墨盒对应的各喷嘴以油墨液滴的形式而分别喷出,从而进行印刷。

[0129] 水性油墨可以单独使用1种色相,或者组合使用2种以上的色相。

[0130] <水性油墨>

[0131] (着色剂)

[0132] 从印刷物的耐水性的观点考虑,作为能够用于本发明的水性油墨的着色剂,优选颜料和疏水性染料。其中,为了表现高耐候性,优选使用颜料。

[0133] (颜料)

[0134] 本发明所使用的颜料可以为无机颜料和有机颜料中的任意种颜料,也可以使用色淀颜料、荧光颜料。另外,根据需要,还可以并用这些颜料与体质颜料。

[0135] 作为无机颜料的具体例,可以列举炭黑、氧化钛、氧化铁、铁丹(Bengala)、氧化铬等金属氧化物、珠光颜料等。特别是在黑色油墨中,优选炭黑。作为炭黑,可以列举炉法炭黑、热解灯黑、乙炔炭黑、槽法炭黑等。

[0136] 作为有机颜料的具体例,可以列举:偶氮色淀颜料、不溶性单偶氮颜料、不溶性双偶氮颜料、螯合偶氮颜料等偶氮颜料类;酞菁颜料、花颜料、紫环酮颜料、蒽醌颜料、喹吖啶酮颜料、二噁嗪颜料、硫靛颜料、异吲哚啉酮颜料、喹酰酮颜料、二酮基吡咯并吡咯颜料、苯并咪唑酮颜料、士林颜料等多环式颜料类等。

[0137] 色相没有特别限定,白色、黑色、灰色等无彩色颜料;黄色、品红色、青色、蓝色、红色、橙色、绿色等有彩色颜料都可以使用。

[0138] 作为优选的有机颜料的具体例,可以列举选自C.I.颜料黄13、17、74、83、93、97、109、110、120、128、138、139、151、154、155、174、180;C.I.颜料红48、57:1、122、146、150、176、184、185、188、202、254;C.I.颜料橙;C.I.颜料紫19、23;C.I.颜料蓝15、15:1、15:2、15:

3、15:4、16、60;C.I.颜料绿7、36等中的1种以上。

[0139] 作为体质颜料,例如可以列举二氧化硅、碳酸钙、滑石等。

[0140] 上述的颜料可以单独使用,或者将2种以上混合使用。

[0141] 颜料在水性油墨中可以以自分散型颜料、利用聚合物分散剂分散后的颜料或含有颜料的聚合物颗粒的形态而含有。

[0142] (疏水性染料)

[0143] 优选在聚合物颗粒中可以含有疏水性染料。作为疏水性染料,可以列举油溶性染料、分散染料等,这些中优选油溶性染料。

[0144] 从在水不溶性聚合物颗粒中高效地含有疏水性染料的观点考虑,疏水性染料相对于制造水分散体时所使用的有机溶剂的溶解度优选为2g/L以上、更优选为20~500g/L是合适的。

[0145] 油溶性染料没有特别限定,从印刷物的耐水性的观点考虑,例如可以列举:C.I.溶剂黑3、7、27、29、34、45;C.I.溶剂黄14、16、29、56、82、83:1;C.I.溶剂红1、3、8、18、24、27、43、49、51、72、73;C.I.溶剂紫3;C.I.溶剂蓝2、4、11、44、64、70;C.I.溶剂绿3、7、7;C.I.溶剂橙2等,除此之外,也可以使用将水溶性染料油溶化而得到的染料。

[0146] 这些中,优选作为黄色的C.I.溶剂黄29和30、作为青色的C.I.溶剂蓝70、作为品红色的C.I.溶剂红18和49、作为黑色的C.I.溶剂黑3、7和苯胺黑系的黑色染料。

[0147] 上述的着色剂可以单独使用,或者将2种以上混合使用。

[0148] (着色剂分散聚合物(Ia))

[0149] 作为用于使着色剂分散的着色剂分散聚合物(Ia),从提高着色剂的分散性、印刷物的耐擦拭性的观点考虑,可以列举:聚酯树脂和聚氨酯树脂等缩合系树脂;通过乙烯基单体(乙烯基化合物、1,1—亚乙烯基(vinylidene)化合物、1,2—亚乙烯基(vinylene)化合物)的加聚而得到的乙烯基系树脂等。这些中,优选选自聚酯树脂和乙烯基系树脂中的至少1种,更优选乙烯基系树脂。着色剂分散聚合物(Ia)可以使用适当合成的聚合物,也可以使用市售品。

[0150] 着色剂分散聚合物(Ia)优选以水分散体的形式使用。

[0151] (乙烯基系树脂)

[0152] 乙烯基系树脂优选具有选自来自离子性单体的结构单元、来自疏水性单体的结构单元和来自亲水性非离子性单体(以下,也称为“非离子性单体”)的结构单元中的1种以上,在这些结构单元中,更优选具有2种以上。例如可以列举:离子性单体和疏水性单体的组合;离子性单体、疏水性单体和非离子性单体的组合。

[0153] 乙烯基系树脂例如可以利用公知的方法将含有离子性单体、疏水性单体和非离子性单体的单体混合物进行加聚而得到的树脂。

[0154] 作为用于水性油墨的乙烯基系树脂,可以使用与本发明的水性组合物所含有的乙烯基聚合物相同的聚合物。

[0155] (聚酯树脂)

[0156] 聚酯树脂作为着色剂分散聚合物(Ia),可以包含在上述的水性组合物中而使用。

[0157] 聚酯树脂可以通过将醇成分和羧酸成分缩聚而得到。

[0158] 聚酯树脂的水分散体可以利用将聚酯树脂添加至水性介质并利用分散机等进行

分散处理的方法、向聚酯树脂中缓慢添加水性介质并使其转相乳化的方法等而得到。这些中,从生产率和聚合物颗粒的分散稳定性的观点考虑,优选转相乳化法。作为转相乳化法,例如可以列举日本特开2016—222896号公报所记载的方法,优选如下的方法:首先,将聚酯树脂溶解于有机溶剂后,添加水性介质使其转相,之后,除去有机溶剂。聚酯树脂的水分散体也可以根据需要含有表面活性剂那样的分散剂。

[0159] [定影助剂聚合物(Ib)]

[0160] 本发明所使用的水性油墨可以含有用于使着色剂定影于记录介质上的定影助剂聚合物(Ib)。

[0161] 定影助剂聚合物(Ib)优选以不含着色剂的聚合物颗粒的形式使用。作为其成分,可以列举:聚氨酯树脂和聚酯树脂等缩合系树脂;丙烯酸系树脂、苯乙烯系树脂、苯乙烯—丙烯酸系树脂、丁二烯系树脂、苯乙烯—丁二烯系树脂、氯乙烯系树脂、乙酸乙烯酯系树脂和丙烯酸有机硅系树脂等乙烯基系树脂。这些中,从提高印刷物的耐擦拭性、基材密合性的观点考虑,优选聚酯树脂和丙烯酸系树脂,更优选乙烯基系树脂。

[0162] 另外,从提高水性油墨的生产率的观点考虑,定影助剂聚合物(Ib)优选以含有聚合物颗粒的水分散体的形式使用。定影助剂聚合物(Ib)可以使用适宜合成的聚合物,也可以使用市售品。

[0163] 作为定影助剂聚合物(Ib)的市售品,例如可以列举UNITIKA株式会社制造的“Elitel KA”系列、“Elitel K ZA”系列等聚酯树脂、大成Fine Chemical株式会社制造的“WBR”系列等聚氨酯树脂、DSM Coating Resins公司制造的“Neocryl A-1127”、BASF JAPAN株式会社制造的“JONCRYL”系列等丙烯酸树脂、日本A&L株式会社制造的“SR”系列等苯乙烯—丁二烯树脂和日信化学工业株式会社制造的“VINYBLAN”系列等氯乙烯系树脂等。

[0164] 从油墨的分散稳定性和喷出稳定性的观点考虑,水性油墨优选包含含有着色剂、特别是颜料的水不溶性聚合物颗粒(以下,也简称为“含颜料聚合物颗粒”)。含颜料聚合物颗粒只要由颜料和水不溶性聚合物形成颗粒即可。

[0165] <含有颜料的聚合物颗粒的制造>

[0166] 利用包括下述的工序(1)和(2)、根据需要还包括工序(3)的方法,能够有效地以水分散体的形式制造含有颜料的聚合物颗粒(含颜料聚合物颗粒)。

[0167] 工序(1):对含有乙烯基聚合物、有机溶剂、颜料和水的混合物进行分散处理,得到含颜料聚合物颗粒的分散体的工序。

[0168] 工序(2):从工序(1)中所得到的分散体中除去上述有机溶剂,得到含颜料聚合物颗粒的水分散体的工序。

[0169] 工序(3):将工序(2)中所得到的含颜料聚合物颗粒的水分散体与交联剂混合并进行交联处理,得到含有颜料的交联聚合物颗粒(以下,也简称为“含颜料交联聚合物颗粒”)的水分散体的工序。

[0170] 其中,作为颜料分散聚合物,如上所述,优选选自聚酯树脂和乙烯基系树脂中的至少1种,更优选乙烯基系树脂。以下,对使用乙烯基聚合物作为颜料分散聚合物的情况进行说明,聚酯树脂的情况也相同。

[0171] (工序(1))

[0172] 工序(1)是对含有乙烯基聚合物、有机溶剂、颜料和水的混合物进行分散处理而得

到含颜料聚合物颗粒的分散体的工序。

[0173] 在工序(1)中,优选如下的方法:首先,将乙烯基聚合物溶解在有机溶剂中,接着,将颜料、水和根据需要的中和剂、表面活性剂等加入所得到的有机溶剂溶液中并混合,从而得到水包油型的分散体。向乙烯基聚合物的有机溶剂溶液中添加的顺序没有限制,优选按照水、中和剂、颜料的顺序进行添加。

[0174] 使乙烯基聚合物溶解的有机溶剂没有特别限制,可以列举碳原子数2~6的脂肪族醇、碳原子数3~8的酮、二丁基醚、四氢呋喃、二噁烷等醚类、酯类等。这些中,优选碳原子数3~6的有机溶剂,优选丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等酮。

[0175] 利用溶液聚合法合成乙烯基聚合物时,可以直接使用在聚合中所使用的有机溶剂。

[0176] (中和)

[0177] 优选使用中和剂中和乙烯基聚合物的羧基的一部分。关于所得到的分散体的pH,从降低皮肤刺激性等操作性的观点考虑,优选为5.5以上,更优选为6以上;从抑制部件的腐蚀的观点考虑,优选为13以下,更优选为12以下,进一步优选为11以下。

[0178] 作为中和剂,可以列举氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氨、各种胺等碱性化合物。这些中,可以列举大气压下的沸点为130℃以下的上述的碱性化合物。

[0179] 也可以预先中和乙烯基聚合物。从分散稳定性的观点考虑,乙烯基聚合物的羧基的中和度优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上,并且优选为300摩尔%以下,更优选为200摩尔%以下,进一步优选为150摩尔%以下。

[0180] 其中,中和度作为中和剂相对于乙烯基聚合物的羧基的使用当量,可以利用上述式(1)求出。

[0181] 在上述混合物中,颜料的含量优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,并且优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下。

[0182] 在上述混合物中,乙烯基聚合物的含量优选为2质量%以上,更优选为3质量%以上,并且优选为40质量%以下,更优选为20质量%以下。

[0183] 另外,有机溶剂的含量优选为10质量%以上,并且优选为70质量%以下,更优选为50质量%以下。水的含量优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,并且优选为70质量%以下。

[0184] 从分散稳定性的观点考虑,颜料的含量相对于乙烯基聚合物的含量的质量比(颜料/乙烯基聚合物)优选为50/50~90/10,更优选为60/40~80/20。

[0185] 工序(1)中的混合物的分散方法没有特别限制。只利用主分散也能够使含颜料聚合物颗粒的平均粒径进行微粒化至成为所希望的粒径,优选在预分散后,再施加剪切应力进行主分散,将含颜料聚合物颗粒的平均粒径控制至所希望的粒径。

[0186] 工序(1)的分散的温度优选为0℃以上,更优选为5℃以上,进一步优选为5℃以上,并且优选为40℃以下,更优选为30℃以下。分散时间优选为1小时以上,更优选为2小时以上,并且优选为30小时以下,更优选为20小时以下。

[0187] 作为将混合物预分散的装置,可以列举锚型翼、分散式翼等公知的混合搅拌装置,其中优选高速搅拌混合装置。

[0188] 作为提供主分散的剪切应力的装置,可以列举辊磨机、捏合机等混炼机、微射流均

质机(Microfluidizer) (Microfluidics公司、商品名)等高压均质机、涂料振动器(paint shaker)、玻珠研磨机等介质式分散机。这些装置也可以组合多个。这些中,从使含颜料聚合物颗粒小粒径化的观点考虑,优选高压均质机。

[0189] 更优选在使用分散机等进行预分散后,进行高压分散处理的方法。其中,“高压分散”是指以20MPa以上的分散压力进行分散。

[0190] 从小粒径化的观点和分散处理效率的观点考虑,分散压力优选为50MPa以上,更优选为100MPa以上,进一步优选为120MPa以上,优选为250MPa以下,更优选为200MPa以下。

[0191] (工序(2))

[0192] 工序(2)是从工序(1)中所得到的分散体中除去上述有机溶剂而得到含颜料聚合物颗粒的水分散体的工序。

[0193] 有机溶剂的除去可以利用公知的方法进行。优选实质上除去包含含颜料聚合物颗粒的水分散体中的有机溶剂,但只要不损害本发明的目的,也可以残留。残留有机溶剂的量优选为0.1质量%以下,更优选为0.01质量%以下。

[0194] 根据需要,也可以在蒸馏除去有机溶剂之前对分散体进行加热搅拌处理。

[0195] 除去有机溶剂时的分散体的温度可以根据所使用的有机溶剂的种类适当选择,在减压下,优选为20℃以上,更优选为30℃以上,并且优选为80℃以下,更优选为70℃以下。

[0196] 优选进行有机溶剂的除去,直至除去有机溶剂后的分散体的不挥发成分(固体成分)浓度优选为15质量%以上、更优选为20质量%以上,并且优选为50质量%以下、更优选40质量%以下、进一步优选35质量%以下。

[0197] 水分散体的固体成分浓度可以按照实施例所记载的方法进行测定。

[0198] 所得到的含颜料聚合物颗粒的水分散体是通过具有上述的颗粒形态的含颜料聚合物颗粒的固体成分分散在以水为主的介质中而形成的。

[0199] 从提高印刷物的耐擦拭性的观点考虑,含有颜料的聚合物颗粒的平均粒径优选为40nm以上,更优选为50nm以上,进一步优选为60nm以上,并且优选为300nm以下,更优选为250nm以下,进一步优选为200nm以下,更进一步优选为150nm以下。

[0200] 含颜料聚合物颗粒的平均粒径可以按照实施例所记载的方法进行测定。

[0201] (工序(3))

[0202] 工序(3)是将工序(2)中所得到的包含含颜料聚合物颗粒的水分散体与交联剂混合并进行交联处理,从而得到包含含颜料交联聚合物颗粒的水分散体的工序。工序(3)是任意的工序。

[0203] 通过进行工序(3),构成含有颜料的聚合物颗粒的乙烯基聚合物成为该乙烯基聚合物所具有的羧基的至少一部分交联而成的聚合物。

[0204] 并且,将所得到的水分散体配合于油墨时,通过抑制乙烯基聚合物对于有机溶剂的膨润,能够提高所得到的印刷物的耐擦拭性。

[0205] 作为交联处理的方法,可以列举一边对上述水分散体和交联剂的混合物以60℃以上、优选65℃以上进行搅拌一边使其反应的方法。

[0206] 作为交联剂,优选分子中具有2个以上的环氧基的水不溶性的多官能环氧化合物。交联剂更优选为分子中具有2个以上的缩水甘油醚基的化合物,进一步优选为分子中具有3个以上8个以下的羟基的多元醇的多缩水甘油醚化合物。

[0207] 其中,交联剂的“水不溶性”是指在将交联剂溶解在25℃的离子交换水100g中达到饱和时,其溶解量优选小于50g。上述溶解量优选为40g以下,更优选为35g以下。

[0208] 关于交联剂,从在水系介质中高效地进行交联反应的观点考虑,该交联剂的水溶率优选小于50质量%,更优选为40质量%以下,进一步优选为35质量%以下。其中,水溶率是指在室温25℃将交联剂10质量份溶解在水90质量份时的溶解率(质量%)。

[0209] 从使反应变得容易的观点考虑,交联剂的分子量优选为120以上,更优选为150以上,进一步优选为200以上,并且优选为2000以下,更优选为1500以下,进一步优选为1000以下。

[0210] 交联剂的环氧当量(g/eq)优选为90以上,更优选为100以上,进一步优选为110以上,并且优选为300以下,更优选为200以下,进一步优选为150以下。

[0211] 其中,环氧化合物的水溶率和环氧当量的测定可以按照实施例所记载的方法进行。

[0212] 作为交联剂的具体例,可以列举聚丙二醇二缩水甘油醚、甘油多缩水甘油醚、聚甘油多缩水甘油醚、三羟甲基丙烷多缩水甘油醚、山梨糖醇多缩水甘油醚、季戊四醇多缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6—己二醇二缩水甘油醚、氢化双酚A型二缩水甘油醚等多缩水甘油醚等。这些中,优选为选自聚丙二醇二缩水甘油醚(水溶率31质量%)、三羟甲基丙烷多缩水甘油醚(水溶率27质量%)和季戊四醇多缩水甘油醚(水溶率0质量%)中的1种以上。

[0213] 作为水不溶性多官能环氧化合物的市售品,可以列举Nagase ChemteX株式会社制造的Denacol EX系列、日油株式会社制造的EPIOL BE、EPIOL B系列等。

[0214] 关于交联剂、特别是水不溶性多官能环氧化合物的使用量,从提高印刷物的耐擦拭性的观点考虑,以每1g乙烯基聚合物的离子性基团量换算计,优选为与该聚合物的离子性基团0.1mmol以上、更优选0.3mmol以上、进一步优选0.5mmol以上发生反应的量,并且优选为与该聚合物的离子性基团20mmol以下、更优选15mmol以下、进一步优选10mmol以下、更进一步优选5mmol以下、更进一步优选1.0mmol以下发生反应的量。

[0215] 交联处理得到的含颜料交联聚合物颗粒优选每1g聚合物含有被碱中和的离子性基团0.3mmol以上,更优选含有0.5mmol以上,并且优选含有1.5mmol以下。

[0216] 含颜料聚合物颗粒的交联率优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上,并且优选为80摩尔%以下,更优选为60摩尔%以下,进一步优选为50摩尔%以下。

[0217] 交联率是将交联剂的反应性基团的摩尔数除以含颜料聚合物颗粒所具有的能够与交联剂反应的反应性基团(羧基)的摩尔数而得到的值。

[0218] (水性油墨的各成分的含量)

[0219] 水性油墨的各成分的含量如下所述。

[0220] 关于着色剂、特别是颜料的含量,从印刷物的印字浓度的观点考虑,在油墨中优选为1质量%以上,更优选为2质量%以上,进一步优选为3质量%以上;并且从提高印刷物的耐擦拭性的观点考虑,优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为8质量%以下,更进一步优选为6质量%以下。

[0221] 从提高印刷物的耐擦拭性的观点考虑,在油墨中,水的含量优选为30质量%以上,

更优选为40质量%以上,进一步优选为50质量%以上,并且优选为80质量%以下,更优选为75质量%以下,进一步优选为70质量%以下。

[0222] 水性油墨含有有机溶剂时,从提高油墨的喷出性、印刷物的耐擦拭性的观点考虑,在油墨中,有机溶剂的含量优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为20质量%以上,并且优选为60质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为40质量%以下。

[0223] [喷墨记录方法]

[0224] 从提高印刷物的耐擦拭性的观点考虑,本发明的喷墨记录方法包括下述工序1和工序2。

[0225] 工序1:将碳化二亚胺化合物、颜料、乙烯基聚合物和水利用喷墨方式喷出至记录介质表面,得到记录图像的工序,

[0226] 其中,乙烯基聚合物具有羧基,并以该羧基的一部分被大气压下的沸点为130℃以下的碱性化合物中和而形成的聚合物颗粒的形式分散在水性组合物中。

[0227] 工序2:对工序1中所得到的记录图像以50℃以上200℃以下的温度进行加热处理的工序。

[0228] (工序1)

[0229] 工序1是将碳化二亚胺化合物、颜料、乙烯基聚合物利用喷墨方式喷出至记录介质表面,得到记录图像的工序。

[0230] 工序1优选包括:利用喷墨方式向记录介质喷出水性油墨的工序1a;和利用喷墨方式向记录介质喷出水性组合物的工序1b,更优选在工序1b之前或与工序1b同时进行工序1a,进一步优选在工序1b之前进行工序1a。

[0231] 通过在工序1b之前进行工序1a,能够更有效地得到耐擦拭性优异的印刷物。此时,对于从向记录介质供给水性油墨至向记录介质供给水性组合物的时间,没有特别限制。

[0232] 可以在水性油墨中含有着色剂,在水性油墨和水性组合物的至少一方中含有碳化二亚胺化合物,在水性油墨和水性组合物的至少一方中含有乙烯基聚合物。在这些组合中,优选含有碳化二亚胺化合物的水性组合物和含有乙烯基聚合物的水性油墨的组合以及含有碳化二亚胺化合物和乙烯基聚合物的水性组合物和水性油墨的组合。

[0233] 作为喷出水性组合物和水性油墨的喷墨方式,从喷出性的观点考虑,优选压电方式。

[0234] 从提高印刷物的耐擦拭性的观点考虑,水性组合物向记录介质的供给量以固体成分计优选为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上,更优选为 $0.75\text{g}/\text{m}^2$ 以上,进一步优选为 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 以上,并且优选为 $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下,更优选为 $3.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下,进一步优选为 $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

[0235] 从提高印刷物的耐擦拭性的观点考虑,水性油墨向记录介质的供给量以固体成分计优选为 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 以上,更优选为 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 以上,进一步优选为 $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上,并且优选为 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下,更优选为 $7.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下,进一步优选为 $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

[0236] (工序2)

[0237] 工序2是对工序1中所得到的记录图像以50℃以上200℃以下的温度进行加热处理的工序。由此,能够形成牢固的油墨覆膜。交联反应优选对形成有记录图像的记录介质进行加热处理。

[0238] 加热处理方法没有特别限制,可以列举:(i)向记录图像的表面供给热风而加热的方法;(ii)将加热器靠近记录图像的表面而加热的方法;(iii)使加热器接触与记录图像形成面相反一侧的表面而加热的方法;(iv)通过在常压或高压下利用高温蒸气的蒸气养护而加热的方法等。

[0239] 加热温度优选为90℃以上,更优选为100℃以上,进一步优选为110℃以上,并且优选为200℃以下,更优选为170℃以下,进一步优选为150℃以下。记录介质为收缩膜时,也可以在粘贴对象物上装有收缩膜的状态进行加热,在一个工序中同时进行记录图像的交联反应和利用膜的收缩的粘贴。

[0240] 加热时间优选为1分钟以上,更优选为3分钟以上,进一步优选为5分钟以上,并且优选为30分钟以下,更优选为20分钟以下,进一步优选为15分钟以下。

[0241] 还优选包括在进行工序2之前对工序1中所得到的记录图像进行干燥的干燥工序。由于在干燥工序中进行碳化二亚胺化合物与聚酯树脂以及其他树脂的交联反应,因此能够分阶段地高效地进行记录图像的交联。

[0242] 干燥温度优选为30℃以上,更优选为40℃以上,并且优选小于100℃,更优选为80℃以下,进一步优选为60℃以下。干燥温度为50℃以上时,该干燥处理兼作上述的加热处理。

[0243] 干燥时间优选为1分钟以上,更优选为2分钟以上,并且优选为20分钟以下,更优选为10分钟以下,进一步优选为5分钟以下。

[0244] 本发明的喷墨记录方法所使用的记录介质没有特别限制。

[0245] 作为记录介质,可以列举高吸水性的普通纸、低吸水性的涂布纸、树脂膜,从面向商业印刷和工业印刷的观点考虑,优选低吸水性的涂布纸和树脂膜,更优选低吸水性的树脂膜。

[0246] 记录介质的“低吸水性”是包括水和/或油墨的低吸水性和非吸水性的概念,低吸水性可以利用纯水的吸水性进行评价。更具体而言,是指在记录介质与纯水的接触时间100m秒时该记录介质的吸水量为0g/m<sup>2</sup>以上10g/m<sup>2</sup>以下、优选为0g/m<sup>2</sup>以上6g/m<sup>2</sup>以下。

[0247] 作为涂布纸,可以列举通用光泽纸、多色泡沫光泽纸等。

[0248] 作为树脂膜,优选为选自聚酯膜、聚氯乙烯膜、聚丙烯膜和聚乙烯膜中的至少1种。也可以对该树脂膜的形成记录图像的表面进行电晕处理。

[0249] 作为树脂膜的市售品,可以列举Lumirror T60(东丽株式会社制造、聚酯)、PVC80B P(Lintec株式会社制造、氯乙烯)、KINATH KEE70CA(Lintec株式会社制造、聚乙烯)、YUPOSG90 PAT1(Lintec株式会社制造、聚丙烯)、FOR、FOA(以上均由Futamura化学株式会社制造、聚丙烯)、BONYL RX(兴人薄膜&化学株式会社制造、尼龙)、Emblem ONBC(UNITIKA株式会社制造、尼龙)等。

[0250] 作为通过加热而收缩的收缩膜,可以列举由选自聚酯系树脂;聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯共聚物等苯乙烯系树脂;聚乳酸;聚乙烯、聚丙烯等烯烃系树脂;氯乙烯系树脂等热塑性树脂中的1种以上的混合物等形成的膜和它们的叠层膜。

[0251] 作为收缩膜的市售品,可以列举SPACECLEAN S7042(东洋纺株式会社制造)、DXL系列、HISHIPET系列、PLABIO、HybrexDL(以上均由三菱化学株式会社制造)、Bonset系列(TAKIRON C.I.株式会社制造)、FANCYWRAP PET系列(郡是株式会社制造)等。

## [0252] 实施例

[0253] 在以下的制备例、实施例和比较例中，只要没有特别记载，“份”和“%”是“质量份”和“质量%”。聚合物等的物性的测定按照以下的方法进行。

## [0254] (1) 聚合物的重均分子量的测定

[0255] 将磷酸和溴化锂溶解在N,N—二甲基甲酰胺中，使其浓度分别成为60mmol/L和50mmol/L的浓度，将所得到的溶液作为洗脱液，利用凝胶色谱法(东曹株式会社制造的GPC装置(HLC-8320GPC)、东曹株式会社制造的柱(TSKgel SuperAWM-H、TSKgel SuperAW3000、TSKgel guardcolum Super AW-H)、流速:0.5mL/min)，使用分子量已知的单分散聚苯乙烯试剂盒(PstQuick B(F-550、F-80、F-10、F-1、A-1000)、PstQuick C(F-288、F-40、F-4、A-5000、A-500)、东曹株式会社制造)作为标准物质进行测定。

[0256] 测定样品使用如下得到的物质，即，将树脂0.1g与上述洗脱液10mL在玻璃瓶中混合，利用磁力搅拌器以25℃搅拌10小时，使用注射器过滤器(DISMIC-13HP PTFE 0.2μm、Advantec株式会社制造)过滤得到的物质。

## [0257] (2) 聚合物的酸值的测定

[0258] 利用电位差自动滴定装置(京都电子工业株式会社制造、电动滴定管、型号:APB-610)，将聚合物溶解在混合甲苯与丙酮(2:1)而得到的滴定溶剂中，通过电位差滴定法，利用0.1N氢氧化钾/乙醇溶液进行滴定，将滴定曲线上的拐点作为终点。根据氢氧化钾溶液达到终点的滴定量算出酸值。

## [0259] (3) 水分散体的固体成分浓度的测定

[0260] 使用红外线水分计“FD-230”(株式会社Kett科学研究所制造)，将测定试样5g在干燥温度150℃、测定模式96(监测时间2.5分钟/变动幅度0.05%)的条件下干燥后，对测定试样的水分(%)进行测定，利用下述式算出固体成分浓度。

[0261] 固体成分浓度(%) = 100 - 测定试样的水分(%)

## [0262] (4) 含颜料聚合物颗粒的平均粒径的测定

[0263] 利用激光颗粒分析系统“ELS-8000”(大塚电子株式会社制造)进行累积量分析并测定。使用利用水稀释所测定的颗粒以使其浓度达到约 $5 \times 10^{-3}$ 重量%的分散液。测定条件为温度25℃、入射光与检测器的角度90°、累计次数100次，输入水的折射率(1.333)作为分散溶剂的折射率，将所得到的累积量平均粒径作为含颜料聚合物颗粒、聚合物颗粒的平均粒径。

## [0264] (5) 环氧化合物的水溶率的测定

[0265] 在室温25℃向玻璃管(φ25mm×h250mm)中添加离子交换水90份和环氧化合物10份，将该玻璃管在调整为水温25℃的恒温槽中静置1小时。接着，将该玻璃管剧烈振荡1分钟后，再在恒温槽中静置12小时。接着，分离未溶解物并干燥后，进行称量，算出水溶率(质量%)。(6) 环氧化合物的环氧当量的测定

[0266] 按照JIS K7236，使用京都电子工业株式会社制造的电位差自动滴定装置AT-610，利用电位差滴定法进行测定。

## [0267] 制备例A1

[0268] 将作为具有羧基的树脂的苯乙烯-丙烯酸系树脂(BASF公司制造、JONCRYL690、重均分子量16500、酸值240mgKOH/g)25份与甲乙酮(富士胶片和光纯药株式会社制造)78.6份

在玻璃制容器中混合,加入5N氢氧化钠水溶液(富士胶片和光纯药株式会社制造)进行中和,使得氢氧化钠的摩尔数相对于上述树脂的羧基的摩尔数的比例成为60% (中和度60%)。然后,加入离子交换水400份,向其中加入黑颜料(炭黑、Cabot公司制造、Monarch717)75份,得到颜料混合物。对于所得到的颜料混合物,使用分散机(浅田铁工株式会社制造、Ultra Disper:商品名),在20℃且使分散式翼以7000rpm旋转的条件下搅拌60分钟,使用以填充率85%填充有玻珠直径0.05mm的氧化锆珠(株式会社Nikkato制造、YTZ Ball)的Ultra Apex Mill UAM-05型(株式会社广岛METAL&MACHINERY制造),以转速2350rpm分散1小时。此时,管理容器内的温度,使其成为10~15℃。

[0269] 经过1小时后,使用旋转蒸发器,在减压下以60℃完全除去甲乙酮,再除去部分水,测定固体成分后,加入离子交换水调整为20%,取其中的100份(固体成分20%)至螺纹口玻璃瓶中,添加作为交联剂的三羟甲基丙烷多缩水甘油醚(Denacol EX-321、Nagase ChemteX株式会社制造、水溶率27%、环氧当量:140)1.08份后盖严,一边利用搅拌器进行搅拌,一边以70℃加热5小时。经过5小时后,降温至室温,利用装有5μm的过滤器(乙酰纤维素膜、外径:2.5cm、富士胶片和光纯药株式会社制造)的容量25mL的无针注射器(TERUMO株式会社制)进行过滤,加入离子交换水,将固体成分浓度调整为20%,得到颜料水分散体1。

[0270] 制备例A2

[0271] 在制备例A1中,使用青色颜料(C.I.颜料蓝15:3、大日精化工业株式会社制造、CFB6338JC)75份来代替黑颜料75份,除此以外,与制备例A1同样操作,得到颜料水分散体2。

[0272] 制备例A3

[0273] 在制备例A1中,使用品红色颜料(C.I.颜料红122、大日精化工业株式会社制造、CFR-6114JC)75份来代替黑颜料75份,除此以外,与制备例A1同样操作,得到颜料水分散体3。

[0274] 制备例A4

[0275] 在制备例A1中,使用黄色颜料(C.I.颜料黄74、山阳色素株式会社制造、FY-7414)75份来代替黑颜料75份,除此以外,与制备例A1同样操作,得到颜料水分散体4。

[0276] 制备例A5

[0277] 在制备例A1中,使用红色颜料(C.I.颜料红254、BASF公司制造、Irgazin Red D 3656HD)75份来代替黑颜料75份,除此以外,与制备例A1同样操作,得到颜料水分散体5。

[0278] 制备例A6

[0279] 在制备例A1中,使用蓝色颜料(C.I.颜料蓝60、BASF公司制造、Paliogen Blue L6482)75份来代替黑颜料75份,除此以外,与制备例A1同样操作,得到颜料水分散体6。将结果示于表1。

[0280] [表1]

	颜料 水分散体	乙烯基聚合物		颜料	平均 粒径 (nm)
		种类	酸值 (mgKOH/g)		
[0281]	制备例 A1	水分散体 1	JONCRYL 690	240	炭黑(Cabot 公司制造、Monarch717)
	制备例 A2	水分散体 2	JONCRYL 690	240	C.I. 颜料蓝 15:3(大日精化工业株式会社制造、CFB6338JC)
	制备例 A3	水分散体 3	JONCRYL 690	240	C.I. 颜料红 122 (大日精化工业株式会社制造、CFR-6114JC)
	制备例 A4	水分散体 4	JONCRYL 690	240	C.I. 颜料黄 74(三阳色素株式会社制造、FY7414)
	制备例 A5	水分散体 5	JONCRYL 690	240	C.I. 颜料红 254 (BASF 公司制造、Irgazin Red D 3656 HD)
	制备例 A6	水分散体 6	JONCRYL 690	240	C.I. 颜料蓝 60 (BASF 公司制造、PALIOGEN BLUE L6482)

[0282] 制备例B1～B7(水性油墨1～7的制备)

[0283] 如表2所示地配合制备例A1～A6所得到的颜料水分散体1～6、市售的颜料水分散体、有机溶剂、表面活性剂和离子交换水(以总量计为100%)，得到水性油墨1～7。其中，表2中的颜料水分散体的配合量为固体成分量。

[0284] [表2]

		水性油墨的编号						
		1	2	3	4	5	6	7
[0285]	水性油墨的组成(%)	水分散体 1(黑色)	10	—	—	—	—	—
		水分散体 2(青色)	—	10	—	—	—	—
		水分散体 3(品红色)	—	—	10	—	—	—
		水分散体 4(黄色)	—	—	—	10	—	—
		水分散体 5(红色)	—	—	—	—	10	—
		水分散体 6(蓝色)	—	—	—	—	—	10
		SDP100(黑色)	—	—	—	—	—	10
	有机溶剂：PG	30	30	30	30	30	30	30
		5	5	5	5	5	5	5
		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	表面活性剂：KF6011	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
	离子交换水							

[0286] 表2中的颜料水分散体、有机溶剂、表面活性剂的详细情况如下所述。

- [0287] • SDP100：自分散型炭黑水分散体、Sensient公司制造、SENSIJET BLACK SDP100。
- [0288] • PG：丙二醇(富士胶片和光纯药株式会社制造)。
- [0289] • BDG：二乙二醇单丁基醚(富士胶片和光纯药株式会社制造)。
- [0290] • KF6011：亚烷基二醇改性聚二甲基硅氧烷(商品名“KF-6011”、信越化学工业株式会社制造、非离子性表面活性剂)。

- [0291] 制备例B8(水性油墨8的制备)
- [0292] 将市售的Canon株式会社制造的青色染料油墨XKI-N11XLC作为水性油墨8。
- [0293] 制备例C1～C4(不含颜料的乙烯基聚合物乳液A～D的制备)
- [0294] 向装备有氮导入管、回流冷却管、搅拌器和热电偶的四口烧瓶中加入苯乙烯-丙烯酸系树脂(BASF公司制造、JONCRYL690、重均分子量16500、酸值240mgKOH/g)25份和离子交换水100份，接着，添加25%氨水溶液(富士胶片和光纯药株式会社制造)、三乙胺(富士胶片和光纯药株式会社制造)或5N氢氧化钠水溶液(富士胶片和光纯药株式会社制造)作为中和剂，以70℃搅拌5小时后，冷却至25℃，从而得到不含颜料的JONCRYL690的乳液或水溶液。
- [0295] 利用200目的金属网进行过滤，得到不含颜料的JONCRYL690的乳液A～C和JONCRYL690的水溶液D。
- [0296] 乳液A是利用氨(大气压下的沸点：−33.3℃)调整酸值的60摩尔%中和物(固体成分浓度20%)，其平均粒径为32nm。
- [0297] 乳液B是利用三乙胺(大气压下的沸点：89℃)调整酸值的60摩尔%中和物(固体成分浓度20%)，其平均粒径为43nm。
- [0298] 乳液C是利用氢氧化钠(大气压下的沸点：1388℃)调整酸值的60摩尔%中和物(固体成分浓度20%)，其平均粒径为25nm。
- [0299] 水溶液D是利用氨调整酸值的100摩尔%中和物(固体成分浓度20%)，是完全溶解了的透明水溶液。
- [0300] 制备例C5(不含颜料的交联乙烯基聚合物乳液E的制备)
- [0301] 相对于上述乳液B 100份，添加作为交联剂的三羟甲基丙烷多缩水甘油醚(Nagase ChemteX株式会社制造、Denacol EX-321、分子量302、环氧值140、水溶率27%)5份，一边利用搅拌器进行搅拌，一边以70℃加热5小时。冷却至25℃后，利用200目的金属网进行过滤，得到不含颜料的交联乙烯基聚合物乳液E(固体成分浓度20%)。实施例A1～A4和比较例A1～A4(水性组合物1～8的制造)
- [0302] 如表3所示地配合表3所示的碳化二亚胺化合物、制备例C1～C5所得到的JONCRYL690的乳液或水溶液、有机溶剂、表面活性剂和离子交换水(以总量计为100%)，得到水性组合物1～8。
- [0303] 其中，表3中的碳化二亚胺化合物、JONCRYL690的乳液或水溶液的配合量为固体成分量。
- [0304] [表3]

		实施例				比较例			
		A1	A2	A3	A4	A1	A2	A3	A4
水性组合物的编号		1	2	3	4	5	6	7	8
[0305] 组成 (%)	CARBODILITE E-02	1	—	—	—	—	—	1	—
	CARBODILITE V-04	—	1	1	1	—	1	—	1
	J-690 乳液 A NH <sub>3</sub> 60 摩尔%中和	5	5	—	—	5	—	—	—
	J-690 乳液 B 三乙胺 60 摩尔%中和	—	—	5	—	—	—	—	—
	J-690 乳液 C NaOH 60 摩尔%中和	—	—	—	—	—	—	5	—
	J-690 乳液 D NH <sub>3</sub> 100 摩尔%中和	—	—	—	—	—	—	—	5
	J-690 乳液 E 三乙胺 60 摩尔%中和(利用多官能环氧化合物进行交联)	—	—	—	5	—	—	—	—
	有机溶剂: PG	30	30	30	30	35	40	30	35
	表面活性剂: KF6011	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	离子交换水	余量							
水性组合物的外观		白浊							

[0306] 表3中的碳化二亚胺化合物等的详细情况如下所述。

[0307] • CARBODILITE E-02: 多碳化二亚胺(外观: 乳液、碳化二亚胺基当量445、有效成分40%、日清纺化学株式会社制造、商品名)。

[0308] • CARBODILITE V-04: 多碳化二亚胺(外观: 水溶液、碳化二亚胺基当量335、有效成分40%、日清纺化学株式会社制造、商品名)。

[0309] • PG: 丙二醇(富士胶片和光纯药株式会社制造)。

[0310] • KF6011: 亚烷基二醇改性聚二甲基硅氧烷(商品名“KF-6011”、信越化学工业株式会社制造、非离子性表面活性剂)。

[0311] 实施例1~16和比较例1~4(利用油墨组件的记录)

[0312] 将利用表4所示的水性组合物和水性油墨的组合而得到的油墨组件装填在喷墨打印机(株式会社Ricoh制造、IPSIO SG2010L)中, 使用聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(东丽株式会社制造、Lumirror(注册商标)T60)作为记录介质, 进行10cm×10cm的实地印字。

[0313] 之后, 常压下以60℃干燥10分钟, 以120℃加热处理10分钟后, 室温下放置10小时使其干燥, 按照下述的方法评价印刷物的耐擦拭性。

[0314] 其中, 在实施例1~6、12~16和比较例1~4中, 将水性组合物和水性油墨这2种溶液装填在喷墨打印机中, 从2个喷墨头以相同的液滴尺寸喷出, 在记录介质上以两者混合的方式进行印字。

[0315] 在实施例7~11中, 将水性组合物与水性油墨以质量比1:1混合, 制备含有碳化二亚胺化合物、聚酯树脂、颜料和水的水性油墨, 再准备相同组成的另一份水性油墨, 将2份油墨装填在喷墨打印机中, 从2个喷墨头以相同的液滴尺寸喷出, 进行印字。

[0316] 另外,水性组合物的供给量相对于100%浓度的实地图像,每1m<sup>2</sup>以固体成分计为0.2~1.2g,油墨的供给量相对于100%浓度的实地图像,每1m<sup>2</sup>以固体成分计为1.0~2.0g。

[0317] (耐擦拭性的评价)

[0318] 对于所得到的印刷物的印刷面,使100%乙醇渗入纤维素制无纺布(旭化成纤维株式会社制造、Bemcot(注册商标)M3-II),施加100g/cm<sup>2</sup>的负荷而擦拭所得到的印刷物的印刷面,通过目测观察印刷面表面和无纺布的状态,计测直至颜色转移至纤维素制无纺布上的擦拭次数。

[0319] 如果耐擦拭性(擦拭次数)为4次以上,则能够供于实用;如果耐擦拭性(擦拭次数)为8次以上,则耐擦拭性充分。

[0320] [表4]

	水性油墨	水性组合物	印字方法	耐擦拭性(擦拭次数)
[0321] 实施例	1 油墨1(黑色)	组合物1	从各自的喷头印字	14
	2 油墨2(青色)	组合物2	从各自的喷头印字	16
	3 油墨3(品红色)	组合物3	从各自的喷头印字	15
	4 油墨4(黄色)	组合物1	从各自的喷头印字	13
	5 油墨5(红色)	组合物2	从各自的喷头印字	14
	6 油墨6(蓝色)	组合物3	从各自的喷头印字	12
	7 油墨1(黑色)	组合物1	混合装填而印字*1	14
	8 油墨2(青色)	组合物2	混合装填而印字*1	15
	9 油墨3(品红色)	组合物3	混合装填而印字*1	15
	10 油墨4(黄色)	组合物1	混合装填而印字*1	13
	11 油墨5(红色)	组合物2	混合装填而印字*1	14
	12 油墨6(蓝色)	组合物3	从各自的喷头印字	12
	13 油墨7(黑色)	组合物2	从各自的喷头印字	16
	14 油墨8(青色)	组合物1	从各自的喷头印字	4
	15 油墨1(黑色)	组合物4	从各自的喷头印字	21
	16 油墨2(青色)	组合物4	从各自的喷头印字	23
比较例	1 油墨1(黑色)	组合物5	从各自的喷头印字	1
	2 油墨1(黑色)	组合物6	从各自的喷头印字	1
	3 油墨1(黑色)	组合物7	从各自的喷头印字	2
	4 油墨1(黑色)	组合物8	从各自的喷头印字	3

[0322] \*1:将水性油墨与水性组合物以1:1预先混合而形成1个溶液,装填在打印机后,从喷头喷出而进行印字。

[0323] 根据表4可知,利用使用碳化二亚胺化合物和羧基的一部分被沸点130℃以下的碱性化合物中和后的乙烯基聚合物的水性组合物、油墨组件、喷墨记录方法,能够得到耐擦拭性优异的印刷物。另一方面,可知在利用没有使用碳化二亚胺化合物的水性组合物5的比较例1、利用使用了羧基的一部分未被中和的乙烯基聚合物的水性组合物6的比较例2、利用使用了羧基的一部分被沸点超过130℃的碱性化合物中和后的乙烯基聚合物的水性组合物7的比较例3、利用乙烯基聚合物溶解后的水性组合物8的比较例4中,无法得到耐擦拭性优异的印刷物。

[0324] 产业上的可利用性

[0325] 利用使用本发明的水性组合物的油墨组件、喷墨记录方法,即使在非吸水性记录

介质或具有收缩性的记录介质上进行印刷的情况下,也能够得到耐擦拭性优异的印刷物。