



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108699370 A

(43)申请公布日 2018.10.23

(21)申请号 201780013188.5

(22)申请日 2017.02.15

(30)优先权数据

2016-035948 2016.02.26 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.08.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/005400 2017.02.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/145882 JA 2017.08.31

(71)申请人 阪田油墨股份有限公司

地址 日本大阪府大阪市西区江戸堀一丁目
23番37号

(72)发明人 佐藤洋一 小野太一 小西广幸

森安员挥

(74)专利代理机构 北京连和连知识产权代理有限公司 11278

代理人 杨帆

(51)Int.Cl.

G09D 11/322(2006.01)

B41J 2/01(2006.01)

B41M 5/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书15页

(54)发明名称

水性颜料型喷墨用油墨组合物

(57)摘要

本发明的课题在于提供一种即使印刷于普通纸等的吸收性介质及涂布胶版纸等的低吸收性介质,也具有不发生洇渗等良好的印刷适应性及高色域且保存稳定性优异的水性颜料型喷墨用油墨组合物。作为解决手段,在于提供如下水性颜料型喷墨用油墨组合物:酸值为40~300KOHmg/g且酸性基团的50~90%被碱性化合物中和的碱可溶性树脂含有在表面形成有被2官能以上的交联剂交联而成的树脂层的颜料、水溶性有机溶剂与表面活性剂,该碱可溶性树脂作为其构成单元的单体,在该碱可溶性树脂中含有单体合计量的20~40质量%的(甲基)丙烯酸月桂酯。

1. 一种水性颜料型喷墨用油墨组合物, 其特征在于, 酸值为 $40 \sim 300 \text{KOHmg/g}$ 且酸性基团的 $50 \sim 90\%$ 被碱性化合物中和的碱可溶性树脂含有在表面形成有被2官能以上的交联剂交联而成的树脂层的颜料、水溶性有机溶剂与表面活性剂, 该碱可溶性树脂作为其构成单元的单体, 在该碱可溶性树脂中含有单体合计量的 $20 \sim 40$ 质量%的(甲基)丙烯酸月桂酯。

2. 根据权利要求1所述的水性颜料型喷墨用油墨组合物, 其特征在于, 所述交联剂为2官能环氧交联剂。

3. 根据权利要求1或2所述的水性颜料型喷墨用油墨组合物, 其特征在于, 所述水溶性有机溶剂的含量在水性颜料型喷墨用油墨组合物中为 $10 \sim 40$ 质量%。

4. 一种水性颜料型喷墨用油墨组合物的制造方法, 其特征在于, 通过含有 $20 \sim 40$ 质量%的(甲基)丙烯酸月桂酯, 酸值为 $40 \sim 300 \text{KOHmg/g}$ 且酸性基团的 $50 \sim 90\%$ 被碱性化合物中和的碱可溶性树脂在颜料表面形成覆盖层, 将该覆盖层通过2官能以上的交联剂进行交联从而得到覆盖颜料, 接着将该覆盖颜料与水溶性有机溶剂、表面活性剂混合。

5. 根据权利要求4所述的水性颜料型喷墨用油墨组合物的制造方法, 其特征在于, 所述交联剂为2官能环氧交联剂。

6. 根据权利要求4或5所述的水性颜料型喷墨用油墨组合物的制造方法, 其特征在于, 所述水溶性有机溶剂的含量在水性颜料型喷墨用油墨组合物中为 $10 \sim 40$ 质量%。

水性颜料型喷墨用油墨组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种保存稳定性优异且即使印刷于普通纸等的吸收性介质及涂布胶版纸等的低吸收性介质,也具有不发生洇渗等良好的印刷适应性及高色域的水性颜料型喷墨用油墨组合物。

背景技术

[0002] 喷墨印刷方式是将油墨液滴从非常微细的喷嘴直接喷出到印刷·记录用基材上并使其附着从而得到文字、图像的印刷·记录方式。

对于水性喷墨印刷方式而言,由于以前打印头为扫描型故而存在印刷耗费时间且水性介质干燥慢等的问题,因此不适于大量印刷物的制造。

然而,另一方面,由于具有下述优点,即不需要通常的印刷方式那样的制版工序,而且即使包含电子照片方式也能够通过非常简单的装置构成进行印刷等,故而个人、家庭几乎均使用该方式。

因此,认为只要能够解决上述印刷、干燥耗费时间等的问题,即使在办公室、商业印刷等的产业用途中,与其他印刷方式竞争也具有充分的利用价值。从这样的理由出发,为了将喷墨印刷方式在产业用途中利用,最近从印刷装置与油墨的两方面来积极地研究适用印刷的高速化与低价的印刷用纸的技术。

在产业用途中,不仅是廉价的普通纸、通常的胶版纸这样的未涂布纸,涂布纸等的低吸收性介质的利用也作为印刷用基材来研究。对于未涂布纸而言,油墨液滴附着时,包含颜料的油墨液滴浸透于未涂布纸,从而成为欠缺浓度感、色域狭窄的印刷物。另外,对于低吸收介质而言,油墨液滴难以被介质吸收从而成为洇渗的印刷物。除此之外,还必须具备作为在原本的喷墨印刷方式中要求的油墨性能的保存稳定性等。

[0003] 为了解决上述课题,公开了使颜料、(甲基)丙烯酸酯共聚物与含有缩水甘油基的有机化合物在水性介质中分散交联而成的水性颜料分散体的制造方法(例如参考专利文献1)。

然而,包含上述颜料分散体的水性颜料油墨的保存稳定性及色域无法令人满意。

进而,为了解决该问题,公开有含有如下喷墨记录用交联聚合物粒子的水性喷墨记录用油墨组合物:为含有着色剂的交联聚合物粒子,该交联聚合物粒子为通过具有2个以上环氧基的交联剂将聚合物交联所得到的聚合物粒子,聚合物含有来自碳原子数6~22的含直链或支链的烷基或烯基的单体的构成单元(例如参考专利文献2)。

然而,记载有含有在聚合物中含有10%的来自专利文献2的实施例记载的甲基丙烯酸硬脂酯的构成单元的交联聚合物粒子的水性喷墨记录用油墨组合物比含有在聚合物中含有10%的来自甲基丙烯酸月桂酯的构成单元的交联聚合物粒子的水性喷墨记录用油墨组合物的稳定性差。另外,关于含有在聚合物中含有10%来自甲基丙烯酸月桂酯的构成单元的交联聚合物粒子的水性喷墨记录用油墨组合物的稳定性也并未令人满意。

现有技术文献

专利文献

[0004] 专利文献1:日本特开2004-027156号公报

专利文献2:日本特开2008-150535号公报

发明内容

[0005] 本发明的课题在于提供保存稳定性优异且即使印刷于低吸收性介质(涂布纸等)、吸收性介质(未涂布纸),也具有有良好的印刷适应性及高色域的水性喷墨用油墨组合物。

[0006] 本发明者等为了解决上述课题进行了深入研究,结果发明了以下水性喷墨用油墨组合物。

1.一种水性颜料型喷墨用油墨组合物,其特征在于,酸值为40~300KOHmg/g且酸性基团的50~90%被碱性化合物中和的碱可溶性树脂含有在表面形成有被2官能以上的交联剂交联而成的树脂层的颜料、水溶性有机溶剂与表面活性剂,该碱可溶性树脂作为其构成单元的单体,在该碱可溶性树脂中含有单体合计量的20~40质量%的(甲基)丙烯酸月桂酯。

2.根据1所述的水性颜料型喷墨用油墨组合物,其特征在于,所述交联剂为2官能环氧交联剂。

3.根据1或2所述的水性颜料型喷墨用油墨组合物,其特征在于,所述水溶性有机溶剂的含量在水性颜料型喷墨用油墨组合物中为10~40质量%。

4.一种水性颜料型喷墨用油墨组合物的制造方法,其特征在于,通过含有20~40质量%的(甲基)丙烯酸月桂酯,酸值为40~300KOHmg/g且酸性基团的50~90%被碱性化合物中和的碱可溶性树脂在颜料表面形成覆盖层,将该覆盖层通过2官能以上的交联剂进行交联从而得到覆盖颜料,接着将该覆盖颜料与水溶性有机溶剂、表面活性剂混合。

5.根据4所述的水性颜料型喷墨用油墨组合物的制造方法,其特征在于,所述交联剂为2官能环氧交联剂。

6.根据4或5所述的水性颜料型喷墨用油墨组合物的制造方法,其特征在于,所述水溶性有机溶剂的含量在水性颜料型喷墨用油墨组合物中为10~40质量%。

[0007] 根据本发明的水性颜料型喷墨用油墨组合物,在油墨组合物自身的保存稳定性优异的同时,即使印刷于吸收性介质(普通纸)及低吸收性介质(涂布纸等),也可发挥具有不发生洇渗等良好的印刷适应性及高色域这样显著的效果。

具体实施方式

[0008] 本发明者等发现通过使用含有将被特定的碱可溶性树脂覆盖的颜料用2官能以上的交联剂交联的覆盖颜料的水性颜料型喷墨用油墨组合物,可解决上述课题,从而解决了本发明。

以下,对本发明的水性颜料型喷墨用油墨组合物进行说明。

[0009] <颜料>

作为被碱可溶性树脂覆盖的颜料所使用的颜料,通常可列举在喷墨用油墨中所使用的各种无机颜料、有机颜料。

具体而言,作为上述无机颜料,可列举氧化钛、氧化铁红、镨红、镉黄、钴蓝、群青、普鲁士蓝、碳黑、石墨等的有色颜料(也包括白色、黑色等无彩色的着色颜料)及碳酸钙、高岭土、

粘土、硫酸钡、氢氧化铝、滑石等的体质颜料。

作为上述有机颜料,可列举可溶性偶氮颜料、不溶性偶氮颜料、偶氮色淀颜料、缩合偶氮颜料、铜酞菁颜料、缩合多环颜料等。

它们可单独使用,也可2种以上合用。

另外,作为上述颜料,尤其是从可显现鲜明色相的观点出发,具体而言,优选C.I.颜料红5、7、12、57;1、122、146、202、242、282等的红色系颜料;C.I.颜料蓝1、2、15;3、15;4、16、17、60等的蓝色系颜料;C.I.颜料紫19、23等的紫色系颜料;C.I.颜料黄12、13、14、17、74、83、93、128、139、151、154、155、180、185、213等的黄色系颜料;C.I.颜料黑7(碳黑)等的黑色系颜料;C.I.颜料绿7、36等的绿色系颜料;C.I.颜料橙34、71等的橙色系颜料。

[0010] <碱可溶性树脂>

作为覆盖上述颜料的碱可溶性树脂,可使用满足下述(a)~(c)的碱可溶性树脂。

(a) 碱可溶性树脂的酸值为40~300KOHmg/g。

(b) 碱可溶性树脂的酸性基团的50~90%被碱性化合物中和。

(c) 碱可溶性树脂作为其构成单元的单体,在该碱可溶性树脂中含有20~40质量%的(甲基)丙烯酸月桂酯,进一步含有具有芳香环的单体,优选苯乙烯类单体。

作为这样的碱可溶性树脂,例如可利用作为构成单元含有具有羧基的单体,且为了提高与颜料的吸附性而与具有(甲基)丙烯酸月桂酯及芳香环的单体的共聚物,或者使上述单体与根据需要的其他可聚合的单体一同进行反应所得到的共聚物。

[0011] 作为用于使树脂成为碱可溶性的上述具有羧基的单体,例如可列举丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸、(甲基)丙烯酸2-羧乙酯、(甲基)丙烯酸2-羧丙酯、马来酸酐、马来酸单烷基酯、柠康酸、柠康酸酐、柠康酸单烷基酯等。

[0012] 另外,作为用于提高与上述颜料的吸附性的含有疏水性基团的单体,作为具有(甲基)丙烯酸月桂酯及芳香环的单体,可列举苯乙烯、 α -苯乙烯、乙烯基甲苯等的苯乙烯类单体、(甲基)丙烯酸苄酯等。在此,苯乙烯类单体表示以苯乙烯作为基本骨架且还可具有任意取代基的化合物。碱可溶性树脂优选含有30~60质量%的具有芳香环的单体,优选苯乙烯类单体。

从分散稳定性及固化性的方面出发,优选碱可溶性树脂含有20~40质量%的(甲基)丙烯酸月桂酯。且,也可不使用(甲基)丙烯酸硬脂酯,在不破坏使用(甲基)丙烯酸月桂酯带来的效果的范围内,还可在使用(甲基)丙烯酸月桂酯的同时合用(甲基)丙烯酸硬脂酯。

[0013] 另外,作为在性能不降低的范围可根据需要使用的其他的可聚合单体,可列举(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯等的(甲基)丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸羟基乙酯、丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、辛基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、2-羟基(甲基)丙烯酸硬脂酯、十二烷基乙烯醚、乙烯基2-乙基己酯、乙烯基月桂酯、乙烯基硬脂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯等。

[0014] 作为所述碱可溶性树脂的酸值,优选40~300KOHmg/g,更优选70~250KOHmg/g。碱可溶性树脂的酸值低于40KOHmg/g时,有时所得到的被碱可溶性树脂覆盖的颜料的水性分散液的分散稳定性降低,另一方面,当大于300KOHmg/g时,有时由于亲水性过高而贮藏稳定性、耐水性降低。

优选碱可溶性树脂的酸性基团的50~90%被碱性化合物中和。中和小于50%时,有时分散稳定性降低,超过90%时,有时贮藏稳定性、耐水性降低。

作为所述碱可溶性树脂的分子量,优选质均分子量为3,000~100,000,更优选10,000~50,000。碱可溶性树脂的质均分子量小于3,000时,有颜料的分散稳定性、所得到的印刷物的耐摩擦性降低的趋势,另一方面,当超过100,000时,由于粘度增高而不优选。

[0015] 酸值

酸值(AV)为如下理论酸值:基于用于合成碱可溶性树脂的单体组成而算术求得的理论上用于中和碱可溶性树脂1g所需的氢氧化钾的mg数。

[0016] 重均分子量

重均分子量可通过凝胶渗透色谱法(GPC法)测定。作为一个例子,作为GPC装置使用Waters 2690(Waters公司制),作为色谱柱使用PLgel 5 μ m MIXED-D(Polymer Laboratories公司制)来进行色谱分析,可求得聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0017] (碱性化合物)

作为中和碱可溶性树脂的酸性基团的碱性化合物,可列举氢氧化钠、氢氧化钾这样的无机碱性化合物;氨、甲胺、乙胺、单乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺、吗啉、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉这样的有机碱性化合物等。上述碱性化合物可单独使用,或者也可2种以上混合使用。其中,从颜料分散的观点出发,优选单乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺等的烷醇胺。

[0018] (2官能以上的交联剂)

在覆盖颜料的制造中所使用的2官能以上的交联剂用于适度地交联碱可溶性树脂。作为本发明的交联剂,为具有2个以上反应性官能团的交联剂,作为交联剂的分子量,从反应容易性及保存稳定性的观点出发,优选100~2000的范围。

作为反应性官能团,可优选列举选自环氧基、羟基、氮丙啶基中的1种以上。其中,从粘度、耐性(tolerance)的观点出发优选环氧基,更优选2官能的环氧化合物。

作为2官能以上的环氧化合物的具体例,可例示EPOLIGHT 40E、100E、200E、400E、70P、200P、400P、1500NP、1600、80MF(共荣社化学株式会社制)、Denacol EX-201、EX-211、EX-212、EX-313、EX-314、EX-321、EX-411、EX-421、EX-512、EX-521、EX-611、EX-612、EX-614、EX-614B、EX-622(Nagase Chemtex株式会社制)等。

[0019] (覆盖颜料的制造)

就本发明中的覆盖颜料而言,为将酸性基团被碱性化合物中和的碱可溶性树脂与颜料溶解或分散到水性溶剂中,接着将该碱可溶性树脂盐析等从而在成为不溶化的树脂的同时附着于颜料表面。将该附着而成的不溶化的树脂的50~90%的酸性基团中和。从所得到的被碱可溶性树脂覆盖的颜料得到经分散的分散液,在该分散液中添加交联剂后,通过将其加热使覆盖颜料表面的碱可溶性树脂交联使其不溶化,从而制造覆盖颜料。

此时,所得到的经交联的碱可溶性树脂相对于碱可溶性树脂的理论酸值,交联率为10~90%、优选20~80%、进一步优选30~70%、更优选35~50%。交联率小于10%时,有在颜料上的覆盖强度不充分的可能性,超过90%时有抑制颜料的分散稳定性的可能性。

[0020] <水溶性有机溶剂>

本发明的水性颜料型喷墨用油墨组合物中使用的水溶性有机溶剂可与水一起作为水性介质使用。

作为上述水,优选除去了金属离子等的离子交换水以及蒸馏水。

另外,通过含有水溶性有机溶剂,有时可赋予保存稳定性、喷出稳定性、油墨的飞行性等更为优异的喷墨印刷适应性。作为这样的水溶性有机溶剂,例如可列举一元醇类、多元醇类、多元醇的低级烷基醚类、酮类、醚类、酯类、含氮化合物类等。它们可单独使用,也可2种以上合用。

[0021] 作为上述一元醇类的具体例,可列举甲醇、乙醇、n-丙醇、n-丁醇、n-戊醇、n-己醇、n-庚醇、n-辛醇、n-壬醇、n-癸醇或它们的异构体、环戊醇、环己醇等,优选烷基的碳原子数为1~6的醇。

作为上述多元醇类的具体例,可列举乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,2-己二醇、1,6-己二醇、1,2-环己二醇、庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、甘油、季戊四醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、硫二醇等。

作为上述多元醇的低级烷基醚类的具体例,有乙二醇单甲基醚、乙二醇二甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇异丙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇异丁基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚、丙二醇单丁基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二丙二醇单-n-丙基醚、二丙二醇单-n-丁基醚等。

作为上述酮类的具体例,可列举丙酮、甲基乙基酮、甲基丁基酮、甲基异丁基酮、二异丙基酮、环戊酮、环己酮等。

作为上述醚类的具体例,有异丙基醚、n-丁基醚、四氢呋喃、四氢吡喃、1,4-二恶烷等。

作为上述酯类的例子,有碳酸丙烯酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯、乳酸乙酯、丁酸乙酯、二丁基邻苯二甲酸酯、二辛基邻苯二甲酸酯及ε-己内酯、ε-己内酰胺等的环状酯等。

作为上述含氮化合物类的例子,可列举尿素、吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、辛基吡咯烷酮等。

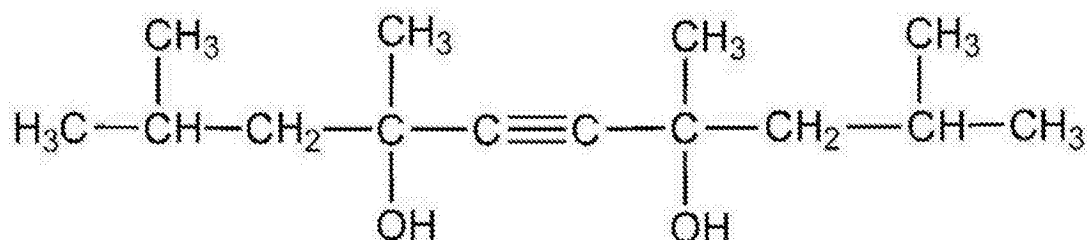
上述水溶性有机溶剂的含量没有特别限定,优选在水性颜料型喷墨用油墨组合物中为20~40质量%。

另外,介质为低吸收性介质(涂布纸等)时,优选使用易于浸透于低吸收性介质的溶剂。

[0022] <表面活性剂>

作为在本发明中使用的表面活性剂,可使用选自式(1)所表示的炔二醇类化合物、在炔二醇类化合物上加成了环氧乙烷所得到的HLB4~14的化合物、硅类表面活性剂及氟类表面活性剂中的至少1种。

式(1)



作为式(1)所表示的炔二醇类化合物的具体例,可列举Air Products公司制的Surfynol 104E、Surfynol 104H、Surfynol 104A、Surfynol 104BC、Surfynol 104DPM、Surfynol 104PA、Surfynol 104PG-50等。

作为在炔二醇类化合物上加成环氧乙烷所得到的HLB4~14的化合物的具体例,可列举Air Products公司制的Surfynol 1420、Surfynol 1440等。

作为硅类表面活性剂及氟类表面活性剂,可使用以往在水性喷墨用油墨组合物中使用的公知的硅类表面活性剂及氟类表面活性剂。

上述表面活性剂的含量优选在水性颜料型喷墨用油墨组合物中为0.1~3.0质量%。表面活性剂的含量小于0.1质量%时,存在墨滴扩张性、印刷物的实地均一性降低的趋势,另一方面,超过3.0质量%时,存在油墨的保存稳定性变差的趋势,故而不优选。

上述HLB表示表面活性剂的领域所利用的分子的亲水性部分与疏水性部分的平衡值(Hydrophile-Lipophile Balance),具有从0到20的值,HLB的数值越大亲水性越高。

在本发明中,使用通过以下的Griffin式所定义的HLB值。

[Griffin式]

$$HLB = 20 \times \text{表面活性剂中的亲水部的式量的总和} / \text{表面活性剂的分子量}$$

[0023] <添加剂>

进而,根据目的还可在本发明的水性颜料型喷墨用油墨组合物中添加公知的树脂乳化液、颜料分散剂、防霉剂、防锈剂、增粘剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、保存性提高剂、消泡剂、pH调节剂等添加剂。

[0024] (树脂乳化液)

作为树脂乳化液,可列举玻璃化温度20℃以下的丙烯酸类树脂乳化液、苯乙烯-丙烯酸类树脂乳化液、聚酯类树脂乳化液、聚氨酯类树脂乳化液、聚乙酸乙烯酯类树脂乳化液、聚氯乙烯类树脂乳化液、聚丁二烯类树脂乳化液、聚乙烯类树脂乳化液等。其中,从所得到的印刷物的外观及各种耐性优异的观点出发,优选苯乙烯-丙烯酸类树脂乳化液。

使用玻璃化温度为20℃以上的树脂乳化液时,由于涂膜的干燥性、在非吸收基材上的密着性降低,故而不优选。

树脂乳化液的含量在水性颜料型喷墨用油墨组合物中,作为固体成分优选为1~10质量%,进一步优选2~5质量%。

由于树脂乳化液的含量作为固体成分小于1质量%时,有所得到的印刷物的外观及各种耐性降低的趋势,另一方面,超过10质量%时,有油墨的喷出变得不稳定的趋势,故而不优选。

[0025] 玻璃化温度

树脂乳化液的玻璃化温度为通过下述的Wood式所求得理论上的玻璃化温度。

Wood式: $1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + W_3/T_{g3} + \dots + W_x/T_{gx}$

(式中, $T_{g1} \sim T_{gx}$ 分别为构成碱可溶性树脂的单体1、2、3...x的均聚物的玻璃化温度, $W_1 \sim W_x$ 分别为单体1、2、3...x的聚合比率, T_g 表示理论玻璃化温度。其中,Wood式中的玻璃化温度为绝对温度)

[0026] [水性颜料型喷墨用油墨组合物的制造方法]

作为使用以上的构成成分来制造水性颜料型喷墨用油墨组合物方法,可列举如下方

法:在颜料、碱性化合物的存在下,将碱可溶性树脂溶解于水中的水性树脂清漆与根据需要的颜料分散剂等混合后,利用各种分散机,例如球磨机、立式球磨机(attritor)、辊磨机、砂磨机、搅拌机磨等将颜料分散后,通过酸析法、再公表W02005/116147号公报所记载的离子交换方法、转相乳化法等,得到使碱可溶性树脂析出到颜料表面的颜料,接着将所得到的碱可溶性树脂析出到颜料表面的颜料用碱性化合物将碱可溶性树脂的酸性基团的50~90%中和,并使用各种分散机(高速搅拌装置等)再分散于水中,接着添加2官能以上的交联剂,于50~80℃加热使其交联,进一步添加剩余的材料来制备水性颜料型喷墨用油墨组合物等。

这样所得到的本发明的水性颜料型喷墨用油墨组合物在制造后的初始粘度为2.0~10.0mPa·s、优选3.0~9.0mPa·s的范围,静态表面张力为25~40mN/m的范围。

[0027] [印刷方法]

接着,关于使用本发明的水性颜料型喷墨用油墨组合物的印刷方法进行说明。

作为本发明的水性颜料型喷墨用油墨组合物的印刷用介质,可使用铜版纸、喷墨专用纸、喷墨光泽纸等的涂布纸等。

且,还可使用普通纸、胶版纸等的未涂布纸。

其次,例如通过将本发明的上述水性颜料型喷墨用油墨组合物收容于墨盒,并将该墨盒安装于单路径方式等的喷墨记录装置,从喷嘴向上述印刷用基材进行喷射,从而能够进行喷墨印刷。

实施例

[0028] 以下列举实施例来进一步详细地说明本发明,但本发明不仅限于这些实施例。且,在没有特别声明的情况下,“%”意味着“质量%”。

[0029] (水性树脂清漆)

<水性树脂清漆A>

将重均分子量23,000、酸值185KOHmg/g的丙烯酸/丙烯酸月桂酯(LA)/苯乙烯=25/30/45的共聚物25质量份溶解于氢氧化钾4.9质量份与水70.1质量份的混合溶液,从而得到固体成分25%的水性树脂清漆A。

[0030] <水性树脂清漆B>

将重均分子量23,000、酸值185KOHmg/g的丙烯酸/丙烯酸月桂酯/苯乙烯共聚物=25/20/55的25质量份溶解于氢氧化钾4.9质量份与水70.1质量份的混合溶液,从而得到固体成分25%的水性树脂清漆B。

[0031] <水性树脂清漆C>

将重均分子量23,000、酸值185KOHmg/g的丙烯酸/丙烯酸月桂酯/苯乙烯共聚物=25/40/35的25质量份溶解于氢氧化钾4.9质量份与水70.1质量份的混合溶液,从而得到固体成分25%的水性树脂清漆C。

[0032] <水性树脂清漆D>

将重均分子量23,000、酸值150KOHmg/g的丙烯酸/丙烯酸月桂酯/苯乙烯=20/30/50的共聚物25质量份溶解于氢氧化钾3.9质量份与水71.1质量份的混合溶液,从而得到固体成分25%的水性树脂清漆D。

[0033] <水性树脂清漆E>

将重均分子量23,000、酸值185KOHmg/g的丙烯酸/丙烯酸硬脂酯(SA)/苯乙烯=25/30/45的共聚物25质量份溶解于氢氧化钾4.9质量份与水70.1质量份的混合溶液,从而得到固体成分25%的水性树脂清漆E。

[0034] <水性树脂清漆F>

将重均分子量23,000、酸值185KOHmg/g的丙烯酸/丙烯酸月桂酯/苯乙烯=25/45/30的共聚物25质量份溶解于氢氧化钾4.9质量份与水70.1质量份的混合溶液,从而得到固体成分25%的水性树脂清漆F。

[0035] <水性树脂清漆G>

将重均分子量23,000、酸值185KOHmg/g的丙烯酸/丙烯酸月桂酯/苯乙烯=25/15/60的共聚物25质量份溶解于氢氧化钾4.9质量份与水70.1质量份的混合溶液,从而得到固体成分25%的水性树脂清漆G。

[0036] <水性树脂清漆H>

将重均分子量23,000、酸值30KOHmg/g的丙烯酸/丙烯酸月桂酯(LA)/苯乙烯=4/30/66的共聚物25质量份溶解于氢氧化钾0.8质量份与水74.2质量份的混合溶液,从而得到固体成分25%的水性树脂清漆H。

[0037] <水性树脂清漆I>

将重均分子量23,000、酸值330KOHmg/g的丙烯酸/丙烯酸月桂酯(LA)/苯乙烯=44.6/30/25.4的共聚物25质量份溶解于氢氧化钾8.7质量份与水66.3质量份的混合溶液,从而得到固体成分25%的水性树脂清漆I。

<水性树脂清漆J>

将重均分子量20,000、酸值185KOHmg/g的丙烯酸/丙烯酸月桂酯(LA)/苯乙烯=25/30/45的共聚物25质量份溶解于氢氧化钾4.9质量份与水70.1质量份的混合溶液,从而得到固体成分25%的水性树脂清漆J。

<水性树脂清漆K>

将重均分子量30,000、酸值185KOHmg/g的丙烯酸/丙烯酸月桂酯(LA)/苯乙烯=25/30/45的共聚物25质量份溶解于氢氧化钾4.9质量份与水70.1质量份的混合溶液,从而得到固体成分25%的水性树脂清漆K。

<水性树脂清漆L>

将重均分子量40,000、酸值185KOHmg/g的丙烯酸/丙烯酸月桂酯(LA)/苯乙烯=25/30/45的共聚物25质量份溶解于氢氧化钾4.9质量份与水70.1质量份的混合溶液,从而得到固体成分25%的水性树脂清漆L。

<水性树脂清漆M>

将重均分子量23,000、酸值185KOHmg/g的丙烯酸/丙烯酸月桂酯(LA)/甲基丙烯酸苄酯=25/30/45的共聚物25质量份溶解于氢氧化钾4.9质量份与水70.1质量份的混合溶液,从而得到固体成分25%的水性树脂清漆M。

[0038] (水性颜料基质油墨)

<水性黑色基质油墨1的制备>Mw23,000,酸值185,LA30%

在上述水性树脂清漆A(固体成分25%)32质量份中加入水48质量份并混合,从而制备颜料分散用树脂清漆。在该清漆中进一步加入碳黑(商品名Printex 90、Degussa公司(现

Orion Engineered Carbons公司,以下相同)制) 20质量份,搅拌混合后通过湿式循环磨机进行混炼,从而制备水性黑色基质油墨1。

[0039] <水性黑色基质油墨2的制备>Mw23,000,酸值185,LA20%

在上述水性树脂清漆B(固体成分25%) 32质量份中加入水48质量份并混合,从而制备颜料分散用树脂清漆。在该清漆中进一步加入碳黑(商品名Printex 90、Degussa公司(现 Orion Engineered Carbons公司、以下相同)制) 20质量份,搅拌混合后通过湿式循环磨机进行混炼,从而制备水性黑色基质油墨2。

[0040] <水性黑色基质油墨3的制备>Mw23,000,酸值185,LA40%

在上述水性树脂清漆C(固体成分25%) 32质量份中加入水48质量份并混合,从而制备颜料分散用树脂清漆。在该清漆中进一步加入碳黑(商品名Printex 90、Degussa公司(现 Orion Engineered Carbons公司、以下相同)制) 20质量份,搅拌混合后通过湿式循环磨机进行混炼,从而制备水性黑色基质油墨3。

[0041] <水性黑色基质油墨4的制备>Mw23,000,酸值150,LA30%

在上述水性树脂清漆D(固体成分25%) 32质量份中加入水48质量份并混合,从而制备颜料分散用树脂清漆。在该清漆中进一步加入碳黑(商品名Printex 90、Degussa公司(现 Orion Engineered Carbons公司、以下相同)制) 20质量份,搅拌混合后通过湿式循环磨机进行混炼,从而制备水性黑色基质油墨4。

[0042] <水性黑色基质油墨5的制备>Mw23,000,酸值185,SA30%

在上述水性树脂清漆E(固体成分25%) 32质量份中加入水48质量份并混合,从而制备颜料分散用树脂清漆。在该清漆中进一步加入碳黑(商品名Printex 90、Degussa公司(现 Orion Engineered Carbons公司、以下相同)制) 20质量份,搅拌混合后通过湿式循环磨机进行混炼,从而制备水性黑色基质油墨5。

[0043] <水性黑色基质油墨6的制备>Mw23,000,酸值185,LA45%

在上述水性树脂清漆F(固体成分25%) 32质量份中加入水48质量份并混合,从而制备颜料分散用树脂清漆。在该清漆中进一步加入碳黑(商品名Printex 90、Degussa公司(现 Orion Engineered Carbons公司、以下相同)制) 20质量份,搅拌混合后通过湿式循环磨机进行混炼,从而制备水性黑色基质油墨6。

[0044] <水性黑色基质油墨7的制备>Mw23,000,酸值185,LA15%

在上述水性树脂清漆G(固体成分25%) 32质量份中加入水48质量份并混合,从而制备颜料分散用树脂清漆。在该清漆中进一步加入碳黑(商品名Printex 90、Degussa公司(现 Orion Engineered Carbons公司、以下相同)制) 20质量份,搅拌混合后通过湿式循环磨机进行混炼,从而制备水性黑色基质油墨7。

[0045] <水性黑色基质油墨8的制备>Mw23,000,酸值30,LA30%

在上述水性树脂清漆H(固体成分25%) 32质量份中加入水48质量份并混合,从而制备颜料分散用树脂清漆。在该清漆中进一步加入碳黑(商品名Printex 90、Degussa公司(现 Orion Engineered Carbons公司、以下相同)制) 20质量份,搅拌混合后通过湿式循环磨机进行混炼,从而制备水性黑色基质油墨8。

[0046] <水性黑色基质油墨9的制备>酸值330,LA30%

在上述水性树脂清漆I(固体成分25%) 32质量份中加入水48质量份并混合,从而制备

颜料分散用树脂清漆。在该清漆中进一步加入碳黑(商品名Printex 90、Degussa公司(现 Orion Engineered Carbons公司、以下相同)制) 20质量份,搅拌混合后通过湿式循环磨机进行混炼,从而制备水性黑色基质油墨9。

〈水性黑色基质油墨10的制备〉Mw20,000,酸值185,LA30%

在上述水性树脂清漆J(固体成分25%) 32质量份中加入水48质量份并混合,从而制备颜料分散用树脂清漆。在该清漆中进一步加入碳黑(商品名Printex 90、Degussa公司(现 Orion Engineered Carbons公司、以下相同)制) 20质量份,搅拌混合后通过湿式循环磨机进行混炼,从而制备水性黑色基质油墨10。

〈水性黑色基质油墨11的制备〉Mw30,000,酸值185,LA30%

在上述水性树脂清漆K(固体成分25%) 32质量份中加入水48质量份并混合,从而制备颜料分散用树脂清漆。在该清漆中进一步加入碳黑(商品名Printex 90、Degussa公司(现 Orion Engineered Carbons公司、以下相同)制) 20质量份,搅拌混合后通过湿式循环磨机进行混炼,从而制备水性黑色基质油墨11。

〈水性黑色基质油墨12的制备〉Mw40,000,酸值185,LA30%

在上述水性树脂清漆L(固体成分25%) 32质量份中加入水48质量份并混合,从而制备颜料分散用树脂清漆。在该清漆中进一步加入碳黑(商品名Printex 90、Degussa公司(现 Orion Engineered Carbons公司、以下相同)制) 20质量份,搅拌混合后通过湿式循环磨机进行混炼,从而制备水性黑色基质油墨12。

〈水性黑色基质油墨13的制备〉Mw23,000,酸值185,LA30%

在上述水性树脂清漆M(固体成分25%) 32质量份中加入水48质量份并混合,从而制备颜料分散用树脂清漆。在该清漆中进一步加入碳黑(商品名Printex 90、Degussa公司(现 Orion Engineered Carbons公司、以下相同)制) 20质量份,搅拌混合后通过湿式循环磨机进行混炼,从而制备水性黑色基质油墨13。

[0047] 〈水性黄色基质油墨的制备〉Mw23,000,酸值185,LA30%

在上述水性树脂清漆A(固体成分25%) 32质量份中加入水48质量份并混合,从而制备颜料分散用树脂清漆。在该清漆中进一步加入黄色颜料(商品名Novoperm Yellow 4G01、Clariant公司制) 20质量份,搅拌混合后通过湿式循环磨机进行混炼,从而制备水性黄色基质油墨。

[0048] 〈水性洋红色基质油墨的制备〉Mw23,000,酸值185,LA30%

在上述水性树脂清漆A(固体成分25%) 32质量份中加入水48质量份并混合,从而制备颜料分散用树脂清漆。在该清漆中进一步加入洋红色颜料(商品名Ink Jet Magenta E5B02、Clariant公司制) 20质量份,搅拌混合后通过湿式循环磨机进行混炼,从而制备水性洋红色基质油墨。

[0049] 〈水性青色基质油墨的制备〉Mw23,000,酸值185,LA30%

在上述水性树脂清漆A(固体成分25%) 32质量份中加入水48质量份并混合,从而制备颜料分散用树脂清漆。在该清漆中进一步加入青色颜料(商品名Heliogen Blue L7101F、BASF公司制) 20质量份,搅拌混合后通过湿式循环磨机进行混炼,从而制备水性青色基质油墨。

[0050] (被碱可溶性树脂覆盖的颜料的制造)

将上述各水性喷墨用的各色基质油墨用水稀释后使颜料浓度成为5%，相对于稀释液添加5%阳离子交换树脂(DOWEX MONOSPHERE (H) 650C、Dow Chemical公司制)并搅拌，进行离子交换直至pH小于4，从而得到各树脂覆盖颜料。其后，将离子交换树脂用滤网过滤后进行抽滤，从而得到含有各树脂覆盖颜料的含水滤饼(固体成分25%)。

[0051] (水性颜料分散液)(树脂:颜料=8:20)

在含有上述各树脂覆盖颜料的含水滤饼中添加中和各树脂覆盖颜料中的碱可溶性树脂酸性基团的45%、55%、65%、75%、95%的氢氧化钠以及添加水使颜料浓度成为12%后，用高压乳化分散装置:Gaulin高压匀浆机(A.P.V.GAULIN INK.制)搅拌，从而得到水性颜料分散液1~22。

[0052] 水性颜料分散液1(水性黑色基质油墨1、Mw23,000、酸值185、LA30%、中和度45%)

水性颜料分散液2(水性黑色基质油墨1、Mw23,000、酸值185、LA30%、中和度55%)

水性颜料分散液3(水性黑色基质油墨1、Mw23,000、酸值185、LA30%、中和度65%)

水性颜料分散液4(水性黑色基质油墨1、Mw23,000、酸值185、LA30%、中和度75%)

水性颜料分散液5(水性黑色基质油墨1、Mw23,000、酸值185、LA30%、中和度95%)

水性颜料分散液6(水性黑色基质油墨2、Mw23,000、酸值185、LA20%、中和度65%)

水性颜料分散液7(水性黑色基质油墨3、Mw23,000、酸值185、LA40%、中和度65%)

水性颜料分散液8(水性黑色基质油墨4、Mw23,000、酸值150、LA30%、中和度65%)

水性颜料分散液9(水性黑色基质油墨5、Mw23,000、酸值185、SA30%、中和度65%)

水性颜料分散液10(水性黑色基质油墨6、Mw23,000、酸值185、LA45%、中和度65%)

水性颜料分散液11(水性黑色基质油墨7、Mw23,000、酸值185、LA15%、中和度65%)

水性颜料分散液12(水性黑色基质油墨8、Mw23,000、酸值30、LA15%、中和度65%)

水性颜料分散液13(水性黑色基质油墨9、Mw23,000、酸值330、LA15%、中和度65%)

水性颜料分散液14(水性黄色油墨、Mw23,000、酸值185、LA30%、中和度65%)

水性颜料分散液15(水性洋红色基质油墨、Mw23,000、酸值185、LA30%、中和度65%)

水性颜料分散液16(水性青色基质油墨、Mw23,000、酸值185、LA30%、中和度65%)

水性颜料分散液17(水性黑色基质油墨10、Mw20,000、酸值185、LA30%、中和度65%)

水性颜料分散液18(水性黑色基质油墨11、Mw30,000、酸值185、LA30%、中和度65%)

水性颜料分散液19(水性黑色基质油墨12、Mw40,000、酸值185、LA30%、中和度65%)

水性颜料分散液20(水性黑色基质油墨13、Mw23,000、酸值185、LA30%、BMA45%、中和度55%)

水性颜料分散液21(水性黑色基质油墨13、Mw23,000、酸值185、LA30%、BMA45%、中和度65%)

水性颜料分散液22(水性黑色基质油墨13、Mw23,000、酸值185、LA30%、BMA45%、中和度75%)

LA:丙烯酸月桂酯

SA:丙烯酸硬脂酯

BMA:丙烯酸苄酯

[0053] (交联粒子水性分散液)

如表1所示，添加水性颜料分散液1~22、2官能以上的交联剂(EPOLIGHT1600、

CHEMITITE DZ-22E、Denacol EX-614) 与水,于60℃加热24小时,从而得到交联粒子水性分散液1~21。

[0054] 表1

		实施例									
交联粒子水性分散液		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
水性颜料分散液	编号	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	(AV)	185	185	185	185	185	185	185	185	185	185
	MW	23000	23000	23000	23000	23000	23000	23000	23000	23000	23000
	中和度(%)	55	55	75	55	55	55	55	55	55	55
	LA, SA含有率(%)	30	30	30	20	40	30	30	30	30	30
水性颜料分散液使用量		75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
交联剂	EPOLIGHT1600	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	0.97	1.2	1.2	1.2	
	Denacol EX-614										1.3
	CHEMITITE DZ-22E										
交联率(%)		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
水		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

		实施例									
交联粒子水性分散液		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
水性颜料分散液	编号	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	(AV)	185	185	185	185	185	185	185	185	185	185
	MW	23000	23000	23000	23000	23000	23000	23000	23000	23000	23000
	中和度(%)	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
	LA, SA含有率(%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
水性颜料分散液使用量		75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
交联剂	EPOLIGHT1600		0.8	0.4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	Denacol EX-614										
	CHEMITITE DZ-22E	4.4									
交联率(%)		40	20	80	40	40	40	40	40	40	40
水		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

		对比例							
交联粒子水性分散液		14	15	16	17	18	19	20	21
水性颜料分散液	编号	1	5	9	10	11	12	13	3
	(AV)	185	185	185	185	185	30	330	185
	中和度(%)	45	95	65	65	65	65	65	65
	LA, SA含有率(%)	30	30	SA30	45	15	30	30	30
	水性颜料分散液使用量	75	75	75	75	75	75	75	75
交联剂	EPOLIGHT1600	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	0.19	2.14	
	Denacol EX-614								
	CHEMITITE DZ-22E								
交联率(%)		40	40	40	40	40	40	40	0
水		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest
合计		100	100	100	100	100	100	100	100

(AV)表示酸值。

rest表示剩余部分。

[0055] (普通纸用水性颜料型喷墨用油墨组合物)

接着,介质为作为未涂布纸的普通纸时,为了成为表2的质量%比例,将上述各水性颜料分散液、树脂乳化液、水溶性有机溶剂、表面活性剂、水搅拌混合,从而得到表2记载的实施例1~19、对比例1~9的水性颜料型喷墨用油墨组合物。

[0056] 表2

		实施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
交联粒子水性分散液	编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	使用量	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
表面活性剂 (Surfynol465)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
水溶性有机溶剂 PG		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
水		剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
保存稳定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
固化性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
光学浓度		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

		实施例									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	
交联粒子水性分散液	编号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
	使用量	55	55	55	55	55	55	55	55	55	
表面活性剂 (Surfynol465)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	
水溶性有机溶剂 PG		30	30	30	30	30	30	30	30	30	
水		剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	
保存稳定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	
固化性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	
光学浓度		○	○	○	○	○	○	○	○	○	

		对比例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
交联粒子水性分散液	编号	14	15	16	17	18	19	20	21	14	
	使用量	55	55	55	55	55	55	55	55	25	
表面活性剂 (Surfynol465)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	
水溶性有机溶剂 PG		30	30	30	30	30	30	30	30	30	
水		剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	
保存稳定性		△	△	△	△	△	△	×	△	○	
固化性		△	×	△	△	△	△	×	△	○	
光学浓度		○	○	○	○	○	○	○	○	×	

[0057] (涂布纸用水性颜料型喷墨用油墨组合物)

接着,为了成为表3的质量%比例,将上述各水性颜料分散液、树脂乳化液、水溶性有机溶剂、表面活性剂、水进行搅拌混合,从而得到表3记载的实施例20~38、对比例10~18的涂布纸用水性颜料型喷墨用油墨组合物。

[0058] 表3

		实施例									
交联粒子水性分散液	编号	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
	含量	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
树脂乳液 (NeoCryl A1091)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
表面活性剂 (Surfynol440)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
水溶性有机溶剂	BDG	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	PG										
水		剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
保存稳定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
固化性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
涂膜干燥性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

		实施例									
交联粒子水性分散液	编号	30	31	32	33	34	35	36	37	38	
	含量	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
树脂乳液 (NeoCryl A1091)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	
表面活性剂 (Surfynol440)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	
水溶性有机溶剂	BDG	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	PG										
水		剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	
保存稳定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	
固化性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	
涂膜干燥性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	

		对比例									
交联粒子水性分散液	编号	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	含量	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
树脂乳液 (NeoCryl A1091)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	
表面活性剂 (Surfynol440)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	
水溶性有机溶剂	BDG	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	PG										20
水		剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	
保存稳定性		△	×	△	△	△	×	×	×	×	○
固化性		△	×	△	△	△	×	×	×	×	○
涂膜干燥性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

[0059] <水性喷墨用油墨组合物的印刷评价>

通过以下的评价方法进行评价,并将其结果示于表2及3。

[0060] (保存稳定性)

将实施例1~38、对比例1~18的水性颜料型喷墨用油墨组合物填充于玻璃瓶,于60℃静置7天后,测定水性颜料型喷墨用油墨组合物的粘度,从而评价保存稳定性。

评价基准

○:从初始粘度的变化率小于10%

△:从初始粘度的变化率为10%以上、小于20%

×:从初始粘度的变化率为20%以上

[0061] (固化性)

称量实施例1~38、对比例1~18的水性颜料型喷墨用油墨组合物2g到直径40mm的培养皿中,评价于23℃/50%/24h静置时的流动性。

评价基准

- :维持充分的流动性,将液体表面用镊子划动也不残留痕迹
- △:流动性变差,但将液体表面用镊子划动时在10秒以内痕迹消失
- ×:流动性变无,将液体表面用镊子划动时痕迹不消失

[0062] (光学浓度)

将实施例1~19、对比例1~9的水性颜料型喷墨用油墨组合物使用0.1mm线棒在C2纸(富士Xerox公司制)上展色,并将展色面的光学浓度使用SpectroEye (X-Rite公司制)测定。

评价基准

- :光学浓度为如下范围(黄色>0.9、洋红色>1.0、青色>1.0、黑色>1.1)
- ×:光学浓度为如下范围(黄色≤0.9、洋红色≤1.0、青色≤1.0、黑色≤1.1)

[0063] (涂膜干燥性)

将实施例20~38、对比例10~18的水性颜料型喷墨用油墨组合物使用0.1mm线棒在OK表层涂布纸(王子制纸公司制)上展色,通过手指触摸来评价油墨不附着于手指为止的时间。

评价基准

- :在小于30秒以内干,不附着于手指
- ×:即使经过30秒以上也不干,附着于手指

[0064] 本发明的水性颜料型喷墨用油墨组合物的保存稳定性优异,进而即使用于普通纸及涂布纸中的任一种固化性也优异,用于普通纸也显示出高的光学浓度,用于涂布纸时涂膜干燥性优异。

相对于此,根据中和度在本发明范围外的对比例1、2、11及12,含有丙烯酸硬脂酯的对比例3及13,全部单体中的丙烯酸月桂酯的含量在本发明范围外的对比例4、5、14及15,酸值在本发明范围外的对比例6、7、16及17,保存稳定性与固化性差。进而,根据交联率为0%的对比例8及17,保存稳定性及固化性差,根据对比例9及18,由于交联粒子水性分散液的使用量少,故而印刷后的光学浓度小。