



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113748024 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 29

(21) 申请号 202080031007.3

(22) 申请日 2020.04.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113748024 A

(43) 申请公布日 2021.12.03

(30) 优先权数据
2019-085858 2019.04.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.10.25

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/017987 2020.04.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/218612 JA 2020.10.29

(73) 专利权人 富士胶片株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 归山敦史

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

专利代理师 周欣

(51) Int.Cl.

B41J 2/01 (2006.01)

G09D 11/30 (2006.01)

G09D 11/54 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1955236 A, 2007.05.02

JP 2006312305 A, 2006.11.16

JP 2017007331 A, 2017.01.12

US 2007129463 A1, 2007.06.07

US 2015368488 A1, 2015.12.24

EP 2397526 A1, 2011.12.21

JP 2012001611 A, 2012.01.05

CN 109071986 A, 2018.12.21

CN 103287142 A, 2013.09.11

JP 2016194007 A, 2016.11.17

CN 105838143 A, 2016.08.10

审查员 韦甜甜

权利要求书1页 说明书24页

(54) 发明名称

喷墨记录用油墨组合物、油墨组及图像记录方法

(57) 摘要

本发明提供一种喷墨记录用油墨组合物,其含有水、颜料及具有羧基的水溶性聚合物,水溶性聚合物满足下述式(1),并且为了在赋予预处理液而成的记录介质上记录油墨图像而使用,所述预处理液含有选自包括酸、阳离子聚合物及多价金属盐的组中的至少1种凝聚剂。 $230\text{mgKOH/g} \leq \Sigma (a \times b) \leq 750\text{mgKOH/g}$ ……(1),其中,a是指水溶性聚合物的酸值,单位为mgKOH/g,b是指水溶性聚合物相对于油墨组合物总量的含量,单位为质量%。

1. 一种喷墨记录用油墨组合物,其含有水、颜料及至少2种具有羧基的水溶性聚合物,所述水溶性聚合物满足下述式(1),
所述水溶性聚合物含有2种以上的从所述颜料游离的游离聚合物,
2种以上的游离聚合物中的含有比例超过50质量%的游离聚合物的酸值为150mgKOH/g~400mgKOH/g,
所述喷墨记录用油墨组合物被用于在赋予了预处理液的记录介质上记录油墨图像,所述预处理液含有选自由酸、阳离子聚合物及多价金属盐组成的组中的至少1种凝聚剂,
$$385\text{mgKOH/g} \leq \Sigma (a \times b) \leq 623\text{mgKOH/g} \quad (1)$$

a是指所述水溶性聚合物的酸值,单位为mgKOH/g,
b是指所述水溶性聚合物相对于油墨组合物总量的含量,单位为质量%。
2. 根据权利要求1所述的喷墨记录用油墨组合物,其中,
所述水溶性聚合物的酸值为90mgKOH/g~400mgKOH/g。
3. 根据权利要求1或2所述的喷墨记录用油墨组合物,其中,
所述水溶性聚合物的重均分子量为1000~25000。
4. 根据权利要求1或2所述的喷墨记录用油墨组合物,其中,
所述水溶性聚合物中,通过Okitsu法计算的溶解度参数为 $21\text{MPa}^{1/2} \sim 23.5\text{MPa}^{1/2}$ 。
5. 根据权利要求1或2所述的喷墨记录用油墨组合物,其中,
不含有非水溶性树脂粒子或者所述非水溶性树脂粒子的含量相对于油墨组合物总量的2.0质量%以下。
6. 根据权利要求1或2所述的喷墨记录用油墨组合物,其中,
所述水溶性聚合物为含有源自疏水性单体的结构单元及源自含羧基的单体的结构单元的共聚物。
7. 一种油墨组,其具备:
预处理液,含有选自由酸、阳离子聚合物及多价金属盐组成的组中的至少1种凝聚剂;
及
权利要求1至6中任一项所述的喷墨记录用油墨组合物。
8. 根据权利要求7所述的油墨组,其中,
所述预处理液的pH为2.0~5.0。
9. 根据权利要求7或8所述的油墨组,其中,
所述至少1种凝聚剂为羧酸。
10. 一种图像记录方法,其具有:
预处理液赋予工序,将含有选自由酸、阳离子聚合物及多价金属盐组成的组中的至少1种凝聚剂的预处理液赋予到记录介质上;及
油墨赋予工序,通过喷墨记录方式在赋予了所述预处理液的记录介质上赋予权利要求1至6中任一项所述的喷墨记录用油墨组合物。

喷墨记录用油墨组合物、油墨组及图像记录方法

技术领域

[0001] 本公开涉及一种喷墨记录用油墨组合物、油墨组及图像记录方法。

背景技术

[0002] 喷墨记录方式为通过从设置于喷墨头的多个喷嘴以液滴方式喷出油墨并且将液滴定影于记录介质来记录图像的方法。近年来,要求获得使用喷墨记录方式确保喷出稳定性的同时更高画质的油墨图像。

[0003] 通常,作为记录油墨图像的方法,已知有直接在记录介质上赋予着色油墨的方法及在记录介质上赋予预处理液并且在赋予预处理液而成的记录介质上赋予着色油墨的方法。前一种系统称为1液体系,后一种系统称为2液体系。

[0004] 例如,作为1液体系中所使用的着色油墨,在日本专利第6424413号公报中公开有一种水性喷墨墨水,其至少含有水、颜料、水溶性有机溶剂及粘合剂树脂,粘合剂树脂为含有具有羧基的结构单元的共聚物并且酸值为5mgKOH/g以上且小于60mgKOH/g。并且,日本特开2016-190996号公报中公开有水性喷墨黄色墨水,其含有水、水溶性溶剂、颜料及粘合剂树脂,粘合剂树脂的酸值为100以下。另一方面,作为2液体系中所使用的着色油墨,国际公开第2016/152580号中公开有一种油墨组合物,其含有粘合剂树脂、表面活性剂、颜料及溶剂,含有玻璃化转变温度为40℃~90℃的树脂乳液作为粘合剂树脂。

发明内容

[0005] 发明要解决的技术课题

[0006] 为了获得高画质的油墨图像,墨滴着落于记录介质上之后,需要抑制邻接的墨滴彼此聚集的现象、即着落干涉。日本专利第6424413号公报及日本特开2016-190996号公报中,着色油墨的表面张力较低且调整了墨滴渗入记录介质的速度,因此考虑抑制着落干涉。但是,由于着色油墨的表面张力较低,存在喷出稳定性不充分的课题。并且,由于墨滴的渗透速度根据记录介质的种类而不同,因此需要按记录介质的种类调整表面张力。另一方面,国际公开第2016/152580号中,将墨滴着落于赋予预处理液而成的记录介质上之后,通过预处理液抑制墨滴的扩散,但是粒状性的方面未达标,需要进一步的高画质化。

[0007] 本公开鉴于这种情况而完成,根据本发明的实施方式,提供一种在赋予预处理液而成的记录介质上记录油墨图像的情况下能够记录喷出稳定性优异且粒状性良好的油墨图像的喷墨记录用油墨组合物、油墨组及图像记录方法。

[0008] 用于解决技术课题的手段

[0009] 本公开包括以下方式。

[0010] <1>一种喷墨记录用油墨组合物,其含有水、颜料及具有羧基的水溶性聚合物,水溶性聚合物满足下述式(1),并且为了在赋予预处理液而成的记录介质上记录油墨图像而使用,所述预处理液含有选自包括酸、阳离子聚合物及多价金属盐的组中的至少1种凝聚剂。

- [0011] $230\text{mgKOH/g} \leq \Sigma (a \times b) \leq 750\text{mgKOH/g} \cdots \cdots (1)$
- [0012] a是指水溶性聚合物的酸值,单位为 mgKOH/g ,b是指水溶性聚合物相对于油墨组合物总量的含量,单位为质量%。
- [0013] <2>根据<1>所述的喷墨记录用油墨组合物,其中,
- [0014] 水溶性聚合物的酸值为 90mgKOH/g 以上。
- [0015] <3>根据<1>或<2>所述的喷墨记录用油墨组合物,其中,
- [0016] 水溶性聚合物的重均分子量为25000以下。
- [0017] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的喷墨记录用油墨组合物,其中,
- [0018] 水溶性聚合物中,通过Okitu法计算的溶解度参数为 $21\text{MPa}^{1/2} \sim 23.5\text{MPa}^{1/2}$ 。
- [0019] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的喷墨记录用油墨组合物,其中,
- [0020] 不含有非水溶性树脂粒子或者非水溶性树脂粒子的含量相对于油墨组合物的总量为2.0质量%以下。
- [0021] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的喷墨记录用油墨组合物,其中,
- [0022] 水溶性聚合物为含有源自疏水性单体的结构单元及源自含羧基的单体的结构单元的共聚物。
- [0023] <7>一种油墨组,其具备:
- [0024] 预处理液,含有选自包括酸、阳离子聚合物及多价金属盐的组中的至少1种凝聚剂;及
- [0025] <1>至<6>中任一项所述的喷墨记录用油墨组合物。
- [0026] <8>根据<7>所述的油墨组,其中,
- [0027] 预处理液的pH为5.0以下。
- [0028] <9>根据<7>或<8>所述的油墨组,其中,
- [0029] 至少1种凝聚剂为羧酸。
- [0030] <10>一种图像记录方法,其包括:
- [0031] 预处理液赋予工序,将含有选自包括酸、阳离子聚合物及多价金属盐的组中的至少1种凝聚剂的预处理液赋予到记录介质上;及
- [0032] 油墨赋予工序,通过喷墨记录方式在赋予预处理液而成的记录介质上赋予<1>至<6>中任一项所述的喷墨记录用油墨组合物。
- [0033] 发明效果
- [0034] 根据本公开,能够提供一种在赋予预处理液而成的记录介质上记录油墨图像的情况下能够记录喷出稳定性优异且粒状性良好的油墨图像的喷墨记录用油墨组合物、油墨组及图像记录方法。

具体实施方式

- [0035] 以下,对本公开的喷墨记录用油墨组合物、油墨组及图像记录方法进行详细说明。
- [0036] 在本说明书中,用“~”表示的数值范围表示将记载于“~”前后的数值分别作为最小值和最大值而包含的范围。
- [0037] 在本说明书中阶段性地记载的数值范围内,任意数值范围内所记载的上限值或下限值可以代替为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。并且,在本说明书中所记

载的数值范围内,任意数值范围内所记载的上限值或下限值可以代替为实施例中所示的值。

[0038] 本说明书中,对于组合物中的各成分的量,当组合物中存在多个相当于各成分的物质时,除非另有说明,则表示组合物中所存在的多个物质的总量。

[0039] 在本说明书中,2个以上的优选的方式的组合为更优选的方式。

[0040] 本说明书中,“工序”之类的术语不仅包含独立的工序,即使在无法与其他工序明确地进行区分的情况下,只要能够实现该工序的预期目的,则也包含于本术语中。

[0041] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”为包括丙烯酸及甲基丙烯酸酯这两者的概念。“水溶性”是指在100g的水中的溶解度(25℃)为10g以上。另一方面,“非水溶性”是指在100g的水中的溶解度(25℃)小于10g。

[0042] [油墨组合物]

[0043] 本公开的油墨组合物含有水、颜料及具有羧基的水溶性聚合物。另外,以下,将从颜料游离的聚合物说明为“游离聚合物”,将从颜料游离并且具有羧基的水溶性聚合物说明为“具有羧基的水溶性游离聚合物”。“从颜料游离的聚合物”包括未完全吸附于颜料中的聚合物及虽吸附于颜料中但是吸附力较弱且容易游离的聚合物。关于从颜料游离的聚合物的具体的定量方法,在后面叙述。本公开的油墨组合物为喷墨记录用油墨组合物,其中,具有羧基的水溶性游离聚合物满足下述式(1),并且为了在赋予预处理液而成的记录介质上记录油墨图像而使用,所述预处理液含有选自包括酸、阳离子聚合物及多价金属盐的组中的至少1种凝聚剂。

[0044] $230\text{mgKOH/g} \leq \Sigma (a \times b) \leq 750\text{mgKOH/g} \cdots \cdots (1)$

[0045] 式(1)中,a是指具有羧基的水溶性游离聚合物的酸值,单位为mgKOH/g。b是指具有羧基的水溶性游离聚合物相对于油墨组合物总量的含量,单位为质量%。当具有羧基的水溶性游离聚合物为1种的情况下, $\Sigma (a \times b)$ 为 $a \times b$ 。当具有羧基的水溶性游离聚合物为2种以上的情况下, $\Sigma (a \times b)$ 为对各个聚合物计算 $a \times b$ 而进行合计的值。例如,具有羧基的水溶性游离聚合物为聚合物1和聚合物2这2种且聚合物1的酸值为 a_1 、聚合物1的含量为 b_1 、聚合物2的酸值为 a_2 、聚合物2的含量为 b_2 时, $\Sigma (a \times b)$ 为 $a_1 \times b_1 + a_2 \times b_2$ 。

[0046] 另外,当聚合物1和聚合物2为混合物且无法分离聚合物1和聚合物2而无法测定各个酸值及含量的情况下,将a试作具有羧基的水溶性游离聚合物的混合物的酸值,将b试作具有羧基的水溶性游离聚合物的混合物相对于油墨组合物总量的含量,由此能够计算 $\Sigma (a \times b)$ 。理由如下。聚合物1的酸值为 a_1 、聚合物1的含量为 b_1 、聚合物2的酸值为 a_2 、聚合物2的含量为 b_2 时,混合物的酸值为 $a_1 \times \{b_1 / (b_1 + b_2)\} + a_2 \times \{b_2 / (b_1 + b_2)\}$,混合物的含量为 $b_1 + b_2$ 。混合物的酸值与混合物的含量的乘积为 $a_1 \times b_1 + a_2 \times b_2$ 。该值与将聚合物1和聚合物2分离并测定各个酸值及含量来计算的值相同。

[0047] 使用喷墨记录方式将本公开的油墨组合物施加于含有选自包括酸、阳离子聚合物及多价金属盐的组中的至少1种凝聚剂的赋予预处理液而成的记录介质上。本公开的油墨组合物以液滴方式从设置于喷墨头的多个喷嘴喷出,着落于记录介质上之后,由油墨组合物组成的液滴(以下,称为“墨滴”)中所包含的溶剂蒸发,形成点来定影。本公开中,由于记录介质上事先赋予有预处理液,因此若墨滴与预处理液接触,则墨滴中所含有的颜料彼此凝集。并且,若墨滴与预处理液接触,则墨滴中所含有的具有羧基的水溶性游离聚合物不溶

化,彼此形成氢键,因此墨滴的粘度上升。尤其,本公开的油墨组合物中,具有羧基的水溶性游离聚合物满足式(1),因此使墨滴的粘度上升的效果提高。因此,当使用本公开的油墨组合物的情况下,认为墨滴不会过度扩散,因此抑制了着落干涉。

[0048] 着落干涉为墨滴着落于记录介质上之后邻接的墨滴彼此聚集的现象。具体而言,在第1墨滴着落之后由于第1墨滴过度扩散而第2墨滴与第1墨滴邻接着落时第2墨滴与第1墨滴接触而聚集的现象。第2墨滴有时因第1墨滴的表面张力吸引到第1墨滴而偏离第2墨滴的着落位置。邻接的墨滴彼此聚集的部位的颜料浓度高于未聚集的部位的颜料浓度。作为油墨图像,会产生浓度不均匀。作为外观,油墨图像为粗糙的印象,通常认为“粒状性”较差。当使用本公开的油墨组合物的情况下,如上述抑制了着落干涉,因此可获得粒状性良好的油墨图像。并且,在本公开的油墨组合物中,具有羧基的水溶性游离聚合物满足式(1),因此在墨滴着落于记录介质上之后,考虑适当地调整颜料的凝聚速度。若颜料的凝聚速度过快,则墨滴定影于记录介质上时,点的中心附近中的颜料浓度在整个点中变高。作为油墨图像,会产生浓度不均匀。即,若颜料的凝聚速度过快,则粒状性变差。当使用本公开的油墨组合物的情况下,如上述适当地调整颜料的凝聚速度,因此认为在颜料相对均匀地配置的状态下形成点。其结果,认为可获得粒状性良好的油墨图像。

[0049] 并且,本公开的油墨组合物中,具有羧基的水溶性游离聚合物满足式(1),因此难以吸附于喷嘴并且喷出稳定性优异。

[0050] 以下,对本公开的油墨组合物中所含有的各成分进行说明。

[0051] (颜料)

[0052] 本公开的油墨组合物含有颜料。颜料能够在油墨组合物中作为使用颜料分散剂分散于水性介质中的颜料分散体而含有。并且,颜料可以为在颜料的表面具有极性基团并且不使用颜料分散剂而能够在水性介质中分散的自分散颜料。

[0053] 颜料的种类并无特别限定,也能够使用通常市售的有机颜料及无机颜料中的任何一种。作为颜料,例如可举出伊藤征司郎编“颜料的事典”(2000年、Asakura Publishing Co., Ltd.发行)、W.Herbst,K.Hunger编“Industrial Organic Pigments”(2019年、Wiley-VCH发行)、日本特开2002-12607号公报、日本特开2002-188025号公报、日本特开2003-26978号公报及日本特开2003-342503号公报中所记载的颜料。

[0054] 颜料的平均粒径优选为10nm~200nm,更优选为10nm~150nm,进一步优选为10nm~110nm。若平均粒径为200nm以下,则颜色再现性变得良好,进而喷出稳定性变得良好。另一方面,若平均粒径为10nm以上,则耐光性变得良好。并且,颜料的粒径分布可以为宽粒径分布及单分散性粒径分布中的任何一种。另外,关于颜料的平均粒径及粒径分布,使用粒径分布测定装置、例如Nikkiso Co.,Ltd.公司制造的产品名“NANOTRACUPA-EX150”并且通过动态光散射法测定体积平均粒径来求出。并且,当颜料被颜料分散剂涂覆的情况下,颜料的平均粒径是指涂覆于颜料分散剂的颜料的平均粒径。

[0055] 从油墨图像的浓度的观点考虑,颜料的含量相对于油墨组合物的总量优选为1质量%~25质量%,更优选为2质量%~20质量%,进一步优选为2质量%~10质量%。

[0056] 在本公开的油墨组合物中,从适当地调整墨滴着落之后的颜料的凝聚速度的观点考虑,优选通过颜料分散剂分散颜料的形态。即,优选在颜料上吸附有颜料分散剂并且颜料中的至少一部分被涂覆。

[0057] 作为颜料分散剂,能够使用通常公知的颜料分散剂,例如可举出具有表面活性剂及亲水性结构及疏水性结构这两者的聚合物。其中,从分散稳定性的观点考虑,颜料分散剂优选为具有亲水性结构及疏水性结构这两者的聚合物。

[0058] 作为表面活性剂,例如可举出高级脂肪酸盐、烷基硫酸盐、烷基酯硫酸盐、烷基磺酸盐、磺基琥珀酸盐、烷基萘磺酸盐、烷基磷酸盐、聚氧化烯烷基醚磷酸盐、聚氧化烯烷基苯基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯二醇、甘油酯、脱水山梨糖醇酯、聚氧乙烯脂肪酸酰胺、氧化胺等表面活性剂。作为具有亲水性结构及疏水性结构这两者的聚合物,例如可举出通过使亲水性单体及疏水性单体共聚而获得的聚合物。聚合物可以为无规共聚物及嵌段共聚物中的任一种。

[0059] 从分散稳定性的观点考虑,亲水性单体优选为含解离性基的单体,优选为具有解离性基及烯属不饱和键的含解离性基的单体。作为含解离性基的单体,例如可举出含羧基的单体、含磺酸基的单体及含磷酸基的单体。

[0060] 作为含羧基的单体的例,具体而言可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸、柠康酸及2-甲基丙烯酰氧基甲基琥珀酸。作为含磺酸基的单体的例,具体而言可举出苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、3-磺基(甲基)丙烯酸丙酯及双-(3-磺基丙基)-衣康酸酯。作为含磷酸基的单体,具体而言可举出乙烯基膦酸、乙烯基磷酸酯、双(丙烯酰氧基乙基)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及二丁基-2-丙烯酰氧基乙基磷酸酯。

[0061] 在含解离性基的单体中,从分散稳定性的观点考虑,优选含羧基的单体,更优选丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0062] 作为除含解离性基的单体以外的亲水性单体的例,可举出羟基(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟基丁酯、羟基(甲基)丙烯酸戊酯、羟基(甲基)丙烯酸己酯等含羟基的(甲基)丙烯酸酯。其中,亲水性单体优选(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯。亲水性单体可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0063] 从分散稳定性的观点考虑,疏水性单体优选为具有芳香族基及烯属不饱和键的含芳香族基的单体或具有脂肪族烃基及烯属不饱和键的含脂肪族烃基的单体。

[0064] 作为含芳香族基的单体,例如可举出苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、2-(甲基)丙烯酸萘酯、9-蒎基(甲基)丙烯酸酯等含芳香族基的(甲基)丙烯酸酯;及苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻甲氧基苯乙烯、间甲氧基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、邻叔丁氧基苯乙烯、间叔丁氧基苯乙烯、对叔丁氧基苯乙烯、邻氯甲基苯乙烯、间氯甲基苯乙烯、对氯甲基苯乙烯等苯乙烯系单体。其中,从聚合物链的亲水性与疏水性的均衡性及油墨组合物的定影性的观点考虑,含芳香族基的单体优选为含芳香族基的(甲基)丙烯酸酯,更优选为选自包括苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苄酯及(甲基)丙烯酸苯酯的组中的至少1种单体,进一步优选为苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸苄酯。

[0065] 作为含脂肪族烃基的单体,例如可举出乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯等烯烃类;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲

基)丙烯酸癸酯、异(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷酯、(甲基)丙烯酸异十二烷酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸异十八烷基酯、二十二基(甲基)丙烯酸酯等直链状或支链状含脂肪族烃基的(甲基)丙烯酸酯;及(甲基)丙烯酸环丙酯、(甲基)丙烯酸环丁酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环庚酯、(甲基)丙烯酸环辛酯、(甲基)丙烯酸环壬酯、(甲基)丙烯酸环癸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、(甲基)丙烯酸金刚烷酯等环状含脂肪族烃基的(甲基)丙烯酸酯。其中,从聚合物链的亲水性及疏水性的均衡性及油墨组合物的定影性的观点考虑,含脂肪族烃基的单体优选为直链状含脂肪族烃基的(甲基)丙烯酸酯,更优选为(甲基)丙烯酸十八烷基酯。疏水性单体可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0066] 颜料分散剂的重均分子量优选为25000以下,更优选为1000~20000,进一步优选为3000~18000,尤其优选为5000~15000。重均分子量为使用凝胶渗透色谱(GPC)测定的值。具体的测定条件如下。

[0067] 重均分子量使用凝胶渗透色谱(GPC)测定。具体而言,作为GPC使用TOSOH CORPORATION制造的产品名“HLC-8020GPC”,作为管柱使用3根TOSOH CORPORATION制造的产品名“TSKgel、SuperMultipore HZ-H”(4.6mmID×15cm),作为洗脱液使用THF(四氢呋喃)。进行测定时,将试样浓度设为0.45质量%,将流速设为0.35ml/min,将样品注入量设为10μl,将测定温度设为40℃,使用IR检测器。作为标准试样使用TOSOH CORPORATION制造的产品名“TSK标准聚苯乙烯”:“F-40”、“F-20”、“F-4”、“F-1”、“A-5000”、“A-2500”、“A-1000”及“正丙苯”这8个样品来制作校准曲线。

[0068] 颜料分散剂的酸值并无特别限定,从分散稳定性的观点考虑,优选为90mgKOH/g以上,更优选为90mgKOH/g~400mgKOH/g。颜料分散剂的酸值为以JIS K0070:1992为标准测定并且换算成1mmol/g=56.1mgKOH/g来计算的值。

[0069] 从作为颜料分散体的保存稳定性的观点考虑,颜料与颜料分散剂的混合质量比(颜料:颜料分散剂)优选为1:0.06~1:1,更优选为1:0.125~1:0.6,进一步优选为1:0.2~1:0.5。能够将水、颜料及颜料分散剂、根据需要的其他成分作为原料,使用通常公知的分散装置并且通过通常公知的分散方法来制造颜料分散体。

[0070] (具有羧基的水溶性游离聚合物)

[0071] 本公开的油墨组合物含有具有羧基的水溶性游离聚合物。具有羧基的水溶性游离聚合物满足下述式(1)。式(1)中,a是指具有羧基的水溶性游离聚合物的酸值,单位为mgKOH/g,b是指具有羧基的水溶性游离聚合物相对于油墨组合物总量的含量,单位为质量%。

[0072] $230\text{mgKOH/g} \leq \Sigma (a \times b) \leq 750\text{mgKOH/g} \cdots \cdots (1)$

[0073] 本公开的油墨组合物例如事先使用水、颜料及颜料分散剂制造颜料分散体并且混合颜料分散体及具有羧基的水溶性聚合物来制造。颜料分散体中存在通过疏水性相互作用吸附于颜料而涂覆有颜料的颜料分散剂及未吸附于颜料而从颜料游离的颜料分散剂。从而,当作为颜料分散剂使用具有羧基的水溶性聚合物的情况下,从颜料游离的颜料分散剂及与颜料分散体混合的具有羧基的水溶性聚合物相当于本公开中的“具有羧基的水溶性游离聚合物”。因此,当作为颜料分散剂使用具有羧基的水溶性聚合物的情况下, $\Sigma (a \times b)$ 根据从颜料游离的颜料分散剂的酸值及含量以及与颜料分散体混合的具有羧基的水溶性聚

合物的酸值及含量来计算。另外,颜料分散剂可以与之后混合的具有羧基的水溶性聚合物相同。并且,之后混合的具有羧基的水溶性聚合物可以为1种,也可以为2种以上。

[0074] 并且,本公开的油墨组合物例如通过混合水、自分散颜料及具有羧基的水溶性聚合物来制造。自分散颜料能够不使用颜料分散剂而在水性介质中分散。因此,与自分散颜料混合的具有羧基的水溶性聚合物未吸附于自分散颜料,在油墨组合物中从自分散颜料游离。与自分散颜料混合的具有羧基的水溶性聚合物相当于本公开中的“具有羧基的水溶性游离聚合物”。因此, $\Sigma(a \times b)$ 根据与自分散颜料混合的具有羧基的水溶性聚合物的酸值及含量来计算。另外,与自分散颜料混合的具有羧基的水溶性聚合物可以为1种,也可以为2种以上。

[0075] 接着,对 $\Sigma(a \times b)$ 的计算方法进行说明。

[0076] 首先,使用离心机、例如Koki Holdings Co.,Ltd.制造的产品名“himac CS150FNX”在重量加速度343,000Xg、30分钟的条件对油墨组合物进行离心处理,回收去除沉淀物之后的上清液。将回收的上清液中所含有的具有羧基的水溶性聚合物视为“具有羧基的水溶性游离聚合物”。在减压下将回收的上清液加热到100℃~150℃,完全去除溶剂之后测定回收的上清液中所含有的具有羧基的水溶性聚合物的量。并且,关于回收的上清液中所含有的具有羧基的水溶性聚合物的酸值,以JIS K0070:1992为标准进行测定并且换算成 $1\text{mmol/g}=56.1\text{mgKOH/g}$ 来计算。并且,根据回收的上清液中所含有的具有羧基的水溶性聚合物的量与油墨组合物的量,计算具有羧基的水溶性聚合物相对于油墨组合物总量的含量。 $\Sigma(a \times b)$ 为所计算的酸值与所计算的含量的乘积。另外,即使回收的上清液中所含有的具有羧基的水溶性聚合物为2种以上,也能够不按种类分离而通过相同的方法计算 $\Sigma(a \times b)$ 。

[0077] 本公开的油墨组合物中,具有羧基的水溶性游离聚合物的 $\Sigma(a \times b)$ 为230mgKOH/g~750mgKOH/g,因此可获得喷出稳定性优异并且粒状性良好的油墨图像。 $\Sigma(a \times b)$ 优选为300mgKOH/g~600mgKOH/g。若 $\Sigma(a \times b)$ 为230mgKOH/g~750mgKOH/g,则具有羧基的水溶性游离聚合物不溶化,使墨滴的粘度上升的效果提高,并且适当地调整颜料的凝聚速度,因此可获得粒状性良好的油墨图像。并且,由于 $\Sigma(a \times b)$ 为750mgKOH/g以下,因此具有羧基的水溶性游离聚合物难以吸附于喷嘴,喷出稳定性优异。

[0078] 具有羧基的水溶性游离聚合物具有羧基即可,结构并无特别限定。但是,为了满足式(1),从每1分子的羧基的含量需要在一定程度上的观点考虑,具有羧基的水溶性游离聚合物优选为含有源自疏水性单体的结构单元及源自含羧基的单体的结构单元的共聚物。

[0079] 作为疏水性单体,例如可举出具有芳香族基及烯属不饱和键的含芳香族基的单体及具有脂肪族烃基及烯属不饱和键的含脂肪族烃基的单体,具体而言可举出上述单体。

[0080] 作为含羧基的单体,具体而言可举出上述单体。其中,含羧基的单体优选丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0081] 从提高喷出稳定性的观点考虑,具有羧基的水溶性游离聚合物的酸值优选为90mgKOH/g以上。并且,当含有2种以上具有羧基的水溶性游离聚合物的情况下,2种类以上的游离聚合物中的含有比例超过50质量%的游离聚合物的酸值优选为100mgKOH/g~500mgKOH/g,更优选为150mgKOH/g~400mgKOH/g,进一步优选为200mgKOH/g~270mgKOH/g。具有羧基的水溶性游离聚合物的酸值为以JIS K0070:1992为标准进行测定并且换算成

1mmol/g=56.1mgKOH/g来计算的值。

[0082] 从提高喷出稳定性的观点考虑,具有羧基的水溶性游离聚合物的重均分子量优选为25000以下,更优选为1000~25000,进一步优选为3000~20000。重均分子量为使用凝胶渗透色谱(GPC)测定的值。具体的测定条件如上述。

[0083] 从提高喷出稳定性的观点考虑,具有羧基的水溶性游离聚合物的通过Okitsu法计算的溶解度参数(SP值)优选为 $21\text{MPa}^{1/2}\sim 23.5\text{MPa}^{1/2}$ 。并且,当具有羧基的水溶性游离聚合物为2种以上的情况下,含有2种以上游离聚合物中的含有比例超过50质量%的游离聚合物的通过Okitsu法计算的SP值优选为 $22\text{MPa}^{1/2}\sim 23.5\text{MPa}^{1/2}$,更优选为 $22\text{MPa}^{1/2}\sim 23\text{MPa}^{1/2}$ 。另外,Okitsu法为使用Journal of the Adhesion Society of Japan Vol.29, No.6(1993) 249~259项中记载的理论式(通过冲津俊直提出的SP值的理论式)的SP值的计算方法。

[0084] (水)

[0085] 本公开的油墨组合物优选含有水。水的含量并无特别限定,相对于油墨组合物的总量优选为10质量%~99质量%,更优选为30质量%~80质量%,进一步优选为50质量%~70质量%。

[0086] (树脂粒子)

[0087] 本公开的油墨组合物也可以含有非水溶性树脂粒子。本公开中,树脂粒子是指重均分子量为3000以上的聚合物且为粒子状。从喷出稳定性的观点考虑,优选本公开的油墨组合物实质上不含非水溶性树脂粒子。即,从喷出稳定性的观点考虑,当本公开的油墨组合物不含非水溶性树脂粒子或者含有非水溶性树脂粒子的情况下,非水溶性树脂粒子的含量相对于油墨组合物的总量优选为2.0质量%以下,更优选为1.0质量%以下。

[0088] 作为树脂粒子,例如可举出丙烯酸树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、烯炔树脂、聚醚、聚酰胺、不饱和聚酯、酚醛树脂、硅酮树脂、氟化乙烯树脂;聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛等乙烯基树脂;醇酸树脂、邻苯二甲酸树脂、三聚氰胺树脂、三聚氰胺甲醛树脂、氨基醇酸树脂及脲醛树脂的粒子。作为丙烯酸树脂,例如可举出具有含阴离子性基团的(甲基)丙烯酸酯及含疏水性基的(甲基)丙烯酸酯作为结构单元的聚合物。

[0089] 当含有树脂粒子的情况下,从喷出稳定性的观点考虑,树脂粒子优选为自分散性树脂的粒子。在此,自分散性树脂是指,当不存在表面活性剂时通过转相乳化法成为分散状态的情况下,通过聚合物本身所具有的官能团(尤其为酸性基或其盐)在水性介质中能够成为分散状态的水不溶性聚合物。

[0090] 本公开中,构成树脂粒子的聚合物的重均分子量为3000以上,优选为5000~50000,更优选为8000~30000。重均分子量为使用凝胶渗透色谱(GPC)测定的值。具体的测定条件如上述。

[0091] (石蜡)

[0092] 本公开的油墨组合物可以含有石蜡。石蜡是指熔点为170℃以下的聚合物。熔点是指使用差示扫描量热计(DSC:Differential scanning calorimetry)、例如差示扫描量热计(产品名“EXSTAR6220”、Hitachi High-Tech Science Corporation制造)的测定中的吸热峰顶的温度。并且,本公开中,石蜡是指重均分子量小于3000的蜡,区别于上述树脂粒子。

[0093] 作为石蜡,例如可举出巴西棕榈蜡、小烛树蜡、米糠蜡等植物系蜡;蜂蜡、羊毛脂等动物系蜡;石蜡、微晶蜡、矿脂等石油系蜡;褐煤蜡、地蜡等矿物系蜡;酯蜡、聚乙烯蜡、氧化

聚乙烯蜡、聚烯烃蜡、硬脂酸酰胺、 α -烯烃/马来酸酐共聚物等合成蜡。

[0094] 从喷出稳定性的观点考虑,石蜡的含量相对于油墨组合物的总量优选为3质量%以下,更优选为2质量%以下。

[0095] 石蜡优选以分散于水的分散液的形态使用。通过成为事先分散石蜡的状态,能够抑制与油墨组合物中所含有的其他成分的凝集,并且能够提高保存稳定性。石蜡的水分散液的浓度并无特别限定,例如为20质量%~60质量%。另外,作为分散石蜡的乳化剂,能够使用公知的乳化剂。

[0096] 石蜡的重均分子量优选为300以上且小于3000,更优选为500~2500。重均分子量为使用凝胶渗透色谱(GPC)测定的值。具体的测定条件如上述。

[0097] (有机溶剂)

[0098] 本公开的油墨组合物优选还含有有机溶剂。通过含有有机溶剂尤其水溶性有机溶剂,防止油墨组合物在喷嘴附近干燥并且能够促进渗透到记录介质。

[0099] 为了防止干燥,优选蒸气压低于水的水溶性有机溶剂。作为适合于防止干燥的水溶性有机溶剂的具体的例,可举出乙二醇、丙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、硫代二甘醇、二硫二甘醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2,6-己三醇、乙炔二醇衍生物、丙三醇、三羟甲基丙烷等多元醇;乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单甲基乙醚、三乙二醇单乙醚、三乙二醇单丁醚、三丙二醇单甲醚、三丙二醇单乙醚等多元醇的低级烷基醚;2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N-乙基吗啉等杂环类;环丁砜、二甲基亚砜、3-环丁烯砜等含硫化合物;二丙酮醇、二乙醇胺等多官能化合物、尿素及脲衍生物。其中,水溶性有机溶剂优选多元醇,更优选丙三醇或丙二醇。这些水溶性有机溶剂的含量相对于油墨组合物的总量优选为10质量%~50质量%。

[0100] 并且,作为适合于促进渗透的水溶性有机溶剂的具体的例,可举出乙醇、异丙醇、丁醇、二乙二醇单丁醚、三乙二醇单丁醚、三丙二醇单甲醚、三丙二醇单乙醚及1,2-己二醇。这些水溶性有机溶剂的含量相对于油墨组合物的总量优选为5质量%~30质量%。

[0101] 并且,能够以调整粘度为目的含有水溶性有机溶剂。作为适合于调整粘度的水溶性有机溶剂的具体的例,可举出醇(例如,甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、环己醇、苄醇);多元醇(例如,乙二醇、二乙二醇、三甘醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、丁二醇、己二醇、戊二醇、丙三醇、己三醇、硫代二甘醇);甘醇衍生物(例如,乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单丁醚、二丙二醇单甲醚、三丙二醇单甲醚、三丙二醇单乙醚、三乙二醇单甲醚、乙二醇二乙酸酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、乙二醇单苯醚);胺(例如,乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、吗啉、N-乙基吗啉、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、聚乙烯亚胺、四甲基丙二胺)及其他极性溶剂(例如,甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、环丁砜、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、2-噁唑烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、乙腈、丙酮)。这些水溶性有机溶剂的含量相对于油墨组合物的总量优选为10质量%~50质量%。另外,水溶性有机溶剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0102] (表面活性剂)

[0103] 本公开中的油墨组合物优选含有表面活性剂。作为表面活性剂,例如可举出非离

子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂及甜菜碱表面活性剂。从凝聚速度的观点考虑,表面活性剂优选为阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂。

[0104] (添加剂)

[0105] 本公开的油墨组合物还可以含有除上述成分以外的添加剂。作为添加剂,例如可举出防褪色剂、乳化稳定剂、渗透促进剂、紫外线吸收剂、防腐剂、防霉剂、pH调节剂、消泡剂、粘度调节剂、分散稳定剂、防锈剂、螯合剂等公知的添加剂。

[0106] 作为pH调节剂,能够使用中和剂(有机碱或无机碱)。从提高油墨组合物的保存稳定性的观点考虑,pH调节剂优选以油墨组合物的pH成为6~10的方式添加,更优选以pH成为7~10的方式添加。

[0107] 油墨组合物的表面张力并无特别限定,例如优选为25mN/m以上,更优选为25mN/m~60mN/m,进一步优选为25mN/m~45mN/m。油墨组合物的表面张力例如能够根据油墨组合物中所含有的表面活性剂的种类及含量来调整。另外,油墨组合物的表面张力使用表面张力计、例如Kyowa Interface Science Co.,Ltd制造的产品名“全自动表面张力计CBVP-Z”并且通过板法在25℃的条件下进行测定。

[0108] 从通过喷墨记录方式喷出时的喷出稳定性及凝聚速度的观点考虑,油墨组合物的粘度优选为1mPa·s~30mPa·s,更优选为1mPa·s~20mPa·s,进一步优选为2mPa·s~15mPa·s,尤其优选为2mPa·s~10mPa·s。另外,油墨组合物的粘度使用旋转式粘度计、例如TOKI SANGYO CO.,LTD.制造的产品名“VISCOMETER TV-22”在25℃的条件下进行测定。

[0109] [预处理液]

[0110] 预处理液在油墨组合物通过喷墨记录方式喷出之前事先涂布于记录介质上。油墨组合物喷出到涂布有预处理液的记录介质上,并且在记录介质上与预处理液接触。

[0111] 本公开的预处理液含有选自包括酸、阳离子聚合物及多价金属盐的组中的至少1种凝聚剂。本公开的油墨组合物中,当颜料通过颜料分散剂涂覆的情况下,因颜料分散剂彼此的静电排斥,颜料彼此不会凝集而在油墨组合物中分散。并且,当自分散颜料的情况下,因自分散颜料彼此的静电排斥而在油墨组合物中分散。在本公开中,预处理液含有选自包括酸、阳离子聚合物及多价金属盐的组中的至少1种凝聚剂,因此若油墨组合物与预处理液接触,则颜料分散剂或自分散颜料的电荷损失而促进颜料彼此的凝集。并且,若油墨组合物与预处理液接触,则具有羧基的水溶性游离聚合物不溶化。

[0112] (酸)

[0113] 作为酸,例如可举出羧酸、硫酸、盐酸、硝酸及磷酸。其中,酸优选羧酸。由于羧酸为弱酸,因此即使在预处理液中大量含有,预处理液的pH也不会降低太多。由于抑制了pH的下降,因此处理预处理液时所使用的部件能够通过预处理液来抑制腐蚀。预处理液中大量含有羧酸,能够提高油墨组合物中的颜料彼此的凝集效果。

[0114] 从提高凝集效果的观点考虑,羧酸优选在1分子中含有2个以上的羧基的化合物。在1分子中含有2个以上的羧基之化合物优选酒石酸、邻苯二甲酸、4-甲基邻苯二甲酸、DL-苹果酸、琥珀酸、柠檬酸、庚二酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、二甲基丙二酸或马来酸,更优选DL-苹果酸、丙二酸、琥珀酸、柠檬酸、戊二酸、二甲基丙二酸或马来酸。酸可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0115] 并且,作为羧酸,也优选由下述通式(I)表示的化合物。由通式(I)表示的化合物的

凝集效果更高且更抑制墨滴着落之后的颜料的移动。

[0116] $C_nH_{2n+2-m}(COOH)_m$ ……通式(I)

[0117] (通式(I)中,n表示2以上的整数,m表示3以上的整数。)

[0118] 通式(I)中,n优选为3~5的整数。m优选为3~5的整数。

[0119] 作为由通式(I)表示的化合物的具体例,可举出1,2,3-丙烷三羧酸、1,3,5-戊烷三羧酸及1,2,3,4-丁烷四羧酸。

[0120] 本公开的预处理液优选还含有羧酸的盐。若在预处理液中含有羧酸的盐,则不会损害羧酸所具有的凝集功能,并且能够使预处理液的pH上升一定程度。其结果,可获得高画质的油墨图像并且能够通过预处理液抑制部件腐蚀。

[0121] 羧酸的盐例如能够用碱性化合物中和羧酸的一部分来获得。作为碱性化合物,只要能够中和,则并不特别限定,例如可举出碱金属的氢氧化物及碱土类金属的氢氧化物。其中,从溶解性的观点考虑,碱性化合物优选为碱金属的氢氧化物。即,通过用碱金属的氢氧化物中和羧酸的一部分来获得的羧酸的盐为羧酸的碱金属盐。

[0122] 作为碱金属的氢氧化物及碱土类金属的氢氧化物,例如可举出氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化镁及氢氧化钙。其中,从溶解性的观点考虑,碱性化合物优选氢氧化钠或氢氧化钾。

[0123] 本公开的预处理液也可以含有除羧酸以外的酸及其盐。本公开的预处理液优选作为除羧酸以外的酸及其盐还含有磷酸及磷酸的盐。当在记录介质中含有碳酸钙的情况下,若在预处理液中含有磷酸,则通过碳酸钙与预处理液中的磷酸进行反应,能够抑制碳酸钙中的钙不溶化而在记录介质上析出。

[0124] 作为磷酸,例如可举出正磷酸(以下,也简称为“磷酸”)、亚磷酸、次亚磷酸、吡咯啉酸、偏磷酸及聚磷酸。

[0125] (阳离子聚合物)

[0126] 作为阳离子聚合物,例如可举出阳离子性聚氨酯树脂、阳离子性丙烯酸树脂、阳离子性乙烯基树脂、阳离子性烯炔树脂、阳离子性多胺及阳离子性烯丙基胺树脂。

[0127] (多价金属盐)

[0128] 多价金属盐由2价以上的多价金属离子及阴离子构成。作为多价金属离子,例如可举出 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 及 Cr^{3+} 。并且,作为阴离子,例如可举出 Cl^- 、 I^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 、 ClO_3^- 、 NO_3^- 。

[0129] (水)

[0130] 本公开的预处理液优选含有水。水的含量并无特别限定,相对于预处理液的总量优选为10质量%~99质量%,更优选为50质量%~90质量%,进一步优选为60质量%~80质量%。

[0131] (有机溶剂)

[0132] 本公开的预处理液优选含有有机溶剂。作为有机溶剂,优选为在20℃下100g的水中溶解5g以上的有机溶剂(以下,也称为“水溶性有机溶剂”)。作为水溶性有机溶剂,能够使用与油墨组合物中所含有的水溶性有机溶剂相同的溶剂。其中,从抑制记录介质的卷曲并且降低预处理液的表面张力来提高涂布性的观点考虑,有机溶剂优选为聚亚烷基二醇或其衍生物,更优选为选自包括二乙二醇单烷基醚、三甘醇单烷基醚、二丙二醇、三丙二醇单

烷基醚、聚氧丙烯甘油醚、聚氧乙烯聚氧丙烯二醇的组中的至少1种。

[0133] 有机溶剂的含量并无特别限定,从抑制记录介质的卷曲并且降低预处理液的表面张力来提高涂布性的观点考虑,相对于预处理液的总量优选为0.5质量%~30质量%,更优选为0.5质量%~10质量%。

[0134] (水溶性聚合物)

[0135] 本公开的预处理液优选含有水溶性聚合物。水溶性聚合物的重均分子量优选为5000以上。通过水溶性聚合物的重均分子量为5000以上,能够抑制水溶性聚合物过多地渗透到记录介质内部。并且,通过水溶性聚合物的重均分子量为5000以上,能够一定程度抑制墨滴定影的速度,并且能够将墨滴扩大至目标大小。由此,能够获得粒状性良好的高画质的油墨图像。

[0136] 从抑制渗透到记录介质的观点考虑,水溶性聚合物的重均分子量更优选为7500以上,进一步优选为10000以上。并且,从通过涂布法将预处理液赋予到记录介质时的涂布性、通过喷墨记录方式喷出预处理液时的喷出性及预处理液中的溶解性的观点考虑,水溶性聚合物的重均分子量优选为40000以下,更优选为30000以下。重均分子量为使用凝胶渗透色谱(GPC)测定的值。具体的测定条件如上述。

[0137] 水溶性聚合物的含量并无特别限定,相对于预处理液的总量优选为0.1质量%~9质量%,更优选为0.5质量%~9质量%。若水溶性聚合物的含量为0.1质量%以上,则能够适当地扩散墨滴的大小。若水溶性聚合物的含量为9质量%以下,则适当地保持预处理液的粘度。并且,若水溶性聚合物的含量为9质量%以下,则能够避免与预处理液中所含有的酸的盐的凝析或基于盐析的水溶性聚合物的析出、水溶性聚合物与其他成分的分分离等。即,保存稳定性良好。

[0138] 水溶性聚合物可以具有离子性基,也可以不具有离子性基。作为不具有离子性基的水溶性聚合物,例如可举出聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、聚乙二醇与聚丙二醇的嵌段共聚物、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚甲基乙烯基醚及聚异丙基丙烯酰胺。

[0139] 当使用具有离子性基的水溶性聚合物的情况下,作为离子性基,优选阴离子性基团,例如可举出羧基、磺酸基及磷酸基。

[0140] (表面活性剂)

[0141] 本公开的预处理液可以含有表面活性剂。表面活性剂能够用作表面张力调节剂,优选为非离子表面活性剂。

[0142] 作为非离子表面活性剂,例如可举出聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基烯丙基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、甘油脂肪酸酯及氧乙烯氧丙烯嵌段共聚物。

[0143] (消泡剂)

[0144] 本公开的预处理液可以含有消泡剂。消泡剂的种类并无特别限定,例如能够使用硅酮系消泡剂。作为硅酮系消泡剂,例如可举出BYK制造的产品名“BYK-038”。

[0145] (添加剂)

[0146] 本公开的预处理液能够含有除上述成分以外的添加剂。作为能够在预处理液中含有的添加剂,可举出与能够在油墨组合物中含有的添加剂相同的添加剂。

[0147] 预处理液的表面张力并无特别限定,例如优选为25mN/m以上,更优选为25mN/m~

60mN/m,进一步优选为25mN/m~45mN/m。预处理液的表面张力例如能够根据预处理液中所含有的表面活性剂的种类及含量来调整。另外,预处理液的表面张力使用表面张力计、例如Kyowa Interface Science Co.,Ltd制造的产品名“全自动表面张力计CBVP-Z”并且通过板法在25℃的条件下进行测定。

[0148] 从油墨组合物的凝聚速度的观点考虑,预处理液的pH(25℃±1℃)优选为5.0以下,更优选为4.5以下,进一步优选为4.0以下。并且,从通过预处理液抑制部件腐蚀的观点考虑,预处理液的pH(25℃±1℃)优选为2.0以上,更优选为3.0以上。另外,预处理液的pH使用pH计、例如DKK-TOA CORPORATION制造的产品名“HM-31”在25℃的条件下进行测定。

[0149] 从油墨组合物的凝聚速度的观点考虑,预处理液的粘度优选为1mPa·s~30mPa·s,更优选为1mPa·s~20mPa·s,进一步优选为2mPa·s~15mPa·s,尤其优选为2mPa·s~10mPa·s。另外,预处理液的粘度使用旋转式粘度计、例如TOKI SANGYO CO.,LTD.制造的产品名“VISCOMETER TV-22”在25℃的条件下进行测定。

[0150] <油墨组>

[0151] 本公开的油墨组具备预处理液及油墨组合物。另外,作为预处理液及油墨组合物,能够使用上述组合物。

[0152] 本公开的油墨组只要含有上述油墨组合物及上述预处理液,则具体的构成并无特别限定。作为本公开的油墨组的优选的构成,可举出由上述油墨组合物的蓝色色油墨、上述油墨组合物的品红色油墨、上述油墨组合物的黄色油墨及与上述预处理液的组合而成的构成(3色构成)以及由上述油墨组合物的黑色油墨、上述油墨组合物的蓝色色油墨、上述油墨组合物的品红色油墨、上述油墨组合物的黄色油墨及与上述预处理液的组合而成的构成(4色构成)。但是,本公开的油墨组根据需要可以为由1种或2种油墨组合物及预处理液而成的1色构成或2色构成的油墨组。

[0153] 并且,本公开的油墨组除了上述油墨组合物以外,根据需要可以具有选自包括照明蓝色色油墨、照明品红色油墨及照明黄色油墨的组中的至少1种其他油墨组合物。并且,也可以具有选自包括橙色油墨、绿色油墨及紫色油墨的组中的至少1种其他油墨组合物。作为其他油墨组合物,能够使用公知的油墨组合物。并且,本公开的油墨组根据需要可以具备2种以上的预处理液。

[0154] <图像记录方法>

[0155] 本公开的图像记录方法具有将上述预处理液赋予到记录介质的预处理液赋予工序及通过喷墨记录方式在上述赋予预处理液而成的记录介质上赋予上述油墨组合物的油墨赋予工序。

[0156] (预处理液赋予工序)

[0157] 预处理液赋予工序为将预处理液赋予到记录介质的工序。预处理液的赋予能够适用涂布法、浸渍法、喷墨记录方式等公知的方法来进行。涂布法例如使用棒式涂布机、挤出涂布机、气刀涂布机、刮刀涂布机、棒式涂布机、刮刀式涂布机、挤压涂布机或反转辊式涂布机来进行。针对喷墨记录方式的详细内容在后面叙述。

[0158] 预处理液的赋予量优选为1.0g/m²~3.0g/m²,更优选为1.5g/m²~2.5g/m²。

[0159] 预处理液赋予工序设置于使用油墨组合物的油墨赋予工序之前。在本公开的图像记录方法中,在预处理液赋予工序之后在油墨赋予工序之前优选还具有干燥记录介质上的

预处理液的工序。由此,能够更抑制墨滴的扩散,并且能够记录粒状性良好的油墨图像。

[0160] 作为干燥方法,例如可举出使用发热器等公知的加热机构、干燥器等利用吹送的送风装置及组合这些而成的装置的方法。具体而言,作为干燥方法,可举出从与赋予记录介质的预处理液的表面相反的一侧的表面通过发热器等施加热量的方法及对赋予记录介质的预处理液的表面送入暖风或热风的方法。干燥时间例如为0.1~3秒钟。

[0161] (油墨赋予工序)

[0162] 油墨赋予工序为通过喷墨记录方式在赋予预处理液而成的记录介质上赋予油墨组合物的工序。

[0163] 喷墨记录方式通常能够使用公知的方式,例如可举出利用静电诱导力喷出油墨组合物的电荷控制方式、利用压电元件的振动压力的按需喷墨方式(压力脉冲方式)、将电信号转换成声束照射到油墨组合物并且利用放射压力喷出油墨组合物的声学喷墨方式及利用加热油墨组合物形成气泡而产生的压力的热喷墨方式。

[0164] 通常,基于喷墨记录装置的图像记录方式具有使用短的串行头进行图像记录的穿梭扫描方式(也称为“串行头方式”)及使用与记录介质的宽度方向的整个区域对应而排列记录元件的线性喷头进行图像记录的单次经过方式(也称为“线性喷头方式”)。在穿梭扫描方式中,一边使串行头沿记录介质的宽度方向扫描一边进行图像记录。相比之下,在单次经过方式中,能够通过沿与记录元件的排列方向正交的方向扫描记录介质,在记录介质的整个表面进行图像记录。因此,在单次经过方式中,与穿梭扫描方式不同,不需要扫描串行头的滑架等运载体系。并且,在单次经过方式中,不需要滑架的移动与记录介质的复杂的扫描控制,仅移动记录介质,因此与穿梭扫描方式相比,能够提高记录速度。

[0165] 油墨赋予工序在预处理液赋予工序之后优选在10秒钟以内开始,更优选在0.1秒钟以上且10秒钟以内开始。由此,能够高速记录图像。在本公开的图像记录方法中,当高速记录图像的情况下,也能够抑制着落干涉并且记录高画质的油墨图像。另外,“预处理液赋予工序之后在10秒钟以内开始”是指,结束赋予预处理液之后到最初的墨滴着落于记录介质上为止的时间为10秒钟以内。并且,当具有干燥记录介质上的预处理液的工序的情况下,是指干燥处理结束之后到最初的墨滴着落于记录介质上为止的时间为10秒钟以内。当通过喷墨记录方式赋予预处理液的情况下,是指由预处理液组成的液滴着落于记录介质上之后到最初的墨滴着落于记录介质上为止的时间为10秒钟以内。

[0166] 从获得粒状性良好的油墨图像的观点考虑,从喷墨头喷出的油墨组合物的喷射量优选为1.5皮升(pL)~3.0pL,更优选为1.5pL~2.5pL。另外,喷射量是指通过喷墨记录方式从1个喷嘴喷出1次的油墨的体积。

[0167] 油墨组合物的赋予量优选为 $2.3/\text{m}^2\sim 16.0\text{g}/\text{m}^2$,更优选为 $3.0\text{g}/\text{m}^2\sim 13.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0168] 油墨组合物的喷出的分辨率优选为200dpi(dot per inch)以上 \times 200dpi以上,更优选为400dpi以上 \times 400dpi以上且1200dpi以下 \times 1200dpi以下。另外,“dpi”是指每25.4mm的点数。

[0169] 在本公开的图像记录方法中,在油墨赋予工序之后优选还具有干燥记录介质上的油墨组合物的工序。由此,能够抑制墨滴的扩散,并且能够记录粒状性良好的油墨图像。

[0170] 作为干燥方法,例如可举出使用发热器等公知的加热机构、干燥器等利用吹送的送风装置及组合这些而成的装置的方法。具体而言,可举出从与赋予记录介质的预处理液

的表面相反的一侧的表面通过发热器等施加热量的方法及对赋予记录介质的预处理液的面送入暖风或热风的方法。干燥时间例如为0.1~7秒钟。

[0171] (记录介质)

[0172] 在本公开的图像记录方法中,在记录介质上记录油墨图像。

[0173] 记录介质的种类并无特别限定,能够使用通常的胶版印刷等中所使用的将纤维素作为主体的通常印刷纸。

[0174] 作为记录介质,优选所谓的涂布纸。涂布纸为在以成为支撑体的纤维素作为主体的未进行通常表面处理的优质纸、中性纸等的表面设置含有无机颜料等的涂层(也称为涂布层。)的纸。作为涂布纸,优选铜版纸、涂布纸、轻量涂布纸或微涂布纸。

[0175] 涂层中所含有的无机颜料并无特别限定,优选为选自包括二氧化硅、高岭土、粘土、烧制粘土、氧化锌、氧化锡、硫酸镁、氧化铝、氢氧化铝、假勃姆石、碳酸钙、缎光白、硅酸铝、蒙脱石、沸石、硅酸镁、碳酸镁、氧化镁及珩藻土的组中的至少1种,更优选为碳酸钙、二氧化硅及高岭土。

[0176] 作为记录介质,能够使用通常市售的记录介质,例如可举出Oji Paper Co.,Ltd.制造的“OK Prince High-quality”、NIPPON PAPER INDUSTRIES CO.,LTD.制造的“Syrao”、NIPPON PAPER INDUSTRIES CO.,LTD.制造的[New NPI High-quality”等优质纸(A);Oji Paper Co.,Ltd.制造的“OK Ever light coat”、NIPPON PAPER INDUSTRIES CO.,LTD.制造的“Aurora S”等微涂布纸;Oji Paper Co.,Ltd.制造的“OK Coat L”、NIPPON PAPER INDUSTRIES CO.,LTD.制造的“Aurora L”等轻量涂布纸(A3);Oji Paper Co.,Ltd.制造的“OK TOP COAT PLUS”、NIPPON PAPER INDUSTRIES CO.,LTD.制造的“Aurora Coat”等涂布纸(A2、B2);及Oji Paper Co.,Ltd.制造的“OK Kanato+”、Oji Paper Co.,Ltd.制造的“UF Coat”、Mitsubishi Paper Mills Limited制造的“Tokubishi Art”等铜版纸(A1)。并且,作为记录介质也能够使用喷墨记录用各种照片专用纸。

[0177] 其中,从获得粒状性良好的油墨图像的观点考虑,记录介质优选为水的吸收系数 K_a 为 $0.05\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{ms}^{1/2} \sim 0.5\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{ms}^{1/2}$ 的记录介质,更优选为 $0.1\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{ms}^{1/2} \sim 0.4\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{ms}^{1/2}$ 的记录介质,进一步优选为 $0.2\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{ms}^{1/2} \sim 0.3\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{ms}^{1/2}$ 的记录介质。

[0178] 水的吸收系数 K_a 的含义与记载于JAPAN TAPPI纸浆实验方法No51:2000(发行:纸浆技术协会)的含义相同。具体而言,吸收系数 K_a 为使用KUMAGAI RIKI KOGYO Co.,Ltd.制造的产品名“自动扫描吸液计KM500Win”从接触时间100ms与接触时间900ms的水的转移量之差计算。

[0179] 本公开中,优选预处理液的赋予量及油墨组合物的赋予量根据记录介质的种类来调节。

[0180] 实施例

[0181] 以下,根据实施例对本公开进行进一步具体说明,但只要不脱离本公开的宗旨,则并不限定于以下实施例。另外,“份”为质量基准。

[0182] 颜料分散剂的游离率能够通过离心机(产品名“himac CS150FNX”、Koki Holdings Co.,Ltd.制造)中作为转子使用S140AT并且在重量加速度 $343,000\text{Xg}$ 、30分钟的条件下进行离心处理来进行计算。具体而言,首先在上述条件下对颜料分散液进行离心处理,去除了沉淀物。之后,回收上清液,测定了所回收的上清液中所含有的颜料分散剂的量。

将所回收的上清液中所含有的颜料分散剂的量与装入的颜料分散剂的量之比例作为游离率。

[0183] 重均分子量使用凝胶渗透色谱(GPC)进行了测定。具体而言,作为GPC使用了TOSOH CORPORATION制造的产品名“HLC-8020GPC”,作为管柱使用了3根TOSOH CORPORATION制造的产品名“TSKgel、SuperMultipore HZ-H”(4.6mmID×15cm),作为洗脱液使用了THF(四氢呋喃)。进行测定时,将试样浓度设为0.45质量%,将流速设为0.35ml/min,将样品注入量设为10 μ l,将测定温度设为40℃,使用IR检测器。作为标准试样使用TOSOH CORPORATION制造的产品名“TSK标准聚苯乙烯”：“F-40”、“F-20”、“F-4”、“F-1”、“A-5000”、“A-2500”、“A-1000”及“正丙苯”这8个样品来制作了校准曲线。

[0184] <实施例1>

[0185] [预处理液的制备]

[0186] 以成为下述含量的方式混合了各成分。预处理液的pH为4。

[0187] • 丙二酸 ……10.9质量%

[0188] • 柠檬酸 ……13.4质量%

[0189] • 聚乙二醇(产品名“聚乙二醇6000”、FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造、重均分子量:7300~9300) ……1质量%

[0190] • 二乙二醇单丁醚 ……1质量%

[0191] • 氢氧化钾 ……7.3质量%

[0192] • 消泡剂(产品名“BYK-038”、BYK公司制造) ……0.01质量%

[0193] • 离子交换水……将预处理液的总量设为100质量%时的剩余部分(质量%)

[0194] [油墨组合物的制备]

[0195] 混合青色颜料的颜料·蓝15:3(产品名“酞菁蓝A220”、Dainichiseika Color& Chemicals Mfg.Co.,Ltd.制造)5份、颜料分散剂1.5份、甲基乙基酮42份、1摩尔/升的氢氧化钠水溶液5.5份、离子交换水87.2份,通过珠磨机使用直径0.1mm的氧化锆珠分散了3小时。作为颜料分散剂,使用了源自甲基丙烯酸的结构单元与源自甲基丙烯酸苄酯的结构单元的质量比为20:80并且酸值为130mgKOH/g、重均分子量为25000的水溶性无规聚合物。

[0196] 在减压下、55℃下对所获得的分散物去除甲基乙基酮,进而去除了一部分的水。接着,使用高速离心冷却机7550(Hoda Manufacturing Co.,Ltd.制造),使用50mL离心管,以8000rpm(revolutions per minute)进行30分钟离心处理,回收了除沉淀物以外的上清液。之后,从吸光度谱求出颜料浓度,获得颜料浓度为20质量%的青色颜料分散液A1。所获得的青色颜料分散液A1的平均粒径为85nm。并且,青色颜料分散液A1中的颜料分散剂的游离率为50%。相对于青色颜料的颜料分散剂的质量比率为30质量%,因此相对于青色颜料的游离的颜料分散剂的质量比率为15质量%。

[0197] 接着,以成为下述含量的方式混合了各成分。包装于塑料制的一次性注射器,通过孔径为5 μ m的PVDF(聚偏二氟乙烯)制的过滤器(产品名“Millex-SV”、直径25mm、Millipore公司制造)进行过滤,制备了颜料浓度为20质量%的油墨组合物。

[0198] • 青色颜料分散液A1(颜料浓度:20质量%) ……2.5质量%(颜料成分)

[0199] • 具有羧基的水溶性聚合物(固体成分浓度:27质量%) ……1.5质量%(固体成分)

- [0200] • 丙二醇 ……30质量%
- [0201] • 丙三醇 ……2.5质量%
- [0202] • 尿素 ……5质量%
- [0203] • 酯石蜡(产品名“Cellulose524”、CHUKYO YUSHI CO.,LTD.制造、固体成分浓度:30质量%) ……2.0质量%(固体成分)
- [0204] • 水 ……将油墨组合物的总量设为100质量%时的剩余部分(质量%)
- [0205] 作为具有羧基的水溶性聚合物,使用了源自丙烯酸的结构单元、源自苯乙烯的结构单元与源自 α -甲基苯乙烯的结构单元的质量比为29.5:35.2:35.3并且酸值为230mgKOH/g、重均分子量为14000的无规聚合物。
- [0206] 如上述,相对于青色颜料的游离的颜料分散剂的质量比率为15质量%,并且青色颜料的含量相对于油墨组合物的总量为2.5质量%,因此游离的颜料分散剂的含量为0.375质量%即 $2.5 \times 0.15 = 0.375$ 。
- [0207] [图像记录]
- [0208] 使用所制备的预处理液及油墨组合物,记录了油墨图像。另外,在预处理液赋予工序之后10秒钟以内开始了油墨赋予工序。
- [0209] (预处理液赋予工序)
- [0210] 使用棒式涂布机将预处理液涂设于记录介质表面,以使涂布量成为 $1.7\text{g}/\text{m}^2$ 。
- [0211] 接着,在下述条件下干燥赋予到记录介质上的预处理液。
- [0212] • 干燥方法:向记录介质的赋予预处理液而成的一侧吹入 120°C 的暖风使其干燥。
- [0213] • 吹送区域:200mm \times 200mm
- [0214] • 风速:15m/s
- [0215] • 干燥时间:0.7秒钟
- [0216] (油墨赋予工序)
- [0217] 准备Ricoh Co.,Ltd.制造的打印机喷头(产品名“GELJET(注册商标)GX5000”),在与打印机喷头连接的储存罐上装载油墨组合物,以单次经过记录了油墨图像。
- [0218] 接着,在下述条件下干燥赋予到记录介质上的油墨组合物。
- [0219] • 干燥方法:使 70°C 的热板与记录介质的背面(未赋予油墨组合物的一侧的表面)接触,向赋予记录介质的油墨组合物的一侧吹入 120°C 的暖风使其干燥。
- [0220] • 吹送区域:200mm \times 200mm
- [0221] • 风速:15m/s
- [0222] • 干燥时间:5秒钟
- [0223] <实施例2>
- [0224] 在实施例1中制备的预处理液中,变更氢氧化钾的含量,以使pH成为2,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。
- [0225] <实施例3>
- [0226] 在实施例1中制备的预处理液中,变更氢氧化钾的含量,以使pH成为6,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0227] <实施例4>

[0228] 在实施例1中制备的油墨组合物中,将具有羧基的水溶性聚合物的含量从1.5质量%变更为2质量%,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0229] <实施例5>

[0230] 在实施例1中制备的油墨组合物中,将具有羧基的水溶性聚合物的含量从1.5质量%变更为2.5质量%,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0231] <实施例6>

[0232] 在实施例1中制备的油墨组合物中,将具有羧基的水溶性聚合物的含量从1.5质量%变更为3质量%,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0233] <实施例7>

[0234] 在实施例1中制备的油墨组合物中,将具有羧基的水溶性聚合物的含量从1.5质量%变更为1质量%,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0235] <实施例8>

[0236] 在实施例1中制备的油墨组合物中,将具有羧基的水溶性聚合物变更为源自丙烯酸的结构单元、源自苯乙烯的结构单元与源自 α -甲基苯乙烯的结构单元的质量比为32.5:33.7:33.8并且酸值为253mgKOH/g、重均分子量为16500的无规聚合物,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0237] <实施例9>

[0238] 在实施例1中制备的油墨组合物中,将具有羧基的水溶性聚合物变更为源自丙烯酸的结构单元、源自苯乙烯的结构单元与源自 α -甲基苯乙烯的结构单元的质量比为28.8:35.6:35.6并且酸值为224mgKOH/g、重均分子量为8500的无规聚合物,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0239] <实施例10>

[0240] 在实施例1中制备的油墨组合物中,将具有羧基的水溶性聚合物变更为源自丙烯酸的结构单元、源自苯乙烯的结构单元与源自 α -甲基苯乙烯的结构单元的质量比为35.9:32.1:32.0并且酸值为279mgKOH/g、重均分子量为1700的无规聚合物,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0241] <实施例11>

[0242] 在实施例1中制备的油墨组合物中,将具有羧基的水溶性聚合物变更为源自丙烯酸的结构单元、源自苯乙烯的结构单元与源自 α -甲基苯乙烯的结构单元的质量比为35.7:32.1:32.2并且酸值为278mgKOH/g、重均分子量为16500的无规聚合物,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了

图像记录。

[0243] <实施例12>

[0244] 在实施例1中制备的油墨组合物中,将具有羧基的水溶性聚合物变更为源自甲基丙烯酸的结构单元、源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元与源自2-乙基己基丙烯酸的结构单元的质量比为13.0:62.0:25.0并且酸值为85mgKOH/g、重均分子量为10000的无规聚合物,将含量从1.5质量%变更为2.5质量%,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0245] <实施例13>

[0246] 在实施例1中制备的油墨组合物中,还追加了下述树脂粒子,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0247] • 树脂粒子(源自甲基丙烯酸的结构单元、源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元与源自异冰片酯甲基丙烯酸酯的结构单元的质量比为10:20:70的聚合物的粒子、酸值:65mgKOH/g、重均分子量:60000、平均粒径:10nm) ……2质量%

[0248] <实施例14>

[0249] 在实施例13中制备的油墨组合物中,将树脂粒子的含量从2质量%变更为2.5质量%,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0250] <实施例15>

[0251] 在实施例1中制备的油墨组合物中,将具有羧基的水溶性聚合物变更为源自甲基丙烯酸的结构单元与源自甲基丙烯酸苄酯的结构单元的质量比为20:80并且酸值为130mgKOH/g、重均分子量为25000的无规聚合物,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0252] <实施例16>

[0253] 在实施例1中制备的油墨组合物中,将青色颜料分散液A1变更为青色颜料分散液A2,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。混合青色颜料与颜料分散剂,以使相对于青色颜料的颜料分散剂的质量比率成为40质量%,通过与实施例1相同的方法制备了青色颜料分散液A2。作为颜料分散剂,使用了源自甲基丙烯酸的结构单元、源自甲基丙烯酸硬脂基酯的结构单元、源自甲基丙烯酸羟乙酯的结构单元与源自甲基丙烯酸苄酯的结构单元的质量比为14:20:27:39并且酸值为91mgKOH/g、重均分子量为22000的水溶性无规聚合物。所获得的青色颜料分散液A2的平均粒径为88nm。并且,青色颜料分散液A2中的颜料分散剂的游离率为50%。相对于青色颜料的颜料分散剂的质量比率为40质量%,因此相对于青色颜料的游离的颜料分散剂的质量比率为20质量%。并且,青色颜料的含量相对于油墨组合物的总量为2.5质量%,因此游离的颜料分散剂的含量为0.5质量%即 $2.5 \times 0.2 = 0.5$ 。

[0254] <实施例17>

[0255] 在实施例1中制备的油墨组合物中,还追加了下述不具有羧基的水溶性聚合物,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0256] • 聚乙二醇(产品名“PEG100000”、FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation 制造、重均分子量:10万) ……0.1质量%

[0257] <实施例18>

[0258] 将在实施例1中制备的预处理液变更为下述预处理液,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0259] [预处理液的制备]

[0260] 作为预处理液,使用了1摩尔/升的盐酸(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)。

[0261] <实施例19>

[0262] 在实施例1中制备的油墨组合物中,不含有石蜡,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0263] <实施例20>

[0264] 将在实施例1中制备的预处理液变更为下述预处理液,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0265] [预处理液的制备]

[0266] 以成为下述含量的方式混合了各成分。预处理液的pH为3。

[0267] • 硝酸钙 ……10质量%

[0268] • 二乙二醇单甲醚 ……5质量%

[0269] • 离子交换水……将预处理液的总量设为100质量%时的剩余部分(质量%)

[0270] <实施例21>

[0271] 将在实施例1中制备的预处理液变更为下述预处理液,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0272] [预处理液的制备]

[0273] 以成为下述含量的方式混合了各成分。预处理液的pH为3。

[0274] • 阳离子聚合物:聚二烯丙基二甲基铵氯化物 ……10质量%

[0275] • 二乙二醇单甲醚 ……5质量%

[0276] • 离子交换水 ……将预处理液的总量设为100质量%时的剩余部分(质量%)

[0277] <比较例1>

[0278] 在实施例1中制备的油墨组合物中,将具有羧基的水溶性聚合物的含量从1.5质量%变更为0.75质量%,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0279] <比较例2>

[0280] 在实施例1中制备的油墨组合物中,不含有具有羧基的水溶性聚合物,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0281] <比较例3>

[0282] 将在实施例1中制备的预处理液变更为下述预处理液,将具有羧基的水溶性聚合物的含量从1.5质量%变更为1质量%,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0283] [预处理液的制备]

[0284] 以成为下述含量的方式混合了各成分。预处理液的pH为8.0。

[0285] • 聚乙二醇(产品名“聚乙二醇6000”、FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造、重均分子量:7300~9300) ……1质量%

[0286] • 二乙二醇单丁醚 ……1质量%

[0287] • 氢氧化钾 ……7.3质量%

[0288] • 消泡剂(产品名“BYK-038”、BYK公司制造) ……0.01质量%

[0289] • 离子交换水 ……将预处理液的总量设为100质量%时的剩余部分(质量%)

[0290] <比较例4>

[0291] 在实施例1中制备的油墨组合物中,将具有羧基的水溶性聚合物变更为源自甲基丙烯酸的结构单元、源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元与源自2-乙基己基丙烯酸的结构单元的质量比为13.0:62.0:25.0并且酸值为85mgKOH/g、重均分子量为10000的无规聚合物,将含量从1.5质量%变更为1质量%,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0292] <比较例5>

[0293] 在实施例1中制备的油墨组合物中,将具有羧基的水溶性聚合物变更为源自丙烯酸的结构单元、源自甲基丙烯酸的结构单元、源自甲基丙烯酸甲酯的结构单元、源自丙烯酸乙酯的结构单元与源自甲基丙烯酸乙酯的结构单元的质量比为4.6:4.6:28.4:31.2:31.2并且酸值为66mgKOH/g、重均分子量为60000的无规聚合物,将含量从1.5质量%变更为1质量%,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0294] <比较例6>

[0295] 在实施例1中制备的油墨组合物中,将具有羧基的水溶性聚合物的含量从1.5质量%变更为3.5质量%,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0296] <比较例7>

[0297] 在实施例1中制备的油墨组合物中,将具有羧基的水溶性聚合物的含量从1.5质量%变更为0.5质量%,除此以外,通过与实施例1相同的方法制备了预处理液及油墨组合物。并且,通过与实施例1相同的方法进行了图像记录。

[0298] 表1中记载有在实施例及比较例中制备的预处理液及油墨组合物中所含有的成分、含量以及物理特性值。具体而言,关于预处理液,记载有pH及凝聚剂的种类。关于油墨组合物,记载有游离的颜料分散剂的含量、酸值、重均分子量及SP值以及与颜料分散液混合的具有羧基的水溶性聚合物的含量、酸值、重均分子量及SP值。并且,记载有除有机溶剂及水以外的其他成分的种类及含量。并且,计算游离的颜料分散剂的酸值 a_1 与含量 b_1 的乘积及与颜料分散液混合的具有羧基的水溶性聚合物的酸值 a_2 与含量 b_2 的乘积来进行记载。从 $a_1 \times b_1 + a_2 \times b_2$ 计算 $\Sigma(a \times b)$ 来进行记载。

[0299] 另外,本实施例中,如上述对颜料分散液进行离心处理来计算出 $\Sigma(a \times b)$,但是即使对油墨组合物进行离心处理来计算出 $\Sigma(a \times b)$ 也称为相同值。

[0300] 接着,使用在实施例及比较例中制备的预处理液及油墨组合物,进行了油墨图像

的颗粒性及油墨组合物的喷出稳定性的评价。评价方法如下。表1中示出评价结果。

[0301] <粒状性>

[0302] 作为记录介质,使用了产品名“OK TOP COAT PLUS”(Oji Paper Co.,Ltd.制造)。图像记录的条件中,将喷射量设为2pL,将喷出频率设为25.5kHz,将分辨率设为1200dpi×1200dpi。上述油墨赋予工序中,记录了1片记录占空比80%的油墨图像。另外,记录占空比100%定义为,以分辨率1200dpi×1200dpi在1/1200英寸×1/1200英寸的单位区域(1像素)内赋予1滴约2.0pL的油墨的条件下记录的图像。用肉眼观察所获得的记录物,评价了粒状性。具体而言,从距离记录物50cm的位置观察记录物,关于油墨图像的粗糙程度进行了判定。评价人数为10名,评价分数为四舍五入至10名的平均值的小数点以下。评价标准如下。评价分数3~5为实用上没有问题的水准。

[0303] 5:无法识别粗糙度。

[0304] 4:能够稍微识别粗糙度,但是没有影响。

[0305] 3:可识别粗糙度,但是能够允许。

[0306] 2:粗糙度会带来影响。

[0307] 1:粗糙度会带来严重影响。

[0308] <喷出稳定性>

[0309] 作为记录介质,使用了产品名“Kassai photofinishingPro”(FUJIFILM Corporation制造)。图像记录的条件中,将记录介质的运载速度设为248mm/分钟,将喷射量设为3.4pL,将喷出频率设为10kHz,在喷嘴排列方向×传送方向上将分辨率设为75dpi×1200dpi。使96行与传送方向平行,每1喷嘴喷出2000发的墨滴,制作了图像样品。用肉眼观察所获得的图像样品,确认了从所有喷嘴喷出墨滴。之后,在25℃、相对湿度80%的环境下将打印头以原样状态下放置了3小时。使用新的记录介质,再次在相同的条件下进行图像记录,制作了图像样品。用肉眼观察所获得的图像样品,并且根据喷出2000发的墨滴之后的不喷喷嘴数,评价了喷出稳定性。评价标准如下。若不喷喷嘴数为11个以下,则为实用上没有问题的水准。

[0310] 5:不喷喷嘴数为0个~3个。

[0311] 4:不喷喷嘴数为4个~7个。

[0312] 3:不喷喷嘴数为8个~11个。

[0313] 2:不喷喷嘴数为12个~20个。

[0314] 1:不喷喷嘴数为21个以上。

[0315] [表1]

	预处理液		油墨组合物													评价			
			从颜料游离的颜料分散剂					混合的具有羧基的水溶性聚合物					其他成分						
	pH	凝聚剂的种类	酸值 a1 (mgKOH/g)	含量 b1 (质量%)	a1×b1	SP 值 (MP ^{1/2})	重均分子量	酸值 a2 (mgKOH/g)	含量 b2 (质量%)	a2×b2	SP 值 (MP ^{1/2})	重均分子量	Σ(a×b)	种类	含量 (质量%)	种类	含量 (质量%)	粒状性	喷出稳定性
实施例 1	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	230	1.5	344	22.9	14000	393	石蜡	2	-	-	4	4
实施例 2	2	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	230	1.5	344	22.9	14000	393	石蜡	2	-	-	5	4
实施例 3	6	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	230	1.5	344	22.9	14000	393	石蜡	2	-	-	3	4
实施例 4	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	230	2	459	22.9	14000	508	石蜡	2	-	-	5	3
实施例 5	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	230	2.5	574	22.9	14000	623	石蜡	2	-	-	4	3
实施例 6	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	230	3	689	22.9	14000	737	石蜡	2	-	-	3	3
实施例 7	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	230	1	230	22.9	14000	278	石蜡	2	-	-	3	4
实施例 8	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	253	1.5	380	23.3	16500	428	石蜡	2	-	-	4	4
实施例 9	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	224	1.5	336	22.8	8500	385	石蜡	2	-	-	4	4
实施例 10	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	279	1.5	419	23.8	1700	468	石蜡	2	-	-	4	3
实施例 11	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	278	1.5	417	23.7	16500	465	石蜡	2	-	-	4	3
实施例 12	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	85	2.5	212	16.0	10000	260	石蜡	2	-	-	3	5
实施例 13	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	230	1.5	344	22.9	14000	393	石蜡	2	树脂粒子	2	4	4
实施例 14	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	230	1.5	344	22.9	14000	393	石蜡	2	树脂粒子	2.5	4	3
实施例 15	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	130	1.5	195	22.3	25000	244	石蜡	2	-	-	4	3
实施例 16	4	丙二酸柠檬酸	91	0.5	45.5	21.3	22000	230	1.5	344	22.9	14000	390	石蜡	2	-	-	4	4
实施例 17	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	230	1.5	344	22.9	14000	393	石蜡	2	PEG100000	0.1	4	3
实施例 18	1	盐酸	130	0.375	49	22.3	25000	230	1.5	344	22.9	14000	393	石蜡	2	-	-	3	4
实施例 19	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	230	1.5	344	22.9	14000	393	-	-	-	-	4	4
实施例 20	3	硝酸钙	130	0.375	49	22.3	25000	230	1.5	344	22.9	14000	393	石蜡	2	-	-	3	4
实施例 21	3	阳离子聚合物	130	0.375	49	22.3	25000	230	1.5	344	22.9	14000	393	石蜡	2	-	-	3	4
比较例 1	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	230	0.75	172	22.9	14000	221	石蜡	2	-	-	2	4
比较例 2	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	-	-	-	-	-	49	石蜡	2	-	-	1	5
比较例 3	8	-	130	0.375	49	22.3	25000	230	1	230	22.9	14000	278	石蜡	2	-	-	1	4
比较例 4	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	85	1	85	16.0	10000	133	石蜡	2	-	-	2	5
比较例 5	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	66	1	66	20.3	60000	115	石蜡	2	-	-	1	5
比较例 6	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	230	3.5	804	22.9	14000	852	石蜡	2	-	-	2	3
比较例 7	4	丙二酸柠檬酸	130	0.375	49	22.3	25000	230	0.5	115	22.9	14000	164	石蜡	2	-	-	2	4

[0316]

[0317] 如表1所示,在实施例1~实施例21中,油墨组合物含有水、颜料及从颜料游离且具有羧基的水溶性聚合物,水溶性聚合物满足式(1),可获得喷出稳定性优异并且粒状性良好的油墨图像。尤其,实施例1~4、7~9、16中,具有羧基的水溶性游离聚合物的SP值为21MPa^{1/2}~23.5MPa^{1/2},喷出稳定性更优异。

[0318] 另一方面,在比较例1、比较例2、比较例4、比较例5及比较例7中,可知Σ(a×b)的值分别为221mgKOH/g、49mgKOH/g、133mgKOH/g、115mgKOH/g、164mgKOH/g而较小,因此粒状性较差。并且,在比较例6中,可知Σ(a×b)的值为852mgKOH/g而较大,因此粒状性较差。并且,在比较例3中,可知预处理液中未含有选自包括酸、阳离子聚合物及多价金属盐的组中的至少1种凝聚剂,因此粒状性较差。

[0319] 基于以上,本公开的油墨组合物含有水、颜料及从颜料游离且具有羧基的水溶性聚合物,水溶性聚合物满足式(1),通过将本公开的油墨组合物用于为了在含有选自包括酸、阳离子聚合物及多价金属盐的组中的至少1种凝聚剂的赋予预处理液而成的记录介质上记录油墨图像,能够获得粒状性良好的油墨图像。

[0320] 另外,2019年4月26日申请的日本专利申请2019-085858号的公开,其全部通过参考援用于本说明书中。并且,本说明书中所记载的所有的文献、专利申请及技术规格以与每个文献、专利申请及技术规格通过参考而被援用的情况被具体地且分别记载的情况相同程度通过参考援用于本说明书中。