



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112399997 A

(43) 申请公布日 2021.02.23

(21) 申请号 201980045869.9

(22) 申请日 2019.08.09

(30) 优先权数据

2018-173026 2018.09.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.01.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/031549 2019.08.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/054289 JA 2020.03.19

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 西村直子

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 周欣

(51) Int.Cl.

G09D 11/40 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

G09D 11/54 (2006.01)

权利要求书2页 说明书30页 附图2页

(54) 发明名称

油墨组及图像记录方法以及油墨组合物

(57) 摘要

本发明提供一种在不使用具有凝聚功能的所谓处理液的情况下能够使分散成分良好地凝聚并记录图像的油墨组及图像记录方法以及油墨组合物。油墨组具有：第1油墨组合物，包含水、分散剂、着色剂及两性电解质；及第2油墨组合物，包含水、着色剂及具有未被中和的酸基的树脂。

1. 一种油墨组,其包含第1油墨组合物及第2油墨组合物,其中,所述第1油墨组合物包含水、分散剂、着色剂及两性电解质,所述第2油墨组合物包含水、着色剂及具有未被中和的酸基的树脂。
2. 根据权利要求1所述的油墨组,其中,所述第1油墨组合物中所包含的所述分散剂的酸值为50mgKOH/g以下。
3. 根据权利要求1或2所述的油墨组,其中,所述第1油墨组合物中所包含的所述分散剂的酸值为25mgKOH/g以下。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的油墨组,其中,所述两性电解质包含氨基酸。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的油墨组,其中,所述两性电解质的含量相对于所述第1油墨组合物的总质量为0.03质量%~2.0质量%。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的油墨组,其中,所述具有未被中和的酸基的树脂为具有未被中和的酸基的分散剂。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的油墨组,其中,所述具有未被中和的酸基的树脂包含酸值为20mgKOH/g以上的树脂。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的油墨组,其中,所述具有未被中和的酸基的树脂包含酸值为50mgKOH/g~200mgKOH/g的树脂。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的油墨组,其中,所述具有未被中和的酸基的树脂的酸值大于所述第1油墨组合物中所包含的所述分散剂的酸值。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的油墨组,其中,所述第1油墨组合物还包含金属氧化物粒子,所述金属氧化物粒子的平均一次粒径小于100nm,所述金属氧化物粒子包含选自由二氧化锆、氧化铝、二氧化硅、氧化锌及三氧化二铁组成的组中的至少一个金属氧化物。
11. 根据权利要求1至10中任一项所述的油墨组,其被用于喷墨记录。
12. 一种图像记录方法,其使用了权利要求1至11中任一项所述的油墨组,所述图像记录方法具有:
 - 第1油墨赋予工序,在基材上赋予所述第1油墨组合物;及
 - 第2油墨赋予工序,在基材上赋予所述第2油墨组合物。
13. 根据权利要求12所述的图像记录方法,其在进行所述第1油墨赋予工序之后,进行所述第2油墨赋予工序。
14. 根据权利要求13所述的图像记录方法,其在所述第1油墨赋予工序之后且在所述第2油墨赋予工序之前,具有对所赋予的所述第1油墨组合物进行加热干燥的干燥工序。
15. 根据权利要求12至14中任一项所述的图像记录方法,其中,所述第1油墨赋予工序及所述第2油墨赋予工序中的至少一个为通过喷墨法进行油墨组合物的赋予的工序。
16. 一种油墨组合物,其包含水、白色颜料、酸值为50mgKOH/g以下的分散剂、及两性电

解质。

油墨组及图像记录方法以及油墨组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种油墨组及图像记录方法以及油墨组合物。

背景技术

[0002] 作为记录有图像的被记录介质,通常使用纸张(例如,白底)等的情况较多,但是近年来,被记录介质根据使用方式而不同,要求向不一定是白底的材料记录图像。例如,在记录图像的材料上有着色或者材料的背面透明可见等的情况下,要求在不损害所记录的图像的视觉辨认度及清晰度等的情况下能够记录图像的技术。

[0003] 为了改善如上所述的状况,一直以来提出有使用油墨(例如,白墨)来形成基底。例如,为了表现基底颜色的目的以及提高视觉辨认度及图像的清晰度等的目的,有时硬将非彩色油墨与彩色的着色油墨并用。

[0004] 作为如上所述的技术,在专利文献1中,记载有包含颜料、玻璃化转变温度为50℃以上的聚合物粒子以及氨基酸及氨基酸衍生物中的至少一个的油墨组合物。

[0005] 并且,在专利文献2中,记载有一种喷墨记录用水性油墨,在由含有吸附了水不溶性色料的聚酯作为分散介质的水性分散液组成的喷墨记录用水性油墨中,水性分散液为从水-水溶性有机溶剂混合溶液蒸馏除去水溶性有机溶剂而获得,所述水-水溶性有机溶剂混合溶液含有选自包括a)酸值1~100mgKOH/g的聚酯的中和物、b)水不溶性色材、c) c1)具有水以上的沸点的水溶性多元羟基化合物及c2)由特定的结构式表示的实质上可溶于水中的化合物以及氨基酸及其盐的组中的1种以上的化合物。

[0006] 以往技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2011-063658号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平11-256083号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的技术课题

[0011] 近年来,作为水性喷墨技术,例如在面向塑料等基材进行开发的情况下,通常已知使用多种油墨(例如,彩色油墨及表现基底颜色的油墨)的技术。

[0012] 在上述技术中,有时采用通过具有凝聚功能的处理液使彩色油墨凝聚的记录方式。但是,该方法使用3种以上的具有不同功能的油墨(彩色油墨、处理液及表现基底颜色的油墨),因此认为因工序数的增加而导致工作效率性的降低会成为课题。具体而言,例如在如在表现基底颜色的油墨上赋予彩色油墨并记录图像的情况下,除了赋予表现基底颜色的油墨及彩色油墨的工序以外,还单独需要赋予具有凝聚功能的处理液的工序,从而存在降低工作效率性的忧患。

[0013] 并且,此时,上述处理液必须凝聚表现基底颜色的油墨及彩色油墨这两者,从而容易出现凝聚功能不足的倾向。

[0014] 本发明的实施方式要解决的课题在于提供一种在不使用具有凝聚功能的所谓处理液的情况下能够使分散成分良好地凝聚并记录图像的油墨组及图像记录方法。

[0015] 用于解决技术课题的手段

[0016] 在解决上述课题的方法中包含以下方式。

[0017] <1>一种油墨组,其包含第1油墨组合物及第2油墨组合物,其中,

[0018] 上述第1油墨组合物包含水、分散剂、着色剂及两性电解质,

[0019] 上述第2油墨组合物包含水、着色剂及具有未被中和的酸基的树脂。

[0020] <2>根据<1>所述的油墨组,其中,

[0021] 上述第1油墨组合物中所包含的上述分散剂的酸值为50mgKOH/g以下。

[0022] <3>根据<1>或<2>所述的油墨组,其中,

[0023] 上述第1油墨组合物中所包含的上述分散剂的酸值为25mgKOH/g以下。

[0024] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的油墨组,其中,

[0025] 上述两性电解质包含氨基酸。

[0026] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的油墨组,其中,

[0027] 上述两性电解质的含量相对于上述第1油墨组合物的总质量为0.03质量%~2.0质量%。

[0028] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的油墨组,其中,

[0029] 上述第2油墨组合物中所包含的上述具有未被中和的酸基的树脂为具有未被中和的酸基的分散剂。

[0030] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的油墨组,其中,

[0031] 上述第2油墨组合物中所包含的树脂包含酸值为20mgKOH/g以上的树脂。

[0032] <8>根据<1>至<7>中任一项所述的油墨组,其中,

[0033] 上述第2油墨组合物中所包含的树脂包含酸值为50mgKOH/g~200mgKOH/g的树脂。

[0034] <9>根据<1>至<8>中任一项所述的油墨组,其中,

[0035] 上述第2油墨组合物中所包含的树脂的酸值大于上述第1油墨组合物中所包含的上述分散剂的酸值。

[0036] <10>根据<1>至<9>中任一项所述的油墨组,其中,

[0037] 上述第1油墨组合物还包含金属氧化物粒子,

[0038] 上述金属氧化物粒子的平均一次粒径小于100nm,

[0039] 上述金属氧化物粒子包含选自由二氧化锆、氧化铝、二氧化硅、氧化锌及三氧化二铁组成的组中的至少一个金属氧化物。

[0040] <11>根据<1>至<10>中任一项所述的油墨组,其用于喷墨记录。

[0041] <12>一种图像记录方法,其使用了<1>至<11>中任一项所述的油墨组,所述图像记录方法具有:

[0042] 第1油墨赋予工序,在基材上赋予上述第1油墨组合物;及

[0043] 第2油墨赋予工序,在基材上赋予上述第2油墨组合物。

[0044] <13>根据<12>所述的图像记录方法,其中,

[0045] 其在进行上述第1油墨赋予工序之后,进行上述第2油墨赋予工序。

[0046] <14>根据<13>所述的图像记录方法,其在上述第1油墨赋予工序之后且在上述第2

油墨赋予工序之前具有对所赋予的上述第1油墨组合物进行加热干燥的干燥工序。

[0047] <15>根据<12>至<14>中任一项所述的图像记录方法,其中,

[0048] 上述第1油墨赋予工序及上述第2油墨赋予工序中的至少一个为通过喷墨法进行油墨组合物的赋予的工序。

[0049] <16>一种油墨组合物,其包含水、白色颜料、酸值50mgKOH/g以下的分散剂及两性电解质。

[0050] 发明效果

[0051] 根据本发明的实施方式,能够提供一种在不使用具有凝聚功能的所谓处理液的情况下能够使第2油墨组合物中所包含的分散成分(例如,着色剂)良好地凝聚并记录图像的油墨组及图像记录方法。

附图说明

[0052] 图1是概念性地表示实施例中的用于评价凝聚性的文字图像中的文字的图。

[0053] 图2是用于说明实施例中的凝聚性的评价基准的详细内容的图。

具体实施方式

[0054] 在本发明中,使用“~”表示的数值范围是指将记载于“~”前后的数值作为下限值及上限值而包含的范围。

[0055] 在本发明中阶段性地记载的数值范围中,以某一数值范围记载的上限值或下限值可以替换为其他阶段性地记载的数值范围的上限值或下限值,并且也可以替换为实施例所示的值。

[0056] 在本发明中,关于组合物中的各成分的量,在组合物中存在多种对应于各成分的物质,的情况下,除非另有说明,则是指存在于组合物中的上述多种物质的合计量。

[0057] 在本发明中,“工序”一词不仅包含独立的工序,即使在无法与其他工序明确地区分的情况下,只要可实现工序的预期目的,则也包含于本术语中。

[0058] 在本发明中,“图像记录”或“图像的记录”是指使用第1油墨组合物及第2油墨组合物在基材上描绘图像。

[0059] 在本发明中,“画质”是指图像的清晰度。

[0060] 在本发明中,优选方式的组合为更优选方式。

[0061] 《油墨组》

[0062] 本发明的油墨组具有:第1油墨组合物,包含水、分散剂(在本说明书中,也称为第1分散剂)、着色剂及两性电解质;及第2油墨组合物,包含水、着色剂及具有未被中和的酸基的树脂。

[0063] 如上所述,认为例如在以专利文献1或专利文献2中所记载的结构进行图像记录的情况下,表现基底颜色的油墨不具有对彩色油墨的凝聚功能或凝聚功能差。而且,在通过与表现基底颜色的油墨及彩色油墨另行而使用具有凝聚功能的处理液的方法进行图像记录的情况下,与赋予表现基底颜色的油墨及彩色油墨的工序另行地赋予上述处理液的工序是不可缺少的。因此,工序数多且难以提高工作效率性。

[0064] 因此,本发明人对使用结合有凝聚功能的第1油墨组合物(例如白墨)使第2油墨组

合物(彩色油墨)凝聚时的凝聚功能进行深入研究,并根据以下见解解决了上述课题。

[0065] 本发明中的第1油墨组合物包含根据周围的pH能够变成酸性也能够变成碱性的两性电解质,因此通过将第1油墨组合物的pH设计在中性~酸性的区域,两性电解质成为阳离子。而且,上述阳离子容易作用于第2油墨组合物中所包含的具有未被中和的酸基的树脂,从而能够使第2油墨组合物凝聚。

[0066] 通过以上,本发明的油墨组能够使用第1油墨组合物而不使用用于使油墨中的分散成分凝聚的处理液来使第2油墨组合物中的分散成分凝聚并记录图像。

[0067] 本发明中的第1油墨组合物具有使第2油墨组合物凝聚的功能。由此,作为本发明的油墨组的一个用途,例如可以举出使用白墨作为第1油墨组合物且使用彩色油墨作为第2油墨组合物的用途。此时,能够利用2个油墨组合物而不使用单独的处理液在白色基底上记录彩色的图像。

[0068] 其结果,与以往的方法相比,可以实现简化工作的工序数,从而提高工作效率性。

[0069] <第1油墨组合物>

[0070] 本发明中的第1油墨组合物包含水、分散剂(在本说明书中,将第1油墨组合物中所包含的分散剂也称为第1分散剂。)、着色剂及两性电解质。

[0071] 关于本发明中的第1油墨组合物,使第2油墨组合物中的分散成分凝聚的功能优异。

[0072] 并且,本发明中的第1油墨组合物能够通过包含具有两性离子的作用的两性电解质来将第1油墨组合物的pH设计在中性~酸性。

[0073] 由此,能够提高第2油墨组合物中所包含的着色剂等分散成分的凝聚性。并且,例如能够以胶乳的形态使用后述树脂粒子。并且,能够添加金属氧化物粒子。通过添加胶乳及添加金属氧化物粒子,能够提高膜材质性能及第1油墨组合物的保存稳定性,并能够扩大油墨处方的选择范围。

[0074] (分散剂)

[0075] 第1油墨组合物包含分散剂。由此,提高第1油墨组合物中的着色剂的分散性,从而能够良好地保持第1油墨组合物的保存稳定性。

[0076] 作为第1分散剂,可以为聚合物分散剂或低分子的表面活性剂型分散剂中的任一种。并且,聚合物分散剂可以为水溶性的分散剂或非水溶性的分散剂中的任一种。

[0077] -酸值-

[0078] 本发明的第1油墨组合物中所包含的第1分散剂的酸值优选为50mgKOH/g以下。通过将第1油墨组合物中所包含的第1分散剂的酸值设为50mgKOH/g以下而保存稳定性优异。

[0079] 在选择两性电解质作为使油墨凝聚的凝聚剂且将第1油墨组合物中所包含的第1分散剂的酸值设为50mgKOH/g以下的情况下,能够更加抑制两性电解质与第1分散剂之间的反应。因此,即使对第1油墨组合物赋予凝聚功能,分散并包含于第1油墨组合物中的成分(例如着色剂等)本身在保存时更加难以引起凝聚,从而能够更进一步提高第1油墨组合物的保存稳定性。

[0080] 通过将第1油墨组合物中所包含的第1分散剂的酸值设为50mgKOH/g以下,凝聚第2油墨组合物(例如,彩色油墨)的第1油墨组合物的功能更加优异,并且能够更加显著地抑制第1油墨组合物中所包含的分散成分(例如,着色剂)的凝聚。

[0081] 从上述观点考虑,第1分散剂的酸值优选为30mgKOH/g以下,更优选为25mgKOH/g以下。并且,酸值的下限值可以为0mgKOH/g,但是优选为5mgKOH/g以上,更优选为10mgKOH/g以上。酸值的下限值可以为0mgKOH/g,但是在后述胺值为0mgKOH/g的情况下,酸值优选超过0mgKOH/g。

[0082] 另外,关于分散剂的酸值,能够通过指示剂的滴定进行测定,具体而言,能够根据J工SK0070:1992中所记载的方法测定中和分散剂的固体成分1g中的酸成分的氢氧化钾的mg数来进行计算。

[0083] 从分散性的观点考虑,第1油墨组合物中所包含的第1分散剂优选包含酸基的盐。

[0084] 作为酸基的盐,可以举出磺酸、羧酸、磷酸及膦酸等的盐,其中,优选为磺酸的盐及羧酸的盐。

[0085] 作为盐的种类,优选为碱金属盐,其中,优选为钠及钾的盐。

[0086] -胺值-

[0087] 第1油墨组合物中所包含的第1分散剂的胺值优选为0mgKOH/g~50mgKOH/g。

[0088] 通过胺值为50mgKOH/g以下,能够良好地保持第1油墨组合物中的分散成分的分散稳定性。

[0089] 从与上述相同的观点考虑,第1分散剂的胺值更优选为45mgKOH/g以下,进一步优选为30mgKOH/g以下。

[0090] 胺值可以为0mgKOH/g,但是在上述酸值为0mgKOH/g的情况下,胺值优选超过0mgKOH/g。

[0091] 另外,胺值表示游离碱基及碱基的总量,并且由当量的氢氧化钾的mg数来表示相对于中和试样1g时所需的盐酸。

[0092] 胺值为通过根据J工SK7237:1995的方法进行测定的值。

[0093] -第1分散剂的重均分子量-

[0094] 第1分散剂的重均分子量优选为10000~50000。

[0095] 若重均分子量为10000以上,则能够有效地抑制水溶性分量。并且,通过将重均分子量设为50000以下,能够提高分散性。

[0096] 从与上述相同的观点考虑,第1分散剂的重均分子量更优选为15000~45000,进一步优选为20000~40000。

[0097] 重均分子量是指通过凝胶渗透色谱(GPC)测定的值。

[0098] 在基于GPC的测定中,使用HLC(注册商标)-8020GPC(TosohCorporation)作为测定装置,使用3根TSKgel(注册商标)SuperMultiporeHZ-H(4.6mmID×15cm,TosohCorporation)作为管柱,并使用THF(四氢呋喃)作为洗脱液。并且,作为测定条件,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,并将测定温度设为40 $^{\circ}$ C,并且使用差示折射率(RI)检测器来进行。

[0099] 校准曲线由TosohCorporation的“标准试样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。

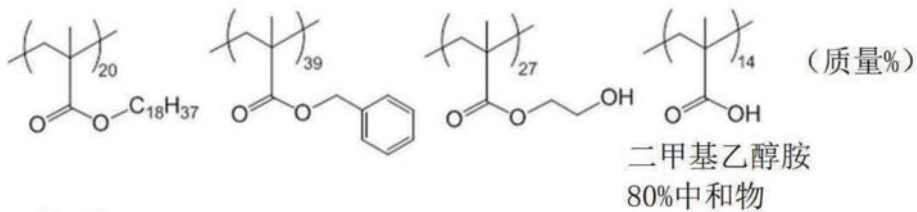
[0100] 可以使用市售产品作为第1分散剂,例如能够使用ARON(注册商标)A6330(固体分量:40质量%,TOAGOSEICO.,LTD.制,酸值:20mgKOH/g,胺值:0mgKOH/g)、BYK190(固体分量:40质量%,BYKJapan公司制,酸值:10mgKOH/g,胺值:0mgKOH/g)、EFKA(注册商标)

PX4701 (固体分量:100质量%, BASF Japan公司制, 酸值:0mgKOH/g, 胺值:40mgKOH/g)、BYK2012 (固体分量:40质量%, BYK Japan公司制, 酸值:7mgKOH/g, 胺值:7mgKOH/g)、BYKANTI-TERRA-250 (固体分量:70质量%, BYK Japan公司制, 酸值:46mgKOH/g, 胺值:41mgKOH/g)、A6012 (固体分量:40质量%, TOAGOSEICO., LTD. 制, 酸值:14mgKOH/g, 胺值:0mgKOH/g)、BYK-2010 (固体分量:40质量%, BYK Japan公司制, 酸值:20mgKOH/g, 胺值:0mgKOH/g) 等。但是, 本发明中的第1分散剂并不限于这些。

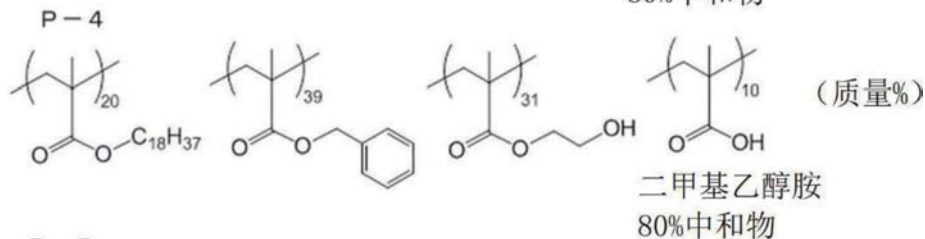
[0101] 作为第1分散剂的具体例, 例如可以举出以下分散剂。但是, 本发明中的第1分散剂并不限于这些。

[0102] [化学式1]

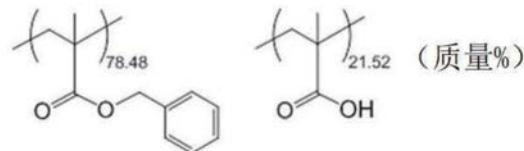
P-1



[0103]



P-5



[0104] 上述第1分散剂的含量相对于第1油墨组合物中所包含的着色剂的含量优选为0.5质量%~20质量%, 更优选为1.0质量%~15质量%, 进一步优选为1.5质量%~10质量%。

[0105] 第1油墨组合物中所包含的上述第1分散剂的含量相对于第1油墨组合物的总质量优选为0.01质量%~5质量%, 更优选为0.01质量%~4质量%, 进一步优选为0.01质量%~3质量%。

[0106] (两性电解质)

[0107] 本发明中的第1油墨组合物包含两性电解质。

[0108] 由此, 能够提高第2油墨组合物中的分散成分的凝聚性, 从而能够获得高清图像。

[0109] 作为本发明中的两性电解质, 可以举出氨基酸、磷酸氢盐 (例如, 磷酸二氢钠等磷酸二氢碱金属盐)、碳酸氢盐 (例如, 碳酸氢钠等碳酸氢碱金属盐)、亚硫酸氢盐 (例如, 亚硫酸氢钠等亚硫酸氢碱金属盐)、氢氧化铝、蛋白质、明胶等。

[0110] 两性电解质可以在不损害本发明的效果的范围内设为盐, 但是优选不是盐。

[0111] 在第1油墨组合物中包含颜料 (尤其, 氧化钛) 的情况下, 通过使用不是盐的两性电解质, 能够防止第1油墨组合物中所包含的颜料的盐析而分散, 因此较为优选。

[0112] 另外, 在本发明的两性电解质中, “盐”是指源自酸的阴离子与源自碱的阳离子进

行离子键合而成的化合物。

[0113] 作为不是盐的两性电解质,可以举出氨基酸及蛋白质等。

[0114] 其中,从避免上述盐析的观点考虑,两性电解质优选为氨基酸。

[0115] 作为本发明中的氨基酸,可以举出赖氨酸、丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸及缬氨酸等。其中,优选为谷氨酰胺、谷氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸及丝氨酸,更优选为异亮氨酸、苯丙氨酸及丝氨酸。

[0116] 作为两性电解质的含量,相对于第1油墨组合物的总质量优选为0.02质量%~3.0质量%。

[0117] 通过两性电解质的含量相对于第1油墨组合物的总质量为0.02质量%以上,能够使第2油墨组合物中的分散成分更加良好地凝聚,因此较为优选。

[0118] 通过两性电解质的含量相对于第1油墨组合物的总质量为3.0质量%以下,能够提高第1油墨组合物中的分散成分的分散性,从而能够良好地维持保存稳定性,因此较为优选。

[0119] 从与上述相同的观点考虑,作为两性电解质的含量,更优选为0.02质量%~2.5质量%,进一步优选为0.03质量%~2.0质量%,尤其优选为0.03质量%~0.6质量%。

[0120] (着色剂)

[0121] 本发明的第1油墨组合物包含着色剂。

[0122] 作为第1油墨组合物所包含的着色剂,能够无特别限制地使用公知的染料、颜料等。其中,从油墨着色性的观点考虑,优选为几乎不溶于水中或者难溶的着色剂。具体而言,例如可以举出各种颜料、分散染料、油性染料、形成J缔合物的色素等,而且从耐光性的观点考虑,更优选为颜料。

[0123] 作为颜料,并无特别限制,能够使用无机颜料及有机颜料,但是优选为无机颜料。

[0124] 作为无机颜料,例如可以举出白色颜料(氧化钛、氧化铁、碳酸钙、硫酸钡、氢氧化铝等)、钡黄、镉红、铬黄及炭黑等。其中,从隐蔽性的观点考虑,优选为白色颜料及炭黑,更优选为白色颜料,进一步优选为氧化钛。尤其,氧化钛为难以获得分散性的颜料,但是在本发明的第1油墨组合物中,能够使氧化钛良好地分散。

[0125] 并且,从隐蔽性的观点考虑,优选为折射率大的粒子。作为折射率,优选为2.0以上。并且,作为大折射率的粒子,优选为氧化钛粒子。

[0126] 作为氧化钛,能够使用锐钛矿型、金红石型、板钛矿型等中的任一种,但是从折射率的观点考虑,优选为金红石型。并且,与锐钛矿型、板钛矿型相比,金红石型的光催化作用弱,因此具有对树脂成分、树脂基材等的影响小的优点。

[0127] 在本发明中,除非另有说明,则“折射率”是指在温度23℃下通过分光椭圆偏振法在波长550nm的可见光下进行了测定的值。

[0128] 作为有机颜料,例如可以举出偶氮颜料、多环式颜料、染料螯合物、硝基颜料、亚硝基颜料及苯胺黑等。其中,更优选为偶氮颜料及多环式颜料等。

[0129] 作为偶氮颜料,例如可以举出偶氮色淀、不溶性偶氮颜料、缩合偶氮颜料及螯合物偶氮颜料等。

[0130] 作为多环式颜料,例如可以举出酞菁颜料、花颜料、紫环酮颜料、蒽醌颜料、喹吖啶

酮颜料、二恶嗪颜料、靛蓝颜料、硫靛颜料、异吡啶酮颜料及喹啉酮颜料等。

[0131] 作为染料螯合物,例如可以举出碱性染料型螯合物及酸性染料型螯合物等。

[0132] 第1油墨组合物优选为含有白色颜料的白墨。

[0133] (平均一次粒径)

[0134] 从隐蔽性及吐出稳定性的观点考虑,颜料的粒子的平均一次粒径优选为150nm~400nm,更优选为200nm~300nm。

[0135] 关于颜料及后述金属氧化物粒子的平均一次粒径,能够通过以下测定方法进行测定。

[0136] 在颜料及金属氧化物粒子的存在状态下的测定中,能够使用高分辨率电子能量损失光谱电子显微镜(HREELS-TEM)。HREELS-TEM为组合了高分辨率的透射型电子显微镜(TEM)和能够从通过了试样的电子的能量分布光谱测定电子结构、组成等的电子能量损失谱法(EELS)的方法。由此,能够进行由通常的电子显微镜难以测定的轻元素的定性及定量分析。

[0137] 具体而言,使用手动涂布棒和油墨组合物来制作厚度为0.3mm~0.6mm左右的油墨组合物的涂布膜,利用场发射型电子显微镜(HRTEM)进行STEM-EELS分析,并将EELS强度图针对上述涂布膜的总厚度在STEM图像上以5nm间隔进行分割,并且从分割后的每个区域获取EELS光谱。而且,从使用透射电子显微镜(例如,1200EX(JEOLCo.,Ltd.制))将所获取的EELS光谱放大至10万倍而获得的图像测定不重叠的独立的300个粒子的长径来计算出平均值作为算术平均粒径,从而求出颜料及金属氧化物粒子的平均一次粒径。

[0138] (含量)

[0139] 本发明所涉及的第1油墨组合物可以单独含有1种着色剂,也可以并用2种以上。

[0140] 并且,颜料优选包含氧化钛粒子,上述氧化钛粒子的含量相对于颜料的总质量优选为20质量%以上,更优选为50质量%以上,更优选为80质量%以上。上述含量的上限并无特别限定,只要为100质量%以下即可。

[0141] 着色剂的含量相对于第1油墨组合物的总质量优选为1质量%~20质量%,更优选为3质量%~18质量%,更优选为5质量%~15质量%。

[0142] (水)

[0143] 第1油墨组合物含有水。

[0144] 作为水,例如能够使用离子交换水及蒸馏水等。

[0145] 水的含量相对于第1油墨组合物的总质量优选为50质量%~90质量%,更优选为60质量%~80质量%。

[0146] (金属氧化物粒子)

[0147] 本发明中的第1油墨组合物能够包含除了颜料以外的金属氧化物粒子。

[0148] 作为金属氧化物粒子,优选为小于上述颜料的平均一次粒径的金属氧化物粒子。

[0149] 本发明中的第1油墨组合物能够通过包含具有两性离子的作用的两性电解质来将第1油墨组合物的pH设计在中性~酸性。

[0150] 由此,能够添加金属氧化物粒子。通过包含金属氧化物粒子作为分散助剂,能够使第1油墨组合物中所包含的颜料更加良好地分散,从而能够更加提高第1油墨组合物的保存稳定性。

[0151] 金属氧化物粒子的平均一次粒径优选小于100nm。

[0152] 由此,能够提高第1油墨组合物中的分散成分的分散性。

[0153] 从与上述相同的观点考虑,金属氧化物粒子的平均一次粒径更优选为75nm以下,进一步优选为50nm以下。

[0154] 并且,从第1油墨组合物中的分散成分的分散性的观点考虑,金属氧化物粒子的平均一次粒径优选为20nm以上,更优选为30nm以上。

[0155] 另外,关于金属氧化物粒子的平均一次粒径,能够通过已叙述的方法进行测定。

[0156] 作为本发明中的金属氧化物粒子,可以举出包含选自包括锆、铝、硅、锌及铁的组中的至少一个金属的氧化物,优选包含选自自由二氧化锆、氧化铝、二氧化硅、氧化锌及三氧化二铁组成的组中的至少一个。

[0157] 其中,从分散性的观点考虑,更优选包含二氧化锆或氧化铝,最优选为二氧化锆的粒子。

[0158] 本发明中的第1油墨组合物所包含的金属氧化物粒子例如优选包含平均一次粒径小于100nm且选自包括锆、铝、硅、锌及铁的组中的至少一个金属的氧化物,更优选包含平均一次粒径小于100nm且选自自由二氧化锆、氧化铝、二氧化硅、氧化锌及三氧化二铁组成的组中的至少一个金属氧化物。

[0159] 〈树脂粒子〉

[0160] 本发明所涉及的第1油墨组合物能够包含树脂粒子。

[0161] 本发明中的树脂粒子例如可以以胶乳的形态使用,该胶乳为树脂以粒子的形态分散于水中的分散物。通过将树脂粒子以胶乳的形态进行添加,能够提高成膜时的膜材质性能。

[0162] 其中,胶乳包括在水性介质中水不溶性聚合物以液体状态分散的乳化状态(乳液)及在水性介质中水不溶性聚合物以固体状态分散的分散状态(悬浮液)这两种状态。

[0163] (树脂)

[0164] 作为树脂粒子中的树脂,例如可以举出丙烯酸树脂、环氧树脂、聚醚树脂、聚酰胺树脂、不饱和聚酯树脂、酚醛树脂、硅酮树脂、氟树脂、聚乙烯树脂(例如,氯乙烯、乙酸乙烯酯、聚乙烯醇或聚乙烯醇缩丁醛等)、醇酸树脂、聚酯树脂(例如,邻苯二甲酸树脂等)、氨基材料(例如,三聚氰酸树脂、三聚氰胺甲醛树脂、氨基醇酸共缩合树脂、脲树脂、尿素树脂等)等。

[0165] 在上述树脂中,作为树脂粒子,优选为丙烯酸树脂、聚醚树脂、聚酯树脂及聚烯烃树脂的粒子,从提高隐蔽性的观点考虑,进一步优选为丙烯酸树脂的粒子。

[0166] 另外,在本说明书中,丙烯酸树脂是指包含源自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯化合物的结构单元的树脂。丙烯酸树脂可以包含除了源自(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯化合物的结构单元以外的结构单元。

[0167] 并且,形成树脂粒子的树脂可以为包含2种以上的构成上述所例示的树脂的结构单元的共聚物,也可以为2种以上的树脂的混合物。并且,不仅可以为树脂粒子本身由2种以上的树脂的混合物组成的树脂粒子,也可以为2种以上的树脂例如如核/壳那样层叠而成的复合树脂粒子。

[0168] 作为树脂粒子,优选为通过转相乳化法而获得的树脂粒子,更优选为下述自分散

性树脂的粒子(自分散性树脂粒子)。

[0169] 其中,自分散性树脂是指在表面活性剂的不存在下,通过转相乳化法制成分散状态时,能够通过树脂自身所具有的官能团(尤其,羧基等酸性基团或其盐)而在水性介质中成为分散状态的水不溶性树脂。

[0170] 并且,“水不溶性”是指相对于水100质量份(25℃)的溶解量小于5.0质量份(优选小于1.0质量份)。

[0171] 作为转相乳化法,例如可以举出如下方法:将树脂溶解或分散于溶剂(例如,水溶性溶剂等)中之后,不添加表面活性剂而直接投入到水中,在中和树脂所具有的成盐基(例如,羧基等酸性基团)的状态下进行搅拌、混合,去除溶剂之后,获得成为乳化或分散状态的水性分散物。

[0172] 作为自分散性树脂粒子,能够从日本特开2010-064480号公报的0090~0121段或日本特开2011-068085号公报的0130~0167段中所记载的自分散性树脂粒子中选择使用。尤其,优选从上述公报中所记载的自分散性树脂粒子中选择使用玻璃化转变温度超过120℃的自分散性树脂粒子。

[0173] 作为自分散性树脂粒子,优选具有羧基的自分散性树脂粒子。

[0174] 具有羧基的自分散性树脂粒子的更优选的形态为由包含源自不饱和羧酸(优选为(甲基)丙烯酸)的结构单元的树脂组成的形态。

[0175] 具有羧基的自分散性树脂粒子的进一步优选的形态为由如下树脂组成的形态,该树脂包含:

[0176] 具有脂环族基团的结构单元;

[0177] 具有烷基的结构单元;及

[0178] 源自不饱和羧酸(优选为(甲基)丙烯酸)的结构单元。

[0179] 上述树脂中的具有脂环族基团的结构单元的含量(在存在2种以上的情况下为总含量)相对于树脂的总质量优选为3质量%~95质量%,更优选为5质量%~75质量%,进一步优选为10质量%~50质量%。

[0180] 上述树脂中的具有烷基的结构单元的含量(在存在2种以上的情况下为总含量)相对于树脂的总质量优选为5质量%~90质量%,更优选为10质量%~85质量%,进一步优选为20质量%~80质量%,进一步优选为30质量%~75质量%,进一步优选为40质量%~75质量%。

[0181] 上述树脂中的源自不饱和羧酸(优选为(甲基)丙烯酸)的结构单元的含量(在存在2种以上的情况下为总含量)相对于树脂的总质量优选为2质量%~30质量%,更优选为5质量%~20质量%,进一步优选为5质量%~15质量%。

[0182] 并且,作为具有羧基的自分散性树脂粒子的形态,也优选在上述“具有羧基的自分散性树脂粒子的进一步优选的形态”中将具有脂环族基团的结构单元改变为具有芳香族基团的结构单元的形态或除了包含具有脂环族基团的结构单元以外,还包含具有芳香族基团的结构单元的形态。

[0183] 在任何一个形态中,具有脂环族基团的结构单元及具有芳香族基团的结构单元的总含量相对于树脂的总量,均优选为3质量%~95质量%,更优选为5质量%~75质量%,进一步优选为10质量%~50质量%。

- [0184] 上述具有脂环族基团的结构单元优选为源自脂环式(甲基)丙烯酸酯的结构单元。
- [0185] 作为脂环式(甲基)丙烯酸酯,可以举出单环式(甲基)丙烯酸酯、2环式(甲基)丙烯酸酯及3环式(甲基)丙烯酸酯。
- [0186] 作为单环式(甲基)丙烯酸酯,可以举出(甲基)丙烯酸环丙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(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)丙烯酸环癸酯等环烷基的碳原子数为3~10的(甲基)丙烯酸环烷基酯。
- [0187] 作为2环式(甲基)丙烯酸酯,可以举出(甲基)丙烯酸异冰片酯及(甲基)丙烯酸降冰片酯等。
- [0188] 作为3环式(甲基)丙烯酸酯,可以举出(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯及(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯等。
- [0189] 它们分别能够单独使用或者将2种以上混合使用。
- [0190] 在这些中,从定影性、抗粘连性及自分散性树脂粒子的分散稳定性的观点考虑,优选为2环式(甲基)丙烯酸酯或3环式以上的多环式(甲基)丙烯酸酯,更优选为(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯或(甲基)丙烯酸二环戊酯。
- [0191] 具有芳香族基团的结构单元优选为源自含有芳香族基团的单体的结构单元。
- [0192] 作为含有芳香族基团的单体,例如可以举出含有芳香族基团的(甲基)丙烯酸酯单体(例如,(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯及(甲基)丙烯酸苯酯等)及苯乙烯化合物等。
- [0193] 其中,从树脂链的亲水性与疏水性的平衡和油墨定影性的观点考虑,优选为含有芳香族基团的(甲基)丙烯酸酯单体,更优选为(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯或(甲基)丙烯酸苯酯,进一步优选为(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯或(甲基)丙烯酸苄酯。
- [0194] 具有烷基的结构单元优选为源自含有烷基的单体的结构单元。
- [0195] 作为含有烷基的单体,例如可以举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(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)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯;(甲基)丙烯酸羟基甲酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸羟基戊酯、(甲基)丙烯酸羟基己酯等具有羟基的烯属不饱和单体;(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯等(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯;N-羟基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基乙基(甲基)丙烯酰胺、N-羟基丁基(甲基)丙烯酰胺等N-羟基烷基(甲基)丙烯酰胺;N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-(正、异)丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基乙基(甲基)丙烯酰胺、N-乙氧基乙基(甲基)丙烯酰胺、N-(正、异)丁氧基乙基(甲基)丙烯酰胺等N-烷氧基烷基(甲基)丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺等。
- [0196] 其中,优选为(甲基)丙烯酸烷基酯,更优选为烷基的碳原子数为1~4的(甲基)丙烯酸烷基酯,进一步优选为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯或(甲基)丙烯酸丁酯,进一步优选为(甲基)丙烯酸甲酯。
- [0197] 构成树脂粒子(优选为自分散性树脂粒子。以下相同。)的树脂的重均分子量优选为3000~20万,更优选为5000~15万,进一步优选为10000~10万。

[0198] 若重均分子量为3000以上,则能够有效地抑制水溶性成分量。并且,通过将重均分子量设为20万以下,能够提高自分散稳定性。

[0199] 关于构成树脂粒子的树脂的重均分子量,能够通过已叙述的方法进行测定。

[0200] 从自分散性及凝聚速度的观点考虑,构成树脂粒子的树脂优选为酸值为100mgKOH/g以下的树脂,更优选为酸值为25mgKOH/g~100mgKOH/g的树脂。

[0201] 树脂粒子的体积平均粒径优选在1nm~200nm的范围内,更优选在1nm~150nm的范围内,进一步优选在1nm~100nm的范围内,尤其优选在1nm~10nm的范围内。若体积平均粒径为1nm以上,则提高制造适应性。并且,若体积平均粒径为200nm以下,则提高保存稳定性。并且,关于树脂粒子的粒径分布并无特别限制,可以为具有宽粒径分布的粒径分布或具有单分散的粒径分布的粒径分布。

[0202] 在本发明中,关于树脂粒子的体积平均粒径,能够使用NANOTRAC粒度分布测定装置UPA-EX150(NikkisoCo.,Ltd.制),并通过动态光散射法进行测定来求出。

[0203] 从提高隐蔽性的观点考虑,树脂粒子的折射率优选为1.0~1.7。

[0204] 树脂粒子可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0205] 树脂粒子(优选为自分散性树脂粒子)在第1油墨组合物中的含量(在2种以上的情况下为总含量)并无特别限制,相对于第1油墨组合物的总质量优选为1.0质量%~12.0质量%,更优选为3.0质量%~10.0质量%,进一步优选为5.0质量%~10.0质量%。

[0206] 若上述含量为5.0质量%以上,则进一步提高图像的隐蔽性。

[0207] 若上述含量为10.0质量%以下,则能够进一步提高第1油墨组合物的吐出稳定性,并且在抑制在低温环境下产生析出物的观点而言也有利。

[0208] 以下举出树脂粒子的具体例,但是本发明并不限于这些。另外,括号内表示共聚成分的质量比。

[0209] • 甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸异冰片酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸钠共聚物(70/20/5/5),Tg:150℃

[0210] • Joncryl(注册商标)JDX-C3080(JHONSONPOLYMER公司制),Tg:130℃

[0211] • TorayPearl(注册商标)EP,TORAYINDUSTRIES,INC.制,Tg:190℃

[0212] • TorayPearl(注册商标)PES,TORAYINDUSTRIES,INC.制,Tg:225℃

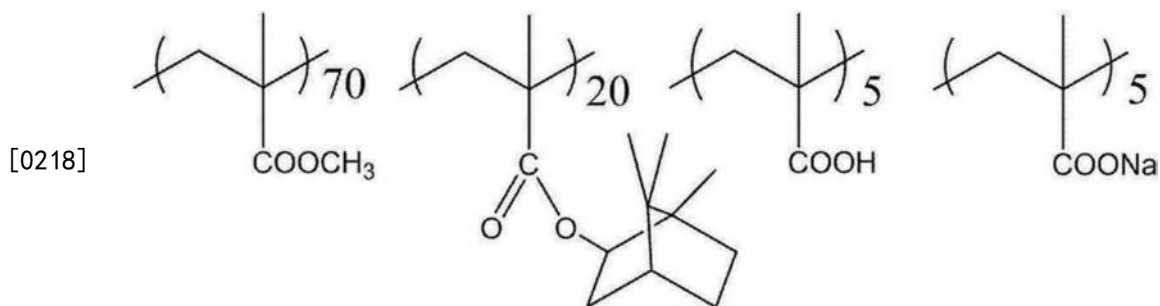
[0213] 从所获得的图像的隐蔽性的观点考虑,第1油墨组合物中所包含的树脂粒子的含量相对于本发明所涉及的第1油墨组合物的总质量优选为1质量%以上,优选为3质量%以上,更优选为4质量%以上。

[0214] 并且,从吐出稳定性的观点考虑,上述含量优选为15质量%以下,更优选为12质量%以下。

[0215] 作为本发明中的树脂粒子的树脂,例如可以举出下述树脂。另外,下述式的各结构单元的比率为质量基准。

[0216] [化学式2]

[0217] 树脂A



[0219] <水溶性溶剂>

[0220] 第1油墨组合物优选含有至少1种水溶性溶剂。

[0221] 由此,能够获得第1油墨组合物的干燥抑制或第1油墨组合物的湿润的效果。

[0222] 第1油墨组合物中能够含有的水溶性溶剂例如能够用作防止在喷射喷嘴的油墨吐出口中附着并干燥第1油墨组合物而形成凝聚体以防止堵塞的防干燥剂。

[0223] 从干燥抑制及湿润的观点考虑,作为第1油墨组合物中所含有的水溶性溶剂,优选为蒸气压低于水的水溶性溶剂。

[0224] 并且,水溶性溶剂在一个气压(1013.25hPa)下的沸点优选为80℃~300℃,更优选为120℃~250℃。

[0225] 作为防干燥剂,优选为蒸气压低于水的水溶性溶剂。

[0226] 作为这种水溶性溶剂的具体例,可以举出以乙二醇、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、甘油、三羟甲基丙烷等为代表的多元醇类。

[0227] 其中,作为防干燥剂,优选为甘油、二乙二醇等多元醇。

[0228] 防干燥剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。防干燥剂的含量相对于第1油墨组合物的总质量优选设在10质量%~50质量%的范围内。

[0229] 水溶性溶剂除了上述以外,还可以用于调整第1油墨组合物的粘度。

[0230] 作为能够用于调整粘度的水溶性溶剂的具体例,包括醇(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)、多元醇类(例如,乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、丁二醇、己二醇、戊二醇、甘油、己三醇、硫代二甘醇)、二醇衍生物(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、二乙烯三胺、三乙烯四胺、聚乙烯亚胺、四甲基丙烯二胺)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、二甲基亚砷、环丁砷、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)。

[0231] 在该情况下,水溶性溶剂可以单独使用1种,除此以外,还可以并用2种以上。

[0232] <其他添加剂>

[0233] 第1油墨组合物可以含有除上述成分以外的其他成分。

[0234] 作为其他成分,例如可以举出防褪色剂、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、表面张力调节剂、消泡剂、粘度调节剂、分散稳定剂、防锈剂及螯合剂等公知的添加剂。

[0235] <第1油墨组合物的物性>

[0236] 从部件对记录装置的适应性的观点考虑,本发明所涉及的第1油墨组合物的pH优选为4~10,更优选为5~9,进一步优选为5.5~8.5。

[0237] 在本发明中,除非另有说明,则关于pH,能够在温度25℃的环境下使用pH计(TOADKKpH计HM-20J,TokyoGarasuKikaiCo.,Ltd.制)进行测定。

[0238] 本发明所涉及的第1油墨组合物的粘度优选为1mPa·s以上且30mPa·s以下,更优选为1.5mPa·s以上且20mPa·s以下。

[0239] 在本发明中,除非另有记载,则关于粘度,使用TV-20形粘度计(TOKISANGYOCO.,LTD.制)作为测定装置,在测定温度23℃、剪切速率1,400s⁻¹的条件下进行测定。

[0240] 本发明所涉及的第1油墨组合物的表面张力优选为20mN/m~60mN/m,更优选为20mN/m~45mN/m,进一步优选为25mN/m~40mN/m。

[0241] 在本发明中,除非另有记载,则关于表面张力,使用AutomaticSurfaceTensiometerCBVP-Z(KyowaInterfaceScienceCo.,Ltd.制)并通过平板法在25℃的条件下进行测定。

[0242] <第2油墨组合物>

[0243] 本发明中的第2油墨组合物包含水、着色剂及具有未被中和的酸基的树脂。

[0244] 本发明中的第2油墨组合物包含具有未被中和的酸基的树脂,从而在第2油墨组合物与第1油墨组合物接触时,上述树脂容易与第1油墨组合物中的能够作为阳离子存在的两性电解质进行反应而能够使第2油墨组合物中所包含的着色剂等分散成分良好地凝聚。

[0245] 另外,未被中和的酸基是指酸基中的未被中和的酸基,例如在酸基为羧基(-COOH)的情况下是指“-COOH”。

[0246] 第2油墨组合物优选不包含两性电解质。其中,不包含两性电解质是指两性电解质的含量相对于第2油墨组合物的总质量为0质量%~0.0001质量%。两性电解质的含量优选为0质量%。

[0247] (具有未被中和的酸基的树脂)

[0248] 本发明中的第2油墨组合物包含具有未被中和的酸基的树脂。上述树脂优选为具有未被中和的酸基的分散剂(以下,在本说明书中,将第2油墨组合物中所包含的分散剂也称为第2分散剂)。

[0249] 作为具有未被中和的酸基的树脂,可以仅使用1种分散剂,也可以并用2种以上的分散剂。

[0250] 作为未被中和的酸基,例如可以举出-COOH、-SO₃H及-H₂PO₄等。

[0251] 第2油墨组合物中所包含的上述具有未被中和的酸基的树脂的含量相对于第2油墨组合物的总质量优选为0.1质量%~6质量%,更优选为0.2质量%~5质量%,进一步优选为0.3质量%~4质量%。

[0252] -酸值-

[0253] 具有未被中和的酸基的树脂的酸值优选大于第1分散剂的酸值。

[0254] 由此,与第1油墨组合物中所包含的分散剂相比,具有未被中和的酸基的树脂更容

易与两性电解质进行反应,从而能够更加提高第2油墨组合物中的分散成分的凝聚性。

[0255] 具有未被中和的酸基的树脂的至少一种优选酸值为20mgKOH/g以上。由此,能够更加提高第2油墨组合物中的分散成分的凝聚性。

[0256] 从与上述相同的观点考虑,具有未被中和的酸基的树脂的至少一种更优选为50mgKOH/g以上,进一步优选为60mgKOH/g以上,进一步优选为75mgKOH/g以上。

[0257] 并且,从与上述相同的观点考虑,具有未被中和的酸基的树脂的至少一种优选为200mgKOH/g以下,更优选为180mgKOH/g以下,进一步优选为150mgKOH/g以下。

[0258] 例如,具有未被中和的酸基的树脂的至少一种优选酸值为50mgKOH/g~200mgKOH/g。

[0259] 另外,关于具有未被中和的酸基的树脂的酸值,能够通过已叙述的方法进行测定。

[0260] 具有未被中和的酸基的树脂的重均分子量的优选范围与已叙述的第1分散剂相同。

[0261] 另外,关于具有未被中和的酸基的树脂的重均分子量,能够通过已叙述的方法进行测定。

[0262] 作为具有未被中和的酸基的树脂,能够使用与已叙述的第1分散剂相同的树脂。但是,本发明中的第2分散剂并不限定于这些。

[0263] (着色剂)

[0264] 对第2油墨组合物中所包含的着色剂详细地进行说明。

[0265] 作为着色剂,能够无特别限制地使用公知的染料、颜料等。其中,从油墨着色性的观点考虑,优选为几乎不溶于水中或者难溶的着色剂。具体而言,例如可以举出各种颜料、分散染料、油性染料、形成J缔合物的色素等,而且从耐光性的观点考虑,更优选为颜料。

[0266] 作为颜料,并无特别限制,能够根据目的适当地选择,例如可以为有机颜料及无机颜料中的任一种。

[0267] 作为有机颜料,例如可以举出偶氮颜料、多环式颜料、染料螯合物、硝基颜料、亚硝基颜料及苯胺黑等。其中,更优选为偶氮颜料及多环式颜料等。作为偶氮颜料,例如可以举出偶氮色淀、不溶性偶氮颜料、缩合偶氮颜料及螯合物偶氮颜料等。作为多环式颜料,例如可以举出酞菁颜料、花(perylene)颜料、紫环(perinone)颜料、蒽醌颜料、喹吡啶酮颜料、二恶嗪颜料、靛蓝颜料、硫靛颜料、异吡啶酮颜料及喹啉酮颜料等。作为染料螯合物,例如可以举出碱性染料型螯合物及酸性染料型螯合物等。

[0268] 作为无机颜料,例如可以举出氧化钛、氧化铁、碳酸钙、硫酸钡、氢氧化铝、钡黄、镉红、铬黄及炭黑等。其中,尤其优选为炭黑。另外,作为炭黑,例如可以举出通过接触法、高炉法及热法等公知的方法进行制造的炭黑。

[0269] 关于炭黑的具体例,可以举出Raven7000,Raven5750,Raven5250,Raven5000ULTRA I工,Raven3500,Raven2000,Raven1500,Raven1250,Raven1200,Raven1190ULTRA I工,Raven1170,Raven1255,Raven1080,Raven1060,Raven700(以上,ColombianCarbon公司制)、Regal400R,Regal330R,Regal660R,MogulL,BlackPearlsL,Monarch700,Monarch800,Monarch880,Monarch900,Monarch1000,Monarch1100,Monarch1300,Monarch1400(以上,CabotCorporation制)、ColorBlackFW1,ColorBlackFW2,ColorBlackFW2V,ColorBlack18,ColorBlackFW200,ColorBlackS150,ColorBlackS160,

ColorBlackS170,Printex35,PrintexU,PrintexV,Printex140U,Printex140V,SpecialBlack6,SpecialBlack5,SpecialBlack4A,SpecialBlack4(以上,OrionEngineeredCarbons公司制)、No.25,No.33,No.40,No.45,No.47,No.52,No.900,No.2200B,No.2300,MCF-88,MA600,MA7,MA8,MA100(以上,MitsubishiChemicalCorporation.制)、COLOURBLACKFW182(OrionEngineeredCarbons公司制)等,但是并不限于这些。

[0270] 作为在本发明中能够使用的有机颜料,作为黄色油墨的颜料,可以举出C.I.颜料黄1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、14C、16、17、24、34、35、37、42、53、55、65、73、74、75、81、83、93、95、97、98、100、101、104、108、109、110、114、117、120、128、129、138、150、151、153、154、155、180等,优选为具有偶氮骨架的颜料,尤其,从获取性及价格的方面而言,最优选为C.I.颜料黄74。

[0271] 并且,作为品红色油墨的颜料,可以举出C.I.颜料红1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、48(Ca)、48(Mn)、48:2、48:3、48:4、49、49:1、50、51、52、52:2、53:1、53、55、57(Ca)、57:1、60、60:1、63:1、63:2、64、64:1、81、83、87、88、89、90、101(用黄土制成的红色)、104、105、106、108(镉红)、112、114、122(喹吖啶酮品红)、123、146、149、163、166、168、170、172、177、178、179、184、185、190、193、202、209、219、269等及C.I.颜料紫19,优选为具有喹吖啶酮骨架的颜料,尤其,最优选为C.I.颜料红122。

[0272] 并且,作为青色油墨的颜料,可以举出C.I.颜料蓝1、2、3、15、15:1、15:2、15:3、15:34、16、17:1、22、25、56、60、C.I.颜料蓝4、60、63等,尤其,优选为C.I.颜料蓝15:3。

[0273] 上述颜料可以作为单独种类来使用,并且也可以从上述各组内或各组之间选择多个种类并组合这些来使用。

[0274] 第2油墨组合物优选包含与第1油墨组合物所包含的着色剂不同的着色剂。

[0275] 第2油墨组合物优选为彩色油墨、黑色油墨及金属油墨中的至少1个。

[0276] 从油墨着色性、保存稳定性等观点考虑,第2油墨组合物中的着色剂的含量相对于第2油墨组合物的总固体成分质量优选为0.1~20质量%,更优选为0.2~15质量%,尤其优选为0.5~10质量%。

[0277] 第2油墨组合物能够包含除了上述具有未被中和的酸基的树脂以外的树脂(在本说明书中,也简称为其他树脂)。

[0278] 作为第2油墨组合物中所包含的其他树脂,能够使用与已叙述的第1油墨组合物中所包含的树脂相同的树脂,优选方式也相同。

[0279] (水)

[0280] 第2油墨组合物能够含有水。

[0281] 作为水,例如能够使用离子交换水及蒸馏水等。

[0282] 水的含量相对于第2油墨组合物的总质量优选为50质量%~90质量%,更优选为60质量%~80质量%。

[0283] <其他添加剂>

[0284] 第2油墨组合物可以含有除了上述成分以外的其他成分。

[0285] 作为其他成分,例如可以举出防褪色剂、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、表面张力调节剂、消泡剂、粘度调节剂、分散稳定剂、防锈剂及螯合剂等公知的添加剂。

[0286] <第2油墨组合物的物性>

[0287] 从第2油墨组合物的凝聚性的观点考虑,本发明所涉及的第2油墨组合物的pH优选为6~12,更优选为7~11,进一步优选为8~10。

[0288] 另外,关于本发明中的第2油墨组合物的pH,能够通过上述第1油墨组合物的情况相同的方法进行测定。

[0289] 在本发明的油墨组中,从第2油墨组合物的pH减去第1油墨组合物的pH的差优选为0.4~2.0。

[0290] 通过从第2油墨组合物的pH减去第1油墨组合物的pH的差为0.4以上,能够更加提高凝聚性。

[0291] 通过从第2油墨组合物的pH减去第1油墨组合物的pH的差为2.0以下,能够提高由第1油墨组合物形成的层与由第2油墨组合物形成的层的密合性。

[0292] 本发明所涉及的第2油墨组合物的粘度优选为1mPa·s以上且30mPa·s以下,更优选为1.5mPa·s以上且20mPa·s以下。

[0293] 本发明所涉及的第2油墨组合物的表面张力优选为20mN/m~60mN/m,更优选为20mN/m~45mN/m,进一步优选为25mN/m~40mN/m。

[0294] 《图像记录方法》

[0295] 本发明的图像记录方法为使用了上述油墨组的图像记录方法。本发明的图像记录方法具有:第1油墨赋予工序,在基材上赋予上述油墨组中的第1油墨组合物;及第2油墨赋予工序,在基材上赋予上述油墨组中的第2油墨组合物。

[0296] 本发明所涉及的图像记录方法可以在进行第1油墨赋予工序之后进行第2油墨赋予工序,也可以在进行2油墨赋予工序之后进行第1油墨赋予工序,还可以通过喷墨法同时进行第1油墨赋予工序及第2油墨赋予工序。其中,本发明所涉及的图像记录方法优选在进行第1油墨赋予工序之后进行后述第2油墨赋予工序。

[0297] 即,本发明所涉及的图像记录方法在将第2油墨组合物赋予至基材的表面上工序之前还包含将包含两性电解质的第1油墨组合物赋予至上述基材的表面上工序,将第2油墨组合物赋予至基材的表面上工序优选为通过喷墨法将上述第2油墨组合物赋予至上述基材的表面上赋予有上述第1油墨组合物的区域中的至少一部分上的工序。

[0298] 以下,对本发明所涉及的图像记录方法的一例进行说明。

[0299] 关于本发明所涉及的图像记录方法,第1油墨赋予工序及所述第2油墨赋予工序中的至少一个优选通过喷墨法进行第1油墨组合物或第2油墨组合物的赋予。

[0300] 并且,本发明所涉及的图像记录方法根据需要可以包括其他工序。

[0301] 以下,对本发明所涉及的图像记录方法的一例中的各工序进行说明。

[0302] <第1油墨赋予工序>

[0303] 本发明中的第1油墨赋予工序为在基材上赋予本发明的油墨组中的第1油墨组合物的工序。

[0304] 第1油墨组合物的赋予只要在基材的表面上,则并无特别限定。例如,可以以与基材接触的方式赋予至基材的表面上,也可以以与基材的表面上赋予有后述第2油墨组合

物的区域中的至少一部分接触的方式赋予。

[0305] 关于对基材的第1油墨组合物的赋予,能够适用涂布法、喷墨法、浸渍法等公知的方法来进行。

[0306] 作为涂布法,可以举出使用了棒涂布机(例如,绕线棒涂布机)、挤出模涂布机、气刀涂布机、刮板涂布机、杆涂布机、刮刀涂布机、挤压涂布机、反转辊涂布机、凹版涂布机及柔版涂布机等公知的涂布法。

[0307] 作为第1油墨赋予工序中的油墨组合物的赋予方法,能够适用公知的喷墨法。

[0308] 喷墨法中的第1油墨组合物的吐出方式并无特别限制,可以为公知的方式,例如利用静电诱导力吐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);将电信号改变为声束而向第1油墨组合物照射并利用放射压吐出第1油墨组合物的声学喷墨方式;及加热油墨组合物而形成气泡,并利用所产生的压力的热喷墨(BubbleJet(注册商标))方式等中的任一种。

[0309] 作为喷墨法,尤其能够有效地利用如下喷墨法:利用日本特开昭54-059936号公报中所记载的方法,使受到热能作用的油墨组合物产生急剧的体积变化,通过由该状态变化而产生的作用力从喷嘴吐出第1油墨组合物。

[0310] 作为喷墨法,还能够适用日本特开2003-306623号公报的0093~0105段中所记载的方法。

[0311] 基于喷墨法的第1油墨赋予工序的赋予通过从喷墨头的喷嘴吐出第1油墨赋予工序来进行。

[0312] 作为喷墨头的方式,有一边使短尺寸的串行头(Serialhead)沿基材的宽度方向扫描一边进行记录的往返(Shuttle)方式;及使用对应于基材的一边的整个区域而排列有记录元件的行式头(Linehead)的线型方式。

[0313] 在线型方式中,能够通过使基材沿与记录元件的排列方向交叉的方向扫描来对基材的整个面进行图像记录。在线型方式中,不需要往返方式中的扫描短尺寸喷头的滑架(Carriage)等输送系统。并且,在线型方式中,与往返方式相比,不需要进行滑架的移动和与基材的复杂的扫描控制,仅基材移动。因此,根据线型方式,与往返方式相比,能够实现图像记录的高速化。

[0314] 作为从喷墨头的喷嘴吐出的第1油墨组合物的液滴量,在获得高清图像的观点而言,优选为1pL(皮升)~10pL,更优选为1.5pL~6pL。

[0315] 并且,在改善图像的不均匀、连续灰度的连结的观点而言,将不同的液滴量组合而吐出也是有效。

[0316] 并且,喷墨头可以在吐出第1油墨组合物的面上(第1油墨吐出面)具备疏液膜。作为疏液膜,可以举出日本特开2016-193980号公报的0178~0184段中所记载的疏液膜。

[0317] 作为每单位面积的第1油墨组合物的赋予质量(g/m^2),只要能够使油墨组合物中的成分凝聚,则并无特别限制,但是优选为 $0.1\text{g}/\text{m}^2\sim 10\text{g}/\text{m}^2$,更优选为 $0.5\text{g}/\text{m}^2\sim 6.0\text{g}/\text{m}^2$,进一步优选为 $1.0\text{g}/\text{m}^2\sim 4.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0318] 并且,对上述基材的上述两性电解质的赋予量优选为 $0.3\text{mmol}/\text{m}^2\sim 2.2\text{mmol}/\text{m}^2$,更优选为 $0.5\text{mmol}/\text{m}^2\sim 2.0\text{mmol}/\text{m}^2$,进一步优选为 $0.8\text{mmol}/\text{m}^2\sim 1.8\text{mmol}/\text{m}^2$ 。

[0319] 并且,在第1油墨组合物赋予工序中,可以在赋予第1油墨组合物之前对基材进行

加热。

[0320] 作为加热温度,只要根据基材的种类或第1油墨组合物的组成适当地设定即可,优选将基材的温度设为20℃~50℃,更优选设为25℃~40℃。

[0321] 能够在第1油墨赋予工序之后且在后述第2油墨赋予工序之前具有对所赋予的上述第1油墨组合物进行加热干燥的干燥工序。

[0322] 作为用于进行第1油墨组合物的加热干燥的机构,可以举出加热器等公知的加热机构、干燥器等公知的送风机构及将这些组合而成的机构。

[0323] 作为用于进行第1油墨组合物的加热干燥的方法,例如可以举出如下:

[0324] 用加热器等从基材的与赋予有第1油墨组合物的面相反的一侧施加热的方法;将暖风或热风吹向基材的赋予有第1油墨组合物的面的方法;用红外线加热器从基材的赋予有第1油墨组合物的面或与赋予有第1油墨组合物的面相反的一侧施加热的方法;及将这些中的多种进行组合的方法。

[0325] 加热干燥时的加热温度优选为35℃以上,更优选为40℃以上。

[0326] 加热温度的上限并无特别限制,作为上限,优选为100℃,更优选为90℃,进一步优选为70℃。

[0327] 加热干燥的时间并无特别限制,但是优选为0.5秒~60秒,更优选为0.5秒~20秒,尤其优选为0.5秒~10秒。

[0328] <第2油墨赋予工序>

[0329] 第2油墨赋予工序为在基材上赋予本发明的油墨组中的第2油墨组合物的工序。

[0330] 第2油墨组合物可以以与基材接触的方式赋予至基材的表面上,也可以以与基材的表面上赋予有上述第1油墨组合物的区域中的至少一部分接触的方式赋予,还可以以与记录于基材的表面上赋予有其他油墨组合物的区域中的至少一部分接触的方式赋予,只要在基材的表面上,则并无特别限定。

[0331] 通过本工序,能够在基材的表面上选择性地赋予油墨组合物,由此能够记录所期望的图像(详细而言,可见图像)。

[0332] 关于通过喷墨法进行的上述第2油墨赋予工序,在基材的表面上进行第2油墨组合物的赋予,除此以外,与将上述第1油墨组合物赋予至基材的表面上工序相同,优选方式也相同。

[0333] 通过本工序,能够在基材的表面上选择性地赋予第2油墨组合物,由此能够记录所期望的图像(详细而言,可见图像)。

[0334] 在第2油墨赋予工序中,可以仅赋予1种本发明所涉及的第2油墨组合物,也可以赋予2种以上的本发明所涉及的第2油墨组合物。

[0335] 作为第2油墨赋予工序中的油墨组合物的赋予方法,能够适用公知的喷墨法。

[0336] 关于喷墨法的详细内容,与上述第1油墨赋予工序中能够适用的喷墨法相同。

[0337] 在第2油墨赋予工序中,可以对所赋予的第2油墨组合物进行加热干燥。

[0338] 作为用于进行加热干燥的机构,可以举出加热器等公知的加热机构、干燥器等公知的送风机构及将这些组合而成的机构。

[0339] 作为用于进行第2油墨组合物的加热干燥的方法,例如可以举出如下:用加热器等从基材的与赋予有第2油墨组合物的面相反的一侧施加热的方法;将暖风或热风吹向基材

的赋予有第2油墨组合物的面的方法；用红外线加热器从基材的赋予有第2油墨组合物的面或与赋予有第2油墨组合物的面相反的一侧施加热的方法；及将这些中的多种进行组合的方法。将这些中的多种进行组合的方法。

[0340] 加热干燥时的加热温度优选为55℃以上，更优选为60℃以上，尤其优选为65℃以上。

[0341] 加热温度的上限并无特别限制，作为上限，优选为100℃，更优选为90℃。

[0342] 第2油墨组合物的加热干燥的时间并无特别限制，但是优选为3秒~60秒，更优选为5秒~60秒，尤其优选为10秒~45秒。

[0343] 并且，在第2油墨赋予工序中，可以在赋予第2油墨组合物之前对基材（或者，在后述第2油墨赋予工序中，赋予有第2油墨组合物的基材）进行加热。

[0344] 作为加热温度，只要根据基材的种类、第2油墨组合物的组成等适当地设定即可，优选将基材的温度设为20℃~50℃，更优选设为25℃~40℃。

[0345] 另外，在后述第2油墨赋予工序中对第2油墨组合物进行加热干燥的情况下，用于第2油墨组合物的加热干燥的加热可以兼作赋予第2油墨组合物之前的基材的加热。

[0346] 〔基材〕

[0347] 作为本发明所涉及的图像记录方法中所使用的基材并无特别限定，可以举出纸张、涂布纸、树脂基材、金属、陶瓷、玻璃及纺织品基材等。

[0348] 在本发明所涉及的图像记录方法中，为了获得隐蔽性高的图像，也优选使用非渗透性基材。

[0349] 在本发明中，“非渗透性基材”是指水的吸收少或不吸收水的基材，具体而言，是指水的吸收量为0.3g/m²以下的基材。

[0350] 以如下方式测定基材的水的吸收量(g/m²)。

[0351] 使水与基材的表面（即，欲记录图像的面）中的100mm×100mm的区域接触，并以该状态在25℃下保持1分钟。求出通过该1分钟的保持而吸收的水的质量（吸收量(g)），并将所获得的吸收量(g)换算为每单位面积的吸收量(g/m²)。

[0352] 作为非渗透性基材并无特别限制，但是优选为树脂基材。

[0353] 作为树脂基材并无特别限定，例如可以举出由热塑性树脂组成的基材。

[0354] 作为树脂基材，例如可以举出将热塑性树脂成型为薄片状的基材。

[0355] 树脂基材优选包含聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、尼龙、聚乙烯或聚酰亚胺。

[0356] 树脂基材可以为透明的树脂基材，也可以为被着色的树脂基材，还可以在其至少一部分实施金属蒸镀处理等。

[0357] 在本发明中，“透明”是指在23℃下在波长400nm~700nm下的最低透射率为80%以上（优选为90%以上，更优选为95%以上）。上述最低透射率是使用分光光度计（例如，SHIMADZUCORPORATION制，分光光度计UV-2100）以1nm刻度进行测定。

[0358] 树脂基材的形状并无特别限定，但是优选为薄片状的树脂基材，从图像记录物的生产率的观点考虑，更优选为通过卷取能够形成卷的薄片状的树脂基材。

[0359] 作为树脂基材的厚度，优选为10μm~200μm，更优选为10μm~100μm。

[0360] 《油墨组合物》

[0361] 本发明的油墨组合物包含水、白色颜料、酸值50mgKOH/g以下的分散剂及两性电解

质。

[0362] 作为本发明的油墨组合物中所包含的水、白色颜料、酸值50mgKOH/g以下的分散剂及两性电解质,能够使用与上述油墨组中的第1油墨组合物相同的水、白色颜料、酸值50mgKOH/g以下的分散剂及两性电解质,优选范围也相同。

[0363] 实施例

[0364] 以下,通过实施例对本发明进行更进一步具体的说明,但是本发明只要不超出其宗旨,则并不限定于以下实施例。另外,除非另有说明,则“份”为质量基准。

[0365] 在本实施例中,关于pH、酸值、胺值、树脂粒子的体积平均粒径、平均一次粒径及重均分子量,通过已叙述的方法进行了测定。

[0366] (实施例1~实施例27及比较例1)

[0367] (第1油墨组合物(油墨1-1~油墨1-23))

[0368] <第1油墨组合物的颜料分散体的制备>

[0369] 将表1所示的150份的各分散剂(第1分散剂)溶解于水中,并使用氢氧化钾水溶液以中和后的pH成为9且分散剂的浓度成为约25质量%的方式制备了各分散剂的水溶液。

[0370] 而且,如下述颜料分散体的组成将各成分进行混合,从而获得了各混合液。

[0371] 接着,使用LabstarMiniLMZ015(AshizawaFinetechLtd.制,珠直径:0.1mm ϕ ,氧化锆珠,旋转速度:10m/秒)对上述各混合液进行1.5小时的分散处理,从而获得了各颜料分散体(颜料的固体分量:50质量%)。

[0372] [颜料分散体的组成]

[0373] • 表1中所记载的分散剂的水溶液:成为表1中所记载的分散剂的含量的量

[0374] • 表1中所记载的颜料:500质量份

[0375] • 丙二醇:100质量份

[0376] • 水:整体成为1000质量份的余量

[0377] <第1油墨组合物(油墨1-1~油墨1-23)的制备>

[0378] 在各实施例或比较例中,在以成为下述所示的组成的方式将各成分进行混合之后,在常温(25℃)下进行1小时的搅拌,将所获得的溶液设为第1油墨组合物(油墨1-1~油墨1-23)。

[0379] 表1中所记载的含量的数值及下述组成中的质量份的记载表示将油墨组合物的总质量设为100质量%时的各化合物的固体成分的质量%。但是,分散剂的含量表示将颜料的总质量设为100质量%时的固体成分的质量%。

[0380] (组成)

[0381] • 各颜料分散体:成为表1中所记载的颜料的含量及表1中所记载的分散剂的含量的量

[0382] • 表1中所记载的两性电解质:表1中所记载的量

[0383] • 表1中所记载的金属氧化物粒子:表1中所记载的量

[0384] • 乙二醇:9质量份

[0385] • 丙二醇:26质量份

[0386] • 树脂A(树脂粒子、丙烯酸胶乳、固体分量23质量%):表1中所记载的量

[0387] • OLFINEExp.4200(NissinChemicalco.,ltd.制、表面活性剂):1质量份

[0388] • 离子交换水:整体成为100质量份的量

[0389] <树脂A的合成法>

[0390] 向具备机械式搅拌机、温度计、回流冷却管及氮气导入管的2L三口烧瓶装入甲基乙基酮(540.0g)并升温至75℃。一边将反应容器内的温度保持在75℃,一边以在2小时内滴加完成的方式等速滴加了由甲基丙烯酸甲酯(378.0g)、甲基丙烯酸异冰片酯(108g)、甲基丙烯酸(54.0g)、甲基乙基酮(108g)及“V-601”(FUJIFILMWakoPureChemicalCorporation制)(2.1g)组成的混合溶液。在滴加完成之后,加入由“V-601”(1.15g)及甲基乙基酮(15.0g)组成的溶液,并在75℃下搅拌了2小时。而且,加入由“V-601”(0.54g)及甲基乙基酮(15.0g)组成的溶液,并在75℃下搅拌了2小时。之后,升温至85℃并继续搅拌2小时,从而获得了甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸异冰片酯/甲基丙烯酸(=70/20/10)共聚物的树脂溶液。

[0391] 所获得的共聚物的重均分子量(Mw)为60,000,酸值为54.2mgKOH/g,玻璃化转变温度为124℃。

[0392] 接着,称量上述树脂溶液(588.2g),加入异丙醇(165g)及1摩尔/L的氢氧化钠水溶液(120.8ml),并将反应容器内的温度升温至80℃。接着,以20ml/min的速度滴加蒸馏水(718g)而进行了水分散化。之后,在大气压下以反应容器内的温度80℃保持2小时、以85℃保持2小时、以90℃保持2小时,从而对溶剂进行了蒸馏除去。而且,对反应容器内进行减压来对异丙醇、甲基乙基酮及蒸馏水进行蒸馏除去,从而获得了树脂A(固体成分25.0质量%的水性分散物)。

[0393] (第2油墨组合物(油墨2-1~油墨2-4))

[0394] <第2油墨组合物的颜料分散体的制备>

[0395] 将表2所示的150份的各第2分散剂(具有未被中和的酸基的树脂)溶解于水中,并使用氢氧化钾水溶液以中和后的pH成为9且分散剂的浓度成为约25质量%的方式制备了各分散剂的水溶液。

[0396] 而且,如下述组成将各成分进行混合,从而获得了各混合液。

[0397] 接着,使用LabstarMiniLMZ015(AshizawaFinetechLtd.制,珠直径:0.3mm ϕ ,氧化锆珠,旋转速度:13m/秒)对上述各混合液进行1.5小时的分散处理,从而获得了各颜料分散体(颜料的固体成分量:20质量%)。

[0398] [颜料分散体的组成]

[0399] • 表2中所记载的第2分散剂的水溶液:成为表2中所记载的第2分散剂的含量的量

[0400] • PB15:3(颜料):200质量份

[0401] • 丙二醇:100质量份

[0402] • 水:整体成为1000质量份的余量

[0403] <第2油墨组合物(油墨2-1~油墨2-4)的制备>

[0404] 在各实施例或比较例中,在以成为下述所示的组成的方式将各成分进行混合之后,通过与上述第1油墨组合物相同的方法来制备了第2油墨组合物(油墨2-1~油墨2-4)。

[0405] 表2中所记载的含量的数值及下述组成中的质量份的记载表示将油墨组合物的总质量设为100质量%时的各化合物的固体成分的质量%。但是,第2分散剂的含量表示将颜料的总质量设为100质量%时的固体成分的质量%。

[0406] (组成)

[0407] • 各颜料分散体:14质量份

[0408] • 乙二醇:9质量份

[0409] • 丙二醇:26质量份

[0410] • OLFINEExp.4200 (NissinChemicalco.,ltd.制、表面活性剂):1质量份

[0411] • 树脂A(树脂粒子、丙烯酸胶乳、固体成分量23质量%):4.0质量份

[0412] • 离子交换水:整体成为100质量份的量

[0413] <评价方法>

[0414] (凝聚性)

[0415] 通过下述方法对图1中所记载的文字的图像进行记录,并对其凝聚性进行了评价。

[0416] 首先,准备了RICOHCompany,Ltd.制的GELJET(注册商标)GX5000打印机喷头。上述打印机喷头为96个喷嘴排列而成的行式头。

[0417] 以如下方式固定了上述打印机喷头,即,使喷嘴排列而成的行式头的方向(主扫描方向)与和以500mm/秒向规定的直线方向能够移动的平台移动方向(副扫描方向)正交的方向对齐。

[0418] 作为记录介质,准备聚对苯二甲酸乙二酯(PET)基材(FE2001、厚度12 μ m、FUTAMURACHEMICALCO.,LTD.制)并贴附于平台上。

[0419] 而且,按照以下顺序,以5pt、6pt、7pt分别记录了图1中所记载的文字(unicode:U+9DF9)的图像作为颜色镂空文字及白色镂空文字。

[0420] 在实施例1~实施例14、实施例16、实施例18~实施例27及比较例1中,依次进行了第1油墨赋予工序、油墨赋予期间的干燥工序、第2油墨赋予工序及干燥工序。另外,第2油墨赋予工序中的第2油墨组合物的赋予在油墨赋予期间的干燥工序之后的2秒以内进行。

[0421] 在实施例15中,没有进行油墨赋予期间的干燥工序,除此以外,设为与实施例1~实施例14、实施例16、实施例18~实施例27及比较例1相同。

[0422] 在实施例17中,依次进行了第2油墨赋予工序、油墨赋予期间的干燥工序、第1油墨赋予工序及干燥工序。另外,第1油墨赋予工序中的第1油墨组合物的赋予在油墨赋予期间的干燥工序之后的2秒以内进行。

[0423] 另外,在第1油墨赋予工序之后进行第2油墨赋予工序的情况下,对基材的赋予有第1油墨组合物的表面赋予了第2油墨组合物。并且,在第2油墨赋予工序之后进行第1油墨赋予工序的情况下,对基材的赋予有第2油墨组合物的表面赋予了第1油墨组合物。

[0424] 以下,对各工序进行说明。

[0425] (第1油墨赋予工序)

[0426] 首先,将上述PET基材固定于喷墨记录装置的平台,接着,一边使固定有记录介质的平台向直线方向以339mm/分钟恒定速度移动,一边利用绕线棒涂布机将第1油墨组合物以成为约1.5g/m²的方式涂布于记录介质上。

[0427] (油墨赋予期间的干燥工序)

[0428] 在进行第1油墨赋予工序之后进行第2油墨赋予工序的情况下,在结束了第1油墨组合物的赋予的部位,从对该部位的第1油墨组合物的赋予结束时起1.5秒后,使用干燥器在50 $^{\circ}$ C的条件下开始第1油墨组合物的干燥,并从第1油墨组合物的赋予结束时起11.5秒后结束了干燥。此时的干燥时间为10秒。

[0429] 并且,在进行第2油墨赋予工序之后进行第1油墨赋予工序的情况下,在进行第1油墨赋予工序之后进行第2油墨赋予工序时的油墨赋予期间的干燥工序中,将第1油墨组合物作为第2油墨组合物,并且将第2油墨组合物作为第1油墨组合物来实施,除此以外,设为相同。

[0430] (第2油墨赋予工序)

[0431] 一边使基材以平台速度339mm/分钟恒定速度移动,一边从上述打印机喷头的喷墨喷嘴以线型方式吐出第2油墨组合物,并以5pt、6pt、7pt分别输出了图1中所记载的文字(unicode:U+9DF9)作为颜色镂空文字及白色镂空文字。

[0432] 将油墨组合物的吐出条件设为油墨液滴量4.0pL且吐出频率10kHz,并将分辨率(喷嘴排列方向×输送方向)设为75dpi×600dpi(dotsperinch:每英寸墨点)。

[0433] 并且,作为第2油墨组合物,使用了通过脱气过滤器进行脱气并调温至30℃的第2油墨组合物。

[0434] 本发明中的白色镂空文字是指在用特定的颜色填充的区域的一部分不赋予颜色而用白色记录的文字。并且,本发明中的颜色镂空文字是指在用第1颜色填充的区域的一部分不赋予第1颜色而用除了白色及第1颜色以外的其他颜色记录的文字。

[0435] (干燥工序)

[0436] 使用干燥器在70℃下对刚进行了图像记录的上述吐出的油墨组合物进行了10秒钟干燥。

[0437] (凝聚性)

[0438] 按照以下评价基准对通过以上记录的图1中所记载的文字的图像进行了评价。将结果记载于表3中。

[0439] -评价基准-

[0440] A+:能够明确地读取5pt~7pt的颜色镂空文字及白色镂空文字。

[0441] A:能够明确地读取6pt及7pt的颜色镂空文字及白色镂空文字,并且5pt的颜色镂空文字及白色镂空文字虽然可见渗色,但是能够读取。

[0442] B:针对5pt~7pt的颜色镂空文字及白色镂空文字,虽然可见渗色,但是能够读取。

[0443] C:5pt~7pt的白色镂空文字及5pt的颜色镂空文字虽然可见渗色,但是能够读取,并且6pt及7pt的颜色镂空文字能够明确地读取。

[0444] D:图1中的所有文字均稍微渗色,但是能够读取。

[0445] E:图1中的所有文字均渗色而无法读取。

[0446] 另外,上述“能够读取”是指,从远离0.5m的位置进行目视观察,能够确认到在图1中所记载的文字中的由图2中所记载的符号111表示的横线与由图2中所记载的符号112表示的横线分别分开记录。

[0447] (保存稳定性)

[0448] 关于保存稳定性,对在上述实施例及比较例中所制备的第1油墨组合物进行了评价。

[0449] 关于第1油墨组合物的增粘,在密封状态下以50℃放置336小时之前和放置336小时之后进行粘度的测定,并计算出放置前后的粘度的变化率。

[0450] 根据计算出的上述变化率,并按照以下评价基准对保存稳定性进行了评价。将结

果记载于表3中。

[0451] 另外,关于粘度,使用TV-20型粘度计(TOKISANGYOCO.,LTD.制)在30℃下进行了测定。

[0452] -评价基准-

[0453] A+:粘度的变化率小于1%。

[0454] A:粘度的变化率为1%以上且小于2%。

[0455] B:粘度的变化率为2%以上且小于6%。

[0456] C:粘度的变化率为6%以上且小于15%。

[0457] D:粘度的变化率为15%以上且小于25%。

[0458] (密合性)

[0459] 将所记录的图像变更为30mm×30mm的实心图像,除此以外,以与凝聚性的评价中的方法相同的方法制作了记录物。

[0460] 根据工S02409(横切法)对在上述进行制作的记录物实施百格测试,并按照以下评价基准进行了评价。在百格测试中,将切割间隔设为1mm,并形成了25个1mm见方的正方形的品格。将结果记载于表3中。

[0461] 在下述评价基准中,品格脱落的比例(%)为通过下述式求出的值。下述式中的总品格数为25。

[0462] 品格脱落的比例(%) = (产生了脱落的品格数) / (总品格数) × 100

[0463] <评价基准>

[0464] A:品格脱落的比例(%)为0%。

[0465] B:品格脱落的比例(%)超过0%且小于5%。

[0466] C:品格脱落的比例(%)为5%以上且小于50%。

[0467] D:品格脱落的比例(%)为50%以上且小于80%。

[0468] (耐水性及耐醇性)

[0469] 通过与吐出性的评价中的方法相同的方法,制作了实心图像(Solidimage)作为记录物。

[0470] 而且,按照下述评价基准将使用沾有超纯水的棉棒摩擦10次记录物的图像表面之后的掉色作为耐水性进行了评价。

[0471] 并且,将超纯水变更为乙醇(20质量%稀释液),除此以外,通过与上述相同的方法并按照下述评价基准对耐醇性进行了评价。将结果记载于表3中。

[0472] -评价基准-

[0473] A:图像完全没有掉色。

[0474] B:图像的一部分稍微掉色。

[0475] C:图像的一部分比B评价更掉色,但是基材不可见。

[0476] D:图像的一部分掉色,并且基材局部可见。

[0477]

[表1]

第1油墨组合物														
油墨No.	颜料		分散剂			两性电解质		金属氧化物粒子			树脂粒子		pH	
	种类	粒径 [nm]	含量 [质量%]	种类	酸值 [mg KOH/g]	胺值 [mg KOH/g]	含量 [质量%]	种类	含量 [质量%]	种类	含量 [质量%]	粒径 [nm]		含量 [质量%]
油墨1-1	TiO ₂	234	14	P-2	14	0	1.5%	谷氨酸	0.07%	-	-	-	4.0%	7.9
油墨1-2	TiO ₂	234	14	P-2	14	0	1.5%	谷氨酸	0.07%	ZrO ₂	18.5%	47	4.0%	7.9
油墨1-3	TiO ₂	234	14	P-2	14	0	1.5%	谷氨酸	0.07%	-	-	-	-	7.4
油墨1-4	TiO ₂	234	14	P-2	14	0	1.5%	磷酸二氢钠	0.07%	-	-	-	-	6.0
油墨1-5	TiO ₂	234	14	P-2	14	0	1.5%	谷氨酸	0.50%	ZrO ₂	18.5%	47	4.0%	7.8
油墨1-6	TiO ₂	234	14	P-2	14	0	1.5%	异亮氨酸	0.50%	ZrO ₂	18.5%	47	4.0%	8.0
油墨1-7	TiO ₂	234	14	P-2	14	0	1.5%	苯丙氨酸	0.30%	ZrO ₂	18.5%	47	4.0%	8.1
油墨1-8	TiO ₂	234	14	P-2	14	0	1.5%	丝氨酸	0.50%	-	-	-	4.0%	7.9
油墨1-9	TiO ₂	234	14	P-2	14	0	1.5%	丝氨酸	0.50%	ZrO ₂	18.5%	47	4.0%	7.9
油墨1-10	TiO ₂	234	14	P-2	14	0	1.5%	丝氨酸	0.07%	ZrO ₂	18.5%	47	4.0%	7.9
油墨1-11	TiO ₂	234	14	P-2	14	0	1.5%	谷氨酸	0.07%	Al ₂ O ₃	25%	13	4.0%	7.7
油墨1-12	TiO ₂	220	14	P-3	10	0	10.0%	谷氨酸	0.07%	-	-	-	-	5.4
油墨1-13	CB	98	5	P-2	14	0	1.5%	谷氨酸	0.07%	-	-	-	4.0%	8.1
油墨1-14	TiO ₂	234	14	P-2	14	0	1.5%	谷氨酸	1.80%	-	-	-	4.0%	8.1
油墨1-15	TiO ₂	234	14	P-2	14	0	1.5%	谷氨酸	0.03%	-	-	-	4.0%	8.5
油墨1-16	TiO ₂	242	14	P-6	0	40	7.0%	谷氨酸	0.07%	-	-	-	4.0%	8.2
油墨1-17	TiO ₂	238	14	P-7	7	7	10.0%	谷氨酸	0.07%	-	-	-	4.0%	7.9
油墨1-18	TiO ₂	245	14	P-8	46	41	2.5%	谷氨酸	0.07%	-	-	-	4.0%	8.0
油墨1-19	TiO ₂	234	14	P-2	14	0	1.5%	丝氨酸	2.20%	-	-	-	4.0%	7.9
油墨1-20	TiO ₂	234	14	P-2	14	0	1.5%	丝氨酸	2.00%	-	-	-	4.0%	7.9
油墨1-21	TiO ₂	232	14	P-9	14	0	1.5%	丝氨酸	0.50%	-	-	-	4.0%	7.9
油墨1-22	TiO ₂	230	14	P-4	64	0	1.5%	谷氨酸	0.07%	-	-	-	4.0%	7.4
油墨1-23	TiO ₂	234	14	P-2	14	0	0.015	-	0.00%	-	-	-	4.0%	7.9

[0478]

[表2]

[0479]

第2油墨组合物					
油墨No.	颜料		具有未被中和的酸基的树脂 (第2分散剂)		PH
	种类	种类	酸值 [mg KOH/g]	含量 [质量%]	
油墨2-1	PB15:3	P-1	112	30	8.7
油墨2-2	PB15:3	P-5	141	30	8.2
油墨2-3	PB15:3	P-10	20	30	8.9
油墨2-4	PB15:3	P-4	64	30	8.7

[0480]

实施例	第1油墨组合物										第2油墨组合物			图像形成方法				评价			
	油墨No.	分散剂		两性电解质		金属氧化物粒子	树脂粒子含量 [质量%]	树脂酸值 [mg KOH/g]	干燥工序	吐出顺序	凝聚性	保存稳定性	密合性	耐水性	耐油性						
		酸值 [mg KOH/g]	胺值 [mg KOH/g]	种类	含量 [质量%]																
		酸值 [mg KOH/g]	胺值 [mg KOH/g]	种类	含量 [质量%]																
实施例1	油墨1-1	14	0	谷氨酸	0.07%	-	4.0%	有	第一->第二	C	B	A	A	A							
实施例2	油墨1-2	14	0	谷氨酸	0.07%	ZrO ₂	4.0%	有	第一->第二	A	A+	A	A	A							
实施例3	油墨1-3	14	0	谷氨酸	0.07%	-	-	有	第一->第二	B	A	C	D	D							
实施例4	油墨1-4	14	0	磷酸二氢钠	0.07%	-	-	有	第一->第二	A	C	C	D	D							
实施例5	油墨1-5	14	0	谷氨酸	0.50%	ZrO ₂	4.0%	有	第一->第二	A+	B	A	A	A							
实施例6	油墨1-6	14	0	异亮氨酸	0.50%	ZrO ₂	4.0%	有	第一->第二	A+	A	A	A	A							
实施例7	油墨1-7	14	0	苯丙氨酸	0.30%	ZrO ₂	4.0%	有	第一->第二	A+	A	A	A	A							
实施例8	油墨1-8	14	0	丝氨酸	0.50%	-	4.0%	有	第一->第二	B	A	A	A	A							
实施例9	油墨1-9	14	0	丝氨酸	0.50%	ZrO ₂	4.0%	有	第一->第二	A+	A	A	A	A							
实施例10	油墨1-10	14	0	丝氨酸	0.07%	ZrO ₂	4.0%	有	第一->第二	A	A+	A	A	A							
实施例11	油墨1-11	14	0	谷氨酸	0.07%	Al ₂ O ₃	4.0%	有	第一->第二	A	A	A	A	A							
实施例12	油墨1-12	10	0	谷氨酸	0.07%	-	-	有	第一->第二	C	B	C	D	D							
实施例13	油墨1-13	14	0	谷氨酸	0.07%	-	4.0%	有	第一->第二	C	B	A	A	A							
实施例14	油墨1-14	14	0	谷氨酸	1.80%	-	4.0%	有	第一->第二	B	B	A	A	A							
实施例15	油墨1-15	14	0	谷氨酸	0.07%	-	4.0%	无	第一->第二	C	B	A	A	A							
实施例16	油墨1-16	14	0	谷氨酸	0.03%	-	4.0%	有	第一->第二	C	A	A	A	A							
实施例17	油墨1-17	14	0	谷氨酸	0.07%	-	4.0%	有	第二->第一	D	B	A	A	A							
实施例18	油墨1-18	14	0	谷氨酸	0.07%	-	4.0%	有	第一->第二	B	B	A	A	A							
实施例19	油墨1-19	0	40	谷氨酸	0.07%	-	4.0%	有	第一->第二	A	C	B	B	B							
实施例20	油墨1-20	7	7	谷氨酸	0.07%	-	4.0%	有	第一->第二	A	C	B	B	B							
实施例21	油墨1-21	46	41	谷氨酸	0.07%	-	4.0%	有	第一->第二	B	C	B	B	B							
实施例22	油墨1-22	14	0	丝氨酸	2.20%	-	4.0%	有	第一->第二	A	C	B	B	B							
实施例23	油墨1-23	14	0	丝氨酸	2.00%	-	4.0%	有	第一->第二	B	B	A	A	A							
实施例24	油墨1-24	14	0	丝氨酸	0.50%	-	4.0%	有	第一->第二	B	B	A	A	A							
实施例25	油墨1-25	14	0	丝氨酸	0.50%	-	4.0%	有	第一->第二	C	A	A	A	A							
实施例26	油墨1-26	14	0	丝氨酸	0.50%	-	4.0%	有	第一->第二	B	A	A	A	A							
实施例27	油墨1-27	64	0	谷氨酸	0.07%	-	4.0%	有	第一->第二	D	D	D	C	C							
比较例1	油墨1-23	14	0	-	0%	-	4.0%	有	第一->第二	E	A	A	A	A							

[表3]

[0481] 表1中的第1油墨组合物的颜料的含量为将第1油墨组合物的总质量设为100质量%时的颜料的固体成分的质量%。

[0482] 表1中的第1油墨组合物中的颜料及金属氧化物粒子的粒径为平均一次粒径。

[0483] 表1中的第1油墨组合物的分散剂的含量为将第1油墨组合物中所包含的颜料的总质量设为100质量%时的分散剂的固体成分的质量%。

[0484] 表1及表3中的第1油墨组合物的两性电解质的含量为将第1油墨组合物的总质量设为100质量%时的两性电解质的固体成分的质量%。

[0485] 表1中的第1油墨组合物的金属氧化物粒子的含量为将第1油墨组合物中所包含的颜料的总质量设为100质量%时的金属氧化物粒子的固体成分的质量%。

[0486] 表1及表3中的第1油墨组合物的树脂粒子的含量为将第1油墨组合物的总质量设为100质量%时的树脂粒子的固体成分的质量%。

[0487] 表2中的第2油墨组合物的具有未被中和的酸基的树脂的含量为将第2油墨组合物中所包含的颜料的总质量设为100质量%时的具有未被中和的酸基的树脂的固体成分的质量%。

[0488] 表1~表3中所记载的各成分的详细内容如下所示。

[0489] • TiO₂: 二氧化钛 (PF690, 工SHIHARASANGYOKAISHA, LTD. 制)

[0490] • CB: 炭黑

[0491] • PB15:3 (CHROMOFINEBLUE, Dainichiseika Color&ChemicalsMfg.Co., Ltd. 制)

[0492] • 谷氨酸 (L-谷氨酸, FUJIFILMWakoPureChemicalCorporation. 制)

[0493] • 磷酸二氢Na: 磷酸二氢钠 (磷酸二氢钠水和物, FUJIFILMWakoPureChemicalCorporation. 制)

[0494] • 谷氨酰胺 (L(+)-谷氨酰胺, FUJIFILMWakoPureChemicalCorporation. 制)

[0495] • 异亮氨酸 (L(+)-异亮氨酸, FUJIFILMWakoPureChemicalCorporation. 制)

[0496] • 苯丙氨酸 (L(-)-苯丙氨酸, FUJIFILMWakoPureChemicalCorporation. 制)

[0497] • 丝氨酸 (L-丝氨酸, FUJIFILMWakoPureChemicalCorporation. 制)

[0498] • ZrO₂ (ZSL00014, DAIICHIKIGENSOKAGAKUKOGYOCO., LTD. 制)

[0499] • Al₂O₃: 氧化铝 (AEROXIDE, EVONIK 公司制)

[0500] • P-1: 按照下述分散剂P-1的合成方法合成的化合物

[0501] • P-2: ARON (注册商标) A6330 (固体分量: 40质量%, TOAGOSEICO., LTD. 制)

[0502] • P-3: BYK190 (固体分量: 40质量%, BYKJapan公司制)

[0503] • P-4: 按照下述分散剂P-4的合成方法合成的化合物

[0504] • P-5: 按照下述分散剂P-5的合成方法合成的化合物

[0505] • P-6: EFKA (注册商标) PX4701 (固体分量: 100质量%, BASFJapan公司制)

[0506] • P-7: BYK2012 (固体分量: 40质量%, BYKJapan公司制)

[0507] • P-8: BYKANTI-TERRA-250 (固体分量: 70质量%, BYKJapan公司制)

[0508] • P-9: A6012 (固体分量: 40质量%, TOAGOSEICO., LTD. 制)

[0509] • P-10: BYK-2010 (固体分量: 40质量%, BYKJapan公司制)

[0510] (分散剂P-1的合成)

[0511] 按照下述合成了分散剂P-1。

[0512] 向具备了搅拌机及冷却管的三口烧瓶加入二丙二醇605g,并在氮气气氛下加热至85℃。

[0513] 分别制备了将甲基丙烯酸苄酯234g、甲基丙烯酸十八酯(Stearyl methacrylate)120g、甲基丙烯酸84g、甲基丙烯酸羟乙酯162g及2-巯基丙酸3.93g进行混合而获得的溶液工和使叔丁基过氧-2-乙基己酸酯(NOFCORPORATION制Perbutyl0)6.2g溶解于二丙二醇115g而获得的溶液II。向上述三口烧瓶中经4小时滴加了溶液工,经5小时滴加了溶液II。

[0514] 在滴加结束后,使其进一步反应2小时之后,升温至95℃,并加热搅拌3小时来使未反应单体全部进行反应。通过¹H-NMR确认了单体的消失。

[0515] 将所获得的反应溶液加热至70℃,添加74g的二甲基氨基乙醇作为胺化合物之后,加入丙二醇764g并进行搅拌,从而获得了重均分子量(Mw)为30000且酸值为112mgKOH/g的分散剂P-1的溶液(固体分量:30质量%)。通过¹H-NMR确认了所获得的聚合物的构成成分。

[0516] (分散剂P-4的合成)

[0517] 将甲基丙烯酸变更为60g且将甲基丙烯酸羟乙酯变更为186g,除此以外,通过与上述分散剂P-1的合成相同的方法获得了分散剂P-4(重均分子量(Mw)30000,酸值64mgKOH/g)的溶液(固体分量:30质量%)。

[0518] (分散剂P-5的合成)

[0519] 向具备了搅拌机及冷却管的2000ml的三口烧瓶加入二丙二醇198g,并在氮气气氛下加热至85℃。

[0520] 使392.40g的甲基丙烯酸苄酯作为单体、107.60g的甲基丙烯酸、6.75g的3-巯基丙酸作为链转移剂溶解于166g的二丙二醇中,从而获得了溶液I。并且,使7.96g的叔丁基过氧-2-乙基己酸酯(NOFCORPORATION制Perbutyl0)溶解于99.5g的二丙二醇中,从而获得了溶液II。向上述三口烧瓶中经4小时滴加了溶液工,经5小时滴加了溶液II。溶液工和溶液II的滴加同时开始。在滴加期间,温度维持在85℃。

[0521] 在滴加结束后,使其进一步反应2小时之后,升温至95℃,并加热搅拌3小时来使未反应单体全部进行反应。将温度降低至室温并停止了聚合反应。通过¹H-NMR确认了单体的消失。

[0522] 将所获得的反应溶液加热至70℃,添加111.6g的50质量%KOH水溶液之后,加入107.5g的二丙二醇(DPG)及75.5g的纯水并进行搅拌,从而获得了重均分子量为80000且酸值为141mgKOH/g的分散剂P-5的溶液(固体分量37质量%)。

[0523] 如表3所示,使用了包含分散剂、着色剂及两性电解质的第1油墨组合物和包含着色剂及具有未被中和的酸基的树脂的第2油墨组合物的实施例1~实施例27的第2油墨组合物中所包含的着色剂的凝聚性优异。

[0524] 与两性电解质不是氨基酸的实施例4相比,两性电解质是氨基酸的实施例3的稳定性优异。

[0525] 与第1油墨组合物不包含金属氧化物粒子的实施例1相比,第1油墨组合物包含平均一次粒径小于100nm的二氧化锆作为金属氧化物粒子的实施例2的稳定性优异。

[0526] 与具有未被中和的酸基的树脂的酸值小于50mgKOH/g的实施例25相比,具有未被中和的酸基的树脂的酸值为50mgKOH/g以上的实施例24的凝聚性优异。

- [0527] 另一方面,第1油墨组合物不包含两性电解质的比较例1的凝聚性差。
- [0528] 符号说明
- [0529] 111-第11笔,112-第12笔。

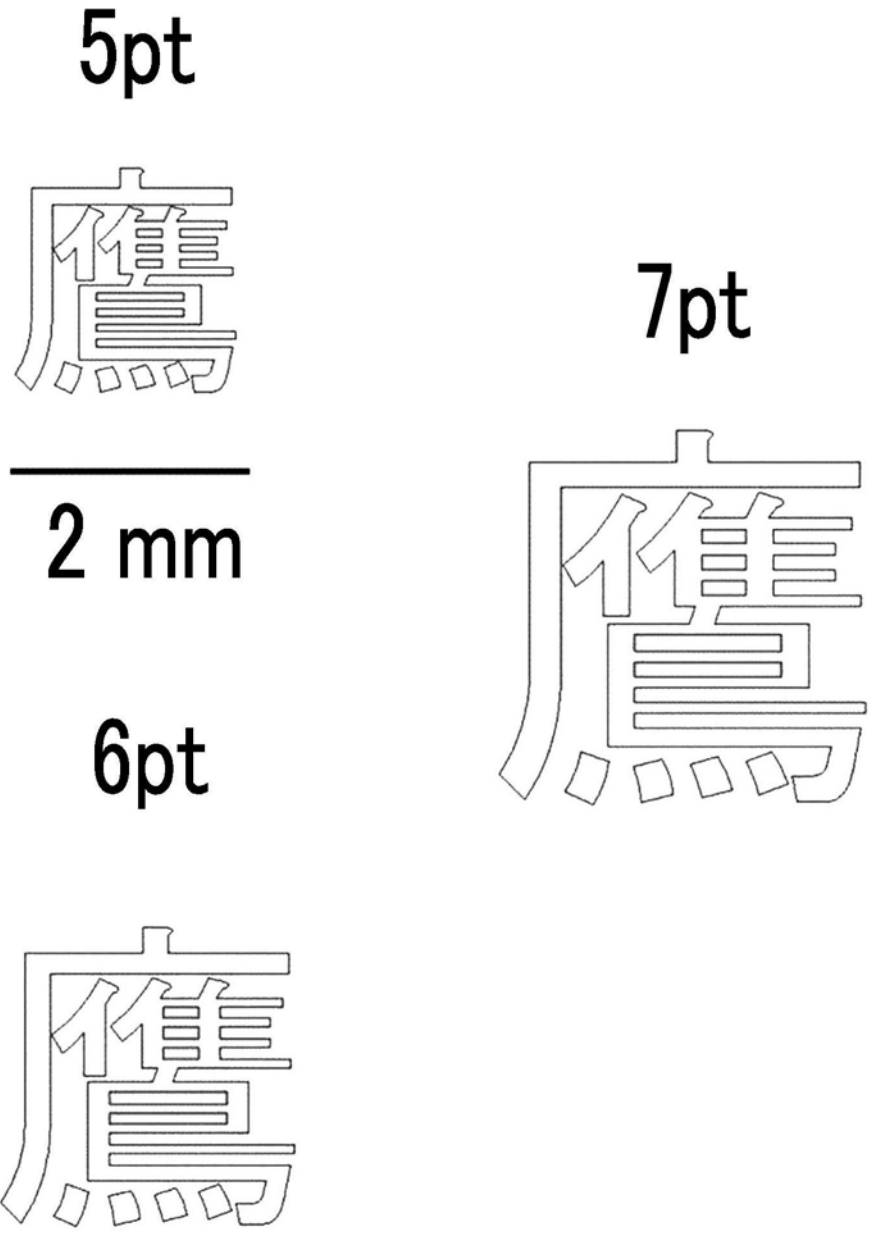


图1

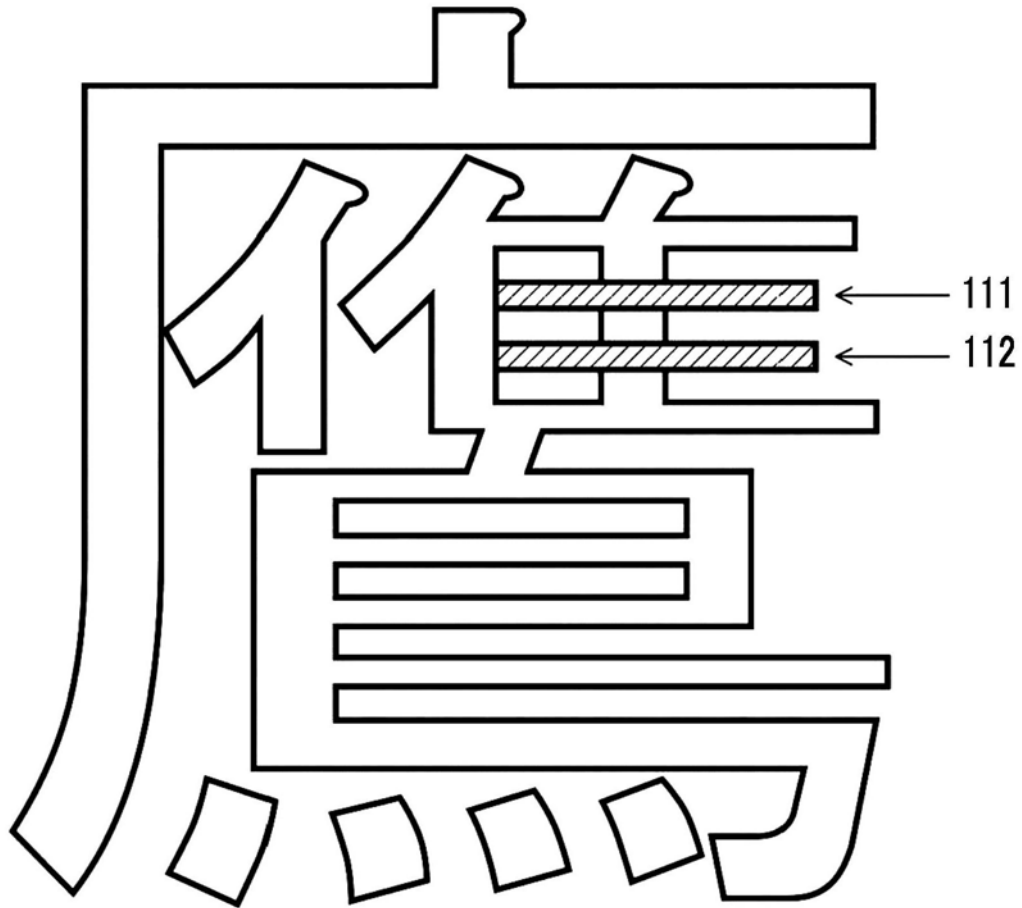


图2