

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 11/00 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580005035.3

[43] 公开日 2007年2月21日

[11] 公开号 CN 1918249A

[22] 申请日 2005.3.25

[21] 申请号 200580005035.3

[30] 优先权

[32] 2004.3.26 [33] JP [31] 092371/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/006435 2005.3.25

[87] 国际公布 WO2005/092994 日 2005.10.6

[85] 进入国家阶段日期 2006.8.16

[71] 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 岸宏光 菅家刚 仓林丰 野口弘道

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 陈 昕

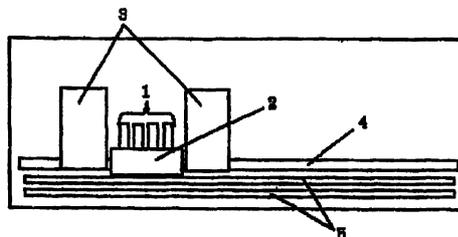
权利要求书4页 说明书29页 附图1页

[54] 发明名称

活性能量射线固化型水性油墨组合物、使用该组合物的喷墨记录方法、墨盒、记录单元和喷墨记录装置

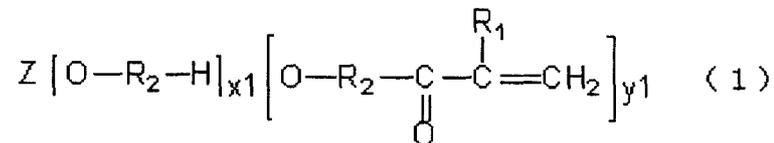
[57] 摘要

本发明提供一种通过含有显示高反应性的水溶性聚合性物质和显示高引发效率的水溶性聚合引发剂而具有优良的固化性能的水性活性能量射线固化型油墨组合物、使用所述油墨组合物的喷墨记录方法、墨盒、记录单元和喷墨记录装置。上述活性能量射线固化型水性油墨组合物至少含有水、通过活性能量射线进行自由基聚合的聚合性物质和通过活性能量射线生成自由基的聚合引发剂，其特征在于，该聚合性物质是具有2-6个(甲基)丙烯酰基的水溶性化合物，该聚合引发剂是水溶性的酰基氧化膦化合物；使用所述油墨组合物的喷墨记录方法、墨盒、记录单元和喷墨记录装置。

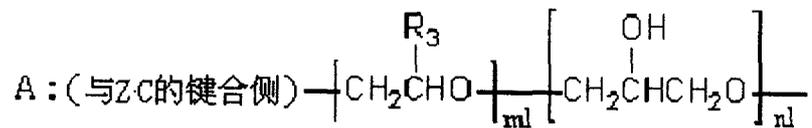


1. 一种活性能量射线固化型水性油墨组合物，至少含有水、利用活性能量射线进行自由基聚合的聚合性物质和利用活性能量射线生成自由基的聚合引发剂，其特征在于，该聚合性物质是具有 2-6 个(甲基)丙烯酰基的水溶性化合物，该聚合引发剂是水溶性的酰基氧化膦化合物。

2. 权利要求 1 所述的活性能量射线固化型水性油墨组合物，其特征在于，上述聚合性物质是用下述通式 (1) 表示的水溶性(甲基)丙烯酸酯化合物，

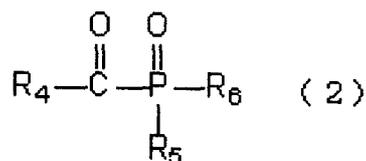


式中，Z 表示含有 $x1+y1$ 个羟基的多元醇的残基或多元醇的环氧酯的残基， $x1$ 为 0-2 的整数， $y1$ 为 2-6 的整数， $x1+y1$ 为 2-6 的整数； R_1 各自独立地表示氢原子或甲基， R_2 各自独立地表示用下式表示的原子团 A，

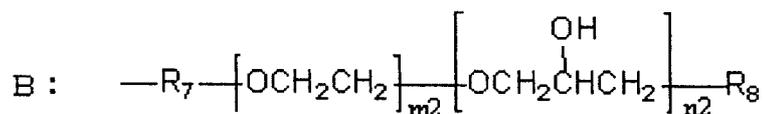


式中， R_3 各自独立地表示氢原子或甲基， $m1$ 表示 1-5 的整数， $n1$ 表示 0 或 1。

3. 权利要求 1 或 2 所述的活性能量射线固化型水性油墨组合物，其特征在于，上述聚合引发剂是用下述通式 (2) 表示的非离子性或阴离子性的水溶性酰基氧化膦化合物，



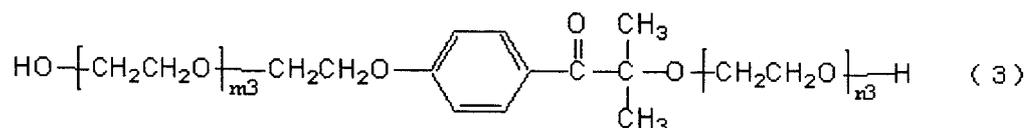
式中, R_4 表示烷基或苯基, R_5 表示烷氧基或苯基, R_6 表示用下式表示的原子团 B,



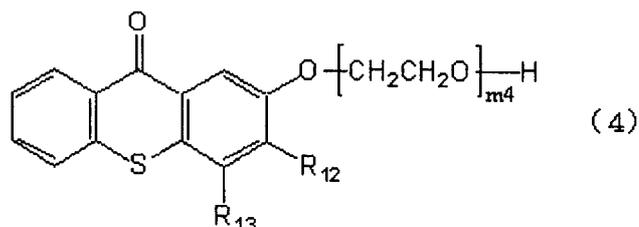
式中, R_7 表示 $-[CH_2]_{x_2}-$ (x_2 为 0 或 1) 或亚苯基, m_2 表示 0-10 的整数, n_2 表示 0 或 1, R_8 表示氢原子、磺酸基、羧基、羟基及它们的盐。

4、权利要求 1-3 中任一项所述的活性能量射线固化型水性油墨组合物, 其特征在于, 所述水性油墨还含有着色剂。

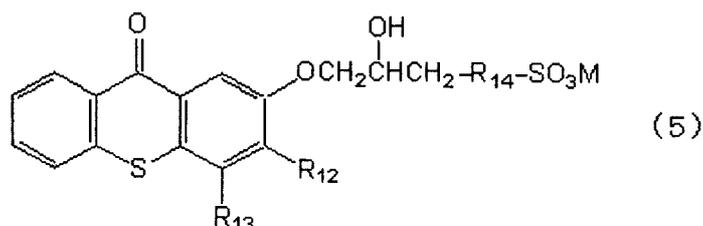
5、权利要求 1-4 中任一项所述的活性能量射线固化型水性油墨组合物, 其特征在于, 所述水性油墨, 作为其它聚合引发剂, 还含有选自下述通式 (3) - (5) 中的至少 1 种化合物,



式中, m_3 表示大于等于 1 的整数, n_3 表示大于等于 0 的整数, m_3+n_3 表示 1-8 的整数,



式中, R_{12} 和 R_{13} 各自独立地表示氢原子或烷基, m_4 表示 5-10 的整数,



式中, R_{12} 和 R_{13} 各自独立地表示氢原子或烷基, R_{14} 表示 $-[CH_2]_{x_3}-$ (x_3 为 0 或 1)、 $-O-[CH_2]_{y_3}-$ (y_3 为 1 或 2)、或取代或未取代的亚

苯基，M表示氢原子或碱金属。

6、权利要求1-5中任一项所述的活性能量射线固化型水性油墨组合物，其特征在于，所述水性油墨还含有选自甘油、乙二醇、二甘醇中的至少1种溶剂。

7、权利要求1-6中任一项所述的活性能量射线固化型水性油墨组合物，所述水性油墨用于喷墨记录。

8、权利要求7所述的活性能量射线固化型水性油墨组合物，其25℃下的粘度为10mPa·s或更低。

9、权利要求7或8所述的活性能量射线固化型水性油墨组合物，其25℃下的表面张力为35 mN/m(dyne/cm)或更高。

10、一种喷墨记录方法，其特征在于，包括：通过喷墨方式将权利要求7-9中任一项所述的活性能量射线固化型水性油墨组合物赋予在记录介质上的工序、以及向被赋予了该水性油墨组合物的记录介质照射活性能量射线，使该活性能量射线固化型水性油墨组合物固化的工序。

11、权利要求10所述的喷墨记录方法，通过使前述水性油墨组合物受热能作用，将该水性油墨组合物赋予在记录介质上。

12、一种墨盒，其特征在于，配备有容纳权利要求7-9中任一项所述的水性油墨组合物的油墨容纳部。

13、一种记录单元，其特征在于，配备有容纳权利要求7-9中任一项所述的水性油墨组合物的油墨容纳部和用于喷出该水性油墨组合物的记录头。

14、一种喷墨记录装置，其特征在于，配备有将权利要求 7-9 中任一项所述的水性油墨组合物赋予在记录介质上的设备、以及向赋予在该记录介质上的水性油墨组合物照射活性能量射线的设备。

15、权利要求 14 所述的喷墨记录装置，其特征在于，照射所述活性能量射线的设备是具有波长 450nm 以下的光源的紫外灯，该紫外部的照射强度为 500-5000mW/cm² 的范围。

活性能量射线固化型水性油墨组合物、使用该组合物的 喷墨记录方法、墨盒、记录单元和喷墨记录装置

技术领域

本发明涉及一种新型活性能量射线固化型水性油墨组合物及使用该活性能量射线固化型水性油墨组合物的喷墨记录方法、墨盒、记录单元和喷墨记录装置，其通过含有利用活性能量射线进行自由基聚合的高反应性的水溶性聚合性物质及利用活性能量射线生成自由基的高引发效率的水溶性聚合引发剂，使固化性能优良。

背景技术

水性活性能量射线固化型油墨是一种具有能够适合应用在图像印刷、用于对记录介质赋予印刷质量的预处理、印刷形成图像的保护·装饰的后处理等，而且可以适应对VOC限制的强化及通过低粘度化能够应用于高密度喷墨记录头等多种优良特性、可行性的技术。

作为水性活性能量射线固化型油墨的基本构成材料的、通过活性能量射线进行自由基聚合的聚合性物质（以下称聚合性物质）和通过活性能量射线生成自由基的聚合引发剂（以下称聚合引发剂），起初，一般是在水系溶剂中作成乳液状态配制成的物质。但从聚合中的成膜性和应用于喷墨方式情况的喷出稳定性等方面考虑，必须聚合性物质和聚合引发剂本身为水溶性或亲水性，以形成均相系。

水溶性、亲水性的聚合性物质，作为第1例，可使用分子内同时具有酸性基和（甲基）丙烯酰基或乙烯基的、丁二酸酐与（甲基）丙烯酸2-羟基乙酯形成的酯、邻苯二甲酸酐和（甲基）丙烯酸2-羟基乙酯形成的酯、乙烯基萘磺酸等。

另外，作为第2例，作为具有2个或更多的聚合性官能团的工业上正在生产的化合物，例如有：四乙二醇二（甲基）丙烯酸酯等通过聚

环氧乙烷链赋予亲水性的多元醇的(甲基)丙烯酸酯等。

另外,在日本特开 2000-117960 号公报中例示了由甘油等多元醇衍生的亲水性聚环氧化物的(甲基)丙烯酸酯。

作为水溶性、亲水性的聚合引发剂,公开了如下聚合引发剂:在日本特开 2002-186242 号公报中通过聚环氧乙烷链的加成赋予水溶性的羟基苯酮类聚合引发剂,在日本特开 2002-187918 号公报中通过加成聚环氧乙烷链或阴离子性官能团赋予水溶性的噻吨酮类聚合引发剂。另外,在日本特开昭 57-197289 号公报中,作为在覆盖材料、印刷油墨、不饱和聚酯成形材料或记录材料等水性聚合性组合物的聚合中有效的聚合引发剂,发明了含有离子性基团的酰基氧化膦类聚合引发剂。

另外,在日本特开 2000-159621 号公报中,公开了在牙科用聚合性组合物中使用在日本特开昭 57-197289 号公报中记载的水溶性酰基氧化膦类聚合引发剂的发明。

发明内容

活性能量射线固化型水性油墨虽具有如上所述的优良特性,但另一方面,往往被指出在水中被稀释而引起固化性能降低。固化性能通过提高聚合性物质、聚合引发剂的含量虽得以改善,但在将活性能量射线固化型水性油墨应用于喷墨方式这种情况下受粘度等引起的制约。结果固化性能大大依赖于各个材料的特性。

为了构成适合于喷墨方式的活性能量射线固化型油墨,作为水溶性聚合性物质,必须是用能够与高密度喷嘴相配合的低粘度、流动特性好的材料,且是可以提高向油墨中的添加量,且固化后的油墨皮膜的硬度或对记录介质的粘接性优良的物质。作为水溶性聚合引发剂,必须是对短时间的活性能量射线照射显示高的应答性、能生成大量自由基的、引发效率优良的物质。

就前述第 1 例的聚合性物质而言,由于聚合性官能团的数量在 1 分子中为 1 个,故聚合速度慢,且由于固化物的交联度明显低,故不能成为水性聚合性组合物的主要材料。

另外，就前述第2例的聚合性物质而言，产生的问题在于当环氧乙烷链的长度短时没有水溶性，另一方面，当环氧乙烷链的长度长时，虽然能得到水溶性，但是聚合或固化时的固体物性，在硬度和粘接性等涂料或油墨所要求的性能中有很多的不足。

另外，就前述日本特开2000-117960号公报的聚合性物质而言，水溶性高，利用活性能量射线的聚合速度快，固化物的物性优良。但是，由于含有多个羟基，故具有粘度稍高这样的特征。因此也存在在油墨中可添加的量变少的情况。

就前述日本特开2002-186242号公报的聚合引发剂而言，其为液态，与水、聚合性物质的相容性也优良，但在引发效率方面稍有不够。就前述日本特开2002-187918号公报的聚合引发剂而言，由于是提氢型，故另外必须叔胺等氢供给剂。另外，由于有着色而不适于做成无色油墨。就前述日本特开昭57-197289号公报的聚合引发剂而言，在自由基生成的量子产率的高低、磷原子上具有不成对电子的自由基的反应性的高低、生成的自由基的实际寿命的长短方面具有特征，且引发效率高。另外，水溶性也良好。

前述日本特开昭57-197289号公报的水溶性聚合引发剂，虽然如上所述具有优良的特性，但是，实际应用停留在上述日本特开2000-159621号中记载的牙科用材料等上。该用途中，由于对活性能量射线的照射时间没有特别限制，故引发效率不是必需的项目。

高的引发效率被有效利用是在要求印刷油墨等的固化速度的用途中，但未进行这种应用的原因认为是由于配合在一起的水溶性重合性物质的反应性不充分的缘故。

相反，对于反应性高的水溶性聚合性物质，由于配合在一起的水溶性聚合引发剂的引发效率不充分，故作为水性聚合性组合物整体的性能有时也会大幅度地降低。

从以上情况来看，作为活性能量射线固化型水性油墨组合物，为了确保充分的固化性能，并获得对广泛用途的适应性，必须着眼于水溶性聚合性物质的反应性和水溶性聚合引发剂的引发效率这两个要素

的组合，重新得到了明确。

因此，本发明的第1个目的在于提供一种活性能量射线固化型水性油墨组合物，其通过含有显示高反应性的水溶性聚合性物质和显示高引发效率的水溶性聚合引发剂，使固化性能优良。

本发明的第2个目的在于提供一种活性能量射线固化型水性油墨组合物，其通过含有显示高反应性的水溶性聚合性物质和显示高引发效率的水溶性聚合引发剂，使固化性能优良，并且对喷墨方式具有适应性。

本发明的第3个目的在于提供使用了上述水性油墨组合物的喷墨记录方法、墨盒、记录单元和喷墨记录装置。

上述目的通过下述本发明达成。即本发明涉及一种活性能量射线固化性水性油墨组合物，其至少含有水、通过活性能量射线进行自由基聚合的聚合性物质和利用活性能量射线生成自由基的聚合引发剂，其特征在于，该聚合性物质是具有2-6个（甲基）丙烯酰基的水溶性化合物，该聚合引发剂是水溶性的酰基氧化膦化合物。

另外，本发明涉及一种喷墨记录方法，其特征在于，含有在记录介质上喷出所述水性油墨组合物的工序，和对被赋予该水性油墨的记录介质照射活性能量射线使该水性油墨组合物固化的工序。

另外，本发明涉及一种墨盒，其特征在于，配备有容纳所述水性油墨组合物的油墨容纳部。

另外，本发明涉及一种记录单元，其特征在于，配备有容纳所述水性油墨组合物的油墨容纳部和用于喷出该水性油墨组合物的记录头。

另外，本发明涉及一种喷墨记录装置，其特征在于，配备有向记录介质赋予所述水性油墨组合物的装置和向在该记录介质上被赋予的水性油墨组合物照射活性能量射线的装置。

依据本发明的实施方式，可提供固化性能优良的水性活性能量射线固化型油墨组合物。即，作为聚合性物质，通过含有显示高反应性的水溶性多官能团丙烯酸化合物作为聚合性物质和含有显示高引发效

率的水溶性酰基氧化膦化合物作为聚合引发剂，可提供固化性优良的活性能量射线固化型水性油墨组合物。

另外，依据本发明的其他实施方式，可提供固化性优良的、对喷墨方式有适应性的活性能量射线固化型水性油墨组合物、和包括将该活性能量射线固化型水性油墨组合物通过喷墨方式赋予在记录介质上，然后立即进行活性能量射线照射使之固化的工序的记录方法。由此，对于普通纸等吸收性高的记录介质也可以形成具有高品味、坚固性的图像。

附图说明

图1为本发明喷墨记录方法中优选使用的打印机的主视简图。

具体实施方式

下面，例举优选的实施方式更详细地说明本发明。本发明人等鉴于前述的目的，制造了一种水性活性能量射线固化型油墨组合物，其至少含有水和通过活性能量射线进行自由基聚合的聚合性物质和利用活性能量射线生成自由基的聚合引发剂，其特征在于，该聚合性物质是含有2-6个(甲基)丙烯酰基的水溶性化合物，该聚合引发剂是水溶性的酰基氧化膦化合物，并且通过活性能量射线照射进行评价。其结果发现，具有这种构成的活性能量射线固化型水性油墨组合物显示出优良的固化性能，至此完成了本发明。

即，可以认为本发明的活性能量射线固化型水性油墨组合物中，通过同时含有作为聚合性物质的水溶性多官能团丙烯酸化合物和作为聚合引发剂的水溶性酰基氧化膦化合物，即使被水稀释也能显示优良的固化性能，其中，前者随着显示官能团数量和丙烯酸当量越小或在羟基间形成的氢键显示高的反应性，后者通过自由基生成的量子产率越高、在磷原子上具有不成对电子的自由基反应性越高和生成的自由基的实际寿命越长，显示高的引发效率。

下面，对作为本发明的水性活性能量射线固化型油墨组合物的主

要应用例的、在水性喷墨方式下的打印的作用和效果加以说明。

另外，作为本发明中可使用的活性能量射线，例如有紫外线、电子线等，以下特别对使用合适的紫外线的水性紫外线固化型油墨组合物为代表例进行说明。但这并不意味着活性能量射线限于紫外线。

在使用水性喷墨方式的图像形成中，使用本发明的水性活性能量射线固化型组成物的主要目的在于例如下述中列举的几点。

- 1) 可以提高油墨的干燥性，提高打印速度。
- 2) 可以使水溶性聚合性物质作为着色剂的粘合剂发挥作用，相对于各种记录介质形成擦过性优良的图像。
- 3) 可以降低来自颜料粒子的散射、形成透明的油墨层。
- 4) 可以扩大三原色 (process color) 的色彩再现范围，形成浓度高，彩度、亮度均优良的图像。
- 5) 而且可以保护着色剂不受活性光、空气中的气体成分、水分等影响。

本发明的活性能量射线固化型水性油墨组合物，特别是对于普通纸这样的、有油墨吸收性却难以提高着色剂的色彩和耐擦过性的记录介质，更能发挥使之改善的显著效果。进而，本发明的活性能量射线固化型水性油墨组合物，也可以利用水性油墨在非吸收性记录介质上进行打印。

为了将本发明的活性能量射线固化型水性油墨组合物用于喷墨方式，不用说其粘度应在适当的范围，而且表面张力，特别是为了能在普通纸上形成高品质、高浓度的图像，也更优选以固化和渗透平衡的观点进行最优化。

以下，对具有如上所述优良的作用和效果的、本发明的水性活性能量射线固化型油墨组合物的各构成材料和使用该水性活性能量射线固化型油墨组合物的喷墨记录方法进行具体地说明。

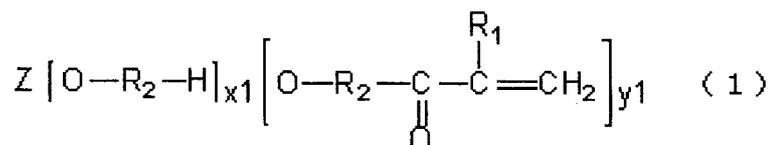
(活性能量射线固化型水性油墨组合物)

本发明的活性能量射线固化型水性油墨组合物至少含有水、作为利用活性能量射线进行自由基聚合的聚合性物质的具有 2-6 个(甲基)

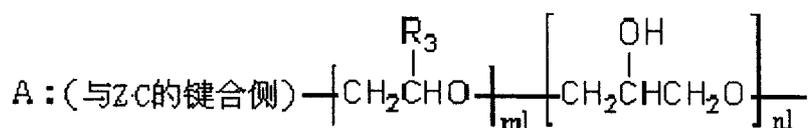
丙烯酰基的水溶性化合物、和作为利用活性能量射线生成自由基的聚合引发剂的水溶性酰基氧化膦化合物。另外，还可以含有水性着色剂或其它水溶性聚合引发剂、水性溶剂、任意添加剂等。

(水溶性聚合性物质)

对本发明中优选使用的聚合性物质加以说明。所述聚合性物质是含有 2-6 个 (甲基) 丙烯酰基的水溶性化合物, 优选用下述通式 (1) 表示的水溶性 (甲基) 丙烯酸酯化合物。



式中, Z 表示含有 (x1+y1) 个羟基的多元醇的残基或多元醇的环氧酯的残基, x1 为 0-2 的整数, y1 为 2-6 的整数, x1+y1 为 2-6 的整数。R₁ 各自独立地表示氢原子或甲基。R₂ 各自独立地表示用下式表示的原子团 A。



(式中, R₃ 各自独立地表示氢原子或甲基。m1 表示 1-5 的整数, n1 表示 0 或 1。)

作为本发明中优选使用的水溶性聚合性物质, 优选聚合性官能团数为 2-6 的范围, 更优选 3-6 的范围。聚合性官能团数越多, 固化速度越提高, 但分子巨大化, 且粘度也上升。这种情况, 特别是对用于喷墨方式的活性能量射线固化型水性油墨组合物来说, 由于添加量受限而无法太过期待固化性能的提高。另外, 由于固化速度快, 也必须考虑到在聚合早期分子的扩散被抑制、未反应的聚合性官能团容易残留。另一方面, 当水溶性聚合性物质的聚合性官能团数为 1 时, 因固化速度慢、交联度也显著低而不优选。作为聚合性官能团, 优选含有 (甲基) 丙烯酰基, 从固化性能方面考虑更优选丙烯酰基。

另外, 用于赋予聚合性物质水溶性的环氧乙烷链、环氧丙烷链的数量优选 1-5 的范围, 更优选 1-3 的范围。当环氧乙烷链、环氧丙烷

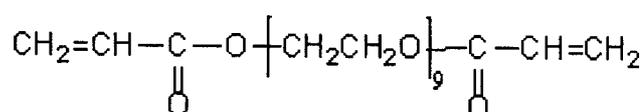
链长时，尽管得到水溶性，但固化时皮膜的硬度和对记录介质的密合性等不足。要使水溶性和固化性能兼顾，更优选含有缩水甘油基。因缩水甘油基的羟基间产生的氢键使粘度上升，为此，有时其添加量也受限，但本发明涉及的、通过与显示优良引发效率的水溶性聚合引发剂组合在一起，作为活性能量射线固化型水性油墨组合物的固化性能得以充分地确保。

Z表示的多元醇残基是指从多元醇中除去2个或更多的羟基的基团。作为优选的多元醇，例如可列举出：乙二醇、二甘醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,4-戊二醇、2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、甘油、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇、1,2,5-戊三醇、硫二甘醇、三羟甲基丙烷、双三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、双三羟甲基乙烷、新戊二醇、季戊四醇、二季戊四醇或其缩合物等。作为其它多元醇，例如可列举出：低分子聚乙烯醇或丙糖、丁糖（赤藓醇、苏糖醇）、戊糖（核糖醇、阿糖醇、木糖醇）、己糖（阿洛糖醇、阿卓糖醇、山梨糖醇、甘露糖醇、艾杜糖醇、半乳糖醇、肌醇）、庚糖、辛糖、壬糖、十碳糖等单糖类或其脱氧糖、糖醛酸、醛醇糖酸衍生物等，但并不限于此。

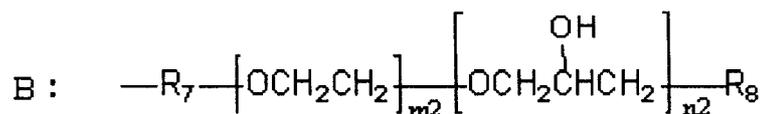
上述多元醇中特别优选的多元醇例如可列举出：甘油、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇、1,2,5-戊三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、新戊二醇、季戊四醇。

作为水溶性聚合性物质特别优选的具体例，例如有如下所示结构的水溶性化合物，但本发明使用的水溶性聚合性物质并不限于此。

例示化合物 1



例示化合物 2



(式中, R_7 表示 $-\text{[CH}_2\text{]}_{x_2}-$ (x_2 为 0 或 1) 或亚苯基。 m_2 表示 0-10 的整数。 n_2 表示 0 或 1。 R_8 表示氢原子、磺酸基、羧基、羟基及它们的盐。))

另外, R_4 的烷基和苯基也可以有取代基, 作为所述取代基, 例如有: 卤素、碳数 1-5 的低级烷基、碳数 1-5 的低级烷氧基、上述原子团 B、磺酸基、羧基、羟基以及磺酸基、羧基、羟基的盐 ($-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{OM}$)。所述 M 各自独立地表示氢原子、碱金属、碱土类金属或用 $\text{HNR}_9\text{R}_{10}\text{R}_{11}$ 表示的铵 (R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 分别独立地表示氢原子、碳数 1-5 的低级烷基、碳数 1-5 的单羟基取代低级烷基或苯基)。

特别优选的 R_4 为含有以碳数 1-5 的低级烷基作为取代基的苯基。

另外, R_7 的亚苯基也可以有取代基, 作为所述取代基, 例如可列举出: 卤素、碳数 1-5 的低级烷基、碳数 1-5 的低级烷氧基、磺酸基、羧基、羟基以及磺酸基、羧基、羟基的盐 ($-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{OM}$)。所述 M 各自独立地表示氢原子、碱金属、碱土类金属或用 $\text{HNR}_9\text{R}_{10}\text{R}_{11}$ 表示的铵 (R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 分别独立地表示氢原子、碳数 1-5 的低级烷基、碳数 1-5 的单羟基取代低级烷基或苯基)。

作为 R_8 的盐, 例如有 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 和 $-\text{OM}$ 。所述 M 各自独立地表示氢原子、碱金属、碱土类金属或用 $\text{HNR}_9\text{R}_{10}\text{R}_{11}$ 表示的铵 (R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 分别独立地表示氢原子、碳数 1-5 的低级烷基、碳数 1-5 的单羟基取代低级烷基或苯基)。

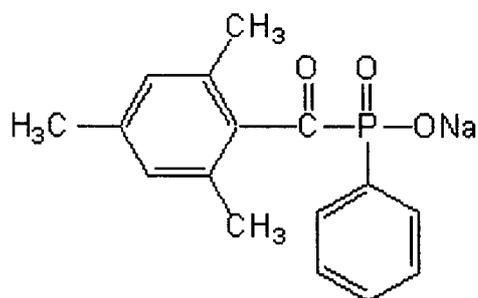
这些酰基氧化膦类聚合引发剂, 比以往所使用的聚合引发剂在更长波长的区域中有吸收, 光的透过性优良, 而且, 通过活性能量射线照射而断裂, 且通过在酰基自由基和磷原子上具有不成对电子产生而具有高反应性的氧膦基 (phosphinoyl) 自由基, 故引发效率高。另外, 通过断裂引起吸光量的减少或消光, 可用于着色的抑制和厚膜的固化。

本发明中优选使用的酰基氧化膦化合物, 是通过非离子性官能团和/或离子性官能团赋予水溶性的化合物。作为非离子性官能团, 例如

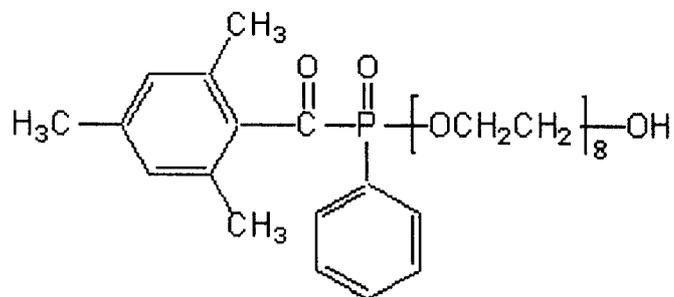
可列举出:聚环氧乙烷链、聚环氧丙烷链,作为阴离子性官能团,例如可列举出:磺酸基、羧基、羟基及它们的盐($-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{OM}$ (M 更优选氢原子或锂、钠、钾等碱金属或铵、二甲基乙醇铵、甲基二乙醇铵、三乙醇铵、苯胺鎓等铵)),但并不限于此。

作为水溶性聚合引发剂的特别优选的具体例,例如有下面表示的结构的水溶性化合物,但本发明使用的水溶性聚合引发剂并不限于此。

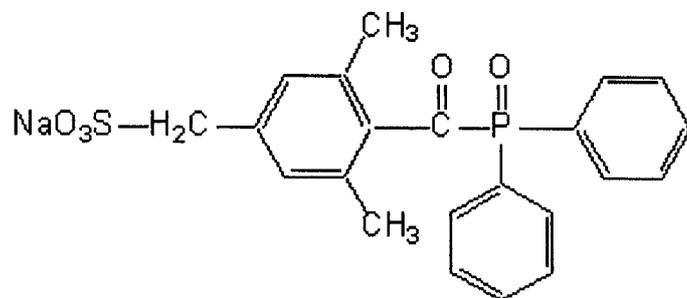
例示化合物 5



例示化合物 6



例示化合物 7



(着色剂)

本发明中,通过添加着色剂得到可固化的被着色了的水性活性能量射线固化型油墨组合物,通过应用于与多种色彩相配合的喷墨方式,可以进行多彩的图像形成。作为本发明涉及的可以在水性活性能量射

线固化型油墨组合物中应用的着色剂的基本要素，必须满足油墨具有活性能量射线固化性所必须的、与前述的水溶性聚合性物质、水溶性聚合引发剂的相容性。具体来讲，更优选使用具有阴离子性解离基这样的水性颜料分散体或水性染料。

(阴离子性水性颜料分散体)

作为黑色颜料，例如有炭黑。作为炭黑，例如有用炉法、槽法制造成的炭黑，优选使用具有一次粒径 15-40 μm 、根据 BET 法的比表面积 50-300 m^2/g 、DBP 吸油量 40-150 $\text{ml}/100\text{g}$ 、挥发性成分 0.5-10%、pH 值 2-9 等特性的炭黑。作为具有这样特性的市售品，例如有 No. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 52、MA7、MA8、No. 2200B (以上为三菱化学制)、RAVEN 1255 (以上为 Columbia 制)、REGAL400R、REGAL330R、REGAL 660R、MOGUL L (以上为 Cabot 制)、Color Black FW1、Color Black FW18、Color Black S170、Color Black S150、Printex 35、Printex U (以上为 DEGUSSA 制) 等，均可优选使用。

作为黄色颜料，例如可列举出：颜料黄 1、颜料黄 2、颜料黄 3、颜料黄 12、颜料黄 13、颜料黄 14、颜料黄 16、颜料黄 17、颜料黄 55、颜料黄 73、颜料黄 74、颜料黄 75、颜料黄 83、颜料黄 93、颜料黄 95、颜料黄 97、颜料黄 98、颜料黄 109、颜料黄 110、颜料黄 114、颜料黄 128、颜料黄 138、颜料黄 139、颜料黄 150、颜料黄 151、颜料黄 154、颜料黄 155 及颜料黄 180 等。

作为品红颜料，例如可列举出颜料红 5、颜料红 7、颜料红 12、颜料红 48 (Ca)、颜料红 48 (Mn)、颜料红 57:1、颜料红 57 (Sr)、颜料红 57:2、颜料红 122、颜料红 123、颜料红 168、颜料红 184、颜料红 202 及颜料红 238 等。

作为青色颜料，例如可列举出颜料蓝 1、颜料蓝 2、颜料蓝 3、颜料蓝 16、颜料蓝 22、颜料蓝 60、颜料蓝 15:2、颜料蓝 15:3、还原蓝 4 及还原蓝 60 等。

颜料粒子平均粒径优选 25nm-200nm 左右的范围。该范围也与印刷物的用途有关，但由于比可见光的光波还小得多，故只要其散射少就

可以获得可以说十分透明的印刷物。

(阴离子性水性染料)

使用染料作为着色剂的情况,与使用上述颜料的情况不同,在通过活性能量射线照射完全没有褪色的状态下使用是困难的,多少伴有褪色。由上述原因来看,作为油墨的着色剂采用染料时,因为使用由金属离子形成配合物的、所谓偶氮含金属染料,褪色少而优选。但是,如果褪色水平不成为问题,则即使是一般的水溶性染料,也至少可以作为油墨组合物。

作为黑色染料,优选采用例如Cr、Cu、Mn、Al、Zn、Fe等多价金属配位的单偶氮配合物、双偶氮配合物,或作为非配合物类偶氮黑色染料的直接黑17、直接黑19、直接黑51、直接黑154、直接黑174、直接黑195等。

作为黄色染料,例如可列举出:酸性黄11、酸性黄17、酸性黄23、酸性黄25、酸性黄29、酸性黄42、酸性黄49、酸性黄61、酸性黄71、直接黄12、直接黄24、直接黄26、直接黄44、直接黄86、直接黄87、直接黄98、直接黄100、直接黄130、直接黄132及直接黄142等。

作为品红染料,例如可列举出酸性红1、酸性红6、酸性红8、酸性红32、酸性红35、酸性红37、酸性红51、酸性红52、酸性红80、酸性红85、酸性红87、酸性红92、酸性红94、酸性红115、酸性红180、酸性红254、酸性红256、酸性红289、酸性红315、酸性红317、直接红1、直接红4、直接红13、直接红17、直接红23、直接红28、直接红31、直接红62、直接红79、直接红81、直接红83、直接红89、直接红227、直接红240、直接红242及直接红243等。

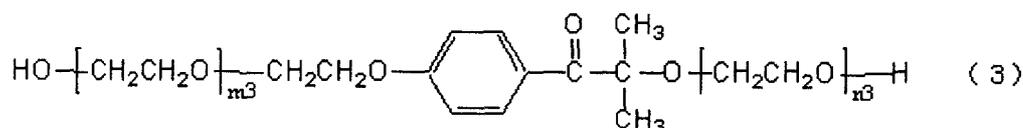
作为青色染料,例如可列举出酸性蓝9、酸性蓝22、酸性蓝40、酸性蓝59、酸性蓝93、酸性蓝102、酸性蓝104、酸性蓝113、酸性蓝117、酸性蓝120、酸性蓝167、酸性蓝229、酸性蓝234、酸性蓝254、直接蓝6、直接蓝22、直接蓝25、直接蓝71、直接蓝78、直接蓝86、直接蓝90、直接蓝106及直接蓝199等。

染料在油墨中优选的浓度相对于油墨总量以质量标准计为

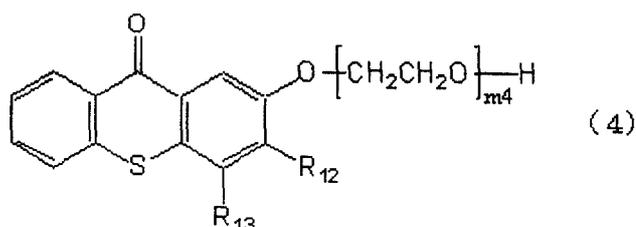
0.1-10%的范围。当浓度低时，例如适合应用于所谓浓度调制油墨的淡色油墨。

(其它水溶性聚合引发剂)

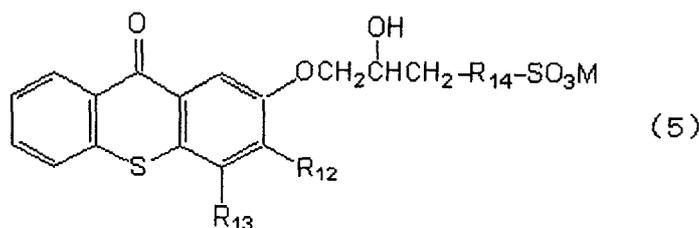
本发明中，对水溶性酰基氧化磷聚合引发剂，可以与其它水溶性聚合引发剂组合起来使用。作为涉及的聚合引发剂的优选例，例如有选自下述通式(3)-(5)表示的水溶性化合物中的至少1种的化合物。



(式中， m_3 表示大于等于1的整数， n_3 表示大于等于0的整数， m_3+n_3 表示1-8的整数。)



(式中， R_{12} 和 R_{13} 各自独立地表示氢原子或烷基。 m_4 表示5-10的整数。)



(式中， R_{12} 和 R_{13} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R_{14} 表示 $-\text{[CH}_2\text{]}_{x3}-$ (x_3 为0或1)、 $-\text{O-[CH}_2\text{]}_{y3}-$ (y_3 为1或2)、或取代或未取代的亚苯基。M表示氢原子或碱金属。)

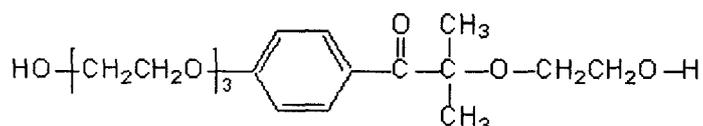
酰基氧化磷类聚合引发剂的吸收域扩展到大于等于400nm的长波长域，该长波长域的光易渗透到内部。因此，在含有颜料这样的体系中内部固化性优良。但是，酰基氧化磷类聚合引发剂(特别是在磷原子上生成的氧磷基自由基来说)由于易受氧抑制，故表面固化性可能不充分。对此，通过添加在短波长域中具有吸收域的如上所述的其它

聚合引发剂，可以加强表面层的固化。

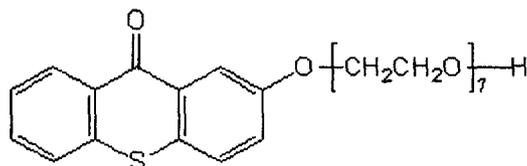
在使用由前述通式(4)、(5)表示的噻吨酮类的聚合引发剂时。作为氢供给剂，例如优选添加三乙醇胺等。

作为可以与酰基氧化磷聚合引发剂并用的其它水溶性聚合引发剂的优选具体例，例如有如下所示结构的水溶性化合物，但本发明使用的其它水溶性聚合引发剂并不限于此。

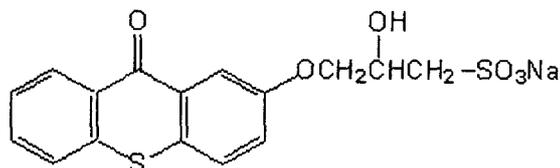
例示化合物 8



例示化合物 9



例示化合物 10



(溶剂成分)

本发明的水性活性能量射线固化型油墨组合物中，更优选添加若干量溶剂成分。溶剂成分，除了向油墨赋予不挥发性，使粘度降低，并赋予记录介质湿润性，或通过保持颜料的分散稳定性而抑制油墨对喷嘴的固结等以往的目的以外，如本发明中涉及的水性活性能量射线固化型油墨组合物这样的，在组合使用使反应性高、交联点间密度变大的聚合性物质和引发效率高的聚合引发剂的聚合速度快的组合物中，还包含缓和固化收缩的目的。而且，当这种组合物的聚合进行到一定程度时，有时聚合性物质和聚合引发剂的扩散被抑制、最终的固化率不会上升，作为其对策也是有效的。

利用喷墨方式的印刷物，被不特定的多数人拿到手中观赏的机会也多，重要的是可以形成具有充足的强度和柔软性的固化皮膜，具有

不会从记录介质脱落等的坚固性。

作为溶剂种类，优选选自在喷墨记录适应性中也具有高的效果的甘油、乙二醇、二甘醇或它们的混合物。通常相对于油墨组合物总量，以质量标准计含有0.5-5%。

(反应性稀释剂成分)

本发明的用于稀释水溶性聚合性物质、水溶性聚合引发剂的溶剂主要使用水，除水以外可以使用水溶性的、聚合反应性的低粘度单体。不是通常的溶剂，使用这样的物质的优点在于，这些物质由于在使之进行活性能量射线固化后的固体中不会作为可塑剂残存，故可降低对固体物性的影响。

通过这种目的选择的反应性的稀释溶剂成分，例如可列举出：丙烯酰基吗啉、或N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基甲酰胺、丙烯酰胺、甲撑二丙烯酰胺、单糖类的单丙烯酸酯、低聚环氧乙烷的单丙烯酸酯、和二元酸的单丙烯酸酯等化合物。

(添加剂)

本发明中，在水性活性能量射线固化型油墨组合物中，除上述的物质以外也可以含有任意的添加剂。作为这种添加剂的例子，可含有pH调节剂、流平剂、粘度调节剂、抗氧化剂、受阻胺光稳定剂(HALS)、防腐剂、防霉剂等。使用时，通常相对于油墨组合物整体以质量标准计含有为0.1-5%。

(作成无色油墨时的配方)

本发明的水性活性能量射线固化型油墨组合物，通过使之不含有如上所述的着色剂而做成透明的状态，可以在向记录介质赋予图像印刷适应性的底涂层，或普通油墨形成的图像的表面保护、甚至以装饰或附加光泽为目的的保护膜等的用途中使用。根据这些用途，也可以使无色油墨中分散含有不以着色为目的的无色颜料或微粒等。通过添加它们，均可以在底涂层、保护膜中提高印刷品的图像品质、坚固性和施工性(操作性)等各种特性。

采用这样的无色油墨时，水溶性聚合性物质的含量相对于油墨总

量以质量标准计, 优选 10-70%。另外, 优选调制成: 相对于上述聚合性物质 100 质量份含有聚合引发剂 1-10 质量份, 同时, 相对于油墨组合物 100 份含有聚合引发剂最低为 0.5 份。

(含着色剂油墨组合物的材料构成和物性)

本发明的水性活性能量射线固化型油墨组合物中使用着色剂, 例如颜料时, 油墨中的纯颜料成分的浓度, 相对于油墨总量以质量标准计大致优选 0.3-10%的范围。颜料的着色力也依赖于颜料粒子的分散状态, 当约为 0.3-1%的范围时, 则成为浅色油墨利用的范围。另外, 当在此之上时, 则赋予一般的颜料着色所使用的浓度。

作为其它的配合量, 水的量相对于油墨总量而言, 以质量标准计优选 40-90%的范围, 特别优选 60-75%的范围。更进一步讲, 油墨中聚合性物质的含量相对于油墨总量而言, 以质量标准优选 1%-30%的范围, 特别优选 5-20%的范围。聚合引发剂也依赖于聚合性物质的含量, 相对于油墨总量而言, 以质量标准大致优选 0.1-7%, 特别优选 0.3-5%的范围。

将本发明的活性能量射线固化型水性油墨组合物应用于喷墨方式时, 就粘度而言在宽广的范围内不是非线形性, 15mPa·s 为上限。在装备微细的高密度高驱动频率喷嘴的喷墨方式的情况下, 其上限优选 10mPa·s。

另外, 就表面张力而言, 也鉴于在普通纸上印字而优选大于等于 35mN/m(dyne/cm)。对于通常的水性喷墨油墨, 通过将表面张力调整到 30mN/m 左右的低值, 在短时间内使其渗透, 抑制渗色现象, 但这种情况会伴随图像浓度的降低。与此相对, 利用本发明的活性能量射线固化型水性油墨组合物, 由于可以通过固化抑制油墨的流动, 故只要升高表面张力尽可能使墨滴滞留在记录介质表面, 则可以同时满足渗色和图像浓度。

为进一步确保图像浓度, 在进行活性能量射线照射时, 由于墨滴相对于记录介质必须有一定程度的湿润, 故更优选表面张力的上限为 50mN/m 左右。

(喷墨记录方法)

下面,将如上所述的活性能量射线固化型水性油墨组合物通过喷墨方式赋予在记录介质上,对用于照射活性能量射线而固化的喷墨记录方法加以说明。

(打印机系统)

前述的本发明的活性能量射线固化型水性油墨组合物适合应用在喷墨喷出方式的喷头中,而且,不论是对于容纳该油墨组合物的容纳容器还是作为填充用的油墨均有效。特别是,本发明在喷墨记录方式中,在气泡喷射方式的记录头、记录装置中,会带来优良的效果。

就其代表性的构成或原理,例如优选使用美国专利第 4723129 号说明书和美国专利第 4740796 号说明书中公开的基本原理进行。该方式均可应用于按需式、连续式中,但尤其是在按需式的情况下,通过向对应保持油墨的薄片和液路配置的电热转换体,施加对应于记录信息而使超过核沸腾的急速温度上升的至少一个驱动信号,使电热转换体产生热能,在记录头的热作用面上进行膜沸腾,结果能够与该驱动信号一一对应,在油墨内形成气泡,因而是有效的。随着该气泡的长大、收缩,介由喷出用开口使油墨喷出,形成至少一个墨滴。如果将该驱动信号设为脉冲状,则由于气泡可以即时适当地进行长大收缩,因此能够实现应答性特别优良的油墨喷出而更优选。作为该脉冲状的驱动信号,优选在美国专利第 4463359 号说明书和美国专利第 4345262 号说明书中记载的那样的驱动信号。另外,如果采用与上述热作用面的温度上升率有关的发明美国专利第 4313124 号说明书中记载的条件,则可以进行更优良的记录。

作为记录头的结构,除上述各说明书中公开的喷出口、液路、电热转换体的组合结构(直线状液流路或直角液流路)外,可使用美国专利第 4558333 号说明书、美国专利第 4459600 号说明书公开的配置于热作用部弯曲区域的结构,或日本专利第 2962880 号、日本专利第 3246949 号,以及日本特开平 11-188870 号公报中记载的大气连通方式的喷出方式,本发明也是有效的。而且,对多个电热转换体,即使

对于共同的将喷出孔作为电热转换体的喷出部的构成（日本特开昭59-123670号公报等），本发明也有效。而且，作为具有与记录装置可以记录的最大记录介质的宽度相对应长度的全线打印的记录头，通过上述说明书中公开的多个记录头的组合，满足其长度的结构或作为一体化形成的一个记录头的结构均可以，而本发明可以更加有效地发挥上述的效果。

而且，通过安装在装置主体上而使用与装置主体可以进行电连接或可以从装置主体供给油墨的交换自由的芯片型记录头或者一体化设置在记录头主体上的墨盒型记录头的情况下，本发明也是有效的。另外，本发明优选增加作为可适用的记录装置的结构而设置的、对记录头的复原装置、预备的辅助装置等，因为这可使本发明的效果更加稳定。若具体例举，则有对记录头的盖帽装置、清洁装置、加压或抽吸装置、电热转换体或与之有别的加热元件或由它们组合而成的预加热装置、进行与记录有别的喷出的预喷出模式。

用于实施本发明的记录方法的记录装置如图1的打印机正面的概略图所示，设有：容纳本发明的活性能量射线固化型水性油墨组合物的油墨罐1、实际进行记录的喷头部2（在此使用多个并列的多头）、进行用于固化的紫外线照射的灯部3、驱动头部和灯部的驱动部4、搬运被记录的记录介质的排纸部5。并且，除此以外，还配备未图示的擦拭部、盖帽部、送纸部、驱动电机部。

在图1中，喷头部2以各种颜色左右对称地配置着用于活性能量射线固化型水性油墨组合物喷出的喷嘴部，喷头部2和灯部3成为一体左右扫描，将活性能量射线固化型水性油墨组合物赋予记录介质后，立即进行紫外线照射（对灯的详细情况后述）。因此，当使用该记录装置时，在普通纸记录中墨滴的渗透和颜色间的渗色等得到有效抑制，另外，可以获得实现在坚固性上也优良的图像形成的喷墨记录方法。

另外，油墨罐1在此配置着黑（Bk）、青（C）、品红（M）、黄（Y）的4色，但为了记录更高精细的图像，也可以配置淡青（LC）和淡品红（LM）的6色。另外，由于黑色的反应性比其它颜色差，故也

可以形成由青、品红、黄组合而成的三原色合成黑的3色配置。本发明中油墨罐使用可以遮光的物质。

另外，本发明中，除上述记录系统以外，还可以适当地选择在排纸部前面配置有灯的记录系统和给纸·排纸被绕在旋转辊上的记录系统、另设有干燥部的记录系统等。

(紫外灯)

下面，对在本发明的活性能量射线固化型水性油墨组合物的固化中特别优选使用的紫外灯加以说明。紫外灯优选水银的蒸汽压在点灯时为1-10Pa这样的所谓低压汞灯、高压汞灯、涂有荧光的汞灯等。上述汞灯的紫外线区域的发光光谱在450nm以下，特别是在184nm-450nm的范围，适合使黑色或着色油墨中的聚合性物质有效进行反应。另外，即使将电源装载在打印机上也适用，因为可以使用小型的电源。汞灯广泛使用例如金属卤灯、高压汞灯、超高压汞灯、氙灯、深紫外(Deep UV)灯、使用微波从外部以无电极激发汞灯的灯、UV激光等，由于发光波长区域包括上述范围，故只要电源大小、输入强度、灯形状等允许就基本上可以采用。光源也与所用聚合引发剂的灵敏度配合进行选择。

所需紫外线强度，在对固化有效的波长区域中优选500-5000mW/cm²。当累积强度弱时，不能形成具有高品质、高坚固性的图像。另外，当照射强度过强时，有时记录介质会受到损伤或产生着色剂的褪色。

(实施例)

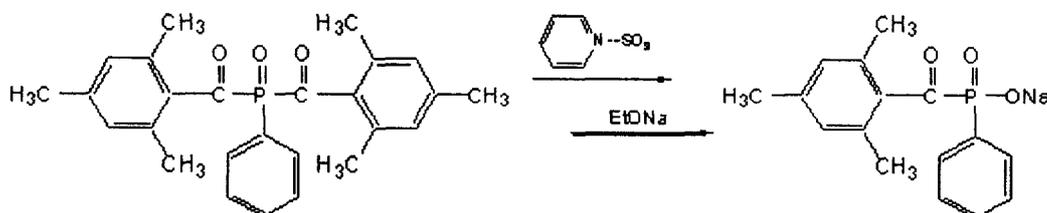
下面例举实施例和比较例对本发明进行更具体地说明。在不超过本发明宗旨范围内，本发明不受下述实施例的限定。

予以说明，文中的“份”或“%”只要不特别说明以质量标准计。

(合成例1) 2, 4, 6-三甲基苯甲酰苯基次膦酸钠(例示化合物5)的合成

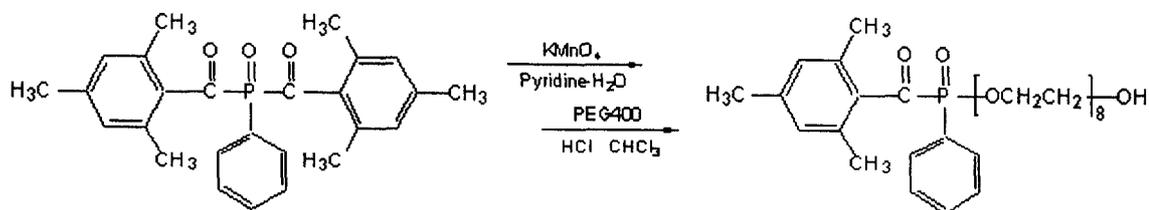
目的例示化合物5的合成在前述日本文献4中已公开。但如果以该文献的方法，作为副产物生成碘代烷，且特别对于在该文献中作为

适合的例子所示的甲基物怀疑有致突变性。这种物质有可能作为杂质被含有，考虑到安全性而不优选。因此，本发明中，尝试通过在酸性条件下分解市售的双酰基氧化磷化合物进行例示化合物 5 的合成。



在氯仿中使干燥后不含水的吡啶与硫酸酐反应，按常规方法制备吡啶的硫酸盐。然后，配制苯基-双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化磷(商品名: Irgacure819; Ciba Specialty Chemicals 制)的 15% 吡啶溶液 250g, 且充分进行回流、脱水。向其中加入 50g 前述吡啶硫酸盐, 回流下沸腾 5 小时。将反应混合物注入到约 500g 冰上, 逐次少量添加 20% 氢氧化钠水溶液进行中和。将所得混悬液过滤而成的滤液进行蒸馏, 除去剩余吡啶。向剩余的水层中逐次少量添加 1N HCl aq 溶液进行中和后, 蒸去水, 进行真空干燥。通过从微量的乙醇中将残渣重结晶, 并进行真空干燥, 得到 2,4,6-三甲基苯基次磷酸约 20g。将之溶解在过量的乙醇中, 并将该溶液少量逐次地添加到氢氧化钠的乙醇溶液中。过滤析出物, 在冷乙醇中洗净后, 通过真空干燥得到 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次磷酸钠(例示化合物 5)约 15g。

(合成例 2) 2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次磷酸八乙二醇酯(例示化合物 6)的合成



将苯基-双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化磷(商品名 Irgacure819; Ciba Specialty Chemicals 制) 20g、高锰酸钾 45g、吡啶 600mL、水 300mL 混合, 在 85℃ 下加热搅拌 6 小时。将反应液冷却至室温后, 过滤析出的结晶, 用水洗涤。浓缩滤液, 向残渣中加入 150mL 10% HCl aq 水溶液, 将该混合液用 200mL 乙酸乙酯萃取 3 次。

合并有机层，用 200mL 饱和食盐水洗涤 2 次，在无水硫酸镁中干燥。浓缩干燥该溶液，得到 21g 浅黄色的固状物。

然后，将该固状物 20g、聚乙二醇 400 600g、氯仿 500ml 混合，在 50℃ 下加热搅拌 1 小时。将反应液冷却至室温后，加水进行分液，用氯仿 1200ml 萃取水层。合并有机层，用 1000ml 饱和食盐水洗涤，在无水硫酸镁中干燥。减压蒸馏除去溶剂，用硅胶层析法纯化残渣，得到 2, 4, 6-三甲基苯酰苯甲基次磷酸八乙二醇酯（例示化合物 6）约 10g。

（实施例 1-10）

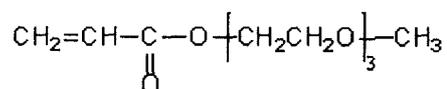
混合下述表 1 中记载的各成分，充分搅拌溶解后，用 0.50 μm 的滤膜进行加压过滤，分别制备实施例 1-10 的油墨。另外，用氢氧化钠水溶液调节油墨的最终 pH 至 8.5。

（比较例 1-2）

混合下述表 1 中记载的各成分，充分搅拌溶解后，用 0.50 μm 的滤膜进行加压过滤，分别配制比较例 1-2 的油墨。另外，用氢氧化钠水溶液调节油墨的最终 pH 至 8.5。

比较例 1 的水溶性聚合性引发剂，单独使用前述例示化合物 8。比较例 2 的水溶性聚合物使用如下所示的例示化合物 11。

例示化合物 11



[表 1] 实施例、比较例的水性活性能量射线固化型油墨的组成

		配合量 (重量%)					
		实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6
水溶性聚 合性物质	例示化合物 1	15					
	例示化合物 2		15			15	15
	例示化合物 3			15			
	例示化合物 4				15		
	例示化合物 11						
水溶性聚 合引发剂	例示化合物 5	2	2	2	2		
	例示化合物 6					2	
	例示化合物 7						2
	例示化合物 8						
	例示化合物 9						
氢供给剂	三乙醇胺						
溶剂	甘油						
	乙二醇						
着色剂	Pigment Blue 15:3 颜料分散 体 (颜料比例 10%)	40	40	40	40	40	40
反应性稀 释剂	丙烯酰基吗啉	5	5	5	5	5	5
pH 调节剂	0.2N NaOH 水溶液	油墨 pH 为 8.5 的量					
水	离子交换水	38	38	38	38	38	38
表面张力 (mN/m) / 25℃		41	43	43	44	43	42
粘度 (mPa · s) / 25℃		2.8	3.3	5.0	8.9	3.6	3.5

		配合量 (重量%)					
		实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6
水溶性聚 合性物质	例示化合物 1						
	例示化合物 2	15	15	15	15	15	
	例示化合物 3						
	例示化合物 4						
	例示化合物 11						15
水溶性聚 合引发剂	例示化合物 5	1.5	1.5	2	2		2
	例示化合物 6						
	例示化合物 7						
	例示化合物 8	0.5				2	
	例示化合物 9		0.5				
氢供给剂	三乙醇胺		0.5				
溶剂	甘油			2			
	乙二醇				2		
着色剂	Pigment Blue 15:3 颜料分散体 (颜料比 例 10%)	40	40	40	40	40	40
反应性稀 释剂	丙烯酰基吗啉	5	5	5	5	5	5
pH 调节剂	0.2N NaOH 水溶液	油墨 pH 为 8.5 的量					
水	离子交换水	38	37.5	36	36	38	38
表面张力 (mN/m) / 25℃		42	42	41	41	42	41
粘度 (mPa · s) / 25℃		3.5	3.4	3.5	3.6	3.7	2.3

(固化性能评价)

本发明的活性能量射线固化型水性油墨组合物, 通过含有反应性高的水溶性多官能丙烯酸化合物作为聚合性物质、含有引发效率高的水溶性酰基氧化磷化合物作为聚合引发剂, 使在添加有颜料的体系中固化性能提高, 可配合普通纸的高速打印。使用配备了 Photo-DSC (光-差热扫描分析) 仪和紫外灯的气泡喷射打印机改造机评价其固化性能。

(1) Photo-DSC 测定

分别对本发明的实施例1-10和比较例1-2的活性能量射线固化型水性油墨组合物,在铝盘中称量约1.5mg,与对照用的空铝盘一起装填在Photo-DSC装置(Mettler-Toledo制)中。在大气压下、在25℃的气氛中静置10分钟后,用365nm的强度400mW/cm²的紫外线照射0.1秒。对得到的DSC曲线,在每单位重量标准化后,计算从发热峰开始上升直至达到顶点的发热量/时间(W/g·s)的斜率,并进行评价。比较相对于一定照射能固化的应答性,数量值越大表示固化性能越优良。汇总评价结果示于表2中。

(数量值表示将实施例2的情况设定为1.0时的相对值。)

(2) 打印评价1

分别对本发明的实施例1-10和比较例1-2的活性能量射线固化型水性油墨组合物,使用改造机,以下述的方法和标准进行评价,所述改造机是在具有通过对油墨赋予对应记录信号的热能而使油墨喷出的按需式多记录头的气泡喷射打印机PIXUS550i(佳能制)上,与图1所示同样地,以与记录头部相邻接的形式装载有紫外灯(在300-400nm区域的最大照射强度为1500mW/cm²),汇总评价结果示于表2中。

(2-1) 附着性

使用上述改造机,用指定油墨在PPC用纸(佳能制)上打印成12磅的文字图案,进行紫外照射制成样本,打印10秒后,在纸上放上擦镜纸,在记录面上放有40g/cm²的过重砝码的状态下拉擦镜纸时,由记录介质的未打印部(空白部)和擦镜纸对印字部的摩擦目测是否产生污染,按下述标准评价。

A:几乎看不到由摩擦引起的污染部分

B:稍微能看到由摩擦引起的污染部分

C:由摩擦引起的污染部分明显

(2-2) 耐标记笔性

使用上述改造机,用指定油墨在PPC用纸上(佳能制)上打印12磅的文字图案,进行紫外照射制成样本,打印1分钟后,使用荧光黄笔(BEAMLINER-S; Zebra制),用普通的笔压力标记1次文字部,目

测有无文字紊乱，按下述标准进行评价。

A：几乎不产生由标记笔引起的文字紊乱

B：略微产生由标记笔引起的文字紊乱

C：明显产生由标记笔引起的文字紊乱

[表 2] 聚合性能评价

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	比较 例 1	比较 例 2
Photo-DSC	0.8	1.0	1.1	1.3	1.0	1.1	1.2	1.1	1.0	1.0	0.6	0.4
附着性	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B
耐标记性	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C

(皮膜性能评价)

本发明的活性能量射线固化型水性油墨组合物，因如上所述的原因显示高固化性能，但也有可能因固化收缩导致皮膜柔软性降低而变脆，或固化皮膜对记录介质的密合性降低而使皮膜变得容易剥离。根据本发明，为了促进固化收缩的缓和/或最终固化率的提高，也可以添加少量的水性溶剂成分。使用配备紫外灯的气泡喷射打印机改造机评价该皮膜性能。

(3) 打印评价 2

分别对本发明的实施例 1-10 和比较例 1-2 的活性能量射线固化型水性油墨组合物，使用改造机，以下述的方法和标准进行评价，所述改造机是在具有通过对油墨赋予对应记录信号的热能而使油墨喷出的按需型多记录头的气泡喷射打印机 PIXUS550i (佳能制) 上，与图 1 所示同样地，在与记录头部邻接的形式装载有紫外灯 (在 300-400nm 区域的最大照射强度为 1500mW/cm²)，汇总评价结果示于表 3 中。

(3-1) 强度、柔软性

使用上述改造机，用指定油墨在表面均匀、洁净的聚对苯二甲酸乙二醇酯的白色薄膜上打印 300% 满版图案，进行紫外照射制成样本，打印 10 分钟后，目测样品折叠时的皮膜状态，按下述标准进行评价。

A: 皮膜几乎无变化

B: 皮膜略微出现裂纹、脱膜

C: 皮膜显著出现裂纹、脱膜

(3-2) 密合性

使用上述改造机, 利用指定的油墨, 在表面均匀、洁净的聚对苯二甲酸乙二醇酯的白色薄膜上打印 300%满版图案, 进行紫外照射, 制成样本, 打印 24 小时后, 在打印部制出格子状切痕, 用胶带覆盖后进行剥离, 目测观察密合残存部分的比例(残存率), 按下述标准进行评价。

AA: 残存率大于等于 90%

A: 残存率大于等于 80% - 小于 90%

B: 残存率大于等于 70% - 小于 80%

C: 残存率小于 70%

[表 3] 皮膜性能评价

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	比较 例 1	比较 例 2
强度·柔 软性	A	A	B	B	A	A	B	B	A	A	A	A
密合性	B	AA	A	C								

(图像性能评价)

本发明的活性能量射线固化型水性油墨组合物, 如上所述显示高的固化性能。因此, 即使在表面张力高而使该组合物滞留在记录介质表层那样的状态下, 也能同时实现文字的渗透和渗色的抑制以及高的图像浓度。使用配备紫外灯的泡沫喷射打印改造机评价其图像性能。

(4) 打印评价 3

分别对本发明的实施例 1-10 和比较例 1-2 的活性能量射线固化型水性油墨组合物, 使用改造机, 以下述的方法和标准进行评价, 所述改造机是在具有通过对油墨赋予与记录信号相应的热能使油墨喷出的

按需型多记录头的泡沫喷射打印机 PIXUS550i (佳能制) 上, 如图 1 中所示那样, 以与记录头部邻接的形式装载有紫外灯 (在 300-400nm 区域的最大照射强度为 $1500\text{mW}/\text{cm}^2$)。汇总评价结果示于表 4 中。

(4-1) 图像浓度

使用上述改造机, 用指定油墨在影印 PPC 用纸 (佳能制) 上打印 100% 满版图案, 进行紫外照射制成样本, 打印 24 小时后, 用反射浓度计麦克贝思 RD-918 (Macbeth 制) 测定反射浓度。将所得结果按下述标准进行评价。

- A: 反射浓度大于等于 1.3
- B: 反射浓度大于等于 1.0-小于 1.3
- C: 反射浓度小于 1.0

(4-2) 文字品质

使用上述改造机, 用指定油墨在 PPC 用纸 (佳能制) 上打印 16 磅的文字图案, 进行曝光, 制成样本, 打印 24 小时后, 目视观察并按下述标准评价文字的渗透。

- A: 几乎没有渗透
- B: 能看到若干渗透的文字
- C: 渗透的文字多

(4-3) 渗色

分别对实施例 1-10 和比较例 1-2, 将颜料分散体的颜料种类设定为颜料红 122、颜料黄 138, 调制水性活性能量射线固化型油墨组合物, 做成青、品红、黄的油墨组 (inkset)。

使用上述改造机, 用指定油墨在影印纸 (佳能制) 上与青色、品红、黄的各色的 100% 满版部邻接进行打印, 进行紫外照射, 制成样本, 打印 24 小时后, 目视观察各色的边界部的渗色程度, 按下述标准进行评价。

- A: 几乎看不到渗色
- B: 有若干点渗色, 属没有问题的水平
- C: 渗色至颜色的轮廓线模糊不清

[表 4] 图像性能评价

	实施 例1	实施 例2	实施 例3	实施 例4	实施 例5	实施 例6	实施 例7	实施 例8	实施 例9	实施 例10	比较 例1	比较 例2
图像浓度	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C
文字品质	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B
渗色	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	B

本申请主张2004年3月26日申请的日本专利申请第2004-092371号的优先权，并引用其内容作为本申请的一部分。

图1

