



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104884549 B

(45)授权公告日 2018.01.12

(21)申请号 201380066394.4

(22)申请日 2013.12.10

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104884549 A

(43)申请公布日 2015.09.02

(30)优先权数据

2012-276127 2012.12.18 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/083537 2013.12.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/098001 EN 2014.06.26

(73)专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 若林裕树 光吉要 相马央登

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳

(51)Int.Cl.

C09D 11/30(2014.01)

C09D 11/38(2014.01)

B41M 5/50(2006.01)

(56)对比文件

US 2003/0196569 A1, 2003.10.23, 参见对比文件2摘要, 说明书第19-22段、第26段、第31段、第35-36段、第38段、第42段、第92-99段、第135段.

审查员 郭志强

权利要求书3页 说明书30页

(54)发明名称

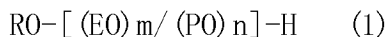
喷墨印刷法

(57)摘要

本发明涉及[1]一种喷墨印刷用的含有颜料的水基油墨,其不会混浊并且当印刷到低吸水率记录介质上时在抑制图像不均匀(色斑)的出现的能力方面较为优异,该油墨包含至少一种选自2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇等的炔二醇(A)和非离子表面活性剂(B),水基油墨中组分(A)的含量不低于1.0质量%且不高3.0质量%,并且组分(B)与组分(A)的质量比[(B)/(A)]不低于1且不高3;以及[2]一种使用该喷墨印刷用的水基油墨在低吸水率记录介质上印刷图像或文字的喷墨印刷法。

1. 一种使用喷墨印刷用的水基油墨在记录介质上印刷图像或文字的喷墨印刷法,其中所述水基油墨包含至少一种选自2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇和2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇中的炔二醇(A)、非离子表面活性剂(B)、颜料和水;

所述非离子表面活性剂(B)为具有不少于6个且不多于30个碳原子的醇的氧化烯烃加成物,并且为由下述通式(1)表示的化合物,



在通式中,R为具有不少于6个且不多于30个碳原子的直链或支链的烷基或烯基;EO为乙烯氧基;PO为丙烯氧基;m和n分别表示乙烯氧基的平均加成摩尔数和丙烯氧基的平均加成摩尔数,m为4至100的数,n为0;并且标记“/”表示EO和PO具有无规结构或嵌段结构,并且EO和PO的加成顺序不受限制;

所述水基油墨中的组分(A)的含量不低于1.0质量%且不高于3.0质量%,并且组分(B)与组分(A)的质量比(B)/(A)不低于1且不高于3;并且

所述记录介质具有以纯水接触时间为100ms而测定的不低于0g/m²且不高于10g/m²的吸水量。

2. 根据权利要求1所述的喷墨印刷法,其中,

包含在所述氧化烯烃加成物中的醇的碳原子数不少于8个且不多于24个。

3. 根据权利要求1或2所述的喷墨印刷法,其中,

所述水基油墨中的非离子表面活性剂(B)的含量不低于1.0质量%且不高于9.0质量%。

4. 根据权利要求1或2所述的喷墨印刷法,其中,

所述水基油墨中的组分(A)的含量不低于1.2质量%且不高于2.5质量%。

5. 根据权利要求1或2所述的喷墨印刷法,其中,

包含在所述水基油墨中的颜料为自分散颜料、分散剂分散的颜料或含有颜料的水不溶性聚合物颗粒的形式。

6. 根据权利要求1或2所述的喷墨印刷法,其中,

包含在所述水基油墨中的颜料为含有颜料的水不溶性聚合物颗粒的形式。

7. 根据权利要求1或2所述的喷墨印刷法,其中,

在32℃测定的所述喷墨印刷用的水基油墨的粘度不低于2.0mPa·s且不高于12mPa·s。

8. 根据权利要求1或2所述的喷墨印刷法,其中,

所述喷墨印刷用的水基油墨的表面张力不低于25.0mN/m且不高于30.0mN/m。

9. 根据权利要求1或2所述的喷墨印刷法,其中,

以纯水接触时间为100ms而测定的所述记录介质的吸水量不低于1.0g/m²且不高于8.0g/m²。

10. 根据权利要求1或2所述的喷墨印刷法,其中,

所述方法包括如下步骤:

将所述喷墨印刷用的水基油墨装载至配备有油墨喷射构件的喷墨印刷装置,以及将所述油墨喷射到记录介质上以在其上印刷图像或文字;

所述油墨喷射构件包括热式或压电式喷墨头,以经由所述喷墨头喷射所述油墨。

11. 根据权利要求10所述的喷墨印刷法,其中,

所述方法包括如下步骤:

在喷墨印刷用的所述记录介质上印刷图像或文字,然后使所印刷的图像或文字干燥。

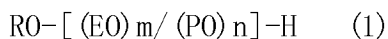
12. 一种成像方法,包括如下步骤:

将填充有包含颜料的喷墨印刷用的水基油墨的容器安装至配备有油墨喷射构件的喷墨印刷装置;以及

将所述油墨喷射到记录介质上以在其上印刷图像或文字,所述记录介质具有以纯水接触时间为100ms而测定的不低于 $0\text{g}/\text{m}^2$ 且不高于 $10\text{g}/\text{m}^2$ 的吸水量,

其中,所述水基油墨包含至少一种选自2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇和2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇中的炔二醇(A)和非离子表面活性剂(B),

所述非离子表面活性剂(B)为具有不少于6个且不多于30个碳原子的醇的氧化烯烃加成物,并且为由下述通式(1)表示的化合物,



在通式中,R为具有不少于6个且不多于30个碳原子的直链或支链的烷基或烯基;EO为乙烯氧基;PO为丙烯氧基;m和n分别表示乙烯氧基的平均加成摩尔数和丙烯氧基的平均加成摩尔数,m为4至100的数,n为0;并且标记“/”表示EO和PO具有无规结构或嵌段结构,并且EO和PO的加成顺序不受限制,

所述水基油墨中的组分(A)的含量不低于1.0质量%且不高于3.0质量%,并且组分(B)与组分(A)的质量比(B)/(A)不低于1且不高于3。

13. 根据权利要求12所述的成像方法,其中,

包含在所述氧化烯烃加成物中的醇的碳原子数不少于8个且不多于24个。

14. 根据权利要求12或13所述的成像方法,其中,

所述水基油墨中的非离子表面活性剂(B)的含量不低于1.0质量%且不高于9.0质量%。

15. 根据权利要求12或13所述的成像方法,其中,

所述水基油墨中的组分(A)的含量不低于1.2质量%且不高于2.5质量%。

16. 根据权利要求12或13所述的成像方法,其中,

包含在所述水基油墨中的颜料为自分散颜料、分散剂分散的颜料或含有颜料的水不溶性聚合物颗粒的形式。

17. 根据权利要求12或13所述的成像方法,其中,

包含在所述水基油墨中的颜料为含有颜料的水不溶性聚合物颗粒的形式。

18. 根据权利要求12或13所述的成像方法,其中,

在 32°C 测定的所述喷墨印刷用的水基油墨的粘度不低于 $2.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 且不高于 $12\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

19. 根据权利要求12或13所述的成像方法,其中,

所述喷墨印刷用的水基油墨的表面张力不低于 $25.0\text{mN}/\text{m}$ 且不高于 $30.0\text{mN}/\text{m}$ 。

20. 根据权利要求12或13所述的成像方法,其中,

以纯水接触时间为100ms而测定的所述记录介质的吸水量不低于 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 且不高于 $8.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

21. 根据权利要求12或13所述的成像方法, 其中,

所述方法包括如下步骤:

将所述喷墨印刷用的水基油墨装载至配备有油墨喷射构件的喷墨印刷装置, 以及

将所述油墨喷射到记录介质上以在其上印刷图像或文字;

所述油墨喷射构件包括热式或压电式喷墨头, 以经由所述喷墨头喷射所述油墨。

22. 根据权利要求21所述的成像方法, 其中,

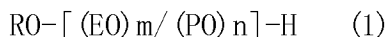
所述方法包括如下步骤:

在喷墨印刷用的所述记录介质上印刷图像或文字, 然后使所印刷的图像或文字干燥。

23. 喷墨印刷用的水基油墨在记录介质上印刷图像或文字中的用途, 所述记录介质具有以纯水接触时间为100ms而测定的不低于 $0\text{g}/\text{m}^2$ 且不高于 $10\text{g}/\text{m}^2$ 的吸水量,

其中, 所述水基油墨包含至少一种选自2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇和2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇中的炔二醇(A)、非离子表面活性剂(B)、颜料和水,

所述非离子表面活性剂(B)为具有不少于6个且不多于30个碳原子的醇的氧化烯烃加成物, 并且为由下述通式(1)表示的化合物,



在通式中, R为具有不少于6个且不多于30个碳原子的直链或支链的烷基或烯基; EO为乙烯氧基; PO为丙烯氧基; m和n分别表示乙烯氧基的平均加成摩尔数和丙烯氧基的平均加成摩尔数, m为4至100的数, n为0; 并且标记“/”表示EO和PO具有无规结构或嵌段结构, 并且EO和PO的加成顺序不受限制,

所述水基油墨中的组分(A)的含量不低于1.0质量%且不高于3.0质量%, 并且组分(B)与组分(A)的质量比(B)/(A)不低于1且不高于3。

喷墨印刷法

技术领域

[0001] 本发明涉及喷墨印刷法、喷墨印刷用的水基油墨和使用该水基油墨的成像方法。

背景技术

[0002] 在喷墨印刷法中,油墨液滴从非常细小的喷嘴中直接投射到记录介质上并且粘附于记录介质,以形成图像或文字。由于各种优点例如容易全着色、低成本、使用普通纸作为记录介质的能力、不与所印刷的图像或文字接触等,喷墨印刷法已迅速传播开来。

[0003] 近年来,为了赋予印刷品良好的耐气候性和良好的耐水性,已广泛地使用含有颜料作为着色剂组分的油墨。

[0004] 另一方面,对印刷在使用液体吸收率低的涂布纸例如铜版纸或不吸收液体的树脂膜例如聚氯乙烯树脂膜、聚丙烯树脂膜和聚酯树脂膜作为记录介质的市售印刷品存在日益增长的需求。

[0005] 已知当通过喷墨印刷法在液体吸收率低或不吸收液体的记录介质上印刷图像或文字时,倾向于发生例如由于较差的吸收率所引起的液体成分吸收慢、持续很久的干燥时间、以及在印刷后早期的耐磨性变差的问题。并且已知,不像易于渗入颜料的普通纸张,液体吸收率低或不吸收液体的记录介质倾向于遇到留在表面的颜料颗粒的沉积问题,这些颜料颗粒直接地易受外力的影响,从而印刷在这些记录介质上的图像或文字即使在干燥后还是倾向于在耐磨性方面变差。

[0006] 为解决这些常规问题,已经提议使用具有油墨吸收层的记录介质的喷墨印刷法。

[0007] 例如,JP 2008-260279A公开了使用具有含颜料涂布层的记录介质的喷墨印刷法,其中一定量的纯水转移到设置有涂布层的记录介质的表面,并且记录介质的同一表面的pH值控制在各个特定范围,且图像或文字使用含有颗粒状着色材料、乳化树脂和表面活性剂且pH值为8以上的油墨来印刷在记录介质的该表面。此外,JP 2008-260279A提议一种装配有干燥设备的记录装置。

[0008] 然而,记录介质和记录装置的改进趋于具有有关于成本、消耗的粉末等的问题,因而需要改善油墨的组成。

[0009] JP 2007-138129A公开了一种用于制备水性颜料油墨组合物的方法,其中着色颜料分散在包含颜料分散剂和/或非水溶性树脂与溶剂的混合溶液中,以制备非水性颜料分散体,之后将获得的非水性颜料分散体与上述非水溶性树脂混合以制备非水性颜料油墨,并且之后将乳化剂和水添加到如此得到的油墨以乳化并分散其中的油墨。在JP 2007-138129A中,描述了所得的水性颜料油墨组合物在所印刷图像或文字的储存稳定性、附着力和耐水性等方面较为优异。

[0010] JP 2005-154549A公开了由着色材料分散体构成的水性油墨组合物,着色材料分散体包含含有着色剂的水不溶性分散树脂、炔二醇或其醚衍生物、C1至C5一价羟醇化合物和湿润剂,其中选择上述醇、湿润剂、炔二醇等的组合从而使它们能够溶于彼此,而且公开了使用该水性油墨组合物的喷墨印刷法。在JP 2005-154549A中,记载了油墨组合物能够满

足储存稳定性和喷射稳定性两者。

发明内容

[0011] 本发明涉及以下方面[1]至[4]。

[0012] [1]一种使用喷墨印刷用的水基油墨在低吸水率的记录介质上印刷图像或文字的喷墨印刷法,其中水基油墨包含特定的炔二醇(A)、非离子表面活性剂(B)、颜料和水,并且组分(A)与组分(B)之间的质量比落在特定范围内。

[0013] [2]一种包含颜料的喷墨印刷用的水基油墨,包含特定的炔二醇(A)和非离子表面活性剂(B),其中组分(A)与组分(B)之间的质量比落在特定范围内。

[0014] [3]一种成像方法,包括如下步骤:将填充有上述方面[2]中描述的喷墨印刷用的水基油墨的容器安装至配备有油墨喷射构件的喷墨印刷装置;以及将油墨喷射到低吸水率的记录介质上。

[0015] [4]如在上述方面[2]中描述的喷墨印刷用的水基油墨在低吸水率的记录介质上印刷图像或文字中的用途。

具体实施方式

[0016] JP 2008-260279A、JP 2007-138129A和JP 2005-154549A中记载的传统技术未能提供令人满意的没有油墨混浊的问题并且能够抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)的喷墨印刷法或水基油墨。例如,炔二醇对改善水基油墨的润湿铺展起作用,但是当印刷在低吸水率或不吸水的记录介质上时水基油墨的润湿铺展程度倾向于不足,以致易于发生所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)。另一方面,当增大水基油墨中炔二醇的含量以提高其润湿性时,水基油墨倾向于遇到由炔二醇在水基油墨中的较差溶解性引起的混浊问题并且还倾向于难以在润湿铺展方面得到改善。

[0017] 本发明涉及喷墨印刷用的水基油墨,其不会混浊并且当印刷在低吸水率记录介质上时在抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)的能力方面较为优异,并且本发明涉及使用该水基油墨在低吸水率的记录介质上印刷图像或文字的喷墨印刷法。

[0018] 同时,本发明中使用的术语“低吸水率”意在指代低吸水率和不吸水两个概念。

[0019] 当前的发明人已经注意到包含特定的炔二醇(A)和非离子表面活性剂(B)的水基油墨,并且已经发现,当将组分(A)的量以及[(B)/(A)]质量比控制至特定范围时,可以解决并克服上述传统问题。

[0020] 即,本发明涉及以下方面[1]至[4]。

[0021] [1]一种使用喷墨印刷用的水基油墨在记录介质上印刷图像或文字的喷墨印刷法,其中

[0022] 水基油墨包含至少一种炔二醇(A)、非离子表面活性剂(B)、颜料和水,至少一种炔二醇(A)选自2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇和2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇;

[0023] 水基油墨中的组分(A)的含量不低于1.0质量%且不高于3.0质量%,并且组分(B)与组分(A)的质量比[(B)/(A)]不低于1且不高于3;并且

[0024] 记录介质具有以纯水接触时间为100ms而测定的不低于0g/m²且不高于10g/m²的吸

水率。

[0025] [2]一种包含颜料的喷墨印刷用的水基油墨,包含至少一种炔二醇(A)和非离子表面活性剂(B),至少一种炔二醇(A)选自2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇和2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇,

[0026] 水基油墨中的组分(A)的含量不低于1.0质量%且不高于3.0质量%,并且组分(B)与组分(A)的比率 $[(B)/(A)]$ 不低于1且不高于3。

[0027] [3]一种成像方法,其包括如下步骤:

[0028] 将填充有上述方面[2]中描述的喷墨印刷用的水基油墨的容器安装至配备有油墨喷射构件的喷墨印刷装置;以及

[0029] 将油墨喷射到记录介质上以在其上印刷图像或文字,该记录介质具有以纯水接触时间为100ms而测定的不低于 $0\text{g}/\text{m}^2$ 且不高于 $10\text{g}/\text{m}^2$ 的吸水率。

[0030] [4]如上述方面[2]中描述的喷墨印刷用的水基油墨在记录介质上印刷图像或文字中的用途,该记录介质具有以纯水接触时间为100ms而测定的不低于 $0\text{g}/\text{m}^2$ 且不高于 $10\text{g}/\text{m}^2$ 的吸水率。

[0031] 根据本发明,可以提供喷墨印刷用的水基油墨,该水基油墨不会混浊,当印刷在低吸水率记录介质上时在抑制图像不均匀性(色斑)的效果方面较为优异,并且表现出优异的储存稳定性和喷射性,并且可以提供使用该水基油墨在低吸水率记录介质上印刷图像或文字的喷墨印刷法。

[0032] [喷墨印刷用的水基油墨]

[0033] 根据本发明的喷墨印刷用的水基油墨为含有颜料的喷墨印刷用的水基油墨,并且包含至少一种选自2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇和2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇中的炔二醇(A)(下文中也简称为“炔二醇(A)”或“组分(A)”)和非离子表面活性剂(B)(下文也简称为“组分(B)”),其中水基油墨中的组分(A)的含量不低于1.0质量%且不高于3.0质量%,并且组分(B)与组分(A)的比率 $[(B)/(A)]$ 不低于1且不高于3。

[0034] 根据本发明的喷墨印刷用的水基油墨不会混浊,并且当印刷在低吸水率记录介质上时能够表现出抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)的优异效果。因此,尽管尚未明确地确定,原因被考虑如下。

[0035] 在水基油墨中的非离子表面活性剂(B)与炔二醇(A)的质量比被控制在不低于1的情况下,即使当炔二醇(A)的含量不低于1质量%,由于炔二醇(A)和非离子表面活性剂(B)的组合效果,可以防止水基油墨引起混浊并防止当印刷在低吸水率记录介质上时所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)的发生。然而,如果炔二醇(A)的含量高于3.0质量%,炔二醇(A)倾向于对水基油墨的粘度、喷射性和润湿铺展性产生不利的影响,从而当印刷在低吸水率记录介质上时倾向于难以充分地抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)。另外,当非离子表面活性剂(B)与炔二醇(A)的质量比较大时,倾向于难以实现非离子表面活性剂(B)与炔二醇(A)之间的相互作用。更具体地,认为不会促成炔二醇(A)在油墨中的溶解度的过量非离子表面活性剂(B)倾向于对水基油墨的粘度、喷射性和润湿铺展性产生不利的影响,使得当印刷在低吸水率记录介质上时倾向于难以充分地抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)。

[0036] <喷墨印刷用的水基油墨>

[0037] 根据本发明的喷墨印刷用的水基油墨包含颜料,并且还包含至少一种选自2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇和2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇中的炔二醇(A)、以及非离子表面活性剂(B)。

[0038] 同时,本文所用的术语“水基”是指,在包含于油墨中的介质的组分中,水具有最大的含量,并且因此使用的水性介质可以不仅单独地由水构成,而且还可以由含有水和一种以上有机溶剂的混合溶剂构成。

[0039] [炔二醇(A)]

[0040] 作为组分(A)的至少一种选自2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇和2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇中的炔二醇被用于改善水基油墨的润湿铺展性并且当印刷在低吸水率记录介质上时用于抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)。

[0041] 在这些化合物中,从当印刷在低吸水率记录介质上时改善水基油墨的润湿铺展性和抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)的观点出发,优选2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇。

[0042] 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇和2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇可以通过使乙炔与对应于目标炔二醇的酮或醛反应而合成,并且可以例如通过记载于Sanyo Chemical Industries,Ltd.,1992,pp 94-107公开的Takehiko Fujimoto,全面修订版“Shin-Kaimenkasseizai Nyumon(New Introduction to Surfactants)”中的方法而制备。

[0043] 组分(A)的市售产品的实例包括“SURFYNOL 104PG-50”、“SURFYNOL 104E”、“SURFYNOL 104H”、“SURFYNOL 104A”等,购自Nissin Chemical Industry Co.,Ltd.和Air Products&Chemicals,Inc.。

[0044] 从当印刷在低吸水率记录介质上时改善水基油墨的润湿铺展性和抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)的观点出发,水基油墨中的组分(A)的含量不低于1.0质量%且不高于3.0质量%。从相同的观点出发,水基油墨中的组分(A)的含量优选为不低于1.2质量%且更优选为不低于1.3质量%。

[0045] 另外,从改善水基油墨的喷射性和当印刷在低吸水率记录介质上时抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)的观点出发,以及从提高油墨的储存稳定性的观点出发,水基油墨中的组分(A)的含量优选为不高于2.5质量%,更优选为不高于2.0质量%,且进而更优选为不高于1.8质量%。

[0046] [非离子表面活性剂(B)]

[0047] 作为组分(B)的非离子表面活性剂被用于提高组分(A)在水基油墨中的溶解度并抑制油墨的混浊。

[0048] 组分(B)的实例包括聚乙二醇型非离子表面活性剂、多元醇型非离子表面活性剂和脂肪酸烷醇酰胺。

[0049] 作为组分(B),从提高组分(A)在水基油墨中的溶解度和抑制油墨的混浊的观点出发,以及从当印刷在低吸水率记录介质上时抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)的观点出发,优选使用具有不少于6个且不多于30个碳原子的醇的氧化烯烃加成物。

[0050] 从与上述相同的观点出发,醇的碳原子数优选为不少于8,更优选为不少于10且进而更优选为不少于12,同时优选为不多于24,更优选为不多于22且进而更优选为不多于20。

[0051] 作为醇的氧化烯烃加成物,从相同的观点出发,优选为醇的氧化乙烯加成物和醇的氧化乙烯/氧化丙烯加成物,且更优选为醇的氧化乙烯加成物。

[0052] 从与上述相同的观点出发,作为组分(B),进而更优选为由下式(1)表示的化合物。

[0053] $RO-[(EO)_m/(PO)_n]-H$ (1)

[0054] 其中R为具有不少于6个且不多于30个碳原子的烃基;EO为乙烯氧基;PO为丙烯氧基;m和n分别表示乙烯氧基的平均加成摩尔数和丙烯氧基的平均加成摩尔数,m为4至100的数,n为0至50的数,并且m和n的和为4至120;并且标记“/”是指EO和PO可以具有无规结构或嵌段结构,并且EO和PO的加成顺序不受限制。

[0055] 从提高组分(A)在水基油墨中的溶解度和抑制油墨的混浊度的观点出发,以及从当印刷在低吸水性记录介质上时抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)的观点出发,作为R的烃基的碳原子数优选为不少于8,更优选为不少于10且进而更优选为不少于12,同时优选为不多于24,更优选为不多于22且进而更优选为不多于20。

[0056] 从与上述相同的观点出发,烃基优选为直链或支链的烷基或烯基,且更优选为直链的烷基或烯基。

[0057] 具有不少于6个且不多于30个碳原子的烃基的实例包括:正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、2-丙基庚基、月桂基、肉豆蔻基、棕榈基、硬脂基、油烯基、2-辛基癸基和二十二烷基。在这些基团之中,优选为月桂基、肉豆蔻基、棕榈基、硬脂基、油烯基、2-辛基癸基和二十二烷基。

[0058] 从提高组分(A)在水基油墨中的溶解度和抑制油墨的混浊的观点出发,以及从当印刷在低吸水性记录介质上时抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)的观点出发,乙烯氧基的加成摩尔数(m)为4至100,且优选为不低于6,更优选为不低于8且进而更优选为不低于10,同时优选为不高于80,更优选为不高于70且进而更优选为不高于60。

[0059] 从提高组分(A)在水基油墨中的溶解度和抑制油墨的混浊的观点出发,以及从当印刷在低吸水性记录介质上时抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)的观点出发,丙烯氧基的加成摩尔数(n)为0至50,且优选为不高于40,更优选为不高于30且进而更优选为不高于20。

[0060] 从与上述相同的观点出发,m和n的和优选为不低于6,更优选为不低于8且进而更优选为不低于10,同时优选为不高于80,更优选为不高于70且进而更优选为不高于60。

[0061] 当n不低于2时,由式(1)表示的化合物可以为嵌段共聚物或无规共聚物的形式。当化合物为嵌段共聚物的形式时,化合物优选地在其羟基侧上包含氧乙烯链,即, $RO-(PO)(EO)-H$ 。

[0062] 另外,当化合物为嵌段共聚物的形式时,化合物可以包含由 $RO-(EO)(PO)(EO)-H$ 表示的三嵌段结构。

[0063] 从提高组分(A)在水基油墨中的溶解度和抑制油墨的混浊的观点出发,以及从当印刷在低吸水性记录介质上时抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)的观点出发,水基油墨中的组分(B)的含量优选为不低于1.0质量%,更优选为不低于1.5质量%,进而更优选为不低于2.0质量%且进一步优选为不低于2.5质量%。另外,从提高水基油墨的喷射

性和当印刷在低吸水率记录介质上时抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)的观点出发,以及从改善油墨的储存稳定性的观点出发,水基油墨中的组分(B)的含量优选为不高于9.0质量%,更优选为不高于6.0质量%,进而更优选为不高于5.0质量%,进一步优选为不高于4.5质量%且进一步更优选为不高于4.0质量%。

[0064] [组分(B)与组分(A)的质量比]

[0065] 从提高组分(A)在水基油墨中的溶解度和抑制油墨的混浊的观点出发,从当印刷在低吸水率记录介质上时抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)的观点出发,以及从改善水基油墨的喷射性和储存稳定性的观点出发,组分(B)与组分(A)的质量比[组分(B)/组分(A)]不低于1且不高于3。

[0066] 从提高组分(A)在水基油墨中的溶解度和抑制油墨的混浊的观点出发,以及从当印刷在低吸水率记录介质上时抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)的观点出发,质量比[(B)/(A)]优选为不低于1.2,更优选为不低于1.5且进而更优选为不低于1.8,同时,从提高水基油墨的喷射性和当印刷在低吸水率记录介质上时抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)的观点出发,以及从改善油墨的储存稳定性的观点出发,优选为不高于2.8,更优选为不高于2.5且进而更优选为不高于2.2。

[0067] [颜料]

[0068] 在根据本发明的水基油墨中,从提高所印刷图像或文字的耐水性和耐气候性的观点出发,颜料被用作其着色剂。

[0069] 颜料可以为无机颜料或有机颜料,并且如果需要的话,也可以与体质颜料组合使用。

[0070] 无机颜料的实例包括炭黑和金属氧化物。具体地,炭黑被优选用于黑色水基油墨。炭黑可以包括炉黑、热灯黑、乙炔黑和槽法炭黑。

[0071] 有机颜料的具体实例包括偶氮颜料、重氮颜料、酞菁颜料、喹吖啶酮颜料、异吲哚啉酮颜料、二恶嗪颜料、花颜料、茚酮颜料、硫靛颜料、蒽醌颜料和喹酞酮颜料。

[0072] 对于本发明中使用的有机颜料的色彩没有特别限定,可以使用具有黄色、品红色、青色、蓝色、红色、橙色、绿色等的任何彩色颜料。

[0073] 优选的有机颜料的具体实例包括一种以上选自以商品名C.I.颜料黄、C.I.颜料红、C.I.颜料橙、C.I.颜料紫、C.I.颜料蓝和C.I.颜料绿等的出售且具有多种产品数量的市售产品中的颜料。

[0074] 包含在水基油墨中的颜料可以为自分散颜料、分散剂分散的颜料或含有颜料的水不溶性聚合物颗粒的形式。

[0075] 在它们之中,从提高水基油墨在低吸水率记录介质上的固定强度的观点出发,包含在水基油墨中的颜料优选为含有颜料的水不溶性聚合物颗粒的形式(下文中也简称为“含有颜料的聚合物颗粒”)。

[0076] [含有颜料的水不溶性聚合物颗粒(含有颜料的聚合物颗粒)]

[0077] (水不溶性聚合物)

[0078] 本文中使用的“水不溶性聚合物(下文中也简称为“组分(c)”)是指一种聚合物,当该聚合物在105℃干燥2h至恒重并然后在25℃溶解于100g水中时,其在水中表现出10g以下、优选为5g以下、更优选为1g以下的溶解度。在聚合物为阴离子聚合物形式的情况下,溶

解度是指阴离子基团被氢氧化钠完全中和(即,100%)的聚合物的溶解度。

[0079] 本发明中使用的水不溶性聚合物的实例包括聚酯、聚氨酯和乙烯基类聚合物。在这些聚合物之中,从提高水基油墨的储存稳定性的观点出发,优选为通过使乙烯基单体进行加成聚合而获得的乙烯基类聚合物(例如乙烯基化合物、亚乙烯基化合物和1,2-亚乙烯基(vinylene)化合物)。

[0080] 本发明中使用的乙烯基类聚合物优选为通过使包含(c-1)离子单体(下文中也简称为“组分(c-1)”)和(c-2)疏水性单体(下文中也简称为“组分(c-2)”)的单体混合物(该混合物在下文中也简称为“单体混合物”)进行共聚合而制备的乙烯基类聚合物。乙烯基类聚合物包含得自组分(c-1)的结构单元和得自组分(c-2)的结构单元。乙烯基类聚合物更优选为还包含得自(c-3)大分子单体(下文中也简称为“组分(c-3)”)的结构单元。

[0081] [(c-1)离子单体]

[0082] 从提高含有颜料的聚合物颗粒在油墨中的分散稳定性的观点出发,离子单体(c-1)优选地用作水不溶性聚合物的单体组分。离子单体的实例包括阴离子单体和阳离子单体。在这些单体之中,优选阴离子单体。

[0083] 阴离子单体的实例包括羧酸单体、磺酸单体和磷酸单体。

[0084] 羧酸单体的具体实例包括:丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸、柠康酸和2-甲基丙烯酰氧基甲基琥珀酸。

[0085] 在阴离子单体之中,从提高含有颜料的聚合物颗粒在油墨中的分散稳定性的观点出发,优选羧酸单体,且更优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0086] [(c-2)疏水性单体]

[0087] 从提高含有颜料的聚合物颗粒在油墨中的分散稳定性的观点出发,疏水性单体(c-2)优选地用作水不溶性聚合物的单体组分。疏水性单体的实例包括烷基(甲基)丙烯酸酯和含有芳香基的单体。

[0088] 优选的烷基(甲基)丙烯酸酯为包含具有1至22个碳原子且优选为6至18个碳原子的烷基的那些化合物。烷基(甲基)丙烯酸酯的实例包括:甲基(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯、(异)丙基(甲基)丙烯酸酯、(异-或叔-)丁基(甲基)丙烯酸酯、(异)戊基(甲基)丙烯酸酯、环己基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、(异)辛基(甲基)丙烯酸酯、(异)癸基(甲基)丙烯酸酯、(异)十二烷基(甲基)丙烯酸酯和(异)十八烷基(甲基)丙烯酸酯。

[0089] 同时,本文使用的术语“(异-或叔-)”和“(异)”是指存在分别由“异或叔”和“异”表述的基团的结构以及不存在这些基团的结构(即,标准的)两者,并且“(甲基)丙烯酸酯”意指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

[0090] 含有芳香基的单体优选为包含芳香基的乙烯基单体,该芳香基具有6至22个碳原子且包含或不包含具有杂原子的取代基,更优选为苯乙烯类单体或含有芳香基的(甲基)丙烯酸酯。

[0091] 优选的苯乙烯类单体的具体实例包括苯乙烯、2-甲基苯乙烯和乙烯基苯。在这些苯乙烯类单体之中,更优选苯乙烯。

[0092] 优选的含有芳香基的(甲基)丙烯酸酯的具体实例包括苄基(甲基)丙烯酸酯和苯氧乙基(甲基)丙烯酸酯。在这些含有芳香基的(甲基)丙烯酸酯之中,更优选苄基(甲基)丙

烯酸酯。

[0093] 作为疏水性单体(c-2),可以使用两种以上上述单体,并且还可以使用苯乙烯类单体和含有芳香基的(甲基)丙烯酸酯的组合。

[0094] [(c-3)大分子单体]

[0095] 大分子单体(c-3)为在其一个末端上包含可聚合官能团且具有不低于500且不高出100,000的数均分子量的化合物的形式,并且从提高含有颜料的聚合物颗粒在油墨中的分散稳定性的观点出发,其优选地用作水不溶性聚合物的单体组分。结合到大分子单体的一个末端的可聚合官能团优选为丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基,且更优选为甲基丙烯酰氧基。

[0096] 大分子单体(c-3)优选地具有不低于1,000且不高出10,000的数均分子量。同时,大分子单体(c-3)的数均分子量可以通过凝胶渗透色谱法使用含有1mmol/L十二烷基二甲胺的三氯甲烷作为溶剂并使用聚苯乙烯作为参考标准物质进行测定。

[0097] 作为大分子单体(c-3),从提高含有颜料的聚合物颗粒在油墨中的分散稳定性的观点出发,优选使用基于含有芳香基的单体大分子单体和硅酮类大分子单体。在这些大分子单体之中,更优选基于含有芳香基的单体大分子单体。

[0098] 构成基于含有芳香基单体大分子单体的含有芳香基的实例包括如关于上述疏水性单体(c-2)描述的那些含有芳香基的单体。在这些含有芳香基的单体之中,优选苯乙烯和苄基(甲基)丙烯酸酯,更优选苯乙烯。

[0099] 苯乙烯类大分子单体的具体实例包括“AS-6(S)”、“AN-6(S)”和“HS-6(S)”(商品名,均购自Toagosei Co.,Ltd.)等。

[0100] 硅酮类大分子单体的实例包括包含结合至其一个末端的可聚合官能团的有机聚硅氧烷等。

[0101] [(c-4)非离子单体]

[0102] 从提高含有颜料的聚合物颗粒在油墨中的分散稳定性的观点出发,优选水不溶性聚合物还包含(c-4)非离子单体(下文中也简称为“组分(c-4)”)作为其单体组分。

[0103] 组分(c-4)的实例包括2-羟乙基(甲基)丙烯酸酯、3-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯如聚丙二醇($n=2$ 至30,其中 n 表示氧化烯基团的平均加成摩尔数;下文中以相同的方式定义)(甲基)丙烯酸酯和聚乙二醇($n=2$ 至30)(甲基)丙烯酸酯、烷氧基聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯如甲氧基聚乙二醇($n=1$ 至30)(甲基)丙烯酸酯、和苯氧基(乙二醇/丙二醇共聚物)($n=1$ 至30,其中乙二醇的 $n:1$ 至29)(甲基)丙烯酸酯。

[0104] 组分(c-4)的市售产品的具体实例包括:均购自Shin-Nakamura Kagaku Kogyo Co.,Ltd.的“NK ESTER M-20G”、“NK ESTER M-40G”、“NK ESTER M-90G”和“NK ESTER M-230G”;和均购自NOF Corporation的“BLEMMER PE-90”、“BLEMMER PE-200”、“BLEMMER PE-350”、“BLEMMER PME-100”、“BLEMMER PME-200”、“BLEMMER PME-400”、“BLEMMER PP-500”、“BLEMMER PP-800”、“BLEMMER PP-1000”、“BLEMMER AP-150”、“BLEMMER AP-400”、“BLEMMER AP-550”、“BLEMMER 50PEP-300”、“BLEMMER 50POEP-800B”、和“BLEMMER 43PAPE-600B”。

[0105] 这些组分(c-1)至(c-4)可以分别单独地使用或以其任意两种以上的混合物的形式使用。

[0106] (单体混合物或聚合物中的各个组分或结构单元的含量)

[0107] 从提高含有颜料的聚合物颗粒在油墨中的分散稳定性的观点出发,在制备乙烯基类聚合物时,单体混合物中的上述组分(c-1)至(c-4)的含量(未中和组分的含量;下文中以相同方式定义)或水不溶性聚合物中的得自组分(c-1)至(c-4)的结构单元的含量如下所示。

[0108] 组分(c-1)的含量优选为不低于3质量%,更优选为不低于5质量%且进而更优选为不低于7质量%,同时优选为不高于40质量%,更优选为不高于30质量%且进而更优选为不高于20质量%。

[0109] 组分(c-2)的含量优选为不低于5质量%,更优选为不低于10质量%且进而更优选为不低于20质量%,同时优选为不高于86质量%,更优选为不高于70质量%且进而更优选为不高于50质量%。

[0110] 组分(c-3)的含量优选为不低于1质量%,更优选为不低于5质量%且进而更优选为不低于7质量%,同时优选为不高于25质量%,更优选为不高于20质量%且进而更优选为不高于18质量%。

[0111] 组分(c-4)的含量优选为不低于5质量%,更优选为不低于10质量%且进而更优选为不低于20质量%,同时优选为不高于60质量%,更优选为不高于55质量%且进而更优选为不高于50质量%。

[0112] 组分(c-1)相对于组分(c-2)与组分(c-3)的和的质量比[组分(c-1)/[组分(c-2)+组分(c-3)]]优选为不低于0.01,更优选为不低于0.05且进而更优选为不低于0.10,同时优选为不高于1.00,更优选为不高于0.60且进而更优选为不高于0.40。因此,组分(c-1)相对于组分(c-2)与组分(c-3)的和的质量比[组分(c-1)/[组分(c-2)+组分(c-3)]]优选为0.01至1,更优选为0.05至0.60,且进而更优选为0.10至0.40。

[0113] (水不溶性聚合物的制备)

[0114] 水不溶性聚合物可以由已知的聚合方法通过使上述单体混合物进行共聚而进行制备。在聚合方法之中,优选溶液聚合法。

[0115] 对于溶液聚合法中使用的溶剂没有特别限定,并且优选为极性有机溶剂例如具有1至3个碳原子的脂族醇、酮、醚和酯。溶剂的具体实例包括甲醇、乙醇、丙酮和甲基乙基酮。这些溶剂中,优选甲基乙基酮。

[0116] 聚合可以在聚合引发剂或链转移剂的存在下进行。作为聚合引发剂,优选偶氮化合物,并且更优选为2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)。作为链转移剂,优选为硫醇,并且更优选为2-巯基乙醇。

[0117] 优选的聚合条件可以根据所使用的聚合引发剂的种类等而变化。聚合温度优选为不低于50℃且不高于90℃,并且聚合时间优选为不短于1h且不长于20h。此外,聚合优选为在惰性气体氛例如氮氛和氩中进行。

[0118] 聚合反应完成后,由此制备的聚合物可以通过已知的方法例如再沉淀和经由蒸馏除去溶剂而从反应溶液中分离。由此获得的聚合物可以进行再沉淀、膜分离、色谱法、萃取等以从其中除去未反应的单体等。

[0119] 从提高含有颜料的聚合物颗粒的水分散体的生产性的观点出发,水不溶性聚合物优选地以不从中除去聚合反应中使用的溶剂的聚合物溶液形式进行使用,以使用包含在其中的有机溶剂作为以下提及的步骤1中的有机溶剂。

[0120] 从提高含有颜料的聚合物颗粒的水分散体的生产性的观点出发,水不溶性聚合物溶液的固体含量优选为不低于30质量%且更优选为不低于40质量%,同时优选为不高于60质量%且更优选为不高于50质量%。

[0121] 从提高含有颜料的聚合物颗粒在油墨中的分散稳定性的观点出发以及从改善水基油墨在低吸水率记录介质上的固定强度的观点出发,本发明中使用的水不溶性聚合物的重均分子量优选为不低于5,000,更优选为不低于10,000且进而更优选为不低于20,000,同时优选为不高于500,000,更优选为不高于400,000,进而更优选为不高于300,000且进一步优选为不高于200,000。

[0122] 同时,重均分子量可以通过在以下实施例中记载的方法测定。

[0123] [含有颜料的聚合物颗粒的制备]

[0124] 可以通过包括下列步骤I和步骤II的方法有效地以其水分散体的形式制备含有颜料的聚合物颗粒。

[0125] 步骤I:使水不溶性聚合物、有机溶剂、颜料和水的混合物(下文中也称为“颜料混合物”)进行分散处理以获得含有颜料的聚合物颗粒的分散体;以及

[0126] 步骤II:从步骤I中获得的分散体中除去有机溶剂以获得含有颜料的聚合物颗粒的水分散体(下文中也简称为“颜料的水分散体”)。

[0127] 另外,上述方法还可以包括以下步骤III作为任选的步骤。

[0128] 步骤III:将步骤II中获得的水分散体与交联剂混合以使聚合物颗粒进行交联处理,从而获得交联的聚合物颗粒的水分散体。

[0129] (步骤I)

[0130] 步骤I中,优选水不溶性聚合物首先溶于有机溶剂,然后将颜料和水,如果需要的话,以及中和剂、表面活性剂等一起添加并混合在所得的有机溶剂溶液中,以获得水包油型分散体。对于添加到水不溶性聚合物有机溶剂溶液中的各个组分的添加顺序没有特别限定,并且优选水、中和剂和颜料以此顺序接连添加。

[0131] 对于能够溶解有水不溶性聚合物的有机溶剂没有特别限定,并且优选地选自具有1至3个碳原子的脂肪醇、酮、醚、酯等。在这些有机溶剂中,更优选为酮,进而更优选为甲基乙基酮。当水不溶性聚合物通过溶液聚合法合成时,聚合方法中使用的溶剂可以如此不变地用在步骤I中。

[0132] 当水不溶性聚合物为阴离子聚合物时,可以使用中和剂来中和包含在水不溶性聚合物中的阴离子基团。当使用中和剂时,水不溶性聚合物的分散体的pH值优选地控制在不低于7且不高于11。中和剂的实例包括碱例如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氨和各种胺。另外,水不溶性聚合物可以预先中和。

[0133] 从提高含有颜料的聚合物颗粒在油墨中和在颜料水分散体中的分散稳定性的观点出发,水不溶性聚合物中的阴离子基团的中和程度优选为不低于30mol%,更优选为不低于40mol%,进而更优选为不低于50mol%,同时优选为不高于300mol%,更优选为不高于200mol%且进而更优选为不高于150mol%。

[0134] 本文使用的中和程度是指,通过将中和剂的摩尔当量除以水不溶性聚合物中阴离子基团的摩尔量而计算得出的值。

[0135] (颜料混合物中的各个组分的含量)

[0136] 从提高含有颜料的聚合物颗粒在油墨和颜料水分散体中的分散稳定性的观点出发,以及从改善颜料水分散体的生产性的观点出发,颜料混合物中的颜料的含量优选为不低于10质量%,更优选为不低于12质量%且进而更优选为不低于14质量%,同时优选为不高于30质量%,更优选为不高于25质量%且进而更优选为不高于20质量%。

[0137] 从提高颜料水分散体的分散稳定性和水基油墨的储存稳定性和喷射性的观点出发,以及从改善水基油墨在低吸水率记录介质上的固定强度的观点出发,颜料混合物中的水不溶性聚合物的含量优选为不低于2.0质量%,更优选为不低于4.0质量%且进而更优选为不低于5.0质量%,同时优选为不高于15质量%,更优选为不高于12质量%且进而更优选为不高于10质量%。

[0138] 从改善对颜料的润湿性和水不溶性颜料对颜料的吸附性能的观点出发,颜料混合物中的有机溶剂的含量优选为不低于10质量%,更优选为不低于12质量%且进而更优选为不低于15质量%,同时优选为不高于35质量%,更优选为不高于30质量%且进而更优选为不高于25质量%。

[0139] 从提高颜料水分散体的分散稳定性的观点出发,以及从改善颜料水分散体的生产性的观点出发,颜料混合物中的水的含量优选为不低于40质量%,更优选为不低于45质量%且进而更优选为不低于50质量%,同时优选为不高于75质量%,更优选为不高于70质量%且进而更优选为不高于65质量%。

[0140] 从提高颜料水分散体的分散稳定性和水基油墨的储存稳定性和喷射性的观点出发,以及从改善水基油墨在低吸水率记录介质上的固定强度的观点出发,颜料与水不溶性聚合物的质量比[颜料/水不溶性聚合物]优选为30/70至90/10,更优选为40/60至80/20且进而更优选为50/50至70/30。另外,颜料与水不溶性聚合物的质量比[颜料/水不溶性聚合物]优选为不低于30/70,更优选为不低于50/50且进而更优选为不低于70/30,同时优选为不高于90/10,更优选为不高于85/15且进而更优选为不高于80/20。

[0141] 在步骤I中,将颜料混合物进一步分散以获得分散处理产物。对于用于获得分散处理产物的分散方法没有特别限定。仅通过实质性分散处理,颜料颗粒可以微细地雾化为具有期望的平均粒径的细小颗粒。优选地,颜料混合物首先进行初步分散处理,并且然后通过向其施加剪切应力而进行实质性分散处理,以将获得的颜料颗粒的平均粒径控制在期望的值。

[0142] 步骤I中,初步分散处理中使用的温度优选为不低于0℃,并且还优选为不高于40℃,更优选为不高于30℃,进而更优选为不高于20℃。分散时间优选为不短于0.5h且更优选为不短于1h,同时,优选为不长于30h,更优选为不长于10h,进而更优选为不长于5h。

[0143] 当使颜料混合物进行初步分散处理时,可以使用普通混合或搅拌设备如锚爪和分散叶片。这些设备中,优选高速搅拌混合器。

[0144] 作为实质性分散处理中用于向颜料混合物施加剪切应力的构件,可以使用例如捏合机器如辊轧机和捏合机,高压均化器如“微流化器”(购自Microfluidics Inc.),和介质型分散器如油漆搅拌器和砂磨机。市售的介质型分散器的实例包括“Ultra Apex Mill”(购自Kotobuki Industries Co.,Ltd.)和“Pico Mill”(购自Asada Iron Works Co.,Ltd.)。这些设备可以以其任意两种以上的组合进行使用。在这些设备之中,从降低颜料的粒径的观点出发,优选使用高压均化器。

[0145] 当使用高压均化器进行实质性分散处理时,可以通过控制实质性分散处理中使用的压力或使分散体通过设备的频次,从而将颜料的粒径调节至期望值。

[0146] 从提高生产性和经济性的观点出发,实质性分散处理中使用的压力优选为不低于60MPa,更优选为不低于100MPa,进而更优选为不低于130MPa,同时优选为不高于200MPa且更优选为不高于180MPa。

[0147] 使分散体通过设备的频次优选为不低于3道次且更优选为不低于10道次,同时优选为不高于30道次且更优选为不高于25道次。

[0148] (步骤II)

[0149] 在步骤II中,通过任何已知的方法从之前步骤中获得的分散体中除去有机溶剂,以获得含有颜料的聚合物颗粒的水分散体。优选从如此获得的包含含有颜料的聚合物颗粒的水分散体中基本完全地除去有机溶剂。然而,除非本发明的目的和效果受到残留有机溶剂的不利影响,否则残留有机溶剂可以存在于水分散体中。水分散体中的残留有机溶剂的含量优选为不高于0.1重量%且更优选为不高于0.01重量%。

[0150] 另外,如果需要,在经由蒸馏从中除去有机溶剂之前,分散体可以进行加热和搅拌处理。

[0151] 在如此获得的含有颜料的聚合物颗粒的水分散体中,含有固体颜料的水不溶性聚合物颗粒分散于含有水作为主要介质的介质中。对于水不溶性聚合物颗粒的构造没有特别限定,并且只要颗粒至少由颜料和水不溶性聚合物形成,水不溶性聚合物颗粒可以具有任何构造。水不溶性聚合物颗粒的构造的实例包括:颜料被封装在水不溶性聚合物中的颗粒构造、颜料均匀地分散在水不溶性聚合物中的颗粒构造、和颜料暴露在各个水不溶性聚合物颗粒表面上的颗粒构造以及其混合物。

[0152] (步骤III)

[0153] 步骤III为任选的步骤。在步骤III中,步骤II中获得的水分散体与交联剂混合以使聚合物颗粒进行交联处理,从而获得交联的聚合物颗粒的水分散体。从提高水分散体和油墨的储存稳定性的观点出发,优选进行步骤III。

[0154] 当水不溶性聚合物为含有阴离子基团的阴离子水不溶性聚合物时,该步骤中使用的交联剂优选为包含能够与聚合物的阴离子基团反应的官能团的化合物的形式,更优选为在其分子中包含两个以上官能团的化合物的形式,进而更优选为在其分子中包含2至6个官能团的化合物的形式。

[0155] 交联剂的合适的实例包括:在其分子中包含两个以上环氧基的化合物、在其分子中包含两个以上恶唑啉基的化合物、和在其分子中包含两个以上异氰酸酯基的化合物。在这些交联剂之中,优选为在其分子中包含两个以上环氧基的化合物,并且更优选为三羟甲基丙烷多缩水甘油醚。

[0156] 从提高颜料水分散体的分散稳定性的观点出发,以及从促进水基油墨的制备的观点出发,所得的颜料水分散体中的非挥发性组分的浓度(固体含量)优选为不低于10质量%且更优选为不低于15质量%,同时优选为不高于30质量%且更优选为不高于25质量%。

[0157] 从抑制粗颗粒的形成和改善水基油墨的喷射性的观点出发,颜料水分散体中的含有颜料的聚合物颗粒的平均粒径优选为不低于40nm,更优选为不低于60nm且进而更优选为不低于75nm,同时优选为不高于150nm,更优选为不高于120nm且进而更优选为不高于

110nm。

[0158] 同时,通过在以下实施例中记载的方法来测定含有颜料的聚合物颗粒的平均粒径。

[0159] 水基油墨中的含有颜料的聚合物颗粒的平均粒径与颜料水分散体中的颗粒的平均粒径相同,并且水基油墨中的含有颜料的聚合物颗粒的平均粒径的优选范围也与颜料水分散体中的颗粒的平均粒径优选范围相同。

[0160] (水基油墨中的各个组分的含量)

[0161] 水基油墨中的颜料的含量,从提高水基油墨的光学密度的观点出发,优选为不低于1.0质量%,更优选为不低于2.0质量%,进而更优选为不低于2.5质量%,同时,从在将溶剂从油墨中蒸发时降低油墨的粘度和当印刷在低吸水率记录介质上时抑制图像不均匀性(色斑)的观点出发,以及从改善水基油墨的储存稳定性和喷射性的观点出发,优选为不高于15质量%,更优选为不高于10质量%,进而更优选为不高于7质量%。

[0162] 混合在水基油墨中的颜料水分散体的量,从提高水基油墨的光学密度的观点出发,优选为不低于10质量%,更优选为不低于15质量%,进而更优选为不低于20质量%,同时,从在将溶剂从油墨中蒸发时降低油墨的粘度和当印刷在低吸水率记录介质上时抑制图像不均匀性(色斑)的观点出发,以及从改善水基油墨的储存稳定性和喷射性的观点出发,优选为不高于50质量%,更优选为不高于45质量%,进而更优选为不高于40质量%。

[0163] 水基油墨中的含有颜料的聚合物颗粒的含量,从提高水基油墨的光学密度的观点出发,优选为不低于1质量%,更优选为不低于3质量%,进而更优选为不低于4质量%,同时,从在将溶剂从油墨中蒸发时降低油墨的粘度和当印刷在低吸水率记录介质上时抑制图像不均匀性(色斑)的观点出发,以及从改善水基油墨的储存稳定性和喷射性的观点出发,优选为不高于20质量%,更优选为不高于10质量%,进而更优选为不高于8质量%。

[0164] 水基油墨中的水不溶性聚合物的含量,从提高水基油墨的储存稳定性和喷射性和改善油墨对低吸水率记录介质的固定强度的观点出发,优选为不低于0.5质量%,更优选为不低于0.8质量%,进而更优选为不低于1.0质量%,同时,从在将溶剂从油墨中蒸发时降低油墨的粘度和当印刷在低吸水率记录介质上时抑制图像不均匀性(色斑)的观点出发,以及从改善水基油墨的储存稳定性和喷射性的观点出发,优选为不高于6质量%,更优选为不高于4质量%,进而更优选为不高于3质量%。

[0165] [水基油墨的任选组分]

[0166] 根据本发明的水基油墨还可以包含有机溶剂、除用于提高油墨的固定特性的水不溶性聚合物以外的水不溶性聚合物,以及各种添加剂例如粘度控制剂、消泡剂、防腐剂、防霉剂和防锈剂。

[0167] (有机溶剂)

[0168] 有机溶剂的优选实例包括:多元醇,例如丙三醇、1,2-己二醇、二乙二醇和乙二醇;吡咯烷酮,例如2-吡咯烷酮;和乙二醇醚,例如三乙二醇丁醚和聚氧乙烯月桂醚。这些有机溶剂优选地以其任意两种以上的组合进行使用。

[0169] 在本发明中,水基油墨中的有机溶剂的含量,从提高油墨的喷射性的观点出发,优选为不低于5质量%,更优选为不低于10质量%,进而更优选为不低于20质量%,同时,从当印刷在低吸水率记录介质上时抑制图像不均匀性(色斑)的观点出发,以及从改善水基油墨

的储存稳定性和喷射性的观点出发,优选为不高于50质量%且更优选为不高于40质量%。

[0170] [用于制备喷墨印刷用的水基油墨的方法]

[0171] 可以通过将2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、非离子表面活性剂、颜料和分散剂,或含有颜料的聚合物颗粒的水分散体、有机溶剂和水等与彼此混合,并搅拌所得的混合物,从而制备喷墨印刷用的水基油墨。

[0172] [水基油墨的特性]

[0173] 在32℃测定的喷墨印刷用的水基油墨的粘度,从提高水基油墨的喷射性的观点出发,优选为不低于2.0mPa·s,更优选为不低于3.0mPa·s,进而更优选为不低于4.0mPa·s,同时,从提高水基油墨的储存稳定性和喷射性的观点出发,优选为不高于12mPa·s,更优选为不高于10.0mPa·s,进而更优选为不高于8.0mPa·s且进一步优选为不高于7.0mPa·s。同时,可以通过在以下实施例中记载的方法测定在32℃的水基油墨的粘度。

[0174] 从当印刷在低吸水性记录介质上时抑制图像不均匀性(色斑)的观点出发,喷墨印刷用的水基油墨的表面张力优选为不低于25.0mN/m,更优选为不低于26.0mN/m,进而更优选为不低于26.5mN/m,同时优选为不高于30.0mN/m,更优选为不高于29.0mN/m,进而更优选为不高于28.5mN/m。同时,可以通过在以下实施例中记载的方法测定水基油墨的表面张力。

[0175] 喷墨印刷用的水基油墨的pH值,从提高水基油墨的储存稳定性和喷射性的观点出发,优选为不低于7.0,更优选为不低于8.0,进而更优选为不低于8.5,同时,从改善喷墨印刷机的元件对油墨的耐受性和抑制皮肤刺激的观点出发,优选为不高于11.0,更优选为不高于10.0,进而更优选为9.5。同时,可以通过在以下实施例中记载的方法测定水基油墨的pH值。

[0176] <喷墨印刷法>

[0177] 根据本发明的喷墨印刷法为使用上述喷墨印刷用的水基油墨在低吸水性记录介质上印刷图像或文字的方法。

[0178] [喷墨印刷用的记录介质]

[0179] (吸水率)

[0180] 以纯水接触时间为100ms而测定的喷墨印刷用的记录介质的吸水率不低于0g/m²且不高于10g/m²。更具体地,以纯水接触时间为100ms而测定的喷墨印刷用的记录介质的吸水率,从促进所印刷图像或文字的干燥、提高油墨的固定强度和抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)的观点出发,优选为不低于1.0g/m²,更优选为不低于2.0g/m²,进而更优选为不低于3.0g/m²且进一步优选为不低于4.0g/m²,同时,从抑制所印刷图像或文字的图像不均匀性(色斑)和提高油墨的光学密度和光泽度的观点出发,优选为不高于8.0g/m²,更优选为不高于7.0g/m²,进而更优选为不高于6.0g/m²且进一步优选为不高于5.5g/m²。同时,可以通过在以下实施例中记载的方法测定以纯水接触时间为100ms而测定的喷墨印刷用的记录介质的吸水率。

[0181] (特性)

[0182] 从提高所印刷图像或文字的光泽度和可见性的观点出发,记录介质的60°光泽度优选为不低于5,更优选为不低于20,进而更优选为不低于30,同时优选为不高于200。可以通过购自Nippon Denshoku Industries Co.,Ltd.的光泽度计“手持式光泽度计(HANDY GLOSSMETER),型号No.:PG-1M”来测定记录介质的60°光泽度。

[0183] 在本发明中使用的喷墨印刷用的记录介质可以为涂布纸或膜。

[0184] 涂布纸的实例包括“OK Topcoat+”(购自Oji Paper Co.,Ltd.;纸张定量:104.7g/m²;60°光泽度:49.0;以纯水接触时间为100ms而测定的吸水率(下文中以相同方式定义):4.9g/m²)、多色泡沫光泽涂布纸(购自Oji Paper Co.,Ltd.;纸张定量:104.7g/m²;60°光泽度:36.8;吸水率:5.2g/m²)、“UPM Finesse Gloss”(购自UPM;纸张定量:115g/m²;60°光泽度:27.0;吸水率:3.1g/m²)、“UPM Finesse Matt”(购自UPM;纸张定量:115g/m²;60°光泽度:5.6;吸水率:4.4g/m²)、“TerraPress Silk”(购自Stora Enso;纸张定量:80g/m²;60°光泽度:6.0;吸水率:4.1g/m²)和“LumiArt”(购自Stora Enso;纸张定量:90g/m²;60°光泽度:26.3)。

[0185] 膜的实例包括聚酯膜、氯乙烯膜、聚丙烯膜、聚乙烯膜和尼龙膜。如果需要,这些膜可以进行表面处理例如电晕处理等。

[0186] 一般可得的膜的实例包括“LUMIRROR T60”(购自Toray Industries,Inc.;聚对苯二甲酸乙二醇酯;厚度:125μm;60°光泽度:189.1;吸水率:2.3g/m²)、“PVC80B P”(购自Lintec Corp.;聚氯乙烯;60°光泽度:58.8;吸水率:1.4g/m²)、“KINATH KEE 70CA”(购自Lintec Corp.;聚乙烯)、“YUPO SG90PAT1”(购自Lintec Corp.;聚丙烯)和“BONYL RX”(购自Kohjin Film&Chemical Co.,Ltd.;尼龙)。

[0187] [喷墨印刷法和成像法]

[0188] 在根据本发明的喷墨印刷法和成像法中,填充有上述喷墨印刷用的水基油墨的容器被安装至配备有油墨喷射构件的喷墨印刷装置,并且水基油墨被喷射到喷墨印刷用的记录介质上以在其上印刷图像或文字。

[0189] 喷墨印刷法还可以包括使印刷在喷墨印刷用的记录介质上的图像或文字干燥的步骤。

[0190] 油墨喷射构件可以包含热(thermal)式或压电式喷墨头以经由该喷墨头喷射油墨。在这些方法之中,使用压电式喷墨头以印刷图像或文字的喷射油墨的方法优选地用在本发明中。

[0191] <喷墨印刷用的水基油墨在印刷中的用途>

[0192] 当使用根据本发明的喷墨印刷用的水基油墨以用于印刷时,喷墨印刷用的水基油墨被用于在记录介质上印刷图像或文字,该记录介质具有以纯水接触时间为100ms而测定的不低于0g/m²且不高于10g/m²的吸水率。

[0193] 关于前面提及的实施方式,本发明还提供与喷墨印刷用的水基油墨和喷墨印刷法有关的以下方面。

[0194] <1>一种包含颜料的喷墨印刷用的水基油墨,包含至少一种选自2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇和2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇中的炔二醇(A)和非离子表面活性剂(B),

[0195] 水基油墨中的组分(A)的含量不低于1.0质量%且不高于3.0质量%,并且组分(B)与组分(A)的比率[(B)/(A)]不低于1且不高于3。

[0196] <2>如在上述方面<1>中描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,组分(A)优选为2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇。

[0197] <3>如在上述方面<1>或<2>中描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,水基油墨中的

组分(A)的含量优选为不低于1.2质量%且更优选为不低于1.3质量%,同时优选为不高于2.5质量%,更优选为不高于2.0质量%,进而更优选为不高于1.8质量%。

[0198] <4>如在上述方面<1>至<3>中任一项描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,非离子表面活性剂(B)优选为具有不少于6个且不多于30个碳原子的醇的氧化烯烃加成物。

[0199] <5>如在上述方面<4>中描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,包含在具有不少于6个且不多于30个碳原子的醇的氧化烯烃加成物中的醇的碳原子数优选为不低于8,更优选为不少于10,进而更优选为不少于12,同时优选为不多于24,更优选为不多于22,进而更优选为不多于20。

[0200] <6>如在上述方面<4>或<5>中描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,具有不少于6个且不多于30个碳原子的醇的氧化烯烃加成物优选为醇的氧化乙烯加成物或醇的氧化乙烯/氧化丙烯加成物,且更优选为醇的氧化乙烯加成物。

[0201] <7>如在上述方面<1>至<6>中任一项描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,非离子表面活性剂(B)优选为由通式(1)表示的化合物。

[0202] <8>如在上述方面<7>中描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,在通式(1)中,作为R的烃基的碳原子数优选为不少于8,更优选为不少于10,进而更优选为不少于12,同时优选为不多于24,更优选为不多于22,进而更优选为不多于20。

[0203] <9>如在上述方面<7>或<8>中描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,在通式(1)中,烃基优选为直链或支链的烷基或烯基,更优选为直链烷基或烯基,进而更优选为正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基、2-丙基庚基、月桂基、肉豆蔻基、棕榈基、硬脂基、油烯基、2-辛基癸基和二十二烷基,且进一步优选为月桂基、肉豆蔻基、棕榈基、硬脂基、油烯基、2-辛基癸基和二十二烷基。

[0204] <10>如在上述方面<7>至<9>中任一项描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,在通式(1)中,m优选为不低于6,更优选为不低于8,进而更优选为不低于10,同时优选为不高于80,更优选为不高于70,进而更优选为不高于60。

[0205] <11>如在上述方面<7>至<10>中任一项描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,在通式(1)中,n优选为不高于40,更优选为不高于30,进而更优选为不高于20。

[0206] <12>如在上述方面<7>至<11>中任一项描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,在通式(1)中,m和n的和优选为不低于6,更优选为不低于8,进而更优选为不低于10,同时优选为不高于80,更优选为不高于70,进而更优选为不高于60。

[0207] <13>如在上述方面<7>至<12>中任一项描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,在通式(1)中,当n不低于2且由通式(1)表示的化合物为嵌段共聚物的形式时,化合物优选地具有由RO-(PO)(EO)-H或RO-(EO)(PO)(EO)-H表示的结构。

[0208] <14>如在上述方面<1>至<13>中任一项描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,水基油墨中的组分(B)的含量优选为不低于1.0质量%,更优选为不低于1.5质量%,进而更优选为不低于2.0质量%且进一步优选为不低于2.5质量%,同时优选为不高于9.0质量%,更优选为不高于6.0质量%,进而更优选为不高于5.0质量%,进一步优选为不高于4.5质量%,且进一步优选为不高于4.0质量%。

[0209] <15>如在上述方面<1>至<14>中任一项描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,组分(B)与组分(A)的质量比[(B)/(A)]优选为不低于1.2,更优选为不低于1.5,进而更优选为不

低于1.8,同时优选为不高于2.8,更优选为不高于2.5,进而更优选为不高于2.2。

[0210] <16>如在上述方面<1>至<15>中任一项描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,包含在水基油墨中的颜料优选为自分散颜料、分散剂分散的颜料或含有颜料的水不溶性聚合物颗粒的形式,且更优选为含有颜料的水不溶性聚合物颗粒的形式。

[0211] <17>如在上述方面<16>中描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,水不溶性聚合物优选为包含得自(c-1)离子单体的结构单元和得自(c-2)疏水性单体的结构单元的乙烯基类聚合物,且更优选为还包含除得自单体(c-1)和(c-2)的结构单元之外的得自(c-3)大分子单体的结构单元和得自(c-4)非离子单体的结构单元的乙烯基类聚合物。

[0212] <18>如在上述方面<17>中描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,离子单体优选为阴离子单体,更优选为羧酸单体,进而更优选为丙烯酸或甲基丙烯酸。

[0213] <19>如在上述方面<17>或<18>中描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,疏水性单体优选为烷基(甲基)丙烯酸酯或含有芳香基的单体。

[0214] <20>如在上述方面<19>中描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,含有芳香基的单体优选为包含芳香基的乙烯基单体,该芳香基具有6至22个碳原子且包含或不包含具有杂原子的取代基,且更优选为苯乙烯类单体或含有芳香基的(甲基)丙烯酸酯。

[0215] <21>如在上述方面<17>至<20>中任一项描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,大分子单体优选为基于含有芳香基的单体的大分子单体或硅酮类大分子单体,且更优选为基于含有芳香基的单体的大分子单体。

[0216] <22>如在上述方面<1>至<21>中任一项描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,水基油墨中的颜料的含量优选为不低于1.0质量%,更优选为不低于2.0质量%,进而更优选为不低于2.5质量%,同时优选为不高于15质量%,更优选为不高于10质量%,进而更优选为不高于7质量%。

[0217] <23>如在上述方面<16>至<22>中任一项描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,水基油墨中的含有颜料的水不溶性聚合物颗粒的含量优选为不低于1质量%,更优选为不低于3质量%,进而更优选为不低于4质量%,同时优选为不高于20质量%,更优选为不高于10质量%,进而更优选为不高于8质量%。

[0218] <24>如在上述方面<16>至<23>中任一项描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,水基油墨中的水不溶性颜料的含量优选为不低于0.5质量%,更优选为不低于0.8质量%,进而更优选为不低于1.0质量%,同时优选为不高于6质量%,更优选为不高于4质量%,进而更优选为不高于3质量%。

[0219] <25>如在上述方面<1>至<24>中任一项描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,在32℃测定的喷墨印刷用的水基油墨的粘度优选为不低于2.0mPa·s,更优选为不低于3.0mPa·s,进而更优选为不低于4.0mPa·s,同时优选为不高于12mPa·s,更优选为不高于10.0mPa·s,进而更优选为不高于8.0mPa·s且进一步优选为不高于7.0mPa·s。

[0220] <26>如在上述方面<1>至<25>中任一项描述的喷墨印刷用的水基油墨,其中,喷墨印刷用的水基油墨的表面张力优选为不低于25.0mN/m,更优选为不低于26.0mN/m,进而更优选为不低于26.5mN/m,同时优选为不高于30.0mN/m,更优选为不高于29.0mN/m,进而更优选为不高于28.5mN/m。

[0221] <27>一种使用喷墨印刷用的水基油墨在记录介质上印刷图像或文字的喷墨印刷

法,其中水基油墨为在上述方面<1>至<26>中任一项描述的水基油墨,并且以纯水接触时间为100ms而测定的记录介质的吸水率不低于 $0\text{g}/\text{m}^2$ 且不高于 $10\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0222] <28>如在上述方面<27>中描述的喷墨印刷法,其中,以纯水接触时间为100ms而测定的记录介质的吸水率优选为不低于 $1.0\text{g}/\text{m}^2$,更优选为不低于 $2.0\text{g}/\text{m}^2$,进而更优选为不低于 $3.0\text{g}/\text{m}^2$,且进一步优选为不低于 $4.0\text{g}/\text{m}^2$,同时优选为不高于 $8.0\text{g}/\text{m}^2$,更优选为不高于 $7.0\text{g}/\text{m}^2$,进而更优选为不高于 $6.0\text{g}/\text{m}^2$ 且进一步优选为不高于 $5.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0223] <29>如在上述方面<27>或<28>中描述的喷墨印刷法,其中,该方法包括将喷墨印刷用的水基油墨装载至配备有油墨喷射构件的喷墨印刷装置;以及将油墨喷射到记录介质上以在其上印刷图像或文字的步骤。

[0224] <30>如在上述方面<29>中描述的喷墨印刷法,其中,油墨喷射构件包含热式或压电式喷墨头,优选为压电式喷墨头,以经由喷墨头喷射油墨。

[0225] <31>如在上述方面<29>或<30>中描述的喷墨印刷法,其中,该方法包括在喷墨印刷用的记录介质上印刷图像或文字并然后使所印刷图像或文字干燥的步骤。

[0226] <32>一种成像方法,包括如下步骤:

[0227] 将填充有在上述方面<1>至<26>中任一项描述的喷墨印刷用的水基油墨的容器安装至配备有油墨喷射构件的喷墨印刷装置;以及

[0228] 将油墨喷射到记录介质上以在其上印刷图像或文字,该记录介质具有以纯水接触时间为100ms而测定的不低于 $0\text{g}/\text{m}^2$ 且不高于 $10\text{g}/\text{m}^2$ 的吸水率。

[0229] 实施例

[0230] 将通过参照下列实施例等更详细地描述本发明。在下列实施例等中,通过下列的方法测定各个特性。同时,除非另外规定,否则“份”和“%”分别指代“质量份”和“质量%”。

[0231] (1) 水不溶性聚合物的重均分子量的测定

[0232] 通过凝胶渗透色谱法[GPC装置:购自Tosoh Corp.的“HLC-8120GPC”;柱:购自Tosoh Corp.的“TSK-GEL α -M”x2;流量: $1\text{mL}/\text{min}$],使用分别以 $60\text{mmol}/\text{L}$ 和 $50\text{mmol}/\text{L}$ 的量溶解有磷酸和溴化锂的N,N-二甲基甲酰胺作为洗脱液,并且使用聚苯乙烯作为参考标准物质,从而来测定聚合物的重均分子量。

[0233] (2) 含有颜料的水不溶性聚合物颗粒的水分散体的固体含量的测定

[0234] 称量在干燥器中干燥至恒重的十克(10.0g)硫酸钠并且装入 30mL 软膏容器中,并且将约 1.0g 的样品添加到容器中。将容器的内容物混合并且然后精确地称重。所得的混合物在容器中在 105°C 下保持 2h 以从中除去挥发性组分并进一步在干燥器中静置 15min 以测定其质量。在从中除去挥发性组分之后的样品质量被视为其中的固体质量。通过将固体的质量除以所添加样品的质量来计算样品的固体含量。

[0235] (3) 含有颜料的水不溶性聚合物颗粒的平均粒径的测定

[0236] 使用激光颗粒分析系统(购自Otsuka Electronics Co.,Ltd.;型号No.:“ELS-8000”;累积分析)来测定颗粒的平均粒径。在测定中,使用用水稀释的分散体,从而其中的颗粒的浓度为约 5×10^{-3} 质量%。在 25°C 的温度、入射光与检测器之间 90° 的角和100次的累积频次下进行测定,并且水的折射率(1.333)被输入分析系统以作为分散介质的折射率。

[0237] (4) 喷墨印刷用的水基油墨的表面张力的测定

[0238] 将铂板浸在圆柱形的填充有调节至 20°C 的 5g 油墨的聚乙烯容器中(直径 3.6cm 深

度1.2cm),以使用购自Kyowa Interface Science Co.,Ltd.的表面张力计“CBVP-Z”,通过Wilhelmy法测定油墨的表面张力。

[0239] (5) 喷墨印刷用的水基油墨的粘度的测定

[0240] 使用购自Toki Sangyo Co.,Ltd.的E-型粘度计“TV-25”(配备有标准圆锥形转子(1°34' xR24);转速:50rpm),在32℃下测定油墨的粘度。

[0241] (6) 喷墨印刷用的水基油墨的pH

[0242] 使用购自Horiba Ltd.的配备有购自Horiba Ltd.的pH电极“6337-10D”的台式pH计“F-71”,在25℃下测定油墨的pH值。

[0243] (7) 以纯水接触时间为100ms测定的喷墨印刷用记录介质的吸水率

[0244] 使用购自Kumagai Riki Kogyo Co.,Ltd.的自动扫描液体吸收计“KM500win”,在相对湿度50%下在23℃测定当记录介质与纯水接触100ms时转移至记录介质的纯水的量。如此测定的转移至记录介质的纯水的量被确定为以纯水接触时间为100ms而测定的记录介质的吸水率。测定条件示于如下。

[0245] “螺旋法”

[0246] 接触时间:0.010至1.0(sec)

[0247] 螺距(mm):7

[0248] 每次采样长度(度):86.29

[0249] 开始半径(mm):20

[0250] 结束半径(mm):60

[0251] 最小接触时间(ms):10

[0252] 最大接触时间(ms):1000

[0253] 采样模式(1-50):50

[0254] 采样点的数量(>0):19

[0255] “方头”

[0256] 裂缝跨度(mm):1

[0257] 裂缝宽度(mm):5

[0258] 制备例1(含有颜料的水不溶性聚合物颗粒的水分散体的制备)

[0259] (1) 水不溶性聚合物的合成

[0260] 将四十六(46)份苯乙烯(购自Wako Pure Chemical Industries,Ltd.)、14份甲基丙烯酸(购自Wako Pure Chemical Industries,Ltd.)、30份苯乙烯大分子单体“AS-6S”(购自Toagosei Co.,Ltd.;分子量:6000;固体含量:50%) 和50份聚丙二醇甲基丙烯酸酯“BLEMME PP-1000”(购自NOF Corp.)混合,以制备140份的单体混合物溶液。

[0261] 将十八(18)份甲基乙基酮和0.03份作为链转移剂的2-巯基乙醇以及10%(14份)上述制备的单体混合物溶液装入反应容器中并彼此混合,然后用氮气完全替换反应容器的内部气氛。

[0262] 分开地,将通过混合剩余的90%(126份)单体混合物溶液、0.27份上述链转移剂、42份甲基乙基酮和3份聚合引发剂2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)“V-65”(购自Wako Pure Chemical Industries,Ltd.)而制备的混合溶液装入滴液漏斗。在氮氛中,在搅拌的同时将反应容器中的混合溶液加热至75℃,然后将滴液漏斗中的混合溶液在3h中逐滴地加入其

中。在保持所得的混合溶液在75℃的同时完成逐滴添加后又过去2h后,通过将3份上述聚合引发剂溶解在5份甲基乙基酮中制备的溶液添加至混合溶液中,并且将所得的反应溶液进一步在75℃老化2h并且在80℃老化2h以获得水不溶性聚合物溶液(重均分子量:100,000)。水不溶性聚合物溶液的固体含量为60质量%。

[0263] (2) 含有颜料的水不溶性聚合物颗粒的水分散体的制备

[0264] 将通过在减压下使在上述(1)中获得的水不溶性聚合物溶液干燥而制备的六十六(66)份水不溶性聚合物溶于148份甲基乙基酮。向所得的溶液添加作为中和剂的18.8份5N氢氧化钠水溶液和2份25%氨水溶液、以及372份离子交换水,然后将100份青颜料“CFB-6338JC”(购自Dainichiseika Color&Chemicals Mfg.Co.,Ltd.)添加到所得的混合溶液中以制备颜料混合物溶液。颜料混合物溶液的中和程度为100mol%。使用分散叶片以7000rpm将如此获得的颜料混合物溶液在20℃混合1h。在180MPa的压力下,使用微流化器“高压均化器M-140K”(购自Microfluidics Corp.)通过经过设备15次,来分散所得的分散体。

[0265] 获得的水不溶性聚合物颗粒的分散体在减压下于60℃放置以从中除去甲基乙基酮,随后进一步从中除去部分的水。所得的分散体进行离心分离,将从中分离的液体层部分经由过滤器“Minisart Syringe Filter”(购自Sartorius Inc.;孔径:5μm;材料:乙酰纤维素)过滤以从中除去粗颗粒,从而获得含有颜料的水不溶性聚合物颗粒的水分散体。水分散体的固体含量为20质量%,并且含有颜料的水不溶性聚合物颗粒的平均粒径为100nm。

[0266] 实施例1至11和比较例1至11(水基油墨的制备)

[0267] 将示于表1的预定量的添加物、25.3份含有颜料的水不溶性聚合物颗粒的水分散体(固体含量:20质量%;颜料:3.04份;水不溶性聚合物:2.03份)、10份丙三醇和25份二乙二醇彼此混合,并进一步将离子交换水添加至所得混合物,从而其总体积为100份。将所得的混合溶液经由过滤器“Minisart Syringe Filter”(购自Sartorius Inc.;孔径:1.2μm;材料:乙酰纤维素)过滤,以制备具有8.8的pH值的水基油墨。

[0268] 如此获得的水基油墨的特性示于表1和表2,并且用于制备水基油墨的化合物示于表4。

[0269] 实施例12至14和比较例12至14(水基油墨的制备)

[0270] 重复与实施例1相同的步骤,除使用示于表3的各个颜料代替含有颜料的水不溶性聚合物颗粒的水分散体外,从而获得具有8.8的pH值的水基油墨。

[0271] 如此获得的水基油墨的特性示于表3,并且用于制备水基油墨的化合物示于表4。

[0272] 同时,示于表3的颜料的详情如下。

[0273] • 封装的颜料(Bk):使用购自Cabot Corp.的炭黑颜料“MONARCH800”来代替用于制备例1(2)的青颜料。

[0274] • 封装的颜料(M):使用购自Dainichiseika Color&Chemicals Mfg.Co.,Ltd.的品红颜料“PR-122”来代替用于制备例1(2)的青颜料。

[0275] • 封装的颜料(Y):使用购自Dainichiseika Color&Chemicals Mfg.Co.,Ltd.的黄颜料“PY-74”来代替用于制备例1(2)的青颜料。

[0276] • 自分散的碳:使用购自Cabot Corp.的自分散碳“cab-o-jet-300”来代替含有颜料的水不溶性聚合物颗粒。

[0277] • 自分散的有机颜料(C):使用购自Cabot Corp.的自分散有机颜料“cab-o-jet-

260M”来代替含有颜料的水不溶性聚合物颗粒。

[0278] • 水溶性分散剂颜料(C):使用购自BASF的水溶性聚合物“JONCRYL 61J”来代替用于制备例1(2)的水不溶性聚合物。

[0279] <水基油墨的评估测试>

[0280] 进行以下试验1至4。结果示于表1至表3。

[0281] 试验1(图像不均匀性(色斑)的评估)

[0282] 在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 温度和 $30 \pm 5\%$ 相对湿度的环境条件下,将各个实施例和比较例中制备的水基油墨装载到配备有喷墨头“KJ4B-HD06MHG-STDV”(购自Kyocera Corp.)的印刷评估装置(购自Trytech Co.,Ltd.)。

[0283] 装置的操作条件设置为,头部电压26V,频率30kHz,喷射的油墨液滴量12pL,头部温度 32°C ,分辨率600dpi,喷射前用于防堵喷射的油墨喷射次数200回,和负压-4.0kPa。

[0284] 在减压下将记录介质固定在输送台上,从而记录介质的长度方向与其输送方向成一线。

[0285] 向印刷评估装置发送印刷命令以通过喷墨印刷法使用水基油墨在下列记录介质1至4上印刷负载为100%的固体图像(12pL;600x600dpi),从而获得印刷品。

[0286] • 记录介质1:光泽涂布纸“OK Topcoat+”(购自Oji Paper Co.,Ltd.);A4大小;吸水率: $4.9\text{g}/\text{m}^2$

[0287] • 记录介质2:光泽涂布纸“UPM Finesse Gloss”(购自UPM Kymmene Oyj);A4大小;吸水率: $3.1\text{g}/\text{m}^2$

[0288] • 记录介质3:哑光涂布纸“UPM Finesse Matt”(购自UPM Kymmene Oyj);A4大小;吸水率: $4.4\text{g}/\text{m}^2$

[0289] • 记录介质3:丝质涂布纸(silk coated paper)“TerraPress Silk”(购自Stora Enso);A4大小;吸水率: $4.1\text{g}/\text{m}^2$

[0290] 用肉眼观察如此获得的印刷品的印刷部分以检查是否有任何图像不均匀性(色斑)发生,并且根据下列等级来评估油墨的图像不均匀性(色斑)。较大的评估值表示较小的图像不均匀性(色斑)且因此表示更优异的结果。结果示于表2。

[0291] (图像不均匀性(色斑)的评估等级)

[0292] 4:在4种评估的记录介质的任意种上未观察到图像不均匀性(色斑)。

[0293] 3:在4种评估的记录介质的一种上观察到图像不均匀性(色斑)。

[0294] 2:在4种评估的记录介质的两种上观察到图像不均匀性(色斑)。

[0295] 1:在4种评估的记录介质的三种上观察到图像不均匀性(色斑)。

[0296] 0:在所有4种评估的记录介质上均观察到图像不均匀性(色斑)。

[0297] 试验2(油墨的混浊的评估)

[0298] 使制备的油墨在 25°C 静置1h,并且然后肉眼观察以检查是否造成任何瑕疵例如油性着色、相分离、白浊等等。

[0299] 试验3(储存稳定性的评估)

[0300] 将油墨填充在封闭的容器中并且在 70°C 下在恒温室储存一星期。通过上述测定方法在 32°C 测定油墨的储存前后的粘度,以从式:(储存后粘度)/(储存前粘度) $\times 100(\%)$ 来计算其粘度的变化率。

[0301] 随着油墨粘度的变化率值越接近100%，油墨的储存稳定性越优异。如果储存稳定性在120%内，油墨可以实际使用，并且油墨的储存稳定性值优选在110%内。

[0302] 试验4(喷射性的评估)

[0303] 在与试验1相同的印刷条件下，连续印刷40片记录介质1，并且在第一张和每10张处肉眼观察获得的印刷物，以检查是否造成任何瑕疵例如“滑移”、“欠缺”和“飞溅”，并且根据下列等级来评估油墨的喷射性。

[0304] 较大的评估值表示更优异的喷射性。当油墨的喷射性为等级3以上时，油墨可以实际使用，并且油墨优选地具有等级4以上的喷射性。

[0305] (喷射性的评估等级)

[0306] 5:即使在第40片印刷物上也未发生“滑移”、“欠缺”或“飞溅”。

[0307] 4:在达到第40片印刷物前发生“滑移”、“欠缺”或“飞溅”。

[0308] 3:在达到第30片印刷物前发生“滑移”、“欠缺”或“飞溅”。

[0309] 2:在达到第20片印刷物前发生“滑移”、“欠缺”或“飞溅”。

[0310] 1:在达到第10片印刷物前发生“滑移”、“欠缺”或“飞溅”。

[0311] 0:在第1片印刷物发生“滑移”、“欠缺”或“飞溅”。

[0312] 在上述等级中，“滑移”是指油墨被喷射，但油墨的喷射方向不稳定，从而印刷品遇到发生白条纹的问题；“欠缺”是指存在任何不喷射油墨的喷嘴，并且因此在印刷品上发生厚的白条纹；并且“飞溅”是指油墨以液体喷雾的形式从喷嘴喷涂，从而印刷的记录介质被弄脏。

[0313]

表 1-1

	实施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
组分 (A)											
炔二醇	1.0	1.5	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0	1.0	3.0	3.0
其他组分											
添加剂 a1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剂 a2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
组分 (B)											
非离子表面活性剂 1	2.0	3.0	4.0	-	-	-	-	1.0	3.0	3.0	9.0
非离子表面活性剂 2	-	-	-	3.0	-	-	-	-	-	-	-
非离子表面活性剂 3	-	-	-	-	-	3.0	4.5	-	-	-	-
非离子表面活性剂 4	-	-	-	-	3.0	-	-	-	-	-	-
其他组分											
添加剂 b1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加剂 b2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
质量比[组分 (B) /组分 (A)]	2	2	2	2	2	2	3	1	3	1	3
油墨的特性											
表面张力 (mN/m)	28.0	27.5	27.0	27.5	27.5	27.5	27.5	28.0	28.0	28.0	28.0
粘度 (mPa·s)	5.0	5.5	6.5	7.0	5.6	5.4	6.2	4.5	5.3	7.5	9.0

[0314]

表 1-2

	实施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
油墨的评估											
图像不均匀性 (色斑)	3	4	4	4	4	4	4	3	3	4	4
油墨的混浊	无	无	无	无	无	无	无	*	无	*	无
储存稳定性	101%	102%	103%	98%	102%	101%	107%	102%	103%	110%	120%
喷射性	5	5	5	5	5	5	4	5	4	4	3

备注*：“乳化的”；这是指油墨轻微呈白浊的情况。

[0315]

表 2-1

	比较例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
组分 (A)											
炔二醇	1.5	-	1.5	1.5	0.8	3.2	-	-	-	1.5	1.5
其他组分											
添加剂 a1	-	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0	-	-
添加剂 a2	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-
组分 (B)											
非离子表面活性剂 1	-	3.0	-	5.0	1.0	4.0	3.0	-	3.0	-	-
非离子表面活性剂 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
非离子表面活性剂 3	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-
非离子表面活性剂 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
其他组分											
添加剂 b1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.0
添加剂 b2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.0	-
质量比[组分 (B) /组分 (A)]	-	-	0.3	3.3	1.3	1.3	-	-	-	-	-

[0316]

表 2-2

	比较例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
油墨的特性											
表面张力 (mN/m)	27.5	32	27.5	27.5	28.5	27	32	28.0	28.0	27.5	27.5
粘度 (mPa·s)	4.7	5.2	4.9	7.5	4.3	7.5	5.5	5.0	6.0	5.5	5.5
油墨的评估											
图像不均匀性 (色斑)	1	0	1	2	1	不可评估	0	1	1	1	1
油墨的混浊	**	无	**	无	*	*	**	无	无	**	**
储存稳定性	115%	102%	120%	120%	103%	180%	125%	101%	103%	130%	135%
喷射性	1	5	1	4	5	0	1	5	2	1	1

备注*: “乳化的”; 这是指油墨轻微呈白浊的情况;
**: 相分离

[0317]

表 3-1

	实施例							比较例			
	12	13	14	15	16	17		12	13	14	14
颜料											
封装的颜料 (Bk)	4.0	-	-	-	-	-		-	-	-	-
封装的颜料 (M)	-	5.0	-	-	-	-		-	-	-	-
封装的颜料 (Y)	-	-	3.0	-	-	-		-	-	-	-
自分散的碳	-	-	-	4.0	-	-		4.0	-	-	-
自分散的有机颜料 (C)	-	-	-	-	3.0	-		-	3.0	-	-
水溶性分散剂颜料 (C)	-	-	-	-	-	3.0		-	-	-	3.0
组分 (A)											
炔二醇	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		1.5	1.5	1.5	1.5
其他组分											
添加剂 a1	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
添加剂 a2	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
组分 (B)											
非离子表面活性剂 1	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0		-	-	-	-
非离子表面活性剂 2	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
非离子表面活性剂 3	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
非离子表面活性剂 4	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
其他组分											
添加剂 b1	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
添加剂 b2	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-

[0318]

表 3-2

	实施例							比较例		
	12	13	14	15	16	17		12	13	14
质量比[组分 (B) /组分 (A)]	2	2	2	2	2	2		-	-	-
油墨的特性										
表面张力 (mN/m)	27.5	27.5	27.5	27.1	27.3	27.4		27.5	27.5	27.5
粘度 (mPa·s)	5.7	5.8	5.4	4.8	4.9	5.8		4.5	4.6	4.8
油墨的评估										
图像不均匀性 (色斑)	4	4	4	3	4	3		1	1	1
油墨的混浊	无	无	无	无	无	无		**	**	**
储存稳定性	101%	102%	103%	110%	115%	109%		130%	125%	115%
喷射性	5	5	5	5	5	5		1	1	1

备注**：相分离

[0319]

表 4

	化学结构
组分 (A)	
炔二醇	2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇 ^{*1}
其他组分	
添加剂 al	2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇与 10 mol 氧化乙烯的加成物 ^{*2}
添加剂 a2	式 (1) 的化合物, 其中 R=月桂基; m=0; n=5 ^{*3}
组分 (B)	
非离子表面活性剂 1	式 (1) 的化合物, 其中 R=月桂基; m=12 ^{*4}
非离子表面活性剂 2	式 (1) 的化合物, 其中 R=月桂基; m=50 ^{*4}
非离子表面活性剂 3	式 (1) 的化合物, 其中 R=油烯基; m=12 ^{*4}
非离子表面活性剂 4	式 (1) 的化合物, 其中 R=辛基十二烷基; m=20 ^{*4}
其他组分	
添加剂 bl	式 (1) 的化合物, 其中 R=丁基; m=3 ^{*5}
添加剂 b2	丁醇 ^{*5}

备注*1: 购自 Nissin Chemical Industry Co., Ltd.的“SURFYNOL 104PG-50”; 含量: 50 质量%
*2: 购自 Nissin Chemical Industry Co., Ltd.的“SURFYNOL 465”; 含量: 100 质量%
*3: 购自 Kao Corp.
*4: 购自 Kao Corp.的“EMULGEN”系列
*5: 购自 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.的优级纯试剂

[0320] 如示于表1的在实施例1至11中获得的水基油墨,当印刷在低吸水性记录介质上时无图像不均匀性(色斑)并且不混浊,或遇到小得多的图像不均匀性(色斑)和小得多的混浊问题,表现出实际可用水平以上的良好储存稳定性和良好喷射性。因此,已确认,这些油墨是优异的。

[0321] 另一方面,如表2所示,包含1.5质量%的2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的油墨(比较例1)受到混浊和图像不均匀性(色斑)的问题。另外,仅包含非离子表面活性剂的油墨(比较例2)无法在图像不均匀性(色斑)方面得到改善。

[0322] 包含小于1质量%的量的2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的油墨(比较例5;0.8质量%)无法在图像不均匀性(色斑)方面得到改善。

[0323] 包含超过3质量%的量的2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的油墨(比较例6;3.2质量%)无法以喷墨方式喷射,并且因此无法评估油墨的可印刷性。

[0324] 包含较少量的所添加非离子表面活性剂并且因此具有小于1的质量比 $[(B)/(A)]$ 的油墨(比较例3;0.3)不仅无法在混浊方面而且无法在图像不均匀性(色斑方面)方面得到改善。包含大量的所添加非离子表面活性剂并且因此具有高于3的质量比 $[(B)/(A)]$ 的油墨(比较例4;3.3)在混浊方面得到轻微改善,但无法在图像不均匀性(色斑)方面得到改善。

[0325] 包含2质量%的2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的氧化乙烯加成物的油墨(比较例8)不会混浊,但在其图像不均匀性(色斑)的改善效果方面变差。另外,即使除氧化乙烯加成物以外还包含非离子表面活性剂的油墨(比较例9)也不具有改善的图像不均匀性(色斑)。

[0326] 作为在JP 2005-154549A的实施例中的使用的油墨的比较例10和11的油墨遇到混浊和图像不均匀性(色斑)的问题并且具有变差的喷射性。

[0327] 如上所述,在实施例1至11中获得的水基油墨,当印刷在低吸水率记录介质上时无图像不均匀性(色斑)问题以及无混浊问题,并表现出实际可用水平以上的良好储存稳定性和良好喷射性,并且因此与比较例1至11中获得的油墨相比为优异的。

[0328] 另外,如表3所示,在实施例12至17中获得的水基油墨,当印刷在低吸水率记录介质上时无图像不均匀性(色斑)问题以及无混浊问题,并且表现出实际可用水平以上的良好储存稳定性和良好喷射性,并且因此与比较例12至14中获得的油墨相比为优异的。出于这个原因,已经确认,根据本发明的喷墨印刷法可以使用含有各种颜料的喷墨印刷用的水基油墨而在广泛的应用中实行。

[0329] 工业适用性

[0330] 根据本发明的喷墨印刷法无油墨的混浊问题,并且当印刷在低吸水率记录介质上时在抑制图像不均匀性(色斑)的效果方面较为优异,以及在油墨的储存稳定性和喷射性方面优异。因此,根据本发明的喷墨印刷法可以适当地用在广泛的应用中。