(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120239731 A
(43)申请公布日 2025.07.01

(21)申请号 202480004970.0

(22)申请日 2024.01.18

(30)优先权数据
2023-012927 2023.01.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.05.21

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2024/001187 2024.01.18

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/162011 JA 2024.08.08

(71)申请人 DIC株式会社
地址 日本

(72)发明人 合田惠吾 锅卓哲 藤本怜美
内藤友理 邱粲·素密达

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
专利代理师 王未东 陈彦

(51)Int.Cl.
C09D 11/40(2006.01)
B41M 5/00(2006.01)
C09D 11/322(2006.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54)发明名称

油墨组

(57)摘要

本发明的课题在于提供一种原色和二次色的彩度、特别是绿色的彩度优异、印刷图像的耐摩擦性优异的油墨组。具体而言,一种油墨组,具备:含有粘合剂、分散树脂、水性溶剂和作为颜料的C.I.颜料黄74的黄色油墨;以及含有粘合剂、分散树脂、水性溶剂和作为颜料的C.I.颜料蓝15:3的青色油墨,其中,所述C.I.颜料黄74的体积平均粒径为80~120nm,且相对于黄色油墨总量的含量为4.0~10.0质量%,所述C.I.颜料蓝15:3的体积平均粒径为80~100nm,且相对于青色油墨总量的含量超过2.5质量%且小于5.5质量%。

CN 120239731 A

1.一种油墨组,其具备:

含有粘合剂、分散树脂、水性溶剂和作为颜料的C.I.颜料黄74的黄色油墨;以及

含有粘合剂、分散树脂、水性溶剂和作为颜料的C.I.颜料蓝15:3的青色油墨,

所述C.I.颜料黄74的体积平均粒径为80～120nm,且相对于黄色油墨总量的含量为4.0～10.0质量%,

所述C.I.颜料蓝15:3的体积平均粒径为80～100nm,且相对于青色油墨总量的含量超过2.5质量%且小于5.5质量%。

2.根据权利要求1所述的油墨组,所述粘合剂的最低成膜温度为25℃以上,

所述粘合剂的体积平均粒径为所述C.I.颜料黄74和C.I.颜料蓝15:3中的至少一者的体积平均粒径以下。

3.根据权利要求1或2所述的油墨组,进一步具备含有粘合剂、分散树脂、水性溶剂和固溶体颜料的品红色油墨,

所述固溶体颜料由C.I.颜料红122和C.I.颜料紫19构成,

所述固溶体颜料中的C.I.颜料红122与C.I.颜料紫19的质量比、即C.I.颜料红122/C.I.颜料紫19为4/1～1/1,

所述固溶体颜料的体积平均粒径为90～130nm,

所述品红色油墨中所含的固溶体颜料的浓度相对于所述青色油墨中所含的颜料的浓度之比为1.5以上。

4.根据权利要求1或2所述的油墨组,进一步具备黑色油墨。

油墨组

技术领域

[0001] 本发明涉及一种油墨组。详细而言,本发明特别涉及适合作为绿色的彩度得到改良的喷墨用油墨的油墨组。

背景技术

[0002] 喷墨记录方式是从非常微细的喷嘴向记录构件直接喷出油墨液滴,使其附着而得到文字、图像的记录方式。该方式不仅具有所使用的装置的噪音小、操作性好这样的优点,而且具有容易彩色化且能够使用普通纸作为记录构件的优点,因此近年来被广泛用作办公室、家庭中的输出机。

[0003] 另一方面,在工业用打印机中,通过喷墨记录方式的技术提高,从而也期待作为数字印刷的输出机利用,在一部分中从模拟印刷机的置换正在推进。另外,作为喷墨记录方式用的油墨(喷墨油墨),从应对环境方面等观点考虑,代替以往的溶剂油墨、UV油墨,水性油墨的需求提高(例如参照专利文献1)。

[0004] 在水性油墨的印刷品质(印字品质)中,一般要求高彩度。例如,在专利文献2中,公开了由含有特定颜料和特定种类的分散剂的黄色油墨、品红色油墨以及青色油墨构成的喷墨记录用油墨组,提高图像的彩度,并且油墨的保存稳定性优异。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2011-12226号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2005-41906号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 为了提高油墨的原色和二次色的彩度,需要将作为色料的颜料留在纸表面附近,作为用于此的手段,考虑使油墨液滴微小化。但是,如果使油墨液滴微小化,则有图像浓度降低的倾向。如果提高颜料浓度,则能够抑制图像浓度降低,而另一方面,存在油墨的保存稳定性降低、或者容易发生颜料成分的凝聚所引起的彩度降低等课题。

[0011] 另外,不仅是普通纸,在将基于喷墨法的印刷向涂布纸等油墨难吸收性或油墨非吸收性的被记录介质扩展的情况下,为了不使油墨的定影性、印刷图像因摩擦、水分等的影响而剥离,需要提高图像的坚牢性,具体而言,需要实现耐摩擦性的提高。从该观点出发,考虑使油墨进一步含有粘合剂成分,但存在印刷物的彩度降低这样的问题,专利文献2中公开的油墨组等还有改善的余地。

[0012] 本发明的目的在于提供一种原色和二次色的彩度、特别是绿色的彩度优异、印刷图像的耐摩擦性优异的油墨组。

[0013] 本发明人等反复进行了深入研究,结果发现,通过在青色及黄色的各色油墨中以特定浓度范围使用特定的颜料,优选在油墨中进一步含有特定的粘合剂,能够解决上述课

题,从而完成了本发明。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本发明具有下述方式。

[0016] [1]一种油墨组,其具备:

[0017] 含有粘合剂、分散树脂、水性溶剂和作为颜料的C.I.颜料黄74的黄色油墨;以及

[0018] 含有粘合剂、分散树脂、水性溶剂和作为颜料的C.I.颜料蓝15:3的青色油墨,

[0019] 所述C.I.颜料黄74的体积平均粒径为80~120nm,且相对于黄色油墨总量的含量为4.0~10.0质量%,

[0020] 所述C.I.颜料蓝15:3的体积平均粒径为80~100nm,且相对于青色油墨总量的含量超过2.5质量%且小于5.5质量%。

[0021] [2]根据[1]所述的油墨组,其中,所述粘合剂的最低成膜温度为25℃以上,所述粘合剂的体积平均粒径为所述C.I.颜料黄74和C.I.颜料蓝15:3中的至少一者的体积平均粒径以下。

[0022] [3]根据[1]或[2]所述的油墨组,进一步具备含有粘合剂、分散树脂、水性溶剂和固溶体颜料的品红色油墨,

[0023] 所述固溶体颜料由C.I.颜料红122和C.I.颜料紫19构成,

[0024] 所述固溶体颜料中的C.I.颜料红122与C.I.颜料紫19的质量比为4/1~1/1,

[0025] 所述固溶体颜料的体积平均粒径为90~130nm,

[0026] 所述品红色油墨中所含的固溶体颜料的浓度相对于所述青色油墨中所含的颜料的浓度之比为1.5以上。

[0027] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的油墨组,进一步具备黑色油墨。

[0028] 发明效果

[0029] 根据本发明,能够提供原色和二次色的彩度、特别是绿色的彩度优异、印刷图像的耐摩擦性优异的油墨组。

具体实施方式

[0030] 本发明为一种油墨组,其具备:含有粘合剂、分散树脂、水性溶剂和作为颜料的C.I.颜料黄74的黄色油墨;以及含有粘合剂、分散树脂、水性溶剂和作为颜料的C.I.颜料蓝15:3的青色油墨,其中,所述C.I.颜料黄74的体积平均粒径为80~120nm,且相对于黄色油墨总量的含量为4.0~10.0质量%,所述C.I.颜料蓝15:3的体积平均粒径为80~100nm,且相对于青色油墨总量的含量超过2.5质量%且小于5.5质量%。

[0031] 本发明的油墨组的原色和二次色的彩度优异。特别是能够在不减少作为二次色的青色的彩度和红色的彩度的显色性的情况下改良特别是绿色的彩度(c^*)。

[0032] 另外,通过本发明的油墨组优选所述粘合剂的最低成膜温度为25℃以上,所述粘合剂的体积平均粒径为所述C.I.颜料黄74和C.I.颜料蓝15:3中的至少一者的体积平均粒径以下,由此印刷图像的耐摩擦性优异。

[0033] 以下,对本发明的油墨组的各构成成分进行说明。

[0034] [黄色油墨]

[0035] 在本发明的油墨组中,黄色油墨所含有的颜料为C.I.颜料黄74。C.I.颜料黄74相

对于黄色油墨总量的含量为4.0～10.0质量％,更优选为4.5～9.0质量％的范围。

[0036] C.I.颜料黄74的体积平均粒径为80～120nm,更优选为90～110nm的范围。另外,C.I.颜料黄74的体积平均粒径通过作为颜料分散粒子的一般测定的动态光散射法、激光衍射法等求得。例如在采用动态光散射法的情况下,作为分散液的颜料粒子可以使用作为激光散射型粒径测定装置的Microtrac公司制的Nanotrac Wave II,以使负荷指数值为1的方式调整稀释倍率,根据测定时间180秒、重复测定次数3的设定条件来测定C.I.颜料黄74的体积平均粒径。

[0037] 黄色油墨所含有的粘合剂以使油墨中的颜料在被记录介质上定影为目的而使用。与后述的分散树脂不同,粘合剂在油墨中不吸附于颜料等的表面,与颜料、分散树脂分开地分散于水性溶剂中而存在于油墨中。

[0038] 粘合剂的最低成膜温度优选为25℃以上,虽然也取决于构成粘合剂的成分的玻璃化转变温度,但通常更优选为25℃～60℃的范围,进一步优选为30℃～45℃的范围。通过使粘合剂的最低成膜温度在所述范围内,在一般的干燥条件下,有效地进行成膜,耐摩擦性优异。

[0039] 粘合剂的体积平均粒径优选为作为构成黄色油墨的颜料的C.I.颜料黄74的体积平均粒径、以及作为构成青色油墨的颜料的C.I.颜料蓝15:3的体积平均粒径中的至少一者的体积平均粒径以下,更优选为双方的体积平均粒径以下。

[0040] 更具体而言,粘合剂的体积平均粒径优选为100nm以下,更优选为40～80nm的范围。若粘合剂的体积平均粒径在上述范围内,则能够抑制油墨中的颜料彼此的凝聚,提高分散稳定性,提高喷出稳定性及保存稳定性,另外,能够提高印刷图像的耐摩擦性。

[0041] 需要说明的是,粘合剂的体积平均粒径通过作为分散粒子的一般测定的动态光散射法、激光衍射法等求得。例如在采用动态光散射法的情况下,可以使用作为激光散射型粒径测定装置的Microtrac公司制的Nanotrac WaveII,以负荷指数值为1的方式调整稀释倍率,通过测定时间180秒、重复测定次数3的设定条件来测定粘合剂的体积平均粒径。

[0042] 作为粘合剂,例如可举出聚乙烯醇、明胶、聚环氧乙烷、聚乙烯吡咯烷酮、丙烯酸系树脂、氨基甲酸酯系树脂、烯烃系树脂、改性聚烯烃树脂(酸改性聚丙烯等)、葡聚糖、糊精、卡拉胶(κ、ι、λ等)、琼脂、普鲁兰多糖、水溶性聚乙烯醇缩丁醛、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素等。这些可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0043] 作为粘合剂,例如可以使用具有来自芳香族乙烯基单体的结构单元的玻璃化转变温度(Tg)为50～100℃的乙烯基聚合物(A1)、或Tg为50～100℃的卤代乙烯基聚合物(A2)的乙烯基聚合物(A)。

[0044] 作为乙烯基聚合物(A1),可举出具有来自芳香族乙烯基单体的结构单元和来自(甲基)丙烯酸单体的结构单元的共聚物。作为芳香族乙烯基单体,例如可举出苯乙烯、α-甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯等,其中优选苯乙烯。作为(甲基)丙烯酸单体,例如可举出(甲基)丙烯酸;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯等(甲基)丙烯酸酯。作为乙烯基聚合物(A1),优选苯乙烯-丙烯酸类树脂。

[0045] 相对于乙烯基聚合物(A1)的总量,来自芳香族乙烯基单体的结构单元的含量优选

为50～99质量％的范围,更优选为80～99质量％。另外,相对于乙烯基聚合物(A1)的总量,源自(甲基)丙烯酸单体的结构单元的含量优选为1～50质量％的范围,更优选为1～20质量％。

[0046] 作为卤代乙烯基聚合物(A2),例如可举出氯乙烯的(共)聚合物、氯化聚烯烃、氯化橡胶,优选具有来自氯乙烯单体的结构单元和来自(甲基)丙烯酸单体的结构单元的氯乙烯-丙烯酸聚合物。(甲基)丙烯酸单体如上所述。

[0047] 相对于卤代乙烯基聚合物(A2)的总量,源自氯乙烯单体的结构单元的含量优选为30～90质量％的范围,更优选为50～80质量％的范围。另外,相对于卤代乙烯基聚合物(A2)的总量,源自(甲基)丙烯酸单体的结构单元的含量优选为10～70质量％的范围,更优选为20～50质量的范围。

[0048] 乙烯基聚合物(A)可以通过乳液聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法等制造。更优选具有核壳结构的乙烯基聚合物(A)。例如,可举出具有核壳结构的乙烯基聚合物,所述核壳结构中,来自芳香族乙烯基单体的结构单元或源自氯乙烯单体的结构单元局部存在于核部,源自(甲基)丙烯酸单体的结构单元局部存在于壳部。具有核壳结构的乙烯基聚合物(A)例如可以如下制造:将包含(甲基)丙烯酸单体的单体成分聚合而制造构成壳的聚合物(x)后,将芳香族乙烯基单体等供给至反应容器,使其在所述聚合物(x)的粒子内聚合而形成核部。

[0049] 作为乙烯基聚合物(A),可以使用市售品。例如可举出“JONCRYL PDX-7700”、“JONCRYL PDX-7780”、“JONCRYL 89-E”、“JONCRYL 89J”(均为商品名(JONCRYL为注册商标)、BASF日本公司制);“Hiros X BE7503”(星光PMC公司制)、“VINYBLAN 745”“VINYBLAN 747”(日信化学工业公司制)等。

[0050] 作为粘合剂,从能够提高油墨的喷出稳定性、并且能够低成本且提高所得到的印刷物的印字浓度、图像坚牢性的观点出发,更优选苯乙烯-丙烯酸类树脂。

[0051] 粘合剂的重均分子量(Mw)优选为100000～1000000,更优选为300000～750000。需要说明的是,粘合剂的Mw是通过凝胶渗透色谱仪(GPC)以标准聚苯乙烯换算测定的值,按照以下记载的测定条件,通过在GPC中连接了多角度光散射检测器的GPC-MALS法求出。

[0052] GPC主体:Agilent Technologies公司制LC1100系列

[0053] 柱:昭和电工公司制SHODEX SB806MHQ

[0054] 洗脱液:含有N/10硝酸钠的N/3磷酸缓冲液(pH3)

[0055] 流速:1.0ml/分钟

[0056] 检测器1:Wyatt Techology公司制、多角度光散射检测器DAWN

[0057] 检测器2:昭和电工公司制,示差折射率检测器RI-101

[0058] 粘合剂的酸值优选为50mgKOH/g以下,更优选为10～50mgKOH/g的范围,进一步优选为10～30mgKOH/g的范围。

[0059] 粘合剂的含量相对于黄色油墨的总量优选为0.4～3.0质量％的范围,更优选为0.4～1.5质量％的范围。如果粘合剂的含量为上述范围,则提高油墨的喷出稳定性和保存稳定性。另外,能够进一步提高印刷物的图像坚牢性,在印刷物中滴加了水的情况、用含水的布等摩擦的情况下,也存在油墨不剥离且耐摩擦性优异的倾向。

[0060] 黄色油墨所含有的分散树脂具有如下作用:作为颜料的稳定分散机构,使分散树

脂吸附于颜料表面,通过空间位阻或静电排斥力,使颜料在水和除水以外的溶剂成分中分散稳定化。分散树脂与前述的粘合剂不同,以吸附于颜料表面或被覆所述颜料的表面的一部分或全部的状态存在。分散树脂相当于黄色油墨的固体成分。

[0061] 作为分散树脂,例如可举出聚乙烯醇类、聚乙烯吡咯烷酮类、丙烯酸-丙烯酸酯共聚物等丙烯酸类树脂、苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-α-甲基苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-α-甲基苯乙烯-丙烯酸-丙烯酸酯共聚物等苯乙烯-丙烯酸类树脂、苯乙烯-马来酸共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物、乙烯基萘-丙烯酸共聚物的水性树脂、以及上述水性树脂的盐。

[0062] 作为分散树脂,可使用市售品,可举出例如味之素精细化学公司制的“Ajisper(注册商标)”PB系列、BYK-Chemie公司制的“DISPER(注册商标)BYK”系列、BASF公司制的“EFKA(注册商标)”系列、日本Lubrizol公司制的“SOLSPERSE(注册商标)”系列、Evonik公司制的“TEGO(注册商标)Dispers”系列等。另外,作为分散树脂,也可以使用在WO2018/190139号中作为聚合物(G)而例示的化合物。这些分散树脂可以在颜料分散后利用交联剂实施交联处理。

[0063] 上述中,作为分散树脂,优选苯乙烯-丙烯酸类树脂,更优选苯乙烯-丙烯酸类无规共聚树脂。

[0064] 分散树脂的重均分子量(Mw)优选为5000～50000,更优选为10000～30000。需要说明的是,分散树脂的Mw是通过凝胶渗透色谱仪(GPC)以标准聚苯乙烯换算测定的值,通过与上述粘合剂的重均分子量的测定同样的测定方法求出。

[0065] 分散树脂的酸值优选为50mgKOH/g以上,优选为80～200mgKOH/g的范围,进一步优选为90～150mgKOH/g的范围。

[0066] 相对于黄色油墨的总量,分散树脂的含量优选为0.5～2.5质量%的范围,更优选为0.8～2.0质量%的范围。

[0067] 构成黄色油墨的水性溶剂优选含有汉森溶解度参数(HSP)的极性项(δ_P)为9以下、且氢键项(δ_H)为18以下的水性溶剂中的1种或2种以上。在含有该水性溶剂的情况下,其含量相对于黄色油墨的总量优选为0.1质量%以上且小于4.0质量%的范围,更优选为0.3～3.5质量%的范围,进一步优选为0.3～1.5质量%的范围。认为若含有这些水性溶剂,则可抑制颜料的凝聚,且能够提高颜料表面的润湿性,分散稳定性优异。

[0068] 在这里,汉森(Hansen)的溶解度参数是将由希尔德布兰德(Hildebrand)导入的溶解度参数(SP值:δ)分割为色散项δ_D、极性项δ_P和氢键项δ_H这3种成分而在三维空间中表示的考虑了物质极性的参数,下述式的关系成立。

[0069] $\delta[(cal/cm^3)^{0.5}]]=(\delta_D^{\ 2}+\delta_P^{\ 2}+\delta_H^{\ 2})^{0.5}$

[0070] 上述色散项δ_D、极性项δ_P及氢键项δ_H由汉森及其后的研究者求出多个,例如登载于Polymer Handbook(第四版)的VII-698～711中。另外,调查了与许多溶剂、树脂有关的汉森溶解度参数,例如在Industrial Solvents Handbook(Wesley L.Archer著)中记载了这些的溶解度参数。另外,也可使用Hansen Solubility Parameters in Practice(HSPiP)的软件来求出。

[0071] 上述水性溶剂的HSP的极性项优选为3以上9以下,更优选为4以上7以下。另外,上述水性溶剂的HSP的氢键项优选为3以上18以下,进一步优选为4以上17.5以下。HSP的极性

项和氢键项都满足上述范围时,认为黄色油墨中的颜料表面的润湿性进一步提高,分散稳定性优异。

[0072] 从油墨的喷出稳定性及防止喷墨头的喷出喷嘴中的喷墨用油墨的干燥的观点考虑,上述水性溶剂在大气压下的沸点优选为150℃以上,更优选为150℃～350℃的范围。

[0073] 作为这样的水性溶剂,例如可举出3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇(δ_P=6.3、δ_H=12.9、沸点174℃)、3-甲氧基-1-丁醇(δ_P=5.4、δ_H=13.6、沸点158℃)、1,2-己二醇(δ_P=6.6、δ_H=17.1、沸点223℃)等。

[0074] 作为黄色油墨所含有的水,优选离子交换水、超滤水、反渗透水、蒸馏水等尽可能除去了离子性杂质等杂质的纯水或超纯水。水可以通过紫外线照射或添加过氧化氢等进行灭菌。

[0075] 从印刷后能够在被记录介质的表面迅速干燥的性质(干燥性)和喷出稳定性的观点出发,水的含量相对于黄色油墨的总量优选为30～90质量%的范围,更优选为40～80质量%的范围。

[0076] 黄色油墨也可以含有上述水性溶剂以外的其他水性溶剂。其他水性溶剂可以具有调节油墨粘度的作用、进一步提高通过喷墨印刷法印刷时的喷出稳定性的作用、防止喷墨头的喷出喷嘴中的喷墨用油墨干燥的作用、调节上述干燥性的作用等。

[0077] 作为其他水性溶剂,例如可举出乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、分子量2000以下的聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、异丙二醇、异丁二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,2-己二醇、1,6-己二醇、内消旋赤藓糖醇、季戊四醇、甘油等。其中,优选沸点为180～300℃范围的溶剂,更优选丙二醇或甘油。另外,在并用丙二醇和甘油作为其他水性溶剂时,不易发生油墨中的颜料聚集、沉淀,能够维持分散稳定性并且调整为期望的粘度,从利用喷墨印刷法进行印刷时的喷出稳定性提高、印刷后的油墨干燥性提高容易实现的观点出发是优选的。

[0078] 相对于黄色油墨的总量,其他水性溶剂的含量优选为0.1～35质量%的范围,更优选为15～35质量%的范围。

[0079] 〔青色油墨〕

[0080] 青色油墨所含有的颜料为C.I.颜料蓝15:3。C.I.颜料蓝15:3相对于青色油墨总量的含量大于2.5质量%且小于5.5质量%,更优选为2.7～5.3质量%的范围,进一步优选为3.0～4.0质量%的范围。

[0081] C.I.颜料蓝15:3的体积平均粒径为80～100nm,更优选为85～95nm的范围。需要说明的是,C.I.颜料蓝15:3的体积平均粒径通过作为颜料分散粒子的一般测定的动态光散射法、激光衍射法等求出,测定法的一例与上述C.I.颜料黄74的体积平均粒径的测定法同样。

[0082] 青色油墨所含有的粘合剂与黄色油墨所含有的粘合剂同样,其详细情况如上所述。青色油墨中的粘合剂的含量相对于青色油墨的总量优选为0.4～3.0质量%的范围,更优选为0.4～1.5质量%的范围。如果粘合剂的含量为上述范围,则提高油墨的喷出稳定性和保存稳定性。另外,能够进一步提高印刷物的图像坚牢性,在印刷物中滴加了水的情况、用含水的布等摩擦的情况下,也存在油墨不剥离并且耐摩擦性优异的倾向。

[0083] 青色油墨所含有的分散树脂与黄色油墨所含有的分散树脂同样,其详细情况如上

所述。青色油墨中的分散树脂的含量相对于青色油墨的总量优选为0.3～2.5质量％的范围,更优选为0.5～2.0质量％的范围。

[0084] 青色油墨所含有的水性溶剂与黄色油墨所含有的水性溶剂同样,其详细情况如上所述。另外,水性溶剂和水的优选含量也与黄色油墨的情况同样。

[0085] 在本发明的油墨组中,若黄色油墨中的颜料(C.I.颜料黄74)的含量和青色油墨中的颜料(C.I.颜料蓝15:3)的含量同时满足上述范围,则在确保颜料的分散稳定性、喷出稳定性、保存稳定性、充分的印字浓度的同时,所得到的印刷物的原色及二次色的彩度优异。特别是能够在不减少作为二次色的青色的彩度和红色的彩度的情况下改良特别是绿色的彩度(c^*)。

[0086] 〔品红色油墨〕

[0087] 本发明的油墨组可以进一步具备品红色油墨。该品红色油墨所含有的颜料为由C.I.颜料红122和C.I.颜料紫19构成的固溶体颜料。这些颜料可以分别使用市售品。

[0088] 固溶体颜料中的C.I.颜料红122与C.I.颜料紫19的质量比(C.I.颜料红122/C.I.颜料紫19)为4/1～1/1,更优选为3.5/1～2.5/1的范围。若C.I.颜料红122与C.I.颜料紫19的质量比在上述范围内,则红色的彩度优异。

[0089] 固溶体颜料的制造方法没有特别限定,可以适用日本特开平11-49998号公报、日本特开2000-319534号公报、日本特开2003-253150号公报等中公开的公知的方法。需要说明的是,在本说明书中,固溶体颜料是指作为多个颜料分子的混晶(在混合状态下结晶化的状态)体而存在的颜料,与2种以上的颜料的单纯混合物不同。可以通过X射线衍射分析来确认是否形成了固溶体颜料。在为2种颜料的混合物的情况下,其X射线衍射图案可得到相当于各颜料的X射线衍射图案的重叠的图案,其峰强度与配合比率成比例。另一方面,在形成固溶体颜料的情况下,显示出所形成的晶体特有的衍射图案。

[0090] 固溶体颜料相对于品红色油墨总量的含量为4.0～10.0质量％,更优选为5.0～9.0质量％的范围。

[0091] 固溶体颜料的体积平均粒径为80～150nm,更优选为90～130nm的范围。需要说明的是,固溶体颜料的体积平均粒径通过作为颜料分散粒子的一般测定的动态光散射法、激光衍射法等求出,测定法的一例与上述C.I.颜料黄74的体积平均粒径的测定法同样。

[0092] 品红色油墨所含有的粘合剂与黄色油墨及青色油墨所含有的粘合剂同样,其详细情况如上所述。品红色油墨中的粘合剂的含量相对于品红色油墨的总量优选为0.4～3.0质量％的范围,更优选为0.4～1.5质量％的范围。如果粘合剂的含量为上述范围,则提高油墨的喷出稳定性和保存稳定性。另外,能够进一步提高印刷物的图像坚牢性,在印刷物中滴加了水的情况、用含水的布等摩擦的情况下,也存在油墨不剥离且耐摩擦性优异的倾向。

[0093] 品红色油墨所含有的分散树脂与黄色油墨及青色油墨所含有的分散树脂同样,其详细情况如上所述。品红色油墨中的分散树脂的含量相对于品红色油墨的总量优选为0.3～2.5质量％的范围,更优选为0.5～2.0质量％的范围。

[0094] 品红色油墨所含有的水性溶剂与黄色油墨及青色油墨所含有的水性溶剂同样,其详细情况如上所述。另外,水性溶剂和水的优选含量也与黄色油墨和青色油墨的情况同样。

[0095] 在本发明的油墨组进一步具备品红色油墨的情况下,所述品红色油墨中所含的固溶体颜料的浓度相对于青色油墨中所含的颜料的浓度之比(品红色/青色的浓度比)优选为

1.5以上,更优选为1.5～3.0的范围。如果品红色/青色的浓度比在上述范围内,则成为有二次色的彩度平衡优异的倾向。

[0096] [黑色油墨]

[0097] 本发明的油墨组可以进一步具备黑色油墨。该黑色油墨的色料没有特别限定。作为无机颜料,例如可以使用氧化铁、通过接触法、炉法或热法等方法制造的炭黑等。

[0098] 另外,作为黑色颜料,例如可举出C.I.颜料黑1、6、7、8、10、26、27、28等,作为市售品的具体例,可举出三菱化学株式会社制的No.2300、No.2200B、No.900、No.960、No.980、No.33、No.40、No.45、No.45L、No.52、MCF88、MA7、MA8、MA10等;Columbia公司制的Raven5750、Raven5250、Raven5000、Raven3500、Raven1255、Raven700等;Cabot公司制的Regal400R、Regal330R、Regal660R、Mogul L、Mogul700、Monarch800、Monarch880、Monarch900、Monarch1000、Monarch1100、Monarch1300、Monarch1400等;Degussa公司制的Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex35、Printex U、Printex V、Printex 140OU、SpecialBlack6、SpecialBlack5、Special Black4、Special Black 4A等;Orion Engineered Carbons公司制的NIPEX150、NIPEX160、NIPEX170、NIPEX180等。

[0099] 黑色油墨所含有的粘合剂、分散树脂、水性溶剂的详细情况以及优选含量的范围与上述品红色油墨的情况同样。

[0100] 另外,作为黑色颜料,也可以使用在颜料的表面直接或经由烷基、烷基醚基、芳基等间接键合(接枝)有具有分散性赋予基团(亲水性官能团和/或其盐)或分散性赋予基团的活性种的自分散型颜料。作为工业上制造的市售的自分散型颜料,例如可举出Microjet CW-1、BONJET BLACK CW-1、BONJET BLACK CW-1S、BONJET BLACK CW-2、BONJET BLACK CW-3(以上为商品名;Orient化学工业株式会社制造)、CAB-O-JET200、CAB-O-JET300(以上为商品名;Cabot公司制造)、SENSIJET Black SDP100、SENSIJET Black SDP1000、SENSIJET Black SDP2000(以上为商品名:Sensient Technologies公司制造)等。需要说明的是,在使用自分散型颜料的情况下,不需要上述分散树脂。

[0101] 构成本发明的油墨组的各油墨可以进一步含有表面活性剂。若含有表面活性剂,则从喷墨头的喷出口喷出的油墨着落于被印刷体后,容易在表面良好地润湿扩展,容易防止印刷不良的产生。另外,降低油墨的表面张力,容易提高流平性。

[0102] 作为表面活性剂,可举出阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、两性表面活性剂等,优选阴离子性表面活性剂或非离子性表面活性剂。

[0103] 作为阴离子性表面活性剂,可举出烷基苯磺酸盐、烷基苯基磺酸盐、烷基萘磺酸盐、高级脂肪酸盐、高级脂肪酸酯的硫酸酯盐或磺酸盐、高级醇醚的硫酸酯盐或磺酸盐、高级烷基磺基琥珀酸盐、聚氧乙烯烷基醚羧酸盐、聚氧乙烯烷基醚的硫酸盐、磷酸盐或烷基磷酸盐等。

[0104] 作为非离子性表面活性剂,例如可举出乙二醇系表面活性剂、有机硅系表面活性剂、氟系表面活性剂、炔二醇系表面活性剂。

[0105] 作为乙二醇系表面活性剂,例如可举出聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯甘

油脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯脂肪酸酰胺、聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物等。

[0106] 作为有机硅系表面活性剂,例如可举出聚硅氧烷系化合物、聚醚改性有机硅氧烷等。作为有机硅系表面活性剂的市售品,可举出例如BYK-Chemie日本公司制的“BYK(注册商标)”系列、信越化学工业公司制的“KF”系列等。

[0107] 作为氟系表面活性剂,例如可举出全氟烷基羧酸盐、全氟烷基磺酸盐、氧乙烯全氟烷基醚、全氟烷基磷酸酯、全氟烷基甜菜碱、全氟烷基氧化胺等。作为氟系表面活性剂的市售品,例如可举出DIC公司制的“MEGAFAC(注册商标)”系列、NEOS公司制的“FTERGENT(注册商标)”系列、住友3M公司制的“Novec(注册商标)”系列等。

[0108] 炔二醇系表面活性剂是在分子中具有碳-碳三键的表面活性剂,可举出炔二醇(在同一分子内具有炔键和2个羟基)表面活性剂、在炔二醇上加成环氧乙烷、环氧丙烷等环氧烷而成的表面活性剂。例如,可举出2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇和2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的环氧烷加成物、2,4-二甲基-5-癸炔-4-醇和2,4-二甲基-5-癸炔-4-醇的环氧烷加成物等。作为炔二醇系表面活性剂的市售品,例如可举出Evonik公司制的“Surfynol(注册商标)”系列、日信化学工业公司制的“Olfine(注册商标)”系列;川研精细化学公司制的“Acetylenol(注册商标)”系列。

[0109] 在上述中,从容易防止印刷不良产生的观点考虑,更优选炔二醇系表面活性剂。

[0110] 另外,表面活性剂的HLB值优选为15以下,更优选为10以下。表面活性剂的HLB值优选为2.5以上,更优选为3.5以上。如果表面活性剂的HLB值在上述范围内,则提高颜料表面的润湿性,分散稳定性提高,油墨的喷出稳定性和保存稳定性进一步提高。表面活性剂的HLB值进一步优选为3.5～9的范围。

[0111] 在此,表面活性剂的“HLB(Hydrophilic-Lipophilic Balance)值”是通过Griffin法由以下的计算式(Griffin式)定义的值。

[0112] HLB值＝20×[亲水部的化学式量的总和]/分子量

[0113] 在构成本发明的油墨组的各油墨进一步含有表面活性剂的情况下,其含量相对于各油墨的总量优选为0.01～5质量%的范围,更优选为0.1～2质量%的范围。

[0114] 表面活性剂可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0115] 构成本发明的油墨组的各油墨除了上述成分以外,可以进一步根据需要含有pH调节剂、防腐剂、聚烯烃蜡、抗氧化剂、粘度调节剂、湿润剂(干燥抑制剂)、渗透剂、螯合剂、增塑剂、紫外线吸收剂等其他添加剂。

[0116] 作为pH调节剂,例如可举出磷酸二氢钾、磷酸氢二钠、氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾、氨、二乙醇胺、三乙醇胺、三异丙醇胺、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钠等。

[0117] 作为防腐剂,例如可举出苯甲酸钠、五氯苯酚钠、2-吡啶硫醇-1-氧化钠、山梨酸钠、脱氢乙酸钠、1,2-二苯并异噻唑啉-3-酮等。作为防腐剂,可以使用市售品,例如可举出“ACTICIDE(注册商标)B20”(商品名、THOR日本公司制)、“Proxel(注册商标)GXL”(商品名、SC Johnson公司制)等。

[0118] 作为聚烯烃蜡,可举出由乙烯、丙烯、丁烯等烯烃或其衍生物制造的蜡或共聚物,例如可举出聚乙烯系蜡、聚丙烯系蜡、聚丁烯系蜡、它们的改性蜡等。其中,从能够提高印刷物的图像坚牢性的观点出发,优选对聚乙烯蜡进行氧化改性处理而得的氧化聚乙烯蜡。作

为聚烯烃蜡,可以使用市售品,例如可举出“AQUACER(注册商标)”系列(BYK-Chemie日本公司制)等。

[0119] 作为抗氧化剂,可举出酚系抗氧化剂、胺系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、硫系抗氧化剂等。

[0120] 在构成本发明的油墨组的各油墨进一步含有其他添加剂的情况下,其量相对于各油墨的总量优选为0.01～5质量%的范围,更优选为0.02～3质量%的范围。

[0121] 构成本发明的油墨组的各油墨的制备方法没有特别限制,可以通过混合上述成分来制备。上述成分可以一并混合,也可以依次混合。例如,粘合剂可以在溶解或分散于水或其他溶剂中之后进行混合。另外,颜料也可以与分散树脂一起分散于水或其他溶剂中后进行混合。混合时,可以使用珠磨机、超声波均质机、高压均质机、油漆搅拌器、球磨机、辊磨机、砂磨机、砂磨、戴诺磨、Dispermat、SC磨机、Nanomizer等分散机。

[0122] 关于构成本发明的油墨组的各油墨在25℃时的粘度,从保存稳定性、喷出稳定性优异且在以喷墨记录方式使用的情况下减轻因飞行弯曲而产生的被记录介质上的着落位置偏移、容易抑制印刷物的条纹产生的观点出发,优选为2.0～12.0mPa·s的范围,更优选为2.5～5.0mPa·s的范围,进一步优选为3.0～4.0mPa·s的范围。

[0123] 需要说明的是,油墨的粘度例如是使用相当于E型粘度计的圆锥平板形(锥板形)旋转粘度计在下述条件下测定的值。

[0124] 测定装置:TVE-25型粘度计(东机产业公司制,TVE-25L)

[0125] 校正用标准液:JS20

[0126] 测定温度:25℃

[0127] 转速:10～100rpm

[0128] 注入量:1200μL

[0129] 构成本发明的油墨组的各油墨在25℃时的表面张力优选为20mN/m以上,更优选为25mN/m以上。该表面张力优选为40mN/m以下,更优选为35mN/m以下。若表面张力处于该范围,则在以喷墨记录方式使用的情况下,具有如下倾向:喷出液滴在被记录介质表面的油墨润湿性变得良好,着落后具有充分的润湿扩展。

[0130] 从提高油墨的保存稳定性和喷出稳定性、提高在被记录介质上印刷时的润湿扩展、印字浓度、图像坚牢性的观点以及抑制油墨的涂布或构成喷出装置的构件(油墨喷出口、油墨流路等)的劣化的观点出发,构成本发明的油墨组的各油墨在25℃时的pH优选为7.0～11.0,更优选为7.5～10.5。

[0131] 本发明的油墨组能够适用于热喷射式、压电式、连续喷墨、辊涂敷、喷雾涂敷等各种喷墨记录方式、以及应用了这些记录方式的记录装置等。

[0132] 作为使本发明的油墨组的液滴附着的记录介质,除了普通纸以外,还可以使用在普通纸的表面实施涂层,通过浇铸法形成表面光泽优异的油墨接受层,对表面赋予了光泽的浇铸光泽纸;形成了以树脂为主成分的喷墨记录层的聚合物涂层光泽纸等。

[0133] 以上,对本发明的油墨组进行了说明,但本发明并不限定于上述实施方式的构成。例如,本发明的油墨组可以在上述实施方式的构成中追加具有其他任意的构成,也可以被置换为发挥同样功能的任意构成。

[0134] 实施例

[0135] 以下,通过实施例对本发明进行具体说明。只是,本发明并不仅限于下述实施例。以下示出本实施例等中使用的颜料、化合物等。

[0136] ＜颜料＞

[0137] 黄色:C.I.颜料黄74(“Hansa Yellow 5GX01”(商品名,CLARIANT公司制,体积平均粒径:90nm)

[0138] 青色:C.I.颜料蓝15:3(“FASTOGEN BLUE SBG-SD”(商品名,DIC公司制,体积平均粒径:90nm)

[0139] 品红色:C.I.颜料红122与C.I.颜料紫19的质量比为3/1的固溶体颜料(DIC公司制,体积平均粒径:110nm)

[0140] ＜水性溶剂＞

[0141] PG:丙二醇(δ_P＝10.4,δ_H＝21.3,沸点188℃)

[0142] Gly:甘油(δ_P＝11.3,δ_H＝27.2,沸点290℃)

[0143] ＜粘合剂＞

[0144] 粘合剂1:苯乙烯-丙烯酸类树脂(MFT:36℃,体积平均粒径60nm,Mw500000,酸值20mgKOH/g,DIC公司制)

[0145] ＜表面活性剂＞

[0146] SF420:“Surfynol 420”(商品名,Evonik公司制,HLB值＝4)

[0147] ＜防腐剂＞

[0148] B20:“ACTICIDE B20”(商品名,Thor日本公司制造)

[0149] ＜分散树脂＞

[0150] 苯乙烯-丙烯酸系无规共聚树脂(Mw18000、酸值110mgKOH/g)

[0151] ＜颜料分散体的制备＞

[0152] ＜颜料分散体Y(黄色)＞

[0153] 将黄色颜料150g、分散树脂60g、PG75g和34质量％氢氧化钾水溶液19.4g装入容量1.0L的强力混合机(日本EIRICH公司制)中,以转子圆周速度2.94m/s、盘圆周速度1m/s混炼25分钟。接着,一边继续搅拌一边向强力混合机内的混炼物中缓缓加入离子交换水306g后,进一步加入PG12g和离子交换水127.5g以使颜料浓度达到20质量％并进行混合,由此得到颜料浓度为20质量％的水性颜料分散体(颜料分散体Y)。

[0154] ＜颜料分散体C(青色)＞

[0155] 除了使用青色颜料代替黄色颜料以外,与颜料分散体Y同样地制备颜料分散体C(颜料浓度:20质量％)。

[0156] ＜颜料分散体M(品红色)＞

[0157] 除了使用品红色颜料代替黄色颜料以外,与颜料分散体Y同样地制备颜料分散体M(颜料浓度:20质量％)。

[0158] 1.油墨组的制备

[0159] 实施例1～3和比较例1～3

[0160] 将颜料分散体Y、颜料分散体C、颜料分散体M、粘合剂、水性溶剂、表面活性剂、防腐剂及蒸馏水以表1所示的组成比混合并搅拌,分别制备黄色油墨、青色油墨及品红色油墨,得到油墨组。

[0161] 需要说明的是,表1的含量均为各油墨的总量基准。

[0162] 2.油墨组的评价

[0163] 2-1.彩度的评价

[0164] 将各实施例和比较例的油墨组的青色油墨、品红色油墨、黄色油墨分别填充于EPSON公司制喷墨打印机(PX-S740)的彩色墨盒中,以普通纸标准模式在喷墨用普通纸(商品名“NEXT-IJ<70>”、日本制纸株式会社制、单位面积重量81.4g/m^2)上印刷青色、品红色、黄色的原色的各单色的满版图像和由这些3原色的组合构成的红色、绿色、蓝色的二次色的满版图像。

[0165] 用分光测色计(商品名“eXact”、X-rite公司制)在下述的测定条件下对各色的满版图像进行测色,根据各色图像的a值和b值以下式求出各色图像的彩度。

[0166] 彩度＝√(a^2+b^2)

[0167] 作为测定条件,使用以下的条件。

[0168] 观察照明/观测者视角:D65/2°

[0169] 浓度状态:ISO状态T

[0170] ΔE:CIEΔE*(1976)

[0171] 另外,红色、绿色、蓝色各自的c*(彩度)的评价基准如下所示。

[0172] ＜红色＞

[0173] ×:＜50△:50～小于55○:55～60◎:＞60

[0174] ＜绿色＞

[0175] ×:＜40△:40～小于45○:45～50◎:＞50

[0176] ＜蓝色＞

[0177] ×:＜35△:35～小于39○:39～43◎:＞43

[0178] 2-2.耐摩擦性(涂布纸)

[0179] 将各实施例及比较例的油墨组分别填充于EPSON公司制喷墨打印机(PX-S740),对涂布纸(商品名“SWORDiJET(注册商标)4.3光泽”、三菱制纸公司制、单位面积重量104.7g/m^2)实施满版印刷,得到油墨的涂膜。将得到的涂膜在室温(25℃)干燥12小时。接着,使用学振型摩擦试验机RT-300(大荣科学精器制作所公司制),将与印刷基材相同的纸作为摩擦件,将干燥后的涂膜以载荷100g/cm^2摩擦50次。目视观察涂膜的剥离情况,按照以下的基准评价耐摩擦性(图像坚牢性)。

[0180] ＜评价基准＞

[0181] ○:印刷物上未观察到损伤、或即使观察到损伤也是少量的×:印刷物上观察到大量损伤,在摩擦件的纸上观察到部分浓的着色

[0182] 将以上结果汇总示于表1。

[0183] [表1]

[0184]

		实施例1			实施例2			实施例3			比较例1			比较例2			比较例3		
颜料分散体种类		C	M	Y	C	M	Y	C	M	Y	C	M	Y	C	M	Y	C	M	Y
油墨组成（质量%）	颜料	3.0	8.0	8.0	5.0	8.0	8.0	4.0	7.0	5.0	2.5	8.0	8.0	5.5	8.0	8.0	3.0	8.0	8.0
	PG	18.0	15.0	15.0	16.0	15.0	15.0	17.0	14.0	19.0	19.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	19.0	16.0	16.0
	Gly	15.0	6.0	15.0	15.0	6.0	15.0	15.0	7.0	15.0	15.0	6.0	15.0	15.0	6.0	15.0	15.0	6.0	15.0
	粘合剂1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0			
	防腐剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	表面活性剂	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	分散树脂	1.2	3.2	3.2	2.0	3.2	3.2	1.6	2.8	2.0	1.0	3.2	3.2	2.2	3.2	3.2	1.2	3.2	3.2
	水	60.7	65.7	56.7	59.9	65.7	56.7	60.3	67.1	56.9	60.4	65.7	56.7	60.2	65.7	56.7	60.7	65.7	56.7
M/C ※1		2.7			1.6			1.8			3.2			1.5			2.7		
评价	红色彩度(a*)	61		◎	61		◎	55		○	56		○	53		△	61		◎
	绿色彩度(a*)	51		◎	52		◎	48		○	38		×	37		×	49		○
	蓝色彩度(a*)	44		◎	46		◎	43		○	36		△	43		○	42		○
	耐摩擦性	○			○			○			○			○			×		

※1：品红色/青色的颜料含量比

[0185] 如上述实施例所示，满足本发明规定的油墨组中，作为二次色的红色、绿色及蓝色的彩度均衡地优异，特别是能够改良绿色的彩度。

[0186] 另一方面，黄色油墨的含量和青色油墨的颜料含量不满足本发明的规定的比较例1和2中绿色的彩度都差。在青色油墨的颜料含量低于本发明的规定的比较例1中，蓝色的彩

度也降低,而另一方面,在高于本发明的规定的比较例2中,红色的彩度降低。在满足本发明规定的不包含粘合剂的比较例3中,印刷物的耐摩擦性降低。

[0187] 另外,在满足本发明规定的油墨组中,通过抑制油墨中的颜料彼此的凝聚、提高分散稳定性,从而能够实现印刷物的油墨浓度(OD)与彩度提高的平衡。

[0188] 产业上的可利用性

[0189] 本发明的油墨组改善原色和二次色的彩度、特别是绿色的彩度,印刷图像的耐摩擦性优异。因此,特别是作为产业用的喷墨打印机的喷墨用油墨是有用的。