



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101874084 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 22

(21) 申请号 200880115561. 9

(22) 申请日 2008. 03. 05

(30) 优先权数据

295332/07 2007. 11. 14 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/053943 2008. 03. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02009/063656 JA 2009. 05. 22

(73) 专利权人 柯尼卡美能达喷墨技术株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 金子学 加藤久人

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元

(51) Int. Cl.

G09D 11/00 (2006. 01)

B41M 5/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1230973 A, 1999. 10. 06, 说明书第 5 页第 6 行至说明书第 13 页第 19 行.

EP 1049746 B1, 2003. 08. 20, 说明书第【0029】段.

CN 1155565 A, 1997. 07. 30, 说明书第 12 页 11 页倒数第 1 段至说明书第 12 页第 1 段.

审查员 李关云

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

非水喷墨油墨以及喷墨记录方法

(57) 摘要

本发明提供下述非水喷墨油墨以及使用了该非水喷墨油墨的喷墨记录方法;所述非水喷墨油墨对聚氯乙烯等非吸收性记录介质具有印刷适合性(耐擦伤性、耐水性),喷射稳定性、安全性良好,不存在臭味的问题,且长时间使用不会出现喷墨头的行为异常,油墨在长期保存后仍能稳定使用。该非水喷墨油墨至少包含颜料、粘结树脂和有机溶剂;其中,该有机溶剂的总质量的 60 质量%以上由水溶性有机溶剂构成,油墨中的选自钠、钾、镁和钙中的金属盐之中,含量最多的金属盐的含量以金属离子浓度表示为 3ppm 以上且 50ppm 以下。

1. 一种非水喷墨油墨,其至少包含颜料、粘结树脂和有机溶剂;其中,
该有机溶剂总质量的 60 质量%以上由水溶性有机溶剂构成,
油墨中的选自钠、钾、镁和钙中的金属盐之中,含量最多的金属盐的含量以金属离子浓度计为 3ppm 以上且 50ppm 以下。

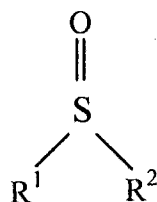
2. 权利要求 1 所述的非水喷墨油墨,其包含选自二醇类溶剂、含氮杂环化合物、亚砷化合物和环丁砷化合物中的至少 1 种作为所述水溶性有机溶剂。

3. 权利要求 1 所述的非水喷墨油墨,其中,所述水溶性有机溶剂包含下述化合物 (A) 和
下述化合物 (B),该化合物 (A) 的含量为 1.5 质量%以上且 30 质量%以下,并且该化合物
(B) 的含量为 50 质量%以上且 90 质量%以下;

化合物 (A):选自下述通式 (1) 和 (2) 所表示的化合物组中的一种以上的化合物,

[化学式 1]

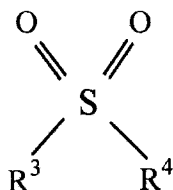
通式 (1)



通式 (1) 中, R^1 、 R^2 分别表示碳原子数 1 ~ 6 的取代基,且 R^1 和 R^2 任选结合形成环,

[化学式 2]

通式 (2)

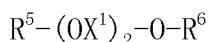


通式 (2) 中, R^3 、 R^4 分别表示碳原子数 1 ~ 6 的取代基,且 R^3 和 R^4 任选结合形成环;

化合物 (B):选自下述通式 (3) 所表示的化合物组中的一种以上的化合物,

[化学式 3]

通式 (3)



通式 (3) 中, R^5 、 R^6 分别表示甲基或乙基, OX^1 表示氧亚乙基或氧亚丙基。

4. 权利要求 3 所述的非水喷墨油墨,其中,所述化合物 (B) 为选自一缩二乙二醇二乙基醚、一缩二丙二醇二甲基醚以及一缩二丙二醇二乙基醚中的至少 1 种。

5. 权利要求 1 所述的非水喷墨油墨,其中,所述粘结树脂为采用溶液聚合法合成的树脂。

6. 权利要求 2 所述的非水喷墨油墨,其中,所述粘结树脂为采用溶液聚合法合成的树脂。

7. 权利要求 3 所述的非水喷墨油墨,其中,所述粘结树脂为采用溶液聚合法合成的树脂。

8. 权利要求 4 所述的非水喷墨油墨,其中,所述粘结树脂为采用溶液聚合法合成的树脂。

脂。

9. 权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的非水喷墨油墨, 其中, 所述粘结树脂为选自氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐共聚物、氯乙烯-乙酸乙烯酯-乙烯醇共聚物和氯乙烯-乙酸乙烯酯-丙烯酸羟基烷基酯共聚物中的至少 1 种, 且其数均分子量为 10000 以上且 30000 以下的范围。

10. 一种喷墨记录方法, 该方法使用权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的非水喷墨油墨在记录介质上记录图像, 其中,

该记录介质为聚氯乙烯, 或者为选自以不含增塑剂的树脂基体材料以及非吸收性的无机基体材料作为构成要素的记录介质中的至少 1 种。

非水喷墨油墨以及喷墨记录方法

技术领域

[0001] 本发明涉及新的非水喷墨油墨以及喷墨记录方法。

背景技术

[0002] 喷墨记录方式能够简便且廉价地制作图像,因而,近年来其在照片、各种印刷、标识、彩色滤光片等的特殊印刷等各印刷领域中均有应用。

[0003] 作为这种喷墨记录方式中使用的喷墨油墨,可以列举出多种喷墨油墨,例如:以水为主溶剂的水性油墨,以室温下不挥发且不挥发性溶剂为主且基本上不含水的油性油墨,以室温下挥发的溶剂为主且基本上不含水的非水油墨,将室温下未固体的油墨加热熔融来进行印刷的热熔融油墨,印刷后通过光等活性光线而发生固化的活性光线固化性油墨等,它们可以按用途分门别类地使用。

[0004] 另一方面,对于要求长期耐候性的室外展示板或要求对曲面物体的密合性的印刷品等,使用聚氯乙烯、聚乙烯等塑料制造的记录介质作为记录介质,特别是在许多用途中使用软质聚氯乙烯制的记录介质。在软质聚氯乙烯上进行印刷的方法有多种,其中,喷墨记录方法是一种适于少量多品种生产的,该方法无需制版,且得到印刷品所消耗的时间短。

[0005] 在对软质聚氯乙烯进行喷墨记录时,作为所使用的喷墨油墨,传统上使用大量包含环己酮等的非水油墨,例如包含环己酮的喷墨油墨已经被披露(参照专利文献1)。该环己酮对软质聚氯乙烯的溶解能力高,喷墨油墨中的颜料能够渗入软质聚氯乙烯中,因而能够获得良好的耐擦伤性、光泽性。但是,环己酮不但被指定为第1类有机溶剂、存在安全性问题,而且,还存在对包含环己酮的喷墨油墨进行操作时,必须要有局部排气装置的缺点。此外,环己酮等有机溶剂的臭味强烈,不但会给操作者造成负担,还存在油墨的臭味残留在印刷物上久久不能消散的问题。

[0006] 与此相对,以不含环己酮为特征的非水油墨已经被开发出来并投放市场。例如,已经披露了非水油墨,其中包含N-甲基吡咯烷酮、内酯等溶剂和二醇类溶剂等水溶性有机溶剂,来代替存在诸如上述的问题的环己酮作为溶解聚氯乙烯的溶剂(参照专利文献2、3)。此外,还公开了出于提高擦伤性等图像牢固性的目的,而添加了氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等粘结树脂的非水油墨(参照专利文献4、5)。通过这些组成,所得到的喷墨油墨能够在一定程度上抑制臭味,且能够形成具备对聚氯乙烯的耐擦伤性的图像。

[0007] 然而,在使用诸如上述的水溶性有机溶剂时,就算是油墨在刚生产出来时没有问题,但有些情况下,油墨在经过长时间保存后印刷出的图像的耐擦伤性、耐水性也会劣化、图像的光泽性降低。此外,已经明确还存在下述问题:根据情况不同,有些情况下,印刷时喷墨头的出墨不稳定,会出现缺陷。此外,还已知:根据有机溶剂的种类不同,有些情况下,在长时间的使用中会发生喷墨头行为异常。因此,目前的情况是尚未获得不存在安全性和臭味的问题、印刷到聚氯乙烯上时具有充分的适合性、且能够长期稳定使用的非水喷墨油墨。

[0008] 专利文献1:日本特表2002-526631号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2005-15672号公报

- [0010] 专利文献 3 :日本特开 2005-60716 号公报
[0011] 专利文献 4 :日本特开 2005-36199 号公报
[0012] 专利文献 5 :W02004/007626 号说明书

发明内容

[0013] 发明所要解决的问题

[0014] 鉴于上述问题,本发明的目的在于提供下述非水喷墨油墨以及使用了该非水喷墨油墨的喷墨记录方法;所述非水喷墨油墨对聚氯乙烯等非吸收性记录介质具有印刷适应性(耐擦伤性、耐水性),并且喷射稳定性、安全性良好,不存在臭味的问题,且长时间使用不会出现喷墨头的行为异常,油墨在长期保存后仍能稳定使用。

[0015] 解决问题的方法

[0016] 本发明的上述目的是通过以下方案实现的。

[0017] 1. 一种非水喷墨油墨,其至少包含颜料、粘结树脂(binder resin,固定树脂)以及有机溶剂,其中,该有机溶剂的总质量的 60 质量%以上由水溶性有机溶剂构成,且在油墨中的选自钠、钾、镁和钙中的金属盐中,含量最多的金属盐的含量以金属离子浓度计为 3ppm 以上且 50ppm 以下。

[0018] 2. 上述 1 所述的非水喷墨油墨,其包含选自二醇类溶剂、含氮杂环化合物、亚砷化合物和环丁砷化合物中的至少 1 种作为所述水溶性有机溶剂。

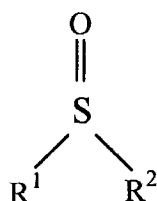
[0019] 3. 上述 1 所述的非水喷墨油墨,其中,所述水溶性有机溶剂包含下述化合物(A)和 下述化合物(B),该化合物(A)的含量为 1.5 质量%以上且 30 质量%以下,且该化合物(B) 的含量为 50 质量%以上且 90 质量%以下。

[0020] 化合物(A):选自下述通式(1)和(2)所表示的化合物组中的一种以上的化合物。

[0021] [化学式 1]

[0022] 通式(1)

[0023]

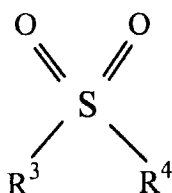


[0024] (式中, R¹、R² 分别表示碳原子数 1 ~ 6 的取代基,且 R¹ 和 R² 任选结合形成环。)

[0025] [化学式 2]

[0026] 通式(2)

[0027]



[0028] (式中, R³、R⁴ 分别表示碳原子数 1 ~ 6 的取代基,且 R³ 和 R⁴ 任选结合形成环。)

[0029] 化合物(B):选自下述通式(3)所表示的化合物组中的一种以上的化合物。

[0030] [化学式 3]

[0031] 通式 (3)

[0032] $R^5-(OX^1)_2-O-R^6$

[0033] (式中, R^5 、 R^6 分别表示甲基或乙基, OX^1 表示氧亚乙基或氧亚丙基。)

[0034] 4. 上述 3 所述的非水喷墨油墨,其中所述化合物 (B) 为选自一缩二乙二醇二乙基醚、一缩二丙二醇二甲基醚以及一缩二丙二醇二乙基醚中的至少 1 种。

[0035] 5. 上述 1~4 中任一项所述的非水喷墨油墨,其中,所述粘结树脂为采用溶液聚合合法合成的树脂。

[0036] 6. 上述 1~5 中任一项所述的非水喷墨油墨,其中,所述粘结树脂为数均分子量在 10000 以上且 30000 以下的范围的、选自氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐共聚物、氯乙烯-乙酸乙烯酯-乙烯醇共聚物以及氯乙烯-乙酸乙烯酯-丙烯酸羟基烷基酯共聚物中的至少 1 种。

[0037] 7. 一种喷墨记录方法,该方法使用上述 1~6 中任一项所述的非水喷墨油墨在记录介质上记录图像;其中,该记录介质为聚氯乙烯,或者为选自以不含增塑剂的树脂基体材料以及非吸收性无机基体材料作为构成要素的记录介质中的至少 1 种。

[0038] 发明效果

[0039] 根据本发明,能够提供下述非水喷墨油墨以及使用了该非水喷墨油墨的喷墨记录方法;所述非水喷墨油墨对聚氯乙烯等非吸收性记录介质具有印刷适应性(耐擦伤性、耐水性),并且喷射稳定性、安全性良好,不存在臭味的问题,且长时间使用不会出现喷墨头的行为异常,油墨在长期保存后仍能稳定使用。

[0040] 发明的具体实施方式

[0041] 以下,对本发明的具体实施方式进行详细说明。

[0042] 鉴于上述课题,本发明人对非水喷墨油墨进行了各种研究,结果发现:在包含 60 质量%以上的水溶性有机溶剂的非水喷墨油墨中,通过使油墨中的钠、钾、镁或钙中任一种的金属盐中含量最多的金属盐的含量以金属离子浓度计为 3ppm 以上且 50ppm 以下,能够提高油墨长期保存后的图像保存性和喷射稳定性。

[0043] 这里,本发明的非水喷墨油墨(以下也简称为油墨)是指:在制备油墨时不刻意添加水作为油墨溶剂的构成成分,而是仅由有机溶剂构成总溶剂的喷墨油墨;而含水喷墨油墨是指:在构成上刻意添加了水作为油墨溶剂的构成成分的喷墨油墨。此外,水溶性有机溶剂是指:能以任意比例与水混合的有机溶剂。

[0044] 对该现象进行了进一步的具体研究,结果表明:该现象是包含 60 质量%以上的水溶性有机溶剂的非水喷墨油墨所特有的现象,特别是,在包含选自本发明的所述通式 (1)、(2) 所表示的亚砷或砷化合物组中的一种以上化合物的情况下更为显著;对于含水喷墨油墨或水溶性有机溶剂的含量小于 60 质量%的非水油墨,即使在油墨中,钠、钾、镁、钙中任一种的金属盐中含量最多的金属盐含量以金属离子浓度计多于 50ppm 的情况下,也不会出现上述现象。

[0045] 进一步,对于包含 60 质量%以上的水溶性有机溶剂的非水喷墨油墨,就油墨中包含的钠、钾、镁、钙中任一种金属盐含量以金属离子浓度计多于 50ppm 的油墨进行了分析,结果表明:尽管在油墨生产时通过用过滤器进行过滤,已经确认油墨中不存在粒径 $1\mu\text{m}$ 以

上的粒子,但是在密封保存 6 个月以上的油墨中却存在数 μm ~ 数十 μm 大小的上述金属盐的结晶。

[0046] 可以预见:如果使用上述的包含数 μm ~ 数十 μm 的金属盐结晶的油墨通过喷墨记录装置来形成图像,则由于下述原因,金属盐容易从图像部剥落,从而使得耐擦伤性、耐水性劣化;所述原因为,处于喷墨头内部的过滤器发生堵塞,喷射性不稳定,或者印刷后形成图像时、图像部存在数十 μm 数量级的金属盐结晶。

[0047] 而且,对于含水喷墨油墨、或非水喷墨油墨中包含水溶性有机溶剂小于 60 质量%的喷墨油墨,即使喷墨油墨中的钠、钾、镁、钙中任一种金属盐中最多的金属盐的含量以金属离子浓度计多于 50ppm,在如上述的油墨生产时、过滤后、或者密封保存 6 个月以上的情况下,油墨中也不会产生数 μm 以上的金属盐结晶。

[0048] 关于这样的包含 60 质量%以上的水溶性有机溶剂的非水喷墨油墨所特有的上述现象的产生机制,其详细情况尚未阐明,但可以推定如下。

[0049] 由颜料、粘结树脂和有机溶剂构成的非水喷墨油墨多是通过用分散机将颜料分散在有机溶剂中来生产的,在作为原材料的颜料中,虽然视其生产方法有些情况下会实施盐磨 (salt milling) 等处理,但这样的生产过程中会包含作为杂质的钠、钾、镁、钙等金属的盐。在将这样的颜料分散在有机溶剂中时,作为杂质的金属盐也同时被粉碎,在刚刚生产后,这些金属盐为 $1\mu\text{m}$ 以下的微粒,即使用滤器对其进行过滤,也无法过滤除去被微细化的金属盐,其会残存在油墨中。在这样的状况下,当使用包含 60 质量%以上的水溶性有机溶剂的油墨时,有些情况下,原材料水溶性有机溶剂包含 作为杂质的微量水分,或者由于生产油墨时的分散、搅拌时外部环境的影响,水溶性有机溶剂吸收空气中的水分等,这些会使得油墨中混入微量水分。可以认为:由于该油墨中的微量水分,被粉成碎 $1\mu\text{m}$ 以下的金属盐在长时间保存中部分溶解,进而附着在未溶解的结晶上而反复发生重结晶,这使得金属盐的结晶发生生长,从而出现数 μm ~ 数十 μm 大小的金属盐。

[0050] 另一方面,当使用含水喷墨油墨或水溶性有机溶剂含量小于 60 质量%的非水喷墨油墨时,不会发生诸如上述的现象,可以认为其原因是:尽管含水油墨中包含多于 50ppm 的钠、钾、镁、钙这样的金属的盐,但金属盐会因为构成油墨的大量的水而溶解,所以本来就不会存在金属盐的结晶。此外,可以认为:对于水溶性有机溶剂含量小于 60 质量%的非水油墨,油墨中基本上不会混入水分,因而颜料分散时被细细粉碎的金属盐不会发生溶解、重结晶,金属盐会保持细细粉碎的状态,不会生长为数 μm 以上大小的结晶。因而,可以认为:即使是长期保存,也不会发生包含 60 质量%以上的水溶性有机溶剂的油墨中特有的上述现象。

[0051] 基于上述理由,使用本发明的包含 60 质量%以上的水溶性有机溶剂的非水喷墨油墨时,如果油墨中的钠、钾、镁、钙中任一种金属的盐中最多的金属盐的含量以金属离子浓度计为 3ppm 以上且 50ppm 以下,则即使在油墨长期保存后,按照上述理由,金属盐结晶的生长也能够得到抑制,在图像保存性和喷出稳定性方面能够取得效果,而且,作为这些金属盐的含量,优选为 3ppm 以上且 30ppm 以下。

[0052] 对于本发明的油墨而言,作为使油墨中的钠、钾、镁、钙中任一种金属的盐中最多的金属盐含量以金属离子浓度计为 50ppm 以下的方法,没有特殊限制,可以列举出例如以下方法等:在作为原材料的颜料方面,选择含有的作为杂质的上述金属盐的含量少的颜料;

还有,在制备油墨前,将颜料用纯水水洗来除去作为杂质的金属盐;在生产油墨后,将油墨保存 6 个月以上,或将油墨在 60℃ 保存 1 个月以上,使得油墨中的金属盐结晶生长至 1 μm 以上后,将该油墨用 1 μm 滤器过滤来除去金属盐。

[0053] 优选通过上述方法使得油墨中的金属盐的浓度更小,因为这样一来,即使油墨长期保存后,图像保存性和喷出稳定性仍会提高。如果要使油墨中的金属离子浓度小于 3ppm,则需要更多次地重复进行颜料清洗等操作,需要花费更多的生产成本,因而优选为 3ppm 以上。

[0054] 而且,作为油墨中的钠、钾、镁、钙这些金属盐的定量方法,可以将油墨在封闭式的微波湿式分解装置等中进行酸分解后,使用 ICP 发射光谱分析装置或 ICP 质量分析装置等,以金属离子浓度的形式进行定量。

[0055] 以下,对本发明的非水喷墨油墨的构成进行更具体的说明。

[0056] 本发明的喷墨油墨中含有包含 60 质量%以上的水溶性有机溶剂的非水有机溶剂,特别优选使用包含所述化合物 (A) 和所述化合物 (B) 的有机溶剂。

[0057] 作为本发明的化合物 (A),优选包含选自所述通式 (1)、(2) 所表示的亚砷或砷化合物组中的一种以上的化合物。

[0058] 所述通式 (1) 中, R^1 、 R^2 分别表示碳原子数 1~6 的取代基,例如:甲基、乙基、正丙基、异丙基这样的直链或支链烷基,羟基乙基、乙酰基、丙酮基这样的有杂原子取代的烷基,环己基、苯基等环状或芳香族取代基等,而且 R^1 和 R^2 可以相同也可以不同,此外 R^1 和 R^2 还可以彼此结合形成环。

[0059] 所述通式 (2) 中, R^3 、 R^4 分别表示碳原子数 1~6 的取代基,例如:甲基、乙基、正丙基、异丙基这样的直链或支链烷基,羟基乙基、乙酰基、丙酮基这样的有杂原子取代的烷基,环己基、苯基等环状或芳香族取代基等,而且 R^3 和 R^4 可以相同也可以不同,此外 R^3 和 R^4 还可以彼此结合形成环。

[0060] 作为这样的通式 (1)、(2) 所表示的化合物,可以列举出例如:二甲基亚砷、二乙基亚砷、甲基乙基亚砷、二苯基亚砷、四亚乙基亚砷、二甲基砷、甲基乙基砷、甲基-异丙基砷、甲基-羟基乙基砷、环丁砷等。

[0061] 喷墨油墨中的化合物 (A) 的含量优选包含 1.5 质量%以上且 30 质量%以下,更优选 3 质量%以上且 15 质量%以下。如果化合物 (A) 的含量在 1.5 质量%以上,则能够获得对聚氯乙烯的充分的耐擦伤性;而如果含量在 30 质量%以下,则能够抑制长期使用引起的喷墨头异常的发生。

[0062] 作为化合物 (B),优选包含选自所述通式 (3) 所表示的化合物组中的一种以上的化合物。

[0063] 在所述通式 (3) 中, R^5 、 R^6 分别表示甲基或乙基, OX^1 表示氧亚烯基或氧亚丙基。

[0064] 作为本发明的通式 (3) 所表示的具体化合物,可以列举出例如:一缩二乙二醇二甲基醚、一缩二乙二醇二乙基醚、一缩二丙二醇二甲基醚、一缩二丙二醇二乙基醚等。

[0065] 这其中,作为化合物 (B) 的成分,优选选自一缩二乙二醇二乙基醚、一缩二丙二醇二甲基醚、一缩二丙二醇二乙基醚中的至少 1 种,这样能够进一步提高将油墨印刷到聚氯乙烯上时的速干性。

[0066] 喷墨油墨中的化合物 (B) 的含量优选为 50 质量%以上且 90 质量%以下,通过这

样的溶剂构成,不但聚氯乙烯印刷时的速干性、喷射稳定性变得良好,还能够进一步减少油墨的臭味。

[0067] 在不损害本发明的目的效果的范围内,本发明的喷墨油墨中除了本发明的化合物(A)、化合物(B)以外,还可以包含传统上公知的有机溶剂。作为这样的溶剂,可以列举出例如:N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基咪唑啉酮这样的含氮杂环化合物, γ -丁内酯这样的内酯化合物,乙二醇二乙酸酯、丙二醇二乙酸酯等二醇二乙酸酯类,一缩二乙二醇单乙基醚、二缩三乙二醇单甲基醚、一缩二丙二醇单甲基醚、二缩三丙二醇单甲基醚等亚烷基二醇单烷基醚类,乙二醇单丁基醚乙酸酯等亚烷基二醇单烷基醚乙酸酯类。

[0068] 下面,对本发明的颜料进行说明。

[0069] 在本发明中,通过使用颜料作为着色材料,能够提高记录在聚氯乙烯等塑料制造的记录介质上的记录物的耐候性。

[0070] 对于能够在本发明中使用的颜料没有特殊限制,可以使用传统上公知的颜料,优选可以使用例如:不溶性颜料、色淀类颜料等有机颜料,以及碳黑等无机颜料。

[0071] 对于不溶性颜料没有特殊限制,优选例如:偶氮颜料(azo)、甲亚胺(azomethine)、次甲基类颜料(methine)、二苯基甲烷、三苯基甲烷、喹吖酮、蒽醌、花、靛蓝、喹酞酮(quinophthalone)、异吲哚啉酮(イソインドリノン, isoindorinon)、异吲哚啉(イソインドリン, Isoindoline)、吖嗪(アジン, azine)、噁嗪(オキサジン, oxazine)、噻嗪(チアジン, thiazine)、二噁嗪(ジオキサジン, dioxazine)、噻唑(チアゾール, thiazole)、酞菁(フタロシアニン, Phthalocyanine)、二酮基吡咯并吡咯(ジケトピロロピロール, Diketopyrrolopyrrole)等。

[0072] 作为可优选使用的具体颜料,可以列举出以下颜料。

[0073] 品红(magenta)或红色(red)用颜料,可以列举出例如:C. I. Pigment Red 2、C. I. Pigment Red 3、C. I. Pigment Red 5、C. I. Pigment Red 6、C. I. Pigment Red 7、C. I. Pigment Red 12、C. I. Pigment Red 15、C. I. Pigment Red 16、C. I. Pigment Red 48(Ca)、C. I. Pigment Red 48(Mn)、C. I. Pigment Red 48:1、C. I. Pigment Red 53:1、C. I. Pigment Red 57(Ca)、C. I. Pigment Red 57:1、C. I. Pigment Red 112、C. I. Pigment Red 122、C. I. Pigment Red 123、C. I. Pigment Red 139、C. I. Pigment Red 144、C. I. Pigment Red 149、C. I. Pigment Red 166、C. I. Pigment Red 168、C. I. Pigment Red 177、C. I. Pigment Red 178、C. I. Pigment Red 184、C. I. Pigment Red 202、C. I. Pigment Red 209、C. I. Pigment Red 222、C. I. Pigment Red 254、C. I. Pigment Violet 19等。

[0074] 橙色(orange)或黄色(yellow)用颜料,可以列举出例如:C. I. Pigment Orange 31、C. I. Pigment Orange 43、C. I. Pigment Yellow 1、C. I. Pigment Yellow 2、C. I. Pigment Yellow 3、C. I. Pigment Yellow 12、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 14、C. I. Pigment Yellow 15、C. I. Pigment Yellow 15:3、C. I. Pigment Yellow 16、C. I. Pigment Yellow 17、C. I. Pigment Yellow 73、C. I. Pigment Yellow 74、C. I. Pigment Yellow 75、C. I. Pigment Yellow 83、C. I. Pigment Yellow 93、C. I. Pigment Yellow 95、C. I. Pigment Yellow 97、C. I. Pigment Yellow 98、C. I. Pigment Yellow 109、C. I. Pigment Yellow 110、C. I. Pigment Yellow 114、C. I. Pigment Yellow 120、C. I. Pigment Yellow 128、C. I. Pigment Yellow 129、C. I. Pigment Yellow 130、C. I. Pigment Yellow 138、

C. I. Pigment Yellow 147、C. I. Pigment Yellow 150、C. I. Pigment Yellow 151、C. I. Pigment Yellow 154、C. I. Pigment Yellow 155、C. I. Pigment Yellow 180、C. I. Pigment Yellow 185、C. I. Pigment Yellow 213、C. I. Pigment Yellow 214 等。

[0075] 作为绿色 (Green) 或青色 (Cyano) 用颜料, 可以列举出例如 :C. I. Pigment Blue 1、C. I. Pigment Blue 2、C. I. Pigment Blue 3、C. I. Pigment Blue 15、C. I. Pigment Blue 15:2、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 15:4、C. I. Pigment Blue 16、C. I. Pigment Blue 22、C. I. Pigment Blue 60、C. I. Pigment Green 7 等。

[0076] 除以上之外, 在需要红色、绿色、蓝色、中间色时, 优选单独或者组合使用以下颜料, 可以使用例如 :

[0077] C. I. Pigment Red 209、224、177、194 ;

[0078] C. I. Pigment Orange 43 ;

[0079] C. I. Vat Violet 3 ;

[0080] C. I. Pigment Violet 19、23、37 ;

[0081] C. I. Pigment Green 36、7 ;

[0082] C. I. Pigment Blue 15:6 等。

[0083] 此外, 作为黑色用颜料, 可以列举出例如 :C. I. Pigment Black 1、C. I. Pigment Black 6、C. I. Pigment Black 7 等。

[0084] 本发明的油墨中, 这些颜料的含量优选为 2 ~ 10 质量%。此外, 为了降低图像粒状感, 有时会使用淡色油墨, 此时, 颜料的含量优选为浓色油墨中的 1/5 ~ 1/2。

[0085] 本发明的颜料优选与分散剂、以及根据所期望的其它各种目的而添加的必要添加剂一起, 用分散机进行分散后使用。作为分散机, 可以使用传统上公知的分散装置, 例如 : 球磨、砂磨、磨碎机、辊式捏合机、搅拌器、亨舍尔混合器、胶体磨、超声波匀化器、珍珠磨 (パールミル)、湿式气流粉碎机、涂料混合器等。

[0086] 本发明的油墨中使用的颜料分散体的平均粒径优选为 10nm 以上且 200nm 以下, 更优选为 50nm 以上且 150nm 以下。通过使平均粒径为 10nm 以上, 颜料粒子之间不易发生聚集, 而通过使平均粒径为 200nm 以下, 能够容易地抑制长时间保存时颜料发生沉淀的现象, 因此, 通过使平均粒径在所述范围, 容易获得保存稳定性良好的油墨。

[0087] 在颜料分散体的粒径测定中, 可以使用利用光散射法、电泳法、激光多普勒法等等的市售粒径测定机器来求出颜料分散体的粒径。此外, 可以利用透射型电子显微镜对至少 100 个粒子进行粒子图像拍摄, 然后使用 Image-Pro (Media Cybernetics 制) 等图像解析软件对该图像进行统计学处理, 由此求出颜料分散体的粒径。

[0088] 作为颜料分散剂, 可以使用表面活性剂、高分子分散剂等, 但优选高分子分散剂。作为高分子分散剂, 可以列举出 : (甲基) 丙烯酸类树脂、苯乙烯 - (甲基) 丙烯酸类树脂、含羟基的羧酸酯、长链聚氨基酰胺与高分子量酸酯的盐、高分子量聚羧酸的盐、长链聚氨基酰胺与极性酸酯的盐、高分子量不饱和酸酯、改性聚氨酯、改性聚丙烯酸酯、聚醚酯型阴离子类活性剂、萘磺酸甲醛缩合物盐、芳香族磺酸甲醛缩合物盐、聚氧化乙烯烷基磷酸酯、聚氧化乙烯壬基苯基醚、硬脂基胺乙酸盐、颜料衍生物等。

[0089] 具体地, 可以列举出 : JONCRYL (Johnson 聚合物公司制造)、Anti-Terra-U (BYK Chemie 公司制造)、Disperbyk (BYK Chemie 公司制造)、Efka (Efka CHEMICALS 公司制造)、

FLOWLEN(共荣社化学公司制造)、DISPARLON(楠本化成公司制造)、AJISPER(Ajinomoto Finetechno 公司制造)、DEMOL(花王公司制造)、HOMOGENOL、EMALGEN(以上、花王公司制造)、SOLSPERSE(Avecia 公司制造)、NIKKOR(日光 Chemical 公司制造)等。

[0090] 本发明的喷墨油墨中的分散剂含量相对于颜料优选为 10 ~ 200 质量%。通过使之成为 10 质量%以上,可以提高颜料分散的稳定性;而通过使之成为 200 质量%以下,容易使喷墨头的油墨喷出性能稳定。

[0091] 本发明的喷墨油墨中,为了提高在聚氯乙烯等塑料制的记录介质上进行记录时的固定性,可以添加粘结树脂(以下也简称为树脂)。

[0092] 作为本发明的粘结树脂,从固定性的角度来看,优选使用氯乙烯树脂、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚树脂等聚氯乙烯或其共聚物。

[0093] 具体地可以列举出:SOLBIN(日信化学工业公司制造)、Vinyblan(日信化学工业公司制造)、Saran latex(旭化成 Chemicals 公司制造)、Sumielite(住友化学公司制造)、SEKISUI PVC(积水化学公司制造)、UCAR(DOW Chemical 公司制造)等氯乙烯类树脂。

[0094] 作为粘结树脂,除了所述聚氯乙烯或其共聚物以外,还可以组合使用丙烯酸类树脂、聚酯类树脂、聚氨酯类树脂等。

[0095] 作为具体的这种树脂,可以列举出:JONCRYL(Johnson 聚合物公司制造)、S-RECP(积水化学公司制造)等丙烯酸类树脂,Elitel(UNITIKA 公司制造)、Vylon(东洋纺公司制造)等聚酯类树脂,Vylon UR(东洋纺公司制造)、NT-Hramic(大日精化公司制造)、ChrisBon(大日本油墨化学工业公司制造)、Nipporn(日本聚氨酯公司制造)等聚氨酯树脂等。

[0096] 印刷后,粘结树脂起到在记录介质上粘接颜料等着色材料的粘合剂的作用,粘结树脂的分子量越大,则粘接性、耐久性越好。

[0097] 此外,分子量越小,则油墨的粘度越低,而粘度越低在印刷时喷射油墨所需要的能量就越低,不会给喷墨头造成负荷,容易稳定地喷射。此外,作为粘结树脂的数均分子量,如果为 10000 以上,则能够充分发挥印刷后的固定性;而如果为 30000 以下,则不会给油墨的喷射造成负荷,故而优选。

[0098] 特别优选的粘结树脂是数均分子量为 10000 ~ 30000 的范围、且其组成是:选自氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐共聚物、氯乙烯-乙酸乙烯酯-乙烯醇共聚物以及氯乙烯-乙酸乙烯酯-丙烯酸羟基烷基酯共聚物中的至少 1 种的树脂,也可以混合使用氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和氯乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐共聚物,还可以将这些氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐共聚物等与丙烯酸类树脂、聚酯类树脂、聚氨酯类树脂等混合使用。

[0099] 通过在本发明的油墨中添加这些粘结树脂,可以平衡性良好地提高喷射稳定性、耐擦伤性以及耐醇性。

[0100] 醇擦拭耐性是指:当使用乙醇或乙醇-水混合溶剂擦拭图像表面时,对抗图像剥离等混乱的耐性,就室外广告等而言,这可以满足客户针对用醇擦拭图像表面的污染的需要。

[0101] 作为本发明的粘结树脂的合成方法,没有特殊限制,可以采用悬浮聚合法、乳化聚合法、溶液聚合法等,这其中优选溶液聚合法。

[0102] 溶液聚合法是可在进行具有乙烯基的单体的自由基聚合时采用的方法之一,该方法中,将单体和引发剂溶解在可溶解所生成的聚合物的溶剂中并通过加热来进行聚合。

[0103] 采用溶液聚合法合成的粘结树脂即使在较高分子量的情况下,仍然具有高溶解性,能够使油墨中包含更多的树脂,因而能够提高耐擦伤性。

[0104] 本发明的油墨中的粘结树脂的含量优选为 1 ~ 10 质量%。通过使含量为 1 质量%以上,可以提高在聚氯乙烯上进行记录时的图像耐候性;而通过使含量为 10 质量%以下,容易使喷墨头的油墨喷出性稳定。更优选的含量范围是 3 ~ 7 质量%的范围。

[0105] 在本发明的喷墨油墨中,除了上述说明的以外,视需要出于提高喷射稳定性、打印头、油墨盒适应性、保存稳定性、图像保存性或其它各种性能的目的,可以适宜地选择使用公知的各种添加剂,例如:粘度调整剂、电阻率调整剂、覆膜形成剂、紫外线吸收剂、氧化防止剂、退色防止剂、防霉剂、防锈剂、脱盐酸反应防止剂这样的氯乙烯稳定化剂等。

[0106] 就喷出本发明的喷墨油墨来形成图像时使用的喷墨头而言,其可以是 on demand 方式,也可以是 continuous 方式。此外,作为喷出方式,可以采用任何喷出方式,例如:电气-机械变换方式(例如 single cavity 型、doublecavity 型、vendor 型、piston 型、share model 型、Shared Wall 型等)、电气-热变换方式(例如热喷墨型、Bubblejet(注册商标)型等)等等。

[0107] 在使用本发明的喷墨油墨的喷墨记录方法中,例如,使用装填有喷墨油墨的打印机等,基于数字信号从喷墨头喷出油墨,并使之附着在记录介质上,从而得到喷墨记录图像。优选提高记录介质的表面温度来形成图像的方法,因为能够使附着在记录介质上的油墨尽快、切实地干燥。

[0108] 表面温度可以根据记录介质的耐久性、所用油墨的干燥性来进行调节,优选为 40 ~ 100℃。特别是,当使用聚氯乙烯作为记录介质时,通过提高表面温度,能够提高油墨对记录介质表面的浸润性,因而更优选提高表面温度来进行记录。

[0109] 因聚氯乙烯制造的记录介质的种类不同,有时会存在浸润性、油墨干燥性方面的差异,因而可以根据各介质的特性来调节表面温度。

[0110] 在提高记录介质的表面温度来进行记录时,优选在喷墨记录装置上搭载加热器,通过在记录介质输送前、或输送时进行加热,能够仅通过喷墨记录装置来调节记录介质的表面温度。

[0111] 在本发明的喷墨记录方法中,作为喷出本发明的非水喷墨油墨来形成图像中使用的记录介质,其为聚氯乙烯或选自以不含增塑剂的树脂基体材料、和非吸收性的无机基体材料为构成要素的记录介质中的至少 1 种。

[0112] 在用于本发明的喷墨记录方法的记录介质中,作为聚氯乙烯的具体例子,可以列举出:SOL-371G、SOL-373M、SOL-4701(以上为 Vigteqnos 株式会社制造)、光泽氯乙烯(株式会社 SYSTEM Graphi 制造)、KSM-VS、KSM-VST、KSM-VT(以上为株式会社 KIMOTO 制造)、J-CAL-HGX、J-CAL-YHG、J-CAL-WWWG(以上为株式会社 Kyosho 大阪制造)、BUSMARK V400 F vinyl、LITEcal V-600F vinyl(以上为 Flexcon 公司制造)、FR2(Hanwha 公司制造)、LLBAU13713、LLSP20133(以上为樱井株式会社制造)、P-370B、P-400M(以上为 Kanbo Pras 株式会社制造)、S02P、S12P、S13P、S14P、S22P、S24P、S34P、S27P(以上为 Grafityp 公司制造)、P-223RW、P-224RW、P-249ZW、P-284ZC(以上为 Lintec 株式会社制造)、LKG-19、

LPA-70、LPE-248、LPM-45、LTG-11、LTG-21(以上为株式会社新星制造)、MPI3023(株式会社 TOYO CORPORATION 制造)、Napoleon Gross 光泽氯乙烯(株式会社二树 Electronics 制造)、JV-610、Y-114(以上为 IKC 株式会社制造)、NIJ-CAPVC、NIJ-SPVCGT(以上为 Nitie 株式会社制造)、3101/H12/P4、3104/H12/P4、3104/H12/P4S、9800/H12/P4、3100/H12/R2、3101/H12/R2、3104/H12/R2、1445/H14/P3、1438/One Way Vision(以上为 Inetrcoat 公司制造)、JT5129PM、JT5728P、JT5822P、JT5829P、JT5829R、JT5829PM、JT5829RM、JT5929PM(以上为 Mactac 公司制造)、MPI1005、MPI1900、MPI2000、MPI2001、MPI2002、MPI3000、MPI3021、MPI3500、MPI3501(以上为 Avery 公司制造)、AM-101G、AM-501G(以上为银一株式会社制造)、FR2(Hanwha Japan 株式会社制造)、AY-15P、AY-60P、AY-80P、DBSP137GGH、DBSP137GGL(以上为株式会社 INSIGHT 制造)、SJT-V200F、SJT-V400F-1(以上为平冈织染株式会社制造)、SPS-98、SPSM-98、SPSH-98、SVGL-137、SVGS-137、MD3-200、MD3-301M、MD5-100、MD5-101M、MD5-105(以上为 Metamark 公司制造)、640M、641G、641M、3105M、3105SG、3162G、3164G、3164M、3164XG、3164XM、3165G、3165SG、3165M、3169M、3451SG、3551G、3551M、3631、3641M、3651G、3651M、3651SG、3951G、3641M(以上为 Orafol 公司制造)、SVTL-HQ130(株式会社 LamiCORPORATION 制)、SP300GWF、SPCLEARAD vinyl(以上为 Catalina 公司制造)、RM-SJR(菱洋商事株式会社制造)、Hi Lucky、New Lucky PVC(以上为 LG 公司制造)、SIY-110、SIY-310、SIY-320(以上为积水化学工业株式会社制造)、PRINT MI Frontlit、PRINT XL Light weight banner(以上为 Endutex 公司制造)、RIJET 100、RIJET 145、RIJET165(以上为 Ritrama 公司制造)、NM-SG、NM-SM(日荣化工株式会社制造)、LT03GS(株式会社 lukio 制造)、Easy Print 80、Performance Print 80(以上为 Jetgraph 株式会社制造)、DSE 550、DSB 550、DSE 800G、DSE 802/137、V250WG、V300WG、V350WG(以上为 Hexis 公司制造)、Digital White 6005PE、6010PE(以上为 Multifix 公司制造)等。

[0113] 此外,作为以不含增塑剂的树脂基体材料或非吸收性无机基体材料为构成要素的记录介质,可以以下述的各种基体材料为构成要素,单独使用一种基体材料,或组合使用多种基体材料。作为本发明中使用的、不含增塑剂的树脂基体材料,可以列举出例如:ABS 树脂、聚碳酸酯(PC)树脂、聚缩醛(POM)树脂、聚酰胺(PA)树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂、聚酰亚胺(PI)树脂、丙烯酸类树脂、聚乙烯(PE)树脂、聚丙烯(PP)树脂、不含增塑剂的硬质聚氯乙烯(PVC)树脂等。

[0114] 这些树脂的特征在于,其中不包含增塑剂,而对其它的厚度、形状、颜色、软化温度、硬度等各种特性没有特殊限制。

[0115] 作为本发明中使用的记录介质,优选为 ABS 树脂、PET 树脂、PC 树脂、POM 树脂、PA 树脂、PI 树脂、不含增塑剂的硬质 PVC 树脂、丙烯酸类树脂、PE 树脂、PP 树脂。更优选为 ABS 树脂、PET 树脂、PC 树脂、PA 树脂、不含增塑剂的硬质 PVC 树脂、丙烯酸类树脂。

[0116] 此外,作为本发明中使用的非吸收性无机基体材料,可以列举出例如:玻璃板、铁、铝等金属板、陶瓷板等。这些无机基体材料的特征在于表面不具有油墨吸收性层,但对于这些非吸收性无机基体材料其他的厚度、形状、颜色、软化温度、硬度等各种特性没有特殊限制。

[0117] 实施例

[0118] 以下,列举出实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明不受这些实施例的限定。而且,实施例中采用了“份”或者“%”的表述,如无特殊提及,其是指“质量份”或者“质量%”。

[0119] 实施例 1

[0120] 《油墨的制备》

[0121] (油墨 1 的制备)

[0122] < 颜料分散体 1 的制备 >

[0123] 对 10 份 C. I. Pigment Blue 15:3 (以下简记作颜料 P1)、5 份作为颜料分散剂的 AJISPERPB822 (Ajinomoto Finetechno 公司制造)、5 份作为化合物 (A) 的环丁砜 (S-1)、80 份作为化合物 (B) 的一缩二乙二醇二乙基醚进行混合,使用以体积比例计充填了 60% 的直径 0.5mm 的氧化锆珠的卧式珠磨 (Ashizawa 公司制造 system-zeta MINI) 进行分散,然后除去氧化锆珠,得到颜料分散体 1。而且,使用 ICP 发射光谱分析装置测定了此时使用的颜料 P1 中包含的钠、钾、镁、钙的金属离子浓度,其值示于表 1。

[0124] < 树脂溶液 1 的制备 >

[0125] 对 5 份作为化合物 (A) 的环丁砜、85 份作为化合物 (B) 的一缩二乙二醇二乙基醚、10 份作为粘结树脂的采用溶液聚合法合成的氯乙烯-乙酸乙烯酯类共聚物 (商品名 VMCC、数均分子量 19000、DOW Chemicals 公司制造) 进行混合,并进行溶解,制备了树脂溶液 1。

[0126] < 油墨的制备 >

[0127] 对 50 份的上述树脂溶液 1 进行搅拌,同时混合 50 份的颜料分散体 1,然后,使用 0.8 μ m 的滤器进行过滤,得到了油墨 1。对于该油墨中的钠、钾、镁、钙,使用 ICP 发射光谱分析装置测定了金属离子浓度,结果如表 2 所示,钠离子存在最多,其浓度为 68ppm。

[0128] (油墨 2 的制备)

[0129] 在 30 份的颜料 P1 中加入 70 份纯水,经过 2 小时搅拌并清洗后,对其进行过滤并干燥,得到了颜料 P1W。

[0130] 像上述油墨 1 的制备那样,制备了油墨 2,不同的是:使用颜料 P1W 代替颜料 P1。使用 ICP 发射光谱分析装置对该油墨 2 中的各金属盐含量进行了测定,结果如表 2 所示,钠离子最多,其浓度为 33ppm。

[0131] (油墨 3 ~ 13 的制备)

[0132] 像上述油墨 2 的制备那样,制备了油墨 3 ~ 13,不同的是:将粘结树脂的种类、化合物 (A) 的种类以及添加量、化合物 (B) 的种类以及添加量、其它溶剂的种类以及添加量变更为如表 2 所示,此外,对于所使用的颜料 P1W,适宜变化清洗处理时的清洗中所使用的纯水的量和搅拌时间,从而改变油墨中的金属盐浓度。对各油墨中的金属离子浓度进行了测定,结果是钠离子最多,其浓度值 (ppm) 如表 2 所示。

[0133] (油墨 14 ~ 16 的制备)

[0134] 像上述油墨 1 的制备那样,制备了油墨 14 ~ 16,不同的是:将粘结树脂种类、化合物 (A) 的种类以及添加量、化合物 (B) 的种类以及添加量、其它溶剂的种类以及添加量变更为如表 2 所示。对于油墨中的钠、钾、镁或钙,测定了金属离子浓度,结果钠离子最多,其浓度值 (ppm) 如表 2 所示。

[0135] (油墨 17 ~ 22 的制备)

[0136] 像上述油墨 1 的制备那样,制备了油墨 17 ~ 22,不同的是,按表 2 所述的组合,分别使用下述颜料代替颜料 P1 :C. I. Pigment Yellow 150 (颜料 P2)、对颜料 P2 实施像颜料 P1W 那样的清洗处理而得到的颜料 P2W、C. I. Pigment Red 122 (颜料 P3)、对颜料 P3 实施像颜料 P1W 那样的清洗处理而得到的颜料 P3W、与颜料 P3 生产批次不同的 C. I. Pigment Red 122 即颜料 P4、对颜料 P4 实施像颜料 P1W 那样的清洗处理而得到的颜料 P4W ;而且,将化合物 (A) 的种类以及添加量、化合物 (B) 的种类以及添加量、其它溶剂的种类以及添加量变更为如表 2 所示。

[0137] 对于上述制备的各油墨中的钠、钾、镁、钙,测定了金属离子浓度,含量最多的金属离子的种类及其含量值 (ppm) 如表 2 所示。而且,对于此时使用的颜料 P2 ~ P4 中的钠、钾、镁、钙含量,测定得到的金属离子浓度的值如表 1 所示。

[0138] (油墨 23 的制备)

[0139] 像上述油墨 1 的制备那样,制备了油墨 23,不同的是 :使用与 P1 生产批次不同的 C. I. Pigment Blue 15:4 即颜料 P5 来代替颜料 P1。对颜料 P5 中所包含的金属离子浓度进行了测定,其值如表 1 所示。此外,对油墨 23 中的金属离子浓度进行了测定,其中钠离子最多,其浓度值如表 2 所示。

[0140] [表 1]

[0141]

颜料编号	颜料种类	颜料中的金属离子浓度(ppm)				备注
		Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
P 1	P B 15 : 4	1362	677	142	285	青色颜料
P 2	P Y 150	1021	1774	186	261	黄色颜料
P 3	P R 122	484	550	1183	677	品红颜料
P 4	P R 122	366	602	768	1321	品红颜料
P 5	P B 15 : 4	342	217	124	118	与 P1 批次不同

[0142] 而且,表 1 中以简称表示的各颜料的具体情况如下。

[0143] PB15:4C. I. Pigment Blue 15:4

[0144] PY150C. I. Pigment Yellow 150

[0145] PR122C. I. Pigment Red 122

[0146]

[表 2]

油墨 编号	颜料		粘结树脂	化合物(A)		化合物(B)		其它溶剂				金属离子浓度		备注
	种类	清洗处理		种类	含量	种类	含量	溶剂 1		溶剂 2		种类	含量 (ppm)	
								种类	含量	种类	含量			
1	P1	无	PVC	S-1	5	DEGDEE	82.5	—	—	—	—	Na ⁺	68	比较例
2	P1W	有	PVC	S-1	5	DEGDEE	82.5	—	—	—	—	Na ⁺	33	本发明
3	P1W	有	PVC	S-1	2	DEGDEE	73.5	EGDAC	10	—	—	Na ⁺	5	本发明
4	P1W	有	PVC	S-1	13	—	—	EGDEE	25	EGDEE	57.5	Na ⁺	27	本发明
5	P1W	有	PVC	S-1	5	DEGDEE	74.5	—	—	—	—	Na ⁺	14	本发明
6	P1W	有	PVC	S-1	18	DEGDEE	59.5	—	—	—	—	Na ⁺	46	本发明
7	P1W	有	PVC	S-1	33	DEGDEE	54.5	—	—	—	—	Na ⁺	6	本发明
8	P1W	有	PVC	S-2	5	DEGDEE	82.5	—	—	—	—	Na ⁺	16	本发明
9	P1W	有	PVC	S-3	10	DEGDEE	77.5	—	—	—	—	Na ⁺	26	本发明
10	P1W	有	PVC	—	—	DEGDEE	82.5	DMF	5	—	—	Na ⁺	25	本发明
11	P1W	有	PVC	—	—	DEGDEE	82.5	NMP	5	—	—	Na ⁺	15	本发明
12	P1W	有	ACRYL	S-1	10	DEGDEE	57.5	EGDAC	20	—	—	Na ⁺	25	本发明
13	P1W	有	PVC	S-1	10	DEGDEE	77.5	—	—	—	—	Na ⁺	53	比较例
14	P1	无	PVC	S-1	10	—	—	EGDEE	77.5	—	—	Na ⁺	68	比较例
15	P1	无	PVC	S-2	5	DEGDEE	47.5	EGDEE	35	—	—	Na ⁺	67	比较例
16	P1	无	PVC	—	—	—	—	NMP	10	EGDEE	77.5	Na ⁺	67	比较例
17	P2	无	PVC	S-1	6	DEGDEE	71.5	EGDAC	10	—	—	K ⁺	89	比较例
18	P2W	有	PVC	S-1	6	DEGDEE	71.5	EGDAC	10	—	—	K ⁺	17	本发明
19	P3	无	PVC	S-2	5	DEGDEE	82.5	—	—	—	—	Mg ²⁺	59	比较例
20	P3W	有	PVC	S-2	5	DEGDEE	82.5	—	—	—	—	Mg ²⁺	14	本发明
21	P4	无	PVC	S-1	5	DEGDEE	82.5	—	—	—	—	Ca ²⁺	66	比较例
22	P4W	有	PVC	S-1	5	DEGDEE	82.5	—	—	—	—	Ca ²⁺	14	本发明
23	P5	无	PVC	S-1	5	DEGDEE	82.5	—	—	—	—	Na ⁺	17	本发明

[0147] 而且,表 2 中以简称表示的各添加剂的具体情况如下。如无特殊提及,表 2 所述的含量的数值为质量%。

[0148] (粘结树脂)

[0149] PVC:溶液聚合氯乙烯-乙酸乙烯酯类共聚物(商品名 VMCA、DOWChemicals 公司制造)

[0150] ACRYL:甲基丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(商品名 DEGLANP24、Degussa 公司制造)

[0151] (化合物(A))

- [0152] S-1 :环丁砜（水溶性）
- [0153] S-2 :二甲基亚砜（水溶性）
- [0154] S-3 :二甲基砜（水溶性）
- [0155] （化合物（B））
- [0156] DEGDEE :一缩二乙二醇二乙基醚（水溶性）
- [0157] DEGDME :一缩二乙二醇二甲基醚（水溶性）
- [0158] （其它溶剂）
- [0159] EGDAc :乙二醇二乙酸酯（非水溶性）
- [0160] EGDEE :乙二醇二乙基醚（水溶性）
- [0161] EGBEAc :乙二醇单丁基醚乙酸酯（非水溶性）
- [0162] NMP :N- 甲基吡咯烷酮（水溶性）
- [0163] DMI :1,3- 二甲基咪唑啉酮（水溶性）
- [0164] 《油墨的评价》
- [0165] 对于上述制备的各油墨,采用下述方法进行了各种评价。
- [0166] （耐臭味性的评价）
- [0167] 在各个 250ml 的聚乙烯瓶中装入约一半的油墨 1 ~ 23,由受测试者 30 人进行嗅觉评价,分成 5 个等级进行评分,其中,判定为基本无臭时得 5 分、判定为非常令人不快的臭味时得 1 分,按下述基准评价耐臭味性。
- [0168] ◎ :受测试者 30 人的平均分为 4.0 分以上
- [0169] ○ :受测试者 30 人的平均分为 3.0 分以上且小于 4.0 分
- [0170] △ :受测试者 30 人的平均分为 2.0 分以上且小于 3.0 分
- [0171] × :受测试者 30 人的平均分为小于 2.0 分
- [0172] （喷射性评价）
- [0173] 使用喷嘴口径 28 μ m、驱动频率 12kHz、喷嘴数 256、最小液滴量 14pL、喷嘴密度 180dpi（而且, dpi 表示每 2.54cm 的点数）的压力（piezo）型喷墨头以及日本特开 2002-363469 号公报的图 2 所述的频闪（strobo）发光方式油墨飞行观察装置,将喷出周期和发光周期调整为同步,使用 CCD 照相机对刚刚生产后的各油墨的飞行状态进行监测,按下述基准评价了 23℃、55% RH 的环境中的射出性。此外,将油墨于 23℃ 保存 6 个月后,进行同样的评价。
- [0174] ◎ :进行连续射出直至油墨消耗 5L 以上,油墨液滴仍能够正常射出
- [0175] ○ :进行连续射出直至油墨消耗 3L 以上,油墨液滴仍能正常射出 ;但至消耗 5L 时,射出速度出现不均
- [0176] △ :进行连续射出直至油墨消耗 2L 以上,油墨液滴仍能正常射出 ;但至消耗 3L 时,射出速度出现不均
- [0177] × :至油墨消耗 2L 以上时,射出速度即出现不均、出现缺陷
- [0178] （喷墨头长期耐久性的评价）
- [0179] 准备 23 个所述喷墨头,分别在喷墨头中充填油墨 1 ~ 23,并以该状态室温保存。对于该喷墨头,在 4 个月的时间里,每周一次将其组装到记录装置来像所述那样形成图像。然后,对经过 4 个月后形成的图像进行评价,来判定喷墨头的长期耐久性。△ 以上的性能为

可接受的水平。

[0180] ◎ :经过 4 个月后的图像与初期图像相同,未发生喷墨头的劣化

[0181] ○ :经过 4 个月后的图像中有一部分出现了浓度不均,但基本上与初期图像相同,基本上未发生喷墨头的劣化

[0182] △ :经过 4 个月后的图像中出现了微量白条纹,可以观察到喷墨头的部分劣化

[0183] × :经过 4 个月后的图像中出现了许多白条纹,喷墨头明显劣化

[0184] 《形成图像的评价》

[0185] (形成图像)

[0186] 在 on demand 型喷墨打印机中装填各油墨,所述喷墨打印机搭载了喷嘴口径 $28\mu\text{m}$ 、驱动频率 12kHz、喷嘴数 256、最小液滴量 14pl、喷嘴密度 180dpi 的压力型喷墨头以及最大记录密度 $720\times 720\text{dpi}$ 的加热器。然后,喷出刚刚生产出的各油墨 1~23,在作为聚氯乙烯制记录介质的 JT5929PM(Mactac 公司制造)上记录 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 的全页面图像。而且,印刷中,从背面对记录介质进行加热,对加热器温度进行设定使得图像记录时记录介质的表面温度为 40°C 。记录介质的表面温度使用非接触温度计(IT-530N 型(株)堀场制作所公司制造)进行测定。此外,将油墨在室温下保存 6 个月后,进行同样的记录。

[0187] (图像的评价)

[0188] 对于按照上述方法使用刚刚生产出的油墨和室温保存 6 个月后的各油墨制成的各图像,采用下述的方法进行了评价。均以△以上的性能为可接受水平。

[0189] <耐擦伤性评价>

[0190] 用干燥的棉花擦拭记录在聚氯乙烯上的图像表面,按下述基准对耐擦伤性进行了评价。

[0191] ◎ :即使擦拭 51 次以上,图像也基本上没有变化

[0192] ○ :擦拭 50 次仅形成轻微伤痕,图像浓度基本未受影响

[0193] △ :擦拭 25~49 次图像浓度即有所降低

[0194] × :擦拭小于 25 次图像浓度即有所降低

[0195] <耐水性的评价>

[0196] 对于记录在聚氯乙烯上的图像,用含水的棉花进行擦拭,按下述基准对耐水性进行了评价。

[0197] ◎ :即使擦拭 31 次以上,图像也基本上没有变化

[0198] ○ :擦拭 30 次仅形成轻微伤痕,图像浓度基本未受影响

[0199] △ :擦拭 15~30 次图像浓度即有所降低

[0200] × :擦拭小于 15 次,图像浓度即有所降低

[0201] 通过以上获得的结果,如表 3 所示。

[0202] [表 3]

[0203]

油墨 编号	耐臭 味性	喷墨头 长期耐久性	喷出性		耐擦伤性		耐水性		备注
			刚制备	保存后	刚制备	保存后	刚制备	保存后	
1	◎	◎	◎	×	◎	×	◎	×	比较例
2	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	本发明
3	○	◎	◎	◎	○	○	○	△	本发明
4	△	○	○	○	◎	◎	◎	◎	本发明
5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本发明
6	◎	○	◎	△	◎	△	◎	△	本发明
7	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本发明
8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本发明
9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本发明
10	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	本发明
11	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本发明
12	○	◎	◎	◎	△	△	○	○	本发明
13	◎	◎	◎	×	◎	×	◎	×	比较例
14	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	比较例
15	×	◎	◎	○	◎	○	◎	○	比较例
16	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	比较例
17	○	△	◎	×	◎	×	◎	×	比较例
18	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本发明
19	◎	◎	◎	×	◎	×	◎	×	比较例
20	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本发明
21	◎	◎	◎	×	◎	×	◎	×	比较例
22	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本发明
23	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本发明

[0204] 由表 3 所示的结果可知：与比较例相比，具有本发明规定的组成的油墨在油墨的臭味性、喷墨头耐久性、长期保存后的射出稳定性、在作为记录介质的聚氯乙烯上记录图像时的图像耐擦伤性、耐水性全部这些特性方面，均表现良好。

[0205] 实施例 2

[0206] 将实施例 1 中制备的油墨 1、2、4、16 各 1L 在密封容器中保存，在将该密封容器于室温保存 6 个月后，将各油墨用 1 微米网眼滤器进行过滤，然后用光学显微镜对过滤后的网眼滤器的表面进行确认，结果对于油墨 2、4、16 未确认到出现金属盐引起的异物，但对于油墨 1 的过滤物，在滤器表面确认到了许多 10 μm 左右的结晶，分析结果可以确认这些结晶是氯化钠。

[0207] 实施例 3

[0208] 像实施例 1 所述的油墨 1～11、13～23 的制备那样，制备了各油墨，不同的是：分别使用了氯乙烯-乙酸乙烯酯-马来酸酐共聚物、氯乙烯-乙酸乙烯酯-乙烯醇共聚物、氯乙烯-乙酸乙烯酯-丙烯酸羟基烷基酯共聚物来代替溶液聚合的氯乙烯-乙酸乙烯酯类共聚物（PVC、商品名 VMCA、DOW Chemicals 公司制造）。采用实施例 1 所述的相同方法进行了各种评价，结果对于任何一种粘结树脂，均获得了与表 2 的记载相同的结果。

[0209] 实施例 4

[0210] 以表 4 所述的各记录介质来替代作为记录介质的聚氯乙烯，使用实施例 1 中制备的油墨 1、2、5、22 来形成图像，按实施例 1 所述的相同方法进行了耐擦伤性和耐水性评价，所得结果如表 4 所示。

[0211] 而且，表 4 中简写的各记录介质的具体情况如下。

[0212] PET：聚对苯二甲酸乙二醇酯片材

- [0213] PP:聚丙烯片材
 [0214] ABS:丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物片材
 [0215] PC:聚碳酸酯片材
 [0216] POM:聚甲醛树脂片材
 [0217] PA:聚丙烯酸酯
 [0218] PI:聚酰亚胺
 [0219] PVC:聚氯乙烯
 [0220] PE:聚乙烯
 [0221] [表 4]
 [0222]

油墨编号	记录介质种类	耐擦伤性		耐水性		备注
		刚制备	保存后	刚制备	保存后	
1	白色 PET	◎	×	◎	×	比较例
2	白色 PET	◎	○	◎	◎	本发明
5	白色 PET	◎	◎	◎	◎	本发明
22	白色 PET	◎	◎	◎	◎	本发明
1	白色 PP	○	×	○	×	比较例
2	白色 PP	○	△	○	○	本发明
5	白色 PP	○	○	○	○	本发明
22	白色 PP	○	○	○	○	本发明
1	淡褐色 ABS	◎	×	◎	×	比较例
2	淡褐色 ABS	◎	○	◎	◎	本发明
5	淡褐色 ABS	◎	◎	◎	◎	本发明
22	淡褐色 ABS	◎	◎	◎	◎	本发明
1	铝板	○	×	○	×	比较例
2	铝板	○	△	○	○	本发明
5	铝板	○	○	○	○	本发明
22	铝板	○	○	○	○	本发明
5	透明 PC	◎	◎	◎	◎	本发明
5	白色 POM	○	○	○	○	本发明
5	白色 PA	◎	◎	◎	◎	本发明
5	淡黄色 PI	◎	◎	◎	◎	本发明
5	透明硬质 PVC	◎	◎	◎	◎	本发明
5	透明 ACRYL	◎	◎	◎	◎	本发明
5	白色 PE	○	○	○	○	本发明
5	玻璃板	○	○	○	○	本发明
5	白色陶瓷板	◎	◎	◎	◎	本发明

[0223] 由表 4 所述的结果可知:使用本发明的油墨在聚氯乙烯、以不含增塑剂的树脂基体材料和非吸收性无机基体材料为构成要素的记录介质上形成图像时,能够获得良好的耐擦伤性和耐水性。