



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107868489 B

(45)授权公告日 2019.07.23

(21)申请号 201710786806.1

(22)申请日 2017.09.04

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107868489 A

(43)申请公布日 2018.04.03

(30)优先权数据
2016-189536 2016.09.28 JP

(73)专利权人 理想科学工业株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 清水麻奈美 渡边祥史

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

C09B 67/46(2006.01)

C09D 11/30(2014.01)

C09D 11/32(2014.01)

(56)对比文件

CN 105792921 A,2016.07.20,全文.

CN 104789046 A,2015.07.22,全文.

CN 104789047 A,2015.07.22,全文.

CN 104789048 A,2015.07.22,全文.

US 2004006158 A1,2004.01.08,全文.

JP 2005255911 A,2005.09.22,全文.

审查员 潘成玉

权利要求书1页 说明书26页

(54)发明名称

着色树脂颗粒分散体

(57)摘要

本发明涉及着色树脂颗粒分散体。[课题]提供刚印刷后对印刷物的定影性得到改善、而且印刷物的显色性得到改善的着色树脂颗粒分散体；和，包含其的喷墨墨。[解决手段]公开了如下着色树脂颗粒分散体：其包含着色树脂颗粒、碱性分散剂和非水系溶剂，着色树脂颗粒包含色料和(甲基)丙烯酸类树脂，(甲基)丙烯酸类树脂具备：具有羧基的单元A、具有磷酸基和/或磷酸酯基的单元B、和具有芳香环的单元C。

1. 一种着色树脂颗粒分散体,其包含着色树脂颗粒、碱性分散剂和非水系溶剂,所述着色树脂颗粒包含色料和(甲基)丙烯酸类树脂,所述(甲基)丙烯酸类树脂具备:
具有羧基的单元A、
具有磷酸基和/或磷酸酯基的单元B、和
具有芳香环的单元C。
2. 根据权利要求1所述的着色树脂颗粒分散体,其中,所述着色树脂颗粒还包含具有酸性基团的液体有机化合物。
3. 根据权利要求1所述的着色树脂颗粒分散体,其中,所述(甲基)丙烯酸类树脂的重均分子量为5000~100000、且酸值为30~300mgKOH/g。
4. 根据权利要求1所述的着色树脂颗粒分散体,其中,以构成所述(甲基)丙烯酸类树脂的全部单元为基准,
包含5~45质量%的所述具有羧基的单元A、
1~10质量%的所述具有磷酸基和/或磷酸酯基的单元B、
5~50质量%的所述具有芳香环的单元C。
5. 根据权利要求1所述的着色树脂颗粒分散体,其中,所述(甲基)丙烯酸类树脂还包含具有烷氧基甲硅烷基的单元D。
6. 根据权利要求5所述的着色树脂颗粒分散体,其中,以构成所述(甲基)丙烯酸类树脂的全部单元为基准,包含0.1~10质量%的具有烷氧基甲硅烷基的单元D。
7. 一种喷墨墨,其包含权利要求1~6中任一项所述的着色树脂颗粒分散体。

着色树脂颗粒分散体

技术领域

[0001] 本发明的一个实施方式涉及着色树脂颗粒分散体、包含着色树脂颗粒分散体的喷墨墨。

背景技术

[0002] 作为墨的色料,大致有染料和颜料。使用染料时,有显色良好的优点。另外,染料与颜料相比,有耐磨性、特别是耐擦拭性优异的优点。然而,存在染料本身的耐水性和耐加亮度低的问题。另一方面,颜料有图像浓度高、耐气候性优异的优点,但与染料相比,有耐磨性、特别是耐擦拭性低的问题。

[0003] 与此相对,有如下方法:通过用树脂包含色料而形成着色树脂颗粒的形态,从而提供发挥关于色料所具有的图像性的特征、且耐磨性、耐水性和耐加亮度也优异的墨。此处,作为树脂,期望具有对墨赋予耐磨性、耐水性和耐加亮性的特性。

[0004] 专利文献1和专利文献2中提出了如下内容:使用有机溶剂A和与有机溶剂A基本没有相容性的有机溶剂B,制成由包含有机溶剂B和树脂的分散相和包含有机溶剂A的连续相形成的分散液,然后通过减压或加热从分散液去除有机溶剂B,从而制造有机溶剂A中分散有高分子颗粒的高分子颗粒分散物。

[0005] 日本特开2007-197632号公报(专利文献1)和日本特开2005-255911号公报(专利文献2)的实施例中,使用了苯乙烯-马来酸共聚树脂。

[0006] 然而,使用这些高分子颗粒分散物来调整印刷用墨的情况下,关于向纸张等印刷的图像的耐磨性、耐水性和耐加亮度,上述文献中尚未进行研究。

[0007] 根据日本特开2014-019770号公报(专利文献3),提出了如下着色树脂颗粒:使包含非水系溶剂B、染料、树脂和酸性分散剂的分散相分散于包含非水系溶剂A和碱性分散剂的连续相,调整成油包油型乳液,从油包油型乳液去除非水系溶剂B,从而得到着色树脂颗粒。

[0008] 专利文献3中公开了提供如下着色树脂颗粒分散体:通过连续相中使用碱性分散剂,分散相中使用酸性分散剂,从而无论树脂的种类如何,均可以将油包油型乳液调整成优异的乳化稳定性,耐水性、耐加亮性和耐擦拭性优异。

[0009] 进而,日本特开2015-134852号公报(专利文献4)中,提出了如下着色树脂颗粒分散体:包含着色树脂颗粒、碱性分散剂和非水系溶剂,着色树脂颗粒包含色料、固体树脂、和具有酸性基团的液体有机化合物。

[0010] 专利文献4中,作为固体树脂,列举了硝化纤维素、甲氧基甲基化尼龙,(甲基)丙烯酸类树脂和苯乙烯(甲基)丙烯酸类树脂等。

[0011] 日本特开2015-134850号公报(专利文献5)中提出了如下着色树脂颗粒分散体:包含着色树脂颗粒、碱性分散剂和非水系溶剂,着色树脂颗粒包含色料、以及磷酸酯化固体树脂和/或硝酸酯化固体树脂。

[0012] 日本特开2015-134851号公报(专利文献6)中提出了如下着色树脂颗粒分散体:包

含着色树脂颗粒、碱性分散剂和非水系溶剂,着色树脂颗粒包含色料、以及具有烷氧基的树脂和/或为聚倍半硅氧烷的固体树脂。

[0013] 特别是,专利文献6的实施例中,可以改善印刷后放置10秒后的耐擦拭性。

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 作为本发明的一个实施方式的一个目的,提供:刚印刷后对印刷物的定影性得到改善、且印刷物的显色性得到改善的着色树脂颗粒分散体。

[0016] 另外,提供:贮藏稳定性良好、且耐擦拭性、耐水性、耐加亮度优异的着色树脂颗粒分散体。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明的一个实施方式提供一种着色树脂颗粒分散体,其包含着色树脂颗粒、碱性分散剂和非水系溶剂,前述着色树脂颗粒包含色料和(甲基)丙烯酸类树脂,前述(甲基)丙烯酸类树脂具备:具有羧基的单元A,具有磷酸基和/或磷酸酯基的单元B,和具有芳香环的单元C。

具体实施方式

[0019] 以下,利用一个实施方式对本发明的着色树脂颗粒分散体进行说明。

[0020] 在使用墨形成图像后,印刷物上的图像的耐擦拭性若在印刷后处理印刷物时擦拭印刷物表面,则有时图像会模糊,因此成为问题。

[0021] 专利文献3~6中,通过在着色树脂颗粒中使用各种树脂,从而提高基于树脂的涂膜的强度,提高印刷物的耐擦拭性。

[0022] 另一方面,在印刷装置内,对于将墨涂布于纸张后、输送至排出部为止,使用辊来输送印刷物的构成较多,也有辊与印刷物的印刷面接触的构成。上述情况下,有时墨从印刷物的印刷面附着于辊。附着有墨的辊在输送后续的印刷物时,存在墨进一步从辊被转印至后续的印刷物、产生辊转印污染现象的问题。

[0023] 专利文献3~5中,关于在装置内墨对印刷物的短时间的定影性尚未进行充分研究。

[0024] 专利文献6中,可以改善印刷后放置10秒后的短时间的印刷物的耐擦拭性,但另一方面,对于显色性尚未进行充分研究。

[0025] 为了改善刚印刷后的定影性,若想要提高印刷物的干燥性使得墨中的溶剂迅速向印刷物内部渗透,则色料成分与墨中的溶剂一起容易渗透至印刷物内部,有时印刷物的显色性降低。

[0026] 本发明的一个实施方式的着色树脂颗粒分散体的特征在于,包含着色树脂颗粒、碱性分散剂和非水系溶剂,前述着色树脂颗粒包含色料和(甲基)丙烯酸类树脂,前述(甲基)丙烯酸类树脂具备:具有羧基的单元A,具有磷酸基和/或磷酸酯基的单元B,和具有芳香环的单元C。

[0027] 由此,可以提供刚印刷后对印刷物的定影性得到改善、且印刷物的图像浓度得到改善的着色树脂颗粒分散体。

[0028] 另外,可以提供贮藏稳定性良好、耐擦拭性、耐水性、耐加亮性优异的着色树脂颗粒分散体。

[0029] 该着色树脂颗粒优选还包含具有酸性基团的液体有机化合物。

[0030] 该(甲基)丙烯酸类树脂优选重均分子量为5000~100000,且优选酸值为30~300mgKOH/g。

[0031] 另外,可以提供一种喷墨墨,其包含上述着色树脂颗粒分散体。

[0032] 本说明书中,(甲基)丙烯酸类树脂是指,具有甲基丙烯酸单元和/或丙烯酸单元的(甲基)丙烯酸类树脂。另外,(甲基)丙烯酸酯是指,甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯。

[0033] 根据一个实施方式,在着色树脂颗粒中,通过色料与树脂一体化、或色料包含于树脂而形成,从而可以改善印刷物上的涂膜的强度,提高印刷物的耐擦拭性。

[0034] 通过使用具有耐水性和/或耐加亮性的树脂而形成着色树脂颗粒,从而在印刷物上可以提高涂膜的耐水性和/或耐加亮性。

[0035] 根据一个实施方式,通过(甲基)丙烯酸类树脂具备:具有羧基的单元A、具有磷酸基和/或磷酸酯基的单元B、和具有芳香环的单元C,可以提高印刷物的显色性,且改善刚印刷后的印刷物的定影性。特别是可以防止辊转印污染。

[0036] 详细而言,在印刷物表面使着色树脂颗粒从溶剂脱离从而使着色树脂颗粒停留在印刷物表面的作用,通过向树脂导入羧基而可以得以改善。通过着色树脂颗粒在印刷物表面停留,可以提高印刷物的显色性,并且强化涂膜,改善定影性、特别是刚印刷后的定影性。

[0037] 进而,通过向树脂导入磷酸基和/或磷酸酯基,利用多元酸性基团,可以进一步提高自溶剂的脱离性。

[0038] 向树脂导入羧基以及磷酸基和/或磷酸酯基,并且进一步导入芳香环,从而可以提高色料与树脂的亲合性,也可以防止在印刷后树脂或色料从墨中溶出,良好地维持自溶剂脱离的脱离性的效果。

[0039] 另外,通过向树脂导入作为酸性基团的羧基,利用与碱性分散剂的碱性基团的相互作用,可以改善分散体的稳定性、特别是还改善高温下的贮藏稳定性。进一步,向树脂导入磷酸基和/或磷酸酯基,利用多元酸性基团,利用与碱性分散剂的碱性基团的相互作用,可以进一步改善分散体的稳定性。

[0040] 另外,通过向树脂导入芳香环,可以提高色料与树脂的亲合性,提高分散体的稳定性、特别是高温下的贮藏稳定性。进一步,通过向树脂导入芳香环,可以使分散体低粘度化。

[0041] 一个实施方式中,通过(甲基)丙烯酸类树脂还包含具有烷氧基甲硅烷基的单元D,从而可以进一步改善刚印刷后的印刷物的定影性,特别是防止辊转印污染。

[0042] 进一步,根据一个实施方式,可以提供小粒径的着色树脂颗粒,另外,可以使分散体低粘度化。

[0043] 通过使用一个实施方式的着色树脂颗粒分散体,例如,可以提供适于喷墨喷出的小粒径且间歇喷出性优异的喷墨墨。

[0044] (着色树脂颗粒)

[0045] 作为一个实施方式的着色树脂颗粒,包含色料和(甲基)丙烯酸类树脂。

[0046] 进一步,着色树脂颗粒中也可以包含具有酸性基团的液体有机化合物(以下,有时简单称为“酸性化合物”)。

[0047] 该着色树脂颗粒优选的是,色料包含于树脂而成为球状的颗粒形状。或者,该着色树脂颗粒优选的是,色料与树脂均匀混合并一体化而成为球状的颗粒形状。

[0048] “(甲基)丙烯酸类树脂”

[0049] 作为(甲基)丙烯酸类树脂,优选在室温(23℃)下为固体状的树脂。

[0050] 作为(甲基)丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度(Tg),为了使颗粒形状稳定化,优选为30℃以上,更优选为40℃以上。(甲基)丙烯酸类树脂的玻璃化转变温度没有限制,优选为150℃以下,更优选为120℃以下。

[0051] 另外,作为(甲基)丙烯酸类树脂的熔融温度(Tm),为了使颗粒形状稳定化,优选为30℃以上,更优选为40℃以上。(甲基)丙烯酸类树脂的熔融温度没有限制,优选为250℃以下。

[0052] 作为(甲基)丙烯酸类树脂的重均分子量(Mw),优选3000~100000,更优选为5000~80000。在该范围内,可以提高着色树脂颗粒的形状的稳定性。另外,着色树脂颗粒的制造工序中,可以使包含(甲基)丙烯酸类树脂的原料用溶剂均匀混合,作为结果,可以提供成分均匀的着色树脂颗粒。

[0053] 此处,树脂的重均分子量可以通过GPC法根据标准聚苯乙烯换算而求出。以下相同。

[0054] 作为(甲基)丙烯酸类树脂的酸值,优选为30~300mgKOH/g。此处,酸值是将不挥发成分1g中的全部酸性成分中和所需的氢氧化钾的毫克数。通过设为该范围,利用与碱性分散剂的碱性基团的相互作用,可以得到更小粒径的着色树脂颗粒分散体,作为喷墨使用时,可以提高印刷物的显色性,并且强化涂膜,改善定影性、特别是刚印刷后的定影性。

[0055] 作为(甲基)丙烯酸类树脂,汉森溶解度参数(HSP值)优选为22~27MPa^{1/2}。此外,对于(甲基)丙烯酸类树脂,优选的是,色散项 δ_d 为13~20、极性项 δ_p 为5~12、氢键项 δ_h 为10~20。通过设为该范围,作为喷墨的着色树脂颗粒分散体涂布到纸张上时,使着色树脂颗粒与非水系溶剂快速地分离,可以进一步提高耐磨耗性。

[0056] 以下说明溶解性参数的算出方法。该实施方式中,使用在1967年Hansen提倡的3维溶解性参数。

[0057] 汉森溶解度参数将由希尔德布兰德(Hildebrand)导入的溶解性参数分为色散项 δ_d 、极性项 δ_p 、氢键项 δ_h 的3成分、由3维空间表示。色散项是基于色散力的效果、极性项是基于偶极子间力的效果、氢键项是表示氢键力的效果。更详细而言,在POLYMER HANDBOOK.FOURTH EDITION.(Editors.J.BRANDRUP,E.H.IMMERGUT,and E.A.GRULKE.)等中说明。

[0058] 一个实施方式的(甲基)丙烯酸类树脂具备:具有羧基的单元A,具有磷酸基和/或磷酸酯基的单元B,和具有芳香环的单元C。

[0059] (甲基)丙烯酸类树脂还可以包含具有烷氧基甲硅烷基的单元D。

[0060] 作为单元A的羧基,为-COOH所示的基团。该羧基在(甲基)丙烯酸类树脂中也可以是在主链的碳链上键合-COOH而得到的基团。上述情况下,单元A是源自丙烯酸和/或甲基丙烯酸的单元。

[0061] 作为其他形态,可以是在主链的碳链上键合-COOR^A所示的基团而得到的单元,且R^A为-R^{A1}-COOH所示的基团,R^{A1}是任意的二价以上的基团,末端具有羧基。单元A中,末端的羧

基也可以具有2个以上。

[0062] 作为单元B的磷酸基和/或磷酸酯基,优选的是,在主链的碳上借助单键或任意的二价以上的基团、在单元B的末端键合1个或2个以上而得到的基团。

[0063] 作为磷酸酯基,可以使用磷酸基的2个羟基中的1个或2个分别独立地被酯化而得到的基团。例如可以使用磷酸基被具有甲基、乙基、丁基等烷基的脂肪酸等酯化而得到的基团。

[0064] 作为单元B的一例,是在主链的碳链上键合 $-COOR^B$ 所示的基团而得到的单元。

[0065] R^B 也可以为磷酸基或磷酸酯基。

[0066] 另外, R^B 是以 $-R^{B1}-R^{B2}$ 的形式表示的基团,也可以是 R^{B1} 是任意的二价以上的官能团、且在 R^{B2} 所示的末端上具有磷酸基或磷酸酯基的基团。单元B中,末端的磷酸基或磷酸酯基可以具有2个以上。

[0067] 单元C中,作为芳香环,可以举出:苯环、萘环、蒽环等,优选为苯环。这些芳香环可以为未取代也可以具有取代基。

[0068] 作为单元C的一例,是在主链的碳链上键合 $-COOR^C$ 所示的官能团而得到的单元。

[0069] R^C 可以为具有芳香环的基团。

[0070] 另外, R^C 是以 $-R^{C1}-R^{C2}$ 的形式表示的基团,也可以是 R^{C1} 是任意的二价以上的官能团、且在 R^{C2} 所示的末端上具有芳香环的基团。单元C中,末端的芳香环可以具有2个以上。

[0071] 进一步,单元D中,作为烷氧基甲硅烷基,可以使用在硅原子上键合1个、2个、或3个的烷氧基而得到的基团。作为烷氧基,优选为碳数1~4,例如可以举出:甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。烷氧基甲硅烷基具有2个以上烷氧基时,2个以上的烷氧基可以分别相同也可以不同。

[0072] 作为烷氧基甲硅烷基的具体例,可以使用三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基、甲基二甲氧基甲硅烷基、甲基二乙氧基甲硅烷基等。

[0073] 通过树脂中包含具有烷氧基甲硅烷基的单元D,从而树脂的交联推进,可以提高使用着色树脂颗粒的涂膜的强度。

[0074] 作为单元D的一例,是在主链的碳链上键合 $-COOR^D$ 所示的官能团而得到的单元。

[0075] R^D 也可以为烷氧基甲硅烷基。

[0076] 另外, R^D 是以 $-R^{D1}-R^{D2}$ 的形式表示的基团,也可以是 R^{D1} 为任意的二价以上的官能团、且在 R^{D2} 所示的末端上具有烷氧基甲硅烷基的基团。单元D中,末端的烷氧基甲硅烷基可以具有2个以上。

[0077] (甲基)丙烯酸类树脂中可以还包含具有碳数1~8的烷基的单元E。该单元E是在(甲基)丙烯酸类树脂的主链的碳原子上键合 $-COOR^E$ 所示的基团而得到的单元, R^E 优选为碳数1~4的烷基。由此,可以使 T_g 为适当的范围。

[0078] 单元E中,作为碳数1~8的烷基,例如可以使用甲基、乙基、丁基、2-乙基己基等。

[0079] 期望(甲基)丙烯酸类树脂中包含多个单元A。多个单元A可以由上述官能团中的1种官能团构成,或者也可以由彼此不同的2种以上的官能团构成。单元B、单元C、单元D和单元E也是同样的。

[0080] 相对于(甲基)丙烯酸类树脂的全部单元,单元A优选包含5~45质量%,更优选为10~30质量%,进一步优选为15~25质量%。

[0081] 通过单元A为5质量%以上,利用与碱性分散剂的碱性基团的相互作用,可以改善分散体的稳定性、特别是还改善高温下的贮藏稳定性。另外,可以提高印刷物的显色性,并且强化涂膜,改善定影性、特别是刚印刷后的定影性。

[0082] 通过单元A为45质量%以下,可以提供小粒径的着色树脂颗粒,另外,可以使分散体低粘度化。

[0083] 相对于(甲基)丙烯酸类树脂的全部单元,单元B优选为0.1~20质量%,优选为1~10质量%,更优选为3~7质量%。

[0084] 通过单元B为1质量%以上,从而利用多元酸性基团,利用与碱性分散剂的碱性基团的相互作用,可以进一步改善分散体的稳定性。另外,利用多元酸性基团,可以进一步提高自溶剂的脱离性。

[0085] 通过单元B为10质量%以下,可以提供小粒径的着色树脂颗粒,另外,可以使分散体低粘度化。

[0086] 相对于(甲基)丙烯酸类树脂的全部单元,单元C优选为5~50质量%,优选为10~40质量%。

[0087] 通过单元C为5质量%以上,从而色料与树脂的亲水性提高,可以提高分散体的稳定性、特别是高温下的贮藏稳定性。进一步,通过向树脂导入芳香环,可以使分散体低粘度化。

[0088] 通过单元C为50质量%以下,可以提供小粒径的着色树脂颗粒,另外,可以使分散体低粘度化。

[0089] 相对于(甲基)丙烯酸类树脂的全部单元,单元D可以以10质量%以下配混,优选为0.1~10质量%,优选为1~5质量%。

[0090] 通过单元D为0.1质量%以上,可以进一步改善刚印刷后的印刷物的定影性,特别是防止辊转印污染。

[0091] 通过单元D为10质量%以下,可以提供小粒径的着色树脂颗粒,另外,可以使分散体低粘度化。

[0092] 相对于(甲基)丙烯酸类树脂的全部单元,单元E可以以90质量%以下配混,优选为20~80质量%。

[0093] 通过调整单元E的配混量,可以使T_g为适当的范围。

[0094] (甲基)丙烯酸类树脂可以通过将包含以下的单体的单体混合物进行共聚而制造。

[0095] 甲基丙烯酸、丙烯酸、具有羧基的(甲基)丙烯酸烷基酯:以下有时简单称为单体A。

[0096] 具有磷酸基和/或磷酸酯基的(甲基)丙烯酸酯:以下有时简单称为单体B。

[0097] 具有芳香环的(甲基)丙烯酸酯:以下有时简单称为单体C。

[0098] 具有烷氧基甲硅烷基的(甲基)丙烯酸酯:以下有时简单称为单体D。

[0099] 作为单体A,例如可以使用:

[0100] 甲基丙烯酸、丙烯酸、

[0101] β-羧基乙基(甲基)丙烯酸酯、

[0102] 2-甲基丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸酯(CAS号51252-88-1)、

[0103] 4-[2-(甲基丙烯酰氧基)乙氧基]-4-氧代-2-丁烯酸(CAS号51978-15-5)等。

[0104] 作为单体B,例如可以使用:

[0105] 磷酸2-((甲基)丙烯酰氧基)乙酯、2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸酯、二苯基-2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸酯、10-甲基丙烯酰氧基癸基磷酸酯、

[0106] 磷酸2-(聚亚烷基二醇)_n(甲基)丙烯酸酯等。

[0107] 作为磷酸2-(聚亚烷基二醇)_n(甲基)丙烯酸酯,亚烷基的碳数优选为1~3,n优选为1~10的整数。优选为n为1~6的磷酸2-(聚丙二醇)_n(甲基)丙烯酸酯。

[0108] 作为单体C,例如可以举出:(甲基)丙烯酸苄酯,甲基丙烯酸苯氧基乙酯,苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯,苯氧基聚乙二醇-聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯,壬基苯氧基聚丙二醇丙烯酸酯,壬基苯氧基聚乙二醇聚丙二醇丙烯酸酯。

[0109] 作为单体D,例如可以使用:3-(甲基)丙烯氧基亚烷基三烷氧基硅烷、3-(甲基)丙烯氧基亚烷基二烷氧基硅烷等。

[0110] 作为3-(甲基)丙烯氧基亚烷基三烷氧基硅烷,亚烷基的碳数优选为1~4,硅烷骨架的烷氧基的碳数优选分别独立地为1~4。

[0111] 作为3-(甲基)丙烯氧基亚烷基二烷氧基硅烷,亚烷基的碳数优选为1~4,硅烷骨架的烷氧基的碳数优选分别独立地为1~4。

[0112] 优选为3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等。

[0113] 进一步,单体混合物中,作为单体E,也可以包含具有碳数1~8的烷基的(甲基)丙烯酸单体。

[0114] 作为单体E,例如可以举出:(甲基)丙烯酸甲酯(C1)、(甲基)丙烯酸乙酯(C2)、(甲基)丙烯酸丁酯(C4)、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯(C8)等。括号内的数值为烷基的碳数。

[0115] 上述单体A~E可以分别单独使用或组合2种以上使用。

[0116] 在上述单体A~E的基础上,只要不有损本发明的效果,也可以使用其他单体。作为其他单体,例如可以举出:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等苯乙烯系单体;乙酸乙烯酯、苯甲酸乙酯、丁基乙烯基醚等乙烯基醚系单体;马来酸酯;富马酸酯;丙烯腈;甲基丙烯腈; α -烯烃等。

[0117] 干聚合物的制造工序中,制作包含上述单体A、B和C的单体混合物。单体混合物中也可以包含单体D、E等其他任意单体。

[0118] 单体混合物中的单体A~E的配混量可以以成为上述(甲基)丙烯酸聚合物的单元A~E的比例的方式进行调整。

[0119] 上述单体混合物可以通过公知的自由基共聚而聚合。

[0120] 作为反应体系,优选以溶液聚合或分散聚合进行。

[0121] 聚合反应时,为了调整反应速度,可以向反应体系中适当添加聚合引发剂、链转移剂、阻聚剂、聚合促进剂、分散剂等。

[0122] 作为聚合引发剂,可以使用:AIBN(偶氮二异丁腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物;过氧化苯甲酸叔丁酯、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯(Perbutyl 0,日本油脂株式会社制)等过氧化物等热聚合引发剂。除此之外,还可以使用利用活性能量射线照射而产生自由基的光聚合型引发剂。

[0123] 另外,通过在反应体系中组合使用链转移剂,可以调整所得(甲基)丙烯酸类树脂的分子量。作为链转移剂,例如可以优选使用正丁基硫醇、月桂基硫醇、硬脂基硫醇、环己基

硫醇等硫醇类等。

[0124] 溶液聚合中使用的聚合溶剂(反应溶剂)没有特别限定,优选为能够分散或溶解通过聚合而得到的树脂的聚合溶剂。优选的是,可以使用溶解树脂的非水系溶剂进行聚合。由此,后述的乳液制作方法中,使用所得树脂溶液作为分散相,可以制作着色树脂颗粒分散体。

[0125] 上述(甲基)丙烯酸类树脂的配混量相对于着色树脂颗粒整体优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上。

[0126] 另一方面,(甲基)丙烯酸类树脂的配混量相对于着色树脂颗粒整体优选为70质量%以下,更优选为50质量%以下。

[0127] 在着色树脂颗粒中,只要不有损本发明的效果,也可以包含除了上述(甲基)丙烯酸类树脂以外的其他树脂。作为其他树脂,如后述的着色树脂颗粒分散体的制造方法中所说明那样,有颜料分散剂、添加剂等。

[0128] “色料”

[0129] 着色树脂颗粒中包含色料。作为色料,可以使用颜料、染料、或它们的组合。

[0130] 作为颜料,可以使用:偶氮颜料、酞菁颜料、多环式颜料、染色色淀颜料等有机颜料、和炭黑、金属氧化物等无机颜料。作为偶氮颜料,可以举出:可溶性偶氮色淀颜料、不溶性偶氮颜料和缩合偶氮颜料。作为酞菁颜料,可以举出:金属酞菁颜料和非金属酞菁颜料。作为多环式颜料,可以举出:喹吡啶酮系颜料、芘系颜料、紫环酮系颜料、异吡啶啉系颜料、异吡啶啉酮系颜料、二噁嗪系颜料、硫靛系颜料、葱醌系颜料、喹啉酮系颜料、金属螯合物颜料和二酮基吡咯并吡咯(DPP)等。作为炭黑,可以举出:炉炭黑,灯黑、乙炔黑、槽法炭黑。作为金属氧化物,可以举出:氧化钛、氧化锌等。这些颜料可以单独使用也可以组合2种以上使用。

[0131] 作为颜料的平均粒径,优选为300nm以下,更优选为200nm以下。由此,可以良好地保持分散相中的颜料的分散性,另外,可以使最终的着色树脂颗粒的颗粒尺寸适当。

[0132] 作为染料,可以任意使用本技术领域一般使用的物质,例如可以举出:碱性染料,酸性染料,直接染料,可溶性还原染料,酸性媒染染料,媒染染料,反应染料,还原染料,硫化染料,金属配盐染料,成盐染料等。它们可以单独使用或组合多种使用。

[0133] 从显色性和成分的均匀性的观点出发,色料相对于着色树脂颗粒整体优选以0.1~50质量%配混,更优选为10~50质量%。

[0134] “酸性化合物”

[0135] 在着色树脂颗粒中也可以包含具有酸性基团的液体有机化合物(酸性化合物)。

[0136] 此处,作为具有酸性基团的液体有机化合物,是23℃下为液体状且具有酸性基团的有机化合物。

[0137] 通过添加酸性化合物,可以进一步提高印刷物的显色性和耐磨性。这是由于,利用酸性化合物,可以使色料与树脂更均匀且稳定地进行配混。

[0138] 另外,树脂使用酸值低且耐水性高的树脂时,耐磨性有时降低,但通过与该(甲基)丙烯酸类树脂一起添加酸性化合物,可以提高耐水性以及耐磨性。

[0139] 另外,对于酸性化合物,在着色树脂颗粒分散体的制造工序中,为了维持油包油型乳液的稳定性而可以进行配混。

[0140] 作为酸性化合物的熔点,为了在室温下维持液体状,优选为23℃以下,更优选为15℃以下。

[0141] 酸性化合物的汉森溶解度参数(HSP值)优选为22~27MPa^{1/2}。另外,酸性化合物优选的是,色散项 δ_d 为13~20,极性项 δ_p 为5~12,氢键项 δ_h 为10~20。通过设为该范围,可以更均匀地配混着色树脂颗粒的各成分,颗粒形状稳定化,可以进一步提高经时稳定性,并且可以进一步提高显色性、耐磨性。

[0142] 作为酸性化合物的酸性基团,可以举出:磷酸基、羧基、磺酸基、磷酸酯基、硫酸酯基、硝酸酯基、亚磷酸基、膦酸基、亚磺酸基等。它们也可以在1分子中包含1种、或组合2种以上而包含。酸性基团优选在酸性化合物1分子中具有2个以上。

[0143] 酸性化合物可以为低聚物、聚合物、低分子量化合物中的任一者。

[0144] 作为低聚物或聚合物,例如可以单独或组合使用聚(甲基)丙烯酸类树脂、聚酯系树脂、聚乙烯基系树脂、聚醚系树脂等来使用。另外,也可以使用构成这些树脂的单体或低聚物的共聚物。

[0145] 作为酸性基团,也可以源自构成低聚物或聚合物的单体、且在各结构单元的主链或侧链上键合酸性基团而导入。例如可以举出(甲基)丙烯酸酯与(甲基)丙烯酸的共聚物等。上述情况下,羧基根据丙烯酸的比例而导入。另外,可以举出(甲基)丙烯酸酯与酸式·磷氧基·(甲基)丙烯酸酯的共聚物等。上述情况下,导入磷酸基。

[0146] 另外,作为酸性基团,也可以将低聚物或聚合物进行磷酸酯化而导入。上述情况下,根据羟基的位置和比例而导入磷酸基。在低聚物或聚合物的两末端具有羟基的情况下,向低聚物或聚合物的两末端导入磷酸基,且具有总计2个的磷酸基。

[0147] 酸性化合物为低聚物或聚合物时,重均分子量优选为500~10000,更优选为1000~5000。

[0148] 对于作为酸性化合物的低聚物或聚合物的具体例,例如可以举出:聚氧乙烯烷基磷酸酯、聚氧乙烯聚氧丙烯磷酸酯等聚氧烷基的磷酸酯、聚醚聚酯磷酸酯等磷酸酯化合物;烷基聚膦酸;含羧基(甲基)丙烯酸聚合物等。它们可以单独使用或组合使用多种。

[0149] 作为酸性化合物,也可以使用磷酸酯,硫酸酯,1-羟基乙烷-1,1-二膦酸等低分子化合物。

[0150] 酸性化合物优选具有酸值。酸性化合物的酸值优选为30mgKOH/g以上,更优选为60mgKOH/g以上,进一步优选为90mgKOH/g以上。

[0151] 此处,酸值是将不挥发成分1g中的全部酸性成分中和所需的氢氧化钾的毫克数。以下相同。

[0152] 其中,优选为酸值为30mgKOH/g以上的具有磷酸基、膦酸基、磷酸酯基和羧基中的1种以上的液体有机化合物,特别优选磷酸基。另外,进一步优选在酸性化合物的两末端具有磷酸基的化合物。

[0153] 作为从市售的物质中可以用作酸性化合物的物质,例如可以举出:BYKJapan KK.制“DISPERBYK102、110、111”(均为商品名)、巴工业株式会社制“TEGODispers655”、EFKA社制“Efka6230”、Chelest株式会社制“PH-210”、东亚合成株式会社制“ARUFON UC3510”、Uni-chemical株式会社制“CM294P”等。

[0154] “DISPERBYK111”是乙二醇与聚己内酯的嵌段共聚物的磷酸酯化合物,在共聚物的

两末端具有磷酸基。

[0155] 酸性化合物相对于着色树脂颗粒整体优选以0.1~50质量%配混,更优选为20~40质量%。由此,可以维持着色树脂颗粒的成分的均匀性和稳定性,另一方面,防止对其他原料的作用。

[0156] 在不有损本发明的效果的范围内,在着色树脂颗粒中,可以添加其他任意成分。作为任意成分,可以举出后述的着色树脂颗粒分散体的制造方法中添加的各种成分。

[0157] 在着色树脂颗粒中可以添加不具有酸性基团的液体状的有机化合物作为增塑剂。通过添加增塑剂,可以更均匀地配混着色树脂颗粒的各种成分。作为增塑剂,可以使用醇类、酯类、醚类、聚酯类、聚醚类、(甲基)丙烯酸聚合物类等。

[0158] 增塑剂相对于着色树脂颗粒整体优选以5~40质量%配混。

[0159] 在着色树脂颗粒中可以添加颜料衍生物。作为颜料衍生物,例如可以优选使用:酞菁系、偶氮系、蒽醌系、喹吡啶酮系等颜料的骨架上加成羧基、磺酸基、氨基、硝基、酸酰胺基、羰基、氨基甲酰基、邻苯二甲酰亚胺基、磺酰基等官能团而得到的物质和其盐等。

[0160] 颜料衍生物相对于着色树脂颗粒整体优选以0.25~10质量%配混。

[0161] 着色树脂颗粒的平均粒径优选为10 μm 以下左右,更优选为5 μm 以下,进一步优选为1 μm 以下。可以根据记录介质的种类而适当调整着色树脂颗粒的平均粒径,例如,为了提高使用铜版纸的印刷物的显色且提高定影性,该平均粒径优选为100~300nm左右,从抑制使用普通纸的印刷物的透印的观点出发,进一步优选为200nm以下。

[0162] 此处,着色树脂颗粒的平均粒径是基于动态散射方式的体积基准的平均粒径,例如,可以使用株式会社堀场制作所制的动态光散射式粒径分布测定装置“LB-500”等而测定。以下相同。

[0163] (着色树脂颗粒分散体)

[0164] 一个实施方式的着色树脂颗粒分散体包含上述着色树脂颗粒以及非水系溶剂和碱性分散剂。对于非水系溶剂和碱性分散剂,如后述的着色树脂颗粒分散体的制造方法中所说明那样。作为非水系溶剂,优选为能够使着色树脂颗粒分散的溶剂。作为碱性分散剂,是为了使着色树脂颗粒在非水系溶剂中分散而配混的。另外,碱性分散剂也有时在后述的着色树脂颗粒的制造工序中为了调整乳液而配混的。

[0165] 一个实施方式的着色树脂颗粒分散体中,着色树脂颗粒相对于分散体整体优选为1质量%以上,更优选为5质量%以上,进一步优选为10质量%以上。由此,作为墨的显色性优异,降低溶剂量从而可以提高干燥性。

[0166] 另一方面,着色树脂颗粒相对于分散体整体优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下。由此,可以提高分散性和贮藏稳定性。

[0167] (着色树脂颗粒分散体的制造方法)

[0168] 以下,对一个实施方式的着色树脂颗粒分散体的制造方法的一例进行说明。需要说明的是,一个实施方式的着色树脂颗粒分散体不限于利用以下的制造方法制造的物质。

[0169] 着色树脂颗粒分散体的制备方法大致分为化学方法、物理化学方法。作为化学方法,可以举出:界面缩聚法、界面反应法(原位(in situ)聚合法)、液中固化覆膜法(锐孔法)。作为物理化学方法,可以举出:液中干燥法(水中干燥法、油中干燥法)、凝聚法、熔解分

散冷却法等。

[0170] 一个实施方式的着色树脂颗粒分散体例如可以利用上述物理化学方法来制备,特别优选使用液中干燥法,特别优选使用油包油型乳液的油中干燥法。

[0171] 通过使用油包油型乳液的油中干燥法,从而使用上述材料,可以制备平均粒径小且粒径分布窄的着色树脂颗粒,另外,可以制备粘度低的着色树脂颗粒分散体。由此,特别是,可以得到适于喷墨喷出的墨,进一步,可以得到耐磨性优异的喷墨墨。

[0172] 对于使用油包油型乳液的油中干燥法的着色树脂颗粒分散体,以至少包含碱性分散剂和非水系溶剂(以下,有时将连续相的非水系溶剂称为溶剂A)的相作为连续相,以至少包含色料、(甲基)丙烯酸类树脂、颜料衍生物、选择性的酸性化合物和非水系溶剂(以下,有时将分散相的非水系溶剂称为溶剂B)的相作为分散相,使分散相分散于该连续相而制作油包油(O/O)型乳液,从其中去除分散相中的溶剂B,从而得到。

[0173] 为了稳定地制作油包油型乳液,优选的是,溶剂B对于溶剂A的溶解度低。另外,为了去除溶剂B,优选的是,溶剂B对于溶剂A的沸点低。

[0174] 为了稳定地制作油包油型乳液,优选的是,碱性分散剂与溶剂B相比,对于溶剂A的溶解度高。另外,为了使着色树脂颗粒的形状稳定,优选的是,色料、(甲基)丙烯酸类树脂、颜料衍生物和酸性化合物分别与溶剂A相比,对于溶剂B的溶解度高。

[0175] “连续相”

[0176] 作为连续相,包含溶剂A和碱性分散剂。

[0177] 作为溶剂A,可以以与后述的溶剂B和(甲基)丙烯酸类树脂的关系性的方式,从各种非水系溶剂中适当选择而使用。

[0178] 作为非水系溶剂,可以使用非极性有机溶剂和极性有机溶剂均可。它们可以单独使用也可以组合使用。需要说明的是,一个实施方式中,非水系溶剂优选使用与在1个大气压20℃下的同等容量的水不均匀混合的非水溶性有机溶剂。

[0179] 作为非极性有机溶剂,可以优选举出:脂肪族烃溶剂、脂环式烃溶剂、芳香族烃溶剂等石油系烃溶剂。

[0180] 作为脂肪族烃溶剂和脂环式烃溶剂,可以举出:链烷烃系、异构烷烃系、环烷系等非水系溶剂,作为市售品,可以优选举出:0号Solvent L、0号Solvent M、0号Solvent H、CACTUS Normal Paraffin N-10、CACTUS Normal Paraffin N-11、CACTUS Normal Paraffin N-12、CACTUS Normal Paraffin N-13、CACTUS Normal Paraffin N-14、CACTUS Normal Paraffin N-15H、CACTUS Normal Paraffin YHNP、CACTUS Normal Paraffin SHNP、ISOSOL 300、ISOSOL 400、Tekurin N-16、Tekurin N-20、Tekurin N-22、AFSolvent 4号、AFSolvent 5号、AFSolvent 6号、AFSolvent 7号、Naphtesol 160、Naphtesol 200、Naphtesol 220(均为JX Nippon Oil&Energy Corporation制);Isopar G、Isopar H、Isopar L、Isopar M、Exxsol D40、Exxsol D60、Exxsol D80、Exxsol D95、Exxsol D110、Exxsol D130(均为TonenGeneral Sekiyu K.K制)等。

[0181] 作为芳香族烃溶剂,可以优选举出:Grade alkene L、Grade alkene 200P(均为JX Nippon Oil&Energy Corporation制)、Solvesso 100、Solvesso 150、Solvesso 200、Solvesso 200ND(均为TonenGeneral Sekiyu K.K制)等。

[0182] 石油系烃溶剂的蒸馏初馏点优选为100℃以上,更优选为150℃以上,进一步优选

为200℃以上。蒸馏初馏点可以依据JIS K0066“化学制品的蒸馏试验方法”来测定。

[0183] 作为极性有机溶剂,可以优选举出:脂肪酸酯系溶剂、高级醇系溶剂、高级脂肪酸系溶剂等。

[0184] 例如可以举出:异壬酸异壬酯、异壬酸异癸酯、月桂酸甲酯、月桂酸异丙酯、月桂酸己酯、肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、棕榈酸己酯、棕榈酸异辛酯、棕榈酸异硬脂酯、油酸甲酯、油酸乙酯、油酸异丙酯、油酸丁酯、油酸己酯、亚油酸甲酯、亚油酸乙酯、亚油酸异丁酯、硬脂酸丁酯、硬脂酸己酯、硬脂酸异辛酯、异硬脂酸异丙酯、特戊酸2-辛基癸酯、大豆油甲酯、大豆油异丁酯、妥尔油甲酯、妥尔油异丁酯等1分子中的碳数为13以上、优选为16~30的脂肪酸酯系溶剂;

[0185] 异肉豆蔻醇、异棕榈醇、异硬脂醇、油醇、异二十烷醇、癸基十四醇等1分子中的碳数为6以上、优选为12~20的高级醇系溶剂;

[0186] 月桂酸、异肉豆蔻酸、棕榈酸、异棕榈酸、 α -亚麻酸、亚油酸、油酸、异硬脂酸等1分子中的碳数为12以上、优选为14~20的高级脂肪酸系溶剂等。

[0187] 脂肪酸酯系溶剂、高级醇系溶剂、高级脂肪酸系溶剂等极性有机溶剂的沸点优选为150℃以上,更优选为200℃以上,进一步优选为250℃以上。需要说明的是,沸点为250℃以上的非水系溶剂中也包含不示出沸点的非水系溶剂。

[0188] 这些非水系溶剂可以单独使用,只要形成单一相就也可以组合2种以上使用。另外,也可以在能够与使用的非水系溶剂形成单一相的范围内包含其他有机溶剂。

[0189] 溶剂A优选汉森溶解度参数(HSP值)为14~18MPa^{1/2}。另外,溶剂A优选的是,色散项 δ_d 为12~20,极性项 δ_p 为0~4,氢键项 δ_h 为0~4。

[0190] 通过溶剂A的溶解度参数为上述范围,且着色树脂颗粒的(甲基)丙烯酸类树脂的溶解度参数为上述范围,从而可以提高着色树脂颗粒对溶剂A的分散稳定性。另外,作为喷墨印刷时,可以进一步促进纸张上着色树脂颗粒与非水系溶剂的分离,可以进一步提高着色树脂颗粒对纸张的定影性,进一步提高耐磨性。这样的定影性的效果在印刷于铜版纸等难渗透纸时可以进一步发挥。

[0191] 去除了溶剂B的着色树脂颗粒分散体中,可以直接使用溶剂A作为非水系溶剂。进一步,也可以在分散体中以后添加的形式添加非水系溶剂。

[0192] 上述情况下,最终的分散体的非水系溶剂的蒸馏初馏点优选为以下的范围。对于最终的分散体的非水系溶剂的蒸馏初馏点,使用1种非水系溶剂的情况下,为该1种非水系溶剂的蒸馏初馏点,使用将2种以上非水系溶剂以任意的配混比例混合而得到的混合溶剂的情况下,为该混合溶剂的蒸馏初馏点。极性溶剂也可以与非极性溶剂同样地求出蒸馏初馏点。

[0193] 最终的非水系溶剂的蒸馏初馏点优选为100℃以上,更优选为150℃以上,进一步优选为200℃以上。进一步,非水系溶剂的蒸馏初馏点优选为250℃以上,进一步优选为300℃以上。

[0194] 碱性分散剂是具有碱性基团的分散剂。作为碱性分散剂,优选的是,与溶剂B相比,对于溶剂A的溶解度高。

[0195] 优选的是,碱性分散剂对溶剂B的溶解度在23℃下为3g/100g以下,更优选为0.5g/100g以下。另外,优选的是,碱性分散剂对于溶剂A的溶解度在23℃下为3g/100g以上,更优

选为5g/100g以上。进一步优选的是,油包油型乳液的配混比例中,以碱性分散剂实质上全部溶解于溶剂A,碱性分散剂实质上不溶解于溶剂B的方式,选择碱性分散剂。

[0196] 作为碱性分散剂的碱性基团,例如可以举出:氨基、酰胺基、吡啶基等,其中优选为氨基。另外,作为碱性分散剂的碱性基团,可以举出:具有氨基甲酸酯键等的含氮的官能团。另外,氨基甲酸酯键等含氮的结构单元也可以导入至碱性分散剂。

[0197] 作为碱性分散剂,例如可以举出:改性聚氨酯、含碱性基团的聚(甲基)丙烯酸酯、含碱性基团的聚酯、聚酯胺、季铵盐、硬脂基胺乙酸酯等烷基胺盐、脂肪酸胺盐等。它们可以单独使用或组合多种使用。另外,作为碱性分散剂,可以使用:具备包含具有碳数12以上的烷基的单元的第1嵌段和包含具有氨基的单元的第2嵌段的胺改性(甲基)丙烯酸嵌段聚合物。

[0198] 对于碱性分散剂,作为市售的产品,例如可以举出:

[0199] Lubrizol Corporation制”Solsperse 13940(聚酯胺系)、17000、18000(脂肪酸胺系)、11200、22000、24000、28000”(均为商品名)、

[0200] BYK Japan KK.制“DISPERBYK116、2096、2163”(均为商品名)、

[0201] 花王株式会社制“ACETAMIN 24、86(烷基胺盐系)”(均为商品名)、

[0202] 楠本化成株式会社制“DISPARLON KS-860、KS-873N4(高分子聚酯的胺盐)”(均为商品名)等。

[0203] 碱性分散剂优选具有碱值。碱性分散剂的碱值优选为1mgKOH/g以上。由此,可以制作微细且稳定的着色树脂颗粒分散体。

[0204] 此处,碱值是,与将不挥发成分1g中所含的全部碱性成分中和所需的盐酸等量的氢氧化钾的毫克数。以下相同。

[0205] 从乳液的稳定性和着色树脂颗粒的分散性的观点出发,连续相中的碱性分散剂相对于连续相整体优选为0.1~15质量%,更优选为1~10质量%。

[0206] 作为溶剂B去除后的碱性分散剂的含量,从着色树脂颗粒的分散性的观点出发,相对于分散体整体优选为0.1~20质量%,更优选为1~15质量%。

[0207] 在连续相中,在不有损本发明的效果的范围内可以添加抗氧化剂、表面张力调节剂、消泡剂等其他任意成分。

[0208] “分散相”

[0209] 作为分散相,包含溶剂B、色料、(甲基)丙烯酸类树脂和选择性的酸性化合物。

[0210] 溶剂B对于上述溶剂A的溶解度在23℃下为3g/100g以下,与溶剂A相比沸点低,故优选。

[0211] 作为溶剂B,优选为极性有机溶剂,更优选为低级醇系溶剂。作为低级醇系溶剂,可以举出:异丙醇、乙二醇、乙醇、甲醇、丙醇、丁醇等。进一步优选为碳数4以下的低级醇系溶剂。

[0212] 作为溶剂B的其他具体例,可以举出:丙酮、甲乙酮、乙酸乙酯等,进一步,可以适当选择与上述溶剂A、碱性分散剂和树脂的关系性的溶剂来使用。

[0213] 它们可以单独使用或组合多种使用。

[0214] 溶剂B对溶剂A的溶解度在23℃下优选为3g/100g,更优选在23℃下为1g/100g以下,进一步优选为0.5g/100g以下,进一步优选实质上不溶解。

[0215] 溶剂B与溶剂A的沸点之差优选为10℃以上,更优选为20℃以上,进一步优选为50℃以上。上述情况下,石油系烃溶剂等混合溶剂的情况下,将蒸馏初馏点设为沸点。

[0216] 溶剂B的沸点优选为100℃以下,更优选为90℃以下。另一方面,溶剂B的沸点的下限值只要溶剂B在-20~90℃的范围内为液态就没有特别限制。

[0217] 溶剂B优选汉森溶解度参数(HSP值)为18~30MPa^{1/2},更优选为20~30MPa^{1/2}。另外,溶剂B优选的是,色散项 δ_d 为14~17,极性项 δ_p 为5~15,氢键项 δ_h 为5~25,更优选的是,色散项 δ_d 为14~17,极性项 δ_p 为5~15,氢键项 δ_h 为15~25。

[0218] 通过溶剂B的溶解度参数为上述范围,从而对溶剂A的溶解性低,且可以具有使着色树脂颗粒和(甲基)丙烯酸类树脂分别溶解的能力。作为着色树脂颗粒和(甲基)丙烯酸类树脂的溶解度参数,只要为上述范围就对溶剂B溶解、对溶剂A为不溶性就可以得到分散稳定性。

[0219] 溶剂A为烃系溶剂,溶剂B优选为碳数4以下的醇系溶剂。作为烃系溶剂的优选例,为环烷烃、链烷烃、异构烷烃等。作为碳数4以下的醇系溶剂的优选例,为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等,更优选为甲醇。

[0220] 作为色料,如上述那样,可以使用颜料、染料、或它们的组合。

[0221] 色料优选的是,与溶剂A相比对溶剂B的亲合性高。色料为颜料的情况下,通过在分散相中与颜料分散剂一起包含颜料等,在分散相中使颜料稳定地分散,从而将分散相与连续相混合时,可以使颜料不从分散相向连续相移动。色料为染料的情况下,优选使用与溶剂A相比对溶剂B的溶解度高的染料。

[0222] 分散相中的色料相对于分散相整体优选为0.1~50质量%,更优选为1~40质量%,进一步优选为2~20质量%。由此,可以使对溶剂B的溶解性或分散性稳定。

[0223] 溶剂B去除后,作为色料的含量,相对于分散体整体,优选为0.1~50质量%,更优选为1~40质量%,进一步优选为2~20质量%。由此,可以使着色树脂颗粒的显色适当,使形状稳定化。

[0224] 使用颜料作为色料的情况下,为了使颜料稳定地分散在分散相中、即溶剂B中,分散相中可以还包含颜料分散剂。

[0225] 作为颜料分散剂,可以使用阴离子性分散剂、阳离子性分散剂和非离子性分散剂均可,可以根据乳液的其他成分而适当选择。另外,颜料分散剂还可以使用高分子量化合物和低分子量化合物(表面活性剂)均可。

[0226] 作为颜料分散剂,例如可以使用:含羟基的羧酸酯、高分子量聚羧酸的盐、萘磺酸甲醛缩合物盐、聚氧乙烯烷基磷酸酯、长链聚氨基酰胺与高分子量酸酯的盐、长链聚氨基酰胺与极性酸酯的盐、聚酯聚胺、硬脂基胺乙酸酯、高分子量不饱和酸酯、聚氧乙烯壬基苯基醚、高分子共聚物、改性聚氨酯、改性聚丙烯酸酯等。

[0227] 它们可以单独使用,除此之外,也可以组合多种使用。

[0228] 颜料分散剂的配混量可以适当设定,但从颜料分散性的观点出发,以质量比计,相对于颜料1份,优选为0.05~2.0份左右,更优选为0.1~1.0份,进一步优选为0.2~0.6份。

[0229] 作为(甲基)丙烯酸类树脂,优选为在室温(23℃)下为固体状的树脂。对于详细情况,如上所述。

[0230] 对于该(甲基)丙烯酸类树脂,利用油包油型乳液制造着色树脂颗粒的情况下,优

选为与溶剂A相对溶剂B的溶解度高的(甲基)丙烯酸类树脂。另外,可以以(甲基)丙烯酸类树脂成为这样的溶解性的方式,适当选择溶剂A和溶剂B。

[0231] (甲基)丙烯酸类树脂对溶剂B的溶解度优选在23℃下为10g/100g以上,更优选为20g/100g以上。另外,(甲基)丙烯酸类树脂对溶剂A的溶解度优选在23℃下为3g/100g以下,更优选为1g/100g以下,进一步优选为0.5g/100g以下。进一步优选的是,(甲基)丙烯酸类树脂在油包油型乳液的配混比例下实质上全部溶解于溶剂B,而实质上不溶解于溶剂A。

[0232] (甲基)丙烯酸类树脂相对于分散相总量的含量优选为0.1~50质量%,更优选为1~40质量%,进一步优选为2~20质量%。由此,可以使(甲基)丙烯酸类树脂对溶剂B的溶解性为适当,使着色树脂颗粒的成分更均匀。

[0233] (甲基)丙烯酸类树脂相对于溶剂B去除后的分散体总量的含量优选为0.1~20质量%,更优选为1~15质量%。由此,可以使着色树脂颗粒的显色适当,使形状稳定化。

[0234] (甲基)丙烯酸类树脂与色料的质量比优选为((甲基)丙烯酸类树脂的质量)/(色料的质量) ≥ 0.5 。在该范围内,将连续相与分散相混合和搅拌时,可以提供乳化稳定性优异的油包油型乳液。

[0235] 酸性化合物是具有酸性基团的液体有机化合物。对于详细情况,如上所述。

[0236] 对酸性化合物没有特别限制,优选的是与溶剂A相对溶剂B的溶解度高的酸性化合物。酸性化合物对溶剂B的溶解度优选在23℃下为1g/100g以上,更优选为2g/100g以上。另外,酸性化合物对溶剂A的溶解度优选在23℃下为3g/100g以下,更优选为1g/100g以下,进一步优选为0.5g/100g以下。进一步优选的是,酸性化合物在油包油型乳液的配混比例下对溶剂B实质上全部溶解、而对溶剂A实质上不溶解。

[0237] 酸性化合物相对于分散相总量的含量优选为0.1~25质量%,更优选为1~20质量%。由此,可以使乳液进一步稳定化。

[0238] 酸性化合物相对于溶剂B去除后的分散体总量的含量优选为0.1~20质量%,更优选为1~15质量%。由此,可以进一步提高耐磨性。

[0239] 酸性化合物与色料的质量比优选为(酸性化合物的质量)/(色料的质量) ≥ 0.5 。在该范围内,将连续相与分散相混合和搅拌时,可以提供乳化稳定性优异的油包油型乳液。

[0240] 在分散相中,在不有损本发明的效果的范围内,可以添加消泡剂、抗氧化剂、表面张力调节剂、交联剂、增塑剂、颜料衍生物等其他任意成分。

[0241] “着色树脂颗粒分散体的调整方法”

[0242] 作为着色树脂颗粒分散体的调整方法,没有特别限定,可以如下进行调整:使上述分散相分散于上述连续相中而制作油包油型乳液,从该油包油型乳液中去除分散相中的非水系溶剂B,从而调整。

[0243] 例如,连续相和分散相可以将上述各成分混合来调整。之后,边向连续相中滴加分散相边进行混合和搅拌,从而可以使分散相分散于连续相。此时,混合和搅拌可以使用超声波均化器来进行。可以利用减压和/或加热从所得油包油型乳液中去除非水系溶剂B。此时,减压和/或加热的程度以非水系溶剂B被去除但非水系溶剂A残留的方式进行调整。

[0244] 作为分散相中的颜料的分散方法,可以使用球磨机、珠磨机、超声波、均质混合器、高压均化器等一般的湿式分散机。

[0245] 另外,油包油型乳液的连续相与分散相的质量比可以在40:60~95:5的范围内进

行调整。非水系溶剂B的添加量相对于油包油型乳液整体优选为5~40质量%，更优选为5~30质量%。另外，非水系溶剂B的去除量期望为配混的非水系溶剂B总量，但只要相对于配混的非水系溶剂B总量为90质量%以上即可。

[0246] 着色树脂颗粒分散体中，着色树脂颗粒的平均粒径优选如上所述。

[0247] 着色树脂颗粒的平均粒径可以通过调整连续相中配混的碱性分散剂的量或分散相中配混的不挥发成分的量等来控制。通过配混酸性化合物，可以将着色树脂颗粒的平均粒径控制为较小。

[0248] 一个实施方式的着色树脂颗粒分散体也可以直接使用从上述油包油型乳液中调整的分散物，另外，可以根据需要，在所得分散物中，在不妨碍本发明的目的的范围内，之后包含本领域中通常使用的各种添加剂。例如可以适当添加喷嘴堵塞防止剂、抗氧化剂、电导率调节剂、粘度调节剂、表面张力调节剂、氧吸收剂等。对它们的种类没有特别限定，可以使用本领域中使用的物质。另外，也可以将所得分散物用上述非水系溶剂进一步稀释，调整着色树脂颗粒分散体。

[0249] 一个实施方式的着色树脂颗粒分散体可以作为喷墨墨、特别是油性喷墨墨优选使用。

[0250] 作为喷墨墨的粘度根据喷墨记录系统的喷出头的喷嘴直径、喷出环境等而其适应性范围不同，一般来说，在23℃下优选为5~30mPa·s，更优选为5~15mPa·s，进一步优选为5~10mPa·s。

[0251] 作为使用喷墨墨的印刷方法，没有特别限定，可以为压电方式、静电方式、热方式等任意方式。使用喷墨记录装置的情况下，优选的是，基于数字信号，从喷墨头中喷出一个实施方式的墨，使得喷出的墨液滴附着于记录介质。

[0252] 一个实施方式中，对记录介质没有特别限定，可以使用：普通纸、铜版纸、特殊纸等印刷纸张、布、无机质片、薄膜、OHP片等，以它们作为基材且在背面设有粘合层的粘合片等。其中，从墨的渗透性的观点出发，可以优选使用普通纸、铜版纸等印刷纸张。

[0253] 此处，普通纸是指，在通常的纸上未形成墨的接收层、薄膜层等的纸。作为普通纸的一例，可以举出：优质纸、中质纸、PPC纸张、磨木纸、再生纸等。普通纸由于数 μm ~数十 μm 粗的纸纤维形成数十至数百 μm 的孔隙，因此成为墨容易渗透的纸。

[0254] 另外，作为铜版纸，可以优选使用喷墨用铜版纸、所谓涂覆印刷纸张。此处，涂覆印刷纸张是指，一直以来凸版印刷、胶版印刷、凹版印刷等中使用的印刷纸张，且为利用包含粘土、碳酸钙等无机颜料和淀粉等粘结剂的涂料在优质纸、中质纸的表面上设置涂覆层的印刷纸张。涂覆印刷纸张根据涂料的涂覆量、涂覆方法而分为微涂覆纸，优质轻量铜版纸、中质轻量铜版纸、优质铜版纸、中质铜版纸、铜版纸、浇铸铜版纸等。涂覆印刷纸张与普通纸、喷墨用铜版纸相比，纸表面的孔隙少，因此墨的渗透慢，墨成分容易停留在纸表面。因此，一个实施方式的墨适于提高对涂覆印刷纸张的定影性。

[0255] 实施例

[0256] 以下，根据实施例对本发明进行更详细地说明，但本发明不限于这些。只要没有特别说明，“%”就表示“质量%”。

[0257] <树脂溶液的合成>

[0258] 表1中示出树脂a~o的单体组成。

[0259] 在300mL的四口烧瓶中投入甲醇(和光纯药工业株式会社制) 115.1g,边通入氮气进行搅拌,边升温至60℃。液温稳定至60℃后添加V-65(偶氮双2,4-二甲基异戊腈,和光纯药工业株式会社制) 5.0g。按照表1所示的配方,将各单体混合,向单体混合物中加入25.0g的甲醇,制作混合液,向滴液漏斗中投入该混合液。然后,用3小时从滴液漏斗内向烧瓶内滴加混合液。混合液的滴加结束后,用甲醇11.3g将滴液漏斗内清洗,向烧瓶内滴加清洗液。单体混合液的滴加结束后,在2小时后、4小时后分别添加0.33g的V-70(2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈),和光纯药工业株式会社制)、分别添加3.5g的甲醇(和光纯药工业株式会社制)。之后,将液温保持在60℃2小时,然后进行冷却,得到不挥发成分40%的树脂溶液。

[0260] 表中示出所得树脂的重均分子量(M_w ;GPC法,标准聚苯乙烯换算)。

[0261] 依据JIS K 2501测定所得树脂的酸值。将结果示于表1。

[0262] [表1]

[0263] [表1] (甲基)丙烯酸类树脂的单体组成

[0264]

单位: g	a	b	c	d	e	f	g	h
甲基丙烯酸	20	0	20	20	5	45	20	20
丙烯酸	0	20	0	0	0	0	0	0
磷酸 2-(甲基丙烯酰氧基) 乙酯	5	5	1	10	1	1	5	5
磷酸 2-(聚丙二醇) 甲基丙烯酸酯	0	0	0	0	0	0	0	0
甲基丙烯酸苄酯	30	30	30	5	50	30	30	30
丙烯酸苄酯	0	0	0	0	0	0	0	0
3-甲基丙烯酰氧基丙基 三甲氧基硅烷	0	0	0	0	0	0	1	5
3-甲基丙烯酰氧基丙基 三乙氧基硅烷	0	0	0	0	0	0	0	0
甲基丙烯酸甲酯	45	45	49	65	44	24	44	40
总计 (单体混合物、质量%)	100	100	100	100	100	100	100	100
树脂的酸值 (mgKOH/g, 固体)	157	182	136	183	38	299	157	157
Mw (重均分子量)	28800	29600	28600	31400	28400	30400	32100	37400

单位: g	i	j	k	l	m	n	o
甲基丙烯酸	20	20	20	20	20	20	20
丙烯酸	0	0	0	0	0	0	0
磷酸 2-(甲基丙烯酰氧基) 乙酯	0	0	5	0	1	0	0
磷酸 2-(聚丙二醇) 甲基丙烯酸酯	5	5	0	0	0	0	0
甲基丙烯酸苄酯	30	0	30	0	0	30	0
丙烯酸苄酯	0	30	0	0	0	0	0
3-甲基丙烯酰氧基丙基 三甲氧基硅烷	5	5	0	0	0	0	1
3-甲基丙烯酰氧基丙基 三乙氧基硅烷	0	0	5	0	0	0	0
甲基丙烯酸甲酯	40	40	40	80	79	50	79
总计 (单体混合物、质量%)	100	100	100	100	100	100	100
树脂的酸值 (mgKOH/g, 固体)	142	142	157	130	136	130	130
Mw (重均分子量)	36300	33300	34100	27600	28200	30400	32400

[0265] <墨制备>

[0266] 表2至表4中示出溶剂B去除前的实施例和比较例的油包油型乳液的配方。各表中，各成分中包含挥发成分的情况下，括号内一并示出整体量以及不挥发分量(后述的表5至表7也相同)。

[0267] 以各表所示的配混量，将溶剂A和碱性分散剂混合而制备连续相。接着，以各表所示的配混量，在溶剂B中混合颜料、树脂和酸性化合物，利用珠磨机进行分散，制备分散相。

[0268] 以将连续相在磁力搅拌器中搅拌的状态，边向该连续相中滴加预先混合的分散相，边照射超声波均化器“Ultrasonic processor VC-750”(Sonix株式会社制)10分钟，得到油包油(O/O)型乳液。照射超声波的期间进行冰冷。

[0269] 边将所得乳液在蒸发仪中减压，边去除分散相中的溶剂B，得到着色树脂颗粒分散体。溶剂B的去除率大致为100质量%。将该着色颗粒分散体直接作为墨使用。

[0270] 表5至表7中示出溶剂B去除后的实施例和比较例的墨的配方。求出着色树脂颗粒成分(颜料、树脂和酸性化合物)相对于墨总量的总量一并示出。

[0271] [表2]

[0272] [表2]油包油型乳液配方(溶剂B去除前)

[0273]

单位：质量%			实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
连续相	溶剂A	Isopar M	54.0	54.0	54.0	54.0	54.0	54.0
	碱性分散剂	S17000 (不挥发成分100%)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
分散相	溶剂B	甲醇	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
	颜料	炭黑	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	酸性化合物	BYK-111 (不挥发成分95%)	4.0 (3.8)	4.0 (3.8)	4.0 (3.8)	4.0 (3.8)	4.0 (3.8)	4.0 (3.8)
	树脂	树脂种类	a	b	c	d	e	f
		树脂量 (不挥发成分40%)	10.0 (4.0)	10.0 (4.0)	10.0 (4.0)	10.0 (4.0)	10.0 (4.0)	10.0 (4.0)
总计(质量%)			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0274] [表3]

[0275] [表3]油包油型乳液配方(溶剂B去除前)

[0276]

单位：质量%			实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12
连续相	溶剂A	Isopar M	54.0	54.0	54.0	54.0	54.0	58.0
	碱性分散剂	S17000 (不挥发成分100%)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
分散相	溶剂B	甲醇	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5
	颜料	炭黑	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	酸性化合物	BYK-111 (不挥发成分95%)	4.0 (3.8)	4.0 (3.8)	4.0 (3.8)	4.0 (3.8)	4.0 (3.8)	0.0
	树脂	树脂种类	g	h	i	j	k	a
		树脂量 (不挥发成分40%)	10.0 (4.0)	10.0 (4.0)	10.0 (4.0)	10.0 (4.0)	10.0 (4.0)	10.0 (4.0)
总计(质量%)			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0277] [表4]

[0278] [表4]油包油型乳液配方(溶剂B去除前)

[0279]

单位：质量%			比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
连续相	溶剂A	Isopar M	54.0	54.0	54.0	54.0	54.0	54.0
	碱性分散剂	S17000 (不挥发成分100%)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
分散相	溶剂B	甲醇	22.5	22.5	22.5	22.5	28.5	28.5
	颜料	炭黑	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	酸性化合物	BYK-111 (不挥发成分95%)	4.0 (3.8)	4.0 (3.8)	4.0 (3.8)	4.0 (3.8)	4.0 (3.8)	4.0 (3.8)
	树脂	树脂种类	l	m	n	o	-	-
		树脂量 (不挥发成分40%)	10.0 (4.0)	10.0 (4.0)	10.0 (4.0)	10.0 (4.0)	-	-
	比较树脂	ARUFON UC3920 (不挥发成分100%)	-	-	-	-	4.0	-
		SR13 (不挥发成分100%)	-	-	-	-	-	4.0
总计 (质量%)			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0280] [表5]

[0281] [表5]墨配方(溶剂B去除后)和评价结果

[0282]

单位：质量%			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
连续相	溶剂A	Isopar M	75.5	75.5	75.5	75.5	75.5	75.5
	碱性分散剂	S17000 (不挥发成分 100%)	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
分散相	溶剂B	甲醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	颜料	炭黑	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
	酸性化合物	BYK-111 (不挥发成分 95%)	5.6 (5.3)	5.6 (5.3)	5.6 (5.3)	5.6 (5.3)	5.6 (5.3)	5.6 (5.3)
	树脂	树脂种类	a	b	c	d	e	f
树脂量 (不挥发成分 100%)		5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	
总计(质量%)			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
着色树脂颗粒成分(质量%)			13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1
评价	平均粒径(nm)		122	152	138	155	112	162
	墨粘度(mPa·s)		A	A	B	A	A	A
	放置一天后的耐擦拭性		A	A	A	A	B	A
	70℃贮藏稳定性		A	A	A	B	B	B
	放置一天后的耐水性		A	A	A	A	A	A
	放置一天后的耐加亮度		A	A	A	A	A	A
	显色性(普通纸)		A	A	A	A	B	A
	显色性(铜版纸)		A	A	A	A	A	A
辊转印污染(低于5秒)		A	A	A	A	B	A	

[0283] [表6]

[0284] [表6] 墨配方(溶剂B去除后)和评价结果

[0285]

单位：质量%			实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
连续相	溶剂A	Isopar M	75.5	75.5	75.5	75.5	75.5	81.1
	碱性分散剂	S17000 (不挥发成分 100%)	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
分散相	溶剂B	甲醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	颜料	炭黑	5.6	5.6	5.6	5.60	5.60	5.6
	酸性化合物	BYK-111 (不挥发成分 95%)	5.6 (5.3)	5.6 (5.3)	5.6 (5.3)	5.6 (5.3)	5.6 (5.3)	0.0
	树脂	树脂种类	g	h	i	j	k	a
树脂量 (不挥发成分 100%)		5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	
总计(质量%)			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
着色树脂颗粒成分(质量%)			13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	7.8
评价	平均粒径(nm)		154	120	134	128	119	150
	墨粘度(mPa·s)		A	A	A	A	A	A
	放置一天后的耐擦拭性		A	A	A	A	A	B
	70℃贮藏稳定性		A	A	A	A	A	B
	放置一天后的耐水性		A	A	A	A	A	A
	放置一天后的耐加亮度		A	A	A	A	A	A
	显色性(普通纸)		A	A	A	A	A	A
	显色性(铜版纸)		A	A	A	A	A	A
辊转印污染(低于5秒)			AA	AA	AA	AA	AA	B

[0286] [表7]

[0287] [表7]墨配方(溶剂B去除后)和评价结果

[0288]

单位：质量%			比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
连续相	溶剂A	Isopar M	75.5	75.5	75.0	75.5	75.5	75.5
	碱性分散剂	S17000 (不挥发成分 100%)	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
分散相	溶剂B	甲醇	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	颜料	炭黑	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
	酸性化合物	BYK-111 (不挥发成分 95%)	5.6 (5.3)	5.6 (5.3)	5.6 (5.3)	5.6 (5.3)	5.6 (5.3)	5.6 (5.3)
	树脂	树脂种类	l	m	n	o	-	-
		树脂量 (不挥发成分 100%)	5.6	5.6	5.6	5.6	-	-
	比较树脂	ARUFONUC3920 (不挥发成分 100%)	-	-	-	-	5.6	-
		SR13 (不挥发成分 100%)	-	-	-	-	-	5.6
总计 (质量%)			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
着色树脂颗粒成分 (质量%)			13.1	13.1	13.1	13.1	16.5	16.5
评价	平均粒径 (nm)		248	187	160	220	140	200
	墨粘度 (mPa. s)		D	C	B	D	C	C
	放置一天后的耐擦拭性		C	C	B	C	B	B
	70°C贮藏稳定性		C	C	B	C	B	B
	放置一天后的耐水性		C	C	C	C	B	B
	放置一天后的耐加亮度		C	C	C	C	B	B
	显色性 (普通纸)		C	B	C	C	C	C
	显色性 (铜版纸)		C	C	C	C	C	C
辊转印污染 (低于5秒)		C	C	C	C	B	B	

[0289] 各表所示的成分如以下所示。

[0290] (连续相)

[0291] 溶剂A“Isopar M”：异构烷烃系溶剂，TonenGeneral Sekiyu K.K制“IsoparM”，蒸馏初馏点224°C，终点254°C。

[0292] 碱性分散剂“S17000”：Lubrizol Corporation制“Solsperse 17000”，不挥发成分100%，碱值2mgKOH/g。

[0293] (分散相)

[0294] 溶剂B“甲醇”：碳数1的醇系溶剂，和光纯药工业株式会社制，沸点64.7°C。

[0295] 炭黑：三菱化学株式会社制“MA-8”。

[0296] 酸性化合物“BYK-111”：具有2个磷酸基的液体有机化合物(在共聚物的两末端具有磷酸基的磷酸酯化合物)，BYK Japan KK.制“DISPERBYK-111”，酸值129mgKOH/g，不挥发成分95.0%。

[0297] 比较树脂“ARUFON UC3920”：丙烯酸类树脂，东亚合成化学株式会社制“ARUFON

UC3920”，(酸值) 242mgKOH/g, (Mw) 20400, 不挥发成分100%。

[0298] 比较树脂“SR13”：聚甲基倍半硅氧烷(官能团：甲基，末端基：硅烷醇基，乙氧基硅烷基(乙氧基))，(Mw) 6000, 小西化学工业株式会社制“SR13”。

[0299] 上述Mw表示重均分子量。

[0300] 作为溶剂B的甲醇对作为溶剂A的Isopar M的在23℃下的溶解度为0.4g/100g。另外，甲醇的沸点为64.7℃，Isopar M的沸点大致为222℃。

[0301] 作为碱性分散剂的Solspense 17000以表1至表3所示的连续相的配混比例溶解于溶剂A, 对溶剂B的溶解度在23℃下低于3g/100g。

[0302] 颜料分别以表1至表3所示的分散相的配混比例溶解或分散于溶剂B, 对溶剂A的溶解度在23℃下低于3g/100g。

[0303] 各树脂分别以表1至表3所示的分散相的配混比例溶解于溶剂B, 对溶剂A的溶解度在23℃下低于3g/100g, 对水的溶解度在23℃下低于3g/100g。

[0304] 酸性化合物以表1至表3所示的分散相的配混比例溶解于溶剂B, 对溶剂A的溶解度在23℃下低于3g/100g。

[0305] <评价>

[0306] 使用上述各墨进行以下的各评价。将结果一并示于各表。

[0307] (着色树脂颗粒的平均粒径)

[0308] 对于上述各墨, 利用动态光散射式粒径分布测定装置“LB-500”(株式会社堀场制作所制), 根据散射光强度算出墨中分散的着色树脂颗粒的平均粒径。

[0309] (墨的粘度)

[0310] 着色树脂颗粒分散体的粘度是在23℃下以0.1Pa/s的速度使剪断应力从0Pa增加时的10Pa下的粘度, 利用TA Instruments Japan株式会社制“RheometerAR-G2”(圆锥角度2°, 直径40mm)测定, 以如下基准进行评价。

[0311] A: 墨粘度低于9mPa·s

[0312] B: 墨粘度为9mPa·s以上且低于13mPa·s

[0313] C: 墨粘度为13mPa·s以上且低于15mPa·s

[0314] D: 墨粘度为15mPa·s以上

[0315] (印刷物的制作)

[0316] 将上述各墨装填至线式喷墨打印机“Orphis X9050”(理想科学工业株式会社制), 在铜版纸“AURORA coat”(日本制纸株式会社制)和普通纸“理想纸张薄口”(理想科学工业株式会社制)上印刷实心图像和文字图像, 得到印刷物。印刷以分辨率300×300dpi、在每1点的墨量为42pl的喷出条件下进行。需要说明的是, “Orphis X9050”是使用线型喷墨头, 沿着与主扫描方向(喷嘴排列的方向)正交的副扫描方向输送纸张并进行印刷的系统。

[0317] (放置一天后的耐擦拭性)

[0318] 针对普通纸上的印刷物, 印刷后放置一天后, 以目视观察用手指强烈擦拭印刷物的实心图像部分5次时的状态, 以如下基准评价耐擦拭性。

[0319] A: 基本没有确认到图像的剥离的水平。

[0320] B: 确认到图像的剥离但实际使用上没有问题的水平。

[0321] C: 图像的剥离明显, 实际使用上有问题的水平。

- [0322] (70℃贮藏稳定性)
- [0323] 在玻璃瓶(容量10ml)中填充7g的墨,关闭盖后,在70℃的恒温槽中进行保管。保管2周后以目视监察沉淀的有无,以以下的基准评价贮藏稳定性。
- [0324] A:没有沉淀。
- [0325] B:有流动性的沉淀为少量。
- [0326] C:存在没有流动性的沉淀。
- [0327] (放置一天后的耐水性)
- [0328] 针对普通纸上的印刷物,印刷后放置24小时后,在印刷物的实心图像部分中充满0.5ml的水,以目视观察其渗墨情况,以如下基准评价耐水性。
- [0329] A:印刷图像部分没有渗出的水平。
- [0330] B:印刷图像部分稍渗出,但实际使用上没有问题的水平。
- [0331] C:印刷图像部分渗墨,实际使用上有问题的水平。
- [0332] (放置一天后的耐加亮性)
- [0333] 针对普通纸上的印刷物,印刷后放置24小时后,用KOKUYO Co.,Ltd.制线记号笔“PM-L103Y”对印刷物的文字图像部分绘制线,以目视观察其状态,以如下基准评价耐加亮性。
- [0334] A:印刷图像部分没有污染、或印刷图像部分的周围稍被污染的水平。
- [0335] B:印刷图像部分的周围被污染,但实际使用上没有问题的水平。
- [0336] C:印刷图像部分的周围被污染,实际使用上有问题的水平。
- [0337] (显色性)
- [0338] 针对铜版纸和普通纸上的印刷物,以目视观察印刷后放置24小时后的涂膜的浓度,以如下基准评价显色性。
- [0339] A:图像均匀且可以得到充分的浓度。
- [0340] B:图像均匀但浓度浅。
- [0341] C:图像不均匀且浓度浅。
- [0342] (辊转印污染)
- [0343] 用棒涂机在普通纸上形成涂膜(4 μ m)。自涂膜形成5秒以内,以印刷物与按照成为0.44N/mm的载荷的方式安装的NBR的橡胶辊相接触的方式进行输送。对于自印刷物向橡胶辊转印墨的部分,利用分光测色计(x-rite exact,Videojet X-Rite K.K.制),测定橡胶辊面的OD值。根据该OD值,以如下基准评价辊转印污染。
- [0344] AA:OD值低于0.05。
- [0345] A:OD值0.05以上且低于0.10。
- [0346] B:OD值0.10以上且低于0.12。
- [0347] C:OD值0.12以上。
- [0348] 如上述各表所示那样,各实施例的墨的评价均良好,另外,着色树脂颗粒的平均粒径和粘度也为适当的范围。
- [0349] 实施例1~6中,使用树脂a~f,各树脂由各种单体成分构成,为良好的结果。
- [0350] 实施例5中,具有羧基的单元少至5质量%,具有苄基的单体多至50质量%,虽然相对而言对普通纸的显色性降低,辊转印污染增加,但是为充分的结果。

[0351] 实施例7~11中,使用树脂g~k,各树脂由具有烷氧基甲硅烷基的单体以及各种单体成分构成,为良好的结果。这些实施例中,特别是可以改善辊转印污染。

[0352] 实施例12中,使用树脂a,相对于实施例1不使用酸性化合物,除此之外,为相同的配方。实施例12中,相对于实施例1,虽然耐擦拭性和贮藏稳定性降低,辊转印污染增加,但是为充分的结果。

[0353] 比较例1~4中,使用树脂l~o。

[0354] 对于比较例1的树脂l,具有羧基,但不具有磷酸基、苄基和烷氧基甲硅烷基,无法得到充分的结果。

[0355] 对于比较例2的树脂m,具有羧基和磷酸基,但不具有苄基和烷氧基甲硅烷基,无法得到充分的结果。

[0356] 对于比较例3的树脂n,具有羧基和苄基,但不具有磷酸基和烷氧基甲硅烷基,无法得到充分的结果。

[0357] 对于比较例4的树脂o,具有羧基和烷氧基甲硅烷基,但不具有磷酸基和苄基,无法得到充分的结果。

[0358] 比较例5中,使用比较树脂的“ARUFON UC3920”,比较例6中,使用比较树脂的“SR13”。比较例5和6中,可以一定程度地防止辊转印污染,但显色性不充分。另外,比较例5和6中,墨粘度变高。

[0359] 比较例5的“ARUFONUC3920”包含丙烯酸和苯乙烯的结构,但不包含磷酸基、磷酸酯基。

[0360] 比较例6的“SR13”不包含羧基、磷酸基、磷酸酯基、芳香环。