



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108504188 A

(43)申请公布日 2018.09.07

(21)申请号 201810161382.4

(22)申请日 2018.02.26

(30)优先权数据

2017-035942 2017.02.28 JP

2017-188371 2017.09.28 JP

(71)申请人 理想科学工业株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 守永真利绘 志村真一郎

安藤一行 杉浦光

(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.

C09D 11/322(2014.01)

C09D 11/36(2014.01)

权利要求书1页 说明书22页

(54)发明名称

油性喷墨墨

(57)摘要

一种油性喷墨墨。[课题]提供防止墨中所含的染料色淀颜料的染料化并且防止墨在喷嘴板上的附着、印刷物的干燥性优异的油性喷墨墨。

[解决手段]一种油性喷墨墨，其包含染料色淀颜料、颜料分散剂、以及非水系溶剂，非水系溶剂包含表面张力为20mN/m以上且28mN/m以下的硅油。优选硅油的表面张力为22mN/m以上且26mN/m以下。

1. 一种油性喷墨墨，其包含染料色淀颜料、颜料分散剂、以及非水系溶剂，所述非水系溶剂包含表面张力为20mN/m以上且28mN/m以下的硅油。

2. 根据权利要求1所述的油性喷墨墨，其中，所述硅油的表面张力为22mN/m以上且26mN/m以下。

3. 根据权利要求1或2所述的油性喷墨墨，其中，以相对于非水系溶剂总量为50质量%以上包含所述硅油，以相对于非水系溶剂总量为2质量%以上且15质量%以下进一步包含碳数6以上的醇系溶剂。

4. 根据权利要求1或2所述的油性喷墨墨，其中，所述染料色淀颜料为碱性染料色淀颜料。

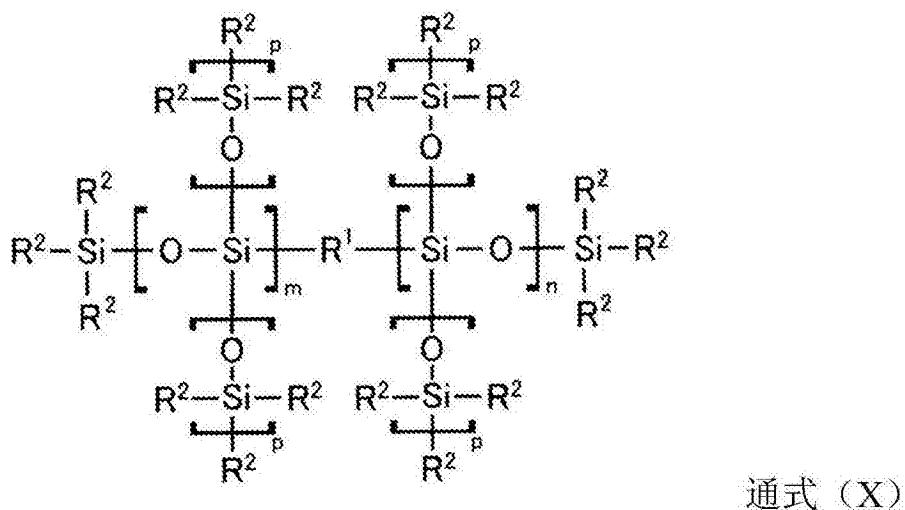
5. 根据权利要求4所述的油性喷墨墨，其中，所述染料色淀颜料为咕吨系碱性染料色淀颜料。

6. 根据权利要求4所述的油性喷墨墨，其中，所述染料色淀颜料为选自由C.I. 颜料红81、C.I. 颜料红81:4、C.I. 颜料红169组成的组中的1种以上。

7. 根据权利要求1或2所述的油性喷墨墨，其中，所述硅油包含改性硅油，所述改性硅油的1分子中的硅数为2~6，具有碳原子直接键合于硅原子、且碳数以及氧数的总计为5以上的有机基团，1分子中的所述碳数以及氧数的总计为5以上的有机基团中所含的碳数以及氧数的总计为5~20。

8. 根据权利要求7所述的油性喷墨墨，其中，所述改性硅油中所含的所述碳数以及氧数的总计为5以上的有机基团为选自由碳数7以上的烷基、碳数以及氧数的总计为5以上的含羧酸酯键的基团、碳数6以上的含芳香环的基团和碳数7以上的亚烷基组成的组中的1种以上。

9. 根据权利要求7所述的油性喷墨墨，其中，所述改性硅油为由下述通式(X)表示的化合物，



通式(X)中， $R^1$ 为氧原子、或者为碳原子直接键合于硅原子的2价有机基团， $R^2$ 分别独立地为碳原子直接键合于硅原子的1价有机基团， $m$ 以及 $n$ 分别独立地为0~4的整数， $p$ 分别独立地为0~2的整数，1分子中的硅数为2~6， $R^1$ 以及 $R^2$ 之中的至少1个为碳数以及氧数的总计为5以上的有机基团，1分子中的所述碳数以及氧数的总计为5以上的有机基团中所含的氧数以及碳数的总计为5~20。

## 油性喷墨墨

### 技术领域

[0001] 本发明涉及油性喷墨墨。

### 背景技术

[0002] 喷墨记录方式是,从微细的喷嘴以液滴的方式喷射流动性高的喷墨墨,将图像记录在与喷嘴相对地设置的记录介质,可以以低噪音实现高速打印,因此近年快速普及。作为这样的喷墨记录方式中所使用的墨,已知含有水作为主溶剂的水性墨、以高含量含有聚合性单体作为主要成分的紫外线固化型墨(UV墨)、以高含量含有蜡作为主要成分的热熔墨(固体墨)、并且含有非水系溶剂作为主溶剂的所谓非水系墨。非水系墨可以分类为主溶剂为挥发性有机溶剂的溶剂墨(溶剂系墨)和主溶剂为低挥发性或者不挥发性的有机溶剂的油性墨(油系墨)。溶剂墨主要通过有机溶剂的蒸发从而在记录介质上干燥,与之相对,油性墨以向记录介质的浸透为主从而干燥。

[0003] 对于喷墨记录方式中所使用的墨的着色材料,在高图像质量印刷中所需要的耐光性、耐候性以及耐水性优异,因此存在将颜料作为着色材料的墨增加的倾向。

[0004] 在油性墨中使用的颜料之中存在染料色淀颜料。染料色淀颜料为使水溶性染料不可溶解而使其固着于体质颜料的颜料,得到源自染料的多种色调并且耐光性、耐候性以及耐水性也优异。

[0005] 在专利文献1(日本特开2014-19766号公报)中,在非水系喷墨墨中,为了得到高浓度并且高彩度的印刷物,使用作为染料色淀颜料之一的咕吨系颜料。在专利文献1的墨中,使用组合了酯系溶剂、醇系溶剂、以及非极性溶剂的非水系溶剂。

[0006] 在油性墨中,颜料以及非水系溶剂的组合是多种多样的,因此,在作为通常的颜料的一个例子可以列举出染料色淀颜料的例子之中,有时作为非水系溶剂的一个例子可以列举出硅油的例子。参照专利文献2(日本特开2005-60567号公报)、专利文献3(日本特开2006-315363号公报)、专利文献4(日本特开2006-307107号公报)等。

[0007] 在专利文献5(日本特开2004-217703号公报)中,提出了利用含有硅酮系溶剂和颜料、进而含有特定的改性硅油作为分散剂的喷墨用非水系颜料墨,改善墨的稳定性、喷嘴阻塞以及透明文件夹变形。

[0008] 在专利文献6(日本特开平4-248879号公报)中,提出了利用至少含有2~95wt(%)的沸点为100℃~250℃的硅酮系溶剂、和不溶于该溶剂的着色材料的喷墨记录用墨,无论何种纸质均可以得到良好的打印品质,此外,在打印后数秒可以得到足够的耐刷性,得到在彩色图像中没有混色的清晰的图像。

[0009] 在专利文献7(日本特开平4-161467号公报)中,提出了利用使用在分子骨架中具有硅氧烷键的绝缘性溶剂的喷墨打印机用墨,可以以高浓度进行清晰的打印,具有耐擦拭性,并且可以稳定喷出。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

- [0012] 专利文献1:日本特开2014-19766号公报
- [0013] 专利文献2:日本特开2005-60567号公报
- [0014] 专利文献3:日本特开2006-315363号公报
- [0015] 专利文献4:日本特开2006-307107号公报
- [0016] 专利文献5:日本特开2004-217703号公报
- [0017] 专利文献6:日本特开平4-248879号公报
- [0018] 专利文献7:日本特开平4-161467号公报

## 发明内容

### [0019] 发明要解决的问题

[0020] 在专利文献1中,将咕吨系颜料配合到组合了酯系溶剂、醇系溶剂、以及非极性溶剂的非水系溶剂中而制作非水系墨。这样的非水系溶剂存在在印刷后,印刷物的干燥速度变慢,刚印刷之后的印刷图像的定影性差的问题。此外,咕吨系颜料有时在酯系溶剂、醇系溶剂那样的极性溶剂中染料化,由于染料化的成分,而存在在印刷物的印刷区域和未印刷区域的交界产生渗色的问题,耐光性降低的问题。

[0021] 在专利文献5以及6中提出的硅酮系溶剂主要为二甲基硅酮。二甲基硅酮对于喷墨喷头的亲和性高。使用该二甲基硅酮的墨容易附着于喷头,存在附着于喷头的墨滴落到印刷物上、或在喷头附近墨发生固化而成为喷嘴不喷出的原因的情况。

[0022] 专利文献2~4中可以列举出的硅酮系溶剂也主要是二甲基硅酮,存在与专利文献5以及6同样的问题。特别是,二甲基硅酮的表面张力越低,越引起那样的问题。

[0023] 进而,在专利文献2~6中未公开在油性墨中存在染料色淀颜料染料化的问题,也未公开具体组合染料色淀颜料与硅油的例示。

[0024] 在专利文献7中使用在分子骨架中具有硅氧烷键的绝缘性溶剂,但对在该溶剂的硅氧烷键键合何种官能团、或对硅氧烷键的个数并未详细地公开。因此,不能特定该溶剂的物性或其作用。此外,在专利文献7中未公开染料色淀颜料。

[0025] 作为本发明的一个目的,可以提供防止墨中所含的染料色淀颜料的染料化并且防止墨在喷嘴板上的附着、印刷物的干燥性优异的油性喷墨墨。

### [0026] 用于解决问题的方案

[0027] 作为一个实施方式,为一种油性喷墨墨,其包含染料色淀颜料、颜料分散剂、以及非水系溶剂,前述非水系溶剂包含表面张力为20mN/m以上且28mN/m以下的硅油。

### [0028] 发明的效果

[0029] 根据一个实施方式,可以提供防止墨中所含的染料色淀颜料的染料化并且防止墨在喷嘴板上的附着、印刷物的干燥性优异的油性喷墨墨。

## 具体实施方式

[0030] 以下,使用一个实施方式说明本发明。以下的实施方式中的例示不限定本发明。

[0031] 作为基于一个实施方式的油性喷墨墨(以下,有时简称为墨。),其特征在于,包含染料色淀颜料、颜料分散剂、以及非水系溶剂,非水系溶剂包含表面张力为20mN/m以上且28mN/m以下的硅油。

[0032] 由此,可以提供防止墨中所含的染料色淀颜料的染料化并且防止墨在喷嘴板上的附着、印刷物的干燥性优异的油性喷墨墨。

[0033] 该墨通过防止染料色淀颜料的染料化,从而可以提高印刷图像的耐光性,此外,可以防止印刷图像从印刷区域渗色到未印刷区域的现象。染料色淀颜料染料化时,在记录介质上涂布墨时,有时染料化的成分在记录介质中浸透,从印刷区域渗色到未印刷区域。进而,有时染料化的成分进入到记录介质的纤维中,以比颜料自身更鲜艳的颜色染色,将印刷区域与未印刷区域的交界着色。

[0034] 此外,通过使用表面张力为20mN/m以上且28mN/m以下的硅油作为非水系溶剂,从而可以降低墨对于喷嘴板的润湿性、防止墨在喷嘴板上的附着并且提高印刷物的干燥速度。

[0035] 墨中含有染料色淀颜料。

[0036] 染料色淀颜料为使水溶性染料不可溶解,使其固着于体质颜料的颜料。

[0037] 作为染料色淀颜料,可以使用碱性染料色淀颜料、酸性染料色淀颜料等。

[0038] 染料色淀颜料的分散性良好,可以进一步改善墨的储存稳定性。

[0039] 此外,染料色淀颜料的分散性良好,因此可以防止颜料的凝集,可以进一步防止墨在喷嘴板上的附着。此外,染料色淀颜料的分散性良好,因此墨涂布到记录介质时,与溶剂的脱离性良好,可以进一步提高印刷物的干燥性。碱性染料色淀颜料的分散性更优异,可以优选使用。

[0040] 碱性染料色淀颜料为使用沉淀剂而使具有氨基等碱性基团的染料不可溶解,使其固着于体质颜料的颜料,沉淀剂中可以使用磷钨酸、磷钼酸、磷钨钼酸、硅钼酸、硅钨钼酸、丹宁酸、月桂酸、没食子酸、铁氰化物以及亚铁氰化物、合成媒染剂(katal、tamo1)等。

[0041] 作为碱性染料色淀颜料,例如,可以使用将咕吨系染料(罗丹明6G,罗丹明等)、三苯基甲烷系染料(甲基紫、孔雀绿等)、三苯基甲烷噻唑系染料、噻唑系染料、二苯基甲烷系染料、偶氮甲碱系染料等色淀化,使其固着于体质颜料的颜料。

[0042] 酸性染料色淀颜料为使用沉淀剂使具有磺基、羧基等酸性基团的染料不可溶解,使其固着于体质颜料的颜料,在沉淀剂中可以使用钙、钡、铝、钠等金属盐等。

[0043] 作为酸性染料色淀颜料,例如,可以使用将波斯橙系染料、亚硝基系染料、单偶氮系染料、喹啉系染料、酸性型咕吨系染料、蒽醌系染料(茜素(alizarin)、茜草(madder)等)、靛系染料等色淀化、使其固着于体质颜料的颜料。

[0044] 染料色淀颜料,例如可以列举出C.I.颜料黄18、C.I.颜料黄100、C.I.颜料黄104、C.I.颜料黄115、C.I.颜料黄117;C.I.颜料橙17:1(波斯橙色淀)、C.I.颜料橙39;C.I.颜料红63(靛蓝色淀)、C.I.颜料红81、C.I.颜料红81:1、C.I.颜料红81:2、C.I.颜料红81:3、C.I.颜料红81:4、C.I.颜料红82、C.I.颜料红83、C.I.颜料红84、C.I.颜料红90、C.I.颜料红90:1、C.I.颜料红151、C.I.颜料红169、C.I.颜料红172、C.I.颜料红173、C.I.颜料红174、C.I.颜料红191、C.I.颜料红193;C.I.颜料紫1、C.I.颜料紫2、C.I.颜料紫2:2、C.I.颜料紫3、C.I.颜料紫3:1、C.I.颜料紫3:3、C.I.颜料紫4、C.I.颜料紫5、C.I.颜料紫5:1、C.I.颜料紫6:1、C.I.颜料紫7:1、C.I.颜料紫9、C.I.颜料紫12、C.I.颜料紫20、C.I.颜料紫26、C.I.颜料紫27、C.I.颜料紫39、C.I.颜料蓝1、C.I.颜料蓝1:2、C.I.颜料蓝2、C.I.颜料蓝3、C.I.颜料蓝8、C.I.颜料蓝9、C.I.颜料蓝10、C.I.颜料蓝11、C.I.颜料蓝12、C.I.颜料蓝14、C.I.颜料

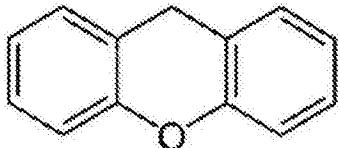
蓝53(亮蓝色淀)、C.I.颜料蓝62、C.I.颜料蓝63;C.I.颜料绿1、C.I.颜料绿2、C.I.颜料绿3、C.I.颜料绿4、C.I.颜料绿8、C.I.颜料绿9、C.I.颜料绿10、C.I.颜料绿12、C.I.颜料绿45;C.I.颜料棕3等。

[0045] 它们可以单独使用或组合使用2种以上。

[0046] 其中,可以优选使用将咁吨系染料经过色淀化的咁吨系碱性染料色淀颜料、将三苯基甲烷系染料经过色淀化的三苯基甲烷系碱性染料色淀颜料,更优选咁吨系碱性染料色淀颜料。

[0047] 咁吨系碱性染料色淀颜料为咁吨系染料被色淀化而固着于体质颜料的颜料。咁吨系染料为具有由下述结构式表示的咁吨骨架的染料,例如,可以列举出罗丹明系染料、荧光素系染料、曙红系染料等。从色调的观点出发,优选为罗丹明、罗丹明B、罗丹明6G等罗丹明系染料。

[0048]



[0049] 作为咁吨系碱性染料色淀颜料,从上述之中,可以优选使用C.I.颜料红81(罗丹明6G(PTMA))、C.I.颜料红81:1(罗丹明6G(STMA))、C.I.颜料红81:2(罗丹明(SMA))、C.I.颜料红81:3(罗丹明(PMA))、C.I.颜料红81:4(罗丹明(PTMA)和罗丹明6G(丹宁酸))、C.I.颜料红169(罗丹明6G(CFA))等。

[0050] 其中,可以优选使用C.I.颜料红81、C.I.颜料红81:4、C.I.颜料红169。

[0051] 它们可以单独使用或组合使用2种以上。

[0052] 墨中在不损害本发明的效果的范围内,也可以包含其它的颜料。

[0053] 例如,从印刷图像的浓度以及彩度的观点出发,可以使用咁吨系染料色淀颜料并且偶氮色淀系颜料。

[0054] 作为可以并用的偶氮色淀颜料,优选为溶性偶氮颜料,例如,可以列举出C.I.颜料红48:1、C.I.颜料红48:2、C.I.颜料红48:3、C.I.颜料红48:4、C.I.颜料红48:5、C.I.颜料红49、C.I.颜料红49:1、C.I.颜料红49:2、C.I.颜料红49:3、C.I.颜料红52:1、C.I.颜料红52:2、C.I.颜料红53:1、C.I.颜料红54、C.I.颜料红57:1、C.I.颜料红58、C.I.颜料红58:1、C.I.颜料红58:2、C.I.颜料红58:3、C.I.颜料红58:4、C.I.颜料红60:1、C.I.颜料红63、C.I.颜料红63:1、C.I.颜料红63:2、C.I.颜料红63:3、C.I.颜料红64:1、C.I.颜料红68、C.I.颜料红200、C.I.颜料红237、C.I.颜料红239、以及C.I.颜料红247等。

[0055] 咁吨系染料色淀颜料与偶氮色淀系颜料的质量比优选10:0~3:7,更优选10:0~5:5。

[0056] 颜料的分散形态可以为用非油溶性树脂包覆颜料的所谓胶囊颜料、用颜料分散剂使着色树脂颗粒分散的分散体,但优选使颜料分散剂直接吸附到颜料表面并使其分散的分散体。

[0057] 作为颜料的平均粒径,从喷出稳定性和储存稳定性的观点出发,优选为300nm以下,更优选为200nm以下,进一步优选为150nm以下。

[0058] 颜料相对于墨总量通常为0.01~20质量%,从印刷浓度的观点出发,为1质量%以

上,进一步优选5质量%以上,从墨粘度的观点出发,优选为15质量%以下。

[0059] 为了在墨中使颜料稳定地分散,可以与颜料一起使用颜料分散剂。

[0060] 作为颜料分散剂,例如,优选使用含羟基的羧酸酯、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、乙烯基吡咯烷酮与长链烯烃的共聚物、改性聚氨酯、改性聚丙烯酸酯、聚醚酯型阴离子系活性剂、聚氧乙烯烷基磷酸酯、聚酯多胺等。

[0061] 作为颜料分散剂的市售品例,例如可以列举出ISP Japan Ltd.制“Antaron V216(乙烯基吡咯烷酮・十六烯共聚物),V220(乙烯基吡咯烷酮・二十烯共聚物)”(均为商品名);The Lubrizol Corporation制“Solsperse 13940(聚酯胺系),16000,17000,18000(脂肪酸胺系),11200,24000,28000”(均为商品名);BASF Japan Ltd.制“Efka 400,401,402,403,450,451,453(改性聚丙烯酸酯),46,47,48,49,4010,4055(改性聚氨酯)”(均为商品名);楠本化成株式会社制“Disparlon KS-860,KS-873N4(聚酯的胺盐)”(均为商品名);第一工业制药株式会社制“Discol 202,206,0A-202,0A-600(多链型高分子非离子系)”(均为商品名);BYK-Chemie Japan K.K.制“DISPERBYK 2155,9077”(均为商品名);Croda Japan K.K.制“Hypermer KD2,KD3,KD11,KD12”(均为商品名)等。

[0062] 颜料分散剂若为可以使上述颜料充分分散在墨中的量即可,可以适宜设定。例如,可以以质量比计,以相对于颜料1为0.1~5配合颜料分散剂,优选为0.1~1。此外,颜料分散剂可以以相对于墨总量为0.01~15质量%进行配合,优选为0.01~10质量%。

[0063] 在油性墨中,包含颜料分散剂的树脂成分可以以相对于墨总量为15质量%以下配合,更优选为10质量%以下。由此,防止墨粘度的上升,可以进一步改善喷出性能。

[0064] 墨可以包含表面张力为20mN/m以上且28mN/m以下的硅油。

[0065] 硅油的表面张力优选为20mN/m以上,更优选为22mN/m以上。由此,可以降低墨对于喷嘴板的润湿性,防止墨在喷嘴板上的附着。

[0066] 硅油的表面张力优选为28mN/m以下,更优选为26mN/m以下。由此,墨快速地浸透到记录介质,可以提高印刷物的干燥速度。

[0067] 在此,表面张力可以根据泡压法(最大泡压法)而求出。例如可以使用SITA Process Solutions公司制“SITA Messtechnik GmbH science line t60”测定表面张力。

[0068] 对于墨整体的表面张力,对其没有限定,优选为20mN/m以上,更优选22mN/m以上。此外,墨整体的表面张力优选30mN/m以下,更优选27mN/m以下。

[0069] 硅油若表面张力为20mN/m以上且28mN/m以下,则没有特别限定,可以在1分子中具有硅原子以及碳原子,使用在23℃下为液态的化合物。

[0070] 作为硅油,可以使用具有甲硅烷基的化合物、具有甲硅烷基氧基的化合物、具有硅氧烷键的化合物等,特别是可以优选使用聚硅氧烷化合物。

[0071] 作为硅油,例如,可以使用链状硅油、环状硅油、改性硅油等。

[0072] 链状硅油可以具有直链或者支链,优选硅数为15~30,更优选为17~25。作为链状硅油,例如,可以列举出三十二烷甲基十五硅氧烷、三十六烷甲基十七硅氧烷等。

[0073] 作为环状硅油,优选硅数为5~9的环状聚硅氧烷,可以优选使用十甲基环戊硅氧烷、十二甲基环己硅氧烷、十六甲基环辛硅氧烷、十八甲基环壬硅氧烷等环状聚二甲基硅氧烷。

[0074] 作为改性硅油,可以使用链状或者环状的二甲基硅油的一部分的硅原子中导入各种有机基团而成的硅油。作为改性硅油,优选全部硅原子仅与碳原子或硅氧烷键的氧原子的任一者键合。作为改性硅油,优选为非反应性硅油。作为改性硅油,该构成原子优选仅由硅原子、碳原子、氧原子、氢原子形成。

[0075] 作为改性硅油,例如,可以使用链状或者环状的二甲基硅油中所含的至少1个甲基被选自由烷基、含羧酸酯键的基团、含芳香环的基团、以及含醚键的基团组成的组中的1种以上取代的化合物。

[0076] 此外,作为改性硅油,例如,可以使用在链状或者环状的二甲基硅油中所含的至少1个硅原子上介由亚烷基进一步键合其它的链状或者环状的二甲基硅油的硅原子的化合物。此时,介由亚烷基键合的链状或者环状的二甲基硅油中所含的至少1个甲基可以被选自由烷基、含羧酸酯键的基团、含芳香环的基团、以及含醚键的基团组成的组中的1种以上取代。

[0077] 作为改性硅油,例如,可以列举出烷基改性硅油、苯基改性硅油、芳烷基改性硅油等芳基改性硅油、羧酸酯改性硅油、亚烷基改性硅油、聚醚改性硅油等。

[0078] 作为改性硅油,硅数优选为2~20,更优选为2~10,进一步优选为2~6,更进一步优选为3~6。

[0079] 改性硅油的一个例子中,包含:1分子中的硅数为2~6,具有碳原子直接键合于硅原子、且碳数以及氧数的总计为5以上的有机基团,1分子中的碳数以及氧数的总计为5以上的有机基团中所含的碳数以及氧数的总计为5~20的硅油。以下,将该硅油也记作改性硅油S。

[0080] 对于改性硅油S,作为碳数以及氧数的总计为5以上的有机基团,可以具有选自由下述的(A)~(D)组成的组中的1种以上。

[0081] (A) 碳数7以上的烷基。

[0082] (B) 碳数以及氧数的总计为5以上的含羧酸酯键的基团。

[0083] (C) 碳数6以上的含芳香环的基团。

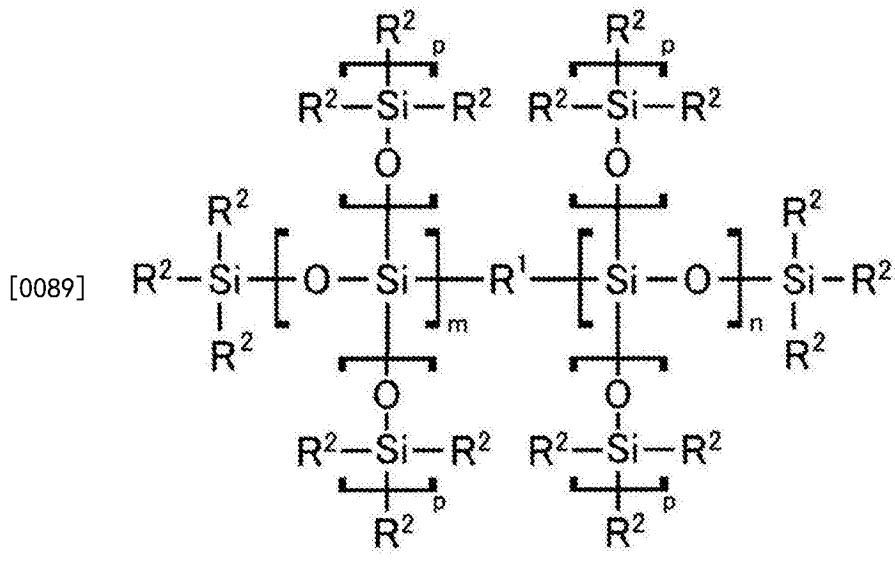
[0084] (D) 碳数7以上的亚烷基。

[0085] 改性硅油S从防止墨在喷嘴板上的附着的观点出发,优选1分子中的碳数以及氧数的总计为5以上的有机基团中所含的碳数以及氧数的总计为5~12。

[0086] 此外,改性硅油S从使墨低粘度化而改善喷出性能的观点出发,优选1分子中的碳数以及氧数的总计为5以上的有机基团中所含的碳数以及氧数的总计为8~20。

[0087] 在改性硅油S的1分子中碳数以及氧数的总计为5以上的有机基团包含2个以上时,1分子中的碳数以及氧数的总计为5以上的有机基团的碳数以及氧数的总计为2个以上的碳数以及氧数的总计为5以上的有机基团的碳数以及氧数的总计。

[0088] 改性硅油S的一个例子中包含作为由下述通式(X)表示的化合物的硅油。

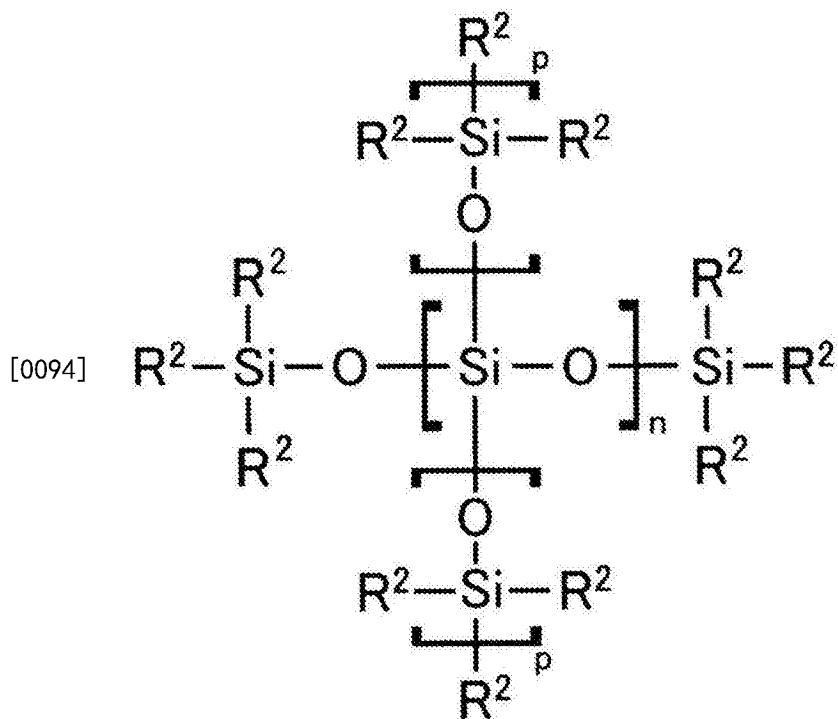


[0090] 在通式(X)中,  $R^1$ 为氧原子、或者为碳原子直接键合于硅原子的2价有机基团,  $R^2$ 分别独立地为碳原子直接键合硅原子的1价有机基团,  $m$ 以及 $n$ 分别独立地为0~4的整数,  $p$ 分别独立地为0~2的整数, 1分子中的硅数为2~6,  $R^1$ 以及 $R^2$ 之中的至少1个为碳数以及氧数的总计为5以上的有机基团, 1分子中的碳数以及氧数的总计为5以上的有机基团中所含的氧数以及碳数的总计为5~20。

[0091] 在通式(X)中, 优选 $R^1$ 为氧原子、或者为碳数以及氧数的总计为5以上的2价有机基团,  $R^2$ 分别独立地为甲基、或者为碳数以及氧数的总计为5以上的1价有机基团。

[0092] 优选在通式(X)中,  $R^1$ 为氧原子、或者为碳数7以上的亚烷基,  $R^2$ 分别独立地为甲基、碳数7以上的烷基、碳数以及氧数的总计为5以上的含羧酸酯键的基团或者碳数6以上的含芳香环的基团,  $R^1$ 以及 $R^2$ 之中的至少1个为选自由碳数7以上的亚烷基、碳数7以上的烷基、碳数以及氧数的总计为5以上的含羧酸酯键的基团和碳数6以上的含芳香环的基团组成的组, 1分子中的碳数7以上的亚烷基、碳数7以上的烷基、碳数以及氧数的总计为5以上的含羧酸酯键的基团和碳数6以上的含芳香环的基团中所含的氧数以及碳数的总计为5~20。

[0093] 改性硅油S的其它例子中, 包含作为由下述通式(X-1)表示的化合物的硅油。



[0095] 在通式(X-1)中,  $R^2$  分别独立地为碳原子直接键合于硅原子的1价有机基团,  $n$  为0~4的整数,  $p$  分别独立地为0或者1, 1分子中的硅数为2~6,  $R^2$  之中的至少1个为碳数以及氧数的总计为5以上的有机基团, 1分子中的碳数以及氧数的总计为5以上的有机基团中所含的氧数以及碳数的总计为5~20。

[0096] 在通式(X-1)中, 优选  $R^2$  分别独立地为甲基、或者为碳数以及氧数的总计为5以上的1价有机基团。

[0097] 在通式(X-1)中, 优选  $R^2$  之中的至少1个为选自由碳数为7以上的烷基、碳数以及氧数的总计为5以上的含羧酸酯键的基团、以及碳数为6以上的含芳香环的基团组成的组中的1种以上。

[0098] 在改性硅油S中, 碳数7以上的烷基可以具有直链或支链, 也可以为链状或脂环式。

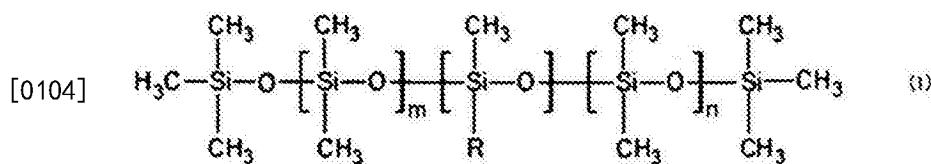
[0099] 该烷基的碳数优选为7以上, 更优选为8以上, 进一步优选为10以上。

[0100] 该烷基的碳数优选20以下, 更优选为16以下, 进一步优选为12以下。

[0101] 作为碳数7以上的烷基, 例如, 可以列举出庚基、辛基、异辛基、壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、二十烷基等。

[0102] 优选为辛基、癸基、十二烷基、十六烷基, 更优选为癸基、十二烷基。

[0103] 具有烷基的改性硅油S中, 例如, 可以使用由下述通式(1)表示的化合物。



[0105] 通式(1)中,  $R$  为碳数7~20的具有直链或支链的烷基,  $m$  以及  $n$  分别独立地为0~2的整数,  $m+n \leq 2$ 。

[0106] 在通式(1)中,  $R$  为碳数7~20的具有直链或支链的烷基。通过由  $R$  所表示的烷基的碳数为7以上、更优选为8以上、进一步优选为10以上, 从而可以改善墨对于喷嘴板的润湿

性。特别是通过设为10以上,从而表面张力提高,润湿性改善。

[0107] 此外,通过由R表示的烷基的碳数为20以下、更优选为16以下、进一步优选为12以下,从而可以抑制墨的高粘度化,改善喷出性能。

[0108] 在改性硅油S中,含羧酸酯键的基团可以优选使用在主链的硅氧烷键的硅原子上介由亚烷基键合羧酸酯键的由-R<sup>Bb</sup>-O-(CO)-R<sup>Ba</sup>表示的基团或由-R<sup>Bb</sup>-(CO)-O-R<sup>Ba</sup>表示的基团。

[0109] 在此,R<sup>Ba</sup>可以具有碳数1以上的直链或支链,优选为链状或脂环式的烷基。此外,R<sup>Bb</sup>可以具有碳数1以上的直链或支链,优选为链状或脂环式的亚烷基。将主链的硅氧烷键的硅原子与羧酸酯键连接的亚烷基更优选碳数2以上。

[0110] 含羧酸酯键的基团的碳数以及氧数的总计为酯键(-O-(CO)-)的1个碳原子与2个氧原子、以及烷基(R<sup>Ba</sup>)的碳数与亚烷基(R<sup>Bb</sup>)的碳数的总计。

[0111] 在含羧酸酯键的基团中,烷基(R<sup>Ba</sup>)例如可以列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、十七烷基等。

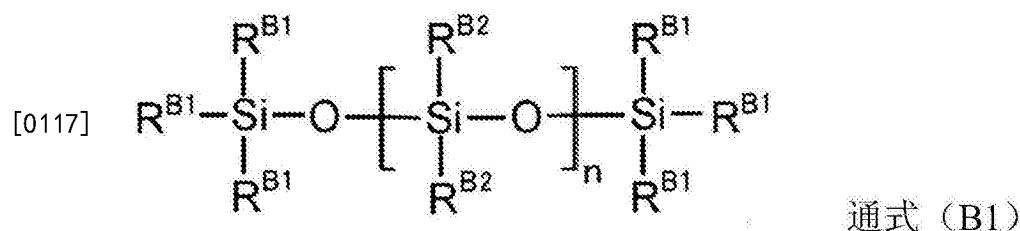
[0112] 优选为戊基、庚基、壬基、十三烷基,更优选为庚基、壬基。

[0113] 在含羧酸酯键的基团中,亚烷基(R<sup>Bb</sup>)优选碳数1~8的直链亚烷基,例如,可以列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基、正亚丁基、异亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、异亚辛基等。

[0114] 优选为亚乙基。

[0115] 在具有含羧酸酯键的基团的改性硅油S中,可以优选使用如下的化合物:在上述通式(X-1)中,R<sup>2</sup>分别独立地为甲基、或者为碳原子直接键合于硅原子、且碳数以及氧数的总计为5以上的含羧酸酯键的基团,n为0~4的整数,p分别独立地为0或者1,1分子中的硅数为2~6,R<sup>2</sup>之中的至少1个为上述含羧酸酯键的基团,1分子中的上述含羧酸酯键的基团中所含的氧数以及碳数的总计为5~20。

[0116] 具有含羧酸酯键的基团的改性硅油S的一个例子中包含由下述通式(B1)表示的化合物。



[0118] 在通式(B1)中,R<sup>B1</sup>分别独立地为甲基、或者为碳原子直接键合于硅原子、且碳数以及氧数的总计为5以上的含羧酸酯键的基团,R<sup>B2</sup>分别独立地为甲基、三甲基甲硅烷基氧基、或者为碳原子直接键合于硅原子、且碳数以及氧数的总计为5以上的含羧酸酯键的基团,R<sup>B1</sup>以及R<sup>B2</sup>之中的至少1个为上述碳数以及氧数的总计为5以上的含羧酸酯键的基团,n为0~4的整数,1分子中的硅数为2~6。

[0119] 含羧酸酯键的基团如上所述。

[0120] 在改性硅油S中,含芳香环的基团可以优选使用:芳香环直接键合于主链的硅氧烷键的硅原子上的由-R<sup>Ca</sup>表示的基团、或芳香环介由亚烷基键合于主链的硅氧烷键的硅原子

上的由 $-R^{Cb}-R^{Ca}$ 表示的基团。

[0121] 在此, $R^{Ca}$ 优选为碳数6以上的芳香环。此外, $R^{Cb}$ 可以具有碳数1以上的直链或者支链,优选为链状或脂环式的亚烷基。

[0122] 含芳香环的基团为芳香环直接键合于主链的硅氧烷键的硅原子上的由 $-R^{Ca}$ 表示的基团时,优选三甲基甲硅烷基氧基等支链以侧链的形式自主链的硅氧烷键分支。含芳香环的基团更优选芳香环介由亚烷基键合于主链的硅氧烷键的硅原子上的由 $-R^{Cb}-R^{Ca}$ 表示的基团。

[0123] 含芳香环的基团的碳数为芳香环( $R^{Ca}$ )的碳数和任意的亚烷基( $R^{Cb}$ )的碳数的总计。

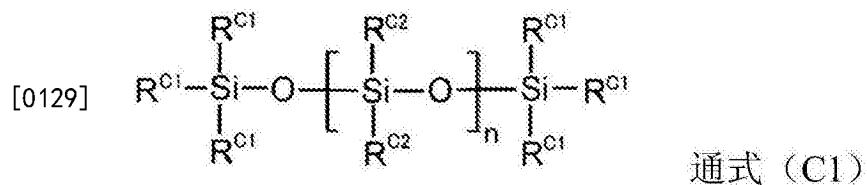
[0124] 在含芳香环的基团中,芳香环部分( $R^{Ca}$ )例如可以列举出苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲基苯基、联苯基、萘基、蒽基等、或者它们的至少1个氢原子被烷基取代的官能团。

[0125] 在含芳香环的基团中,任意的亚烷基( $R^{Cb}$ )优选碳数1~8的可以具有直链或支链的亚烷基,例如,可以列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基、正亚丁基、异亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、异亚辛基等。

[0126] 优选为亚丙基、甲基亚乙基、亚乙基。

[0127] 在具有含芳香环的基团的改性硅油S中,可以优选使用如下的化合物:在上述通式(X-1)中, $R^2$ 分别独立地为甲基、或者为碳原子直接键合于硅原子、且碳数为6以上的含芳香环键的基团,n为0~4的整数,p分别独立地为0或者1,1分子中的硅数为2~6, $R^2$ 之中的至少1个为上述含芳香环键的基团,1分子中的上述含芳香环键的基团中所含的碳数的总计为6~20。

[0128] 具有含芳香环的基团的改性硅油S的一个例子中包含由下述通式(C1)表示的化合物。



[0130] 在通式(C1)中, $R^{C1}$ 分别独立地为甲基、或者为碳原子直接键合于硅原子、且碳数为6以上的含芳香环的基团, $R^{C2}$ 分别独立地为甲基、三甲基甲硅烷基氧基、或者为碳原子直接键合于硅原子、且碳数为6以上的含芳香环的基团, $R^{C1}$ 以及 $R^{C2}$ 之中的至少1个为上述碳数为6以上的含芳香环的基团,n为0~4的整数,1分子中的硅数为2~6。

[0131] 含芳香环的基团如上所述。

[0132] 优选的是在通式(C1)中,n=1、具有三硅氧烷骨架的化合物。

[0133] 此外,作为具有含芳香环的基团的改性硅油S,例如,可以使用二苯基聚二甲基硅氧烷、三甲基甲硅烷基苯基聚二甲基硅氧烷、1,1,1,5,5,5-六甲基-3-苯基-3-(三甲基甲硅烷基氧基)三硅氧烷等甲基苯基硅酮等。

[0134] 作为改性硅油S的一个实施方式,为具有2~6个的硅原子和碳数7以上的亚烷基的化合物,优选的是在碳数为7以上的亚烷基的两端碳原子上分别键合甲硅烷基或者至少1个硅氧烷键的化合物。

[0135] 碳数7以上的亚烷基例如可以列举出亚庚基、亚辛基、异亚辛基、亚壬基、亚癸基、

亚十二烷基、亚十六烷基、亚二十烷基等。

[0136] 优选为亚辛基、亚癸基、亚十二烷基，更优选为亚辛基、亚癸基。

[0137] 具有亚烷基的改性硅酮S中，可以优选使用如下化合物：在上述通式(X)中，R<sup>1</sup>为碳数为7以上的亚烷基，R<sup>2</sup>为甲基，m以及n分别独立地为0～4的整数，p分别独立地为0～2的整数，1分子中的硅数为2～6。

[0138] 对于上述的改性硅油S，对其没有限定，可以通过以下的方法来制造。

[0139] 例如，使硅氧烷原料与具有碳数以及氧数的总计为5以上的有机基团并且反应性基团的反应性化合物在有机溶剂中反应，从而可以得到改性硅油S。硅氧烷原料与反应性化合物优选硅氧烷原料的反应性基团与反应性化合物的反应性基团以摩尔比计为1:1～1:1.5来反应。此外，在反应时，可以优选使用0价铂的烯烃络合物、0价铂的乙烯基硅氧烷络合物、2价铂的烯烃络合物卤化物、氯铂酸等铂催化剂等催化剂。

[0140] 作为硅氧烷原料，例如，可以使用1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷、1,1,1,3,3,5,7,7,7-九甲基四硅氧烷、1,1,1,3,3,5,7,7,9,9,9-十一甲基五硅氧烷、五甲基二硅氧烷、1,1,3,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷、1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷、1,1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基四硅氧烷、1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十甲基五硅氧烷、1,1,1,5,5,5-六甲基-3-(三甲基甲硅烷基氧基)三硅氧烷、1,1,1,5,5,5-六甲基三硅氧烷、1,1,1,3,5,7,7,7-八甲基四硅氧烷、1,1,3,5,5-五甲基-3-(二甲基甲硅烷基氧基)三硅氧烷、1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-十二甲基六硅氧烷等。

[0141] 反应性化合物优选具有碳双键作为反应性基团。

[0142] 为了在改性硅油S中导入烷基，作为反应性化合物，可以使用1-庚烯、1-辛烯、2-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十六烯、1-二十烯等碳数为7以上的烯烃等。

[0143] 此外，除烯烃之外，可以使用乙烯基环己烷等具有烯属不饱和双键的脂环式烃基。

[0144] 为了在改性硅油S中导入含有酯键的基团，作为反应性化合物，可以使用醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、庚酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、异辛酸乙烯酯、壬酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、肉豆蔻酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、二十烷酸乙烯酯、己酸烯丙酯等碳数以及氧数的总计为6以上的脂肪酸乙烯酯或者脂肪酸烯丙酯化合物等。

[0145] 为了在改性硅油S中导入含芳香环的基团，作为反应性化合物，可以使用苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、烯丙基苯、1-烯丙基萘、4-苯基-1-丁烯、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯、1-乙烯基萘、α-甲基苯乙烯、2-甲基-1-苯基丙烯、1,1-二苯基乙烯、三苯基乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、顺式-β-甲基苯乙烯、反式-β-甲基苯乙烯、3-苯基-1-丙烯等具有乙烯键和碳数6以上的芳香环的芳基化合物等。

[0146] 为了在改性硅油S中导入亚烷基，作为反应性化合物，可以使用1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、1,8-壬二烯、1,9-癸二烯、1,11-十二碳二烯、1,10-十一碳二烯、1,13-十四碳二烯、十六碳二烯、二十碳二烯等碳数为7以上的二烯化合物等。

[0147] 作为硅油，例如，可以使用信越化学工业株式会社制“KF-96L-10CS”、“KF-56A”；Dow Corning Toray Co.,Ltd.,制“DC345Fluid”、“FZ-3196”；东京化成工业株式会社制“1,1,1,5,5,5-六甲基-3-(三甲基甲硅烷基氧基)三硅氧烷”、“十甲基环戊硅氧烷”、“十二甲基环己硅氧烷”等市售品。

[0148] 硅油优选相对于非水系溶剂总量以15质量%以上而含有。由此,可以防止染料色淀颜料的染料化同时提高印刷物的干燥性。更优选硅油相对于非水系溶剂总量以30质量%以上、特别以50质量%以上、进一步优选以70质量%以上而含有。

[0149] 硅油相对于非水系溶剂总量以100质量%以下而含有。硅油可以相对于非水系溶剂总量以90质量%以下而含有。

[0150] 硅油根据喷嘴板的材质而存在对喷嘴板具有亲和性的情况,因此通过对其配合量进行某种程度的限制,从而可以进一步改善墨对于喷嘴板的润湿性。

[0151] 硅油相对于墨总量的配合量根据非水系溶剂总量的使用量而不同,可以以12~98质量%而含有,也可以以15~90质量%而含有。

[0152] 墨中也可以包含其它非水系溶剂。

[0153] 作为其它的非水系溶剂,可以使用非极性有机溶剂以及极性有机溶剂的任一种。需要说明的是,在本实施方式中,优选在非水系溶剂中使用在1大气压20℃下未与相同容量的水均匀地混合的非水溶性有机溶剂。

[0154] 作为非极性有机溶剂,例如,优选可以列举出脂肪族烃溶剂、脂环式烃溶剂、芳香族烃溶剂等石油系烃溶剂。

[0155] 作为脂肪族烃溶剂以及脂环式烃溶剂,可以列举出链烷烃系、异链烷烃系、环烷烃系等非水系溶剂。作为市售品,优选可以列举出0号溶剂L、0号溶剂M、0号溶剂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、Teclean N-16、Teclean N-20、Teclean N-22、AF溶剂4号、AF溶剂5号、AF溶剂6号、AF溶剂7号、Naphtesol 160、Naphtesol 200、Naphtesol 220(均为JXTG 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Exxon Mobil Corporation制);MORESCO WHITE P-40、MORESCO WHITE P-60、MORESCO WHITE P-70、MORESCO WHITE P-80、MORESCO WHITE P-100、MORESCO WHITE P-120、MORESCO WHITE P-150、MORESCO WHITE P-200、MORESCO WHITE P-260、MORESCO WHITE P-350P(均为MORESCO Corporation制)等。

[0156] 作为芳香族烃溶剂,优选可以列举出Grade Alkene L、Grade Alkene 200P(均为JXTG Nippon Oil&Energy Corporation制)、Solvesso 100、Solvesso 150、Solvesso 200、Solvesso 200ND(均为Exxon Mobil Corporation制)等。

[0157] 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200℃以上。蒸馏初馏点可以根据JIS K0066“化学制品的蒸馏试验方法”来测定。

[0158] 作为极性有机溶剂,优选可以列举出脂肪酸酯系溶剂、高级醇系溶剂、高级脂肪酸系溶剂等。

[0159] 通过使用硅油并且极性有机溶剂,从而可以降低墨对于喷嘴板的润湿性,进一步防止墨在喷嘴板上的附着。

[0160] 其中,1分子中的碳数为6以上、优选为12~20的高级醇系溶剂为高极性并且高表面张力,可以进一步降低墨对于喷嘴板的润湿性。

[0161] 作为1分子中的碳数6以上的高级醇系溶剂,可以具有直链或者支链,可以为饱和或者不饱和。碳数6以上的高级醇系溶剂可以为1元、2元、3元、或者多元醇,但由于为低粘性,因此优选为1元醇。

[0162] 作为碳数6以上的高级醇系溶剂,例如,可以列举出1-己醇、正辛醇、异辛醇、1-癸醇、十二烷醇、异肉豆蔻醇、异棕榈醇、异硬脂醇、油醇、辛基十二醇、癸基十四醇等。

[0163] 相对于非水系溶剂总量以50质量%以上包含硅油时,将1分子中的碳数为6以上的醇系溶剂设为以下的配合比例,从而可以改善印刷图像的渗色以及耐光性、以及墨对于喷嘴板的润湿性。

[0164] 1分子中的碳数为6以上的醇系溶剂相对于非水系溶剂总量优选为2质量%以上,更优选为5质量%以上。

[0165] 1分子中的碳数为6以上的醇系溶剂相对于非水系溶剂总量优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下。

[0166] 作为其它极性有机溶剂,例如,可以列举出异壬酸异壬酯、异壬酸异癸酯、异壬酸异十三烷酯、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;月桂酸、异肉豆蔻酸、棕榈酸、异棕榈酸、 $\alpha$ -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。

[0167] 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显示沸点的非水系溶剂。

[0168] 这些非水系溶剂可以单独使用,只要形成单一的相也可以组合使用2种以上。

[0169] 在上述各成分的基础上,只要不损害本发明的效果则也可以在墨中含有各种添加剂。作为添加剂,可以适宜地添加防止喷嘴阻塞的试剂、抗氧化剂、电导率调整剂、粘度调整剂、表面张力调整剂、氧吸收剂等。它们的种类没有特别限定,可以使用在该领域中使用的物质。

[0170] 墨可以通过混合包含颜料以及非水系溶剂的各成分来制作。

[0171] 优选可以一次性或分批地混合以及搅拌各成分来制作墨。具体而言,一次性或者分批地将全部成分投入到珠磨机等分散机中并使其分散,可以根据期望,通过膜滤器等过滤机来调制。

[0172] 作为油性喷墨墨的粘度,根据喷墨记录系统的喷出头的喷嘴直径、喷出环境等,其的适应性范围不同,通常在23℃下优选为5~30mPa·s,更优选为5~15mPa·s,更进一步优选约10mPa·s左右。

[0173] 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,但优选压电方式。使用喷墨记录装置时,优选基于数字信号从喷墨头喷出本实施方式的墨,使得所喷出的墨液滴附着于记录介质。

[0174] 在本实施方式中,记录介质没有特别限定,可以使用普通纸、涂布纸、特殊纸等印

刷用纸、布、无机片、膜、OHP片等、将它们作为基材在背面设置有粘合层的粘合片等。它们之中，从墨的浸透性的观点出发，可以优选使用普通纸、涂布纸等印刷用纸。

[0175] 在此，普通纸为在通常的纸上不形成墨容纳层、膜层等的纸。作为普通纸的一个例子，可以列举出优质纸、中等纸、PPC用纸、木浆纸、再生纸等。对于普通纸，由于数 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ 的粗纸纤维形成数十～数百 $\mu\text{m}$ 的空隙，因此，成为墨容易浸透的纸。

[0176] 此外，作为涂布纸，可以优选使用粗面纸、光泽纸、半光泽纸等喷墨用涂布纸、所谓涂覆印刷用纸。在此，涂覆印刷用纸为在至今凸版印刷、胶版印刷、凹版印刷等中所使用的印刷用纸、优质纸、中等纸的表面利用包含粘土、碳酸钙等无机颜料和淀粉等粘接剂的涂料而设置有涂覆层的印刷用纸。涂覆印刷用纸根据涂料的涂覆量、涂覆方法，分类为微涂覆纸、优质轻量涂布纸、中等轻量涂布纸、优质涂布纸、中等涂布纸、铜版纸、高光泽印刷纸等。

[0177] 实施例

[0178] 以下，根据实施例详细地说明本发明。本发明并不限于以下的实施例。

[0179] “墨的制作”

[0180] 在表1～表3中示出墨配方。

[0181] 根据各表中示出的配合量，混合颜料、颜料分散剂、以及各表中示出的各种溶剂，利用珠磨机“Dyno Mill KDL-A”(Shinmaru Enterprises Corporation制)在滞留时间15分钟的条件下将颜料充分地分散。接着，用膜滤器去除粗大颗粒而得到墨。

[0182] 分别在表4以及表5中示出在各表中示出的非水系溶剂以及颜料的详细。

[0183] 在表4中示出的各溶剂的表面张力使用SITA Process Solutions制的“SITA Messtechnik GmbH science line t60”在23°C、0.05Hz的测定条件下求出。

[0184] 此外，各表中示出的颜料分散剂如以下所述。

[0185] S18000:The Lubrizol Corporation制“Solsperse 18000”，有效成分100质量%。

[0186] Disperbyk2155:BYK-Chemie Japan K.K.制“Disperbyk2155”，有效成分100质量%。

[0187] (制造例1)

[0188] 对于各表中示出的羧酸酯改性硅油的合成方法进行说明。

[0189] 在四口烧瓶中投入50质量份己烷、10质量份1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷(东京化成工业株式会社制)、8.4质量份正辛酸乙烯酯(东京化成工业株式会社制)。向其中，添加0.02质量份铂催化剂1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂络合物(Sigma-Aldrich Corporation)，在室温下搅拌2～3小时。之后，利用减压蒸馏去除反应溶剂的己烷和未反应的原材料，得到羧酸酯改性硅油。

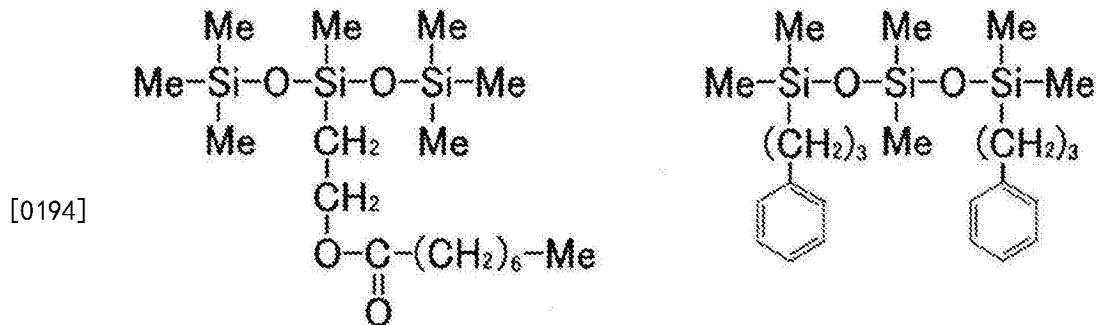
[0190] (制造例2)

[0191] 对于各表中示出的芳基改性硅油的合成方法进行说明。

[0192] 在四口烧瓶中投入50质量份己烷、10质量份1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷(东京化成工业株式会社制)、12.5质量份3-苯基-1-丙烯(东京化成工业株式会社制)。向其中，添加0.02质量份铂催化剂1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂络合物(Sigma-Aldrich Corporation)，在室温下搅拌2～3小时。之后，利用减压蒸馏去除反应溶剂的己烷和未反应的原材料，得到目标化合物芳基改性硅油。

[0193] 在以下示出所得到的羧酸酯改性硅酮以及芳基改性硅酮的结构式。在下述式中，

Me表示甲基。



羧酸酯改性硅酮

芳基改性硅酮

[0195] “评价”

[0196] 对于实施例以及比较例的墨,利用以下的方法来进行评价。在各表中示出这些评价结果。

[0197] (储存稳定性)

[0198] 将各墨放入到密闭容器中,在70℃的环境下放置4周。测定放置前的墨粘度“粘度的初始值”与放置后的墨粘度“4周后的粘度”,根据下述式求出粘度变化率。由粘度变化率以下述基准评价储存稳定性。

[0199] 墨粘度为23℃下的粘度,使用Anton Paar Japan K.K.制“流变仪MCR302”(圆锥角度1°,直径50mm)来测定。

[0200] 粘度变化率=[(4周后的粘度×100)/(粘度的初始值)]-100(%)

[0201] A:粘度变化率不足5%。

[0202] B:粘度变化率为5%以上且不足10%。

[0203] C:粘度变化率为10%以上。

[0204] (墨对于喷嘴板的润湿性)

[0205] 将各墨投入到30ml的玻璃容器中,用镊子夹住喷墨打印机“ORPHIS EX9050”(商品名:理想科学工业株式会社制)中所使用的喷嘴板(长度5cm、宽度5mm)的一边,将距相对侧的一边2cm处浸渍于墨中5秒钟。之后,快速提起喷嘴板,测定在喷嘴板上残留的墨膜成为墨滴为止的时间t。使用同样的喷嘴板重复10次同样的操作,分别测定时间t。算出其的平均值,作为憎墨时间。根据憎墨时间,以以下的基准评价墨对于喷嘴板的润湿性。

[0206] S:憎墨时间不足3秒。

[0207] A:憎墨时间为3秒以上且不足5秒。

[0208] B:憎墨时间为5秒以上且不足10秒。

[0209] C:憎墨时间为10秒以上。

[0210] (干燥速度)

[0211] 将各墨装填到线式喷墨打印机“ORPHIS EX9050”(理想科学工业株式会社制),在普通纸“理想用纸薄口”(理想科学工业株式会社制)上以印刷速度150ppm、分辨率300dpi×300dpi印刷实心图像。

[0212] 用摩擦色牢度仪CM-1(ATLAS ELECTRIC DEVICES制)在10秒中用白棉布对所得到的印刷物擦拭10次。印刷之后在30秒后进行利用白棉布的第1次擦拭。

- [0213] 用测色计X-rite eXact (Videojet X-Rite K.K.制) 测定擦拭过的白棉布,求出与未擦拭的部分的色差 $\Delta E$ 。色差 $\Delta E$ 越小,墨的干燥速度越快,图像的定影性越优异。
- [0214] A:  $\Delta E$ 不足3。
- [0215] B:  $\Delta E$ 为3以上且不足7。
- [0216] C:  $\Delta E$ 为7以上。
- [0217] (渗色)
- [0218] 使用各墨,与上述干燥速度同样地,制作印刷物。
- [0219] 用3R System Co.,Ltd.制“便携式数字显微镜Vitiny”观察印刷物的印刷面的印刷区域与未印刷区域的交界,以以下的基准评价交界的浸渗。通过使墨中所含的颜料染料化,从而观察印刷面的交界的浸渗。
- [0220] A: 在印刷面的交界未观察到浸渗。
- [0221] B: 在印刷面的交界观察到浸渗。
- [0222] C: 印刷面的交界显著浸渗。
- [0223] (耐光性)
- [0224] 使用各墨,与上述干燥速度同样地,制作印刷物。
- [0225] 将印刷物安装在耐候性试验机“Weather-Ometer Ci4000”(Atlas Material Testing Technology LLC制)中,以波长300-400nm、照度36W/m<sup>2</sup>照射72小时。用目视观察照射前后的褪色,以以下的基准进行评价。
- [0226] A: 几乎没有褪色。
- [0227] B: 可知存在褪色。
- [0228] C: 可知显著褪色。
- [0229] 表1
- [0230] [表1]墨配方、评价结果

[0231]

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	实施例7
颜料	P.R. 81; 咪唑系碱性染料色淀	10	10	10	10	10	10	10
	P.R. 81:4; 咪唑系碱性染料色淀	-	-	-	-	-	-	-
	P.R. 169; 咪唑系碱性染料色淀	-	-	-	-	-	-	-
	P.V. 3; 甲基紫系碱性染料色淀	-	-	-	-	-	-	-
	P.B. 1; 三苯基甲烷系碱性染料色淀	-	-	-	-	-	-	-
	P.O. 17; 波斯橙系酸性染料色淀	-	-	-	-	-	-	-
	P.O. 13; 吡唑酮	-	-	-	-	-	-	-
	P.R. 122; 噻吩啶酮	-	-	-	-	-	-	-
分散剂	S18000	10	10	10	10	10	10	10
	Disperbyk2155	-	-	-	-	-	-	-
溶剂	1)烷基改性硅酮 [20.7mN/m]	80	-	-	-	-	-	-
	2)羧酸酯改性硅酮 [23.2mN/m]	-	80	-	50	50	70	65
	3)芳基改性硅酮 [27.4mN/m]	-	-	80	-	-	-	-
	4)二甲基硅酮 [19.7mN/m]	-	-	-	-	-	-	-
	5)石油系烃溶剂 [28.0mN/m]	-	-	-	30	-	-	-
	6)异壬酸异十三烷酯 [29.3mN/m]	-	-	-	-	30	-	10
	7)辛基十二醇 [31.0mN/m]	-	-	-	-	-	10	5
总计(质量%)		100	100	100	100	100	100	100
硅酮相对于总溶剂量的比例(质量%)		100	100	100	62.5	62.5	87.5	81.25
高级醇相对于总溶剂量的比例(质量%)		0	0	0	0	0	12.5	6.25
硅油的表面张力 [mN/m]		20.7	23.2	27.4	23.2	23.2	23.2	23.2
评价	储存稳定性	A	A	A	A	A	A	A
	墨对于喷嘴板的润湿性	B	A	A	A	A	S	S
	干燥速度	A	A	B	B	B	A	A
	渗色	A	A	A	A	A	A	A
	耐光性	A	A	A	A	A	A	A

[0232] 表2

[0233] [表2]墨配方、评价结果

[0234]

单位：质量%		实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
颜料	P.R. 81; 吲吨系碱性染料色淀	-	-	-	-	-
	P.R. 81:4; 吲吨系碱性染料色淀	10	-	-	-	-
	P.R. 169; 吲吨系碱性染料色淀	-	10	-	-	-
	P.V. 3; 甲基紫系碱性染料色淀	-	-	10	-	-
	P.B. 1; 三苯基甲烷系碱性染料色淀	-	-	-	10	-
	P.O. 17; 波斯橙系酸性染料色淀	-	-	-	-	10
	P.O. 13; 吡唑酮	-	-	-	-	-
	P.R. 122; 噩吖啶酮	-	-	-	-	-
分散剂	S18000	-	10	-	-	-
	Disperbyk2155	10	-	10	10	10
溶剂	1)烷基改性硅酮 [20.7mN/m]	-	-	-	-	-
	2)羧酸酯改性硅酮[23.2mN/m]	80	80	80	80	80
	3)芳基改性硅酮 [27.4mN/m]	-	-	-	-	-
	4)二甲基硅酮 [19.7mN/m]	-	-	-	-	-
	5)石油系烃溶剂 [28.0mN/m]	-	-	-	-	-
	6)异壬酸异十三烷酯 [29.3mN/m]	-	-	-	-	-
	7)辛基十二醇[31.0mN/m]	-	-	-	-	-
总计(质量%)		100	100	100	100	100
硅酮相对于总溶剂量的比例(质量%)		100	100	100	100	100
高级醇相对于总溶剂量的比例(质量%)		0	0	0	0	0
硅油的表面张力 [mN/m]		23.2	23.2	23.2	23.2	23.2
评价	储存稳定性	A	A	A	A	B
	墨对于喷嘴板的润湿性	A	A	A	A	B
	干燥速度	A	A	A	A	A
	渗色	A	A	A	A	A
	耐光性	A	A	B	B	B

[0235] 表3

[0236] [表3]墨配方、评价结果

[0237]

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
颜料	P.R. 81; 咕吨系碱性染料色淀	10	10	10	10	-	-
	P.R. 81:4; 咕吨系碱性染料色淀	-	-	-	-	-	-
	P.R. 169; 咕吨系碱性染料色淀	-	-	-	-	-	-
	P.V. 3; 甲基紫系碱性染料色淀	-	-	-	-	-	-
	P.B. 1; 三苯基甲烷系碱性染料色淀	-	-	-	-	-	-
	P.O. 17; 波斯橙系酸性染料色淀	-	-	-	-	-	-
	P.O. 13; 吡唑酮	-	-	-	-	10	-
分散剂	S18000	10	10	10	10	10	10
	Disperbyk2155	-	-	-	-	-	-
溶剂	1)烷基改性硅酮 [20.7mN/m]	-	-	-	-	-	-
	2)羧酸酯改性硅酮 [23.2mN/m]	-	-	-	-	80	80
	3)芳基改性硅酮 [27.4mN/m]	-	-	-	-	-	-
	4)二甲基硅酮 [19.7mN/m]	80	-	-	-	-	-
	5)石油系烃溶剂 [28.0mN/m]	-	80	-	-	-	-
	6)异壬酸异十三烷酯 [29.3mN/m]	-	-	80	-	-	-
	7)辛基十二醇 [31.0mN/m]	-	-	-	80	-	-
总计(质量%)		100	100	100	100	100	100
硅酮相对于总溶剂量的比例(质量%)		0	0	0	0	100	100
高级醇相对于总溶剂量的比例(质量%)		0	0	0	100	0	0
硅油的表面张力 [mN/m]		19.7	-	-	-	23.2	23.2
评价	储存稳定性	A	A	A	A	C	C
	墨对于喷嘴板的润湿性	C	A	S	S	C	C
	干燥速度	A	C	C	C	C	C
	渗色	A	A	B	C	-	-
	耐光性	A	A	B	C	-	-

[0238] 表4

[0239] [表4]非水系溶剂的详细

[0240]

非水系溶剂	表面张力 (mN/m)	商品名/制造商
1) 烷基改性硅酮	20.7	Dow Corning FZ-3196 Dow Corning Toray Co., Ltd. 「3-辛基五甲基三硅氧烷」
2) 羧酸酯改性硅酮	23.2	由制造例1合成
3) 芳基改性硅酮	27.4	由制造例2合成
4) 二甲基硅酮	19.7	KF-96L-5cs 信越化学工业株式会社
5) 石油系烃溶剂	28.0	Exxsol D-130 Exxon Mobil Corporation
6) 异壬酸异十三烷酯	29.3	SALACOS 913 Nisshin OilliO Group, Ltd.
7) 异十二烷醇	31.0	东京化成工业株式会社

[0241] 表5

[0242] [表5]颜料的详细

C.I.颜料编号	颜料	商品名/制造商
P.R.81	呫咤系碱性染料色淀	No.9310 Pink 大同化成工业株式会社
P.R.81:4	呫咤系碱性染料色淀	108Fast Rose Pink 猪名川颜料株式会社
P.R.169	呫咤系碱性染料色淀	Fanal Pink D4810 BASF Corporation
P.V.3	甲基紫系碱性染料色淀	860 Fast Violet 猪名川颜料株式会社
P.B.1	三苯基甲烷系碱性染料色淀	1000 Fast Blue Conc 猪名川颜料株式会社
P.O.17	波斯橙系酸性染料色淀	Sumikaprint Orange GR Sumika Color Co., Ltd.
P.O.13	吡唑酮	PIGMENT ORANGE G 山阳色素株式会社
P.R.122	喹吖啶酮	FASTOGEN SUPER MAGENTA RG DIC株式会社

[0243] 如各表所示,在各实施例的墨中,各评价结果是良好的。此外,在各实施例的墨中,初始粘度为5~15mPa·s的范围且是适宜的粘度。

[0244] 实施例1~3中,使用表面张力优选范围内的各种硅油,各评价结果良好。根据实施例1~3,可知硅油的表面张力越高,越可以降低墨对于喷嘴板的润湿性,防止墨的喷出不良,另一方面,硅油的表面张力越低,印刷物的干燥速度越快,印刷物的定影性越优异。

[0245] 实施例4~7中,组合使用硅油以及其他非水系溶剂,各评价结果良好。根据实施

例6以及7,通过使用硅油以及高级醇系溶剂的辛基十二醇,从而可以进一步改善墨对于喷嘴板的润湿性。

[0247] 实施例8~12中,使用各种染料色淀颜料,各评价结果良好。

[0248] 实施例12中,虽然使用酸性的染料色淀颜料,但通过与表面张力为优选的范围内的硅油一同使用,从而可以充分地改善储存稳定性以及墨对于喷嘴板的润湿性。

[0249] 比较例1中,作为非水系溶剂的二甲基硅酮的表面张力低至 $19.7\text{mN/m}$ ,产生墨对于喷嘴板的润湿性恶化,墨喷出不良的问题。

[0250] 比较例2~4中,作为非水系溶剂的石油系烃溶剂、异壬酸异十三烷酯、辛基十二醇的表面张力高,印刷物的干燥速度慢,产生定影性的问题。

[0251] 比较例3以及4中,在非水系溶剂中使用极性溶剂,印刷物的渗色以及耐光性降低。

[0252] 比较例5以及6中,分别使用比较颜料的吡唑酮以及喹吖啶酮,未充分地得到储存稳定性。比较例5以及6中,颜料的分散性差,墨对于喷嘴板的润湿性恶化,印刷物的干燥速度也变慢。