



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113227274 B

(45) 授权公告日 2023.04.28

(21) 申请号 201980085980.0

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2019.12.06

C09D 11/322 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B41M 5/00 (2006.01)

申请公布号 CN 113227274 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2021.08.06

JP 2012031246 A, 2012.02.16

(30) 优先权数据

JP 2012031246 A, 2012.02.16

2018-243725 2018.12.26 JP

CN 101778912 A, 2010.07.14

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

JP 2017119845 A, 2017.07.06

2021.06.24

JP 2018108651 A, 2018.07.12

(86) PCT国际申请的申请数据

JP 2009263557 A, 2009.11.12

PCT/JP2019/047924 2019.12.06

JP 2013163289 A, 2013.08.22

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 2013112801 A, 2013.06.10

W02020/137460 JA 2020.07.02

JP 2011157417 A, 2011.08.18

(73) 专利权人 花王株式会社

JP 2005330309 A, 2005.12.02

地址 日本东京都

CN 107735464 A, 2018.02.23

(72) 发明人 江川刚 赤木隆一 小酒克之

CN 105246989 A, 2016.01.13

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

JP 2018123293 A, 2018.08.09

专利代理人 龙淳 陈明霞

JP 2009197126 A, 2009.09.03

审查员 侯丹峰

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

喷墨印刷用水性油墨

(57) 摘要

本发明涉及：[1]对低吸液性印刷介质的喷墨印刷用水性油墨，其含有颜料、聚合物分散剂、水溶性有机溶剂和水，该水溶性有机溶剂含有聚丙二醇单烷基醚，油墨中该水溶性有机溶剂的含量为26～45质量%，该水溶性有机溶剂中的二丙二醇单甲基醚(S1)的含量为70～98质量%；和[2]使用上述油墨对低吸液性印刷介质进行印刷的喷墨印刷方法。采用本发明的喷墨印刷用水性油墨，能够得到维持图像浓度并且基材粘附性优异的印刷物。

1. 一种喷墨印刷用水性油墨,其中,
所述喷墨印刷用水性油墨是针对低吸液性印刷介质的喷墨印刷用水性油墨,
含有颜料、聚合物分散剂、水溶性有机溶剂、表面活性剂和水,
该水溶性有机溶剂为二丙二醇单甲基醚(S1)、以及二丙二醇单丙基醚和/或1,4-丁二醇,
油墨中该水溶性有机溶剂的含量为26质量%以上且45质量%以下,
该水溶性有机溶剂中的二丙二醇单甲基醚(S1)的含量为90质量%以上且96质量%以下,
该表面活性剂是炔二醇系表面活性剂和有机硅系表面活性剂,
该炔二醇系表面活性剂在油墨中的含量为0.6质量%以上且2质量%以下,
该有机硅系表面活性剂在油墨中的含量为0.01质量%以上且3质量%以下。
2. 如权利要求1所述的喷墨印刷用水性油墨,其中,
颜料为选自喹吖啶酮颜料、偶氮颜料和炭黑颜料中的1种以上。
3. 如权利要求2所述的喷墨印刷用水性油墨,其中,
喹吖啶酮颜料为颜料红122。
4. 如权利要求1或2所述的喷墨印刷用水性油墨,其中,
颜料为含有颜料的聚合物颗粒的形态。
5. 如权利要求4所述的喷墨印刷用水性油墨,其中,
构成含有颜料的聚合物颗粒的聚合物a为使包含离子性单体(a-1)与疏水性单体(a-2)的原料单体(a)共聚而成的乙烯基系树脂。
6. 如权利要求5所述的喷墨印刷用水性油墨,其中,
离子性单体(a-1)为选自丙烯酸和甲基丙烯酸中的1种以上。
7. 如权利要求5所述的喷墨印刷用水性油墨,其中,
疏水性单体(a-2)为选自烷基(甲基)丙烯酸酯和含芳香环单体中的1种以上。
8. 如权利要求5所述的喷墨印刷用水性油墨,其中,
疏水性单体(a-2)为选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和苄基(甲基)丙烯酸酯中的1种以上。
9. 如权利要求5所述的喷墨印刷用水性油墨,其中,
乙烯基系树脂中的来自(a-1)的结构单元的含量为10质量%以上且60质量%以下。
10. 如权利要求4所述的喷墨印刷用水性油墨,其中,
含有颜料的聚合物颗粒被交联剂交联而成。
11. 如权利要求10所述的喷墨印刷用水性油墨,其中,
交联剂为具有碳原子数为3以上且8以下的烃基的多元醇的聚缩水甘油醚化合物。
12. 如权利要求11所述的喷墨印刷用水性油墨,其中,
交联剂为选自聚丙二醇二缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚及氢化双酚A型二缩水甘油醚中的物质。
13. 如权利要求1或2所述的喷墨印刷用水性油墨,其中,
进一步含有不含颜料的聚合物颗粒B。

14. 如权利要求13所述的喷墨印刷用水性油墨,其中,

构成不含颜料的聚合物颗粒B的聚合物为含有来自(甲基)丙烯酸(b-1)的结构单元和来自(甲基)丙烯酸酯(b-2)的结构单元的丙烯酸树脂。

15. 如权利要求14所述的喷墨印刷用水性油墨,其中,

(甲基)丙烯酸酯(b-2)为选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、和(甲基)丙烯酸环己酯中的至少1种。

16. 如权利要求14所述的喷墨印刷用水性油墨,其中,

构成不含颜料的聚合物颗粒B的聚合物的重均分子量为10万以上且200万以下。

17. 如权利要求1或2所述的喷墨印刷用水性油墨,其中,

低吸液性印刷介质为金属或合成树脂。

18. 如权利要求17所述的喷墨印刷用水性油墨,其中,

金属为铝或铝合金。

19. 如权利要求1或2所述的喷墨印刷用水性油墨,其中,

其用于软包装印刷。

20. 一种喷墨印刷方法,其中,

使用权利要求1~19中任一项所述的喷墨印刷用水性油墨,在低吸液性印刷介质进行印刷。

21. 权利要求1~19中任一项所述的喷墨印刷用水性油墨的作为软包装印刷用的用途。

喷墨印刷用水性油墨

技术领域

[0001] 本发明涉及喷墨印刷用水性油墨和使用该喷墨印刷用水性油墨的喷墨印刷方法。

背景技术

[0002] 喷墨印刷方式是从微细的喷嘴直接吐出油墨液滴,使其附着于印刷介质而得到印刷有文字或图像的印刷物等的印刷方式。该方式具有容易彩色化并且低价、对印刷介质为非接触式等多种优点而被显著普及。近年来,特别是从印刷物的耐候性、耐水性的观点考虑,在着色剂中使用颜料的技术逐渐成为主流。

[0003] 并且,用于包装食品等的软包装被广泛使用。软包装中,对由合成树脂等构成的薄的具有柔柔软性的低吸液性印刷介质进行用于表示所包装的商品的名称等的印刷。这样的软包装印刷中,主要使用凹版印刷,但是凹版油墨通常在有机溶剂中分散或溶解有颜料或树脂,因此,存在操作环境负担等的问题。

[0004] 另外,研究了在软包装印刷中使用了能量射线固化型油墨的喷墨印刷方法。但是,能量射线固化型油墨存在臭气的担心。特别是软包装大多用于食品的包装,因此,该技术问题的影响大。

[0005] 因此,进行了对操作环境负担少的喷墨印刷用水性油墨的开发。

[0006] 例如,在日本特表2014-515051号(专利文献1),作为具有优异的喷射可靠性、粘接性、膜耐性等的水性油墨组合物,公开了含有水60重量%以上、丙烯酸乳胶聚合物悬浮液、聚氨酯悬浮液、聚乙烯蜡悬浮液和约10~30%的有机溶剂的水性油墨组合物。

[0007] 在日本特开2018-115325号(专利文献2)中,在对难吸收性基材的喷墨印刷中,作为具有优异的图像清晰性、吐出稳定性等的品红油墨,公开了如下的喷墨用品红油墨,其含有颜料、水溶性有机溶剂、表面活性剂和水,其中含有偶氮颜料1~10重量%,含有静态表面张力为22~32mN/m、HLB值为2~8且具有1个以上羟基的水溶性有机溶剂5~50重量%,含有HLB值为1.5~8的表面活性剂。

发明内容

[0008] 本发明涉及一种对低吸液性印刷介质的喷墨印刷用水性油墨,该喷墨印刷用水性油墨含有颜料、水不溶性聚合物分散剂、水溶性有机溶剂和水,该水溶性有机溶剂含有聚丙二醇单烷基醚,油墨中该水溶性有机溶剂的含量为26质量%以上且45质量%以下,该水溶性有机溶剂中的二丙二醇单甲基醚(S1)的含量为70质量%以上且98质量%以下。

具体实施方式

[0009] 在软包装等中,有时需要印刷商品名称、效能说明书等的产品信息,如专利文献1和2那样的现有的水性油墨难以在软包装等所使用的低吸液性印刷介质上润湿延展,难以浸透,因此对低吸液性印刷介质的粘附性(以下,也称为“基材粘附性”)不充分,难以得到高品质的印刷物。

[0010] 本发明涉及一种能够得到维持图像浓度并且基材粘附性优异的印刷物的喷墨印刷用水性油墨、和使用该水性油墨的喷墨印刷方法。

[0011] 本发明的发明人等发现,通过在含有颜料、聚合物分散剂、水溶性有机溶剂的水性油墨中,以特定量使用含有特定量的二丙二醇单甲基醚的水溶性有机溶剂,从而能够解决上述技术问题。

[0012] 即,本发明涉及如下的[1]和[2]。

[0013] [1]一种喷墨印刷用水性油墨,其是对低吸液性印刷介质的喷墨印刷用水性油墨,其含有颜料、水不溶性聚合物分散剂、水溶性有机溶剂和水,

[0014] 该水溶性有机溶剂含有聚丙二醇单烷基醚,

[0015] 油墨中该水溶性有机溶剂的含量为26质量%以上且45质量%以下,

[0016] 该水溶性有机溶剂中的二丙二醇单甲基醚(S1)的含量为70质量%以上且98质量%以下。

[0017] [2]一种喷墨印刷方法,其中,使用上述[1]所述的油墨,对低吸液性印刷介质进行印刷。

[0018] 根据本发明,能够提供一种能够得到维持图像浓度并且基材粘附性优异的印刷物的喷墨印刷用水性油墨、以及使用该水性油墨的喷墨印刷方法。

[0019] [喷墨印刷用水性油墨]

[0020] 本发明的喷墨印刷用水性油墨是对低吸液性印刷介质的喷墨印刷用水性油墨(以下,也称为“本发明的油墨”),

[0021] 其含有颜料、聚合物分散剂、水溶性有机溶剂和水,

[0022] 该水溶性有机溶剂含有聚丙二醇单烷基醚,

[0023] 油墨中该水溶性有机溶剂的含量为26质量%以上且45质量%以下,

[0024] 该水溶性有机溶剂中的二丙二醇单甲基醚(S1)的含量为70质量%以上且98质量%以下。

[0025] 此外,“水系”是指在介质中水占最大比例的意思。

[0026] “低吸液性”是包括油墨的低吸液性、非吸液性的概念。低吸液性能够用纯水的吸水性进行评价。更具体而言,是指印刷介质与纯水的接触时间100m秒中该印刷介质的单位表面积的吸水量为0g/m²以上10g/m²以下的意思。

[0027] “印刷”是包括记录文字、图像的印刷、印字的概念。

[0028] 根据本发明油墨,能够得到维持图像浓度并且基材粘附性优异的印刷物。其理由尚未确定,可以考虑如下。

[0029] 在本发明中,通过将二丙二醇单甲基醚的含量为70质量%以上且98质量%以下的水溶性有机溶剂在油墨中含有26质量%以上且45质量%以下,油墨容易在低吸液性印刷介质上润湿延展,从而能够提高图像浓度,并且,能够充分确保本发明油墨中的聚合物分散剂与低吸液性印刷介质的接触面积,因此,可以认为,能够得到基材粘附性优异的印刷物。

[0030] <颜料>

[0031] 本发明中所使用的颜料可以为无机颜料和有机颜料的任一种,也能够使用色淀(lake)颜料、荧光颜料。另外,也可以根据需要将它们与体质颜料并用。

[0032] 作为无机颜料的具体例,可以列举炭黑、氧化钛、氧化铁、三氧化二铁(bengala)、

氧化铬等的金属氧化物、珍珠光泽颜料等。特别是在黑色油墨中,优选炭黑。作为炭黑,可以列举炉法炭黑、热解灯黑(thermal lamp black)、乙炔炭黑、槽法炭黑等。

[0033] 作为有机颜料的具体例,例如,可以列举偶氮色淀颜料、不溶性单偶氮颜料、不溶性双偶氮颜料、螯合偶氮颜料等的偶氮颜料类;酞菁(phthalocyanine)颜料、苝颜料、茈酮(perinone)颜料、蒽醌颜料、喹吖啶酮颜料、二噁嗪颜料、硫靛颜料、异吲哚啉酮颜料、喹酞酮颜料、吡咯并吡咯二酮颜料、苯并咪唑酮颜料、还原颜料(threne dye)等的多环式颜料类等。

[0034] 色相没有特别限定,能够任意使用白、黑、灰等的无彩色颜料;黄、品红、青、蓝、红、橙、绿等的有彩色颜料。这些之中,优选有彩色颜料,优选品红、红、橙,更优选品红、红,进一步优选品红。

[0035] 另外,作为有彩色颜料,优选为喹吖啶酮颜料,作为具体例,优选颜料红122、颜料红202、颜料红209、颜料橙48、颜料橙49、颜料紫19,最优选颜料红122。

[0036] 作为体质颜料,例如,可以列举二氧化硅、碳酸钙、滑石等。

[0037] 上述颜料能够单独使用或者混合2种以上使用。

[0038] 作为本发明中使用的颜料的优选形态,可以列举自分散型颜料颗粒、和在聚合物分散剂中含有颜料的颜料颗粒的形态,从提高图像浓度与基材的粘附性的观点考虑,优选在聚合物分散剂含有颜料的颜料颗粒、即含有颜料的聚合物颗粒A。在本说明书中,“含有颜料的聚合物颗粒A”包括聚合物分散剂包含颜料的形态、在由聚合物分散剂和颜料构成的颗粒的表面露出颜料的一部分的形态、以及聚合物分散剂吸附于颜料的一部分的形态等的颗粒。

[0039] 含有颜料的聚合物颗粒A在本发明油墨中以200nm以下的粒径保持分散状态。

[0040] <聚合物分散剂>

[0041] 聚合物分散剂具有使颜料在以水为主成分的介质中分散的能力,且优选作为构成含有颜料的聚合物颗粒A的一种成分使用。构成聚合物分散剂的聚合物(以下,也称为“聚合物a”)可以为水溶性聚合物和水不溶性聚合物的任一种,优选为水不溶性聚合物。即,颜料优选为含有颜料的水不溶性聚合物颗粒的形态。

[0042] “水不溶性聚合物”是指将在105℃干燥2小时并达到恒量的聚合物在25℃的100g水中溶解直至饱和时,其溶解量小于10g的聚合物,其溶解量优选为5g以下、更优选为1g以下。阴离子性聚合物时,其溶解量为将聚合物的阴离子性基团用氢氧化钠100%中和时的溶解量。

[0043] 含有颜料的聚合物颗粒A优选如后所述用交联剂交联而成。此时,即使所使用的聚合物为水溶性聚合物,通过使用交联剂进行交联,也成为水不溶性聚合物。

[0044] 从提高含有颜料的聚合物颗粒A的分散稳定性、保存稳定性的观点考虑,聚合物a的分子中所含的离子性基团优选为通过离子性单体(a-1)导入聚合物骨架而构成的基团。即,聚合物a优选为包含来自离子性单体(a-1)的结构单元的聚合物。作为聚合物a,可以列举乙烯基系树脂、聚酯系树脂、聚氨酯系树脂等。

[0045] 这些之中,优选乙烯基系树脂,更优选使包含离子性单体(a-1)与疏水性单体(a-2)的原料单体(a)共聚而成的乙烯基系树脂。

[0046] 该乙烯基系树脂优选包含来自(a-1)的结构单元和来自(a-2)的结构单元。从提高

含有颜料的聚合物颗粒A的分散稳定性、固定性(fixability)等的观点考虑,该乙烯基系树脂能够还含有来自非离子性单体(a-3)的结构单元。

[0047] (离子性单体(a-1))

[0048] 作为离子性单体(a-1),可以列举阴离子性单体、阳离子性单体,优选阴离子性单体,更优选具有酸基的单体,进一步优选具有羧基的单体。

[0049] 作为离子性单体(a-1)的具体例,可以列举日本特开2018-80255号公报的段落(0017)所记载的单体。这些之中,优选选自丙烯酸和甲基丙烯酸中的1种以上。

[0050] (疏水性单体(a-2))

[0051] 在本发明中,疏水性单体(a-2)的“疏水性”是指将单体在25℃的100g离子交换水中溶解至饱和时,其溶解量低于10g的情况。从向颜料的固定性的观点考虑,疏水性单体(a-2)的上述溶解量优选为5g以下、更优选为1g以下。

[0052] 作为疏水性单体(a-2),可以列举烷基(甲基)丙烯酸酯、含芳香环单体、大分子单体,优选选自烷基(甲基)丙烯酸酯和含芳香环单体中的1种以上,更优选含芳香环单体。

[0053] 作为疏水性单体(a-2)的具体例,可以列举日本特开2018-80255号公报的段落(0018)~(0021)所述的单体。这些之中,优选选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和苯基(甲基)丙烯酸酯中的1种以上。

[0054] (非离子性单体(a-3))

[0055] 作为非离子性单体(a-3),可以列举聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯等。

[0056] 作为非离子性单体(a-3)的具体例,可以列举日本特开2018-80255号公报的段落(0022)~(0023)中所记载的非离子性单体。

[0057] (原料单体(a)中或乙烯基系树脂中的各成分或结构单元的含量)

[0058] 从提高含有颜料的聚合物颗粒A的分散稳定性的观点考虑,乙烯基系树脂制造时的、含有(a-1)、(a-2)和(a-3)的原料单体(a)中的含量(作为未中和量的含量。以下相同)或乙烯基系树脂中的来自(a-1)的结构单元、来自(a-2)的结构单元、和来自(a-3)的结构单元的含量如下所述。

[0059] (a-1)的含量优选为10质量%以上、更优选为20质量%以上、进一步优选为30质量%以上,并且优选为60质量%以下、更优选为50质量%以下、进一步优选为40质量%以下。

[0060] (a-2)的含量优选为30质量%以上、更优选为40质量%以上、进一步优选为50质量%以上,并且,优选为90质量%以下、更优选为80质量%以下、进一步优选为75质量%以下。

[0061] 含有(a-3)时,其含量优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上,并且,优选为30质量%以下、更优选为20质量%以下。

[0062] (a-1)相对于(a-2)的质量比[(a-1)/(a-2)]优选为0.2以上、更优选为0.25以上、进一步优选为0.3以上,并且,优选为1.2以下、更优选为1.0以下、进一步优选为0.8以下。

[0063] 此外,在本发明中,乙烯基系树脂中的来自(a-1)、(a-2)和(a-3)的结构单元的含量能够在测定中求出,也能够代用乙烯基系树脂制造时含有(a-1)、(a-2)和(a-3)的原料单体(a)的装入比率。其中,(a-1)适于用电位差滴定求出,(a-2)和(a-3)适于使用原料单体的装入比率。

[0064] (乙烯基系树脂的制造)

[0065] 乙烯基系树脂可以通过将原料单体(a)利用本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法等的公知的聚合法共聚来制造。这些聚合法之中,优选溶液聚合法。

[0066] 溶液聚合法中使用的溶剂没有特别限制,优选极性有机溶剂。作为极性有机溶剂,可以列举碳原子数为1以上且3以下的脂肪族醇、碳原子数为3以上且5以下的酮类、醚类、乙酸乙酯等的酯类等。这些之中,优选乙醇、丙酮、甲乙酮、或这些的1种以上与水的混合溶剂,优选甲乙酮或其与水的混合溶剂。

[0067] 聚合时,能够使用聚合引发剂、聚合链转移剂。

[0068] 作为聚合引发剂,能够使用2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)等的偶氮化合物、过氧化辛酸叔丁酯、过氧化苯甲酰等的有机过氧化物等的公知的聚合引发剂。自由基聚合引发剂的量优选为每1摩尔原料单体(a)为0.001摩尔以上且5摩尔以下、更优选为0.01摩尔以上且2摩尔以下。

[0069] 作为聚合链转移剂,能够使用2-巯基丙酸等的含羧基的硫醇类;辛硫醇等的烷基硫醇;2-巯基乙醇、3-巯基-1,2-丙二醇等的含羟基的硫醇类等的公知的聚合链转移剂。

[0070] 另外,聚合单体的链接方式没有限制,可以为无规、嵌段、接枝等的任意的聚合方式。

[0071] 优选聚合条件根据所使用的聚合引发剂、单体、溶剂的种类等而不同,通常聚合温度优选为30℃以上、更优选为50℃以上,并且,优选为95℃以下、更优选为80℃以下。聚合时间优选为1小时以上、更优选为2小时以上,并且,优选为20小时以下、更优选为10小时以下。另外,聚合气氛优选为氮气气氛、氩气等的惰性气体气氛。

[0072] 聚合反应的结束后,能够通过从反应溶液再沉淀、溶剂蒸馏除去等的公知的方法将生成的聚合物分离。另外,得到的聚合物能够通过再沉淀、膜分离、色谱层析法、提取法等除去未反应的单体等来进行精制。

[0073] 从提高向颜料的吸附性和分散稳定性的观点考虑,乙烯基系树脂的数均分子量优选为2,000以上、更优选为5,000以上,并且,优选为20,000以下、更优选为18,000以下。

[0074] 数均分子量可以根据实施例所述的方法进行测定。

[0075] (含有颜料的聚合物颗粒A的制造)

[0076] 含有颜料的聚合物颗粒A能够作为颜料水分散体通过具有下述的工序1和2的方法高效地制造。

[0077] 另外,从提高所得到的油墨的图像浓度和基材粘附性的观点考虑,优选进一步进行工序3(交联工序)。

[0078] 工序1:对含有颜料、构成聚合物分散剂的聚合物即聚合物a、有机溶剂、和水的颜料混合物进行分散处理得到分散处理物的工序

[0079] 工序2:从工序1中得到的分散处理物除去有机溶剂得到含有颜料的聚合物颗粒a1的水分散体(以下,也称为“颜料水分散体(i)”)的工序

[0080] 工序3:在工序2中得到的颜料水分散体(i)中添加交联剂,使含有颜料的聚合物颗粒a1的一部分或全部交联,得到含有颜料的聚合物颗粒a2的水分散体(I)(以下,也称为“颜料水分散体(I)”)的工序

[0081] 本发明涉及的含有颜料的聚合物颗粒A包含上述含有颜料的聚合物颗粒a1和含有

颜料的聚合物颗粒a2。

[0082] (工序1)

[0083] 工序1中的颜料混合物优选通过如下方法得到：使聚合物a溶解在有机溶剂中，接着，将颜料、水、和根据需要的中和剂、表面活性剂等添加于所得到的有机溶剂溶液中并混合，得到水包油型的分散液。向聚合物a的有机溶剂溶液中添加的顺序没有特别限制，优选以水、中和剂、颜料的顺序添加。

[0084] 工序1中使用的有机溶剂没有限制，优选酮类、醚类、酯类、碳原子数为1以上且3以下的脂肪族醇等，从提高向颜料的润湿性、聚合物a的溶解性和向颜料的吸附性的观点考虑，更优选碳原子数为4以上且8以下的酮，进一步优选甲乙酮、甲基异丁基酮，更进一步优选甲乙酮。在用溶液聚合法合成乙烯基系树脂作为聚合物a时，可以直接使用聚合中使用的溶剂。

[0085] 从向颜料的润湿性、吸附性和聚合物a的溶解性的观点考虑，颜料混合物中有机溶剂相对于聚合物a的质量比[有机溶剂/聚合物a]优选为0.5以上、更优选为0.8以上、进一步优选为1以上，并且，优选为2.5以下、更优选为2以下、进一步优选为1.5以下。

[0086] 聚合物a具有酸基时，该酸基的至少一部分优选使用中和剂被中和。由此，可以认为，中和后表现的电荷斥力变大，能够抑制本发明油墨中的含有颜料的聚合物颗粒A的凝集、抑制粘度增大，并且能够提高含有颜料的聚合物颗粒A的分散稳定性、保存稳定性。

[0087] 中和时，优选中和成为pH为7以上且11以下。

[0088] 作为中和剂，可以列举氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氨、各种胺等的碱，优选为氢氧化钠和氨。

[0089] 中和剂能够单独使用或者混合2种以上使用。另外，也可以预先将聚合物a中和。

[0090] 从提高保存稳定性的观点考虑，中和剂的使用当量优选为10摩尔%以上、更优选为20摩尔%以上、进一步优选为30摩尔%以上，另外，优选为150摩尔%以下、更优选为120摩尔%以下、进一步优选为100摩尔%以下。

[0091] 这里，在将中和前的聚合物a设为“聚合物a’”时，中和剂的使用当量能够通过下式求出。

[0092] 中和剂的使用当量(摩尔%) = ({中和剂的添加质量(g) / 中和剂的当量} / [{聚合物a' 的酸值(mgKOH/g) × 聚合物a' 的质量(g)} / (56 × 1,000)]) × 100

[0093] 工序1中的分散处理能够仅通过利用剪切应力的主分散将颜料微粒化至所期望的粒径，但从得到均匀的颜料水分散体的观点考虑，优选将颜料混合物预分散后，进一步进行主分散。

[0094] 作为预分散所使用的分散机，能够使用锚式叶片、分散器叶片等的通常所使用的混合搅拌装置。

[0095] 作为赋予主分散中使用的剪切应力的手段，例如，可以列举辊式磨、捏合机等的混炼机、微射流机等的高压均质机、油漆搅拌器、珠磨机等的介质式分散机。这些之中，从将颜料小粒径化的观点考虑，优选使用高压均质机。

[0096] (工序2)

[0097] 工序2是从工序1中得到的分散处理物除去有机溶剂得到颜料水分散体(i)的工序。有机溶剂的除去可通过公知的方法进行。优选所得到的颜料水分散体(i)中的有机溶剂

实质上被除去,但只要不损及本发明的目的,也可以残留。残留有机溶剂的量优选为0.1质量%以下、更优选为0.01质量%以下。

[0098] (工序3)

[0099] 工序3是在工序2中所得到的颜料水分散体(i)添加交联剂,使含有颜料的聚合物颗粒a1交联,得到包含含有颜料的聚合物颗粒a2的颜料水分散体(I)的工序。

[0100] 工序3中,构成含有颜料的聚合物颗粒a1的聚合物a的羧基的一部分或全部交联,含有颜料的聚合物颗粒a1的一部分或全部形成交联结构。由此,聚合物牢固地吸附或固定化于颜料表面,可以抑制颜料的凝集,其结果,可以认为,所得到的油墨的图像浓度和基材粘附性进一步提高。

[0101] (交联剂)

[0102] 作为交联剂,从高效地进行交联反应、提高保存稳定性的观点考虑,优选为在1分子中具有环氧基2个以上6个以下、优选为4个以下的化合物,更优选为具有缩水甘油醚基2个以上的化合物,进一步优选为具有碳原子数为3以上且8以下的烃基的多元醇的聚缩水甘油醚化合物。

[0103] 从提高反应容易性、保存稳定性的观点考虑,交联剂的分子量优选为120以上、更优选为150以上、进一步优选为200以上,并且,优选为2,000以下、更优选为1,500以下、进一步优选为1,000以下。

[0104] 交联剂的环氧当量优选为90以上、更优选为100以上、进一步优选为110以上,并且,优选为300以下、更优选为200以下、进一步优选为150以下。

[0105] 从在以水为主体的介质中高效地与聚合物a的羧基交联的观点考虑,交联剂的水溶率优选为50质量%以下、更优选为40质量%以下、进一步优选为35质量%以下。这里,水溶率是指室温25℃中在水90质量份中溶解交联剂10质量份时的溶解率(质量%)。

[0106] 作为交联剂的具体例,可以列举聚丙二醇二缩水甘油醚(水溶率31质量%)、甘油聚缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚(水溶率27质量%)、山梨糖醇聚缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚(水溶率0质量%)、间苯二酚二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、氢化双酚A型二缩水甘油醚等的聚缩水甘油醚等。这些之中,优选为选自三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚和季戊四醇聚缩水甘油醚中的1种以上,更优选为三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚。

[0107] 从提高保存稳定性的观点考虑,工序3中的交联率以交联剂的交联性官能基的摩尔当量数相对于聚合物a的羧基的摩尔当量数的比计,优选为10摩尔%以上、更优选为20摩尔%以上、进一步优选为30摩尔%以上、更进一步优选为40摩尔%以上,并且,优选为80摩尔%以下、更优选为70摩尔%以下、进一步优选为60摩尔%以下。

[0108] 从与上述相同的观点考虑,交联处理的温度优选为40℃以上、更优选为50℃以上、进一步优选为60℃以上,并且,优选为95℃以下、更优选为85℃以下、进一步优选为75℃以下。

[0109] 从交联反应的完结和经济性的观点考虑,交联处理的时间优选为0.5小时以上、更优选为1小时以上、进一步优选为1.5小时以上,并且,优选为12小时以下、更优选为10小时以下、进一步优选为8小时以下、更进一步优选为5小时以下。

[0110] 从提高颜料水分散体(I)的分散稳定性的观点和使油墨制造容易的观点考虑,颜

料水分散体(I)的固体成分浓度优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上，并且，优选为40质量%以下、更优选为35质量%以下。固体成分浓度可以通过实施例所述的方法来测定。

[0111] 从分散稳定性的观点考虑，颜料水分散体(I)中的颜料的含量优选为5质量%以上、更优选为7质量%以上、进一步优选为10质量%以上，并且，优选为40质量%以下、更优选为30质量%以下、进一步优选为20质量%以下。

[0112] 颜料水分散体(I)中的颜料相对于聚合物a的质量比[颜料/聚合物a]优选为50/50以上、更优选为55/45以上、进一步优选为60/40以上，并且，优选为90/10以下、更优选为85/15以下、进一步优选为80/20以下。

[0113] 从提高保存稳定性的观点考虑，颜料水分散体(I)的颜料颗粒的平均粒径优选为40nm以上、更优选为50nm以上、进一步优选为60nm以上、更进一步优选为70nm以上、更进一步优选为80nm以上，并且，优选为200nm以下、更优选为170nm以下、进一步优选为150nm以下、更进一步优选为140nm以下、更进一步优选为120nm以下。

[0114] 平均粒径可以通过实施例所述的方法测定。

[0115] <不含颜料的水不溶性聚合物颗粒B>

[0116] 从提高基材粘附性的观点考虑，本发明油墨中，优选作为粘附剂聚合物还含有不含颜料的聚合物颗粒B。

[0117] 不含颜料的聚合物颗粒B优选能够在以水为主成分的介质中形成分散体的形态的聚合物颗粒。

[0118] 构成不含颜料的聚合物颗粒B的聚合物(以下，也称为“聚合物b”)可以为水溶性聚合物也可以为水不溶性聚合物，更优选为水不溶性聚合物。

[0119] “水不溶性聚合物”的定义如上所述。

[0120] 聚合物b和聚合物a可以为不同的组成，另外，也可以是包括组成都相同的聚合物而仅在有无颜料上不同。

[0121] 油墨中包含含有颜料的聚合物颗粒A和不含颜料的聚合物颗粒B时，油墨中的聚合物的含量为聚合物a和聚合物b的合计量。

[0122] 不含颜料的聚合物颗粒B也可以是被交联剂交联的聚合物。

[0123] 聚合物b优选为选自丙烯酸树脂、聚酯树脂、和聚氨酯树脂中的1种以上。这些之中，聚合物b优选为含有来自(甲基)丙烯酸(b-1)的结构单元和来自(甲基)丙烯酸酯(b-2)的结构单元的丙烯酸树脂。

[0124] 从提高基材粘附性的观点考虑，(甲基)丙烯酸(b-1)优选为选自丙烯酸和甲基丙烯酸中的至少1种，更优选为甲基丙烯酸。

[0125] 从提高基材粘附性的观点考虑，(甲基)丙烯酸酯(b-2)优选选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、和(甲基)丙烯酸环己酯中的至少1种，更优选选自(甲基)丙烯酸甲基、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯和(甲基)丙烯酸环己酯中的至少1种，更优选(甲基)丙烯酸2-乙基己酯。

[0126] 聚合物b可以含有来自(甲基)丙烯酸(b-1)和丙烯酸酯(b-2)以外的其它单体的结构单元。作为其它单体，可以列举(甲基)丙烯酸以外的离子性单体、具有芳香族基团的疏水

性单体、或非离子性单体,其中,优选具有芳香族基团的疏水性单体(b-3)。作为这样的疏水性单体(b-3),可以列举上述的苯乙烯系单体、含芳香族基团的(甲基)丙烯酸酯、含芳香族基团单体系大分子单体等。

[0127] 从提高基材粘附性的观点考虑,聚合物b中的来自各成分的结构单元的含量如下所述。

[0128] 聚合物b中的来自(甲基)丙烯酸(b-1)的结构单元的含量优选为1质量%以上、更优选为1.5质量%以上、进一步优选为2质量%以上,并且,优选为20质量%以下、更优选为10质量%以下、进一步优选为5质量%以下。

[0129] 聚合物b中的来自(甲基)丙烯酸酯(b-2)由来的结构单元的含量优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上,并且,优选为99质量%以下、更优选为98.5质量%以下、进一步优选为98质量%以下。

[0130] (甲基)丙烯酸(b-1)与(甲基)丙烯酸酯(b-2)的质量比((甲基)丙烯酸(b-1)/(甲基)丙烯酸酯(b-2))优选为0.01以上、更优选为0.02以上,并且,优选为0.5以下、更优选为0.2以下、进一步优选为0.1以下。

[0131] 从提高基材粘附性、保存稳定性的观点考虑,聚合物b的重均分子量优选为5万以上、更优选为10万以上、进一步优选为20万以上,并且,优选为200万以下、更优选为150万以下、进一步优选为100万以下。重均分子量可以通过实施例所述的方法来测定。

[0132] 从提高基材粘附性、保存稳定性的观点考虑,不含颜料的聚合物颗粒B的平均粒径优选为20nm以上、更优选为40nm以上、进一步优选为60nm以上,并且,优选为150nm以下、更优选为130nm以下、进一步优选为110nm以下。平均粒径可以通过实施例所述的方法来测定。

[0133] (不含颜料的聚合物颗粒B的制造)

[0134] 不含颜料的聚合物颗粒B可以使用适当合成的聚合物颗粒,也可以使用市售品,优选使用能够形成水分散液的形态的聚合物颗粒。得到不含颜料的聚合物颗粒B的水分散液时,优选构成不含颜料的聚合物颗粒B的聚合物b被中和剂中和。

[0135] 不含颜料的聚合物颗粒B的水分散液能够通过如下方法等进行制造:通过公知的聚合法得到中和前的聚合物b'后,边将含有该聚合物b'、水、和根据需要的中和剂的混合物加热边进行搅拌,此后进行降温。

[0136] 优选中和前的聚合物b'的优选结构单元、其含量、物性等与上述的聚合物b同样,通过与前述的乙烯基系树脂同样的聚合方法得到。

[0137] 聚合物b'的酸值优选为0mgKOH/g以上、更优选为5mgKOH/g以上、更优选为10mgKOH/g以上、进一步优选为15mgKOH/g以上,并且,优选为200mgKOH/g以下、更优选为100mgKOH/g以下、进一步优选为50mgKOH/g以下、更进一步优选为20mgKOH/g以下。

[0138] 搅拌上述混合物时的温度优选为60℃以上、更优选为70℃以上、进一步优选为75℃以上,并且,优选为100℃以下、更优选为95℃以下。搅拌时间优选为0.5小时以上、更优选为0.8小时以上,并且,优选为10小时以下、更优选为5小时以下。

[0139] 不含颜料的聚合物颗粒B的水分散液的制造中所使用的中和剂优选为氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等的碱金属的氢氧化物、氨、有机胺等,更优选为氢氧化钠、三乙醇胺。

[0140] 从不含颜料的聚合物颗粒B的分散稳定性的观点考虑,中和剂的使用当量为0摩尔%以上、优选为10摩尔%以上、更优选为30摩尔%以上、进一步优选为50摩尔%以上,并

且,优选为160摩尔%以下、更优选为130摩尔%以下、进一步优选为110摩尔%以下。中和剂的使用当量能够通过前述的方法求出。

[0141] [本发明油墨的制造]

[0142] 本发明油墨通过将颜料水分散体(I)、后述的水溶性有机溶剂、根据需要的不含颜料的聚合物颗粒B的水分散液、表面活性剂和另外的其它的有机溶剂混合,从而能够高效地制造。这些的混合方法没有特别限制。

[0143] <水溶性有机溶剂>

[0144] 本发明中使用的水溶性有机溶剂在25°C时可以是液体也可以是固体,将该有机溶剂溶解于25°C的100ml水时,其溶解量为10ml以上。

[0145] 从提高图像浓度和基材粘附性的观点考虑,本发明中所使用的水溶性有机溶剂含有聚丙二醇单烷基醚,油墨中该水溶性有机溶剂的含量为26质量%以上且45质量%以下。

[0146] 本发明中的聚丙二醇单烷基醚是指丙二醇单烷基醚、二丙二醇单烷基醚、三丙二醇单烷基醚和它们的混合物。

[0147] 聚丙二醇单烷基醚的单烷基醚部分优选为选自单甲基醚、单乙基醚、和单丙基醚中的1种以上,更优选为选自单甲基醚和单丙基醚中的1种以上。

[0148] 作为聚丙二醇单烷基醚的适合例,可以列举选自二丙二醇单甲基醚(S1)、二丙二醇单乙基醚、和二丙二醇单丙基醚中的1种以上,优选选自二丙二醇单甲基醚(S1)和二丙二醇单丙基醚中的1种以上,更优选二丙二醇单甲基醚(S1)。

[0149] 本发明油墨可根据需要含有上述水溶性有机溶剂以外的其它有机溶剂。作为上述水溶性有机溶剂以外的其它有机溶剂,可以列举碳原子数为4以上且6以下的烷二醇、多元醇、多元醇烷基醚、含氮杂环化合物、酰胺、胺等。

[0150] 作为碳原子数为4以上且6以下的烷二醇,可以列举1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-己二醇、1,6-己二醇、二丙二醇等。

[0151] 作为多元醇烷基醚,可以列举乙二醇单乙基醚、乙二醇单异丙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇单丁基醚、四乙二醇单甲基醚、三丙二醇单丁基醚等。

[0152] 从提高向印刷介质的润湿性的观点考虑,本发明油墨优选含有表面活性剂。另外,能够添加油墨中通常使用的粘度调节剂、消泡剂、防腐剂、防霉剂、防锈剂等的各种添加剂。

[0153] (表面活性剂)

[0154] 作为表面活性剂,优选非离子性表面活性剂,从适当保持油墨的表面张力、提高向印刷介质的润湿性的观点考虑,更优选选自炔二醇系表面活性剂和有机硅系表面活性剂中的1种以上,更加优选并用炔二醇系表面活性剂和有机硅系表面活性剂。

[0155] (炔二醇系表面活性剂)

[0156] 作为炔二醇系表面活性剂,例如,可以列举2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、2,4-二甲基-5-己炔-3-醇、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇、2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇等的炔系二醇、和这些的环氧乙烷加成物。

[0157] 上述环氧乙烷加成物的氧化乙烯基(E0)的平均加成摩尔数的和(n)优选为1以上、更优选为1.5以上,并且,优选为20以下、更优选为10以下。

[0158] 作为炔二醇系表面活性剂的市售品例,可以列举日信化学工业株式会社制的

“SURFYNOL”系列、“OLFINE”系列、川研精细化学株式会社制的“ACETYRENOL”系列等。这些之中,优选SURFYNOL 420 (n:1.3)、SURFYNOL 440 (n:3.5)、SURFYNOL 465 (n:10.0)、SURFYNOL 485 (n:30.0)、OLFINE E1010、ACETYRENOL E100、ACETYRENOL E200、ACETYRENOL E40 (n:4)、ACETYRENOL E60 (n:6)、ACETYRENOL E81 (n:8)、ACETYRENOL E100 (n:10)等。

[0159] (有机硅系表面活性剂)

[0160] 作为有机硅系表面活性剂,可以列举二甲基聚硅氧烷、聚醚改性有机硅、氨基改性有机硅、羧基改性有机硅等,从与上述同样的观点考虑,优选聚醚改性有机硅。

[0161] 聚醚改性有机硅系表面活性剂具有将硅油的侧链和/或末端的烃基用聚醚基取代的结构。作为该聚醚基,优选聚氧化乙烯基、聚氧化丙烯基、氧化乙烯基 (EO) 和氧化丙烯基 (PO) 嵌段状或无规加成的聚氧化烯基,可以使用在有机硅主链上接枝有聚醚基的化合物、有机硅和聚醚基嵌段状结合的化合物等。

[0162] 从向油墨的溶解性的观点考虑,聚醚改性有机硅系表面活性剂的HLB(亲水性亲油性平衡)值优选为2以上、更优选为3以上、进一步优选为4以上。这里,HLB值能够通过Griffin法求出。

[0163] 另外,聚醚改性有机硅系表面活性剂的25℃时的运动黏度 (kinematic viscosity) 优选为50mm²/s以上、更优选为80mm²/s以上,并且,优选为500mm²/s以下、更优选为300mm²/s以下。此外,运动黏度能够使用乌氏型粘度计求出。

[0164] 作为聚醚改性有机硅系表面活性剂的具体例,可以列举信越化学工业株式会社制的KF系列;KF-353、KF-355A、KF-642等、日信化学工业株式会社制的SILFACE SAG005、株式会社NUC制的FZ-2191、BYK Japan株式会社制的BYK-348等。

[0165] 本发明油墨的各成分的含量、油墨物性如下所述。

[0166] (颜料的含量)

[0167] 从印字浓度的观点考虑,本发明油墨中的颜料的含量优选为1质量%以上、更优选为3质量%以上、进一步优选为4质量%以上,并且,从降低溶剂挥发时的油墨粘度、提高保存稳定性的观点考虑,优选为15质量%以下、更优选为10质量%以下、进一步优选为7质量%以下。

[0168] (含有颜料的聚合物颗粒A的含量)

[0169] 从提高印字浓度的观点考虑,本发明油墨中的含有颜料的聚合物颗粒A的含量优选为3质量%以上、更优选为4质量%以上、进一步优选为5质量%以上,并且,从提高保存稳定性的观点考虑,优选为15质量%以下、更优选为13质量%以下、进一步优选为10质量%以下。

[0170] (不含颜料的聚合物颗粒B的含量)

[0171] 从提高基材粘附性的观点考虑,本发明油墨中的不含颜料的聚合物颗粒B的含量优选为0.5质量%以上、更优选为1质量%以上、进一步优选为2质量%以上,并且,优选为8质量%以下、更优选为7质量%以下、进一步优选为6质量%以下。

[0172] 从提高基材粘附性的观点考虑,本发明油墨中的聚合物a和聚合物b的合计量优选为1质量%以上、更优选为2质量%以上、进一步优选为3质量%以上,并且,优选为10质量%以下、更优选为9质量%以下、进一步优选为8质量%以下。

[0173] (水溶性有机溶剂的含量)

[0174] 从提高图像浓度和基材粘附性的观点考虑,本发明油墨中的水溶性有机溶剂的含量为26质量%以上、优选为27质量%以上、更优选为29质量%以上,并且,为45质量%以下、优选为40质量%以下、更优选为35质量%以下。

[0175] 另外,从提高图像浓度和基材粘附性的观点考虑,水溶性有机溶剂中的二丙二醇单甲基醚(S1)的含量为70质量%以上、优选为75质量%以上、更优选为78质量%以上,并且,为98质量%以下、优选为96质量%以下、更优选为95质量%以下。

[0176] (表面活性剂的含量)

[0177] 从提高向印刷介质的润湿性的观点考虑,本发明油墨中的表面活性剂的含量优选为0.1质量%以上、更优选为0.2质量%以上、进一步优选为0.5质量%以上,并且,优选为5质量%以下、更优选为4质量%以下、进一步优选为3质量%以下。

[0178] 从与上述相同的观点考虑,本发明油墨中的炔二醇系表面活性剂的含量优选为0.2质量%以上、更优选为0.4质量%以上、进一步优选为0.6质量%以上,并且,优选为4质量%以下、更优选为3质量%以下、进一步优选为2质量%以下。

[0179] 从与上述相同的观点考虑,本发明油墨中的有机硅系表面活性剂的含量优选为0.01质量%以上、更优选为0.03质量%以上、进一步优选为0.05质量%以上,并且,优选为3质量%以下、更优选为2质量%以下、进一步优选为1质量%以下。

[0180] (水的含量)

[0181] 从提高图像浓度和基材粘附性的观点考虑,本发明油墨中的水的含量优选为30质量%以上、更优选为40质量%以上、进一步优选为50质量%以上,并且,优选为90质量%以下、更优选为80质量%以下、进一步优选为70质量%以下。

[0182] ((含有颜料的聚合物颗粒A/全部水溶性有机溶剂)的质量比)

[0183] 从提高图像浓度和基材粘附性的观点考虑,含有颜料的聚合物颗粒A相对于全部水溶性有机溶剂的质量比(含有颜料的聚合物颗粒A/全部水溶性有机溶剂)优选为0.05以上、更优选为0.1以上、进一步优选为0.12以上,并且,优选为0.5以下、更优选为0.45以下、进一步优选为0.4以下。

[0184] (本发明油墨的物性)

[0185] 从提高图像浓度和基材粘附性的观点考虑,本发明油墨的32℃的粘度优选为2mPa·s以上、更优选为3mPa·s以上、进一步优选为5mPa·s以上,并且,优选为12mPa·s以下、更优选为9mPa·s以下、进一步优选为7mPa·s以下。

[0186] 从保存稳定性、部件耐性、皮肤刺激性的观点考虑,本发明油墨的pH优选为7.0以上、更优选为7.2以上、进一步优选为7.5以上,并且,优选为11以下、更优选为10以下、进一步优选为9.5以下。

[0187] 本发明油墨特别适于软包装印刷用。此外,软包装印刷是指对将树脂膜等这样薄的具有柔軟性的某种材料以单体或贴合得到的材料进行印刷。使用本发明油墨进行软包装印刷得到的印刷物适于对食品、生活用品等进行包装的用途。

[0188] 本发明油墨优选组合起来以套装的方式使用,适于彩色印刷。

[0189] [喷墨印刷方法]

[0190] 本发明的喷墨印刷方法是使用本发明油墨,对低吸液性印刷介质进行印刷的方法,将本发明油墨装填于公知的喷墨印刷装置,对低吸液性印刷介质吐出油墨液滴,印刷图

像等。

[0191] (低吸液性印刷介质)

[0192] 作为低吸液性印刷介质,可以列举金属、合成树脂、以及低吸液性的涂布纸(coated paper)、铜版纸(art paper)等构成的印刷介质。

[0193] 作为金属,可以列举铁和铁合金、铝和铝合金等,更优选铝和铝合金。另外,也优选进行了各种的表面处理金属箔和金属板、对金属包覆聚酯或聚烯烃等的树脂膜的层叠体。

[0194] 作为合成树脂,可以列举聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚酰胺、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯共聚物、聚碳酸酯、PC和ABS(50/50)聚合物合金、三乙酰纤维素等。另外,也优选进行了电晕放电的树脂、进行了双轴拉伸处理的树脂。这些之中,优选聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等的聚酯树脂、聚丙烯等。

[0195] 进行喷墨印刷时,从提高基材粘附性的观点考虑,优选将印刷介质的表面温度根据其材质加热到30℃以上且100℃以下。

[0196] 在为树脂膜的情况下,印刷介质的表面温度优选为35℃以上、更优选为40℃以上,并且,优选为80℃以下、更优选为75℃以下,在为金属箔的情况下,优选为50℃以上、更优选为60℃以上,并且,优选为95℃以下、更优选为90℃以下。

[0197] 作为对印刷介质进行加热的方法,可以列举照射红外线的方法、暴露于用烘箱等进行了加热的气氛中的方法、与加热后的金属等的物体接触的方法等的公知的方法。

[0198] 实施例

[0199] 在以下的制造例、制备例、实施例和比较例中,“份”和“%”只要没有特别说明,为“质量份”和“质量%”。此外,各物性等的测定方法如下所述。

[0200] (1) 聚合物的数均分子量、重均分子量的测定

[0201] 在N,N-二甲基甲酰胺中溶解磷酸和溴化锂分别成为60mmol/L和50mmol/L的浓度,并将得到的溶液作为洗脱液,通过凝胶渗透层析法[东曹株式会社制GPC装置(HLC-8320GPC)、东曹株式会社制柱(TSKgel SuperAWM-H、TSKgel SuperAW3000、TSKgel guardcolum Super AW-H)、流速:0.5mL/min],作为标准物质使用分子量已知的单分散聚苯乙烯试剂盒[PStQuick B(F-550、F-80、F-10、F-1、A-1000)、PStQuick C(F-288、F-40、F-4、A-5000、A-500)、东曹株式会社制]进行测定。

[0202] 测定样品使用如下物质:在玻璃瓶中将0.1g聚合物与10mL上述洗脱液混合,在25℃用磁力搅拌器搅拌10小时,并用针头式过滤器(DISMIC-13HP PTFE 0.2μm、Advantec株式会社制)进行了过滤得到的物质。

[0203] (2) 含有颜料的聚合物颗粒A、不含颜料的聚合物颗粒B的平均粒径的测定

[0204] 使用激光颗粒分析系统“ELS-8000”(大塚电子株式会社制)进行累积量解析(cumulant analysis),并测定了平均粒径。使用用水稀释成为测定的颗粒的浓度为 5×10^{-3} 重量%(固体成分浓度换算)的分散液。测定条件为温度25℃、入射光与检测器的角度90°、累计次数100次,作为分散溶剂的折射率输入水的折射率(1.333),将所得到的累积平均粒径作为含有颜料的聚合物颗粒A、不含颜料的聚合物颗粒B的平均粒径。

[0205] (3) 固体成分浓度的测定

[0206] 使用红外线水分计“FD-230”(Kett Electric Laboratory制),将5g测定试样以

150℃的干燥温度、测定模式96(监视时间2.5分钟/变动幅度0.05%)的条件干燥之后,测定测定试样的水分(%) ,通过下述式算出固体成分浓度。

[0207] 固体成分浓度(%) = 100 - 测定试样的水分(%)

[0208] (4) 环氧化合物的水溶率的测定

[0209] 在室温25℃在玻璃管(25mm φ × 250mmh)中添加90质量份离子交换水和10质量份环氧化合物(W1) ,将该玻璃管在调整为水温25℃的恒温槽中静置1小时。接着,将该玻璃管剧烈震动1分钟之后,再次在恒温槽中静置12小时。接着,回收从水分离并沉淀或漂浮的未溶解物,在40℃、表压-0.08MPa的环境下干燥6小时后,进行称量(W2)。通过以下的式子算出水溶率(质量%)。

[0210] 水溶率(质量%) = { (W1-W2) / W1 } × 100

[0211] (5) 有机溶剂的沸点的测定

[0212] 根据JIS K2254进行测定,将其初馏点作为沸点(bp)。

[0213] 制造例1(水不溶性聚合物a溶液的制造)

[0214] 混合84份丙烯酸(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)、108份苯乙烯(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)、8份α-甲基苯乙烯(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制),制备单体混合液。在反应容器内加入20份甲乙酮(MEK、FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)、0.3份聚合链转移剂(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制、2-巯基乙醇)、和上述单体混合液的10%,进行混合,并充分进行氮气置换。

[0215] 另一方面,在滴液漏斗中加入单体混合液的剩余的90%、0.27份上述聚合链转移剂、60份MEK、和2.2份偶氮系自由基聚合引发剂(2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制、V-65)的混合液,在氮气气氛气下,边搅拌反应容器内的上述单体混合液边升温至65℃,用3小时滴加滴液漏斗中的混合液。在滴加结束之后在65℃经过2小时后,添加在5份MEK中溶解有0.3份上述聚合引发剂的溶液,进一步在65℃熟化2小时、在70℃熟化2小时,得到具有羧基的水不溶性聚合物a溶液(聚合物a的数均分子量:10500)。

[0216] 制备例1(含颜料红122的颜料的聚合物颗粒A1的水分散体的制备)

[0217] (1) 将58.1份的通过将制造例1中得到的水不溶性聚合物a溶液降压干燥得到的聚合物与71.5份MEK混合,进一步添加23.6份5N氢氧化钠水溶液(氢氧化钠固体成分16.9%、FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制、容量滴定用),中和为氢氧化钠的摩尔数相对于聚合物的羧基的摩尔数的比例成为40摩尔% (中和度40摩尔%)。进一步添加离子交换水695.1份,在其中使用颜料(C.I. 颜料红122:PR122、大日精化工业株式会社制、商品名: Chromofine Red 6111T) 200g,使用分散器(浅田铁工株式会社制, Ultradisper:商品名),在20℃使分散器叶片以7000rpm旋转的条件搅拌60分钟。

[0218] 将所得到的混合物使用Microfluidizer(微射流机)(Microfluidics International Corporation制,商品名)以150MPa的压力分散处理9道次。

[0219] (2) 将1000g上述(1)中得到的分散处理物加入2L茄形烧瓶中,添加666.7g离子交换水(固体成分浓度15.0%),使用旋转式蒸馏装置“Rotary Evaporator(旋转蒸发器) N-1000S”(东京理化器械株式会社制),以转速50rpm在调整为32℃的温浴中以0.09MPa的压力

保持3小时,除去有机溶剂。并且,将温浴调整为62℃,将压力下降为0.07MPa,浓缩至成为固体成分浓度25.0%。

[0220] (3) 将所得到的浓缩物投入500ml角式转子(angle rotor),使用高速冷却离心机“himac CR22G”(Hitachi Koki Co.,Ltd制,设定温度20℃),以7000rpm离心20分钟之后,将液层部分用5μm的膜过滤器“Minisart”(Sartorius Corporation制)过滤。

[0221] 在400g滤液(76.0g的PR122、22.1g上述水不溶性聚合物a)中添加离子交换水61.61g,进一步添加1.08g的PROXIL LVS(Arch Chemicals Japan KK制:防霉剂,有效成分20%),进一步添加4.86g交联剂(Nagase ChemteX Corporation制、Denacol EX-321L、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、环氧当量129、水溶率:27%),在70℃搅拌3小时。冷却至25℃后,用上述5μm过滤器过滤,进一步添加离子交换水使得固体成分浓度成为22%,得到含PR122的颜料的聚合物颗粒A1的水分散体。所得到的水分散体中的含PR122的颜料的聚合物颗粒的平均粒径为100nm。

[0222] 制备例2(含颜料红150的颜料的聚合物颗粒A2的水分散体的制备)

[0223] 在制备例1中,将“PR122”变更为“C.I.颜料红150:PR150”(Fuji Pigment Co.,LTD制,商品名:FUJI FAST CARMIME 522-1D),得到含PR150颜料的聚合物颗粒的水分散体。

[0224] 所得到的水分散体中的、含PR150颜料的聚合物颗粒A2的平均粒径为130nm。

[0225] 制备例3(含颜料黑7的颜料的聚合物颗粒A3的水分散体的制备)

[0226] 在制备例1中,将“PR122”变更为“C.I.颜料黑7:PBk7”(Cabot Corporation制,商品名:MONARCH 717),得到含PBk7的颜料的聚合物颗粒A3的水分散体。

[0227] 所得到的水分散体中的、含PBk7的颜料的聚合物颗粒A3的平均粒径为90nm。

[0228] 制造例2(不含颜料的聚合物颗粒B的水分散体的制造)

[0229] 在具备滴液漏斗的反应容器内,加入表1的“初期装入单体溶液”所示的单体、LATEMUL E-118B(聚氧乙烯基醚硫酸钠,花王株式会社制,表面活性剂)、作为聚合引发剂的过硫酸钾(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)、离子交换水进行混合,并进行氮气置换,得到初期装入单体溶液。另外,将表1的“滴加单体溶液”所示的单体、表面活性剂、聚合引发剂、离子交换水混合,得到滴加单体溶液,加入滴液漏斗内,进行氮气置换。

[0230] 在氮气气氛下,边对反应容器内的初期装入单体溶液进行搅拌边从室温经30分钟升温至80℃,以维持于80℃的状态,将滴液漏斗中的单体经3小时慢慢地向反应容器内滴加。滴加结束后,在维持反应容器内的温度的状态下,搅拌1小时。接着,用200目进行过滤,得到不含颜料的聚合物颗粒B的水分散体(固体成分浓度:44.1%、平均粒径:94nm)。

[0231] 构成不含颜料的聚合物颗粒B的聚合物b的重均分子量为750,000、酸值为16mgKOH/g。

[0232] [表1]

		制造例 2
[0233]	初期装入单体溶液(份)	甲基丙烯酸 0.5 甲基丙烯酸甲酯 8.5 丙烯酸 2-乙基己酯 11 LATEMUL E-118B *1 11.1 离子交换水 382.8 过硫酸钾 0.2
	滴加单体溶液(份)	甲基丙烯酸 9.5 甲基丙烯酸甲酯 161.5 丙烯酸 2-乙基己酯 209 LATEMUL E-118B *1 35.1 离子交换水 183 过硫酸钾 0.6
		水不溶性聚合物 b 的重均分子量 750,000

[0234] *1:乳化剂(聚氧乙烯烷基醚硫酸酯钠,花王株式会社制)

[0235] 实施例1(水性油墨的制造)

[0236] 添加27.3g制备例1中得到的含C.I.颜料红122(PR122)的颜料的聚合物颗粒A1的水分散体(固体成分浓度:22%、颜料:16%、聚合物:6%)、11.4g制造例2中得到的不含颜料的聚合物颗粒B的水分散体(固体成分浓度:44%)、28.5g二丙二醇单甲基醚(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)、2.0g二丙二醇单丙基醚(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)、1.0g炔二醇系表面活性剂(日信化学工业株式会社制、SURFYNOL 440; SURFYNOL 104的环氧乙烷(40%)加成物、环氧乙烷平均加成摩尔数:3.5)、0.2g聚醚改性有机硅系表面活性剂(日信化学工业株式会社制、SILFACE SAG005、润湿剂、HLB:7、运动黏度:170mm²/s(25℃)),并添加离子交换水使得合计量成为100g。

[0237] 实施例2~9、比较例1~8(水性油墨的制造)

[0238] 在实施例1中,除了变更为表2所示的组成以外,其它与实施例1同样操作,得到水性油墨。此外,表2中的水溶性有机溶剂、和表面活性剂的量表示油墨中的配合量(%),含有颜料的聚合物颗粒A的水分散体和不含颜料的聚合物颗粒B的水分散体的量为固体成分量。

[0239] 对于使用所得到的油墨并通过以下的印刷方法得到的印刷物,以下的方法进行图像浓度、基材粘附性(胶带剥离)的评价。将结果示于表2。

[0240] <喷墨印刷方法>

[0241] 在温度25±1℃、相对湿度30±5%的环境中,在装备有喷墨头(京瓷株式会社制、“KJ4B-HD06MHG-STDV”、压电式)的印刷评价装置(株式会社Tritek制)中填充水性油墨。

[0242] 设定为头施加电压26V、驱动频率20kHz、排出液适量12pL、印刷头温度32℃、分辨率600dpi、排出前冲洗次数200发、负压-4.0kPa,在搬送台上固定A4大小的膜加热器(株式会社河合电器制作所制),以能够对下述印刷介质进行加热,并使印刷介质的长度方向和搬

送方向成为同一方向,将印刷介质置于膜加热器上并固定。

[0243] 上述膜加热器的加热温度相对于各印刷介质如下所述设定。

[0244] • A1:株式会社UACJ制、铝箔:膜加热器温度:80°C

[0245] • 聚氯乙烯:LINTEC Corporation制、聚氯乙烯膜:膜加热器温度:60°C

[0246] • PET:Futamura Chemical Co Ltd制、电晕放电处理过的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜:膜加热器温度:40°C

[0247] 对上述印刷评价装置传输印刷命令,并使油墨吐出并进行印刷。此后,用60°C的暖风干燥器干燥5秒,得到印刷物。

[0248] <图像浓度的评价>

[0249] 上述印刷条件下,用油墨100%duty印刷立体图像(solid image),放置1天后,使用光学浓度计SpectroEye (GretagMacbeth公司制) 测定任意的10个部位,求出平均值。值越高表示图像浓度越好。

[0250] <基材粘附性(胶带剥离)的评价>

[0251] 上述印刷条件下,用油墨100%duty印刷立体图像,在所得到的印刷物的立体图像部粘贴胶带(NICHIBAN Co.,Ltd.制,CELLOTAPE(注册商标)、18mm宽度、CT-18S),观察剥离后的图像的表面状态,按下述基准评价基材粘附性。

[0252] (评价基准)

[0253] 5:完全没有图像的剥离。

[0254] 4:图像的剥离面积低于10%。

[0255] 3:图像的剥离面积为10%以上且低于30%。

[0256] 2:图像的剥离面积为30%以上且低于80%。

[0257] 1:图像的剥离面积为80%以上。

[0258] 评价基准为4以上则实用性优异。

[表 2]

		实施例							比较例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8
含有 PR122 颜料的聚合物颗粒 A1 的分散体	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
含有 PR150 颜料的聚合物颗粒 A2 的分散体								6.0		6.0								
含有 PBk7 颜料的聚合物颗粒 A3 的分散体									6.0									
不含颜料的聚合物颗粒 B 的分散体	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
二丙二醇单甲基醚 (S1)	28.5	27.0	27.0	27.0	27.0	24.0	24.0	27.0	27.0	30.0	30.0	21.0	45.0	3.0	20.0	20.0	20.0	3.0
二丙二醇单丙基醚	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0	6.0	3.0	3.0			2.0	5.0	27.0	10.0	10.0			
1,2-己二醇							3.0											3.0
1,4-丁二醇						3.0		3.0										24.0
水溶性溶剂 (S) 的含量 (%)	30.5	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
水溶性有机溶剂 (S) 中的 (S1) 的含量 (%)	93	90	90	80	80	90	90	100	100	91	90	10	67	67	67	67	67	10
表面活性剂	乙炔二烯系表面活性剂	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
	有机硅系表面活性剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
印刷介质	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al
评价	图像浓度	2.01	2.12	2.24	2.20	2.05	1.94	1.99	2.12	1.90	2.01	1.98	2.22	1.71	1.80	1.80	1.72	
	基材粘附性 (胶带剥离)	4	5	4	4	5	4	4	4	2	3	3	1	1	2	2	2	2

[0259]

[0260] 根据表2可知,实施例的油墨与比较例的油墨相比,能够得到维持图像浓度并且基材粘附性优异的印刷物。

[0261] 工业上的可利用性

[0262] 本发明的喷墨印刷用水性油墨即使对于低吸液性印刷介质也能够得到维持图像浓度并且基材粘附性优异的印刷物,因此,特别适于作为食品包装等的软包装印刷用来利用。