(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118647514 A
(43)申请公布日 2024.09.13

(21)申请号 202380019836.3
(22)申请日 2023.01.26
(30)优先权数据
2022-020630 2022.02.14 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.01
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/002504 2023.01.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/153230 JA 2023.08.17
(71)申请人 富士胶片株式会社
地址 日本
(72)发明人 佐藤绫人 关根慎一郎 藤野雄太 宫户健志
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 周欣
(51)Int.Cl.
B41M 5/00(2006.01)
B41J 2/01(2006.01)
C09D 11/30(2006.01)
C09D 11/54(2006.01)

权利要求书2页 说明书30页

(54)发明名称

喷墨油墨用预处理液、油墨组、图像记录方法、层压体的制造方法、图像记录物及层压体

(57)摘要

一种喷墨油墨用预处理液及其应用,所述喷墨油墨用预处理液含有:凝聚剂,为选自包括有机酸、多价金属化合物及金属络合物的组中的至少1种;水;及氨基甲酸酯树脂,上述氨基甲酸酯树脂包含多元醇单元、聚异氰酸酯单元及聚亚烷基二醇单烷基醚单元。

CN 118647514 A

1.一种喷墨油墨用预处理液,其含有:

凝聚剂,为选自由有机酸、多价金属化合物及金属络合物组成的组中的至少1种;水;及氨基甲酸酯树脂,

所述氨基甲酸酯树脂包含多元醇单元、聚异氰酸酯单元及聚亚烷基二醇单烷基醚单元。

2.根据权利要求1所述的喷墨油墨用预处理液,其中,

在将用于形成所述聚亚烷基二醇单烷基醚单元的聚亚烷基二醇单烷基醚的数均分子量设为a、且将所述氨基甲酸酯树脂的数均分子量设为b的情况下,(a/b)×100为2.5~20.0。

3.根据权利要求1或2所述的喷墨油墨用预处理液,其中,

所述聚亚烷基二醇单烷基醚单元的含量相对于所述氨基甲酸酯树脂的总量为5质量%~20质量%。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的喷墨油墨用预处理液,其中,

所述多元醇单元包含聚碳酸酯二醇单元。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的喷墨油墨用预处理液,其中,

所述凝聚剂含有选自由所述有机酸和作为所述多价金属化合物的有机酸多价金属盐组成的组中的至少1种。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的喷墨油墨用预处理液,其中,

所述凝聚剂包含所述有机酸。

7.一种油墨组,其含有:

权利要求1至6中任一项所述的喷墨油墨用预处理液;及

第1油墨,为含有水及氨基甲酸酯树脂的喷墨油墨。

8.根据权利要求7所述的油墨组,其中,

第1油墨还含有白色颜料。

9.根据权利要求8所述的油墨组,其中,所述油墨组还含有第2油墨,所述第2油墨为含有水、着色颜料及氨基甲酸酯树脂的喷墨油墨。

10.一种图像记录方法,其使用权利要求7或8所述的油墨组,所述图像记录方法包括:

在非渗透性基材上赋予所述喷墨油墨用预处理液的工序;及

在被赋予所述喷墨油墨用预处理液的所述非渗透性基材上通过喷墨记录方式赋予所述第1油墨的工序。

11.一种图像记录方法,其使用权利要求9所述的油墨组,所述图像记录方法包括:

在非渗透性基材上赋予所述喷墨油墨用预处理液的工序;及

在被赋予了所述喷墨油墨用预处理液的非渗透性基材上通过喷墨记录方式赋予所述第1油墨及所述第2油墨的工序。

12.一种层压体的制造方法,其包括:

通过权利要求10或11所述的图像记录方法来获得图像记录物的工序,所述图像记录物具备所述非渗透性基材及配置在所述非渗透性基材上的图像;及

将层压用基材层压在所述图像记录物的配置有所述图像的一侧来获得层压体的工序。

13.一种图像记录物,其具备非渗透性基材和配置于所述非渗透性基材上的图像,所述

图像包括：

预处理层，配置于所述非渗透性基材上，并且含有凝聚剂和氨基甲酸酯树脂，所述凝聚剂为选自由有机酸、多价金属化合物及金属络合物组成的组中的至少1种；及

油墨层，配置于所述预处理层上，并且含有颜料及氨基甲酸酯树脂，

所述预处理层中的所述氨基甲酸酯树脂包含多元醇单元、聚异氰酸酯单元及聚亚烷基二醇单烷基醚单元。

14.一种层压体，其具备：

权利要求13所述的图像记录物；及

层压用基材，层压在所述图像记录物的所述图像上。

喷墨油墨用预处理液、油墨组、图像记录方法、层压体的制造方法、图像记录物及层压体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种喷墨油墨用预处理液、油墨组、图像记录方法、层压体的制造方法、图像记录物及层压体。

背景技术

[0002] 以往,关于使用预处理液及油墨的图像记录方法,进行了各种研究。

[0003] 例如,在专利文献1中,作为能够形成耐摩擦性优异的图像的印刷方法(即,图像记录方法),记载了一种印刷方法,其包括:处理液赋予工序,在记录介质上赋予处理液;及油墨赋予工序,在记录介质上赋予油墨,其中,处理液含有具有氨基甲酸酯键的非离子性树脂,非离子性树脂的玻璃化转变温度为15℃以下,油墨含有具有氨基甲酸酯键的非离子性树脂和色料。

[0004] 专利文献1:日本特开2018-154118号公报

发明内容

[0005] 发明要解决的技术课题

[0006] 有时在非渗透性基材上依次赋予喷墨油墨用预处理液及喷墨油墨来记录图像而获得图像记录物,并且在所获得的图像记录物的图像上层压层压用基材来制造层压体。有时对该层压体要求耐煮沸性(即,对煮沸处理的耐性)。

[0007] 并且,有时要求喷墨油墨用预处理液的保存稳定性。

[0008] 本发明的一实施方式所要解决的课题在于提供一种喷墨用预处理液,其在非渗透性基材上依次赋予喷墨油墨用预处理液及喷墨油墨来记录图像而获得图像记录物,并且在所获得的图像记录物的图像上层压层压用基材来制造层压体时,能够提高层压体的耐煮沸性且保存稳定性优异。

[0009] 本发明的另一实施方式所要解决的课题在于提供一种包含上述喷墨油墨用预处理液的油墨组以及使用了上述喷墨油墨用预处理液的油墨组、图像记录方法、层压体的制造方法、图像记录物及层压体。

[0010] 用于解决技术课题的手段

[0011] 本发明包括以下方式。

[0012] <1>一种喷墨油墨用预处理液,其含有:凝聚剂,为选自包括有机酸、多价金属化合物及金属络合物的组中的至少1种;水;及氨基甲酸酯树脂,

[0013] 氨基甲酸酯树脂包含多元醇单元、聚异氰酸酯单元及聚亚烷基二醇单烷基醚单元。

[0014] <2>根据<1>所述的喷墨油墨用预处理液,其中,

[0015] 在将用于形成聚亚烷基二醇单烷基醚单元的聚亚烷基二醇单烷基醚的数均分子量设为a且将氨基甲酸酯树脂的数均分子量设为b的情况下,(a/b)×100为2.5~20.0。

[0016] ＜3＞根据＜1＞或＜2＞所述的喷墨油墨用预处理液,其中,

[0017] 聚亚烷基二醇单烷基醚单元的含量相对于氨基甲酸酯树脂的总量为5质量％～20质量％。

[0018] ＜4＞根据＜1＞至＜3＞中任一项所述的喷墨油墨用预处理液,其中,

[0019] 多元醇单元包含聚碳酸酯二醇单元。

[0020] ＜5＞根据＜1＞至＜4＞中任一项所述的喷墨油墨用预处理液,其中,

[0021] 凝聚剂含有选自包括有机酸和作为多价金属化合物的有机酸多价金属盐的组中的至少1种。

[0022] ＜6＞根据＜1＞至＜5＞中任一项所述的喷墨油墨用预处理液,其中,

[0023] 凝聚剂包含有机酸。

[0024] ＜7＞一种油墨组,其含有:

[0025] ＜1＞至＜6＞中任一项所述的喷墨油墨用预处理液;及

[0026] 第1油墨,为含有水及氨基甲酸酯树脂的喷墨油墨。

[0027] ＜8＞根据＜7＞所述的油墨组,其中,

[0028] 第1油墨还含有白色颜料。

[0029] ＜9＞根据＜8＞所述的油墨组,其还含有第2油墨,所述第2油墨为含有水、着色颜料及氨基甲酸酯树脂的喷墨油墨。

[0030] ＜10＞一种图像记录方法,其使用＜7＞或＜8＞所述的油墨组,所述图像记录方法包括:

[0031] 在非渗透性基材上赋予喷墨油墨用预处理液的工序;及

[0032] 在被赋予喷墨油墨用预处理液的非渗透性基材上通过喷墨记录方式赋予第1油墨的工序。

[0033] ＜11＞一种图像记录方法,其使用＜9＞所述的油墨组,所述图像记录方法包括:

[0034] 在非渗透性基材上赋予喷墨油墨用预处理液的工序;及

[0035] 在被赋予喷墨油墨用预处理液的非渗透性基材上通过喷墨记录方式赋予第1油墨及第2油墨的工序。

[0036] ＜12＞一种层压体的制造方法,其包括:

[0037] 通过＜10＞或＜11＞所述的图像记录方法来获得图像记录物的工序,该图像记录物具备非渗透性基材及配置在非渗透性基材上的图像;及

[0038] 将层压用基材层压在图像记录物的配置有图像的一侧来获得层压体的工序。

[0039] ＜13＞一种图像记录物,其具备非渗透性基材和配置于非渗透性基材上的图像,图像包括:

[0040] 预处理层,配置于非渗透性基材上,并且含有凝聚剂和氨基甲酸酯树脂,该凝聚剂为选自包括有机酸、多价金属化合物及金属络合物的组中的至少1种;及

[0041] 油墨层,配置于预处理层上,并且含有颜料及氨基甲酸酯树脂,

[0042] 预处理层中的氨基甲酸酯树脂包含多元醇单元、聚异氰酸酯单元及聚亚烷基二醇单烷基醚单元。

[0043] ＜14＞一种层压体,其具备:

[0044] ＜13＞所述的图像记录物;及

[0045] 层压用基材,层压在图像记录物的图像上。

[0046] 发明效果

[0047] 根据本发明的一实施方式,提供一种喷墨用预处理液,其在非渗透性基材上依次赋予喷墨油墨用预处理液及喷墨油墨来记录图像而获得图像记录物,并且在所获得的图像记录物的图像上层压层压用基材来制造层压体时,能够提高层压体的耐煮沸性且保存稳定性优异。

[0048] 根据本发明的另一实施方式,提供一种包含上述喷墨油墨用预处理液的油墨组以及使用了上述喷墨油墨用预处理液的油墨组、图像记录方法、层压体的制造方法、图像记录物及层压体。

具体实施方式

[0049] 以下,对本发明的非渗透性基材用喷墨油墨组、图像记录方法、层压体的制造方法、图像记录物及层压体进行详细说明。

[0050] 在本说明书中,使用“~”表示的数值范围表示将“~”的前后记载的数值分别作为最小值及最大值而包含的范围。

[0051] 在本说明书中阶段性地记载的数值范围内,以某一数值范围记载的上限值或下限值可以替换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。并且,在本说明书中记载的数值范围内,以某一数值范围记载的上限值或下限值也可以替换为实施例中示出的值。

[0052] 在本说明书中,在组合物中存在多个与各成分对应的物质的情况下,若无特别说明,则组合物中的各成分的量表示组合物中存在的多个物质的总量。

[0053] 在本说明书中,2个以上优选方式的组合为更优选的方式。

[0054] 在本说明书中,术语“工序”不仅包括独立的工序,而且即使在无法与其他工序明确地区分的情况下,只要能够实现该工序所期望的目的,则也包括在本术语中。

[0055] 在本说明书中,“图像”是指通过依次赋予预处理液及油墨而形成的膜整体,“图像记录”是指图像(即,膜)的形成。

[0056] 并且,本说明书中的“图像”的概念中还包括实心图像(solid image)。

[0057] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”为包括丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯这两者的概念。并且,“(甲基)丙烯酸”为包括丙烯酸及甲基丙烯酸这两者的概念。

[0058] 在本说明书中,“煮沸处理”是指将对象物(具体而言为层压体)浸渍于60~100℃的水中加热规定时间(例如,10分钟~120分钟)的处理。

[0059] 〔喷墨油墨用预处理液〕

[0060] 本发明的喷墨油墨用预处理液(以下,也简称为“预处理液”)含有:

[0061] 凝聚剂,为选自包括有机酸、多价金属化合物及金属络合物的组中的至少1种;水;及氨基甲酸酯树脂,

[0062] 氨基甲酸酯树脂包含多元醇单元、聚异氰酸酯单元及聚亚烷基二醇单烷基醚单元。

[0063] 根据本发明的预处理液,当在非渗透性基材上依次赋予预处理液及喷墨油墨(以下,有时也简称为“油墨”)来记录图像而获得图像记录物,并且在所获得的图像记录物的图像上层压层压用基材来制造层压体时,能够提高层压体的耐煮沸性。

[0064] 并且,本发明的预处理液的保存稳定性优异。

[0065] 认为获得上述层压体的耐煮沸性提高的效果的原因在于,通过预处理液含有氨基甲酸酯树脂,从而源自预处理液的层的柔软性及对非渗透性基材的密合性得到提高。

[0066] 进一步认为聚集剂与氨基甲酸酯树脂中的聚亚烷基二醇单烷基醚单元的组合也进一步有助于上述层压体的耐煮沸性提高的效果。

[0067] 详细而言,认为通过基于预处理液中的凝聚剂与预处理液中的氨基甲酸酯树脂中所含有的亚烷基二醇单烷基醚单元的组合的作用,在非渗透性基材上,源自预处理液的层与源自油墨的层的相溶性提高,其结果,层压体的耐煮沸性提高。进一步认为,提高氨基甲酸酯树脂的柔软性及对非渗透性基材的密合性的效果也有助于提高层压体的耐煮沸性。

[0068] 并且,通常,预处理液中的凝聚剂可作用于降低树脂的分散性的方向。然而,在本发明的预处理液中,通过预处理液中的氨基甲酸酯树脂中所含有的亚烷基二醇单烷基醚单元的作用,良好地维持氨基甲酸酯树脂的分散性。其结果,认为本发明的预处理液为含有凝聚剂及树脂的预处理液,但保存稳定性优异。

[0069] 以下,对预处理液中可含有的各成分进行说明。

[0070] <水>

[0071] 本发明的预处理液含有水。

[0072] 水的含量相对于预处理液的总量优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上。

[0073] 水的含量的上限也取决于其他成分的量,但是相对于预处理液的总量,优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下。

[0074] <凝聚剂>

[0075] 本发明的预处理液含有凝聚剂,其为选自包括有机酸、多价金属化合物及金属络合物的组中的至少1种。

[0076] 如上所述,凝聚剂有助于提高层压体的耐煮沸性。

[0077] 作为凝聚剂,可以优选举出国际公开第2020/195360号的0122～0130段中记载的凝聚剂。

[0078] 以下,对可用作凝聚剂的有机酸、多价金属化合物及金属络合物的各自的优选方式进行说明。

[0079] -有机酸-

[0080] 作为有机酸,可以举出具有酸性基团的有机化合物。

[0081] 作为酸性基团,可以举出磷酸基、膦酸基、次膦酸基、硫酸基、磺酸基、亚磺酸基及羧基。

[0082] 其中,从油墨的凝聚速度的观点出发,酸性基团优选为磷酸基或羧基,更优选为羧基。

[0083] 优选酸性基团的至少一部分在预处理液中解离。

[0084] 作为具有羧基的有机化合物,可以举出(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸、乙酸、甲酸、苯甲酸、乙二醇酸、丙二酸、苹果酸(优选为DL-苹果酸)、马来酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、己二酸、富马酸、柠檬酸、酒石酸、邻苯二甲酸、4-甲基邻苯二甲酸、乳酸、吡咯烷酮羧酸、吡喃酮羧酸、吡咯羧酸、呋喃羧酸、吡啶羧酸、香豆酸、噻吩羧酸及烟酸。

[0085] 其中,从油墨的凝聚速度的观点出发,具有羧基的有机化合物优选为2价以上的羧

酸(以下,还称为多元羧酸。),更优选为二羧酸。

[0086] 具体而言,多元羧酸优选为丙二酸、苹果酸、马来酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、己二酸、富马酸、酒石酸、4-甲基邻苯二甲酸或柠檬酸,更优选为丙二酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、己二酸或柠檬酸。

[0087] 有机酸优选pKa低(例如,1.0～5.0)。由此,通过与pKa更低的有机酸接触,能够减少通过羧基等弱酸性的官能团分散稳定化的油墨中的颜料、树脂粒子等粒子的表面电荷,从而降低分散稳定性。

[0088] 有机酸优选pKa低,在水中的溶解度高,价数为2价以上。并且,有机酸更优选在比将油墨中的粒子分散稳定化的官能团(例如,羧基等)的pKa低的pH区域具有高缓冲能力。

[0089] -多价金属化合物-

[0090] 作为多价金属化合物,可以举出多价金属盐。

[0091] 作为多价金属盐,可以举出有机酸多价金属盐及无机酸多价金属盐。

[0092] 作为有机酸多价金属盐,优选上述的有机酸(例如,甲酸、乙酸、苯甲酸等)的多价金属盐。

[0093] 作为无机酸多价金属盐,优选硝酸多价金属盐、盐酸多价金属盐或硫氰酸多价金属盐。

[0094] 作为多价金属盐,例如可以举出周期表的第2族的碱土类金属(例如,镁、钙)的盐、周期表的第3族的过渡金属(例如,镧)的盐、周期表的第13族的金属(例如,铝)的盐及镧类(例如,钕)的盐。

[0095] 作为多价金属盐,优选钙盐、镁盐或铝盐,更优选钙盐或镁盐。

[0096] 作为多价金属化合物,优选有机酸多价金属盐,更优选有机酸钙盐或有机酸镁盐。

[0097] 优选多价金属化合物的至少一部分在预处理液中解离为多价金属离子和抗衡离子。

[0098] -金属络合物-

[0099] 金属络合物优选含有选自包括锆、铝及钛的组中的至少1种作为金属元素。

[0100] 金属络合物优选为含有选自包括乙酸酯、乙酰丙酮、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、辛二醇、丁氧基乙酰丙酮、乳酸酯、乳酸酯铵盐及三乙醇胺的组中的至少1种作为配体的金属络合物。

[0101] 金属络合物可以为市售品。各种有机配体(尤其,能够形成金属螯合催化剂的各种多齿配体)正在市面上销售。因此,金属络合物可以为组合市售的有机配体和金属而制备的金属络合物。

[0102] 作为金属络合物,例如可以举出四乙酰丙酮锆(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制“ORGATIX ZC-150”)、单乙酰丙酮锆(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制“ORGATIX ZC-540”)、双乙酰丙酮锆(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制“ORGATIX ZC-550”)、单乙酰乙酸乙酯锆(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制“ORGATIX ZC-560”)、乙酸锆(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制“ORGATIX ZC-115”)、二异丙氧基双(乙酰丙酮)钛(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制“ORGATIX TC-100”)、四乙酰丙酮钛(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制“ORGATIX TC-401”)、二辛氧基双(辛二醇酸)钛(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.,

Ltd.制“ORGATIX TC-200”)、二异丙氧基双(乙酰乙酸乙酯)钛(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制“ORGATIX TC-750”)、四乙酰丙酮锆(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制“ORGATIX ZC-700”)、三丁氧基单乙酰丙酮锆(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制“ORGATIX ZC-540”)、单丁氧基乙酰丙酮双(乙酰乙酸乙酯)锆(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制“ORGATIX ZC-570”))、二丁氧基双(乙酰乙酸乙酯)锆(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制“ORGATIX ZC-580”)、三乙酰丙酮铝(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制“ORGATIX AL-80”)、乳酸钛铵盐(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制“ORGATIX TC-300”)、乳酸钛(例如,Matsumoto Fine ChemicalCo.,Ltd.制“ORGATIX TC-310、315”)、三乙醇胺钛(Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制“ORGATIX TC-400”)及氯化锆化合物(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制“ORGATIX ZC-126”)。

[0103] 其中,金属络合物优选为乳酸钛铵盐(例如,Matsumoto Fine ChemicalCo.,Ltd.制“ORGATIX TC-300”)、乳酸钛(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制“ORGATIX TC-310、315”)、三乙醇胺钛(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制“ORGATIX TC-400”)或氯化锆化合物(例如,Matsumoto Fine Chemical Co.,Ltd.制“ORGATIX ZC-126”)。

[0104] -阳离子性聚合物-

[0105] 本发明的预处理液可以进一步含有阳离子性聚合物作为凝聚剂。

[0106] 阳离子性聚合物优选为具有伯氨基～叔氨基或季铵盐基的阳离子性单体的均聚物、阳离子性单体和非阳离子性单体的共聚物或缩聚物。作为阳离子性聚合物,可以以水溶性聚合物或水不溶性聚合物(即,胶乳粒子)的任一形态使用。

[0107] 作为阳离子性聚合物,例如可以举出聚乙烯基吡啶盐、聚烷基氨基乙基丙烯酸酯、聚烷基氨基乙基甲基丙烯酸酯、聚乙烯基咪唑、聚乙烯亚胺、聚双胍、聚胍、聚烯丙胺及它们的衍生物。

[0108] 从预处理液的粘度的观点出发,阳离子性聚合物的重均分子量优选较小。在通过喷墨记录方式在记录介质上赋予预处理液的情况下,优选为1,000～500,000,更优选为1,500～200,000,进一步优选为2,000～100,000。若重均分子量为1000以上,则从凝聚速度的观点出发,是有利的。若重均分子量为500,000以下,则从喷出可靠性的观点出发,是有利的。但是,在通过喷墨记录方式以外的方法在记录介质上赋予预处理液的情况下,并不限于此。

[0109] 预处理液中的凝聚剂的含量相对于预处理液的总量优选为0.1质量%～40质量%,更优选为0.1质量%～30质量%,进一步优选为1质量%～20质量%,进一步优选为1质量%～10质量%。

[0110] 从进一步提高层压体的耐煮沸性的观点出发,凝聚剂优选含有选自包括有机酸和作为多价金属化合物的有机酸多价金属盐的组中的至少1种。

[0111] 在该情况下,相对于凝聚剂的总量中所占的有机酸及有机酸多价金属盐的合计量的比例优选为50质量%～100质量%,更优选为60质量%～100质量%,进一步优选为80质量%～100质量%。

[0112] 从进一步提高层压体的耐煮沸性的观点出发,凝聚剂进一步优选含有有机酸。

[0113] 在该情况下,有机酸在凝聚剂的总量中所占的含量优选为50质量%～100质量%,

更优选为60质量％～100质量％,进一步优选为80质量％～100质量％。

[0114] ＜氨基甲酸酯树脂＞

[0115] 本发明的预处理液含有氨基甲酸酯树脂,所述氨基甲酸酯树脂包含多元醇单元、聚异氰酸酯单元及聚亚烷基二醇单烷基醚单元。

[0116] 氨基甲酸酯树脂中所含有的、多元醇单元、聚异氰酸酯单元及聚亚烷基二醇单烷基醚单元可以分别仅为1种,也可以为2种以上。

[0117] 在本发明中,

[0118] 多元醇单元表示源自多元醇的结构单元,

[0119] 聚异氰酸酯单元表示源自聚异氰酸酯的结构单元,

[0120] 聚亚烷基二醇单烷基醚单元是指源自聚亚烷基二醇单烷基醚的结构单元。

[0121] 氨基甲酸酯树脂包含多元醇单元、聚异氰酸酯单元及聚亚烷基二醇单烷基醚单元,换言之,氨基甲酸酯树脂是至少多元醇、聚异氰酸酯及聚亚烷基二醇单烷基醚反应而成的反应产物。

[0122] 关于用于形成氨基甲酸酯树脂的多元醇及聚异氰酸酯,例如可以参考日本特开2001-247787号公报的0031～0036段的记载、国际公开第2016/052053号的0033～0118段的记载、国际公开第2016/152254号的0066～0223段的记载等。

[0123] -聚异氰酸酯单元及聚异氰酸酯-

[0124] 氨基甲酸酯树脂包含至少1种聚异氰酸酯单元。

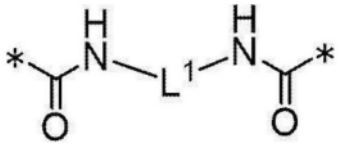
[0125] 以下,对聚异氰酸酯单元的优选方式及用于形成聚异氰酸酯单元的聚异氰酸酯的优选方式进行说明。

[0126] 聚异氰酸酯可以为包含2个异氰酸酯基的聚异氰酸酯(即,二异氰酸酯(即,2官能的异氰酸酯)),也可以为包含3个以上异氰酸酯基的聚异氰酸酯(即,3官能以上的异氰酸酯)。

[0127] 作为聚异氰酸酯,优选为2官能～6官能的异氰酸酯。

[0128] 聚异氰酸酯单元优选包含下述结构单元(P1)。

[0129] [化学式1]

[0130] 

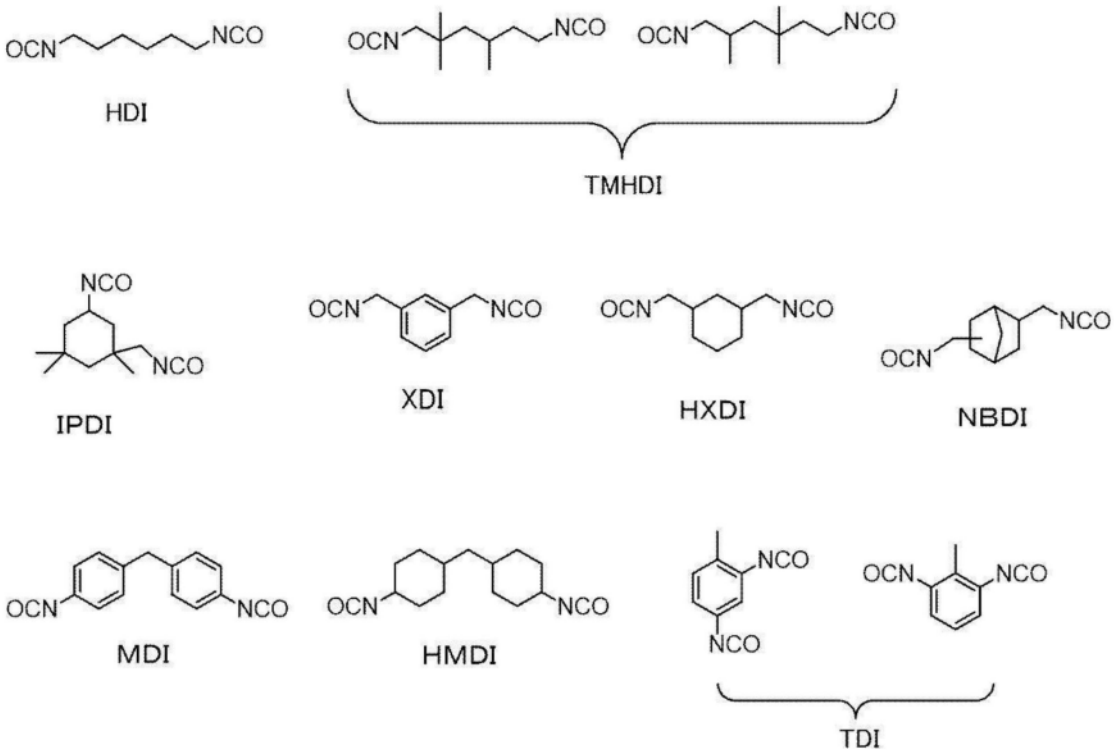
(P1)

[0131] 结构单元(P1)中,L^1表示碳原子数1～20的2价有机基团,*表示键合位置。

[0132] 作为L^1的具体例,可以举出从以下的具体例所涉及的2官能的异氰酸酯去除2个异氰酸酯基(NCO基)而成的残基。

[0133] 2官能的异氰酸酯的具体例如下所述。其中,2官能的异氰酸酯并不限定于以下具体例。

[0134] [化学式2]

[0135] 

[0136] 并且,作为2官能的异氰酸酯,还能够使用从上述具体例衍生的2官能的异氰酸酯。例如可以举出Duranate(注册商标)D101、D201、A101(Asahi Kasei Corporation制)等。

[0137] 并且,3官能以上的异氰酸酯优选为选自包括2官能的异氰酸酯的组中的至少1种与选自包括3个以上的活性氢基的化合物(例如,3官能以上的多元醇化合物、3官能以上的多胺化合物及3官能以上的多硫醇化合物)的组中的至少1种的反应产物。

[0138] 使与含有3个以上的活性氢基的化合物进行反应的2官能的异氰酸酯的摩尔数(分子数)相对于含有3个以上的活性氢基的化合物中的活性氢基的摩尔数(活性氢基的当量数)优选为0.6倍以上,更优选为0.6倍～5倍,进一步优选为0.6倍～3倍,进一步优选为0.8倍～2倍。

[0139] 作为用于形成3官能以上的异氰酸酯的2官能的异氰酸酯,可以举出上述的具体例所涉及的2官能的异氰酸酯。

[0140] 作为用于形成3官能以上的异氰酸酯的、含有3个以上的活性氢基的化合物,可以举出国际公开第2016/052053号的0057～0058段中所记载的化合物。

[0141] 作为3官能以上的异氰酸酯,可以举出加合型的3官能以上的异氰酸酯、异氰脲酸酯型的3官能以上的异氰酸酯、缩二脲型的3官能以上的异氰酸酯等。

[0142] 关于作为加合型的3官能以上的异氰酸酯的市售品,可以举出Takenate(注册商标)D-102、D-103、D-103H、D-103M2、P49-75S、D-110N、D-120N、D-140N、D-160N(以上,Mitsui Chemicals,Inc.)、Desmodule(注册商标)L75、UL57SP(Sumika Bayer Urethane Co.,Ltd.)、CORONATE(注册商标)HL、HX、L(Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd.(Toshoh Corporation))、P301-75E(Asahi Kasei Corporation)等。

[0143] 关于异氰脲酸酯型的3官能以上的异氰酸酯的市售品,可以举出Takenate(注册商标)D-127N、D-170N、D-170HN、D-172N、D-177N(以上,Mitsui Chemicals,Inc.)、SUMIDUR N3300、Desmodule(注册商标)N3600、N3900、Z4470BA(以上,Sumika Bayer Urethane Co.,

Ltd.)、CORONATE(注册商标)HX、HK(以上,Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd.(Toshoh Corporation))、Duranate(注册商标)TPA-100、TKA-100、TSA-100、TSS-100、TLA-100、TSE-100(以上,Asahi Kasei Corporation)等。

[0144] 关于缩二脲型的3官能以上的异氰酸酯的市售品,可以举出Takenate(注册商标)D-165N、NP1100(以上,Mitsui Chemicals,Inc.)、Desmodule(注册商标)N3200(Sumika Bayer Urethane Co.,Ltd.)、Duranate(注册商标)24A-100(Asahi Kasei Corporation)等。

[0145] 聚异氰酸酯中的至少1种可以为包含亲水性基团的聚异氰酸酯。关于包含亲水性基团的聚异氰酸酯,可以参考国际公开第2016/052053号的0112～0118段及0252～0254段。

[0146] 聚异氰酸酯中的至少1种可以为包含聚合性基团的聚异氰酸酯。关于包含聚合性基团的异氰酸酯,可以参考国际公开第2016/052053号的0084～0089段、0203段及0205段。

[0147] -多元醇单元及多元醇-

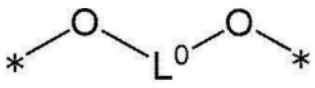
[0148] 氨基甲酸酯树脂包含至少1种多元醇单元。

[0149] 以下,对多元醇单元的优选方式及用于形成多元醇单元的多元醇的优选方式进行说明。

[0150] 多元醇可以为包含2个羟基的多元醇(即,二醇),也可以为包含3个以上的羟基的多元醇。

[0151] 多元醇单元优选包含下述结构单元(P0)。

[0152] [化学式3]

[0153] 

(P0)

[0154] 结构单元(P0)中,L^0表示2价有机基团,*表示键合位置。

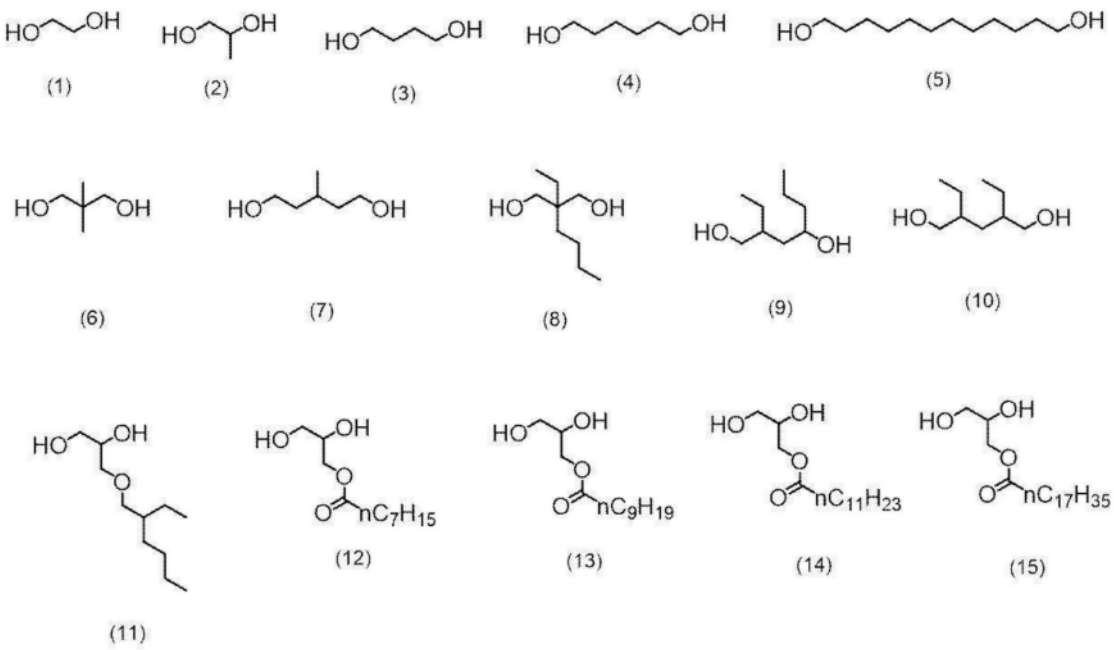
[0155] 结构单元(P0)中,L^0所表示的2价有机基团可以为包含碳原子及氢原子的基团,也可以为包含碳原子及氢原子且包含杂原子(例如,氧原子、氮原子、硫原子等)的基团。

[0156] 由L^0表示的2价有机基团可以包含亲水性基团及聚合性基团中的至少1个。

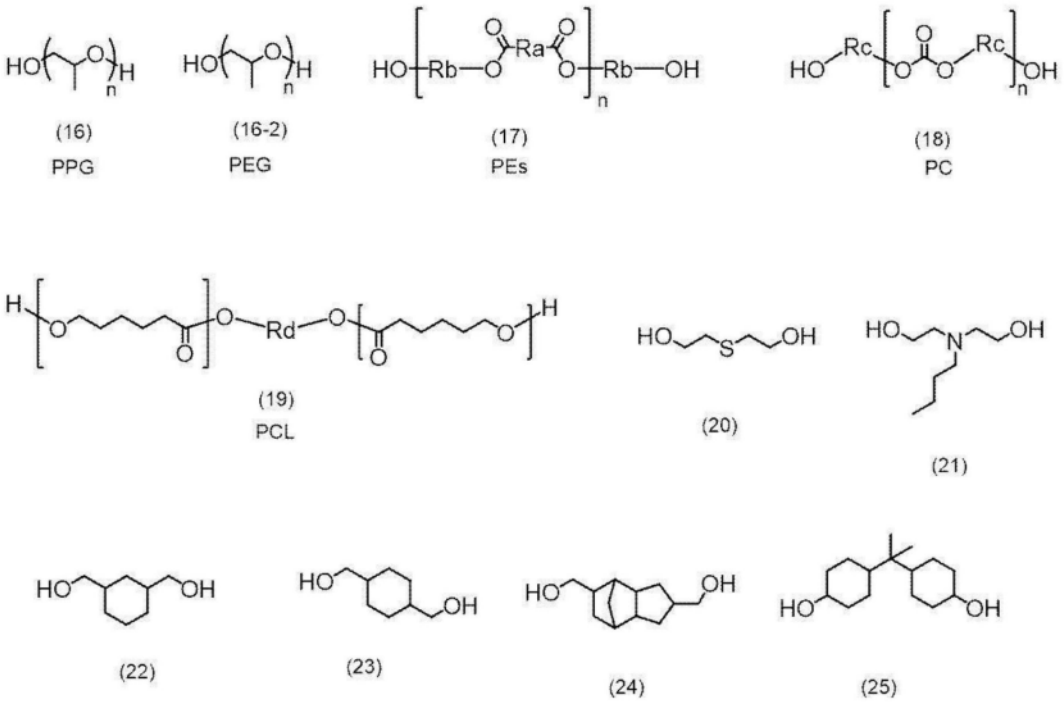
[0157] 作为L^0的具体例,可以举出从以下所例示的二醇中的2个羟基中的各自去除氢原子而得的残基。

[0158] 以下,示出作为多元醇的优选方式的二醇的具体例,但多元醇并不限定于以下具体例。

[0159] [化学式4]



[0160]



[0161] 化合物(12)～(15)中,nC_7H_{15}、nC_9H_{19}、$nC_{11}H_{23}$及$nC_{17}H_{35}$分别表示正庚基、正壬基、正十一烷基及正十七烷基。

[0162] 化合物(16)PPG为聚丙二醇,n为重复数。

[0163] 化合物(16-2)PEG为聚乙二醇,n为重复数。

[0164] 化合物(17)PEs为聚酯二醇,n为重复数,Ra及2个Rb分别独立地为碳原子数2～25的2价的烃基。化合物(17)PEs中的n个Ra可以相同,也可以不同。化合物(17)PEs中的(n+1)个Rb可以相同,也可以不同。

[0165] 化合物(18)PC为聚碳酸酯二醇,n为重复数,(n+1)个Rc分别独立地为碳原子数2～12(优选为3～8,更优选为3～6)的亚烷基。化合物(18)PC中的(n+1)个Rc可以相同,也可以不同。

[0166] 化合物(19)PCL为聚己内酯二醇,n及m分别为重复数,Rd为碳原子数2～25的亚烷基。

[0167] 氨基甲酸酯树脂中的多元醇单元优选包含聚碳酸酯二醇单元。由此,层压体的耐煮沸性进一步提高。

[0168] 在该情况下,聚碳酸酯二醇单元在多元醇单元的总量中所占的比例优选为50质量%～100质量%,更优选为60质量%～100质量%,进一步优选为80质量%～100质量%。

[0169] 用于形成聚碳酸酯二醇单元的聚碳酸酯二醇例如为上述的化合物(18)PC。

[0170] 作为聚碳酸酯二醇,可以使用市售品。

[0171] 作为市售品,可以举出DURANOL T5652(Asahi Kasei Corporation制)、DURANOL T5651(Asahi Kasei Corporation制)、DURANOL T6002(Asahi Kasei Corporation制)、DURANOL T6001(Asahi Kasei Corporation制)、BENEBiOL HS0830B(Mitsubishi Chemical Corporation制)、BENEBiOL HS0840H(Mitsubishi Chemical Corporation制)、BENEBiOL NL1010DB(Mitsubishi Chemical Corporation制)、BENEBiOL NL2010DB(Mitsubishi Chemical Corporation制)等。

[0172] 氨基甲酸酯树脂中的多元醇单元优选包含聚碳酸酯二醇单元。由此,层压体的耐煮沸性进一步提高。

[0173] 在该情况下,聚碳酸酯二醇单元在多元醇单元的总量中所占的比例优选为50质量%～100质量%,更优选为60质量%～100质量%,进一步优选为80质量%～100质量%。

[0174] -聚亚烷基二醇单烷基醚单元及聚亚烷基二醇单烷基醚-

[0175] 氨基甲酸酯树脂包含至少1种聚亚烷基二醇单烷基醚单元。

[0176] 作为用于形成聚亚烷基二醇单烷基醚单元的聚亚烷基二醇单烷基醚,例如可以举出使环氧乙烷或环氧丙烷与任意的醇(例如,甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇等)加成聚合而成的聚合物。

[0177] 作为聚亚烷基二醇单烷基醚的具体例,可以举出聚乙二醇单甲醚、聚乙二醇单乙醚、聚乙二醇单丙醚、聚乙二醇单丁醚、聚丙二醇单甲醚、聚丙二醇单乙醚、聚丙二醇单丙醚、聚丙二醇单丁醚等。

[0178] 从进一步提高层压体的耐煮沸性的观点出发,聚亚烷基二醇单烷基醚单元的含量相对于氨基甲酸酯树脂的总量优选为2质量%～30质量%,更优选为3质量%～25质量%,进一步优选为5质量%～20质量%。

[0179] 从进一步提高层压体的耐煮沸性的观点出发,在将用于形成聚亚烷基二醇单烷基醚单元的聚亚烷基二醇单烷基醚的数均分子量设为a且将氨基甲酸酯树脂的数均分子量设为b的情况下的(a/b)×100优选为1.0～30.0,更优选为1.5～25.0,进一步优选为2.5～20.0,进一步优选为2.5～16.0。

[0180] 用于形成聚亚烷基二醇单烷基醚单元的聚亚烷基二醇单烷基醚的数均分子量(以下,也称为“分子量(a)”)优选为500～20,000,更优选为500～10,000,进一步优选为700～7,000,进一步优选为750～5,000。

[0181] 分子量(a)通过如下方法来求出:对氨基甲酸酯树脂进行水解,并从所获得的水解物中将聚亚烷基二醇单烷基醚分离,并将所分离的聚亚烷基二醇单烷基醚的数均分子量通过后述的测定方法进行测定。

[0182] 在此,氨基甲酸酯树脂的水解通过向氨基甲酸酯树脂的水溶液中添加碱并进行加热来进行。

[0183] 从氨基甲酸酯树脂的水解物中分离聚亚烷基二醇单烷基醚通过向氨基甲酸酯树脂的水解物中添加有机溶剂来提取聚亚烷基二醇单烷基醚以外的成分来进行。

[0184] 氨基甲酸酯树脂的数均分子量(以下,也称为“分子量(b)”)优选为3,000～200,000,更优选为4,000～100,000,进一步优选为5,000～80,000,进一步优选为10,000～50,000。

[0185] 在本发明中,数均分子量(例如,上述分子量(a)及上述分子量(b))及重均分子量分别通过凝胶渗透色谱(GPC)进行测定。GPC中使用HLC-8220GPC(Tosoh Corporation制),作为管柱,串联连接3根TSKgeL SuperHZM-H、TSKgeL SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ2000(均为Tosoh Corporation制的商品名)来使用,作为洗脱液,使用THF(四氢呋喃)。并且,作为条件,将试样浓度设为0.45质量%,将流速设为0.35ml/min,将样品注入量设为10μl,将测定温度设为40℃,使用示差折射率检测器来进行。并且,校准曲线根据Tosoh Corporation制“标准试样TSK standard,polystyrene(聚苯乙烯)”:“F-40”、“F-20”、“F-4”、“F-1”、“A-5000”、“A-2500”、“A-1000”、“正丙苯”这8个样品来制作。

[0186] 氨基甲酸酯树脂可以为水溶性氨基甲酸酯树脂,也可以为水不溶性氨基甲酸酯树脂(即,氨基甲酸酯树脂粒子)。

[0187] 其中,从提高由预处理液形成的层的强度的观点出发,氨基甲酸酯树脂优选为氨基甲酸酯树脂粒子。

[0188] 在本发明中,“水溶性”是指相对于25℃的水100g溶解1g以上的性质。

[0189] 在本发明中,“水不溶性”是指相对于25℃的水100g的溶解量小于1g的性质。

[0190] 氨基甲酸酯树脂粒子的平均粒径优选为1nm～200nm,更优选为3nm～200nm,进一步优选为50nm～150nm。

[0191] 另外,平均粒径如下求出:使用粒度分布测定装置,例如Nikkiso Co.,Ltd.制的产品名“NANOTRAC UPA-EX150”,通过动态光散射法来测定体积平均粒径。

[0192] 预处理液中的氨基甲酸酯树脂的含量相对于预处理液的总量优选为1质量%～30质量%,更优选为3质量%～20质量%,进一步优选为5质量%～15质量%。

[0193] (有机溶剂)

[0194] 本发明的预处理液可以含有至少1种有机溶剂。

[0195] 有机溶剂的种类并无限定,例如,可以举出:

[0196] 碳原子数1～4的单醇;

[0197] 1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2-丁烯-1,4-二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,2-辛二醇、1,2-己二醇、1,2-戊二醇、4-甲基-1,2-戊二醇等二醇;

[0198] 丙三醇、1,2,6-己三醇、三羟甲基丙烷等三醇;

[0199] 乙二醇、丙二醇等亚烷基二醇;

[0200] 乙二醇单烷基醚、丙二醇单烷基醚等亚烷基二醇单烷基醚;

[0201] 二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、五甘醇、二丙二醇、聚氧乙烯聚氧丙烯二醇等聚亚烷基二醇;

[0202] 二乙二醇单烷基醚、三乙二醇单烷基醚、三丙二醇单烷基醚、聚氧丙烯甘油醚等聚

亚烷基二醇醚;

[0203] 2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮等。

[0204] 有机溶剂的含量相对于预处理液的总量优选为1质量%～20质量%,更优选为3质量%～10质量%。

[0205] ＜表面活性剂＞

[0206] 本发明的预处理液可以含有至少1种表面活性剂。

[0207] 表面活性剂的种类并无特别限制,可以为阴离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、甜菜碱类表面活性剂及非离子性表面活性剂中的任一种。并且,作为表面活性剂,例如可以举出丙烯酸类表面活性剂、氟类表面活性剂及硅酮类表面活性剂。

[0208] 表面活性剂的含量相对于预处理液的总量优选为0.1质量%～5质量%,更优选为0.2质量%～1质量%。

[0209] ＜其他成分＞

[0210] 本发明的预处理液可以根据需要含有除了上述以外的其他成分。

[0211] 作为预处理液中能够含有的其他成分,可以举出固体润湿剂、胶体二氧化硅、无机盐、防褪色剂、乳化稳定剂、渗透促进剂、紫外线吸收剂、防腐剂、防霉剂、pH调整剂、粘度调整剂、防锈剂、螯合剂、水溶性高分子化合物(例如,日本特开2013-001854号公报的0026～0080段中记载的水溶性高分子化合物)等公知的添加剂。

[0212] ＜物性＞

[0213] 预处理液的pH优选为2.0～7.0,更优选为2.0～4.0。pH使用pH计在25℃下进行测定,例如使用DKK-TOA CORPORATION制的pH计(型号“HM-31”)进行测定。

[0214] 从预处理液的涂布性的观点出发,预处理液的粘度优选为0.5mPa·s～10mPa·s,更优选为1mPa·s～5mPa·s。粘度为使用粘度计在25℃下测定的值。粘度使用粘度计在25℃下进行测定,例如使用Toki Sangyo Co.,Ltd.制的TV-22型粘度计进行测定。

[0215] 预处理液的表面张力优选为60mN/m以下,更优选为20mN/m～50mN/m,进一步优选为30mN/m～45mN/m。表面张力为在25℃的温度下测定的值。表面张力使用表面张力计在25℃下进行测定,例如使用Kyowa Interface Science Co.,Ltd.制自动表面张力计(产品名“CBVP-Z”)通过平板法进行测定。

[0216] 〔油墨组〕

[0217] 本发明的油墨组含有:

[0218] 上述的本发明的预处理液;及

[0219] 第1油墨,为含有水及氨基甲酸酯树脂的喷墨油墨。

[0220] 本发明的油墨组含有上述本发明的预处理液,因此具有与上述本发明的预处理液的效果相同的效果。

[0221] ＜第1油墨＞

[0222] 本发明的油墨组含有第1油墨,所述第1油墨为含有水及氨基甲酸酯树脂的喷墨油墨。

[0223] 第1油墨可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0224] (水)

[0225] 第1油墨含有水。

[0226] 水的含量相对于第1油墨的总量优选为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,尤其优选为50质量%以上。

[0227] 水相对于第1油墨的总量的含量的上限可以根据其他成分的含量适当地确定,例如为99质量%,优选为95质量%,更优选为90质量%。

[0228] (氨基甲酸酯树脂)

[0229] 第1油墨含有至少1种氨基甲酸酯树脂。

[0230] 着色油墨中的氨基甲酸酯树脂可以为1种,也可以为2种以上。

[0231] 着色油墨中的氨基甲酸酯树脂和预处理液中的氨基甲酸酯树脂可以为相同种类的氨基甲酸酯树脂,也可以为不同种类的氨基甲酸酯树脂。

[0232] 第1油墨中的氨基甲酸酯树脂优选为主链中具有酯键的聚酯类氨基甲酸酯树脂、主链中具有碳酸酯键的聚碳酸酯类氨基甲酸酯树脂或主链中具有醚键的聚醚类氨基甲酸酯树脂。

[0233] 第1油墨中的氨基甲酸酯树脂可以为水溶性氨基甲酸酯树脂,也可以为水不溶性氨基甲酸酯树脂(即,氨基甲酸酯树脂粒子)。

[0234] 其中,从提高由第1油墨形成的层的强度的观点出发,氨基甲酸酯树脂优选为氨基甲酸酯树脂粒子。

[0235] 在第1油墨中的氨基甲酸酯树脂为氨基甲酸酯树脂粒子的情况下,从喷出稳定性的观点出发,该氨基甲酸酯树脂粒子的平均粒径优选为1nm～200nm,更优选为3nm～200nm,进一步优选为5nm～50nm。

[0236] 第1油墨中的氨基甲酸酯树脂粒子的平均粒径的测定可以通过与预处理液中的氨基甲酸酯树脂粒子的平均粒径相同的方法进行测定。

[0237] 第1油墨中的氨基甲酸酯树脂可以为阴离子性、阳离子性及非离子性中的任一种。

[0238] 从提高第1油墨的保存稳定性的观点出发,氨基甲酸酯树脂优选为阴离子性氨基甲酸酯树脂。

[0239] 第1油墨中的氨基甲酸酯树脂的重均分子量(Mw)并无特别限定,但是优选为1,000～300,000,更优选为2,000～200,000,进一步优选为10,000～150,000。

[0240] 第1油墨中的氨基甲酸酯树脂的重均分子量的测定可以通过与预处理液中的氨基甲酸酯树脂的重均分子量相同的方法来测定。

[0241] 第1油墨中的氨基甲酸酯树脂可以为市售品。

[0242] 作为市售品,例如可以举出DKS Co.Ltd.制的SUPERFLEX系列、Sanyo Chemical Industries,Ltd.制的PERMARIN UA系列及UCOAT系列、Mitsui Chemicals,Inc.制的TAKELAC系列以及Murayama Institute of Chemistry制的PUE系列。

[0243] 第1油墨中的氨基甲酸酯树脂的含量相对于第1油墨的总量优选为1质量%～20质量%,更优选为2质量%～15质量%,进一步优选为2质量%～10质量%。

[0244] (颜料)

[0245] 第1油墨优选含有颜料(即,着色颜料及白色颜料中的至少一种),更优选含有白色颜料。

[0246] 第1油墨进一步优选为含有白色颜料的白墨。

[0247] (白色颜料)

[0248] 作为白色颜料,例如可以举出二氧化钛、硫酸钡、碳酸钙、二氧化硅、氧化锌、硫化锌、云母、滑石及珍珠等无机颜料。

[0249] 其中,白色颜料优选为二氧化钛、硫酸钡、碳酸钙或氧化锌,更优选为二氧化钛。

[0250] 从隐蔽性的观点出发,白色颜料的平均一次粒径优选为150nm以上,更优选为200nm以上。并且,从油墨的喷出性的观点出发,白色颜料的平均一次粒径优选为400nm以下,更优选为350nm以下。

[0251] 在本发明中,白色颜料的平均一次粒径为使用透射型电子显微镜(TEM)测定的值。具体而言,为选择存在于用TEM观察的视角内的任意50个白色颜料,测定50个的一次粒径,并进行平均而得的值。作为透射型电子显微镜,可以使用JEOL Ltd.制透射型电子显微镜1200EX。

[0252] 从图像浓度及喷出性的观点出发,白色颜料的含量相对于第1油墨的总量优选为2质量%～25质量%,更优选为5质量%～25质量%,进一步优选为10质量%～20质量%。

[0253] 另外,第1油墨还可以代替白色颜料,或在白色颜料的基础上,含有着色颜料。

[0254] 第1油墨含有着色颜料的方式时的着色颜料的种类及含量可以参考第2油墨的项目。

[0255] (颜料分散树脂)

[0256] 第1油墨可以含有至少1种颜料分散树脂。

[0257] 在本发明中,颜料分散树脂是指具有使颜料分散的功能的树脂。

[0258] 颜料分散树脂可以为无规共聚物,也可以为嵌段共聚物。

[0259] 并且,颜料分散树脂也可以具有交联结构。

[0260] 第1油墨可以使用含有颜料及颜料分散树脂的颜料分散液来制备。

[0261] 颜料分散树脂优选为无规共聚物。

[0262] 无规共聚物优选含有源自疏水性单体的结构单元和源自含有阴离子性基团的单体(以下,称为“含阴离子性基团单体”)的结构单元。从分散稳定性的观点出发,源自疏水性单体的结构单元x与源自含有阴离子性基团的单体的结构单元y的含有比率(x:y)优选为8:1～1:1。

[0263] 无规共聚物中所含有的源自疏水性单体的结构单元可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0264] 无规共聚物中所含有的源自含阴离子性基团单体的结构单元可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0265] 疏水性单体优选含有具有碳原子数4以上的烃基的单体,更优选含有具有碳原子数4以上的烃基的烯属不饱和单体,进一步优选含有具有碳原子数4以上的烃基的(甲基)丙烯酸酯。烃基可以为链状烃基、脂环式烃基及芳香族烃基中的任一种。烃基的碳原子数更优选为6以上,进一步优选为10以上。烃基的碳原子数的上限值例如为20。

[0266] 作为具有碳原子数4以上的链状烃基的(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯及(甲基)丙烯酸硬脂基酯。链状烃基的碳原子数更优选为6以上,进一步优选为8以上,尤其优选为12以上。其中,具有碳原子数4以上的链状烃基的烯属不饱和单体优选为(甲基)丙烯酸月桂酯或(甲基)丙烯酸硬脂基酯。

[0267] 作为具有碳原子数4以上的脂环式烃基的(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸(双环〔2.2.1〕庚基-2)酯、(甲基)丙烯酸1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸3-甲基-1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸3,5-二甲基-1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸3-乙基金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸3-甲基-5-乙基-1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸3,5,8-三乙基-1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸3,5-二甲基-8-乙基-1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸2-甲基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸3-羟基-1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸八氢-4,7-甲桥茚-5-基酯、(甲基)丙烯酸八氢-4,7-甲桥茚-1-基甲酯、(甲基)丙烯酸1-薄荷酯、(甲基)丙烯酸三环癸酯、(甲基)丙烯酸-3-羟基-2,6,6-三甲基-双环〔3.1.1〕庚酯、(甲基)丙烯酸-3,7,7-三甲基-4-羟基-双环〔4.1.0〕庚酯、(甲基)丙烯酸(降)冰片酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸2,2,5-三甲基环己酯及(甲基)丙烯酸环己酯。脂环式烃基的碳原子数更优选为6以上。其中,具有碳原子数4以上的脂环式烃基的烯属不饱和单体优选为(甲基)丙烯酸异冰片酯或(甲基)丙烯酸环己酯。

[0268] 作为具有碳原子数4以上的芳香族烃基的(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸2-萘酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯及(甲基)丙烯酸苄酯。其中,具有碳原子数4以上的芳香族烃基的烯属不饱和单体优选为(甲基)丙烯酸苄酯。

[0269] 疏水性单体还可以含有具有碳原子数1～3的烃基的(甲基)丙烯酸酯。

[0270] 作为具有碳原子数1～3的烃基的(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯及(甲基)丙烯酸羟乙酯。

[0271] 其中,从提高白色颜料的分散稳定性的观点出发,颜料分散树脂中所含有的源自疏水性单体的结构单元优选包含源自具有碳原子数4以上的链状烃基的(甲基)丙烯酸酯的结构单元及源自具有碳原子数4以上的芳香族烃基的(甲基)丙烯酸酯的结构单元。

[0272] 作为含阴离子性基团单体中的阴离子性基团,例如可以举出羧基、羧基的盐、磺基、磺基的盐、磷酸基、磷酸基的盐、膦酸基及膦酸基的盐。

[0273] 作为盐中的抗衡离子,可以举出:钠离子、钾离子、锂离子等碱金属离子;钙离子、镁离子等碱土类金属离子;及铵离子。

[0274] 其中,阴离子性基团优选为羧基或羧基的盐。

[0275] 作为含羧基单体,例如可以举出(甲基)丙烯酸、丙烯酸β-羧乙基丙烯酸酯、富马酸、衣康酸、马来酸及巴豆酸。

[0276] 从分散稳定性的观点出发,含阴离子性基团单体优选为(甲基)丙烯酸或丙烯酸β-羧乙基丙烯酸酯,更优选为(甲基)丙烯酸。

[0277] 白色颜料的含量与颜料分散树脂的含量的比率以质量基准计优选为1:0.04～1:3,更优选为1:0.05～1:1,进一步优选为1:0.05～1:0.5。

[0278] 从分散稳定性的观点出发,颜料分散树脂的酸值优选为100mgKOH/g以上,更优选为120mgKOH/g以上。

[0279] 另一方面,从将第1油墨的酸值设为8mgKOH/g以下的观点出发,颜料分散树脂的酸值优选为300mgKOH/g以下,更优选为230mgKOH/g以下。

[0280] 在第1油墨含有颜料分散树脂的情况下,颜料分散树脂的含量相对于第1油墨的总量优选为0.1质量％～10质量％,更优选为0.3质量％～5质量％,进一步优选为0.5质量％～2.5质量％。

[0281] (有机溶剂)

[0282] 第1油墨优选含有有机溶剂。

[0283] 由此,喷出稳定性得到提高。

[0284] 着色油墨中所含有的有机溶剂可以为1种,也可以为2种以上。

[0285] 作为有机溶剂,可以举出与上述预处理液中所含有的有机溶剂相同的有机溶剂。

[0286] 从喷出稳定性的观点出发,有机溶剂优选含有选自包括亚烷基二醇及亚烷基二醇单烷基醚的组中的至少1种。

[0287] 有机溶剂的含量相对于第1油墨的总量优选为10质量%~40质量%,更优选为15质量%~30质量%。

[0288] (添加剂)

[0289] 第1油墨根据需要可以含有表面活性剂、水溶性树脂、共增感剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、防褪色剂、导电性盐、碱性化合物等添加剂。

[0290] (物性)

[0291] 从提高喷出稳定性的观点出发,第1油墨的pH(25℃)优选为7~10,更优选为7.5~9.5。着色油墨的pH能够用与预处理液的pH相同的方法进行测定。

[0292] 第1油墨的粘度(25℃)优选为0.5mPa·s~30mPa·s,更优选为2mPa·s~20mPa·s,更优选为2mPa·s~15mPa·s,进一步优选为3mPa·s~10mPa·s。着色油墨的粘度能够利用与预处理液的粘度相同的方法进行测定。

[0293] 第1油墨的表面张力(25℃)优选为60mN/m以下,更优选为20mN/m~50mN/m,进一步优选为30mN/m~45mN/m。

[0294] 表面张力的测定可以利用与预处理液中的情况相同的方法进行。

[0295] <第2油墨>

[0296] 本发明的油墨组可以含有第2油墨,所述第2油墨为含有水、着色颜料及氨基甲酸酯树脂的喷墨油墨。

[0297] 本发明的油墨组的优选方式之一包含:

[0298] 本发明的预处理液;

[0299] 作为白墨的第1油墨,其为含有水、白色颜料及氨基甲酸酯树脂的喷墨油墨;及

[0300] 作为着色油墨的第2油墨,其为含有水、着色颜料及氨基甲酸酯树脂的喷墨油墨。

[0301] 在本发明中,着色颜料是指彩色颜料或黑色颜料。

[0302] 在本发明中,着色油墨是指彩色油墨(例如,青色油墨、品红色油墨、黄色油墨等)或黑色油墨。

[0303] 第2油墨的优选方式除了含有着色颜料作为必需成分以外,与第1油墨的优选方式相同。

[0304] 例如,第2油墨中的水的含量、氨基甲酸酯树脂的种类、氨基甲酸酯树脂的含量各自的优选方式与第1油墨中的水的含量、氨基甲酸酯树脂的种类、氨基甲酸酯树脂的含量各自的优选方式相同。

[0305] (着色颜料)

[0306] 着色颜料为通常市售的有机颜料及无机颜料中的任一种。

[0307] 作为着色颜料,例如可以举出伊藤征司郎编辑“颜料的百科全书”(2000年出版),

W.Herbst,K.Hunger“Industrial Organic Pigments”,日本特开2002-12607号公报、日本特开2002-188025号公报、日本特开2003-26978号公报及日本特开2003-342503号公报中记载的颜料。

[0308] 并且,着色颜料可以为能够通过分散剂分散于水中的水不溶性颜料,也可以为自分散型颜料。

[0309] 自分散型颜料为即使不使用分散剂也能够分散于水中的颜料。

[0310] 自分散型颜料例如为选自包括羰基、羟基、羧基、磺基、磷酸基等亲水性基团及它们的盐的组中的至少1种直接或经由其他基团与颜料的表面化学键合而成的化合物。

[0311] 着色颜料的种类并无特别限定,例如可以举出青色颜料、品红色颜料、黄色颜料及黑色颜料。

[0312] 从图像浓度及第2油墨的喷出性的观点出发,着色颜料的含量相对于第2油墨的总量优选为1质量%～20质量%,更优选为1质量%～15质量%,进一步优选为1质量%～10质量%。

[0313] 〔图像记录方法〕

[0314] 本发明的图像记录方法为使用上述本发明的油墨组的图像记录方法。

[0315] 本发明的图像记录方法包括:

[0316] 在非渗透性基材上赋予本发明的油墨组中的预处理液的工序(以下,也称为“预处理液赋予工序”);及

[0317] 在被赋予预处理液的非渗透性基材上通过喷墨记录方式赋予本发明的油墨组中的第1油墨的工序(以下,还称为“第1油墨赋予工序”)。

[0318] 本发明的图像记录方法使用上述本发明的油墨组,因此发挥与上述本发明的油墨组的效果相同的效果。

[0319] ＜预处理液赋予工序＞

[0320] 预处理液赋予工序为在非渗透性基材上赋予本发明的油墨组中的预处理液(即,本发明的预处理液)的工序。

[0321] (非渗透性基材)

[0322] 在本发明中,非渗透性基材的非渗透性是指按照ASTM D570-98(2018)测定的24小时内的吸水率为2.5%以下的性质。在此,作为吸水率的单位的“%”以质量为基准。上述吸水率优选为1.0%以下,更优选为0.5%以下。

[0323] 作为非渗透性基材的材质,例如可以举出玻璃、金属(例如,铝、锌、铜等)及树脂(例如,聚氯乙烯、二乙酸纤维素、三乙酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、硝酸纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚乙烯醇缩醛、尼龙、丙烯酸树脂等)。

[0324] 非渗透性基材的材质优选为树脂。即,非渗透性基材优选为树脂基材。

[0325] 其中,从通用性的观点出发,非渗透性基材的材质优选为聚丙烯、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙、丙烯酸树脂或聚氯乙烯。

[0326] 非渗透性基材的形状优选为片状(薄膜状)或板状。作为具有这种形状的非渗透性基材,可以举出玻璃板、金属板、树脂片(树脂膜)、由塑料层压而成的纸、由金属层压或蒸镀而成的纸及层压或蒸镀有金属的塑料片(塑料薄膜)。

[0327] 作为树脂制的非渗透性基材,可以举出树脂片(树脂膜),具体而言,可以举出包装食品等的软包装材料及大型零售店的楼层引导板。

[0328] 作为非渗透性基材,除片状(薄膜状)或板状的非渗透性基材以外,还可以举出由具有非渗透性的纤维形成的纺织品(织物)及无纺布。

[0329] 非渗透性基材的厚度优选为0.1μm～1,000μm,更优选为0.1μm～800μm,进一步优选为1μm～500μm。

[0330] 对于非渗透性基材,可以实施亲水化处理。作为亲水化处理,可以举出电晕处理、等离子体处理、帧处理、热处理、磨损处理、光照射处理(例如UV处理)及火焰处理,但并不限定于这些。电晕处理例如可以使用电晕母版(产品名"PS-10S",Shinko Electric& Instrumentation Co.,Ltd.制)进行。电晕处理的条件根据非渗透性基材的种类等适当选择即可。

[0331] 非渗透性基材可以为具有透明性的非渗透性基材。

[0332] 在此,具有透明性是指波长400nm～700nm的可见光的透射率为80%以上(优选为90%以上)。

[0333] 在非渗透性基材为具有透明性的非渗透性基材的情况下,容易从非渗透性基材的图像非记录面侧通过非渗透性基材视觉辨认图像。

[0334] 例如,在非渗透性基材为具有透明性的非渗透性基材的情况下,在非渗透性基材上依次赋予预处理液、作为着色油墨的第2油墨及作为白墨的第1油墨来记录图像的情况下,容易从非渗透性基材的图像非记录面侧通过非渗透性基材视觉辨认以白色图像(例如,实心图像)为背景的着色图像(例如,字符、图形等图案图像)。

[0335] (预处理液的赋予)

[0336] 预处理液的赋予方法并无特别限定,可以举出涂布法、浸渍法、喷墨记录方式等公知的方法。

[0337] 作为涂布法,可以举出使用棒涂布机、挤出模涂布机、气刀涂布机、刮板涂布机、棒式涂布机、刮刀涂布机、挤压涂布机、反转辊式涂布机等的公知的涂布方法。

[0338] (预处理液的加热干燥)

[0339] 预处理液赋予工序可以包括在非渗透性基材上赋予预处理液的步骤以及对赋予到非渗透性基材上的预处理液进行加热干燥的步骤。

[0340] 作为用于进行预处理液的加热干燥的装置,可以举出加热器等公知的加热装置、干燥器等公知的送风装置及将它们组合而成的装置。

[0341] 作为用于进行预处理液的加热干燥的方法,例如可以举出:利用加热器等从非渗透性基材的与被赋予预处理液的面相反的一侧加热的方法;向非渗透性基材的被赋予预处理液的面喷吹暖风或热风的方法;利用红外线加热器从非渗透性基材的被赋予预处理液的面或与被赋予预处理液的面相反的一侧加热的方法;及将这些多个方法组合而成的方法。

[0342] 预处理液的加热干燥时的加热温度优选为35℃以上,更优选为40℃以上。加热温度的上限值并无特别限制,但优选为100℃,更优选为90℃,进一步优选为70℃。

[0343] 加热干燥时间并无特别限制,但优选为0.5秒钟～60秒钟,更优选为0.5秒钟～20秒钟,进一步优选为0.5秒钟～10秒钟。

[0344] ＜第1油墨赋予工序＞

[0345] 第1油墨赋予工序为在被赋予预处理液的非渗透性基材上通过喷墨记录方式赋予第1油墨的工序。

[0346] 通过本工序,在非渗透性基材上,第1油墨中的成分通过预处理液中的凝聚剂的作用而凝聚,从而获得图像。

[0347] (第1油墨的赋予)

[0348] 喷墨记录方式中的油墨的喷出方式并无特别限制,可以为公知的方式,例如,利用静电诱导力来喷出油墨的电荷控制方式、利用压电元件的振动压力的按需喷墨方式(压力脉冲方式)、将电信号转换为声束照射到油墨上,并利用辐射压力来喷出油墨的声学喷墨方式及对油墨进行加热而形成气泡,并利用所产生的压力的热喷墨(Bubble Jet(注册商标))方式中的任一种。

[0349] 作为喷墨记录方式,尤其可以有效地利用日本特开昭54-59936号公报中记载的方法中的喷墨记录方式,该喷墨记录方式中,受热能的作用的油墨发生急剧的体积变化,利用由该状态变化产生的作用力使油墨从喷嘴喷出。作为喷墨记录方式,还可以适用日本特开2003-306623号公报的0093～0105段中记载的方法。

[0350] 通过喷墨记录方式在非渗透性基材上赋予第1油墨通过从喷墨头的喷嘴喷出第1油墨来进行。

[0351] 作为喷墨头的方式,具有:往返方式,使短条状串行头在被记录介质的宽度方向上一边进行扫描一边进行记录;及线型方式,使用与被记录介质的一个边的整个区域对应地排列有记录元件的行式喷墨头。

[0352] 在线型方式中,通过沿着与记录元件的排列方向交叉的方向在被记录介质上进行扫描,能够在被记录介质的整个面上进行图像记录。在线型方式中,不需要往返方式中扫描短条状喷墨头的滑架等输送系统。并且,与往返方式相比,在线型方式中,不需要滑架的移动和被记录介质之间的复杂的扫描控制,只需被记录介质移动。因此,根据线型方式,与往返方式相比,可实现图像记录的高速化。

[0353] 第1油墨的赋予优选使用具有300dpi以上(更优选为600dpi以上,进一步优选为800dpi以上)的分辨率的喷墨头来进行。其中,dpi为dot per inch(每英寸点数)的缩写,1inch(1英寸)为2.54cm。

[0354] 从获得高清图像的观点出发,第1油墨的喷射量优选为1pL(皮升)～10pL,更优选为1.5pL～6pL。

[0355] (加热干燥)

[0356] 第1油墨赋予工序可以包括:

[0357] 以喷墨方式在被赋予预处理液的非渗透性基材上赋予第1油墨的步骤;及

[0358] 对所赋予的第1油墨进行加热干燥的步骤。

[0359] 作为加热干燥的方法并无特别限制,例如可以举出红外线(IR)干燥、暖风干燥、利用加热装置(例如,加热器、热板、加热炉等)的加热干燥等。

[0360] 作为加热干燥的方法,也可以为组合它们中的2种以上而成的方法。

[0361] 加热干燥可以通过从非渗透性基材的图像记录面侧及图像非记录面侧中的至少一侧对第1油墨进行加热来进行。

[0362] 第1油墨的加热干燥中的加热温度优选为35℃以上,更优选为40℃以上,进一步优

选为50℃以上,进一步优选为60℃以上。

[0363] 加热温度的上限值并无特别限制,但优选为100℃,更优选为90℃。

[0364] 加热干燥第1油墨时的加热时间并无特别限制,但优选为1秒～180秒,更优选为1秒～120秒,进一步优选为1秒～60秒。

[0365] ＜实施方式＞

[0366] 本发明的图像记录方法的一实施方式为使用包含上述的第1油墨及第2油墨的方式的油墨组的图像记录方法。

[0367] 本实施方式所涉及的图像记录方法包括:

[0368] 在非渗透性基材上赋予本发明的油墨组中的预处理液的工序;及

[0369] 在被赋予预处理液的非渗透性基材上通过喷墨记录方式分别赋予本发明的油墨组中的第1油墨及第2油墨的工序。

[0370] 关于在非渗透性基材上赋予预处理液的工序,如上所述。

[0371] 根据本实施方式所涉及的图像记录方法,能够通过第1油墨(例如,白墨)及第2油墨(例如,着色油墨)来记录间色图像。

[0372] 作为间色图像,例如可以举出以白色图像(例如,实心图像)为背景的着色图像(例如,字符、图形等图案图像)。

[0373] 第1油墨(例如,白墨)及第2油墨(例如,着色油墨)的赋予顺序可以是任意的。

[0374] 例如,在从图像记录面侧视觉辨认图像的情况下,依次赋予作为白墨的第1油墨、作为着色油墨的第2油墨。

[0375] 在从图像非记录面侧通过非渗透性基材视觉辨认图像的情况下,依次赋予作为第2油墨的着色油墨、作为第1油墨的白墨。由此,例如记录在非渗透性基材上记录间色图像,其依次配置有通过着色油墨而记录的图案图像(字符、图形等)、通过白墨以遮盖图案图像的方式记录的实心图像状的白图像。

[0376] 在赋予第1油墨及第2油墨的工序中,关于通过喷墨记录方式分别赋予第1油墨及第2油墨的方法,如上所述。

[0377] 并且,赋予第1油墨及第2油墨的工序可以包括在赋予第1油墨及第2油墨中的至少一种之后对油墨进行加热干燥的步骤。加热干燥的优选条件如上所述。

[0378] 例如,作为本工序的方式,可以举出依次进行作为第2油墨的着色油墨的赋予、作为第1油墨的白墨的赋予及干燥的方式。在该方式中,可以在第2油墨的赋予与第1油墨的赋予之间对第2油墨进行加热干燥,也可以不对第2油墨进行加热干燥。

[0379] 〔层压体的制造方法〕

[0380] 本发明的层压体的制造方法包括:

[0381] 通过上述本发明的图像记录方法来获得图像记录物的工序,该图像记录物具备非渗透性基材及配置在非渗透性基材上的图像;及

[0382] 将层压用基材层压在图像记录物的配置有图像的一侧来获得层压体的工序。

[0383] 本发明的层压体的制造方法包括上述本发明的图像记录方法,因此发挥与上述本发明的图像记录方法的效果相同的效果。具体而言,可获得耐煮沸性优异的层压体。

[0384] 关于获得图像记录物的工序,可以参考本发明的图像记录方法。

[0385] 获得层压体的工序为将层压用基材层压在图像记录物的配置有图像的一侧来获

得层压体的工序。

[0386] 层压可以通过如下方法来进行:例如经由其他层(例如,粘接层)将层压用基材叠加在图像记录物的配置有图像的一侧进行贴附的方法;或在将层压用基材叠加在图像记录物的配置有图像的一侧的状态下使其通过层压机进行贴附的方法等。后者的情况可以使用市售的层压机。

[0387] 进行层压时的层压温度并无特别限定。例如,在经由其他层(例如,粘接层)贴附图像记录物和层压用基材的情况下,在20℃以上的范围内即可。并且,在使用层压机的情况下,也可以将层压辊的温度设在20℃~80℃的范围内。层压辊对的压接力根据需要适当选择即可。

[0388] 层压用基材优选为树脂基材。

[0389] 作为树脂基材,并无特别限定,例如可以举出由热塑性树脂构成的基材。

[0390] 作为树脂基材,例如可以举出将热塑性树脂成型为片状的基材。

[0391] 树脂基材优选含有聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙、聚乙烯或聚酰亚胺。

[0392] 树脂基材的形状并无特别限定,但优选为片状树脂基材。树脂基材的厚度优选为10μm~200μm,更优选为10μm~100μm。

[0393] 在获得层压体的工序中,可以将层压用基材直接层压在图像记录物的配置有图像的一侧,也可以经由其他层(例如,粘接层)层压在图像记录物的配置有图像的一侧。

[0394] 将层压用基材直接层压在图像记录物的配置有图像的一侧时的层压可以通过热压接、热熔接等公知的方法来实施。

[0395] 并且,将层压用基材经由粘接层层压在图像记录物的配置有图像的一侧时的层压例如可以通过如下方法来实施:在图像记录物的配置有图像的一侧涂布粘接剂之后,放置层压用基材,接着贴合图像记录物和层压用基材。

[0396] 并且,经由粘接层层压在图像记录物的配置有图像的一侧时的层压还可以通过挤压层压(即,夹层层压)等方法来实施。

[0397] 粘接层优选包含异氰酸酯。在粘接层包含异氰酸酯的情况下,该粘接层与图像之间的密合性进一步提高,因此能够进一步提高耐煮沸性。

[0398] 〔图像记录物〕

[0399] 本发明的图像记录物具备:

[0400] 非渗透性基材和配置于非渗透性基材上的图像,

[0401] 图像包含:

[0402] 预处理层,配置于非渗透性基材上,并且含有凝聚剂和氨基甲酸酯树脂,该凝聚剂为选自包括有机酸、多价金属化合物及金属络合物的组中的至少1种;及

[0403] 油墨层,配置于预处理层上,并且含有颜料(例如,白色颜料及着色颜料中的至少一种)及氨基甲酸酯树脂,

[0404] 预处理层中的氨基甲酸酯树脂包含多元醇单元、聚异氰酸酯单元及聚亚烷基二醇单烷基醚单元。

[0405] 本发明的图像记录物能够通过本发明的图像记录方法来制造。

[0406] 因此,能够制造耐煮沸性优异的层压体。

[0407] 关于预处理层中的成分及油墨层中的成分,能够适当地参考上述预处理液的成

分、上述第1油墨的成分及上述第2油墨的成分。

[0408] 本发明的层压体具备:

[0409] 上述的本发明的图像记录物;及

[0410] 层压用基材,层压在图像记录物的图像上。

[0411] 本发明的层压体能够通过本发明的层压体的制造方法来制造。

[0412] 因此,耐煮沸性优异。

[0413] 关于层压用基材的优选方式如上所述。

[0414] 实施例

[0415] 以下,通过实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明只要不脱离其主旨,则并不限定于以下实施例。

[0416] 〔实施例1〕

[0417] ＜预处理液用氨基甲酸酯树脂粒子的水分散液的制备＞

[0418] 在三口烧瓶中加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)(14.4g)、DURANOL T5652(Asahi Kasei Corporation制,聚碳酸酯二醇;以下,也称为“T5652”)(87.6g)及乙酸乙酯(80.0g),并加热至70℃。

[0419] 向其添加0.1g的NEOSTANN U-600(NITTOH CHEMICAL CO.,LTD.制,无机铋催化剂;以下,也称为“U-600”),在70℃下搅拌了3小时。

[0420] 接着,在其中添加聚乙二醇单甲醚(数均分子量550)(18.0g),并在70℃下搅拌了3小时。

[0421] 接着,在其中添加作为末端密封材料的异丙醇(IPA)(84.5g)和乙酸乙酯(126.5g),并在70℃下搅拌了7小时。搅拌7小时后,自然冷却至室温,接着,使用乙酸乙酯进行浓度调整,由此获得了氨基甲酸酯A的30质量%溶液(溶剂:IPA及乙酸乙酯的混合溶剂)。

[0422] 在所获得的氨基甲酸酯A的30质量%溶液(100g)中添加蒸馏水(100g),并在室温下使用均化器以12000rpm乳化10分钟,从而获得了乳化物。

[0423] 将所获得的乳化物加热至50℃,并在50℃下搅拌5小时,由此从上述液体中蒸馏除去了乙酸乙酯。

[0424] 通过用蒸馏水稀释蒸馏去除了乙酸乙酯而得的液体,以使固体成分含量成为25质量%,获得了氨基甲酸酯树脂粒子的水分散液(固体成分25质量%)。

[0425] ＜预处理液的制备＞

[0426] 使用上述氨基甲酸酯树脂粒子的水分散液及以下成分中的氨基甲酸酯树脂粒子以外的成分,制备了以下组成的预处理液。

[0427] -预处理液的组成-

[0428] • 乙醇……5质量%

[0429] • 氨基甲酸酯树脂粒子……10质量%

[0430] • 凝聚剂……5质量%

[0431] • 表面活性剂(产品名称“OLFINE E1010”,Nissin Chemical IndustryCo.,Ltd.制)……0.5质量%

[0432] • 水……用于使预处理液整体成为100质量%的剩余量

[0433] ＜颜料分散树脂1的合成＞

[0434] 向具备搅拌机及冷却管的三口烧瓶中添加二丙二醇100g,并在氮气气氛下加热至85℃。

[0435] 分别准备了:

[0436] 溶液1,其混合甲基丙烯酸硬脂基酯14.0g、甲基丙烯酸苄酯35.3g、甲基丙烯酸羟乙酯20.0g、甲基丙烯酸30.7g及2-巯基丙酸0.55g而成;及

[0437] 溶液2,其将过氧化-2-乙基己酸叔丁酯(产品名“PERBUTYL O”,NOF CORPORATION制)1.0g溶解于二丙二醇20g而获得。

[0438] 向上述三口烧瓶中经4小时滴加了溶液1,经5小时滴加了溶液2。

[0439] 滴加结束后,使其进一步反应2小时之后,升温至95℃,并加热搅拌3小时,使未反应单体全部反应。单体的消失利用核磁共振(^{1}H-NMR)法进行确认。

[0440] 将所获得的反应溶液加热至70℃,添加二甲基乙醇胺12.0g之后,加入丙二醇并进行搅拌,从而获得了颜料分散树脂1的30质量%溶液。

[0441] 通过^{1}H-NMR确认了所获得的颜料分散树脂1的结构单元。并且,通过GPC求出的重均分子量(Mw)为28000。

[0442] 另外,颜料分散树脂1中的各结构单元的质量比为源自甲基丙烯酸硬脂基酯的结构单元/源自甲基丙烯酸苄酯的结构单元/源自甲基丙烯酸羟乙酯的结构单元/源自甲基丙烯酸的结构单元=14/35.3/20/30.7。其中,上述质量比为不包含二甲氨基乙醇的值。

[0443] 颜料分散树脂1的酸值为200mgKOH/g。

[0444] <颜料分散液1的制备>

[0445] 使用Ready mill型号LSG-4U-08(Aimex CO.,LTD.制)制备出颜料分散液1。

[0446] 向氧化锆制容器中添加了作为白色颜料的二氧化钛粒子(平均一次粒径:210nm,商品名“PF-690”,ISHIHARA SANGYO KAISHA,LTD.制)45质量份、上述颜料分散树脂1的30质量%溶液15质量份及超纯水40质量份。进一步地,添加0.5mmφ氧化锆珠(TORAY INDUSTRIES,INC.制,Traceram beads)40质量份,用刮勺轻微进行了混合。将含有所获得的混合物的氧化锆制容器装入Ready mill中,以转速1000rpm(revolutions per minute(每分钟转速))分散了5小时。分散结束后,用滤布进行过滤,去除珠粒,获得了白色颜料的浓度为45质量%的颜料分散液1。

[0447] <白墨的制备>

[0448] 使用颜料分散液1以及以下成分中的除颜料分散树脂1及白色颜料以外的成分,制备了具有下述组成的白墨。

[0449] -白墨的组成-

[0450] • 白色颜料……15质量%

[0451] • 颜料分散树脂1……1.5质量%

[0452] • 1,2-丙二醇(PG)……20质量%

[0453] • 丙二醇单甲醚(PGmME)……1质量%

[0454] • 丙二醇单丙醚(PGmPE)……1质量%

[0455] • Surfynol 104(Nissin Chemical Industry Co.,Ltd.制;乙炔二醇类表面活性剂)……1质量%

[0456] • BYK-345(BYK JAPAN KK.制;硅酮类表面活性剂)……1质量%

[0457] • PVP K-15(Ashland Inc.制;聚乙烯吡咯烷酮)……0.1质量%

[0458] • SNOWTEX XS(Nissan Chemical Corporation制;胶体二氧化硅)……作为固体成分0.05质量%

[0459] • PERMALIN UA-368(SANYO CHEMICAL INDUSTRIES,LTD.;聚碳酸酯类氨基甲酸酯树脂乳液)……作为固体成分为4质量%

[0460] • 水……用于使合计成为100质量%的剩余量

[0461] ＜图像记录＞

[0462] 使用预处理液及白墨进行了图像记录。

[0463] 准备了喷墨记录装置,其具备:输送系统,用于连续输送长条状基材;线棒涂布机,用于在基材上涂布预处理液;及喷墨头,用于赋予油墨。

[0464] 并且,作为基材,准备了作为非渗透性基材的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材(FUTAMURA CHEMICAL CO.,LTD.制“FE2001”(厚度12μm,宽度780mm,长度4000m);以下,称为“非渗透性基材A”)。

[0465] 利用线棒涂布机在非渗透性基材A上将上述预处理液涂布成约1.7g/m^2,接着在50℃下干燥了2秒钟。

[0466] 使用喷墨记录装置,一边以50m/分钟连续输送非渗透性基材A,一边在涂布有非渗透性基材A的预处理液的面上,从喷墨头喷出白墨赋予成实心图像状。将所赋予的白墨用暖风在80℃下干燥30秒钟,由此记录实心图像,获得了图像记录物。

[0467] -油墨的赋予条件-

[0468] 喷墨头:1200dpi/30inch宽的压电全行式喷墨头

[0469] 来自喷墨头的油墨喷出量:3.0pL(皮升)

[0470] 驱动频率:41kHz(基材的输送速度:50m/分钟)

[0471] [评价]

[0472] 进行了上述预处理液的保存稳定性、上述图像记录物的耐煮沸性的评价。

[0473] 评价方法如下所述。

[0474] 将评价结果示于表1。

[0475] (预处理液的保存稳定性)

[0476] 分别测定了制备后在25℃的条件下静置1小时的预处理液的粘度(以下,称为“保存前粘度”)及制备后在密封的状态下在60℃、14天的条件下保存的预处理液的粘度(以下,称为“保存后粘度”)。

[0477] 保存前粘度及保存后粘度均使用VISCOMETER TV-22(TOKI SANGYO CO.LTD制)在25℃、100rpm(每分钟转数)的条件下进行了测定。

[0478] 在此,所谓的密封的状态是指将内容物封入容器内的状态,并且是指在50℃、14天的条件下保存内容物时的内容物的质量的减少量小于1质量%的状态。

[0479] 将从保存后粘度减去保存前粘度而得的值作为粘度增加度进行了计算。

[0480] 粘度增加度越小,保存稳定性越优异。

[0481] 评价标准如下所述。

[0482] -预处理液的保存稳定性的评价标准-

[0483] 5:粘度增加度小于0.3mPa·s。

[0484] 4:粘度增加度为0.3mPa·s以上且小于0.5mPa·s。

[0485] 3:粘度增加度为0.5mPa·s以上且小于1.0mPa·s。

[0486] 2:粘度增加度为1.0mPa·s以上且小于2.0mPa·s。

[0487] 1:粘度增加度为2.0mPa·s以上。

[0488] (层压体的耐煮沸性)

[0489] 使用干式层压机(产品名“FL2”,FUJI KIKAI KOGYO Co.,Ltd.制),在上述图像记录物的实心图像上涂布干式层压用粘接剂(主剂TM-320(异氰酸酯化合物)/固化剂CAT-13B(醇化合物);Toyo-Morton,Ltd.制),并在其上叠加了直链状低密度聚乙烯薄膜(商品名“LL-XMTN”,FUTAMURA CHEMICALCO.,LTD.制,厚度40μm)作为层压用基材。在该状态下,将层压用基材和图像记录物贴合,获得了层压体。

[0490] 在40℃下对所获得的层压体进行了48小时老化。

[0491] 从老化后的层压体切取了2张长200mm×宽200mm的样品片。将切取的样品片重叠,对三边实施热封而获得了袋子。在所获得的袋子中填充纯水之后,通过热封进行了密封。

[0492] 将在上述中密闭的袋子放入到灭菌食品用高压釜(小型杀菌机)(产品名称“SR-240”,TOMY SEIKO CO.,LTD.制)中,在95℃下进行了40分钟的煮沸处理。

[0493] 在煮沸处理后取出袋子,目视观察了袋子的状态。具体而言,根据袋子的变形及层压翘起的有无,评价了耐煮沸性。

[0494] 评价标准如下所述。

[0495] 另外,层压翘起是指,由于图像或层压用基材剥离而发生翘起的状态。

[0496] -层压体的耐煮沸性的评价标准-

[0497] 5:没有确认到变形及层压翘起。

[0498] 4:没有层压翘起,但确认到变形。

[0499] 3:确认到1处层压翘起。

[0500] 2:确认到多个层压翘起。

[0501] 1:在样品片的整个面上确认到层压翘起。

[0502] (实施例2～21、比较例1～3)

[0503] 如表1所示变更了预处理液中的凝聚剂的种类、预处理液中的凝聚剂的有无及氨基甲酸酯树脂粒子的组成(结构单元)中的至少1个,除此以外,进行了与实施例1相同的操作。

[0504] 将结果示于表2。

[0505] 在此,氨基甲酸酯树脂粒子中的各单元的种类以及聚亚烷基二醇单烷基醚单元的种类及含量的变更通过变更在制造氨基甲酸酯树脂粒子时使用的单体的组成来进行。

[0506] 氨基甲酸酯树脂粒子中的氨基甲酸酯树脂的分子量的变更通过变更反应时间来进行。

[0507] 表1中的简称的含义如下所述。

[0508] ·乙酸Ca……乙酸钙

[0509] ·硫酸Al……硫酸铝

[0510] ·TC-310……Matsumoto Fine Chemical Co.Ltd.制“ORGATIX TC-310”(乳酸钛)

[0511] ·IPDI……异佛尔酮二异氰酸酯

[0512] • HDI……六亚甲基二异氰酸酯

[0513] • PCD……聚碳酸酯二醇(商品名DURANOL T5652(Asahi Kasei Corporation制),分子量2000)

[0514] • PTMG……聚四亚甲基二醇(商品名PTMG 1000(Mitsubishi Chemical Corporation制),分子量1000)

[0515] • P-1100……作为3-甲基-1,5-戊二醇与己二酸的反应产物的聚酯多元醇(商品名P-1100(KURARAY CO.,LTD.制),分子量1000)

[0516] • 1,6-HDO……1,6-己二醇

[0517] • PEGmME……聚乙二醇单甲醚

[0518] 〔比较例4〕

[0519] 将预处理液中的氨基甲酸酯树脂粒子变更为丙烯酸树脂粒子,除此以外,进行了与实施例1相同的操作。

[0520] 将结果示于表1。

[0521] 比较例4的预处理液使用作为丙烯酸树脂粒子的水分散液的MOBINEIL972(Japan Coating Resin CO.,LTD.制)来制备。

[0522] 〔比较例5〕

[0523] 使预处理液中不含有氨基甲酸酯树脂粒子,除此以外,进行了与实施例1相同的操作。

[0524] 将结果示于表1。

[0525] [表1]

[0526]

	预处理液								评价结果	
	凝聚剂	氨基甲酸酯树脂粒子或比较树脂粒子							保存稳定性	耐煮沸性
		聚异氰酸酯单元	多元醇单元	聚亚烷基二醇单烷基醚单元			分子量(b)	(a/b)×100		
				种类	分子量(a)	含量(质量%)				
实施例1	戊二酸	IPDI	PCD	PEGmME	550	10%	29000	1.9	4	4
实施例2	戊二酸	IPDI	PCD	PEGmME	750	10%	30000	2.5	5	5
实施例3	戊二酸	IPDI	PCD	PEGmME	1000	10%	31000	3.2	5	5
实施例4	戊二酸	IPDI	PCD	PEGmME	2000	10%	33000	6.1	5	5
实施例5	戊二酸	IPDI	PCD	PEGmME	4000	10%	32000	12.5	5	5
实施例6	戊二酸	IPDI	PCD	PEGmME	5000	10%	32000	15.6	5	5
实施例7	戊二酸	IPDI	PCD	PEGmME	10000	10%	34000	29.4	4	4
实施例8	戊二酸	IPDI	PCD	PEGmME	1000	10%	4400	22.7	4	4
实施例9	戊二酸	IPDI	PCD	PEGmME	1000	10%	14000	7.1	5	5
实施例10	戊二酸	IPDI	PCD	PEGmME	1000	10%	22000	4.5	5	5
实施例11	戊二酸	IPDI	PCD	PEGmME	1000	10%	45000	2.2	4	4
实施例12	戊二酸	IPDI	PCD	PEGmME	1000	2.5%	32000	3.1	3	4
实施例13	戊二酸	IPDI	PCD	PEGmME	1000	5%	31000	3.2	5	5
实施例14	戊二酸	IPDI	PCD	PEGmME	1000	20%	31000	3.2	5	5
实施例15	戊二酸	IPDI	PCD	PEGmME	1000	30%	32000	3.1	5	4
实施例16	乙酸Ca	IPDI	PCD	PEGmME	1000	10%	31000	3.2	5	4
实施例17	硫酸Al	IPDI	PCD	PEGmME	1000	10%	31000	3.2	5	3
实施例18	TC-310	IPDI	PCD	PEGmME	1000	10%	31000	3.2	5	3
实施例19	戊二酸	HDI	PCD	PEGmME	1000	10%	31000	3.2	5	5
实施例20	戊二酸	IPDI	PTMG	PEGmME	1000	10%	36000	2.8	5	4
实施例21	戊二酸	IPDI	P-1100	PEGmME	1000	10%	35000	2.9	5	4
比较例1	戊二酸	IPDI	PCD	无	-	-	30000	-	1	2
比较例2	无	HDI	1,6-HDO	PEGmME	1000	10%	29000	3.4	5	1
比较例3	无	IPDI	PCD	PEGmME	550	10%	29000	1.9	5	1
比较例4	戊二酸	丙烯酸树脂粒子					98000	-	5	1
比较例5	戊二酸	无树脂粒子					-	-	5	1

[0527] 如表1所示,使用了含有凝聚剂和包含聚亚烷基二醇单烷基醚单元的氨基甲酸酯树脂的预处理液的各实施例中,预处理液的保存稳定性优异,且层压体的耐煮沸性优异。

[0528] 相对于此,在预处理液中的氨基甲酸酯树脂不含聚亚烷基二醇单烷基醚单元的比较例1中,预处理液的保存稳定性及层压体的耐煮沸性下降。

[0529] 在预处理液不含凝聚剂的比较例2及比较例3、

[0530] 在预处理液不含氨基甲酸酯树脂而含有丙烯酸树脂的比较例4及

[0531] 预处理液不含氨基甲酸酯树脂的比较例5中,

[0532] 层压体的耐煮沸性均下降。

[0533] 由实施例1～8的结果可知,当将聚亚烷基二醇单烷基醚单元的重均分子量设为a且将氨基甲酸酯树脂的重均分子量设为b时的(a/b)×100为2.5～20.0时(实施例2～6),层压体的耐煮沸性进一步提高。

[0534] 在实施例12～15的结果可知,在聚亚烷基二醇单烷基醚单元的含量相对于氨基甲酸酯树脂的总量为5质量%～20质量%的情况下(实施例13及14),层压体的耐煮沸性进一步提高。

[0535] 由实施例19～21的结果可知,在氨基甲酸酯树脂中的多元醇单元含有聚碳酸酯二醇单元的情况下(实施例19),层压体的耐煮沸性进一步提高。

[0536] 从实施例3及16～18的结果可知,在凝聚剂含有选自包括有机酸多元金属盐和有机酸的组中的至少1种的情况下(实施例3及16),层压体的耐煮沸性进一步提高。

[0537] 由实施例3及16的结果可知,在凝聚剂含有有机酸的情况下(实施例3),层压体的耐煮沸性进一步提高。

[0538] 〔实施例101〕(间色图像的评价)

[0539] ＜着色油墨的制备＞

[0540] 制备了具有表2所示的组成的着色油墨(详细而言,青色油墨、品红色油墨、黄色油墨及黑色油墨)。

[0541] [表2]

[0542]

	青色油墨	品红色油墨	黄色油墨	黑色油墨
APD4000C(固体成分)	3			
APD4000M(固体成分)		4		
APD1000R(固体成分)		2		
APD4000Y(固体成分)			4	
APD4000K(固体成分)				4
PG	25	25	25	25
PGmME	3	3	3	3
PGmPE	1	1	1	1
Surfynol 104	1	1	1	1
BYK-345	1	1	1	1
PVP K-15	0.1	0.1	0.1	0.1
SNOWTEX XS	0.05	0.05	0.05	0.05
PERMALIN UA-368	6	3	3	3

水	剩余量	剩余量	剩余量	剩余量

[0543] 表2中,各成分的数值表示与其对应的油墨中的其含量(质量%),作为水的量的“剩余量”表示用于使合计成为100质量%的剩余量。

[0544] 表2中,PG(1,2-丙二醇)以下的成分的详细内容与上述白墨的成分相同。

[0545] 表2中的APD4000C等为颜料分散液,其详细内容如下所述。

[0546] 表2中,作为颜料分散液的量,示出了固体成分量(颜料及颜料分散剂的总量)。

[0547] •APD4000C……Projet Cyan APD4000(FUJIFILM Imaging Colorants,Inc.制,青色颜料分散液,颜料浓度:20质量%)

[0548] •APD4000M……Projet Magenta APD4000(FUJIFILM Imaging Colorants,Inc.制,品红色颜料分散液,颜料浓度:20质量%)

[0549] •APD1000R……Projet Red APD1000(FUJIFILM Imaging Colorants,Inc.制,红色颜料分散液,颜料浓度:16质量%)

[0550] •APD4000Y……Projet Yellow APD4000(FUJIFILM Imaging Colorants,Inc.制,黄色颜料分散液,颜料浓度:20质量%)

[0551] •APD4000K……Projet Black APD4000(FUJIFILM Imaging Colorants,Inc.制,黑色颜料分散液,颜料浓度:15质量%)

[0552] <图像记录>

[0553] 使用实施例1~21及比较例1~5中任一项中的预处理液、

[0554] 实施例1中的白墨、

[0555] 上述表2所示的着色油墨(详细而言,青色油墨、品红色油墨、黄色油墨及黑色油墨),

[0556] 进行了图像记录。

[0557] 详细而言,实施下述图像记录A~D中的每一个,以获得了实心图像。

[0558] 在下述图像记录A~D中,将赋予预处理液的条件、赋予预处理液后的干燥条件、油墨赋予条件及赋予油墨后的干燥条件分别设为与实施例1的图像记录相同的条件。

[0559] 图像记录A……依次实施赋予预处理液、干燥、赋予青色油墨、赋予白墨及干燥的图像记录。

[0560] 图像记录B……依次实施赋予预处理液、干燥、赋予青色油墨、赋予品红色油墨、赋予黄色油墨、赋予黑色油墨、赋予白墨及干燥的图像记录。

[0561] 图像记录C……依次实施赋予预处理液、干燥、赋予青色油墨、干燥、赋予白墨及干燥的图像记录。

[0562] 图像记录D……依次实施赋予预处理液、干燥、赋予青色油墨、赋予品红色油墨、赋予黄色油墨、赋予黑色油墨、干燥、赋予白墨及干燥的图像记录。

[0563] 使用图像记录A~D中所获得的各图像记录物,以与实施例1相同的方式进行了层压体的制作及层压体的耐煮沸性的评价。

[0564] 其结果确认到,在使用实施例1~21中的预处理液的情况下,无论是进行了图像记录A~D中的哪一种,都与实施例1~21(即,白墨单色的图像记录)同样地层压体的耐煮沸性优异。

[0565] 于2022年2月14日申请的日本专利申请2022-020630号的发明其整体通过参考而

被引入本说明书中。

[0566] 本说明书中所记载的所有文献、专利申请及技术标准与具体且分别记载通过参考而被引入的各个文献、专利申请及技术标准的情况相同程度地,通过参考引入本说明书中。