(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 23 884 T2** 2005.12.29

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 967 256 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 23 884.6**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 111 231.9**
(96) Europäischer Anmeldetag: **09.06.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.12.1999**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **02.03.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.12.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C09D 11/02**

(30) Unionspriorität:
19100498 23.06.1998 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Riso Kagaku Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Wilhelms, Kilian & Partner, 81541 München

(72) Erfinder:
Nagashima, Satoshi, Inashiki-gun, 300-0333, JP;
Yamada, Hiromichi, Inashiki-gun, 300-0333, JP;
Ikejima, Shoichi, Inashiki-gun, 300-0333, JP

(54) Bezeichnung: **Emulsionstinte für den Schablonendruck**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Wasser-in-Öl(W/O)-Emulsionstinte für den Schablonendruck, insbesondere betrifft sie eine Wasser-in-Öl(W/O)-Emulsionstinte für den Schablonendruck, welche eine hohe Lagerungsbeständigkeit aufweist, und bei der keine Zunahme der Viskosität auf der Tintenoberfläche auftritt, wenn die Tinte stehen gelassen wird.

[0002] Der Schablonendruck liefert mittlerweile schnell und einfach Drucke hoher Qualität, da digitale Bildverarbeitung durch Verwendung eines thermischen Druckkopfes, welcher die wärmeempfindlichen Druckschablonen perforiert, realisiert wurde. Somit wird das Schablonendrucksystem ebenso vermehrt als Endgerät für Informationsverarbeitungssysteme eingesetzt.

[0003] Eines der Merkmale des Schablonendrucksystems ist die Leichtigkeit und Einfachheit des Betriebs, welcher, im Unterschied zu Drucksystemen wie Offsetdruck, Gravurdruck und Hochdruck, keinen Experten als Bediener erfordert. Das heißt, der Vorteil besteht darin, dass das Schablonendrucksystem keine Fertigkeiten beim Betrieb und keine komplizierten Verfahren, wie das Reinigen nach der Verwendung, erfordert.

[0004] Das Schablonendrucken wird meist nicht auf beschichteten Papieren oder Kunstpapieren, sondern hauptsächlich auf Papieren mit hohem Absorptionsvermögen, wie Holzschliffpapieren und holzfreien Papieren, durchgeführt. Deshalb werden in vielen Fällen Tinten vom Emulsionstyp verwendet, die durch Permeationstrocknen fixiert werden (JP-A-51-104907 und JP-A-54-23601), obwohl auch einige durch ultraviolette Strahlung härtbare Tinten vorgeschlagen wurden (JP-A-1-318073 und JP-A-2-41376).

[0005] Bei dem wärmeempfindlichen Perforationsverfahren, welches den oben erwähnten thermischen Druckkopf verwendet, wird die Größe der in den Druckschablonen vorgenommenen Perforationen vereinheitlicht, so dass eine überführte Menge an Tinte im Vergleich zu vorherigen Verfahren, welche Infrarotstrahlen oder Xenonlampen als Energiequellen verwendeten, leichter reguliert werden kann. Aus diesem Grund wurde das Auftreten von Fehlern, wie Abschmutzen und Verschmieren, durch das Überführen einer zu großen Menge an Tinte vermindert und die Bildqualität bedeutend verbessert.

[0006] Obwohl die Druckdichte, die Fixierbarkeit, das Abschmutzen, das Abschmieren und Verschmieren der Tinte, welche Indikatoren der Bildqualität sind, in sehr enger Beziehung zu der überführten Menge an Tinte stehen, werden sie ebenso in hohem Maße durch die Viskosität als eine der Tinteneigenschaften beeinflusst. Deshalb ist es bei Konstruktionstinten für den Schablonendruck erforderlich, dass die Viskosität der Tinten stabilisiert wird.

[0007] Bei Wasser-in-Öl (W/O)-Emulsionstinten für den Schablonendruck wird oftmals ein Alkydharz oder ein Kolophoniummodifiziertes Harz zu der Ölphase gegeben, um die Druckbarkeit zu verbessern. Jedoch weisen diese Harze eine hohe Polarität auf und zerstören gegebenenfalls die Lagerungsstabilität der Emulsion. Als Methoden zur Verbesserung der Stabilität der Emulsion wurde ein Verfahren vorgeschlagen, in dem die Partikelgröße der Emulsion herabgesetzt wird (JP-A-7-179799), ein Verfahren, bei dem ein wasserlösliches Polymer zu der Wasserphase gegeben wird (JP-B-44-2165), ein Verfahren, bei dem ein Metallsalz zu der Wasserphase gegeben wird (JP-A-7-150091) und eine Verfahren, bei dem ausgewählte aktive Stoffe verwendet werden (JP-A-2-209976, JP-A-6-145576, JP-A-6-145577, JP-A-6-329970 und JP-A-7-157701); zudem wurden Verfahren vorgeschlagen, bei denen die Viskosität der Ölphase erhöht wurde, beispielsweise durch Bilden einer dreidimensionalen Struktur in der Ölphase (JP-A-4-233980) und Zugabe eines Harzes und eines Geliermittels für das Harz zu der Ölphase (JP-A-5-117564).

[0008] Um das Dispersionsvermögen der Pigmente in der Ölphase durch Modifizieren der Oberfläche der Pigmente derart zu verbessern, dass sie Oleophilie aufweisen, wurde zudem vorgeschlagen, eine Aluminiumchelatverbindung oder ein Aluminiumalkoholat zu der Ölphase zu geben (JP-A-6-293873 und JP-A-6-128518); dies reicht jedoch noch nicht aus, um die Temperaturabhängigkeit der Viskosität oder die Lagerungsstabilität der Tinten zu verbessern.

[0009] Außerdem zielen die obigen Vorschläge lediglich auf das Verhindern der Abnahme der Tintenviskosität, welche durch fortschreitende Koaleszenz der Wasserphase mit der Zeit nach Herstellung der Tinte verursacht wird.

[0010] Als Ergebnis intensiver Studien der Anmelder stellte sich heraus, dass durch Anwesenheit eines Reaktionsprodukts einer Aluminiumchelatverbindung oder eines Aluminiumalkoholats mit einem Alkydharz oder

einem Kolophonium-modifizierten Harz als Harzkomponente in der Ölphase von Wasser-in-Öl (W/O)-Emulsionstinten für den Schablonendruck Tinten mit geringer Temperaturabhängigkeit der Viskosität und ausgezeichneter Lagerungsstabilität erhalten werden können.

[0011] Somit stellt die vorliegende Erfindung einerseits eine Wasser-in-Öl (W/O)-Emulsionstinte für den Schablonendruck zur Verfügung, welche eine Ölphase und eine Wasserphase aufweist, wobei die Ölphase ein Reaktionsprodukt einer Aluminiumchelatverbindung oder eines Aluminiumalkoholats mit einem Alkydharz oder Kolophonium-modifizierten Harz enthält, und wobei das Reaktionsprodukt einen Säuregrad von 10 oder weniger aufweist.

[0012] Die Aluminiumchelatverbindung oder das Aluminiumalkoholat reagiert mit der -OH-Gruppe oder -CO-OH-Gruppe des Alkydharzes oder Kolophonium-modifizierten Harzes, wodurch ein modifiziertes Derivat des Harzes entsteht, was zu einer Verringerung der Polarität des Harzes führt. Aus diesem Grund kann das Fortschreiten dieser Reaktion durch Beobachten des Ansteigens des Säuregrads des Alkydharzes oder Kolophoniummodifizierten Harzes bestätigt werden. Insbesondere wird, wenn die Reaktion bis zur Abnahme des Säuregrades des Harzes auf 10 oder weniger fortgeführt wird, eine ausgezeichnete Emulsionsstabilität erreicht, was bevorzugt ist.

[0013] Das Alkydharz oder Kolophonium-modifizierte Harz mit einem Säuregrad von 10 oder weniger kann durch Umsetzen eines Alkydharzes oder Kolophonium-modifizierten Harzes mit einer Aluminiumchelatverbindung oder einem Aluminiumalkoholat zur Modifizierung des Harzes erhalten werden.

[0014] Ebenso ist hier ein Lack für Schablonendrucktinten beschrieben, welcher ein Lösungsmittel, enthaltend ein Alkydharz oder Kolophonium-modifiziertes Harz mit einem Säuregrad von 10 oder weniger, enthält. Durch Verwendung dieses Lacks als Ölphase der Tinte kann eine Wasser-in-Öl (W/O)-Emulsionstinte für den Schablonendruck mit einer geringen Temperaturabhängigkeit der Viskosität und ausgezeichneter Lagerungsstabilität erhalten werden.

[0015] Da Alkydharze und Kolophonium-modifizierte Harze eine relativ hohe Polarität und gute Benetzbarkeit mit Pigmenten aufweisen, werden sie als Harze für Drucktinten verwendet. Im Gegensatz zu Tinten mit hoher Viskosität, wie sie beispielsweise zum Offset-Drucken verwendet werden, werden Tinten für den Schablonendruck derart hergestellt, dass sie eine niedrige Viskosität aufweisen, so dass sie die gewünschte Eignung für den Schablonendruck besitzen; somit werden als Harzkomponenten solche mit relativ geringem Molekulargewicht ausgewählt. Jedoch steigt mit einer Abnahme der Molekulargewichts der Harze die Anzahl der -OH-Gruppen oder -COOH-Gruppen, die in einer Moleküleinheit enthalten sind, wodurch die Polarität ebenso ansteigt und eine Verschlechterung der Stabilität der Emulsion verursacht. Wenn zudem eine Tinte vom Emulsionstyp unter Verwendung des Harzes, wie es ist, hergestellt wird, werden die Eigenschaften der Tinte direkt durch Schwankungen von Eigenschaften, wie Polarität des Harzes, Löslichkeit des Harzes in dem Lösungsmittel und Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Harzes, beeinflusst. Diese Schwankungen werden durch zurückbleibende Mengen nicht umgesetzter Stoffe oder Verteilung niedermolekularer Komponenten bei Herstellung des Harzes verursacht. Somit ist eine Herstellung von Emulsionstinten mit konstanter Qualität schwierig.

[0016] In der vorliegenden Erfindung wird die -OH-Gruppe oder -COOH-Gruppe eines Alkydharzes oder Kolophonium-modifizierten Harzes mit einer Aluminiumchelatverbindung oder einem Aluminiumalkoholat umgesetzt, um die Polarität des Harzes in der Ölphase herabzusetzen. Dadurch kann die Lagerungsstabilität der Emulsion verbessert werden. Zudem wird angenommen, dass diese Reaktion vorzugsweise mit den nicht umgesetzten Stoffen oder niedermolekularen Komponenten in dem Harz abläuft, und dass der Einfluss der nicht umgesetzten Stoffe oder niedermolekularen Komponenten in dem Harz, der auf die Emulsion ausgeübt wird, vermindert werden kann, wodurch es ermöglicht wird, Emulsionstinten mit konstanter Qualität ungeachtet der Schwankungen der Harzeigenschaften herzustellen. Da Aluminium eine trifunktionelle Gruppe aufweist, wird außerdem angenommen, dass sich das Reaktionsprodukt in Form einer Aluminiumverbindung, welches ein oder zwei Mole der Harzkomponente pro Mol abgefangen hat, an der Grenzfläche zwischen der Ölphase und der Wasserphase der Emulsion anordnet, was zum Anstieg der Grenzflächenfestigkeit beiträgt.

[0017] In der vorliegenden Erfindung sind die Harzkomponenten bevorzugt Produkte, die durch Umsetzen einer Aluminiumchelatverbindung oder eines Aluminiumalkoholats mit einem Alkydharz oder einem Kolophonium-modifizierten Harz in Gegenwart einer höheren Fettsäure oder eines höheren Alkohols erhalten werden. Da das Aluminium der Aluminiumchelatverbindung oder des Aluminiumalkoholats eine trifunktionelle Gruppe aufweist, wenn es mit einem Alkydharz oder einem Kolophoniummodifizierten Harz in einem System, welches

eine höhere Fettsäure oder einen höheren Alkohol enthält, umgesetzt wird, reagiert die höhere Fettsäure oder der höhere Alkohol, welcher ein geringeres Molekulargewicht als das Harz besitzt, bevorzugt mit Aluminium. Im Ergebnis wird verhindert, dass das Reaktionsprodukt ein sehr hohes Molekulargewicht und verminderte Löslichkeit erhält, da das Reaktionsprodukt durch Aluminium die oleophile Komponente mit relativ kurzer Kohlenstoffkettenlänge und gleichmäßigem Molekulargewicht aufnimmt. Aus diesem Grund wird die Oleophilie des Reaktionsprodukts gleichmäßig gehalten und verstärkt, was zu einer ausgezeichneten Löslichkeit des Reaktionsprodukts in dem bei der Herstellung der Tinte verwendeten Lösungsmittel führt.

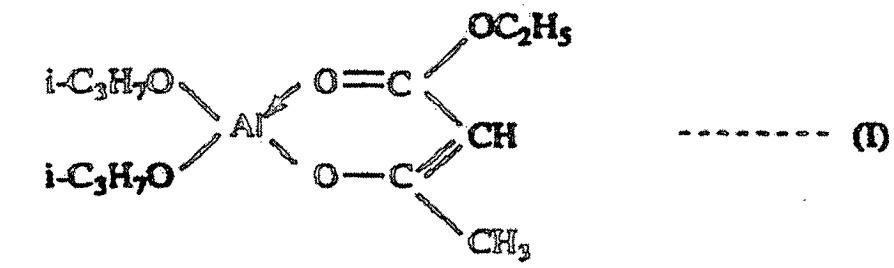
[0018] Somit kann ein Anstieg der Viskosität der Ölphase mit der Zeit, welcher aufgrund der Anordnung des Pigments und des Harzes in der Oberflächenschicht der Tinte beim Stehenlassen der Tinte auftritt, verhindert werden. Insbesondere werden, wenn die Tinte bei Nichtbetrieb der Druckmaschine in der Trommel belassen wird, nicht nur die flüchtige Komponente aus der Tinte verdampft, sondern ebenso das Pigment und das Harz auf der Oberflächenschicht der Tinte aufgrund der Diffusion des Lösungsmittels in das Substrat der Druckschablone angeordnet, was zu einem Anstieg der Tintenviskosität und zu einer Abnahme der anfänglichen Druckdichte führt. Auch in solch einem Fall besitzt, da das Alkydharz oder das Kolophoniummodifizierte Harz durch Aluminium an die höhere Fettsäure oder den höheren Alkohol bindet, die an die Oberfläche des Pigments adsorbierte Harzschicht ein relativ geringes Molekulargewicht, und die Affinität zu dem Lösungsmittel wird sichergestellt, wodurch ein Anstieg der Viskosität der Tintenoberfläche im Lauf der Zeit verhindert und ein guter Druckstart erreicht werden kann, auch wenn die Tinte stehen gelassen wurde, was zu einer Reduktion des Druckpapierverbrauchs führt.

[0019] Die Erfindung wird im Folgenden detaillierter beschrieben.

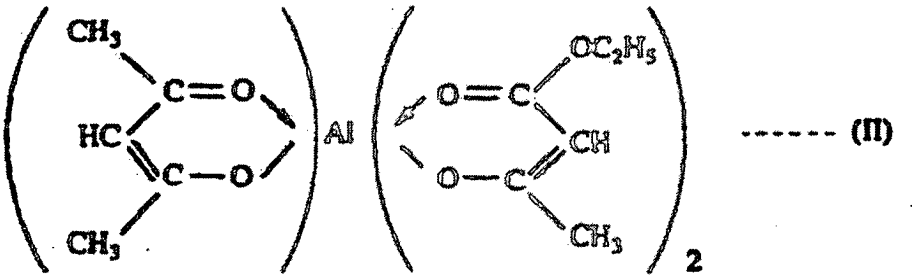
[0020] Die Emulsionstinte der vorliegenden Erfindung kann etwa 10 – 50 Gew.-% einer Ölphase und etwa 90 – 50 Gew.-% einer Wasserphase umfassen und durch tropfenweise Zugabe der Wasserphase zu der Ölphase unter Rühren zur Durchführung der Emulgierung hergestellt werden.

[0021] Die Wasserphase in der vorliegenden Erfindung kann durch geeignetes Mischen und Dispergieren von Wasser, einem Elektrolyt, einem Wasserverdampfungsinhibitor, einem wasserlöslichen Polymeren, einem Fungizid, einem Konservierungsmittel, einem pH-Einstellungsmittel, einem Frostschutzmittel, einem Farbmittel, wie einem Pigment und einem Farbstoff, usw. auf gewöhnliche Weise hergestellt werden. Die Ölphase in der vorliegenden Erfindung kann durch gewöhnliches Mischen eines Alkydharzes oder Kolophonium-modifizierten Harzes, welches mit einer Aluminiumchelatverbindung oder einem Aluminiumalkoholat umgesetzt wurde, oder einem Lack, welcher dieses Harz, gegebenenfalls mit einem Lösungsmittel, enthält, mit einem Farbmittel, wie einem Pigment und einem Farbstoff, anderen Harzen, einem Antioxidationsmittel und einem Streckpigment, welches zur Regulierung der Fließfähigkeit verwendet wird, hergestellt werden. Diese Komponenten der Tinte dürfen die Bildung der Emulsion nicht behindern.

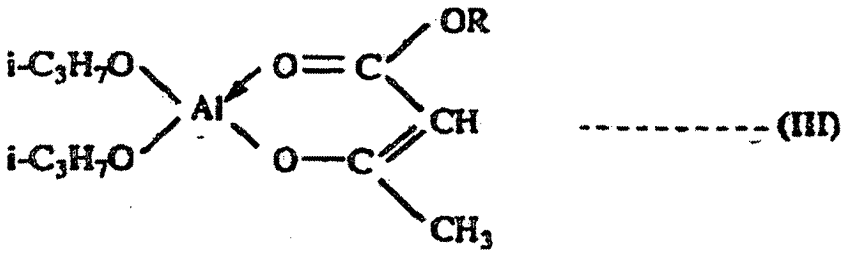
[0022] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Aluminiumchelatverbindungen können beispielsweise aus den im Folgenden dargestellten Formeln ausgewählt werden:



(I)



(II)



(III)

(worin R eine Alkylgruppe darstellt).

[0023] In diesen Verbindungen geht die an Aluminium gebundene Alkoxygruppe oder Chelatgruppe eine Austauschreaktion mit einem Alkohol ein oder reagiert mit verschiedenen Fettsäuren unter Bildung eines Aluminiumsalzes, und kann somit mit maximal 3 Mol -OH-Gruppen oder -COOH-Gruppen pro Mol reagieren. Unter den obigen Verbindungen ist Ethylacetoacetataluminiumdiisopropylat gemäß Formel (I) aufgrund seiner geeigneten Reaktivität bevorzugt.

[0024] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Aluminiumalkoholate werden durch die Formel $Al(OR)_3$ (worin R eine Alkylgruppe darstellt und die Rs gleich oder verschieden sein können) dargestellt; wie die Aluminiumchelatverbindungen geht der (OR)-Teil eine Austauschreaktion mit Alkoholen ein oder reagiert mit verschiedenen Fettsäuren unter Bildung von Aluminiumsalzen. Somit können die Aluminiumalkoholate mit maximal 3 Mol -OH-Gruppen oder -COOH-Gruppen pro Mol reagieren. Beispielhaft für die Aluminiumalkoholate seien Aluminiumisopropylat, Mono-sec-butoxyaluminiumdiisopropylat, Aluminiumsec-butylat und Aluminiumethylat genannt. Da jedoch Aluminiumalkoholate eine höhere Reaktivität als Aluminiumchelatverbindungen aufweisen, muss bei Verwendung von Aluminiumalkoholaten vorsichtig verfahren werden.

[0025] Die Reaktion der Aluminiumchelatverbindung oder des Aluminiumalkoholats mit dem Alkydharz oder Kolophoniummodifizierten Harz kann unter Mischen und Erwärmen durchgeführt werden. Diese Reaktion wird bevorzugt in Gegenwart einer höheren Fettsäure oder eines höheren Alkohols durchgeführt, wobei die Menge an zugegebener höherer Fettsäure oder höherem Alkohol bevorzugt 0,5 bis 2,5 Mol pro 1 Mol Aluminiumchelatverbindung oder Aluminiumalkoholat beträgt. Aluminium ist trifunktionell, und die höhere Fettsäure oder der höhere Alkohol wird in dem Reaktionssystem während der Reaktion der Aluminiumchelatverbindung oder des Aluminiumalkoholats mit dem Alkydharz oder Kolophonium-modifizierten Harz verbraucht, wodurch ein übermäßiger Anstieg des Molekulargewichts des Reaktionsprodukts und eine Abnahme der Löslichkeit des Harzes verhindert werden. Genau gesagt, wird die oleophile Komponente, welche eine relativ geringe Kohlenstoffkettenlänge und ein gleichmäßiges Molekulargewicht, aufweist, durch das Aluminium von dem Harz aufgenommen. Aus diesem Grund erhält das Reaktionsprodukt eine erhöhte Oleophilie und kann bei der Herstellung der Tinte gut in dem Lösungsmittel gelöst werden. Da die zugegebene Menge an höherer Fettsäure oder höherem Alkohol auf bis zu 2,5 Mol begrenzt ist, wird außerdem angenommen, dass das Aluminium niedermolekulare Komponenten, die in dem Alkydharz oder Kolophonium-modifizierten Harz enthalten sind, insbesondere Komponenten, die bei der Herstellung des Harzes nicht umgesetzt werden, abfängt. Von diesen Komponenten wird angenommen, dass sie aufgrund ihres geringen Molekulargewichts eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit auf-

weisen. Im Ergebnis nehmen vermutlich die in dem Harz enthaltenen niedermolekularen Komponenten ab, die Polarität des Reaktionsprodukts wird stabilisiert, und die Stabilität der Emulsion verbessert.

[0026] Damit die Reaktion gleichmäßig abläuft, wird die Reaktion bevorzugt in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt. Es ist von Vorteil, wenn das für die Reaktion verwendete Lösungsmittel das gleiche wie das in der Ölphasenkomponente der Tinte verwendete Lösungsmittel ist, da nach Beendigung der Reaktion das Lösungsmittel enthaltende Reaktionsprodukt so wie es ist als Lack für die Ölphasenkomponente der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann. Das Fortschreiten dieser Reaktion kann durch einen Anstieg des Säuregrads des Alkydharzes oder Kolophonium-modifizierten Harzes bestätigt werden. Diese Reaktion kann gewöhnlich bei einer Reaktionstemperatur von 100 – 200 °C für eine Reaktionsdauer von 15 – 200 Minuten durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Reaktion so lange durchgeführt, bis der Säuregrad des Alkydharzes oder Kolophonium-modifizierten Harzes auf 10 oder weniger abnimmt. Zu diesem Zweck betragen die Reaktionstemperatur bevorzugt 120 – 190 °C, besonders bevorzugt 170 – 180 °C, und die Reaktionszeit 30 – 60 Minuten. Jedoch muss die Reaktionstemperatur selbstverständlich unter Berücksichtigung der Wärmezersetzungseigenschaften des verwendeten Harzes eingestellt werden.

[0027] Das Alkydharz wird aus einem Öl und Fett, einer mehrbasigen Säure und einem mehrwertigen Alkohol hergestellt. Bei dem Kolophonium-modifizierten Harz handelt es sich um ein Kolophonium-modifiziertes Maleinharz, Kolophonium-modifiziertes Phenolharz und Ähnliches. Erfindungsgemäß wird das Alkydharz oder Kolophonium-modifizierte Harz durch Umsetzen mit der Aluminiumchelatverbindung oder dem Aluminiumalkoholat modifiziert. Im Ergebnis wird die Polarität des Harzes herabgesetzt, und es wird modifiziert, bis der Säuregrad auf bevorzugt 10 oder weniger abnimmt. Auf diese Weise ist die Dispersion der Pigmente, die Druckfähigkeit der Tinten und die Fixierbarkeit der Pigmente zufriedenstellend, ohne dass eine Verschlechterung der Lagerungsstabilität der Emulsionstinte verursacht wird.

[0028] Zu den höheren Alkoholen zählen beispielsweise Cetylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleinalkohol usw.. Zu den höheren Fettsäuren zählen beispielsweise Palmitinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure usw..

[0029] Bei den für die Ölphase in der vorliegenden Erfindung verwendeten Lösungsmitteln handelt es sich beispielsweise um Lösungsmittel auf Erdölbasis, wie olefine Kohlenwasserstoffe, flüssiges Paraffin und aromatische Kohlenwasserstoffe, pflanzliche Fette, wie Kokosnussöl und Palmöl, pflanzliche Öle, wie Olivenöl, Rizinusöl und Leinöl, synthetische Öle usw.. Diese Lösungsmittel können jeweils allein oder in Zumischung von zweien oder mehreren verwendet werden. Die Menge des zugegebenen Lösungsmittels kann derart ausgewählt werden, dass die Viskosität der Ölphase auf den gewünschten Wert eingestellt wird. Derzeit ist es bevorzugt, die Lösungsmittel unter Berücksichtigung des Gehalts an aromatischen Komponenten oder an flüchtigen Komponenten zur Gewährleistung der Sicherheit auszuwählen. Zudem kann durch Auswahl der Lösungsmittel unter Berücksichtigung der Löslichkeit des verwendeten Harzes die Temperaturabhängigkeit der Viskosität herabgesetzt werden, wodurch das System stabilisiert werden kann, da eine Trennung des Lösungsmittels kaum auftritt, auch wenn die Tinte in der Druckmaschine belassen wird. Alternativ kann eine Lösungshilfe zugegeben werden, um die Löslichkeit zu erhöhen.

[0030] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten wirksamen Stoffe umfassen beispielsweise anionische oberflächenaktive Stoffe, wie Metallseifen, höhere Alkoholsulfate und Polyoxyethylenadduktsulfate, kationische grenzflächenaktive Stoffe, wie primäre bis tertiäre Aminsalze und quaternäre Ammoniumsalze, nicht ionische grenzflächenaktive Stoffe, wie Ester von mehrwertigen Alkoholen mit Fettsäuren, Polyoxyethylenether von Fettsäuren, Polyoxyethylenether höherer Alkohole, Alkylphenol-polyoxyethylenether, Sorbitanfettsäureester, Polyglyzerinfettsäureester, Polyoxyethylenether von Rizinusöl, Polyoxyethylen-polyoxypropylenalkylether und Alkylolamide von Fettsäuren. Diese können allein oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden. Die Menge der aktiven Stoffe wird unter Berücksichtigung der molaren Konzentration der aktiven Stoffe, des Grenzflächenbereichs zwischen der Wasserphase und der Ölphase und teilweise des Grenzflächenbereichs zwischen der Ölphase und dem Feststoff, wie einem Pigment, bestimmt.

[0031] Als Farbstoffe zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung seien beispielhaft organische Pigmente, wie unlösliche Azopigmente, lösliche Azopigmente, Phthalocyaninblau, Beizenfarbstoffe, Isoindolinone, Quinacridon, Dioxazinviolett und Perinonperylen, anorganische Pigmente, wie Ruß und Titandioxid, und synthetische Farbstoffe, wie Dispersionsfarbstoffe, Säurefarbstoffe, Reaktionsfarbstoffe, Direktfarbstoffe und Küpenfarbstoffe erwähnt. Diese Farbstoffe können jeweils allein oder in Zumischung von zweien oder mehreren verwendet werden.

[0032] Zudem kann die Ölphase in der vorliegenden Erfindung zusätzlich Pigmentdispersionsmittel, Antioxidationsmittel, Verbindungen, die hauptsächlich aus Wachsen bestehen, als Hilfen zum Einstellen der Fließfähigkeit und Ähnliches in einer Menge enthalten, dass die Bildung der Emulsion nicht behindert und die Stabilität der Emulsion nicht zerstört wird.

[0033] Im Folgenden wird die Erfindung detaillierter anhand der folgenden Beispiele erläutert. Jedoch ist die vorliegende Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt. In den folgenden Beispielen bedeutet der Ausdruck "Teil(e)" "Gewichtsteil(e)".

Beispiel 1

[0034] 3,0 Teile AF-5-Lösungsmittel (hergestellt von Nippon Oil Co., Ltd.) als Lösungsmittel zum Einstellen der Viskosität wurden zu 10,5 Teilen eines Alkydharzes mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 3000 und einer Viskosität von 3700 cP (23 °C) gegeben und anschließend unter Erwärmen auf 170 °C (anfängliche Heiztemperatur) gerührt. Das Lösungsmittel wurde in diesem Stadium zugegeben, um eine heterogene Reaktion der Aluminiumchelatverbindung mit dem Harz zu verhindern. Außerdem wurde eine Aluminiumchelatverbindung ALCH (Ethylacetoacetataluminiumdiisopropylat, hergestellt von Kawaken Fine Chemical Co., Ltd.) dazugegeben, so dass der Anteil der Aluminiumchelatverbindung 3 Gew.-%, bezogen auf das Harz, betrug; anschließend wurde unter Erwärmen bei Temperaturbedingungen von 170 – 180 °C 30 Minuten gerührt, um die Reaktion zum Erhalt eines Lacks durchzuführen. Nach der Reaktion wurde der Lack allmählich abgekühlt und dann 10,0 Teile AF-5-Lösungsmittel zu dem Lack gegeben, um die Viskosität einzustellen. Dann wurden 2 Teile Sorbitanmonooleat als grenzflächenaktiver Stoff zu dem Lack gegeben und 7 Teile eines Pigments (Ofenruß) darin dispergiert, wodurch eine Ölphase erhalten wurde.

[0035] Außerdem wurden zu dieser Ölphase insgesamt 67,5 Teile einer Wasserphase, enthaltend 60 Teile deionisiertes Wasser und 7,5 Teile Ethylenglykol, gegeben und somit eine Emulgierung durchgeführt, wodurch eine Wasser-in-Öl-Emulsionstinte für den Schablonendruck erhalten wurde.

[0036] Die Viskosität des Lacks wurde durch ein Vismetron-Viscometer VDA, hergestellt von Shibaura System Co., Ltd., mit einem Nr.-3-Rotor bei 23 °C bestimmt.

[0037] Die Viskosität der Emulsion wurde durch ein Rheometer vom Geschwindigkeitsregulierungstyp CV-1D, hergestellt von HAAKE Co., Ltd., bei einer Schergeschwindigkeit von 40 [1/sec] und 23 °C bestimmt. Der gemessene Wert wurde in Pa∃s angegeben.

[0038] Der Säuregrad ist die Menge (mg) an Kaliumhydroxid, welche notwendig ist, um eine freie Fettsäure, welche in 1 g des untersuchten Materials enthalten ist, zu neutralisieren; in der vorliegenden Erfindung wurde der Säuregrad des Harzes oder des umgesetzten Harzes jedoch durch folgende Formeln aus dem gemessenen Säuregrad des Lacks, welcher ein das Harz enthaltende Lösungsmittel oder ein das Reaktionsprodukt aus der Aluminiumchelatverbindung oder dem Aluminiumalkoholat und dem Harz enthaltende Lösungsmittel, enthielt, unter der Voraussetzung, das der Säuregrad des Lösungsmittels mit 0 angenommen wurde, berechnet.
Säuregrad des Harzes = Säuregrad des Lacks/Anteil des Harzes in dem Lack.
Säuregrad des umgesetzten Harzes = Säuregrad des Lacks/Anteil des umgesetzten Harzes in dem Lack.

[0039] Der Anteil des umgesetzten Harzes ist folgender:
(Menge an Harz + Menge an ALCH + Menge an Isostearinsäure)/Menge an Lack oder
(Menge an Harz + Menge an ALCH + Menge an NISSAN FINE OXOCOL)/Menge an Lack.

[0040] Die Stabilität der Emulsion wurde folgendermaßen bewertet. Die hergestellte Emulsionstinte wurde einer Behandlung von 10 Zyklen unterworfen, wobei ein Zyklus darin bestand, dass die Tinte in einem programmierten Thermostat bei 50 °C 24 Stunden stehen gelassen wurde, anschließend über einen Zeitraum von 24 Stunden auf –20 °C abgekühlt wurde, bei dieser Temperatur 24 Stunden stehen gelassen wurde und dann wieder über einen Zeitraum von 24 Stunden auf 50 °C erhitzt wurde. Die Stabilität wurde anhand der Differenz zwischen der anfänglichen Viskosität und der Viskosität der Tinte nach der Behandlung über 10 Zyklen bewertet.

[0041] Außerdem wurde die Tinte in eine Schablonendruckvorrichtung RISOGRAPH (eingetragene Handelsbezeichnung) GR377 gegeben und eine Vorlage, die unter Verwendung eines Originals aus 50 % Buchstaben (schachbrettartiges Muster) perforiert wurde, auf einer Drucktrommel angeordnet. Das Drucken von 300 Kopien wurde durchgeführt, um das System zu stabilisieren. Danach wurde die Druckmaschine für 2 Wochen in

einer Umgebung von 23 °C stehen gelassen und der nachfolgende Druckzustand durch Beobachten jeder 10. Kopie mit bloßem Auge bewertet.

Vergleichsbeispiel 1

[0042] Eine Tinte wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit dem Unterschied, dass die Aluminiumchelatverbindung ohne Durchführen der Reaktion unter Erwärmen zugegeben wurde.

Vergleichsbeispiel 2

[0043] Eine Tinte wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit dem Unterschied, dass der Lack durch Rühren von 10,5 Teilen des in Beispiel 1 verwendeten Harzes und 3,0 Teilen AF-5 unter Erwärmen ohne Aluminiumchelatverbindung hergestellt wurde.

Vergleichsbeispiel 3

[0044] Eine Tinte wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit dem Unterschied, dass die anfängliche Erwärmungstemperatur 60 °C betrug, und die Reaktionstemperatur zum Zeitpunkt des Rührens unter Erwärmen nach Zugabe der Aluminiumchelatverbindung 60 – 70 °C betrug.

Beispiel 2

[0045] Eine Tinte wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit dem Unterschied, das die anfängliche Erwärmungstemperatur 120 °C betrug, und die Reaktionstemperatur zum Zeitpunkt des Rührens unter Erwärmen nach Zugabe der Aluminiumchelatverbindung 120 – 130 °C betrug.

Beispiel 3

[0046] Eine Tinte wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit dem Unterschied, dass die Reaktionsdauer beim Rühren unter Erwärmen nach Zugabe der Aluminiumchelatverbindung 60 Minuten betrug.

Beispiel 4

[0047] Eine Tinte wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit dem Unterschied, dass die Reaktionsdauer beim Rühren unter Erwärmen nach Zugabe der Aluminiumchelatverbindung 90 Minuten betrug.

Beispiel 5

[0048] Eine Tinte wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit dem Unterschied, dass die Reaktionsdauer beim Rühren unter Erwärmen nach Zugabe der Aluminiumchelatverbindung 150 Minuten betrug.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Formulierung des Lacks	Erwärmungs-bedingung des Lacks	Viskosität des Lacks	Säuregrad des Harzes oder umgesetzten Harzes	Stabilität der Emulsion (Paꓱs) (vor dem Test: nach dem Test
Beispiel 1	Harz 10,5 Teile Lösungsmittel 3,0 Teile ALCH 0,315 Teile	170-180 °C 30 min	620 cp	8,6	13,2 : 14,5
Vergleichs-beispiel 1	Harz 10,5 Teile Lösungsmittel 3,0 Teile ALCH 0,315 Teile	Nicht er-wärmt	280 cp	15,0	12,5 : Trennung
Vergleichs-beispiel 2	Harz 10,5 Teile Lösungsmittel 3,0 Teile	170-180 °C 30 Min.	280 cp	15,0	12,4 : Trennung
Vergleichs-beispiel 3	Harz 10,5 Teile Lösungsmittel 3,0 Teile ALCH 0,315 Teile	60-70 °C 30 Min.	290 cp	11,3	12,8 : 6,0
Beispiel 2	dito	120-130 °C 30 Min.	400 cp	10,0	13,8 : 12,0
Beispiel 3	dito	170-180 °C 60 Min.	740 cp	8,5	13,8 : 14,7
Beispiel 4	dito	170-180 °C 90 Min.	900 cp	8,2	14,0 : 15,1
Beispiel 5	dito	170-180 °C 150 Min.	1200 cp	7,6	14,2 : 15,4

Anmerkung) In der obigen Tabelle bedeutet "Trennung", dass sich die Emulsion in eine Wasserphase und eine Ölphase trennte, und die Viskosität nicht bestimmt werden konnte. Der "Säuregrad" bezieht sich auf das in dem Lack durch die Reaktion hergestellte Harz.

DE 699 23 884 T2 2005.12.29

[0049] Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, wurde auch bei Zugabe der Aluminiumchelatverbindung die Stabilität der Emulsion verschlechtert, wenn die Aluminiumverbindung ohne Erwärmen zugegeben wurde (Vergleichsbeispiel 1) oder wenn keine Aluminiumchelatverbindung verwendet wurde (Vergleichsbeispiel 2). Wenn die Reaktionstemperatur 170 – 180 °C (Beispiele 1 und 3 bis 5) betrug, war der Säuregrad des Lacks 9 oder weniger, wodurch die Stabilität der Emulsion deutlich verbessert wurde.

Vergleichsbeispiel 4

[0050] 8,0 Teile eines Kolophonium-modifizierten Phenolharzes mit einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 10000 wurden unter Erwärmen in 12,0 Teilen des Lösungsmittels AF-5-Lösungsmittel gelöst, wodurch ein Lack erhalten wurde. Zu 13,0 Teilen dieses Lacks wurden 13,0 Teile AF-5-Lösungsmittel und 2 Teile Sorbitanmonooleat als grenzflächenaktiver Stoff gegeben und anschließend 7 Teile eines Pigments (Ofenruß) darin dispergiert, wodurch eine Ölphase erhalten wurde.

[0051] Zu dieser Ölphase wurden außerdem insgesamt 65,0 Teile einer Wasserphase, enthaltend 59,0 Teile deionisiertes Wasser und 6,0 Teile Ethylenglykol, gegeben und Emulgierung durchgeführt, wodurch eine Wasser-in-Öl-Emulsionstinte für den Schablonendruck erhalten wurde.

Beispiel 6

[0052] Ein Lack wurde unter Verwendung der gleichen Materialien und des gleichen Verhältnisses wie in Vergleichsbeispiel 4 erhalten. Dann wurde eine Aluminiumchelatverbindung ALCH dazugegeben, so dass der Anteil der Aluminiumchelatverbindung 3 Gew.-%, bezogen auf das Harz, betrug, und die Mischung unter Erwärmen und Halten der Reaktionstemperatur bei 170 – 180 °C gerührt und die Reaktion 30 Minuten fortgeführt. Dann wurde unter Verwendung dieses Lacks auf die gleiche Weise wie in Vergleichsbeispiel 3 eine Tinte hergestellt.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Formulierung des Lacks	Erwärmungsbedingung des Lacks	Viskosität des Lacks	Säuregrad des Harzes oder umgesetzten Harzes	Stabilität der Emulsion (Paꓱs) (vor dem Test: nach dem Test
Vergleichsbeispiel 4	Harz 8,0 Teile Lösungsmittel 12,0 Teile	170-180 °C 30 Min.	14200 cp	19,0	13,5 : Trennung
Beispiel 6	Harz 8,0 Teile Lösungsmittel 12,0 Teile ALCH 0,24 Teile	dito	75500 cp	10,0	14,1 : 15,2

Anmerkung) In Tabelle 2 bedeutet "Trennung", dass sich die Emulsion in eine Wasserphase und eine Ölphase trennte, und die Viskosität nicht bestimmt werden konnte; der Säuregrad" bezieht sich auf das in dem Lack durch die Reaktion hergestellte Harz.

[0053] Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass das Kolophoniummodifizierte Harz ebenso wie das Alkydharz durch die Reaktion mit der Aluminiumchelatverbindung einen herabgesetzten Säuregrad aufweist, was zu einer Stabilisierung der Emulsion der Tinte führt.

Beispiel 7

[0054] Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurde eine Tinte hergestellt, mit dem Unterschied, dass Isostearinsäure in einer Menge von 0,5 Mol, bezogen auf die Aluminiumchelatverbindung ALCH, zusammen mit ALCH zugegeben und die Reaktion durchgeführt wurde.

Beispiel 8

[0055] Eine Tinte wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 7 hergestellt, mit dem Unterschied, dass die Menge an zugegebener Isostearinsäure 1,0 Mol betrug.

Beispiel 9

[0056] Eine Tinte wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 7 hergestellt, mit dem Unterschied, dass die Menge an zugegebener Isostearinsäure 2,0 Mol betrug.

Beispiel 10

[0057] Eine Tinte wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 7 hergestellt, mit dem Unterschied, dass die Menge an zugegebener Isostearinsäure 2,5 Mol betrug.

Vergleichsbeispiel 5

[0058] Eine Tinte wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 7 hergestellt, mit dem Unterschied, dass die Menge an zugegebener Isostearinsäure 3,0 Mol betrug.

Beispiel 11

[0059] Eine Tinte wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit dem Unterschied, dass Isostearylalkohol (Handelbezeichnung: NISSAN FINE OXOCOL 180, hergestellt von Nissan Chemical Industries, Ltd.) in einer Menge von 0,5 Mol, bezogen auf die Aluminiumchelatverbindung ALCH, zusammen mit ALCH zugegeben und die Reaktion durchgeführt wurde.

Beispiel 12

[0060] Eine Tinte wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 11 hergestellt, mit dem Unterschied, dass die Menge an Isostearylalkohol 1,0 Mol betrug.

Beispiel 13

[0061] Eine Tinte wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 11 hergestellt, mit dem Unterschied, dass die Menge an Isostearylalkohol 2,0 Mol betrug.

Beispiel 14

[0062] Eine Tinte wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 11 hergestellt, mit dem Unterschied, dass die Menge an Isostearylalkohol 2,5 Mol betrug.

Vergleichsbeispiel 6

[0063] Eine Tinte wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 11 hergestellt, mit dem Unterschied, dass die Menge an Isostearylalkohol 3,0 Mol betrug.

Tabelle 3

Beispiel Nr.	Formulierung des Lacks	Zugegebene Menge an Isostea-rinsäure	Viskosität des Lacks	Säuregrad des Harzes oder umgesetzten Harzes	Stabilität der Emulsion (PaƎs) (vor dem Test: nach dem Test
Beispiel 1	Harz 10,5 Teile Lösungsmittel 3,0 Teile ALCH 0,315 Teile	keine	620 cp	8,6	13,2 : 14,5
Beispiel 7	dito	0,5 Mol pro ALCH	950 cp	9,0	13,2 : 13,3
Beispiel 8	dito	1,0 Mol pro ALCH	1000 cp	9,4	13,4 : 13,5
Beispiel 9	dito	2,0 Mol pro ALCH	1030 cp	9,8	13,6 : 13,3
Beispiel 10	dito	2,5 Mol pro ALCH	1020 cp	10,0	13,5 : 13,4
Vergleichs-beispiel 5	dito	3,0 Mol pro ALCH	990 cp	10,4	13,2 : 9,0

Anmerkung) Der "Säuregrad" bezieht sich auf das in dem Lack durch die Reaktion hergestellte Harz.

Tabelle 4

Beispiel Nr.	Formulierung des Lacks	Zugegebene Menge an NISSAN FINE OXOCOL	Viskosität des Lacks	Säuregrad des Harzes oder umgesetzten Harzes	Stabilität der Emulsion (Paꓷs) (vor dem Test: nach dem Test
Beispiel 11	Harz 10,5 Teile Lösungsmittel 3,0 Teile ALCH 0,315 Teile	0,5 Mol pro ALCH	760 cp	8,9	13,3 : 13,1
Beispiel 12	dito	1,0 Mol pro ALCH	830 cp	9,0	13,5 : 13,5
Beispiel 13	dito	2,0 Mol pro ALCH	830 cp	8,9	13,7 : 13,6
Beispiel 14	dito	2,5 Mol Pro ALCH	850 cp	8,9	13,2 : 13,1
Vergleichs-beispiel 6	dito	3,0 Mol pro ALCH	820 cp	8,8	13,4 : 8,0

Anmerkung) Der "Säuregrad" bezieht sich auf das in dem Lack durch die Reaktion hergestellte Harz.

DE 699 23 884 T2 2005.12.29

Tabelle 5

Beispiel Nr.	Zustand beim Starten des Druckens
Beispiel 1	Bis zur 100sten Kopie trat ein Verschmieren auf
Beispiel 7	Nach der 30sten Kopie trat kein Verschmieren auf
Beispiel 8	Nach der 20sten Kopie trat kein Verschmieren auf
Beispiel 9	Nach der 10ten Kopie trat kein Verschmieren auf
Beispiel 10	dito
Vergleichsbeispiel 5	dito
Beispiel 11	Nach der 40sten Kopie trat kein Verschmieren auf
Beispiel 12	Nach der 20sten Kopie trat kein Verschmieren auf
Beispiel 13	Nach der 10ten Kopie trat kein Verschmieren auf
Beispiel 14	dito
Vergleichsbeispiel 6	dito

[0064] Aus den Tabellen 3 bis 5 ist ersichtlich, dass ein Anstieg der Viskosität der Tinte beim Stehenlassen vermindert und ein Drucken schnell begonnen werden kann, auch nachdem die Druckmaschine für einen langen Zeitraum nicht benutzt wurde, indem eine Aluminiumchelatverbindung mit einem Alkydharz in Gegenwart einer höheren Fettsäure oder eines höheren Alkohols umgesetzt wird.

[0065] Erfindungsgemäß wird ein Lack, welcher als Harzkomponente ein Reaktionsprodukt aus einer Aluminiumchelatverbindung oder einem Aluminiumalkoholat mit einem Alkydharz oder einem Kolophonium-modifizierten Harz enthält, hergestellt, und eine Emulsionstinte unter Verwendung dieses Lacks als Ölphase hergestellt, wodurch die Lagerungsstabilität der Tintenemulsion bedeutend verbessert wird. Zudem kann durch Zugabe einer höheren Fettsäure oder eines höheren Alkohols in dem Stadium der Reaktion der Harzkomponente eine durch das Stehenlassen der Tinte verursachte Zunahme der Viskosität der Tinte verhindert werden. Im Ergebnis erreichen, auch wenn die Tinte für einen langen Zeitraum in der Druckmaschine belassen wird, die Drucke schnell die erwünschte Druckdichte, nachdem eine kleine Anzahl von Probedrucken zum Zeitpunkt des Druckstarts gedruckt wurde.

Patentansprüche

1. Wasser-in-Öl (W/O)-Emulsionstinte für den Schablonendruck mit einer Ölphase und einer Wasserphase, worin die Ölphase ein Reaktionsprodukt einer Aluminiumchelatverbindung oder eines Aluminiumalkoholats mit einem Alkydharz oder einem Kolophonium-modifizierten Harz enthält, und wobei das Reaktionsprodukt einen Säuregrad von 10 oder weniger aufweist.

2. Emulsionstinte für den Schablonendruck gemäß Anspruch 1, wobei das Reaktionsprodukt durch Erwär-

men der Aluminiumchelatverbindung oder des Aluminiumalkoholats mit dem Alkydharz oder Kolophonium-modifizierten Harz auf eine Temperatur von 100 – 200 °C erhalten wird.

3. Emulsionstinte für den Schablonendruck gemäß Anspruch 1, wobei das Reaktionsprodukt durch eine Reaktion in Gegenwart einer höheren Fettsäure oder eines höheren Alkohols erhalten wird.

4. Emulsionstinte für den Schablonendruck gemäß Anspruch 3, wobei die höhere Fettsäure oder der höhere Alkohol in einer Menge von 0,5 – 2,5 Mol pro 1 Mol Aluminiumchelatverbindung oder Aluminiumalkoholat vorliegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen