



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102277029 A

(43) 申请公布日 2011.12.14

(21) 申请号 201110154239.0

C09D 125/14 (2006.01)

(22) 申请日 2006.03.31

B41J 2/01 (2006.01)

B42D 15/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

2005-103806 2005.03.31 JP

2005-103767 2005.03.31 JP

2005-102713 2005.03.31 JP

2005-103686 2005.03.31 JP

2005-103733 2005.03.31 JP

2005-103116 2005.03.31 JP

(62) 分案原申请数据

200680006634.1 2006.03.31

(71) 申请人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 向井启 竹本清彦

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 王旭

(51) Int. Cl.

C09D 7/12 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 38 页

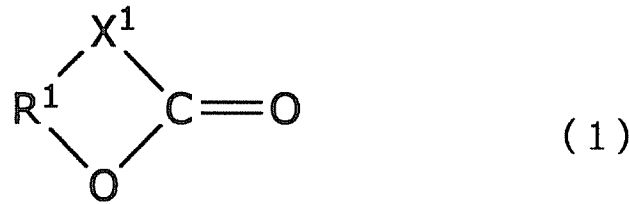
(54) 发明名称

塑料膜用的处理液、印刷底层液、墨液组合物和使用了这些的喷墨记录方法

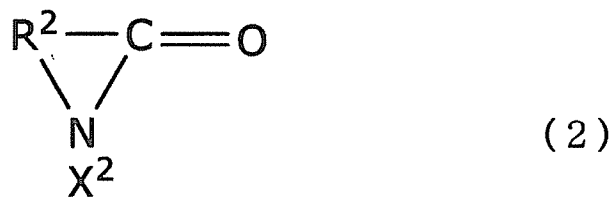
(57) 摘要

本发明涉及被记录面为塑料膜的喷墨记录介质用的,至少含有特定的环状酯化合物或特定的环状酰胺化合物的处理液、印刷底层液和墨液组合物。根据本发明,在被记录面为塑料膜的记录介质上能够形成密合性和耐水性优异的塑料记录物。

1. 一种被记录面为塑料膜的喷墨记录介质用处理液,其中所述处理液至少含有:
杂环酮化合物,其选自由下列各项组成的组:下式(1)的环状酯化合物、下式(2)的环状酰胺化合物和它们的组合,和
主溶剂;



其中,
R¹ 表示直链或支链的 C2 ~ C12 的饱和烃链,并且
X¹ 表示 -CH₂- 或 -O- ;和



其中,
R² 表示直链或支链的 C2 ~ C12 的饱和烃链,并且
X² 表示氢原子、或直链或支链的 C1 ~ C6 的烷基。

2. 一种印刷底层液,其包含根据权利要求 1 所述的处理液和热塑性树脂。
3. 一种喷墨记录方法,包括在被记录面为塑料膜的记录介质上涂布根据权利要求 2 所述的底层液从而形成底层膜,然后使墨液组合物的液滴喷出并附着到所述底层膜上从而进行印刷。
4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中在所述底层液干燥后,由所述热塑性树脂形成树脂被膜。
5. 根据权利要求 3 所述的方法,其还包括
在附着墨液组合物之前,蒸发所述主溶剂的干燥工序。
6. 根据权利要求 1 所述的处理液,其中所述环状酰胺化合物选自由下列各项组成的组:2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮和 ε-己内酰胺。
7. 根据权利要求 1 所述的处理液,其中所述环状酯化合物选自由下列各项组成的组:γ-丁内酯、ε-己内酯、碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯。
8. 根据权利要求 3 所述的方法,其还包括将附着到被记录面上的墨液组合物加热从而形成树脂被膜的加热工序。
9. 根据权利要求 1 所述的处理液,其中所述塑料膜是聚氯乙烯膜。
10. 一种通过根据权利要求 3 所述的方法印刷而得到的记录物。

塑料膜用的处理液、印刷底层液、墨液组合物和使用这些的喷墨记录方法

[0001] 本申请是申请号为 200680006634.1 的中国专利申请的分案申请。

[0002] 本申请以作为在先日本专利申请的特愿 2005-103116 号（申请日：2005 年 3 月 31 日）、特愿 2005-103686 号（申请日：2005 年 3 月 31 日）、特愿 2005-103806 号（申请日：2005 年 3 月 31 日）、特愿 2005-102713 号（申请日：2005 年 3 月 31 日）、特愿 2005-103733 号（申请日：2005 年 3 月 31 日）和特愿 2005-103767 号（申请日：2005 年 3 月 31 日）为基础，要求它们的优先权权益，通过参照它们的全部公开内容而并入于此。

技术领域

[0003] 本发明涉及塑料膜用处理液。具体地说，本发明涉及在对被记录面为塑料膜的记录介质进行印刷时使用的、在被记录面上印刷水性墨液组合物之前涂布的印刷前处理液组合物。本发明还涉及塑料膜用印刷底层液。具体地说，本发明涉及在对被记录面为塑料膜的记录介质进行印刷时使用的、在被记录面上印刷水性墨液组合物之前涂布并能够形成底层膜的印刷底层液组合物。此外，本发明涉及塑料膜用墨液组合物。具体地说，本发明涉及适用于被记录面为塑料膜的喷墨记录介质用的墨液组合物。本发明还涉及使用了这样的处理液、底层液、或墨液组合物的喷墨记录方法。

背景技术

[0004] 喷墨记录方法是使墨液组合物的小滴飞翔，使其附着到记录介质的被记录面上从而进行印刷的印刷方法。该方法的特征在于：可以用价格比较低廉的装置高速地印刷高析像清晰度、高品质的图像。作为记录介质，除了一般的纸等以外，对塑料膜等原材料的要求不断提高。

[0005] 通过对塑料膜等进行印刷而得到的塑料记录物，设想在不能使用纸的屋外进行布告的用途。因此，对于塑料记录物而言，要求具有更高的耐水性和耐光性。此外，与纸的印刷物相比，标签等用手触摸的物品的印刷中塑料记录物更适合。在这种情况下对记录物也要求耐擦性等耐久性。

[0006] 在使用氯乙烯等没有实施喷墨印刷用的表面处理的塑料膜作为记录介质进行喷墨记录时，目前为止使用了溶剂类墨液、UV 固化墨液、或双组分型固化墨液等。但是，溶剂类墨液有溶剂味，而且溶剂挥发成分中有时会含有有害成分。对于 UV 固化墨液、或双组分型固化墨液等，使用的固化性单体有时会含有有害物质。

[0007] 在没有实施喷墨记录用的表面处理的塑料膜中，使用现有的水系墨液进行喷墨记录时，记录图像的密合性、耐伤性、和耐水性不能说充分。

[0008] 对于使用喷墨记录用塑料膜的情况，提出了使用水系墨液，使作为墨液成分的着色剂或分散树脂发生凝聚固化的方法（特开平 9-286940 号公报）。

[0009] 此外，例如在特开 2003-11486 号公报中，公开了使用前处理液的喷墨记录方法。但是，该记录方法的目的在于，在一般的记录介质上进行高画质、具有耐水性的记录，不是

以在塑料膜上印刷为目的。此外,例如在特开平 10-114140 号公报中,在使用了双组分的喷墨记录方法中,记载了使用含有酰胺的反应液。但是,在该反应液中,酰胺是为了改善印字品质和印字稳定性而加入的,并没有暗示以在塑料膜上印刷为目的。

[0010] 另一方面,例如在特开 2002-103785 号公报中,公开了在喷墨记录用墨液组合物中能够使用内酰胺、或内酯作为载体介质物质(例如该文献的权利要求 12 等)。但是,其中内酰胺和内酯只不过是作为用于溶解墨液组合物的着色剂的溶剂的一例而举出的,对于在被记录面为塑料膜的记录介质上将墨液组合物进行印刷,并没有暗示。

[0011] 此外,在特开 2001-48934 号公报中公开了含有环状酰胺化合物的墨液组合物。在特开 2003-96345 号公报中公开了能够使用 2-吡咯烷酮、己内酰胺等作为墨液组合物的湿润剂。但是,对于在被记录面为塑料膜的记录介质上将墨液组合物有利地进行印刷,并没有暗示。

[0012] 因此,希望开发能够得到耐水性、耐擦性优异的塑料记录物、使用了水性颜料墨液的喷墨记录方法。

发明内容

[0013] 本发明人等此次发现:在塑料膜的被记录面上使含有通过加热能够形成被膜的热塑性树脂的水性墨液组合物附着之前,预先涂布含有特定的环状酯化合物或特定的环状酰胺化合物的特定组成的处理液,对其表面进行处理,由此能够大幅度地改善所形成的塑料记录物的耐擦性、耐伤性和耐水性。

[0014] 此外,本发明人等还发现:在使墨液组合物附着到塑料膜表面上之前,预先涂布含有特定的环状酯化合物或特定的环状酰胺化合物的特定组成的底层液,对塑料膜表面进行处理,同时在其上形成底层膜,由此能够大幅度地改善附着墨液组合物而形成的塑料记录物的耐擦性、耐伤性和耐水性。

[0015] 此外,本发明人还发现:当在被记录面为塑料膜的记录介质上进行喷墨记录时,通过使用含有特定溶剂的特定组成的墨液组合物,能够大幅度地改善所形成的记录物的耐水性、记录介质与墨液组合物的密合性。作为使用的溶剂,一起使用挥发性低的环状酯化合物或环状酰胺化合物与挥发性高的环状醚化合物,在实现上述改善方面是更有效的。

[0016] 本发明基于这些观点而完成。

[0017] 因此,本发明的目的在于提供塑料膜用处理液,其通过与含有热塑性树脂的水性墨液组合物一起使用,能够形成耐擦性、耐伤性和耐水性优异的塑料记录物。此外,本发明的目的还在于提供喷墨记录方法,其使用这样的处理液和该水性墨液组合物,能够形成耐擦性、耐伤性和耐水性优异的塑料记录物。

[0018] 此外,本发明的目的在于提供塑料膜用印刷底层液,其能够形成与附着的墨液组合物具有高密合性的底层膜,能够形成耐擦性、耐伤性、和耐水性优异的塑料记录物。本发明的目的还在于提供使用这样的底层液的喷墨记录方法。

[0019] 此外,本发明的目的在于提供喷墨记录用墨液组合物,其能够在被记录面为塑料膜的记录介质上形成密合性和耐水性优异的塑料记录物。本发明的目的还在于提供了该墨液组合物的喷墨记录方法。

[0020] 根据本发明的第 1 方案,本发明所涉及的被记录面为塑料膜的喷墨记录介质用处

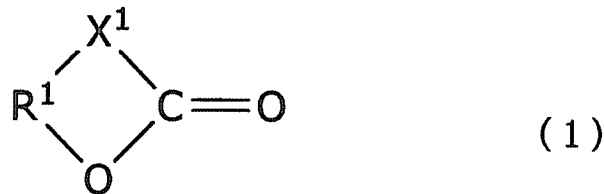
理液至少含有：

[0021] 选自下式 (1) 的环状酯化合物、下式 (2) 的环状酰胺化合物、和它们的组合中的杂环状酮化合物，和

[0022] 主溶剂。

[0023] [化 1]

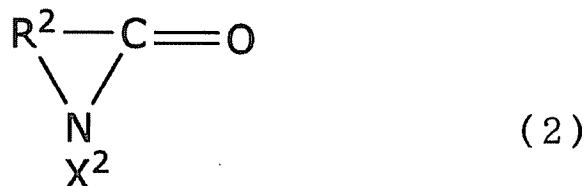
[0024]



[0025] [式中, R¹ 表示直链状或支链状的 C2 ~ 12 的饱和烃链, 并且 X¹ 表示 -CH₂- 或 -O-];

[0026] [化 2]

[0027]



[0028] [式中, R² 表示直链状或支链状的 C2 ~ 12 的饱和烃链, 并且 X² 表示氢原子、或直链状或支链状的 C1 ~ 6 的烷基]。

[0029] 根据本发明的一个优选方案, 本发明所涉及的处理液至少含有式 (1) 的环状酯化合物和主溶剂。

[0030] 根据本发明的一个优选方案, 本发明所涉及的处理液至少含有式 (2) 的环状酰胺化合物和主溶剂。

[0031] 根据本发明的优选方案, 处理液的主溶剂为水。

[0032] 此外, 根据本发明的优选方案, 处理液还含有表面活性剂和 / 或低表面张力有机溶剂。

[0033] 本发明所涉及的喷墨记录方法, 是在被记录面为塑料膜的记录介质上涂布处理液后, 使墨液组合物的液滴喷出, 附着到被记录面上从而进行印刷的喷墨记录方法, 其特征在于: 处理液为本发明所涉及的塑料膜用处理液, 并且墨液组合物是至少含有颜料、热塑性树脂和水的水性颜料墨液组合物。

[0034] 根据本发明的第 2 方案, 本发明所涉及的被记录面为塑料膜的喷墨记录介质用印刷底层液至少含有:

[0035] 选自式 (1) 的环状酯化合物、式 (2) 的环状酰胺化合物和它们的组合中的杂环状酮化合物,

[0036] 热塑性树脂, 和

[0037] 主溶剂, 其中热塑性树脂在底层液中分散。

[0038] 根据本发明的一个优选的方案, 本发明所涉及印刷底层液至少含有式 (1) 的环状酯化合物、热塑性树脂和主溶剂, 热塑性树脂在底层液中分散而成。

[0039] 根据本发明的一个优选的方案,本发明所涉及的印刷底层液至少含有式(2)的环状酰胺化合物、热塑性树脂和主溶剂,热塑性树脂在底层液中分散而成。

[0040] 根据本发明优选的方案,底层液的主溶剂为水。

[0041] 另外,根据本发明优选的方案,底层液还含有表面活性剂和/或低表面张力有机溶剂。

[0042] 本发明所涉及的喷墨记录用墨液组,含有本发明所涉及的底层液和水性颜料墨液组合物而成,所述水性颜料墨液组合物至少含有颜料、热塑性树脂和水。

[0043] 本发明所涉及的喷墨记录方法是在被记录面为塑料膜的记录介质上涂布底层液从而形成底层膜后,使墨液组合物的液滴喷出,附着到底层膜上从而进行印刷的喷墨记录方法,底层液是本发明所涉及的印刷底层液,并且墨液组合物是至少含有颜料、热塑性树脂和水而成的水性颜料墨液组合物。

[0044] 根据本发明的第3方案,本发明所涉及的被记录面为塑料膜的喷墨记录介质用墨液组合物含有:

[0045] 选自式(1)的环状酯化合物、式(2)的环状酰胺化合物、和它们的组合中的杂环状酮化合物,

[0046] 热塑性树脂,

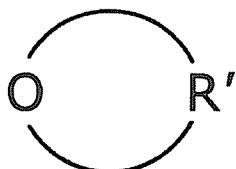
[0047] 着色剂和

[0048] 主溶剂,其中热塑性树脂分散在墨液组合物中。

[0049] 根据本发明的优选方案,本发明所涉及的墨液组合物还含有下式(3)的环状醚化合物。

[0050] [化3]

[0051]



(3)

[0052] [式中, R' 表示直链状或支链状的 C2 ~ 12 的饱和烃链、或者直链状或支链状的 C2 ~ 12 的饱和醚链]。

[0053] 根据本发明的优选方案,在墨液组合物中,着色剂为颜料,颜料分散在墨液组合物中。

[0054] 此外,根据本发明的优选方案,墨液组合物的主溶剂为水。

[0055] 此外,根据本发明的优选方案,墨液组合物还含有表面活性剂和/或低表面张力有机溶剂。

[0056] 本发明所涉及的喷墨记录方法是在被记录面为塑料膜的记录介质上喷出墨液组合物的液滴,附着到被记录面上从而进行印刷,其特征在于:墨液组合物为本发明所涉及的墨液组合物。

具体实施方式

[0057] 1. 处理液

[0058] 根据本发明的第 1 方案,提供上述的被记录面为塑料膜的喷墨记录介质用处理液。

[0059] 本发明所涉及的处理液,如上所述,用于被记录面为塑料膜的喷墨记录介质,至少含有选自式 (1) 的环状酯化合物、式 (2) 的环状酰胺化合物和它们的组合中的杂环状酮化合物,和主溶剂。其中,主溶剂如后所述,优选为水。此外,本发明所涉及的处理液优选还含有表面活性剂和 / 或低表面张力有机溶剂,更优选还含有表面活性剂,或者还含有表面活性剂和低表面张力有机溶剂。此外,本发明所涉及的处理液优选采用喷墨记录方法涂布到记录介质上。

[0060] 本发明所涉及的处理液用于在被记录面为塑料膜的记录介质上的印刷。

[0061] 在本说明书中,被记录面为塑料膜的记录介质,除了记录介质本身为塑料膜以外,还包含在纸等惯用的记录介质基材上涂布塑料而成的记录介质、或在该基材上粘接塑料膜而成的记录介质等。

[0062] 此外,在本说明书中,塑料只要是能够被杂环状酮化合物溶解或者成为湿润状态,则并无特别限定,例如可以举出氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚氨酯等。在本发明中,塑料优选为氯乙烯。

[0063] 本发明所涉及的处理液可以用于在没有实施喷墨印刷用表面处理的塑料膜、和实施了喷墨印刷用表面处理的塑料膜的任一种上的印刷。

[0064] 本发明的处理液,通过与含有热塑性树脂的水性墨液组合物一起使用,能够形成耐擦性、耐伤性和耐水性优异的塑料记录物。此时,墨液组合物是至少含有颜料、热塑性树脂和水的水性颜料墨液组合物。因此,根据本发明,由于能够使用颜料类的水性墨液组合物,因此能够在塑料膜上形成耐光性优异的记录物。

[0065] 由本发明产生所希望的效果的原因认为如下。不过,以下为假定,不应用其对本发明进行限定性解释。

[0066] 本发明所涉及的处理液,如果涂布到塑料膜上,在其表面上均匀扩展,在该状态下水分蒸发,能够使杂环状酮化合物均匀且高浓度地残留在塑料膜表面上。其结果,认为杂环状酮化合物能够使距离塑料膜的表面极浅的部分溶解或使之成为湿润状态。使其上附着含有通过加热能够形成被膜的树脂的水性墨液后,使其含有的树脂固化而形成被膜,认为在该固化被膜和塑料之间的界面形成水性墨液所含的树脂和塑料混合的层。认为该混合层分别对于塑料与墨液所含的树脂固化而形成的被膜形成一体,因此能够飞跃般地提高墨液层和塑料表面的密合性。这样通过提高密合性,能够形成几乎不存在擦拭等外力、或水向界面浸入产生的剥离,耐擦性、耐伤性和耐水性优异的塑料记录物。因此,可以制作利用了塑料膜自身的耐久性的强韧的印刷物。

[0067] 本发明所涉及的处理液,作为能够溶解塑料的成分的杂环状酮化合物优选被水稀释,因此几乎不会使构成打印机的接液构件破坏或损伤。此外,本发明优选的处理液为水溶液,因此对于处理液自身和产生的蒸气,安全性也优异。

[0068] I-1. 杂环状酮化合物

[0069] 本发明的处理液含有杂环状酮化合物作为必须成分。

[0070] 本说明书中,所谓杂环状酮化合物,是指选自式 (1) 的环状酯化合物、式 (2) 的环状酰胺化合物、和它们的组合的化合物。因此,杂环状酮化合物,例如,可以是属于式 (1) 的

环状酯化合物的化合物的任何一种或多种的组合,也可以是选自式(1)的环状酯化合物的化合物与选自式(2)的环状酰胺化合物的化合物的组合。根据本发明的优选方案,杂环状酮化合物是式(1)的环状酯化合物、或式(2)的环状酰胺化合物的任意。

[0071] I-1-1. 环状酯化合物

[0072] 式(1)中,如上所述, R^1 表示直链状或支链状的C2~12的饱和烃链, X^1 表示 $-\text{CH}_2-$ 或 $-O-$ 。 R^1 表示优选C2~8、更优选C2~5、进一步优选C2~4的饱和烃链。其中,例如所谓“C2~12的饱和烃链”时的“C2~12”,意味着该饱和烃链的碳数为2~12个。

[0073] 式(1)中,所谓直链状C2~12的饱和烃链,意味着用 $-(\text{CH}_2)_m-$ 所示的链(其中m表示2~12的整数)。所谓支链状的C2~12的饱和烃链,意味着 $-(\text{CH}_2)_n-$ 所示的链,并且是具有将其碳上的氢用碳数总计为p个的1个以上的烷基取代的侧链的链(其中, $n+p$ (p为全部侧链的碳的总数)表示2~12的整数)。作为这样的烷基取代基,例如可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等。此外,直链状或分支链上的饱和烃链根据需要可以进一步被羟基、羟亚甲基等取代。

[0074] 作为直链状或支链状的C2~12的饱和烃链的具体例,可以举出亚乙基、亚丙基等。

[0075] 作为环状酯化合物的具体例,可以举出 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯、 δ -己内酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、1,3-二噁烷-2-酮等,优选举出选自 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯、碳酸亚丙酯和碳酸亚乙酯的化合物。环状酯化合物更优选为 γ -丁内酯、碳酸亚丙酯。

[0076] 在本发明中,环状酯化合物可以将1种以上混合使用。本发明中使用的环状酯化合物,可以根据需要合成,但可以使用市售品。

[0077] I-1-2. 环状酰胺化合物

[0078] 式(2)中,如上所述, R^2 表示直链状或支链状的C2~12的饱和烃链, X^2 表示氢原子、或直链状或支链状的C1~6的烷基。

[0079] 其中, R^2 表示优选C2~8、更优选C2~5、进一步优选C2~4的饱和烃链。其中,例如所谓“C2~12的饱和烃链”时的“C2~12”,意味着该饱和烃链的碳数为2~12个。

[0080] 式(2)中,所谓直链状C2~12的饱和烃链,意味着 $-(\text{CH}_2)_m-$ 所示的链(其中m表示2~12的整数)。所谓支链状的C2~12的饱和烃链,意味着 $-(\text{CH}_2)_n-$ 所示的链,并且是具有将其碳上的氢用碳数总计为p个的1个以上的烷基取代的侧链的链(其中, $n+p$ (p为全部侧链的碳的总数)表示2~12的整数)。作为这样的烷基取代基,例如可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基等。此外,直链状或分支链上的饱和烃链,根据需要可以进一步被羟基、羟亚甲基等取代。

[0081] 作为直链状或支链状的C2~12的饱和烃链的具体例,可以举出亚乙基、亚丙基等。

[0082] 此外,其中所谓“直链状或支链状的C1~6的烷基”中的“C1~6的烷基”时的“C1~6”,意味着该烷基的碳数为1~6个。作为烷基的例子,可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基等

[0083] 式(2)中,“C1~6烷基”优选为C1~4烷基,更优选为C1~3烷基,进一步优选为甲基或乙基,特别优选为甲基。

[0084] 根据本发明优选的方案,式(2)中, R^2 表示直链状或支链状的C2~5的饱和烃基,并且 X^2 表示氢原子或甲基。

[0085] 作为环状酰胺化合物的具体例,可以举出2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、5-甲基-2-吡咯烷酮、 δ -戊内酰胺、 ϵ -己内酰胺等,优选举出选自2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮和 ϵ -己内酰胺的化合物。

[0086] 根据本发明优选的方案,使用至少2种式(2)的环状酰胺化合物。通过使用2种以上环状酰胺化合物,能够防止在处理液的溶剂蒸发的过程中环状酰胺化合物分离或结晶。此外,通过使用2种以上,能够提高环状酰胺化合物在处理液溶剂中的溶解度,能够防止环状酰胺化合物在塑料表面形成不均匀而使塑料溶解能力局部发生变化。

[0087] 作为使用2种以上环状酰胺化合物时优选的具体例,可以举出2-吡咯烷酮和 ϵ -己内酰胺的组合、N-甲基-2-吡咯烷酮和 ϵ -己内酰胺的组合、或2-吡咯烷酮和N-甲基-2-吡咯烷酮的组合、2-吡咯烷酮和N-甲基-2-吡咯烷酮和 ϵ -己内酰胺的组合等。

[0088] 本发明中使用的环状酰胺化合物,可以根据需要合成,但也可以使用市售品。

[0089] 杂环状酮化合物在本发明处理液中的含量,只要是能够为均匀涂布到记录介质上的浓度和表面张力,并且为几乎不对构成打印机的接液构件产生破坏或损伤的程度,则并无特别限制。杂环状酮化合物的含量,例如,相对于处理液总量为0.1~50.0重量%,优选为5.0~30.0重量%。此时的含量,当使用2种以上的环状酰胺化合物时,意味着其总量。此外,该含量对于将环状酯化合物和环状酰胺化合物组合使用时也同样。

[0090] 1-2. 表面活性剂

[0091] 水溶液通常被塑料所排斥,但本发明的处理液中能够添加表面活性剂和/或低表面张力有机溶剂,因此能够将杂环状酮化合物均匀地涂布到塑料面上。通过从均匀涂布的处理液中使水分蒸发,认为能够使杂环状酮化合物不多不少地固定在塑料表面,只将所希望区域的塑料表面溶解。

[0092] 本发明中,作为表面活性剂,可以使用阴离子性、阳离子性、两性、和/或非离子性的任何一种。

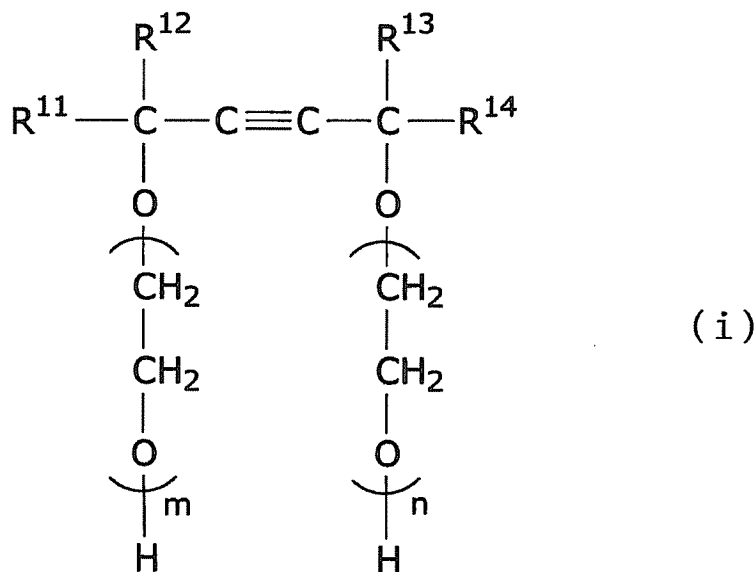
[0093] 作为阴离子性表面活性剂,例如可以举出烷基磺基羧酸盐、 α -烯基磺酸盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、N-酰基氨基酸及其盐、N-酰基甲基牛磺酸盐、烷基硫酸盐聚氧烷基醚硫酸盐、烷基硫酸盐聚氧乙烯烷基醚磷酸盐、松脂酸皂、蓖麻油硫酸酯盐、月桂醇硫酸酯盐、烷基酚型磷酸酯、烷基型磷酸酯、烷基芳基磺酸盐、二乙基磺基琥珀酸盐、二乙基己基磺基琥珀酸盐、二辛基磺基琥珀酸盐、和2-乙烯基吡啉衍生物、聚-4-乙烯基吡啉衍生物等。

[0094] 作为两性表面活性剂,例如可以举出月桂基二甲基氨基醋酸甜菜碱、2-烷基-N-羧甲基-N-羟乙基咪唑啉甜菜碱、椰子油脂肪酸酰胺丙基二甲基氨基醋酸甜菜碱、多辛基聚氨基乙基甘氨酸、其他咪唑啉衍生物等。

[0095] 作为非离子性表面活性剂,例如可以举出聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯十二烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基芳基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯烷基醚、聚氧化烯烷基醚等醚类,聚氧乙烯油酸酯、聚氧乙烯油酸酯、聚氧乙烯二硬脂酸酯、山梨糖醇酐月桂酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、山梨糖醇酐单油酸酯、山梨糖醇酐倍半油酸酯、聚氧乙烯单油酸酯、聚氧乙烯硬脂酸酯等酯类,或者下式(i):

[0096] [化4]

[0097]



[0098] (其中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 各自独立地表示碳数 1 ~ 6 的烷基, n 和 m 为它们的和是 0 ~ 30 的整数) 所示的炔属二醇类表面活性剂, 例如 2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇 (例如 AirProducts and Chemicals, Inc. 公司制的 Surfynol 104)、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇 (例如 Air Products and Chemicals, Inc. 公司制的 Surfynol 82)、这些炔属二醇类的衍生物 (例如 Air Products and Chemicals, Inc. 公司制的 Surfynol 465、485 等) 等。

[0099] 其中, 优选起泡、或者喷嘴喷出的可靠性良好的非离子类表面活性剂, 更优选炔属二醇类表面活性剂。

[0100] 表面活性剂在本发明的处理液中的含量, 只要能够将杂环状酮化合物均匀地涂布到塑料面上, 则并无特别限制, 可以根据使用的表面活性剂的种类、杂环状酮化合物的种类及其量适当选择。表面活性剂的含量, 例如, 相对于处理液总量为 0.01 ~ 5.0 重量%, 优选为 0.1 ~ 2.0 重量%。

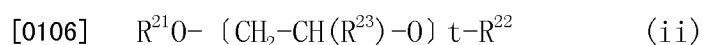
[0101] I-3. 低表面张力有机溶剂

[0102] 为了将杂环状酮化合物均匀地涂布到塑料面上, 本发明的处理液可以用低表面张力有机溶剂代替表面活性剂或者除了表面活性剂外还含有低表面张力有机溶剂。

[0103] 作为低表面张力有机溶剂的例子, 可以举出一元醇、或者多元醇衍生物。

[0104] 作为一元醇, 特别是可以使用碳数 1 ~ 4 的 1 元醇, 例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、或正丁醇等。

[0105] 作为多元醇衍生物, 特别是可以使用碳数 2 ~ 6 的 2 元 ~ 5 元醇和碳数 1 ~ 4 的低级醇的完全或部分醚。其中, 所谓多元醇衍生物, 是至少 1 个羟基被醚化的醇衍生物, 并不是指不含有醚化的羟基的多元醇本身。作为上述醚, 优选的多元醇低级烷基醚, 是通式 (ii) :



[0107] [式中, R^{21} 和 R^{22} 各自独立地为氢原子、或碳数 3 ~ 6 的烷基 (优选丁基), R^{23} 为氢原子或碳数 1 ~ 4 的低级烷基, 优选氢原子、甲基或乙基, t 为 1 ~ 8、优选 1 ~ 4 的整数, 但 R^{21} 和 R^{22} 的至少一方为碳数 3 ~ 6 的烷基 (优选丁基)] 所示的化合物。

[0108] 作为这些多元醇低级烷基醚的具体例,例如可以举出单、二或三甘醇单或二烷基醚,单、二或三丙二醇单或二烷基醚,优选举出三甘醇单丁醚、二甘醇单丁醚、二甘醇单丙醚、二甘醇单戊醚、或丙二醇单丁醚等。

[0109] 根据本发明优选的方案,低表面张力有机溶剂为二甘醇单丁醚、三甘醇单丁醚。

[0110] 低表面张力有机溶剂在本发明的处理液中的含量,只要能够将杂环状酮化合物均匀地涂布到塑料面上,则并无特别限制,可以根据使用的杂环状酮化合物和表面活性剂的种类和量适当选择。低表面张力有机溶剂的含量,例如,相对于处理液总量为 0 ~ 25.0 重量%,优选为 2.0 ~ 15.0 重量%。

[0111] 本发明的处理液的各物性可以适当控制,但根据本发明的优选的方案,处理液的粘度优选为 25mPa·秒以下,更优选为 10mPa·秒以下(25℃)。如果粘度在该范围内,能够从墨液喷出头稳定地喷出处理液。此外,本发明的处理液可以适当控制,优选表面张力为 20.0 ~ 40.0mN/m(25℃) 范围左右,更优选为 25.0 ~ 35.0mN/m 范围左右。

[0112] I-4. 主溶剂

[0113] 本发明的处理液含有主溶剂。为了将含有杂环状酮化合物的水溶性成分薄且均匀地涂布到塑料表面上,在本发明中,用主溶剂将杂环状酮化合物稀释而涂布。作为该主溶剂,可以使用水或水溶性有机溶剂等,但在本发明中,从安全性等的观点出发,优选水。

[0114] 因此,在本发明的处理液中,优选主溶剂为水。作为其中使用的水,为了极力降低离子性杂质,可以使用离子交换水、超过滤水、反渗透水、蒸馏水等纯水,或者超纯水。此外,如果使用采用紫外线照射或添加过氧化氢等进行了灭菌的水,在长期保存处理液时能够防止霉、或细菌的产生,因此优选。

[0115] I-5. 其他成分

[0116] 本发明的处理液,通过含有上述各成分,能够实现所希望的效果,根据需要还可以含有防腐剂-防霉剂、pH 调节剂、溶解助剂、抗氧化剂、防喷嘴阻塞剂等。

[0117] 作为 pH 调节剂,例如可以举出磷酸二氢钾或磷酸氢二钠等。作为防腐剂-防霉剂的例子,可以举出苯甲酸钠、五氯苯酚钠、2-吡啶硫醇-1-氧化物钠、山梨酸钠、脱氢醋酸钠、1,2-二苯噻唑啉-3-酮(ICI 公司的 Proxel CRL、Proxel BDN、Proxel GXL、Proxel XL-2、Proxel TN) 等。此外,作为溶解助剂、或抗氧化剂的例子,可以举出二乙醇胺、三乙醇胺、丙醇胺、吗啉等胺类和它们的变质物,氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂等无机盐类,氢氧化铵、季铵氢氧化物(四甲铵等),碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂等碳酸盐类,此外还可举出磷酸盐等,或 N-甲基-2-吡咯烷酮、尿素、硫脲、四甲基尿素等尿素类,allophanates、methyl allophanates 等 allophanates 类,缩二脲、二甲基缩二脲、四甲基缩二脲等缩二脲类等,L-抗坏血酸及其盐。此外,为了防止喷嘴干燥,可以添加尿素、硫脲、或亚乙基尿素等。

[0118] I-6. 处理液的制造

[0119] 本发明的处理液可以通过以任意的顺序将上述各配合成分适当混合,溶解(或分散)后,根据需要杂质等过滤除去,从而调制。

[0120] 对于本发明的处理液,考虑处理液后附着的水性墨液组合物和塑料表面能够显示高密合性,能够均匀地将杂环状酮化合物涂布到塑料表面,为可以用喷墨记录头喷出的粘度和表面张力,在保存容器中或喷墨头的喷嘴中处理液不凝聚或固化,而且喷墨打印机的接液构件不被溶解或破坏等方面,可以适当设定上述各成分的配合量。作为这样的处理液

的典型组成，例如可以举出下述的组成：

- [0121] 杂环状酮化合物 0.1 ~ 50.0 重量%；
[0122] 表面活性剂 0.01 ~ 5.0 重量%；
[0123] 低表面张力有机溶剂 0 ~ 25.0 重量%；和
[0124] 水 剩余量。

[0125] 因此，根据本发明一优选的实施方案，处理液中杂环状酮化合物的含量为 0.1 ~ 50.0 重量%，并且表面活性剂的含量为 0.01 ~ 5.0 重量%。

[0126] I-7. 使用了处理液的记录方法

[0127] 本发明的第 1 方案涉及喷墨记录方法，如上所述，在被记录面为塑料膜的记录介质上涂布处理液后，使墨液组合物的液滴喷出，附着在被记录面而进行印刷。

[0128] 在涂布处理液的工序中，将本发明所涉及的处理液涂布在记录介质的被记录面。在该工序中，优选至少在进行喷墨记录的接下来的工序中，在打入水性颜料墨液的位置（印刷部分）预先涂布处理液。涂布量可以根据作为记录介质的塑料膜的状态和原材料的种类、以及墨液的打入量等适当调节。

[0129] 在本发明中，对处理液的涂布方法并无特别限制，可以使用毛刷涂布，或者使用气刀涂布器、辊式涂布器、棒涂器、刮板涂布器、滑动料斗涂布器、照相凹版涂布器、苯胺照相凹版涂布器、帘式涂布器、挤出式涂布器、浮刀刮涂器、点涂布器、模涂器、门辊式涂布器、施胶压榨装置等公知的涂布装置以接触方式进行涂布的方法，使用喷射器、喷墨头、喷射喷嘴等以非接触方式进行涂布的方法等。

[0130] 在本发明中，处理液的涂布方法优选采用使液体喷出使其附着在上述介质的被记录面上的喷墨记录方法。通过采用喷墨记录方法，能够适当地控制处理液的涂布位置、或涂布量。通过控制涂布位置，由于能够只在要印刷的部分涂布处理液，因此能够节约处理液的使用量，此外，在对塑料记录介质的边缘部分进行印刷时，能够防止处理液从塑料记录介质渗出。此外，如果将大量的溶剂涂布在塑料记录介质上，塑料整体溶解或软化，但通过控制涂布量，能够选择性地只将距离塑料记录介质表面极浅的部分溶解。

[0131] 根据本发明优选的方案，本发明的第 1 方案的喷墨记录方法，在使墨液组合物附着之前，还包含使涂布的处理液的水分蒸发，使杂环状酮化合物的一部分蒸发的干燥工序。其中所谓使处理液的杂环状酮化合物的一部分蒸发，是指在使墨液组合物附着到处理液涂布面上时，在处理液的涂布面没有成为完全的干燥状态而是成为维持塑料表面的溶解状态的状态下，使涂布面的处理液的杂环状酮化合物蒸发。为了成为这样的溶解状态所需的杂环状酮化合物的量（或使蒸发的杂环状酮化合物的量），考虑由墨液组合物形成的被膜、与塑料面的密合的程度，可以通过调节干燥条件而适当变更。

[0132] 处理液涂布后的水分的干燥可以使用惯用的加热干燥手段，例如红外线式加热装置、或热风加热装置等公知的加热装置，采用常规方法进行。在本发明中，干燥工序的干燥处理，优选采可以用加热器加热或温风干燥进行实施。在采用加热器加热或温风干燥时，干燥优选在 25 ~ 90℃（优选 40 ~ 70℃）、1 ~ 60 分钟的条件下进行。

[0133] 其次，在本发明的第 1 方案的喷墨记录方法中，将处理液涂布后，使墨液组合物附着在涂布面上。此时，使墨液附着的方法优选为喷墨记录方法。此外，其中，墨液组合物是后述的至少含有颜料、热塑性树脂和水的水性颜料墨液组合物。

[0134] 根据本发明优选的方案,本发明的第1方案的喷墨记录方法还包含将附着在被记录面的墨液组合物加热而形成树脂被膜的加热工序。其中,加热方法可以采用惯用的加热手段,例如红外线式加热装置、或热风加热装置等公知的加热装置,采用常规方法进行。在本发明中,加热工序的加热处理,优选采用加热器加热或温风干燥进行实施。此外,加热条件只要是墨液组合物中含有的树脂通过加热而固化从而能够形成树脂被膜的条件,则可以是任何一种条件,可以考虑树脂粒子的种类等适当进行设定。例如,在采用加热器加热或温风干燥时,加热优选在25~90℃(优选40~70℃)、1分钟~1天(优选2分钟~16小时)的条件下进行。

[0135] I-8. 与处理液组合使用的水性颜料墨液组合物

[0136] 本发明的第1方案中能够使用的水性颜料墨液组合物,至少含有颜料、热塑性树脂和水。

[0137] I-8-1. 颜料

[0138] 在本发明中,水性颜料墨液组合物可以含有在水系喷墨记录用墨液组合物中到目前为止使用的任意的颜料。作为颜料,可以使用例如喷墨记录用墨液组合物中到目前为止使用的有机颜料或无机颜料。颜料作为与水溶性树脂或表面活性剂等分散剂一起分散的树脂分散颜料,或在颜料表面引入亲水性基团在不使用分散剂的情况下可以分散或溶解到水系介质中的表面处理颜料,可以添加到墨液组合物中。再者,在用树脂分散剂分散颜料时,可以使用后述的热塑性树脂作为分散剂。此外,颜料可以组合2种以上使用。

[0139] 作为无机颜料,可以利用氧化钛和氧化铁,或采用接触法、炉法、或热解法等公知的方法制造的炭黑。

[0140] 作为有机颜料,可以利用偶氮颜料(例如偶氮色淀、不溶性偶氮颜料、缩合偶氮颜料或螯合物偶氮颜料)、多环式颜料(例如酞菁颜料、二萘嵌苯颜料、perinone 颜料、葱醌颜料、喹吡酮颜料、二噁嗪颜料、硫靛颜料、异吡啶啉酮颜料、或奎酞酮颜料)、染料螯合物(例如碱性染料型螯合物、或酸性染料型螯合物)、硝基颜料、亚硝基颜料、或苯胺黑等。在这些颜料中,优选使用与水的亲和性良好的颜料。

[0141] 更为具体地说,作为黑色墨液用颜料,例如可以举出炉法炭黑、灯黑、乙炔黑、或槽法炭黑等炭黑(C. I. 颜料黑7)类、或铜氧化物、铁氧化物(C. I. 颜料黑11)、或氧化钛等金属类、苯胺黑(C. I. 颜料黑1)等有机颜料。

[0142] 作为优选的炭黑的具体例,作为三菱化学株式会社制的炭黑,可以举出No. 2300、900、MCF88、No. 20B、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、No2200B等。作为Degussa公司制的炭黑,可以举出炭黑FW1、FW2、FW2V、FW18、FW200、S150、S160、S170、Pritex 35、U、V、140U、特种炭黑6、5、4A、4、250等。作为Columbian Carbon公司制的炭黑,可以举出CONDUCTEX SC、Raven 1255、5750、5250、5000、3500、1255、700等。作为Cabot公司制的炭黑,可以举出Cabot公司制的Regal 400R、330R、660R、Mogul L、Monarch 700、800、880、900、1000、1100、1300、1400、Elftex 12等。

[0143] 作为彩色墨液用颜料,可以使用C. I. 颜料黄1(坚牢黄G)、3、12(二重氮黄AAA)、13、14、17、23、24、34、35、37、42(黄色氧化铁)、53、55、74、81、83(二重氮黄HR)、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、138、153、154;C. I. 颜料红1、2、3、5、17、22(亮坚牢猩红)、23、31、38、48:2(永久红2B(Ba))、48:2(永久红2B(Ca))、48:3(永久红2B(Sr))、

48:4(永久红 2B(Mn))、49:1、52:2、53:1、57:1(亮洋红 6B)、60:1、63:1、63:2、64:1、81(若丹明 6G 色淀)、83、88、92、101(氧化铁红)、104、105、106、108(镉红)、112、114、122(喹吡啶酮品红)、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、209、219;或 C. I. 颜料蓝 1、2、15(酞菁蓝 R)、15:1、15:2、15:3(酞菁蓝 G)、15:4、15:6(酞菁蓝 E)、16、17:1、56、60、63;等。

[0144] 对颜料的粒径并无特别限定,作为平均粒径,优选为 25 μm 以下,更优选为 1 μm 以下。通过使用平均粒径为 25 μm 以下的颜料,能够抑制网眼阻塞的产生,能够进一步实现充分的喷出稳定性。

[0145] 相对于该水性颜料墨液组合物全体,颜料的含量优选 0.5 ~ 25 重量%,更优选为 2 ~ 15 重量%。

[0146] I-8-2. 热塑性树脂

[0147] 在本发明的第一方案中,水性颜料墨液组合物含有热塑性树脂。

[0148] 作为热塑性树脂,可以使用在水性墨液介质中可溶的树脂、或不溶的树脂。在水性墨液介质中可溶的树脂,优选使用在分散上述颜料中使用的树脂分散剂。此外,在水性墨液介质中不溶的树脂优选以树脂乳液的形式将树脂粒子添加到墨液组合物中。其中,树脂乳液由作为连续相的水和作为分散相的树脂成分(热塑性树脂成分)组成。

[0149] 根据本发明优选的方案,热塑性树脂优选为同时具有亲水性部分和疏水性部分的聚合物,在使用树脂乳液作为热塑性树脂时,其粒径只要形成乳液则并无特别限定,优选 150nm 左右以下,更优选为 5 ~ 100nm 左右。

[0150] 作为热塑性树脂,可以使用与喷墨记录用墨液组合物中目前为止使用的分散剂树脂或树脂乳液相同的树脂成分。作为热塑性树脂,具体地说,可以使用丙烯酸类聚合物,例如聚丙烯酸酯或其共聚物、聚甲基丙烯酸酯或其共聚物、聚丙烯腈或其共聚物、聚氰基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、或聚甲基丙烯酸;聚烯烃类聚合物,例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚异丁烯、聚苯乙烯或它们的共聚物、石油树脂、香豆酮-茛树脂、或萘烯树脂;醋酸乙烯酯-乙醇醇类聚合物,例如聚醋酸乙烯酯或其共聚物、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩甲醛、或聚乙烯基醚;含卤素类聚合物,例如聚氯乙烯或其共聚物、聚偏氯乙烯、氟树脂、或氟橡胶;含氮乙烯基类聚合物,例如聚乙烯基吡啶、聚乙烯基吡咯烷酮或其共聚物、聚乙烯基吡啶、或聚乙烯基咪唑;二烯类聚合物,例如聚丁二烯或其共聚物、聚氯丁二烯、或聚异戊二烯(丁基橡胶);或其他开环聚合型树脂、缩聚型树脂、或天然高分子树脂等。

[0151] 在以乳液的状态得到热塑性树脂时,有时可以通过将树脂粒子与表面活性剂一起混合于水而调制。例如,丙烯酸类树脂或苯乙烯-丙烯酸共聚物类树脂的乳液,可以通过将(甲基)丙烯酸酯的树脂或苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯的树脂以及有时使用的(甲基)丙烯酸树脂和表面活性剂混合于水而得到。树脂成分和表面活性剂的混合比例,通常优选 50 : 1 ~ 5 : 1 左右。在表面活性剂的使用量不满足上述范围时,难以形成乳液,此外,在超过上述范围时,墨液的耐水性降低,或者存在密合性变差的倾向,因此不优选。

[0152] 对在树脂乳液调制中使用的表面活性剂并无特别限制,作为优选的例子,可以举出阴离子系表面活性剂(例如十二烷基苯磺酸钠、月桂酸钠、聚氧乙烯烷基醚硫酸酯的铵盐等)、非离子系表面活性剂(例如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基酰胺等),它们可以混合

使用 2 种以上。

[0153] 此外,热塑性树脂的乳液也可以通过在使聚合催化剂和乳化剂存在的水中使上述的树脂成分的单体进行乳液聚合而得到。乳液聚合时使用的聚合引发剂、乳化剂、分子量调节剂可以根据常规方法使用。

[0154] 作为聚合引发剂,可以使用与通常的自由基聚合中使用的聚合引发剂相同的聚合引发剂,例如可以举出过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢、偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、过氧化二丁基、过醋酸、氢过氧化枯烯、氢过氧化叔丁基、氢过氧化萘烷等。在水中进行聚合反应时,优选水溶性的聚合引发剂。作为乳化剂,例如可以举出于十二烷基硫酸钠,还可以举出通常作为阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂或两性表面活性剂使用的乳化剂,以及它们的混合物。它们可以混合使用 2 种以上。

[0155] 作为分散相成分的树脂和水的比例,相对于树脂 100 重量份,优选使水为 60 ~ 400 重量份,更优选为 100 ~ 200 重量份的范围。

[0156] 作为热塑性树脂,在使用树脂乳液时,也可以使用公知的树脂乳液。可以直接使用例如特公昭 62-1426 号、特开平 3-56573 号、特开平 3-79678 号、特开平 3-160068 号、或者特开平 4-18462 号各公报等中记载的树脂乳液。此外,也可以利用市售的树脂乳液,例如可以举出 Microgel E-1002、E-5002(苯乙烯-丙烯酸类树脂乳液、日本油漆株式会社制)、Voncoat 4001(丙烯酸类树脂乳液、大日本墨液化学工业株式会社制)、Voncoat 5454(苯乙烯-丙烯酸类树脂乳液、大日本墨液化学工业株式会社制)、SAE 1014(苯乙烯-丙烯酸类树脂乳液、日本 Zeon 株式会社制)、或者 Saivinol SK-200(丙烯酸类树脂乳液、Saiden 化学株式会社制)等。

[0157] 在本发明中,热塑性树脂可以作为微粒粉末与水性颜料墨液组合物中的其他成分混合,更优选使树脂微粒分散于水介质中,形成树脂乳液形态后,与墨液组合物的其他成分混合。此外,使用热塑性树脂作为颜料的分散剂时,优选以颜料分散液的形态与墨液组合物中的其他成分混合。

[0158] 热塑性树脂,相对于水性颜料墨液组合物总量,以固体成分换算,优选以 0.1 ~ 30 重量%的范围含有,更优选以 0.3 ~ 15 重量%的范围含有。

[0159] I-8-3. 水和其他成分

[0160] 水性颜料墨液组合物含有水。其中,水可以根据上述的处理液的“I-4. 主溶剂”栏的记载进行选择。此外,水性颜料墨液组合物可以使用浸透剂、保湿剂等公知的其他成分,按照上述处理液的“I-2. 表面活性剂”、“I-3. 低表面张力有机溶剂”、“I-5. 其他成分”、后述的“湿润剂”等栏的记载适当选择使用。

[0161] 本发明的水性颜料墨液组合物,可以分别地或者经颜料分散液、或树脂乳液的形态,以任意的顺序将上述各配合成分适当混合,使其溶解(或分散)后,根据需要将杂质等过滤除去,从而制备。

[0162] II. 印刷底层液

[0163] 根据本发明的第 2 方案,提供上述被记录面为塑料膜的喷墨记录介质用印刷底层液。

[0164] 本发明的印刷底层液,如上所述,用于被记录面为塑料膜的喷墨记录介质上的印刷,至少含有选自式(1)的环状酯化合物、式(2)的环状酰胺化合物和它们的组合的杂环状

酮化合物,热塑性树脂,和主溶剂,并且热塑性树脂在底层液中分散。换言之,本发明的底层液包含至少含有上述杂环状酮化合物、主溶剂的分散介质,和分散于该分散介质的热塑性树脂。其中,主溶剂如后所述优选为水。此外,本发明的底层液优选还含有表面活性剂和/或低表面张力有机溶剂,更优选还含有表面活性剂,或者还含有表面活性剂和低表面张力有机溶剂。此外,本发明的底层液可以还含有后述的湿润剂。此外,本发明的底层液优选采用喷墨记录方法涂布到记录介质上。

[0165] 本发明的底层液用于在被记录面为塑料膜的记录介质上的印刷。此外,本发明的底层液也可以用于在没有实施喷墨印刷专用的表面处理的塑料膜、和实施了喷墨印刷专用的表面处理的塑料膜的任何一种上的印刷。

[0166] 本发明的底层液,优选通过与含有热塑性树脂的墨液组合物一起使用,能够使塑料膜的表面与墨液干燥而形成的树脂被膜通过由底层液形成的底层膜而牢固地密合。其结果,能够形成耐擦性、耐伤性和耐水性优异的塑料记录物。此时,墨液组合物优选至少含有颜料、热塑性树脂和水。这样,根据本发明,能够使用颜料系的水性墨液组合物,因此能够在塑料膜上形成耐光性优异的记录物。

[0167] 其中,所谓底层膜,是指由于底层液中的水分全部或部分蒸发,底层液中含有的热塑性树脂硬化,底层液整体成为一体的膜状的状态。

[0168] 采用本发明产生所希望效果的理由认为如下所述。不过,以下只是假设,并不对本发明作限定性的解释。

[0169] 本发明的底层液如果涂布到塑料膜上,在其表面均匀扩展,在该状态下水分蒸发时,杂环状酮化合物能够均匀且高浓度地残留在塑料膜表面。其结果,杂环状酮化合物能够使距离塑料膜表面极浅的部分溶解或成为湿润状态。同时,底层液中含有的树脂成分硬化而进行被膜化,形成底层膜。此时,认为底层膜与溶解的塑料形成混合层。因此,塑料膜表面与树脂被膜成为一体,得到与塑料膜面牢固密合的底层膜。进而使其上附着含有通过加热能形成被膜的树脂的墨液组合物后,使其含有的树脂固化而形成被膜,该墨液的固化被膜与底层膜牢固地结合。此时,如果底层液与墨液组合物中所含的树脂是相同成分,则其结合变得更为牢固。通过使用底层液,认为介由底层膜使墨液层和塑料膜的密合性飞跃般地提高。通过如上所述提高密合性,几乎不会产生擦拭等外力、水侵入界面产生的印刷的剥离,能够形成耐擦性、耐伤性和耐水性优异的塑料记录物。因此,可以作成利用了塑料膜自身的耐久性的强韧的印刷物。

[0170] 本发明的底层液,由于作为能溶解塑料的成分的杂环状酮化合物优选用水进行稀释,因此几乎不会使构成打印机的接液构件破坏或损伤。此外,本发明优选的底层液是水溶液,因此对于底层液自身和产生的蒸气,安全性也优异。

[0171] II-1. 杂环状酮化合物

[0172] 本发明的印刷底层液含有杂环状酮化合物作为必需成分。其中,杂环状酮化合物是指如上所述选自式(1)的环状酯化合物、式(2)的环状酰胺化合物、和它们的组合的物质,优选是式(1)的环状酯化合物、或式(2)的环状酰胺化合物的任一种。

[0173] 具体地说,杂环状酮化合物可以按照上述的处理液的“I-1. 杂环状酮化合物”栏中的记载进行选择。

[0174] 此外,本发明的底层液中的环状酯化合物的含量相对于底层液组成全体如果过

少,塑料表面的溶解变得不充分,底层膜和塑料有时不密合。此外,环状酯化合物的含量如果过多,树脂成分的分散稳定性有时会恶化。因此,本发明的底层液中的环状酯化合物的含量,除了考虑上述方面以外,优选在能够均匀涂布到记录介质上,形成规定的表面张力,并且几乎不使构成打印机的接液构件破坏或损伤的情况下进行选择。环状酯化合物的含量,例如,相对于底层液总量为 0.1 ~ 40.0 重量%,优选为 2.0 ~ 25.0 重量%。

[0175] 根据本发明优选的方案,在印刷底层液中,使用至少 2 种式 (2) 的环状酰胺化合物。通过使用 2 种以上环状酰胺化合物,在底层液的溶剂蒸发的过程中能够防止环状酰胺化合物分离或结晶化。此外,通过使用 2 种以上,能够提高环状酰胺化合物在底层液溶剂中的溶解度,能够防止环状酰胺化合物在塑料表面变得不均匀,防止塑料溶解能力局部发生变化。

[0176] 本发明的底层液中环状酰胺化合物的含量,只要能够为通过喷墨记录形成能够均匀涂布到记录介质上的浓度和表面张力、并且几乎不使构成打印机的接液构件破坏或损伤的程度的含量,则并无特别限制。环状酰胺化合物的含量,例如,相对于底层液总量为 0.1 ~ 40.0 重量%,优选为 2.0 ~ 25.0 重量%。当使用 2 种以上环状酰胺化合物时,此时的含量意味着其总计量。

[0177] 因此,在印刷底层液中,杂环状酮化合物的含量,例如,相对于底层液总量为 0.1 ~ 40.0 重量%,优选为 2.0 ~ 25.0 重量%。

[0178] II-2. 热塑性树脂

[0179] 本发明的底层液含有热塑性树脂。作为热塑性树脂,可以使用在底层液的主溶剂中可溶的树脂、或不溶的树脂。在底层液的主溶剂中可溶的树脂能够优选使用用于分散上述颜料的树脂分散剂。此外,在底层液的主溶剂中不溶的树脂,优选以树脂乳液的形态将树脂粒子添加到底层液中。其中,树脂乳液由作为连续相的主溶剂和作为分散相的树脂成分(热塑性树脂成分)组成。

[0180] 本发明的底层液中使用的热塑性树脂,具体可以按照上述的处理液的“I-8-2. 热塑性树脂”栏中的记载进行选择。

[0181] 在本发明中,热塑性树脂可以作为微粒粉末与底层液中的其他成分混合,但优选使树脂微粒分散于水介质中,形成树脂乳液的形态后,与底层液的其他成分混合。

[0182] 从底层液的长期保存稳定性、喷出稳定性的观点出发,本发明中优选的树脂微粒的粒径为 5 ~ 400nm 的范围,更优选为 50 ~ 200nm 的范围。

[0183] 热塑性树脂,相对于底层液总量,以固体成分换算优选以 0.1 ~ 15.0 重量%的范围被含有,更优选以 1.0 ~ 10.0 重量%的范围被含有。在底层液中,如果树脂成分过少,塑料表面形成的底层膜变薄,与墨液层的密合性有时变得不充分。如果树脂成分过多,在底层液的保存中树脂的分散变得不稳定,有时因少量水分的蒸发树脂成分就会凝聚固化,不能形成均匀的底层膜。

[0184] 根据本发明优选的方案,底层液成分的热塑性树脂是与在和底层液组合使用的水性颜料墨液组合物(后述的“II-10. 与底层液组合使用的水性颜料墨液组合物”)中使用的热塑性树脂相同的成分。通过使用相同的成分,底层膜和由该墨液组合物形成的树脂被膜的亲和性提高,能够使彼此的密合性更为牢固。

[0185] II-3. 表面活性剂

[0186] 水溶液通常排斥塑料,而在本发明的底层液中能够添加表面活性剂和 / 或低表面张力有机溶剂,因此能够均匀地将杂环状酮化合物涂布到塑料面上。通过使水分从均匀涂布的底层液中蒸发,能够使杂环状酮化合物不多不少地固定到塑料表面上,只将所希望区域的塑料表面溶解。此外,通过均匀地涂布底层液,底层液中含有的树脂也在塑料膜表面均匀地膜化。

[0187] 本发明的底层液中使用的表面活性剂具体地可以根据上述的处理液的“1-2. 表面活性剂”栏中的记载进行选择。

[0188] 本发明的底层液中的表面活性剂的含量,只要能够均匀地将杂环状酮化合物涂布到塑料面上,则并无特别限制,可以根据使用的表面活性剂的种类、杂环状酮化合物的种类和其量适当选择。表面活性剂的含量,例如,相对于底层液总量为 0.01 ~ 5.0 重量%,优选为 0.1 ~ 2.0 重量%。

[0189] II-4. 低表面张力有机溶剂

[0190] 为了将杂环状酮化合物均匀涂布到塑料面上,本发明的底层液可以用低表面张力有机溶剂代替表面活性剂或者除了表面活性剂外还含有低表面张力有机溶剂。

[0191] 本发明的底层液中使用的低表面张力有机溶剂,具体地可以根据上述的处理液的“1-3. 低表面张力有机溶剂”栏中的记载进行选择。

[0192] 本发明的底层液中的低表面张力有机溶剂的含量,只要能够均匀地将杂环状酮化合物涂布到塑料面上,则并无特别限制,可以根据使用的杂环状酮化合物和表面活性剂的种类和量进行适当选择。低表面张力有机溶剂的含量,例如,相对于底层液总量为 0 ~ 25.0 重量%,优选为 2.0 ~ 15.0 重量%。

[0193] 本发明的底层液的各物性可以适当控制,但根据本发明的优选的方案,底层液的粘度优选为 25mPa·秒以下,更优选为 10mPa·秒以下(25℃)。如果粘度在该范围内,能够从墨液喷出头稳定地喷出底层液。此外,本发明的底层液可以适当控制,优选表面张力为 20.0 ~ 40.0mN/m(25℃) 范围左右,更优选为 25.0 ~ 35.0mN/m 范围左右。

[0194] II-5. 湿润剂

[0195] 考虑到底层液的保管和涂布时的利用容易性,在本发明的底层液中还可以加入公知的湿润剂(水溶性有机溶剂)。通过含有湿润剂,能够防止水分蒸发产生的树脂成分的凝聚固化,在喷墨涂布时能够防止喷墨头的喷嘴阻塞,能够确保喷出稳定性。

[0196] 作为湿润剂,例如可以举出水溶性多元醇类,特别是碳数 2 ~ 10 的 2 元 ~ 5 元醇类;含氮烃溶剂,例如甲酰胺类、咪唑啉酮类、吡咯烷酮类、或胺类;含硫烃溶剂。它们可以组合使用 2 种以上。

[0197] 作为水溶性多元醇,可以将例如碳数 3 ~ 10 的 2 元 ~ 3 元醇,例如甘油、乙二醇、二甘醇、三甘醇、二丙二醇、己二醇、1,2,6-己三醇的 1 种或 1 种以上组合使用。

[0198] 湿润剂的含量,例如,相对于底层液总量为 0 ~ 5.0 重量%,优选为 1.0 ~ 5.0 重量%。通过达到该范围,能够确保防阻塞性或喷出稳定性。如果含量过多,有时产生干燥不良。

[0199] II-6. 主溶剂

[0200] 本发明的底层液含有主溶剂。为了将含有杂环状酮化合物的水溶性成分薄且均匀地涂布到塑料表面上,在本发明中,用主溶剂将杂环状酮化合物稀释而涂布。作为该主溶

剂,可以使用水或水溶性有机溶剂等,但在本发明中,从安全性等观点出发,优选水。

[0201] 因此,在本发明的底层液中,优选主溶剂为水。作为其中使用的水,为了极力降低离子性杂质,可以使用离子交换水、超过滤水、反渗透水、蒸馏水等纯水,或者超纯水。此外,如果使用采用紫外线照射或添加过氧化氢等进行了灭菌的水,在长期保存底层液时能够防止霉、或细菌的产生,因此优选。

[0202] II-7. 其他成分

[0203] 本发明的底层液,通过含有上述各成分,能够实现所希望的效果,根据需要还可以含有防腐剂-防霉剂、pH调节剂、溶解助剂、抗氧化剂、防喷嘴阻塞剂等。

[0204] 本发明的底层液中使用的其他成分,具体地可以根据上述的处理液的“I-5. 其他成分”栏中的记载进行选择。

[0205] II-8. 底层液的制造

[0206] 本发明的底层液可以通过以任意的顺序将上述各配合成分适当混合,溶解(或分散)后,根据需要将杂质等过滤除去,从而调制。

[0207] 对于本发明的底层液,考虑能够均匀地将杂环状酮化合物涂布到塑料表面,为可以用喷墨记录头喷出的粘度和表面张力,在保存容器中或喷墨头的喷嘴中底层液不凝聚或不固化,而且喷墨打印机的接液构件不被溶解或破坏等方面,可以适当设定上述各成分的配合量。作为这样的底层液的典型的组成,例如可以举出下述的组成:

[0208]	杂环状酮化合物	0.1 ~ 40.0 重量% ;
[0209]	热塑性树脂	0.1 ~ 15.0 重量% (固体成分) ;
[0210]	表面活性剂	0.01 ~ 5.0 重量% ;
[0211]	低表面张力有机溶剂	0 ~ 25.0 重量% ;
[0212]	湿润剂	0 ~ 5.0 重量% ;和
[0213]	水	剩余量。

[0214] 因此,根据本发明一优选的方案,底层液中杂环状酮化合物的含量为 0.1 ~ 40.0 重量%,热塑性树脂的含量以固体成分换算为 0.1 ~ 15.0 重量%,并且表面活性剂的含量为 0.01 ~ 5.0 重量%。

[0215] II-9. 使用了印刷底层液的记录方法

[0216] 本发明的第 2 方案涉及的喷墨记录方法,如上所述,在被记录面为塑料膜的记录介质上涂布印刷底层液而形成底层膜后,使墨液组合物的液滴喷出,附着在被记录面进行印刷。

[0217] 在涂布底层液的工序中,将本发明所涉及的底层液涂布在记录介质的被记录面。在该工序中,优选至少在进行喷墨记录的接下来的工序中,在打入墨液的位置(印刷部分)预先涂布底层液。涂布量可以根据作为记录介质的塑料膜的状态和原材料的种类、和墨液的打入量等进行适当调节。

[0218] 在本发明中,对底层液的涂布方法并无特别限制,例如可以使用毛刷涂布,或者使用气刀涂布器、辊式涂布器、棒涂器、刮板涂布器、滑动料斗涂布器、照相凹版涂布器、苯胺照相凹版涂布器、帘式涂布器、挤出式涂布器、浮刀刮涂器、点涂布器、模涂器、门辊式涂布器、施胶压榨装置等公知的涂布装置以接触方式进行涂布的方法,使用喷射器、喷墨头、喷射喷嘴等以非接触方式进行涂布的方法等。

[0219] 在本发明中,底层液的涂布方法优选采用使液体喷出使其附着在记录介质的被记录面上的喷墨记录方法。通过采用喷墨记录方法,能够适当地控制底层液的涂布位置、或涂布量。通过控制涂布位置,由于能够只在要印刷的部分涂布底层液,因此能够节约底层液的使用量,此外,在对塑料记录介质的边缘部分进行印刷时,能够防止底层液从塑料记录介质渗出。此外,如果将大量的溶剂涂布在塑料记录介质上,塑料整体溶解或软化,但通过控制涂布量,能够选择性地只将距离塑料记录介质表面极浅的部分溶解。

[0220] 根据本发明优选的方案,本发明的第2方案的喷墨记录方法,在使墨液组合物附着之前,还包含使涂布的底层液的水分蒸发而形成底层膜的干燥工序。在记录介质上涂布后,优选使底层液的水分几乎或者完全蒸发。采用该干燥操作,能够使底层液中含有的杂环状酮化合物也蒸发,因此认为能够使塑料记录介质和所形成的底层膜的密合性更为牢固。

[0221] 底层液涂布后的水分的干燥可以使用惯用的加热干燥手段,例如红外线式加热装置、或热风加热装置等公知的加热装置,采用常规方法进行。在本发明中,干燥工序的干燥处理,优选采用加热器加热或温风干燥进行实施。干燥条件可以根据使用的底层液的组成、涂布量等适当改变。例如,在采用加热器加热或温风干燥时,干燥优选在25~90℃(优选40~70℃)、1分钟~1天的条件下进行。

[0222] 其次,在本发明的第2方案的喷墨记录方法中,将底层液涂布后,使墨液组合物附着在涂布面上。此时,使墨液附着的方法优选为喷墨记录方法。此外,其中,墨液组合物是后述的至少含有颜料、热塑性树脂和水的水性颜料墨液组合物(后述的“II-10. 与底层液组合使用的水性颜料墨液组合物”)。

[0223] 根据本发明优选的方案,本发明的第2方案的喷墨记录方法还包含将附着在被记录面的墨液组合物加热而形成树脂被膜的加热工序。其中,加热方法可以采用惯用的加热手段,例如红外线式加热装置、或热风加热装置等公知的加热装置,采用常规方法进行。在本发明中,加热工序的加热处理,优选采用加热器加热或温风干燥进行实施。此外,加热条件只要是墨液组合物中含有的树脂通过加热而固化从而能够形成树脂被膜的条件,则可以是任何一种条件,可以考虑树脂粒子的种类等而适当设定。例如,采用加热器加热或温风干燥时,加热优选在25~90℃(优选40~70℃)、1分钟~1天(优选2分钟~16小时)的条件下进行。

[0224] II-10. 与底层液组合使用的水性颜料墨液组合物

[0225] 本发明的第2方案中能够使用的墨液组合物,优选为至少含有颜料、热塑性树脂和水的水性颜料墨液组合物。

[0226] 其中,该水性颜料墨液组合物可以是与上述第1方案中的水性颜料墨液组合物同样的物质,可以按照上述“I-8. 与处理液组合使用的水性颜料墨液组合物”栏的记载适当选择而得到。

[0227] III. 墨液组合物

[0228] 根据本发明的第3方案,提供上述的被记录面是塑料膜的喷墨记录介质用墨液组合物。

[0229] 本发明所涉及的墨液组合物,如上所述,含有:选自式(1)的环状酯化合物、式(2)的环状酰胺化合物和它们的组合中的杂环状酮化合物,热塑性树脂,着色剂和主溶剂;热塑性树脂分散在墨液组合物中。换言之,本发明所涉及的墨液组合物优选包含至少含有杂环

状酮化合物和主溶剂的分散介质、分散于该分散介质中的热塑性树脂（在热塑性树脂还作为颜料的分散剂发挥作用时，为与颜料一起分散的热塑性树脂）。优选地，本发明所涉及的墨液组合物还含有式(3)的环状醚化合物。其中，墨液组合物中的着色剂优选为颜料，此时将颜料分散于墨液组合物中。此外，主溶剂如后所述优选为水。此外，本发明所涉及的墨液组合物优选还含有表面活性剂和/或低表面张力有机溶剂，更优选还含有表面活性剂，或者还含有表面活性剂和低表面张力有机溶剂。此外，本发明所涉及的墨液组合物可以进一步含有湿润剂。

[0230] 本发明所涉及的墨液组合物用于被记录面为塑料膜的喷墨记录介质。即，本发明所涉及的墨液组合物适合在被记录面为塑料膜的喷墨记录介质的印刷中使用。本发明所涉及的墨液组合物更优选采用喷墨记录方法涂布于记录介质上。

[0231] 本发明所涉及的墨液组合物可以用于没有实施喷墨印刷用的表面处理的塑料膜、和实施了喷墨印刷用表面处理的塑料膜的任一种的印刷。

[0232] 如果将本发明所涉及的墨液组合物涂布到被记录面为塑料膜的记录介质上，能够形成与塑料膜的密合性优异且耐水性优异的塑料记录物，能够形成这样的记录物的理由如下所述。再者，这些说明是假定，不应用其对本发明进行限定性解释。

[0233] 本发明所涉及的墨液组合物含有能够溶解记录介质的被记录面的塑料的溶剂和能够固化形成被膜的树脂，因此如果附着到塑料膜上，在溶解塑料膜表面的同时，由于水分蒸发而使墨液组合物中的树脂成分固化形成被膜，能够形成墨液树脂层。此外，塑料膜表面和墨液干燥形成的树脂被膜能够牢固地结合，因此认为能够形成与塑料膜的密合性优异、并且耐水性优异的塑料记录物。

[0234] 更具体的说明如下所述。如果将本发明所涉及的墨液组合物涂布到作为记录介质的塑料膜表面，由于墨液组合物所含的溶解塑料的溶剂的作用，塑料膜表面成为溶解状态。此时，如果溶解塑料的溶剂的含量相对于全部墨液少，则塑料表面的溶解变得不足，有时墨液因干燥而形成的树脂膜和塑料表面会不密合。此外，如果溶解塑料的溶剂的含量多，有时将全部塑料溶解或软化。因此，在本发明中，作为溶解塑料的溶剂，优选使用挥发性低的杂环状酮化合物和挥发性高的环状醚化合物。通过将这两类化合物并用，在刚印刷了墨液后，利用墨液中的两化合物，溶解塑料的溶剂整体的浓度成为充分溶解塑料表面的表层部的浓度，与塑料内部相比难以使其溶解，能够将塑料的表层部溶解。然后，如果墨液中的水分蒸发，与此同时挥发性高的环状醚化合物也蒸发。另一方面，在半干燥状态的墨液中挥发性低的杂环状酮化合物会残留，接着将塑料的表面溶解。这样，在使塑料膜溶解时，在最初使表层部溶解的时刻，可以将溶剂的浓度增浓到对其充分的程度，使表层部溶解后，由于挥发性高的环状醚化合物蒸发，因此可以使其降低到对于溶解塑料表层内的塑料适当的溶剂的浓度。这样，能够防止塑料表面上的溶解塑料的溶剂的浓度升高到不必要的程度，因此能够防止塑料的过剩溶解，维持在只对塑料表面的极浅的部分溶解的状态。

[0235] 将塑料表面的极浅的部分溶解，另一方面，塑料上的墨液组合物伴随着其水分的蒸发，由所含的热塑性树脂形成树脂被膜。此时，如果将塑料表面恰如其分地溶解，形成被膜的树脂可以与塑料表面形成混合层。此外，进而墨液组合物的干燥不断进行，全部的使塑料溶解的溶剂挥发，同时墨液组合物完全形成被膜。这样形成的记录物认为形成了“(塑料膜表面)～(塑料与墨液树脂的混合层)～(墨液组合物形成的树脂层)”这样的结构。其

中,在混合层中,成为塑料与墨液中含有的树脂固化而成的被膜一体化的状态,因此与墨液树脂层和塑料层直接相接时相比,认为塑料膜与墨液组合物被膜的密合性大幅度提高。这样通过使密合性提高,几乎不会产生擦拭等的外力、水侵入界面产生的印刷的剥离,能够形成耐擦性和耐水性优异的塑料记录物。因此,可以作成发挥了塑料膜自身的耐久性的强韧的印刷物。

[0236] 在本发明所涉及的墨液组合物中,由于作为能够溶解塑料的成分的杂环状酮化合物和优选还有的环状醚化合物被水稀释,因此几乎不会产生将构成打印机的接液构件破坏或损伤。此外,本发明所涉及的墨液组合物典型地为水溶液,因此对于墨液组合物自身和产生的蒸气,安全性也优异。此外,本发明的墨液组合物能够是使用了颜料作为着色剂的颜料系的水性墨液组合物,因此能够在塑料膜上形成耐光性优异的记录物。

[0237] III-1. 杂环状酮化合物

[0238] 本发明所涉及的墨液组合物含有杂环状酮化合物作为必须成分。其中,杂环状酮化合物如上所述是指选自式(1)的环状酯化合物、式(2)的环状酰胺化合物、和它们的组合的物质,优选是式(1)的环状酯化合物、或式(2)的环状酰胺化合物的任何一种。

[0239] 具体地说,杂环状酮化合物可以按照上述的处理液的“1-1. 杂环状酮化合物”栏的记载进行选择。

[0240] 本发明的墨液组合物中的环状酯化合物的含量,如果相对于墨液组合物整体过少,塑料表面的溶解变得不充分,墨液组合物形成的被膜和塑料有时不密合。此外,环状酯化合物的含量如果过多,墨液中的树脂成分的分散稳定性有时变差。因此,考虑上述方面,环状酯化合物的含量,优选在能够均匀涂布到记录介质上,能够形成规定的表面张力,并且几乎不会使构成打印机的接液构件破坏或损伤的情况下进行选择。此外,还需要考虑并用的环状醚化合物的量。环状酯化合物的含量,例如,相对于墨液组合物总量为0.1~10.0重量%,优选为1.0~8.0重量%。

[0241] 根据本发明优选的方案,在墨液组合物中使用至少2种式(2)的环状酰胺化合物。通过使用2种以上的环状酰胺化合物,能够防止在墨液组合物的溶剂蒸发的过程中环状酰胺化合物分离或结晶化。此外,通过使用2种以上,能够提高环状酰胺化合物在墨液组合物溶剂中的溶解度,能够防止环状酰胺化合物在塑料表面形成不均匀而使塑料溶解能力局部发生变化。

[0242] 本发明的墨液组合物中的环状酰胺化合物的含量,如果相对于墨液组合物整体过少,塑料表面的溶解变得不充分,墨液组合物形成的被膜和塑料有时不密合。此外,环状酰胺化合物的含量如果过多,墨液中的树脂成分的分散稳定性有时变差。因此,考虑上述方面,环状酰胺化合物的含量,优选在能够均匀涂布到记录介质上,能够形成规定的表面张力,并且几乎不会使构成打印机的接液构件破坏或损伤的情况下进行选择。此外,还需要考虑并用的环状醚化合物的量。环状酰胺化合物的含量,例如,相对于墨液组合物总量为0.1~20.0重量%,优选为1.0~10.0重量%。当使用2种以上的环状酰胺化合物时,此时的含量是指其总计量。

[0243] 因此,在墨液组合物中,杂环状酮化合物的含量,例如,相对于墨液组合物总量为0.1~10.0重量%,优选为0.1~20.0重量%,更优选为1.0~10.0重量%,进一步优选为1.0~8.0重量%。

[0244] III-2. 环状醚化合物

[0245] 本发明所涉及的墨液组合物优选还含有式 (3) 的环状醚化合物。

[0246] 式 (3) 中,如上所述,R' 表示直链状或支链状的 C2 ~ 12 的饱和烃链、或者直链状或支链状的 C2 ~ 12 的饱和醚链。再者,其中,例如所谓“C2 ~ 12 的饱和烃链”时的“C2 ~ 12”,是指该饱和烃链的碳数为 2 ~ 12 个。这对于饱和醚链也是相同的。

[0247] 在 R' 为饱和烃链时,碳数优选为 C2 ~ 8,更优选为 C2 ~ 6,进一步优选为 C2 ~ 5,进一步更优选为 C3 ~ 5。对于直链状或支链状的饱和烃链的定义,与上述杂环状酮化合物中的定义相同。作为 R' 中的饱和烃链的具体例,可以举出直链状的 C4 饱和烃链等。

[0248] 其中,所谓直链状或支链状的 C2 ~ 12 的饱和醚链,是指在上述的直链状或支链状的 C2 ~ 12 的饱和烃链中的任意碳-碳键间插入 1 个以上醚键。优选饱和醚链中所含的醚键的数为 1 个,例如,直链状的饱和醚链优选可以表示为 $-(CH_2)_q-O-(CH_2)_r-$ (其中, $q+r$ 表示 2 ~ 12 的整数)。此外,直链状或支链状的饱和醚链,根据需要可以进一步被羟基、羟基亚甲基等取代。

[0249] 作为环状醚化合物的具体例,可以举出环氧乙烷、氧杂环丁烷 (oxetane)、四氢呋喃 (oxolane)、3- 甲基四氢呋喃、噁烷、1,3- 二氧杂戊环、1,3- 二噁烷、1,4- 二噁烷、2- 甲基四氢呋喃、1,3,5- 三噁烷等, 优选举出选自四氢呋喃、1,4- 二噁烷、和 2- 甲基四氢呋喃的物质。更优选为四氢呋喃、1,4- 二噁烷。

[0250] 这些环状醚化合物可以将 2 种以上混合使用。

[0251] 本发明中使用的环状醚化合物,可以根据需要进行合成,也可以使用市售品。

[0252] 环状醚化合物的含量,如果相对于墨液组合物整体过少,塑料表面的溶解变得不充分,墨液组合物形成的被膜和塑料有时不密合。此外,环状醚化合物的含量如果过多,墨液中的树脂成分的分散稳定性有时变差。因此,考虑上述方面,环状醚化合物的含量,优选在几乎不会使构成打印机的接液构件破坏或损伤的情况下进行选择。此外,当确定环状醚化合物的含量时,优选还要考虑并用的杂环状酮化合物的量。环状醚化合物的含量,例如,相对于墨液组合物总量为 0.1 ~ 10.0 重量%,优选为 0.5 ~ 5.0 重量%。

[0253] 根据本发明优选的方案,环状酯化合物和环状醚化合物的优选组合可以举出以下所示的组合:

[0254] γ -丁内酯和四氢呋喃的组合;

[0255] γ -丁内酯和 1,4- 二噁烷的组合;

[0256] γ -丁内酯和 2- 甲基四氢呋喃的组合;

[0257] 碳酸亚丙酯和四氢呋喃的组合;

[0258] 碳酸亚丙酯和 1,4- 二噁烷的组合;以及

[0259] 碳酸亚丙酯和 2- 甲基四氢呋喃的组合。

[0260] 根据本发明优选的方案,环状酰胺化合物和环状醚化合物的优选组合可以举出以下所示的组合。

[0261] 2- 吡咯烷酮和 ϵ - 己内酰胺和四氢呋喃的组合;

[0262] 2- 吡咯烷酮和 ϵ - 己内酰胺和 1,4- 二噁烷的组合;

[0263] 2- 吡咯烷酮和 ϵ - 己内酰胺和 2- 甲基四氢呋喃的组合;

[0264] N- 甲基-2- 吡咯烷酮和 ϵ - 己内酰胺和四氢呋喃的组合;

[0265] N-甲基-2-吡咯烷酮和 ϵ -己内酰胺和 1,4-二噁烷的组合;以及

[0266] N-甲基-2-吡咯烷酮和 ϵ -己内酰胺和 2-甲基四氢呋喃的组合。

[0267] III-3. 热塑性树脂

[0268] 本发明所涉及的墨液组合物含有热塑性树脂。该热塑性树脂分散于墨液组合物中。作为热塑性树脂,可以使用在水性墨液介质中可溶的树脂、或不溶的树脂。在水性墨液介质中可溶的树脂,优选使用在分散上述颜料中使用的树脂分散剂。此外,在水性墨液介质中不溶的树脂优选以树脂乳液的形式将树脂粒子添加到墨液组合物中。其中,树脂乳液由作为连续相的水和作为分散相的树脂成分(热塑性树脂成分)组成。

[0269] 本发明的墨液组合物中使用的热塑性树脂,具体地说,可以按照上述的处理液“I-8-2. 热塑性树脂”栏中的记载进行选择。

[0270] 在本发明中,热塑性树脂可以作为微粒粉末与墨液组合物中的其他成分混合,但优选使树脂微粒分散于水介质中,形成树脂乳液形态后,与墨液组合物中的其他成分混合。

[0271] 从墨液组合物的长期保存稳定性、喷出稳定性的观点出发,本发明中优选的树脂微粒的粒径为 5 ~ 400nm 的范围,更优选为 50 ~ 200nm 的范围。

[0272] 热塑性树脂,相对于墨液组合物总量,以固体成分换算,优选以 0.1 ~ 15.0 重量%的范围被含有,更优选以 0.5 ~ 10.0 重量%的范围被含有。墨液组合物中,树脂成分如果过少,在塑料表面形成的墨液被膜变薄,与塑料表面的密合性有时变得不充分。树脂成分如果过多,有时在墨液组合物的保存中树脂的分散变得不稳定,或者由于少量的水分的蒸发树脂成分凝聚固化,不能形成均匀的被膜。

[0273] III-4. 着色剂

[0274] 本发明所涉及的墨液组合物含有着色剂。其中,作为着色剂,可以举出染料或颜料。在本发明中,着色剂优选颜料。

[0275] 作为染料,并不特别限定其种类,可以使用酸性染料、直接染料、反应性染料、碱性染料。

[0276] 在使用颜料作为着色剂时,本发明中的墨液组合物可以含有在水系喷墨记录用墨液组合物中到目前为止使用的任意的颜料。作为颜料,可以使用例如在喷墨记录用墨液组合物中到目前为止使用的有机颜料或无机颜料。颜料可以作为与水溶性树脂或表面活性剂等分散剂一起分散的树脂分散颜料,或者在颜料表面引入了亲水性基团而不使用分散剂从而可以分散或溶解于水系介质中的表面处理颜料,添加到墨液组合物中。再者,在用树脂分散剂分散颜料时,可以将上述热塑性树脂用作分散剂。此外,颜料可以将 2 种以上组合使用。

[0277] 本发明的墨液组合物中使用的颜料,具体地说,可以按照上述的处理液“I-8-1. 颜料”栏中的记载进行选择。

[0278] 颜料的含量,相对于墨液组合物总体,优选为 0.5 ~ 15 重量%,更优选为 1.0 ~ 10.0 重量%。

[0279] III-5. 表面活性剂

[0280] 本发明所涉及的墨液组合物优选含有表面活性剂和/或低表面张力有机溶剂。水溶液通常排斥塑料,但如果添加表面活性剂和/或低表面张力有机溶剂,能够均匀地将水溶液,即墨液组合物涂布到塑料面上。通过使水分从均匀涂布的墨液组合物中蒸发,使杂环

状酮化合物等不多不少地固定到塑料表面上,能够只将所希望的区域塑料表面溶解。此外,通过均匀地涂布墨液组合物,含有的树脂也在塑料膜表面均匀地膜化。

[0281] 本发明的墨液组合物中使用的表面活性剂具体地可以根据上述的处理液的“I-2. 表面活性剂”栏中的记载进行选择。

[0282] 墨液组合物中的表面活性剂的含量,只要能够均匀地将墨液组合物涂布到塑料面上,则并无特别限制,可以根据使用的表面活性剂的种类、或构成墨液组合物的其他成分的种类和其量进行适当选择。表面活性剂的含量,例如,相对于墨液组合物总量为0.01~5.0重量%,优选为0.1~2.0重量%。

[0283] III-6. 低表面张力有机溶剂

[0284] 为了将杂环状酮化合物和环状醚化合物均匀涂布到塑料面上,本发明的墨液组合物可以用低表面张力有机溶剂代替表面活性剂或者除了表面活性剂外还含有低表面张力有机溶剂。

[0285] 本发明的墨液组合物中使用的低表面张力有机溶剂,具体地可以根据上述的处理液的“I-3. 低表面张力有机溶剂”栏中的记载进行选择。

[0286] 本发明的墨液组合物中的低表面张力有机溶剂的含量,只要能够均匀地将环状酮化合物等涂布到塑料面上,则并无特别限制,可以根据使用的杂环状酮化合物、环状醚化合物和表面活性剂的种类和量进行适当选择。低表面张力有机溶剂的含量,例如,相对于墨液组合物总量为0~10.0重量%,优选为2.0~8.0重量%。

[0287] 本发明的墨液组合物的各物性可以适当控制,但根据本发明的优选的方案,墨液组合物的粘度优选为25mPa·秒以下,更优选为10mPa·秒以下(25℃)。如果粘度在该范围内,能够从墨液喷出稳定地喷出墨液组合物。此外,本发明的墨液组合物可以适当控制,优选表面张力为20.0~40.0mN/m(25℃)范围左右,更优选为25.0~35.0mN/m范围左右。

[0288] III-7. 湿润剂

[0289] 考虑到墨液组合物的保管和涂布时的利用容易性,在本发明的墨液组合物中还可以加入公知的湿润剂(水溶性有机溶剂)。通过含有湿润剂,能够防止水分蒸发产生的树脂成分的凝聚固化,在喷墨涂布时能够防止喷墨头的喷嘴阻塞,能够确保喷出稳定性。

[0290] 本发明的墨液组合物中使用的湿润剂,具体地可以根据上述的处理液的“II-5. 湿润剂”栏中的记载进行选择。

[0291] 湿润剂的含量,例如,相对于墨液组合物总量为0~20.0重量%,优选为1.0~10.0重量%。通过达到该范围,能够确保防阻塞性或喷出稳定性。如果含量过多,有时产生干燥不良。

[0292] III-8. 主溶剂

[0293] 本发明的墨液组合物含有主溶剂。为了将含有杂环状酮化合物和根据情况还含有环状醚化合物的水溶性有机溶剂薄且均匀地涂布到塑料表面上,在本发明中,用主溶剂将杂环状酮化合物等稀释而涂布。作为该主溶剂,可以使用水或水溶性有机溶剂等,但在本发明中,从安全性等的观点出发,优选水。

[0294] 因此,在本发明的墨液组合物中,优选主溶剂为水。作为其中使用的水,为了极力降低离子性杂质,可以使用离子交换水、超过滤水、反渗透水、蒸馏水等纯水,或者超纯水。

此外,如果使用采用紫外线照射或添加过氧化氢等进行了灭菌的水,在长期保存墨液组合物时能够防止霉、或细菌的产生,因此优选。

[0295] III-9. 其他成分

[0296] 本发明的墨液组合物,通过含有上述各成分,能够实现所希望的效果,根据需要还可以含有防腐剂-防霉剂、pH调节剂、溶解助剂、抗氧化剂、防喷嘴阻塞剂等。

[0297] 本发明的墨液组合物中使用的这些其他成分,具体地可以根据上述的处理液的“1-5. 其他成分”栏中的记载进行选择。

[0298] III-10. 墨液组合物的制造

[0299] 本发明的墨液组合物可以通过分别地或经过颜料分散剂、或树脂乳液的形态,以任意的顺序将上述各配合成分适当混合,溶解(或分散)后,根据需要杂质等过滤除去,从而调制。

[0300] 在本发明的墨液组合物中,考虑杂环状酮化合物和环状醚化合物是能够溶解塑料表面程度的量,为可以用喷墨记录头喷出的粘度和表面张力,在保存容器中或喷墨头的喷嘴中墨液组合物不凝聚或不固化,而且喷墨打印机的接液构件不被溶解或破坏等方面,可以适当设定上述各成分的配合量。作为这样的墨液组合物的典型的组成,例如可以举出下述的组成:

[0301]	环状酯化合物	0.1 ~ 10.0 重量% ;
[0302]	环状醚化合物	0.1 ~ 10.0 重量% ;
[0303]	热塑性树脂	0.1 ~ 15.0 重量% (固体成分) ;
[0304]	颜料	0.5 ~ 15.0 重量% ;
[0305]	表面活性剂	0.01 ~ 5.0 重量% ;
[0306]	低表面张力有机溶剂	0 ~ 10.0 重量% ;
[0307]	湿润剂	0 ~ 20.0 重量% ;和
[0308]	水	剩余量。

[0309] 或者,可以举出以下所述的组成。

[0310]	环状酰胺化合物	0.1 ~ 20.0 重量% ;
[0311]	环状醚化合物	0.1 ~ 10.0 重量% ;
[0312]	热塑性树脂	0.1 ~ 15.0 重量% (固体成分) ;
[0313]	颜料	0.5 ~ 15.0 重量% ;
[0314]	表面活性剂	0.01 ~ 5.0 重量% ;
[0315]	低表面张力有机溶剂	0 ~ 10.0 重量% ;
[0316]	湿润剂	0 ~ 20.0 重量% ;和
[0317]	水	剩余量。

[0318] 因此,根据本发明一优选的方案,墨液组合物中环状酯化合物的含量为 0.1 ~ 10.0 重量%,环状醚化合物的含量以固体成分换算为 0.1 ~ 10.0 重量%,并且热塑性树脂的含量以固体成分换算为 0.1 ~ 15.0 重量%。

[0319] 此外,根据本发明另一优选的方案,墨液组合物中环状酰胺化合物的含量为 0.1 ~ 20.0 重量%,环状醚化合物的含量以固体成分换算为 0.1 ~ 10.0 重量%,并且热塑性树脂的含量以固体成分换算为 0.1 ~ 15.0 重量%。

[0320] III-10. 使用了本发明的墨液组合物的记录方法

[0321] 本发明的第 3 方案涉及的喷墨记录方法,如上所述,在被记录面为塑料膜的记录介质上使墨液组合物的液滴喷出,附着在被记录面上进行印刷。本发明的墨液组合物根据作为记录介质的塑料膜的状态和原材料的种类,而且根据墨液的干燥条件来对溶解塑料膜的成分的量进行调节,因此墨液的涂布量可以根据图像的再现性适当改变。

[0322] 根据本发明优选的方案,本发明的第 3 方案的喷墨记录方法,还包含将附着到被记录面的墨液组合物加热从而形成树脂被膜的加热工序。在该操作的过程中,能够使墨液组合物中含有的杂环状酮化合物和环状醚化合物蒸发,因此认为能够使塑料和所形成的树脂被膜的密合性更为牢固。其中,加热手段可以使用惯用的加热手段,例如红外线式加热装置、或热风加热装置等公知的加热装置,采用常规方法进行。在本发明中,加热工序的加热处理,优选采用加热器加热或温风干燥进行实施。此外,加热条件只要是墨液组合物中含有的树脂因加热而固化从而形成树脂被膜的条件,则可以是任何条件,可以考虑树脂粒子的种类等适当设定。例如,采用加热器加热或温风干燥时,加热优选在 25 ~ 90℃ (优选 40 ~ 70℃)、1 分钟 ~ 1 天 (优选 3 分钟 ~ 18 小时) 的条件下进行。

[0323] 根据本发明的另一方案,提供采用本发明所涉及的喷墨记录方法进行印刷而得到的记录物。

[0324] 根据本发明的又一方案,提供在被记录面为塑料膜的喷墨记录介质中 使用的处理液、印刷底层液、或墨液组合物的制造中的技术方案 1 所述的式 (1) 的环状酯化合物、或式 (2) 的环状酰胺化合物的使用。

[0325] 实施例

[0326] 以下利用以下的实施例对本发明进行详细说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0327] A. 处理液 (环状酯化合物)[0328] A-1. 处理液的制备

[0329] 按照以下的组成制备本发明所涉及的处理液。

[0330] 处理液 1e :

[0331]

γ-丁内酯	10.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0332] 处理液 2e :

[0333]

碳酸亚丙酯	15.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0334] A-2. 水性颜料墨液组合物的制备

[0335] 按照下述的组成分别制备水性颜料墨液组合物。

[0336] 黑色墨液：

[0337]

炭黑 MA7（三菱化成株式会社制）	5.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物（热塑性树脂）	2.5 重量%（固体成分）
甘油	3.0 重量%
二甘醇	4.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
2-吡咯烷酮	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%

[0338]

纯水 剩余量

[0339] 青色墨液：

[0340]

C.I.颜料蓝 15：3	2.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物（热塑性树脂）	1.0 重量%（固体成分）
甘油	3.0 重量%
二甘醇	6.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
2-吡咯烷酮	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0341] 品红墨液：

[0342]

C.I.颜料红 122	3.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物（热塑性树脂）	1.5 重量%（固体成分）
甘油	3.0 重量%
二甘醇	5.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
2-吡咯烷酮	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0343] 黄色墨液:

[0344]

C.I.颜料黄 74	2.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物 (热塑性树脂)	1.0 重量% (固体成分)
甘油	3.0 重量%
二甘醇	6.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
2-吡咯烷酮	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0345] A-3. 评价试验

[0346] 印刷样品的作成 (例 A1 ~ A5)

[0347] 使用喷墨打印机 (TM-J8000 ;精工爱普生株式会社制),对没有实施喷墨印刷用的表面处理的软质氯乙烯膜 (Scotchcal 膜 ;住友 3M 株式会社制) 以 50% duty 涂布处理液 1e 或处理液 2e。然后,在 60°C、相对湿度 20% 的恒温槽中干燥 1 分钟直到水分蒸发,立即使用填充有黑色墨液、或青色墨液、品红墨液、黄色墨液的喷墨打印机 (TM-J8000 ;精工爱普生株式会社制),印刷 100% duty 图形。

[0348] 在 60°C、相对湿度 20% 的恒温槽中将印刷样品干燥 1 小时,再在室温下干燥 1 天后,进行下述的评价试验。

[0349] 印刷样品的作成 (例 A6 ~ A9 (比较例)):

[0350] 使用填充有黑色墨液、或青色墨液、品红墨液、黄色墨液的喷墨打印机 (TM-J8000 ;精工爱普生株式会社制),在与例 A1 相同的软质氯乙烯膜 (没有涂布处理液) 上印刷 100% duty 图形。将其在 60°C、相对湿度 20% 的恒温槽中干燥 1 小时,再在室温下干燥 1 天后,进行下述的评价试验。

[0351] 样品的评价

[0352] 评价 1 :耐擦性和耐伤性

[0353] 对于各硬度的铅笔,使用 JIS K-5600-5-4 中规定的 750g 负荷铅笔刮擦试验器 (株式会社井本制作所制),考察有无将印刷膜除去的刮擦伤 (凝聚破坏)。按照以下标准评价其结果。

[0354] A :用 HB 硬度铅笔没有带伤,没有出现底层。

[0355] B :用 HB 硬度铅笔带伤,出现底层,但用 B 硬度铅笔没有带伤,没有出现底层。

[0356] C :用 B 硬度铅笔带伤,出现底层。

[0357] 评价 2 :密合性

[0358] 将粘合带 (Cello-Tape No. 252 ;积水化学工业株式会社制) 贴到印刷样品的印刷部,用手指擦拭 2 到 3 次后,将粘合带剥离。目视观察该部分的印刷部的状态。按照以下标准评价其结果。

[0359] A :墨液 (着色剂) 完全没有从氯乙烯膜剥离。

[0360] B:一部分墨液(着色剂)从氯乙烯膜剥离。

[0361] C:墨液(着色剂)从氯乙烯膜完全剥离。

[0362] 评价 3:耐水性

[0363] 使 1 滴自来水附着到印刷样品的印刷部,放置 1 分钟,然后用纱布将水滴擦掉。目视观察擦掉后的印刷部和纱布的状态。按照以下标准评价其结果。

[0364] A:墨液(着色剂)完全没有从氯乙烯膜剥离,纱布也没有着色。

[0365] B:一部分墨液(着色剂)从氯乙烯膜剥离,纱布着色。

[0366] C:墨液(着色剂)从氯乙烯膜完全剥离,纱布着色。

[0367] 结果如下述表 1 所示。

[0368] 表 1

[0369]

	处理液	水性颜料墨液组合物	评价 1	评价 2	评价 3
例 A1	处理液 1e	黑色墨液	A	A	A
例 A2	处理液 2e	黑色墨液	A	A	A
例 A3	处理液 1e	青色墨液	A	A	A
例 A4	处理液 1e	品红墨液	A	A	A
例 A5	处理液 1e	黄色墨液	A	A	A
例 A6(比较例)	无	黑色墨液	C	B	C
例 A7(比较例)	无	青色墨液	A	B	B
例 A8(比较例)	无	品红墨液	B	B	C
例 A9(比较例)	无	黄色墨液	B	C	C

[0370] B. 处理液(环状酰胺化合物)

[0371] B-1. 处理液的制备

[0372] 按照以下的组成制备本发明所涉及的处理液。

[0373] 处理液 1a:

[0374]

2-吡咯烷酮	10.0 重量%
ϵ -己内酰胺	15.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0375] 处理液 2a:

[0376]

N-甲基-2-吡咯烷酮	10.0 重量%
ϵ -己内酰胺	15.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0377] B-2. 水性颜料墨液组合物的制备

[0378] 与上述 A-2 同样地分别制备水性颜料墨液组合物。

[0379] B-3. 评价试验

[0380] 印刷样品的作成 (例 B1 ~ B5) :

[0381] 使用喷墨打印机 (TM-J8000 ;精工爱普生株式会社制),对没有实施喷墨印刷专用的表面处理的软质氯乙烯膜 (Scotchcal 膜 ;住友 3M 株式会社制) 以 50% duty 涂布处理液 1a 或处理液 2a。然后,在 60℃、相对湿度 20% 的恒温槽中干燥 5 分钟直到水分蒸发,立即使用填充有黑色墨液、或青色墨液、品红墨液、黄色墨液的喷墨打印机 (TM-J8000 ;精工爱普生株式会社制),印刷 100% duty 图形。

[0382] 在 60℃、相对湿度 20% 的恒温槽中将印刷样品干燥 1 小时,再在室温下干燥 1 天后,进行下述的评价试验。

[0383] 印刷样品的作成 (例 B6 ~ B9 (比较例)) :

[0384] 与例 A6 ~ A9 的情况相同,作成例 B6 ~ B9 的印刷样品。将其在 60℃、相对湿度 20% 的恒温槽中干燥 1 小时,再在室温下干燥 1 天后,进行下述的评价试验。

[0385] 样品的评价

[0386] 对于样品的评价,与上述 A-3 的评价 1 ~ 3 同样地进行。

[0387] 结果如下述表 2 所示。

[0388] 表 2

[0389]

	处理液	水性颜料墨液组合物	评价 1	评价 2	评价 3
例 B1	处理液 1a	黑色墨液	A	A	A
例 B2	处理液 2a	黑色墨液	A	A	A
例 B3	处理液 1a	青色墨液	A	A	A
例 B4	处理液 1a	品红墨液	A	A	A
例 B5	处理液 1a	黄色墨液	A	A	A
例 B6 (比较例)	无	黑色墨液	C	B	C
例 B7 (比较例)	无	青色墨液	A	B	B
例 B8 (比较例)	无	品红墨液	B	B	C
例 B9 (比较例)	无	黄色墨液	B	C	C

[0390] C. 底层液 (环状酯化合物)

[0391] C-1. 底层液的制备

[0392] 按照以下的组成制备本发明所涉及的底层液。

[0393] 底层液 1e :

[0394]

γ-丁内酯	5.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物	5.0 重量% (固体成分)
二甘醇	4.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0395] 底层液 2e :

[0396]

碳酸亚丙酯	5.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物	5.0 重量% (固体成分)
二甘醇	4.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0397] C-2. 水性颜料墨液组合物的制备

[0398] 与上述 A-2 同样地分别制备水性颜料墨液组合物。

[0399] C-3. 评价试验[0400] 印刷样品的作成 (例 C1 ~ C5)

[0401] 使用喷墨打印机 (TM-J8000 ;精工爱普生株式会社制),对没有实施喷墨印刷专用的表面处理的软质氯乙烯膜 (Scotchcal 膜 ;住友 3M 株式会社制) 以 50% duty 涂布底层液 1e 或底层液 2e。然后,在 60℃、相对湿度 20% 的恒温槽中干燥 1 小时,从而形成底层膜。然后,使用填充有黑色墨液、或青色墨液、品红墨液、黄色墨液的喷墨打印机 (TM-J8000 ;精工爱普生株式会社制),印刷 100% duty 图形。

[0402] 在 60℃、相对湿度 20% 的恒温槽中将印刷样品干燥 1 小时,再在室温下干燥 1 天后,进行下述的评价试验。

[0403] 印刷样品的作成 (例 C6 ~ C9 (比较例)) :

[0404] 使用填充有黑色墨液、或青色墨液、品红墨液、黄色墨液的喷墨打印机 (TM-J8000 ;精工爱普生株式会社制),在与例 C1 相同的软质氯乙烯膜 (没有涂布底层液) 上印刷 100% duty 图形。将其在 60℃、相对湿度 20% 的恒温槽中干燥 1 小时,再在室温下干燥 1 天后,进行下述的评价试验。

[0405] 样品的评价

[0406] 对于样品的评价,与上述 A-3 的评价 1 ~ 3 同样地进行。

[0407] 结果如下述表 3 所示。

[0408] 表 3

[0409]

	底层液	水性颜料墨液组合物	评价 1	评价 2	评价 3
例 C1	底层液 1e	黑色墨液	A	A	A
例 C2	底层液 2e	黑色墨液	A	A	A
例 C3	底层液 1e	青色墨液	A	A	A
例 C4	底层液 1e	品红墨液	A	A	A
例 C5	底层液 1e	黄色墨液	A	A	A
例 C6 (比较例)	无	黑色墨液	C	B	C
例 C7 (比较例)	无	青色墨液	A	B	B
例 C8 (比较例)	无	品红墨液	B	B	C
例 C9 (比较例)	无	黄色墨液	B	C	C

[0410] D. 底层液 (环状酰胺化合物)

[0411] D-1. 底层液的制备

[0412] 按照以下的组成制备本发明所涉及的底层液。

[0413] 底层液 1a:

[0414]

2-吡咯烷酮	10.0 重量%
ϵ -己内酰胺	10.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物	5.0 重量% (固体成分)
二甘醇	4.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0415] 底层液 2a:

[0416]

N-甲基-2-吡咯烷酮	10.0 重量%
ϵ -己内酰胺	10.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物	5.0 重量% (固体成分)
二甘醇	4.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0417] D-2. 水性颜料墨液组合物的制备

[0418] 与上述 A-2 同样地分别制备水性颜料墨液组合物。

[0419] D-3. 评价试验[0420] 印刷样品的作成 (例 D1 ~ D5):

[0421] 使用喷墨打印机 (TM-J8000 ;精工爱普生株式会社制), 对没有实施喷墨印刷专用的表面处理的软质氯乙烯膜 (Scotchcal 膜 ;住友 3M 株式会社制) 以 50% duty 涂布底层液 1a 或底层液 2a。然后, 在 60°C、相对湿度 20% 的恒温槽中干燥 1 小时形成底层液。然后, 使用填充有黑色墨液、或青色墨液、品红墨液、黄色墨液的喷墨打印机 (TM-J8000 ;精工爱普生株式会社制), 印刷 100% duty 图形。

[0422] 在 60°C、相对湿度 20% 的恒温槽中将印刷样品干燥 1 小时, 再在室温下干燥 1 天后, 进行下述的评价试验。

[0423] 印刷样品的作成 (例 D6 ~ D9 (比较例)):

[0424] 与例 C6 ~ C9 的情况相同, 作成例 D6 ~ D9 的印刷样品。将其在 60°C、相对湿度 20% 的恒温槽中干燥 1 小时, 再在室温下干燥 1 天后, 进行下述的评价试验。

[0425] 样品的评价

[0426] 对于样品的评价,与上述 A-3 的评价 1 ~ 3 同样地进行。

[0427] 结果如下述表 4 所示。

[0428] 表 4

[0429]

	底层液	水性颜料墨液组合物	评价 1	评价 2	评价 3
例 D1	底层液 1a	黑色墨液	A	A	A
例 D2	底层液 2a	黑色墨液	A	A	A
例 D3	底层液 1a	青色墨液	A	A	A
例 D4	底层液 1a	品红墨液	A	A	A
例 D5	底层液 1a	黄色墨液	A	A	A
例 D6(比较例)	无	黑色墨液	C	B	C
例 D7(比较例)	无	青色墨液	A	B	B
例 D8(比较例)	无	品红墨液	B	B	C
例 D9(比较例)	无	黄色墨液	B	C	C

[0430] E. 墨液组合物液(环状酯化合物)

[0431] E-1. 墨液组合物的制备

[0432] 按照以下的组成分别制备墨液组合物 1e ~ 7e。

[0433] 墨液组合物 1e:

[0434]

γ-丁内酯	2.0 重量%
四氢呋喃	3.0 重量%
C.I.颜料黄	2.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物(热塑性树脂)	1.0 重量%(固体成分)
二甘醇	4.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0435] 墨液组合物 2e:

[0436]

γ-丁内酯	2.0 重量%
1,4-二噁烷	3.0 重量%
C.I.颜料黄	2.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物(热塑性树脂)	1.0 重量%(固体成分)
二甘醇	4.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0437] 墨液组合物 3e :

[0438]

碳酸亚丙酯	2.0 重量%
四氢呋喃	3.0 重量%
C.I.颜料黄 74	2.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物 (热塑性树脂)	1.0 重量% (固体成分)
二甘醇	4.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0439] 墨液组合物 4e :

[0440]

碳酸亚丙酯	2.0 重量%
1,4-二噁烷	3.0 重量%
C.I.颜料黄 74	2.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物 (热塑性树脂)	1.0 重量% (固体成分)
二甘醇	4.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0441] 墨液组合物 5e (比较例) :

[0442]

γ -丁内酯	2.0 重量%
---------------	---------

[0443]

C.I.颜料黄 74	2.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物 (热塑性树脂)	1.0 重量% (固体成分)
二甘醇	4.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0444] 墨液组合物 6e (比较例) :

[0445]

四氢呋喃	3.0 重量%
C.I.颜料黄 74	2.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物 (热塑性树脂)	1.0 重量% (固体成分)
二甘醇	4.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0446] 墨液组合物 7e (比较例):

[0447]

C.I.颜料黄 74	2.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物 (热塑性树脂)	1.0 重量% (固体成分)
二甘醇	4.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0448] E-3. 评价试验

[0449] 印刷样品的作成:

[0450] 使用上述作为实施例和比较例制备的各墨液组合物作成印刷样品。具体地说,使用填充有墨液组合物的喷墨打印机 (TM-J8000 ;精工爱普生株式会社制),对没有实施喷墨印刷专用的表面处理的软质氯乙烯膜 (Scotchcal 膜 ;住友 3M 株式会社制) 印刷 100% duty 图形。在 60℃、相对湿度 20% 的恒温槽中将印刷样品干燥 1 小时,再在室温下干燥 1 天后,进行下述的评价试验。

[0451] 样品的评价:

[0452] 评价 a:密合性

[0453] 将粘合带 (Cello-Tape No. 252 ;积水化学工业株式会社制) 贴到印刷样品的印刷部,用手指擦拭 2 到 3 次后,将粘合带剥离。目视观察该部分的印刷部的状态。按照以下标准评价其结果。

[0454] A :墨液 (着色剂) 完全没有从氯乙烯膜剥离。

[0455] B :一部分墨液 (着色剂) 从氯乙烯膜剥离。

[0456] C :墨液 (着色剂) 从氯乙烯膜完全剥离。

[0457] 评价 b:耐水性

[0458] 使 1 滴自来水附着到印刷样品的印刷部,放置 1 分钟,然后用纱布将水滴擦掉。目视观察擦掉后的印刷部和纱布的状态。按照以下标准评价其结果。

[0459] A :墨液 (着色剂) 完全没有从氯乙烯膜剥离,纱布也没有着色。

[0460] B :一部分墨液 (着色剂) 从氯乙烯膜剥离,纱布着色。

[0461] C:墨液(着色剂)从氯乙烯膜完全剥离,纱布着色。

[0462] 结果如下述表 5 所示。

[0463] 表 5

[0464]

墨液组合物	环状酯化合物	环状醚化合物	评价 1	评价 2
1e	γ -丁内酯	四氢呋喃	A	A
2e	γ -丁内酯	1,4-二噁烷	A	A
3e	碳酸亚丙酯	四氢呋喃	A	A
4e	碳酸亚丙酯	1,4-二噁烷	A	A
5e(比较例)	γ -丁内酯	无	B	B
6e(比较例)	无	四氢呋喃	B	B
7e(比较例)	无	无	C	C

[0465] F. 墨液组合物液(环状酰胺化合物)

[0466] F-1. 墨液组合物的制备

[0467] 按照以下的组成分别制备墨液组合物 1a ~ 7a。

[0468] 墨液组合物 1a:

[0469]

2-吡咯烷酮	5.0 重量%
ϵ -己内酰胺	5.0 重量%
四氢呋喃	3.0 重量%
C.I.颜料黄 74	2.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物(热塑性树脂)	1.0 重量%(固体成分)
二甘醇	4.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0470] 墨液组合物 2a:

[0471]

2-吡咯烷酮	5.0 重量%
ϵ -己内酰胺	5.0 重量%
1,4-二噁烷	3.0 重量%
C.I.颜料黄 74	2.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物 (热塑性树脂)	1.0 重量% (固体成分)
二甘醇	4.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量
[0472] <u>墨液组合物 3a:</u>	
[0473]	
N-甲基-2-吡咯烷酮	5.0 重量%
ϵ -己内酰胺	5.0 重量%
四氢呋喃	3.0 重量%
C.I.颜料黄 74	2.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物 (热塑性树脂)	1.0 重量% (固体成分)
二甘醇	4.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量
[0474] <u>墨液组合物 4a:</u>	
[0475]	
N-甲基-2-吡咯烷酮	5.0 重量%
ϵ -己内酰胺	5.0 重量%
1,4-二噁烷	3.0 重量%
C.I.颜料黄 74	2.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物 (热塑性树脂)	1.0 重量% (固体成分)
二甘醇	4.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0476] 墨液组合物 5a(比较例):

[0477]

2-吡咯烷酮	5.0 重量%
ϵ -己内酰胺	5.0 重量%
C.I.颜料黄 74	2.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物 (热塑性树脂)	1.0 重量% (固体成分)
二甘醇	4.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0478] 墨液组合物 6a(比较例):

[0479]

四氢呋喃	3.0 重量%
C.I.颜料黄 74	2.0 重量%
苯乙烯-丙烯酸共聚物 (热塑性树脂)	1.0 重量% (固体成分)
二甘醇	4.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0480] 墨液组合物 7a(比较例):

[0481]

C.I.颜料黄 74	2.0 重量%
------------	---------

[0482]

苯乙烯-丙烯酸共聚物 (热塑性树脂)	1.0 重量% (固体成分)
二甘醇	4.0 重量%
二甘醇单丁醚	3.0 重量%
Surfynol 465	1.0 重量%
纯水	剩余量

[0483] F-3. 评价试验

[0484] 与上述 E-3 的情况相同,作成印刷样品,同样地对样品进行评价。

[0485] 结果如下述表 6 所示。

[0486] 表 6

[0487]

墨液组合物	环状酰胺化合物	环状醚化合物	评价 1	评价 2
1a	2-吡咯烷酮 ϵ -己内酰胺	四氢呋喃	A	A
2a	2-吡咯烷酮 ϵ -己内酰胺	1,4-二噁烷	A	A
3a	N-甲基-2-吡咯烷酮 ϵ -己内酰胺	四氢呋喃	A	A
4a	N-甲基-2-吡咯烷酮 ϵ -己内酰胺	1,4-二噁烷	A	A
5a (比较例)	2-吡咯烷酮 ϵ -己内酰胺	无	A	A
6a (比较例)	无	四氢呋喃	B	B
7a (比较例)	无	无	C	C