

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112876905 A

(43) 申请公布日 2021.06.01

(21) 申请号 202110160103.4

C09D 11/32 (2014.01)

(22) 申请日 2016.07.19

C09D 11/38 (2014.01)

(30) 优先权数据

2015-182112 2015.09.15 JP

(62) 分案原申请数据

201610570889.6 2016.07.19

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 楠龟晴香 篠田雅世 榎田知树

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 李照明 段承恩

(51) Int.Cl.

C09D 11/30 (2014.01)

C09D 11/36 (2014.01)

权利要求书2页 说明书13页 附图4页

(54) 发明名称

喷墨印刷用油墨

(57) 摘要

本发明的课题是提供生物体安全性高、能够从喷墨打印机中稳定地排出、进而所得的图像的耐久性高的喷墨印刷用油墨。本发明的解决方法是：在本喷墨印刷用油墨中，包含颜料、丙烯酸系粒子、醇以及水。此时，使前述醇为至少包含三元醇的醇，使前述醇的含量相对于前述喷墨印刷用油墨的全部质量为30质量%以下，使前述丙烯酸系粒子的量相对于前述颜料10质量份为0.5~10质量份，进而，使其皮肤刺激性为阴性。

1. 一种喷墨印刷用油墨，是皮肤刺激性为阴性的、用于在薄膜上印刷的油墨，包含有色的无机颜料、丙烯酸系粒子、醇以及水，

所述醇包含三元醇和二元醇，

所述三元醇相对于所述喷墨印刷用油墨的全部质量为10~20质量%，

所述二元醇相对于所述喷墨印刷用油墨的全部质量为10~20质量%，

所述二元醇选自二乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丁二醇、己二醇，

所述醇的含量相对于所述喷墨印刷用油墨的全部质量为30质量%以下，

所述丙烯酸系粒子的量相对于所述无机颜料10质量份为0.5~10质量份，

所述丙烯酸系粒子由丙烯酸系树脂形成，所述丙烯酸系树脂包含选自丙烯酸系单体的均聚物、和两种以上丙烯酸系单体的共聚物中的至少一者。

2. 根据权利要求1所述的喷墨印刷用油墨，所述三元醇为甘油。

3. 根据权利要求1所述的喷墨印刷用油墨，所述丙烯酸系粒子的量为1.5~5.7质量份。

4. 根据权利要求1所述的喷墨印刷用油墨，所述醇的含量为20~30质量%。

5. 根据权利要求1所述的喷墨印刷用油墨，其进一步包含选自表面活性剂、pH调节剂、增稠剂、紫外线吸收剂、紫外线散射剂、防腐防霉剂、脱氧剂、抗氧化剂、防腐剂、防褪色剂、消泡剂、香料和溶剂中的一种以上，所述溶剂是除了醇和水以外的皮肤刺激性为阴性的溶剂。

6. 根据权利要求1所述的喷墨印刷用油墨，pH值为7.0~9.5的范围。

7. 根据权利要求1所述的喷墨印刷用油墨，颜料的粒度分布的中值粒径为0.01~0.3μm。

8. 根据权利要求1所述的喷墨印刷用油墨，25℃的表面张力为32~46mN/m。

9. 根据权利要求1所述的喷墨印刷用油墨，所述薄膜的厚度为10~3000nm。

10. 根据权利要求1所述的喷墨印刷用油墨，所述无机颜料含有选自无机红色颜料、无机褐色系颜料、无机黄色系颜料、无机黑色颜料、无机白色颜料、无机紫色颜料、无机绿色颜料、无机蓝色系颜料、以及将各种焦油系色素色淀化而成的颜料、将各种天然色素色淀化而成的颜料、将这些粉体复合化而成的合成树脂粉体中的至少一种。

11. 根据权利要求10所述的喷墨印刷用油墨，所述无机红色颜料是氧化铁、氢氧化铁和/或钛酸铁；所述无机褐色系颜料是γ-氧化铁，所述无机黄色系颜料是黄氧化铁和/或黄土；所述无机黑色颜料是黑氧化铁和/或炭黑；所述无机白色颜料是氧化钛；所述无机紫色颜料是锰紫和/或钴紫；所述无机绿色颜料是氢氧化铬、氧化铬、氧化钴和/或钛酸钴；所述无机蓝色系颜料是普鲁士蓝即亚铁氰化铁、和/或群青。

12. 根据权利要求1所述的喷墨印刷用油墨，所述丙烯酸系粒子是丙烯酸酯的共聚物。

13. 根据权利要求1所述的喷墨印刷用油墨，所述二元醇是1,3-丙二醇。

14. 根据权利要求1所述的喷墨印刷用油墨，所述无机颜料还含有珠光颜料。

15. 一种能够与肌肤密合的薄膜片，含有薄膜和吸水性支持体，

所述薄膜的厚度为10~3000nm，

所述支持体以能够剥离的方式叠层在所述薄膜的背面侧。

所述薄膜的与所述支持体相反侧的面上涂布有权利要求1所述的喷墨印刷用油墨。

16. 根据权利要求15所述的薄膜片，所述薄膜含有选自聚酯类、聚醚类、聚酰胺类、多糖

类或其盐、有机硅类、丙烯酸类、聚乙烯醇、聚氨酯、聚碳酸酯、聚酰酐、聚乙烯和聚丙烯中的至少一种。

17. 根据权利要求15所述的薄膜片，所述薄膜由具有生物体相容性的材料制成。
18. 根据权利要求15所述的薄膜片，所述支持体含有选自纸、无纺布、织物、多孔质层涂布片材、纳米纤维片材、吸水性聚合物、水溶性聚合物中的至少一种材料。

喷墨印刷用油墨

[0001] 本申请是申请日为2016年7月19日、发明名称为“喷墨印刷用油墨”、申请号为201610570889.6的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本公开涉及排出稳定性优异、且对生物体具有安全性的喷墨印刷用油墨。

背景技术

[0003] 喷墨打印机由于低噪音和低运转成本等优点而被广泛普及，能够在普通纸上印字的彩色印刷机也逐渐被积极地提供给市场。然而，对于喷墨打印机而言，满足图像的颜色再现性、图像的干燥性、文字渗润、颜色边界渗润、排出稳定性等要求的全部特性是非常困难的。因此，一直以来都是以用途、或优先的特性为基准来选择应用的油墨的种类。

[0004] 例如，包含染料、颜料等着色剂、甘油等润湿剂、以水为主成分的水性油墨是大家通常知道的。然而，这样的水性油墨随着被印刷对象的种类不同，有时图像的固定性不充分。

[0005] 此外，近年来，还提供了配合了有机溶剂、干燥性高的油墨。然而，包含有机溶剂的油墨有时在对生物体、环境的安全方面差。因此，这样的油墨在要求生物体安全性的用途上不实用。

[0006] 另一方面，为了扩展能够印刷的被印刷对象的种类，还提供了包含利用UV照射等进行固化的UV固化型树脂的油墨。然而，在这样包含反应性化合物的油墨中，有可能残存未反应的化合物，这样的未反应的化合物也有可能对生物体等产生影响。因此，UV固化型的油墨也在要求生物体安全性的用途上不实用。

[0007] 在这里，作为生物体安全性高的油墨，提出了食用油墨。例如，提出了包含水、醇、表面活性剂、具有遮盖力的可食性的不溶性无机质微粉末、增稠剂、树脂、食用高分子物质等的食用丝网印刷用油墨(例如专利文献1)。此外，还提出了：将化妆品用粉状剂和油成分分散至水溶性粘合剂中而获得混悬液，将该混悬液利用丝网印刷浇注而成的卡型化妆品等(例如专利文献2)。然而，这些油墨、悬浮液为适合丝网印刷法的组成，将它们直接应用于喷墨印刷用的油墨是困难的。另一方面，作为能够喷墨印刷的可食用性油墨，还报告了包含食用色素的油墨(专利文献3)。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1：日本特开昭63-63363号公报

[0011] 专利文献2：日本特开平3-157313号公报

[0012] 专利文献3：日本特开平9-302294号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 然而,对于如专利文献3所记载的那样的、可食用性的油墨而言,存在着色材料容易产生由光、氧气引起的劣化、所得的图像的耐久性低等问题,现状是没有获得兼具生物体安全性、耐久性和排出稳定性的喷墨印刷用油墨。

[0015] 本公开是鉴于这样的课题而提出的。即,本公开提供生物体安全性高,能够从喷墨打印机稳定地排出,进一步所得的图像的耐久性高的喷墨印刷用油墨。

[0016] 用于解决课题的方法

[0017] 本发明者们深入研究,结果发现了,在包含颜料、丙烯酸系粒子、醇和水的喷墨印刷用油墨中,通过使醇的含量为一定量以下,进一步使醇至少包含三元醇,能够从喷墨打印机中稳定地排出。此外还发现了,此时,通过使丙烯酸系粒子的量相对于颜料为一定范围内,从而所得的图像的固定性变得良好。此外还发现,通过制成主要包含颜料、丙烯酸系粒子、醇、以及水的油墨,就能够制成兼具高耐久性和生物体安全性的油墨,从而完成了本申请。

[0018] 本发明提供了一种喷墨印刷用油墨,其是包含颜料、丙烯酸系粒子、醇以及水的喷墨印刷用油墨,前述醇包含三元醇,前述醇的含量相对于前述喷墨印刷用油墨全部质量为30质量%以下,前述丙烯酸系粒子的含量相对于前述颜料10质量份为0.5~10质量份,皮肤刺激性为阴性。

[0019] 发明效果

[0020] 本公开的喷墨印刷用油墨生物体安全性高、能够从喷墨打印机中稳定地排出、进一步所得的图像的耐久性、固定性高。因此,能够在普通纸、专用记录纸、塑料、布等各种被印刷对象上形成高精细的图像。

附图说明

[0021] 图1A是表示在比较例3-1的固定性试验后,将纸巾压在油墨印刷面后的油墨附着状态的照片,图1B是表示在比较例3-1的耐水性试验后,将纸巾压在油墨印刷面后的油墨附着状态的照片。

[0022] 图2A是表示在比较例3-2的固定性试验后,将纸巾压在油墨印刷面后的油墨附着状态的照片,图2B是表示在比较例3-2的耐水性试验后,将纸巾压在油墨印刷面后的油墨附着状态的照片。

[0023] 图3A是表示在比较例3-3的固定性试验后,将纸巾压在油墨印刷面后的油墨附着状态的照片,图3B是表示在比较例3-3的耐水性试验后,将纸巾压在油墨印刷面后的油墨附着状态的照片。

[0024] 图4A是表示在实施例3-1的固定性试验后,将纸巾压在油墨印刷面后的油墨附着状态的照片,图4B是表示在实施例3-1的耐水性试验后,将纸巾压在油墨印刷面后的油墨附着状态的照片。

具体实施方式

[0025] 本公开的喷墨印刷用油墨至少包含颜料、丙烯酸系粒子、醇以及水。喷墨印刷用油墨还可以根据需要包含其他成分。

[0026] 本公开的喷墨印刷用油墨的皮肤刺激性为阴性。即,由于生物体安全性高,因此可

适用于各种用途，例如也可适用于在与皮肤等接触的情况下被使用的被印刷对象。在这里，在本公开中，所谓“皮肤刺激性为阴性”，是指在通过皮肤刺激性试验的替代法、利用三维皮肤模型进行试验的情况下，细胞的生存率超过50%。在该皮肤刺激性试验的替代法中，使用5%十二烷基硫酸钠(SDS)溶液进行刺激性控制、使用磷酸缓冲生理盐水(PBS)进行阴性控制。此外，将油墨曝露在三维皮肤模型中18小时，然后通过MTT试验来评价细胞的生存率。

[0027] 在本公开中，作为使喷墨印刷用油墨的皮肤刺激性为阴性的一例方法，可举出使喷墨印刷用油墨中所包含的全部成分为基于药事法的化妆品的成分表示名称清单中有记载的成分的方法。

[0028] 在这里，本公开的喷墨印刷用油墨至少包含三元醇。一般而言，如果油墨的干燥性过高，则在喷墨打印机的喷墨头处容易发生堵塞等。与此相对，如果像本公开的喷墨印刷用油墨这样包含三元醇，则可以适度地调节喷墨印刷用油墨的干燥性，使其在不发生堵塞等的条件下，由喷墨打印机稳定地排出。

[0029] 此外，在喷墨印刷用油墨中，丙烯酸系粒子的含量相对于颜料的含量为一定的范围。因此，在由喷墨印刷用油墨获得的图像中，丙烯酸系粒子发挥使颜料和被印刷对象粘接的粘合剂功能，图像的固定性变得非常高、所得的图像的耐水性也提高。此外，在本公开的喷墨印刷用油墨中，用于将油墨着色的成分是颜料，因此，图像难以由于光、氧气而劣化，图像的耐久性变高。

[0030] 以下针对这样的喷墨印刷用油墨包含的各成分进行说明。

[0031] (颜料)

[0032] 对本公开的喷墨印刷用油墨所包含的颜料，不特别限制，但从皮肤刺激性的观点出发，优选是如前所述的，从基于药事法的化妆品的成分表示名称清单中有记载的成分中选择的颜料。颜料可以是公知的无机颜料、有机颜料中的任一种。对于该颜料，根据被印刷物的颜色所要求的颜色、外观进行适当选择。颜料中不仅包含例如用于使喷墨印刷用油墨着色的有色颜料，还包含用于赋予图像光泽的珠光颜料等。喷墨印刷用油墨中可以仅包含一种颜料，也可以包含两种以上颜料。

[0033] 颜料可以是可适用于化妆品等中的公知的颜料，其具体例包含氧化铁、氢氧化铁、钛酸铁这样的无机红色颜料； γ -氧化铁等无机褐色系颜料；黄氧化铁、黄土等无机黄色系颜料；黑氧化铁、炭黑等无机黑色颜料；氧化钛等无机白色颜料；锰紫、钴紫等无机紫色颜料；氢氧化铬、氧化铬、氧化钴、钛酸钴等无机绿色颜料；普鲁士蓝(亚铁氰化铁)、群青等无机蓝色系颜料；将各种焦油系色素色淀化而成的颜料；将各种天然色素色淀化而成的颜料；以及将这些粉体复合化而成的合成树脂粉体等。

[0034] 此外，珠光颜料的例子中包含氧化钛被覆云母(雲母)、氧化钛被覆云母(マイカ)、氧氯化铋、氧化钛被覆氧氯化铋、氧化钛被覆滑石、鱼鳞箔、氧化钛被覆着色云母等。

[0035] 对这些颜料的形状不特别限制，可以是球状、针状等任一种形状，但利用激光衍射法所测定的颜料的粒度分布的累计值的中央值(中值粒径(D50))优选为0.001~0.6μm，更优选为0.01~0.3μm。如果颜料的粒度分布的中值粒径(D50)在上述范围内，则其能够从喷墨打印机的喷头稳定地排出。

[0036] 喷墨印刷用油墨所包含的颜料的量相对于喷墨印刷用油墨的全部质量为40质量%以下，进一步优选为3~10质量%。如果颜料的量为3质量%以上，则被印刷对象变得容

易被充分地着色、或者被印刷对象变得容易被赋予光泽。此外，如果颜料的量过剩，则在喷墨打印机中，有时喷头变得容易发生堵塞等，或者在保存喷墨印刷用油墨时，有时颜料发生凝聚，但如果颜料的量为40质量%以下，则颜料的凝聚等难以发生，能够稳定地从喷墨打印机排出。

[0037] (丙烯酸系粒子)

[0038] 丙烯酸系粒子作为粘接颜料和被印刷对象的粘合剂而发挥功能。丙烯酸系粒子由无皮肤刺激性的丙烯酸系树脂形成，其只要能够稳定并均匀地分散在水、醇中就不特别限制。这样的丙烯酸系粒子优选从基于药事法的化妆品的成分表示名称清单中有记载的成分中选择，可以是适用于化妆品等的公知的丙烯酸系树脂的粒子。

[0039] 丙烯酸系粒子的例子中包含丙烯酸系单体的均聚物、两种以上丙烯酸系单体的共聚物、丙烯酸系单体与其他单体的共聚物等。喷墨印刷用油墨中可以仅包含一种丙烯酸系粒子，也可以包含两种以上丙烯酸系粒子。

[0040] 上述丙烯酸系单体的例子中包含丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸酰胺、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯、丙烯腈、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸酰胺、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸羟基乙酯、N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯等。

[0041] 此外，能够与上述丙烯酸系单体共聚的其他单体的例子中包含苯乙烯、乙酸乙烯酯、聚硅氧烷大分子单体、氟系单体、烷氧基硅烷不饱和单体等。

[0042] 只要是上述丙烯酸系粒子，图像的固定性就容易变得良好，进一步图像的耐久性容易变得良好。

[0043] 在这里，关于喷墨印刷用油墨所包含的丙烯酸系粒子的量，当使前述颜料的量为10质量份时，丙烯酸系粒子的含量为0.5～10质量份，更优选为1.5～5.7质量份。如前所述，如果丙烯酸系粒子相对于颜料的量在上述范围内，则从喷墨印刷用油墨获得的图像的固定性提高。但是，如果丙烯酸系粒子的量过剩，则喷墨印刷用油墨的粘度容易变得过高。此外，如果丙烯酸系粒子的量过剩，则在印刷时喷墨头有时还会发生堵塞等。与此相对，如果丙烯酸系粒子的量在上述范围内，则能够使喷墨印刷用油墨的粘度为所期望的范围，能够使喷墨印刷用油墨从喷墨打印机中稳定地排出。

[0044] 另外，在调制喷墨印刷用油墨时，上述丙烯酸系粒子通常以丙烯酸系粒子分散至分散介质的状态(乳液)与颜料、水、醇等混合。关于此时使用的分散介质，也优选是无皮肤刺激性的溶剂，优选后述的醇、水。

[0045] (醇)

[0046] 醇在喷墨印刷用油墨中发挥作为油墨的防干燥剂的功能、以及作为溶剂的功能。另外，醇在喷墨印刷用油墨滴到被印刷对象之后，由被印刷对象吸收或者挥发。

[0047] 如前所述，醇包含三元醇。如果喷墨印刷用油墨包含三元醇，则在喷墨打印机内部能够抑制水、醇挥发。其结果是，喷墨头难以发生堵塞等，能够稳定地进行图像的形成。此外，由于喷墨印刷用油墨的粘度保持恒定，因此能够稳定地进行图像形成。

[0048] 在这里，三元醇只要无皮肤刺激性就不特别限制，优选为甘油。甘油的生物体安全性高。此外，如果喷墨印刷用油墨包含甘油，则颜料的凝聚容易被抑制，即使长期保存喷墨

印刷用油墨，油墨的增稠等也变得难以发生。

[0049] 在这里，喷墨印刷用油墨可以包含二元醇、一元醇。二元醇的例子包含二乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丁二醇、己二醇等。一元醇的例子包含乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇等碳原子数为1~4的醇。其中，优选为二元醇，特别优选1,2-丙二醇。二元醇比水、甘油的粘度低，进而表面张力低。因此，如果喷墨印刷用油墨包含二元醇，则喷墨印刷用油墨对被印刷对象的润湿性变得良好，所得的图像难以发生不均匀。

[0050] 在本公开中，喷墨印刷用油墨中包含30质量%以下的醇。醇的量优选为10~30质量%，更优选为20~30质量%。如果喷墨印刷用油墨中的醇量过剩，则颜料等有容易发生凝聚的倾向。与此相对，如果醇量为30质量%以下，则颜料的凝聚等难以发生，能够使喷墨印刷用油墨从喷墨打印机中稳定地排出。

[0051] 此外，三元醇的量相对于喷墨印刷用油墨总量优选为10~30质量%，更优选为10~20%。总之，特别优选喷墨印刷用油墨中包含10~30质量%的甘油。如果三元醇量在上述范围内，则能够将喷墨印刷用油墨中醇、水的挥发性调节合适，使喷墨印刷用油墨从喷墨打印机中稳定地排出。

[0052] 进而，二元醇的量相对于喷墨印刷用油墨总量优选为10~30质量%，更优选为10~20质量%。如果二元醇量在上述范围内，则容易使喷墨印刷用油墨的粘度在所期望的范围内，能够使喷墨印刷用油墨从喷墨打印机中稳定地排出。

[0053] (水)

[0054] 本公开的喷墨印刷用油墨所包含的水优选为精制的水。喷墨印刷用油墨所包含的水的量根据喷墨印刷用油墨的粘度等进行适当选择。

[0055] (其他)

[0056] 在不损害本公开的效果的范围内，喷墨印刷用油墨可以包含除了上述成分以外的成分。但是，对于其他成分，也优选是皮肤刺激性为阴性的化合物。其他成分的例子中包含表面活性剂、pH调节剂、增稠剂、紫外线吸收剂、紫外线散射剂、防腐防霉剂、脱氧剂、抗氧化剂、防腐剂、防褪色剂、消泡剂、香料、除了醇和水以外的溶剂等。

[0057] (喷墨印刷用油墨的调制方法)

[0058] 上述喷墨印刷用油墨可以通过使颜料、包含丙烯酸系粒子的乳液、醇、水、其他成分等在分散机中充分地混合而获得。各成分的混合可以利用公知的球磨机、砂磨机、辊磨机、均质混合器、超微磨碎机等分散机等进行。

[0059] (喷墨印刷用油墨的物性)

[0060] 关于喷墨印刷用油墨的粘度，在利用锥板型粘度计以剪切速度100(1/s)或者1000(1/s)测定时的25℃的粘度优选为1~20mPa·s，更优选为3.5~8mPa·s。如果喷墨印刷用油墨的粘度在上述范围内，则容易从喷墨打印机稳定地排出。

[0061] 喷墨印刷用油墨的pH值优选为7.0~9.5。如果喷墨印刷用油墨的pH值在上述范围内，则在喷墨打印机内部是稳定的。此外，如果pH值在上述范围内，则即使长期保存喷墨印刷用油墨，颜料的凝聚等也难以发生，也容易从喷墨打印机排出。

[0062] 此外，喷墨印刷用油墨的25℃的表面张力优选为32mN/m~46mN/m。如果表面张力比上述范围低，则在将喷墨印刷用油墨从喷墨打印机排到各种被印刷对象时，在被印刷对象上容易产生油墨液滴的渗漏，如果表面张力比上述范围高，则容易发生油墨液滴的迸溅。

如果表面张力在上述范围内，则在将喷墨印刷用油墨从喷墨打印机排到各种被印刷对象时，油墨液滴的润湿性变得良好，能够形成厚度均匀的图像。另外，表面张力可以使用各种测量方法，上述值是利用在通用设备进行的悬滴法 (pendant drop method) 所测定的值。

[0063] 进而，喷墨印刷用油墨中所包含的粒子的、通过激光衍射法测定的粒度分布的累计值的中央值(中值粒径(D50))优选为600nm以下，更优选为10~300nm。如果颜料的中值粒径在上述范围内，则从喷墨打印机中稳定地排出变得可能。此外，该粒度分布的累计值的90%的值(D90)优选为900nm以下。如果D50、D90的值在上述范围内，则能够使喷墨印刷用油墨从喷墨打印机中稳定地排出。

[0064] (利用喷墨印刷用油墨的印刷)

[0065] 此外，对使本公开的喷墨印刷用油墨排出的喷墨打印机不特别限制，可以是公知的压电方式、热方式、静电方式中的任一种装置，但特别优选压电元件方式的喷墨打印机。压电元件方式的喷墨打印机有不需要热喷墨方式那样的加热的优点。

[0066] 另一方面，对本公开的喷墨印刷用油墨排到的被印刷对象不特别限制，可以使用公知的各种被印刷对象，可以使用普通纸、专用记录纸、塑料、布等各种被印刷对象。该被印刷对象可以是仅由一层构成的被印刷对象，也可以是二层以上叠层而成的被印刷对象。另外，本公开的喷墨印刷用油墨无皮肤刺激性，在所得的印刷物中生物体安全性也高。因此，可以印刷在例如，直接或间接贴附或密合在皮肤上来使用的、由具有生物体相容性的材料形成的各种片材上等。

[0067] 具有生物体相容性的材料的例子包含聚乙醇酸、聚乳酸、聚己内酯、聚琥珀酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、或者它们的共聚物所代表的聚酯类；聚乙二醇、聚丙二醇所代表的聚醚类；尼龙、聚谷氨酸、聚天冬氨酸、或者它们的盐所代表的聚酰胺类；支链淀粉、纤维素、淀粉、甲壳质、脱乙酰壳多糖、褐藻酸、透明质酸、玉米淀粉所代表的多糖类或者它们的盐；丙烯酸有机硅、三甲基硅氧基硅酸所代表的有机硅类；丙烯酸烷基酯、有机硅丙烯酸酯、丙烯酰胺、或者它们的共聚物所代表的丙烯酸类；聚乙烯醇；聚氨酯；聚碳酸酯；聚酸酐；聚乙烯；聚丙烯等。

[0068] 另外，由具有生物体相容性的材料形成的片材的例子包含用于固定医疗用构件的片材、运动胶带用片材、肌肤装饰用片材、化妆用片材等。

[0069] 在这里，对被印刷对象的厚度不特别限制，根据被印刷对象的种类、用途等进行适当选择。本公开的喷墨印刷用油墨包含颜料的同时包含丙烯酸系粒子，因此颜料容易通过丙烯酸系粒子被固定在被印刷对象表面。因此，根据本公开的喷墨印刷用油墨，在例如厚度为10nm以上且3000nm以下、更优选为10nm以上且1000nm以下的薄膜上也可以印刷。

[0070] 另外，在这样的薄膜上形成图像时，可以在薄膜与支持它的支持体叠层而成的叠层体上进行印刷，在印刷后从支持体剥离薄膜。作为这样的支持体，可以是例如由吸水性高的材料形成的支持体。在支持体具有吸水性的情况下，可以使醇和水被支持体快速吸收，可以仅仅使颜料和丙烯酸系粒子固定在薄膜表面。因此，所得的图像难以发生渗润等，能够形成高精细的图像。吸水性高的支持体的例子包含纸、布、无纺布、织物、多孔质层涂布片材、纳米纤维片材、由吸水性聚合物或水溶性聚合物等形成的基材。

[0071] 实施例

[0072] 以下参照实施例来说明本发明。本发明的范围不被实施例限定解释。

[0073] [材料]

[0074] 各实施例和比较例中所使用的材料如下。

[0075] (颜料)

[0076] 黄色颜料: 氧化铁黄 (D50: 217nm)

[0077] 红色颜料: 氧化铁红 (D50: 291nm)

[0078] 白色颜料: 氧化钛 (D50: 103nm)

[0079] 蓝色颜料: 亚铁氰化铁 (D50: 159nm)

[0080] 黑色颜料: 炭黑 (D50: 112nm)

[0081] (丙烯酸系粒子)

[0082] 丙烯酸(酯)类共聚物

[0083] (溶剂)

[0084] 甘油

[0085] 1,3-丙二醇 (PD)

[0086] 精制水

[0087] (其他)

[0088] pH调节剂

[0089] 非离子性表面活性剂(蔗糖脂肪酸酯)

[0090] 阴离子系表面活性剂(聚氧乙烯月桂基醚乙酸钠)

[0091] 聚乙烯醇

[0092] 有机硅系粒子(聚二甲基硅氧烷)

[0093] [实施例1]

[0094] 以下述表1所示的成分比混合各材料,调制了黄色油墨、红色油墨、白色油墨、蓝色油墨以及黑色油墨(喷墨印刷用油墨)。另外,在一部分的实施例中,将水的一部分替换为pH调节剂来调节pH值,使喷墨印刷用油墨的pH值在7.0~9.5的范围内。因此,表1中显示的是水和pH调节剂的合计量。

[0095] [评价]

[0096] 对于所得的喷墨印刷用油墨,如下那样测定皮肤刺激性、粒度分布和粘度。此外,关于喷墨印刷用油墨的油墨固定性,也通过下述的方法确认。将结果示于表1中。

[0097] (皮肤刺激性)

[0098] 对于所调制的油墨,通过利用三维皮肤模型的皮肤刺激性试验的替代法,来评价皮肤刺激性。具体而言,以5%十二烷基硫酸钠(SDS)溶液为刺激性控制,以磷酸缓冲生理盐水(PBS)为阴性控制来进行。试验样品使用将所调制的油墨通过喷墨印刷而印刷在聚酯膜上而成的印刷物。将试验样品的油墨印刷面曝露于皮肤模型18小时,然后,将皮肤模型利用PBS洗涤并完全除去试验样品,转移至含有0.3mg/mL的3-(4,5-二甲基-2-噻唑基)-2,5-二苯基-2H-四氮唑溴化物(MTT)的试验培养基,培养3小时。然后,使皮肤模型浸渍在酸性异丙醇中24小时并提取蓝色甲臜。利用微量板读数器测定提取液在550nm的吸光度。然后,关于各试验样品的细胞生存率,在以将暴露在阴性控制的皮肤模型的吸光度设为100时的百分率表示时,将超过50%的情况评价为无皮肤刺激性,将小于50%的情况评价为有皮肤刺激性。

[0099] (粒度分布)

[0100] 测定所调制的各油墨的粒度分布。粒度分布的测定是在使用日机装株式会社制微跟踪粒度分布计UPA150、激光波长为780nm、激光输出为3mW的条件下进行的。粒度分布的测定从油墨刚刚调制后开始进行到2周后和4周后为止，评价经时变化。如果粒度分布无变化，则可以评价为能够从喷墨打印机稳定地排出。表1显示从调制油墨开始经过4周后的粒度分布的中央值(D50)和粒度分布的累计值的90%的值(D90)。此外，此时，如果(D50)为600nm以下且(D90)为900nm以下，则可以评价为能够从喷墨打印机稳定地印刷。

[0101] (粘度)

[0102] 测定所调制的各油墨的粘度时使用サーモサイエンティフィック制粘度-粘弹性测定装置HAAKE MARS。用注射器采取油墨0.3cc并取样在锥板上，在测定温度为25℃，一边以剪切速度为0.1～1000(1/s)使其变化一边进行测定。如果25℃的粘度为20mPa·s以下，则可以评价为能够从喷墨打印机稳定地印刷，尤其是如果25℃的粘度为8mPa·s以下，则可以评价为能够非常稳定地印刷。

[0103] (油墨固定性)

[0104] 将所得的各种颜色油墨填充到具备パナソニックプレシジョンデバイス株式会社制LB3喷墨头的喷墨打印机的油墨罐。然后，在作为被印刷对象的滤纸(厚度270μm)上，分别使用各自的油墨，形成15mm×5mm的矩形全涂色图案。将印刷后的片材(印刷物)在室温或者50℃的环境下静置。

[0105] 此外，将厚度为200nm的聚乳酸片材粘贴到由滤纸形成的支持体。粘贴方法如下，首先，用水分别润湿聚乳酸和支持体的粘贴面，然后使各个片材的润湿面附着并粘贴，进行12小时以上干燥。对如此操作制作的叠层印刷片材，也使用喷墨打印机，与上述同样地形成15mm×5mm的矩形全涂色图案。将印刷后的片材(印刷物)在室温或者50℃的环境下静置。

[0106] 对上述各印刷图案，分别每隔几分钟在上面按压纸巾，根据此时有无油墨的附着来评价油墨固定性。

[0107] 将评价基准设为以下的4个档次。

[0108] ◎：5分钟以内无油墨附着

[0109] ○：5分钟以内有油墨附着，但10分钟以内无油墨附着

[0110] △：10分钟以内有油墨附着，但30分钟以内无油墨附着

[0111] ×：即使经过30分钟还有油墨附着。

[0112] [表1]

	实施例 1-1	实施例 1-2	实施例 1-3	实施例 1-4	实施例 1-5
	黄色油墨	红色油墨	白色油墨	蓝色油墨	黑色油墨
颜料	氧化铁黄 10 质量%	氧化铁红 10 质量%	氧化钛 10 质量%	亚铁氟化铁 5 质量%	炭黑 5 质量%
丙烯酸系粒子	2.5 质量%				
醇	甘油：10 质量% 1,3-丙二醇：10 质量%				
水+ pH 调节剂	67.5 质量% (无 pH 调节剂)	67.5 质量% (无 pH 调节 剂)	67.5 质量% (无 pH 调节 剂)	69.5 质量% (有 pH 调节剂)	69.0 质量% (有 pH 调节剂)
表面活性剂	-	-	-	非离子性 表面活性剂 3 质量%	阴离子系 表面活性剂 3.5 质量%
皮肤刺激性	无刺激性	无刺激性	无刺激性	无刺激性	无刺激性
粒度分布 (nm)	D50: 240 D90: 620	D50: 292 D90: 707	D50: 175 D90: 350	D50: 210 D90: 397	D50: 147 D90: 236
粘度 (mPa·s)	5.3	5.6	3.0	3.5	5.2
油墨 固定性	常温 (滤纸)	◎	◎	◎	◎
	50°C (滤纸)	◎	◎	◎	◎
	常温 (薄膜)	◎	◎	◎	◎
	50°C (薄膜)	◎	◎	◎	◎

[0113]

[0114] (结果)

[0115] 如上述表1所示,在包含颜料、丙烯酸系粒子、醇以及水的喷墨印刷用油墨中,醇包含三元醇,进而,醇的量相对于油墨全部质量为30质量%以下,前述丙烯酸系粒子的量相对于颜料10质量份为0.5~10质量份的情况下,无论在使用什么样的颜料的情况下,粒度分布、粘度均为所期望的范围内,均能够从喷墨打印机稳定地排出。此外,对于由上述喷墨印刷用油墨获得的印刷物,无论被印刷对象的种类,均能够使油墨充分地固定。

[0116] [实施例2]

[0117] 以如下述表2所示的成分比混合各材料,调制了黄色油墨(喷墨印刷用油墨)。对于所得的喷墨印刷用油墨,评价从喷墨打印机排出的稳定性。此外,与实施例1同样地对皮肤刺激性进行了确认。

[0118] (排出稳定性)

[0119] 将所得的各种颜色的油墨填充到具备パナソニックプレシジョンデバイス株式会社制LB3喷墨头的喷墨打印机的油墨罐。然后,在作为被印刷对象的喷墨记录用纸(厚度270 μm)上,分别使用各自的油墨,一边改变从图案印刷刚结束、到下次印刷开始为止的停止间隔一边连续形成图案,该图案是将纵向和横向相邻的线以间隔350~370 μm 配置的格子状图案。根据在停止间隔为0分钟~5分钟时的被印刷对象上所记录的格子图案来评价排出稳定性。将评价基准设为以下4个档次。

[0120] ◎:停止间隔为5分钟时形成格子状图案

[0121] ○:停止间隔为3分钟时形成格子图案,但5分钟时没有形成格子图案

[0122] △:停止间隔为0分钟时形成格子图案,但3分钟时没有形成格子图案

[0123] ×:即使停止间隔为0分钟时也没有形成格子图案

[0124] 将结果示于表2。

[0125] [表2]

	实施例 2-1	实施例 2-2	实施例 2-3	比较例 2-1
黄色油墨				
颜料	氧化铁黄: 10 质量%			
丙烯酸系粒子	2.5 质量%			
醇	甘油: 10 质量% 1,3-丙二醇: 10 质量%	甘油: 20 质量%	甘油: 30 质量%	甘油: 40 质量%
水	67.5 质量%	67.5 质量%	57.5 质量%	47.5 质量%
皮肤刺激性	无刺激性	无刺激性	无刺激性	无刺激性
粒度分布 (nm)	D50: 240 D90: 620	D50: 234 D90: 580	D50: 255 D90: 593	D50: 285 D90: 740
粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	5.3	5.2	7.7	12.8
排出稳定性	◎	△	○	×

[0127] (结果)

[0128] 如表2所示,在醇的量相对于油墨总量为30质量%以下的情况(实施例2-1~2-3)

下,排出稳定性良好。与此相对,如果醇量超过30质量% (比较例2-1),则排出稳定性下降。三元醇(甘油)量越多,油墨就变得越难以干燥,因此排出稳定性变得容易提高,但是如果醇量过剩,则推测油墨的粘度变得容易增大,从而排出稳定性下降。

[0129] 此外,如果组合三元醇(甘油)和二元醇,则排出稳定性大幅提高。推测由于油墨粘度和油墨干燥性的平衡良好,因此排出稳定性提高。

[0130] [实施例3]

[0131] 以下述表3所示的组成混合各成分,调制了白色油墨(喷墨印刷用油墨)。对于所得的喷墨印刷用油墨,与实施例1同样地评价了皮肤刺激性。此外,通过下述的方法确认了固定性和耐水性。将结果示于表3和图1~4。另外,图1A是表示在比较例3-1的固定性试验后将纸巾压在油墨印刷面后的油墨附着状态的照片,图1B是表示在比较例3-1的耐水性试验后将纸巾压在印刷面后的油墨的附着状态的照片。同样,图2~4分别是表示关于比较例3-2、3-3以及实施例3-1的、在固定性试验和耐水性试验后将纸巾压在印刷面后的油墨的附着状态的照片。

[0132] (固定性评价)

[0133] 对于所得的白色油墨,为了更容易观察印刷后的涂膜的状态,利用旋涂法(转速2000rpm的条件)涂布在作为被印刷对象的聚酯膜上,形成了白色油墨层。将白色油墨层形成的片材(印刷物)在室温下静置1小时。分别对静置后的白色印刷层压上纸巾,根据此时有无油墨的附着来评价油墨的固定性。

[0134] 将评价基准设为以下2个档次。

[0135] ○:无掉色

[0136] ×:有掉色

[0137] (耐水性评价)

[0138] 与上述固定性评价同样地操作,将白色油墨旋转涂布在聚酯膜上而得的印刷物在室温下静置1小时。然后,用注射器将水1cc滴加到白色印刷层,然后压上纸巾,根据此时有无油墨的附着来评价印刷物的耐水性。

[0139] 将评价基准设为以下2个档次。

[0140] ○:无掉色

[0141] ×:有掉色

[0142] [表3]

	比较例 3-1	比较例 3-2	比较例 3-3	实施例 3-1
白色油墨				
颜料	氧化钛: 10 质量%			
树脂	无	聚乙烯醇: 5 质量%	有机硅系粒子: 5 质量%	丙烯酸系粒子 5 质量%
醇	甘油: 10 质量% / 1,3-丙二醇: 10 质量%			
水	70 质量%	65 质量%	65 质量%	65 质量%
皮肤刺激性	无刺激性	无刺激性	无刺激性	无刺激性
固定性	×	○	×	○
耐水性	×	×	×	○

[0143] [0144] 如上述表3和图1~图4所示,在含有丙烯酸系粒子的情况下,固定性和耐水性良好(实施例3-1)。与此相对,在油墨不包含树脂、或树脂为有机硅系粒子的情况下,固定性未充分提高,可观察到随着按压纸巾而产生的线状、条纹状的油墨的掉色,当然耐水性评价也低(比较例3-1和3-3)。此外,在油墨包含聚乙烯醇的情况下,虽然固定性良好,但如果滴加水,则可观察到油墨的掉色,耐水性不充分(比较例3-2)。

[0145] [实施例4]

[0146] 以下述表4所示的组成混合各成分,调制了黄色油墨(喷墨印刷用油墨)。与实施例1同样地评价所得的喷墨印刷用油墨的皮肤刺激性。此外,关于固定性和耐水性,通过与实施例3同样的方法确认。将结果示于表4。

[0147] [表4]

	比较例 4-1	实施例 4-1	实施例 4-2	实施例 4-3	实施例 4-4	比较例 4-2
黄色油墨						
颜料	氧化铁黄：10 质量%					
丙烯酸系 粒子	无	1 质量%	3 质量%	5 质量%	10 质量%	20 质量%
[0148] 醇	甘油：10 质量%/1,3-丙二醇：10 质量%					
水	70 质量%	69 质量%	67 质量%	65 质量%	60 质量%	50 质量%
皮肤 刺激性	无刺激性	无刺激性	无刺激性	无刺激性	无刺激性	无刺激性
固定性	×	○	○	○	○	○
耐水性	×	○	○	○	○	○
排出稳定性	◎	◎	◎	◎	○	△

[0149] 如上述表4所示,在包含丙烯酸系粒子作为粘合剂的情况下,固定性和耐水性良好(实施例4-1~4-4)。与此相对,在油墨不包含丙烯酸系粒子的情况下,油墨的固定性、图像的耐水性低(比较例4-1)。另一方面,如果丙烯酸系粒子的量过剩,则排出稳定性有下降的倾向(比较例4-2)。

[0150] 产业上的可利用性

[0151] 本公开的喷墨印刷用油墨具有生物体安全性,印字时不堵塞喷头而排出稳定性优异。因此,不仅在普通纸,而且在专用记录纸、塑料、布等纸以外的被印刷对象上也能够高精细印刷。因此,作为在医疗、食品、化妆品领域的着色、包装容器制造等的印刷用油墨等是有用的。

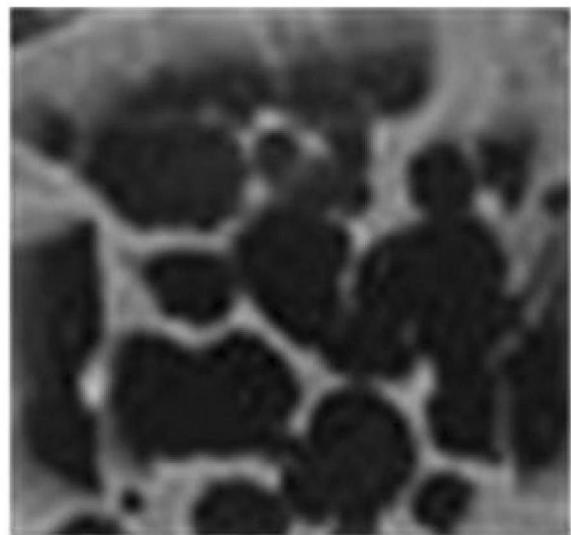


图1A

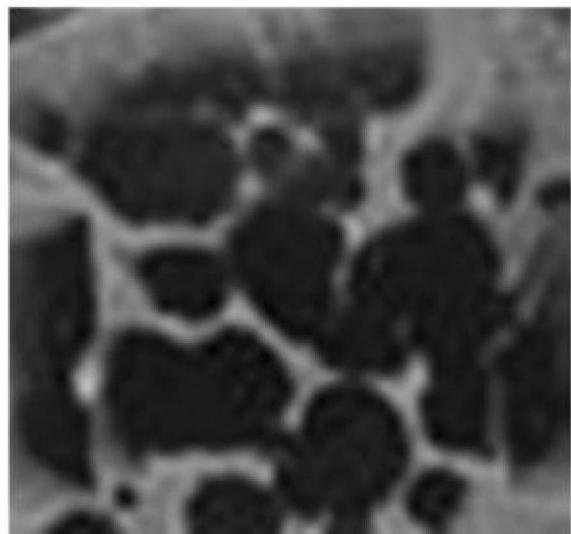


图1B

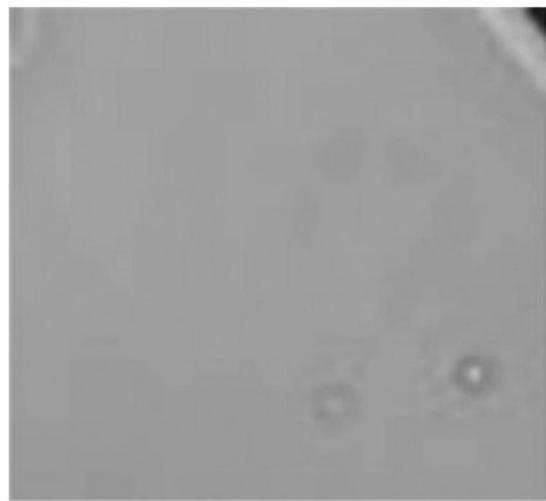


图2A

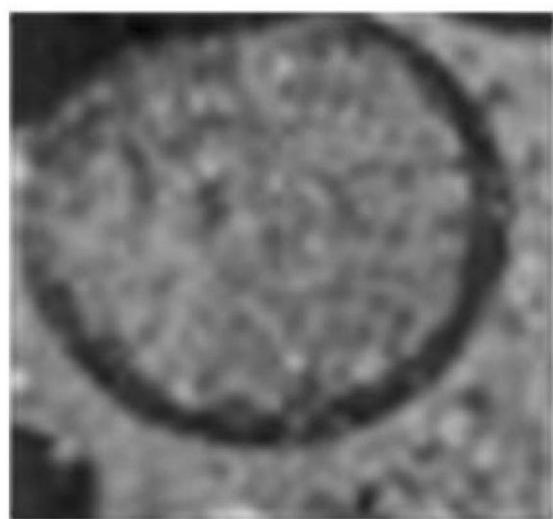


图2B

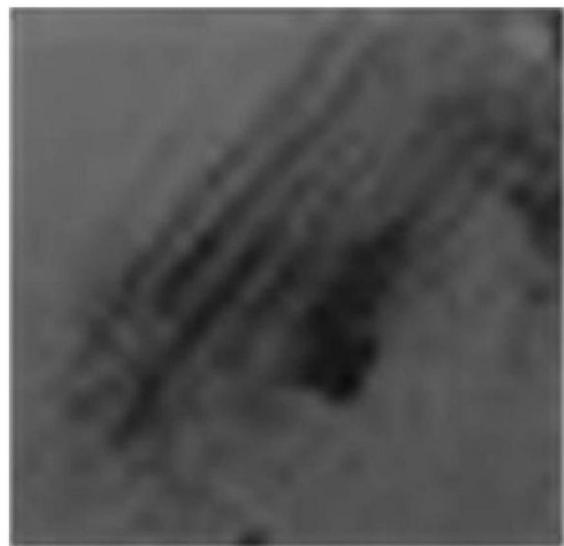


图3A

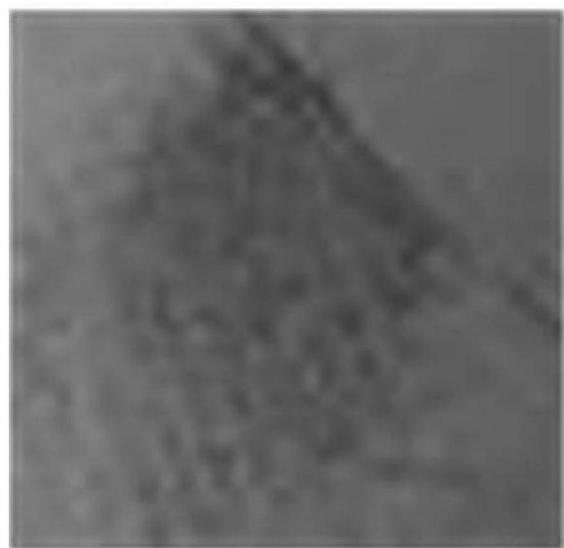


图3B



图4A

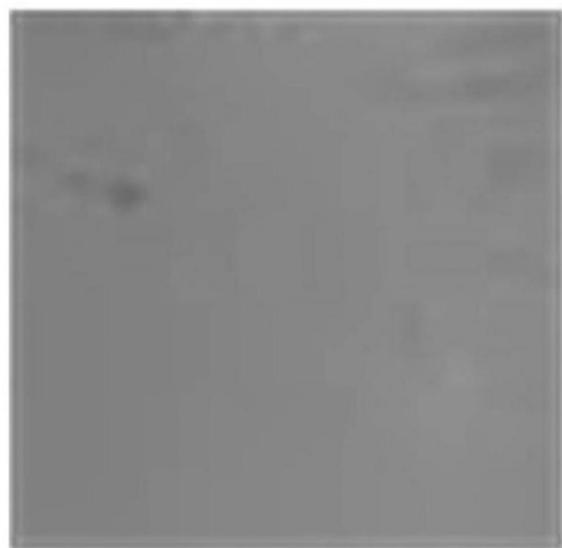


图4B