



(21) 申请号 202411398168.2

(22) 申请日 2021.11.25

(30) 优先权数据

2020-197109 2020.11.27 JP

(62) 分案原申请数据

202180079280.8 2021.11.25

(71) 申请人 花王株式会社

地址 日本

(72) 发明人 森和真 中西亮

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳 丁哲音

(51) Int. Cl.

C09D 11/322 (2014.01)

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

水性油墨

(57) 摘要

本发明涉及一种水性油墨,其中,所述水性油墨含有颜料、定影用树脂和水,定影用树脂含有来源于(甲基)丙烯酸(A)的结构单元、来源于(甲基)丙烯酸环烷基酯(B)的结构单元、以及来源于制成均聚物时的玻璃化转变温度(T_g)为0°C以下的(甲基)丙烯酸烷基酯(C)的结构单元,来源于(甲基)丙烯酸(A)的结构单元的含量在定影用树脂的全部结构单元中为6~25质量%,来源于(甲基)丙烯酸环烷基酯(B)的结构单元的含量在定影用树脂的全部结构单元中为30~90质量%。

1. 一种水性油墨,其中,
所述水性油墨含有颜料、定影用树脂和水,
定影用树脂包含:来源于(甲基)丙烯酸(A)的结构单元、来源于(甲基)丙烯酸环烷基酯(B)的结构单元、以及来源于制成均聚物时的玻璃化转变温度 T_g 为 0°C 以下的(甲基)丙烯酸烷基酯(C)的结构单元,
来源于(甲基)丙烯酸(A)的结构单元的含量在定影用树脂的全部结构单元中为6质量%以上且25质量%以下,
来源于(甲基)丙烯酸环烷基酯(B)的结构单元的含量在定影用树脂的全部结构单元中为30质量%以上且90质量%以下,
定影用树脂的玻璃化转变温度 T_g 为 -20°C 以上且 40°C 以下。
2. 根据权利要求1所述的水性油墨,其中,
(甲基)丙烯酸环烷基酯(B)为选自(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、及(甲基)丙烯酸环庚酯中的1种以上。
3. 根据权利要求1或2所述的水性油墨,其中,
(甲基)丙烯酸烷基酯(C)为选自丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯和丙烯酸己酯中的1种以上。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的水性油墨,其中,
来源于(甲基)丙烯酸烷基酯(C)的结构单元的含量在定影用树脂的全部结构单元中为4质量%以上且60质量%以下。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的水性油墨,其中,
定影用树脂的酸值为 20mgKOH/g 以上且 200mgKOH/g 以下。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的水性油墨,其中,
定影用树脂的重均分子量为2万以上且100万以下。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的水性油墨,其中,
定影用树脂为树脂颗粒的形态,该树脂颗粒的平均粒径为 10nm 以上且 300nm 以下。
8. 根据权利要求7所述的水性油墨,其中,
树脂颗粒为均质结构。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的水性油墨,其中,
水性油墨中的定影用树脂的含量为0.5质量%以上且10质量%以下。
10. 根据权利要求1~9中任一项所述的水性油墨,其中,
所述水性油墨进一步含有水溶性有机溶剂。
11. 根据权利要求10所述的水性油墨,其中,
水溶性有机溶剂为选自二醇醚及多元醇中的1种以上。
12. 根据权利要求10或11所述的水性油墨,其中,
水性油墨中的水溶性有机溶剂的含量为10质量%以上且50质量%以下。
13. 根据权利要求1~12中任一项所述的水性油墨,其中,
所述水性油墨进一步含有表面活性剂。
14. 根据权利要求13所述的水性油墨,其中,
表面活性剂为选自炔二醇类表面活性剂和硅酮类表面活性剂中的1种以上。

15. 根据权利要求13或14所述的水性油墨,其中,水性油墨中的表面活性剂的合计含量为0.1质量%以上且5质量%以下。
16. 根据权利要求1~5中任一项所述的水性油墨,其中,颜料为含有颜料的聚合物颗粒的形态。
17. 根据权利要求16所述的水性油墨,其中,构成含有颜料的聚合物颗粒的聚合物为乙烯基类树脂。
18. 根据权利要求17所述的水性油墨,其中,乙烯基类树脂具有来源于(a-1)离子性单体的结构单元、来源于(a-2)疏水性单体和/或(a-3)非离子性单体的结构单元。
19. 根据权利要求18所述的水性油墨,其中,乙烯基类树脂中的(a-1)成分的含量为5质量%以上且45质量%以下。
20. 根据权利要求18或19所述的水性油墨,其中,乙烯基类树脂中的(a-2)成分的含量为30质量%以上且90质量%以下。
21. 根据权利要求18~20中任一项所述的水性油墨,其中,作为(a-1)成分相对于(a-2)成分的质量比,(a-1)成分/(a-2)成分为0.15以上且1.2以下。
22. 根据权利要求18~21中任一项所述的水性油墨,其中,乙烯基类树脂的重均分子量为5000以上且15万以下。
23. 根据权利要求16~22中任一项所述的水性油墨,其中,构成含有颜料的聚合物颗粒的聚合物的酸值为50mgKOH/g以上且400mgKOH/g以下。
24. 根据权利要求16~23中任一项所述的水性油墨,其中,含有颜料的聚合物颗粒为将含有颜料的聚合物颗粒进一步用交联剂交联而成的含有颜料的交联聚合物颗粒。
25. 根据权利要求16所述的水性油墨,其中,构成含有颜料的聚合物颗粒的聚合物为含有来源于醇成分的结构单元和来源于羧酸的结构单元的聚酯树脂。
26. 根据权利要求25所述的水性油墨,其中,来源于醇成分的结构单元含有芳香族二醇。
27. 根据权利要求25所述的水性油墨,其中,来源于羧酸的结构单元含有选自芳香族二羧酸及脂肪族二羧酸中的1种以上。
28. 根据权利要求16~27中任一项所述的水性油墨,其中,作为定影用树脂相对于含有颜料的聚合物颗粒的质量比,定影用树脂/含有颜料的聚合物颗粒为0.1以上且2以下。
29. 根据权利要求1~28中任一项所述的水性油墨,其中,水性油墨中的水的含量为30质量%以上且90质量%以下。
30. 根据权利要求1~29中任一项所述的水性油墨,其中,用于树脂膜。
31. 根据权利要求1~30中任一项所述的水性油墨,其中,用于喷墨印刷。

水性油墨

[0001] 本申请是申请日为2021年11月25日、申请号为202180079280.8、发明名称为水性油墨的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种水性油墨。

背景技术

[0003] 在包装印刷等工业印刷市场中,从耐久性的观点出发,主要使用树脂膜作为印刷介质。在印刷介质为树脂膜的情况下,与纸介质不同,从树脂膜不吸收油墨、油墨的润湿性差、树脂膜的构成树脂为低极性等方面考虑,作为课题可以举出油墨的定影性。油墨向树脂膜的定影性不足是指油墨涂膜容易从树脂膜上剥离,油墨的剥离会损害印刷物的美观性,降低食品等内容物的保存性。因此,要求油墨向树脂膜的定影性。

[0004] 以往,通过使用溶剂油墨或UV油墨而能够进行向树脂膜的定影,但挥发性有机溶剂、残留单体对环境、人体的负荷大。因此,环境负荷小的水性油墨的使用正在推进。但是,水性油墨对于树脂膜的定影性是大的课题,需要水性油墨的新的定影性赋予技术。

[0005] 例如,作为能够记录定影性、耐擦拭性优异的图像的喷墨用水性油墨,在日本特开2017-210604(专利文献1)中公开了一种水性油墨,其含有树脂颗粒,该树脂颗粒具有:由包含特定量的源自含有环状脂肪族基团的烯键式不饱和单体的单元的第一树脂形成的第一层(内侧)、和由具有特定量的源自含有离子性基团的烯键式不饱和单体的单元的第二树脂形成的第二层(外侧)。

发明内容

[0006] 本发明涉及一种水性油墨,其中,所述水性油墨含有颜料、定影用树脂和水,定影用树脂包含来源于(甲基)丙烯酸(A)的结构单元、来源于(甲基)丙烯酸环烷基酯(B)的结构单元、以及来源于制成均聚物时的玻璃化转变温度(T_g)为0°C以下的(甲基)丙烯酸烷基酯(C)的结构单元,来源于(甲基)丙烯酸(A)的结构单元的含量在定影用树脂的全部结构单元中为6质量%以上且25质量%以下,来源于(甲基)丙烯酸环烷基酯(B)的结构单元的含量在定影用树脂的全部结构单元中为30质量%以上且90质量%以下。

具体实施方式

[0007] 在使用水性油墨对树脂膜进行印刷的情况下,需要水性油墨充分地定影于树脂膜,但在专利文献1的技术中,油墨的定影性不充分。

[0008] 本发明涉及一种对树脂膜具有优异的定影性的水性油墨。

[0009] 本发明人发现,通过使用含有来源于(甲基)丙烯酸的结构单元、来源于(甲基)丙烯酸环烷基酯的结构单元、以及来源于制成均聚物时的玻璃化转变温度为0°C以下的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元的树脂作为定影用树脂,能够解决上述课题。

[0010] 即,本发明涉及一种水性油墨,其是含有颜料、定影用树脂和水的水性油墨,

[0011] 定影用树脂包含来源于(甲基)丙烯酸(A)的结构单元、来源于(甲基)丙烯酸环烷基酯(B)的结构单元、以及来源于制成均聚物时的玻璃化转变温度(T_g)为 0°C 以下的(甲基)丙烯酸烷基酯(C)的结构单元,

[0012] 来源于(甲基)丙烯酸(A)的结构单元的含量在定影用树脂的全部结构单元中为6质量%以上且25质量%以下,

[0013] 来源于(甲基)丙烯酸环烷基酯(B)的结构单元的含量在定影用树脂的全部结构单元中为30质量%以上且90质量%以下。

[0014] 根据本发明,能够提供一种对树脂膜具有优异的定影性的水性油墨。

[0015] [水性油墨]

[0016] 本发明的水性油墨为含有颜料、定影用树脂和水的水性油墨,

[0017] 定影用树脂包含来源于(甲基)丙烯酸(A)的结构单元、来源于(甲基)丙烯酸环烷基酯(B)的结构单元、以及来源于制成均聚物时的玻璃化转变温度(T_g)为 0°C 以下的(甲基)丙烯酸烷基酯(C)的结构单元,

[0018] 来源于(甲基)丙烯酸(A)的结构单元的含量在定影用树脂的全部结构单元中为6质量%以上且25质量%以下,

[0019] 来源于(甲基)丙烯酸环烷基酯(B)的结构单元的含量在定影用树脂的全部结构单元中为30质量%以上且90质量%以下。

[0020] 需要说明的是,“水性”是指在介质中,水占最大比例。

[0021] 根据本发明,能够提供一种对树脂膜具有优异的定影性的水性油墨。其原因未必明确,但认为如下。

[0022] 本发明的水性油墨中含有的定影用树脂含有来源于(甲基)丙烯酸环烷基酯(B)的结构单元。认为该(甲基)丙烯酸环烷基酯(B)的环烷基酯部位与树脂膜密切地相互作用,因此,定影性提高。

[0023] 另外,认为定影用树脂含有来源于制成均聚物时的玻璃化转变温度(T_g)为 0°C 以下的(甲基)丙烯酸烷基酯(C)的结构单元,因此,能够降低定影用树脂的 T_g ,从而对树脂膜的润湿性提高,定影性提高。

[0024] <水性油墨>

[0025] 本发明的水性油墨至少含有颜料、定影用树脂和水,在喷墨印刷中发挥优异的定影性,因此,优选作为喷墨印刷用使用。

[0026] 作为本发明的水性油墨中使用的颜料的优选方式,可以举出:(i)能够无分散剂地保持分散状态的颜料、即自分散型颜料的形态;(ii)使颜料以低分子或高分子的表面活性剂分散而成的颜料颗粒的形态;(iii)含有颜料的聚合物颗粒的形态。其中,从颜料的分散稳定性和定影性的观点出发,优选为含有颜料的聚合物颗粒的形态。

[0027] 在此,“含有颜料的聚合物颗粒”(以下也称为“含有颜料的聚合物颗粒”)是指聚合物包含颜料的形态的颗粒、颜料的一部分在由聚合物和颜料构成的颗粒的表面露出的形态的颗粒、聚合物吸附于颜料的一部分的形态的颗粒,也可以是它们的混合物。其中,更优选聚合物包含颜料的形态的颗粒。

[0028] [颜料]

[0029] 本发明中使用的颜料可以是无机颜料和有机颜料中的任一种。

[0030] 作为无机颜料,例如可以举出炭黑、金属氧化物等,在黑色油墨中,优选炭黑。作为炭黑,可以举出炉法炭黑、灯黑、乙炔黑、槽法炭黑等。白色油墨中,可以举出二氧化钛、氧化锌、二氧化硅、氧化铝、氧化镁等金属氧化物等。

[0031] 作为有机颜料,例如可以举出偶氮颜料、重氮颜料、酞菁颜料、喹吖啶酮颜料、异吲哚啉酮颜料、二噁嗪颜料、茈颜料、紫环酮颜料、硫靛颜料、葱醌颜料、喹酞酮颜料等。

[0032] 色调没有特别限定,在有彩色油墨中,可以使用黄色、品红色、青色、红色、蓝色、橙色、绿色等彩色颜料中的任一种。

[0033] 上述颜料可以单独使用或将2种以上混合使用。

[0034] [含有颜料的聚合物颗粒]

[0035] 构成含有颜料的聚合物颗粒的聚合物(以下,也称为“聚合物a”)只要至少具有颜料分散能力,就没有特别限制。

[0036] 作为聚合物a,可以举出通过乙烯基单体的加成聚合而得到的乙烯基类树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂等。其中,从颜料的分散稳定性和定影性的观点出发,优选为选自乙烯基类树脂和聚酯树脂中的1种以上,更优选为乙烯基类树脂。

[0037] 聚合物a可以使用适当合成的合成品,也可以使用市售品。

[0038] 含有颜料的聚合物颗粒更优选为将含有颜料的聚合物颗粒进一步用交联剂交联而成的含有颜料的交联聚合物颗粒(以下也称为“含有颜料的交联聚合物颗粒”),进一步优选为含有颜料的交联乙烯基聚合物颗粒。

[0039] 交联前的聚合物a可以是水溶性聚合物,也可以是水不溶性聚合物,但更优选为水不溶性聚合物。即使所使用的聚合物为水溶性聚合物,只要进行交联处理,该聚合物也成为水不溶性聚合物。

[0040] 本说明书中,聚合物的“水不溶性”是指在105°C下干燥2小时,使达到恒量的聚合物溶解于25°C的水100g时,其溶解量小于10g。在聚合物为阴离子性聚合物的情况下,其溶解量为将聚合物的阴离子性基团用氢氧化钠中和100%时的溶解量。

[0041] [乙烯基类树脂]

[0042] 聚合物a为乙烯基类树脂时,从提高颜料的分散稳定性的观点出发,乙烯基类树脂优选含有来源于(a-1)离子性单体的结构单元,进一步优选具有来源于(a-2)疏水性单体和/或(a-3)非离子性单体的结构单元。

[0043] [(a-1)离子性单体]

[0044] 作为(a-1)离子性单体,优选阴离子性单体,可以举出羧酸单体、磺酸单体等,更优选羧酸单体。

[0045] 作为羧酸单体,可以举出选自(甲基)丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸及柠康酸中的1种以上,优选为(甲基)丙烯酸。“(甲基)丙烯酸”是指从丙烯酸和甲基丙烯酸中选择的至少1种。

[0046] [(a-2)疏水性单体]

[0047] (a-2)疏水性单体的“疏水性”是指在将单体在25°C的离子交换水100g中溶解直至饱和时,其溶解量小于10g。

[0048] 作为(a-2)疏水性单体的具体例子,可以举出日本特开2018-83938号公报的第

[0020] ~ [0022]段中记载的疏水性单体。其中,优选为具有碳原子数为1以上且18以下、特别是碳原子数为1以上且10以下的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯、具有碳原子数为6以上且22以下的芳香族基团的含芳香族基团的单体、在单末端具有聚合性官能团的大分子单体等,更优选为选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及(甲基)丙烯酸苄酯中的1种以上。

[0049] 在单末端具有聚合性官能团的大分子单体为数均分子量为500以上且10万以下、优选为1,000以上且1万以下的化合物,作为聚合性官能团,可以举出丙烯酰氧基或甲基丙烯酰氧基。

[0050] 作为大分子单体,优选为含芳香族基团的单体类大分子单体,作为构成其的含芳香族基团的单体,可以举出上述的含芳香族基团的单体。

[0051] 作为商业上可获得的苯乙烯类大分子单体的具体例子,可以举出东亚合成株式会社制的AS-6(S)、AN-6(S)、HS-6(S)等。

[0052] [(a-3)非离子性单体]

[0053] (a-3)非离子性单体是与水或水溶性有机溶剂的亲水性高的单体,例如是含有羟基、聚亚烷基二醇链的单体。

[0054] 作为(a-3)成分的具体例子,可以举出日本特开2018-83938号公报的第[0018]段中记载的非离子性单体。其中,优选为选自甲氧基聚乙二醇($n=1\sim 30$) (甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇($n=2\sim 30$) (甲基)丙烯酸酯中的1种以上。

[0055] 上述(a-1) ~ (a-3)成分可以分别单独使用各成分中所含的单体成分或将2种以上混合使用。

[0056] (乙烯基类树脂中的各结构单元的含量)

[0057] 从提高颜料的分散稳定性的观点出发,乙烯基类树脂中的来源于(a-1) ~ (a-3)成分的结构单元的含量如下所述。

[0058] (a-1)成分的含量优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为12质量%以上,并且,优选为45质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为35质量%以下。

[0059] (a-2)成分的含量优选为30质量%以上,更优选为40质量%以上,进一步优选为50质量%以上,并且,优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下,进一步优选为70质量%以下。

[0060] 含有(a-3)成分时,其含量优选为2质量%以上,更优选为5质量%以上,进一步优选为10质量%以上,并且,优选为45质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为35质量%以下。

[0061] (a-1)成分相对于(a-2)成分的质量比[(a-1)成分/(a-2)成分]优选为0.15以上,更优选为0.2以上,进一步优选为0.25以上,并且,优选为1.2以下,更优选为0.8以下,进一步优选为0.5以下。

[0062] (乙烯基类树脂的制造)

[0063] 乙烯基类树脂可以通过利用公知的聚合法使单体混合物共聚而制造。作为聚合法,优选为溶液聚合法。

[0064] 溶液聚合法中使用的溶剂没有限制,优选水、脂肪族醇、酮类、醚类、酯类等极性溶剂,更优选水、甲醇、乙醇、丙酮、甲基乙基酮等。

[0065] 聚合时,可以使用聚合引发剂或聚合链转移剂。作为聚合引发剂,可以举出过硫酸铵、过硫酸钾等过硫酸盐、水溶性偶氮聚合引发剂等,作为聚合链转移剂,可以举出硫醇类等。

[0066] 聚合温度根据使用的聚合引发剂、单体、溶剂的种类等而不同,优选为30°C以上,更优选为50°C以上,并且,优选为95°C以下,更优选为80°C以下。

[0067] 聚合气氛优选为氮气或惰性气体气氛。

[0068] 乙烯基类树脂优选如后所述用中和剂进行中和。

[0069] 从分散稳定性、定影性的观点出发,乙烯基类树脂的重均分子量优选为5000以上、更优选为8000以上、进一步优选为1万以上,并且,优选为15万以下、更优选为10万以下、进一步优选为8万以下。

[0070] 从与上述同样的观点出发,聚合物a的酸值优选为50mgKOH/g以上、更优选为70mgKOH/g以上、进一步优选为90mgKOH/g以上,并且,优选为400mgKOH/g以下、更优选为300mgKOH/g以下、进一步优选为200mgKOH/g以下。

[0071] 聚合物的重均分子量及酸值的测定可以通过实施例记载的方法进行。

[0072] [聚酯树脂]

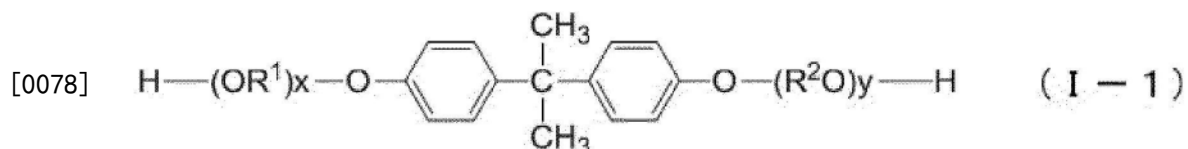
[0073] 在聚合物a为聚酯树脂的情况下,聚酯树脂含有来源于醇成分的结构单元和来源于羧酸的结构单元。

[0074] (醇成分)

[0075] 作为聚酯树脂的原料单体的醇成分,可以举出芳香族多元醇、脂肪族多元醇等多元醇,优选含有芳香族二醇。

[0076] 作为芳香族二醇,优选双酚A的环氧烷烃加成物。

[0077] 双酚A的环氧烷烃加成物具体来说优选为下述通式(I-1)所表示的化合物。



[0079] 通式(I-1)中,OR¹、R²O均为氧亚烷基,优选分别独立地为碳原子数为1以上且4以下的氧亚烷基,更优选为氧亚乙基或氧亚丙基。

[0080] x和y为环氧烷烃的加成摩尔数,从与羧酸成分的反应性的观点出发,x与y之和的平均值优选为2以上,并且,优选为7以下,更优选为5以下,进一步优选为3以下。

[0081] 另外,x个OR¹和y个R²O可以各自相同也可以不同,从对印刷介质的定影性的观点出发,优选相同。该双酚A的环氧烷烃加成物优选为环氧丙烷加成物和环氧乙烷加成物,更优选为双酚A的环氧丙烷加成物。

[0082] 从提高定影性的观点出发,醇成分中的双酚A的环氧烷烃加成物的含量优选为50摩尔%以上,更优选为60摩尔%以上,进一步优选为70摩尔%以上,并且为100摩尔%以下。

[0083] 作为聚酯树脂的原料单体的醇成分,除了双酚A的环氧烷烃加成物以外,也可以使用其他的醇成分。作为其他的醇成分,可以举出乙二醇、丙二醇(1,2-丙二醇)、甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷、氢化双酚A、山梨糖醇、或它们的氧化烷烃(碳原子数为2以上且4以下)加成物(平均加成摩尔数为1以上且16以下)等。

[0084] (羧酸成分)

[0085] 作为聚酯树脂的原料单体的羧酸成分中,包含羧酸、以及它们的酸酐和它们的烷基(碳原子数为1以上且3以下)酯等。

[0086] 作为羧酸成分,可以举出芳香族二羧酸、脂肪族二羧酸、脂环式二羧酸及3元以上的多元羧酸等,优选为选自芳香族二羧酸及脂肪族二羧酸中的1种以上。

[0087] 作为芳香族二羧酸,优选邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸,更优选对苯二甲酸。

[0088] 作为脂肪族二羧酸,可以举出不饱和脂肪族二羧酸及饱和脂肪族二羧酸,作为不饱和脂肪族二羧酸,优选富马酸、马来酸,更优选富马酸,作为饱和脂肪族二羧酸,优选己二酸、琥珀酸。作为脂环式二羧酸,优选环己烷二羧酸、萘烷二羧酸、四氢邻苯二甲酸,作为3元以上的多元羧酸,优选偏苯三酸、均苯四酸。

[0089] 上述羧酸成分可以单独使用或并用2种以上。

[0090] 上述羧酸成分中,优选芳香族二羧酸及脂肪族二羧酸,更优选脂肪族二羧酸,进一步优选不饱和脂肪族二羧酸,更进一步优选富马酸。另外,也优选将芳香族二羧酸和/或脂环式二羧酸与不饱和脂肪族二羧酸并用。

[0091] 羧酸成分中的不饱和脂肪族二羧酸的含量优选为25摩尔%以上、更优选为40摩尔%以上、进一步优选为60摩尔%以上、更进一步优选为70摩尔%以上,并且为100摩尔%以下。

[0092] (聚酯树脂的制造)

[0093] 聚酯树脂可以至少使醇成分与羧酸成分缩聚而得到。例如,可以通过在惰性气体气氛中根据需要使用酯化催化剂在180°C以上且250°C以下的温度下将上述醇成分和上述羧酸成分缩聚来制造。该醇成分及该羧酸成分的优选实施方式及优选含量分别如上所述。

[0094] 在聚酯树脂的缩聚反应中,优选使用酯化催化剂。

[0095] 作为酯化催化剂,可以举出锡催化剂、钛催化剂、三氧化锑、乙酸锌、二氧化锗等金属化合物等,从酯化反应效率的观点出发,优选锡催化剂。作为锡催化剂,优选氧化二丁基锡、二(2-乙基己酸)锡(II)、或它们的盐等,更优选二(2-乙基己酸)锡(II)。

[0096] 另外,根据需要,也可以进一步使用3,4,5-三羟基苯甲酸等酯化助催化剂,也可以并用4-叔丁基邻苯二酚、对苯二酚等自由基阻聚剂。

[0097] 从提高定影性的观点出发,聚酯树脂的酸值优选为5mgKOH/g以上、更优选为10mgKOH/g以上、进一步优选为15mgKOH/g以上,并且,优选为70mgKOH/g以下、更优选为50mgKOH/g以下、进一步优选为40mgKOH/g以下。

[0098] 从提高定影性的观点出发,聚酯树脂的重均分子量优选为8000以上、更优选为1万以上、进一步优选为1.2万以上,并且,从颜料的分散稳定性的观点出发,优选为20万以下、更优选为10万以下、进一步优选为5万以下。

[0099] 聚酯树脂的酸值、重均分子量可以通过适当调节所使用的单体的种类、配合比率、缩聚的温度、反应时间来制备期望的树脂。另外,聚酯树脂的酸值、重均分子量通过实施例中记载的方法测定。

[0100] [含有颜料的聚合物颗粒的制备]

[0101] 含有颜料的聚合物颗粒可以通过具有下述工序1和2的方法作为颜料水分散体有

效地制造。

[0102] 工序1:对含有颜料、聚合物a、有机溶剂和水的颜料混合物进行分散处理而得到分散处理物的工序

[0103] 工序2:从工序1中得到的分散处理物中除去有机溶剂,得到含有颜料的聚合物颗粒A的水分散体(以下,也称为“颜料水分散体(i)”)的工序

[0104] 在聚合物a为乙烯基类树脂的情况下,优选进一步进行下述工序3。

[0105] 工序3:向工序2中得到的颜料水分散体(i)中添加交联剂,使含有颜料的聚合物颗粒交联,得到含有颜料的交联聚合物颗粒的水分散体(I)(以下也称为“颜料水分散体(I)”)的工序

[0106] 本发明所涉及的含有颜料的聚合物颗粒也包含工序3中得到的含有颜料的交联聚合物颗粒。

[0107] (工序1)

[0108] 工序1中的颜料混合物优选通过如下方法得到:使聚合物a溶解于有机溶剂中,接着,将颜料、水以及根据需要的中和剂、表面活性剂等加入到所得到的有机溶剂溶液中进行混合,得到水包油型的分散液。

[0109] 工序1中使用的有机溶剂没有限制,优选为酮类、醚类、酯类、碳原子数为1以上且3以下的脂肪族醇等,从提高对颜料的润湿性、聚合物a对颜料的吸附性的观点出发,更优选为碳原子数为4以上且8以下的酮,进一步优选为甲基乙基酮、甲基异丁基酮,更进一步优选为甲基乙基酮。在作为聚合物a通过溶液聚合法合成乙烯基类树脂的情况下,也可以直接使用聚合中使用的溶剂。

[0110] 聚合物a具有酸基的情况下,优选该酸基的至少一部分使用中和剂进行中和。由此,认为中和后显现的电荷斥力变大,能够抑制水性油墨中的颜料颗粒的凝聚,提高颜料的分散稳定性。

[0111] 在中和的情况下,优选以pH成为7以上且11以下的方式进行中和。

[0112] 作为中和剂,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾、氨、各种胺等碱,优选为氢氧化钠和氨。

[0113] 另外,也可以预先中和聚合物a。

[0114] 从提高分散稳定性的观点出发,中和剂的使用当量优选为20摩尔%以上、更优选为30摩尔%以上、进一步优选为40摩尔%以上,并且,优选为150摩尔%以下、更优选为120摩尔%以下、进一步优选为100摩尔%以下。

[0115] 在此,中和剂的使用当量在将中和前的聚合物a作为“聚合物a'”的情况下,可以通过下式求出。

[0116] 中和剂的使用当量(摩尔%) = $\left[\frac{\text{中和剂的添加质量 (g)} / \text{中和剂的当量}}{\{ \text{聚合物a' 的酸值 (mgKOH/g)} \times \text{聚合物a' 的质量 (g)} \} / (56 \times 1,000)} \right] \times 100$

[0117] 工序1中的分散处理也可以仅通过利用剪切应力的主分散将颜料颗粒微粒化至所期望的粒径,但从得到均匀的颜料水分散体的观点出发,优选将颜料混合物预分散后,进一步进行主分散。

[0118] 作为用于预分散的分散机,可以使用锚翼、分散翼等通常使用的混合搅拌装置。

[0119] 作为提供用于主分散的剪切应力的装置,例如可以举出辊磨机、捏合机等混炼机、

微射流均质机等高压均质机、油漆搅拌器、珠磨机等介质式分散机。其中,从使颜料小粒径化的观点出发,优选使用高压均质机、珠磨机。

[0120] 在使用高压均质机进行分散处理的情况下,通过以20MPa以上的分散压力进行通过次数的控制,能够以使颜料成为所希望的粒径的方式进行控制,也能够调整后述的颜料水分散体(I)的平均粒径。

[0121] (工序2)

[0122] 工序2中的有机溶剂的除去可以通过公知的方法进行。所得到的颜料水分散体(i)中的有机溶剂优选实质上被除去,但只要不损害本发明的目的,例如也可以残留0.1质量%以下。

[0123] 另外,为了除去粗大颗粒等,优选将除去了有机溶剂的水分散体进一步离心分离后,用过滤器等对液层部分进行过滤,将通过该过滤器等而成的物质作为颜料水分散体(i)而得到。

[0124] (工序3)

[0125] 工序3是可选的,在工序2中得到的颜料水分散体(i)中添加交联剂,使构成含有颜料的聚合物颗粒的聚合物a的羧基的一部分交联,在含有颜料的聚合物颗粒的表层部形成交联结构,得到含有颜料的交联聚合物颗粒的颜料水分散体(I)。由此,认为聚合物a交联而成的聚合物被牢固地吸附或固定化于颜料表面,颜料的凝聚被抑制,作为结果,所得到的油墨的分散稳定性进一步提高。

[0126] 作为交联剂,优选为分子中具有2个以上的环氧基的多官能环氧化合物,更优选为具有2个以上的缩水甘油醚基的化合物,进一步优选为具有碳原子数为3以上且4以下的羟基的多元醇的聚缩水甘油醚化合物。

[0127] 从提高反应容易性等的观点出发,交联剂的分子量优选为120以上,更优选为150以上,并且,优选为2,000以下,更优选为1,500以下。

[0128] 交联剂的环氧当量优选为90以上,更优选为100以上,并且,优选为300以下,更优选为200以下。

[0129] 作为交联剂的优选例子,可以举出三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚(水溶性27质量%)、季戊四醇聚缩水甘油醚(水溶性0质量%)等聚缩水甘油醚等。

[0130] 从提高定影性等的观点出发,工序3中的交联率以交联剂的交联性官能团的摩尔当量数相对于聚合物a的羧基的摩尔当量数的比计优选为15摩尔%以上、更优选为20摩尔%以上、进一步优选为25摩尔%以上,并且,优选为80摩尔%以下、更优选为60摩尔%以下、进一步优选为50摩尔%以下。

[0131] 从与上述同样的观点出发,交联处理的温度优选为40°C以上,更优选为50°C以上,并且,优选为90°C以下,更优选为80°C以下。

[0132] 在通过工序3得到的含有颜料的交联聚合物颗粒的颜料水分散体(I)中,从确保将该颜料水分散体(I)用于本发明的水性油墨时的保存稳定性的观点出发,构成含有颜料的交联聚合物颗粒的聚合物具有交联结构的情况下的酸值优选为40mgKOH/g以上、更优选为60mgKOH/g以上、进一步优选为80mgKOH/g以上,并且,优选为160mgKOH/g以下、更优选为130mgKOH/g以下、进一步优选为100mgKOH/g以下。本发明中聚合物具有交联结构的情况下的酸值可以通过对交联前的聚合物a的酸值乘以交联率来计算。

[0133] 从提高颜料水分散体的分散稳定性的观点出发,所得到的颜料水分散体(I)的不挥发成分浓度(固体成分浓度)优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上,并且,优选为45质量%以下,更优选为40质量%以下。

[0134] 固体成分浓度通过实施例中记载的方法来测定。

[0135] 从分散稳定性的观点出发,颜料水分散体(I)中的颜料的含量优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为12质量%以上,并且,优选为45质量%以下,更优选为40质量%以下。

[0136] 颜料水分散体(I)中的构成含有颜料的(交联)聚合物颗粒的(交联)聚合物与颜料的质量比[(交联)聚合物/颜料]优选为0.08以上,更优选为0.1以上,并且,优选为0.8以下,更优选为0.7以下。

[0137] 从分散稳定性的观点出发,含有颜料的(交联)聚合物颗粒的平均粒径优选为50nm以上,更优选为70nm以上,进一步优选为80nm以上,并且,优选为400nm以下,更优选为300nm以下,进一步优选为200nm以下。

[0138] 平均粒径通过实施例中记载的方法测定。

[0139] <定影用树脂>

[0140] 从提高定影性、提高所得到的印刷物的耐擦拭性的观点出发,本发明的水性油墨含有定影用树脂。

[0141] 定影用树脂更优选包含来源于(甲基)丙烯酸的结构单元、来源于(甲基)丙烯酸环烷基酯的结构单元、以及来源于制成均聚物时的玻璃化转变温度(T_g)为0°C以下的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元,并且仅由树脂构成。即,定影用树脂优选为不含有颜料的树脂颗粒(以下也称为“树脂颗粒B”)的形态。

[0142] 树脂颗粒B的结构可以是组成从树脂颗粒的中心朝向外壳部变化的结构、例如核壳结构,也可以是组成从树脂颗粒的中心朝向外壳部大致均质的结构,更优选为均质结构。

[0143] 定影用树脂优选作为树脂颗粒B分散在水中的水分散体使用。

[0144] 构成定影用树脂的(甲基)丙烯酸(A)为选自丙烯酸和甲基丙烯酸中的1种以上。其中,优选丙烯酸。

[0145] 构成定影用树脂的(甲基)丙烯酸环烷基酯(B)的环烷基的碳原子数优选为4以上且12以下,更优选为5以上且8以下。作为(甲基)丙烯酸环烷基酯的优选例子,可以举出选自(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、及(甲基)丙烯酸环庚酯中的1种以上。其中,优选为选自丙烯酸环戊酯、丙烯酸环己酯及丙烯酸环庚酯中的1种以上,更优选为丙烯酸环己酯。

[0146] 作为制成均聚物时的玻璃化转变温度(T_g)为0°C以下的(甲基)丙烯酸烷基酯(C),优选可以举出具有碳原子数为1以上且10以下、更优选碳原子数为2以上且8以下的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。作为其优选例子,可以举出选自(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸(异)丙酯、(甲基)丙烯酸(异)丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、及(甲基)丙烯酸2-乙基己酯中的1种以上,优选为选自丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯及丙烯酸己酯中的1种以上。

[0147] 上述单体(A)~(C)成分可以分别单独使用各成分中所含的单体或将2种以上混合使用。

[0148] 在不损害本发明的效果的范围内,定影用树脂可以含有来源于上述单体A~C以外的其它单体的结构单元。作为其它单体,可以举出上述单体A~C以外的离子性单体、具有芳香族基团的疏水性单体、非离子性单体。

[0149] (定影用树脂中的各结构单元的含量)

[0150] 从提高对印刷介质的定影性的观点出发,定影用树脂中的来源于各单体的结构单元的含量如下所述。

[0151] 来源于(甲基)丙烯酸(A)的结构单元的含量为6质量%以上,优选为7质量%以上,更优选为8质量%以上,进一步优选为9质量%以上,并且为25质量%以下,优选为24质量%以下,更优选为23质量%以下,进一步优选为22质量%以下。

[0152] 来源于(甲基)丙烯酸环烷基酯(B)的结构单元的含量为30质量%以上,优选为35质量%以上,更优选为40质量%以上,进一步优选为45质量%以上,并且为90质量%以下,优选为85质量%以下,更优选为80质量%以下,进一步优选为75质量%以下。

[0153] 来源于(甲基)丙烯酸烷基酯(C)的结构单元的含量优选为2质量%以上,更优选为4质量%以上,进一步优选为6质量%以上,并且,优选为60质量%以下,更优选为55质量%以下,进一步优选为50质量%以下。

[0154] 定影用树脂可以通过利用公知的聚合法等使含有上述单体(A)、单体(B)、单体(C)等的单体混合物共聚来制造。

[0155] 从提高定影性的观点出发,定影用树脂的重均分子量优选为2万以上,更优选为4万以上,进一步优选为8万以上,并且,优选为200万以下,更优选为100万以下,进一步优选为50万以下,更进一步优选为20万以下。

[0156] 从提高定影性的观点出发,定影用树脂的酸值优选为20mgKOH/g以上、更优选为30mgKOH/g以上、进一步优选为40mgKOH/g以上,并且,优选为200mgKOH/g以下、更优选为180mgKOH/g以下、进一步优选为150mgKOH/g以下、更进一步优选为120mgKOH/g以下。

[0157] 定影用树脂的重均分子量、酸值通过实施例记载的方法测定。

[0158] 从提高定影性的观点出发,定影用树脂的玻璃化转变温度(T_g)优选为-20°C以上、更优选为-15°C以上、进一步优选为-10°C以上、更进一步优选为-5°C以上,并且,优选为50°C以下、更优选为40°C以下、进一步优选为30°C以下、更进一步优选为20°C以下。

[0159] 定影用树脂的玻璃化转变温度可以按照下述的Fox式,根据各聚合物部分的单体的质量比率算出。

$$[0160] \quad 1/T_g = (W_1/T_{g1}) + (W_2/T_{g2}) + \dots + (W_m/T_{gm})$$

$$[0161] \quad W_1 + W_2 + \dots + W_m = 1$$

[0162] 上述Fox式中,T_g为聚合物的玻璃化转变温度,T_{g1}、T_{g2}、...、T_{gm}为各聚合单体的均聚物的玻璃化转变温度。温度的单位为K。另外,W₁、W₂、...、W_m表示各单体的质量比率。

[0163] 作为上述Fox式中的各单体的均聚物的玻璃化转变温度,例如可以使用Polymer Handbook Third Edition(Wiley-Interscience 1989)记载的值。

[0164] 从油墨的保存稳定性的观点出发,树脂颗粒B在水性油墨中的平均粒径优选为10nm以上,更优选为20nm以上,进一步优选为30nm以上,并且,优选为300nm以下,更优选为200nm以下,进一步优选为150nm以下。

[0165] 本发明的水性油墨可以含有在水性油墨中通常使用的水溶性有机溶剂、表面活性剂、保湿剂、湿润剂、粘度调节剂、消泡剂、防腐剂、防霉剂、防锈剂等各种添加剂。

[0166] (水溶性有机溶剂)

[0167] 作为水溶性有机溶剂,可以举出二醇醚、多元醇、2-吡咯烷酮等含氮杂环化合物、烷醇胺等,其中,优选为选自二醇醚及多元醇中的1种以上。

[0168] 作为二醇醚,优选亚烷基二醇单烷基醚、亚烷基二醇二烷基醚,更优选亚烷基二醇单烷基醚。作为亚烷基二醇单烷基醚的优选例子,可以举出乙二醇单异丙基醚、二乙二醇单异丙基醚、二乙二醇单丁基醚等。

[0169] 作为多元醇,可以举出丙二醇、二乙二醇、1,2-己二醇等碳原子数为2以上且6以下的烷二醇、及甘油等。

[0170] (表面活性剂)

[0171] 作为表面活性剂,优选非离子表面活性剂,更优选为选自炔二醇类表面活性剂和硅酮类表面活性剂中的1种以上。

[0172] 作为炔二醇类表面活性剂,可以举出2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、2,4-二甲基-5-己炔-3-醇等炔类二醇、以及它们的环氧乙烷加成物。

[0173] 作为炔二醇类表面活性剂的市售品例,可以举出日信化学工业株式会社制的“Surfynol”系列、“OLFINE”系列等。

[0174] 作为硅酮类表面活性剂,优选聚醚改性硅酮,作为其市售品例,可以举出信越化学工业株式会社制的KF系列:KF-353、KF-355A、KF-642、KF-6011等、日信化学工业株式会社制的Silface SAG系列、BYK-Chemie Japan K.K.制的BYK系列等。

[0175] 本发明的水性油墨通过将颜料、定影用树脂、水以及根据需要的的水溶性有机溶剂、表面活性剂、以及其他的添加剂等混合,能够高效地制造。它们的混合方法没有特别限制。

[0176] <水性油墨中的各成分的含量等>

[0177] 从提高对印刷介质的定影性的观点出发,本发明的水性油墨中的各成分的含量、油墨物性如下所述。

[0178] (颜料的含量)

[0179] 水性油墨中的颜料的含量优选为2质量%以上,更优选为3质量%以上,进一步优选为4质量%以上,并且,优选为15质量%以下,更优选为12质量%以下,进一步优选为10质量%以下。

[0180] (含有颜料的聚合物颗粒的含量)

[0181] 水性油墨中的含有颜料的聚合物颗粒的含量优选为3质量%以上,更优选为4质量%以上,进一步优选为5质量%以上,并且,优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下,进一步优选为12质量%以下。

[0182] (定影用树脂的含量)

[0183] 水性油墨中的定影用树脂的含量优选为0.5质量%以上,更优选为1质量%以上,进一步优选为2质量%以上,并且,优选为10质量%以下,更优选为8质量%以下,进一步优选为6质量%以下。

[0184] 定影用树脂相对于含有颜料的聚合物颗粒的质量比[定影用树脂/含有颜料的聚

合物颗粒]优选为0.1以上,更优选为0.2以上,并且,优选为2以下,更优选为1以下。

[0185] 水性油墨中的水溶性有机溶剂的含量优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,并且,优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下。

[0186] 水性油墨中的表面活性剂的合计含量优选为0.1质量%以上,更优选为0.5质量%以上,进一步优选为0.8质量%以上,并且,优选为5质量%以下,更优选为4质量%以下,进一步优选为3质量%以下。

[0187] 水性油墨中的水的含量优选为30质量%以上,更优选为40质量%以上,进一步优选为50质量%以上,并且,优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下,进一步优选为70质量%以下。

[0188] (水性油墨的物性)

[0189] 从定影性的观点出发,水性油墨在32°C下的粘度优选为2mPa·s以上,更优选为3mPa·s以上,进一步优选为4mPa·s以上,并且,优选为20mPa·s以下,更优选为15mPa·s以下,进一步优选为12mPa·s以下。

[0190] 从定影性的观点出发,20°C下的水性油墨的pH优选为5.5以上,更优选为6.0以上,进一步优选为6.5以上,并且,从部件耐受性、皮肤刺激性的观点出发,优选为11.0以下,更优选为10.5以下,进一步优选为10.0以下。

[0191] 本发明的水性油墨装填在公知的喷墨印刷装置中,能够以油墨液滴的形式喷出到树脂膜等印刷介质上来印刷图像等。作为油墨液滴的喷出方式,可以采用压电式、热敏式、静电式中的任一种。

[0192] 作为树脂膜,可以举出透明合成树脂膜,例如可以举出聚酯膜、氯乙烯膜、聚丙烯膜、聚乙烯膜、尼龙膜等。这些膜可以是双轴拉伸膜、单轴拉伸膜、无拉伸膜。其中,优选聚酯膜、拉伸聚丙烯膜,更优选经电晕放电处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、经电晕放电处理的双轴拉伸聚丙烯(OPP)膜等。

[0193] 实施例

[0194] 在以下的制造例、制备例、实施例及比较例中,“份”及“%”只要没有特别记载,则为“质量份”及“质量%”。需要说明的是,各物性等的测定、计算方法如下所述。

[0195] (1) 聚合物的数均分子量、重均分子量的测定

[0196] 在N,N-二甲基甲酰胺中,将磷酸和溴化锂以分别成为60mmol/L和50mmol/L的浓度的方式溶解,将得到的液体作为洗脱液,通过凝胶渗透色谱法[东曹株式会社制GPC装置(HLC-8320GPC)、东曹株式会社制色谱柱(TSKgel SuperAWM-H、TSKgel SuperAW3000、TSKgelguardcolum Super AW-H)、流速:0.5mL/min],使用分子量已知的单分散聚苯乙烯试剂盒[PStQuick B(F-550、F-80、F-10、F-1、A-1000)、PStQuick C(F-288、F-40、F-4、A-5000、A-500)、东曹株式会社制]作为标准物质进行测定。

[0197] 测定样品使用在玻璃瓶中将聚合物0.1g与上述洗脱液10mL混合,在25°C下用磁力搅拌器搅拌10小时,用注射器过滤器(DISMIC-13HP,PTFE制,0.2 μ m,ADVANTEC Co.,Ltd.制)过滤得到的样品。

[0198] (2) 水分散体中的含有颜料的聚合物颗粒的平均粒径的测定

[0199] 使用激光颗粒分析系统“ELS-8000”(大塚电子株式会社制)进行累积分析,测定平均粒径。使用用水稀释至所测定的颗粒的浓度成为 5×10^{-3} 重量%(固体成分浓度换算)的分

散液。测定条件为温度25°C、入射光与检测器的角度90°、累计次数100次,作为分散溶剂的折射率输入水的折射率(1.333),将所得到的累积平均粒径作为含有颜料的聚合物颗粒的平均粒径。

[0200] (3) 水分散体的固体成分浓度的测定

[0201] 使用红外线水分计“FD-230”(Kett Electric Laboratory Co.,Ltd.制),在干燥温度150°C、测定模式96(监视时间2.5分钟/变动幅度0.05%)的条件下使5g测定试样干燥后,测定测定试样的水分(%),通过下述式算出固体成分浓度。

[0202] 固体成分浓度(%) = 100 - 测定试样的水分(%)

[0203] (4) 聚合物的酸值的测定

[0204] 在电位差自动滴定装置(京都电子工业株式会社制、自动滴定管、型号:APB-610)中将树脂溶解于混合有甲苯和丙酮(2:1)而成的滴定溶剂中,利用电位差滴定法以0.1N氢氧化钾/乙醇溶液进行滴定,以滴定曲线上的拐点为终点。由至氢氧化钾溶液的终点的滴定量计算酸值(mgKOH/g)。

[0205] 制造例1(定影用树脂乳液1的制造)

[0206] (1) 向具备搅拌机、回流冷凝器和滴加槽的反应容器中投入作为初期投入的丙烯酸0.96份、丙烯酸环己酯4.80份、丙烯酸异丁酯2.24份、甲基乙基酮(MEK)5.89份和水0.65份,将反应容器的温度维持在77°C搅拌10分钟。

[0207] 接着,将表1中记载的单体等混合物,即丙烯酸8.64份、丙烯酸环己酯43.2份、丙烯酸异丁酯20.16份、MEK 53.0份、水5.89份、及作为聚合引发剂的4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)2.64份用5小时连续地添加到反应容器中。添加结束后,继续进行1小时聚合反应,冷却至室温,由此结束聚合反应。

[0208] (2) 在上述得到的共聚物15.8份中,以聚合物溶液的固体成分浓度成为40wt%的方式添加4.2份MEK,进行稀释。接着,添加1.6份5N氢氧化钠水溶液,在25°C下充分搅拌。然后,用1小时添加水70.8份。添加结束后,用蒸发器使MEK蒸发,得到定影用树脂乳液1。

[0209] 制造例2~9、11、12和比较制造例1~4

[0210] 将制造例1中构成定影用树脂的单体组成改变为表1所示的条件,除此以外,与制造例1同样地操作,得到定影用树脂乳液2~9、11、12、21~24。

[0211] 制造例10(定影用树脂乳液10的制造)

[0212] (1) 向具备搅拌机、回流冷凝器及滴下槽的反应容器中投入作为初期投入的丙烯酸0.36份、丙烯酸环己酯1.80份、丙烯酸异丁酯0.84份、乳化剂(聚氧乙烯烷基醚硫酸钠、花王株式会社制、LATEMULE-118B)4.29份、聚合引发剂(过硫酸钾)7.44份、及水98.11份,将反应容器的温度维持在80°C并搅拌30分钟。

[0213] 接着,将表1中记载的单体等混合物,即丙烯酸6.84份、丙烯酸环己酯34.2份、丙烯酸异丁酯15.96份、上述乳化剂(LATEMULE-118B)2.63份、聚合引发剂(过硫酸钾)4.56份、及水24.89份用3小时连续地添加到反应容器中。添加结束后,继续进行3小时聚合反应,冷却至室温,由此结束聚合反应。

[0214] (2) 向上述得到的乳化共聚物10.0份中添加5N氢氧化钠水溶液1.35份,在25°C下充分搅拌,得到定影用树脂乳液10。

[0215]

[表 1]

定影用树脂乳液的编号	制造例												比较制造例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4
单体 A	12	12	12		12	12	12	7	22	12	12	12	12	12	12	5
丙烯酸																
甲基丙烯酸				12												
丙烯酸环己酯	60	60		60	60	40	80	60	60	60				20		60
甲基丙烯酸环己酯			60													
丙烯酸环戊酯																
丙烯酸环庚酯											60					
丙烯酸丁酯 Tg: -55°C		28														
丙烯酸异丁酯 Tg: -33°C	28		28	28		48	8	33	18	28	28	28	68	28		35
丙烯酸乙酯 Tg: -23°C					28											
丙烯酸己酯 Tg: -45°C																
丙烯酸辛酯 Tg: 6°C														60		
玻璃化转变温度 Tg(°C)	7.4	-1.6	34.4	13.5	11.1	-3.1	18.7	-11.9	-3.1	7.4	14.9	3.9	-12.9	-30.0	20.8	-13
酸值(mgKOH/g)	93.5	93.5	93.5	78.3	93.5	93.5	93.5	54.5	171	93.5	93.5	93.5	93.5	93.5	93.5	39
重分子量(万)	14	12	10	14	12	15	19	13	16	93	23	40	18	11	19	21

单体 A: (甲基)丙烯酸
 单体 B: (甲基)丙烯酸环烷基酯
 单体 C: 制成均聚物时的玻璃化转变温度 (Tg) 为 0°C 以下的 (甲基)丙烯酸烷基酯

[0216] 制备例1(含有颜料的聚合物颗粒1的水分散体的制备)

[0217] (1) 水不溶性聚合物的合成

[0218] 将甲基丙烯酸16份、苯乙烯44份、苯乙烯大分子单体(东亚合成株式会社制、商品名:AS-6S、数均分子量6,000、固体成分50%)30份、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(日油株式会社、商品名:BlemmerPME-200)25份混合,制备单体混合液115份。

[0219] 在反应容器内加入MEK 18份、链转移剂(2-巯基乙醇)0.03份和上述单体混合液的10%(11.5份)进行混合,充分地进行氮气置换。

[0220] 另一方面,将混合有单体混合液的剩余的90%(103.5份)、上述链转移剂0.27份、MEK 42份、及聚合引发剂(2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、富士胶片 and 光纯药株式会社制、商品名:V-65)3份的混合液放入滴液漏斗中,在氮气气氛下,一边搅拌反应容器内的混合溶液一边升温至75°C,用3小时滴加滴液漏斗中的混合溶液。然后,在75°C下经过2小时后,加入将上述聚合引发剂3份溶解于MEK 5份而得到的溶液,进一步在75°C下熟化2小时,在80°C下熟化2小时,进一步加入MEK 50份,得到水不溶性聚合物(重均分子量:50,000、酸值:104mgKOH/g)的溶液(固体成分浓度:45%)。

[0221] (2)含有颜料的聚合物颗粒1的水分散体的制备

[0222] 将上述(1)中得到的水不溶性聚合物溶液95.2份溶解于MEK 53.7份中,向其中加入作为中和剂的5N氢氧化钠水溶液13.7份、25%氨水0.5份和离子交换水341.8份,进一步加入青色颜料(DIC株式会社制、商品名:Fastogen Blue CA5380 15:3)100份,得到颜料混合液(聚合物中和度:72摩尔%)。

[0223] 将得到的颜料混合液使用分散翼在7000rpm、20°C的条件下混合1小时后,进一步使用微射流均质机(Microfluidics公司制、高压均质机、商品名:M-140K),在180MPa的压力下进行15道次分散处理。

[0224] 将所得到的含有颜料的聚合物颗粒的分散液在减压下在60°C下除去MEK,进一步除去一部分的水,进行离心分离,将液层部分用薄膜过滤器(Sartorius公司制,商品名:Minisart注射器过滤器,孔径:5 μ m,材质:乙酸纤维素)过滤,除去粗大颗粒,得到含有颜料的聚合物颗粒的水分散体(固体成分浓度:22%)。

[0225] 相对于所得到的含有颜料的聚合物颗粒的水分散体100份,加入交联剂(Nagase ChemteX Corporation制,三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚,商品名:Denacol EX321L,环氧当量:130)0.45份(相当于交联率30摩尔%)、离子交换水15.23份,一边搅拌一边进行70°C、3小时的加热处理(固体成分浓度:22%)。冷却至室温后,将液层部分用薄膜过滤器(商品名:Minisart注射器过滤器)过滤,除去粗大颗粒,得到含有颜料的聚合物颗粒1的水分散体(固体成分浓度:22%、颜料:15.2%、聚合物:6.8%、平均粒径:110nm)。

[0226] 制备例2(含有颜料的聚合物颗粒2的水分散体的制备)

[0227] (1)聚酯树脂的制造

[0228] 使用聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷作为醇成分、富马酸作为羧酸成分、二(2-乙基己酸)锡(II)作为酯化催化剂、3,4,5-三羟基苯甲酸作为酯化助催化剂,在210°C下使其反应10小时,得到酸值22.4mgKOH/g、重均分子量13700的聚酯树脂([羧酸成分/醇成分]的摩尔比:1.04)。

[0229] (2)含有颜料的聚合物颗粒2的水分散体的制造

[0230] 在内容积2L的容器内,将上述(1)中得到的聚酯树脂66.7g溶解于MEK 198.6g中,在其中加入5N氢氧化钠水溶液,使得聚酯树脂的酸值的85摩尔%被中和。进一步用30分钟

滴加离子交换水390.5g,在10~15℃下使用分散翼以1,500r/min搅拌混合15分钟。

[0231] 接着,加入C.I.颜料蓝15:3(大日精化工株式会社制,商品名:CFB6338JC)100g,在10-15℃下使用分散翼,以6,500r/min搅拌混合2小时,得到预分散体。

[0232] 将得到的预分散体过滤200目,添加离子交换水36.1g进行稀释后,使用微射流均质机(Microfluidics公司制,高压均质机,商品名:M-110EH-30XP),在150MPa的压力下进行15道次分散处理,得到含有颜料的聚合物颗粒2的水分散液。

[0233] 将所得到的颜料水分散液全部量加入2L茄形烧瓶中,以固体成分浓度成为15%的方式添加离子交换水,使用旋转式蒸馏装置(东京理化器械株式会社制,旋转蒸发仪,商品名:N-1000S),以转速50r/min在调整为32℃的温浴中以0.09MPa(abs)的压力保持3小时,除去有机溶剂。进而,将温浴调整为62℃,将压力降低至0.07MPa(abs),浓缩至固体成分浓度为25%,得到浓缩物。

[0234] 将得到的浓缩物投入500mL角转子中,使用高速冷却离心机(日立工机株式会社制,商品名:himac CR22G,设定温度20℃)以3,660r/min进行20分钟离心分离后,用薄膜过滤器(商品名:Minisart注射器过滤器)过滤液层部分,用水稀释使得固体成分浓度成为22%,得到含有颜料的聚合物颗粒2的水分散体(固体成分浓度:22%,颜料:13.2%,聚合物:8.8%,平均粒径:95nm)。

[0235] 实施例1(水性油墨1的制备)

[0236] 以成为表2中记载的油墨组成(合计100份)的方式,添加含有颜料的聚合物颗粒1的水分散体(以固体成分计为8.17份)、制造例1中得到的定影用树脂乳液2.83份、丙二醇32份、二乙二醇单异丁基醚(iBDG)2份、炔二醇类表面活性剂(日信化学工业株式会社制、商品名:Surfynol 440(E0平均加成摩尔数:3.5))1份、聚醚改性硅酮表面活性剂(信越化学工业株式会社制、商品名:KF-6011)0.25份、聚醚改性硅酮表面活性剂(信越化学工业株式会社制、商品名:KF-353A)0.2份、及离子交换水并充分搅拌,用薄膜过滤器(商品名:Minisart注射器过滤器)进行过滤,得到水性油墨1(固体成分浓度:11%、颜料:5.6%、聚合物:5.4%)。

[0237] 实施例2~14和比较例1~4

[0238] 除了在实施例1中,改变为表2所示的条件以外,与实施例1同样地进行,得到水性油墨2~14、21~24。

[0239] 需要说明的是,表2中记载的水分散体1为含有颜料的聚合物颗粒1的水分散体,水分散体2为含有颜料的聚合物颗粒2的水分散体,自分散颜料为Cabot公司制、青色颜料(商品名:CAB-0-JET 450C)。

[0240] 使用上述的实施例、比较例中得到的水性油墨1-14、21-24,通过下述(1)所示的方法制作印刷物,利用下述(2)、(3)所示的方法进行剥离强度、透明胶带剥离的评价。将结果示于表2。

[0241] 需要说明的是,表2中的数值为有效成分量(固体成分量)。

[0242] (1)印刷物的制作

[0243] 使用台式涂布机(三井电机精机株式会社制、商品名:TC-1型)及棒式涂布机No.3,在PET膜(FUTAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制、商品名:FE2001#25)及OPP膜(FUTAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制、商品名:FOR-AQ#25)的电晕放电处理面上涂布水性油墨,在50℃下进行3分钟干燥,制作印刷物。

[0244] 需要说明的是,作为喷墨印刷试验的代替,进行了作为简易的评价法的台式涂布机试验。关于台式涂布机试验,认为在定影性方面,与喷墨印刷试验相关。

[0245] (2) 剥离强度的测定

[0246] 在所得到的印刷物上粘贴双面胶带(NICHIBAN Co.,Ltd.制、商品名:Nice Tack、No.4),使用Tensilon万能材料试验机(A&D Co.,Ltd.制、商品名:RTC-1150A)进行T型剥离试验,测定剥离强度(N/15mm)。

[0247] 剥离强度优选为1.5N/15mm以上,更优选为2N/15mm以上。

[0248] (3) 透明胶带剥离的测定

[0249] 在得到的印刷物上粘贴透明胶带(NICHIBAN Co.,Ltd.制、商品名:CT-18),迅速剥离。目视确认剥离后的样品,根据以下的基准进行评价。

[0250] (评价基准)

[0251] ○:没有油墨的剥离。

[0252] △:有油墨的剥离部位。

[0253] ×:油墨全部剥离。

[0254] 如果评价为○或△,则在实用上没有障碍。

[0255] 需要说明的是,上述(2)剥离强度与(3)透明胶带剥离中没有发现强的相关性,优选(2)剥离强度为1.5N/15mm以上,且透明胶带剥离的评价为○或△。

[0256]

[表 2]

水性油墨的种类	实施例														比较例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	21	22	23	24
水分散体 1*1	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17	8.17		8.17	8.17	8.17	8.17
水分散体 2*1																		
白分散颜料*1																		
乳液 1	2.83												8.17					
乳液 2	2.83												2.83					
乳液 3			2.83															
乳液 4				2.83														
乳液 5					2.83													
乳液 6						2.83												
乳液 7							2.83											
乳液 8								2.83										
乳液 9									2.83									
乳液 10										2.83								
乳液 11											2.83							
乳液 12												2.83						
乳液 21															2.83			
乳液 22																		
乳液 23																		
乳液 24																		
丙二醇	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
iBDG	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
表面活性剂	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45
离子交换水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
剥离强度 (N/15mm)	3.04	2.74	1.83	1.75	2.50	2.44	1.74	1.76	2.13	2.40	2.96	2.54	1.65	2.19	2.89	1.83	2.25	0.84
透明胶带剥离	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP
评价	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	△	○	△	△	△	△	△	△

*1: 表示固体成分的配合组成(%)

[0257] 由表2可知, 实施例中得到的水性油墨1 ~ 14与比较例中得到的水性油墨21 ~ 24相比, 定影性优异, 因此, 能够得到剥离强度优异的印刷物。

[0258] 产业上利用的可能性

[0259] 根据本发明,能够提供一种对树脂膜具有优异的定影性的水性油墨。本发明的喷墨印刷用水性油墨对于利用喷墨印刷在树脂膜上的图像形成特别有用。