



(10) 申请公布号 CN 117203293 A

(43) 申请公布日 2023.12.08

(21) 申请号 202280029786.2

(22) 申请日 2022.01.20

(30) 优先权数据

2021-075055 2021.04.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/001989 2022.01.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/230259 JA 2022.11.03

(71) 申请人 阪田油墨股份有限公司

地址 日本国大阪府大阪市西区江戸堀一丁目23番37号

(72) 发明人 小西广幸 野田竜太 村上正树

植木将博 平川聪史

(74) 专利代理机构 北京连和连知识产权代理有限公司 11278

专利代理师 刘小峰 杨帆

(51) Int.Cl.

G09D 11/40 (2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

油墨组

(57) 摘要

本发明的课题在于获得一种油墨组,该油墨组在油墨喷嘴附近等存在酸环境时,印刷部的墨滴扩展性也良好,且可形成优异的画质,其中该酸环境是由于在前处理液中使用挥发性的酸时产生的。作为解决方法,提供一种油墨组,其特征在于,含有:第1油墨组合物,其含有白色颜料、油墨组合物中1.0质量%以上的酸价为200mgKOH/g以上的碱可溶性树脂或其交联物,进一步含有水,和第2油墨组合物,其用于在该第1喷墨印刷用油墨组合物的印刷层上进行进一步印刷,含有着色颜料、油墨组合物中1.0质量%以上的酸价为200mgKOH/g以上的碱可溶性树脂或其交联物,进一步含有两性表面活性剂、水分散性树脂及水。

1. 一种油墨组,其特征在于,组合含有:

第1油墨组合物,其含有白色颜料、油墨组合物中1.0质量%以上的酸价为200mgKOH/g以上的碱可溶性树脂或其交联物,进一步含有水,

第2油墨组合物,其用于在该第1油墨组合物的印刷层上进行进一步印刷,含有着色颜料、油墨组合物中1.0质量%以上的酸价为200mgKOH/g以上的碱可溶性树脂或其交联物,进一步含有两性表面活性剂、水分散性树脂及水。

2. 根据权利要求1所述的油墨组,其特征在于,进一步组合含有前处理液,该前处理液含有1个大气压下沸点120℃以下的有机酸。

3. 根据权利要求1或2所述的油墨组,其特征在于,第2油墨组合物以固体成分计含有10.0~30.0质量%的该水分散性树脂。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的油墨组,其特征在于,该水分散性树脂为酸价15mgKOH/g以下的丙烯酸类树脂及/或苯乙烯-丙烯酸类树脂。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的油墨组,其特征在于,两性表面活性剂为烷基氨基乙酸甜菜碱及/或烷基氧化胺。

6. 根据权利要求5所述的油墨组,其特征在于,烷基氨基乙酸甜菜碱为月桂基二甲基氨基乙酸甜菜碱。

7. 根据权利要求5或6所述的油墨组,其特征在于,烷基氧化胺为月桂基二甲基氧化胺。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的油墨组,其特征在于,为喷墨印刷用。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的油墨组,其特征在于,为印染用。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的油墨组,其特征在于,酸价为200mgKOH/g以上的碱可溶性树脂,以构成单体的质量比计,为苯乙烯/自由基聚合性不饱和羧酸的碳原子数为8以上的烷基酯/(甲基)丙烯酸=35~55/25~35/15~35的物质,或(甲基)丙烯酸的碳原子数低于8的烷基酯/丙烯酸/甲基丙烯酸=50~70/13~25/15~25的物质。

油墨组

技术领域

[0001] 本发明涉及一种由前处理液及油墨组合物构成的油墨组。

背景技术

[0002] 如专利文献1中记载,公知有含有水不溶性树脂微粒、丙二酸等有机酸、交联剂及水的喷墨记录用前处理液。使用该前处理液而得的图像,不会发生渗墨,密接性优异,层压强度优异。从以这样的效果为目的的情况来看,为面向用于层压的印刷的前处理液及油墨组合物。这样的用途的印刷部,在使用印刷物时,存在于被层压的制品的内部,不在最外层。因此,专利文献1中记载的发明中,并未试图提高印刷部的耐摩擦性等效果。

专利文献2中记载有在用酸性的前处理液对被印刷物表面进行处理后,通过喷墨记录用油墨进行印刷。且,还记载有为了使前处理液呈酸性可使用各种酸。然而,通过这样的印刷获得的印刷式样仅限于图像等上没有渗透。

[0003] 专利文献

专利文献1:日本特开2019-177510号公报

专利文献2:日本特开2005-001259号公报

发明内容

[0004] 本发明所要解决的课题在于获得一种油墨组,该油墨组在油墨喷嘴附近等存在酸环境时,印刷部的墨滴扩展性也良好,且可形成优异的画质,其中该酸环境是由于在前处理液中使用挥发性的酸时产生的。

[0005] 本发明者等为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现通过设为特定的组成可解决上述课题,从而完成了本发明。

即,本发明如下所示。

1.一种油墨组,其特征在于,组合含有:

第1油墨组合物,其含有白色颜料、油墨组合物中1.0质量%以上的酸价为200mgKOH/g以上的碱可溶性树脂或其交联物,进一步含有水,

第2油墨组合物,其用于在该第1油墨组合物的印刷层上进行进一步印刷,含有着色颜料、油墨组合物中1.0质量%以上的酸价为200mgKOH/g以上的碱可溶性树脂或其交联物,进一步含有两性表面活性剂、水分散性树脂及水。

2.根据1所述的油墨组,其特征在于,进一步组合含有前处理液,该前处理液含有1个大气压下沸点120℃以下的有机酸。

3.根据1或2所述的油墨组,其特征在于,第2油墨组合物以固体成分计含有10.0~30.0质量%的该水分散性树脂。

4.根据1~3中任一项所述的油墨组,其特征在于,该水分散性树脂为酸价15mgKOH/g以下的丙烯酸类树脂及/或苯乙烯-丙烯酸类树脂。

5.根据1~4中任一项所述的油墨组,其特征在于,两性表面活性剂为烷基氨基乙

酸甜菜碱及/或烷基氧化胺。

6. 根据5所述的油墨组,其特征在于,烷基氨基乙酸甜菜碱为月桂基二甲基氨基乙酸。

7. 根据5或6所述的油墨组,其特征在于,烷基氧化胺为月桂基二甲基氧化胺。

8. 根据1~7中任一项所述的油墨组,其特征在于,为喷墨印刷用。

9. 根据1~8中任一项所述的油墨组,其特征在于,为印染用。

10. 根据1~9中任一项所述的油墨组,其特征在于,酸价为200mgKOH/g以上的碱可溶性树脂,以构成单体的质量比计,为苯乙烯/自由基聚合性不饱和羧酸的碳原子数为8以上的烷基酯/(甲基)丙烯酸=35~55/25~35/15~35的物质,或(甲基)丙烯酸的碳原子数低于8的烷基酯/丙烯酸/甲基丙烯酸=50~70/13~25/15~25的物质。

[0006] 根据本发明的油墨组,印刷或图像的耐刮擦性优异,印刷部的墨滴扩张性良好,且即使在挥发性的有机酸存在的环境下,从喷嘴喷出的油墨组合物的飞翔轨道也不会乱,因此可发挥形成优异的画质的效果(耐酸性)。

具体实施方式

[0007] 本发明的油墨组为由含有白色颜料的特定的第1油墨组合物和特定的第2油墨组合物组合而成的油墨组,进一步以含有前处理液、该第1油墨组合物和该第2油墨组合物为基本。

以下依次说明该油墨组。油墨组合物,可为印刷用,也可为印染用。在本说明书中,根据情况有时将喷墨用油墨组合物称作“油墨组合物”。

[0008] 本说明书中的树脂涉及的玻璃化转变温度及重均分子量如以下进行定义。

<玻璃化转变温度>

就本发明中的树脂的玻璃化转变温度而言,当树脂为丙烯酸类共聚物树脂时,为通过下述Wood式求得的理论玻璃化转变温度。

Wood式: $1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + W_3/T_{g3} + \dots + W_x/T_{gx}$

[式中, $T_{g1} \sim T_{gx}$ 表示构成树脂的单体1、2、3...x的各自的均聚物的玻璃化转变温度, $W_1 \sim W_x$ 表示单体1、2、3...x的各自的聚合分数, T_g 表示理论玻璃化转变温度。其中,Wood式中的玻璃化转变温度为绝对温度。]

[0009] 就树脂的玻璃化转变温度而言,当树脂为丙烯酸类共聚物树脂以外时,为通过热分析求得的理论玻璃化转变温度。作为热分析的方法,根据日本工业标准JIS K7121(塑料的转化温度测定方法),作为一个示例,可使用Perkin Elmer公司制Pyris1 DSC,在升温速度20℃/分钟,氮气流速20mL/分钟条件下,测定玻璃化转变温度。

[0010] <重均分子量>

本发明中的树脂的重均分子量可通过凝胶渗透色谱(GPC)法进行测定。作为一个例子,可使用Water s2690(Waters公司制)作为GPC装置,使用PLgel 5 μ m、MIXED-D(Polymer Laboratories公司制)作为色谱柱,使用四氢呋喃作为展开溶剂,在管柱温度25℃,流速1mL/分钟,RI检测器,试样注入浓度10mg/ml,注入量100 μ l的条件下,进行色谱分析,作为换算成聚苯乙烯的重均分子量进行求取。

[0011] <前处理液>

本发明中的前处理液含有1个大气压下沸点为120℃以下的有机酸,进一步含有表面活性剂。

(1个大气压下沸点为120℃以下的有机酸)

作为前处理液中使用的1个大气压下沸点为120℃以下的有机酸,可使用甲酸(1个大气压下沸点为100.8℃)及/或乙酸(1个大气压下沸点为118℃)。

这样的有机酸在前处理液中优选含有5.0质量%以上,更优选含有8.0质量%以上。此外,优选含有30.0质量%以下,更优选含有25.0质量%以下。

有机酸的沸点及含量在这些范围内时,通过预先将该前处理液涂布至被印刷基材表面,其上形成的基于本发明的第1油墨组合物的印刷部的涂膜厚度,在印刷的通常范围内时,通过该第1油墨组合层,上述有机酸可存在于第1油墨组合层表面。且,接着印刷的第2油墨组合物中的成分会与该有机酸反应。另外,尤其在喷墨印刷时,及基于喷墨进行印染时,此倾向显著。

有机酸的含量过少时,其上印刷的各油墨组合物层中的树脂的固着可能需要时间。此外,含量过剩时,印刷后的印刷层中残留有较多有机酸,因此有机酸蒸发,至印刷或图像中的游离酸消失为止可能需要时间。

[0012] (表面活性剂)

前处理液中可含有也可不含表面活性剂。作为可含有的表面活性剂,优选阴离子性表面活性剂及非离子性表面活性剂。含有阳离子性表面活性剂或两性表面活性剂时,有与上述1个大气压下沸点为120℃以下的有机酸构成盐的可能性。

表面活性剂的含量,例如相对于前处理液整体,为0~1.0质量%,优选为0.01~1.0质量%,更优选为0.1~0.7质量%。

[0013] 作为阴离子类表面活性剂,可采用磷酸盐类表面活性剂、烯基琥珀酸类表面活性剂、烷基苯磺酸碱金属盐类表面活性剂、牛磺酸类表面活性剂、聚氧乙烯烷基苯基硫酸碱金属盐类表面活性剂。

作为磷酸盐类表面活性剂,优选磷酸酯类表面活性剂,可使用PLYSURF AL、PLYSURF DB-01、PLYSURF A219B、PLYSURF A208B、PLYSURF 212C(第一工业制药公司制)。可与磷酸盐类表面活性剂同时,并用烯基琥珀酸类表面活性剂及/或牛磺酸类表面活性剂等。

作为烯基琥珀酸类表面活性剂或其盐,可使用烯基琥珀酸(星光PMC公司制)、烯基琥珀酸二钾(花王公司制)。

作为烷基苯磺酸碱金属盐类表面活性剂,可使用十二烷基苯磺酸钠等。

作为牛磺酸类表面活性剂,可含有N-酰基牛磺酸盐(日光化学公司制)、LMT(N-甲基月桂酰基牛磺酸钠)、MMT(N-甲基肉豆蔻酰基牛磺酸钠)、PMT(N-甲基棕榈酰基牛磺酸钠)、SMT(N-甲基硬脂酰基牛磺酸钠)。

作为聚氧乙烯烷基苯基硫酸碱金属盐类表面活性剂,可使用聚氧乙烯壬基苯基硫酸钠等。

[0014] 作为非离子性表面活性剂,可列举选自硅酮类表面活性剂、氟类表面活性剂及乙炔类表面活性剂中的1种或2种以上。

作为硅酮类表面活性剂,可列举BYK-347、BYK-377、BYK-3455(毕克化学日本公司)等。

[0015] 作为氟类表面活性剂,例如可列举F-410、F-444、F-553(以上为DIC公司制)、FS-65、FS-34、FS-35、FS-31、FS-30(以上为杜邦公司制)等。

[0016] 作为乙炔类表面活性剂,例如可列举选自以SURFYNOL 104E、SURFYNOL 104H、SURFYNOL 104A、SURFYNOL 104BC、SURFYNOL 104DPM、SURFYNOL 104PA、SURFYNOL 104PG-50、SURFYNOL 420、SURFYNOL 440、SURFYNOL 465(EVONIK公司)、DYNOL 607、DYNOL 609、OLFINE E1004、OLFINE E1010、OLFINE E1020、OLFINE PD-001、OLFINE PD-002W、OLFINE PD-004、OLFINE PD-005、OLFINE EXP.4001、OLFINE EXP.4200、OLFINE EXP.4123、OLFINE EXP.4300(日信化学工业公司)等商品名销售的商品中的1种或2种以上。

[0017] (溶剂)

本发明中的前处理液作为溶剂,可仅采用水,或采用水和水溶性有机溶剂的混合溶剂。

作为该水溶性有机溶剂,例如可列举一元醇类、多元醇类、多元醇的低级烷基醚类、酮类、醚类、酯类、含氮化合物类等。这些可单独使用,也可将2种以上并用。

作为上述一元醇类,可列举甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇或它们的异构体、环戊醇、环己醇等,优选烷基的碳原子数为1~6的醇。

作为上述多元醇类,可使用乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,2-己二醇、1,6-己二醇、1,2-环己二醇、庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、丙三醇、季戊四醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、硫二甘醇等。

作为上述多元醇的低级烷基醚类,可使用乙二醇单甲基醚、乙二醇二甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇单丙基醚、乙二醇异丙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇异丁基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇正丙基醚、丙二醇单丁基醚、二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二丙二醇单正丙基醚、二丙二醇单正丁基醚等。

作为上述水溶性有机溶剂的含量,优选设为极少量,也可不调配。

然而,调配时的含量,在前处理液中优选为0~10.0质量%,进一步优选为0~5.0质量%。超过10.0质量%时会干燥不良或耐结块性降低。

[0018] (其他成分)

本发明中的前处理液可含有也可不含水溶性多价金属盐作为其他成分。

作为水溶性多价金属盐,为20℃下相对于水100mL的溶解度为1g/100mL以上,优选为2g/100mL以上,更优选为20g/100mL以上的多价金属的有机酸或无机酸盐。

水溶性多价金属盐可为含有多价金属的复盐,也可为水合物。

作为多价金属,例如可列举选自镁、钙、锶、锌、铜、铁及铝中的1种或2种以上。

[0019] 作为用于构成水溶性多价金属盐的有机酸,例如可列举以RCOOH(式中,R为氢、碳原子数1~30的有机基)表示的脂肪酸的1种或2种以上。

作为这样的有机酸,可列举甲酸、乙酸、丙酸、辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、12-羟基硬脂酸、蓖麻油酸、油酸、反11-十八烯酸、亚油酸、亚麻酸、花生酸、二十二烷酸、二十四烷酸、二十六烷酸、褐煤酸、蜂花酸、乳酸、柠檬酸、葡萄糖酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、丙二酸、戊二酸、马来酸、富马酸、戊烯二酸、安息香酸、抗坏血

酸等。

作为无机酸,例如可列举选自硝酸、硫酸、氯化氢(盐酸)、溴化氢、碘化氢、氯酸、溴酸、碳酸、磷酸中的1种或2种以上。

[0020] 就作为有机酸的多价金属盐的水溶性多价金属盐而言,例如可列举选自乙酸锌、乙酸钙、乙酸锶、乙酸镁、甲酸锌、甲酸钙、甲酸锶、甲酸铜(II)、甲酸镁、安息香酸钙、安息香酸镁、安息香酸锌、乳酸钙、乳酸镁、乳酸铝、乳酸铁(II)、乳酸铜、抗坏血酸钙、抗坏血酸镁、丙酸钙、丙酸镁、葡萄糖酸钙、葡萄糖酸镁、葡萄糖酸锌、葡萄糖酸铜、柠檬酸锌、柠檬酸铜及它们的水合物中的1种或2种以上。

[0021] 此外,就作为无机酸的多价金属盐的水溶性多价金属盐而言,例如可列举选自氯化锌、氯化铝、氯化钙、氯化锶、氯化铁、氯化铜(II)、氯化镍、氯化镁、氯化锰(II)、溴化锌、溴化钙、溴化锶、溴化铁(II)、溴化铜(II)、溴化镁、碘化锌、碘化钙、碘化镁、硝酸铝、硝酸钙、硝酸锶、硝酸铁(III)、硝酸铜(II)、硝酸镁、硫酸锌、硫酸铝、硫酸铁(II)、硫酸铁(III)、硫酸铜、硫酸镁、硫酸铝钾、磷酸二氢钙、碳酸氢钙及它们的水合物中的1种或2种以上。

[0022] 水溶性多价金属盐的调配量可根据盐的种类或调配目的来适当调整,并无特别限定。

水溶性多价金属盐的含量的下限,例如在前处理液中,以固体成分换算计,为0.1质量%以上,优选为0.5质量%以上,更优选为1质量%以上。此外,水溶性多价金属盐的含量的上限,例如在前处理液中,以固体成分换算计,为20质量%以下,优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下。

水溶性多价金属盐的含量,例如在前处理液中,以固体成分换算计,为0.1~20质量%,优选为0.5~15质量%,更优选为1~10质量%。

[0023] <第1及第2油墨组合物>

(颜料)

通过使本发明中的油墨组合物含有各色相的颜料,作为第1及第2油墨组合物获得各色的油墨组合物。第1油墨组合物为含有白色颜料的白色油墨组合物,第2油墨组合物为含有白色以外的着色颜料的着色油墨组合物。

作为这样的颜料,可无特别限制地使用通常的油墨组合物中以往使用的颜料。

作为用作白色油墨组合物的白色颜料,例如可列举氧化钛、氧化铝等,可优选列举通过氧化铝、二氧化硅等各种材料进行了表面处理的氧化钛。

用于获得着色油墨组合物的着色颜料为选自以下有机颜料及黑色颜料中的1种以上。

且作为有机颜料,例如可列举染料色淀颜料,偶氮类、苯并咪唑酮类、酞菁类、喹吖啶酮类、蒽醌类、二恶嗪类、靛蓝类、硫靛蓝类、花类、紫环酮类、二酮吡咯并吡咯类、异吲哚啉酮类、硝基类、亚硝基类、黄蒽酮类、喹酞酮类、皮蒽酮类、蒽蒽醌类颜料等。作为无机颜料,可列举碳黑、氧化钛、氧化铁红、石墨、铁黑、氧化铬绿、氢氧化铝等。

此外,作为颜料的具体例,可列举以下颜料。

作为黄色颜料,例如可列举C.I. 颜料黄(Pigment Yellow) 1、2、3、12、13、14、16、17、42、73、74、75、81、83、87、93、95、97、98、108、109、114、120、128、129、138、139、150、151、155、166、180、184、185、213等,可优选列举C.I. 颜料黄150、155、180、213等。

作为洋红色颜料,例如可列举C.I. 颜料红5、7、12、22、38、48:1、48:2、48:4、49:1、53:1、57、57:1、63:1、101、102、112、122、123、144、146、149、168、177、178、179、180、184、185、190、202、209、224、242、254、255、270、C.I. 颜料紫19等,可优选列举C.I. 颜料红122、202、C.I. 颜料紫19等。

作为青色颜料,例如可列举C.I. 颜料蓝1、2、3、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、18、22、27、29、6等,可优选列举C.I. 颜料蓝15:4等。

作为用作黑色油墨组合物的无机颜料,例如可列举碳黑(C.I. 颜料黑7)等。

油墨组合物中的颜料的含量相对于油墨组合物的总质量优选为1.0~20.0质量%。若颜料的含量低于1质量%,则存在所得到的印刷物的图像质量下降的倾向。另一方面,若超过20.0质量%,则存在对油墨组合物的粘度特性带来不良影响的倾向。

[0024] (颜料分散剂(第1油墨组合物用))

本发明中的第1油墨组合物根据需要也可含有颜料分散剂。

颜料分散剂用于提高颜料的分散性、本发明的油墨组合物的保存稳定性,可无特别限制地使用以往所使用的分散剂,其中优选使用高分子分散剂。作为这样的颜料分散剂,可列举碳二亚胺类分散剂、聚酯胺类分散剂、脂肪酸胺类分散剂、改性聚丙烯酸酯类分散剂、改性聚氨酯类分散剂、多链型高分子非离子类分散剂、高分子离子活性剂等。这些颜料分散剂可单独使用,或可将2种以上混合使用。

使用上述颜料分散剂时,将所使用的总颜料的量作为100质量份时,优选含有1~200质量份。颜料分散剂的含量低于1质量份时,有时颜料分散性及本发明的油墨组合物的贮藏稳定性降低。另一方面,也可含有超过200质量份的颜料分散剂,但有时效果并无差别。颜料分散剂的含量的更优选的下限为5质量份,更优选的上限为60质量份。

[0025] (酸价为200mgKOH/g以上的碱可溶性树脂或其交联物(第1及第2的油墨组合物用))

作为酸价为200mgKOH/g以上的碱可溶性树脂或其交联物,例如可列举丙烯酸类共聚树脂、马来酸类共聚树脂、通过缩聚反应而得的聚酯树脂及聚氨酯树脂等或其交联物。

关于用于合成该碱可溶性树脂的材料,例如,如日本特开2000-94825号公报中公开,可利用使用该公报中记载的材料可得的丙烯酸类共聚树脂、马来酸类共聚树脂、聚酯类树脂、聚氨酯类树脂等。进一步,也可利用使用这些以外的其他材料而得的树脂。

所述碱可溶性树脂可单独使用,或将2种以上组合使用。

此外,在不损害本发明的效果的范围内,第1及第2油墨组合物中也可调配酸价为200mgKOH/g以下的碱可溶性树脂或其交联物。

[0026] 为了提高颜料的分散性,第1油墨组合物及第2油墨组合物中分别含有1.0质量%以上酸价为200mgKOH/g以上的碱可溶性树脂或其交联物。且油墨组合物中的含量优选1.3质量%以上,更优选1.5质量%以上。

此外,在第1油墨组合物中,所述酸价为200mgKOH/g以上的碱可溶性树脂的含量相对于所述颜料100质量份,从提高颜料的分散性的观点出发,优选为5.0质量份以上,更优选为15.0质量份以上。所述碱可溶性树脂的含量相对于所述颜料100质量份,从降低油墨组合物的粘度的观点出发,优选为100.0质量份以下,更优选为80.0质量份以下,进一步优选为60.0质量份以下。

在第2油墨组合物中,所述酸价为200mgKOH/g以上的碱可溶性树脂的含量相对于所述颜料100质量份,从提高颜料的分散性的观点出发,优选为50.0质量份以上,更优选为100.0质量份以上。所述碱可溶性树脂的含量相对于所述颜料100质量份,从降低油墨组合物的粘度的观点出发,优选为300.0质量份以下,更优选为280.0质量份以下,进一步优选为250.0质量份以下。

[0027] 作为丙烯酸类共聚树脂,例如可使用含有阴离子性基的单体与可共聚的其他单体的混合物在通常的自由基引发剂(例如,过氧化二苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、偶氮二异丁腈等)的存在下,在溶剂中聚合而得的物质。

[0028] 作为含有阴离子性基的单体,例如可列举具有选自羧基、磺酸基、膦酸基中的至少1种的阴离子性基的单体,其中,特别优选具有羧基的单体。

[0029] 作为所述具有羧基的单体,例如可列举丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸、(甲基)丙烯酸2-羧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羧基丙酯、马来酸酐、富马酸酐、马来酸半酯等。此外,作为所述具有磺酸基的单体,例如可列举甲基丙烯酸乙磺酸酯等。此外,作为所述具有膦酸基的单体,例如可列举甲基丙烯酸膦酸乙酯等。

[0030] 作为可与所述含有阴离子性基的单体共聚的其他单体,从提高与颜料的吸附性的观点出发,优选含有疏水性基的单体。

作为含有所述疏水性基的单体,例如,作为具有长链烷基的单体,可列举(甲基)丙烯酸等自由基聚合性不饱和羧酸的碳原子数为8以上的烷基酯类(例如,(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸2-羟基硬脂酯等)、碳原子数为8以上的烷基乙烯醚类(例如,十二烷基乙烯醚等)、碳原子数为8以上的脂肪酸的乙烯酯类(例如,2-乙基己酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯等);作为具有脂环族烃基的单体,可列举(甲基)丙烯酸环己酯等;作为具有芳香族烃基的单体,可列举(甲基)丙烯酸苄酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等苯乙烯类单体等。所述含有疏水性基的单体可单独使用,或可将2种以上组合使用。

[0031] 作为可与所述含有阴离子性基的单体共聚的其他单体,从抑制水性媒介中的碱可溶性树脂的凝集的观点出发,可含有含亲水性基的单体。

[0032] 作为所述含有亲水性基的单体,例如作为具有(聚)氧亚烷基链的单体,可列举甲氧基聚乙二醇、甲氧基聚乙烯聚丙二醇、乙氧基聚乙二醇、乙氧基聚乙烯聚丙二醇、丙氧基聚乙二醇、丙氧基聚乙烯聚丙二醇等单末端烷基封链(聚)亚烷基二醇与(甲基)丙烯酸等自由基聚合性不饱和羧酸的酯化物,或(甲基)丙烯酸等自由基聚合性不饱和羧酸的环氧乙烯加成物及/或环氧丙烯加成物等;作为含有碱性基的单体,例如可列举1-乙烯-2-吡咯烷酮、1-乙烯-3-吡咯烷酮等乙烯吡咯烷酮类、2-乙烯吡啶、4-乙烯吡啶、5-甲基-2-乙烯吡啶、5-乙基-2-乙烯吡啶等乙烯吡啶类、1-乙烯咪唑、1-乙烯-2-甲基咪唑等乙烯咪唑类、3-乙烯哌啶、N-甲基-3-乙烯哌啶等乙烯哌啶类、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基氨基乙酯、(甲基)丙烯酰胺、N-亚甲醇(甲基)丙烯酰胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基(甲基)丙烯酰胺、N-乙氧基(甲基)丙烯酰胺、N-二甲基丙烯酰胺、N-丙基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酸的含氮衍生物类等;作为具有羟基的单体,例如可列举(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯等(甲基)丙烯酸的羟基烷基酯类等;作为具有环氧基的单体,例如可列举(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。所述含有亲水性基

的单体可单独使用,或可将2种以上组合使用。

[0033] 作为所述含有疏水性基的单体及含有亲水性基的单体以外的可共聚的其他单体,例如可列举(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸环己酯等(甲基)丙烯酸的碳原子数低于8的烷基酯类等。所述含有疏水性基的单体及含有亲水性基的单体以外的可共聚的其他单体可单独使用,或将2种以上组合使用。

[0034] 就碱可溶性树脂而言,以构成的单体的质量比计,优选为苯乙烯/自由基聚合性不饱和羧酸的碳原子数为8以上的烷基酯/(甲基)丙烯酸=35~55/25~35/15~35,更优选为苯乙烯/丙烯酸月桂酯/丙烯酸=35~55/25~35/15~35。

此外,优选为(甲基)丙烯酸的碳原子数低于8的烷基酯/丙烯酸/甲基丙烯酸=50~70/13~25/15~25,更优选为丙烯酸环己基酯/丙烯酸/甲基丙烯酸=50~70/13~25/15~25。

所述碱可溶性树脂,从与该树脂适度交联,来抑制颜料的凝集的观点出发,可使用2官能以上的交联剂,也可不使其交联。

[0035] 所述2官能以上的交联剂,为了与碱交联性树脂所具有的官能基反应,为分子内具有2个以上的反应性官能基的交联剂即可。作为该反应性官能基,例如可列举环氧基、羟基、异氰酸基、氨基、吡丙啶基等。进一步,特别优选分散、乳化、溶解于水中,或可分散、乳化及/或溶解于水中的交联剂。所述2官能以上的交联剂可单独使用,或可将2种以上组合使用。

[0036] 就所述碱可溶性树脂的酸价而言,从提高与前处理液中所含的有机酸的反应性的观点出发,为200mgKOH/g以上,更优选为210mgKOH/g以上,进一步优选为220mgKOH/g以上。此外,就所述碱可溶性树脂的酸价而言,从提高印刷物的耐水性的观点出发,优选300mgKOH/g以下,更优选250mgKOH/g以下,进一步优选240mgKOH/g以下。另外,所述酸价为基于用于合成碱可溶性树脂所使用的单体的组成,算术上求得的中和1g碱可溶性树脂理论上需要的氢氧化钾的mg数的理论酸价。

[0037] 所述碱可溶性树脂的玻璃化转变温度,从提高印刷物的耐结块性的观点出发,优选0℃以上,更优选20℃以上,进一步优选40℃以上。所述碱可溶性树脂的玻璃化转变温度,从提高印刷物的耐折叠性的观点出发,优选100℃以下,更优选80℃以下,进一步优选60℃以下。

[0038] 从提高印刷物的耐水性的观点出发,所述碱可溶性树脂的重均分子量优选为5,000以上,更优选为8,000以上,进一步优选为13,000以上。从提高向水性媒介中的溶解性的观点出发,所述碱可溶性树脂的重均分子量优选为50,000以下,更优选为30,000以下,进一步优选为20,000以下。

[0039] (两性表面活性剂)

作为第2油墨组合物中含有的两性表面活性剂,可采用公知表面活性剂,其中优选烷基氨基乙酸甜菜碱及/或烷基氧化胺。

作为烷基氨基乙酸甜菜碱,优选月桂基二甲基氨基乙酸(月桂基二甲基氨基乙酸甜菜碱)。

作为烷基氧化胺,优选月桂基二甲基氧化胺。

此外,也可采用2-烷基-N-羧基甲基-N-羟基乙基咪唑啉甜菜碱。

本发明中的油墨组合物中的两性表面活性剂的含量,相对于油墨组合物总量优选0.1质量%以上,更优选0.3质量%以上,进一步优选0.5质量%以上。此外,相对于油墨组合物总量优选10.0质量%以下,更优选5.0质量%以下,进一步优选2.0质量%以下,最优选1.0质量%以下。

不含两性表面活性剂时,印刷部的墨滴扩展性可能难以良好,超过10.0质量%时,可能看不到其以上的效果的提升。

另外,第1油墨组合物同样也可含有两性表面活性剂。

[0040] (其他表面活性剂)

本发明中的第1及第2油墨组合物在不损害本发明的效果的范围内,为了印刷或印染工序的最优化可含有任意的其他表面活性剂。进一步制成喷墨用油墨组合物时,根据所使用的喷墨头,为了改良喷出稳定性,作为表面活性剂可含有以往油墨组合物中使用的乙炔二醇类表面活性剂或硅酮类表面活性剂等表面活性剂、阴离子类表面活性剂等,或者不含也可。

作为乙炔二醇类表面活性剂的具体例,可列举SURFYNOL 104E、SURFYNOL 104H、SURFYNOL 104A、SURFYNOL 104BC、SURFYNOL 104DPM、SURFYNOL 104PA、SURFYNOL 104PG-50、SURFYNOL 420、SURFYNOL 440等(EVONIK公司制)、OLFINE E-1004、OLFINE E-1010、OLFINE E-1020、OLFINE PD-001、OLFINE PD-002W、OLFINE PD-004、OLFINE PD-005、OLFINE EXP.4001、OLFINE EXP.4200、OLFINE EXP.4123、OLFINE EXP.4300等(日信化学工业公司制)。这些可单独使用或将2种以上并用。

作为硅酮类表面活性剂的具体例,可列举聚醚改性硅油、聚酯改性聚二甲基硅氧烷、聚酯改性甲基烷基聚硅氧烷等。作为这些的示例,可列举BYK-307、BYK-333、BYK-347、BYK-348、BYK-349、BYK-345、BYK-378、BYK-3455(毕克化学公司制)等。这些可单独使用或将2种以上并用。

在本发明中的油墨组合物中,作为含有其他表面活性剂时的含量,优选为0.005~1.0质量%。低于0.005质量%时,本发明的油墨组合物的表面张力升高,有从喷墨头的喷出稳定性降低的可能性。另一方面,超过1.0质量%时,有油墨组合物中泡增加且喷出稳定性降低的可能性。

[0041] (水分散性树脂(第2油墨组合物用))

作为第2油墨组合物中含有的水分散性树脂,可采用选自丙烯酸类树脂乳浊液、苯乙烯丙烯酸类树脂乳浊液、聚氨酯类树脂乳浊液及聚烯烃类树脂乳浊液中的1种以上。

[0042] 本发明中的第2油墨组合物中的水分散性树脂的固体成分的比例,从提高印刷画质及耐刮擦性的观点出发,优选10.0质量%以上,更优选13.0质量%以上,且从提高印刷画质的观点出发,优选30.0质量%以下,更优选25.0质量%以下。

此外,相对于本发明中的第2油墨组合物中的树脂与颜料的合计量的水分散性树脂的固体成分的比例,从提高印刷画质及耐刮擦性的观点出发,优选30.0质量%以上,更优选40.0质量%以上,进一步优选50.0质量%以上,最优选60.0质量%。且,从提高印刷画质的观点出发,优选93.0质量%以下,更优选90.0质量%以下。

此外,水分散性树脂的酸价,从提高耐酸性的观点出发,优选15mgKOH/g以下,更优选10mgKOH/g以下,进一步优选5mgKOH/g以下,最优选1mgKOH/g以下,可为0mgKOH/g。另外,

所述酸价为基于用于合成碱可溶性树脂所使用的单体的组成,算术上求得的中和1g碱可溶性树脂理论上需要的氢氧化钾的mg数的理论酸价。

丙烯酸类树脂乳浊液为混合选自下述的单体中的1种或2种以上的聚合体。

例如,可列举与具有碳原子数1~18的烷基的醇的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等。另外,所谓(甲基)丙烯酸酯为丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的总称。此外,除上述以外也可并用下述乙烯性不饱和单体。例如,丙烯腈、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺、N-亚甲醇(甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺等。

[0043] 苯乙烯丙烯酸类树脂乳浊液为苯乙烯丙烯酸类树脂分散于水中而得的乳浊液,可通过乳化聚合、分散聚合、悬浊聚合、粉碎或溶液/本体聚合、其后的后乳化制造。

关于该方法及稳定化剂的详细信息记载于“Emulsion Polymerization and Emulsion Polymer”(P.A.Lovell,M.S.El-Aasser,JohnWiley&SonsLtd.,England,1977年,通过引用包含于本说明书中)。

作为苯乙烯丙烯酸类树脂乳浊液的市售品,可列举M6963(Japan Coating Resin制)、J-450、J-734、J-7600、J-352、J-390、J-7100、J-741、J-74J、J-511、J-840、J-775、HRC-1645、HPD-71、PDX-6102B、JDX-5050(BASF公司制)、UC-3900(东亚合成公司制)等。

[0044] 所述聚氨酯类树脂乳浊液为聚氨酯树脂分散于水中而得的乳浊液,可使用阴离子性、阳离子性、非离子性的任一种,优选阴离子性、非离子性。此外,作为所述聚氨酯树脂,例如,可列举聚醚类聚氨酯树脂、聚酯类聚氨酯树脂、聚酯及聚醚类聚氨酯树脂、聚碳酸酯类聚氨酯树脂等。所述聚氨酯类树脂乳浊液可单独使用,或可将2种以上组合使用。

[0045] 作为所述聚氨酯类树脂乳浊液的市售品,例如可列举“SUPER FLEXSTAR 210”(第一工业制药公司制,阴离子性聚酯类聚氨酯树脂)、“NeoRez R-967”(DSM Coating Resins公司制,聚醚聚氨酯)、“SUPER FLEXSTAR 130”(第一工业制药公司制,阴离子性聚醚类聚氨酯树脂)、“SUPER FLEXSTAR 500M”(第一工业制药公司制,非离子性聚酯类聚氨酯树脂)、“SUPER FLEXSTAR 460”(第一工业制药公司制,阴离子性聚碳酸酯类聚氨酯树脂)、“Impranil DLP1380”(住化Covestro Urethane公司制,阴离子性聚酯类聚氨酯树脂)、“BAYBOND PU407”(住化Covestro Urethane公司制,阴离子性/非离子性聚酯类聚氨酯树脂)、SUPER FLEXSTAR 420NS(第一工业制药公司制,阴离子性聚碳酸酯类聚氨酯树脂)、SF460、SF460S、SF420、SF110、SF300、SF361(日本Unicar公司制,聚氨酯类树脂乳浊液)、W-6020、W-5025、W-5661、W-6010(三井化学公司制,聚氨酯类树脂乳浊液)等。

[0046] 所述聚烯烃类树脂乳浊液为聚烯烃类树脂分散于水中的乳浊液。作为所述聚烯烃类树脂,例如可列举聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚丁烯树脂,以及使乙烯、丙烯及丁烯中的2种以上共聚而得的聚烯烃树脂等。此外,所述聚烯烃树脂可为相对于聚烯烃链,导入氨基、羧基、羟基、丙烯酰基、其他高分子链的改性聚烯烃树脂;对聚烯烃链的一部分进行氧化处理的氧化聚烯烃树脂;用卤素对一部分进行处理的卤化聚烯烃树脂等。所述聚烯烃类树脂乳浊液可单独使用,或将2种以上组合使用。

[0047] 作为所述聚烯烃类树脂乳浊液的市售品,例如可列举“CHEMIPEARL S100”(三井化

学公司制,聚乙烯类树脂乳浊液)、“CHEMIPEARL XEP800H”(三井化学公司制,聚丙烯类树脂乳浊液)、“ARROWBASE TC-4010”(UNITIKA公司制,聚丙烯类树脂乳浊液)等。

[0048] 树脂乳浊液中,除了所述丙烯酸类树脂乳浊液、所述苯乙烯丙烯酸类树脂乳浊液、所述聚氨酯类树脂乳浊液及所述聚烯烃类树脂乳浊液以外,在不损害本发明的效果的范围内,可使用油墨组合物中使用的AP4710(丙烯酸-硅类树脂乳浊液,昭和高分子公司制)等公知的树脂乳浊液(其他树脂乳浊液)。作为该其他树脂乳浊液,例如可列举聚乙酸乙烯酯类树脂乳浊液、聚氯乙烯类树脂乳浊液等。

[0049] 所述树脂乳浊液中,所述苯乙烯丙烯酸类树脂乳浊液及/或所述聚氨酯类树脂乳浊液从提高耐刮擦性等涂膜耐性的观点出发,优选70质量%以上,更优选80质量%以上,进一步优选90质量%以上,最优选95质量%以上。

[0050] (添加剂)

本发明中的第1及第2油墨组合物中,根据需要为了表达各种功能性,可添加各种添加剂。具体而言,可列举表面调整剂、光稳定化剂、表面处理剂、抗氧化剂、抗老化剂、促交联剂、阻聚剂、塑化剂、防腐剂、pH调节剂、消泡剂、保湿剂等。此外,可调配也可不调配作为展色剂发挥功能但是不会固化的树脂。此外,可含有也可不含有溶剂。

[0051] <碱性化合物>

本发明中的第1及第2油墨组合物中,从使碱可溶性树脂溶解的观点出发,也可含有碱性化合物。作为所述碱性化合物,例如可列举氢氧化钠、氢氧化钾等无机碱性化合物;氨、甲胺、乙胺、单乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺、吗啉、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉等有机碱性化合物等。这些碱性化合物可单独使用,或将2种以上组合使用。

[0052] 本发明中的第1及/或第2油墨组合物中含有所述碱性化合物时,第1及/或第2的油墨组合物中的所述碱性化合物的比例,只要为可使所述碱可溶性树脂溶解至媒介中的量即可,通常,从提高碱可溶性树脂的分散稳定性的观点出发,优选为0.05质量%以上,更优选为0.1质量%以上,且,从提高印刷物的耐水性的观点出发,优选为1质量%以下,更优选为0.5质量%以下。

[0053] 本发明中的第1及第2油墨组合物中,根据目的,可进一步添加公知的树脂、防霉剂、防锈剂、增粘剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、保存性提升剂、消泡剂、pH调节剂等添加剂。

[0054] <前处理液的制备方法>

本发明中的前处理液可通过向水中,以任意顺序添加规定量的有机酸及根据需要的表面活性剂等来制备。

[0055] <第1及第2油墨组合物的制备方法>

作为本发明中的第1及第2油墨组合物的制备(制造)方法,并无特别限定,依次或者同时添加上述成分并进行混合即可。例如,可采用下述(1)或(2)的方法。

(1)一种制备油墨组合物的方法,其在所述碱性化合物的存在下,对将碱可溶性树脂溶解于水中而得的水性树脂清漆、颜料、根据需要的颜料分散剂等进行混合后,利用各种分散机,例如球磨机、立式球磨机(Attritor)、辊磨机、砂磨机、搅拌磨等制备颜料分散液(油墨基质),进一步添加其余材料,制备油墨组合物。

(2)一种制备油墨组合物的方法,其在以上述方法对颜料进行分散后,通过酸析法

或在碱性化合物的存在下,使颜料分散于使含有阴离子性基的树脂溶解而得的水性溶液中后,通过使用离子交换方法去除所述水性溶液中的碱性化合物,使含阴离子性基的树脂析出至颜料表面的方法等,使碱可溶性树脂析出至颜料表面,获得树脂覆盖颜料,接着用碱性化合物对所得的树脂覆盖颜料进行中和,使用各种分散机(高速搅拌装置等)再分散于水中,进一步添加其余材料,制备油墨组合物。

本发明中的油墨组合物制造后的初期粘度为 $2.0 \sim 15.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,优选为 $3.0 \sim 12.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 的范围。粘度例如可通过E型粘度计(商品名“RE100L型粘度计”,东机产业公司制)来测定。

[0056] (基于本发明的油墨组的印刷方法)

基于本发明的油墨组的印刷方法由以下2个工序构成:向印刷用纸、树脂膜等被印刷基材表面涂布前处理液的工序,和通过油墨组合物进行印刷的印刷工序。

涂布前处理液的工序可通过喷墨印刷来实施,也可通过其他周知的方法实施。

关于这两个工序,通过油墨组合物进行印刷的工序可在涂布的前处理液尚未干燥时以湿压湿的方式来实施,也可在使涂布的前处理液干燥后以湿压干的方式来实施。

实施例

[0057] <前处理液>

前处理液1(将20质量份乙酸,0.2质量份SURFYNOL 440(乙炔二醇类表面活性剂,HLB8, EVONIK公司制)及精制水搅拌混合制成100质量份的物质)

前处理液2(将前处理液1中的乙酸设为10质量份的物质)

前处理液3(将前处理液1中的乙酸替换为乳酸(1个大气压下的沸点超过 120°C 的有机酸)的物质)

[0058] <颜料>

JR-809(商品名“JR-809”,经二氧化硅和氧化铝处理的氧化钛,平均粒径 $0.23 \mu\text{m}$,DBP吸油量 $24 \text{ ml}/100 \text{ g}$,TAYCA公司制)

PF-690(商品名“PF-690”,经二氧化硅和氧化铝及有机物处理的氧化钛,平均粒径 $0.21 \mu\text{m}$,DBP吸油量 $16 \text{ ml}/100 \text{ g}$,石原产业公司制)

HB890(商品名“HIBLACK 890”,平均一次粒径 15 nm ,DBP吸油量 $95 \text{ ml}/100 \text{ g}$,pH8.0, Orion Engineered Carbons公司制)

PB15:3(颜料蓝15:3)

PR122(颜料红122)

PY14(颜料黄14)

[0059] <碱可溶性树脂>

碱可溶性树脂1(重均分子量15000,酸价 $235 \text{ mgKOH}/\text{g}$ 的丙烯酸环己酯/丙烯酸/甲基丙烯酸=65/16/19的共聚物)

碱可溶性树脂2(重均分子量9500,酸价 $235 \text{ mgKOH}/\text{g}$ 的丙烯酸环己酯/丙烯酸/甲基丙烯酸=65/16/19的共聚物)

碱可溶性树脂3(重均分子量15800,酸价 $144 \text{ mgKOH}/\text{g}$ 的苯乙烯/丙烯酸月桂酯/丙烯酸=51/30/19的共聚物)

碱可溶性树脂4(重均分子量30000,酸价 $220 \text{ mgKOH}/\text{g}$ 的苯乙烯/丙烯酸月桂酯/丙

烯酸=40/30/30的共聚物)

碱可溶性树脂5 (重均分子量32000,酸价188mgKOH/g的苯乙烯/丙烯酸月桂酯/丙烯酸=45/30/25的共聚物)

[0060] <碱可溶性树脂清漆>

将25质量份的碱可溶性树脂1与中和当量达到100%的氢氧化钠及精制水混合制成100质量份,于90℃下加热搅拌使其溶解,制成碱可溶性树脂清漆1。

同样,将各25质量份的碱可溶性树脂2~5与分别相对于碱可溶性树脂的中和当量达到100%的质量的氢氧化钠及精制水混合制成100质量份,于90℃下加热搅拌使其溶解,分别制成碱可溶性树脂清漆2~5。

[0061] <水性各色油墨基质>

如表1所示,将50质量份的JR-809、40质量份的碱可溶性树脂清漆2及10质量份精制水搅拌混合后,用湿式循环磨进行混炼,制备水性白色油墨基质1。

同样,如表1所示将各颜料、各碱可溶性树脂清漆及精制水搅拌混合后,用湿式循环磨进行混炼,制备水性各色油墨基质。

[0062] <水分散性树脂>

M6963 (商品名“M6963”,苯乙烯-丙烯酸类乳浊液 (固体成分浓度45质量%),酸价低于10mgKOH/g,Japan Coating Resin公司制)

R967 (商品名“NeoRez R-967”,聚醚聚氨酯类乳浊液 (固体成分浓度40质量%),酸价19mgKOH/g,DSM Coating Resins公司制)

[0063] <两性表面活性剂>

AMPHITOL 20N (固体成分35%,花王公司制,月桂基二甲基氧化胺水溶液)

NIKKOL AM-301 (固体成分35%,日光化学公司制,月桂基二甲基氨基乙酸甜菜碱水溶液)

<其他表面活性剂>

E1010 (商品名“OLFINE E-1010”,乙炔二醇类表面活性剂,HLB13,日信化学工业公司制)

<溶剂>

丙三醇

丙二醇

[0064] <油墨组合物>

如表2所示,将各成分搅拌混合,获得各实施例及比较例的油墨组合物。“碱可溶性树脂清漆2 (后添)”为向暂时获得的油墨组合物中进一步添加碱可溶性树脂清漆2而得的组合物。

表2的参考例为以前处理液1或2进行前处理,接着用含有各色油墨基质、颜料及溶剂等,进一步根据情况含有碱可溶性树脂清漆的各色油墨组合物进行印刷的示例。

此外,本发明中的白色油墨组合物对应第1油墨组合物,其他颜色的油墨组合物对应第2油墨组合物。在实施例1~5中,在用前处理液1进行前处理后,虽未在表2中记载,但在其上,将参考例1中使用的白色油墨组合物作为第1油墨组合物进行印刷,接着将各实施例中记载的各色油墨组合物作为第2油墨组合物进行印刷。

在比较例1~4中,在用前处理液1或3进行前处理后,虽未在表2中记载,但在其上,将参考例1中使用的白色油墨组合物作为第1油墨组合物进行印刷,接着将各比较例中记载的各色的油墨组合物作为第2油墨组合物进行印刷。

[0065] [表1]

水性白色油墨基质	1	2	3	4				
水性黑色油墨基质					1			
水性蓝色油墨基质						1		
水性红色油墨基质							1	
水性黄色油墨基质								1
JR-809	50		50	50				
PF-690		50						
HB890					20			
PB15:3						20		
PR122							20	
PY14								20
碱可溶性树脂清漆1				40				
碱可溶性树脂清漆2	40							
碱可溶性树脂清漆3			40					
碱可溶性树脂清漆4		40						
碱可溶性树脂清漆5					30	35	30	30
水	10	10	10	10	50	45	50	50
合计	100	100	100	100	100	100	100	100

[0066] [表2]

		参考例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
前处理液		1	1	1	1	1	2	1	1	1	1
油墨	水性白色油墨基质1	18.0			18.0		18.0				
	水性白色油墨基质2		18.0			18.0					
	水性白色油墨基质3										
	水性白色油墨基质4			18.0							
	水性黑色油墨基质1							4.0			
	水性蓝色油墨基质1								4.5		
	水性红色油墨基质1									4.0	
	水性黄色油墨基质1										4.5
	M6963	45.0	45.0	45.0	25.0		45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
	R967					30.0					
	碱可溶性树脂清漆2 (后添)							7.2	7.2	7.2	7.2
	AMPHITOL 20N										
	NIKKOL AM-301										
	丙三醇	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	丙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
E1010	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
精制水	6.8	6.8	6.8	26.8	21.8	6.8	13.6	13.1	13.6	13.1	
合计	100.0										
评价	画质	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	涂膜耐性	○	○	○	×	×	○	○	○	○	○
	墨滴径/μm							22	22	22	22

		实施例					比较例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
前处理液		1	1	1	1	1	1	3	1	1
油墨	水性白色油墨基质1							18.0		
	水性白色油墨基质2									
	水性白色油墨基质3						18.0			
	水性白色油墨基质4									
	水性黑色油墨基质1	4.0				4.0			4.0	4.0
	水性蓝色油墨基质1		4.5							
	水性红色油墨基质1			4.0						
	水性黄色油墨基质1				4.5					
	M6963	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
	R967									
	碱可溶性树脂清漆2 (后添)	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2			5.6	2.5
	AMPHITOL 20N	0.6	0.6	0.6	0.6					
	NIKKOL AM-301					0.6				
	丙三醇	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	丙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
E1010	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
精制水	13.0	12.5	13.0	12.5	13.0	6.8	6.8	15.2	18.3	
合计	100									
评价	画质	○	○	○	○	○	×	×	×	×
	涂膜耐性	○	○	○	○	○	△	×	○	○
	墨滴径/μm	35	35	35	35	35			26	34

[0067] <评价方法>

(画质)

使参考例、实施例及比较例的前处理液以每A4尺寸10g含浸于绵100%的白色布帛中后加热干燥,获得印刷媒介。即使在加热干燥后,前处理液中所含的酸也含于印刷媒介中。在挥发性的有机酸存在的环境下,一般从喷嘴喷出的油墨组合物的飞翔轨道有乱的倾向,在这样的飞翔轨道不乱时可发挥可形成优异的画质的效果。

相对于所述印刷媒介,使用搭载SPECTRA公司制喷头的评价用打印机和参考例、实

施例及比较例的油墨组合物印刷实地图像,接着印刷喷嘴检查图像,交换印刷媒介。然后,重复19次图像的印刷与喷嘴检查图像的印刷和印刷媒介的交换。

喷嘴检查图像的印刷为通过打印机侧专用的程序对打印机侧预设的测试用图像进行印刷而得的印刷。

○:即使在印刷媒介20张以上的印刷媒介上印刷,印刷喷嘴检查图像时确认从所有喷嘴喷出

×:印刷开始后,在印刷媒介20张以内,印刷喷嘴检查图像时确认发生不喷出或喷出弯曲的喷嘴

[0068] (涂膜耐性)

依照日本工业标准JIS L0849干燥条件,用II型试验机进行试验(负荷200g对100mm的长度反复摩擦100次),使用变褪色灰度等级进行评价。

○:4-5级~5级

△:3-4级~4级

×:3级以下

[0069] (墨滴径)

使参考例、实施例及比较例的前处理液以每A4尺寸10g含浸于绵100%的白色布帛中后加热干燥,获得印刷媒介。相对于所述印刷媒介,使用搭载SPECTRA公司制喷头的评价用打印机,以参考例1的白油墨组合物作为第1油墨组合物印刷白色实地图像。向该白色实地图像上,使用喷出液量为20皮升的实施例1~5的油墨组合物进行墨滴式样的印刷。使用显微镜测定所得图像的墨滴径。对于该墨滴印刷部位的100个墨滴,通过显微镜测定其直径,求取平均值。将此值作为墨滴径。

[0070] 根据依照本发明的示例即实施例1~5,可形成画质及涂膜耐性优异的图像等。进一步可以墨滴径35 μm 进行印刷。

根据油墨组合物不含两性表面活性剂的参考例1~10,虽可形成画质及涂膜耐性优异的图像等,但例如以参考例7~10的结果为代表,墨滴径为22 μm ,较小。

根据不含酸价为200mgKOH/g以上的碱可溶性树脂,且不含两性表面活性剂的比较例1,获得画质及涂膜耐性均不佳的结果。

根据前处理液中使用1个大气压下沸点超过120 $^{\circ}\text{C}$ 的有机酸,油墨组合物中不含两性表面活性剂的比较例2,也获得画质及涂膜耐性均不佳的结果。

根据黑色油墨组合物含有酸价为200mgKOH/g以上的碱可溶性树脂,但是不含两性表面活性剂的比较例3,画质尤其不佳,墨滴径为26 μm ,较小。此外,根据黑色油墨组合物仅含有少量酸价为200mgKOH/g以上的碱可溶性树脂,且不含两性表面活性剂的比较例4,画质不佳。