



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108368366 B

(45)授权公告日 2019.06.18

(21)申请号 201680073550.3
 (22)申请日 2016.12.16
 (65)同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 108368366 A
 (43)申请公布日 2018.08.03
 (30)优先权数据
 2016-001757 2016.01.07 JP
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日
 2018.06.14
 (86)PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2016/087586 2016.12.16
 (87)PCT国际申请的公布数据
 W02017/119265 JA 2017.07.13

(73)专利权人 昭和铝罐株式会社
 地址 日本东京
 (72)发明人 小岛真一 池田和纪 諏访明日美
 (74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
 11332
 代理人 吕琳 朴秀玉
 (51)Int.Cl.
C09D 11/30(2006.01)
B41J 2/01(2006.01)
B41M 5/00(2006.01)
 (56)对比文件
 CN 101993629 A,2011.03.30,
 CN 101698698 A,2010.04.28,
 审查员 宋雪

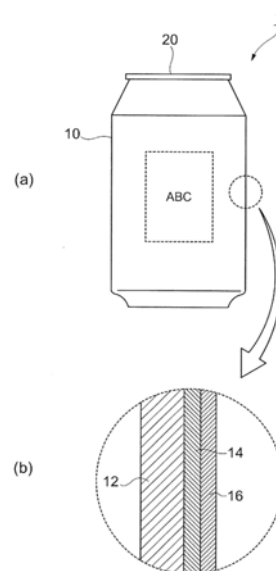
权利要求书1页 说明书16页 附图1页

(54)发明名称

紫外线固化型喷墨油墨组合物

(57)摘要

一种紫外线固化型喷墨油墨组合物,其含有:单官能单体(A)、多官能单体(B)、光聚合引发剂(C)、以及着色剂(D),并通过紫外线的照射而固化,所述紫外线固化型喷墨油墨组合物的羟值在1mgKOH/g以上且100mgKOH/g以下的范围,用于通过喷墨印刷形成设置于由筒状的金属材料构成的罐基体(12)的曲率外周表面与由水系的涂料构成的覆盖层(16)之间的油墨层(14)。



1. 一种紫外线固化型喷墨油墨组合物,其含有:单官能单体(A)、多官能单体(B)、光聚合引发剂(C)、以及着色剂(D),并通过紫外线的照射而固化,

所述紫外线固化型喷墨油墨组合物的羟值在1mgKOH/g以上且100mgKOH/g以下的范围,用于通过喷墨印刷形成设置于由筒状的金属材料构成的罐基体的曲率外周表面与由水系的涂料构成的覆盖层之间的油墨层。

2. 根据权利要求1所述的紫外线固化型喷墨油墨组合物,其特征在于,所述单官能单体(A)以及所述多官能单体(B)中的至少一方包含:含羟基单体。

3. 根据权利要求1或2所述的紫外线固化型喷墨油墨组合物,其特征在于,所述光聚合引发剂(C)与所述着色剂(D)的配合量比率为 $0.5 \leq \text{光聚合引发剂} / \text{着色剂} \leq 5.0$ 。

4. 根据权利要求1所述的紫外线固化型喷墨油墨组合物,其特征在于,所述光聚合引发剂(C)包含酰基氧化膦系光聚合引发剂。

5. 根据权利要求1所述的紫外线固化型喷墨油墨组合物,其特征在于,所述单官能单体(A)与所述多官能单体(B)的配合量比率为 $2 \leq \text{单官能单体(A)} / \text{多官能单体(B)} \leq 20$ 。

6. 根据权利要求1所述的紫外线固化型喷墨油墨组合物,其特征在于,含有所述单官能单体(A)和所述多官能单体(B)的聚合性化合物的平均官能团数在1.0以上且1.4以下的范围。

7. 根据权利要求1所述的紫外线固化型喷墨油墨组合物,其特征在于,所述单官能单体(A)包含玻璃化转变温度低于 20°C 的单官能单体,该单官能单体(A)中的该玻璃化转变温度低于 20°C 的单官能单体的含有率在50质量%以上且100质量%以下的范围。

紫外线固化型喷墨油墨组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种紫外线固化型喷墨油墨组合物。

背景技术

[0002] 存在一种通过喷墨印刷在由圆筒形状的金属材料构成的罐体的外周表面形成图像的技术。

[0003] 在专利文献1中,公开了一种通过由喷墨头对罐体的外周表面排出油墨来形成图像的技术。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2013-169975号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的问题

[0008] 但是,在使用通过紫外线的照射而固化的紫外线固化型喷墨油墨组合物通过喷墨印刷在罐体形成油墨层的情况下,出于保护油墨层等目的,有时在油墨层上形成由水系的涂料构成的覆盖层。

[0009] 本发明的目的在于,提供一种能在具有曲率的外周表面实现与由水系的涂料构成的覆盖层的附着性优异的油墨层的紫外线固化型喷墨油墨组合物。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明的紫外线固化型喷墨油墨组合物含有:单官能单体(A)、多官能单体(B)、光聚合引发剂(C)、以及着色剂(D),并通过紫外线的照射而固化,所述紫外线固化型喷墨油墨组合物的羟值在1mgKOH/g以上且100mgKOH/g以下的范围,用于通过喷墨印刷形成设置于由筒状的金属材料构成的罐基体的曲率外周表面与由水系的涂料构成的覆盖层之间的油墨层。

[0012] 在此,可以为,其特征在于,所述单官能单体(A)以及所述多官能单体(B)中的至少一方包含:含羟基单体。

[0013] 此外,可以为,其特征在于,所述光聚合引发剂(C)与所述着色剂(D)的配合量比率为 $0.5 \leq (\text{光聚合引发剂}/\text{着色剂}) \leq 5.0$ 。

[0014] 而且,可以为,其特征在于,所述光聚合引发剂(C)包含酰基氧化膦系光聚合引发剂。

[0015] 而且此外,可以为,其特征在于,所述单官能单体(A)与所述多官能单体(B)的配合量比率为 $2 \leq (\text{单官能单体(A)}/\text{多官能单体(B)}) \leq 20$ 。

[0016] 此外,可以为,其特征在于,含有所述单官能单体(A)和所述多官能单体(B)的聚合性化合物的平均官能团数在1.0以上且1.4以下的范围。

[0017] 而且此外,可以为,其特征在于,所述单官能单体(A)包含玻璃化转变温度低于20

℃的单官能单体,该单官能单体(A)中的该玻璃化转变温度低于20℃的单官能单体的含有率在50质量%以上且100质量%以下的范围。

[0018] 发明效果

[0019] 根据本发明,可以提供一种能在具有曲率的外周表面实现与由水系的涂料构成的覆盖层的附着性优异的油墨层的紫外线固化型喷墨油墨组合物。

附图说明

[0020] 图1的(a)~(b)是示出通过应用了本实施方式的紫外线固化型喷墨油墨组合物实施了印刷的罐体的图。

具体实施方式

[0021] 以下,参照附图,针对本发明的实施方式详细地进行说明。图1的(a)~(b)是示出通过应用了本实施方式的紫外线固化型喷墨油墨组合物实施了印刷的罐体1的图。图1(a)是示出罐体1的概略的图,图1(b)是放大了图1(a)的剖面的一部分的图。

[0022] 如图1的(a)~(b)所示,罐体1具备:有底圆筒形状的容器部10和堵塞形成于容器部10的上部的开口的盖构件20。容器部10以及盖构件20例如由铝等金属材料构成。

[0023] 容器部10具备:罐基体12,能填充内容物;油墨层14,层叠于罐基体12的具有曲率的外周表面即曲率外周表面,通过利用喷墨打印来印刷后述的紫外线固化型喷墨油墨组合物而形成;以及覆盖层16,层叠于油墨层14上并覆盖油墨层14的表面。需要说明的是,在罐基体12的外周表面与油墨层14之间,例如出于使罐基体12与油墨层14的附着性提高等目的,也可以进一步设置底涂层。

[0024] 本实施方式的油墨层14通过如下方式形成:在利用喷墨打印机将通过照射紫外线而固化的紫外线固化型喷墨油墨组合物排出至罐基体12上进行印刷之后,照射紫外线。在本实施方式中,通过将紫外线固化型喷墨油墨组合物用于形成油墨层14,与使用例如溶剂系、水系的油墨组合物的情况相比,能以短时间使油墨组合物固化。此外,能降低油墨组合物中的有机溶剂的使用量,能降低对环境的影响。

[0025] 需要说明的是,针对形成油墨层14的紫外线固化型喷墨油墨组合物,在以下部分详细地进行说明。

[0026] 此外,本实施方式的覆盖层16是出于保护油墨层14、或者对油墨层14的表面赋予光泽等目的而设置。此外,通过设置覆盖层16,能抑制残留在通过对紫外线固化型喷墨油墨组合物进行固化而得到的油墨层14的未反应的光聚合引发剂、单体等直接与人体接触。

[0027] 本实施方式的覆盖层16通过将水系的涂料涂布在油墨层14上并使其干燥而形成。需要说明的是,针对形成覆盖层16的水系的涂料,在以下部分详细地进行说明。

[0028] 就罐基体12而言,在本实施方式中,为了填充内容物而具有例如图中上部开口的有底圆筒形状。作为内容物,并未特别限定,例如为由啤酒等酒精类、果汁等软饮料类所例示的饮料。此外,作为罐基体12,若能填充内容物,就并不特别限定,可以使用例如铝罐、钢罐、镀锡铁(blik)罐等金属类。需要说明的是,作为罐基体12,若为由铝制、钢制、镀锡铁制等金属类构成并具有圆筒形状的罐基体,则也可以使用管状的罐基体。

[0029] <紫外线固化型喷墨油墨组合物>

[0030] 接着,针对应用了本实施方式的紫外线固化型喷墨油墨组合物进行说明。

[0031] 本实施方式中用于形成油墨层14的油墨组合物为通过紫外线照射而固化的紫外线固化型喷墨油墨组合物。需要说明的是,在以下的说明中,有时将紫外线固化型喷墨油墨组合物简称为油墨组合物。

[0032] 本实施方式的油墨组合物含有单官能单体(A)以及多官能单体(B)作为聚合性化合物。而且,本实施方式的紫外线固化型喷墨油墨组合物含有光聚合引发剂(C)以及着色剂(D)。

[0033] 此外,本实施方式的油墨组合物的羟值在1mgKOH/g以上且100mgKOH/g以下的范围。

[0034] [油墨组合物的羟值]

[0035] 在本实施方式中,油墨组合物的羟值是指,将1g油墨组合物中所含的羟基用乙酸酐进行乙酰化,为了中和通过乙酰化而生成的乙酸所需的氢氧化钾的量(mg)。

[0036] 油墨组合物的羟值可以通过依据JIS K 0070所记载的方法的计算而得到。此外,油墨组合物的羟值可以根据1g油墨组合物中的含羟基化合物(含羟基单体)的配合组成通过计算而得到其理论值。

[0037] 作为根据1g油墨组合物中的含羟基化合物的配合组成求出羟值的方法,具体而言,可列举出下述式(1)。

[0038] 羟值[mgKOH/g] = $(M_A \times \alpha_A + M_B \times \alpha_B + \dots) \times 56000 \dots$ (1)

[0039] 在此,在式(1)中, M_X 表示1g油墨组合物中的含羟基化合物(X)的物质质量, α_X 表示1分子含羟基化合物(X)所具有的羟基数。

[0040] 如上所述,本实施方式的油墨组合物的羟值在1mgKOH/g以上且100mgKOH/g以下的范围,优选在1mgKOH/g以上且60mgKOH/g以下的范围,更优选在5mgKOH/g以上且30mgKOH/g以下的范围。

[0041] 在油墨组合物的羟值小于1mgKOH/g的情况下,油墨层14对罐基体12的附着性恐怕会不充分。此外,在油墨组合物的羟值小于1mgKOH/g的情况下,在罐基体12形成油墨层14之后,在油墨层14涂布用于形成覆盖层16的涂料时,恐怕会产生涂料的排斥,或者油墨层14与覆盖层16的附着性恐怕会不充分。

[0042] 另一方面,在油墨组合物的羟值大于100mgKOH/g的情况下,油墨层14的耐水性恐怕会降低。

[0043] 在此,一般而言,紫外线固化型的油墨组合物与溶剂系或者水系的油墨组合物相比,固化时的体积收缩率大。因此,根据紫外线固化型的油墨组合物的特性等,对罐基体12的附着性恐怕会不充分。特别是,罐基体12具有圆筒形状,形成油墨层14的外周表面具有曲率。因此,与形成油墨层14的面为平面的情况相比,由油墨组合物的体积收缩带来的影响容易变大。

[0044] 相对于此,在本实施方式中,通过将油墨组合物的羟值设在1mgKOH/g以上且100mgKOH/g以下的范围,能使油墨层14对罐基体12的具有曲率的外周表面的附着性提高。

[0045] 而且,在本实施方式中,通过将油墨组合物的羟值设在1mgKOH/g以上且100mgKOH/g以下的范围,与羟值偏离本范围的情况相比,能使水系的涂料对油墨层14的润湿性提高。由此,会抑制对油墨层14涂布水系的涂料时的涂料的排斥,能使油墨层14与覆盖层16的附

着性提高。

[0046] [聚合性化合物]

[0047] 如上所述,本实施方式的油墨组合物含有单官能单体(A)以及多官能单体(B)作为聚合性化合物。在此,聚合性化合物是指,具有在紫外线照射时显示出反应性的自由基聚合性官能团的化合物。针对具体内容稍后进行说明,但除了单官能单体(A)、多官能单体(B)以外,本实施方式的油墨组合物也可以含有丙烯酸酯低聚物作为聚合性化合物。需要说明的是,在本实施方式的说明中,有时将在紫外线照射时显示出反应性的自由基聚合性官能团简称为官能团。

[0048] 在本实施方式的油墨组合物中,优选聚合性化合物的含量在油墨组合物的总质量中为20质量%以上且95质量%以下的范围。

[0049] (单官能单体)

[0050] 如上所述,本实施方式的油墨组合物含有单官能单体(A)作为聚合性化合物。在此,单官能单体(A)是指,官能团数为1个的单体。

[0051] 在本实施方式的油墨组合物中,对于单官能单体(A)的含量,从油墨组合物的粘度调整、油墨层14的固化性或强度等观点考虑,在油墨组合物的总质量中,优选为40质量%以上且80质量%以下的范围,更优选为50质量%以上且70质量%以下的范围。

[0052] 当在油墨组合物中,单官能单体(A)的含量小于40质量%时,难以将油墨组合物的粘度调整为所希望的范围。另一方面,当在油墨组合物中,单官能单体(A)的含量大于80质量%时,油墨层14的固化性或强度恐怕会不充分。

[0053] 作为本实施方式的油墨组合物所使用的单官能单体(A)的具体例,可列举出:丙烯酸十八酯、丙烯酰吗啉、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸月桂酯、N,N-二甲基丙烯酰胺、丙烯酸癸酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸二环戊基酯、丙烯酸双环戊烯基酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸双环戊烯基氧基乙酯、丙烯酸环己酯、N-乙基己内酰胺、丙烯酸异戊酯、2-乙基己基-二甘醇丙烯酸酯、E0(环氧乙烷)改性的丙烯酸2-乙基己酯、新戊二醇丙烯酸苯甲酸酯、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-乙基咪唑、丙烯酸四氢糠基酯、甲氧基二丙二醇丙烯酸酯、丙烯酸(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯、环状三羟甲基丙烷缩甲醛丙烯酸酯、乙氧基-二乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸2-(2'-乙基氧基乙氧基)乙酯、丙烯酸2-羟基乙氧基乙酯、丙烯酸2-羟丁酯、丙烯酸-2-羟丙酯、丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸4-羟丁酯、羟基(己内酯改性)2-乙基丙烯酸酯、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、六氢邻苯二甲酸2-丙烯酰氧基乙酯、邻苯二甲酸2-丙烯酰氧基乙酯、邻苯二甲酸2-丙烯酰氧基乙基-2-羟乙酯、聚丙二醇单丙烯酸酯、1,4-环己烷二甲醇单丙烯酸酯等。其中,优选丙烯酸月桂酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸异冰片酯、甲氧基二丙二醇丙烯酸酯、环状三羟甲基丙烷缩甲醛丙烯酸酯、乙氧基-二乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸2-羟丁酯、丙烯酸2-羟丙酯、丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸4-羟丁酯、羟基(己内酯改性)2-乙基丙烯酸酯、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯以及丙烯酸2-(2'-乙基氧基乙氧基)乙酯。需要说明的是,这些单官能单体(A)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0054] 在本实施方式的油墨组合物中,从对油墨层14赋予挠性的观点考虑,优选单官能单体(A)包含玻璃化转变温度低于20°C($T_g < 20^\circ\text{C}$)的单官能单体。

[0055] 此外,优选玻璃化转变温度低于20°C的单官能单体的含量在所述单官能单体(A)

的总质量中为50质量%以上且100质量%以下的范围。当在单官能单体(A)的总质量中,玻璃化转变温度低于20℃的单官能单体的含量小于50质量%时,油墨层14与覆盖层16的附着性恐怕会降低。

[0056] 作为玻璃化转变温度低于20℃的单官能单体的具体例,可列举出:丙烯酸十八酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸四氢糠基酯、甲氧基二丙二醇丙烯酸酯、乙氧基-二乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸2-羟基乙氧基乙酯、丙烯酸2-羟丁酯、丙烯酸2-羟丙酯、丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸4-羟丁酯以及羟基(己内酯改性)2-乙基丙烯酸酯等。其中,优选丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸四氢糠基酯、甲氧基二丙二醇丙烯酸酯、乙氧基二乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸4-羟丁酯以及羟基(己内酯改性)2-乙基丙烯酸酯。需要说明的是,这些玻璃化转变温度低于20℃的单官能单体可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0057] (多官能单体)

[0058] 如上所述,本实施方式的油墨组合物含有多官能单体(B)作为聚合性化合物。在此,多官能单体(B)是指,官能团数为2个以上的单体。

[0059] 在本实施方式的油墨组合物中,对于多官能单体(B)的含量,从油墨层14的强度、或者使油墨组合物固化时的体积收缩等观点考虑,在油墨组合物的总质量中,优选为5质量%以上且50质量%以下的范围。

[0060] 当在油墨组合物中,多官能单体(B)的含量小于5质量%时,油墨层14的强度恐怕会不充分。另一方面,当在油墨组合物中,多官能单体(B)的含量大于50质量%时,使油墨组合物固化时的体积收缩率恐怕会增大,与罐基体12或者覆盖层16的附着性恐怕会降低。

[0061] 作为本实施方式的油墨组合物所使用的多官能单体(B)的具体例,可列举出:1,10-癸二醇二丙烯酸酯、2-甲基-1,8-辛二醇二丙烯酸酯、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、1,7-庚二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、聚四亚甲基二醇二丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、羟基特戊酸新戊二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、四丙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化丙三醇三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化二丙三醇四丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-羟基-3-丙烯酰氧基丙酯等。其中,优选1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯以及季戊四醇三丙烯酸酯。需要说明的是,这些多官能单体(B)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0062] 在本实施方式的油墨组合物中,从赋予羟值这一观点考虑,优选单官能单体(A)或者多官能单体(B)中的至少一方包含:含羟基单体。具体而言,优选单官能单体(A)或者多官能单体(B)中的至少一方包含:由 $\text{CH}_2\text{CR}_1\text{COO}(\text{R}_2\text{O})_n\text{H}$ [R_1 为氢或甲基, R_2 为碳原子数2~6的亚烷基, n 为1~4的整数]表示的化合物和/或由 $\text{CH}_2\text{CR}_1\text{COOC}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{O})_n\text{H}$ [R_1 为氢或甲基, n 为1~3的整数]表示的化合物。需要说明的是,这些含羟基单体可以单独使用一种,也可以

组合使用两种以上。

[0063] 对于本实施方式的油墨组合物,从油墨层14的附着性以及挠性的观点考虑,优选所述单官能单体(A)与所述多官能单体(B)的配合量比率(单官能单体(A)/多官能单体(B))满足 $2 \leq (\text{单官能单体(A)}/\text{多官能单体(B)}) \leq 20$ 的关系。

[0064] 在单官能单体(A)与多官能单体(B)的配合量比率小于2的情况下,油墨层14的交联密度上升,存在油墨层14的附着性降低的倾向。另一方面,在单官能单体(A)与多官能单体(B)的配合量比率大于20的情况下,油墨层14的强度恐怕会不充分。

[0065] (丙烯酸酯低聚物)

[0066] 对于本实施方式的油墨组合物,在使油墨层14的强度提高的观点上,也可以含有丙烯酸酯低聚物作为聚合性化合物。在此,丙烯酸酯低聚物是指,具有一个以上丙烯酰氧基的低聚物,官能团数优选为2~6个。

[0067] 在油墨组合物含有丙烯酸酯低聚物作为聚合性化合物的情况下,丙烯酸酯低聚物的含量例如在聚合性化合物的总质量中为1质量%以上且10质量%以下的范围。

[0068] 作为丙烯酸酯低聚物的具体例,可列举出:氨基丙烯酸酯低聚物、氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物、环氧丙烯酸酯低聚物、硅酮丙烯酸酯低聚物、酯丙烯酸酯低聚物以及丁二烯丙烯酸酯低聚物等,但并未特别限定。

[0069] 对于本实施方式的油墨组合物,优选上述聚合性化合物的平均官能团数在1.0以上且1.4以下的范围。在此,聚合性化合物的平均官能团数是指,能通过(油墨组合物中的聚合性化合物的总官能团数/油墨组合物中的聚合性化合物的总物质量)计算出,表示每1分子聚合性化合物的官能团数。

[0070] 当在油墨组合物中,聚合性化合物的平均官能团数大于1.4的情况下,由于油墨层14的交联密度变高,因此,油墨层14的附着性恐怕会降低。

[0071] [光聚合引发剂]

[0072] 作为本实施方式的油墨组合物所使用的光聚合引发剂(C),例如可列举出: α -氨基酮系化合物、二苯甲酮系化合物、苯乙酮系化合物、噻吨酮系化合物、酰基氧化膦系化合物等。其中,从油墨组合物的固化性的观点考虑,优选使用在使油墨组合物固化时所照射的紫外线的波长与吸收波长尽量重叠的光聚合引发剂(C)。例如,在使用主波长为360nm~425nm的紫外线的情况下,优选使用酰基氧化膦系化合物作为光聚合引发剂(C)。

[0073] 作为光聚合引发剂(C)的具体例,可列举出:2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羟基-环己基-苯基-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、二苯甲酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)-苄基]-苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮、苯乙酮酸甲酯(Phenyl glyoxylic acid methyl ester)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苄基)-丁酮、2-二甲基氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苄基)-丁烷-1-酮、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦、1,2-辛二酮、1-[4-(苯硫基)-2-(邻苯甲酰基)]、2,4-二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮等。其中,从油墨组合物的固化性的观点考虑,优选2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦以及双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦。需要说明的是,这些光聚合引发剂(C)可以单独使用一种,也可以组合

使用两种以上。

[0074] [着色剂]

[0075] 作为本实施方式的油墨组合物所使用的着色剂(D),例如可列举出:染料、颜料等,但从油墨层14的耐候性的观点考虑,优选使用颜料。

[0076] 在油墨组合物中,着色剂(D)的含量例如可以设为在油墨组合物的总质量中为1质量%以上且10质量%以下。需要说明的是,着色剂(D)可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0077] 作为所述着色剂(D)的具体例,可列举出:

[0078] C.I. 颜料黄1、2、3、4、5、6、7、9、10、12、13、14、15、16、17、24、32、34、35、36、37、41、42、43、49、53、55、60、61、62、63、65、73、74、75、77、81、83、87、93、94、95、97、98、99、100、101、104、105、106、108、109、110、111、113、114、116、117、119、120、123、124、126、127、128、129、130、133、138、139、150、151、152、153、154、155、165、167、168、169、170、172、173、174、175、176、179、180、181、182、183、184、185、191、193、194、199、205、206、209、212、213、214、215、219;

[0079] C.I. 颜料橙1、2、3、4、5、13、15、16、17、19、20、21、24、31、34、36、38、40、43、46、48、49、51、60、61、62、64、65、66、67、68、69、71、72、73、74、81;

[0080] C.I. 颜料红1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、14、15、16、17、18、21、22、23、31、32、38、41、48、48:1、48:2、48:3、48:4、48:5、49、52、52:1、52:2、53:1、54、57:1、58、60:1、63、64:1、68、81:1、83、88、89、95、101、104、105、108、112、114、119、122、123、136、144、146、147、149、150、164、166、168、169、170、171、172、175、176、177、178、179、180、181、182、183、184、185、187、188、190、193、194、200、202、206、207、208、209、210、211、213、214、216、220、221、224、226、237、238、239、242、245、247、248、251、253、254、255、256、257、258、260、262、263、264、266、268、269、270、271、272、279、282;

[0081] C.I. 颜料紫1、2、3、3:1、3:3、5:1、13、15、16、17、19、23、25、27、29、31、32、36、37、38、42、50;

[0082] C.I. 颜料蓝1、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:5、15:6、16、17:1、24、24:1、25、26、27、28、29、36、56、60、61、62、63、75、79、80;

[0083] C.I. 颜料绿1、4、7、8、10、15、17、26、36、50;

[0084] C.I. 颜料棕5、6、23、24、25、32、41、42;

[0085] C.I. 颜料黑1、6、7、9、10、11、20、31、32、34;

[0086] C.I. 颜料白1、2、4、5、6、7、11、12、18、19、21、22、23、26、27、28;

[0087] 铝薄片(aluminum flakes)、玻璃薄片(glass flakes)以及中空颗粒等。

[0088] 其中,从在油墨层14中的耐候性、颜色再现性的观点考虑,作为着色剂(D)优选使用:

[0089] C.I. 颜料黑7;

[0090] C.I. 颜料蓝15:3、15:4、28;

[0091] C.I. 颜料红101、122、202、254、282;

[0092] C.I. 颜料紫19;

[0093] C.I. 颜料白6;

[0094] C.I. 颜料黄42、120、138、139、150、151、155、180、213。

[0095] 此外,在使用颜料作为着色剂(D)的情况下,从喷墨头处的油墨组合物的排出稳定性的观点考虑,优选油墨组合中存在的颜料颗粒的体积平均粒径为 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $0.4\mu\text{m}$ 以下的范围,并且体积最大粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $1\mu\text{m}$ 以下的范围。在颜料颗粒的体积平均粒径大于 $0.4\mu\text{m}$ 、或者体积最大粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的情况下,存在难以将油墨组合物稳定地排出的倾向。需要说明的是,颜料颗粒的体积平均粒径以及体积最大粒径可以通过使用了动态光散射法的测定设备进行测定。

[0096] 在本实施方式的油墨组合物中,油墨组合物的总质量中的光聚合引发剂(C)与着色剂(D)的配合量比率优选满足 $0.5 \leq (\text{光聚合引发剂}/\text{着色剂}) \leq 5.0$ 的关系。在油墨组合物的总质量中的光聚合引发剂(C)与着色剂(D)的配合量比率小于0.5的情况下,紫外线容易被颜料吸收,有时无法得到油墨组合物的充分的固化性。另一方面,当油墨组合物的总质量中的光聚合引发剂(C)与着色剂(D)的配合量比率大于5.0时,通过紫外线照射产生的自由基会过量,因此,有时反应产物的分子量降低、油墨层14的强度降低。

[0097] [其他添加物]

[0098] 在本实施方式的油墨组合物中,作为其他成分,可以根据需要使用光稳定剂、聚合抑制剂、分散剂、抗氧化剂、表面调节剂、密合性赋予剂、增塑剂、防锈剂、溶剂、非反应性聚合物、填充剂、pH调节剂、消泡剂、电荷控制剂、应力松弛剂、渗透剂、导光材料、闪光材料、磁性材料、荧光体等添加剂。

[0099] [油墨组合物的特性]

[0100] 本实施方式的油墨组合物的 40°C 下的粘度优选为 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下的范围,更优选为 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下的范围。通过将油墨组合物的 40°C 下的粘度设为这样的范围,在通过喷墨头排出油墨组合物时,能实现良好的排出稳定性。需要说明的是,油墨组合物的粘度可以使用锥板型粘度计进行测定。

[0101] 此外,本实施方式的油墨组合物的 25°C 下的表面张力优选为 $22\text{mN}/\text{m}$ 以上且 $36\text{mN}/\text{m}$ 以下的范围。通过将油墨组合物的 25°C 下的表面张力设为这样的范围,在通过喷墨头排出油墨组合物时,能实现良好的排出稳定性。需要说明的是,油墨组合物的表面张力可以通过铂板法进行测定。

[0102] 为了制作本实施方式的油墨组合物,将单官能单体(A)、多官能单体(B)、光聚合引发剂(C)、着色剂(D)与根据需要适当选择的各种成分进行混合。之后,对得到的混合物,根据需要具有用于形成油墨层14的喷墨打印头的喷嘴直径的约 $1/10$ 以下的孔径的过滤器进行过滤。由此,得到本实施方式的油墨组合物。

[0103] 需要说明的是,在本实施方式中,通过调整油墨组合物中的单官能单体(A)、多官能单体(B)以及光聚合引发剂(C)的配合比,能将油墨组合物的粘度以及表面张力设为所希望的范围。

[0104] <水系涂料>

[0105] 接着,针对本实施方式中涂布在由紫外线固化型喷墨油墨组合物形成的油墨层14上而形成覆盖层16的水系的涂料进行说明。

[0106] 在本实施方式中,从抑制对环境的影响的观点考虑,为了形成覆盖层16而使用水系的涂料。在此,水系的涂料是指,使用水作为溶剂的涂料。

[0107] 作为在本实施方式中使用的水系的涂料,可列举出:常温干燥型水系涂料、烘烤固化型水系涂料、紫外线固化型水系涂料等。其中,从涂料的稳定性和安全性、生产性的观点考虑,优选使用烘烤固化型水系涂料。

[0108] 作为用于形成覆盖层16的烘烤固化型水系涂料,可列举出:醇酸树脂系、丙烯酸树脂系、乙烯基树脂系、聚酯树脂系、氨基树脂系、聚氨基甲酸酯树脂系、环氧树脂系的涂料。其中,从涂膜硬度以及耐水性的观点考虑,最优选使用氨基树脂系的涂料。

[0109] <在罐基体形成油墨层以及覆盖层的方法>

[0110] 接着,针对在罐基体12形成油墨层14以及覆盖层16来得到罐体1的方法进行说明。

[0111] 在本实施方式中,在罐体1的罐基体12,通过使用了喷墨打印机的喷墨印刷来形成油墨层14。就喷墨印刷而言,由于油墨层14的形成不需要凹版,因此,与通过胶版印刷来形成油墨层14的情况相比,能降低成本。此外,与通过胶版印刷来形成油墨层14的情况相比,能以短时间变更油墨层14的设计。

[0112] 以下,针对在罐基体12形成油墨层14以及覆盖层16的方法进行具体说明。

[0113] 在本实施方式中,首先,在由圆筒形状金属材料构成的罐基体12的外周表面根据需要形成底涂层。作为用于形成底涂层的涂料,并未特别限定,例如可以使用水系、溶剂系、紫外线固化系涂料。

[0114] 接着,在罐基体12的外周表面上所形成的底涂层上或者罐基体12的外周表面上,直接使用喷墨打印机的喷墨头使上述紫外线固化型喷墨油墨组合物排出,进行图像等的印刷。具体而言,一边使紫外线固化型喷墨油墨组合物排出,一边在喷墨头之下使罐基体12以其罐轴为中心在周向上自转,由此,在罐基体12的外周表面所形成的底涂层上或者罐基体12的外周表面上进行印刷。

[0115] 作为喷墨打印机,例如可以使用通过电荷控制方式或者压电方式使油墨组合物喷出的喷墨打印机等。

[0116] 接着,通过对在底涂层上或者罐基体12的外周表面上所层叠的油墨组合物照射紫外线,使油墨组合物固化,而形成油墨层14。优选用于固化油墨组合物的紫外线的波长与油墨组合物所含的光聚合引发剂(C)的吸收波长重叠。此外,优选用于形成油墨层的紫外线的波长与油墨组合物所含的着色剂(D)的吸收波长的重叠少。

[0117] 对于本实施方式的紫外线固化型喷墨油墨组合物而言,优选使用主波长为360nm~425nm的紫外线。此外,紫外线的照射可以使用射出紫外线的LED、金属卤化物灯等。

[0118] 接着,在油墨层14上涂布上述水系的涂料。作为涂料的涂布方法,例如可列举出:使用了空气喷涂机、无空气喷涂机、辊涂机以及幕式淋涂机(curtain flow coater)等的方法,但并未特别限定。

[0119] 之后,根据涂料的种类使涂料干燥、固化,而形成覆盖层16。例如在使用烘烤固化型水系涂料作为涂料的情况下,通过用烘箱等对涂料进行烘烤,而形成覆盖层16。使用烘烤固化型水系涂料时的烘烤条件优选:将烘烤温度设为100℃~250℃,并且将烘烤时间设为10秒~30分钟。

[0120] 如上所述,能得到罐体1,其具备:油墨层14,直接或者隔着底涂层而层叠于罐基体12的外周表面;以及覆盖层16,层叠于油墨层14上。

[0121] 在此,在本实施方式中,油墨层14的形成使用羟值在1mgKOH/g以上且100mgKOH/g

以下的范围的紫外线固化型喷墨油墨组合物。由此,为了形成覆盖层16而在油墨层14上涂布水系的涂料时,能得到充分的润湿性。其结果是,与油墨组合物的羟值偏离本范围的情况相比,会在油墨层14与覆盖层16之间得到充分的附着性,会抑制覆盖层16的剥离。

[0122] 实施例

[0123] 接着,使用实施例更详细地说明本发明。需要说明的是,本发明并不限定于以下的实施例。

[0124] (1) 油墨组合物的制备

[0125] 分别针对实施例1~实施例20以及比较例1~比较例5,按表1~表4所示的配合比来混合各原料,将所得到的混合物用珠磨机进行捏合,制备出油墨组合物。

[0126] [表1]

			实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
聚合性化合物	单官能单体 (A)	EC-A ¹⁾	30.5	30.5	30.5	30.5	40.5	20.5
		L-A ²⁾	-	-	-	-	-	-
		DPM-A ³⁾	-	-	-	-	-	-
		IBOA ⁴⁾	30.0	32.5	23.0	36.0	40.0	11.0
		PO-A ⁵⁾	-	-	-	-	-	-
	含羟基	HEA ⁶⁾	3.0	0.5	10.0	-	3.0	3.0
		4-HBA ⁷⁾	-	-	-	-	-	-
		FA-2D ⁸⁾	-	-	-	-	-	-
	多官能单体 (B)	4EG-A ⁹⁾	20.0	20.0	20.0	15.0	-	55.0
		1,9ND-A ¹⁰⁾	-	-	-	-	-	-
		DPGDA ¹¹⁾	-	-	-	-	-	-
		A-DPH ¹²⁾	3.0	3.0	3.0	-	3.0	-
		TMP-A ¹³⁾	-	-	-	-	-	-
	丙烯酸酯低聚物	EBECRYL8402 ¹⁴⁾	-	-	-	5.0	-	-
	光聚合引发剂 (C)	Irgacure TPO ¹⁵⁾	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	6.0
着色剂 (D)	颜料黑 7 ¹⁶⁾	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	颜料黄 74 ¹⁷⁾	-	-	-	-	-	-	
	颜料蓝 15:4 ¹⁸⁾	-	-	-	-	-	-	
	颜料红 122 ¹⁹⁾	-	-	-	-	-	-	
分散剂	DISPERBYK-2155 ²⁰⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
总量			100	100	100	100	100	100
单官能单体 (A) / 多官能单体 (B)			2.8	2.8	2.8	4.4	27.8	0.6
平均官能团数			1.23	1.23	1.21	1.13	1.06	1.49
Tg<20°C的单官能单体 / 单官能单体 (A)			53%	49%	64%	46%	52%	68%
光聚合引发剂 (C) / 着色剂 (D)			3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0

[0127] [表2]

[0128] [表2]

[0129]

		实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	
聚合性化合物	单官能单体 (A)	EC-A ¹⁾	40.5	35.5	20.5	30.5	30.5	
		L-A ²⁾	-	-	-	-	-	
		DPM-A ³⁾	-	-	-	-	-	
		IBOA ⁴⁾	35.5	32.0	25.0	30.0	30.0	
		PO-A ⁵⁾	-	-	-	-	-	
		含羟基	HEA ⁶⁾	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
			4-HBA ⁷⁾	-	-	-	-	-
	FA-2D ⁸⁾		-	-	-	-	-	
	多官能单体 (B)	4EG-A ⁹⁾	-	10.0	10.0	20.0	20.0	
		1,9ND-A ¹⁰⁾	-	-	-	-	-	
		DPGDA ¹¹⁾	-	-	-	-	-	
		A-DPH ¹²⁾	15.0	-	28.0	3.0	3.0	
		TMP-A ¹³⁾	-	-	-	-	-	
	丙烯酸酯低聚物	EBECRYL8402 ¹⁴⁾	-	-	-	-	-	
	光聚合引发剂 (C)	Irgacure TPO ¹⁵⁾	1.5	15.0	9.0	9.0	9.0	
着色剂 (D)	颜料黑 7 ¹⁶⁾	3.0	3.0	3.0	-	-		
	颜料黄 74 ¹⁷⁾	-	-	-	3.0	-		
	颜料蓝 15:4 ¹⁸⁾	-	-	-	-	3.0		
	颜料红 122 ¹⁹⁾	-	-	-	-	-	3.0	
分散剂	DISPERBYK-2155 ²⁰⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
总量		100	100	100	100	100		
单官能单体 (A) / 多官能单体 (B)		5.2	7.0	1.3	2.8	2.8		
平均官能团数		1.30	1.08	1.82	1.23	1.23		
Tg<20°C的单官能单体 / 单官能单体 (A)		55%	55%	48%	53%	53%		
光聚合引发剂 (C) / 着色剂 (D)		0.5	5.0	3.0	3.0	3.0		

[0130] [表3]

[0131]

		实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20	
聚合性化合物	单官能单体 (A)	EC-A ¹⁾	-	-	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5	
		L-A ²⁾	30.5	-	-	-	-	-	-	
		DPM-A ³⁾	-	30.5	-	-	-	-	-	
		IBOA ⁴⁾	30.0	30.0	-	30.0	30.0	30.0	30.0	
		PO-A ⁵⁾	-	-	30.0	-	-	-	-	
		含羟基	HEA ⁶⁾	3.0	3.0	3.0	-	-	3.0	3.0
			4-HBA ⁷⁾	-	-	-	3.0	-	-	-
	FA-2D ⁸⁾		-	-	-	-	3.0	-	-	
	多官能单体 (B)	4EG-A ⁹⁾	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	-	-	20.0
		1,9ND-A ¹⁰⁾	-	-	-	-	-	20.0	-	-
		DPGDA ¹¹⁾	-	-	-	-	-	-	20.0	-
		A-DPH ¹²⁾	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	-
		TMP-A ¹³⁾	-	-	-	-	-	-	-	3.0
	丙烯酸酯低聚物	EBECRYL8402 ¹⁴⁾	-	-	-	-	-	-	-	
	光聚合引发剂 (C)	Irgacure TPO ¹⁵⁾	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	
着色剂 (D)	颜料黑 7 ¹⁶⁾	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0		
	颜料黄 74 ¹⁷⁾	-	-	-	-	-	-	-		
	颜料蓝 15:4 ¹⁸⁾	-	-	-	-	-	-	-		
	颜料红 122 ¹⁹⁾	-	-	-	-	-	-	-		
分散剂	DISPERBYK-2155 ²⁰⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
总量		100	100	100	100	100	100	100		
单官能单体 (A) / 多官能单体 (B)		2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8		
平均官能团数		1.25	1.23	1.22	1.23	1.24	1.24	1.26	1.21	
Tg<20°C的单官能单体 / 单官能单体 (A)		53%	51%	100%	53%	53%	53%	53%		
光聚合引发剂 (C) / 着色剂 (D)		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0		

[0132] [表4]

		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5		
[0133]	聚合性化合物	单官能单体 (A)	EC-A ¹⁾	30.5	20.5	30.5	30.5	30.5
		L-A ²⁾	-	-	-	-	-	
		DPM-A ³⁾	-	-	-	-	-	
		IBOA ⁴⁾	33.0	18.0	33.0	33.0	33.0	
		PO-A ⁵⁾	-	-	-	-	-	
		含羟基	HEA ⁶⁾	-	25.0	-	-	-
			4-HBA ⁷⁾	-	-	-	-	-
			FA-2D ⁸⁾	-	-	-	-	-
		多官能单体 (B)	4EG-A ⁹⁾	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	1,9ND-A ¹⁰⁾		-	-	-	-	-	
	DPGDA ¹¹⁾		-	-	-	-	-	
	A-DPH ¹²⁾		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	TMP-A ¹³⁾		-	-	-	-	-	
	丙烯酸酯低聚物	EBECRYL8402 ¹⁴⁾	-	-	-	-	-	
	光聚合引发剂 (C)	Irgacure TPO ¹⁵⁾	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	
着色剂 (D)	颜料黑 7 ¹⁶⁾	3.0	3.0	-	-	-		
	颜料黄 74 ¹⁷⁾	-	-	3.0	-	-		
	颜料蓝 15:4 ¹⁸⁾	-	-	-	3.0	-		
	颜料红 122 ¹⁹⁾	-	-	-	-	3.0		
分散剂	DISPERBYK-2155 ²⁰⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
总量		100	100	100	100	100		
单官能单体 (A) / 多官能单体 (B)		2.8	2.8	2.8	2.8	2.8		
平均官能团数		1.23	1.19	1.23	1.23	1.23		
Tg<20°C的单官能单体 / 单官能单体 (A)		48%	72%	48%	48%	48%		
光聚合引发剂 (C) / 着色剂 (D)		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0		

[0134] 1) 丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯 (共荣社化学株式会社)

[0135] 2) 丙烯酸月桂酯 (共荣社化学株式会社)

[0136] 3) 丙烯酸二丙二醇单甲酯 (共荣社化学株式会社)

[0137] 4) 丙烯酸异冰片酯 (株式会社日本催化剂)

[0138] 5) 丙烯酸苯氧基乙酯 (共荣社化学株式会社)

[0139] 6) 丙烯酸2-羟乙酯 (大阪有机化学工业株式会社)

[0140] 7) 丙烯酸4-羟丁酯 (大阪有机化学工业株式会社)

[0141] 8) 不饱和脂肪酸羟基烷基酯修饰ε-己内酯 (株式会社DAICEL)

[0142] 9) 四乙二醇二丙烯酸酯 (共荣社化学株式会社)

- [0143] 10) 1,9-壬二醇二丙烯酸酯(共荣社化学株式会社)
- [0144] 11) 二丙二醇二丙烯酸酯(DAICEL-ALLNEX株式会社)
- [0145] 12) 二季戊四醇六丙烯酸酯(新中村化学工业株式会社)
- [0146] 13) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(共荣社化学株式会社)
- [0147] 14) 氨基甲酸酯低聚物(DAICEL-ALLNEX株式会社)
- [0148] 15) 光聚合引发剂(BASF JAPAN株式会社)
- [0149] 16) Raven 450(COLUMBIAN CARBON JAPAN)
- [0150] 17) Sico Yellow FR1252HD(BASF)
- [0151] 18) Heliogen Blue L7080(BASF)
- [0152] 19) SicoFast Red 3855(BASF)
- [0153] 20) 颜料分散剂(BYK-CHEMIE JAPAN株式会社)
- [0154] (2) 羟值
- [0155] 针对实施例1~实施例20以及比较例1~比较例5的各个油墨组合物,通过使用了上述含羟基化合物的配合组成的计算,计算出羟值。
- [0156] (3) 油墨层14以及覆盖层16的形成
- [0157] 在直径66mm的圆筒形状的铝罐的外周表面上,通过喷墨打印机,以 $5.6\text{g}/\text{m}^2$ 的涂布量印刷了实施例1~实施例20以及比较例1~比较例5的各油墨组合物。接着,对铝罐的外周表面上所层叠的油墨组合物,使用LED(主波长385nm)照射紫外线而使油墨组合物固化,形成了油墨层14。
- [0158] 接着,在油墨层14上,使用辊涂机涂布水系密胺涂料,使其干燥后成为 $59\text{mg}/\text{dm}^2$ 的膜,之后通过加热干燥使其固化,形成了覆盖层16。
- [0159] (4) 评价试验
- [0160] <涂装性评价>
- [0161] 对为了形成覆盖层16而在油墨层14上涂布水系密胺涂料时的油墨层14的外观进行观察,评价了油墨层14的涂料的涂装性。需要说明的是,评价按以下的基准来进行。
- [0162] A:当涂布了涂料时,在油墨层14未观察到渗透、卷缩。
- [0163] B:当涂布了涂料时,在油墨层14观察到渗透。
- [0164] C:当涂布了涂料时,油墨层14剥离而观察到铝罐的基底。
- [0165] <铅笔硬度评价>
- [0166] 对形成了油墨层14以及覆盖层16的铝罐,进行JIS K 5600-5-4所记载的刮痕硬度的试验,评价了铅笔硬度。需要说明的是,评价按以下的基准来进行。
- [0167] A:铅笔硬度为H以上。
- [0168] B:铅笔硬度为F。
- [0169] C:铅笔硬度为HB以下。
- [0170] <附着性评价>
- [0171] 对形成了油墨层14以及覆盖层16的铝罐,进行JIS K 5600-5-6所记载的基于横切(cross-cut)法的试验,评价了附着性。需要说明的是,评价按以下的基准来进行。
- [0172] A:符合JIS K 5600-5-6的分类0。
- [0173] B:符合JIS K 5600-5-6的分类1、2。

[0174] C:符合JIS K 5600-5-6的分类3、4。

[0175] D:符合JIS K 5600-5-6的分类5。

[0176] <耐蒸煮性评价>

[0177] 对形成了油墨层14以及覆盖层16的铝罐,使其接触125℃的水蒸气30分钟之后,恢复到室温。之后,进行JIS K 5600-5-6所记载的基于横切法的试验,评价了耐蒸煮性(耐热性、耐水性)。需要说明的是,评价按以下的基准来进行。

[0178] A:符合JIS K 5600-5-6的分类0。

[0179] B:符合JIS K 5600-5-6的分类1、2。

[0180] C:符合JIS K 5600-5-6的分类3、4。

[0181] D:符合JIS K 5600-5-6的分类5。

[0182] (5) 评价结果

[0183] 在表5~表8中,示出实施例1~实施例20以及比较例1~比较例5的各个油墨组合物的特性、以及各评价试验的结果。

[0184] [表5]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
油墨组合物的羟值 [mgKOH/g]		14	2	60	3	14	14
[0185] 评价试验	涂装性评价	A	A	A	A	A	A
	铅笔硬度评价	A	A	A	A	B	A
	附着性评价	A	C	A	A	A	A
	耐蒸煮性评价	A	C	B	C	A	C

[0186] [表6]

		实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12
油墨组合物的羟值 [mgKOH/g]		14	14	14	14	14	14
[0187] 评价试验	涂装性评价	B	A	A	A	A	A
	铅笔硬度评价	A	B	A	A	A	A
	附着性评价	A	C	B	A	A	A
	耐蒸煮性评价	A	C	B	A	A	A

[0188] [表7]

		实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20
油墨组合物的羟值 [mgKOH/g]		14	14	14	12	6	14	14	14
[0189] 评价试验	涂装性评价	A	A	A	A	A	A	A	A
	铅笔硬度评价	A	A	A	A	A	A	A	A
	附着性评价	A	A	A	A	A	A	A	A
	耐蒸煮性评价	A	A	A	A	A	A	A	A

[0190] [表8]

		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
油墨组合物的羟值 [mgKOH/g]		<1	121	<1	<1	<1
[0191] 评价试验	涂装性评价	A	A	A	A	A
	铅笔硬度评价	A	A	A	A	A
	附着性评价	D	A	D	D	D
	耐蒸煮性评价	D	D	D	D	D

[0192] 如表5~表8所示,对于使用了含有单官能单体(A)、多官能单体(B)、光聚合引发剂(C)以及着色剂(D),且羟值在1mgKOH/g以上且100mgKOH/g以下的范围的油墨组合物的实施例1~实施例20,在涂装性、铅笔硬度、附着性以及耐蒸煮性的评价试验中,确认了能得到良好的结果。换言之,在实施例1~实施例20中,确认了油墨层14的固化性、油墨层14对于铝罐的外周表面的附着性良好。

[0193] 相对于此,对于使用了羟值小于1mgKOH/g的油墨组合物的比较例1、比较例3~比较例5,确认了附着性以及耐蒸煮性差。

[0194] 此外,对于使用了羟值大于100mgKOH/g的油墨组合物的比较例2,确认了附着性良好,但耐蒸煮性差。

[0195] 需要说明的是,本发明也可以设定为罐体。

[0196] 即,应用了本发明的罐体具备:罐基体,由筒状的金属材料构成;油墨层,设置于所述罐基体的曲率外周表面上,通过利用喷墨头排出紫外线固化型喷墨油墨组合体而形成,其中,所述紫外线固化型喷墨油墨组合体含有单官能单体(A)、多官能单体(B)、光聚合引发剂(C)以及着色剂(D),羟值在1mgKOH/g以上且100mgKOH/g以下的范围,并通过紫外线的照射而固化;以及覆盖层,由水系的涂料构成,层叠于所述油墨层上并覆盖该油墨层。

[0197] 此外,本发明也可以设定为罐体的制造方法。

[0198] 即,应用了本发明的罐体的制造方法为:利用喷墨头对由筒状的金属材料构成的罐基体的曲率外周表面排出紫外线固化型喷墨油墨组合体,并向所述罐基体照射紫外线,由此,使所述紫外线固化型喷墨油墨组合体固化而形成油墨层,通过在所述油墨层上涂布水系的涂料,而形成覆盖该油墨层的覆盖层,其中,所述紫外线固化型喷墨油墨组合体含有单官能单体(A)、多官能单体(B)、光聚合引发剂(C)以及着色剂(D),羟值在1mgKOH/g以上且100mgKOH/g以下的范围,并通过紫外线的照射而固化。

[0199] 在此,可以为,其特征在于,通过涂布烘烤固化型水系涂料作为所述水系的涂料而形成所述覆盖层。

[0200] 此外,可以为,其特征在于,通过涂布氨基树脂系水系涂料作为所述水系的涂料而形成所述覆盖层。

[0201] 附图标记说明:

[0202] 1:罐体、10:容器部、20:盖构件、12:罐基体、14:油墨层、16:覆盖层。

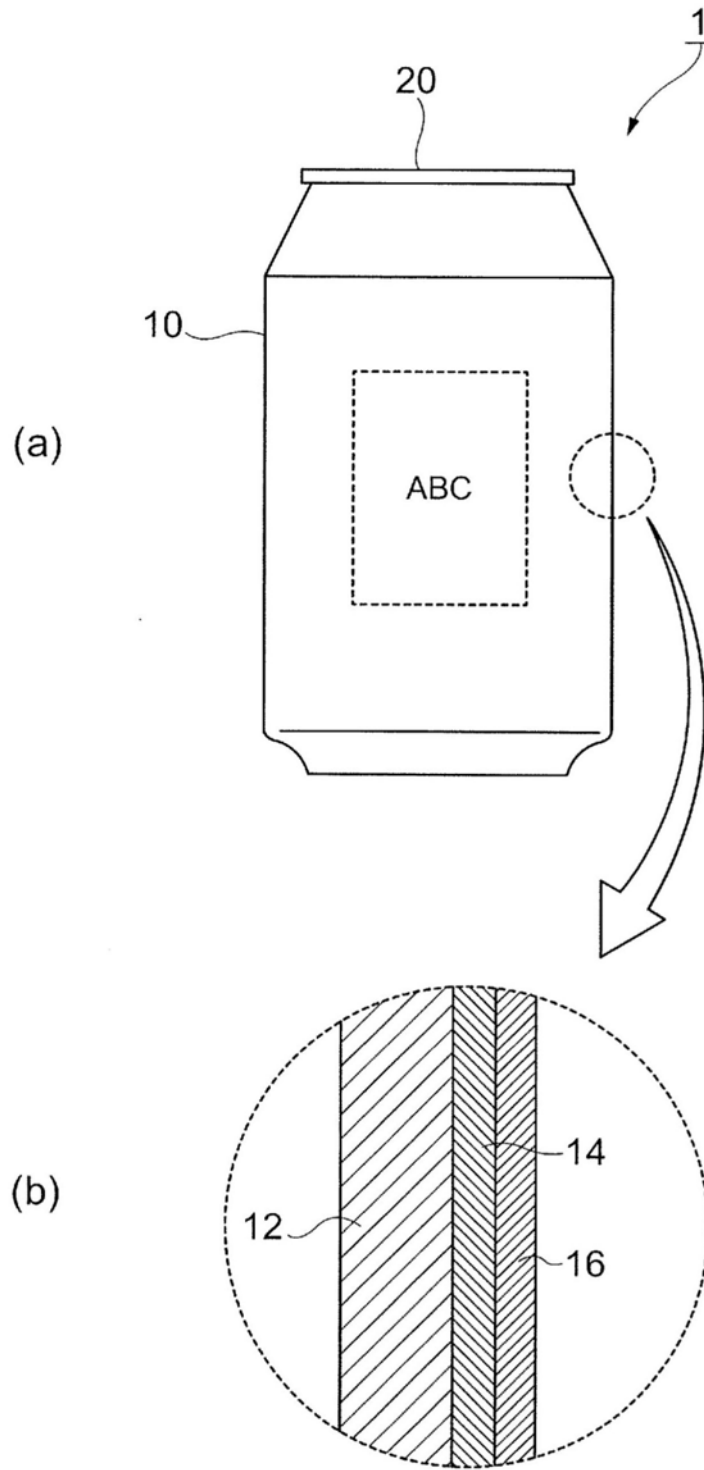


图1