



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112752807 B

(45) 授权公告日 2023.09.12

(21) 申请号 201980062100.8

(22) 申请日 2019.09.06

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112752807 A

(43) 申请公布日 2021.05.04

(30) 优先权数据
2018-186993 2018.10.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.03.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/035205 2019.09.06

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/071055 JA 2020.04.09

(73) 专利权人 阪田油墨股份有限公司
地址 日本国大阪府大阪市西区江户堀一丁目23番37号

(72) 发明人 佐藤洋一 小西广幸 森安员挥

(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 李红萧

(51) Int.Cl.
C09D 11/38 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)
C09D 11/322 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 105916948 A, 2016.08.31
CN 103847234 A, 2014.06.11
US 2018030298 A1, 2018.02.01
CN 107406704 A, 2017.11.28

审查员 高阳

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

水性喷墨用油墨组合物

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种即使在非吸收性媒介上进行印刷,高间隙时的喷出稳定性、防污性、粘着性、干燥性、耐摩擦牢度、喷出稳定性及保存稳定性也优异的水性喷墨用油墨组合物。作为解决方法,本发明提供一种水性喷墨用油墨组合物,其为含有颜料、碱可溶性树脂、聚烯烃树脂乳浊液、碱性化合物、水性介质及表面活性剂的水性喷墨用油墨组合物,其特征在于,所述碱可溶性树脂的玻璃化温度为40~100℃,所述聚烯烃树脂乳浊液的平均粒径为5~300nm,所述聚烯烃树脂乳浊液的固体成分含量在水性喷墨用油墨组合物中为0.5~5.0质量%,所述表面活性剂至少含有乙炔二醇类表面活性剂。

1. 一种水性喷墨用油墨组合物,其为含有颜料、碱可溶性树脂、聚烯烃树脂乳浊液、碱性化合物、水性介质及表面活性剂的水性喷墨用油墨组合物,其特征在于,所述碱可溶性树脂的玻璃化温度为70~100℃,所述碱可溶性树脂在所述水性喷墨用油墨组合物中溶解,所述聚烯烃树脂乳浊液的平均粒径为5~300nm,所述聚烯烃树脂乳浊液的固体成分含量在水性喷墨用油墨组合物中为0.5~5.0质量%,所述表面活性剂至少含有乙炔二醇类表面活性剂。

2. 根据权利要求1所述的水性喷墨用油墨组合物,其特征在于,上述颜料的含量在水性喷墨用油墨组合物中为2.0~6.0质量%。

3. 根据权利要求1所述的水性喷墨用油墨组合物,其特征在于,上述聚烯烃树脂乳浊液为非离子类聚亚烃蜡乳浊液。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的水性喷墨用油墨组合物,其特征在于,上述表面活性剂的含量在水性喷墨用油墨组合物中为0.1~5.0质量%。

水性喷墨用油墨组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及即使在涂布纸、聚氯乙烯片材等非吸收性媒介上进行印刷,干燥性也优异,且印刷物的耐摩擦牢度优异,喷出稳定性、保存稳定性也优异的水性喷墨用油墨组合物。

背景技术

[0002] 喷墨印刷、记录方式为将油墨液滴从非常微小的喷嘴直接喷出至印刷、记录用基材上并附着而获得文字或图像的印刷、记录方式。

[0003] 水性喷墨印刷方式,以往由于印刷头为扫描型而印刷费时、水性介质的干燥慢等问题,从而认为其不适合大量的印刷物的制造。

[0004] 然而,另一方面,由于并不需要通常的印刷方式那样的制版工序,此外,包括电子照片方式也可用非常简单的装置构成进行印刷等优点,因此基本为个人使用。

[0005] 因此,只要解决上述印刷或干燥工序所花时间等问题,则在办公或商业印刷等产业用途中,认为其可与其他印刷方式竞争,具有充分的利用价值。由于这样的理由,为了在产业用途中利用喷墨印刷方式,最近从印刷装置和油墨两方面出发,积极研究印刷的高速化和适用低价格的印刷用纸的技术。

[0006] 此外,在产业用途中,不仅价格便宜的普通纸或通常的办公纸一类的非涂布纸,甚至涂布纸或聚氯乙烯片材等非吸收性媒介的利用也作为印刷用基材被研究。相对于这样的媒介水性油墨不易湿润扩散,还不易干燥,因此多色印刷时发生油墨的混合渗出,或者在均一浓度的实地图像部分圆点聚集而产生斑点状的图案。此外,油墨向媒介的浸透不易发生,从而缺乏印刷物的耐性,耐摩擦牢度不足。由于这些不良状况有损印刷物的价值,因此正在寻求对策。此外,原本的喷墨记录方式所要求的油墨性能,即保存稳定性、不发生喷嘴阻塞可稳定喷出的喷出稳定性、液滴的飞行性等也必须具备。

[0007] 专利文献1、2中列举,作为相对于非吸收性媒介形成图像的水性油墨,通过使用具有特定结构的水溶性树脂,在聚氯乙烯片材上可获得优异的涂膜耐性、具有高光泽度的优异的图像品质。然而,即使使用这些油墨,也缺乏聚氯乙烯片材上的干燥性,此外,还存在油墨的喷出变得不稳定,容易发生印刷错乱的问题。此外,水溶性树脂的成膜性不充分,难以形成可耐强摩擦的油墨涂膜。

[0008] 在专利文献3中,通过使用具有:具有特定的pH的碳黑、具有酸价的颜料分散剂、经胺中和的具有酸性基团的水性树脂和特定的水溶性溶剂的水性黑色油墨,确认相对于各种非吸收性媒介的印刷品质的提升及耐摩擦牢度的提升。然而,在该方法中,需要从媒介背面进行加温,存在因触及温度而印刷品质发生变化的担忧、装置构成变得复杂的问题。

[0009] 在专利文献4中,通过使用具有特定的玻璃化温度的碱可溶性树脂,确认干燥性、耐摩擦牢度、喷出稳定性、保存稳定性的提升。然而,在该方法中,高间隙时(油墨喷嘴和印刷媒介的距离比通常较长的印刷方式)的喷出稳定性、印刷物的防污性不充分。

[0010] 如上所述,在水性喷墨印刷方式中,在作为印刷媒介的涂布纸或聚氯乙烯片材等

非吸收性媒介的利用的研究中,目前难以获得干燥性优异,且印刷物的耐摩擦牢度优异,进一步粘着性、喷出稳定性、保存稳定性、高间隙时的喷出稳定性、防污性、粘着性良好的水性喷墨用油墨组合物。

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开2011-026545号公报

[0013] 专利文献2:日本特开2011-094082号公报

[0014] 专利文献3:日本特开2011-074336号公报

[0015] 专利文献4:日本特开2015-137318号公报

发明内容

[0016] 本发明的课题在于提供一种保存稳定性及喷出稳定性优异,且即使在非吸收性媒介(涂布纸、聚氯乙烯片材等)上印刷,高间隙时的喷出稳定性、防污性、粘着性、干燥性及耐摩擦牢度也优异的水性喷墨用油墨组合物。

[0017] 本发明者等为了解决上述课题进行了深入研究,结果发明了以下水性喷墨用油墨组合物。

[0018] (1)一种水性喷墨用油墨组合物,其为含有颜料、碱可溶性树脂、聚烯烃树脂乳浊液、碱性化合物、水性介质及表面活性剂的水性喷墨用油墨组合物,其特征在于,所述碱可溶性树脂的玻璃化温度为40~100℃,所述聚烯烃树脂乳浊液的平均粒径为5~300nm,所述聚烯烃树脂乳浊液的固体成分含量在水性喷墨用油墨组合物中为0.5~5.0质量%,所述表面活性剂至少含有乙炔二醇类表面活性剂。

[0019] (2)根据(1)所述的水性喷墨用油墨组合物,其特征在于,上述颜料的含量在水性喷墨用油墨组合物中为2.0~6.0质量%。

[0020] (3)根据(1)或(2)所述的水性喷墨用油墨组合物,其特征在于,上述聚烯烃树脂乳浊液为非离子类聚亚烃蜡乳浊液。

[0021] (4)根据(1)~(3)中任一项所述的水性喷墨用油墨组合物,其特征在于,上述表面活性剂的含量在水性喷墨用油墨组合物中为0.1~5.0质量%。

[0022] 根据本发明的水性喷墨用油墨组合物,可发挥即使在涂布纸、聚氯乙烯片材等非吸收性媒介上进行印刷,高间隙时的喷出稳定性、防污性、粘着性、干燥性、耐摩擦牢度、保存稳定性及喷出稳定性也均良好的显著效果。

具体实施方式

[0023] 本发明者等通过使其尤其含有玻璃化温度为40~100℃的碱可溶性树脂,含有特定量的平均粒径5~300nm的聚烯烃树脂乳浊液,且含有乙炔二醇类表面活性剂,开发了新型水性喷墨用油墨组合物。

[0024] 通过使用该喷墨用油墨组合物,尤其只要为具有上述玻璃化温度的碱可溶性树脂,即可提升高间隙时的喷出稳定性、防污性及粘着性。

[0025] 此外,通过使用该喷墨用油墨组合物,尤其只要为具有上述平均粒径的聚烯烃树脂乳浊液,首先以喷墨印刷方式油墨从微小的径的喷嘴喷出时,即可维持良好的喷出稳定性。

[0026] 因此,喷墨用油墨组合物着落于媒介的表面后,乙炔二醇类表面活性剂降低油墨的表面张力,促进其向媒介表面的湿润,增大油墨液膜的表面积。其结果是,油墨变得容易干燥。进一步,疏水性的聚烯烃树脂乳浊液与其粒径的大小相辅相成向油墨液膜的上层移动,可发挥高耐摩擦牢度。

[0027] 由此发现可解决上述课题,从而完成了本发明。

[0028] 以下,针对本发明的水性喷墨用油墨组合物,对各成分进行具体地说明。

[0029] (颜料)

[0030] 作为上述颜料,可列举一般喷墨记录液中使用的各种无机颜料或有机颜料。具体而言,作为上述无机颜料,可列举氧化钛、氧化铁红、镉红、镉黄、钴蓝、群青、普鲁士蓝、碳黑、石墨等有色颜料(也包含白色、黑色等非彩色的着色颜料)及碳酸钙、高岭土、粘土、硫酸钡、氢氧化铝、滑石等体质颜料。作为上述有机颜料,可列举溶性偶氮颜料、不溶性偶氮颜料、偶氮色淀颜料、缩合偶氮颜料、铜酞菁颜料、缩合多环颜料等。

[0031] 这些可单独使用,也可两种以上并用。

[0032] 此外,作为上述颜料,尤其从可表现鲜明色相的角度出发,具体而言优选C.I. 颜料红5、7、12、57:1、122、146、202、282等红色类颜料;C.I. 颜料蓝1、2、15:3、15:4、16、17、60等青色类颜料;C.I. 颜料紫19、C.I. 颜料黄12、13、14、17、74、83、93、128、139、151、154、155、180、185、213等黄色类颜料、C.I. 黑7(碳黑)等。

[0033] 另外,在本发明中,作为颜料,也可使用通过化学反应向颜料粒子的表面导入极性官能团的自分散颜料、用聚合物粒子对颜料进行覆盖的覆盖型颜料粒子。且,使用上述自分散颜料、覆盖型颜料粒子以外的颜料时,可使用后述碱可溶性树脂及碱性化合物作为颜料分散用树脂,使颜料分散于水性介质中。

[0034] 本发明的水性喷墨用油墨组合物中的上述颜料的含量优选为1.0~10质量%,更优选为2.0~6.0质量%。

[0035] (碱可溶性树脂)

[0036] 作为本发明中使用的上述碱可溶性树脂,可利用作为通常的油墨或涂料的颜料分散用途而使用的,在碱性化合物的存在下可溶于水性介质的共聚物树脂。

[0037] 作为这样的碱可溶性树脂,例如可利用具有羧基的单体,优选为含有用于提高颜料的吸附性的疏水性基的单体的共聚物,或者使这些单体根据需要与其他可聚合的单体共同反应而得的共聚物。

[0038] 作为上述具有羧基的单体,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-羧乙酯、(甲基)丙烯酸2-羧丙酯、马来酸酐、马来酸单烷基酯、柠康酸、柠康酸酐、柠康酸单烷基酯等。

[0039] 此外,作为上述含有用于提高颜料的吸附性的疏水基的单体,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)丙烯酸硬脂酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基十八烷基酯等)、碳原子数8以上的烷基乙烯基醚类(例如,十二烷基乙烯基醚等)、碳原子数8以上的脂肪酸的乙烯基酯类(例如,2-乙基己酸乙烯酯、月硅酸乙烯酯、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 -苯乙烯、乙烯基

甲苯等苯乙烯类单体等。

[0040] 此外,作为上述根据需要使用的其他可聚合的单体,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)丙烯酸己酯等(甲基)丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸羟乙酯、丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺等。

[0041] 就对上述单体进行共聚而得的碱可溶性树脂而言,考虑水性介质中的树脂的溶解性的提高及防止印刷物的耐水性降低的情况下,优选酸价为100~300mgKOH/g,进一步优选酸价为150~250mgKOH/g。此外,优选重均分子量为10,000~50,000,进一步优选重均分子量为20,000~40,000。碱可溶性树脂的酸价小于100mgKOH/g时,水性介质中的树脂的溶解性有降低的倾向,另一方面若超过300mgKOH/g则所得的印刷物的耐水性有降低的倾向。

[0042] 此外,从高间隙时的喷出稳定性、防污性及粘着性的观点出发,碱可溶性树脂的玻璃化温度为40~100℃,优选为45~95℃。碱可溶性树脂的玻璃化温度低于40℃时,高间隙时的喷出稳定性及防污性有降低的倾向,另一方面若超过100℃则粘着性有降低的倾向。

[0043] 进一步,当意图进一步提高印刷物的耐摩擦牢度,且提高颜料的分散性时,优选将碱可溶性树脂的重均分子量设置为10,000~50,000,进一步优选设置为20,000~30,000。

[0044] 碱可溶性树脂的重均分子量小于10,000时,颜料的分散稳定性或所得印刷物的耐摩擦牢度有降低的倾向,另一方面若超过50,000则粘度升高,从而不优选。

[0045] 上述碱可溶性树脂的含量,相对于水性喷墨用油墨组合物中所含的颜料100质量份,优选为10~60质量份,进一步优选为15~50质量份。碱可溶性树脂的含量比上述范围少时,水性介质中的颜料的分散性有降低的倾向。另一方面,超过上述范围时粘度升高,从而不优选。

[0046] 在此,上述碱可溶性树脂的玻璃化温度、酸价及重均分子量可通过以下方法求取。

[0047] <玻璃化温度>

[0048] 玻璃化温度为通过下述wood式求得的理论上的玻璃化温度。

[0049] Wood式: $1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + W_3/T_{g3} + \dots + W_x/T_{gx}$

[0050] (式中, $T_{g1} \sim T_{gx}$ 为构成碱可溶性树脂的单体1、2、3...x各自单独聚合物的玻璃化温度, $W_1 \sim W_x$ 为单体1、2、3...x各自的聚合分数, T_g 表示理论玻璃化温度。其中,Wood式中的玻璃化温度为绝对温度。)

[0051] <酸价>

[0052] 酸价为基于为了合成碱可溶性树脂而使用的单体的组成,在算术上对用于中和1g碱可溶性树脂理论上需要的氢氧化钾的mg数进行求取的理论酸价。

[0053] <重均分子量>

[0054] 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 2690(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。

[0055] (聚烯烃树脂乳浊液)

[0056] 作为本发明中使用的上述聚烯烃树脂乳浊液,平均粒径为5~300nm,优选为30~250nm。

[0057] 聚烯烃树脂乳浊液的平均粒径小于5nm时,耐摩擦牢度降低,另一方面,超过300nm时水性喷墨用油墨组合物的喷出稳定性降低,从而不优选。

[0058] 作为这样的聚烯烃树脂乳浊液的具体例,可列举AQUACER 515(平均粒径40nm,毕克化学日本公司制)、AQUACER 531(平均粒径160nm,毕克化学日本公司制)、AQUACER 539(平均粒径50nm,毕克化学日本公司制)、HORDAMER PE03(平均粒径240nm,毕克化学日本公司制)。

[0059] 上述聚烯烃树脂乳浊液的平均粒径表示使用日机装公司制Microtrac UPA粒度分布计,用动态光散射法测定的值。

[0060] 就本发明的水性喷墨用油墨组合物而言,聚烯烃树脂乳浊液的含量,在喷墨用油墨组合物中,作为固体成分优选为0.1~10.0质量%,进一步优选为0.5~5.0质量%,更优选为1.0~3.0质量%。

[0061] 聚烯烃树脂乳浊液的含量,作为固体成分小于0.1质量%时,耐摩擦牢度有降低的倾向,另一方面,超过10质量%时水性喷墨用油墨组合物的喷出稳定性降低,从而不优选。

[0062] (碱性化合物)

[0063] 作为本发明中使用的上述碱性化合物的具体例,可列举氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物、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。这些可单独使用,也可两种以上并用。

[0064] (水性介质)

[0065] 作为本发明的水性喷墨用油墨组合物中使用的水性介质,可列举由水及水溶性有机溶剂构成的水性介质。

[0066] 作为上述水,优选去除金属离子等的离子交换水乃至蒸馏水。

[0067] 此外,通过含有水溶性有机溶剂,有时可赋予保存稳定性、喷出稳定性、油墨的飞行性等更优异的喷墨印刷适性。作为这样的水溶性有机溶剂,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,也可两种以上并用。

[0068] 作为上述一元醇类的具体例,可列举甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇或者他们的异构体、环戊醇、环己醇等,优选烷基的碳原子数为1~6的醇。

[0069] 作为上述多元醇的具体例,可列举乙二醇、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、甘油、季戊四醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三缩四乙二醇、聚乙二醇、聚丙烯二醇、硫二甘醇等。

[0070] 作为上述多元醇的低级烷基醚的具体例,为乙二醇单甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇异丙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇异丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二丙二醇单正丙醚、二丙二醇单正丁醚等。

[0071] 作为上述酮类的具体例,可列举丙酮、甲基乙基酮、甲基丁基酮、甲基异丁基酮、二异丙基酮、环戊酮、环己酮等。

[0072] 作为上述醚类的具体例,为异丙醚、正丁醚、四氢呋喃、四氢吡喃、1,4-二氧六环等。

[0073] 作为上述酯类,为碳酸丙烯酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯、乳酸乙酯、丁酸乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯及 ϵ -己内酯、 ϵ -己内酰胺等环状酯等。

[0074] 作为上述含氮化合物,可列举尿素、吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、辛基吡咯烷酮等。

[0075] 上述水溶性有机溶剂的含量并无特别限定,在水性喷墨用油墨组合中优选为15~50质量%。

[0076] (表面活性剂)

[0077] 本发明中使用的表面活性剂为具有乙炔二醇骨架的化合物。作为这样的表面活性剂的示例,可列举Air Products公司制的SURFYNOL 104系列。更具体而言,可列举SURFYNOL 104E、SURFYNOL 104H、SURFYNOL 104A、SURFYNOL 104BC、SURFYNOL 104DPM、SURFYNOL 104PA、SURFYNOL104PG-50、SURFYNOL 420、SURFYNOL 440、日信化学工业公司制的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等。这些可单独使用,也可两种以上并用。

[0078] 上述表面活性剂的含量,在水性喷墨用油墨组合中优选为0.1~10质量%,进一步优选为0.1~5.0质量%。

[0079] (添加剂)

[0080] 进一步,本发明的水性喷墨用油墨组合中,根据目的也可添加公知的颜料分散剂、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调整剂等添加剂。

[0081] (水性喷墨用油墨组合物的制造方法)

[0082] 作为使用以上构成成分制造本发明的水性喷墨用油墨组合物的方法,可列举以下等方法:

[0083] (1) 将在颜料、碱性化合物的存在下将碱可溶性树脂溶解于水中而得的水性树脂清漆、根据需要的颜料分散剂等混合后,利用各种分散机,例如球磨机、立式球磨机(attritor)、辊磨机、砂磨机、搅拌磨等分散颜料,进一步添加剩余的材料来制备水性喷墨用油墨组合物的方法(以下记载为制造方法1)、

[0084] (2) 用上述方法分散颜料后,通过酸析法或日本再公表专利W02005/116147号公报中记载的离子交换方法等,得到使碱可溶性树脂析出至颜料表面的树脂覆盖颜料,接着用碱性化合物中和所得树脂覆盖颜料,用各种分散机(高速搅拌装置等)再分散于水中,进一步添加剩余的材料来制备水性喷墨用油墨组合物的方法(以下记载为制造方法2)等。

[0085] 其中,由于水性喷墨用油墨组合物的保存稳定性更加良好,因此优选制造方法2。

[0086] 如此而得的本发明的水性喷墨用油墨组合物制造后的初期粘度为2.0~10.0mPa·s,优选制成3.0~7.0mPa·s的范围。

[0087] (印刷方法)

[0088] 接着,针对使用本发明的水性喷墨用油墨组合物的印刷方法进行说明。

[0089] 作为本发明的水性喷墨用油墨组合物的印刷用媒介,除双铜纸、喷墨专用纸、喷墨光泽纸等涂布纸、如聚氯乙烯片材一般的塑料类基材等之外,还可利用普通纸或胶版纸等

非涂布纸。

[0090] 且,例如,可将本发明的上述水性喷墨用油墨组合物收纳至油墨墨盒,并将该油墨墨盒装载至单通道方式等的喷墨记录装置上,通过从喷嘴喷射至上述印刷用基材来进行喷墨印刷。

[0091] 实施例

[0092] 以下,列举实施例来进一步详细地说明本发明,但本发明并非仅限于这些实施例。另外,只要没有特别声明“份”意味着“质量份”,“%”意味着“质量%”。

[0093] <水性树脂清漆1~5>

[0094] 使玻璃化温度70℃、重均分子量30,000、酸价185mgKOH/g的丙烯酸/丙烯酸月桂酯/苯乙烯共聚物20质量份溶解于氢氧化钾2.5质量份和水77.5质量份的混合溶液,获得固体成分20%的水性树脂清漆1。

[0095] 使玻璃化温度45℃、重均分子量30,000、酸价185mgKOH/g的丙烯酸/丙烯酸月桂酯/苯乙烯共聚物20质量份溶解于氢氧化钾2.5质量份和水77.5质量份的混合溶液,获得固体成分20%的水性树脂清漆2。

[0096] 使玻璃化温度95℃、重均分子量30,000、酸价185mgKOH/g的丙烯酸/丙烯酸月桂酯/苯乙烯共聚物20质量份溶解于氢氧化钾2.5质量份和水77.5质量份的混合溶液,获得固体成分20%的水性树脂清漆3。

[0097] 使玻璃化温度30℃、重均分子量30,000、酸价185mgKOH/g的丙烯酸/丙烯酸月桂酯/苯乙烯共聚物20质量份溶解于氢氧化钾2.5质量份和水77.5质量份的混合溶液,获得固体成分20%的水性树脂清漆4。

[0098] 使玻璃化温度110℃、重均分子量30,000、酸价185mgKOH/g的甲基丙烯酸/丙烯酸月桂酯/苯乙烯共聚物20质量份溶解于氢氧化钾2.5质量份和水77.5质量份的混合溶液,获得固体成分20%的水性树脂清漆5。

[0099] <水性黑色油墨基质1~5的制备>

[0100] 向23.7质量份的上述水性树脂清漆1~5中加入64.3质量份的水并混合,制备颜料分散用树脂清漆。向该清漆中进一步加入12质量份的碳黑(商品名PRINTEX 90,德固赛公司制)搅拌混合后,用湿式循环磨进行研磨,制备水性黑色油墨基质1~5。

[0101] <水性黄色油墨基质的制备>

[0102] 向23.7质量份的上述水性树脂清漆2中加入64.3质量份的水并混合,制备颜料分散用树脂清漆。向该清漆中进一步加入12质量份的黄色颜料(商品名NOVAPERM Yellow 4G01,科莱恩公司制)搅拌混合后,用湿式循环磨进行研磨,制备水性黄色油墨基质。

[0103] <水性洋红色油墨基质的制备>

[0104] 向23.7质量份的上述水性树脂清漆2中加入64.3质量份的水并混合,制备颜料分散用树脂清漆。向该清漆中进一步加入12质量份的洋红色颜料(商品名喷墨洋红E5B02,科莱恩公司制)搅拌混合后,用湿式循环磨进行研磨,制备水性洋红色油墨基质。

[0105] <水性青色油墨基质的制备>

[0106] 向23.7质量份的上述水性树脂清漆2中加入64.3质量份的水并混合,制备颜料分散用树脂清漆。向该清漆中进一步加入12质量份的青色颜料(商品名Heliogen Blue L7101F,BASF公司制)搅拌混合后,用湿式循环磨进行研磨,制备水性青色油墨基质。

[0107] <水性白色油墨基质的制备>

[0108] 向20.0质量份的上述水性树脂清漆2中加入40.0质量份的水并混合,制备颜料分散用树脂清漆。向该清漆中进一步加入40质量份的氧化钛颜料(商品名CR-50,石原产业公司制)搅拌混合后,用湿式循环磨进行研磨,制备水性白色油墨基质。

[0109] <聚烯烃树脂乳浊液>

[0110] AQUACER 531(固体成分45%,聚乙烯树脂乳浊液,平均粒径160nm,毕克化学日本公司制)

[0111] AQUACER 515(固体成分35%,聚乙烯树脂乳浊液,平均粒径40nm,毕克化学日本公司制)

[0112] HORDAMER PE03(固体成分35%,聚乙烯树脂乳浊液,平均粒径240nm,毕克化学日本公司制)

[0113] Chemipearl S300(固体成分35%,聚乙烯类离聚物树脂乳浊液,平均粒径500nm,三井化学公司制)

[0114] Chemipearl WP100(固体成分40%,聚丙烯树脂乳浊液,平均粒径1000nm,三井化学公司制)

[0115] <表面活性剂>

[0116] SURFYNOL 104PG50(固体成分50%,乙炔二醇型表面活性剂,日信化学工业公司制)

[0117] OLFINE E1004(固体成分100%,乙炔二醇型表面活性剂的氧化乙烯加成物,日信化学工业公司制)

[0118] BYK-347(固体成分100%,聚醚改性硅氧烷型表面活性剂,毕克化学日本公司制)

[0119] <实施例1~15、比较例1~6的水性喷墨用油墨组合物>

[0120] 以达到表1的质量比例的方式,将上述水性各色油墨基质、上述聚烯烃树脂乳浊液、上述表面活性剂、丙二醇及水搅拌混合,获得实施例1~15、比较例1~6的水性喷墨用油墨组合物。

[0121] <水性喷墨用油墨组合物的印刷评价>

[0122] 通过以下评价方法进行评价,并将它们的结果示于表1。

[0123] (喷出稳定性)

[0124] 将实施例1~15、比较例1~6的水性喷墨用油墨组合物填充至搭载有爱普生公司制喷头的评价用打印机的墨盒中,将油墨喷嘴和印刷媒介的距离调整至1mm及3mm,在OK TOPKOTE纸(王子制纸公司制)上进行印刷,评价喷出稳定性。

[0125] 评价标准

[0126] ○:印刷无错乱,可稳定喷出者

[0127] △:印刷稍有错乱,但可喷出者

[0128] ×:印刷有错乱,无法稳定喷出者

[0129] (干燥性)

[0130] 将实施例1~15、比较例1~6的水性喷墨用油墨组合物填充至搭载有爱普生公司制喷头的评价用打印机的墨盒中,将油墨喷嘴和印刷媒介的距离调整至1mm,在OK TOPKOTE纸(王子制纸公司制)上进行印刷,将印刷物于80℃下放置1分钟使油墨干燥,用棉棒摩擦印

刷部分评价干燥性。

[0131] 评价标准

[0132] ○:棉棒上完全未附着油墨者

[0133] △:棉棒上附着少量油墨者

[0134] ×:棉棒上附着大量油墨者

[0135] (耐摩擦牢度)

[0136] 将实施例1~15、比较例1~6的水性喷墨用油墨组合物填充至搭载有爱普生公司制喷头的评价用打印机的墨盒中,将油墨喷嘴和印刷媒介的距离调整至1mm,在OK TOPKOTE纸(王子制纸公司制)上进行印刷,将各印刷物裁成2.5cm×25cm,使用学振型摩擦坚牢度试验机,将与印刷中使用的纸相同的纸作为垫纸,通过以200g的荷重分别摩擦50次时的摩擦部分的样本碎片表面的纸剥离及垫纸的污垢进行评价。

[0137] 评价标准

[0138] ○:摩擦部分的样本碎片表面无纸剥离,垫纸无污垢者

[0139] △:摩擦部分的样本碎片表面虽无纸剥离,垫纸有少许污垢者

[0140] ×:摩擦部分的样本碎片表面可见纸剥离,垫纸有污垢者

[0141] (水性喷墨用油墨组合物的保存稳定性)

[0142] 针对实施例1~15、比较例1~6的水性喷墨用油墨组合物,分别取至玻璃瓶,用粘度计(东机产业公司制RE100L型)对25℃的粘度进行测定。然后密封并于60℃下保存1个月,用粘度计对保存后的粘度(25℃)进行测定。以粘度变化率(60℃,1个月后的粘度-保存前的粘度/保存前的粘度)对保存稳定性进行评价。

[0143] 评价标准

[0144] ○:粘度变化率小于5%者

[0145] △:粘度变化率为5%以上且小于10%者

[0146] ×:粘度变化率为10%以上且小于30%者

[0147] (防污性)

[0148] 将实施例1~15、比较例1~6的水性喷墨用油墨组合物填充至搭载有爱普生公司制喷头的评价用打印机的墨盒中,将油墨喷嘴和印刷媒介的距离调整至1mm,在OK TOPKOTE纸(王子制纸公司制)上进行印刷,使干燥后的印刷物的印刷面向上放置1个月。然后,观察用无纺擦拭布将尘土或灰尘擦掉以后的印刷面,评价防污性。

[0149] 评价标准

[0150] ○:尘土或灰尘完全无附着

[0151] △:尘土或灰尘少量残留

[0152] ×:尘土或灰尘大量残留

[0153] (粘着性)

[0154] 将实施例1~15、比较例1~6的水性喷墨用油墨组合物填充至搭载有爱普生公司制喷头的评价用打印机的墨盒中,将油墨喷嘴和印刷媒介的距离调整至1mm,在OK TOPKOTE纸(王子制纸公司制)上进行印刷,向印刷面上粘贴透明胶带,由剥离时墨水被膜从被附着体上剥落的面积的比率,评价粘着性。

[0155] ○:完全未剥落

- [0156] △:剥落面积小于20%
- [0157] ×:剥落面积为20%以上
- [0158] [表1]

		实施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
黑色油墨基质1		33.3							33.3	33.3	33.3	33.3
黑色油墨基质2			33.3									
黑色油墨基质3				33.3								
黑色油墨基质4												
黑色油墨基质5												
黄色油墨基质					33.3							
洋红色油墨基质						33.3						
青色油墨基质							33.3					
白色油墨基质								25.0				
聚烯烃树脂乳液	AQUACER 531	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	4.0	4.0
	AQUACER 515											
	HORDAMER PE03											
	Chemipearl S300											
	Chemipearl WP100											
表面活性剂	SURFYNOL 104PG50	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		2.0	2.0	2.0
	OLFINE E1004								1.0			
	BYK-347									0.1		
水性介质	丙二醇	25.0	25.0	25.0	28.0	27.0	30.0	26.0	26.0	25.0	20.0	26.0
	水	36.7	36.7	36.7	33.7	34.7	31.7	44.0	36.7	36.6	40.7	34.7
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
粘度 (mPa·s)		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	3.0	6.0
表面张力 (dyn)		28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	29.0	26.0	28.0	28.0
保存稳定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
喷出稳定性 (间隙1mm)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
高间隙时的喷出稳定性 (间隙3mm)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
干燥性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐摩擦牢度		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
防污性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
粘着性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0159]

		实施例				比较例					
		12	13	14	15	1	2	3	4	5	6
黑色油墨基质1		33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3		
黑色油墨基质2											
黑色油墨基质3											
黑色油墨基质4										33.3	
黑色油墨基质5											33.3
黄色油墨基质											
洋红色油墨基质											
青色油墨基质											
白色油墨基质											
聚烯烃树脂乳液	AQUACER 531	1.0	5.0			10.0			3.0	3.0	3.0
	AQUACER 515			3.9							
	HORDAMER PE03				3.9						
	Chemipearl S300						3.9				
	Chemipearl WP100							3.4			
表面活性剂	SURFYNOL 104PG50	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		2.0	2.0
	OLFINE E1004										
	BYK-347								1.0		
水性介质	丙二醇	27.0	23.0	25.0	25.0	20.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	水	36.7	36.7	35.8	35.8	34.7	35.8	36.3	37.7	36.7	36.7
合计		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
粘度 (mPa·s)		5.0	5.0	5.0	5.0	7.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
表面张力 (dyn)		28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	26.0	28.0	28.0
保存稳定性		○	○	○	○	△	○	○	○	△	△
喷出稳定性 (间隙1mm)		○	○	○	○	×	×	×	△	○	○
高间隙时的喷出稳定性 (间隙3mm)		○	△	○	○	×	×	×	×	×	○
干燥性		○	○	○	○	-	-	-	△	△	○
耐摩擦牢度		△	○	○	○	-	-	-	○	△	△
防污性		○	○	○	○	-	-	-	○	×	○
粘着性		○	○	○	○	-	-	-	○	○	×

[0160] 根据实施例1~15可知,本发明的油墨组合物的初期粘度低,表面张力合适,且保存稳定性、喷出稳定性、干燥性、耐摩擦牢度、高间隙时的喷出稳定性、防污性及粘着性也优异。

[0161] 关于这些性质,根据实施例1及4~7的结果可知,不受颜料的种类影响,根据实施例1及8、9的结果可知,即使改变乙炔二醇类表面活性剂的种类及含量、其他添加剂,也具有稳定的性质。

[0162] 此外,根据实施例1及10、11的结果可知,即使改变水性介质的组成,也具有稳定的性质。

[0163] 进一步,根据实施例1、12~15的结果可知,本发明的水性喷墨用油墨组合物的聚烯烃树脂乳浊液的平均粒径或含量在规定的范围内变化时,各性质良好,不受该成分的浓度影响,具有稳定的性质。

[0164] 与此相对,根据比较例1的结果可知,使聚烯烃树脂乳浊液的含量过剩时,保存稳定性及喷出稳定性变差。

[0165] 此外,如比较例2、3所示可知,使用粒径比规定的范围大的聚烯烃树脂乳浊液时,喷出稳定性变差。

[0166] 上述比较例1~3由于喷出稳定性变差未获得印刷物,未实施干燥性、耐摩擦牢度、防污性及粘着性的评价。

[0167] 根据比较例4的结果可知,不含有乙炔二醇类的表面活性剂时,高间隙时的喷出稳定性变差。

[0168] 根据比较例5的结果可知,使用玻璃化温度小于40℃的碱可溶性树脂时,高间隙时的喷出稳定性及防污性变差。

[0169] 根据比较例6的结果可知,使用玻璃化温度超过100℃的碱可溶性树脂时,粘着性变差。