



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99107642.7

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1161433C

[22] 申请日 1999.4.27 [21] 申请号 99107642.7

[30] 优先权

[32] 1998.4.27 [33] JP [31] 132722/1998

[32] 1999.3.16 [33] JP [31] 70802/1999

[71] 专利权人 东北理光株式会社

地址 日本宫城县柴田郡

[72] 发明人 浅田启介

审查员 殷朝晖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郇红 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 孔版印刷用油包水型乳液油墨

[57] 摘要

本发明提供了没有臭味, 机上放置性、保存稳定性、粘着性和填充性良好, 温度依赖性较小的孔版印刷用油包水型乳液油墨。该孔版印刷用油包水型乳液油墨由 10 - 90% (重量) 油相和 90 - 10% (重量) 水相构成的油包水型乳液油墨, 其中, 油相含有粘度(40℃)超过 10.0mm²/s、用环分析测得的碳素分布中的环烷成分的碳含量在 34% C_N 以上、并且芳香族成分的碳含量在 20% C_A 以下的不挥发性矿物油。

1.孔版印刷用油包水型乳液油墨,其特征是,该油墨是由 10-90%(重量)油相和 90-10%(重量)水相构成的油包水型乳液油墨,其中,该油相含有 40℃的粘度超过 10.0mm²/s、用环分析测得的碳素分布中的链烷烃成分的碳含量在 42-50% C_p 、环烷成分的碳含量在 34% C_N 以上、并且芳香族成分的碳含量在 5% C_A 以下的不挥发性矿物油。

2.权利要求 1 所述的孔版印刷用油包水型乳液油墨,其特征是,所述不挥发性矿物油的 40℃的粘度是 10.0mm²/s 以上、300mm²/s 以下。

3.权利要求 2 所述的孔版印刷用油包水型乳液油墨,其特征是,所述不挥发性矿物油的粘度是 10.0mm²/s 以上、120mm²/s 以下。

4.权利要求 3 所述的孔版印刷用油包水型乳液油墨,其特征是,所述不挥发性矿物油的 40℃的粘度是 10.0mm²/s 以上、60mm²/s 以下。

5.权利要求 1-4 中任一项所述的孔版印刷用油包水型乳液油墨,其特征是,所述不挥发性矿物油的含量是 40℃的粘度超过 10.0mm²/s 的全部不挥发性矿物油成分的 30%(重量)以上。

6.权利要求 1-5 中任一项所述的孔版印刷用油包水型乳液油墨,其特征是,水相中含有不溶性着色剂。

7.权利要求 1-6 中任一项所述的孔版印刷用油包水型乳液油墨,其特征是,所述油相还含有松香改性酚醛树脂或松香聚酯树脂。

8.权利要求 7 所述的孔版印刷用油包水型乳液油墨,其特征是,所述松香改性酚醛树脂和松香聚酯树脂的重均分子量是 3 万-15 万。

9.权利要求 1-8 中任一项所述的孔版印刷用油包水型乳液油墨,其特征是,在油相和水相两相中含有不溶性着色剂。

10.权利要求 1-9 中任一项所述的孔版印刷用油包水型乳液油墨,其特征是,上述油相还含有 40℃的粘度为 10mm²/s 以下、苯胺点 100℃以下并且用色谱分析测得的芳香族成分含量为 1%(重量)以下的挥发性溶剂。

11.权利要求 10 所述的孔版印刷用油包水型乳液油墨,其特征是,所述挥发性溶剂的含量是油相的液体成分的 10%(重量)以上、40%(重量)以下。

孔版印刷用油包水型乳液油墨

5 本发明是关于孔版印刷用油包水型乳液油墨,更具体地说,本发明是关于粘着性、稳定性良好,没有臭气的孔版印刷用油包水型乳液油墨。

众所周知,孔版印刷方法是采用孔版印刷用原纸,使油墨从原纸的一侧穿过原纸的孔隙部移动到另一侧,从而在纸等被印刷物的表面上进行印刷。

以往,孔版印刷用乳液油墨是采用油包水型乳液油墨,乳液油墨通常是由挥发10 性溶剂、不挥发性矿物油、树脂、着色剂、表面活性剂、水、防冻剂、电解质、防腐剂等构成的。

近年来,轮转式孔版印刷机逐渐采用微机进行控制、向着自动化方向发展,操作更加简单,伴随这一趋势孔版印刷的应用逐渐增加,但是,孔版印刷的干燥只有浸透干燥和蒸发干燥,另外,为了不使油墨在机器上固化,不能使用反应性的树脂,因而对于油墨在纸张上的粘着性要求很高,此外,印刷是在室内进行的,因而要求15 使用臭气较小的油墨。

适应这些要求,特开平 6-107998 中曾提出了采用芳香族成分较少的溶剂和液状醇酸树脂的油墨。但是,该油墨中使用的溶剂具有挥发性,在印刷机上长期(几个月)放置时,油墨会干燥,丝印网的孔眼被堵塞。

20 另外,特开平 9-268268 中提出了使用松香改性酚醛树脂之类的固形成分树脂并使用机油的油墨。

此外,特开平 9-31384 中提出了水相中含有颜料并使用机油的油墨。

但是,这些机油一般具有很强的臭味,而且随着温度的变化油的粘度变化很大。

25 再有,这些油墨由于颜料只添加到油相或水相中,在已附着有不含颜料的相的纸纤维上颜料很难附着上去,填充性(ベタ埋まり)不理想,颜料不能得到有效的利用。

因此,迫切希望研制出没有臭味,在印刷机上不干燥,对温度的依赖性较小,粘着性好而且填充性也很好的油墨。

30 本发明的目的是,克服上述现有技术的缺点,提供在孔版印刷机上臭味小、

机上放置性和保存稳定性好,温度依赖性小,粘着性良好,不发生树脂凝集而且填充性也好的孔版印刷用油包水型乳液油墨。

本发明提供了孔版印刷用油包水型乳液油墨,其特征是,该油墨是由 10-90%(重量)油相和 90-10%(重量)水相构成的油包水型乳液油墨,其中含有粘度 5 (40°C下)超过 10.0mm²/s、用环分析测得的碳素分布中的环烷成分的碳含量在 34%C_N以上、并且芳香族成分的碳含量在 20%C_A以下的不挥发性矿物油。

本发明提供一种孔版印刷用油包水型乳液油墨,其特征是,该油墨是由 10-90%(重量)油相和 90-10%(重量)水相构成的油包水型乳液油墨,其中,该油相含有 40°C的粘度超过 10.0mm²/s、用环分析测得的碳素分布中的链烷烃成分的碳含量在 42-50%C_p、环烷成分的碳含量在 34%C_N以上、并且芳香族成分的碳含量在 5%C_A以下的不挥发性矿物油。 10

本发明优选的孔版印刷用油包水型乳液油墨中,所述不挥发性矿物油的 40°C的粘度是 10.0mm²/s 以上、300mm²/s 以下。

本发明优选的孔版印刷用油包水型乳液油墨中,所述不挥发性矿物油的粘度是 10.0mm²/s 以上、120mm²/s 以下。 15

本发明优选的孔版印刷用油包水型乳液油墨中,所述不挥发性矿物油的 40°C的粘度是 10.0mm²/s 以上、60mm²/s 以下。

本发明优选的孔版印刷用油包水型乳液油墨中,所述不挥发性矿物油的含量是 40°C的粘度超过 10.0mm²/s 的全部不挥发性矿物油成分的 30%(重量)以上。 20

在本发明优选的孔版印刷用油包水型乳液油墨中,水相中含有不溶性着色剂。

本发明优选的孔版印刷用油包水型乳液油墨中,所述油相还含有松香改性酚醛树脂或松香聚酯树脂。

本发明优选的孔版印刷用油包水型乳液油墨中,所述松香改性酚醛树脂和松香聚酯树脂的重均分子量是 3 万-15 万。 25

本发明优选的孔版印刷用油包水型乳液油墨中,在油相和水相两相中含有不溶性着色剂。

本发明优选的孔版印刷用油包水型乳液油墨中,上述油相还含有 40°C的粘度为 10mm²/s 以下、苯胺点 100°C 以下并且用色谱分析测得的芳香族成分含量为 1%(重量)以下的挥发性溶剂。 30

本发明优选的孔版印刷用油包水型乳液油墨中,所述挥发性溶剂的含量是油相的液体成分的10%(重量)以上、40%(重量)以下。

在本说明书中,不挥发性矿物油的链烷烃成分(C_P)、环烷成分(C_N)、芳香族成分(C_A)是用环分析(参见日本润滑学会编、油滑手册、养贤堂版、p.344)的碳素分析的各成分碳原子数相对于碳原子总数的百分比表示,它们的单位分别为5 $\%C_P$ 、 $\%C_N$ 、 $\%C_A$ 。

另外,苯胺点采用 JIS 试验方法“石油制品苯胺点及混合苯胺点试验方法(JIS K 2256)”测定。

此外,色谱分析采用 JIS 试验方法“石油制品-烃类型试验方法(JIS K 10 2536)”。

下面进一步详细地说明本发明。

本发明的孔版印刷用油包水型乳液油墨中的油相是由油成分、不溶性着色剂、不溶性着色剂分散剂、体质颜料、树脂、乳化剂等构成。水相是由不溶性着色剂、分散剂、水、电解质、杀霉菌剂、水蒸发防止剂、水溶性高分子、水包油型树脂乳液(疏水性高分子)、体质颜料等构成。这些构成成分可以使用不妨碍乳液形成的公知的物质。15

下面说明本发明的孔版印刷用油包水型乳液油墨的各种成分。

在本发明中,作为油成分,含有粘度(40℃下)超过 10.0mm²/s、用环分析测得的碳素分布中的环烷成分(C_N)的碳含量在 34% C_N 以上、并且芳香族成分(C_A)的碳含量在 20% C_A 以下的不挥发性环烷系矿物油。20

该环烷系矿物油有:出光兴产社的ダイアナ操作油系列(NM-280、NR-68、NR-26、NP-24、NS-24 等)、ダイアナフレシア系列(N-28、N-90、N-150、U-46、U-56、U-68、U-130、U-170、U-260)、太阳石油社的石油环烷酸操作油系列(サンセンオイルシリーズ)(310、410、415、420、430、450、380、480、3125、4130、25 4240)、美孚(モ-ビル)石油社的ガ-ゴイル极圈地区用油(ア-クティ-ックオイル)155 和 300ID 等。

该环烷系矿物油中的芳香族成分的碳含量最好是 5% C_A 以下。这类不挥发

性的环烷系矿物油可以举出ガ-ゴイル极圈地区用油-轻(ア-クテ_ィックオイルライト)和ガ-ゴイル极圈地区用油 C-重(ア-クテ_ィックオイル C-ヘビ-) (都是美孚石油社的产品)。

5 在本发明中使用的油成分中,除了上述矿物油之外,在不损害臭味、保存稳定性、树脂的溶解性等性能的范围还可以并用其它的油。

本发明中使用的上述矿物油以外的油成分例如可以使用石油系溶剂、液体石蜡、锭子油、机油、润滑油、其它矿物油;亚麻仁油、妥尔油、玉米油、橄榄油、菜籽油、蓖麻油、脱水蓖麻油、大豆油、椰子油等植物油等。这些油成分优先选用芳香族成分较少的物质。

10 在本发明中,在不损害稳定性、保存稳定性和树脂溶解性的范围还可以并用合成油。

另外,还可以并用粘度(40℃下)超过 10mm²/s 以下的石油系溶剂。

15 作为安全性高的石油系溶剂,优先选用粘度(40℃下)在 10.0mm²/s 以下、苯胺点 100℃以下并且用色谱分析测得的芳香族成分含量在 1%(重量)以下的挥发性溶剂,这样可以提高保存稳定性,例如可以举出埃克森(エクソン)化学社的异链烷烃石油馏出液(アイソパ-シリ-ズ)(C,E,G,H,L,M 等)和エクソ-ル(D-30,D-40,D-80,D-110,D-130 等)、日本石油社的 AF 溶剂系列(ソルベントシリ-ズ)(4 号、5 号、6 号、7 号)等。该挥发性溶剂的含量最好是油相的液体成分的 10%(重量)以上、40%(重量)以下。

20 另外,还可以并用臭味小、粘度(40℃下)超过 10mm²/s、通过环分析得到的碳素分布的环烷成分(C_N)的碳含量低于 34%C_N 并且芳香族成分(C_A)的碳含量在 20%C_A 以下的不挥发性矿物油。这类矿物油可以举出日本石油社的日石超级油系列(ス-パ-オイルシリ-ズ)(B,C,D,E 等)、美孚石油社的ガ-ゴイル极圈地区用油系列(1010,1022,1032,1046,1068,1100 等)以及美孚バキューリン超重(エキストラヘビ)、モ-ビル DTE 超重(エキストラヘビ-)、太阳石油的石蜡油系列(サンパ-オイルシリ-ズ)(110、115、120、130、150、2100、2280 等)、出光兴产社のダイアナ操作油系列(PX-90、PW-32、PW-90、PW-380、PS-32、PS-90、PS-430)等。这些油可以单独使用,也可以 2 种以上混合使用。

30 上述粘度(40℃下)超过 10mm²/s 的不挥发性矿物油,是油相成分的 25%(重量)以上,优选的是 50%(重量)以上。

在考虑安全性的场合,这些油成分最好是选用 3 环以上的含有缩合芳香族环的芳香族烃的多环芳香族成分低于 3%(质量)的油成分。

着色剂可以使用各种色调的公知的颜料、分散染料等,例如乙炔炭黑、槽法炭黑、炉法炭黑等炭黑类;铝粉、青铜粉等金属粉;氧化铁红、铬黄、群青、氧化铬、氧化钛等无机颜料;不溶性偶氮颜料、偶氮色淀颜料、缩合偶氮颜料等偶氮类颜料;无金属酞菁颜料或铜酞菁颜料等酞菁类颜料;蒽醌系、喹吡酮系、5 异吲哚满酮系、异吲哚满系、二噁嗪系、士林系、花系、周酮(ペリノン)系、硫靛系、奎酞铜系、金属配位体等缩合多环系颜料;酸性或碱性染料的色淀等有机颜料;重氮染料、蒽醌系染料等油溶性染料等。这些颜料和染料类可以单独使用,也可以2种以上混合使用。

分散于油相和水相中的颜料的平均粒径在 $10-0.1\mu\text{m}$ 为宜,优选的是 $1-10\ 0.1\mu\text{m}$ 。

其用量可根据需要确定,通常是2-15%(重量)。

另外,尽管是分散或添加到油相和水相中,但性质相近的颜料也可以同相添加2种以上颜料。

至于炭黑,在添加到油相中的场合,应使用 pH5 以下的酸性颜料,在添加到水15 相中的场合,应使用 pH5 以上、优选的是 pH6-10、最好是 pH7-9 的碱性颜料。

有代表性的炭黑可以举出 MA-100、MA-7、MA-77、MA-11、#40、#44(三菱化学社制)Raven1080、Raven1255、Raven760、Raven410、Raven1100(哥伦比亚碳(コロンビヤンカーボン)社制)等。

乳化剂是为了形成油包水型乳液的目的而使用的,可以使用阴离子表面活20 性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂中的任1种,只要稳定地具有效果,无论是低分子还是高分子都可以使用,也可以两者并用。其中优选的是非离子表面活性剂,例如山梨糖醇酐一油酸酯、山梨糖醇酐倍半油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、山梨糖醇酐一硬酯酸酯等山梨糖醇酐脂肪酸酯;聚氧25 乙烯山梨糖醇酐一油酸酯,聚氧乙烯山梨糖醇酐三油酸酯等聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯;甘油一硬酯酸酯、十甘油三油酸酯、六甘油聚蓖麻酸酯等(一、二、三、聚)甘油脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯甘油植物油脂肪酸酯等聚氧乙烯甘油脂肪酸酯;聚乙二醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚等脂肪酸,高级醇、烷基苯酚等环氧乙烷加成物;聚氧乙烯烷基胺·脂30 肪酸酰胺、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚、聚氧乙烯蓖麻油·硬化蓖麻油等,可以单独使用1种或2种以上合并使用,制备保存稳定性高的乳液。其添加量一般是油

墨重量的0.5-15%(重量),优选的是2-8%(重量)。

除以上所述之外,在不妨碍乳液形成的范围内可以在油相中添加树脂、着色剂的分散剂、体质颜料、凝胶化剂和防氧化剂等。

在本发明中,作为树脂可以添加下列树脂中的1种或2种以上混合添加:松香、聚合松香、氢化松香、松香酯、氢化松香酯等松香系树脂;松香聚酯树脂、松香改性醇酸树脂、松香改性马来酸树脂、松香改性酚醛树脂等松香改性树脂;马来酸树脂;酚醛树脂、石油树脂、环化橡胶等橡胶衍生物树脂;萜烯树脂、醇酸树脂、聚合蓖麻油等。

上述树脂中有代表性的树脂可以举出荒川化学社制的 TAMANOL(タマノル)353、TAMANOL(タマノル)403、TAMANOL(タマノル)361、TAMANOL(タマノル)387、TAMANOL(タマノル)340、TAMANOL(タマノル)400、TAMANOL(タマノル)396、TAMANOL(タマノル)354、KG836、KG846、KG1834、KG1801 等松香改性酚醛树脂等。

从粘着性和印刷性的角度考虑,该树脂的重均分子量在5万-15万为宜,优选的是5.5万-15万,这些树脂优先选用对于日石0号溶剂H(日本石油社制)具有溶解性的容限在1g/g以上(在1g树脂中可以溶解1g以上的0号溶剂H)的树脂。另外,从油墨成本和印刷性的角度考虑,油相中的树脂用量应为油相的2-50%(重量),最好是5-20%(重量)。

树脂的重均分子量较低の場合以及添加量较少的場合,对粘着性的效果较小,反之,重均分子量过高或树脂添加量较多的場合,油墨粘度增大,油墨从滚筒后端泄漏。

本发明中使用的醇酸树脂是由油脂和多元酸及多元醇构成的。所述的油脂可以举出椰子油、棕榈油、橄榄仁油、蓖麻油、米糠油、棉籽油等碘值80以下的干性油或半干性油以及这些脂肪酸,在醇酸树脂的碘值为80以下的范围内也可以使用一部分大豆油、亚麻仁油、桐油等干性油。

上述的多元酸可以使用邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、四氢化邻苯二甲酸等饱和多元酸,以及马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、柠康酸酐等不饱和多元酸。

上述的多元醇可以使用乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、亚丙基二醇、1,4-丁二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、新戊二醇、二甘油、三甘油、季戊四醇、二季戊四醇、甘露糖醇、山梨糖醇等。

醇酸树脂的含油率用油脂中的脂肪酸以甘油三酸酯存在时的树脂中的重量%表示。从分散稳定性以及由于形成皮膜而堵塞丝网孔眼等的角度考虑,醇酸树脂的含油率应为 60-90,碘值应在 80 以下。醇酸树脂的重均分子量在 3 万以下为宜,优选的是 1 万以下。

5 在本发明中,分散于油相和水相中的着色剂的着色剂分散剂可以使用不妨碍乳液形成的物质,也可以使用上述乳化剂用非离子表面活性剂和水溶性高分子。

所述分散剂可以举出烷基胺类高分子化合物、铝螯合物系化合物、苯乙烯-马来酸酐系共聚高分子化合物、聚羧酸酯型高分子化合物、脂肪族多元羧酸、
10 高分子聚酯的胺盐类、酯型阴离子表面活性剂、高分子量聚羧酸的长链胺盐类、长链聚氨基酰胺与高分子酸聚酯的盐、聚酰胺系化合物、磷酸酯系表面活性剂、烷基硫代碳酸盐类、 α -烯烴磺酸盐类、二辛基硫代琥珀酸盐类、聚乙烯亚胺、醇胺盐以及醇酸树脂等不溶性具有着色剂分散能的树脂。除此之外,在不损害油墨的保存稳定性的范围内,还可以使用离子性表面活性剂、两性表面活性剂。

15 这些分散剂可单独添加 1 种或 2 种以上混合添加,高分子和树脂以外的着色剂分散剂的添加量是着色剂重量的 40%(重量)以下,优选的是 2-35%(重量)。醇酸树脂在添加高分子量树脂时对于不溶性着色剂的分散稳定性特别有效,在单独使用醇酸树脂或与其它分散剂并用醇酸树脂时,相对于 1 份重量的不溶性着色剂,树脂的添加量在 0.05 份重量以上为宜。

20 凝胶化剂可以使油相中所含的树脂凝胶化,具有提高油墨的保存稳定性、粘着性和流动性的作用,在本发明的油墨中添加的凝胶化剂最好是可以与油相中的树脂配位结合的化合物。这样的化合物例如可以举出:含有 Li、Na、K、Al、Ca、Co、Fe、Mn、Mg、Pb、Zn、Zr 等金属的有机酸盐、有机螯合化合物、金属皂低聚物等,具体地说可以举出辛酸铝等辛酸金属盐、环烷酸锰等环烷酸金属盐、硬脂酸锌等硬脂酸盐、铝二异丙醇一乙基乙酰乙酸盐等有机螯合化合物
25 等。

这些凝胶化物可以选用 1 种或 2 种以上添加到油相中,其添加量是油相中树脂的 15%(重量)以下,最好是 5-10%(重量)。

30 添加到油相中的抗氧化剂是二丁基羟基甲苯、没食子酸丙酯、丁基羟基苯甲醚等,添加这些抗氧化剂可以防止油相中的粘合剂树脂等发生氧化,从而防止

油墨粘度升高。其添加量为油墨中的油的2%(重量)以下,最好是0.1-1.0%(重量)。这些抗氧化剂可单独使用1种,也可2种以上混合使用。

为了保湿或增稠以及使颜料、体质颜料分散和固着,在本发明的孔版印刷用油包水型乳液油墨的水相中还可以添加水溶性高分子或水包油型树脂乳液。

- 5 具体地说,水溶性高分子可以添加下列天然或合成高分子,例如淀粉、甘露聚糖、褐藻酸钠、半乳聚糖、西黄蓍胶、阿拉伯树胶、プルラン、葡聚糖、合成生物聚合胶、骨胶、明胶、胶原、酪蛋白等天然高分子;羧甲基纤维素、羟甲基纤维素、甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟甲基淀粉、羧甲基淀粉、二醛淀粉等半合成高分子;丙烯酸树脂和聚丙烯酸钠等的中和物、聚乙烯基酰亚胺、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯亚胺、聚丙烯酰胺、聚N-丙烯酰吡咯烷或聚N-异丙基丙烯酰胺等聚N-烷基取代丙烯酰胺、聚氧化乙烯、聚乙
- 10 烯基甲基醚、苯乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯-丙烯酸共聚物以及用烷基使它们部分疏水的高分子,另外,关于丙烯酰胺系聚合物和丙烯酸系聚合物,也可以是用烷基使取代基部分地疏水化的共聚型的聚合物。另外,也可以使用聚乙烯与
- 15 聚丙烯或聚丁烯的嵌段共聚物。这些高分子可以使用具有1g/dL的水溶液表面张力显示65mN/m以下的表面活性能的水溶性合成高分子。

这些水溶性高分子可以单独使用1种,也可以2种以上混合使用,其添加量为油墨中所含水的25%(重量)以下,最好是0.5-15%(重量)。

水包油型树脂乳液可以是合成高分子,也可以是天然高分子。

- 20 合成高分子可以举出聚醋酸乙烯酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚氯乙烯、苯乙烯-醋酸乙烯共聚物、醋酸乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、偏二氯乙烯-丙烯酸酯共聚物、氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚氨酯等。天然高分子可以举出在油相中可以添加的上述高分子。这些高分子在不损害油包水型乳液油墨的稳定性的范围内也可以2种以上并用,另外,分散方法可以是
- 25 添加分散剂、保护胶体、表面活性剂,也可以是通过无皂乳化聚合合成的物质。这些水包油型树脂乳液的最低成膜温度最好是40℃以下。

添加到水相中的防腐、杀霉菌剂是为了防止细菌或霉菌在乳液内繁殖而添加的,在需要长期保存乳液油墨的场合,通常要添加防腐、杀霉菌剂。

- 其添加量是油墨中所含水的3%(重量)以下,优选的是0.1-1.2%(重量)。作为
- 30 防腐、杀霉菌剂,除了水杨酸、酚类、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯等

芳香族羟基化合物及其氯化物之外,还可以使用异噻唑啉化合物、三嗪系化合物与吡啶系化合物的混合物山梨酸或脱氢乙酸等,可以单独使用 1 种,也可以 2 种以上混合使用。

水蒸发防止剂和防冻结剂可以兼用,为此目的而添加的物质可以举出乙二
5 醇、二乙二醇、丙二醇等二元醇;甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇等低级饱和一元醇;丙三醇或山梨糖醇等多元醇等。

这些物质可以添加 1 种,也可以添加 2 种以上。其添加量是油墨中的水的重量的 15%(重量)以下,优选的是 4-12%(重量)。

在水相中添加的 pH 调节剂是二异丙醇、二-2-(乙基己基)胺、三乙醇胺、
10 三戊胺、 β -二甲氨基丙腈、十二烷基胺、吗啉等低分子胺或碱胺等有机碱,或者氢氧化钠、氢氧化钾、醋酸钠、氢氧化铵等无机碱等,在需要的时候添加这些 pH 值调节剂,可以将水相的 pH 值保持在 6-8。水相的 pH 值偏离上述范围时,在添加增稠剂用水溶性高分子的场合,其效果将会受到损害。

添加到水相中的电解质是为了提高乳液油墨的稳定性的目的而添加的。因
15 此,希望在水相中不存在受电解质影响的材料的场合使用。

所述的电解质最好是含有柠檬酸根离子、酒石酸根离子、硫酸根离子、醋酸根离子等阴离子或者碱金属离子、碱土金属离子等阳离子的电解质。

这样的电解质优先选用硫酸镁、硫酸钠、柠檬酸钠、磷酸氢钠、硼酸钠、
20 醋酸钠等。其添加量是水相的 0.1-2%(重量),优选的是 0.5-1.5%(重量)。

另外,在本发明的孔版印刷用油包水型乳液油墨中,为了防止洇色或者为了
25 调整粘度,还可以添加体质颜料。

添加到油墨中的体质颜料可以举出白土、二氧化硅、滑石、粘土、碳酸钙、
硫酸钡、氧化钛、矾土白、硅藻土、高岭土、云母、氢氧化铝等无机微粒子,以
及聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、
25 聚苯乙烯、聚硅氧烷、酚醛树脂、环氧树脂等有机微粒子,或者由它们的共聚物组成的微粒子。

具体的例子可以举出亚微观热解硅石(アエロジル)200、亚微观热解硅石
与二甲基二氯硅烷缩合产物‘Aerosil R 972’(アエロジル R972)等(日本硅胶(ア
エロジル)社)、NEW D ORBEN(白石工业社)、BEN-GEL、S-BEN、ORGANITE
30 等(丰顺洋行社)、TIXOGEL 系列(VP、DS、GB、VG、EZ-100 等)、OPTIGEL(日
产格德尔(ガ-ドラ-)触媒社)等。

它们可以添加到油相、水相或两相中。相对于油墨来说,其添加量在 0.01-50%(重量)为宜,优选的是 0.1-10%(重量)。

除了上述之外,在本发明的孔版印刷用油包水型乳液油墨中,为了印刷时使印刷用纸与印刷辊筒良好分离,或者为了防止印刷用纸卷起,可以在油相中添加蜡。另外,在水相中可以添加三乙醇胺和氢氧化钠等,进一步促进通过水溶性高分子添加而产生的高粘度化。此外,在水相中还可以添加防锈剂和消泡剂,以防止印刷时油墨使印刷机锈蚀或者防止油墨起泡。这些添加剂可以根据需要使用孔版印刷用油墨中以往添加的公知产品,其添加量与以往产品的场合相同。

本发明的孔版印刷用油包水型乳液油墨,可以与以往的乳液油墨同样,制备油相和水相液,在公知的乳化机内使这两相乳化而制备。即,将着色剂、乳化剂以及根据需要添加的树脂等添加物充分分散,在常温下制成油相,向其中缓慢添加由根据需要添加了防腐、杀霉菌剂和水溶性高分子等的水溶液构成的水相,然后使之乳化即可。

油墨的粘度可根据搅拌条件进行调节,只要是系统的粘度即可,没有特别的限制,剪切速度 20s^{-1} 时的粘度在 $3\text{-}40\text{Pa}\cdot\text{s}$ 为宜,优选的是 $10\text{-}30\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。另外,在油相中添加不溶性着色剂、树脂、体质颜料等时的剪切速度 20s^{-1} 的油相粘度为 $0.01\text{-}20\text{Pa}\cdot\text{s}$,优选的是 $0.1\text{-}3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

实施例

下面通过实施例更具体地说明本发明,但本发明不受这些实施例的限制。下文中所述的份是重量份。

孔版印刷用油包水型乳液油墨的制造

①油相中含有不溶性着色剂的油包水型乳液油墨

使用表 2 中所示的各种成分,首先用 3 辊油墨混炼机将着色剂、油和不溶性着色剂分散剂混炼,制备不溶性着色剂分散体。向该不溶性着色剂分散体中添加乳化用表面活性剂、油和树脂等调墨油,形成油相,再添加由水、防冻剂、抗菌剂、电解质或水溶性树脂等构成的水相,将其乳化,得到孔版印刷用乳液油墨。根据表 2 中所示的组成,添加体质颜料等其它成分。

②水相中含有不溶性着色剂的 W/O 乳液油墨

使用表 2 中所示的各种成分,首先添加不溶性着色剂、分散剂、水溶性高分子和水,用球磨机搅拌 24 小时,制成不溶性着色剂水相分散液,向其中添加防冻

剂和抗菌剂,形成水相。在预先制备的由油、乳化用表面活性剂、调墨油等组成的油相中搅拌混合水相,经乳化后得到孔版印刷用乳液油墨。根据表 2 中所示的组成,添加体质颜料等其它成分。

③在油相和水相两相中含有不溶性着色剂的油墨

- 5 使用表 2 所示的各种成分,首先制备油相、水相各自的不溶性着色剂分散液,然后在油相中搅拌混合水相,经乳化后得到孔版印刷用乳液油墨。根据表 2 中所示的组成,添加体质颜料等其它成分。

所使用的醇酸树脂由 76 份椰子油、7 份季戊四醇和 17 份间苯二甲酸合成。

- 10 另外,使用日本石油社制的 AF-5 山梨糖醇(粘度 $4.2\text{mm}^2/\text{s}$ 40°C下、环烷成分 76.8%(重量)、芳香族成分 0.2%(重量))、荒川化学社制的松香聚酯(Pencel PL、Mw=1 万)和松香改性酚醛树脂、三菱化学社制的碳黑(カーボンブラック)MA-77(pH=3.0)、哥伦比亚碳社制的 Raven760(pH=7.4)、日本硅胶(アエロジル)社制的亚微观热解硅石与二甲基二氯硅烷的缩合产物“Aerosil R 972”(アエロジル R972)、聚丙烯酸钠使用 BF Goodrich 社制的水溶乙烯基聚合物“Carbopol”(カ
15 -ボポ-ル)940、聚乙烯吡咯烷酮使用 BASF 社制的 K30。

表 1 中示出实施例和比较例中使用的矿物油

【表1】

	C _A (%C _A)	C _N (%C _N)	C _P (%C _P)	粘度 (mm ² /s40°C以下)	粘度 (mm ² /s40°C以下)
石油环烷酸操作油 310	10	43	47	19.9	3.6
ガ-ゴイル极圏地区用油 300ID	16	36	49	54.7	6.5
石油环烷酸操作油 450	12	42	40	97.0	8.0
石油环烷酸操作油 480	13	43	44	143.2	9.9
石油环烷酸操作油 4240	14	44	42	390.1	16.1
ガ-ゴイル极圏地区用油-轻	1	54	45	12.6	2.8
ガ-ゴイル极圏地区用油-C-重 量	3	47	50	43.5	5.6
ダイアナ操作油 NM-26	26	39	35	26.9	4.0
ダイアナ操作油 AC-12	42	31	27	13.1	2.5
ダイアナ操作油 PW-32	0	33	67	31.0	5.5

注) C_A:芳香族成分の炭, C_N:环烷成分の炭, C_P:链烷烃成分の炭
(通过环分析得到的碳分布)

注) 石油环烷酸操作油 (サンセンオイル) (太阳石油社), ダイアナ操作
5 油(出光兴产社),
ガ-ゴイル极圏地区用油(美孚石油社)

实施例 1

着色剂	炭黑(MA-77、pH=3.0、三菱化学社)	4.5 份
	酞菁蓝	0.5 份
矿物油	石油环烷酸操作油 310	16.5 份
颜料分散剂	铝螯合物	0.5 份

	乳化剂	山梨糖醇酐倍半油酸酯	4.0 份
	水	离子交换水	62.9 份
	防冻结剂	乙二醇	10.0 份
	电解质	硫酸镁	1.0 份
5	防腐剂	对羟基苯甲酸甲酯	0.1 份

实施例 2-19、比较例 1-5

与实施例 1 同样进行,表 2-5 中示出实施例 2-19 和比较例 1-5 的配方。

乳液油墨的评价

- 10 使用这些油墨,用市售的(株)理光制造的孔版印刷机(プリポ-ト VT3920)进行印刷,将油墨装入印刷机内,然后印刷。用反射式光学浓度计(麦-比斯)マクベス)社制 RD914)测定此时印刷品的印刷浓度。

①臭气

- 15 通过嗅觉评价臭气。没有臭气为○,臭气严重为×,分○○△×4 级进行评价。

②温度依赖性

对于温度依赖性,评价在 10℃和 30℃印刷时的浓度差,浓度差小者为 10,浓度差大者为 1,分 10 级进行评价。

③粘着性

- 20 评价用橡皮擦印刷部分时的印刷浓度变化,变化较小者为○、较大者为×,分○○△×4 级进行评价。

④油墨的保存稳定性

将油墨在室温下保存一年,分离少者为 10,分离多者为 1,分 10 级评价油墨的保存稳定性。

- 25 ⑤机上放置性

对于机上放置性,用刮涂器将油墨薄薄地涂在玻璃板上,评价油墨的干燥性,放置后油墨不干者为○,干固者为×。

⑥树脂有无凝集(树脂凝集)

- 30 评价树脂有无凝集,油墨化时系统均一者为○,不均一部分较少者为△,存在不均一部分者为×。只评价含有树脂的油墨。

⑦填充性

用光学显微镜观察印刷样品,评价填充性。纤维着色没有不均匀者为○,有不均匀者为△。

这些结果汇总示于表3中。

【表2】

			实施例						
			1	2	3	4	5	6	
油	固形	着色剂	炭黑(MA-77)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
			酞菁蓝	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		体质颜料	二氧化硅(Acrosil R972)		1.0				1.0
		树脂	松香聚脂(PE-PL)						
			松香改性酚醛树脂 (TAMANOL 361、Mw=2.5 万)						
		松香改性酚醛树脂 (KG846、Mw=8 万)							
	液	树脂	醇酸树脂						
		着色剂	铝螯合物	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		分散剂							
		挥发性溶剂	AF-5 溶剂		1.0				5.0
		不挥发性 矿物油	石油环烷酸操作油 310	16.5					
			石油环烷酸操作油 300ID				18.5		
			极圈地区用油 450			19.5			
			极圈地区用油 480						
			极圈地区用油 4240						
极圈地区用油 轻							6.0		
极圈地区用油 C重			16.5			12.5	10.0		
ダイアナ操作油 NM-26									
ダイアナ操作油 AC-12									
ダイアナ操作油 PW-32									
乳化剂	山梨糖醇酐倍半油酸酯	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0		
油相合计			26.0	28.0	29.0	28.0	28.0	25.5	
水	着色剂	炭黑(Rowan760)							
	水	离子交换水	62.9	60.9	59.9	60.9	60.9	63.4	
	冻结防止剂	乙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
	电解质	硫酸镁	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	水溶性 高分子	聚丙烯酸钠							
		聚乙烯吡咯烷酮							
	增粘剂	三乙醇胺							
	O/W 树脂 乳液	聚丙烯酸酯 (固形分 50%)							
防腐剂	对羟基苯甲酸甲酯	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
水相合计			74.0	72.0	71.0	72.0	72.0	74.5	
合计			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	

【表3】

			实施例						
			7	8	9	10	11	12	
油相	固形	着色剂	炭黑(MA-77)	4.5	4.5	4.5	4.0	4.0	4.0
			酞菁蓝	0.5	0.5	0.5			
		体质颜料	二氧化硅(Aerosil R972)						
	树脂	树脂	松香聚脂(PE-PL)				3.2		
			松香改性酚醛树脂 (TAMANOL 361、Mw=2.5万)					3.2	
			松香改性酚醛树脂 (KG846、Mw=8万)						3.2
	树脂	醇酸树脂		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	着色剂	分散剂	铝螯合物	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4
	挥发性溶剂	AF-5 熔剂				4.8	4.8	6.8	
	液相	不挥发性矿物油	石油环烷酸操作油 310						
极圈地区用油 300ID				6.6	3.5				
		石油环烷酸操作油 450							
		石油环烷酸操作油 480	20.5						
		石油环烷酸操作油 4240							
		极圈地区用油 轻				12.6	12.6	10.6	
		极圈地区用油 C重							
		ダイアナ操作油 NM-26							
		ダイアナ操作油 AC-12							
		ダイアナ操作油 PW-32		9.9	14.0				
乳化剂	山梨糖醇酐倍半油酸酯	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0		
油相合计			30.0	27.0	28.0	30.0	30.0	30.0	
水相	着色剂	炭黑(Rowen760)							
	水	离子交换水	58.9	61.9	60.9	58.9	58.9	58.9	
	冻结防止剂	乙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
	电解质	硫酸镁	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	水溶性高分子	聚丙烯酸钠							
		聚乙烯吡咯烷酮							
	增粘剂	三乙醇胺							
	O/W树脂乳液	聚丙烯酸酯 (固形分 50%)							
	防腐剂	对羟基苯甲酸甲酯	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
水相合计			70.0	73.0	72.0	70.0	70.0	70.0	
合计			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	

【表4】

			实施例					
			13	14	15	16	17	18
固 形 油 相	着色剂	炭黑(MA-77)	4.5					1.0
		酞菁蓝	0.5					
	体质颜料	二氧化硅 (Aerosil R972)				2.0	2.0	
	树脂	松香聚脂(PE-PL)						
		松香改性酚醛树脂 (TAMANOL 361、Mw=2.5万)						
		松香改性酚醛树脂 (KG846、Mw=8万)					2.0	1.5
	树脂	醇酸树脂						
	着色剂 分散剂	铝螯合物	0.5					0.1
	挥发性溶剂	AF-5 溶剂		3.0	3.0		3.0	3.0
	液 体	不挥发性	石油环烷酸操作油 310					
极圈地区用油 300ID				15.0				
石油环烷酸操作油 450								
石油环烷酸操作油 480								
石油环烷酸操作油 4240			22.5			6.0		
极圈地区用油 轻						12.0	6.0	3.0
极圈地区用油 C重				15.0			6.0	11.9
ダイアナ操作油 NM-26								
ダイアナ操作油 AC-12								
ダイアナ操作油 PW-32								
乳化剂	山梨糖醇酐倍半油酸酯	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
油相合计			32.0	22.0	22.0	24.0	23.0	24.5
水 相	着色剂	炭黑(Rowen760)		4.0	4.0	4.0	4.0	3.0
	水	离子交换水	56.9	55.9	55.9	53.9	54.9	54.9
	冻结防止剂	乙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	电解质	硫酸镁	1.0					
	水溶性 高分子	聚丙烯酸钠						
		聚乙烯吡咯烷酮		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	增粘剂	三乙醇胺						
	O/W树脂 乳液	聚丙烯酸酯 (固形分50%)		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	防腐剂	对羟基苯甲酸甲酯	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水相合计			68.0	78.0	78.0	76.0	77.0	75.5
合计			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

【表5】

			实 施	比 较 例					
			19	1	2	3	4	5	
油	固	着色剂	炭黑(MA-77)	4.5	4.5	4.5	4.5		4.5
			酞菁蓝	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5
	形	体质颜料	二氧化硅 (Aerosil R972)						
		树 脂	松香聚脂(PE-PL)						
			松香改性酚醛树脂 (TAMANOL361、Mw=2.5万)			4.0			4.0
		松香改性酚醛树脂 (KG846、Mw=8万)							
	相	树 脂	醇酸树脂			1.0			1.0
		着色剂	铝螯合物	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5
		分散剂							
		挥发性溶剂	AF-5 溶剂	1.0		15.0			12.0
液		不挥发性	石油环烷酸操作油 310						
			极圈地区用油 300ID						
		石油环烷酸操作油 450	10.5						
		石油环烷酸操作油 480							
		石油环烷酸操作油 4240							
		极圈地区用油 轻							
	极圈地区用油 C重						5.0		
	ダイアナ操作油 NM-26		18.5			19.0			
体	ダイアナ操作油 AC-12				17.5				
	ダイアナ操作油 PW-32								
	乳化剂	山梨糖醇酐倍半油酸酯	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
油相合计			27.0	28.0	29.5	27.0	23.0	31.5	
水	着色剂	炭黑(Rowen760)					4.0		
	水	离子交换水	62.3	60.9	59.4	61.9	54.9	57.4	
	冻结防止剂	乙二醇	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
	电解质	硫酸镁		1.0	1.0	1.0		1.0	
	水溶性	聚丙烯酸钠	0.3						
		聚乙烯吡咯烷酮					3.0		
	增粘剂	三乙醇胺	0.4						
	O/W树脂	聚丙烯酸酯 (固形分50%)					5.0		
	乳液								
防腐剂	对羟基苯甲酸甲酯		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
水相合计			73.0	72.0	70.5	73.0	77.0	68.5	
合 计			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	

【表6】

		实施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
评价结果	臭气	○	◎	○	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○
	温度 依赖性	8	9	7	8	9	9	6	8	8	7	7	7
	粘着性	△	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	◎
	保存 稳定性	7	7	7	7	6	8	7	7	6	9	9	9
	机上 放置性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	树脂凝集	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○	○	○
	填充性	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△

【表7】

		实施例							比较例				
		13	14	15	16	17	18	19	1	2	3	4	5
评价结果	臭气	○	○	◎	◎	○	○	○	×	○	×	×	○
	温度 依赖性	5	9	10	7	8	8	7	1	6	1	5	5
	粘着性	△	△	△	△	○	○	△	△	○	△	△	○
	保存 稳定性	7	8	7	7	9	9	7	8	8	8	7	8
	机上 放置性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×
	树脂凝集	—	—	—	—	○	○	—	—	○	—	—	○
	填充性	△	△	△	△	△	○	△	△	△	△	△	△

由表 2-5 的实施例和比较例的结果可以看出,粘度(40°C下)超过 10mm²/s、用环分析测得的碳素分布中的环烷成分的碳含量在 34%C_N 以上、并且芳香族成分的碳含量在 20%C_A 以下的不挥发性矿物油具有良好的效果(机上放置性、温度依赖性、保存稳定性、臭气)。

5 由实施例 1 和实施例 5 的结果可以看出,不挥发性矿物油的芳香族成分的碳含量在 5%C_A 以下时,臭气和温度依赖性的效果更好。

由实施例 7 和实施例 13、或实施例 3 和实施例 7、或实施例 3 和实施例 4 的结果可以看出,不挥发性矿物油的粘度(40°C下)应当在 10mm²/s 以上、300mm²/s 以下(温度依赖性低),优选的是 10mm²/s 以上、120mm²/s 以下,最好是 10mm²/s 以上、60mm²/s 以下。

由实例 8 和实例 9 的结果可以看出,不挥发性矿物油成分的含量应当占全不挥发性矿物油成分的 30%(重量)以上(保存稳定性)。

由实施例 4 和实施例 14 以及实施例 14 和比较例 4 的结果可以看出,在水相中添加不溶性着色剂以及水相中含有不溶性着色剂的油墨中使用本发明的不挥发性矿物油的效果(温度依赖性低)。

由实施例 1 和实施例 10-12 的结果可以看出添加树脂所产生的效果(粘着性)。

由实施例 11 和实施例 12 的结果可以看出树脂的分子量产生的效果(粘着率)。

20 由实施例 1 和实施例 14 以及实施例 18 的结果可以看出,通过在油水两相中添加不溶性着色剂所产生的填充性效果。

由实施例 2 和实施例 5 的结果可以看出,并用挥发性溶剂的效果(保存稳定性)良好,另外,由实施例 2 和实施例 6 以及实施例 6 和比较例 5 可以看出,挥发性溶剂的含量为油相的液体成分的 10%(重量)以上、40%(重量)以下时,效果良好。