(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3558415号
(P3558415)
(45)発行日　平成16年8月25日(2004.8.25)　(24)登録日　平成16年5月28日(2004.5.28)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C09D 11/10　C09D 11/10

請求項の数 4　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平7-186005
(22)出願日　平成7年7月21日(1995.7.21)
(65)公開番号　特開平9-31384
(43)公開日　平成9年2月4日(1997.2.4)
審査請求日　平成13年10月17日(2001.10.17)

(73)特許権者　000250502
理想科学工業株式会社
東京都港区新橋２丁目２０番１５号
(74)代理人　100076587
弁理士　川北　武長
(72)発明者　奥田　貞直
東京都港区新橋２丁目２０番１５号　理想科学工業株式会社内
(72)発明者　大川　輝昭
東京都港区新橋２丁目２０番１５号　理想科学工業株式会社内

審査官　井上　千弥子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】孔版印刷用エマルジョンインキ

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
油相および水相を有する油中水（Ｗ／Ｏ）型エマルジョンインキにおいて、前記水相中に第３アミンを有する水溶性化合物が含まれ、前記油相に着色剤成分（昇華分散染料を除く）が含まれていることを特徴とする孔版印刷用エマルジョンインキ。
【請求項２】
前記第３アミンを有する水溶性化合物が、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、アルキロールアミン塩およびポリＮ－アクロイルピロリジンから選ばれた少なくとも１種であることを特徴とする請求項１に記載の孔版印刷用エマルジョンインキ。
【請求項３】
前記第３アミンを有する水溶性化合物の含有量が、エマルジョンインキの総量に対して固形分換算で１～２０重量％であることを特徴とする請求項１または２に記載の孔版印刷用エマルジョンインキ。
【請求項４】
前記油相中にヨウ素価を持たない樹脂成分が含まれていることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の孔版印刷用エマルジョンインキ。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、孔版印刷用エマルジョンインキに関し、さらに詳しくはエマルジョンの安定性

、インキ乾燥性およびインキ定着性に優れ、かつ長時間放置しても版乾きの少ない孔版印刷用エマルジョンインキに関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

孔版印刷は、孔版印刷原紙を用いて製版を行い、形成された穿孔部にインキを通過させて紙などの被印刷体に印刷を行うものであり、版の作製が容易なため、幅広い分野で利用されている。

孔版印刷の印刷インキには、一般に油中水（Ｗ／Ｏ）型エマルジョンインキが使用されている（特開昭６１－２５５９６７号公報、特開昭６４－１４２８４号公報、特開平４－１３２７７７号公報、特開平５－１１７５６５号公報等）。

【０００３】

Ｗ／Ｏ型エマルジョンインキの乾燥は、インキ成分の被印刷体内部への浸透と、油相中の揮発性溶剤および水相中の水成分の飛散によって行われる。被印刷体内部への浸透は、被印刷体の孔状態（ポーラス状態）によって変化し、被印刷体の種類（微塗工紙・上質紙・中質紙等）に左右される。一方、油相中の揮発性溶剤および水相中の水成分の飛散を速くすればインキの乾燥時間を短縮することはできるが、乾燥が速すぎると、孔版印刷原紙の孔部分でインキが乾燥したり、孔版印刷機の版胴内のインキ溜まり部でインキの組成が変化し易いという問題が生じる。またフルカラー印刷などの多色印刷では、１色目のインキで被印刷体の表面が埋められ、２色目以降のインキが被印刷体内部に浸透し難くなるという問題が生じる。

【０００４】

また孔版印刷用インキにヨウ素価を持つ樹脂（酸化重合形態）を使用する方法が知られているが、この樹脂をインク中に多量に使用すると、上述したような孔版印刷原紙の孔部分および孔版印刷機の版胴内のインキ溜まり部でインキが乾燥固化する等の問題が生じるため、あまり使用されていない。

このような理由から、従来ではインキの乾燥を速くすることができず、印刷によっては被印刷体に転移したインキが、被印刷体表面に完全に定着されず、指等で擦ると他の部分にインクが拡がって原稿に忠実な印刷物を得ることができず、また指等が汚れる等の問題があった。

【０００５】

また、従来から、Ｗ／Ｏ型エマルジョンインキの水相中に水溶性高分子化合物を添加することが知られている。このようなＷ／Ｏ型エマルジョンインキでは、インキが紙などの被印刷体に転移されると、まずエマルジョンの外相である油相成分が被印刷体に浸透し、次いで内相である水相が紙内部に浸透および／または飛散するため、水相成分が被印刷体の表面に残り易く、インキ転移部分に皮膜を形成できるという利点がある。しかし、水溶性高分子化合物をＷ／Ｏ型エマルジョンインキの水相中に溶解させると、これを用いない場合に比べてエマルジョンの安定性が劣るという欠点があった（特公昭４４－２１６５号公報）。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を解決し、エマルジョンの安定性、インキ乾燥性およびインキ定着性を向上させ、かつ長時間放置してもインキ組成の変化が少なく、版乾きの少ない孔版印刷用エマルジョンインキを提供することにある。

【０００７】

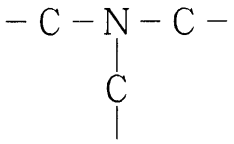
【課題を解決するための手段】

本願で特許請求される発明は以下のとおりである。

（１）油相および水相を有する油中水（Ｗ／Ｏ）型エマルジョンインキにおいて、前記水相中に第３アミンを有する水溶性化合物が含まれ、前記油相に着色剤成分（昇華分散染料を除く）が含まれていることを特徴とする孔版印刷用エマルジョンインキ。

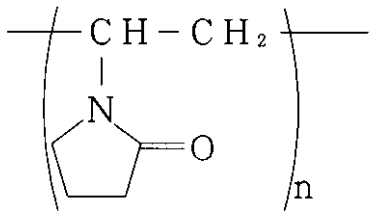
（２）前記第３アミンを有する水溶性化合物が、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイ

ミン、アルキロールアミン塩およびポリＮ－アクロイルピロリジンから選ばれた少なくとも１種であることを特徴とする（１）に記載の孔版印刷用エマルジョンインキ。
（３）前記第３アミンを有する水溶性化合物の含有量が、エマルジョンインキの総量に対して固形分換算で１～２０重量％であることを特徴とする（１）または（２）に記載の孔版印刷用エマルジョンインキ。
（４）前記油相中にヨウ素価を持たない樹脂成分が含まれていることを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載の孔版印刷用エマルジョンインキ。
【０００８】
Ｗ／Ｏ型エマルジョンインキでは、通常、外相である油相成分は、表面張力が低いため、油相成分が水相成分よりも先に被印刷体に浸透し、その後に水相成分が浸透および／または飛散する。本発明のＷ／Ｏ型エマルジョンインキでは、水相成分は油相成分が浸透している被印刷体の内部に浸透することができず、被印刷体表面に溜まり、この表面上で水分等が蒸発する。この蒸発によって水相成分中の水溶性化合物が皮膜を形成し、被印刷体表面でインキの乾燥が行われ、被印刷体の表面状態（孔状態）にさほど影響されることもなくインキの乾燥が行われることになる。
【０００９】
また、この水溶性化合物が皮膜を形成し、被印刷体に完全に固着するため、指等で擦っても印刷インキが転移した以外の部分に拡がることがなく、原稿に忠実な印刷画像が得られ、指等に転移することもない。
さらに、本発明のＷ／Ｏ型エマルジョンインキは、水相中に第３アミンを有する水溶性化合物を使用しているため、エマルジョンの崩壊が抑制され、エマルジョン安定性が向上する。この理由は明らかでないが、第３アミンに含まれるＮ（窒素）原子の分極が、外相中の界面活性剤と相互作用し、エマルジョン（油と水）の界面膜を強固にしていると考えられる。
【００１０】
本発明に用いられる第３アミンを有する水溶性化合物としては、分子内に１個以上の
【化１】

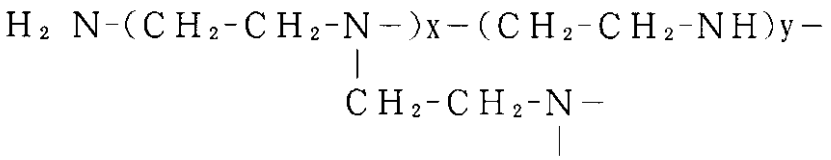


なる結合を有する化合物であり、例えば、
【００１１】
【化２】

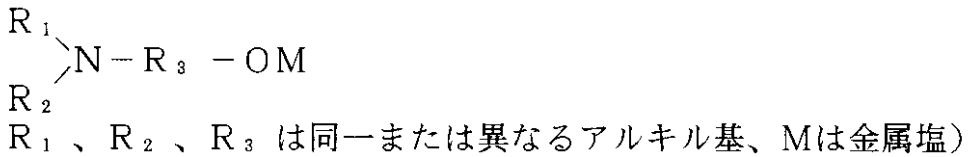
ポリビニルピロリドン



ポリエチレンイミン

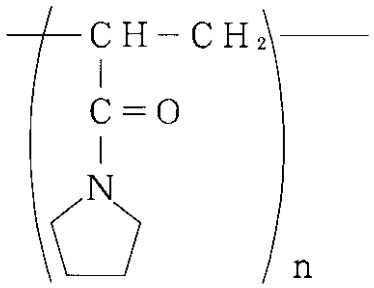


アルキロールアミン塩



（$R_1$、$R_2$、$R_3$は同一または異なるアルキル基、Mは金属塩）

ポリN－アクロイルピロリジン



等が挙げられる。

【００１２】

これらの水溶性化合物の添加量は、エマルジョンインキの総量に対して固形分換算で１～２０重量％が好ましく、３～１０重量％がより好ましい。この添加量が多すぎると版作製後に長期放置した場合、版上の穿孔部分でインキが皮膜を作り、この皮膜が厚くなるとインキの通過が阻止されることがあり好ましくない。

【００１３】

本発明のエマルジョンインキには、着色剤成分としては公知の顔料、染料が用いられ、これらはエマルジョンの油相に含有させる。顔料としては、例えば、モノクロ用としてファーネスカーボンブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック類、または銅、鉄、酸化チタン、炭酸カルシウム等の金属類、および

金属酸化物が挙げられる。カラー用としてはアゾ系、シアニン系、ジオキサジン系、キナクリドン系等の有機顔料が挙げられる。また染料としては油溶性染料、水溶性染料等（昇華分散染料を除く）が用いられる。

【００１４】

本発明のエマルジョンインキの水相成分には、必要に応じて湿潤剤、電解質、防黴剤、酸化防止剤、水蒸発防止剤などの水溶性添加物を含有させることができる。

本発明のエマルジョンインキの油相成分には、不揮発性溶剤、揮発性溶剤、乳化剤および必要に応じて樹脂成分などが含有される。不揮発性溶剤としてはモータオイル、スピンドル油、マシン油、流動パラフィン等の鉱物油系、オリーブ油、ヒマシ油、サラダ油等の植物油が用いられ、また揮発性溶剤としては公知の鉱物油系溶剤、植物系溶剤が用いられる。不揮発性溶剤と揮発性溶剤の使用割合は、油相と水相の配合比率により異なるが、重量比（不揮発性溶剤／揮発性溶剤）で５０～９５／５０～５の範囲とするのが好ましい。

【００１５】

乳化剤はW／O型エマルジョンを構成するために用いられ、非イオン性界面活性剤が好ましく用いられる。例えば、ソルビタン高級脂肪酸エステル（例えばソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート等）、脂肪酸モノグリセリド、脂肪酸ジグリセリド、および高級アルコール、アルキルフェノール、脂肪酸等の酸化エチレン付加物等が挙げられる。

【００１６】

樹脂成分としてはアルキッド樹脂、ロジン変成フェノール樹脂、マレイン酸樹脂等が用いられる。これらは紙等の被印刷体に着色剤成分を固着するために必要な成分であるが、例えば、着色剤を水相成分に含有させた場合には必ずしも添加する必要はない。

本発明のW／O型エマルジョンインキは、例えば１０～７０重量%の油相（O）成分に、９０～３０重量%の水相（W）成分を徐々に添加して乳化させることにより製造することができる。

【００１７】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、例中の部は重量部を意味する。

実施例１

表１に示す配合により下記の方法でW／O型エマルジョンインキを製造した。まず、アルキッド樹脂、ファーネスカーボンブラックおよびソルビタンモノオレエートを充分攪拌した後、３本ロールで分散を行った。その後、＃４０モータオイルおよび４号ソルベントを添加した後、再度充分な攪拌を行って油相を調製した。次に、表１で示すポリビニルピロリドン（ＢＡＳＦ社製商品名、Ｋ３０）をイオン交換水に加熱溶解した後、エチレングリコールを添加して水相を調製した。上記油相に水相を徐々に添加しながら、攪拌機で攪拌して乳化させた。

【００１８】

実施例２～４

実施例１において、表１に示す配合で、水溶性化合物としてポリエチレンイミン（日本触媒社製、商品名エポミンＳＰ－０１８）、アルキロールアミン塩（ビックケミージャパン社製、商品名Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ－１８１）およびポリN－アクロイルピロリジンをそれぞれ用いた以外は、実施例１と同様の方法でW／O型エマルジョンインキを製造した。

【００２０】

比較例１

実施例１において、表１に示す配合とした以外は実施例１と同様の方法でエマルジョンインキを製造した。

比較例２～４

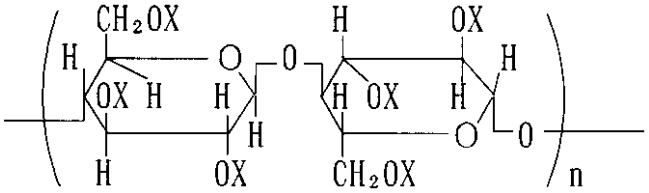
実施例１において、表１に示す配合で、下記に示す水溶性高分子化合物を用いた以外は、

実施例１と同様の方法でエマルジョンインキを製造した。

【００２１】

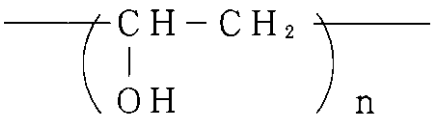
【化３】

比較例２：カルボキシメチルセルロース
（ダイセル化学社製商品名、１１５０）

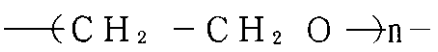


（X＝$CH_2$ COONa）

比較例３：ポリビニルアルコール
（日本合成化学社製商品名、ＧＬ－０５）



比較例４：ポリエチレンオキサイド
（明成化学工業社製商品名、Ｅ－４５）



【００２２】

比較例５

実施例１において、表１に示す配合とした以外は実施例１と同様の方法でエマルジョンインキを製造した。なお、使用した樹脂は、酸化重合形態（ヨウ素価を持つ樹脂）である。

比較例６

表１に示す配合により下記の方法でW／O型エマルジョンインキを製造した。まず、ソルビタンモノオレエート、＃４０モータオイルおよび４号ソルベントを充分攪拌して油相を調製した。次に、表１で示すカーボンブラック分散剤溶液（御国色素社製、グランドブラックＡＭ－１０００／カーボン濃度３７．５％）に、ポリビニルピロリドン（ＢＡＳＦ社製商品名、Ｋ３０）をイオン交換水に加熱溶解した水溶液を添加し、さらにエチレングリコールを添加して水相を調製した。得られた油相と水相を実施例１と同様に乳化を行った。

【００２３】

【表１】

| W／O型エマルジョンインキ配合 | | | 実施例 | | | | 比較例 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 油相成分 | 不揮発性溶剤(#40モータオイル) | | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 8.0 | 10.0 |
| | 揮発性溶剤(日石4号ソルベント) | | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 5.0 | 4.0 |
| | 乳化剤(ソルビタンモノオレエート) | | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| | 樹脂(アルキッド樹脂) | ヨウ素価：無 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 13.0 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | — | 13.0 |
| | | ヨウ素価：有 | — | — | — | — | — | — | — | — | 9.0 | — |
| | 着色剤(ファーネスカーボンブラック) | | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | — |
| 水相成分 | 着色剤(カーボンブラック 分散液) | | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 13.3 |
| | 水（イオン交換水） | | 57.0 | 60.0 | 55.0 | 57.0 | 63.0 | 57.0 | 55.0 | 57.0 | 57.0 | 51.7 |
| | 水溶性化合物 | | 8.0 | 5.0 | 5.0 | 8.0 | — | 8.0 | 10.0 | 8.0 | 8.0 | — |
| | 湿潤剤(エチレングリコール) | | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |

【００２４】

＜試験例＞

実施例１～４および比較例１～６で得られた各孔版印刷用エマルジョンインキを用いて孔版印刷後（リソグラフＲＣ１１５Ｄ（登録商標）理想科学工業社製）により孔版印刷を行った。このエマルジョンインキのエマルジョンの安定性、および得られた印刷物の定着性、乾燥性、長時間放置時の版乾き性を以下の方法により調べ、その結果を表２に示した。

【００２５】

（１）　エマルジョン安定性：インキ作製後、７０℃、１カ月間放置してインキの崩壊状態目視で観察を行い、エマルジョンインキの崩壊が発生しなかった場合を○、崩壊した場合には×で評価した。
（２）　定着性：上質紙に印刷を行った後、印刷画像面上を指で擦ったときの擦れで評価を行った。指で擦られても印刷画像が崩れないものを○、印刷画像が崩れ、インキに擦られた跡が残った場合を×で評価した。
（３）　乾燥性：連続で１００枚印刷を行ったときの裏移りの発生状態によって評価を行った。裏移りが発生しない場合を○、裏移りが発生し、インキの乾燥性が悪くなった場合を×で評価した。
（４）　版乾き性：印刷を行った後、使用した孔版印刷用原紙を２３℃、５０Ｒｈ％の条件で４８時間放置し、その後再度この原紙を用いて印刷を行った。このとき孔版印刷用原紙の穿孔部でインキ皮膜も形成されず、原稿に忠実な印刷画像を得られた場合を○、原稿に忠実な画像が得られなかった場合を×で評価した。

【００２６】
表２から、実施例１～４では、比較例１、６よりも定着性および乾燥性に優れており、また比較例２～４よりもエマルジョンの安定性に優れており、さらに比較例５よりも長時間放置しても版乾きが発生することもなく、連続して印刷が行えることがわかった。

【００２７】
【表２】

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ｴﾏﾙｼﾞｮﾝの安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | ○ | ○ |
| 定着性 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| 乾燥性 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| 版乾き性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ |

【００２８】
【発明の効果】
本発明のＷ／Ｏ型エマルジョンインキは、水相中に第３アミンを有する水溶性化合物を含み、油相に着色剤成分（昇華分散染料を除く）を含んでいるため、被印刷体へのインキの定着性および乾燥性に優れ、さらにエマルジョンの安定性にも優れる。さらに本発明のＷ／Ｏ型エマルジョンインキは、油相中に酸化重合系の樹脂を添加した場合に比べて長時間放置しても版乾き性に優れる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特許第３３４９５９２（ＪＰ，Ｂ２）
特開平０８－３０２２６２（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２１８０２５（ＪＰ，Ａ）
英国特許出願公開第０１４５４８９９（ＧＢ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09D 11/00-11/20