

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5484455号
(P5484455)

(45) 発行日 平成26年5月7日(2014.5.7)

(24) 登録日 平成26年2月28日(2014.2.28)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 33/10 (2006.01)

C08L 33/10

C08F 2/44 (2006.01)

C08F 2/44

C

C09D 11/10 (2014.01)

C09D 11/10

請求項の数 25 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2011-514711 (P2011-514711)
 (86) (22) 出願日 平成21年6月11日 (2009.6.11)
 (65) 公表番号 特表2011-524459 (P2011-524459A)
 (43) 公表日 平成23年9月1日 (2011.9.1)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2009/047059
 (87) 國際公開番号 WO2009/155201
 (87) 國際公開日 平成21年12月23日 (2009.12.23)
 審査請求日 平成24年4月23日 (2012.4.23)
 (31) 優先権主張番号 61/073,214
 (32) 優先日 平成20年6月17日 (2008.6.17)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 507385165
 サンケミカルコーポレイション
 アメリカ合衆国・ニュージャージー・O 7
 O 5 4 - 1 2 8 5 · パーシバニー・ウォータービュー・ブルバード・35
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非水性分散ポリマーを有するファストセッティング枚葉オフセットインク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の

(a) イソブチルメタクリラートおよびドデシルメタクリラートの共重合体を含むシェルポリマー、
 (b) メチルメタクリラートおよびN-ブチルメタクリラートを含むコアポリマー、および
 (c) 連続相溶媒

を含み、連続溶媒に、前記シェルポリマーは可溶性であり、且つ前記コアポリマーは不溶性である、非水性分散物。

10

【請求項2】

前記シェルポリマーはラテックスポリマーである、請求項1の分散物。

【請求項3】

イソブチルメタクリラート対ドデシルメタクリラートの比は3:1である、請求項1の分散物。

【請求項4】

前記シェルポリマーには、グリシジルメタクリラートがさらに含まれる、請求項1の分散物。

【請求項5】

前記コアポリマーはラテックスポリマーである、請求項1の分散物。

20

【請求項 6】

前記連続相溶媒は炭化水素溶媒である、請求項1の分散物。

【請求項 7】

前記炭化水素溶媒はマギー N-40オイルである、請求項6の分散物。

【請求項 8】

前記シェルポリマーはカルボキシル基、ヒドロキシル基からなる群より選ばれる官能基を含むモノマーから調製される、請求項1の分散物。

【請求項 9】

前記カルボキシル基含有モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびマレイン酸からなる群より選ばれる、請求項8の分散物。 10

【請求項 10】

前記ヒドロキシル基含有モノマーは、2-ヒドロキシエチルアクリラート、2-ヒドロキシエチルメタクリラート、2-ヒドロキシプロピルアクリラートおよび2-ヒドロキシプロピルメタクリラートからなる群より選ばれる、請求項8の分散物。

【請求項 11】

前記シェルポリマーは官能基含有ビニルモノマーが含まれるモノマーから調製される、請求項1の分散物。

【請求項 12】

前記ビニルモノマーは、グリシジルアクリラート、グリシダルメタクリラート、およびジメチルアミノメタクリラートからなる群より選ばれる、請求項11の分散物。 20

【請求項 13】

枚葉オフセッティンクのセッティング特性を改善するための方法であって、以下の

(a) イソブチルメタクリラートおよびドデシルメタクリラートの共重合体を含むシェルポリマー、

(b) メチルメタクリラートおよびN-ブチルメタクリラートを含むコアポリマー、および

(c) 連続相溶媒

が含まれる非分散物を、前記インクに添加することが含まれ、連続溶媒に、前記シェルポリマーは可溶性であり、且つ前記コアポリマーは不溶性である、方法。

【請求項 14】

前記シェルポリマーがラテックスポリマーである、請求項13の方法。 30

【請求項 15】

イソブチルメタクリラート対ドデシルメタクリラートの比が3:1である、請求項13の方法。

【請求項 16】

前記シェルポリマーには、グリシジルメタクリラートがさらに含まれる、請求項13の方法。

【請求項 17】

前記コアポリマーがラテックスポリマーである、請求項13の方法。

【請求項 18】

前記連続相溶媒が炭化水素溶媒である、請求項13の方法。 40

【請求項 19】

前記炭化水素溶媒がマギーN-40オイルである、請求項18の方法。

【請求項 20】

前記シェルポリマーは、カルボキシル基、およびヒドロキシル基からなる群より選ばれる官能基を含むモノマーから調製される、請求項13の方法。

【請求項 21】

前記カルボキシル基含有モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびマレイン酸からなる群より選ばれる、請求項20の方法。

【請求項 22】

50

前記ヒドロキシル基含有モノマーは、2-ヒドロキシエチルアクリラート、2-ヒドロキシエチルメタクリラート、2-ヒドロキシプロピルアクリラートおよび2-ヒドロキシプロピルメタクリラートからなる群より選ばれる、請求項20の方法。

【請求項 2 3】

前記シェルポリマーは官能基含有ビニルモノマーが含まれるモノマーから調製される、請求項13の方法。

【請求項 2 4】

前記ビニルモノマーは、グリシジルアクリラート、グリシダルメタクリラート、およびジメチルアミノメタクリラートからなる群より選ばれる、請求項23の方法。

【請求項 2 5】

請求項1の非水性分散物を含む枚葉オフセットインク。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明の分野

本発明は、有機溶媒中にラテックスコアおよびシェルポリマーを含む非水性分散物、並びに枚葉オフセットインクのセッティング特性を改善するために前記非水性分散物を用いる方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

本発明の背景

枚葉オフセットインクは、一般には、亜麻仁油または脱水ヒマシ油のような乾性油中で、またはより一層高い温度で沸騰する石油から導き出される溶媒中で、アルキド樹脂、石油樹脂、フェノール樹脂またはそれらの修飾された樹脂を溶解することによって調製される媒介物（ピークル）を含む。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 3】

乾燥のメカニズムは、その反応速度論（動力学）が比較的遅い酸化であるので、例えば、カッティング（切断）およびビンディング（結合）のように、さらに処理することができるゼログラフィー（静電写真法）において得られるものに似たインスタント乾燥シートを得ることは、これまでに可能ではなかった。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 4】

本発明は、以下の、すなわち

- (a) シェルポリマー、
- (b) コアポリマー、および
- (c) 連続相溶媒

を含む非水（性）分散物を提供し、前記シェルポリマーは可溶性であり、そして前記コアポリマーは連続溶媒に不溶性である。

【0 0 0 5】

また、本発明は、枚葉（枚葉給紙）オフセットインクのセッティング特性を改善するための方法を提供し、これには、以下の、すなわち

- (a) シェルポリマー、
- (b) コアポリマー、および
- (c) 連続相溶媒

を含む非水性分散物を、前記インクに添加することが含まれ、前記シェルポリマーは可溶性であり、そして前記コアポリマーは連続溶媒に不溶性である。

【0 0 0 6】

本発明の他の目的および利益は以下の説明および添付の請求の範囲から明らかになるで

10

20

30

40

50

あろう。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明の詳しい説明 今回、枚葉インクにおけるアクリルポリマー（アクリル重合体）の非水分散物（NADs）の組み込みが慣習的なインクよりも劇的に速く乾くインクをもたらすことが発見された。

【0008】

非水分散物（NADs）は、若干の有機媒体中に分散させた不溶性ラテックスから構成される。それらは、それらの制御されたサイズ、不適合性、および分散性のため、インク用の魅力的な添加物である。それらは、本体を制御し、顔料をカプセル化し、そして水のない環境でエマルジョン様分散物を提供するために、塗料中に好首尾に用いられた。10

【0009】

以前の研究は、溶媒制御技術の使用を通して、非水分散物（NAD）を生じさせることに关心が集められた。それぞれの場合、ビニルモノマー〔主にメタクリル酸メチル（メチルメタクリラート）、MMA〕は良好な溶媒中で重合された。選ばれた溶媒は、モノマーが可溶性であり、そして結果として生じるポリマーはそうではなかったもの、またはモノマーおよびポリマーの双方が分散物を形成するために溶媒のスイッチ（切り替え）を必要とする溶解性であったもののいずれでもあった。どちらにせよ、MMA反応の急速な動力学は、オーバーゲル状の、非分散性の生成物を導くことが多かった。また、多くのアプローチが試みられたが、安定で、均質なNAD生成物は決して得られなかつた。20

【0010】

溶媒スイッチ機構の繰り返された障害を考慮すると、目下の研究は、NAD形成への異なるアプローチを利用する。ここでは、NADはコア-シェルポリマーを生成することによって形成され、そこでは、シェルは連続相溶媒に溶解性であり、一方では、コアは、溶媒には不溶性であるがシェルポリマーには溶解性である。この構造は、二つのステップ（工程）の重合を通して得られ、そこではシェルは最初に形成され、そしてコアポリマーは「充填され」、分散物が生成される。

【0011】

NADの調製において、ポリマーを作るのに用いられるモノマー（単量体）は、カルボキシル基、ヒドロキシル基（水酸基）からなる群より選ばれる官能基を含むことができる。30

【0012】

好ましくは、カルボキシル基を含有するモノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびマレイン酸からなる群より選ばれる。また、好ましくは、ヒドロキシル基を含有するモノマーは、2-ヒドロキシエチルアクリラート、2-ヒドロキシエチルメタクリラート、2-ヒドロキシプロピルアクリラートおよび2-ヒドロキシプロピルメタクリラートからなる群より選ばれる。

【0013】

NADポリマーはまた、官能基を含有するビニルモノマーを含むモノマーから調製される。好ましくは、ビニルモノマーは、グリシジルアクリラート、グリシダル（glycidal）メタクリラート、およびジメチルアミノメタクリラートからなる群より選ばれる。40

【0014】

好ましくは、枚葉オフセットインク中に存在するNADの量は、少なくとも、およそ1%から、およそ15%、より一層好ましくはおよそ5%、および最も好ましくはおよそ10%までである。裁断機（ギロチン）テストによって指示示されるように、NADの含有は改善された乾燥および加工可能性を導く。

NAD形成

【0015】

用いる連続相は、好ましくは普通の炭化水素溶媒〔たとえばマギー（Magie）#47オイルまたはマギーN-40オイルのようなもの〕である。好ましくはシェルポリマーは、約3:1の比率で、イソブチルメタクリラートおよびドデシルメタクリラートの共重合体で作り上げ50

られる。これらのモノマー上の長い炭化水素鎖は、結果として生じるポリマーをたやすくマギー油に溶けるようにする。また好ましくは、酢酸の約2%は、効果的なポリマーの形成に役立つように加えられる。そのうえ、小量のグリジルメタクリラートは、このモノマー中のエポキシ基がシェルおよびコアのポリマーの間で誘引を増やすので、加えることができる。最も好ましくは、コアポリマーは、主に、10%のN-ブチルメタクリラートを有するメチルメタクリラートである。

例1：NAD合成

【0016】

シェルポリマーは、以下の通りに表1における原材料を含んで合成された。

【0017】

【表1】

10

シェルポリマー原材料および合成

調剤

		%	負荷(g)	実際	実際%
A	マギーN-40 インクオイル	34.05	157	157.4	34.05
B	イソブチルメタクリラート	39.58	182.5	182.5	39.48
C	ドデシルメタクリラート	13.56	62.5	63.4	13.71
D	アクリル酸 (Acrylic acid)	1.08	5	5	1.08
E	マギーN-40 インクオイル	10.84	50	49.9	10.79
F	t-ブチルペルオクトアート	0.43	2	2	0.43
G	t-ブチルペルオキシベンゾアート	0.11	0.5	0.5	0.11
H	グリジルメタクリアート	0.33	1.5	1.5	0.32
I	トリフェニルホスフィン	0.02	0.075	0.077	0.02
J	p-メトキシフェノール	0.00	0.0075	0.014	0.00
	合計	100	461.082	462.291	100

20

30

【0018】

簡潔には、成分Aを反応機に負荷し、120℃まで加熱し、および窒素ガス中に保持した。成分B、CおよびDを、前もって混合し(モノマーのプレ混合物；MP)、ならびに成分E、FおよびGも同様である(触媒プレ混合物；CP)。しかる後、プレ混合物MPおよびCPは、別々に4時間反応機に負荷し、そして4時間120℃で保持した。次いで、窒素ガスを空気に変え、および成分H、IおよびJを負荷し、そして温度を4時間120℃で再び保持した。空気を次いで30分間減圧し、そして温度を100℃にまで冷やし、次いで結果として生じる生成物(シェルポリマー)の取出しを続けた。

【0019】

40

コアポリマーおよびNADの形成は、表2に記載されているように、および以下の通りに行なった。

【0020】

【表2】

NAD 原材料および合成

調剤

		%	負荷(g)	実際	実際%
A	マギー#N-40 インクオイル シェルボ	32.69	140	140.1	32.64
B	リマー	31.75	136	135.1	31.47
C	メチルメタクリラート	13.31	57	57.1	13.30
D	N-ブチルメタクリラート	5.37	23	23	5.36
MP	E N-ブチルアクリラート	6.28	26.9	28.2	6.57
CP1	F マギー#N-40 インクオイル	5.19	22.23	22.5	5.24
	G t-ブチルペルオクトアート	0.26	1.11	1.1	0.26
	H t-ブチルペルオクトアート	0.13	0.56	0.6	0.14
	I メチルメタクリラート	2.57	11	11	2.56
	J t-ブチルペルオクトアート	0.12	0.5	0.54	0.13
CP3	K マギー#N-40 インクオイル	2.33	10	10	2.33
	合計	100.00	428.3	429.24	100.00

【0021】

成分AおよびBを、反応機に負荷し、そして85℃まで加熱し、および窒素ガス中に保持した。成分CおよびDおよびEを、前もって混合し(モノマープレ混合物；MP)、ならびに成分FおよびG(触媒プレ混合物1；CP1)、そして成分JおよびK(触媒プレ混合物1；CP3)も同様である。しかる後、プレ混合物MPおよびCP1を、別々に4時間、反応機に負荷し、そして3時間85℃で保持した。次いで、成分Iを負荷し、次いでプレ混合物CP3のドリップワイヤズ(滴下法)を続け、そして混合物を3時間保持した。残留するモノマーの存在を、ガスクロマトグラフィーで検査し、そして結果として生じる生成物(NAD)を室温にまで至らせ、そして放出した。

例2：枚葉インクの調製およびそのテスト

【0022】

A4カラーセットの枚葉インクを、例1において調製され、そして表3に記載されるようなNADを含んで調製した。

【0023】

10

20

30

【表3】

4カラーセットの枚葉インクの原材料

カラー	ブラック	シアン	マゼンタ	イエロー
調剤#	FRE 31-1-JB	FRE 31-1-JB	FRE 31-1-JB	FRE 31-1-JB
カーボンブラック フタロブルー (Pthalo Blue)	24.6	18.5		
マゼンタ顔料			19.5	
イエロー顔料				12.5
ニス	50.8	53.6	54.6	61.1
オイル	4.0	3.5	2.8	5.0
<u>NAD(非水性 分散物)</u>	10.0	10.0	10.0	10.0
ワックス化合物	4.0	4.0	4.0	4.0
アンチスキン	0.6	0.4	0.6	0.4
乾燥促進剤	2.0	2.0	2.0	2.0
エストロブ (Esterob)68	4.0	8.0	6.5	5.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0

10

20

30

【0024】

上記のインクを、少しのNADも含んでなかったハイデルベルク (Heidelberg) MOシートフィードプレス対標準的なセット上でテストした。用いる紙はマグノスター (Magnostar) であった [115gmの坪量 (連量)]。種々の色の光学濃度は、(B=1.90; C=1.45; M=1.50; Y=1.30) であり、ならびにファウンテン溶液について同様であった [3%のサンフォント (Sunfount) 410を有する50/50の水道水/脱イオン水]。

【0025】

耐摩擦性を、業界標準のサザーランド (Sutherland) 摩耗試験機を用いて行った。ギロチンテストは、パイル (大量) の5000枚のシートを切って、任意のインク残りがブレード上で残されるかどうか見ることからなった。

40

【0026】

迅速な耐摩耗性およびギロチンテストは、テストされたすべてのインクで大幅に改善した。そのうえ、実験的なインクは、15分後で加工可能であり、対して標準的なセットのためにはほぼ1時間であった。

【0027】

本発明をその好ましい具体化に関して説明したが、それはこの技術における熟練した者によって理解されるように、より一層広く適用可能である。本発明の範囲は、以下の請求の範囲によって制限されるに過ぎない。

フロントページの続き

(72)発明者 ラマサミー・クリシュナン
アメリカ合衆国・ニュージャージー・08902・ノース・プランズウィック・プレザント・プレ
イス・11
(72)発明者 マーク・シュナイダー
アメリカ合衆国・ニュージャージー・07628・デュモン・ドピュー・ストリート・315
(72)発明者 ジェローム・ボラール
フランス・F-75014・パリ・リュ・レオニダ・8

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特開2000-273381(JP,A)
特開2006-348189(JP,A)
特開2006-299039(JP,A)
特開2007-197500(JP,A)
特開平07-268264(JP,A)
特開平07-319221(JP,A)
特開平06-073261(JP,A)
特開昭49-020252(JP,A)
特開平03-106970(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 33/10