

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-207130

(P2012-207130A)

(43) 公開日 平成24年10月25日(2012.10.25)

(51) Int.Cl.
C09D 11/02 (2006.01)

F 1
C09D 11/02

テーマコード (参考)
4J039

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2011-73741 (P2011-73741) (22) 出願日 平成23年3月29日 (2011.3.29)</p>	<p>(71) 出願人 000222118 東洋インキSCホールディングス株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号 (72) 発明者 佐藤 雄一 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内 (72) 発明者 平川 明宏 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内 (72) 発明者 河辻 輝之 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内 Fターム(参考) 4J039 AD03 AD09 BE01 BE12 BE22 CA06 DA02 DA05 EA10 EA29 EA33 EA44 FA01 FA02 GA03 GA09</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 印刷インキ組成物

(57) 【要約】

【課題】グラビア、フレキソ印刷用インキ組成物において、高濃度の水性顔料分散体とワニス組成物の配合により、ピグメントショックなく、貯蔵性安定性に優れ、高光沢、高濃度の印刷インキ組成物を、容易に提供する。

【解決手段】顔料と酸価150～220であるアルカリ可溶型スチレン アクリル樹脂樹脂(A)、ノニオン性活性剤および、水を含む溶剤からなる顔料分散体と酸価230～280であるアルカリ可溶型スチレン-アクリル樹脂(B)および酸価200～250であるスチレン-アクリル酸-マレイン酸樹脂(C)からなるワニス組成物を特定の割合で混合した印刷インキ組成物であることを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料分散体とワニス組成物とを混合することにより得られる印刷インキ組成物において、
印刷インキ組成物全量に対して、

顔料分散体が、25～70重量%

であり、

ワニス組成物が、30～75重量%

であって、

顔料分散体が、

顔料、

酸価150～220であるアルカリ可溶型スチレン アクリル樹脂(A)、
ノニオン性活性剤

および

水を含む溶剤

からなり、

ワニス組成物が、

酸価230～280であるアルカリ可溶型スチレン - アクリル樹脂(B)、
ワニス組成物全量に対して、1～45重量%、

酸価200～250であるスチレン - アクリル酸 - マレイン酸樹脂(C)、
ワニス組成物全量に対して、1～45重量%、

水を除く溶剤、ワニス組成物全量に対して、0～10重量%、

および

水

からなり、

さらに、

酸価230～280であるアルカリ可溶型スチレン - アクリル樹脂(B)の
固形重量分、W1と

酸価200～250であるスチレン - アクリル酸 - マレイン酸樹脂(C)の
固形重量分、W2と

の固形重量分比率W1/W2が、2.0以下であることを特徴とする印刷インキ組成物。

【請求項 2】

前記顔料分散体の表面張力と前記ワニス組成物の表面張力との差の絶対値が、10mN/m(25)以下であることを特徴とする請求項1記載の印刷インキ組成物。

【請求項 3】

前記顔料分散体と前記ワニス組成物を印刷インキの調色充填装置を用いて混合してなる印刷インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、段ボール、カートン紙、包装紙、プラスチックフィルム、アルミ箔等の印刷基材を対象とするグラビア、フレキソ印刷用インキ組成物において、高光沢、高濃度で貯蔵性安定性に優れ、用途に応じ各種添加剤、ワニス、溶剤を添加することにより、ピグメントショックなく各種のインキに容易に展開でき、短納期で印刷インキを生産できる高濃度顔料分散体とワニス組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

グラビア、フレキソ印刷において、紙用印刷分野においては、従来より水性インキが使用されているが、近年、包装容器の差別化、美粧性から高光沢、優れた印刷濃度、優れたレベリング性が印刷インキに要望されている。一方、インキの在庫管理の面から、必要量

10

20

30

40

50

を短納期でデリバリーするシステムが不可欠になってきており、インキ生産時間の大部分を占める分散工程の短縮化、効率化が実施されている。最近では、顔料分散体をあらかじめ作成し、ディスペンシングシステム等により各種添加剤、ワニス、溶剤を加え、必要などき必要量のインキを作成する新規生産方法も検討されているが、分散安定性が不十分であったり、各種添加剤投入時にピグメントショックを起こし発色不良になるものが多かった。

【 0 0 0 3 】

かかる課題に対して、古くより樹脂型顔料分散体、界面活性剤型顔料分散体により顔料の発色向上、分散安定性向上の検討がなされてきたが、従来の界面活性剤型顔料分散体は界面活性剤などを大量に添加する必要があり、そのような手法では消泡性の低下や耐水性の低下を生じる。樹脂型顔料分散体はインキ展開時に添加剤、ワニス、溶剤によってピグメントショックを起こしやすく、分散安定性とピグメントショックを兼ね備えた顔料分散体はなかった。

10

【 0 0 0 4 】

また、ピグメントショックがなく、インキに展開可能な顔料分散体から構成される従来の印刷インキ組成物は、高速印刷適性や重ね刷り適性、また洗浄性のレベルが劣るという問題があった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

20

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 4 - 3 3 1 8 9 4 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、高濃度、高光沢、貯蔵安定性に優れ、インキ化時にピグメントショックを起こしにくい顔料分散体およびワニス組成物、さらに、これらによる高速印刷適性、重ね刷り適性および洗浄性が良好な印刷インキ組成物を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

そこで、本発明者らは上記の問題点を解消するために、鋭意検討を進めた結果、顔料、酸価 1 5 0 ~ 2 2 0 であるアルカリ可溶型スチレン アクリル樹脂 (A) およびノニオン性活性剤からなる顔料分散体、酸価 2 3 0 ~ 2 8 0 であるアルカリ可溶型スチレン - アクリル樹脂 (B) および酸価 2 0 0 ~ 2 5 0 であるスチレン - アクリル酸 - マレイン酸樹脂 (C) の2種類の樹脂からなるワニス組成物を混合したインキ組成物が高濃度、高光沢、貯蔵安定性に優れ、かつインキ化時にピグメントショックを起こさないことを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、顔料分散体とワニス組成物とを混合することにより得られる印刷インキ組成物において、

印刷インキ組成物全量に対して、

40

顔料分散体が、 2 5 ~ 7 0 重量 %

であり、

ワニス組成物が 3 0 ~ 7 5 重量 %

であって、

顔料分散体が、

顔料、

酸価 1 5 0 ~ 2 2 0 であるアルカリ可溶型スチレン アクリル樹脂 (A)、

ノニオン性活性剤

および

水を含む溶剤

50

からなり、

ワニス組成物が、

酸価 230 ~ 280 であるアルカリ可溶型スチレン - アクリル樹脂 (B)、

ワニス組成物全量に対して、1 ~ 45 重量%、

酸価 200 ~ 250 であるスチレン - アクリル酸 - マレイン酸樹脂 (C)、

ワニス組成物全量に対して、1 ~ 45 重量%、

水を除く溶剤、ワニス組成物全量に対して、0 ~ 10 重量%、

および

水

からなり、

さらに、

酸価 230 ~ 280 であるアルカリ可溶型スチレン - アクリル樹脂 (B) の
固形重量分、W1 と

酸価 200 ~ 250 であるスチレン - アクリル酸 - マレイン酸樹脂 (C) の
固形重量分、W2 と

の固形重量分比率 $W1 / W2$ が、2.0 以下であることを特徴とする印刷インキ組成物に関するものである。

10

【0009】

また、本発明は、上記顔料分散体と上記ワニス組成物の表面張力との差の絶対値が、10 mN / m (25) 以下であることを特徴とする水性印刷インキ組成物に関するものである。

20

【0010】

さらに、本発明は、前記顔料分散体と前記ワニス組成物を印刷インキの調色充填装置を用いて混合してなる印刷インキ組成物に関するものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、高濃度、高光沢、貯蔵安定性に優れ、インキ化時にピグメントショックを起こしにくい顔料分散体およびワニス組成物、さらに、これらによる高速印刷適性、重ね塗り適性および洗浄性が良好な印刷インキ組成物を得ることができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明に用いる顔料分散体は、顔料、酸価 150 ~ 220 であるアルカリ可溶型スチレン - アクリル樹脂 (A)、ノニオン性活性剤及び、水を含む溶剤からなることを特徴とする。酸価 150 ~ 220 であるアルカリ可溶型スチレン - アクリル樹脂 (A) は、全顔料分散体中に、固形分で 0.5 ~ 20 重量%の範囲で使用することが好ましい。0.5 重量%より少ないと貯蔵安定性が低下し、20 重量%より多いと粘度が高くなり取り扱いが困難となる。より好ましくは、1 ~ 10 重量%の範囲で使用する。

【0013】

本発明におけるノニオン性活性剤は、化学構造の異なる 2 種類のノニオン性活性剤を使用することが好ましい。一つは、ポリプロピレングリコールにエチレンオキシドを付加することを特徴とする。(以後ノニオン性活性剤 (a) とする) ポリプロピレングリコールの分子量は、500 ~ 30000 が好ましく、分子量が、500 より小さいと顔料分散性が低下し、30000 を超えると、レベリング性が低下する。より好ましくは、顔料分散性とレベリング性の両立を目的に、分子量は、1000 ~ 5000 の範囲とする。また、エチレンオキシド付加量は、全分子中の 10 ~ 95 % であることが好ましい。エチレンオキシドの付加量が 10 % より低いと、分散安定性が低下し、95 % を超えると、耐水性と乾燥性が低下する。分散安定性と耐水性、乾燥性の両立を目的に、エチレンオキシドの付加量は、30 ~ 90 % とすることがより好ましい。ノニオン性活性剤 (a) は、全顔料分散体中に、0.1 ~ 5.0 重量%の範囲で添加され、0.1 % より少ないとワニス組成物と混合しインキ化する際に、ピグメントショックが発生しやすく、5.0 % より

40

50

多いと印刷インキ組成物の耐水性、乾燥性が低下しやすくなる。好ましくは、ピグメントショックと耐水性、乾燥性の両立の目的で、0.5～3.0重量%の範囲で使用する。

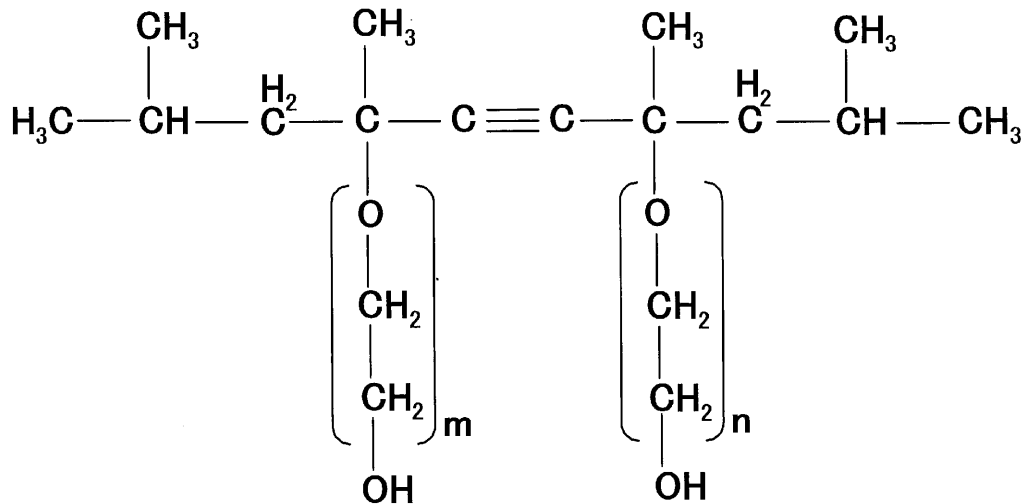
【0014】

他のノニオン性活性剤としては、一般式1で表わされるアセチレニックジオールまたは、アセチレニックカルビトールであり、(一般式1)におけるNが、0～60の範囲であることが好ましい。(以後ノニオン性活性剤(b)とする)Nが60を超えると、レベリング性が低下する。より好ましくは、Nは、0～40の範囲のものを使用する。ノニオン性活性剤(b)としては、サーフィノールシリーズ(エアプロダクツ社製)が市販されている。ノニオン性活性剤(b)は、全顔料分散体中に、0.1～5.0重量%の範囲で使用する。0.1重量%より少ないと、顔料分散体の光沢が低下し、5.0重量%より多いと、耐ブロッキング性が低下する。好ましくは、光沢と耐ブロッキング性の両立の目的で、0.2～2.0重量%の範囲で使用する。

一般式1

【0015】

【化1】



(m + n = N エチレンオキサイドの付加モル数)

【0016】

本発明に使用する顔料は、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、フタロシアニンプール、フタロシアニングリーン、ジオキサジンバイオレット、ジケトピロロピロールなどに代表される有機顔料と、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタンやカーボンブラックなどに代表される無機顔料があげられる。

【0017】

本発明に使用する溶剤は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノオクチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエー

テル、ジピロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンなどがあげられる。

【0018】

本発明の印刷インキ組成物は、前記した顔料分散体とワニス組成物を混合することにより得られる。ワニス組成物は、酸価230～280であるアルカリ可溶性スチレン-アクリル樹脂(B)、酸価200～250であるスチレン-アクリル酸-マレイン酸樹脂(C)、水を除く溶剤および、水からなることを特徴とする。酸価230～280であるアルカリ可溶性スチレン-アクリル樹脂(B)は、酸価が、230より小さいと、再溶解性が低下し、280より大きいと、重ね刷り適性が低下する。好ましくは、酸価235～250の範囲のものを使用する。酸価230～280であるアルカリ可溶性スチレン-アクリル樹脂(B)は、全ワニス組成物中に、固形分で1～45重量%を使用することを特徴とする。1重量%より少ないと印刷インキ組成物の再溶解性が低下し、45重量%より多いと印刷インキ組成物の耐水性が劣る。好ましくは、再溶解性と耐水性の両立の目的で、2～10重量%の範囲で使用する。

10

【0019】

酸価200～250であるスチレン-アクリル酸-マレイン酸樹脂(C)は、酸価が、200より小さいと、ワニス組成物の安定性が低下し、250を超えると、印刷インキ組成物の耐水性が低下する。好ましくは、220～240のものである。酸価200～250であるスチレン-アクリル酸-マレイン酸樹脂(C)は、全ワニス組成物中に、固形分で1～45重量%を特徴とする。酸価200～250であるスチレン-アクリル酸-マレイン酸樹脂(C)が、1重量%より少ないと、重ね刷り適性が低下し、45重量%より多いと再溶解性が低下する。好ましくは、2～15重量部の範囲で使用する。

20

【0020】

ワニス組成物においては、酸価230～280であるアルカリ可溶性スチレン-アクリル樹脂(B)の固形重量分W1と酸価200～250であるスチレン-アクリル酸-マレイン酸樹脂(C)の固形重量分W2の比、 $W1/W2$ が2.0以下であることを特徴とする。 $W1/W2$ が、2を超えると、顔料分散体との混合時に、ピグメントショックが発生し、印刷インキする為、本発明においては、好ましくない。より好ましくは再溶解性、耐水性および重ね刷り適性の点から、 $0.1 < W1/W2 < 1.0$ である。

30

【0021】

これらのワニス組成物において、印刷条件(スピード、版深、デザイン、乾燥温度)に応じてアルコールおよびグリコール系溶剤をワニス組成物全量に対して0～30%の範囲で入れることができる。より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノオクチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンなどがあげられる。

40

50

【 0 0 2 2 】

さらに、印刷物の要求物性に応じて、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、テフロン（登録商標）ワックス、スチレンビーズ、ベンゾグアナミンワックスなどを添加することができる。

【 0 0 2 3 】

前記、酸価 150 ~ 220 であるアルカリ可溶型スチレン - アクリル樹脂 (A)、酸価 230 ~ 280 であるアルカリ可溶型スチレン - アクリル樹脂 (B) および酸価 200 ~ 250 であるスチレン - アクリル酸 - マレイン酸樹脂 (C) に使用されるビニルモノマーとしては、ラジカル重合性ビニル結合を有するカルボン酸類、(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、ラジカル重合性ビニル結合を有するジカルボン酸ジエステル類、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類、(メタ)アクリルアミド類、スチレン系ビニルモノマー類、含窒素複素環を有するビニルモノマー類、アミノ基を有するビニルモノマー、ラジカル重合性ビニル結合を有するエーテル化合物が使用できる。

10

【 0 0 2 4 】

より具体的には、ラジカル重合性ビニル結合を有するカルボン酸類としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等が上げられる。(メタ)アクリル酸アルキルエステル類としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等が挙げられる。

20

【 0 0 2 5 】

ラジカル重合性ビニル結合を有するジカルボン酸ジエステル類としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸等の酸成分とメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノール、ウンデカノール、ペプタデカノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノオクチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノオクチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジブピレングリコールモノメチルエーテル等の水酸基含有成分とを反応させて得られるものが挙げられる。

30

【 0 0 2 6 】

(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類としては、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。(メタ)アクリルアミド類としては、(メタ)アクリルアミド、N - メチル(メタ)アクリルアミド、N - エチル(メタ)アクリルアミド、N - プロピル(メタ)アクリルアミド、N - ブチル(メタ)アクリルアミド、N - ヘキシル(メタ)アクリルアミド、N - オクチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジエチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジブピル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジブチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジヘキシル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジオクチル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

40

【 0 0 2 7 】

スチレン系ビニルモノマー類としてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

含窒素複素環を有するビニルモノマー類としては、ビニルピロリドン類、ビニルピリジン類、ビニルイミダゾール類、ビニルカルバゾール類、ビニルキノリン類、ビニルピペリジン類などが挙げられる。アミノ基を有するビニルモノマーとしては、N - エチルアミノ

50

エチル(メタ)アクリレート、N-プロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。ラジカル重合性ビニル結合を有するエーテル化合物としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル等が挙げられる。

【0029】

前記、酸価150~220であるアルカリ可溶型スチレン-アクリル樹脂(A)、酸価230~280であるアルカリ可溶型スチレン-アクリル樹脂(B)は、窒素等の不活性ガス下、沸点が60~200の、モノまたはポリアルキレングリコールあるいは、そのエーテルまたはエステル系溶媒、酢酸エステル系溶媒等の水混和性溶剤、芳香族炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒等の水非混和性溶剤中に前記単量体を添加混合し、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ベンゼンパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等の反応開始剤を添加して、60~170で1~10時間、好ましくは4~8時間ランダム共重合させたのち、有機溶媒を乾燥除去することにより得られる。

10

【0030】

また、酸価200~250であるスチレン-アクリル酸-マレイン酸樹脂(C)は、先ず窒素等の不活性ガス下、沸点が60~200の、モノまたはポリアルキレングリコールあるいは、そのエーテルまたはエステル系溶媒、酢酸エステル系溶媒等の水混和性溶剤、芳香族炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒等の水非混和性溶剤中にスチレン、アクリル酸およびマレイン酸を添加混合し、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ベンゼンパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等の反応開始剤を添加して、60~170で1~10時間、好ましくは4~8時間ランダム共重合させたのち、有機溶媒を乾燥除去することによりシェル層となる樹脂を得る。次に前記のシェル層となるスチレン-アクリル酸-マレイン酸樹脂をアルカリが添加された水中に添加し、加熱溶解させて水溶性樹脂ワニスを得、さらに、そこにスチレンおよびアクリル酸ブチルなどのモノマーと過硫酸アンモニウムを開始剤として添加することにより最終的なスチレン-アクリル酸-マレイン酸樹脂(C)が得られる。

20

30

【0031】

なお、酸価150~220であるアルカリ可溶型スチレン-アクリル樹脂(A)および酸価230~280であるアルカリ可溶型スチレン-アクリル樹脂(B)は、マレイン酸を使用せずに合成される点で、酸価200~250であるスチレン-アクリル酸-マレイン酸樹脂(C)とは異なる。

【0032】

前記、酸価150~220であるアルカリ可溶型スチレン-アクリル樹脂(A)、酸価230~280であるアルカリ可溶型スチレン-アクリル樹脂(B)、酸価200~250であるスチレン-アクリル酸-マレイン酸樹脂(C)は、アルカリを添加した水中に添加し、加熱溶解させて水溶性樹脂ワニスとして使用することができる。アルカリとしては、アンモニア水、アルカリ金属の水酸化物などの無機アルカリ、有機アミン等の有機アルカリが使用できるが、アンモニアが好ましい。アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、有機アミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン等が挙げられる。

40

【0033】

本発明の顔料分散体を製造するには、まず顔料を酸価150~220であるアルカリ可溶型スチレン-アクリル樹脂(A)、ノニオン活性剤を水と攪拌混練することで得られる。

【0034】

本発明おけるワニス組成物は、酸価230~280であるアルカリ可溶型スチレン-ア

50

クリル樹脂 (B) を前記、酸価 200 ~ 250 であるスチレン - アクリル酸 - マレイン酸樹脂 (C)、水、ワックス、水溶性溶剤を攪拌混合することにより得られる。

【0035】

本発明における顔料分散体は、従来の界面活性剤型顔料分散体と比較して、界面活性剤の使用量が極めて少なく、更に併用する酸価 150 ~ 220 であるアルカリ可溶型スチレン - アクリル樹脂によって分散が極めて安定化されている。また、混合するワニス組成物に酸価 230 ~ 280 であるアルカリ可溶型スチレン - アクリル樹脂 (B)、および酸価 200 ~ 250 であるスチレン - アクリル酸 - マレイン酸樹脂 (C) の 2 種類の樹脂を特定量使用することにより、顔料分散体をより安定化させている。このようにして得られた印刷インキ組成物は、ノニオン活性剤の使用量を低減しているため重ね刷り適性を始めとする印刷インキ組成物としての印刷適性に優れている。

10

【0036】

本発明の印刷インキ組成物は、前記、顔料分散体とワニス組成物を調色充填装置を用いて混合することにより得られる。混合においてはエアディスパーや電動ディスパーも使用できる。よりピグメントショックがなく、良好な印刷適性を有する印刷インキ組成物を得るためには、顔料分散体の表面張力 F_1 (mN/m) とワニス組成物の表面張力 F_2 (mN/m) の差の絶対値が 10 以下であることが好ましく、さらに、5 以下であることがより好ましい。本発明で規定する表面張力は、公知のウィルヘルミー法 (プレート法) で測定でき、測定装置としては、CBVP-Z (協和界面科学製) 等がある。

20

【0037】

本発明である印刷インキ組成物は、顔料分散体とワニス組成物との混合により得られるが、両者の混合においてはピグメントショック、粘度の増加等がないことが必要である。本発明においては顔料分散体とワニス組成物の表面張力の差の絶対値が重要であることを見出したもので、表面張力の差の絶対値が 10 mN/m 以下の場合その効果が顕著になる。顔料分散体の表面張力 (表面自由エネルギー) は、本来、その気 / 液界面におけるノニオン性活性剤、樹脂等の吸着量、それらの界面での配向、コンホメーション等に依る。気 / 液界面に存在するノニオン性活性剤、樹脂は、それらの内部 (バルク) に存在するノニオン性活性剤、樹脂と平衡状態にある。顔料分散体の場合は、更に顔料を直接分散、安定化している顔料近傍のノニオン性活性剤、樹脂とも平衡状態であるといえる。ワニス組成物についても同様に気 / 液界面の樹脂は、内部 (バルク) の樹脂と平衡状態にある。そのため、仮に気 / 液界面でのノニオン性活性剤、樹脂等の吸着量、配向に変化が生ずれば、系全体の平衡状態が崩れ、あらたな平衡状態に向かうと考えられる。

30

【0038】

顔料分散体とワニス組成物の表面張力 (表面自由エネルギー) のギャップが大きいものを混合する場合にはそれらが安定化し、あらたな平衡状態になるために系内の状態が変化すると考えられる。表面張力の差は顔料分散体とワニス組成物の混合による、変化の大きさを示しているとも言える、これが大きいと、顔料分散体やワニス組成物の状態が大きく変化し、顔料分散体に使用されているノニオン活性剤や樹脂の吸脱着、再配向等を引き起こすため、混合時のピグメントショックや印刷インキ組成物の経時による不安定化が発生するものと考えられる。

40

【0039】

なお、本発明の印刷インキ組成物の性能低下をきたさない範囲で、水混和性溶剤、各種添加剤を添加混合することができる。水混和性溶剤としては、低級アルコール類、多価アルコール類及びそのアルキルエーテルまたはアルキルエステル類などが挙げられ、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノオクチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、

50

トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、グリセリン等が使用できる。

10

【0040】

本発明の印刷インキ組成物には、一般に、水性インキで使用できる無機あるいは、有機体質顔料が使用できる。

各種添加剤としては、レベリング剤、消泡剤、再溶解性向上剤、レオロジーコントロール剤等が挙げられる。

【0041】

本発明に用いる調色充填装置は、16～20色分のインキタンクとその各々に接続したポンプと注入用ノズル、計量器、攪拌機が、及び、コンピュータが装備されており、予め、コンピュータに記憶された配合比で、インキの生産、調色作業が可能である。

20

【実施例】**【0042】**

以下、実施例により本発明を説明する。本発明において、特に断らない限り、「部」は、「重量部」であり、「%」は、「重量%」である。アルカリ可溶型スチレン-アクリル酸樹脂(A)の製造例を挙げ、次いで本発明の水性印刷インキ組成物の実施例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0043】

(樹脂の製造例1)

攪拌装置、温度計、滴下漏斗及び還流冷却器を備えた反応容器にキシレン1594部を仕込み、内温が125～130になるまで昇温した。次いでスチレン591部、アクリル酸204部、メチルスチレン204部及びジ-tert-ブチルパーオキサイド63部からなる混合液を滴下漏斗より4時間を要して滴下した後、同温度で3時間保ち重合反応を完結させた。更に180に昇温し、減圧下でキシレンを完全に除去し、重量平均分子量が12000、数平均分子量が7000の共重合体を得た。得られた共重合体にアンモニア水及び脱イオン水を加えてpH8.6、固形分30%の酸樹脂水溶液を得た。これをアルカリ可溶型スチレン-アクリル酸樹脂(A1)とする。

30

【0044】

(樹脂の製造例2～4)

以下、表1の配合に従い、樹脂の製造例1と同様の工程により、酸価の異なるアルカリ可溶型スチレン-アクリル樹脂A2～A4を得た。

【0045】

40

表1 アルカリ可溶型スチレン-アクリル酸樹脂(A)の製造例

	樹脂(A)の製造例			
	1	2	3	4
樹脂	A1	A2	A3	A4
スチレン	591	514	559	642
アクリル酸	204	270	294	176
α -メチルスチレン	204	216	147	176
酸価	160	210	230	140
分子量	12000	13000	17000	1000

10

【0046】

(樹脂の製造例5)

製造例1と同様の反応容器にキシレン1594部を仕込み、内温が125~130になるまで昇温した。次いでスチレン516部、アクリル酸323部、メチルスチレン161部及びジ-tert-ブチルパーオキサイド63部からなる混合液を滴下漏斗より4時間を要して滴下した後、同温度で3時間保ち重合反応を完結させた。更に180に昇温し、減圧下でキシレンを完全に除去し、重量平均分子量が15000、数平均分子量が9000の共重合体を得た。得られた共重合体にアンモニア水及び脱イオン水を加えてpH8.3、固形分30%の樹脂水溶液を得た。これをアルカリ可溶型スチレン-アクリル樹脂(B1)とする。

20

【0047】

(樹脂の製造例6~8)

表2の配合に従い、樹脂の製造例5と同様の工程により、酸価の異なるアルカリ可溶型スチレン-アクリル樹脂(B2)~(B4)を得た。

30

【0048】

表2 アルカリ可溶型スチレン-アクリル酸樹脂(B)の製造例

	樹脂(B)の製造例			
	5	6	7	8
樹脂	B1	B2	B3	B4
スチレン	516	357	536	434
アクリル酸	323	357	290	377
α -メチルスチレン	161	286	174	189
酸価	250	280	225	290
分子量	15000	13000	10000	10000

40

【0049】

(樹脂の製造例9)

参考例1と同様の反応容器にキシレン1594部を仕込み、内温が125~130になるまで昇温した。次いでスチレン366部、アクリル酸111部、無水マレイン酸111部及びジ-tert-ブチルパーオキサイド63部からなる混合液を滴下漏斗より4時間を要して滴下した後、同温度で3時間保ち重合反応を完結させた。更に180に昇温

50

し、減圧下でキシレンを完全に除去し、重量平均分子量が120000、数平均分子量が15000の共重合体を得た。得られた共重合体にアンモニア水及び脱イオン水を加えてpH8.3、固形分30%の樹脂水溶液を得た。この樹脂水溶液にスチレン300部、ブチルアクリレート111部および過硫酸アンモニウム10部を攪拌しながら1時間かけて滴下し、固形分32%の樹脂エマルジョンを得た。これをスチレン-アクリル酸-マレイン酸樹脂(C1)とする。

【0050】

(樹脂の製造例10~13)

表3の配合に従い、樹脂の製造例9と同様の工程により、酸価の異なるスチレン-アクリル酸-マレイン酸樹脂(C2)~(C5)を得た。

10

以下、顔料分散体の製造例を示す。

【0051】

表3 スチレン-アクリル酸-マレイン酸樹脂(C)の製造例

	樹脂(C)の製造例				
	9	10	11	12	13
樹脂	C1	C2	C3	C4	C5
スチレン	366	342	325	382	294
アクリル酸	111	147	166	114	135
無水マレイン酸	111	105	104	91	135
スチレン	300	300	300	300	300
アクリル酸ブチル	111	105	104	114	135
酸価	210	235	250	190	260
分子量	120000	130000	110000	100000	100000

20

【0052】

(顔料分散体の製造例1)

フタロシアニン系青顔料	45.0%	30
アルカリ可溶型スチレン-アクリル樹脂(A1)	10.0%	
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック重合体(ノニオン性活性剤(a)) (分子量8350、総分子中のエチレンオキシド付加%80%)	2.0%	
2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール (ノニオン性活性剤(b))	1.0%	
シリコーン消泡剤	0.1%	
脱イオン水	41.9%	
合計	100.0%	

30

を配合、攪拌混合後、サンドミルにて、粒度がグラインドゲージで10μm以下になるまで分散し、ザーンカップ#4-20秒/25の水性顔料分散体(i)を得た。

40

【0053】

得られた水性顔料分散体Iは、40~30日間貯蔵した後、25に戻し状態を確認したところ分離、沈殿無く、粘度はザーンカップ#4-21秒であった。

【0054】

(顔料分散体の製造例2~6)

表4の配合に従い、顔料分散体の製造例1と同様の方法により水性顔料分散体(II)~(VI)を得た。

【0055】

表4 顔料分散体の製造例

顔料分散体	顔料	製造例					
		1	2	3	4	5	6
		I	II	III	IV	V	VI
		45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
アルカリ可溶型スチレン -アクリル酸樹脂(A)	酸価						
	分子量						
	A1	160	8000	10.0		15.0	15.0
	A2	210	13000		15.0		
	A3	230	17000				15.0
ノニオン活性剤	(a)			2.0	2.0	2.0	2.0
	(b)			1.0	0.5	0.1	1.0
脱イオン水				41.9	37.4	37.8	36.9
シリコーン消泡剤				0.1	0.1	0.1	0.1
合計				100.0	100.0	100.0	100.0
表面張力F1(mN/m)				31.3	31.2	38.0	29.0
							31.4
							31.3

10

【0056】

(ワニス組成物の製造例1)

アルカリ可溶型スチレン - アクリル樹脂 (B1)	24.0%
スチレン - アクリル酸 - マレイン酸樹脂 (C1)	60.0%
ポリエチレンワックス	4.0%
脱イオン水	12.0%
合計	100.0%

20

を配合、ディスパーにて、攪拌することにより、ワニス組成物Iを得た。

得られたワニス組成物を40 30日間貯蔵した後、25 に戻し状態を確認したところ、分離沈殿はなく、粘度はザーンカップ#4 - 19秒であった。

【0057】

表5の配合に従い、ワニス組成物の製造例1と同様の方法によりワニス組成物(ii) ~ (xv)を得た。

【0058】

30

表5 ワニス組成物の製造例

ワニス組成物	製造例														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	i	ii	iii	iv	v	vi	vii	viii	ix	x	x i	x ii	x iii	x iv	x v
アルカリ可溶型スチレン -アクリル酸樹脂(B)	酸価														
	分子量														
	B1	250	11000	10		10	10	0	15	20	10	10			
	B2	280	13000		10									10	10
	B3	225	10000								10				
スチレン-アクリル -マレイン酸樹脂(C)	酸価														
	分子量														
	C1	210	25000			20									
	C2	235	26000	20	20			30	15	10	20	20	20		9
	C3	250	27000			20									
ポリエチレンワックス															
シリコーン消泡剤															
グリコールエーテル															
ノニオン活性剤															
水															
合計	65.8	65.8	65.8	65.8	65.8	65.8	65.8	45.8	64.8	65.8	65.8	65.8	65.8	65.8	
W1/W2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
表面張力F2(mN/m)	0.5	0.5	0.5	0.5	0	1	2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2.3	
	38	38	38	38	38	38	38	38	38	32	38	38	38	38	
														27.5	

40

【0059】

(ワニス組成物の製造例2 ~ 15)

表5の配合に従い、ワニス組成物の製造例1と同様の方法によりワニス組成物(ii) ~ (xv)を得た。

50

【 0 0 6 0 】

(実施例 1)

以下、本発明における印刷インキ組成物の製造法を説明する。

ワニス組成物 (i) 6 0 . 0 部の中に、顔料分散体 (i) 4 0 . 0 部を添加し、ディスペーにより攪拌し、印刷インキ組成物 (1) を得た。得られた印刷インキ組成物はピグメントショックなく、粘度はザーンカップ # 4 - 1 6 秒であった。これを印刷したものの光沢、発色および重ね刷り適性は非常に良好であった。これを 4 0 にて 3 0 日間貯蔵した後、2 5 に戻し状態を確認したところ、分離沈殿はなく、粘度はザーンカップ # 4 - 1 9 秒であり、貯蔵安定性も良好であった。

【 0 0 6 1 】

(実施例 2 ~ 1 4)

表 6 の配合に従い、実施例 1 と同様の方法で、印刷インキ組成物 (2) ~ (1 4) を得た。

【 0 0 6 2 】

表 6 印刷インキ組成物の実施例

	実施例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
印刷インキ組成物	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)
顔料分散体	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	II	III	IV
ワニス組成物	i	i	i	ii	iii	iv	v	vi	vii	viii	ix	i	i	i
顔料分散体(重量%)	25	70	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
ワニス組成物(重量%)	75	30	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
評価項目														
ピグメントショック	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○	○
経時安定性	○	○	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	◎	○	○
再溶解性	○	○	○	◎	○	○	○	○	◎	○	○	○	○	○
耐水性	○	○	◎	○	○	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	○
発色	◎	○	◎	○	○	○	◎	○	○	◎	○	○	○	○
重ね刷り適性	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	◎	○	○	○	○
耐摩擦性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【 0 0 6 3 】

(比較例 1)

ワニス組成物 (i) 2 0 . 0 部の中に、顔料分散体 (i) 8 0 . 0 部を添加し、ディスペーにより攪拌し、印刷インキ組成物 (1 5) を得た。得られた印刷インキ組成物はピグメントショックなく、粘度はザーンカップ # 4 - 1 6 秒であった。これを印刷したものの光沢、発色および重ね刷り適性は非常に良好であったが、耐摩擦性に劣っていた。これを 4 0 にて 3 0 日間貯蔵した後、2 5 に戻し状態を確認したところ、分離沈殿はなく、粘度はザーンカップ # 4 - 1 9 秒であり、貯蔵安定性も良好であった。

【 0 0 6 4 】

(比較例 2 ~ 9)

表 7 の配合に従い、比較例 1 と同様の方法で、印刷インキ組成物 (1 6) ~ (2 3) を得た。

【 0 0 6 5 】

表7 印刷インキ組成物の比較例

	比較例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
印刷インキ組成物	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)
顔料分散体	I	V	VI	I	I	I	I	I	III
ワニス組成物	i	i	i	x	x i	x ii	x iii	x iv	x v
顔料分散体(重量%)	80	40	40	40	40	40	40	40	40
ワニス組成物(重量%)	20	60	60	60	60	60	60	60	60
評価項目									
ピグメントショック	◎	△	△	○	△	○	△	△	△
経時安定性	○	△	△	○	△	○	△	×	×
再溶解性	×	○	△	△	○	△	○	○	○
耐水性	○	△	○	△	△	○	△	×	○
発色	○	○	○	○	△	△	△	△	△
重ね刷り適性	○	△	△	○	△	○	△	×	×
耐摩擦性	×	○	○	○	○	○	○	○	○

10

【0066】

20

実施例1～14、比較例1～9で得られた印刷インキ組成物について、ピグメントショック、経時安定性、再溶解性、耐水性、発色性、重ね刷り適性、耐摩擦性の評価を行った。評価方法、評価基準を、以下に、示す。

【0067】

(評価方法及び、評価基準)

【0068】

ピグメントショック

ワニス組成物中に、顔料分散体を所定量添加する。100rpmで、10秒間攪拌したもののについて、グラインドゲージを用いて粗粒の発生の有無を確認。

30

：10μm以下

：20μm以下

：30μm以下

×：30μm以上

实用レベルは、以上である。

【0069】

経時安定性

40にて30日間保管した後、25に戻したもののについて粘度上昇を確認

：3秒以内

：10秒以内

：30秒以内

×：30秒以上

实用レベルは、以上である。

40

【0070】

再溶解性

印刷インキ組成物を硝子板にパーコーター#4で塗工し、ドライヤーにて3秒間風乾させる。塗膜にインキをたらし、塗膜に穴があくまでの時間を測定。

：1秒以下

：5秒以下

：5秒以上10秒以下

50

×：10秒以上

实用レベルは、 以上である。

【0071】

耐水性

印刷インキ組成物を硝子板にバーコーター#4で塗工し、ドライヤーにて3秒間風乾させる。塗膜に水をたらし、塗膜に穴があくまでの時間を測定。

：20秒以上

：10秒以上20秒以下

：10秒以下

×：1秒以下

实用レベルは、 以上

10

【0072】

発色性

印刷インキ組成物を硝子板にバーコーター#4で塗工し、ドライヤーにて3秒間風乾させる。東洋インキ製造製水性インキ「アクワコンテNEO」と比較し、その発色を評価

：アクワコンテNEO以上

：アクワコンテNEOと同等

：アクワコンテNEO以下

×：発色不良

实用レベルは、 以上である。

20

【0073】

重ね刷り適性

東洋インキ製造所有のフレキソ校正機を用いて重ね刷り適性を評価

【0074】

レベリング性、トラッピング性、版からみ性

：上記3項目が全て良好

：上記2項目が良好

：不良項目あり

×：全て不良

实用レベルは、 以上である。

30

耐摩擦性

ハンドブルーファーを用いて印刷物を作成し、学振型耐摩擦性試験機にて評価

対上質紙、500g×100回

：全く色落ちせず

：上質紙にうっすら色がつく

：上質紙に色がはっきりつく

×：印刷物にキズが入る

实用レベルは、 以上である。

【0075】

以上の結果から、本発明により、顔料分散体とワニス組成物の混合時に、ピグメントシヨックがなく、発色性、貯蔵安定性に優れ、且つ、印刷適性（重ね刷り適性、再溶解性）と塗膜物性（耐水性、耐摩擦性）を両立した印刷インキ組成物を得ることが可能である。

40