

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7559554号
(P7559554)

(45)発行日 令和6年10月2日(2024.10.2)

(24)登録日 令和6年9月24日(2024.9.24)

(51)国際特許分類		F I		
C 0 9 D	11/101 (2014.01)	C 0 9 D	11/101	
B 4 1 M	1/30 (2006.01)	B 4 1 M	1/30	D
B 4 1 M	1/06 (2006.01)	B 4 1 M	1/06	
B 4 1 M	1/08 (2006.01)	B 4 1 M	1/08	
		B 4 1 M	1/30	B
請求項の数 15 (全31頁)				
(21)出願番号	特願2020-531174(P2020-531174)	(73)特許権者	000003159	
(86)(22)出願日	令和2年5月19日(2020.5.19)		東レ株式会社	
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/019778		東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号	
(87)国際公開番号	WO2020/235557	(72)発明者	河合 由里香	
(87)国際公開日	令和2年11月26日(2020.11.26)		滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ	
審査請求日	令和5年5月12日(2023.5.12)		株式会社 滋賀事業場内	
(31)優先権主張番号	特願2019-95753(P2019-95753)	(72)発明者	小清水 昇	
(32)優先日	令和1年5月22日(2019.5.22)		滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ	
(33)優先権主張国・地域又は機関			株式会社 滋賀事業場内	
	日本国(JP)	(72)発明者	井上 武治郎	
(31)優先権主張番号	特願2019-190822(P2019-190822)		滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ	
(32)優先日	令和1年10月18日(2019.10.18)		株式会社 滋賀事業場内	
(33)優先権主張国・地域又は機関		審査官	松原 宜史	
	日本国(JP)			
(31)優先権主張番号	特願2019-230234(P2019-230234)			
	最終頁に続く			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 印刷用インキおよびそれを用いた印刷物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a)ウレタン(メタ)アクリレート、(c)その他の重合性モノマーを含有する印刷用インキであって、前記(c)その他の重合性モノマーが少なくともヒドロキシル基を含有する親水性の多官能(メタ)アクリレートを含み、インキタック値が5.0以上18.0以下、並びに35、コーンプレート型回転粘度計で測定した回転数20rpmにおける粘度(C)、および回転数50rpmにおける粘度(B)が、いずれも5Pa・s以上、100Pa・s以下であり、かつ粘度比(B)/(C)が0.60以上、1.00以下であることを特徴とする印刷用インキ。

【請求項 2】

さらに、樹脂を含む請求項1に記載の印刷用インキ。

【請求項 3】

前記樹脂の酸価が105mg KOH/g以上250mg KOH/g以下である、請求項2に記載の印刷用インキ。

【請求項 4】

インキ100質量%に対し、前記(a)ウレタン(メタ)アクリレートを1~30質量%含有する、請求項1~3のいずれかに記載の印刷用インキ。

【請求項 5】

前記(a)ウレタン(メタ)アクリレートの、重量平均分子量(Mw)が500~10,000である、請求項1~4のいずれかに記載の印刷用インキ。

【請求項 6】

前記 (a) ウレタン (メタ) アクリレートは、ウレタン結合分率が 5 質量 % 以上、40 質量 % 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の印刷用インキ。

【請求項 7】

前記 (a) ウレタン (メタ) アクリレートが、ポリオール中に少なくともエーテル構造を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の印刷用インキ。

【請求項 8】

前記樹脂が、(b) エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂である、請求項 2 ~ 7 のいずれかに記載の印刷用インキ。

【請求項 9】

前記 (a) ウレタン (メタ) アクリレートの比率が、(c) その他の重合性モノマーに対して、3 質量 % 以上、40 質量 % 以下である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の印刷用インキ。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の印刷用インキを用いて平版印刷する印刷物の製造方法であって、印刷される基材にインキを転写した後、活性エネルギー線を照射する工程を含むことを特徴とする印刷物の製造方法。

【請求項 11】

前記基材が、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、およびポリアミドからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 10 に記載の印刷物の製造方法。

【請求項 12】

前記基材が、印刷面側の表面に有機物を含む易接着層を有するプラスチックフィルムである、請求項 10 または 11 に記載の印刷物の製造方法。

【請求項 13】

前記易接着層が、少なくともウレタン構造を有する、請求項 12 に記載の印刷物の製造方法。

【請求項 14】

前記活性エネルギー線が、電子線、または LED - UV である請求項 11 ~ 13 のいずれかに記載の印刷物の製造方法。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の印刷用インキを用いて平版印刷する印刷物の製造方法であって、平版として水なし平版を用いることを特徴とする印刷物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、印刷用インキおよびそれを用いた印刷物の製造方法、ならびに印刷物に関する。

【背景技術】

【0002】

平版印刷は、高速、大量、安価に印刷物を供給するシステムとして広く普及している印刷方式である。近年、水銀ランプ、メタルハライドランプ、発光ダイオード、電子線などの活性エネルギー線を照射することで、瞬時に硬化する活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキの利用が、設備面、安全面、環境面、生産性の高さから多くの分野で広がっている。

【0003】

従来、平版印刷方式は紙を基材とすることが多かったが、適用基材の多様化の観点からプラスチックフィルム等への印刷も広がりつつある。特に近年では、薄膜のプラスチックフィルムを基材とした日用雑貨、食料品、医薬品などに用いられる軟包装印刷への適用検討が始まっている。

【0004】

10

20

30

40

50

活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキは、常温・短時間での硬化が可能であることから、耐熱性の乏しいプラスチックフィルム上にインキ皮膜を形成するために最適な材料であると考えられている。しかしながら、活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキを用いて薄膜のプラスチックフィルム等の基材上へ印刷を行うと、インキとプラスチックフィルム表面との間の密着性が不足することがあった。このため、プラスチックフィルムとの密着性が優れる活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキの開発が進められている（特許文献 1 参照）。

【 0 0 0 5 】

また、軟包装で用いられる薄膜のプラスチックフィルムは、柔軟で容易に折れ曲がるため、インキ皮膜には薄膜フィルム表面に強固に密着するだけでなく、柔軟性が必要である。活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキにおける柔軟性向上のために、柔軟性に優れる重合性ウレタンアクリレートを用いる態様が開示されている（特許文献 2 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 6 】

【文献】特開平 3 - 2 5 2 4 7 2 号公報

【文献】国際公開第 2 0 1 5 / 1 4 1 5 5 2 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

特許文献 1 に開示された密着性を向上させた活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキを用いて、プラスチックフィルム上へ印刷を行った時でも、プラスチックフィルムの組成や表面状態によっては、インキとプラスチックフィルムとの間の密着性が不十分となることがあった。

【 0 0 0 8 】

特許文献 2 に開示された柔軟性を向上させた活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキでは、食品包装用途などで必須となるボイル・レトルトなどの熱処理を行う際には、プラスチックフィルムとの間の密着性が著しく低下する傾向にあった。

【 0 0 0 9 】

また、ウレタン化合物をインキに添加すると、印刷品質（耐地汚れ性・レベリング性）を悪化させるという課題があった。

【 0 0 1 0 】

そこで、本発明ではかかる従来技術の課題を克服し、プラスチックフィルムに対して良好な密着性を示し、熱水処理時にも密着性能が低下せず、かつ良好な印刷品質の印刷物を得られる、特に活性エネルギー線硬化型平版印刷に好適な印刷用インキ、およびそれを用いた印刷物の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

発明者等は、ウレタン化合物をインキに添加すると、インキにウレタン化合物が相溶せずインキのニュートニアン性が損なわれるため、またウレタン結合により凝集力が高まることで、インキ粘度およびタック値が上昇して、印刷品質（耐地汚れ性・レベリング性）を悪化させることに着目して、本発明に至った。

【 0 0 1 2 】

すなわち本発明は、（ a ）ウレタン（メタ）アクリレート、（ c ）その他の重合性モノマーを含有する印刷用インキであって、前記（ c ）その他の重合性モノマーが少なくともヒドロキシル基を含有する親水性の多官能（メタ）アクリレートを含み、インキタック値が 5 . 0 以上 1 8 . 0 以下、並びに 3 5 、コーンプレート型回転粘度計で測定した回転数 2 0 r p m における粘度（ C ）、および回転数 5 0 r p m における粘度（ B ）が、いずれも 5 P a ・ s 以上、 1 0 0 P a ・ s 以下であり、かつ粘度比（ B ） / （ C ）が 0 . 6 0 以上、 1 . 0 0 以下であることを特徴とする印刷用インキである。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

また本発明の印刷用インキは、さらに樹脂を含むことが好ましい。

【 0 0 1 5 】

また本発明は、本発明の印刷用インキを用いて平版印刷する印刷物の製造方法であって、印刷される基材にインキを転写した後、活性エネルギー線を照射する工程を含むことを特徴とする印刷物の製造方法である。

【 0 0 1 6 】

また本発明は、本発明の印刷用インキを用いて平版印刷する印刷物の製造方法であって、平版として水なし平版を用いることを特徴とする印刷物の製造方法である。

【発明の効果】

【 0 0 1 9 】

本発明の印刷用インキ、およびそれを用いた印刷物の製造方法によれば、プラスチックフィルムに対して良好な密着性を示し、熱水処理時にも密着性能が低下せず、かつ良好な印刷品質の印刷物を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 0 】

以下、本発明について具体的に説明する。なお本発明の範囲を説明するに当たり、原料を示した上で「得られる（物）」という言葉を使用しているが、示した原料の反応によって得られた物に限らず、示した原料およびその反応によって得ることができる物と同じ構造を有する物も含まれる。

【 0 0 2 1 】

本発明の印刷用インキは、（ a ）ウレタン（メタ）アクリレートを含む。なお、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートおよびメタアクリレートを含む総称である。

【 0 0 2 2 】

前記（ a ）ウレタン（メタ）アクリレート中に含まれるウレタン結合同士の間の水素結合はハードセグメントを形成し、インキ皮膜に強靱性を付与することができると共に、プラスチックフィルムなどの表面とも強固な結合をすることで良好な密着性を付与することができる。また、前記（ a ）ウレタン（メタ）アクリレート中に含まれるアクリル基は、活性エネルギー線の照射により硬化反応を引き起こすため、インキ皮膜に耐熱性を付与することができる。さらに、（ a ）ウレタン（メタ）アクリレートは、ポリオールを含むことでソフトセグメントを形成し、インキ皮膜に柔軟性を付与することができる。

【 0 0 2 3 】

（ a ）ウレタン（メタ）アクリレートは水酸基を有する（メタ）アクリル酸とポリイソシアネート化合物とポリオール化合物とを反応させることにより合成できる。

【 0 0 2 4 】

（ a ）ウレタン（メタ）アクリレートは、ポリオール中に少なくともエーテル構造を有することが好ましい。ポリエーテルポリオールは、耐水性があり、かつ溶解度パラメータ（ S P 値）が低くインキを構成する樹脂との相溶性が良好であり、安価であることから特に好ましい。ポリエーテルポリオールの原料となる多価アルコールとしては、特に限定されるものではないが、エチレングリコール、 1 , 2 - プロパンジオール、 1 , 3 - プロパンジオール、 1 , 2 - ブタンジオール、 1 , 3 - ブタンジオール、 1 , 4 - ブタンジオール、 1 , 5 - ペンタンジオール、 1 , 6 - ヘキサジオール、 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、 1 , 8 - オクタジオール、 1 , 9 - ノナンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、 1 , 4 - シクロヘキサジメタノール、ビスフェノール A のエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物、トリメチロールプロパン、グリセリン、およびペンタエリスリトール等の低分子アルコール化合物、並びにモノエタノールアミンおよびジエタノールアミン等の低分子アミノアルコール化合物等が挙げられる。中でも、高い凝集力でインキ塗膜物性を高めることから 1 , 4 - ブタンジオールの構造を持つポリテトラメチレンエーテルグリコール（ P T M G ）が特に好ましい。一方、分岐を持つことで凝集力を低く保つことでインキの流動性を好適に保ち

10

20

30

40

50

タック上昇を抑制できることから、ポリプロピレングリコールも特に好ましい。

【0025】

また、(a)ウレタン(メタ)アクリレートは、エステル構造、ポリカーボネート構造のいずれか1種以上を有することも好ましい。ウレタン(メタ)アクリレートがエステル構造、ポリカーボネート構造のいずれか1種以上を有することで、これらの剛直な構造により、インクの耐熱性や塗膜物性を効果的に向上させることができる。また、これらの剛直な構造により、形成される分子鎖の絡み合いが抑制され、インキの粘度も低く抑え、インキの流動性が向上することで印刷時の良好な転移性を得ることができる。

【0026】

エステル構造を与えるアルコールとしては多価アルコールが好ましく、またエステル構造を与えるジカルボン酸としては、特に限定されるものではないが、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、シュウ酸、マレイン酸、フマル酸、セバシン酸等が挙げられる。このうち、比較的安価であること、良好な耐熱性を持つこと、インキへの良好な相溶性を保つことから、イソフタル酸とアジピン酸が特に好ましい。

【0027】

また、カーボネート構造を有するウレタンを与えるカーボネートポリオールとしては、ペンタメチレンカーボネートジオール、ヘキサメチレンカーボネートジオール、ヘキサメチレンカーボネートジオール、デカンカーボネートジオール等が挙げられる。しかしながら、カーボネート結合の高い凝集力ゆえに、カーボネート結合量が増えるにつれ、増粘やインキとの相溶性が悪化する。そのため、カーボネート結合の水素結合力を抑制する分岐鎖を持つ、ペンタメチレンカーボネートジオールもしくはヘキサメチレンカーボネートジオールが特に好ましい。

【0028】

(a)ウレタン(メタ)アクリレートの原料となるポリイソシアネート化合物は、特に限定されるものではないが、ポリオールの水酸基とポリイソシアネート化合物のイソシアネート基とが反応してなるウレタン化合物の粘度の抑制や、インキ中の樹脂やモノマーとの相溶性を保つため、ジイソシアネートを用いるのが好ましい。ジイソシアネートとしては、特に限定されるものではない。例えば、芳香環構造をもつ化合物として、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートがあげられる。脂環構造をもつ化合物としてイソホロンジイソシアネート、4,4-メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート(いわゆる水添MDI)、水添キシリレンジイソシアネートがあげられる。脂肪族構造をもつ化合物としてヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。これらのジイソシアネートは1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0029】

また、前記(a)ウレタン(メタ)アクリレートを構成するイソシアネートは優れた塗膜物性をもつため芳香環構造または脂環構造を有することが好ましく、熱による黄変耐性をもつため脂環構造がより好ましい。

【0030】

本発明のインキに含まれる(a)ウレタン(メタ)アクリレートのアクリル酸エステルを与えるための原料は水酸基を有するアクリル酸エステルであることが好ましい。水酸基含有アクリル酸エステルとして、特に限定されるものではないが、耐熱性や耐水性を向上できる点から、アクリル基を2つ以上有する水酸基含有アクリル酸エステルが好ましい。アクリル基を2つ以上有する水酸基含有アクリル酸エステルとしては、特に限定されるものではないが、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、イソシアヌル酸、およびジペンタエリスリトール等の多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート、およびこれらのアルキレンオキシド付加物が挙げられる。より具体的には、トリメチロールプロパンのジ(メタ)アクリレート、グリセリンのジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールのジ又はトリ(メタ)アクリレート、ジグリセリンのジ又はトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンの

10

20

30

40

50

ジ又はトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールのジ、トリ、テトラ又はペンタ（メタ）アクリレート、およびこれらのエチレンオキシド付加体、プロピレンオキシド付加体、テトラエチレンオキシド付加体等が挙げられる。これらのうち、ペンタエリスリトールトリアクリレートが特に好ましく用いることができる。これらのアクリル基を２つ以上有する水酸基含有アクリル酸エステルは１種又は２種以上を組み合わせる用いることができる。

【００３１】

ポリイソシアネート化合物は特に限定されるものではないが、後述する（ｂ）エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂などの樹脂や（ｃ）その他の重合性モノマー中の水酸基とポリイソシアネート化合物のイソシアネート基とが反応してなるウレタン化合物の粘度の抑制や、インキ中の樹脂やモノマーとの相溶性を保つため、ジイソシアネートを用いるのが好ましい。ジイソシアネートとしては、例えば、芳香環構造をもつ化合物として、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートがあげられる。脂環構造をもつ化合物としてイソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、４，４－メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート（いわゆる水添ＭＤＩ）、水添キシリレンジイソシアネートがあげられる。脂肪族構造をもつ化合物としてヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。これらのジイソシアネートは１種または２種以上を組み合わせる用いることが出来る。ジイソシアネートは優れた塗膜物性をもつため芳香環構造または脂環構造を有することが好ましく、耐黄変性および耐候性に優れることから、脂環構造を有するジイソシアネートが好ましい。なかでも、かさ高い構造を持つためウレタン化合物の凝集力が低いため粘度を抑制できること、また凝集力を抑制することでインキ中の樹脂やモノマーとの相溶性に優れること、かつ、高い密着性を示すことから、ＩＰＤＩが特に好ましい。また、優れた反応性と原料が安価に入手できる点では芳香環構造が好ましい。

【００３２】

また、本発明のインキに含まれる（ａ）ウレタン（メタ）アクリレートは、次のような態様も好ましい。

（１）少なくとも芳香環構造または脂環構造を有するポリイソシアネートから得られるウレタン構造と、カルボン酸から得られるエステル構造とを有する化合物であること

（２）少なくとも脂環構造を有するジイソシアネートから得られるウレタン結合構造と、アジピン酸またはイソフタル酸から得られるエステル構造とを有する化合物であること

（３）少なくとも芳香環構造または脂環構造を有するポリイソシアネートから得られるウレタン構造と、カーボネートジポリオールからなるカーボネート構造とを有する化合物であること

（４）少なくとも脂環構造を有するジイソシアネートから得られるウレタン構造と、ポリペンタメチレンカーボネートジオールおよびポリヘキサメチレンカーボネートジオールから選ばれる少なくとも一方から選ばれるカーボネート構造とを有する化合物であること

（５）水酸基含有アクリル酸エステルを、イソシアネート化合物と反応させて得られる、ウレタン構造とアクリル基とを有する化合物であること

（６）ペンタエリスリトールトリアクリレートを、芳香環構造を有するジイソシアネート化合物と反応させて得られるウレタン構造とアクリル基を有する化合物であること。

【００３３】

前記（ａ）ウレタン（メタ）アクリレートの重量平均分子量は、活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキの耐熱水性が向上するため１００以上が好ましく、また１分子中のポリオール成分からなるソフトセグメント比率が一定以上あることで塗膜に柔軟性を付与し密着力を向上させることができることから、３００以上がより好ましく、５００以上がさらに好ましく、８００以上がさらに好ましく、１，０００以上がさらに好ましく、１，５００以上がさらに好ましい。また、インキとの相溶性を保つことでインキの流動性が保たれ、印刷時に良好な塗膜外観（レベリング性）や耐地汚れ性を得ることができ、また後述するようなニュートニアン的な挙動を付与することができるため、１０，０００以下が好

10

20

30

40

50

ましく、7,000以下がより好ましく、5,000以下がさらに好ましい。なお、前記樹脂の重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を用い、ポリスチレン換算で測定を行い、算出することができる。

【0034】

前記（a）ウレタン（メタ）アクリレートのウレタン結合分率は、剛直なウレタン結合による分子鎖の絡み合いを抑制してインキの粘度上昇を抑制するため、また、インキ塗膜の凝集力の向上と、基材表面と水素結合を形成することによる密着強度向上の効果を得られるため、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がさらに好ましく、15質量%以上がさらに好ましい。一方、後述する（b）エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂などの樹脂、（c）その他の重合性モノマーを含むインキとの良好な相溶性を示すことでインキの流動性を適性に保つため、ウレタン結合分率は40質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下がさらに好ましい。なお、結合分率はプロトン核磁気共鳴（ $^1\text{H-NMR}$ ）測定による内標物質のC-Hピーク面積とウレタン結合由来のN-Hピーク面積の比と、内標物質とウレタン結合のプロトン数の比、およびウレタン結合の分子量と内標物質の分子量から算出することができる。

10

【0035】

前記（a）ウレタン（メタ）アクリレートのインキ全量に対する含有量は、良好な密着性を得るため1質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、5質量%以上がより好ましく、7質量%以上がさらに好ましい。また、30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下とすることで、樹脂との良好な相溶性を保つことができる。それによりインキのタックの上昇を抑制し、絵柄の位置精度の良好な印刷物を得ることができる。また、インキの流動性を好適に保つことができるので、良好な塗膜外観（レベリング性）に優れた地汚れ（非画線部にインキが転写されること）のない印刷物を得ることができるため好ましい。

20

【0036】

本発明の印刷用インキは、前記（a）ウレタン（メタ）アクリレートの比率が、後述する（c）その他の重合性モノマーに対して、40質量%以下、より好ましくは35質量%以下であることが、インキとしての良好な相溶性を保つ上で好ましい。相溶性を良好に保つことで、前述と同様にインキのタック上昇の抑制や良好な塗膜外観や耐地汚れ性の効果を得ることができる。また、基材とインキの良好な密着性を発現するため、3質量%以上が好ましく、7質量%以上がより好ましい。また、前記ウレタン（メタ）アクリレートの含有量が上記範囲内にあることで、インキ流動性とインキの硬化被膜の耐熱水性を良好に保つことが出来る。

30

【0037】

本発明の印刷用インキは、さらに樹脂を含むことが好ましい。インキが樹脂を含むことで、印刷時にインキの飛び散り（ミスチング）を防ぐなど、印刷に適した流動性を得ることができる。

【0038】

本発明の印刷用インキに含まれる樹脂としては、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂等が挙げられるが、特に限定されるものではない。上記に挙げた樹脂由来の主鎖構造のうち、樹脂の原料となるモノマー入手の容易性、低コスト、合成の容易性、インキ他成分との相溶性、顔料の分散性等の点から、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂に由来する主鎖構造が好ましく用いられる。

40

【0039】

また本発明の印刷用インキに含まれる樹脂としては、（b）エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂が特に好ましい。当該樹脂のエチレン性不飽和基は、活性エネルギー線の照射時に、前記（a）ウレタン（メタ）アクリレート中に含まれるアクリル基との反応により強固な共有結合を形成することで、インキ皮膜の熱水処理等に対する耐性が向

50

上する。また、前記親水性基は、前記(a)ウレタン(メタ)アクリレート中に含まれるウレタン結合と強固に相互作用するため、インキ皮膜の熱水処理等に対する耐性が著しく向上する。これは、インキ中の親水性基間で相互作用し、インキの凝集力が高まったことによるものと推定する。さらにインキの凝集力が高くなることで、非画線部に対するインキ反発性が向上することから、結果として耐地汚れ性(anti-scumming)も向上する。また、前記エチレン性不飽和基がラジカル種との反応により架橋構造を形成するため、本発明の印刷用インキの活性エネルギー線に対する感度を向上する。

【0040】

前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂の親水性基としては、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基などが好ましく挙げられる。中でも(a)の化合物が有するウレタン結合との相互作用が良好な、カルボキシル基、ヒドロキシル基がより好ましく、カルボキシル基およびヒドロキシル基両方を含むことが特に好ましい。

10

【0041】

前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂の酸価は、インキの顔料分散性が良好で、かつ耐地汚れ性が向上することから30mg KOH/g以上が好ましく、60mg KOH/g以上がより好ましく、75mg KOH/g以上がさらに好ましい。また、多官能(メタ)アクリレートに対する溶解性を示し、極性基同士による粘度上昇を抑制によりインキの流動性が保たれる250mg KOH/g以下が好ましく、200mg KOH/g以下がより好ましく、150mg KOH/g以下がさらに好ましい。なお、樹脂の酸価は、JIS K 0070:1992の試験方法第3.1項の中和滴定法に準拠して求めることができる。

20

【0042】

前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂のヨウ素価は、活性エネルギー線への硬化感度が良好となることから、0.5mol/kg以上が好ましく、1.0mol/kg以上がより好ましく、1.5mol/kg以上がさらに好ましい。また、インキの保存安定性が向上することから、3.0mol/kg以下が好ましく、2.5mol/kg以下がより好ましく、2.0mol/kg以下がさらに好ましい。エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂のヨウ素価は、エチレン性不飽和基の量により調節することができる。なお、樹脂のヨウ素価はJIS K 0070:1992の試験方法第6.0項に記載の方法により求めることができる。

30

【0043】

前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂の骨格の具体例としては、(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。

【0044】

上記に挙げた樹脂のうち、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂から選ばれる樹脂由来の主鎖構造を有するエチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂は、次の方法により作成できる。

40

【0045】

(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、酢酸ビニルまたはこれらの酸無水物などのカルボキシル基含有モノマー、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシル基含有モノマー、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノ基含有モノマー、(メタ)アクリル酸2-(メルカプトアセトキシ)エチルなどのメルカプト基含有モノマー、(メタ)アクリルアミド-t-ブチルスルホン酸などのスルホ基含有モノマー、2-(メタ)アクロイロキシエチルアシッドホスフェートなどのリン酸基含有モノマー、(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、(メタ)アク

50

リロニトリル、酢酸ビニル等の中から選択された化合物を、重合開始剤を用いて重合または共重合させることで親水性基を有する樹脂が得られる。さらに前記親水性基を有する樹脂中の活性水素含有基であるメルカプト基、アミノ基、ヒドロキシ基やカルボキシ基に対して、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドを付加反応させることにより、エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂が得られる。ただし、これらの方法に限定されるものではない。

【 0 0 4 6 】

また、グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物の具体例としては、(メタ)アクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、クロトン酸グリシジル、イソクロトン酸グリシジルなどが挙げられる。

10

【 0 0 4 7 】

また、イソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物の具体例としては、(メタ)アクリロイルイソシアネート、(メタ)アクリロイルエチルイソシアネートなどが挙げられる。

【 0 0 4 8 】

前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂の重量平均分子量は、インキの流動性が保たれるため100,000以下が好ましく、75,000以下がより好ましく、50,000以下がさらに好ましい。また、活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキによる印刷物の熱水処理に対する耐性および耐地汚れ性が向上するため、重量平均分子量は5,000以上が好ましく、15,000以上がより好ましく、20,000以上がさらに好ましい。なお、前記樹脂の重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用い、ポリスチレン換算で測定を行い、得ることができる。

20

【 0 0 4 9 】

本発明の印刷用インキに対する前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂などの樹脂の含有量としては、5質量%以上50質量%以下が好ましい。前記樹脂の含有量が上記範囲内にあることで、インキ皮膜の熱水処理に対する耐性を良好に保つことが出来る。

【 0 0 5 0 】

本発明の印刷用インキは、(c)その他の重合性モノマーを含む。ここで(a)の化合物に属するもの、および(b)の化合物などの樹脂化合物に属するものは(c)その他の重合性モノマーに分類されない。(c)その他の重合性モノマーを含むことで平版印刷に必要な粘性やレベリング性などのインキ物性を調整することができる。また、活性エネルギー線の照射により(c)その他の重合性モノマーが、付加反応により、前記(a)ウレタン(メタ)アクリレートおよび(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂を架橋させるため、インキ被膜の熱水処理などに対する耐性をさらに向上させることができる。

30

【 0 0 5 1 】

(c)その他の重合性モノマーは、前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂などの樹脂との相溶性の観点から、親水性の多官能(メタ)アクリレートを含むことが好ましく、少なくともヒドロキシ基含有多官能(メタ)アクリレートを含むことが特に好ましい。ヒドロキシ基は、インキ中で前記(a)ウレタン(メタ)アクリレート中のウレタン結合および(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂などの樹脂中の親水性基と相互作用するため、熱水処理などに対する良好な耐性を得ることができる。また、インキ中で良好な顔料の分散性を備えることができ、インキの流動性を向上する。インキの流動性が向上することで、印刷時に良好な転移性を示す。

40

【 0 0 5 2 】

前記ヒドロキシ基含有多官能(メタ)アクリレートの水酸基価は、顔料分散性が向上することから50mg KOH/g以上が好ましく、75mg KOH/g以上がより好ましく、100mg KOH/g以上がさらに好ましい。また、前記水酸基価は、極性基同士に

50

よる粘度上昇を抑制し、流動性を良好に保つことが出来るため 200 mg KOH / g 以下が好ましく、180 mg KOH / g 以下がより好ましく、160 mg KOH / g 以下がさらに好ましい。

【0053】

前記ヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートの原料の例としては、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、イソシアヌル酸、およびジペンタエリスリトール等の多価アルコールである。これらと(メタ)アクリレートとエステル化してヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートが得られる。アルキレンオキシドを付加してもよい。

【0054】

ヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートとしてはトリメチロールプロパンのジ(メタ)アクリレート、グリセリンのジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールのジ又はトリ(メタ)アクリレート、ジグリセリンのジ又はトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンのジ又はトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのジ、トリ、テトラ又はペンタ(メタ)アクリレート、およびこれらのエチレンオキシド付加体、プロピレンオキシド付加体、テトラエチレンオキシド付加体等が挙げられる。

【0055】

上記の中でも、本発明のインキが顔料分散性、流動性に優れるようになることから、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジグリセリントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートが特に好ましい。

【0056】

本発明のインキにおける(c)その他の重合性モノマーの含有量としては、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、さらに好ましくは20質量%以上とすることで、インキ被膜の熱水処理耐性を効果的に向上させることができる。また、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下とすることで、極性基同士による粘度上昇を抑制し、流動性を良好に保つことができ、インキのタック上昇の抑制や良好な塗膜外観(レベリング性)と耐地汚れ性を得ることができる。

【0057】

本発明のインキに含まれる(c)その他の重合性モノマーは、脂環骨格または炭素数6から18の脂肪族骨格を有する(メタ)アクリレートを含むことが好ましい。前記脂環骨格または炭素数6から18の脂肪族骨格を有する(メタ)アクリレートの添加により、インキの粘度、および表面自由エネルギーが低下するため、被印刷物となる基材へのインキ転移性、および密着性が向上する。

【0058】

脂環骨格または炭素数6から18の脂肪族骨格を有する(メタ)アクリレートのうち、炭素数6から18の脂肪族骨格を有する(メタ)アクリレートは、基材へのインキ転移性を向上させる上で好ましい。

【0059】

また、脂環骨格または炭素数6から18の脂肪族骨格を有する(メタ)アクリレートのうち、脂環骨格を有する(メタ)アクリレートは、活性エネルギー線照射による硬化時の体積収縮が小さくなり、基材に対する密着性が向上するため好ましい。前記脂環骨格は、より剛直で、硬化時の体積収縮が小さく、硬化皮膜の耐傷性などの膜物性が良好となることから、縮環骨格であることがより好ましい。前記脂環骨格としては、ノルボルナン骨格、アダマンタン骨格、トリシクロデカン骨格、ジシクロペンタジエン骨格などが挙げられ、特にトリシクロデカン骨格が好ましい。

【0060】

前記の脂環骨格または炭素数6から18の脂肪族骨格を有する(メタ)アクリレートを添加する場合には、基材へのインキ転移性、および密着性が向上するために、本発明のインキに対して1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、10質量%以上が

10

20

30

40

50

さらに好ましい。また、インキの粘度低下を抑制し耐地汚れ性を保つために、40質量%以下が好ましく、35質量%以下がより好ましい。

【0061】

前記脂環骨格または炭素数6から18の脂肪族骨格を有する(メタ)アクリレートは、活性エネルギー線への硬化感度が良好となり、硬化膜の強度を高め密着性が向上することから、(メタ)アクリレート由来構造を2つ以上有することが好ましい。

【0062】

炭素数6から18の脂肪族骨格を有する(メタ)アクリレートは、基材へのインキ転移性を向上させるために、炭素数は6以上が好ましく、より好ましくは8以上であり、さらに好ましくは10以上である。(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂、並びに親水性の多官能(メタ)アクリレートとの相溶性の低下、インキの粘性の上昇、およびインキ転移性の低下を抑制するために、炭素数は18以下が好ましく、より好ましくは16以下であり、さらに好ましくは14以下である。

10

【0063】

親水性の多官能(メタ)アクリレート全量を基準(1.00質量部)とした際の、炭素数6から18の脂肪族骨格を有する(メタ)アクリレートの割合は、親水性の多官能(メタ)アクリレートとの相溶性を適度に保ち、インキ転移性を向上させるために、0.02質量部以上が好ましく、0.04質量部以上がより好ましく、0.06質量部以上がさらに好ましい。た、同様の理由から、親水性の多官能(メタ)アクリレート全量を基準(1.00質量部)とした際の、炭素数6から18の脂肪族骨格を有する(メタ)アクリレートの割合は、0.30質量部以下が好ましく、0.20質量部以下がより好ましく、0.15質量部以下がさらに好ましく、0.12質量部以下がさらに好ましい。

20

【0064】

(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂の全量を基準(1.00質量部)とした際の、炭素数6から18の脂肪族骨格を有する(メタ)アクリレートの割合は、(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂との相溶性を適度に保ち、インキ転移性を向上させるために、0.10質量部以上が好ましく、0.15質量部以上がより好ましく、0.20質量部以上がさらに好ましい。また、同様の理由から、(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂全量を基準(1.00質量部)とした際の、炭素数6から18の脂肪族骨格を有する(メタ)アクリレートの割合は、0.60質量部以下が好ましく、0.45質量部以下がより好ましく、0.30質量部以下がさらに好ましい。

30

【0065】

前記脂環骨格または炭素数6から18の脂肪族骨格を有する(メタ)アクリレートの具体例としては、単官能では炭素数6から18の脂肪族骨格を有する(メタ)アクリレートとして、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、イソステアシル(メタ)アクリレートが挙げられ、脂環骨格を有する(メタ)アクリレートとして、イソボルニル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、ノルボルナン-2-メタノール(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリシクロペンテニル(メタ)アクリレート、トリシクロペンテニルオキシ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンモノメチロール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

40

【0066】

2官能では炭素数6から18の脂肪族骨格を有する(メタ)アクリレートとして、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,7-ヘプタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,11-ウンデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,13-トリデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,14-テトラデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,15-ペンタデカンジオールジ(メタ)

50

）アクリレート、１，１６－ヘキサデカンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１７－ヘプタデカンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１８－オクタデカンジオールジ（メタ）アクリレート、４－メチル－１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、４－エチル－１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。脂環骨格を有する（メタ）アクリレートとして、ジシクロペンタジエンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。また炭素数６から１８の脂肪族骨格を繰り返し単位として有するポリエステルジ（メタ）アクリレートでもよい。これらを２種以上含んでもよい。上記の中でも、硬化時の体積収縮が小さく、縮環骨格を有し、かつ２官能であるトリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートが特に好ましい。また、（ｂ）エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂、並びに親水性の多官能（メタ）アクリレートとの相溶性を適度に保ち、インキ転写性を向上させるために、１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレートも特に好ましい。なおここで官能数は、（メタ）アクリレート由来構造の数をいう。

10

【００６７】

本発明のインキは、有機顔料および／または無機顔料からなる顔料を含むことが好ましい。有機顔料の具体例としては、フタロシアニン系顔料、溶性アゾ系顔料、不溶性アゾ系顔料、レーキ顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリン系顔料、スレン系顔料、金属錯体系顔料等が挙げられ、その具体例としてはフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アゾレッド、モノアゾレッド、モノアゾイエロー、ジスアゾレッド、ジスアゾイエロー、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンダ、イソインドリンイエロー等が挙げら

20

【００６８】

無機顔料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナホワイト、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ベンガラ、カドミウムレッド、黄鉛、亜鉛黄、紺青、群青、酸化物被覆ガラス粉末、酸化物被覆雲母、酸化物被覆金属粒子、アルミニウム粉、金粉、銀粉、銅粉、亜鉛粉、ステンレス粉、ニッケル粉、有機ベントナイト、酸化鉄、カーボンブラック、グラファイト等が挙げられる。

【００６９】

透明なプラスチックフィルムの下地色として印刷するインキの場合、隠蔽性を付与する二酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナホワイト等の白色顔料が好ましい。

30

【００７０】

前記白色顔料の粒子径としては、散乱により可視光の透過率が最も低下する、２００ｎｍ以上３００ｎｍ以下であることが好ましい。

【００７１】

本発明の印刷用インキ中に含まれる顔料濃度は、比重が２以下の有機顔料やカーボンブラックであれば、印刷濃度を得るために、５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましく、１５質量％以上がさらに好ましい。また、インキの流動性を向上し、良好な転移性を得るために、５０質量％以下が好ましく、４５質量％以下がより好ましく、４０質量％以下がさらに好ましい。比重が２より大きい無機顔料であれば、印刷濃度を得るために、２０質量％以上が好ましく、３０質量％以上がより好ましく、４０質量％以上がさらに好ましい。また、インキの流動性を向上し、良好な転移性を得るために、７０質量％以下が好ましく、６０質量％以下がより好ましく、５０質量％以下がさらに好ましい。

40

【００７２】

本発明の印刷用インキは、アシルホスフィンオキシド化合物を含むことが好ましい。前記アシルホスフィンオキシド化合物は、３５０ｎｍ以上の長波長域の光も吸収するため、紫外光を吸収あるいは反射する顔料が含まれる系においても、高い感度を有する。加えて、アシルホスフィンオキシド化合物は、いったん反応した後は光吸収が無くなるフォトブリーチング効果を有し、この効果により、優れた内部硬化性を示す。また、前記アシルホスフィンオキシド化合物は、一般に多官能（メタ）アクリレートに対する溶解性が低いため、均一にインキ中に拡散せず、結果として、添加量に見合った感度の向上が見られない

50

場合や、アシルホスフィンオキシド化合物の析出によりインキ流動性が低下する場合がある。一方で、前記アシルホスフィンオキシド化合物は前記ヒドロキシル基を有する多官能（メタ）アクリレートに対して高相溶性を示すため、媒体中に均一に拡散し、結果として活性エネルギー線に対する感度が向上する。

【0073】

前記アシルホスフィンオキシド化合物の具体例としては、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキシド、2, 6 - ジメチルベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキシド、2, 6 - ジメトキシベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキシド、ベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキシド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ビス（4 - メトキシフェニル）ホスフィンオキシド、2, 6 - ジメチルベンゾイル - ビス（4 - メトキシフェニル）ホスフィンオキシド、2, 6 - ジメトキシベンゾイル - ビス（4 - メトキシフェニル）ホスフィンオキシド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - 4 - メトキシフェニル - フェニル - ホスフィンオキシド、2, 6 - ジメチルベンゾイル - 4 - メトキシフェニル - フェニル - ホスフィンオキシド、2, 6 - ジメトキシベンゾイル - 4 - メトキシフェニル - フェニル - ホスフィンオキシド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジシクロヘキシル - ホスフィンオキシド、2, 6 - ジメチルベンゾイル - ジシクロヘキシル - ホスフィンオキシド、2, 6 - ジメトキシベンゾイル - ジシクロヘキシル - ホスフィンオキシド、ベンゾイル - ビス（2, 4, 6 - トリメチルフェニル）ホスフィンオキシド、ビス（2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル） - フェニル - ホスフィンオキシド、ビス（2, 6 - ジメチルベンゾイル） - フェニル - ホスフィンオキシド、ビス（2, 6 - ジメトキシベンゾイル） - フェニル - ホスフィンオキシド、ビス（2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル） - 2, 4, 4 - トリメチルペンチル - ホスフィンオキシド、ビス（2, 6 - ジメチルベンゾイル） - 2, 4, 4 - トリメチルペンチル - ホスフィンオキシド、ビス（2, 6 - ジメチルベンゾイル） - 2, 4, 4 - トリメチルペンチル - ホスフィンオキシド等が挙げられる。中でも入手が容易である2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキシド、ビス（2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル） - フェニル - ホスフィンオキシド、ビス（2, 6 - ジメトキシベンゾイル） - 2, 4, 4 - トリメチルペンチル - ホスフィンオキシドが特に好ましい。

【0074】

本発明の印刷用インキは、350 nm以上の発光に対する硬化感度を向上させるために、前記アシルホスフィンオキシド化合物を1質量%以上含むことが好ましく、3質量%以上がより好ましく、5質量%以上がさらに好ましい。また、インキの保存安定性を向上させ、流動性を良好に保つ上で、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。

【0075】

本発明の印刷用インキは、増感剤を含有することができる。増感剤の具体例としては、2 - メチルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4 - ジクロロチオキサントン、2, 3 - ビス（4 - ジエチルアミノベンザル）シクロペンタノン、2, 6 - ビス（4 - ジメチルアミノベンザル）シクロヘキサノン、2, 6 - ビス（4 - ジメチルアミノベンザル） - 4 - メチルシクロヘキサノン、4, 4 - ビス（ジメチルアミノ） - ベンゾフェノン（別名：ミヒラーケトン）、4, 4 - ビス（ジエチルアミノ） - ベンゾフェノン、4, 4 - ビス（ジメチルアミノ）カルコン、4, 4 - ビス（ジエチルアミノ）カルコン、p - ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、p - ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2 - （p - ジメチルアミノフェニルピニレン） - イソナフトチアゾール、1, 3 - ビス（4 - ジメチルアミノベンザル）アセトン、1, 3 - カルボニル - ビス（4 - ジエチルアミノベンザル）アセトン、3, 3 - カルボニル - ビス（7 - ジエチルアミノクマリン）、N - フェニル - N - エチルエタノールアミン、N - フェニルエタノールアミン、N - トリルジエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸メチル、ジエチルアミノ安息香酸エチル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミ

ル、3 - フェニル - 5 - ベンゾイルチオテトラゾール、1 - フェニル - 5 - エトキシカルボニルチオテトラゾールなどが挙げられる。

【0076】

増感剤を添加する場合、その含有量は、印刷用インキが良好な感度を得られることから、印刷用インキの0.1質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、3質量%以上がさらに好ましい。また、前記活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキの保存安定性が向上することから、前記活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキの20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。

【0077】

本発明のインキは、重合禁止剤を含有することが好ましい。重合禁止剤の具体的な例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンのモノエステル化物、N - ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、p - t - ブチルカテコール、N - フェニルナフチルアミン、2, 6 - ジ - t - ブチル - p - メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられる。重合禁止剤を添加する場合、その含有量は、前記活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキが良好な保存安定性を得られることから、活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキの0.001質量%以上が好ましく、良好な感度を得られる5質量%以下が好ましい。

【0078】

本発明の印刷用インキは、シリコーン液体、アルキル(メタ)アクリレート、植物油、植物油由来の脂肪酸エステル、炭化水素系溶媒、およびフルオロカーボンから選ばれる成分の1種類以上を含むことができる。特にシリコーン液体、アルキル(メタ)アクリレート、炭化水素系溶媒、およびフルオロカーボンから選ばれる成分の1種類以上を含むとよい。

【0079】

前記成分は、水なし平版印刷版の非画線部であるシリコーンゴムへのインキ付着性を低下させる効果がある。シリコーンゴムへのインキ付着性を低下させる理由は以下のように推測される。すなわち、インキに含まれる前記成分は、シリコーンゴム表面との接触によりインキ中から拡散し、シリコーンゴム表面を薄膜状に覆う。このようにして形成された薄膜がシリコーンゴム表面へのインキの付着を阻止し、シリコーンゴム表面の地汚れを防止すると推測される。

【0080】

前記成分のうち、アルキル(メタ)アクリレートは、活性エネルギー線照射時に硬化することから、インキの硬化膜の耐水性を向上させると同時に活性エネルギー線に対する感度が向上するため好ましい。前記成分の具体的な化合物は次のとおりである。

【0081】

シリコーン液体としては、ジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン、アルキル変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、アラキル変性シリコーン、脂肪酸アミド変性シリコーン、脂肪酸エステル変性シリコーン、フルオロアルキル変性シリコーン、メチルハイドロジェンシリコーン、シラノール変性シリコーン、アルコール変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、エポキシポリエーテル変性シリコーン、フェノール変性シリコーン、カルボキシ変性シリコーン、メルカプト変性シリコーン等が挙げられる。

【0082】

アルキル(メタ)アクリレートとしては、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、イソオクタデシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。アルキル(メタ)アクリレートのアルキル基は、炭素数が好ましくは5 ~ 24、より好ましくは6 ~ 21であるとよい。

【0083】

10

20

30

40

50

植物油としては、大豆油、アマニ油、サフラワー油、桐油、トール油、脱水ヒマシ油等が挙げられる。

【 0 0 8 4 】

植物油由来の脂肪酸エステルとしてはステアリン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸等炭素数 15 ~ 20 程度のアルキル主鎖を有する脂肪酸の、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert - ブチル、2 - エチルヘキシル等の炭素数 1 ~ 10 程度のアルキルエステル等が挙げられる。

【 0 0 8 5 】

炭化水素系溶媒としては、ポリオレフィンオイル、ナフテンオイル、パラフィンオイル等が挙げられる。

10

【 0 0 8 6 】

フルオロカーボンとしては、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロエタン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - ノナフルオロブタン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - トリデカフルオロヘキサン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8 - ヘプタデカフルオロオクタン、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロプロパン、1, 1, 1, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロ - 2 - トリフルオロメチルブタン、1, 1, 1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - ドデカフルオロ - 2 - トリフルオロメチルヘキサン、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロブタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - ドデカフルオロヘキサン等が挙げられる。

20

【 0 0 8 7 】

本発明の印刷用インキは、耐地汚れ性を向上させることから、上述したシリコーン液体、植物油、植物油由来の脂肪酸エステル、炭化水素系溶媒、およびフルオロカーボンから選ばれる 1 種類以上の成分を 0.5 質量% 以上含むことが好ましい。より好ましくは、1 質量% 以上であり、さらに好ましくは、2 質量% 以上である。また、活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキの保存安定性を向上させることができることから、10 質量% 以下含むことが好ましい。より好ましくは、8 質量% 以下であり、さらに好ましくは 5 質量% 以下である。

【 0 0 8 8 】

30

本発明の印刷用インキは、顔料の分散性を高めるために顔料分散剤を含むことが好ましい。使用する顔料の密度、粒子径、表面積等によって最適な含有量は異なるが、前記顔料分散剤は前記顔料の表面に作用し、前記顔料の凝集を抑制する。これにより顔料分散性が高まり、前記活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキの流動性が向上する。

【 0 0 8 9 】

前記顔料分散剤の具体例としては、BYK Chemie 社製「Anti - Terra - U」、「Anti - Terra - 203 / 204」、「Disperbyk - 101、102、103、106、107、110、111、115、118、130、140、142、145、161、162、163、164、165、166、167、168、170、171、174、180、181、182、184、185、187、190、191、192、193、199、2000、2001、2008、2009、2010、2012、2013、2015、2022、2025、2026、2050、2055、2060、2061、2070、2096、2150、2151、2152、2155、2163、2164、2200、2205、9067、9076」、「Bykumen」、「BYK - P104、P105」、「P104S、240S」、「Lactimon」が挙げられる。

40

【 0 0 9 0 】

なお「Bykumen」および「Lactimon」は登録商標である。

【 0 0 9 1 】

また、Efka CHEMICALS 社製「エフカ 44、46、47、48、49、5

50

4、63、64、65、66、71、701、764、766」、「エフカポリマー100、150、400、401、402、403、450、451、452、453、745」、共栄社化学社製「フローレン TG-710」、「フローノンSH-290、SP-1000」、「ポリフローNo.50E、No.300」、楠本化成社製「ディスパロン325、KS-860、873SN、874、1401、#2150、#7004」が挙げられる。

【0092】

なお「E F K A」、「フローレン」、「フローノン」、「ディスパロン」は登録商標である。

【0093】

さらに、花王社製「デモールRN、N、MS、C、SN-B、EP」、「ホモゲノールL-18」、「エマルゲン920、930、931、935、950、985」、「アセタミン24、86」、アビシア社製「ソルスパー5000、13940、17000、24000GR、32000、33000、39000、41000、53000」、味の素ファインテクノ社製「アジスパーPB821、822、824」等が挙げられる。

【0094】

なお、「デモール」、「ホモゲノール」、「エマルゲン」、「アセタミン」、「ソルスパー」、「アジスパー」は登録商標である。

【0095】

前記顔料分散剤の含有量は、前記活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキの流動性が向上することから、前記顔料に対して、5質量%以上50質量%以下であることが好ましい。

【0096】

本発明の印刷用インキには、必要に応じてワックス、消泡剤、転移性向上剤、レベリング剤等の添加剤を使用することが可能である。

【0097】

本発明の印刷用インキの粘度は、コーンプレート型回転式粘度計を用い、35において測定される。コーンプレート型回転式粘度計において、コーンとプレートの形状は、平らなプレートの面にコーンの円錐形の頂点が垂直にかつ点接触するような構造になっている。コーンとプレート面との間に測定試料をはさみ、コーン回転時にコーンにかかるトルクを元に粘度が測定される。

【0098】

回転数0.5rpmにおける粘度(A)は、5Pa・s以上100Pa・s以下であることが好ましい。前記粘度(A)が5Pa・s以上であることによって、インキが、良好なローラー間の転移性を示す傾向にある。より好ましくは、10Pa・s以上であり、さらに好ましくは20Pa・s以上である。また、前記粘度(A)が100Pa・s以下であることによって、前記インキの流動性が良好となり、特に白インキであれば、隠蔽性が向上する。より好ましくは80Pa・s以下であり、さらに好ましくは60Pa・s以下である。

【0099】

また、回転数50rpmにおける粘度(B)は、10Pa・s以上40Pa・s以下であることが好ましい。前記粘度(B)が、10Pa・s以上であることによって、インキの耐地汚れ性を向上させることが出来る。より好ましくは、15Pa・s以上であり、さらに好ましくは20Pa・s以上である。また、前記粘度(B)が40Pa・s以下であることによって、前記インキの平版印刷版への転移性(画線部に対する着肉性)が向上する。より好ましくは35Pa・s以下であり、さらに好ましくは30Pa・s以下である。

【0100】

また、回転数20rpmにおける粘度(C)は、10Pa・s以上40Pa・s以下であることが好ましい。前記粘度(C)が、10Pa・s以上であることによって、インキの耐地汚れ性を向上させることが出来る。より好ましくは、15Pa・s以上であり、さ

10

20

30

40

50

らに好ましくは $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上である。また、前記粘度 (C) が $40 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることによって、前記インキの平版印刷版への転移性 (画線部に対する着肉性) が向上する。より好ましくは $35 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、さらに好ましくは $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。

【0101】

前記粘度 (A) と前記粘度 (B) の比率である、粘度比率 (B) / (A) は、 0.25 以上 0.4 以下であることが好ましい。より好ましくは 0.30 以上 0.4 以下であり、さらに好ましくは 0.35 以上 0.4 以下である。前記粘度比 (B) / (A) が上記範囲内にあることによって、インキの耐地汚れ性と流動性を両立可能であり、そのインキを用いると地汚れ無く、画線部が平滑な高品質の印刷物が得られる。

【0102】

前記粘度 (B) と前記粘度 (C) の比率である、粘度比率 (B) / (C) は、 0.60 以上 1.00 以下であることが好ましい。より好ましくは 0.70 以上 1.00 以下であり、さらに好ましくは 0.80 以上 1.00 以下である。前記粘度比 (B) / (C) が上記範囲内にあることによって、幅広い印刷速度・印刷条件に対して安定した性能を発揮し、地汚れ無く良好な品質の印刷物を得ることができる。

【0103】

本発明の印刷用インキは、界面活性剤を含むことが好ましい。前記活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキが界面活性剤を含むことにより、例えば水あり平版印刷時に、適切な量 (一般にインキ全量の $10 \sim 20$ 質量%と言われる) の湿し水を取り込み乳化することで、非画線部の湿し水に対する反発性が増し、インキの耐地汚れ性が向上する。

【0104】

前記界面活性剤の親水性基と疎水性基の比率は HLB 値により表される。ここで言う HLB 値とは界面活性剤の水と油への親和性の程度を表す値であり、HLB 値は 0 から 20 までの値を取り、 0 に近いほど親油性が高く 20 に近いほど親水性が高いことを意味する。前記界面活性剤の HLB 値としては、水を溶解することから、 8 以上であることが好ましく、 10 以上がより好ましい。また、前記活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキに溶解することから、 18 以下であることが好ましく、 16 以下がより好ましい。

【0105】

前記界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンパルミチンエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンステアリルエーテル、ポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシプロピレンパルミチンエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンラウリルエーテル、ポリオキシアルキレンオレイルエーテル、ポリオキシアルキレンステアリルエーテル、ポリオキシアルキレンセチルエーテル、ポリオキシアルキレンパルミチンエーテルや、ソルビタン酸のモノ、ジ、トリアルキルエーテル、ソルビタン酸のモノ、ジ、トリラウリルエーテル、ソルビタン酸のモノ、ジ、トリオレイルエーテル、ソルビタン酸のモノ、ジ、トリステアリルエーテル、ソルビタン酸のモノ、ジ、トリセチルエーテル、ソルビタン酸のモノ、ジ、トリパルミチンエーテルや、ポリオキシエチレンソルビタン酸のモノ、ジ、トリアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン酸のモノ、ジ、トリラウリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン酸のモノ、ジ、トリオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン酸のモノ、ジ、トリステアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン酸のモノ、ジ、トリセチルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン酸のモノ、ジ、トリパルミチンエーテルや、ポリエーテル変性シリコンオイルなどが挙げられ、HLB 値が 8 以上 18 以下にあるものが好ましく用いられる。

【0106】

本発明の印刷用インキを水あり平版印刷に用いる場合の、インキに対する界面活性剤の含有量としては、湿し水を取り込み乳化状態が安定することから、 0.01 質量% 以上が

10

20

30

40

50

好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上がさらに好ましい。また、印刷用インキが印刷中に湿し水を過剰に取り込み湿し水と相溶しないよう、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましい。

【0107】

本発明の印刷用インキは、印刷基材へのインキ転移性を保つため、インキタック値は5.0以上が好ましい。また、位置精度の優れた印刷物を得られるため、インキタック値は18.0以下が好ましく、15.0以下がより好ましく、12.0以下がさらに好ましい。なお、インキタック値とはインキの粘り気を表す指標であり、インコメーターによって計測される。

【0108】

本発明の印刷用インキは、プラスチックフィルムに対して良好な密着性を示し、かつ熱水処理時にも密着性能が低下しないという優れた効果を奏するので、インキとプラスチックフィルム等の基材の表面との間の密着性が不足するという従来の活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキを解決できたものである。すなわち、本発明の印刷用インキは、活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキとして好適に用いることができる。

【0109】

本発明の印刷用インキの製造方法を次に述べる。

【0110】

本発明の印刷用インキは、(a)ウレタンアクリレート、(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂などの樹脂、(c)重合性モノマー、好ましくは顔料、およびその他成分を、必要に応じて5~100で加温溶解した後、ニーダー、三本ロールミル、ボールミル、遊星式ボールミル、ビーズミル、ロールミル、アトライター、サンドミル、ゲートミキサー、ペイントシェーカー、ホモジナイザー、自公転型攪拌機等の攪拌機または混練機で均質に混合し分散することで得られる。混合分散後、もしくは混合分散の過程で、真空もしくは減圧条件下で脱泡することも好ましく行われる。

【0111】

本発明の印刷用インキを用いた印刷物の製造方法について説明する。まず、本発明の印刷用インキを、平版印刷法で被印刷物となる基材上に塗布する工程によりインキ塗膜を有する印刷物を得ることができる。

【0112】

基材としては、アート紙、コート紙、キャスト紙、合成紙、新聞用紙、アルミ蒸着紙、金属、プラスチックフィルムなどが挙げられるが、本発明の印刷用インキはプラスチックフィルムに対する転移性に優れるので、基材としてプラスチックフィルムを用いることが好ましい。また、プラスチックフィルムが紙上にラミネートされたプラスチックフィルムラミネート紙、アルミニウム、亜鉛、銅などの金属がプラスチック上に蒸着された金属蒸着プラスチックフィルム等も好ましく用いることができる。前記プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどを挙げることができ、なかでもポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、およびポリアミドからなる群より選ばれる少なくとも1種、特にポリプロピレンを含むものが、本発明のインキの良好な転移性を示すので好ましい。

【0113】

またこれらのプラスチックフィルムは易接着性の付与のため、プライマ樹脂のコーティング、コロナ放電処理、プラズマ処理の表面処理を施すことが好ましい。

【0114】

本発明に係る印刷物の製造方法において、基材の印刷面側の表面の窒素元素濃度が0.5原子%以上10.0原子%以下である基材を用いることが好ましい。基材の表面に存在するアミノ基等の窒素原子を含有する化合物に由来する官能基が、インキ中の特に親水性基を有する樹脂、および多官能(メタ)アクリレート間の水素結合等の分子間力によって、インキの転移性、およびインキと基材との密着性を向上させることができるため、窒素

10

20

30

40

50

元素濃度は0.5原子%以上が好ましい。また、活性エネルギー線照射や、長時間の紫外線暴露等による黄変を防ぐために、10.0原子%以下が好ましい。

【0115】

本発明において、基材表面の窒素元素濃度は、基材表面の平均窒素元素濃度であり、X線光電子分光法(XPS)やラザフォード後方散乱分析(RBS)等の一般的な組成分析手法によって測定することが出来る。好ましい分析手法は、X線光電子分光法にて、励起X線がmonochromatic Al K_{1,2}線、X線径が200μm、光電子脱出角度すなわちフィルム表面に対する検出器の傾きが45°または60°である。検出器の傾きは、後述する易接着層の膜厚によって、適宜選択することができる。

【0116】

本発明の印刷物の製造方法では、前記基材が印刷面側の表面に有機物を含む易接着層を有することが好ましい。易接着層中の有機物に由来する官能基と、インキ中の特に酸性基を有する樹脂、および多官能(メタ)アクリレートとの水素結合等の分子間力によって、インキの転移性、およびインキと基材との密着性が向上する。

【0117】

易接着層は、アミン類、アミド類、イソシアネート類およびウレタン類から選ばれる少なくとも1種類の化合物を含有することが好ましい。なかでも、ウレタン結合を有することで易接着層中にハードセグメントを形成し高い凝集力の塗膜を形成できること、またウレタン結合の水素結合力によりインキとの密着力を向上できることから、少なくともウレタン構造を有することが好ましい。

【0118】

易接着層におけるアミン類としては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジヒェニルジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、エチレンジアミン四酢酸、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、などのN、N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、2-(メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-(メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムプロマイド、2-(メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムジメチルホスフェートなどの(メタ)アクリロイルオキシアアルキルトリアルキルアンモニウム塩、メタクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムプロマイドなどの(メタ)アクリロイルアミノアルキルトリアルキルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム(メタ)アクリレートなどのテトラアルキル(メタ)アクリレート、トリメチルベンジルアンモニウム(メタ)アクリレートなどのトリアルキルベンジルアンモニウム(メタ)アクリレートなどなどが挙げられる。

【0119】

易接着層におけるアミド類としては、例えば、エチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等の脂肪族アミド、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどのN、N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。イソシアネート類としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、1,6-ジイソシアネートヘキサン、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールの付加物、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、ポリオール変性ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、3,3'-ビトリレン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネートなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0120】

易接着層におけるイソシアネート類としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、キシリレンジイソシアネート等の芳香族脂肪族ジイソシアネート類、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等の脂環式ジイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類、これらの化合物を単一あるいは複数でトリメチロールプロパン等とあらかじめ付加させたポリイソシアネート類などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。例えば、上記表層に、アミン化合物およびイソシアネート化合物を含むとは、アミン基およびイソシアネート基を1つの化合物中に有する場合も含まれる。

10

【0121】

易接着層におけるウレタン類としては、例えば、ポリオールとイソシアネート化合物を公知の重合方法で得たものを使用してよい。構成成分として、少なくともポリオールとイソシアネート化合物を含み、さらに必要に応じて鎖延長剤を含むことができる。ポリオールとしては、多価カルボン酸(例えば、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等)またはそれらの酸無水物と多価アルコール(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール等)の反応から得られるポリエステルポリオール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール等ポリエーテルポリオール類、ポリカーボネートポリオール類やポリオレフィンポリオール類、アクリルポリオール類などが挙げられる。

20

【0122】

易接着層中に含まれるアミン類、アミド類、イソシアネート類およびウレタン類の含有量は、特に限定されないが、易接着層全体を100質量%としたとき、0.1質量%以上80質量%以下が好ましく、1.0質量%以上50質量%以下がより好ましく、5質量%以上20質量%以下が特に好ましい。

30

【0123】

易接着層は、さらに樹脂成分を含んでいてもよい。その樹脂成分は、基材に対し接着性を有するものであれば特に限定されないが、例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、尿素樹脂などを好適に用いることができる。好ましくはポリエステル、アクリル樹脂であり、特に、フタル酸骨格を有するポリエステルが好ましく用いられる。また、前述のウレタン類がウレタン樹脂として含まれていてもよい。また、異なる2種類以上の樹脂を組み合わせて用いてもよい。

【0124】

易接着層は、フィルムとしての特性を損なわない範囲で、架橋剤、可塑剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、有機または無機の微粒子、ワックス剤、酸化防止剤、耐候剤、帯電防止剤、顔料等の各種添加剤を適宜含有していてもよい。架橋剤としては、例えば、メラミン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、エポキシ系架橋剤、メチロール化或いはアルキロール化した尿素系架橋剤、アクリルアミド系架橋剤、ポリアミド系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、各種シランカップリング剤、各種チタネート系カップリング剤等を用いることができる。

40

【0125】

易接着層の厚みは、光学特性や生産性に合わせて適宜調整することができるが、10nm以上5000nm以下が好ましい。より好ましくは、50nm以上3000nm以下であり、特に好ましくは100nm以上1000nm以下である。厚みが10nm以上の場合、基材上に欠点なく均一に塗布することが可能となり、均一に密着性を付与することが

50

できる。また、厚みが5000nm以下の場合、光学特性への悪影響を低減することができる。

【0126】

前記基材の厚みとしては、軟包装用途に用いる場合、印刷に必要な基材の機械的強度から5μm以上が好ましく、10μm以上がより好ましい。また、基材のコストが安価となる50μm以下が好ましく、30μm以下がより好ましい。

【0127】

本発明の印刷用インキを基材上へ塗布する方法としては、フレキソ印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、バーコーター等の周知の方法により、基材上に塗布することができる。特に平版印刷が好ましく、平版印刷の方式としては、水あり印刷、水なし印刷とあるが、どちらの方式も用いることが可能である。水なし印刷であれば湿し水を用いないので、印刷網点の再現性が良いため高精細な絵柄を印刷でき、また環境負荷に優れた印刷方式となる。基材としては、枚葉、ロールフィルムのいずれも用いることが可能である。軟包装用の薄膜フィルムに印刷する場合は、ロールフィルムを用い、ロールトゥロールで印刷することが好ましい。

【0128】

本発明の印刷用インキを印刷する際に用いる平版には、シリコーンゴムを塗布した水なし平版を用いることができる。このシリコーンゴム層の現像前の形成量は、良好な地汚れ耐性と1つの版で大きい加工数量の印刷が可能となるための耐刷性を得るため、2.6g/m²以上が好ましく、3.0g/m²以上がより好ましい。また、良好な画像再現性を得るため8.0g/m²以下が好ましく、6.5g/m²以下がより好ましい。シリコーンゴム層の塗布量が上記範囲にあることで、地汚れがなく大きい数量の印刷ができ且つ画像再現性も良い印刷物を得ることができる。

【0129】

印刷物上のインキ塗膜（インキ硬化膜）の厚みは0.1～50μmであることが好ましい。インキ塗膜の厚みがこの範囲内であることにより、良好な印刷品質を保ちつつ、インキコストを低減させることが出来る。

【0130】

また、印刷される基材にインキを転写した後、基材上に印刷されたインキ塗膜に対してさらに活性エネルギー線を照射する工程を含むことができる。活性エネルギー線を照射することで、印刷物上のインキ塗膜を瞬時に硬化させることができる。前記活性エネルギー線としては、硬化反応に必要な励起エネルギーを有するものであればいずれも用いることができ、例えば紫外線や電子線などが好ましく用いられる。電子線を用いると、光重合開始剤をインキに入れずとも塗膜を硬化させることができるので、医薬品包装や食品包装等の内容物への低分子量化合物のマイグレーションが忌避される用途に特に好適である。電子線により硬化させる場合は、100～500keVのエネルギー線を有する電子線装置が好ましく用いられる。

【0131】

電子線の照射量は、インキ塗膜の良好な硬化性を担保するため、5kGy以上が好ましく、10kGy以上がより好ましく、20kGy以上が更に好ましい。また、電子線照射による印刷基材の劣化や変色を防ぐため、80kGy以下が好ましく、50kGy以下がより好ましい。なお、電子線の浸透深さに寄与する加速電圧は、80kV以上300kV以下が望ましい。

【0132】

紫外線により硬化させる場合は、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、発光ダイオード（LED）等の紫外線照射装置が好ましく用いられる。波長350～420nmの輝線を発する発光ダイオードを用いることが、省電力・低コスト化の点から好ましい。

【0133】

本発明の印刷物は、少なくとも基材、本発明の印刷用インキ、接着剤、およびシーラン

トフィルムと呼ばれる熱溶融フィルムを含むことが好ましい。前記シーラントフィルムは特に限定されるものではないが、例えば、厚みが $20 \sim 120 \mu\text{m}$ の、無延伸ポリプロピレンフィルム(CPP)や直鎖状低密度ポリエチレンフィルム(LLDPE)等が上げられる。このシーラントフィルムは、前記印刷物をシーラントフィルムが向かい合うように袋を形成した状態で、外周を熱シールすることで、内容物を入れるパウチを形成する役割を有する。また、シーラントフィルムの材質や厚みを適性に選定することで、内容物の保護や、その後の工程に堪える物性を保つことができる。

【0134】

前記印刷物積層体は、積層体形成後に、熱水処理工程を含むことができる。この熱水処理工程としては、一般に 100 以下・常圧環境下で処理されるボイル処理と、 100 以上・加圧環境下で処理されるレトルト処理が上げられる。レトルト処理は 120 、加圧環境下で処理されることが多い。従来、このような熱水処理工程により、基材と印刷用インキとの密着強度が低下することがあったが、本発明の印刷用インキにより、熱水処理時にも密着性能が低下しない印刷物を得ることができる。本発明の印刷物における密着強度は $1.0\text{N}/15\text{mm}$ 以上が好ましく、より好ましくは $1.5\text{N}/15\text{mm}$ 以上、さらに好ましくは $2.0\text{N}/15\text{mm}$ 以上、さらに好ましくは $3.0\text{N}/15\text{mm}$ 以上、もしくは破壊モードが基材破断であること(すなわち、剥離よりも基材の破断が先に生じること)である。

【実施例】

【0135】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0136】

<測定方法、評価方法>

(1) 重量平均分子量の測定

樹脂の重量平均分子量はテトラヒドロフランを移動相としたゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定した。GPCはHLC-8220(東ソー(株)製)、カラムはTSKgel SuperHM-H(東ソー(株)製)、TSKgel SuperHM-H(東ソー(株)製)、TSKgel SuperH2000(東ソー(株)製)の順で連結したものをを用い、RI検出は前記GPCに内蔵されたRI検出器を用い測定した。検量線はポリスチレン標準物質を用いて作成し、試料の重量平均分子量を計算した。

測定試料の作成方法を説明する。濃度が 0.25 質量%となるように試料をテトラヒドロフランで希釈し、希釈溶液をミックスローター(MIX-ROTAR VMR-5、アズワン(株)社製)にて5分間 100rpm で攪拌し溶解させ、 $0.2\mu\text{m}$ フィルター(Z227536-100EA、SIGMA社製)でろ過して、ろ液を測定試料とした。

測定条件を説明する。打ち込み量は $10\mu\text{L}$ 、分析時間は30分、流量は $0.4\text{mL}/\text{min}$ 、カラム温度は 40 として、測定した。

【0137】

(2) 密着性評価

インキをRIテスターPI-600(テスター産業社製)にて、基材フィルム上に塗布量が $1\text{g}/\text{m}^2$ となるように転写し、岩崎電気(株)製電子線照射装置EC250/30/90LS(加速電圧 125kV 、照射量 30kGy)を用いて、ベルトコンベアースピード $9\text{m}/\text{分}$ で電子線を照射してインキ硬化膜を有する基材フィルムを得た。なお、電子線照射量を 5kGy 未満としたときは、インキの硬化性不足による硬化膜にタックが残り、電子線照射量を 80kGy より大きくすると基材フィルムの黄変が見られた。前記インキ硬化膜上に接着剤としてタケラックA626/タケネートA-65(質量比 $16/1$ で混合、ともに三井化学社製)をバーコート法で塗布して、 80 で1分乾燥させた後の塗布量が $4.0\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗膜を形成した。前記接着剤を塗布した基材フィルムと、シーラントとして直鎖状低密度ポリエチレンLL-XHT50(フタムラ化学社製、厚み $50\mu\text{m}$)をハンドローラーでラミネートし、その後 40 にて72時間エージング

10

20

30

40

50

することでシーラント／接着剤／インキ硬化膜／基材フィルムのフィルム積層体を得た。
なお「タケラック」および「タケネート」は登録商標である。

【0138】

前記フィルム積層体（10cm×10cmの正方形）を2枚準備して、シーラント同士が互いに接するように重ねた後に、ヒートシーラーTP-701-B（テスター産業社製）を用いて、4辺のうち3辺についてヒータ温度180℃、圧力0.1MPa、時間1.0秒でシール加工することで1辺が空いた袋を作製した。この袋に純水50mlを入れた後に空気を十分に除去して残りの1辺を前記シートシーラーでシールを行うことで、内部に純水が入ったフィルム積層体で形成されたパウチを得た。

【0139】

95 に設定したウォーターバスの中に、前記パウチを投入して30分間の熱水処理を行った。熱水処理後のパウチはシール部分を切り取り、内部の水を取り除くことで、熱水処理後のフィルム積層体を得た。

【0140】

熱水処理前後のフィルム積層体について、幅15mm、長さ50mmの切片を切り出し、テンシロン万能材料試験機（エー・アンド・デイ社製、型番「RTG 1210」）を用いて、90度T型剥離法（JIS K 6854-3）にて基材フィルムとシーラントを上下のチャックに挟んで剥離強度測定を行い、第一極大点の荷重値をラミネート剥離強度とした。試験環境は気温25℃・湿度50%、試験速度は300mm/分であった。
各実施例・比較例の主な破壊モードは基材フィルムとインキの界面剥離であったが、基材破断が生じたものについては表中においてアスタリスク（「*」）を付した。

【0141】

（3）相溶性

各実施例・比較例に記載の、樹脂、重合性モノマー1、重合性モノマー2、重合禁止剤で得た樹脂ワニスに、各実施例・比較例に記載のウレタン（メタ）アクリレートを、各実施例・比較例に記載の配合で添加したときの塗液外観について、全く透明で非常に良好なものをSS、透明で良好な物をS、概ね透明で良好なものをA、やや白濁しているが実用上問題ないものをB、白濁しているものをCと判断した。

【0142】

（4）粘度

インキの粘度は、コーンの直径40mm、傾斜角1.0°のコーンプレート型回転式粘度計を用い、35℃において測定した。

【0143】

（5）塗膜外観

RIテスターPI-600（テスター産業社製）にて作成した印刷物の塗膜外観を目視で評価し、印刷ムラ等の外観不良なきものをA、若干の外観不良が見られるが実用上問題ないものをB、著しい外観不良が見られるものをCと判断した。

【0144】

（6）タック値

作成したインキ1.3mlをインコメーターINKOGRAPH TYPE-V（テスター産業社製）のローラーに塗布し、ローラー温度38℃、回転速度400rpmにて運転し、1分後のタック値を測定した。

【0145】

（7）耐地汚れ性

RIテスターPI-600（テスター産業社製）のローラー上に各実施例・比較例のインキを0.5gのせ、水なし平版印刷板TAC-VG-5（東レ社製）の非画線部に転写した。さらに、その転写したインキを白色のコート紙に転写して、色濃度を反射濃度計SpectroEye（Gretag Macbeth製）を用いて測定した。色濃度が0.1未満であると耐地汚れ性が特に良好でS、0.1以上0.2未満が良好でA、0.2以上0.3未満が合格でB、0.3以上をCと判断した。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 6 】

(8) インキ転移性の評価

縦 (印刷方向) 8 5 4 mm × 横 (印刷幅方向) 1 , 0 7 0 mm の版の中心に縦 (印刷方向) 4 0 0 mm × 横 (印刷幅方向) 9 0 0 mm の帯状のベタ画像を設けた水なし平版印刷版 (T A C V G 5、東レ (株) 製) をオフセット輪転印刷機 (C I - 8、C O M E X I 社製) に装着し、実施例および比較例に記載のインキを用いて、ポリエステルフィルム P T M 1 2 (ユニチカ社製、厚み 1 2 μ m) に印刷速度 2 0 0 m / 分、インキ供給量 5 0 % で、1 , 0 0 0 m 印刷し、上質紙を紙白 (反射濃度 0 の基準) としてベタ部の反射濃度を反射濃度計 (G r e t a g M a c b e t h 製、S p e c t r o E y e、ステータス E) を用いて評価した。ベタ部の反射濃度が高いほど転移性が良好であることを示す。

10

【 0 1 4 7 】

(9) ウレタン結合分率

プロトン核磁気共鳴 (H - N M R) を用いて、以下の条件で測定を行った。

装置 : E C Z 6 0 0 R (日本電子社製)

観測周波数 : 6 0 0 M H z

積算回数 : 5 1 2 回

温度 : 2 0

サンプル組成 : ウレタンアクリレート 1 0 m g。N , N - ジメチルホルムアミド - d 7 (重溶媒) 1 0 0 0 m g。3 , 5 - ジニトロ安息香酸 5 m g (内標物質)。

20

【 0 1 4 8 】

測定サンプル中のウレタンアクリレートの質量を a (g)、内標物質の質量を A (g)、内標物質の C - H 由来のシグナル積分値を 1 に規格化したときのウレタン結合の N - H 由来のシグナル積分値を b、ウレタン結合および内標物質の分子量をそれぞれ 5 9 . 0、2 1 2 . 1 とし、数式 (1) よりウレタン結合分率 (質量 %) を求めた。

【 0 1 4 9 】

【数 1】

$$\left(\text{ウレタン結合分率} \right) = \frac{3 \times A \times b \times 59.0}{212.1 \times a} \times 100 \quad (1)$$

30

【 0 1 5 0 】

< 基材フィルム >

表中に示す基材フィルムは下記のとおりである。

P A : ポリアミドフィルム O N M 1 5 (ユニチカ社製、厚み 1 5 μ m)

O P P : ポリプロピレンフィルム P 2 1 1 1 (東洋紡社製、厚み 2 0 μ m)

P E T : ウレタン結合含有易接着層を有するポリエステルフィルム (厚み 1 2 μ m)。

【 0 1 5 1 】

< インキ原料 >

40

(ウレタン (メタ) アクリレート)

ウレタン (メタ) アクリレートとして、以下の組成の物質を使用した。

ウレタンアクリレート 1 : 脂環式ジイソシアネート (水添 X D I) とカルボン酸 (イソフタル酸およびアジピン酸) とポリオールと 2 - ヒドロキシエチルアクリレートからなる、重量平均分子量 (M w) 3 6 0 0、ウレタン結合分率 8 質量 % のウレタンアクリレート。
ウレタンアクリレート 2 : 芳香族ジイソシアネート (T D I) と水酸基を有する他官能性アクリレート (ペンタエリスリトールトリアクリレート) からなる、M w 8 5 0、ウレタン結合分率 1 4 質量 % のウレタンアクリレート。

ウレタンアクリレート 3 : 脂環式ジイソシアネート (I P D I) とポリエーテルポリオール (ポリテトラメチレンエーテルグリコール) と 2 - ヒドロキシエチルアクリレートから

50

なる、 M_w 3300、ウレタン結合分率 15 質量%のウレタンアクリレート。

ウレタンアクリレート 4：脂環式ジイソシアネート（IPDI）とポリエーテルポリオールと 2 - ヒドロキシエチルアクリレートからなる、 M_w 13000、ウレタン結合分率 4 質量%のウレタンアクリレート。

ウレタンアクリレート 5：脂環式ジイソシアネート（IPDI）とポリエステルポリオールと 2 - ヒドロキシエチルアクリレートからなる、 M_w 3800、ウレタン結合分率 13 質量%のウレタンアクリレート。

ウレタンアクリレート 6：脂環式ジイソシアネート（IPDI）とポリエステルポリオール（ポリプロピレングリコール）と 2 - ヒドロキシエチルアクリレートからなる、 M_w 2000、ウレタン結合分率 17 質量%のウレタンアクリレート。

ウレタンアクリレート 7：脂環式ジイソシアネート（IPDI）とポリエーテルポリオールと 2 - ヒドロキシエチルアクリレートからなる、 M_w 8600、ウレタン結合分率 8 質量%のウレタンアクリレート。

【0152】

（樹脂）

樹脂 1：25 質量%のメタクリル酸メチル、25 質量%のスチレン、50 質量%のメタクリル酸から得られた共重合体のカルボキシル基に対して 0.55 当量のグリシジルメタクリートを付加反応させて、エチレン性不飽和基と親水性基を有する樹脂 1 を得た。得られた樹脂 1 は重量平均分子量 34,000、酸価 105 mg KOH / g、ヨウ素価 2.0 mol / kg であった。

【0153】

樹脂 2：25 質量%のメタクリル酸メチル、25 質量%のスチレン、50 質量%のメタクリル酸から得られた、エチレン性不飽和基も親水性基も有しない共重合体からなる樹脂。重量平均分子量は 30,000 であった。

【0154】

（重合性モノマー）

重合性モノマー 1：ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物“Miramer”（登録商標）M340（MIWON社製）。ヒドロキシル基あり、水酸基価 115 mg KOH / g

重合性モノマー 2：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート“Miramer”（登録商標）M262（MIWON社製）。ヒドロキシル基なし、水酸基価 0 mg KOH / g

重合性モノマー 3：1,6 - ヘキサンジオールジアクリレート（共栄社化学株式会社製、ライトアクリレート 1.6HX - A）。ヒドロキシル基なし、水酸基価 0 mg KOH / g

重合性モノマー 4：1,10 - デカンジオールジアクリレート（新中村化学工業株式会社製、NKエステル A - DOD - N）。ヒドロキシル基なし、水酸基価 0 mg KOH / g。

【0155】

（その他の添加剤）

重合禁止剤：p - メトキシフェノール（和光純薬工業（株）製）

顔料：セイカシアニンブルー 4920（大日精化（株）製）

体質顔料：マイクロエース P - 8（日本タルク（株）製）

ワックス：ポリテトラフルオロエチレンの微粉末“KTL - 4N”（登録商標）（（株）喜多村製）。

【0156】

〔実施例 1〕

表 1 に示す、樹脂、重合性モノマー 1、重合性モノマー 2、重合禁止剤、顔料、ウレタンアクリレート 1、体質顔料、ワックスを含むインキ組成を秤量し、三本ロールミル“EXAKT”（登録商標）M - 80S（EXAKT社製）を用いて、同装置における設定「ギャップ 1」で 3 回通すことで印刷用インキを得た。

【0157】

得られた印刷用インキについて、前記のとおり熱水処理前後のフィルム積層体を作製

し、密着性の評価を行った。ラミネート剥離強度は、熱水処理前は $1.8 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ と良好であり、熱水処理後においても $1.9 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ と良好であった。

また、塗膜外観は印刷ムラ等の異常なく良好であった。

【0158】

[実施例 2 ~ 6]

インキの組成を表 1 のとおりに変更する以外は、実施例 1 と同様の操作ならびに密着性の評価を行った。ウレタンアクリレート 1 の含有量を増やすことによって、実施例 1 と比較して、熱水処理前後のラミネート剥離強度が向上する傾向が見られた。また、樹脂およびウレタンアクリレートの含有量を減らすとタックは低下する傾向にあった。また、異なるウレタンアクリレート 2 を添加した場合にも良好な密着性が得られた。なお、実施例 2 のインキ転移性評価におけるベタ部濃度は 1.4 であった。

10

【0159】

[実施例 7]

インキの組成を表 1 のとおりに変更する以外は、実施例 1 と同様の操作ならびに密着性の評価を行った。実施例 10 は重合性モノマー 3 (1 , 6 ヘキサンジオールジアクリレート) を含んでいる。熱水処理前のラミネート剥離強度は $2.4 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 、熱水処理後は $2.6 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ と非常に良好な密着力を示した。また、インキ転移性評価におけるベタ部濃度は 1.6 であった。

【0160】

[実施例 8]

インキの組成を表 1 のとおりに変更する以外は、実施例 1 と同様の操作ならびに密着性の評価を行った。実施例 11 は重合性モノマー 4 (1 , 10 デカンジオールジアクリレート) を含んでいる。熱水処理前のラミネート剥離強度は $2.7 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 、熱水処理後は $2.7 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ と非常に良好な密着力を示した。また、インキ転移性評価におけるベタ部濃度は 1.7 であった。

20

【0161】

[実施例 9 ~ 11]

インキの組成を表 1 のとおりに固定し、印刷するフィルム基材を、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエステルのそれぞれに対して、実施例 1 と同様の操作ならびに密着性の評価を行った。実施例 9 では熱水処理前 $3.3 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 、熱水処理後 $3.4 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ と非常に良好な密着性を示した。実施例 10、11 では $3 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ よりも高い密着力で且つ破壊モードが基材破断であるため特に良好な密着性を示した。

30

【0162】

[実施例 12]

インキの組成を表 2 のとおりに変更する以外は、実施例 1 と同様の操作並びに密着性の評価を行った。このときも、熱水処理前 $1.8 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ 、熱水処理後 $1.7 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ と良好な密着性を示した。

【0163】

[実施例 13 ~ 16]

インキの組成を表 2 のとおりに変更する以外は、実施例 1 と同様の操作並びに密着性の評価を行った。いずれのウレタンアクリレートでも良好な密着性を示した。

40

【0164】

[比較例 1]

インキの組成を表 2 のとおりに変更する以外は、実施例 1 と同様の操作ならびに密着性の評価を行った。ウレタンアクリレートを含有していないインキでは、熱水処理前のラミネート剥離強度は $1.4 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ と不十分であり、熱水処理後は $0.9 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ とさらに悪化することが分かった。

【0165】

[比較例 2]

インキの組成を表 2 のとおりに変更する以外は、実施例 1 と同様の操作ならびに密着性

50

の評価を行った。タックが4.0と低く、インキ粘度比(B)/(C)が0.55と小さいインキでは、塗膜外観も耐地汚れ性が悪化することがわかった。これは、インキの凝集力によるタックが好適に保たれなかったことでインキ転移性が悪化し、またニュートニアン性が損なわれたことによると考えられる。

【0166】

[比較例3]

インキの組成を表2のとおりに変更する以外は、実施例1と同様の操作ならびに密着性の評価を行った。ウレタンアクリレート1の含有量が35質量%と多いインキでは、熱水処理前のラミネート剥離強度は3.2N/15mm、熱水処理後は3.6N/15mmと非常に良好な密着力を示すが、塗膜外観が悪化することが分かった。ウレタンアクリレートの含有量が多くなったことでインキのタック値が著しく高くなったためだと考えられる。

10

【0167】

実施例および比較例に用いた各成分の組成と評価の結果を表1, 2に示す。

【0168】

20

30

40

50

【表 1】

【表1】		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	
インキ組成 (質量部)	樹脂 1	10.5	10.5	10.5	6.0	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	
	樹脂 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	重合性モノマー 1	32.5	29.0	26.0	34.7	34.0	29.0	29.0	29.0	32.5	32.5	32.5	
	重合性モノマー 2	32.4	28.9	25.9	34.7	33.9	28.9	25.9	25.9	32.4	32.4	32.4	
	重合性モノマー 3	—	—	—	—	—	—	3.0	—	—	—	—	
	重合性モノマー 4	—	—	—	—	—	—	—	3.0	—	—	—	
	重合禁止剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	顔料	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	
	ウレタンアクリレート 1	5	12	18	5	2	—	12	12	—	—	—	
	ウレタンアクリレート 2	—	—	—	—	—	12	—	—	—	—	—	
	ウレタンアクリレート 3	—	—	—	—	—	—	—	—	5	5	5	
	ウレタンアクリレート 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	ウレタンアクリレート 5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	ウレタンアクリレート 6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	ウレタンアクリレート 7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
基材	体質顔料	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	ワックス	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	PA, OPP or PET	PA	PA	PA	PA	PA	PA	PA	PA	PA	PA	PET	
	ラミネート剥離強度[N/15mm]	熱水処理前	1.8	2.5	3.1	1.8	1.6	2.0	2.4	2.7	3.3	3.4*	3.2*
		熱水処理後	1.9	2.9	3.0	1.8	1.7	2.2	2.6	2.7	3.4	3.5*	3.3*
	相溶性	インキ粘度 (C) 20rpm	S	S	S	S	S	A	S	S	SS	SS	SS
			インキ粘度 (B) 50rpm	36.3	40.5	37.8	25.5	35.1	50.4	27.7	26.2	29.8	29.8
		インキ粘度比 (B) / (C)	30.1	32.9	29.2	17.1	24.4	38.0	22.4	21.0	27.1	27.1	27.1
		塗膜外観	A	A	B	A	A	B	A	A	A	A	A
	印刷適性	タック値	8.6	12.7	17.6	5.3	8.5	14.0	10.6	10.1	10.9	10.9	10.9
耐地汚れ性		A	A	A	B	A	A	A	A	S	S	S	
ベタ部濃度		1.5	1.4	1.3	1.4	1.5	1.3	1.6	1.7	1.9	1.9	1.9	

【 0 1 6 9 】

10

20

30

40

50

【表 2】

【表 2】	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例1	比較例2	比較例3
インキ組成 (質量部)	樹脂 1	—	10.5	10.5	10.5	11.7	4.0	10.5
	樹脂 2	18.0	—	—	—	—	—	—
	重合性モノマー 1	28.7	32.5	32.5	32.5	42.1	35.7	17.5
	重合性モノマー 2	28.7	32.4	32.4	32.4	24.1	35.7	17.4
	重合性モノマー 3	—	—	—	—	—	—	—
	重合性モノマー 4	—	—	—	—	—	—	—
	重合禁止剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	顔料	18	18	18	18	18	18	18
	ウレタンアクリレート 1	5	—	—	—	—	5	35
	ウレタンアクリレート 2	—	—	—	—	—	—	—
	ウレタンアクリレート 3	—	—	—	—	—	—	—
	ウレタンアクリレート 4	—	5	—	—	—	—	—
	ウレタンアクリレート 5	—	—	5	—	—	—	—
	ウレタンアクリレート 6	—	—	—	5	—	—	—
	ウレタンアクリレート 7	—	—	—	—	—	—	—
基材	体質顔料	1	1	1	1	3	1	1
	ワックス	0.5	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5
評価結果	PA, OPP or PET	PA	PA	PA	PA	PA	PA	PA
	ラミネート剥離強度[N/15mm] * 基材破断	熱水処理前 熱水処理後	3.6	3.1	3.3	3.0	1.4	1.6
			1.7	3.3	4.0	3.2	0.9	1.4
	相溶性	A	B	S	SS	A	A	S
			—	—	—	—	—	—
	インキ粘度 (C) 20rpm	25.0	35.5	29.3	29.9	35.8	18.5	72.1
	インキ粘度 (B) 50rpm	21.2	22.0	25.9	26.2	24.5	10.1	35.6
	インキ粘度比 (B) / (C)	0.85	0.62	0.88	0.88	0.68	0.55	0.49
	印刷適性	塗膜外観	A	A	A	A	C	C
		タック値	10.5	9.6	9.2	8.9	4.0	23.1
		耐地汚れ性	A	B	A	A	C	B
		ベタ部濃度	1.4	1.3	1.7	1.9	1.2	1.1

【 0 1 7 0 】

[実施例 1 7 ~ 2 2]

水なし平版のシリコンゴム層の現像前の形成量が次のとおりである、水なし平版を作成し、現像後に拡大倍率 5 0 倍のルーペを用い目視で、網点の画像再現性を評価した。

実施例 1 7 : 2 . 6 g / m²

実施例 1 8 : 3 . 0 g / m²

実施例 1 9 : 4 . 5 g / m²

実施例 2 0 : 6 . 0 g / m²

実施例 2 1 : 8 . 0 g / m²

実施例 22 : 9.0 g/m^2

その結果、実施例 20, 21 では良好な画像再現性、実施例 17 ~ 19 ではさらに良好な画像再現性であった。実施例 22 では平版現像時にドットの欠けが確認されたものの、実用上は問題ないレベルであった。

また、実施例 9 における印刷用インキと基材を用いて耐刷性を評価したところ、実施例 17 で良好な耐刷性が、実施例 18 ~ 22 でさらに良好な耐刷性が確認できた。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (32)優先日 令和1年12月20日(2019.12.20)
- (33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
- (56)参考文献 国際公開第2 0 0 6 / 0 0 3 8 1 1 (W O , A 1)
特開平 1 0 - 0 3 0 0 1 2 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 9 2 3 0 4 (J P , A)
特開平 0 6 - 1 7 2 6 9 5 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 3 4 8 5 1 6 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 3 2 7 8 8 7 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
C 0 9 D 1 1 / 1 0 1
B 4 1 M 1 / 3 0