

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 12 月 17 日(17.12.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/190345 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/106 (2014.01) C09D 11/107 (2014.01)
C09D 11/023 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/065851
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 2 日(02.06.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-119562 2014 年 6 月 10 日(10.06.2014) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山田 雅生(YAMADA Masao); 〒1748520
東京都板橋区坂下三丁目 3 5 番 5 8 号 D I C
株式会社 東京工場内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目 7 番 2 0 号 D I C
株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ALKALI-RESISTANT AQUEOUS INK COMPOSITION

(54) 発明の名称: 耐アルカリ性水性インキ組成物

(57) Abstract: Provided is an alkali-resistant aqueous ink composition which uses an ethylene-acrylic acid copolymer as a resin component, and which exhibits good pigment dispersibility regardless of the type of pigment without using a special surfactant. An alkali-resistant aqueous ink composition which is obtained by: dispersing a pigment into an aqueous dispersion that is obtained by neutralizing an acrylic acid copolymer, which has an SP value of 20.4-20.7 (J/cm³)^{1/2} as determined by a turbidimetric titration method, with ammonia and/or an alkanol amine; and subsequently blending an aqueous dispersion, which is obtained by neutralizing an ethylene-acrylic acid copolymer with an alkanol amine, thereinto.

(57) 要約: 樹脂成分としてエチレン-アクリル酸共重合体を用いた耐アルカリ性水性インキ組成物において、顔料の種類に依存せず、且つ、特殊な界面活性剤を用いなくても、顔料分散性が良好な耐アルカリ性インキ組成物を提供する。濁度滴定法でのSP値が20.4~20.7 (J/cm³)^{1/2}のアクリル酸系共重合体をアンモニア及び/またはアルカノールアミンで中和した水分散体に顔料を分散させた後、エチレン-アクリル酸共重合体をアルカノールアミンで中和した水分散体を配合した耐アルカリ性水性インキ組成物。



WO 2015/190345 A1

明 細 書

発明の名称：耐アルカリ性水性インキ組成物

技術分野

[0001] 本発明は、高い耐アルカリ性を有し、且つ、印刷適性や作業性に優れた水性インキ組成物、特にグラビア印刷やフレキソ印刷用水性インキ用途に好適なインキ組成物、及び該組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、大気汚染の防止、作業環境の改善などからグラビア印刷・フレキソ印刷分野の印刷インキの水性化が進められている。該分野で実績があるスチレンーアクリル酸共重合体では、印刷面の耐性、特に耐アルカリ性が弱く、アジリジン化合物などの架橋剤を用いる方法が知られているが、変異原性などの問題があり作業者の健康上好ましくない。また、水性２液型となるため、比較的短時間で加水分解してしまい、ポットライフが短いなど作業性、経済性に問題があった。

[0003] そのため、これらの問題点を解消する新たな樹脂成分としてエチレンーアクリル酸共重合体が知られている。この樹脂成分に顔料を分散させる際、特殊な界面活性剤（アセチレンジオール類）を特定の比率で配合する方法（例えば特許文献１）が提案され、一定の効果を表すが、顔料の種類が変わると分散効果が低減したり、顔料濃度を上げると顔料が沈降するなどして十分な機能を発揮していない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２０１１－１４４３３５

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従って、本発明の目的は、樹脂成分としてエチレンーアクリル酸共重合体を用いた耐アルカリ性水性インキ組成物において、顔料の種類に依存せず、

且つ、特殊な界面活性剤を用いなくても、顔料分散性が良好な耐アルカリ性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

- [0006] 本発明者は、前記の課題を解決すべく鋭意検討の結果、特定のS P値を有するアクリル酸系共重合体の塩基性化合物による中和水分散体を用いた顔料分散体と、エチレンーアクリル酸共重合体とを含有するインキ組成物の分散安定性が良好であることを見出し本発明を完成させた。
- [0007] すなわち、本発明は、濁度滴定法でのS P値が $20.4 \sim 20.7$ (J/cm^3)^{1/2}のアクリル酸系共重合体をアンモニア及び／またはアルカノールアミンで中和した水分散体に顔料を分散させた後、エチレンーアクリル酸共重合体をアルカノールアミンで中和した水分散体を配合した耐アルカリ性水性インキ組成物を提供する。
- [0008] また、本発明は、前記アクリル酸系共重合体が、ビニル基を有する芳香族化合物と(メタ)アクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸の共重合体である耐アルカリ性水性インキ組成物を提供する。
- [0009] また、本発明は、前記(メタ)アクリル酸エステルのエステル基を構成するアルコールの炭素数が12から18である(メタ)アクリル酸エステルが含まれる耐アルカリ性水性インキ組成物を提供する。
- [0010] 更に、本発明は、前記アクリル酸系共重合体の酸価が 50 mg KOH/g 以上である耐アルカリ性水性インキ組成物をも提供する。

発明の効果

- [0011] 本発明による耐アルカリ性水性インキ組成物は、顔料とエチレンーアクリル酸共重合体との分散性に優れているので、得られたインキは安定性、印刷適性に優れ、この印刷物は耐アルカリ性に優れる。

発明を実施するための形態

- [0012] 本発明の耐アルカリ性水性インキ組成物で用いる顔料の分散に用いるアクリル酸系共重合体は、濁度滴定法でのS P値が $20.4 \sim 20.7$ (J/cm^3)^{1/2}のアクリル酸系共重合のアンモニア中和した水分散体であれば、特

に限定されない。

この濁度滴定法によるSP値の測定方法は、K. W. Suh、D. H. Clarkeらによってその方法が次の〔文献1〕、〔文献2〕等で提唱されている。

[0013] 〔文献1〕 K. W. Suh, D. H. Clarke, J. Polym. Sci., 1671, 1967

〔文献2〕 K. W. Suh, J. M. Corbett, J. Appl. Polym. Sci., 2359, 1968

[0014] この方法に従った測定手順を例示すれば、たとえば次の手順に従って測定する。

手順1. 水性樹脂の固形化（SP値測定試料の調製）

（1）500mlビーカーにイオン交換水を300ml入れ、磁気攪拌しながら水性分散樹脂を20g溶かす。

（2）水溶液のpHが4になるまで濃塩酸を滴下する。

（3）減圧濾過で樹脂成分を単離し、イオン交換水で廃液pHが7になるまで水洗する。

（4）洗浄した樹脂成分の粉体を40℃で8時間真空乾燥する。

手順2. SP値の測定

（1）50ml 三角フラスコに前記固形樹脂試料を0.500g±0.005gを秤取する。

（2）試料をTHF10mlで溶解する。

（3）試料溶液を水冷等により25℃保ちながら、磁気攪拌しながらn-ヘキサンで濁点（Lml）を滴定する。濁点は、滴定試料の入ったフラスコを25℃に保ったまま印刷物上に置き上から覗いた時に液層の濁りで活字がぼやけて判読できなくなった時点を滴定点とする。

（4）同様の手順で、イオン交換水の濁点（Hml）を滴定する。

（5）計算

下式で試料のSP値 $\delta[(J/cm^3)^{1/2}]$ を求める。

[0015] [数1]

$$\begin{aligned}
 \phi_{SL} &= \frac{10}{10+L} & \phi_L &= \frac{L}{10+L} \\
 \phi_{SH} &= \frac{10}{10+H} & \phi_H &= \frac{H}{10+H} \\
 V_{SL} &= \frac{V_S \cdot V_L}{\phi_{SL} \cdot V_L + \phi_L \cdot V_S} & V_{SH} &= \frac{V_S \cdot V_H}{\phi_{SH} \cdot V_H + \phi_H \cdot V_S} \\
 \delta_{SL} &= (\phi_{SL} \cdot \delta_S) + (\phi_L \cdot \delta_L) & \delta_{SH} &= (\phi_{SH} \cdot \delta_S) + (\phi_H \cdot \delta_H) \\
 \delta &= \frac{\sqrt{V_{SL}} \cdot \delta_{SL} + \sqrt{V_{SH}} \cdot \delta_{SH}}{\sqrt{V_{SL}} + \sqrt{V_{SH}}}
 \end{aligned}$$

[0016] ここで、

L : 低極性溶剤 (n-ヘキサン) の滴定量 (cm³)H : 高極性溶剤 (水) の滴定量 (cm³) ϕ_{SL} : 溶解溶剤 (THF) と滴定溶剤 (n-ヘキサン) の和に対する溶解溶剤 (THF) の体積分率 ϕ_L : 溶解溶剤 (THF) と滴定溶剤 (n-ヘキサン) の和に対する滴定溶剤 (n-ヘキサン) の体積分率 ϕ_{SH} : 溶解溶剤 (THF) と滴定溶剤 (イオン交換水) の和に対する溶解溶剤 (THF) の体積分率 ϕ_H : 溶解溶剤 (THF) と滴定溶剤 (イオン交換水) の和に対する滴定溶剤 (イオン交換水) の体積分率 V_S : 溶解溶剤 (THF) の分子容 [ml/mol] = 81 V_L : 滴定溶剤 (n-ヘキサン) の分子容 [ml/mol] = 132 V_H : 滴定溶剤 (イオン交換水) の分子容 [ml/mol] = 18 δ_S : 溶解溶剤 (THF) のSP値 [(J/cm³)^{1/2}] = 19.5 δ_L : 滴定溶剤 (n-ヘキサン) のSP値 [(J/cm³)^{1/2}] = 14.8

δ_H : 滴定溶剤（イオン交換水）の S P 値 $[(J/cm^3)^{1/2}] = 48.1$

δ : 試料の S P 値 $[(J/cm^3)^{1/2}]$ （濁度滴定法）

[0017] この S P 値の単位は、従来 $(cal/cm^3)^{1/2}$ が広く用いられてきたが、S I 単位の導入により近年は $(J/cm^3)^{1/2}$ が用いられるようになってきた。従来単位での $1 (cal/cm^3)^{1/2}$ は、 $2.045 (J/cm^3)^{1/2}$ に相当する。

[0018] 一方、アクリル酸系共重合体を構成する単量体の S P 値とそのモル分率から、当該共重合体の S P 値を算出することで、計算上の S P 値を知ることができるため、実際にアクリル酸系共重合体を作製する前におよその共重合組成を決めることができる。このため本発明で使用する特定の S P 値を有するアクリル酸系共重合体組成の概要を理論的に設計することが出来る。

[0019] 共重合体の S P 値は、次式で示される。

[0020] [数2]

$$\delta_{copoly} = \sum_{i=1}^n (M_i^* \delta_{unit\_i})$$

[0021] ここで、

δ_{copoly} : 共重合体の S P 値 $[(J/cm^3)^{1/2}]$

M_i : 単量体単位 i 成分のモル分率を示し、 $\sum M_i = 1$

δ_{unit_i} : 単量体単位 i 成分の S P 値 $[(J/cm^3)^{1/2}]$

[0022] 本発明の耐アルカリ性水性インキ組成物で使用する顔料の分散に用いるアクリル酸系共重合体は、濁度滴定法での S P 値が $20.4 \sim 20.7 (J/cm^3)^{1/2}$ の範囲内であれば、特に限定されないが、このアクリル酸系共重合体の構成単量体とその単位成分の S P 値 (δ_{unit_i}) は、たとえば、スチレン [18.4]、 α -メチルスチレン [17.4]、アクリル酸 [24.5]、メタクリル酸 [22.9]、アクリル酸メチル [20.5]、アクリル酸エチル [19.4]、アクリル酸ブチル [18.4]、アクリル酸（2-エチルヘキシル） [18.5]、アクリル酸エチルカルビトール [42.5]

、メタクリル酸メチル〔19.4〕、メタクリル酸エチル〔18.0〕、メタクリル酸n-ブチル〔18.0〕、メタクリル酸i s o-ブチル〔14.7〕、メタクリル酸ラウリル〔16.8〕、メタクリル酸ステアリル〔16.0〕、メタクリル酸ヒドロキシエチル〔27.5〕、などを用いることができ、各単量体のモル分率から予め計算上のS P値を知ることができる。

[0023] 尚、文献値として存在しない単量体単位成分は、次の〔文献3〕等に記載のF e d o r sの方法などにより、そのS P値を推算することが出来る。

[0024] 〔文献3〕R. F. F e d o r s, P o l y m. E n g. S c i., 14〔2〕、145-154, 1974

[0025] しかしながら、計算から算出したS P値は、各単量体のS P値が文献により若干異なるので、本発明にそのまま適用することはできない。本発明を実施するには、前述の濁度滴定法によりS P値を求めることが必要である。

[0026] 前述のように、本発明の耐アルカリ性水性インキ組成物に用いるアクリル酸系共重合体の構成単量体は、ビニル基含有芳香族としては、たとえば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-t-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、N,N-ジエチル-4-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン、4-メトキシスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン及びジビニルベンゼン等が挙げられる。これらの芳香族ビニル化合物は1種を単独で、又は2種以上を併用してもよい。中でも、スチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

[0027] 他の構成単量体である(メタ)アクリル酸エステルとしては、たとえば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル

、（メタ）アクリル酸カプリル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸ミリスチル、（メタ）アクリル酸セチル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-エトキシエチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ポリアルキレングリコールエステル等のアクリル酸エステル等が挙げられる。これらの（メタ）アクリル酸エステルは、1種を単独で、又は2種以上を併用してもよい。

[0028] 先に示したように（メタ）アクリル酸エステルの構成単量体成分のS P値（ δ_{unit_i} ）からは、炭素数が少ないと、S P値が大きくなり、炭素数が多いとS P値が小さくなる傾向がある。このことから、（メタ）アクリル酸エステルのエステル基を構成するアルコールの炭素数が12から18である（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸ミリスチル、（メタ）アクリル酸セチル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸エステルが含まれるとアクリル酸系共重合体のS P値と酸価のバランスが取り易く、好ましい。

[0029] 一方、（メタ）アクリル酸単量体は、アクリル酸、メタクリル酸を主として用いることが現実的で好ましい。無論、これらは1種を単独で、又は2種以上を併用してもよい。

その際の（メタ）アクリル酸単量体の使用量としては、有機溶剤の種類と、水性化における有機溶剤と水の比率などによっても影響されるが、得られる重合体の固形分酸価（mg KOH/g）として、20程度以上あれば、水性化することが出来るが、有機溶剤量の低減化の観点からも、かかる酸価で以て、少なくとも50になる量が、好ましくは、同酸価で以て、80以上にな

る量が適切である。

これらのアクリル酸系共重合体の構成成分は、例示した単量体に限られる訳でなく、その他の単量体を追加しても全く構わない。

[0030] 本発明にアクリル酸系共重合体は、公知の方法で製造することができる。

たとえば、有機溶剤中でアクリル酸系共重合体の製造という第一工程と、水性樹脂の製造という第二工程とからなる、2段階の方法が知られている。

[0031] 第一工程のアクリル酸系共重合体の製造は、その単量体を有機溶剤中において、重合するという、いわゆる溶液重合によって得られるものである。ここでいう有機溶剤としては、特に限定はないが、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、トルエン、キシレンの如き、各種の芳香族系有機溶剤や、酢酸エチル、酢酸ブチルの如き、各種のエステル系溶剤などのような種々の非水溶性有機溶剤；メタノール、エタノール、ノルマル（*n*-）プロパノール、イソ（*i*-）プロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、ターシャリー（*tert*-）ブタノール、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノールの如き、各種のアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、シクロヘキサノンの如き、各種のケトン系溶剤；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、セロソルブアセテート、の如き、各種のエチレングリコール系溶剤；メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトールの如き、各種のジエチレングリコール系溶剤；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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、プロピレングリコールモノ-*tert*-ブチルエーテルの如き、各種のプロピレングリコール系溶剤；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ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルの如き、各種のジ-ないしはトリプロピレングリコー

ル系溶剤などであるし、さらには、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホランの如き、水に良好な溶解性を有する、各種の水溶性有機溶剤などであるが、第二工程で以て水性化を行なうために、その生産性ならびに作業性を考慮すれば、上掲したような水溶性有機溶剤の使用が望ましい。

[0032] その際の重合手段としては、ラジカル溶液重合法が、最も簡便なる重合方法である。かかるラジカル溶液重合法を利用し適用する際に使用できる重合開始剤として特に代表的なもののみを例示するにとどめるならば、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)もしくは2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)の如き、各種のアゾ化合物類; またはtert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイドもしくはジイソプロピルパーオキシカーボネートの如き、各種の過酸化物類などである。

[0033] 以上に掲げたような各種の原料類を使用して、公知慣用の方法に従ってラジカル重合することによって、アクリル酸系共重合体を製造することができる。次いで、このようにして得られたアクリル酸系共重合体を、塩基性化合物によって、部分ないしは完全中和させ、水を加えることによって、水媒体中に溶解することが出来る。

[0034] その際に用いるべき塩基性化合物は、本発明の用途の印刷インキに利用し適用した場合の物性を考慮するならば、アンモニアあるいは有機アミン類の使用が適切であり、推奨され、特に代表的なもののみを例示するにとどめるならば、ジエチルアミン、トリエチルアミン、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、N, N-ジメチルエタノールアミ

ン、N、N-ジエチルエタノールアミン、N-イソプロピルエタノールアミン、N、N-ジイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-(ジメチルアミノ)-2-メチルプロパノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリンの如き、各種の有機アミン類；またはアンモニアなどが挙げられる。

[0035] 以上のようにして、水性媒体に溶解した形の樹脂が得られるが、減圧あるいは常圧で、有機溶剤の除去を行なうことによって、これらの樹脂中に含まれる有機溶剤量を低減することも、勿論、可能である。また、水不溶性の有機溶剤を用いて重合反応を行なって得られた樹脂を利用し適用する場合には、水溶性溶剤の添加であるとか、あるいは水溶性溶剤との、いわゆる溶剤置換などの操作を、中和ならびに水性化の前あるいは後に行なうということによって、同様に、水性媒体に溶解した形の樹脂が得られる。

[0036] 一方、本発明の耐アルカリ性水性インキ組成物に用いるエチレン-アクリル酸共重合物としては、エチレンの使用割合は70～95重量%、アクリル酸の使用割合は5～30重量%とすることが好ましい。また、エチレン-アクリル酸系樹脂の分子量は5,000～10,000、ガラス転移点は0℃以下、酸価は10～60とすることが好ましい。

[0037] 前記エチレン-アクリル酸共重合物の中和剤としては、アルキルアミン、アルカノールアミン等が好ましく、共重合物のカルボキシル基を中和し、水分散物とする。中和剤の添加量は、前記エチレン-アクリル酸共重合物中のカルボキシル基1当量に対して0.8当量以上であることが、該共重合体の分散安定性やインキの再溶解性が向上することから好ましく、前記エチレン-アクリル酸共重合物中のカルボキシル基1当量に対して1.2当量以下であることがインキの乾燥性、耐水性、耐アルカリ性が損なわれにくいことから好ましい。

[0038] 前記アルキルアミン類としては、ジエチルアミン、トリエチルアミン等が挙げられ、アルカノールアミン類としては、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等が挙げられジメチルエタ

ノールアミンが好ましい。

[0039] また、前記エチレンーアクリル酸共重合物の水分散物としては、住友精化株式会社より、中和剤の違いにより、ザイクセンAC（アンモニア中和）、ザイクセンL（ジメチルエタノールアミン中和）、ザイクセンN（水酸化ナトリウム中和）が、株式会社鉛市からファインレックスSG-2000が市販されている。

[0040] 本発明の耐アルカリ性水性インキ組成物に用いるアクリル酸系共重合体は、インキ中に含まれる樹脂成分全体の5%から10%が好ましい。これより少ないと顔料分散が困難になるので顔料濃度を薄くせざるを得なくなる。一方、これを超えると印刷物の耐アルカリ性が弱まる。

[0041] 本発明の水溶性インキ組成物には、更に、着色剤、溶剤、その他目的に応じた助剤を使用することができる。

前記着色剤としては、一般の水溶性インキ組成物に使用される無機顔料、有機顔料、体質顔料等を使用することができる。

前記溶剤としては、水単独または水と混和する有機溶剤を使用することができる。有機溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール等のアルコール類やプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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n-プロピルエーテル、エチルカルビトール等のエーテル類等がある。

[0042] また、その他の助剤成分としては、耐摩擦性、滑り性等を付与するためのパラフィン系ワックス、ポリエチレン系ワックス、カルナバワックス等のワックス類やオレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド等の脂肪酸アミド類及び印刷時の発泡を抑制するためのシリコン系、非シリコン系消泡剤及び顔料の濡れを向上させる各種分散剤等を適宜使用することもできる。

[0043] 本発明に係わる耐アルカリ性水性印刷インキ組成物は、グラビア、フレキ

ソ印刷インキの製造に一般的に使用されているアイガーミル、サンドミル、ガンマミル、アトライター等を用いて製造される。

[0044] 本発明に係わる耐アルカリ性水性印刷インキは、油性印刷インキが一般に使用されている印刷方式、即ちグラビア印刷、フレキソ印刷等によりプラスチックフィルム、ポリエチレンコート紙等に印刷することができる。

実施例

[0045] 以下に、実施例、比較例を用いて本発明を具体的に説明する。尚、実施例中の「部」「%」は、特に断りのない限り、重量基準である。

[0046] 参考例 1（アクリル酸系共重合水溶液の合成）

温度計、還流冷却器、攪拌機、滴下漏斗および窒素導入管を備えた反応容器中に、イソプロパノールを 900 部仕込んで、窒素ガスの雰囲気下に、80℃にまで昇温した。

次いで、同温度で、 α -メチルスチレン 70 部、メタクリル酸 80 部、メタクリル酸メチル 520 部、メタクリル酸ステアリル 250 部、メタクリル酸ヒドロキシエチル 50 部、アクリル酸エチルカルビトール 30 部、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）の 90 部と、イソプロパノールの 100 部とからなる混合物を、6 時間かけて滴下した。滴下終了後も、同温度で、15 時間のあいだ反応を行なったのち、60℃にまで降温して、ジメチルエタノールアミン 83 部と水 100 部とからなる混合物を加えて、均一になるまで攪拌した。次いで、イオン交換水の 2900 部を加えて、均一に攪拌を行なったのち、減圧蒸留により、イソプロパノールの大部分を除去せしめた。この水溶液の pH が 8.0 になるまでジメタノールアミンを加え、不揮発分が 22% のアクリル酸系共重合の水溶液を得た。濁度滴定法で固形分の SP 値を測定したところ $20.6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 、固形分酸価は 81 mg KOH/g であった。

[0047]（実施例 1）

DIC 株式会社製藍顔料 FASTOGEN BLUE LDB30 40 部と参考例 1 で作成したアクリル酸系共重合水溶液 20 部、イソプロピルア

ルコール 4 部、水 36 部を配合し、良く攪拌混合後、サンドミルで練肉しミルベースを得た。このミルベース 26 部に住友精化株式会社製エチレンーアクリル酸共重合体の水分散物ザイクセナー L 70 部、ポリエチレンワックス 3.8 部、シリコン系消泡剤 O.2 部を加え、さらに粘度がザーンカップ N o. 3 で 16 秒になるように水性希釈剤を加えて調整し、水性インキを得た。

[0048] (実施例 2)

表 1 に示す単量体および中和剤を用いた以外は、参考例 1 と同じ操作でアクリル酸系共重合体水溶液を合成した。得られたアクリル酸系共重合体を濁度滴定法濁度滴定法で固形分の S P 値を測定したところ $20.4 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ 、固形分酸価は 82 mg KOH/g であった。この水性樹脂を用いて、実施例 1 と同様にミルベース、水性インキを得た。

[0049] (実施例 3)

表 1 に示す単量体および中和剤を用いた以外は、参考例 1 と同じ操作でアクリル酸系共重合体水溶液を合成した。得られたアクリル酸系共重合体を濁度滴定法濁度滴定法で固形分の S P 値を測定したところ $20.7 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ 、固形分酸価は 50 mg KOH/g であった。この水性樹脂を用いて、実施例 1 と同様にミルベース、水性インキを得た。

[0050] (実施例 4)

参考例 1 のアクリル酸系共重合体水溶液を用い、顔料を D I C 株式会社製黄顔料 SYMULER FAST YELLOW 5GF 40 部に代えた以外は実施例 1 と同様にミルベースを調製し、次いで水性インキを得た。

[0051] (比較例 1)

表 1 に示す単量体および中和剤を用いた以外は、参考例 1 と同じ操作でアクリル酸系共重合体水溶液を合成した。得られたアクリル酸系共重合体を濁度滴定法濁度滴定法で固形分の S P 値を測定したところ $20.8 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ 、固形分酸価は 85 mg KOH/g であった。この水性樹脂を用いて、実施例 1 と同様にミルベース性インキを得た。

次いで実施例 1 と同様に水性インキの調整を試みたが、ザイクセン L の配合直後にインキが固化しインキを調製することができなかった。

[0052] (比較例 2)

比較例 2 と同様にアクリル酸系共重合体水溶液を合成した。得られたアクリル酸系共重合体を濁度滴定法で固形分の S P 値を測定したところ $20.3 (\text{J} / \text{cm}^3)^{1/2}$ 、固形分酸価は $100 \text{ mg KOH} / \text{g}$ であった。この水性樹脂を用いて、実施例 1 と同様にミルベースを得た。

次いで実施例 1 と同様に水性インキの調整を試みたが、ザイクセン L の配合直後にインキが固化しインキを調製することができなかった。

[0053] (比較例 3)

比較例 1 と同様にアクリル酸系共重合体水溶液を合成した。得られたアクリル酸系共重合体を濁度滴定法で固形分の S P 値を測定したところ $21.6 (\text{J} / \text{cm}^3)^{1/2}$ 、固形分酸価は $220 \text{ mg KOH} / \text{g}$ であった。この水性樹脂を用いて、実施例 1 と同様にミルベース性インキを得た。次いで、インキ配合時にザイクセン L の代わりにスチレン-アクリル共重合体系水性樹脂であるジョンクリル 711 を 40 部使用した以外は、実施例 1 と同じ操作で水性インキを得た。

[0054] この様にして得られた水性インキ、及びこのインキを厚さ $25 \mu\text{m}$ の二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムにバーコーター No. 4 で塗布、乾燥した塗工フィルムを次の試験方法でその性能を比較した。

[0055] 各試験方法、並びに評価基準は次の通りである。

[0056] [1. 貯蔵安定性：評価基準]

調合されたインキを 450 ml 容のマヨネーズ瓶に取り、1 週間室温にて静置保管した後に、へらで混ぜてインキ内部の状態を目視評価した。

○：均一分散

△：沈殿物あるが、振り混ぜると均一化

×：沈殿物あり、振り混ぜても均一分散せず

[0057] [2. 密着性：評価基準]

18mm幅のセロハンテープを塗工フィルムの塗膜面に均一に押さえつけ、次にセロハンテープを印刷面より素早く剥離した。この時、フィルムからの塗膜の剥離状態を目視評価した。

○：フィルムからの塗膜の剥離がほとんどなし

△：約1／2の塗膜が剥離

×：完全に塗膜が剥離

[0058] [3. 再溶解性：評価基準]

塗工フィルムの塗膜面に塗布に用いた同じインキをスポイトで1滴たらし、ガーゼで素早く拭き取った。拭き取り後に、塗膜が溶解してなくなるまでの時間を評価した。

○：滴下後、3秒以内に塗膜が溶解

△：滴下後、5秒以内に塗膜が溶解

×：滴下後、塗膜溶解に5秒以上を要す

[0059] [4. 耐アルカリ性：評価基準]

pH11の水酸化ナトリウム水溶液を塗工フィルムの塗膜面に滴下し、5分後に綿棒で10往復こすり、塗膜の色落ち、及び綿棒への色移りを目視評価した。

○：塗膜の色落ち、及び綿棒への色移りなし

△：塗膜の顕著な色落ちは見られないが、綿棒への色移りあり

×：塗膜が完全に脱落

[0060] 表1にアクリル酸系共重合体水溶液の配合を重量基準で示す。

[0061]

[表1]

表 1			実施例				比較例		
			1	2	3	4	1	2	3
アクリル酸系共重合体水溶液	構成単量体	スチレン			70				310
		α -メチルスチレン	70	140		70	140		250
		アクリル酸		80	80		80		360
		メタクリル酸	80			80		120	
		メタクリル酸メチル	520	620	500	520	570	480	
		メタクリル酸ブチル		10			180	170	
		メタクリル酸アリル		150					
		メタクリル酸ステアリル	250		280	250			
		メタクリル酸ヒドロキシエチル	50		20	50		230	
		アクリル酸エチルヒトール	30		50	30	30		80
	中和化合物		ジメタノールアミン	アモニア	ジエタノールアミン	ジメタノールアミン	ジエタノールアミン	アモニア	アモニア
	不揮発分		22.0%	27.5%	23.4%	22.0%	25.8%	29.1%	26.6%
	濁度滴定法によるSP値		20.6	20.4	20.7	20.6	20.8	20.3	21.6
	固形分酸価		81	82	50	81	85	100	220

[0062] 表2に作製した各アクリル酸系共重合体水溶液を用いたミルベースの配合を重量基準で示す。

[0063] [表2]

表 2		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
ミルベース	アクリル酸系共重合体水溶液	20	20	20	20	20	20	20
	藍顔料 FASTOGEN BLUE LDB30	40	40	40		40	40	40
	黄顔料 SYMULER FAST YELLOW 5GF				40			
	イソプロピルアルコール	4	4	4	4	4	4	4
	水	36	36	36	36	36	36	36

[0064] 表3に作製した各ミルベースを用いた水性インキの配合を重量基準で示す。

尚、インキ配合後、イソプロピルアルコール：水＝４０：６０（体積比）で希釈することで、ザーンカップＮｏ．３で１６秒になるようにインキ粘度を調整した。

[0065] [表3]

表 3		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
インキ	ミルベース	26	26	26	26	26	26	26
	ザイクセンール	70	70	70	70	70	70	
	ジョンクル7 1 1 (スレンアクリル共重合 体系水性樹脂)							40
	ポリエチレンワックス	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
	消泡剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

[0066] 表４に作製した水性インキの評価結果を示す。

本発明の水性インキは貯蔵安定性、密着性、再溶解性及び耐アルカリ性に優れる。

[0067] [表4]

表 4		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
評価項目	貯蔵安定性	○	○	○	○	×	×	○
	密着性	○	○	○	○	—	—	○
	再溶解性	○	○	○	○	—	—	○
	耐アルカリ性	○	○	○	○	—	—	×

請求の範囲

- [請求項1] 濁度測定法でのSP値が $20.4 \sim 20.7 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ のアクリル酸系共重合体をアンモニア及び／またはアルカノールアミンで中和した水分散体に顔料を分散させた後、エチレンーアクリル酸共重合体をアルカノールアミンで中和した水分散体を配合した耐アルカリ性水性インキ組成物。
- [請求項2] 前記アクリル酸系共重合体が、ビニル基を有する芳香族化合物と（メタ）アクリル酸エステルと（メタ）アクリル酸の共重合体である請求項1記載の耐アルカリ性水性インキ組成物。
- [請求項3] 前記（メタ）アクリル酸エステルのエステル基を構成するアルコールの炭素数が12から18である請求項2記載の耐アルカリ性水性インキ組成物。
- [請求項4] 前記アクリル酸系共重合体の酸価が 50 mg KOH/g 以上である請求項2記載の耐アルカリ性水性インキ組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/065851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/106(2014.01)i, C09D11/023(2014.01)i, C09D11/107(2014.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D11/00-13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 7-041719 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 10 February 1995 (10.02.1995), claims; paragraphs [0006] to [0008], [0012], [0029] to [0041]; example 2 (Family: none)	1-2, 4 3
A	JP 7-247455 A (Sakata INX Corp.), 26 September 1995 (26.09.1995), paragraph [0037] (Family: none)	1-4
A	JP 2011-144335 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 28 July 2011 (28.07.2011), claims; examples (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 August 2015 (10.08.15)

Date of mailing of the international search report
18 August 2015 (18.08.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/065851

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-026188 A (Chusho Kigyo Jigyodan), 27 January 1995 (27.01.1995), claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 7-026189 A (Chusho Kigyo Jigyodan), 27 January 1995 (27.01.1995), claims; examples (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D11/106(2014.01)i, C09D11/023(2014.01)i, C09D11/107(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D 11/00-13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 7-041719 A（大日本インキ化学工業株式会社） 1995.02.10, 特許請求の範囲、段落[0006]-[0008]、[0012]、 [0029]-[0041]、実施例2 (ファミリーなし)	1-2, 4 3
A	JP 7-247455 A（サカティンクス株式会社） 1995.09.26, 段落[0037] (ファミリーなし)	1-4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松原 宜史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

5 8 1 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-144335 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2011.07.28, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 7-026188 A (中小企業事業団) 1995.01.27, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 7-026189 A (中小企業事業団) 1995.01.27, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4