

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7674571号
(P7674571)

(45)発行日 令和7年5月9日(2025.5.9)

(24)登録日 令和7年4月28日(2025.4.28)

(51)国際特許分類 F I
 C 0 9 D 4/00 (2006.01) C 0 9 D 4/00
 C 0 9 D 163/10 (2006.01) C 0 9 D 163/10
 C 0 9 D 129/06 (2006.01) C 0 9 D 129/06
 C 0 9 D 167/08 (2006.01) C 0 9 D 167/08
 B 0 5 D 3/06 (2006.01) B 0 5 D 3/06

Z

請求項の数 7 (全23頁)

(21)出願番号 特願2024-125491(P2024-125491)
 (22)出願日 令和6年7月31日(2024.7.31)
 審査請求日 令和6年10月7日(2024.10.7)
 早期審査対象出願

(73)特許権者 000105947
 サカティンクス株式会社
 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目2番3
 7号
 (74)代理人 100151183
 弁理士 前田 伸哉
 (72)発明者 伊藤 葵
 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目2番3
 7号 サカティンクス株式会社内
 (72)発明者 臣 直毅
 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目2番3
 7号 サカティンクス株式会社内
 (72)発明者 菱沼 圭之郎
 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目2番3
 7号 サカティンクス株式会社内
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物、それを用いた印刷物の製造方法及び印刷物の臭気及びマイグレーションを抑制する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン性不飽和結合を2個以上備えた化合物であるモノマー、樹脂成分及び光重合開始剤を含む活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物であって、

前記モノマーとして、エチレン性不飽和結合を4個以上備えたモノマーAと、アルキレンオキサイド変性ビスフェノールA骨格又はアルキレンオキサイド変性水添ビスフェノールA骨格を備えエチレン性不飽和結合を2個備えたモノマーBとを含み、

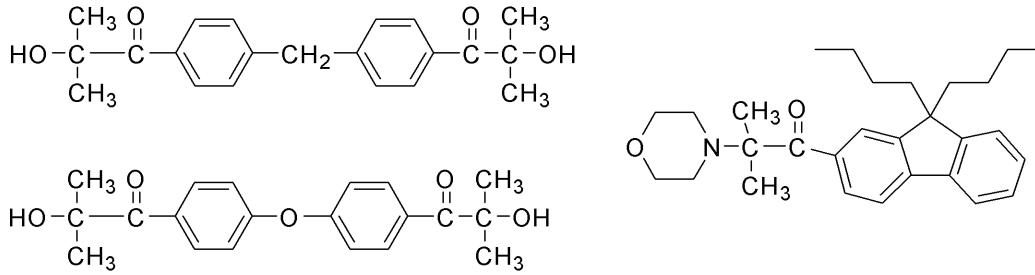
前記光重合開始剤が、下記3つの化学式で表す化合物群より選択される少なくとも1つの化合物であり、

前記モノマー全体に対して、前記モノマーAの割合が10～55質量%であり、前記モノマーBの割合が10～46質量%であり、

前記樹脂成分がジアリルシクロアルカンジカルボキシレート樹脂、及びs p値が9.0～11.0(c a l / c m³)^{1/2}であるロジン変性アルキッド樹脂からなる群より選択される少なくとも一つであることを特徴とする活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物。

10

【化 1】



10

【請求項 2】

前記モノマー B におけるアルキレンオキサイド付加数が、3 ~ 30であることを特徴とする請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物。

【請求項 3】

前記モノマー B におけるアルキレンオキサイドが、エチレンオキサイドであることを特徴とする請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物。

【請求項 4】

さらに、可塑剤としてジカルボン酸のジエステル化合物を含み、その化合物の 1 分子当たりの炭素含有数が 20 以上である請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物。

20

【請求項 5】

前記ジカルボン酸のジエステル化合物が、セバシン酸ビス(2-エチルヘキシル)又はアジピン酸(ビス2-エチルヘキシル)である請求項 4 記載の活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物。

【請求項 6】

インキ組成物の印刷された又はされない被処理面に、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物を塗工し、塗工された前記活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物を活性エネルギー線で硬化させる工程を備えることを特徴とする印刷物の製造方法。

【請求項 7】

インキ組成物の印刷された又はされない被処理面に活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物を塗工し、塗工された前記活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物を活性エネルギー線で硬化させる工程を備えた印刷物の製造において、前記活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物として請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のものをを用いることを特徴とする、製造された印刷物の表面に形成されたニス層を由来とする臭気及びマイグレーションを抑制する方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物、それを用いた印刷物の製造方法及び印刷物の臭気及びマイグレーションを抑制する方法に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

フィルム状、シート状、板状等の各種基材の表面に印刷を行った後、オーバープリントニス(OPニス)をコーティングすることにより、その基材自体や印刷表面を保護したり光沢付与したりすることが広く行われている。こうした表面加工を行う際のOPニスとして活性エネルギー線硬化型のニス組成物を用いる場合、基材表面にニス組成物を塗布してから紫外線や電子線といった活性エネルギー線を照射することによりニス組成物が瞬時に硬化して光沢のある硬化皮膜が形成されるので、従来のビニール張り加工等に比べて高い生産性が得られる。さらに、活性エネルギー線硬化型のニス組成物は、溶剤性コーティン

50

グ剤のようにVOC（揮発性有機化合物）を大気中に放出しないので、環境保護の観点からも好ましい。これらの利点から、従来行われてきたビニール張り加工や溶剤性コーティングを用いた塗布加工から、活性エネルギー線硬化型のニス組成物を用いたコーティング加工へ急速に置き換えが進んでいる。このような表面ニス加工は、雑誌の表紙、ポスター、カレンダー等といった通常の印刷物の他、カルトン印刷物等といったパッケージ分野へも広く適用されており、我々の生活に身近なものとなっている。

【0003】

こうした活性エネルギー線硬化型のニス組成物は、エチレン性不飽和結合を有するモノマーやオリゴマーといった硬化に必要な化合物と、必要に応じて各種の成分とを組み合わせることで、基材に対する密着性、高光沢性、耐ブロッキング性等、様々な機能を付与できることが知られている（例えば、特許文献1～3等を参照）。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2014-167088号公報

【文献】特開平10-17787号公報

【文献】特開2004-315546号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

このように、活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物を用いて印刷物の表面加工を行うことは、優れた特性のニス膜を短時間で形成できる点でメリットが大きい。しかしながら、活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物を用いた表面加工にもデメリットが無いわけでもない。それは、形成されたニス膜の臭気やマイグレーションである。活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物には、活性エネルギー線が照射されたときに硬化のための重合反応を生じさせるべく光重合開始剤が添加されている。この光重合開始剤は、活性エネルギー線の照射を受けたときに分子内開裂を生じ、より低分子量のラジカルを生成させる。そして、このラジカルが、ニス組成物に含まれるモノマーやオリゴマーを重合させてニス組成物を硬化させることになる。

20

【0006】

生成したラジカルは、モノマーやオリゴマーが重合してなる重合体に組み込まれるが、光重合開始剤の分子内開裂により生じた低分子化合物や一部のラジカルから生じた低分子化合物は、ニス膜に残留し、揮発性の有機化合物として時間の経過とともに周囲に放出される。そして、これらの低分子化合物としては、例えば特有の臭気をもつアルデヒド化合物が挙げられる。そのため、活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物から形成されたニス膜を備えた印刷物からは、そうした臭気を感じることが多い。そして、こうした臭気は、時として消費者から敬遠されるものになる。

30

【0007】

また、ニス膜に残留した低分子化合物は、印刷物の表面に存在するニス膜から印刷物の内部や、ニス膜に接触する他の物品へ移行することもある。このようなニス膜からの低分子化合物の移行は、マイグレーションと呼ばれ、特に印刷物が食品包装分野に使用されるときには、上記の臭気とともに問題となりやすい。

40

【0008】

本発明は、以上の状況に鑑みてなされたものであり、耐摩擦性や耐スクラッチ性といったニス組成物としての性能を維持しながら、形成させたニス膜からの臭気やマイグレーションの発生を低減させることのできる活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物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】

【0009】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の光重合開始

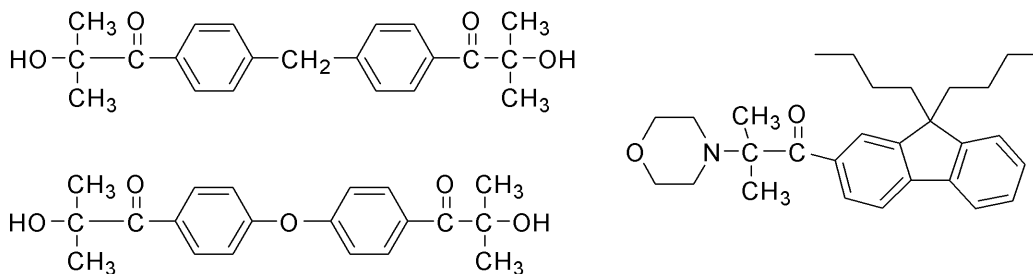
50

剤を用いるとともに、エチレン性不飽和結合を2個以上備えた化合物であるモノマーについても、エチレン性不飽和結合を4個以上備えたものと、アルキレンオキサイド変性ビスフェノールA骨格又はアルキレンオキサイド変性水添ビスフェノールA骨格を備えエチレン性不飽和結合を2個備えたものとを、モノマー全体に対して特定の割合でそれぞれ用いることにより上記の課題を解決できることを見出した。本発明は、このような知見に基づいてなされたものであり、以下のようなものを提供する。

【0010】

(1) 本発明は、エチレン性不飽和結合を2個以上備えた化合物であるモノマー、樹脂成分及び光重合開始剤を含む活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物であって、上記モノマーとして、エチレン性不飽和結合を4個以上備えたモノマーAと、アルキレンオキサイド変性ビスフェノールA骨格又はアルキレンオキサイド変性水添ビスフェノールA骨格を備えエチレン性不飽和結合を2個備えたモノマーBとを含み、上記光重合開始剤が、下記3つの化学式で表す化合物群より選択される少なくとも1つの化合物であり、上記モノマー全体に対して、上記モノマーAの割合が10～55質量%であり、上記モノマーBの割合が10～46質量%であり、上記樹脂成分がジアリルシクロアルカンジカルボキシレート樹脂、及びsp値が9.0～11.0 (cal/cm³)^{1/2}であるロジン変性アルキッド樹脂からなる群より選択される少なくとも一つであることを特徴とする活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物である。

【化1】



【0011】

(2) また本発明は、上記モノマーBにおけるアルキレンオキサイド付加数が3～30であることを特徴とする(1)項記載の活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物である。

【0012】

(3) また本発明は、上記モノマーBにおけるアルキレンオキサイドがエチレンオキサイドであることを特徴とする(1)項又は(2)項記載の活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物である。

【0013】

(4) また本発明は、さらに、可塑剤としてジカルボン酸のジエステル化合物を含み、その化合物の1分子当たりの炭素含有数が20以上である(1)項～(3)項のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物である。

【0014】

(5) また本発明は、上記ジカルボン酸のジエステル化合物がセバシン酸ビス(2-エチルヘキシル)又はアジピン酸ビス(2-エチルヘキシル)である(4)項記載の活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物である。

【0021】

(6) 本発明は、インキ組成物の印刷された又はされない被処理面に、(1)項～(5)項のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物を塗工し、塗工された上記活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物を活性エネルギー線で硬化させる工程を備えることを特徴とする印刷物の製造方法でもある。

【0022】

10

20

30

40

50

(7) 本発明は、インキ組成物の印刷された又はされない被処理面に活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物を塗工し、塗工された前記活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物を活性エネルギー線で硬化させる工程を備えた印刷物の製造において、上記活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物として(1)項～(5)項のいずれか1項記載のものを用いることを特徴とする、製造された印刷物の表面に形成されたニス層を由来とする臭気及びマイグレーションを抑制する方法でもある。

【発明の効果】

【 0 0 2 3 】

本発明によれば、耐摩擦性や耐スクラッチ性といったニス組成物としての性能を維持しながら、形成させたニス膜からの臭気やマイグレーションの発生を低減させることのできる活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物が提供される。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 4 】

以下、本発明の活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物(以下、「本発明のニス組成物」とも呼ぶ。)の一実施形態、本発明の印刷物の製造方法の一実施態様、及び本発明の、ニス層を由来とする臭気及びマイグレーションを抑制する方法の一実施態様のそれぞれについて説明する。なお、本発明は、以下の実施形態及び実施態様に何ら限定されるものではなく、本発明の範囲において適宜変更を加えて実施することができる。

【 0 0 2 5 】

< 活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物 >

20

本発明の活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物は、紫外線や電子線等の活性エネルギー線の照射を受けて硬化する能力を備え、印刷後の印刷物の表面に対するオーバープリントニスとして好ましく用いられる。後述するように、本発明のニス組成物は、エチレン性不飽和結合を2個以上備えた化合物(モノマー)及び光重合開始剤を含有し、活性エネルギー線の照射を受けた際に生じたラジカルがエチレン性不飽和結合を備えた化合物を高分子量化させることで硬化してコーティングフィルムを形成する。そのため、塗布直後に印刷物の表面でべたついているニス組成物に活性エネルギー線が照射されると、瞬時にこのニス組成物が乾燥(タックフリー)状態となる。

【 0 0 2 6 】

本発明のニス組成物の適用対象としては、特に限定されないが、例えばオフセット印刷等の手段で得られた印刷物が挙げられる。このような印刷物としては、包装容器が好ましく挙げられる。本発明のニス組成物を硬化させて得られる硬化皮膜(すなわちニス膜)は、堅牢で光沢に優れるので、包装容器に適用した場合、包装容器を擦過傷から保護するとともに、高い光沢による美粧性を包装容器にもたらし。なお、「オーバープリントニス組成物」の用語は、通常、印刷された印刷面に塗工するニス組成物を意味するが、本発明では、印刷された印刷面の表面に塗工するニス組成物は勿論、印刷のされていない基材の表面に塗工するニス組成物も「オーバープリントニス組成物」と呼ぶ。また、本発明では、印刷のされていない基材の表面にオーバープリントニス組成物が塗工されたものも「印刷物」として扱う。

30

【 0 0 2 7 】

本発明のニス組成物を硬化させるために用いる活性エネルギー線としては、電子線や紫外線等が例示される。これらの中でも、装置のコストや扱いやすさという観点からは、活性エネルギー線として紫外線が好ましく例示される。そして、その紫外線の波長としては、用いる光重合開始剤の吸収波長に合わせて適宜決定されればよいが、400nm以下を挙げることができる。このような紫外線を発生させる紫外線照射装置としては、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、希ガスを封入したエキシマランプ、紫外線発光ダイオード(LED)等を挙げることができる。

40

【 0 0 2 8 】

本発明のニス組成物は、エチレン性不飽和結合を2個以上備えた化合物であるモノマー及び光重合開始剤を含み、上記モノマーとして、エチレン性不飽和結合を4個以上備えた

50

モノマー A と、アルキレンオキシド変性ビスフェノール A 骨格又はアルキレンオキシド変性水添ビスフェノール A 骨格を備えエチレン性不飽和結合を 2 個備えたモノマー B とを含み、上記光重合開始剤が、(A)ジフェニルメタン骨格を備えた化合物、(B)モルホリン骨格及びフルオレン骨格を備えた化合物、並びに(C)ジフェニルエーテル骨格を備えた化合物からなる群より選択される少なくとも 1 つの化合物であり、上記モノマー全体に対して、モノマー A の割合が 10 ~ 55 質量%であり、モノマー B の割合が 10 ~ 46 質量%であることを特徴とする。以下、各成分について説明する。

【0029】

[光重合開始剤]

まずは、光重合開始剤について説明する。光重合開始剤は、既に述べた通り、活性エネルギー線の照射を受けたときに分子内開裂してラジカルを生成させる。このラジカルが、後述するエチレン性不飽和結合を備えた化合物を重合させて、硬化したニス膜を形成させることになる。本発明のニス組成物は、光重合開始剤として、特に(A)ジフェニルメタン骨格を備えた化合物、(B)モルホリン骨格及びフルオレン骨格を備えた化合物、並びに(C)ジフェニルエーテル骨格を備えた化合物からなる群より選択される少なくとも 1 つを含む。これらの光重合開始剤によれば、ニス組成物に適用した際の臭気やマイグレーションを効果的に抑制できるという顕著な効果を得られることが本発明者らの検討により見出されている。本発明は、こうした知見に基づいてなされたものであり、上記(A)~(C)からなる群より選択される化合物を光重合開始剤として含むものである。

【0030】

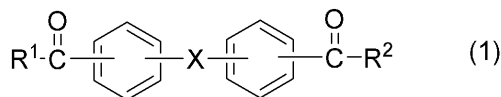
(A)ジフェニルメタン骨格を備えた化合物(以下、「(A)の化合物」とも呼ぶ。)としては、その分子中にジフェニルメタン骨格を有し、活性エネルギー線の照射を受けた際に分子内開裂をしてラジカルを生成するものであればどのようなものであってもよい。また、(C)ジフェニルエーテル骨格を備えた化合物(以下、「(C)の化合物」とも呼ぶ。)としては、その分子中にジフェニルエーテル骨格を有し、活性エネルギー線の照射を受けた際に分子内開裂をしてラジカルを生成するものであればどのようなものであってもよい。

【0031】

より具体的には、(A)の化合物及び(C)の化合物として、下記一般式(1)で表す化合物を例示することができる。

【0032】

【化7】



【0033】

上記一般式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、置換基を備えてもよい炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基である。このような炭化水素基としては、分枝を有してもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアリール基等が好ましく挙げられる。これらの中でも、分枝を有してもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基がより好ましく挙げられ、中でも置換基を備えたジメチルメチル基が特に好ましく挙げられる。また、上記置換基としては、水酸基、アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられ、これらの中でも、水酸基が好ましく挙げられる。上記一般式(1)中、Xは、メチレン基又は酸素原子である。すなわち、Xがメチレン基の場合には、上記一般式(1)で表す化合物は(A)の化合物となり、Xが酸素原子の場合には、上記一般式(1)で表す化合物は(C)の化合物となる。

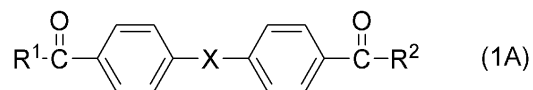
【0034】

上記一般式(1)で表す化合物に含まれる 2 つのベンゼン環は、それぞれパラ位が置換されたものであることが好ましく、その場合、上記一般式(1)で表す化合物は、下記一

般式(1A)で表すことができる。下記一般式(1A)における R^1 、 R^2 及び X は、いずれも上記一般式(1)におけるものと同様である。

【0035】

【化8】



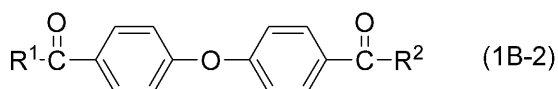
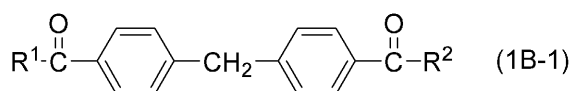
【0036】

(A)の化合物及び(C)の化合物のさらに具体的な例としては、下記一般式(1B-1)及び(1B-2)で表すものを挙げるることができる。下記一般式(1B-1)及び(1B-2)において、 R^1 及び R^2 は、いずれも上記一般式(1)におけるものと同じである。

10

【0037】

【化9】



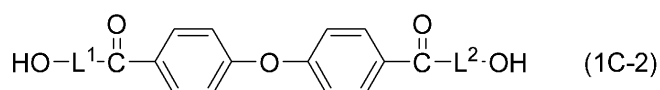
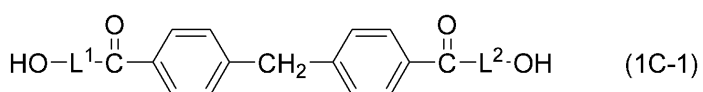
20

【0038】

(A)の化合物及び(C)の化合物のさらに具体的な例としては、下記一般式(1C-1)及び(1C-2)で表すものを挙げるることができる。下記一般式(1C-1)及び(1C-2)において、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、分枝を有してもよい炭素数1~10のアルキレン基である。このようなアルキレン基の中でも、ジメチルメチレン基が特に好ましく挙げられる。

【0039】

【化10】



30

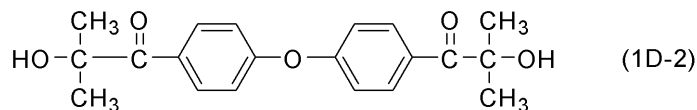
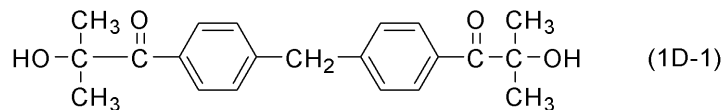
【0040】

さらに具体的には、(A)の化合物及び(C)の化合物として、下記化学式(1D-1)及び(1D-2)で表すものを挙げるることができる。なお、本発明における(A)の化合物及び(C)の化合物がこれらの化合物に限定されるものでないことは言うまでもない。

40

【0041】

【化 1 1】



10

【 0 0 4 2】

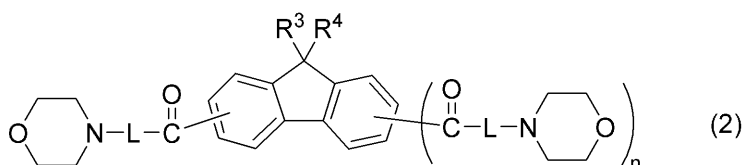
(B) モルホリン骨格及びフルオレン骨格を備えた化合物(以下、「(B)の化合物」とも呼ぶ。)は、その分子中にモルホリン骨格とフルオレン骨格の両方を有し、活性エネルギー線の照射を受けた際に分子内開裂をしてラジカルを生成するものであればどのようなものであってもよい。

【 0 0 4 3】

より具体的には、(B)の化合物として、下記一般式(2)で表す化合物を例示することができる。

【 0 0 4 4】

【化 1 2】



20

【 0 0 4 5】

上記一般式(2)中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、置換基を備えてもよい炭素数1~10の炭化水素基である。このような炭化水素基としては、分枝を有してもよい炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のシクロアルキル基、炭素数1~10のアリール基等が好ましく挙げられる。これらの中でも、炭素数1~5のアルキル基が好ましく挙げられる。また、上記置換基としては、水酸基、アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

30

【 0 0 4 6】

上記一般式(2)中、各Lは、それぞれ独立に、二価の有機基である。このような有機基としては、置換基を備えてもよい炭素数1~10の二価の炭化水素基が挙げられる。このような炭化水素基としては、分枝を有してもよい炭素数1~10のアルキレン基、炭素数1~10のシクロアルキレン基、炭素数1~10のアリール基が好ましく挙げられる。これらの中でも、分枝を有してもよい炭素数1~10のアルキレン基がより好ましく挙げられ、中でもジメチルメチレン基が特に好ましく挙げられる。また、上記置換基としては、水酸基、アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。上記一般式(2)中、nは0又は1である。

40

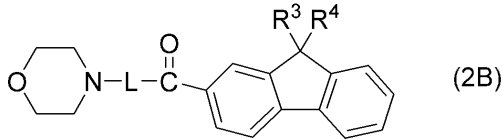
【 0 0 4 7】

上記一般式(2)で表す化合物の具体的な例として、下記一般式(2B)で表すものを挙げることができる。下記一般式(2B)において、 R^3 、 R^4 及びLは、それぞれ独立に、置換基を備えてもよい炭素数1~10の炭化水素基であり、Lは、分枝を有してもよい炭素数1~10のアルキレン基である。これらのことは、上記一般式(2)におけるものと同様である。

【 0 0 4 8】

50

【化 1 3】



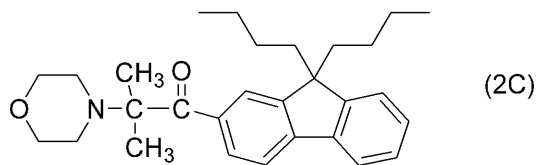
【 0 0 4 9】

さらに具体的には、(B)の化合物として、下記化学式(2C)で表すものを挙げる
ことができる。なお、本発明における(B)の化合物がこれに限定されるものでないことは
言うまでもない。

10

【 0 0 5 0】

【化 1 4】



【 0 0 5 1】

本発明のニス組成物における光重合開始剤の含有量としては、ニス組成物全体に対して
2 ~ 30 質量%が好ましく挙げられ、2 ~ 15 質量%がより好ましく挙げられ、2 ~ 13
質量%がさらに好ましく挙げられる。ニス組成物における光重合開始剤の含有量が上記の
範囲であることにより、ニス組成物の十分な硬化性と、良好な内部硬化性やコストとを両
立できるので好ましい。

20

【 0 0 5 2】

[モノマー]

本発明のニス組成物は、エチレン性不飽和結合を2個以上備えた化合物をモノマーとし
て含む。また、本発明のニス組成物は、このモノマーとして、エチレン性不飽和結合を4
個以上備えたモノマーAと、アルキレンオキサイド変性ビスフェノールA骨格又はアルキ
レンオキサイド変性水添ビスフェノールA骨格を備えエチレン性不飽和結合を2個備えた
モノマーBとを含み、さらに、ニス組成物に含まれるモノマー全体に対して、上記モノ
マーAの割合が10 ~ 55 質量%であり、上記モノマーBの割合が10 ~ 46 質量%である
ことを特徴とする。以下、これらの事項について説明する。

30

【 0 0 5 3】

エチレン性不飽和結合を備えた化合物は、光重合開始剤から生じたラジカルによって重
合して高分子量化する成分であり、低分子量の化合物から、オリゴマーと呼ばれる比較
的高い分子量を有するものまで各種のものが市販されている。また、オリゴマーよりもさら
に高い分子量であるポリマーについてもエチレン性不飽和結合を備えたものが各種市販さ
れている。上記の通り、本発明のニス組成物は、エチレン性不飽和結合を2個以上備えた
化合物であるモノマーを含むが、一般にオリゴマー及びポリマーと呼ばれる程度の分子
量を有する化合物であっても、エチレン性不飽和結合を2個以上備えた化合物であれば、本
発明におけるモノマーとして扱うことができる。

40

【 0 0 5 4】

モノマーは、2個以上のエチレン性不飽和結合を有し、上記のように重合して高分子量
化する成分であるが、重合する前の状態では比較的分子量の液体成分であることが多く
、本発明ではこのような比較的分子量のモノマーを、樹脂成分を溶解させてニスとす
る際の溶媒として用いたり、ニス組成物の粘度を調節したりする目的に用いたりするこ
とができる。

【 0 0 5 5】

このようなモノマーとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレ

50

ングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、
 ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)ア
 クリレート、ジブロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリブロピレングリコー
 ルジ(メタ)アクリレート、ポリブロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレ
 ングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネ
 オペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレ
 ートジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレートジカプロラク
 トネ
 ートジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,
 2-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,5-ヘキサンジオールジ(メタ)ア
 クリレート、2,5-ヘキサンジオールジ(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,
 2-オクタンジオールジ(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、1,2-デカンジオールジ(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、1,2-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、1,2-ドデカンジオールジ(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、1,2-テトラデカ
 ンジオールジ(メタ)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、1,2-ヘキサデカンジオールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-2,4-
 ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(メ
 タ)アクリレート、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)ア
 クリレート、2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、
 2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、2,2,4-トリ
 メチル-1,3-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールオクタンジ
 (メタ)アクリレート、2-エチル-1,3-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート
 、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-
 1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-ブチル-2-エチル-1,3-
 プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオー
 ルジ(メタ)アクリレート、1,2-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,5-
 ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2,5-ヘキサンジオールジ(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、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,2-
 デカンジオールジ(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、1,2-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、1,2-ドデカンジオールジ(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、1,2-テトラデカンジオールジ(メ
 タ)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、1,2-ヘ
 キサデカンジオールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-2,4-ペンタンジ(メタ)
 アクリレート、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリ
 レート、2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、2,2-
 ジエチル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、2,2,4-トリメチ
 ル-1,3-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールオクタンジ(メ
 タ)アクリレート、2-エチル-1,3-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2,
 5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2-ブチル-2-エ
 チル-1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、2,4-ジエチル-1,5-
 ペンタンジオールジ(メタ)アクリレートトリシクロデカンジメチロールジ(メタ)ア
 クリレート、トリシクロデカンジメチロールジカプロラクトネートジ(メタ)アクリ
 レート、ビスフェノールA 1~30アルキレンオキサイド付加体ジ(メタ)アクリレート、ビス
 フェノールF 1~30アルキレンオキサイド付加体ジ(メタ)アクリレート、ビスフェ
 ノールS 1~30アルキレンオキサイド付加体ジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェ
 ノールA 1~30アルキレンオキサイド付加体ジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェ
 ノール

10

20

30

40

50

F 1 ~ 3 0 アルキレンオキサイド付加体ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール A 1 ~ 3 0 アルキレンオキサイド付加体ジカプロラクトネートジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール F 1 ~ 3 0 アルキレンオキサイド付加体ジカプロラクトネートジ(メタ)アクリレート等の 2 官能モノマー；グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリカプロラクトネートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールヘキサントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールオクタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等の 3 官能モノマー；トリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラカプロラクトネートテトラ(メタ)アクリレート、ジグリセリントテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラカプロラクトネートテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールエタンテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールブタンテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールヘキサンテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールオクタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールポリアルキレンオキサイドヘプタ(メタ)アクリレート等の 4 官能以上のモノマー；等を挙げることができる。また、モノマーの一種として、エポキシ化合物を(メタ)アクリル変性することにより得られるエポキシ(メタ)アクリレートがある。これは、エポキシ樹脂等のエポキシ化合物におけるエポキシ基に、(メタ)アクリル酸を開環付加させた化合物である。なお、本明細書において、「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート及び/又はメタクリレート」を意味し、「(メタ)アクリル酸」とは「アクリル酸及び/又はメタクリル酸」を意味する。

【 0 0 5 6 】

また、上記の例示にて、「ビスフェノール A 1 ~ 3 0 アルキレンオキサイド付加体ジ(メタ)アクリレート」と表示したものは、「1 ~ 3 0 個のアルキレンオキサイド単位が付加して変性されたビスフェノール A ジ(メタ)アクリレート」という意味である。このことは、ビスフェノール F、ビスフェノール S、水添ビスフェノール A、水添ビスフェノール F 及び水添ビスフェノール S の各アルキレンオキサイド付加体ジ(メタ)アクリレートについても同様である。

【 0 0 5 7 】

本発明のモノマーとして用いることのできる、エチレン性不飽和結合を 2 個以上備えたオリゴマーは、上記のように重合して高分子量化する成分であるが、もともとが比較的高分子量の成分であるので、ニス組成物に適度な粘性や弾性を付与する目的にも用いられる。このようなオリゴマーとしては、エポキシ樹脂等といったエポキシ化合物に含まれるエポキシ基を酸や塩基で開環させた後に生じる水酸基と(メタ)アクリル酸とのエステルに例示されるエポキシ変性(メタ)アクリレート、ロジン変性エポキシアクリレート、二塩基酸とジオールとの縮重合物の末端水酸基と(メタ)アクリル酸とのエステルに例示されるポリエステル変性(メタ)アクリレート、ポリエーテル化合物の末端水酸基と(メタ)アクリル酸とのエステルに例示されるポリエーテル変性(メタ)アクリレート、ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物との縮合物における末端水酸基と(メタ)アクリル酸とのエステルに例示されるウレタン変性(メタ)アクリレート等を挙げることができる。このようなオリゴマーは市販されており、例えば、ダイセル・サイテック株式会社製のエベクリルシリーズ、サートマー社製の CN、SR シリーズ、東亜合成株式会社製のアロニックス M - 6 0 0 0 シリーズ、7 0 0 0 シリーズ、8 0 0 0 シリーズ、アロニックス M - 1 1 0 0、アロニックス M - 1 2 0 0、アロニックス M - 1 6 0 0、新中村化学工業株式会社製の NK オリゴ等の商品名で入手することができる。

【 0 0 5 8 】

本発明のモノマーとして用いることのできる、エチレン性不飽和結合を2個以上備えたポリマーは、活性エネルギー線が照射される前から大きな分子量を備えているので、ニス組成物の粘弾性の向上に役立つ成分である。このようなポリマーは、例えば、低粘度の液体であるモノマー中に溶解又は分散された状態で用いられる。エチレン性不飽和結合を備えたポリマーとしては、未反応の不飽和基を備えたアクリル樹脂、アクリル変性フェノール樹脂等を挙げることができる。

【0059】

上記の各モノマーは、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0060】

本発明のニス組成物は、これらのモノマーの中でも、エチレン性不飽和結合を4個以上備えたモノマーAと、アルキレンオキサイド変性ビスフェノールA骨格又はアルキレンオキサイド変性水添ビスフェノールA骨格を備えエチレン性不飽和結合を2個備えたモノマーBとを含む。本発明のニス組成物は、モノマーAを含むことにより良好な硬化性を発現することができ、モノマーBを含むことにより、ニス組成物から形成されたニス膜の耐摩擦性と柔軟性を向上させることができる。

10

【0061】

モノマーAとしては、上記で例示した各種のモノマーの中で「4官能以上のモノマー」として挙げたものが挙げられ、これらの中でもジトリメチロールオクタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等が好ましく挙げられる。なお、上記の例示に含まれないものであっても、エチレン性不飽和結合を4個以上含むものであればモノマーAとして用いることができる。なお、ニス組成物に含まれるモノマー全体に対するモノマーAの割合は、10~55質量%である。ニス組成物に含まれるモノマー全体に対するモノマーAの割合が10質量%以上であることにより、ニス組成物の良好な硬化性が確保される。また、ニス組成物に含まれるモノマー全体に対するモノマーAの割合が55質量%以下であることにより、ニス組成物から形成されるニス膜の柔軟性を確保できる。この割合は、20~55質量%が好ましく、25~55質量%がより好ましく、30~55質量%がさらに好ましい。

20

【0062】

モノマーBとしては、上記で例示した各種のモノマーの中で、ビスフェノールA1~30アルキレンオキサイド付加体ジ(メタ)アクリレートや水添ビスフェノールA1~30アルキレンオキサイド付加体ジ(メタ)アクリレート等が挙げられるが、ビスフェノールA骨格又は水添ビスフェノールA骨格を備え、かつエチレン性不飽和結合を2個備えた化合物であって、アルキレンオキサイドが付加して変性されたものであればどのような化合物であってもよい。このような化合物の中でも、アルキレンオキサイド付加数が3~30であるものを好ましく挙げられ、アルキレンオキサイド付加数が4~30であるものをより好ましく挙げられ、アルキレンオキサイド付加数が4~20であるものをさらに好ましく挙げられる。また、付加されるアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドが好ましく挙げられる。なお、ニス組成物に含まれるモノマー全体に対するモノマーBの割合は、10~46質量%である。ニス組成物に含まれるモノマー全体に対するモノマーBの割合が10質量%以上であることにより、ニス組成物の耐摩擦性が向上されるとともに、ニス組成物から形成されるニス膜の柔軟性を確保できる。また、ニス組成物に含まれるモノマー全体に対するモノマーBの割合が46質量%以下であることにより、ニス組成物の良好な硬化性が確保される。

30

40

【0063】

本発明のニス組成物中における、モノマーの含有量としては、ニス組成物全体に対して10~90質量%が好ましく挙げられ、20~90質量%がより好ましく挙げられ、40~90質量%がさらに好ましく挙げられ、50~90質量%が特に好ましく挙げられる。モノマーの含有量が上記の範囲であることにより、ニス組成物の良好な硬化性と強靱なニス膜を得ることができる。

【0064】

50

また、本発明のニス組成物には、エチレン性不飽和結合を2個以上備えた化合物である上記モノマーに加えて、エチレン性不飽和結合を1個備えた化合物を加えてもよい。このような化合物としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート等のアルキルアクリレート、(メタ)アクリル酸、エチレンオキシド付加物の(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加物の(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリシクロデカンモノメチロール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(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、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、アクリオロキシエチルフタレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート、2-(メタ)アクリロイロキシプロピルフタレート、 α -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ダイマー、 β -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン等を挙げることができる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0065】

[樹脂]

本発明のニス組成物は、さらに樹脂成分を含むことが好ましい。樹脂成分は、ニス組成物に適度な塗工適性や粘弾性等の特性を付与するのに寄与する。このような樹脂成分としては、従来から印刷用のニス組成物用途に用いられてきた各種の樹脂を挙げることができるが、上記モノマーとの相溶性を有するものであることが好ましく、ロジン変性アルキッド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ジアリルシクロアルカンジカルボキシレート樹脂、スチレン-アクリル樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性石油樹脂、ロジンエステル樹脂、石油樹脂変性フェノール樹脂、植物油変性アルキド樹脂、石油樹脂等を挙げることができる。これらの樹脂の中でも、ジアリルフタレート樹脂、ジアリルシクロアルカンジカルボキシレート樹脂、及びsp値が $9.0 \sim 11.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ であるロジン変性アルキッド樹脂からなる群より選択される少なくとも一つを好ましく挙げることができる。

【0066】

ジアリルフタレート樹脂は、ジアリルフタレートの重合体(すなわちポリジアリルフタレート)である。ジアリルフタレート樹脂としては、ジアリルフタレートやジアリルイソフタレートの重合体が挙げられ、各種のものが市販されているので、そのような市販品を入手して用いることができる。

【0067】

ジアリルシクロアルカンジカルボキシレート樹脂は、いわゆるノンフタレート型アクリル樹脂の一種であり、水素添加ジアリルフタレートや水素添加ジアリルイソフタレートをモノマーとして用いる重合反応によって得られるポリマー(すなわちポリジアリルシクロアルカンジカルボキシレート)からなる。ジアリルシクロアルカンジカルボキシレート樹脂としては、ポリジアリル-1,2-シクロヘキサジカルボキシレートやポリジアリル-1,3-シクロヘキサジカルボキシレート等が市販されているので、そのような市販品を入手して用いることができる。

10

20

30

40

50

【0068】

s p値が $9.0 \sim 11.0$ (cal/cm^3)^{1/2}であるロジン変性アルキッド樹脂は、樹脂酸、脂肪酸及び多塩基酸を含む酸成分と、多価アルコールと、の縮重合体であり、濁点滴定法による溶解性パラメータs p値が 9.0 (cal/cm^3)^{1/2}以上 11.0 (cal/cm^3)^{1/2}未満となるものである。なお、濁点滴定法による溶解性パラメータs p値は、K. W. S U H, J. M. C O R B E T Tの式に従い算出される値であり、この方法によるs p値の算出については、J. A p p l. P o l y m. S c i. 1968, 12, 2359を参考にすることができる。このようなs p値の範囲をもつロジン変性アルキッド樹脂を好ましいとする理由は、ニス組成物に含まれるモノマーとの相溶性が良好であり、経時安定性に優れたニス組成物が得られるとの本発明者らの知見に基づくものである。

10

【0069】

本発明のニス組成物における樹脂の含有量としては、1～20質量%が好ましく挙げられ、3～10質量%がより好ましく挙げられる。

【0070】

[可塑剤]

本発明のニス組成物は、1分子当たりの炭素含有数が20以上であるジカルボン酸のジエステル化合物を可塑剤として含むことが好ましい。ニス組成物がこのような可塑剤を含むことにより、ニス組成物から形成されたニス膜の柔軟性を向上させることができる。なお、1分子当たりの炭素含有数が20以上であるジカルボン酸のジエステル化合物を可塑剤とする理由は、本発明のニス組成物のように上記モノマーA及びモノマーBを含むものにおいてニス膜の柔軟性を特に良好なものとするためには、ジカルボン酸のジエステル化合物の中でも特に1分子当たりの炭素含有数が20以上であるものを可塑剤とすることが必要であるとの本発明者らの知見に基づくものである。

20

【0071】

このような可塑剤としては、セバシン酸ビス(2-エチルヘキシル)、アジピン酸(ビス2-エチルヘキシル)、マレイン酸ビス(2-エチルヘキシル)等を好ましく挙げることができる。本発明のニス組成物における可塑剤の含有量としては、0.5～3質量%程度が好ましく挙げられ、1～2.5質量%程度がより好ましく挙げられ、1.5～2質量%程度がさらに好ましく挙げられる。

30

【0072】

[その他の成分]

本発明のニス組成物には、上記の各成分に加えて、必要に応じて他の成分を添加することができる。そのような成分としては、体質顔料、重合禁止剤、ワックス等が挙げられる。

【0073】

体質顔料は、ニス組成物に粘弾性等の特性を付与するための成分であり、インキ組成物やニス組成物の調製において通常用いられる各種のものを用いることができる。このような体質顔料としては、クレー、カオリナイト(カオリン)、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化ケイ素(シリカ)、ベントナイト、タルク、マイカ、酸化チタン等が例示される。こうした体質顔料の添加量としてはニス組成物全体に対して0～10質量%程度が例示されるが、特に限定されない。

40

【0074】

重合禁止剤としては、ブチルヒドロキシトルエン等のフェノール化合物や、酢酸トコフェロール、ニトロソアミン、ベンゾトリアゾール、ヒンダードアミン等を好ましく例示することができる。中でもブチルヒドロキシトルエンをより好ましく例示することができる。ニス組成物にこのような重合禁止剤が添加されることにより、保存時に重合反応が進行してニス組成物が増粘するのを抑制できる。ニス組成物中の重合禁止剤の含有量としては、0.01～1質量%程度を例示することができる。

【0075】

ワックスとしては、パラフィンワックス、カルナバワックス、みつろう、マイクロクリ

50

スタリンワックス、ポリエチレンワックス等のポリオレフィンワックス、フィッシュアトロプシワックス、酸化ポリエチレンワックス、ポリテトラフルオロエチレンワックス、アマイドワックス等のワックス類、ヤシ油脂肪酸や大豆油脂肪酸等のC8～C18程度の範囲にある脂肪酸等を挙げることができる。ワックスの形状としてはパウダー（粒子）状、油状等のものを例示することができ、パウダー状のワックスとしては、平均粒子径D50が1～10μmの範囲にあるものを好ましく挙げられる。ニス組成物全体に対するワックスの含有量としては、0.1～15質量%程度を挙げることができ、1～5質量部程度をより好ましく挙げることができる。

【0076】

<印刷物の製造方法>

インキ組成物の印刷された又はされない被処理面に、上記本発明のニス組成物を塗工し、塗工されたニス組成物を活性エネルギー線で硬化させる工程を備えることを特徴とする印刷物の製造方法もまた、本発明の一つである。「インキ組成物の印刷された又はされない被処理面」とは、インキ組成物の印刷された印刷面、又はインキ組成物の印刷されない基材（多くの場合は紙）の表面を意味し、ニス組成物の塗工される、これら印刷面や基材の表面を被処理面と呼ぶ。なお、ここでいう「印刷面」とは、印刷の結果、インキ組成物の付着した画像部に加えて、インキ組成物の付着しない非画像部も当然含む。また、印刷面に本発明のニス組成物を塗工するに際しては、印刷後に印刷面を乾燥又は硬化させてからニス組成物を塗工してもよいし、印刷直後の印刷物にニス組成物をウェットオンウェットで塗工するインライン塗工を行ってもよい。ニス組成物を塗工された被処理面は、速やかに活性エネルギー線の照射を受けることで、塗工されたニス組成物の硬化物であるニス膜が形成される。なお、このときに用いるインキ組成物は、油性インキ組成物でもよいし、活性エネルギー線硬化型インキ組成物でもよい。

【0077】

ニス組成物を塗工する手段としては、公知の手段を特に制限なく採用することができる。このようなものとしては、ロールコータ方式やチャンバーコータ方式等を採用したコータを用いるのが簡便な手段として挙げられる。

【0078】

<ニス層を由来とする臭気及びマイグレーションを抑制する方法>

既に述べたように、本発明のニス組成物により形成されたニス膜によれば、ニス膜からの臭気やマイグレーションが抑制される。このような特性を利用した、ニス層を由来とする臭気及びマイグレーションを抑制する方法もまた、本発明の一つである。

【0079】

本発明のニス層を由来とする臭気及びマイグレーションを抑制する方法は、インキ組成物の印刷された又はされない被処理面に活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物を塗工し、塗工された活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物を活性エネルギー線で硬化させる工程を備えた印刷物の製造において、活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物として本発明のニス組成物を用いることを特徴とする。なお、このときに用いるインキ組成物は、油性インキ組成物でもよいし、活性エネルギー線硬化型インキ組成物でもよい。また、「インキ組成物の印刷された又はされない被処理面」とは、インキ組成物の印刷された印刷面、又はインキ組成物の印刷されない基材（多くの場合は紙）の表面を意味し、ニス組成物の塗工される、これら印刷面や基材の表面を被処理面と呼ぶ。また、ここでいう「印刷面」とは、印刷の結果、インキ組成物の付着した画像部に加えて、インキ組成物の付着しない非画像部も当然含む。印刷面に本発明のニス組成物を塗工するに際しては、印刷後に印刷面を乾燥又は硬化させてからニス組成物を塗工してもよいし、印刷直後の印刷物にニス組成物をウェットオンウェットで塗工するインライン塗工を行ってもよい。

【実施例】

【0080】

以下、実施例を示すことにより本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実

10

20

30

40

50

施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の記載では、特に断りのない限り、「%」は「質量%」を意味し、「部」は質量部を意味する。

【0081】

[ワニス1の調製]

ポリジアリルフタレート(株式会社大阪ソーダ製、製品名A-DAP)20質量部、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(DI-TMP TA)79質量部、及びメチルヒドロキノン1質量%の混合物を100で60分間加熱することで溶解させ、ワニス1を調製した。なお、ワニス1の調製で用いたジトリメチロールプロパンテトラアクリレートは、本発明におけるモノマーAに該当する。

【0082】

[ワニス2の調製]

ポリジアリルイソフタレート(株式会社大阪ソーダ製、製品名ISO-DAP)20質量部、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(DI-TMP TA)79質量部、及びメチルヒドロキノン1質量%の混合物を100で60分間加熱することで溶解させ、ワニス2を調製した。なお、ワニス2の調製で用いたジトリメチロールプロパンテトラアクリレートは、本発明におけるモノマーAに該当する。

【0083】

[ワニス3の調製]

ポリジアリル-1,2-シクロヘキサンジカルボキシレート(株式会社大阪ソーダ製、製品名RADPAR)20質量部、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(DI-TMP TA)79質量部、及びメチルヒドロキノン1質量%の混合物を100で60分間加熱することで溶解させ、ワニス3を調製した。なお、ワニス3の調製で用いたジトリメチロールプロパンテトラアクリレートは、本発明におけるモノマーAに該当する。

【0084】

[オーバープリントニス組成物の調製]

表1~3に示す配合で各材料を混合した後、三本ロールミルにて練肉し、実施例1~16、及び比較例1~6のオーバープリントニス組成物を調製した。なお、表1~3において、各材料の内容は下記に示すものであり、各配合量は質量部である。また、下記に示す各材料において、「モノマー1」及び「モノマー2」が本発明におけるモノマーAに対応し、「モノマー3」から「モノマー6」が本発明におけるモノマーBに対応する。表1~3において、「モノマーA」欄及び「モノマーB」欄に示した数値は、各ニス組成物に含まれるモノマーの全体に対するモノマーA又はモノマーBの割合(質量%)を表す。

【0085】

体質顔料1:炭酸カルシウム(白石工業株式会社製、製品名白艶華T-CC)

体質顔料2:BARRETS MINERALS社製、製品名タルクロンMP12-50

重合禁止剤:DKSHジャパン社製、製品名LUNACURE 500

光重合開始剤1:2-ヒドロキシ-1-(4-(4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル)フェニル)-2-メチルプロパン-1-オン(上記化学式(1D-1)で表す化合物)

光重合開始剤2:1-(9,9-ジブチル-9H-フルオレン-2-イル)-2-メチル-2-ホルホリン-4-イル-プロパン-1-オン(上記化学式(2C)で表す化合物)

光重合開始剤3:2-ヒドロキシ-1-(4-(4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロパノイル)フェノキシ)フェニル)-2-メチルプロパン-1-オン(上記化学式(1D-2)で表す化合物)

光重合開始剤4: BASF社製、製品名Irgacure184

光重合開始剤5: IGM RESINS社製、製品名OmniRad369

光重合開始剤6: BASF社製、製品名Irgacure907

モノマー1:ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(本発明におけるモノマーAに該当する。)

モノマー2:ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(本発明におけるモノマーA

10

20

30

40

50

に該当する。)

モノマー 3：エチレンオキサイド (EO) 変性 (4 モル) ビスフェノール A ジアクリレート (MIWON 社製、製品名 M240；本発明におけるモノマー B に該当する。)

モノマー 4：エチレンオキサイド (EO) 変性 (10 モル) ビスフェノール A ジアクリレート (第一工業製薬株式会社製、製品名ニューフロンティア BPE-10；本発明におけるモノマー B に該当する。)

モノマー 5：エチレンオキサイド (EO) 変性 (20 モル) ビスフェノール A ジアクリレート (第一工業製薬株式会社製、製品名ニューフロンティア BPE-20；本発明におけるモノマー B に該当する。)

モノマー 6：エチレンオキサイド (EO) 変性 (4 モル) 水添ビスフェノール A ジアクリレート (第一工業製薬株式会社製、製品名ニューフロンティア HBPE-4；本発明におけるモノマー B に該当する。)

モノマー 7：2 官能ビスフェノール A エポキシアクリレート (MIWON 社製、製品名 Miramer PE210

モノマー 8：トリメチロールプロパンリアクリレート

モノマー 9：1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート

可塑剤 1：セバシン酸ビス (2-エチルヘキシル)

可塑剤 2：アジピン酸ビス (2-エチルヘキシル)

整面剤：森村ケミカル株式会社製、製品名 MC-990 コンパウンド

ワックス：ポリエチレンワックス (森村ケミカル株式会社製、製品名 MC-50 UV コンパウンド)

【0086】

実施例及び比較例の各オーバープリントニス組成物のそれぞれについて、次の手順で試験片を調製した。まず、RI 展色機 (2 分割ロール、明製作所製) を用いて、塗工紙 (日本製紙株式会社製、製品名オーロラコート) ヘインキ組成物 (サカタインクス株式会社製、製品名ダイヤトンドリームキュア BM KT 赤) 0.1 cc を展色し、次いで試験対象である各オーバープリントニス組成物 0.15 cc を展色し、直ちに紫外線照射 (メタルハライドランプ、照射量：36 mJ/cm²) を行うことで各オーバープリントニス組成物を硬化させ、これを試験片とした。

【0087】

[耐摩擦性評価]

各試験片について、その表面を学振型耐摩擦堅牢度試験機 (荷重 500 g、あて紙：上質紙) で 500 回擦った。擦った後における印刷面の状態を目視で観察して評価した。評価基準は次の通りとし、その結果を表 1～3 の「耐摩擦性」欄に示す。

：印刷面に全く傷がない、又は実用上の問題のない程度の僅かなかすり傷が観察される

：印刷面に目立つ傷が観察される

x：印刷面に皮膜の剥離が観察される

【0088】

[耐スクラッチ性の評価]

各試験片について、試験片の表面を爪の先で擦り、皮膜の脱落の状態を目視で観察して評価した。評価基準は次の通りとし、その結果を表 1～3 の「耐スクラッチ性」欄に示す。

：脱落は認められない

：脱落は認められるが、基材は見えない

x：脱落が認められ、基材が露出している

【0089】

[光沢の評価]

各試験片について、村上式デジタル光沢計 (株式会社村上色彩技術研究所製、光源：ハロゲンランプ (12 V、50 W)) を用いて、60° 反射光沢値を求めた。その結果を表 1～3 の「光沢」欄に示す。

【0090】

10

20

30

40

50

[マイグレーションの評価]

M P P O (Modified polyphenylene oxide ; 60 ~ 80 ムッシュ、商品名 Tenax) を、アセトン を溶剤としたソックスレー抽出器により6時間洗淨した後、シャーレに広げて溶剤を蒸発させ、さらに160 のオーブンで6時間乾燥させた。次いで、各実施例及び比較例のそれぞれについて、硬化後のオーバープリントニス組成物の質量が $1 \sim 2 \text{ g} / \text{m}^2$ となるようにA4用紙に展色し、紙面上のオーバープリントニス組成物が硬化した後に、展色面に20枚以上の紙面 ($0.02 \text{ kg} / \text{cm}^2$) を積んでアルミホイルで覆い、25 で10日間保管した。その後、展色紙面を直径112 mmの円形 (面積 1 dm^2) に切り取り、これをサンプルとした。

【 0091 】

シャーレにM P P Oを4 g量り取り、このM P P Oの上方に、展色面を上に向けた上記サンプルを載置し、シャーレの蓋をした。このシャーレを反転させ、ブランク (シャーレにM P P O 4 gのみを入れたものである。) となるサンプルとともに60 に加温した恒温器に入れ、10日間放置した。その後、シャーレを取り出し、蓋を外して室温まで冷却した。

【 0092 】

シャーレの中のM P P Oを三角フラスコに移し、アセトン20 mLを注いで1分間振り混ぜた後、5分間静置し、このアセトンを50 mLメスフラスコに濾過しながら移した。この操作をもう一度行い、最後に50 mLメスフラスコをメスアップした。そして、得られた溶液に含まれるオーバープリントニス組成物由来の成分 (マイグレーション成分) を

：マイグレーション成分量が $5 \text{ mg} / \text{dm}^2$ 未満である

：マイグレーション成分量が $5 \text{ mg} / \text{dm}^2$ 以上 $7 \text{ mg} / \text{dm}^2$ 未満である

x : マイグレーション成分量が $7 \text{ mg} / \text{dm}^2$ 以上である

【 0093 】

[臭気の評価]

実施例及び比較例の各オーバープリントニス組成物のそれぞれについて、その硬化物の臭気を次の手順で評価した。まず、オーバープリントニス組成物を 0.0875 cc 採取し、R I展色機 (2分割ロール、明製作所製) を用いてコートボール紙 (王子マテリア株式会社製、製品名U Fコート) に展色し、直ちに、これに紫外線照射 (メタルハライドランプ、照射量 : $36 \text{ mJ} / \text{cm}^2$) することで展色されたオーバープリントニス組成物を硬化させ、評価片を調製した。この評価片 0.5 g をヘッドスペースサンプラーにより120 で40分間加熱して気化した成分をG C - M Sにより分析した。臭気成分をアルデヒド物質と仮定し、その検出ピーク面積を調べることで評価した。評価基準は下記の通りとし、その結果を表1 ~ 3の「臭気」欄に示す。

：アルデヒド成分のピーク面積が50万未満である

：アルデヒド成分のピーク面積が50万以上100万未満である

：アルデヒド成分のピーク面積が100万以上150万未満である

x : アルデヒド成分のピーク面積が150万以上である

【 0094 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
体質顔料 1	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
体質顔料 2	3	3	3	3	3	3	3	3
重合禁止剤	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
光重合開始剤 1	8	8	8	8	8	8	8	8
モノマー 1	4.5	4.5		4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
モノマー 2	17	17	6	17	17	17	17	17
モノマー 3	20	10	35	20	20			
モノマー 4						20		
モノマー 5							20	
モノマー 6								20
モノマー 7	17	27	17	17	17	17	17	17
ワニス 1	25	25	25			25	25	25
ワニス 2				25				
ワニス 3					25			
可塑剤 1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
整面剤	1	1	1	1	1	1	1	1
ワックス	4	4	4	4	4	4	4	4
合計	101.78	101.78	101.28	101.78	101.78	101.78	101.78	101.78
モノマー A (%)	52.7	52.7	33.1	52.7	52.7	52.7	52.7	52.7
モノマー B (%)	25.6	12.8	45.0	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6
耐摩擦性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐スクラッチ性	○	○	○	○	○	○	○	○
光沢	58	57	61	61	60	60	64	63
マイグレーション	○	○	○	○	○	○	○	○
臭気	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0 0 9 5 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	実施例							
	9	10	11	12	13	14	15	16
体質顔料 1	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
体質顔料 2	3	3	3	3	3	3	3	3
重合禁止剤	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
光重合開始剤 1	8			6	4	2	4	12
光重合開始剤 2		8		2	4	6		
光重合開始剤 3			8					
モノマー 1	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
モノマー 2	17	17	17	17	17	17	17	17
モノマー 3	20	20	20	20	20	20	20	20
モノマー 7	17	17	17	17	17	17	17	17
ワニス 1	25	25	25	25	25	25	25	25
可塑剤 1		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
可塑剤 2	2							
整面剤	1	1	1	1	1	1	1	1
ワックス	4	4	4	4	4	4	4	4
合計	102.28	101.78	101.78	101.78	101.78	101.78	97.78	105.78
モノマー A (%)	52.7	52.7	52.7	52.7	52.7	52.7	52.7	52.7
モノマー B (%)	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6
耐摩擦性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐スクラッチ性	○	○	○	○	○	○	○	○
光沢	65	68	62	50	53	55	60	57
マイグレーション	○	○	○	○	○	○	○	○
臭気	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

20

【 0 0 9 6 】

30

40

50

【表 3】

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
体質顔料 1	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
体質顔料 2	3	3	3	3	3	3
重合禁止剤	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
光重合開始剤 1				8	8	8
光重合開始剤 4	8					
光重合開始剤 5		8				
光重合開始剤 6			8			
モノマー 1	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
モノマー 2	17	17	17	17	17	17
モノマー 3	20	20	20			
モノマー 7	17	17	17			37
モノマー 8				37		
モノマー 9					37	
ワニス 1	25	25	25	25	25	25
可塑剤 1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
整面剤	1	1	1	1	1	1
ワックス	4	4	4	4	4	4
合計	101.78	101.78	101.78	101.78	101.78	101.78
モノマー A (%)	52.7	52.7	52.7	52.7	52.7	52.7
モノマー B (%)	25.6	25.6	25.6	0	0	0
耐摩擦性	○	○	○	△	△	△
耐スクラッチ性	○	○	○	○	△	○
光沢	64	58	60	53	55	54
マイグレーション	×	×	×	○	○	○
臭気	×	×	×	◎	◎	◎

【 0 0 9 7 】

表 1 ~ 3 に示す通り、本発明のニス組成物である実施例 1 ~ 16 のニス組成物は、臭気やマイグレーションが少なく、また、耐摩擦性及び耐スクラッチ性の両方も良好な結果だった。一方、比較例 1 ~ 3 のニス組成物では臭気とマイグレーションが悪く、比較例 4 ~ 6 のニス組成物では、耐摩擦性及び / 又は耐スクラッチ性において実施例よりも劣る結果だった。

10

20

30

40

50

【要約】

【課題】ニス組成物としての性能を維持しながら、形成させたニス膜からの臭気やマイグレーションの発生を低減させることのできる活性エネルギー線硬化型オーバープリントニス組成物を提供すること。

【解決手段】エチレン性不飽和結合を2個以上備えた化合物であるモノマー及び光重合開始剤を含み、モノマーとして、エチレン性不飽和結合を4個以上備えたモノマーAと、アルキレンオキサイド変性ビスフェノールA骨格等を備えエチレン性不飽和結合を2個備えたモノマーBとを含み、光重合開始剤が(A)ジフェニルメタン骨格を備えた化合物、(B)モルホリン骨格及びフルオレン骨格を備えた化合物、並びに(C)ジフェニルエーテル骨格を備えた化合物から選択され、上記モノマー中、モノマーAの割合が10～55質量%であり、モノマーBの割合が10～46質量%であることを特徴とするニス組成物を用いる。

【選択図】なし

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 下山 浩平

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目23番37号 サカタインクス株式会社内

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 特開平5 - 140500 (JP, A)

特開2017 - 202574 (JP, A)

国際公開第2014 / 156812 (WO, A1)

特表2016 - 521217 (JP, A)

特開2020 - 169251 (JP, A)

特開2016 - 79211 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C09D