

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-530919

(P2014-530919A)

(43) 公表日 平成26年11月20日 (2014. 11. 20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 59/02 (2006.01)	C O 8 G 59/02	4 J O 3 6
C09D 11/104 (2014.01)	C O 9 D 11/104	4 J O 3 9
C08F 299/02 (2006.01)	C O 8 F 299/02	4 J 1 2 7

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2014-528592 (P2014-528592)	(71) 出願人	507385165 サン ケミカル コーポレイション アメリカ合衆国・ニュージャージー・07 054-1285・パーシパニー・ウォー タービュー・ブルバード・35
(86) (22) 出願日	平成24年8月30日 (2012. 8. 30)	(74) 代理人	100107766 弁理士 伊東 忠重
(85) 翻訳文提出日	平成26年4月4日 (2014. 4. 4)	(74) 代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/053087	(74) 代理人	100091214 弁理士 大貫 進介
(87) 国際公開番号	W02013/033360	(72) 発明者	ジュレク, マイケル, ジェイ アメリカ合衆国 07438 ニュージャ ージー州, オークリッジ, ヒデン・ヒルズ ・ロード 5
(87) 国際公開日	平成25年3月7日 (2013. 3. 7)		
(31) 優先権主張番号	61/530, 536		
(32) 優先日	平成23年9月2日 (2011. 9. 2)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 直鎖型ポリエステル樹脂および改良された平版インク

(57) 【要約】

本発明は、エネルギー硬化平版インクにおいて有用な、ジエポキシドモノマーと二酸モノマーを含む直鎖型ポリエステル樹脂を記載する。該直鎖型ポリエステル樹脂は、約20,000未満の数平均分子量を有する。本発明はまた、直鎖型ポリエステル樹脂を含むエネルギー硬化平版インク調合物を記載する。インクは改良された印刷濃度、印刷コントラスト、水窓および流動（全体的ボディー）特徴を示す。

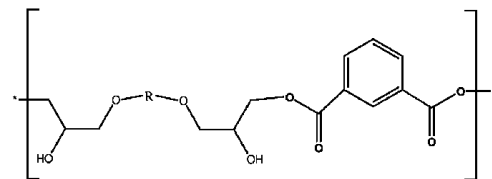


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

実質的に直鎖構造であり数平均分子量が約 20,000 未満のポリエステル樹脂であって、ジエポキシドモノマーと二酸モノマーを含む、ポリエステル樹脂。

【請求項 2】

ジエポキシドモノマーの二酸モノマーに対する、または二酸モノマーのジエポキシドモノマーに対する化学量論比が約 1:0.30 から 1.0:0.99 の範囲である、請求項 1 に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 3】

前記化学量論比が約 1.0:0.35 から 1.0:0.80 の範囲である、請求項 2 に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 4】

前記化学量論比が約 1.0:0.42 から 1.0:0.65 の範囲である、請求項 3 に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 5】

前記分子量が約 5,000 から 10,000 の範囲である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 6】

前記分子量が約 6,000 から 8,000 の範囲である、請求項 5 に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 7】

ジエポキシドモノマーが、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルまたはそのエトキシ化類似体、脂環式エポキシ、環状芳香族エポキシ、水素化ビスフェノール A ジグリシジルエーテルまたはそのエトキシ化類似体、およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 8】

二酸モノマーが、イソフタル酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、ニトロイソフタル酸、テレフタル酸、ウンデカン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、アゼリアック酸 (azeliac acid)、マロン酸、スベリン酸、およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 9】

ポリエステル樹脂にアクリレートが含まれない、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 10】

前記ポリエステル樹脂が繰り返し単位当たり 2 つのペンダントヒドロキシル基を含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 11】

酸価が 1.0 未満である、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 12】

前記酸価が 0.5 未満である、請求項 11 に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 13】

前記酸価が 0.25 未満である、請求項 12 に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 14】

フリーラジカル阻害剤をさらに含む、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 15】

前記フリーラジカル阻害剤が、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノンのモノメチルエーテル、tert-ブチルヒドロキノン、ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、フェノチアジン、トリフェニ

10

20

30

40

50

ルアンチモン、シュウ酸およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 1 4 に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 1 6】

請求項 1 から 1 5 のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂を調製する方法であって、ジエポキシドモノマーと二酸モノマーを反応させることを含む、方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 から 1 5 のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂を含む、エネルギー硬化平版印刷インクまたはコーティング。

【請求項 1 8】

前記ポリエステル樹脂がエネルギー硬化平版インクの約 1 5 ～ 3 5 重量%である、請求項 1 7 に記載のエネルギー硬化平版印刷インク。

【請求項 1 9】

前記ポリエステル樹脂が前記インクの約 1 8 ～ 3 2 重量%である、請求項 1 8 に記載のエネルギー硬化平版印刷インク。

【請求項 2 0】

約 4 0 %未満の全体的ボディー変化を示す、請求項 1 7 ～ 1 9 のいずれか一項に記載のエネルギー硬化平版印刷インク。

【請求項 2 1】

前記全体的ボディー変化が約 1 5 %未満である、請求項 2 0 に記載のエネルギー硬化平版印刷インク。

【請求項 2 2】

前記全体的ボディー変化が約 3 %未満である、請求項 2 1 に記載のエネルギー硬化平版印刷インク。

【請求項 2 3】

約 1 5 %よりも大きい水窓を示す、請求項 1 7 ～ 2 2 のいずれか一項に記載のエネルギー硬化平版印刷インク。

【請求項 2 4】

前記水窓が約 3 0 %よりも大きい、請求項 2 3 に記載のエネルギー硬化平版印刷インク。

【請求項 2 5】

印刷濃度が約 8 %未満である、請求項 1 7 ～ 2 4 のいずれか一項に記載のエネルギー硬化平版印刷インク。

【請求項 2 6】

重合可能な多官能性モノマーをさらに含む、請求項 1 7 ～ 2 5 のいずれか一項に記載のエネルギー硬化平版印刷インク。

【請求項 2 7】

前記重合可能な多官能性モノマーがインクの約 3 5 重量%未満である、請求項 2 6 に記載のエネルギー硬化平版印刷インク。

【請求項 2 8】

前記重合可能な多官能性モノマーがインクの約 2 5 重量%未満である、請求項 2 7 に記載のエネルギー硬化平版印刷インク。

【請求項 2 9】

放射線硬化オリゴマーおよび／またはポリマーをさらに含む、請求項 1 7 ～ 2 8 のいずれか一項に記載のエネルギー硬化平版印刷インク。

【請求項 3 0】

前記放射線硬化オリゴマーおよび／またはポリマーが、(メタ)アクリル化ウレタン、(メタ)アクリル化エポキシ、(メタ)アクリル化ポリエステル、(メタ)アクリル化(メタ)アクリル、(メタ)アクリル化シリコン、(メタ)アクリル化ポリエステル、ビニル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル化油およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 2 9 に記載のエネルギー硬化平版印刷インク。

10

20

30

40

50

【請求項 3 1】

光開始剤をさらに含む、請求項 1 7 ～ 3 0 のいずれか一項に記載のエネルギー硬化平版印刷インク。

【請求項 3 2】

請求項 1 7 ～ 3 1 のいずれか一項に記載のエネルギー硬化平版印刷インクを作製する方法であって、ポリエステル樹脂を準備することと、該ポリエステル樹脂を溶媒と混合することを含む、方法。

【請求項 3 3】

請求項 1 7 ～ 3 1 のいずれか一項に記載のエネルギー硬化平版インクを含む、印刷物。

【請求項 3 4】

被印刷物上に印刷するための請求項 1 7 ～ 3 1 のいずれか一項に記載のエネルギー硬化平版インクの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本願は、2011年9月2日に提出された米国仮特許出願第61／530,536号の利益を主張し、本明細書にその全容を記載するごとく全目的のためにここに援用する。

【0 0 0 2】

一般に、本発明は新規の直鎖型ポリエステル樹脂に関する。本発明はまた、新規の直鎖型ポリエステル樹脂を含むエネルギー硬化平版インクおよびコーティングに関する。本発明はさらに、平版インクまたはコーティングで印刷された製造物品に関する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

エネルギー硬化平版インクは印刷およびグラフィックアートの技術において何年も使用されている。エネルギー硬化平版インクを使用する商業的な魅力は、その改良された硬化後の物理的および化学的耐性に由来する。例えば、商業的利用では、平版画線を厚紙やダンボールなどの被印刷物上に印刷し硬化させたときのインクの擦れや剥がれに関する問題が、下流の被印刷物を畳む工程の間軽減および／または削減され得る。

【0 0 0 4】

インク製造業者はエネルギー硬化平版インクの全体的な特徴を改良するために多額の費用を費やしてきた。限定ではなくドットゲイン、水窓 (water window) およびミスチングを含む特性は平版インクにとって特に重要である。ドットゲインは一般に、画線が版から印刷機のブランケットに転移され、最終的に紙上に転移されるときに生じる網点サイズの機械的増加と定義される。ドットゲイン値が大きいと、例えば意図しないドットの潰れなどにより、低画質を招き得る。水窓は一般に、インクの水または湿し水の耐性と定義される。広範な水窓値は、インクの高印刷濃度を維持する能力を意味する。逆に、狭小な水窓値は、低印刷濃度を意味する。低印刷濃度のインクは、トーニング、パイリング、地汚れおよび過剰なドットゲインの原因となる。

【0 0 0 5】

ミスチングは、平版インクに関する別の問題である。ミスチングは、高速印刷と低インク構造による、印刷ニップからインクの小滴の飛散と定義される。ミスチングは、優良製造規範 (GMP) に反して健康および清掃上の問題をもたらす。すなわち、液滴は、印刷機器上または印刷室内の他のデリケートな箇所上に拡散するエアロゾルを最終的に形成する。さらに、エアロゾルの形態の液滴は、従業員が知らず知らず吸引し、不慮の健康問題の原因となり得る。

【0 0 0 6】

エネルギー硬化平版インクの調合に関し、エポキシアクリレートおよびポリエステルアクリレートなどのモノマーまたはオリゴマーがある特定の印刷特徴を改良するのに使用されている。例えば、ビスフェノール A エポキシアクリレートおよびそれらの類似体が低性能インクにおけるタックとミスチングを改良するのに使用されている。タックは、被印

10

20

30

40

50

刷物上への適切な転移と印刷に必要なインク膜の剥離力を測定したものと定義される。ポリエステルアクリレートとそれらの類似体は高性能インクで非常に多く使用され、それらの低粘性と高機能性になる。アクリレートモノマーまたはオリゴマーは、ミスチングの低減に有用である一方で、広範な水窓を得るには無効（例えば水または湿し水の低耐性）であることがわかっている。これは、インク調合物の安定性の問題をもたらす、それらの極性および可溶性プロファイルに基づく反応性に起因する。

【0007】

ミスチングとドットゲインを制御するため、エネルギー硬化平版インクにゲル化または構造型（structured）ワニス（樹脂）が使用されている。ゲル化ワニスは、アルミニウムアルコキシドなどのキレート化剤と反応させた樹脂から生産され、配位共有結合と水素結合を含む。しかし、ゲル化樹脂は、反応性アクリレートベースのモノマーおよびオリゴマーと適合しないことが多い。すなわち、アクリレートの極性性質がゲル化ワニス中で水素結合構造の破壊をもたらす。これを補償するため、ゲル化ワニスは典型的には非常に高レベルのゲル化剤で強化される。しかし、エネルギー硬化平版インクの流量および転移の低品質が生じ、結果として扱いにくくなる。ゲル化剤もまた、低い水乳化性により低印刷適性の原因となり得る。

【0008】

発明者らによると、当技術分野では、エネルギー硬化平版インク調合物の印刷特性を改良する、新規のポリエステル樹脂がなお必要とされている。当技術分野ではまた、広範な水窓値、改良された印刷コントラスト、改良された印刷濃度および改良された流動特性（ボディ）を示すエネルギー硬化平版インク調合物も必要とされている。

【発明の概要】

【0009】

本発明の発明者らは、驚くべきことに、彼らの新規の直鎖型ポリエステル樹脂が、エネルギー硬化平版インクおよびコーティングの印刷特徴を改良することを見出している。具体的には、本発明のエネルギー硬化平版インク調合物は、架橋結合および絡み合い（entanglements）を通じて構造を提供するよう設計された直鎖型ポリエステル樹脂を含む。そうすることで、平版インク調合物は、改良された流動特性、広範な水窓値および全体的に改良された印刷特徴を示す。

【0010】

本発明の一態様によると、ジエポキシドモノマーと二酸モノマーの反応産物を含む直鎖型ポリエステル樹脂が記載され、該ポリエステル樹脂の分子量は20,000未満である。該ポリエステル樹脂は、ジエポキシドモノマーまたは二酸モノマーのいずれかのモル濃度が過剰である。ある例示的な実施形態では、ポリエステル樹脂は、ジエポキシドモノマーの二酸モノマーに対する約0.30:0.99からの範囲の化学量論比を含む。もう一つの例示的な実施形態では、ポリエステル樹脂は、二酸モノマーのジエポキシドモノマーに対する約0.30:0.99からの範囲の化学量論比を含む。

【0011】

本発明の別の態様によると、ポリエステル樹脂を合成する方法が記載されている。1つの例示的な実施形態では、二酸モノマーとジエポキシドモノマーの反応は溶媒中で生じる。1つの例示的な実施形態では、溶媒は重合可能なモノマーである。重合可能なモノマーの例は限定ではなくTMP TA、DiTMP TA、EoTMP TA、PET A、DiPET A、GPT A、TPDDA、SR-CN120 an CN 131-Bおよびそれらの混合物を含む。

【0012】

本発明のさらに別の態様によると、上述の直鎖型ポリエステル樹脂を含む平版印刷インクが記載されている。1つの例示的な実施形態では、平版印刷インクは約35重量%未満の直鎖型ポリエステル樹脂を含む。

【0013】

本発明の別の態様は、上述のエネルギー硬化平版印刷インクを含む印刷物を記載する。

【0014】

本発明の追加の特徴と利点は以下の明細書において記載され、部分的にはその記載から明白であり、または本発明の実施により理解され得る。本発明の利点は、この明細書および特許請求の範囲並びに添付図面において特に指摘されている構造により実現および達成されよう。

【図面の簡単な説明】

【0015】

添付の図面は、本発明をよりよく理解するために含まれ、本明細書において援用されその一部を成すものであり、本発明の実施形態を例示し、本明細書と共に本発明の原理を説明するものである。

10

【図1】本発明による直鎖型ポリエステル樹脂を例示する。

【図2】仮定分岐ポリマー構造を例示する。

【図3】ニートおよび乳化ポリエステル樹脂の全体的ボディーを例示する。

【発明を実施するための形態】

【0016】

次に本発明の実施形態を詳細に参照し、それらの例が添付の図面（複数可）に例示される。

【0017】

本明細書ではインクまたはコーティングのいずれかを指す場合もあるが、本願はインクおよびコーティングの両方を支持することを意図している。さらに、「重合可能」という用語は「放射線硬化性」という語句と同意であり、特に断らない限り本明細書中では交換可能に使用される。

20

【0018】

ここでは、「モノマー」という用語は、比較的低い分子量、すなわち約500 g／モル未満の分子量を有し、1以上の重合可能基を有する物質を意味する。「オリゴマー」は、約500から最大約10,000 g／モルまでの分子量を有する比較的中程度の分子量の物質を意味する。「ポリマー」は、少なくとも約10,000 g／モル、好ましくは10,000から100,000 g／モルの分子量を有する比較的高い分子量の物質を意味する。「分子量」という用語は本明細書中では特に断りがない限り数平均分子量を意味する。

30

【0019】

発明者らは驚くべきことに新規の直鎖型ポリエステル樹脂を発見した。これらの直鎖型ポリエステル樹脂は、水中で乳化されることができるので、エネルギー硬化平版印刷インクとコーティングに使用され得る。つまり、樹脂の外観や特徴を大きく変更することなくポリエステル樹脂に水を加えることができる。

【0020】

本発明の第1の態様によると、直鎖型ポリエステル樹脂は反応性エポキシ末端基を有すると特徴づけられる。本発明の目的では、末端基の反応性は、材料関連の誘電分極または双極子モーメントの度合いとして特徴づけられる「極性」および「非極性」特性に基づく。極性の差は絶対的である必要はなく、相対的であればよい。

40

【0021】

直鎖型ポリエステル樹脂は、架橋結合および絡み合いによる所定構造を有するように構成される。一般的な直鎖型ポリエステルは、通常、ポリマー鎖当たり2つのヒドロキシル基を有する。一方、本発明の1つの例示的实施形態では、直鎖型ポリエステル樹脂は、ポリエステルの繰り返し単位当たり2つのペンダントヒドロキシル基を有する（25個の繰り返し単位の場合はポリマー鎖当たり50個）。

【0022】

別の例示的实施形態では、直鎖型ポリエステル樹脂は、約20,000未満の数平均分子量を有する。本発明に記載される直鎖型ポリエステル樹脂の分子量は、溶液ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）を用いて、適切な溶媒中 Waters 2410 屈折率検出

50

器を備える Waters 515 HPLC ポンプまたは等価物を用いて、Waters Millennium クロマトグラフィソフトウェアのバージョン 3.0 または等価物で、Phenogel GPC の 5 カラムセット 300 × 7.8 mm OD、5 mm 粒径 (Phenomenex) および孔サイズ 50 Å、100 Å、500 Å、103 Å および 104 Å で分析する。

【0023】

George Odian 著の書籍 Principles of Polymerization 第3版の第2章6節に直鎖型重合における分子量の制御が説明されている。すなわち、2つのモノマーがわずかに非化学量論的であるように濃度を調節すれば反応が進行し完了することができる。反応では一方の反応物が消費され、全てのポリマー鎖は同一の末端官能基を持つ。さらなる重合は生じず、ポリマーはその後の分子量変化に対し安定である。

10

【0024】

本発明によると、溶媒との副反応が分岐ポリマー系にならないことを確認するために、直鎖型ポリエステル樹脂の化学的組成を熱分解ガスクロマトグラフィを用いて試験した。この試験では、コントロールされた分解を開始させるために試料を急速に加熱した。分子の破壊パターンを用いて出発物質の構造を決定した。試料は不動態化したステンレス鋼カップ内で調製し、Frontier Double-Shot Pyrolyzer PY-2020 iD 内で表示温度でヘリウム担体ガス下で熱分解した。いくつかの試料はカップに添加された水酸化テトラメチルアンモニウムを用いてインサイツで加水分解されメチル化された。熱分解産物を Agilent 7890A ガスクロマトグラフのキャピラリーカラム上で分離した。産物は、電子衝撃イオン化 (EI) ソースを用いて Agilent 5975C 質量選択検出器を使用して同定した。熱分解 GC-MS の条件の一部は以下のとおりである：

20

【0025】

条件 1：試料 10 μL、600 °C

【0026】

条件 2：試料 10 μL + TMAH 2 μL、400 °C

【0027】

条件 3：試料 10 μL + TMAH 2 μL、250 °C

【0028】

主な熱分解産物は、図 1 に示す、R がビスフェノール A 単位である直鎖型構造と全て一致していた。アクリル溶媒がポリエステル樹脂と反応しないことを示す目的で、特徴的な破壊分子を特定するために図 2 に示すような仮定分岐分子の構造を使用した。分岐分子の分解パターンにマッチする m/e 種は同定されなかった。具体的には、提案された構造由来の熱分解産物は m/z 416 であると予測されていた。この産物は検出されなかった。この結果によればアクリル分解産物の証拠はなく、アクリル溶媒と本発明のポリエステル樹脂の反応の不存在が確認された。

30

【0029】

本発明の別の態様によると、ポリエステル樹脂を合成する方法が記載されている。例えば、ポリエステル樹脂は、溶媒中で作製し、留去してから放射線硬化モノマーで置換してもよい。溶媒の例は、限定ではなく水、炭化水素溶媒、アルコール、グリコール、エステルおよびそれらの混合物を含む。1つの例示的实施形態では、溶媒は、THF、1,4 ジオキサン、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールジイソブチレート (Eastman Txi b) およびそれらの混合物を含む。このようにして生産された逐次重合生成ポリマーは、数千から 25,000 数平均分子量まで日常的にコントロールされ得る。別の例示的实施形態では、ポリエステル樹脂は放射線硬化モノマー中で直接合成される。本発明によると、インク調合物に添加できるポリエステル樹脂の量を最大化するために低分子量のポリエステル樹脂を有することが好ましい。

40

【0030】

放射線硬化モノマーは、本発明のポリエステル樹脂を合成するのに使用される例示的な

50

好ましい溶媒である。上記説明したように、放射線硬化モノマーは、分解産物により実証されたように、ポリエステル樹脂の成分ではない。

【0031】

好ましい実施形態では、放射線硬化モノマーは単官能性または多官能性モノマーであり得る。単官能性モノマーの例は、限定ではなく、(メタ)アクリレートを含む。ここでは「(メタ)アクリル」という用語はアクリルおよび/またはメタクリルの両方を包含する。

(メタ)アクリレートは、限定ではなく、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、tert-オクチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(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、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-n-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルジグリコール(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-クロロエチル(メタ)アクリレート、4-プロモブチル(メタ)アクリレート、シアノエチル(メタ)アクリレート、ブトキシメチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、アルコキシメチル(メタ)アクリレート、アルコキシエチル(メタ)アクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロデシル(メタ)アクリレート、4-ブチルフェニル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、1, 2, 4, 5-テトラメチルフェニル(メタ)アクリレート、4-クロロフェニル(メタ)アクリレート、フェノキシメチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジロキシブチル(メタ)アクリレート、グリシジロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフリル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(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、3-ヒドロキシプロピル(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、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、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、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、トリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、トリメチルシリルプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシドモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、オリゴエチレンオキシドモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシド(メタ)アクリレート、オリゴエチレンオキシド(メタ)アクリレート、オリゴエチレンオキシドモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシドモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレンオキシドモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート、オリゴプロピレンオキシドモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート、2-メタクリルオキシエチルコハク酸、2-メタクリルオキシヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリルオキシeth-2-ヒドロキシプロピルフタレート、ブトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(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、エチレンオキシド変性フェノール(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性クレゾール(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ノニルフェノール(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ノニルフェノール(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートおよびそれらの混合物を含む。

【0032】

(メタ)アクリレートなどの単官能性モノマーのさらなる例は、限定ではなく、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブチル(メタ)アクリルアミド、

N-tert-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-モルホリノ（メタ）アクリルアミドおよびそれらの混合物を含む。

【0033】

二官能性モノマーの例は、限定ではなく、トリプロピレングリコールジ（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、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステルジ（メタ）アクリレート（MANDA）、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジ（メタ）アクリレート（HPNDA）、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート（BGDA）、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート（BUDA）、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート（HDDA）、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（DEGDA）、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート（NPGDA）、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（TPGDA）、ネオペンチルグリコールエステルジ（メタ）アクリレート、プロポキシネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール200ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール400ジ（メタ）アクリレートおよびそれらの混合物を含む。

10

【0034】

2よりも大きい多官能性化合物の例は、限定ではなく、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（TMPTA）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート（PETA）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（DPHA）、トリアリルイソシアネート、ε-カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールの（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドトキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、エトキシトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロポキシトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロポキシグリセリルトリ（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、ジ（トリメチロールプロパン）テトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、エトキシペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタ（メタ）アクリレートエトキシエステルおよびそれらの混合物を含む。

20

30

【0035】

さらに別の例示的实施形態では、本発明のポリエステル樹脂の合成はフリーラジカル阻害剤を含みうる。合成に有用なフリーラジカル阻害剤の例は、限定ではなく、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン（THQ）、ヒドロキノンのモノメチルエーテル（MEHQ）、tert-ブチルヒドロキノン、ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール（BHT）、フェノチアジン（PTZ）などの置換フェノール化合物およびそれらの混合物を含む。

【0036】

ポリエステル樹脂の合成は、反応プロモーター、すなわち触媒も含みうる。例は、限定ではなく、トリフェニルホスフィン（TPP）、トリブチルホスフィン、ジエチルカルボキシレートおよびそれらの混合物を含む。

40

【0037】

本発明の別の態様によると、平版エネルギー硬化インクが記載されている。平版エネルギー硬化インクは上記の直鎖型ポリエステルを含む。インクは、以下にさらに詳述するような改良された印刷および商業的利点を示す。例えば、インクは印刷環境におけるミッシングを低減する。さらに、インクは、印刷コントラストと印刷濃度を改善する広範な水窓特性を示す。さらに、インクは、ニートインクと乳化インク間で全体的ボディ変化の減少を示す。本発明はまた、エネルギー硬化平版インクを製造する方法も包含する。方法は、溶媒中に直鎖型ポリエステル樹脂を添加することを含む。

50

【0038】

本発明のさらに別の態様によると、本発明のエネルギー硬化平版インクが印刷される物品が記載される。1つの例では、被印刷物は、限定ではなく段ボール、紙およびポリプロピレンおよびPETなどの様々なプラスチックを含む。

【0039】

ポリエステル樹脂

次に直鎖型ポリエステル樹脂を参照する。1つの例示的な実施形態では、直鎖型ポリエステル樹脂はジエポキシドモノマーを含む。ジエポキシドモノマーは、ジエポキシドモノマー、脂環式エポキシ、環式芳香族エポキシおよびそれらの混合物からなる群より選択され得る。

10

【0040】

ジエポキシドモノマーの例は、限定ではなく、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジパート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジパート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシド、エチレングリコールジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ジ-2-エチルヘキシルエポキシヘキサヒドロフタレート、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,1,3-テトラデカジエンジオキシド、リモネンジオキシド、1,2,7,8-ジエポキシオクタンおよび1,2,5,6-ジエポキシシクロオクタンおよびそれらの混合物を含む。

20

30

【0041】

1つの好ましい実施形態では、ジエポキシドモノマーは、ビスフェノール-Aジグリシジルエーテル（またはエトキシ化類似体）または脂環式（芳香族）エポキシ、水素化ビスフェノール-Aジグリシジルエーテル（またはそのエトキシ化類似体）およびそれらの混合物から選択される。

【0042】

別の例示的な実施形態では、直鎖型ポリエステル樹脂は二酸モノマーを含む。ある例示的な実施形態では、二酸モノマーは有機物である。有機二酸モノマーは、限定ではなく、フマル酸、マロン酸、イタコン酸、2-メチルイタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アジピン酸、コハク酸、スベリン酸、2-エチルコハク酸、グルタル酸、ドデシルコハク酸、2-メチルアジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,2-シクロヘキサン二酸、1,3-シクロヘキサン二酸、1,4-シクロヘキサン二酸およびアルキルエステルを含み得る。アルキルエステルについては、アルキルは所望により約2から約22の炭素原子を含み、および所望によりマロン酸、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、シクロヘキサン二酸のエステルおよびそれらの混合物を含む。

40

【0043】

別の例示的な実施形態では、ポリエステルの分子量をコントロールして、放射線硬化モノマーなどの溶媒中に単相の系を生産する。本願の目的では、単相フリーという用語は、目

50

視して沈殿物または非溶解個体がないことを意味する。材料の取り扱いが改善するので、このことはポリエステル樹脂を潜在顧客にとって商業的に魅力的なものにする。また、エネルギー硬化平版インクも調合しやすくなる。

【0044】

反応性二酸モノマーとジエポキシドモノマーの化学量論比が最終的なポリエステル樹脂の分子量を決定する。1つの好ましい実施形態では、ジエポキシドモノマーの二酸モノマーに対する、または二酸モノマーのジエポキシドモノマーに対する適切な化学量論的範囲は、約1対：0.30～0.99；0.30～0.95；0.30～0.90；0.30～0.85；0.30～0.80；0.30～0.75；0.3～0.70；0.30～0.65；0.3～0.60；0.3～0.55；0.3～0.50；0.3～0.45；0.0.3～0.40；および0.3～0.35である。

10

【0045】

別の例示的な実施形態では、ジエポキシドモノマーの二酸モノマーに対する、または二酸モノマーのジエポキシドモノマーに対する化学量論的範囲は、約1対：0.4～0.99；0.45～0.99；0.5～0.99；0.55～0.99；0.60～0.99；0.65～0.99；0.70～0.99；0.75～0.99；0.80～0.99；0.85～0.99；0.90～0.99；および0.95～0.99である。さらに別の好ましい実施形態では、ジエポキシドモノマーの二酸モノマーに対する、または二酸モノマーのジエポキシドモノマーに対する比率は、約1対：0.42～0.65である。

20

【0046】

さらに別の例示的な実施形態では、ジエポキシドモノマーの二酸モノマーに対する、または二酸モノマーのジエポキシドモノマーに対する比率は、約1対：0.01；0.02；0.03；0.04；0.05；0.06；0.07；0.08；0.09；0.10；0.11；0.12；0.13；0.14；0.15；0.16；0.17；0.18；0.19；0.20；0.21；0.22；0.23；0.24；0.25；0.26；0.27；0.28；0.29；0.30；0.31；0.32；0.33；0.34；0.35；0.36；0.37；0.38；0.39；0.40；0.41；0.42；0.43；0.44；0.45；0.46；0.47；0.48；0.49；0.50；0.51；0.52；0.53；0.54；0.55；0.56；0.57；0.58；0.59；0.60；0.61；0.62；0.63；0.64；0.65；0.66；0.67；0.68；0.69；0.70；0.71；0.72；0.73；0.74；0.75；0.76；0.77；0.78；0.79；0.80；0.81；0.82；0.83；0.84；0.85；0.86；0.87；0.88；0.89；0.90；0.91；0.92；0.93；0.94；0.95；0.96；0.97；0.98；および0.99である。

30

【0047】

本発明は過剰に使用されるいずれかのモノマーを広く記載するが、発明者らは、低酸価のポリマーが所望であれば、反応で消費されるように二酸モノマーを不足させなければならないこと指摘する。弱酸性樹脂はオフセット印刷や平版印刷で望ましいことが多い。低酸価は、反応がほとんど完了しつつあることを示す。高酸価は、反応がまだ進行中であることを示す。高酸価ポリマーは、湿し水の水に過剰に乳化する傾向があり、印刷の低品質につながる。

40

【0048】

別の例示的な実施形態では、ポリエステル樹脂はアクリレートを含まない。アクリレートはポリエステル樹脂の化学反応に関与しない。例えば、アクリレートは重合可能なモノマーである。上述したように、質量分析を行って本発明の直鎖型ポリエステル樹脂の化学的組成を決定した。特定の試験を行い、アクリレートベースの添加物の存在を確認した。発明者らが実施したこれらの試験によると、アクリレートは合成されたポリエステル樹脂中に存在しなかった。

50

【0049】

1つの例示的な実施形態では、ジエポキシドモノマーと二酸モノマーの反応に反応プロモーター、すなわち触媒を用いた。例は、限定ではなく、トリフェニルホスフィン（TPP）、トリブチルホスフィン、ジエチルカルボキシレートおよびそれらの混合物を含む。

【0050】

さらに別の例示的な実施形態では、ポリエステル樹脂の平均分子量は、約1,000から20,000、より好ましくは約2,000から15,000、さらにより好ましくは約5,000から10,000、最も好ましくは約6,000から8,000である。1つの例示的な実施形態では、分子量は、約1,000；2,000；3,000；4,000；5,000；6,000；7,000；8,000；9,000；10,000；11,000；12,000；13,000；14,000；15,000；16,000；17,000；18,000；19,000；および20,000である。

10

【0051】

インク

本発明の別の態様によると、エネルギー硬化平版インクまたはコーティングが記載されている。「エネルギー硬化」は、適切な硬化エネルギー源に曝露した際、表面処理した粒子、モノマー、オリゴマー、ポリマーまたは他の重合および／または架橋結合反応に関与する構成要素から直接または間接的にぶら下がっている官能基を定義する。そのような官能基は通常、エネルギー曝露後のカチオン機構を通じて硬化する基だけではなく、フリーラジカル機構を通じて硬化する基も含む。

20

【0052】

硬化可能な官能基の重合および／または架橋結合に用いられるエネルギー源は、化学線性、例えば紫外線またはスペクトルの可視領域の波長を有する放射線、加速粒子、例えば電子ビーム放射、熱、例えば熱輻射または赤外線などであり得る。好ましくは、エネルギーは化学線放射または加速粒子であるが、これはそのようなエネルギーが重合および／または架橋結合の開始および速度を良好にコントロール可能にするからである。さらに、化学線放射および加速粒子は、比較的低温での硬化にも使用され得る。これにより、熱硬化技術を使用する場合にエネルギー硬化基の重合および／または架橋結合を開始するのに必要であり得る比較的高い温度に対し強い感受性を持ち得る成分の劣化または蒸発が避けられる。適切な硬化エネルギー源には、レーザー、電子ビーム、水銀ランプ、キセノンランプ、炭素アークランプ、タングステンフィラメントランプ、太陽光、低強度の紫外線（ブラックライト）などが含まれる。重合にブラックライトを使用すると、その他の多くの種類の硬化エネルギーと比較して高分子量ポリマーが形成される傾向がある。従って、硬化後に高分子量の材料を形成するのが望ましい場合は、ブラックライトの使用が好ましい。

30

【0053】

本発明のエネルギー硬化インクはニートインクと乳化インクの両方を包含する。ニートインクは、水で乳化されていないインクである。乳化インクは、典型的にはインク10部ごとに約1部の水で乳化されている。ニートインクと乳化インクに関する考察は実施例のセクションでより詳細に提供される。

【0054】

1つの例示的な実施形態では、エネルギー硬化インクは直鎖型ポリエステル樹脂を含む。1つの好ましい実施形態では、ポリエステルは約15から35重量%；20から35重量%；および25から35重量%の範囲である。別の好ましい実施形態では、直鎖型ポリエステルは約15から30重量%；15から25重量%；および15から20重量%の範囲である。さらに別の好ましい実施形態では、直鎖ポリエステル樹脂は約18から32重量%；20から30重量%；20から28重量%；20から25重量%；および20～23重量%の範囲である。発明者らによると、上述の直鎖型ポリエステル樹脂を約35重量%より多く含むインク組成物は、印刷コントラストと印刷濃度が低下する可能性がある低い印刷特徴を示した。

40

【0055】

50

代わりの1つの好ましい実施形態では、エネルギー硬化平版インクは、直鎖型ポリエステル樹脂を約35重量%；34重量%；33重量%；32重量%；31重量%；30重量%；29重量%；28重量%；27重量%；26重量%；25重量%；24重量%；23重量%；22重量%；21重量%；20重量%；19重量%；18重量%；17重量%；16重量%；15重量%；14重量%；13重量%；12重量%；11重量%；10重量%；9重量%；8重量%；7重量%；6重量%；5重量%；4重量%；3；2重量%；および1重量%未満の量を含む。

【0056】

別の例示的实施形態では、エネルギー硬化平版インクは溶媒を含有する。例えば、溶媒は、限定ではなく水、炭化水素溶媒、アルコール、グリコール、エステル、単官能性または多官能性アクリレートおよびそれらの混合物を含み得る。1つの例では、溶媒は上述の重合可能なモノマーなどの多官能性モノマーであり得、ここでポリエステル樹脂が直接調製される。モノマーは一般にモノー、ジー、テトラーまたはエネルギー硬化部分という点においてその他の官能基であり得る。これらのモノマーは、（存在する場合は）高分子量の構成要素（複数可）の希釈物または溶媒として、減粘剤として、硬化時の結合剤として、および他のエネルギー硬化材料に対する架橋剤として機能する。反応性の液体ビヒクルに添加するそのようなモノマーの量は、得られる組成物の使用意図に応じて広範に異なる。

【0057】

ある実施形態では、重合可能なモノマーは50重量%未満である。さらに、重合可能なモノマーは約15から35重量%；20から35重量%；および25から35重量%の範囲である。別の実施形態では、ポリエステルは約15～25重量%および20～25重量%の範囲である。

【0058】

重合可能なモノマーは、エネルギー硬化平版インク中に約50重量%；49重量%；48重量%；47重量%；46重量%；45重量%；44重量%；43重量%；42重量%；41重量%；40重量%；39重量%；38重量%；37重量%；36重量%；35重量%；34重量%；33重量%；32重量%；31重量%；30重量%；29重量%；28重量%；27重量%；26重量%；25重量%；24重量%；23重量%；22重量%；21重量%；20重量%；19重量%；18重量%；17重量%；16重量%；15重量%；14重量%；13重量%；12重量%；11重量%；10重量%；9重量%；8重量%；7重量%；6重量%；5重量%；4重量%；3重量%；2重量%；および1重量%未満の量で存在し得る。

【0059】

別の例示的な実施形態では、エネルギー硬化平版インクはアルデヒドバインダー樹脂などのバインダー樹脂も含みうる。放射線硬化インクおよびコーティング組成物の大部分は典型的には低分子量および低粘性のアクリルモノマーと共に調合されているので、バインダー樹脂（好ましくは高分子バインダー樹脂）は一般に調合物に添加されている。一般的な膜形成および耐性特徴を与えるのに加え、バインダー樹脂は、組成物が印刷インクとして有用であるように粘性とボディを上昇させるのに使用される。これらのバインダー樹脂は、インク調合物中の他の材料と適合し、印刷機で使用されるときに扱いやすいよう高い粘性を生み出さねばならない。

【0060】

本発明はいかなる特定のバインダー樹脂にも限定されないが、1つの例示的な実施形態ではアルデヒド樹脂が使用される。本願の放射線硬化平版インクで使用され得るバインダー樹脂の他の一般的なクラスには、限定ではなく、当業者に既知の他のもののうちのロジンエステル、フェノール修飾ロジンエステル、マレイン修飾ロジンエステル、ポリエステル、ポリアクリル樹脂、ケトン樹脂および炭化水素樹脂が含まれる。

【0061】

1つの好ましい実施形態では、バインダー樹脂は約5から35重量%；10から35重

10

20

30

40

50

量%；15から35重量%；20から35重量%；および25から35重量%の範囲である。別の実施形態では、ポリエステルは約10から20重量%；12～18重量%；および14～17重量%の範囲である。

【0062】

代わりの1つの好ましい実施形態では、バインダー樹脂はエネルギー硬化平版インク中に約35重量%；34重量%；33重量%；32重量%；31重量%；30重量%；29重量%；28重量%；27重量%；26重量%；25重量%；24重量%；23重量%；22重量%；21重量%；20重量%；19重量%；18重量%；17重量%；16重量%；15重量%；14重量%；13重量%；12重量%；11重量%；10重量%；9重量%；8重量%；7重量%；6重量%；5重量%；4重量%；3；2重量%；および1重量%未満の量で存在し得る。

10

【0063】

本発明の別の例示的实施形態によると、エネルギー硬化平版インクは放射線硬化オリゴマーおよび／またはポリマーを含む。これらのオリゴマーおよび／またはポリマーには、限定ではなく、(メタ)アクリル化ウレタン、例えばウレタン(メタ)アクリレート)、(メタ)アクリル化エポキシ、例えばエポキシ(メタ)アクリレート)、(メタ)アクリル化ポリエステル、例えばポリエステル(メタ)アクリレート)、(メタ)アクリル化(メタ)アクリル(acrylics)、(メタ)アクリル化シリコン、(メタ)アクリル化ポリエーテル、例えばポリエーテル(メタ)アクリレート)、ビニル(メタ)アクリレートおよび(メタ)アクリル化油が含まれる。

20

【0064】

好ましい(メタ)アクリル化脂肪族ウレタンは、例えばヒドロキシル基を末端にもつNCO伸長(extended)脂肪族ポリエステルまたは脂肪族ポリエーテルのジ(メタ)アクリレートエステルを含む。(メタ)アクリル化ポリエステルは、(メタ)アクリル酸と脂肪族二塩基酸／脂肪族ジオールベースのポリエステルの反応産物である。市販されている(メタ)アクリル化ウレタンとポリエステルの例は、PHOTOMER(ニュージャージー州ホーボーケンのヘンケル社)；EBECRYL 284、810、4830、8402、1290、1657、1810、2001、2047、230、244、264、265、270、4833、4835、4842、4866、4883、657、770、745、754、767、1701および1755、80、81、811、812、83、830、3700、8301、835、870、871、8800、8803、8804(ジョージア州スマーナのUCB Radcure Inc. 社)；SARTOMER CNシリーズCN964 B-85、CN292、CN704、CN816、CN817、CN818、CN929、CN944B85、CN945A-60、CN945B-85、CN953、CN961、CN962、CN963、CN965、CN966、CN968、CN980、CN981、CN982、CN983、CN984、CN985(ペンシルバニア州エクストンのSartomer Co. 社)；ACTILANE(ニュージャージー州ブランズウィックのAkcros Chemicals社)；およびUVITHANE(イリノイ州シカゴのMorton International社)。ELVACITE 2014(デラウェア州ウィルミントンのICI Acrylics社)；JONCRYL 587(ウィスコンシン州ラシーンのS. C. Johnson社)；ACRYLOID BシリーズおよびPARALOID B-60などのPARALOID Bシリーズ(ペンシルバニア州フィラデルフィアのRohm & Haas Co. 社)の商品名で知られるものを含む。

30

40

【0065】

放射線硬化オリゴマーおよび／またはポリマーはエネルギー硬化平版インク中に約35重量%；34重量%；33重量%；32重量%；31重量%；30重量%；29重量%；28重量%；27重量%；26重量%；25重量%；24重量%；23重量%；22重量%；21重量%；20重量%；19重量%；18重量%；17重量%；16重量%；15重量%；14重量%；13重量%；12重量%；11重量%；10重量%；9重量%；8

50

重量%；7重量%；6重量%；5重量%；4重量%；3重量%；2重量%；および1重量%未満の量で存在し得る。

【0066】

さらに別の好ましい実施形態によると、エネルギー硬化平版インクは光開始剤を含む。光開始剤は、光照射により架橋結合反応または重合などの反応を誘導し、プレポリマーの分子量を増加させる。そのような場合、例えば光開始剤がベンゾインアルキルエーテル誘導体、ベンゾフェノン誘導体、 α -アミノアルキルフェノタイプ、オキシムエステル誘導体、チオキサントン誘導体、アントラキノン誘導体、acyl phosphine oxide誘導体、グリオキシエステル (glyoxy ester) 誘導体、有機過酸化物タイプ、トリハロメチルトリアジン誘導体、チタノセン誘導体およびそれらの混合物であり得る。具体的には、IRGACURE 651、IRGACURE 184、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE 2959、55 IRGACURE 754、IRGACURE 907、IRGACURE 369、IRGACURE 1300、IRGACURE 819、IRGACURE 819D W、IRGACURE 1880、IRGACURE 1870、DAROCUR TPO、DAROCUR 4265、IRGACURE 784、IRGACURE OXE01、IRGACURE OXE02またはIRGACURE 250 (60 Ciba Specialty Chemicals社製造)、KAYACURE DETX-S、KAYACURE CTX、KAYACURE BMSまたはKAYACURE 2-EAQ (日本化薬株式会社製造)、TAZ101、TAZ-102、TAZ-103、T 20
TAZ-104、TAZ-106、TAZ-107、TAZ-108、TAZ-110、T
TAZ-113、TAZ-114、TAZ-118、TAZ- 65 122、TAZ-1
23、TAZ-140またはTAZ-204 (みどり化学株式会社製造)。

【0067】

光開始剤は、単独または2種以上の光開始剤の混合物として組み合わせて使用され得る。低照射エネルギーでの硬化実施が可能であるため高感度開始剤が望ましい。例として、限定ではなくIRGACURE 907 (α -アミノアルキルフェノタイプ)、IRGACURE 369 (α -アミノアルキルフェノタイプ)、DAROCUR TPO (アシルホスフィンオキシドタイプ)、IRGACURE OXE01 (オキシムエステル誘導体) またはIRGACURE OXE02 (オキシムエステル誘導体) が好ましく、 30
DAROCUR TPO、IRGACURE OXE01、IRGACURE OXE02およびそれらの混合物が含まれる。

【0068】

光開始剤は、エネルギー硬化平版インク中に約5重量%；4.5重量%；4重量%；3.5重量%；3.0重量%；2.5重量%；2重量%；1.5重量%；1重量%；および0.5重量%未満の量で存在し得る。

【0069】

エネルギー硬化平版インクは着色剤も含みうる。着色剤は顔料または染料であり得る。着色剤は有機または無機であり得る。染料は、限定ではなく、酸性染料、天然染料、直接染料 (カチオンまたはアニオン染料)、塩基性染料、反応性染料およびそれらの混合物を含む。 40

【0070】

酸性染料はアニオン染料ともいわれ、水溶性であり、有機溶媒にはほぼ不溶性であり、黄色酸性染料、橙黄色酸性染料、赤色酸性染料、紫色酸性染料、青色酸性染料、緑色酸性染料および黒色酸性染料から選択される。例えば、黄色酸性染料は、アシッドイエロー1インターナショナルカラーインデックスまたはC. I. 10316)；アシッドイエロー7 (C. I. 56295)；アシッドイエロー17 (C. I. 18965)；アシッドイエロー23 (C. I. 19140)；アシッドイエロー29 (C. I. 18900)；アシッドイエロー36 (C. I. 13065)；アシッドイエロー42 (C. I. 22910)；アシッドイエロー73 (C. I. 45350)；アシッドイエロー99 (C. I. 50

13908) ; アシッドイエロー194 ; およびフードイエロー3 (C. I. 15985) から選択され得る。橙黄色酸性染料は、アシッドオレンジ1 (C. I. 13090/1) ; アシッドオレンジ10 (C. I. 16230) . ; アシッドオレンジ20 (C. I. 14603) ; アシッドオレンジ76 (C. I. 18870) ; アシッドオレンジ142 ; フードオレンジ2 (C. I. 15980) ; およびオレンジBから選択され得る。赤色酸性染料は、アシッドレッド1. (C. I. 18050) ; アシッドレッド4 (C. I. 14710) ; アシッドレッド18 (C. I. 16255) 、アシッドレッド26 (C. I. 16150) ; アシッドレッド2. 7 (アシッドレッド51 (C. I. 45430、ニュージャージー州マウントオリブのBASFCorporation社から入手可能) などのC. I. アシッドレッド52 (C. I. 45100) ; アシッドレッド73 (C. I. 27290) ; アシッドレッド87 (C. I. 45380) ; アシッドレッド94 (C. I. 45440) アシッドレッド194 ; およびフードレッド1 (C. I. 14700) から選択され得る。紫色酸性染料は、アシッドバイオレット7 (C. I. 18055) ; およびアシッドバイオレット49 (C. I. 42640) から選択され得る。青色酸性染料は、アシッドブルー1 (C. I. 42045) ; アシッドブルー9 (C. I. 42090) ; アシッドブルー22 (C. I. 42755) ; アシッドブルー74 (C. I. 73015) ; アシッドブルー93 (C. I. 42780) ; およびアシッドブルー158A (C. I. 15050) を含みそれらから選択され得る。緑色酸性染料は、アシッドグリーン1 (C. I. 10028) ; アシッドグリーン3 (C. I. 42085) ; アシッドグリーン5 (C. I. 42095) ; アシッドグリーン26 (C. I. 44025) ; およびフードグリーン3 (C. I. 42053) から選択され得る。黒色酸性染料は、アシッドブラック1 (C. I. 20470) ; アシッドブラック194 (BASANT OLTM X80、BASFCorporation社から入手可能、およびazo/1 : 2CR-複合体から選択され得る。

【0071】

本発明での使用に選択される直接染料は、限定ではなくディレクトブルー86 (C. I. 74180) ; ディレクトブルー199 ; ディレクトブラック168 ; ディレクトレッド253 ; およびディレクトイエロー107/132 (C. I. 指定なし) およびそれらの混合物を含む。

【0072】

本発明での使用に選択される天然染料は、限定ではなくアルカネット (C. I. 75520、75530) ; Annaf to (C. I. 75120) ; カロテン (C. I. 75130) ; クリ ; コチニール (C. I. 75470) ; カテキュー (C. I. 75250、75260) ; ジビジビ ; フスチック (C. I. 75240) ; ハイパーニック (Hypernic) (C. I. 75280) ; ログウッド (C. I. 75200) ; オーセージオレンジ (C. I. 75660) ; パプリカ ; クエルシトロン (C. I. 75720) ; サンロウ (Sanrou) (C. I. 75100) ; ビャクダン (C. I. 75510、75540、75550、75560) ; ウルシ ; およびターメリック (C. I. 75300) を含む。

【0073】

本発明での使用に選択される反応性染料は、限定ではなく、リアクティブイエロー37 (モノアゾ染料) ; リアクティブブラック31 (ジスアゾ染料) ; リアクティブブルー77 (フタロシアニン染料) およびリアクティブレッド180およびリアクティブレッド108染料を含む。

【0074】

有機顔料は、一種類の顔料または複数の顔料の組合せであってよく、例えば、ピグメントイエローナンバー12、13、14、17、74、83、114、126、127、174、188 ; ピグメントレッドナンバー2、22、23、48 : 1、48 : 2、52、52 : 1、53、57 : 1、112、122、166、170、184、202、266、269 ; ピグメントオレンジナンバー5、16、34、36 ; ピグメントブルーナンバ

10

20

30

40

50

ー15、15:3、15:4；ピグメントバイオレットナンバー3、23、27；および／またはピグメントグリーンナンバー7などである。

【0075】

顔料は、先行技術の一般的な印刷インクの着色剤として使用され得るあらゆる有機顔料である。

【0076】

顔料は、ピグメントブラック7（カーボンブラック）またはピグメントホワイト6（二酸化チタン）、ピグメントブラック11（黒色酸化鉄）、ピグメントレッド101（赤色酸化鉄）およびピグメントイエロー42（黄色酸化鉄）などのその他の有機顔料であってもよい。本発明での使用に適した顔料には、ピグメントイエロー1、ピグメントイエロー3、ピグメントイエロー12、ピグメントイエロー13、ピグメントイエロー14、ピグメントイエロー17、ピグメントイエロー37、ピグメントイエロー63、ピグメントイエロー65、ピグメントイエロー73、ピグメントイエロー74、ピグメントイエロー75、ピグメントイエロー83、ピグメントイエロー97、ピグメントイエロー98、ピグメントイエロー106、ピグメントイエロー114、ピグメントイエロー121、ピグメント26イエロー126、ピグメントイエロー136、ピグメントイエロー174、ピグメントイエロー176、ピグメントイエロー188、ピグメントオレンジ5、ピグメントオレンジ13、ピグメントオレンジ16、ピグメントオレンジ34、ピグメントレッド2、ピグメントレッド9、ピグメントレッド14、ピグメントレッド17、ピグメントレッド22、ピグメントレッド23、ピグメントレッド37、ピグメントレッド38、ピグメントレッド41、ピグメントレッド42、ピグメントレッド112、ピグメントレッド146、ピグメントレッド170、ピグメントレッド196、ピグメントレッド210、ピグメントレッド238、ピグメントブルー15、ピグメントブルー15:1、ピグメントブルー15:2、ピグメントブルー15:3、ピグメントブルー15:4、顔料グリーン7、ピグメントグリーン36、ピグメントバイオレット23またはピグメントブラック7を含むカーボンブラックなどの一般的な有機顔料がある。

【0077】

無機顔料は、限定ではなく、酸化鉄、二酸化チタン、酸価クロム、第二鉄アンモニウムフェロシアニド（ferric ammonium ferrocyanides）、黒色酸化第二鉄、ピグメントブラックナンバー7および／またはピグメントホワイトナンバー6および7を含み得る。他の有機および無機顔料並びに染料も、所望の色を得る組合せと同様に使用され得る。

【0078】

着色剤はエネルギー硬化平版インク中に25重量%；24重量%；23重量%；22重量%；21重量%；20重量%；19重量%；18重量%；17重量%；16重量%；15重量%；14重量%；13重量%；12重量%；11重量%；10重量%；9重量%；8重量%；7重量%；6重量%；5重量%；4重量%；3重量%；2重量%；および1重量%未満の量で存在し得る。

【0079】

別の実施形態によると、エネルギー硬化平版インクはろう剤を含む。ろう剤には、限定ではなくパラフィンろう、カルナウバろう、鉱物ろう、モンタンろうとその誘導体、石油ろう、およびポリエチレンおよび酸化ポリエチレンろうなどの合成ろうが含まれる。1つの例示的な実施形態では、ろう剤は、エネルギー硬化平版インク中に12重量%；11重量%；10重量%；9重量%；8重量%；7重量%；6重量%；5重量%；4重量%；3重量%；2重量%；1重量%未満の量で存在し得る。

【0080】

ラジカル重合阻害剤の例としては、限定ではなく、ヒドロキノン、ベンゾキノン、p-メトキシフェノールまたはTEMPOが含まれる。これらの化合物に限定されることなく、そのような阻害剤は、キノンまたはヒドロキノン単位、特にベンゾキノンおよび置換ベンゾキノン、2,6-ジメチルヒドロキノンなどのヒドロキノンおよび置換ヒドロキノンを含む化合物；ヒドロキノンのエーテル、特にヒドロキノンおよび置換ヒドロキノン、例

えばヒドロキノンモノメチルエーテル（４－メトクスフェノール）、ｔ－ブチルヒドロキノン（４－ｔ－ブチルフェノール、TBHQ）およびｔ－ブチルヒドロキシアニソール（BHA）；レゾルシノール；ピロガロール；亜リン酸エステル；および立体障害フェノールおよびビスフェノール、例えば２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール（BHT）、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４メトキシフェノールおよび２，４，６－トリ－ｔ－ブチルフェノール；安定フリーラジカル、例えばジ－ｔ－ブチル窒素酸化物および２，２，６，６－テトラメチル－４ピリドン窒素酸化物（pyridone nitroxide）；ニトロ置換芳香族；フェノチアジンおよび二級ジアリールアミン、例えば置換ジフェニールアミン、N，N’－ジフェニル－p－フェニレンジアミンおよびN－フェニルナフチルアミンを含む。キノン、ヒドロキノン、ヒドロキノンのエーテルおよび立体障害フェノールは好ましいフリーラジカル阻害剤である。より好ましくはヒドロキノンのエーテルであり、特にヒドロキノンのエーテルおよび立体障害フェノールである。ヒドロキノンモノメチルエーテル（４－メトクスフェノール）、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノールおよび２，４，６－トリ－ｔ－ブチルフェノールは好ましい化合物である。

【００８１】

阻害剤は、限定ではなく、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン（THQ）、ヒドロキノン（MEHQ）のモノメチルエーテル、tert－ブチルヒドロキノン、ジ－tert－ブチルヒドロキノン、２，６－ジ－tert－ブチル－４－メチルフェノール（BHT）並びにフェノチアジン（PTZ）などの置換フェノール化合物およびそれらの混合物を含む。

【００８２】

エネルギー硬化平版インク中の阻害剤の総量は一般に約０から４重量％、好ましくは１から３重量％；最も好ましくは約１．５から２．５重量％の範囲である。

【００８３】

様々な官能基架橋結合膜形成剤（以下「膜形成剤」と呼ぶことがある）が本発明において使用され得る。代表的な膜形成剤は、典型的には、アルキルジー、トリ－、テトラ－およびそれより高い（higher）官能性アクリレートおよびメタクリレートなどのビニル官能基を有するモノマーまたはオリゴマー、並びにアリル（allylic）、フマル酸またはクロトン酸の不飽和を有するモノマーおよびオリゴマーであり、それらは硬化前は軟膜であり架橋結合後は硬膜になる。好ましい膜形成剤（およびそれらの一部はそれらのガラス転移温度すなわち「T_g」値）は、限定ではなく、ステアリルアクリレート（例えば、SR－２５７、T_g＝約３５℃、Sartomer社から市販されている）、ステアリルメタクリレート（例えば、SR－３２４、T_g＝約３８℃、Sartomer社から市販されている）、グリシジルメタクリレート（例えば、SR－３７９、T_g＝約４１℃、Sartomer社から市販されている）、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート（例えば、SR－２３８、T_g＝約４３℃、Sartomer社から市販されている）、ウレタンメタクリレート（例えば、CN－１９６３、T_g＝約４５℃、Sartomer社から市販されている）、１，４－ブタンジオールジアクリレート（例えば、SR－２１３、T_g＝約４５℃、Sartomer社から市販されている）、アルコキシル化脂肪族ジアクリレート（例えば、SR－９２０９、T_g＝約４８℃、Sartomer社から市販されている）、アルコキシル化シクロヘキサジメタノールジアクリレート（例えば、CD－５８２、T_g＝約４９℃、Sartomer社から市販されている）、エトキシル化ビスフェノールAジメタクリレート（例えば、CD－５４１、T_g＝約５４℃、SR－６０１、T_g＝約６０℃およびCD－４５０、T_g＝約１０８℃、全てSartomer社から市販されている）、２－フェノキシエチルメタクリレート（例えば、SR－３４０、T_g＝約５４℃、Sartomer社から市販されている）、エポキシアクリレート（例えば、CN－１２０、T_g＝約６０℃、CN－１２４、T_g＝約６４℃およびCN－１０４、T_g＝約６７℃、全てSartomer社から市販されている）、トリプロピレングリコールジアクリレート（例えば、SR－３０６、T_g＝約６２℃、Sartomer社から市販されている）、トリメチロールプロパントリアクリレート（例えば、SR－３５１、T_g

＝約 62℃、Sartomer 社から市販されている）、ジエチレングリコールジメタクリレート（例えば、SR-231、Tg＝約 66℃、Sartomer 社から市販されている）、エポキシメタクリレート。（例えば、CN-151、Tg＝約 68℃、Sartomer 社から市販されている）、トリエチレングリコールジアクリレート（例えば、SR-272、Tg＝約 70℃、Sartomer 社から市販されている）、ウレタンアクリレート（例えば、CN-968、Tg＝約 84℃、および CN-983、Tg＝約 90℃、いずれも Sartomer 社から市販されている）、PHOTOMER（商標）6210、PHOTOMER 6010 および PHOTOMER 6230、全て Cognis 社から市販されている、EBECRYL（商標）8402、EBECRYL 8807 および EBECRYL 4883、全て UCB Radcure 社から市販されている、および LAROMER（商標）LR8739 および LAROMER LR8987、いずれも BASF 社から市販されている）、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（例えば、SR-399、Sartomer 社から市販されている、Tg＝約 90℃）、スチレンとブレンドしたエポキシアクリレート（例えば、CN-120S80、Sartomer 社から市販されている、Tg＝約 95℃）、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート（例えば、SR-355、Sartomer 社から市販されている、Tg＝約 98℃）、ジエチレングリコールジアクリレート（例えば、SR-230、Sartomer 社から市販されている、Tg＝約 1000℃）、1,3-ブチレングリコールジアクリレート（例えば、SR-212、Sartomer 社から市販されている、Tg＝約 101℃）、ペンタアクリレートエステル（例えば、SR-9041、Sartomer 社から市販されている、Tg＝約 102℃）、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（例えば、SR-295、Sartomer 社から市販されている、Tg＝約 103℃）、ペンタエリスリトールトリアクリレート（例えば、SR-444、Sartomer 社から市販されている、Tg＝約 103℃）、エトキシ化（3）トリメチロールプロパントリアクリレート（例えば、SR-454、Sartomer 社から市販されている、Tg＝約 103℃）、アルコキシ化 3 官能性アクリレートエステル（例えば、SR-9008、Sartomer 社から市販されている、Tg＝約 103℃）、ジプロピレングリコールジアクリレート（例えば、SR-508、Sartomer 社から市販されている、Tg＝約 104℃）、ネオペンチルグリコールジアクリレート（例えば、SR-247、Sartomer 社から市販されている、Tg＝約 107℃）、シクロヘキサジメタノールジアクリレートエステル（例えば、CD-406、Sartomer 社から市販されている、Tg＝約 110℃）、環状ジアクリレート（例えば、IRR-214、UCB Chemicals 社から市販されている、Tg＝約 208℃）、ポリエステルアクリレート（例えば、CN2200、Tg＝約 -20℃ および CN2256、いずれも Sartomer 社から市販されている）および トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリアクリレート（例えば、SR-368、Sartomer 社から市販されている、Tg＝約 272℃）、前述のメタクリレートのアクリレートおよび前述のアクリレートのメタクリレート。ヘキサジオールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート（「PETA」）、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート（「TMPTA」）を含む。

【0084】

本発明の組成物の追加成分として、一般的な実施法に従い 1 以上の他の成分を本発明の組成物に添加してもよい。これらの任意の添加剤には 1 以上の追加の溶媒；光沢調節剤；スリップ調節剤；消泡剤；流量または他の流動特性調節剤、油；可塑剤；結合剤；抗酸化剤；安定剤；抗真菌剤；殺菌剤；有機および／または無機フィラー粒子；均染剤；乳白剤；帯電防止剤；分散剤などが含まれる。

【実施例】

【0085】

以下は、本発明による分子量約 20,000 未満の各発明的直鎖型ポリエステル樹脂の説明である。

【0086】

実施例A ポリエステル—Dow DER 331、エポキシ化ビスフェノール—Aモノマー（266 g）とセバシン酸（82 g）を1 Lの樹脂ケトルに加えた。GPTA（350 g）を反応溶媒として加え、MEHQとBHTをフリーラジカル阻害剤として0.5～1重量％加えた。トリフェニルホスフィン（TPP）（2 g）を加えてカップリング反応を促進した。反応を110～120℃まで10時間かけて加熱し、その後透明な溶液を濾過して暗ガラス瓶に入れた。酸価は0.2未満であった。

【0087】

実施例B ポリエステル—DER 331（307 g）とセバシン酸（71 g）を反応溶媒のEoTMPTA（290 g）と共に1 Lの樹脂ケトルに加えた。BHT、MEHQをフリーラジカル阻害剤として0.5～1重量％加えた。TPPを反応促進剤として0.4％加えた。95～100℃で12時間反応させた後、12 gのアクリル酸を加え、エポキシド基の環が開く結果として得られる二級アルコール基に官能性をもたせた。透明な溶液は濾過して暗ガラス広口瓶に入れられ、酸価は0.81である。

【0088】

実施例C ポリエステル—DER 331（305 g）とイソフタル酸（59 g）を反応溶媒のEoTMPTA（310 g）と共に1 Lの樹脂ケトルに加えた。BHT、MEHQをフリーラジカル阻害剤として0.5～1重量％の量加え、TPPを反応プロモーターとして0.4％加えた。110～115℃で9時間反応させた。透明な溶液は濾過して暗ガラス広口瓶に入れられ、酸価は0.22である。

【0089】

実施例D ポリエステル—DER 331（305 g）とイソフタル酸（59 g）を反応溶媒のTPGDA（305 g）と共に1 Lの樹脂ケトルに加えた。BHT、MEHQをフリーラジカル阻害剤として0.5～1重量％加えた。TPPを反応促進剤として0.4％加えた。95～105℃で9時間反応させた。透明な溶液は濾過して暗ガラス広口瓶に入れられ、酸価は0.44である。

【0090】

実施例E ポリエステル—DER 331（152 g）とフマル酸（47 g）を1 Lの樹脂ケトルに加えた。反応溶液としてGPTA（350 g）。BHT、MEHQをフリーラジカル阻害剤として0.5～1重量％加えた。TPPを反応促進剤として0.4％加えた。110～120℃で12時間反応させて酸価0.45の透明なポリマー溶液を生成した。

【0091】

実施例F ポリエステル—Epotuf 37-140（305 g）とイソフタル酸（59 g）を1 Lの樹脂ケトルに加えた。Sartomer CN-131-B（310 g）を反応溶媒として加えた。BHT、MEHQをフリーラジカル阻害剤として0.5～1重量％加えた。TPPを反応促進剤として0.4％用いた。110～120℃で9時間反応させて酸価0.22の透明なポリマー溶液を生成した。

【0092】

実施例G ポリエステル—DER 331（267 g）とセバシン酸（95 g）を反応溶媒のEoTMPTA（350 g）と共に1 Lの樹脂ケトルに加えた。BHT、MEHQをフリーラジカル阻害剤として0.5～1重量％加えた。TPPを反応促進剤として0.4％加えた。単官能性酸、ノナン酸（37 g）を加えてポリマーを末端官能基化した。95～115℃で12時間反応させた。酸価1の透明な溶液を濾過して暗ガラス広口瓶に入れた。

【0093】

本発明のポリエステル実施例A～Gは全て、エネルギー硬化平版インク中に使用され従来の調合物と比較した場合に改良されたミスティングおよび／または流動特性を示した（全体的ボディーの変化）。これらの評価結果が以下の表1に見られる。すなわち、実施例A～Gはそれぞれ以下の表1に例示するように本発明の実施例1～7のインクで使用された

。【0094】
【表1】

本発明のインク

	本発明の インク1	本発明の インク2	本発明の インク3	本発明の インク4	本発明の インク5	本発明の インク6	本発明の インク7
シアン顔料 15:3	13	13	13	13	13	13	13
Ebecryl 657	15	15	15	15	15	15	15
実施例 A ポリエステル	22	-	-	-	-	-	-
実施例 B ポリエステル	-	22	-	-	-	-	-
実施例 C ポリエステル	-	-	22	-	-	-	-
実施例 D ポリエステル	-	-	-	22	-	-	-
実施例 E ポリエステル	-	-	-	-	22	-	-
実施例 F ポリエステル	-	-	-	-	-	22	-
実施例 G ポリエステル	-	-	-	-	-	-	22
アルデヒドバインダー樹脂	15	15	15	15	15	15	15
トリアクリレートモノマー	23	23	23	23	23	23	23
光開始剤 ²	2	2	2	2	2	2	2
パラフィンろう	8	8	8	8	8	8	8
ヒドロキノン阻害剤	2	2	2	2	2	2	2
合計	100	100	100	100	100	100	100
粒度(NPIRI)	0/0/2	2/2/4	0/0/0	0/0/0	0/0/2	1/1/1	0/0/2
ミスチング試験	3	3	4	3	4	2	2
全体的ボディ(ニート)	2905	4135	4520	2388	1693	3466	2058
全体的ボディ(乳化)	2533	3586	4388	2524	1720	3418	1900
全体的ボディの変化%	12.8%	13.3%	2.9%	-0.6%	-0.2%	0.01%	7.7%

² このタイプの放射線硬化印刷インクに最適の光開始剤は、Ciba社からIrgacure 907、Irgacure 500、Darocure 4265として市販されているような、およびそれらの混合物などの、顔料コーティングに使用されるNorris h1型化合物およびそれらの混合物であろう。

【0095】

【表 2】

比較インク

	比較実施例 1 (スクリーン 調合物)	比較実施例 2 (スクリーン 調合物)	比較実施例 3 (スクリーン 調合物)	比較実施例 4 Sunbeam Accel
シアン顔料 15:3	30	30	30	13
Ebecryl 657	50	-	-	15
Ebecryl 871	-	50	-	-
Ebecryl 3700	-	-	50	22
アルデヒドバインダー樹脂	-	-	-	15
トリアクリレートモノマー	-	-	-	23
光開始剤	-	-	-	2
パラフィンろう	-	-	-	8
阻害剤(ヒドロキノンタイプ)	-	-	-	2
エトキシ化 TMPTA	20	20	20	-
合計	100	100	100	100
粒度(NPIRI-G1 粒度計)	0/0/0	0/0/0	0/0/0	0/0/0
ミスチング試験	3	2	2	3
全体的ボディー(ニート)	4019	3378	4854	1402
全体的ボディー(乳化)	2356	1146	2830	840
全体的ボディーの変化%	41.4%	66.1%	41.7%	40.0%

【0096】

実験と結果

以上の実施例によると、本発明のエネルギー硬化平版インクは優れた平版性能を示す。具体的には、インクは広範な水窓と優れた平版印刷性能を示す。インクはまた、UVまたはEB照射下で高速重合を提供する。さらに、本発明のインクは、印刷機運転中の連続的な調節なしに印刷機の運転設定を確立し維持するための取扱いを改善する。

【0097】

発明者らは、被印刷物上に効果的に印刷するためには、ある特定の平版印刷性能特性がUV/EB平版インクにより維持されなければならないことを発見している。これらは少なくとも広範な水窓、低ドットゲイン、高印刷濃度および良好な印刷コントラストを含む。低ドットゲイン値は、所望の特徴が示されるまで印刷オペレーターが連続的に繰り返すことにより得られる。

【0098】

本発明のエネルギー硬化平版インクは、パイリング、トーニング、地汚れおよびピックアップに対する改良された耐性を示す。パイリングは、オフセットブランケット上にインクが積もることと定義される。トーニングは、印刷物の非画線領域がインクで汚染されることと定義される。地汚れは、湿し水がインク粒子で汚染されることと定義される。ピックアップは、紙の被印刷物の小片が粘性が高すぎるインクに引っ張られることと定義される。エネルギー硬化インクは、粘性成分に基づきローラー上での少ないピックアップを示す。従って、本発明のインクはオフセットブランケット上に堆積せず、非画線領域の汚染を回避し、湿し水の汚染を軽減または回避する。

【0099】

さらに、本発明のエネルギー硬化平版インクは、改良されたインクマイレージとブランケット洗浄の低頻度を示す。インクマイレージは、同量のインクで生産され得る印刷物の数と定義される。エネルギー硬化インクはより大きい体積の水中で乳化されることができ

る。ブランケットを洗浄する必要の頻度は、前述の必要なブランケット洗浄から次の洗浄までの印刷回数で測定され、洗浄は印刷ブランケット上の乾燥したインクのせいで必要になる。ブランケット洗浄の頻度は低頻度でありブランケットの洗浄の間の印刷回数は高いのが最適である。従って、本発明のインクは印刷機で長期運転可能であり、必要とするブランケット洗浄はより少ない。

【0100】

ミスチング

インク粘性とミスチング特徴を Thwing Albert Model 101 電子インコメーターで測定した。粘性とミスチングは、1 分間、1200 rpm、温度 90 ° F (約 32 ° C) で記録した。ミスチングは 1 ~ 5 の実験スケールで視覚的に測定し、5 はミスチングなし、1 は重度のミスチングを表した。本発明の各インクのミスチング結果を表 1 に示す。

10

【0101】

流動性基準 (全体的ボディー)

本発明のインクの流動性能の基準を確立するのにインク 10 部を水または任意の市販されている湿し水 1 部に適切な混合装置で乳化させる。次いでニート (非乳化) および乳化の両インクを流量計を用いて典型的には 0.01 から 10000 Pa の広範なせん断応力に供する (流量実験)。粘性プロファイルの記録に使用される幾何学に何らの制限はない。測定値は円柱平板設定を用いて得た。上述のように、典型的には、乳化インクおよびニートインク G' 、 G'' の粘性比および損失係数が、分子の貯蔵弾性率または損失弾性率変化およびそれらの間の相変化を同定するのに使用される。

20

【0102】

全体的ボディーは、まず DAK ミキサーを使用して 10 部の蒸留水または湿し水を 100 部のインクまたは樹脂溶液に室温、3,000 rpm で 1 分間高速混合し乳化させて評価する。この量は限定的ではなく、同じ結果が Duke 水ピックアップ試験で決定される、5 % からインクが取り込める最大までの乳化インク中のどのような水レベルでも得られ得る。

【0103】

流動性の測定を応力制御流量計、2 cm 0.5 ° の円錐を使用して TA Instruments 社の AR1000 モデルを用いて実施した。これらの測定により、流動性を制御する具体的なインク構造が決定された。応力を 0.01 から 10000 Pa の間隔でかけ、対応力の粘性を記録した。オシレーション測定の結果、 G' (弾性係数)、 G'' (粘性係数)、接線 (デルタ) (G''/G') および η_{ta}^* (複素粘性率) の値が非破壊測定により得られた。我々は、 G' 値と G'' 値に焦点を当てて「全体的ボディー」と呼ばれる用語を決定した。これらの値の平方和の 1/2 乗を表す全体的ボディーの計算を行い、新規の合成ポリエステルの比較評価のためにプロットした。

30

【0104】

全体的ボディー = $[(G')^2 + (G'')^2]^{1/2}$

【0105】

これらの値を次いで粘性およびミスチングなどの「実際の」測定値と比較して、理論的パラメーターと印刷性能の相関を得た。この測定法を用いて、樹脂合成に反復的に変化を加えることにより所望の最終インク特性が最適化される特定の樹脂およびワニスを選択された。ニートインクと乳化インクの流動性能の差は、ポリエステル樹脂の同様の性能と相関づけることができた。ニート樹脂と乳化樹脂の全体的ボディーの低パーセントの差を完成インクに変換すると、良好な水耐性と、改良された印刷コントラストと広範な水窓の点において改良された印刷性能に匹敵する。

40

【0106】

全体的ボディーの測定は、図 2 に例示するように、本発明のポリエステルと比較しての一連の市販ポリエステルの流動性挙動を記載する。具体的には、上述した全体的ボディーの計算を使用した。比較ポリエステルをジアルコールと二酸モノマーから生産した。一方

50

、上述の本発明のポリマーはジエポキシドと二酸モノマーベースである。この試験では、ポリエステルをニート印刷し、次いで水10%を加えて水の添加による全体的ボディの低下を決定した。実施例3の本発明のポリマーは比較例よりも大幅に良好であった。

【0107】

ミスチングの現象とその制御に関わる流動性要素をよりよく理解するために、様々な樹脂の特性と粘着性を高める添加剤がUV/EB硬化インクの流動性とミスチングにどのように影響を与えたかを調べる試験を行った。

【0108】

ミスチングと流動性能を比較するスクリーニング調合物試験

さらに試験を行い、比較用の3種類の市販エポキシアクリレート、例えば表2の比較例1～3、具体的にはEbecryl 3700、Ebecryl 871およびEbecryl 657（全てCytec社）対本発明の実施例3のミスチングと流動性能（全体的ボディ変化）を顔料コンセントレートスクリーニング調合物において比較した。具体的には、Ebecryl 3700はビスフェノール-Aエポキシアクリレート（ビスフェノール-Aジグリシジルエーテルを2モルのアクリル酸と反応させたもの）である。Ebecryl 871は、ポリエステルアクリレート（アクリル酸と反応させたポリエステル）である。Ebecryl 657は、ポリエステルテトラアクリレート（ペンタエリスリトールの4モルのアクリル酸との反応）である。

【0109】

比較を単純化するため、シアン15：3顔料とEoTMPTAをスクリーニング調合物の全てに使用した。発明者らは、本発明による顔料または重合可能なモノマーはどれでも使用可能であったことを提示する。データを以下の表3に示す。

【0110】

【表3】

スクリーニング調合物

	比較実施例1 (スクリーニング 調合物)	比較実施例2 (スクリーニング 調合物)	比較実施例3 (スクリーニング 調合物)	比較実施例4 (スクリーニング 調合物)
Ebecryl 3700	50	-	-	-
Ebecryl 871	-	50	-	-
Ebecryl 657	-	-	50	-
ポリエステル実施例C	-	-	-	50
エトキシ化TMPTA	20	20	20	20
シアン 15:3 顔料	30	30	30	30
合計	100	100	100	100

【0111】

全ての材料を混合し、続いてNPIRIG1粒度ゲージを使用して許容可能な少なくとも2/2/4の粒度値が得られるまで3ロールミルを通した。

【0112】

全顔料の粒度は許容可能な粒度値を生じた。しかし、本発明のポリエステルは、一般的なオリゴマーを使用した比較例1～3と比較して良好なミスチング性能を示した。これらの値を上表1と2に示す。10%の水での乳化の前と後の全体的ボディの流動性値も

、上の表 1 と 2 に比較例 1 ～ 4 と本発明の実施例 3 のものを示す。本発明のインクの乳化前、すなわちニートを評価した。

【0113】

表 1 と 2 はミスチングにおける改良および大きく減少したボディー変化%を示す。本発明の実施例 3 のインクは、ニートインク対乳化インクの全体的ボディー変化が最小であった。このことは、乳化平版インクがニートインクと同様のボディーを有するならば印刷中の流量挙動も同様となるため、重要である。従って、インクの水耐性が良好であり、改良された印刷コントラストと広範な水窓により測定される印刷性能が改良される。本発明は、大幅に改良された平版インクの性能を示し、インクのボディー特性は印刷にあたって乳化されても大きく変化しない。

10

【0114】

水窓

さらに、本発明のインクを水の取り込みについて試験した。下の表 5 と 6 に示すように、本発明の実施例 3 および 4 のインクは、高い水の取り込み（WUT）を示す。水の取り込みは、インク 100 g と水または湿し水 100 ml をそれ以上水がインクにより乳化されなくなるまで混合することにより決定される、所与のインク的能力を表す。インクに取り込まれる水の（重量体積）パーセントはWUTパーセントで記録する。本発明によると、上述の最適な平版印刷性能を有するインクは少なくとも 10 % の水窓を示す。

【0115】

本発明のインクの水窓値は、2 枚のカラーシートが供給される M i e h l e 印刷で、最初に平版プレートの非画線領域を清掃し標的の印刷濃度（典型的には黄色は 1. 00、赤色は 1. 35、青色は 1. 4、黒色は 1. 65）を得るのに必要な最小量の水（湿し水）を供給することにより決定される。標的の印刷濃度を得る手順は、印刷オペレーターが行う反復的な過程である。最終的な測定として、印刷オペレーターは平版プレートの「非画線」領域に色がついていないことを確認する。印刷濃度が確認されると、水コントロールキーまたは水ノッチを開けて湿し水ユニットに徐々に給水する。給水の各漸増分の完了後、約 200 枚の紙に印刷して印刷濃度を測定する。この給水の増加は印刷濃度が少なくとも 0. 1 低下するまで続ける。開始時と最終時の水キー設定の間の拡がり水窓すなわち WUT、または被験インクの水耐性の範囲を表す。

20

【0116】

印刷コントラスト

印刷コントラストは、4 分の 3 トーン領域（75 %）の密度と、同じプロセス色のベタ領域（100 %）の密度の値を比較する計算を用いて決定される。印刷コントラストが良いとは、高インク濃度を維持しながらもシャドウ領域を空けておく印刷システムの能力を意味する。表 5 と 6 は、本発明の実施例 3 と 4 のインクの印刷コントラスト特徴を示す。

30

【0117】

印刷濃度

印刷濃度は、X - r i t e 分光光度計を用いて測定した。インク濃度は典型的には追加の給水により低下することが理解されている（水ノッチ増加により表される）が、インク濃度をなるべく高く維持することは好都合である。開始濃度からの約 0. 1 の低下は重要な意味があるとされ、それは典型的には印刷物がもう商業的に許容可能な品質ではないというポイントであるが、一部の用途では濃度が 0. 1 よりも大きく低下しても許容可能であり得る。表 5 と 6 は、本発明の実施例 3 と 4 のインクの印刷濃度特徴を示す。

40

【0118】

M i e h l e 印刷試験を行い、比較インク対本発明のポリエステルを含有するインクの水窓と印刷コントラストを決定した。R y c o l i n e 4600 P r i n t e a s y 湿し水を使用した。

【0119】

【表 4】

比較例 4 の印刷試験の結果

水ノッチ	印刷濃度	印刷コントラスト
78	1.31	23
80	1.25	21
82	1.29	18
84	1.26	16
86	1.25	19
88	1.23	18
*90	1.19	16

10

【0120】

比較例 4 は、適切に運転するために試験開始時に水 78 ノッチを要した（表 4）。一度に 2 ノッチ分の水を増加させて紙上のインク濃度を測定した。90 ノッチの水を使用したときインクは乳化過剰となり、印刷されたインク濃度はまだらになり濃度は大幅に低下した。これがインクが「破壊された」ポイントである。このポイントよりも下は、有用な動作水窓を包含する。開始時と最終時の水キー設定の間の拡がり水窓または被験インクの水耐性の範囲を表す。比較例 4 の水窓は、表 4 中アステリスクで示すように 90 で破壊された。従って、水窓のパーセントは 12.8 % である。さらに、78 ノッチと 88 ノッチの印刷濃度の差は 0.08 である。

20

【0121】

【表 5】

実施例 3 インク調合物の印刷結果

30

水ノッチ	印刷濃度	印刷コントラスト
70	1.33	31
72	1.33	27
74	1.29	29
76	1.31	26
78	1.27	25
80	1.32	24
82	1.33	25
84	1.29	27
86	1.30	27
88	1.27	24
90	1.25	25
92	1.28	24
94	1.27	24

40

【0122】

【表 6】

実施例 4 インク調合物の印刷結果

水ノッチ	印刷濃度	印刷コントラスト
46	1.37	29
48	1.38	35
50	1.40	30
52	1.39	31
54	1.38	31
56	1.36	27
58	1.37	31
60	1.35	26
62	1.36	28
64	1.32	30
66	1.33	26
68	1.30	24
70	1.29	22
72	1.31	18
74	1.30	19
76*	-	-

10

20

【0123】

本発明の実施例 3 と 4 の増加した水窓を上表 5 と 6 に例示する。本発明の実施例 3 と 4 の両方が、それぞれ約 34 % と 60 % の改良された動作水窓値を示している。両インクは、試験の限界時に印刷濃度損失約 8 % 未満の許容可能な濃度で印刷を継続した。理想的には、印刷されたインク濃度は、使用された水に応じて損失されない。実際には、開始濃度測定値と比較して 8 % 未満の印刷濃度損失は、許容可能とみなされる。

30

【0124】

本発明を、その好ましい実施形態を含めて詳細に記載してきた。しかし、当業者であれば、本開示の考察から本発明の範囲と趣旨を逸脱しない本発明の改変および／または改良を成し得ることが理解されよう。

【図 1】

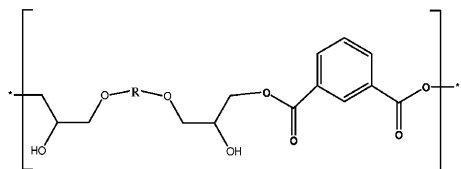
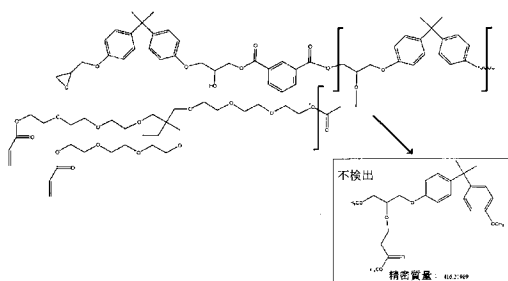
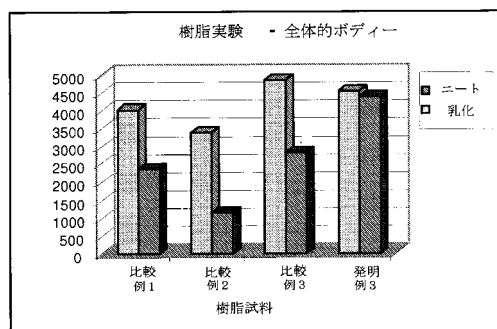


FIG. 1

【図 2】



【図 3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2012/053087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G63/42 C08G63/78 C09D167/00 C08L67/00 C08L67/02
ADD.

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)

C08G C09D C08L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 074 758 A (BARBEE ROBERT BOYD [US]) 13 June 2000 (2000-06-13) column 6, line 52 - column 7, line 41; claims 1,9,15,19,24; examples 1,2 column 5, lines 24-30 -----	1-16
X	WO 2011/091411 A2 (UNIV PITTSBURGH [US]; CHU HUNGHAO [US]; WANG YADONG [US]; YOU ZHENGWEI) 28 July 2011 (2011-07-28) page 6, lines 7-15; claims 1,2,11,12,21,23,50; table 6 page 13, lines 12-15 page 15, lines 13-18 page 23, lines 14-15; example 1 page 25, lines 25-27 page 31, lines 4-15 -----	1-34

☐ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 June 2013

Date of mailing of the international search report

26/06/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Feldmann, Gabriele

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/053087

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6074758	A	13-06-2000	EP 1233993 A1	28-08-2002
			MX PA02003531 A	20-08-2002
			US 6074758 A	13-06-2000
			WO 0132738 A1	10-05-2001

WO 2011091411	A2	28-07-2011	US 2013071930 A1	21-03-2013
			WO 2011091411 A2	28-07-2011

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 マランガ, ジョーゼフ

アメリカ合衆国 07066 ニュージャージー州, クラーク, デリア・テラス 116

Fターム(参考) 4J036 AD08 AJ08 AJ14 CA20 DB15 DB17 DB18 DB22 HA01 JA01

4J039 AE05 AE06 AE13 BC16 BC19 BE24 EA04 EA36 EA43 EA48

GA02

4J127 AA01 AA03 BB041 BB131 BB221 BB222 BC031 BD181 BE34Y BE34I

BE342 BF30X BF301 BF36X BF361 BG05X BG051 BG10X BG101 BG12X

BG121 BG17Y BG171 BG172 BG18X BG181 FA12