



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119421932 A

(43) 申请公布日 2025.02.11

(21) 申请号 202380049479.5

(22) 申请日 2023.07.07

(30) 优先权数据

2022-110756 2022.07.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/025220 2023.07.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/010080 JA 2024.01.11

(71) 申请人 株式会社钟化

地址 日本

(72) 发明人 舞鹤展祥

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 王洋

(51) Int.Cl.

G09D 11/101 (2006.01)

G09D 201/00 (2006.01)

G09D 11/322 (2006.01)

权利要求书2页 说明书41页

(54) 发明名称

UV固化型印刷油墨组合物及其制造方法、以及固化被膜

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种对基材的密合性优异的UV固化型印刷油墨组合物。本发明提供一种包含特定量的具有特定的构成的聚合物微粒(A)的UV固化型印刷油墨组合物。

1. 一种UV固化型印刷油墨组合物,包含聚合物微粒A和颜料D,  
所述聚合物微粒A包含具有弹性体和接枝键合于该弹性体的接枝部的含橡胶接枝共聚物,  
所述弹性体包含选自二烯系橡胶、(甲基)丙烯酸酯系橡胶和有机硅氧烷系橡胶中的一种以上,  
所述接枝部包含聚合物,该聚合物含有来自选自芳香族乙烯基单体、乙烯基氰单体和(甲基)丙烯酸酯单体中的一种以上的单体的结构单元,  
所述UV固化型印刷油墨组合物中的所述颜料D的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为1重量%以上。
2. 根据权利要求1所述的UV固化型印刷油墨组合物,其中,所述UV固化型印刷油墨组合物进一步包含树脂B。
3. 根据权利要求1所述的UV固化型印刷油墨组合物,其中,所述UV固化型印刷油墨组合物进一步包含低分子化合物C,  
所述低分子化合物C,  
(i) 分子内具有至少一个聚合性不饱和键,并且  
(ii) 分子量小于1000。
4. 根据权利要求3所述的UV固化型印刷油墨组合物,其中,所述低分子化合物C在该低分子化合物C 100重量%中包含5重量%以上的一个分子内具有至少三个以上聚合性不饱和键的低分子化合物。
5. 根据权利要求1所述的UV固化型印刷油墨组合物,其中,所述UV固化型印刷油墨组合物进一步包含自由基聚合性低聚物树脂和/或惰性树脂E,  
所述UV固化型印刷油墨组合物中的所述自由基聚合性低聚物树脂和所述惰性树脂E的合计含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为0.5重量%以上。
6. 根据权利要求1所述的UV固化型印刷油墨组合物,其中,所述UV固化型印刷油墨组合物进一步包含光聚合引发剂F,  
所述UV固化型印刷油墨组合物中的所述光聚合引发剂F的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为1.0重量%以上。
7. 根据权利要求1所述的UV固化型印刷油墨组合物,其中,所述聚合物微粒A的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为1.0重量%以上。
8. 根据权利要求1所述的UV固化型印刷油墨组合物,其中,所述聚合物微粒A的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为10.0重量%以下。
9. 根据权利要求1所述的UV固化型印刷油墨组合物,其中,所述弹性体为丁二烯橡胶。
10. 根据权利要求1所述的UV固化型印刷油墨组合物,其中,所述聚合物微粒A的体积平均粒径为0.03 $\mu\text{m}$  ~ 50.00 $\mu\text{m}$ 。
11. 根据权利要求2所述的UV固化型印刷油墨组合物,其中,所述树脂B由环氧化大豆油构成。
12. 一种固化被膜,是使权利要求1~11中任一项所述的UV固化型印刷油墨组合物固化而成的。
13. 一种UV固化型印刷油墨组合物的制造方法,具有如下工序:

制备包含聚合物微粒A的粉粒体的工序,以及  
混合所述粉粒体和颜料D制备UV固化型印刷油墨组合物的工序;  
所述聚合物微粒A包含具有弹性体和接枝键合于该弹性体的接枝部的含橡胶接枝共聚物,

所述弹性体包含选自二烯系橡胶、(甲基)丙烯酸酯系橡胶和有机硅氧烷系橡胶中的一种以上,

所述接枝部包含聚合物,该聚合物含有来自选自芳香族乙烯基单体、乙烯基氰单体和(甲基)丙烯酸酯单体中的一种以上的单体的结构单元,

所述UV固化型印刷油墨组合物中的所述颜料D的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为1重量%以上。

14. 一种UV固化型印刷油墨组合物的制造方法,具有如下工序:

制备包含聚合物微粒A的分散物的工序,以及  
混合所述分散物和颜料D制备UV固化型印刷油墨组合物的工序;  
所述聚合物微粒A包含具有弹性体和接枝键合于该弹性体的接枝部的含橡胶接枝共聚物,

所述弹性体包含选自二烯系橡胶、(甲基)丙烯酸酯系橡胶和有机硅氧烷系橡胶中的一种以上,

所述接枝部包含聚合物,该聚合物含有来自选自芳香族乙烯基单体、乙烯基氰单体和(甲基)丙烯酸酯单体中的一种以上的单体的结构单元,

所述UV固化型印刷油墨组合物中的所述颜料D的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为1重量%以上。

## UV固化型印刷油墨组合物及其制造方法、以及固化被膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及UV固化型印刷油墨组合物及其制造方法、以及固化被膜。

### 背景技术

[0002] 以往,已知有将紫外线固化性树脂与颜料等混合而得的UV固化型树脂组合物(例如,专利文献1~3)。

[0003] 专利文献1中公开了一种光固化性液态阻焊剂用油墨组合物,其特征在于,在含有光固化性树脂作为必需成分的阻焊剂用油墨组合物中,Tg为20°C以下的聚合物微粒分散在该组合物中。

[0004] 专利文献2公开了一种聚合性化合物,其特征在于,由特征性通式表示。

[0005] 此外,专利文献3公开了一种液晶密封用树脂组合物,其特征在于,含有橡胶改性不饱和化合物、偶联剂、填充剂和光聚合引发剂作为必需成分。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平9-137109号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2008-274216号公报

[0010] 专利文献3:日本特开平9-236809号公报

### 发明内容

[0011] 然而,从对基材的密合性的观点出发,上述那样的现有技术并不充分,有进一步改善的余地。

[0012] 本发明的一个实施方式是鉴于上述问题点而完成的,其目的在于提供一种对基材的密合性优异的UV固化型印刷油墨组合物。

[0013] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究,结果完成了本发明。

[0014] 本发明的一个实施方式涉及的UV固化型印刷油墨组合物包含以下构成:

[0015] 一种UV固化型印刷油墨组合物,包含聚合物微粒(A)和颜料(D),上述聚合物微粒(A)包含具有弹性体和接枝键合于该弹性体的接枝部的含橡胶接枝共聚物,上述弹性体包含选自二烯系橡胶、(甲基)丙烯酸酯系橡胶和有机硅氧烷系橡胶中的一种以上,上述接枝部包含聚合物,该聚合物含有来自选自芳香族乙烯基单体、乙烯基氰单体和(甲基)丙烯酸酯单体中的一种以上的单体的结构单元,上述UV固化型印刷油墨组合物中的上述颜料(D)的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为1重量%以上。

[0016] 根据本发明的一个实施方式,起到能够提供对基材的密合性优异的UV固化型印刷油墨组合物的效果。

### 具体实施方式

[0017] 以下对本发明的一个实施方式进行说明,但本发明并不限于此。本发明并不限于

以下说明的各构成,可以在权利要求书中示出的范围内进行各种变更。另外,对于适当地组合不同实施方式或实施例分别公开的技术手段而得的实施方式或实施例,也包含在本发明的技术范围内。并且,通过组合各实施方式中分别公开的技术手段,可形成新的技术特征。应予说明,本说明书中记载的学术文献和专利文献全部在本说明书中作为参考文献引用。另外,在本说明书中,只要没有特别说明,表示数值范围的“A~B”是指“A以上(包含A且比A大)B以下(包含B且比B小)”。

[0018] (1.本发明的技术思想)

[0019] 水性印刷油墨组合物虽然可以对纸进行印刷,但对于膜和成型品等塑料材料、金属材料 and 玻璃材料等水性印刷油墨组合物不渗透的物质,无法进行印刷。因此,在对塑料材料、金属材料 and 玻璃材料等非浸透性基材进行印刷时,大多使用包含溶剂的油墨和UV固化型印刷油墨。

[0020] 另外,水性印刷油墨组合物和包含溶剂的印刷油墨组合物存在蒸发和干燥需要大量的能量这样的缺点。另一方面,UV固化型印刷油墨组合物在将印刷油墨组合物涂布于基材后,通过照射UV而立即固化,因此具有生产率优异的优点。另外,与包含溶剂的印刷油墨组合物相比,UV固化型印刷油墨组合物在涂布后无需使溶剂挥发,制造过程中产生的废液中也不含溶剂,从改善作业环境和减少环境负荷的观点出发也优异。

[0021] 另一方面,从对基材的密合性的观点出发,UV固化型印刷油墨组合物仍存在问题。

[0022] 以下,针对上述问题点进行详细阐述。

[0023] 首先,UV固化型印刷油墨组合物通过自由基聚合进行固化。在自由基聚合中,作为反应稀释剂的单体中含有的烯属双键相互反应,由此生成—C—C—键,单体彼此相互连接。然而,通过该聚合反应,在UV固化型印刷油墨组合物的固化前后产生10%左右的显著的体积收缩。因此,由于残留在UV固化型印刷油墨组合物的固化后得到的固化被膜(涂膜)中的应力,固化被膜可以从基材剥离。即,以往的UV固化型印刷油墨组合物存在对基材没有足够的密合性的缺点。

[0024] 本发明的一个实施方式是鉴于上述问题点而完成的,其目的在于提供一种对基材的密合性优异的新型UV固化型印刷油墨组合物。

[0025] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究,结果新发现了通过形成如下的UV固化型印刷油墨组合物,可以得到对基材的密合性优异的UV固化型印刷油墨组合物的见解,并完成了本发明,所述UV固化型印刷油墨组合物包含聚合物微粒(A),上述聚合物微粒(A)包含具有弹性体和接枝键合于该弹性体的接枝部的含橡胶接枝共聚物,上述弹性体包含选自二烯系橡胶、(甲基)丙烯酸酯系橡胶和有机硅氧烷系橡胶中的一种以上,上述接枝部包含聚合物,该聚合物含有来自选自芳香族乙烯基单体、乙烯基氰单体和(甲基)丙烯酸酯单体中的一种以上的单体的结构单元,上述UV固化型印刷油墨组合物进一步包含颜料(D),上述UV固化型印刷油墨组合物中的上述颜料(D)的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为1重量%以上。

[0026] 进而,本发明人等还新发现了如下见解:通过使UV固化型印刷油墨组合物具有上述构成,能够实现迄今为止困难的UV固化型印刷油墨组合物对基材的密合性与固化被膜的显色性的兼顾。

[0027] (2.UV固化型印刷油墨组合物)

[0028] 本发明的一个实施方式涉及的UV固化型印刷油墨组合物是一种UV固化型印刷油墨组合物,包含聚合物微粒(A)和颜料(D),上述聚合物微粒(A)包含具有弹性体和接枝键合于该弹性体的接枝部的含橡胶接枝共聚物,上述弹性体包含选自二烯系橡胶、(甲基)丙烯酸酯系橡胶和有机硅氧烷系橡胶中的一种以上,上述接枝部包含聚合物,该聚合物含有来自选自芳香族乙烯基单体、乙烯基氰单体和(甲基)丙烯酸酯单体中的一种以上的单体的结构单元,上述UV固化型印刷油墨组合物中的上述颜料(D)的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为1重量%以上。

[0029] 在本说明书中,有时将“UV固化型印刷油墨组合物”称为“印刷油墨组合物”,有时将“本发明的一个实施方式涉及的UV固化型印刷油墨组合物”称为“本印刷油墨组合物”。应予说明,UV固化型印刷油墨组合物也可以称为面向UV固化型印刷的油墨组合物或UV固化型印刷用油墨组合物。

[0030] 另外,在本发明的一个实施方式中,将使印刷油墨组合物固化而得的物质称为固化被膜。使本印刷油墨组合物固化而成的固化被膜也是本发明的一个实施方式。在本说明书中,有时将“本发明的一个实施方式涉及的固化被膜”称为“本固化被膜”。应予说明,固化被膜也有时称为固化皮膜、油墨被膜或油墨皮膜,这些都是相同的意思。

[0031] 由于本印刷油墨组合物具有上述构成,因此具有对基材的密合性优异的优点。应予说明,在本说明书中,“对基材的密合性优异”是指对基材(例如PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)片材)进行后面实施例中说明的密合性试验时,结果为1(可)以上,即2(良好)或1(可)。即,本印刷油墨组合物具有在对作为基材的PMMA片材进行后面实施例中说明的密合性试验的情况下,结果为1(可)以上,即2(良好)或1(可)这样的优点。

[0032] 本印刷油墨组合物可以含有溶剂,但溶剂(例如有机溶剂)的含量优选少。例如,印刷油墨组合中含有的溶剂(例如有机溶剂)的含量相对于印刷油墨组合物100重量%,优选为10重量%以下,更优选为5重量%以下,进一步优选为3重量%以下,更进一步优选为1重量%以下,特别优选为0.1重量%。当本印刷油墨组合物中的溶剂(例如有机溶剂)的含量在上述范围内时,具有以下优点:(a)由于溶剂的排出量变少或消除,从而能够减少环境负荷,以及(b)用来除去溶剂的干燥的工序的时间缩短或不需,从而实现生产率的提高。

[0033] (2-1. 聚合物微粒(A))

[0034] 聚合物微粒(A)包含具有弹性体和接枝键合于该弹性体的接枝部的含橡胶接枝共聚物。由于本印刷油墨组合物包含聚合物微粒(A),因此具有能够提供密合性优异的固化被膜的优点。其理由尚不确定,但认为是因为聚合物微粒(A)能够降低由印刷油墨组合物的固化时固化被膜产生的体积收缩引起的固化被膜中的残留应力,但本发明的一个实施方式并不限于这样的推测。

[0035] (2-1-1. 弹性体)

[0036] 弹性体包含选自二烯系橡胶、(甲基)丙烯酸酯系橡胶和有机硅氧烷系橡胶中的一种以上。弹性体除上述的橡胶以外,还可以包含天然橡胶。弹性体也可以称为弹性部或橡胶粒子。在本说明书中,(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

[0037] 以下,对弹性体包含二烯系橡胶的情况(情况A)进行说明。在情况A中,包含聚合物微粒(A)的印刷油墨组合物可以提供韧性和耐冲击性优异的固化被膜。韧性和/或耐冲击性优异的固化被膜也称为耐久性优异的固化被膜。

[0038] 上述二烯系橡胶是包含来自二烯系单体的结构单元作为结构单元的弹性体。上述二烯系单体也可以称为共轭二烯系单体。在情况A中,二烯系橡胶可以在结构单元100重量%中,包含50~100重量%的来自二烯系单体的结构单元、以及0~50重量%的来自可与二烯系单体共聚的除二烯系单体以外的乙烯基系单体的结构单元。在情况A中,二烯系橡胶可以以比来自二烯系单体的结构单元更少的量包含来自(甲基)丙烯酸酯系单体的结构单元作为结构单元。

[0039] 作为二烯系单体,例如可以举出1,3-丁二烯、异戊二烯(2-甲基-1,3-丁二烯)、2-氯-1,3-丁二烯等。这些二烯系单体可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0040] 作为可与二烯系单体共聚的除二烯系单体以外的乙烯基系单体(以下也称为乙烯基系单体A),例如可以举出(a)苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、单氯苯乙烯、二氯苯乙烯等乙烯基芳烃类;(b)丙烯酸、甲基丙烯酸等乙烯基羧酸类;(c)丙烯腈、甲基丙烯腈等乙烯基腈类;(d)氯乙烯、溴乙烯、氯丁二烯等卤化乙烯类;(e)乙酸乙烯酯;(f)乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯等烯类;(g)邻苯二甲酸二烯丙酯、三烯丙基氰脲酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、二乙烯基苯等多官能性单体等。上述的乙烯基系单体A可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。上述的乙烯基系单体A中,特别优选苯乙烯。

[0041] 在情况A中,作为二烯系橡胶,优选为由来自1,3-丁二烯的结构单元构成的丁二烯橡胶(也称为聚丁二烯橡胶)或者作为1,3-丁二烯与苯乙烯的共聚物的丁二烯-苯乙烯橡胶(也称为聚苯乙烯-丁二烯)。作为二烯系橡胶,更优选为丁二烯橡胶。即,上述弹性体优选为丁二烯橡胶。根据上述构成,可以进一步发挥由于聚合物微粒(A)的弹性体包含二烯系橡胶而带来的期望的效果。另外,丁二烯-苯乙烯橡胶在可通过调整折射率来提高得到的固化被膜的透明性这一点上也更优选。

[0042] 对弹性体包含(甲基)丙烯酸酯系橡胶的情况(情况B)进行说明。在情况B中,通过多种单体的组合,能够实现弹性体的广泛的聚合物设计。

[0043] 上述(甲基)丙烯酸酯系橡胶是包含来自(甲基)丙烯酸酯系单体的结构单元作为结构单元的弹性体。在情况B中,(甲基)丙烯酸酯系橡胶可以在结构单元100重量%中,包含50~100重量%的来自(甲基)丙烯酸酯系单体的结构单元,以及0~50重量%的来自可与(甲基)丙烯酸酯系单体共聚的除(甲基)丙烯酸酯系单体以外的乙烯基系单体的结构单元。在情况B中,(甲基)丙烯酸酯系橡胶可以以比来自(甲基)丙烯酸酯系单体的结构单元更少的量包含来自二烯系单体的结构单元作为结构单元。

[0044] 作为(甲基)丙烯酸酯系单体,例如可以举出(a) (甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸山萘酯等(甲基)丙烯酸烷基酯类;(b) (甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯等含芳香环的(甲基)丙烯酸酯类;(c) (甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯类;(d) (甲基)丙烯酸缩水甘油酯,(甲基)丙烯酸缩水甘油基烷基酯等(甲基)丙烯酸缩水甘油酯类;(e) (甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯类;(f) (甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸丙基烷基酯等(甲基)丙烯酸烯丙基烷基酯类;(g) 单乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等多官能性(甲基)丙烯酸酯类等。这些(甲基)丙烯酸酯系单体可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。这些(甲基)丙烯酸酯系单体中,优选(甲基)丙烯

酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯和(甲基)丙烯酸2-乙基己酯,更优选(甲基)丙烯酸丁酯。

[0045] 在情况B中,作为(甲基)丙烯酸酯类橡胶,优选为选自(甲基)丙烯酸乙酯橡胶、(甲基)丙烯酸丁酯橡胶和(甲基)丙烯酸2-乙基己酯橡胶中的一种以上,更优选(甲基)丙烯酸丁酯橡胶。(甲基)丙烯酸乙酯橡胶是由来自(甲基)丙烯酸乙酯的结构单元构成的橡胶,(甲基)丙烯酸丁酯橡胶是由来自(甲基)丙烯酸丁酯的结构单元构成的橡胶,(甲基)丙烯酸2-乙基己酯橡胶是由来自(甲基)丙烯酸2-乙基己酯的结构单元构成的橡胶。根据该构成,弹性体的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)变低,因此可以得到T<sub>g</sub>低的聚合物微粒(A)。其结果,(a)包含得到的聚合物微粒(A)的印刷油墨组合物能够提供具有优异的韧性的固化被膜,并且(b)能够进一步降低该印刷油墨组合物的粘度。

[0046] 作为能够与(甲基)丙烯酸酯系单体共聚的除(甲基)丙烯酸酯系单体以外的乙烯基系单体(以下也称为乙烯基系单体B),可以举出作为上述乙烯基系单体A列举出的单体。乙烯基系单体B可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。乙烯基系单体B中,特别优选为苯乙烯。

[0047] 对弹性体包含有机硅氧烷系橡胶的情况(情况C)进行说明。在情况C中,印刷油墨组合物能够提供具有足够的耐热性且低温下的耐冲击性优异的固化被膜。

[0048] 作为有机硅氧烷系橡胶,例如可以举出(a)由二甲基甲硅烷氧基、二乙基甲硅烷氧基、甲基苯基甲硅烷氧基、二苯基甲硅烷氧基、二甲基甲硅烷氧基-二苯基甲硅烷氧基等烷基或芳基二取代甲硅烷氧基单元构成的有机硅氧烷系聚合物、以及(b)由侧链的烷基的一部分被氢原子取代的有机氢甲硅烷氧基等烷基或芳基一取代甲硅烷氧基单元构成的有机硅氧烷系聚合物。这些有机硅氧烷系聚合物可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0049] 在本说明书中,将由二甲基甲硅烷氧基单元构成的聚合物称为二甲基甲硅烷氧基橡胶,将由甲基苯基甲硅烷氧基单元构成的聚合物称为甲基苯基甲硅烷氧基橡胶,将由二甲基甲硅烷氧基单元与二苯基甲硅烷氧基单元构成的聚合物称为二甲基甲硅烷氧基-二苯基甲硅烷氧基橡胶。在情况C中,作为有机硅氧烷系橡胶,(a)从印刷油墨组合物能够提供耐热性优异的固化被膜的方面考虑,优选为选自二甲基甲硅烷氧基橡胶、甲基苯基甲硅烷氧基橡胶和二甲基甲硅烷氧基-二苯基甲硅烷氧基橡胶中的一种以上,(b)从容易获得且具有经济性的方面考虑,更优选为二甲基甲硅烷氧基橡胶。

[0050] 在情况C中,聚合物微粒(A)在聚合物微粒(A)所含的弹性体100重量%中优选含有80重量%以上的有机硅氧烷系橡胶,更优选含有90重量%以上。根据上述构成,印刷油墨组合物能够提供耐热性优异的固化被膜。

[0051] 在本发明的一个实施方式中,弹性体优选为选自丁二烯橡胶、丁二烯-苯乙烯橡胶、丁二烯-(甲基)丙烯酸酯橡胶、(甲基)丙烯酸乙酯橡胶、(甲基)丙烯酸丁酯橡胶、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯橡胶、二甲基甲硅烷氧基橡胶、甲基苯基甲硅烷氧基橡胶和二甲基甲硅烷氧基-二苯基甲硅烷氧基橡胶中的一种以上,更优选为选自丁二烯橡胶、丁二烯-苯乙烯橡胶、(甲基)丙烯酸丁酯橡胶和二甲基甲硅烷氧基橡胶中的一种以上。

[0052] (弹性体的交联结构)

[0053] 从能够保持聚合物微粒(A)在印刷油墨组合物中的分散稳定性的方面考虑,优选在弹性体中导入交联结构。作为向弹性体导入交联结构的方法,可以采用一般使用的手法,例如可以举出以下方法。即,在弹性体的制造中,可以举出在可构成弹性体的单体中混合多

官能性单体和/或含巯基化合物等交联性单体,接着进行聚合的方法。在本说明书中,也将制造弹性体等聚合物的步骤称为聚合聚合物。

[0054] 另外,作为向有机硅氧烷系橡胶导入交联结构的方法,还可以举出以下方法:(a)在将有机硅氧烷系橡胶聚合时,并用多官能性的烷氧基硅烷化合物和其他材料的方法;(b)将反应性基团(例如(a)巯基和(b)具有反应性的乙烯基等)导入有机硅氧烷系橡胶,然后向得到的反应产物中添加(a)有机过氧化物或(b)具有聚合性的乙烯基单体等进行自由基反应的方法;或者(c)在将有机硅氧烷系橡胶聚合时,将多官能性单体和/或含巯基化合物等交联性单体与其他材料混合,然后进行聚合的方法;等。

[0055] 多官能性单体也可以称为在同一分子内具有2个以上的自由基聚合性反应基团的单体。上述自由基聚合性反应基团优选为碳—碳双键。作为多官能性单体,不包括丁二烯,可例示(甲基)丙烯酸烯丙基烷基酯类和(甲基)丙烯酸烯丙氧基烷基酯类这样的具有烯键式不饱和双键的(甲基)丙烯酸酯等。作为具有2个(甲基)丙烯酸基的单体,可以列举:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、以及聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯类。作为上述聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯类,可以例示三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二(甲基)丙烯酸酯等。另外,作为具有3个(甲基)丙烯酸基的单体,可以例示烷氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯类、甘油丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯等。作为烷氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯类,可以举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三乙氧基三(甲基)丙烯酸酯等。并且,作为具有4个(甲基)丙烯酸基的单体,可以例示季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯等。并且,作为具有5个(甲基)丙烯酸基的单体,可以例示二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等。并且,作为具有6个(甲基)丙烯酸基的单体,可以例示双三羟甲基丙烷六(甲基)丙烯酸酯等。作为多官能性单体,另外,还可以举出邻苯二甲酸二烯丙酯、三烯丙基氰脲酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、二烯基苯等。

[0056] 作为含巯基化合物,可以举出烷基取代硫醇、烯丙基取代硫醇、芳基取代硫醇、羟基取代硫醇、烷氧基取代硫醇、氰基取代硫醇、氨基取代硫醇、甲硅烷基取代硫醇、酸基取代硫醇、卤基取代硫醇和酰基取代硫醇等。作为烷基取代硫醇,优选碳原子数1~20的烷基取代硫醇,更优选碳原子数1~10的烷基取代硫醇。作为芳基取代硫醇,优选苯基取代硫醇。作为烷氧基取代硫醇,优选碳原子数1~20的烷氧基取代硫醇,更优选碳原子数1~10的烷氧基取代硫醇。作为酸基取代硫醇,优选具有羧基的碳原子数1~10的烷基取代硫醇或具有羧基的碳原子数1~12的芳基取代硫醇。

[0057] (弹性体的玻璃化转变温度)

[0058] 弹性体的玻璃化转变温度优选为80°C以下,更优选为70°C以下,更优选为60°C以下,更优选为50°C以下,更优选为40°C以下,更优选为30°C以下,更优选为20°C以下,更优选为10°C以下,更优选为0°C以下,更优选为-20°C以下,更优选为-40°C以下,更优选为-45°C以下,更优选为-50°C以下,更优选为-55°C以下,更优选为-60°C以下,更优选为-65°C以下,更优选为-70°C以下,更优选为-75°C以下,更优选为-80°C以下,更优选为-85°C以下,更优选为-90°C以下,更优选为-95°C以下,更优选为-100°C以下,更优选为-

105°C以下,更优选为-110°C以下,更优选为-115°C以下,进一步优选为-120°C以下,特别优选为-125°C以下。在本说明书中,有时也将“玻璃化转变温度”称为“T<sub>g</sub>”。根据该构成,可以得到具有低T<sub>g</sub>的聚合物微粒(A)。其结果,印刷油墨组合物可以提供具有优异的韧性的固化被膜。另外,根据该构成,能够进一步降低印刷油墨组合物的粘度。弹性体的T<sub>g</sub>可通过使用由聚合物微粒(A)构成的平面板进行粘弹性测定而得到。具体而言,可以如下测定T<sub>g</sub>:(1)对由聚合物微粒(A)构成的平面板,使用动态粘弹性测定装置(例如,IT计测控制株式会社制,DVA-200),在拉伸条件下进行动态粘弹性测定,得到tanδ的曲线图;(2)对得到的tanδ的曲线图,将tanδ的峰值温度作为玻璃化转变温度。这里,在tanδ的曲线图中,当得到多个峰时,将最低的峰值温度作为弹性体的玻璃化转变温度。

[0059] 另一方面,由于可获得能够抑制得到的固化被膜的弹性模量(刚性)的降低、即具有足够的弹性模量(刚性)的固化被膜,因此弹性体的T<sub>g</sub>优选大于0°C,更优选为20°C以上,进一步优选为50°C以上,特别优选为80°C以上,最优选为120°C以上。

[0060] 弹性体的T<sub>g</sub>可根据弹性体所含的结构单元的组成等确定。换言之,通过改变制造(聚合)弹性体时使用的单体的组成,能够调整得到的弹性体的T<sub>g</sub>。

[0061] 这里,在形成仅使一种单体聚合而成的均聚物时,将提供具有大于0°C的T<sub>g</sub>的均聚物的单体的组设为单体组a。另外,在形成仅使一种单体聚合而成的均聚物时,将提供具有小于0°C的T<sub>g</sub>的均聚物的单体的组设为单体组b。将包含50~100重量%(更优选为65~99重量%)的来自选自单体组a的至少一种的单体的结构单元以及0~50重量%(更优选为1~35重量%)的来自选自单体组b的至少一种的单体的结构单元的弹性体设为弹性体X。弹性体X的T<sub>g</sub>大于0°C。另外,在弹性体包含弹性体X的情况下,印刷油墨组合物能够提供具有足够的刚性的固化被膜。

[0062] 在弹性体的T<sub>g</sub>大于0°C的情况下也优选向弹性体导入交联结构。作为交联结构的导入方法,可以举出上述方法。

[0063] 作为可包含在上述单体组a中的单体,不限于以下,例如可以举出苯乙烯、2-乙烯基萘等无取代乙烯基芳香族化合物类;α-甲基苯乙烯等乙烯基取代芳香族化合物类;3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、3,5-二甲基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯等环烷基化乙烯基芳香族化合物类;4-甲氧基苯乙烯、4-乙氧基苯乙烯等环烷氧基化乙烯基芳香族化合物类;2-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯等环卤化乙烯基芳香族化合物类;4-乙酰氧基苯乙烯等环酯取代乙烯基芳香族化合物类;4-羟基苯乙烯等环羟基化乙烯基芳香族化合物类;苯甲酸乙烯酯、环己酸乙烯酯等乙烯基酯类;氯乙烯等乙烯基卤化物类;萘、茛等芳香族单体类;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯等烷基甲基丙烯酸酯类;甲基丙烯酸苯酯等芳香族甲基丙烯酸酯;甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸三甲基甲硅酯等甲基丙烯酸酯类;甲基丙烯腈等包括甲基丙烯酸衍生物的甲基丙烯酸单体;丙烯酸异冰片酯、丙烯酸叔丁酯等某种丙烯酸酯;丙烯腈等包括丙烯酸衍生物的丙烯酸单体等。并且,作为上述单体组a中可以包含的单体,可举出丙烯酰胺、丙烯酸异丙酯、N-乙烯基吡咯烷酮、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸二环戊基酯、甲基丙烯酸2-甲基-2-金刚烷基酯、丙烯酸1-金刚烷基酯和甲基丙烯酸1-金刚烷基酯等、形成均聚物时可提供具有120°C以上的T<sub>g</sub>的均聚物的单体。这些单体a可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0064] 作为上述单体b,可以举出丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯(别名:丙烯酸丁基酯)、丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸2-羟基乙酯、丙烯酸4-羟基丁酯等。这些单体b可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。这些单体b之中,特别优选为丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸2-乙基己酯。

[0065] (弹性体的体积平均粒径)

[0066] 弹性体的体积平均粒径优选为 $0.03\mu\text{m} \sim 50.00\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.05\mu\text{m} \sim 10.00\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.08\mu\text{m} \sim 2.00\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $0.10\mu\text{m} \sim 1.00\mu\text{m}$ ,更进一步优选为 $0.10\mu\text{m} \sim 0.80\mu\text{m}$ ,特别优选为 $0.10\mu\text{m} \sim 0.50\mu\text{m}$ 。在弹性体的体积平均粒径为(a) $0.03\mu\text{m}$ 以上的情况下,可以稳定地得到具有所希望的体积平均粒径的弹性体,为(b) $50.00\mu\text{m}$ 以下的情况下,得到的固化被膜的耐热性和耐冲击性变得良好。弹性体的体积平均粒径可以将包含弹性体的水性胶乳作为试样,使用动态光散射式粒径分布测定装置等进行测定。弹性体的体积平均粒径的测定方法在下述实施例中进行详述。

[0067] (弹性体的比例)

[0068] 对于聚合物微粒(A)中所占的弹性体的比例,将聚合物微粒(A)整体设为100重量%,优选为40~97重量%,更优选为60~95重量%,进一步优选为70~93重量%。弹性体的上述比例为40重量%以上的情况下,印刷油墨组合物能够提供韧性和耐冲击性优异的固化被膜。弹性体的上述比例为97重量%以下的情况下,聚合物微粒(A)不容易凝聚(不易凝聚),因此印刷油墨组合物不会成为高粘度。其结果,该印刷油墨组合物可以容易处理。

[0069] (弹性体的凝胶含量)

[0070] 弹性体优选为在适当的溶剂中溶胀但实质上不溶解的弹性体。另外,为了使聚合物微粒(A)能够在印刷油墨组合物中以及固化被膜中以粒子的状态存在,优选弹性体不溶于后述的低分子化合物(C)、自由基聚合性低聚物树脂和惰性树脂(E)。

[0071] 弹性体中,凝胶含量优选为60重量%以上,更优选为80重量%以上,进一步优选为90重量%以上,特别优选为95重量%以上。当弹性体的凝胶含量在上述范围内时,印刷油墨组合物能够提供韧性优异的固化被膜。

[0072] 在本说明书中,凝胶含量的计算方法如下。首先,得到含有聚合物微粒(A)的水性胶乳,接着,由该水性胶乳得到聚合物微粒(A)的粉粒体。作为由水性胶乳得到聚合物微粒(A)的粉粒体的方法,没有特别限定,例如可以举出(i)使该水性胶乳中的聚合物微粒(A)凝聚,(ii)将得到的凝聚物脱水,(iii)进一步将凝聚物干燥,由此得到聚合物微粒(A)的粉粒体的方法。接下来,将2.0g的聚合物微粒(A)的粉粒体溶解于50mL的甲乙酮(MEK)。然后,将得到的MEK溶解物分离成可溶于MEK的成分(MEK可溶成分)和不溶于MEK的成分(MEK不溶成分)。具体而言,使用离心分离机(日立工机株式会社制,CP60E)以转速30000rpm将得到的MEK溶解物离心分离1小时,将该溶解物分离成MEK可溶成分和MEK不溶成分。这里,离心分离操作合计实施三组。测定得到的MEK可溶成分和MEK不溶成分的重量,通过下式计算凝胶含量。

[0073] 凝胶含量(%) = (甲乙酮不溶成分的重量) / {(甲乙酮不溶成分的重量) + (甲乙酮可溶成分的重量)} × 100。

[0074] (2-1-2.接枝部)

[0075] 在本说明书中,将接枝键合于弹性体的聚合物称为接枝部。接枝部包含聚合物,该

聚合物包含来自选自芳香族乙烯基单体、乙烯基氰单体和(甲基)丙烯酸酯单体中的一种以上的单体的结构单元作为结构单元。由于接枝部具有上述构成,可以起到各种作用。“各种作用”例如(a)提高印刷油墨组合物中的树脂成分与聚合物微粒(A)的相容性,(b)提高印刷油墨组合物中和固化皮膜中的聚合物微粒(A)的分散性,以及(c)聚合物微粒(A)能够以一次粒子的状态分散在印刷油墨组合物中和固化皮膜中等。

[0076] 作为芳香族乙烯基单体的具体例,可以举出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯和二乙烯基苯等。

[0077] 作为乙烯基氰单体的具体例,可以举出丙烯腈和甲基丙烯腈等。

[0078] 作为(甲基)丙烯酸酯单体的具体例子,可以举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯和(甲基)丙烯酸羟基丁酯等。

[0079] 上述选自芳香族乙烯基单体、乙烯基氰单体和(甲基)丙烯酸酯单体中的一种以上的单体可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0080] 接枝部中,作为结构单元,来自芳香族乙烯基单体的结构单元、来自乙烯基氰单体的结构单元、以及来自(甲基)丙烯酸酯单体的结构单元的合计在全部结构单元100重量%中优选包含10~95重量%,更优选包含30~92重量%,进一步优选包含50~90重量%,特别优选包含60~87重量%,最优选包含70~85重量%。

[0081] 接枝部中,作为结构单元,优选包含来自具有反应性基团的单体的结构单元。具有上述反应性基团的单体,优选为具有选自环氧基、氧杂环丁烷基、羟基、氨基、酰亚胺基、羧酸基、羧酸酐基、环状酯、环状酰胺、苯并噁嗪基和氰酸酯基中的一种以上的反应性基团的单体,更优选具有选自环氧基、羟基和羧酸基中的一种以上的反应性基团的单体,最优选具有环氧基的单体。根据上述构成,在得到的印刷油墨组合物中可以使聚合物微粒(A)的接枝部与低分子化合物(C)或自由基聚合性低聚物树脂和惰性树脂(E)化学键合。由此,在得到的印刷油墨组合物中或固化被膜中,可以在不使聚合物微粒(A)凝聚的情况下,维持聚合物微粒(A)的良好的分散状态。

[0082] 作为具有环氧基的单体的具体例,可举出(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯缩水甘油醚和烯丙基缩水甘油醚等含缩水甘油基的乙烯基单体。

[0083] 作为具有羟基的单体的具体例,例如可以举出(a) (甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等(甲基)丙烯酸羟基直链烷基酯(特别是C1-6(甲基)丙烯酸羟基直链烷基酯);(b) 己内酯改性羟基(甲基)丙烯酸酯;(c)  $\alpha$ -(羟基甲基)丙烯酸甲酯、 $\alpha$ -(羟基甲基)丙烯酸乙酯等(甲基)丙烯酸羟基支链烷基酯;(d) 由二元羧酸(邻苯二甲酸等)和二元醇(丙二醇等)得到的聚酯二醇(特别是饱和聚酯二醇)的单(甲基)丙烯酸酯等含羟基的(甲基)丙烯酸酯类等。

[0084] 作为具有羧酸基的单体的具体例,例如可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸和巴豆酸等单羧酸、以及马来酸、富马酸和衣康酸等二羧酸等。作为具有羧酸基的单体,可优选使用上述单羧酸。

[0085] 上述具有反应性基团的单体可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0086] 接枝部优选在接枝部100重量%中包含0.5~90重量%的来自具有反应性基团的单体的结构单元,更优选包含1~50重量%,进一步优选包含2~35重量%,特别优选包含3~20重量%。接枝部在接枝部100重量%中包含0.5重量%以上的来自具有反应性基团的单

体的结构单元的情况下,印刷油墨组合物能够提供具有足够的耐冲击性的固化被膜。接枝部在接枝部100重量%中包含90重量%以下的来自具有反应性基团的单体的结构单元的情况下,印刷油墨组合物具有能够提供具有足够的耐冲击性的固化被膜并且该印刷油墨组合物的储存稳定性良好的优点。

[0087] 来自具有反应性基团的单体的结构单元优选包含在接枝部中,更优选仅包含在接枝部中。

[0088] 接枝部中,作为结构单元,可以含有来自多官能性单体的结构单元。接枝部在包含来自多官能性单体的结构单元的情况下,具有如下优点:(a)在印刷油墨组合物中能够防止聚合物微粒(A)的溶胀,(b)由于印刷油墨组合物的粘度降低,因此存在该印刷油墨组合物的处理性变好的趋势,以及(c)印刷油墨组合物中的聚合物微粒(A)的分散性提高等。

[0089] 在接枝部不含来自多官能性单体的结构单元的情况下,与接枝部包含来自多官能性单体的结构单元的情况相比,印刷油墨组合物能够提供韧性和耐冲击性更优异的固化被膜。

[0090] 作为可用于接枝部的聚合的多官能性单体,可举出与上述的多官能性单体相同的单体。在这些多官能性单体中,作为可优选用于接枝部的聚合的多官能性单体,可以举出甲基丙烯酸烯丙酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、以及聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯类。这些多官能性单体可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0091] 接枝部在接枝部100重量%中优选包含1~20重量%的来自多官能性单体的结构单元,更优选包含5~15重量%。

[0092] 在接枝部的聚合中,上述单体可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0093] 接枝部中,作为结构单元,除了来自上述单体的结构单元外,还可以包含来自其他单体的结构单元。

[0094] (接枝部的玻璃化转变温度)

[0095] 接枝部的玻璃化转变温度优选为190°C以下,更优选为160°C以下,更优选为140°C以下,更优选为120°C以下,优选为80°C以下,更优选为70°C以下,更优选为60°C以下,更优选为50°C以下,更优选为40°C以下,更优选为30°C以下,更优选为20°C以下,更优选为10°C以下,更优选为0°C以下,更优选为-20°C以下,更优选为-40°C以下,更优选为-45°C以下,更优选为-50°C以下,更优选为-55°C以下,更优选为-60°C以下,更优选为-65°C以下,更优选为-70°C以下,更优选为-75°C以下,更优选为-80°C以下,更优选为-85°C以下,更优选为-90°C以下,更优选为-95°C以下,更优选为-100°C以下,更优选为-105°C以下,更优选为-110°C以下,更优选为-115°C以下,进一步优选为-120°C以下,特别优选为-125°C以下。

[0096] 接枝部的玻璃化转变温度优选为0°C以上,更优选为30°C以上,更优选为50°C以上,更优选为70°C以上,进一步优选为90°C以上,特别优选为110°C以下。

[0097] 接枝部的T<sub>g</sub>可以根据接枝部所含的结构单元的组成等确定。换言之,可以通过改变制造(聚合)接枝部时使用的单体的组成来调整得到的接枝部的T<sub>g</sub>。

[0098] 接枝部的T<sub>g</sub>可以通过使用由聚合物微粒(A)构成的平板进行粘弹性测定而得到。具体而言,可以如下测定T<sub>g</sub>:(1)对由聚合物微粒(A)构成的平板,使用动态粘弹性测

定装置(例如,IT计测控制株式会社制,DVA-200),在拉伸条件下进行动态粘弹性测定,得到 $\tan\delta$ 的曲线图;(2)对得到的 $\tan\delta$ 的曲线图,将 $\tan\delta$ 的峰值温度作为玻璃化转变温度。这里,在 $\tan\delta$ 的曲线图中,当得到多个峰时,将最高的峰值温度作为接枝部的玻璃化转变温度。

[0099] (接枝部的接枝率)

[0100] 在本发明的一个实施方式中,聚合物微粒(A)是具有与接枝部相同的构成的聚合物,并且可以具有未接枝键合于弹性体的聚合物。在本说明书中,将具有与接枝部相同的构成的聚合物且未接枝键合于弹性体的聚合物称为非接枝聚合物。该非接枝聚合物也构成本发明的一个实施方式涉及的聚合物微粒(A)的一部分。上述非接枝聚合物也可以说是在接枝部的聚合中制造的聚合物中未接枝键合于弹性体的聚合物。

[0101] 在本说明书中,将在接枝部的聚合中制造的聚合物中接枝键合于弹性体的聚合物即接枝部的比例称为接枝率。接枝率也可以说是由(接枝部的重量)/{(接枝部的重量)+(非接枝聚合物的重量)} $\times 100$ 表示的值。

[0102] 接枝部的接枝率优选为70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为90%以上。在接枝率为70%以上的情况下,具有印刷油墨组合物的粘度不会变得过高的优点。

[0103] 在本说明书中,接枝率的计算方法如下。首先,得到含有聚合物微粒(A)的水性胶乳,接着,由该水性胶乳得到聚合物微粒(A)的粉粒体。作为由水性胶乳得到聚合物微粒(A)的粉粒体的方法,具体而言可以举出(i)将上述水性胶乳中的聚合物微粒(A)凝析,(ii)将得到的凝析物脱水,(iii)进一步将凝析物干燥,由此得到聚合物微粒(A)的粉粒体的方法。接下来,将2g的聚合物微粒(A)的粉粒体溶解于50mL的甲乙酮(MEK)。然后,将得到的MEK溶解物分离成可溶于MEK的成分(MEK可溶成分)和不溶于MEK的成分(MEK不溶成分)。具体而言,使用离心分离机(日立工机株式会社制,CP60E)以转速30000rpm将得到的MEK溶解物离心分离1小时,将该溶解物分离成MEK可溶成分和MEK不溶成分。这里,离心分离操作合计实施三组。接着,将浓缩后的MEK可溶成分20ml与甲醇200ml混合。在得到的混合物中添加将氯化钙0.01g溶于水而得的氯化钙水溶液,将得到的混合物搅拌1小时。然后,将得到的混合物分离成甲醇可溶成分和甲醇不溶成分,将甲醇不溶成分的重量作为游离聚合物(FP)量。

[0104] 根据下式计算接枝率。

[0105] 接枝率(%) =  $100 - [(FP量) / \{(FP量) + (MEK不溶成分的重量)\}] / (接枝部的聚合物的重量) \times 10000$ 。

[0106] 应予说明,接枝部以外的聚合物的重量是构成接枝部以外的聚合物的单体的投料量。接枝部以外的聚合物例如为弹性体。另外,在聚合物微粒(A)包含后述的表面交联聚合物的情况下,接枝部以外的聚合物包含弹性体和表面交联聚合物这两者。接枝部的聚合物的重量为构成接枝部的聚合物的单体的投料量。另外,在接枝率的计算中,将聚合物微粒(A)凝析的方法没有特别限定,可以采用使用溶剂的方法、使用凝析剂的方法、喷雾水性胶乳的方法等。

[0107] 在聚合物微粒(A)的制造中,在弹性体与接枝部依次被聚合的情况下,在得到的聚合物微粒(A)中,接枝部的至少一部分可以被覆弹性体的至少一部分。换言之,弹性体与接枝部依次被聚合也可以说是弹性体与接枝部多级聚合。将弹性体与接枝部多级聚合而得到的聚合物微粒(A)也可以称为多级聚合物。

[0108] 聚合物微粒(A)为多级聚合物的情况下,接枝部可以被覆弹性体的至少一部分,或者可以被覆弹性体的整体。聚合物微粒(A)为多级聚合物的情况下,有时接枝部的一部分进入弹性体的内侧。

[0109] 聚合物微粒(A)为多级聚合物的情况下,弹性体和接枝部还可以形成层结构。例如,弹性体形成最内层(也称为核层)、在弹性体的外侧形成接枝部的层作为最外层(也称为壳层)的方式也是本发明的一个方式。以弹性体为核层、以接枝部为壳层的结构也可以成为核壳结构。这样,弹性体和接枝部形成层结构(核壳结构)的聚合物微粒(A)也可以称为多层聚合物或核壳聚合物。即,在本发明的一个实施方式中,聚合物微粒(A)可以是多级聚合物和/或多层聚合物或核壳聚合物。但只要是接枝部接枝键合于弹性体,聚合物微粒(A)就不限于上述构成。

[0110] 优选接枝部的至少一部分被覆弹性体的至少一部分。换言之,优选接枝部的至少一部分存在于聚合物微粒(A)的最外侧。

[0111] (2-1-3. 表面交联聚合物)

[0112] 含橡胶接枝共聚物中,除了弹性体和接枝键合于该弹性体的接枝部外,优选进一步具有表面交联聚合物。换言之,聚合物微粒(A)中,除了弹性体和接枝键合于该弹性体的接枝部以外,优选进一步具有表面交联聚合物。以下,以聚合物微粒(A)(例如含橡胶接枝共聚物)进一步具有表面交联聚合物的情况为例,对本发明的一个实施方式进行说明。在该情况下,具有如下优点:(a)在聚合物微粒(A)的制造中,能够改善抗粘连性,并且(b)印刷油墨组合物中的聚合物微粒(A)的分散性变得更好。作为其理由,没有特别限定,但可以推测如下:通过使表面交联聚合物被覆弹性体的至少一部分,聚合物微粒(A)的弹性体部分的露出减少,其结果,弹性体彼此不易粘着,因此聚合物微粒(A)的分散性提高。

[0113] 在聚合物微粒(A)进一步具有表面交联聚合物的情况下,还可以进一步具有以下效果:(a)降低印刷油墨组合物的粘度的效果,(b)提高弹性体中的交联密度的效果,以及(c)提高接枝部的接枝效率的效果。弹性体中的交联密度是指弹性体整体中的交联结构的数量的程度。

[0114] 表面交联聚合物中,由包含30~100重量%的来自多官能性单体的结构单元以及0~70重量%的来自其他乙烯基系单体的结构单元作为结构单元且合计100重量%的聚合物构成。

[0115] 作为可用于表面交联聚合物的聚合的多官能性单体,可以举出与上述的多官能性单体相同的单体。这些多官能性单体中,作为可优选用于表面交联聚合物的聚合的多官能性单体,可以举出甲基丙烯酸烯丙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯(例如二甲基丙烯酸1,3-丁二醇酯等)、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯和聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯类。这些多官能性单体可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0116] 聚合物微粒(A)可以包含与含橡胶接枝共聚物的聚合独立地聚合而成的表面交联聚合物,或者可以包含与含橡胶接枝共聚物一起聚合而成的表面交联聚合物。聚合物微粒(A)可以是弹性体、表面交联聚合物和接枝部依次多级聚合而得到的多级聚合物。在这些方式中的任一个中,表面交联聚合物都可以被覆弹性体的至少一部分。

[0117] 表面交联聚合物也可以视为弹性体的一部分。换言之,表面交联聚合物也可以视

为含橡胶接枝共聚物的一部分,也称表面交联聚合部。在聚合物微粒(A)包含表面交联聚合物的情况下,接枝部可以(a)接枝键合于表面交联聚合物以外的弹性体,也可以(b)接枝键合于表面交联聚合物,也可以(c)接枝键合于表面交联聚合物以外的弹性体和表面交联聚合物这两方。在聚合物微粒(A)包含表面交联聚合物的情况下,上述弹性体的体积平均粒径是指包含表面交联聚合物的弹性体的体积平均粒径。

[0118] 对聚合物微粒(A)为弹性体、表面交联聚合物和接枝部依次多级聚合而得到的多级聚合物的情况(情况D)进行说明。在情况D中,表面交联聚合物可以被覆弹性体的一部分或者可以被覆弹性体的整体。在情况D中,有时表面交联聚合物的一部分进入弹性体的内侧。在情况D中,接枝部可以被覆表面交联聚合物的一部分或者被覆表面交联聚合物的整体。在情况D中,接枝部的一部分有时进入表面交联聚合物的内侧。在情况D中,弹性体、表面交联聚合物和接枝部可以具有层结构。例如,将弹性体作为最内层(核层)、表面交联聚合物的层作为中间层存在于弹性体的外侧,接枝部的层作为最外层(壳层)存在于表面交联聚合物的外侧的方式也是本发明的一个方式。

[0119] (2-1-4. 聚合物微粒(A)的物性)

[0120] 以下,对聚合物微粒(A)的物性进行说明。

[0121] (聚合物微粒(A)的体积平均粒径( $M_v$ ))

[0122] 从可以获得具有所希望的粘度且高度稳定的印刷油墨组合物的方面考虑,聚合物微粒(A)的体积平均粒径( $M_v$ )优选为 $0.03\mu\text{m} \sim 50.00\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.05\mu\text{m} \sim 10.00\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.08\mu\text{m} \sim 2.00\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $0.10\mu\text{m} \sim 1.00\mu\text{m}$ ,更进一步优选为 $0.10\mu\text{m} \sim 0.80\mu\text{m}$ ,特别优选为 $0.10\mu\text{m} \sim 0.50\mu\text{m}$ 。聚合物微粒(A)的体积平均粒径( $M_v$ )在上述范围内的情况下,还具有印刷油墨组合物中的聚合物微粒(A)的分散性良好的优点。应予说明,在本说明书中,除另有说明外,“聚合物微粒(A)的体积平均粒径( $M_v$ )”是指聚合物微粒(A)的一次粒子的体积平均粒径。聚合物微粒(A)的体积平均粒径可以将包含聚合物微粒(A)的水性胶乳作为试样,使用动态光散射式粒径分布测定装置等进行测定。关于聚合物微粒(A)的体积平均粒径,在下述实施例中详述。聚合物微粒(A)的体积平均粒径也可以将印刷油墨组合物的固化被膜切断,使用电子显微镜等对切断面进行拍摄,使用得到的拍摄数据(拍摄图像)进行测定。

[0123] 对于聚合物微粒(A)的体积平均粒径的个数分布,从得到低粘度且操作容易的印刷油墨组合物的方面考虑,优选具有体积平均粒径的0.5倍~1倍的半峰宽。

[0124] (2-1-5. 聚合物微粒(A)的制造方法)

[0125] 聚合物微粒(A)可以通过在聚合弹性体后,在该弹性体的存在下将构成接枝部的聚合物接枝聚合于弹性体而制造。以下,以后述的本印刷油墨组合物的制造中可优选使用的聚合物微粒(A)的水性胶乳的制造方法为例,对聚合物微粒(A)的制造方法(聚合方法)进行说明。

[0126] 聚合物微粒(A)可以通过公知的方法、例如乳液聚合法、悬浮聚合法、微悬浮聚合法等方法制造。具体而言,聚合物微粒(A)中的弹性体的聚合、接枝部的聚合(接枝聚合)、以及表面交联聚合物的聚合可以通过公知的方法、例如乳液聚合法、悬浮聚合法、微悬浮聚合法等方法来实施。其中,作为聚合物微粒(A)的制造方法,特别优选乳液聚合法。根据乳液聚合法,具有如下优点:(a)聚合物微粒(A)的组成设计容易,(b)聚合物微粒(A)的工业生产容

易,以及(c)容易得到可优选用于印刷油墨组合物的制造的聚合物微粒(A)的水性胶乳。以下,对聚合物微粒(A)中可包含的弹性体、接枝部以及作为任意构成的表面交联聚合物的制造方法进行说明。

[0127] (弹性体的制造方法)

[0128] 考虑弹性体包含选自二烯系橡胶和(甲基)丙烯酸酯系橡胶中的至少一种以上的情况。该情况下,弹性体例如可以通过乳液聚合、悬浮聚合、微悬浮聚合等方法制造,作为其制造方法,例如可以使用W02005/028546号公报中记载的方法。

[0129] 考虑弹性体包含有机硅氧烷系橡胶的情况。该情况下,弹性体例如可以通过乳液聚合、悬浮聚合、微悬浮聚合等方法制造,作为其制造方法,例如可以使用W02006/070664号公报中记载的方法。

[0130] (接枝部的制造方法)

[0131] 接枝部例如可以通过通过公知的自由基聚合将用于形成接枝部的单体聚合而形成。在以水性胶乳的形式得到(a)弹性体或(b)包含弹性体和表面交联聚合物的聚合物微粒前体的情况下,接枝部的聚合优选通过乳液聚合法进行。接枝部例如可以按照W02005/028546号公报中记载的方法进行制造。

[0132] 对接枝部由多种接枝部(例如接枝部<sub>1</sub>、接枝部<sub>2</sub>、……、接枝部<sub>n</sub>)构成时的接枝部的制造方法进行说明。该情况下,可以将接枝部<sub>1</sub>、接枝部<sub>2</sub>、……、接枝部<sub>n</sub>分别单独通过上述的方法聚合,然后进行混合、复合化,从而制造由多种接枝部构成的接枝部(复合体)。或者,可以将接枝部<sub>1</sub>、接枝部<sub>2</sub>、……、接枝部<sub>n</sub>分别依次多级聚合,制造由多种接枝部构成的一个接枝部。

[0133] (表面交联聚合物的制造方法)

[0134] 表面交联聚合物可以通过公知的自由基聚合将用于形成表面交联聚合物的单体聚合而形成。在以水性胶乳的形式得到弹性体的情况下,表面交联聚合物的聚合优选通过乳液聚合法进行。

[0135] 作为聚合物微粒(A)的制造方法,在采用乳液聚合法的情况下,聚合物微粒(A)的制造可以使用公知的乳化剂(分散剂)。

[0136] 作为乳化剂,例如可以举出阴离子性乳化剂、非离子性乳化剂、聚乙烯醇、烷基取代纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸衍生物等。作为阴离子性乳化剂,可以举出硫系乳化剂、磷系乳化剂、肌氨酸系乳化剂、羧酸系乳化剂等。作为硫系乳化剂,可以举出十二烷基苯磺酸钠(简称:SDBS)等。作为磷系乳化剂,可以举出聚氧乙烯月桂基醚磷酸钠等。

[0137] 作为聚合物微粒(A)的制造方法,在采用乳液聚合法的情况下,聚合物微粒(A)的制造中可以使用热分解型引发剂。作为上述热分解型引发剂,例如可以举出(a)2,2'-偶氮二异丁腈、以及(b)有机过氧化物和无机过氧化物等过氧化物等公知的引发剂。作为上述有机过氧化物,可以举出过氧化异丙基碳酸叔丁酯、萘烷过氧化氢、过氧化氢异丙苯、过氧化二异丙苯、叔丁基过氧化氢、二叔丁基过氧化物和叔己基过氧化物等。作为上述无机过氧化物,可举出过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸铵等。

[0138] 在聚合物微粒(A)的制造中也可以使用氧化还原型引发剂。上述氧化还原型引发剂是将(a)有机过氧化物和无机过氧化物等过氧化物与(b)硫酸铁(II)等过渡金属盐、甲醛次硫酸氢钠、葡萄糖等等还原剂并用的引发剂。此外,可以根据需要并用乙二胺四乙酸二钠

等螯合剂,进而根据需要并用焦磷酸钠等含磷化合物等。

[0139] 在使用氧化还原型引发剂的情况下,即使在上述过氧化物实质上不发生热分解的低温下也能够进行聚合,可以在宽的范围内设定聚合温度。因此,优选使用氧化还原型引发剂。在氧化还原型引发剂中,优选将过氧化氢异丙苯、过氧化二异丙苯、蒽烷过氧化氢和叔丁基过氧化氢等有机过氧化物用作过氧化物的氧化还原型引发剂。上述引发剂的使用量以及使用氧化还原型引发剂时的上述还原剂、过渡金属盐和螯合剂等的使用量可以在公知的范围内使用。

[0140] 出于向弹性体、接枝部或表面交联聚合物导入交联结构的目的,在弹性体、接枝部或表面交联聚合物的聚合使用多官能性单体的情况下,可以在公知的使用量的范围内使用公知的链转移剂。通过使用链转移剂,能够容易地调节得到的弹性体、接枝部或表面交联聚合物的分子量和/或交联度。

[0141] 在聚合物微粒(A)的制造中,除了上述成分外,还可以进一步使用表面活性剂。上述表面活性剂的种类和使用量为公知的范围。

[0142] 在聚合物微粒(A)的制造中,聚合中的聚合温度、压力和脱氧等各条件可以适当地应用公知的数值范围的条件。

[0143] 应予说明,在本印刷油墨组合物中,聚合物微粒(A)的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%优选为1.0重量%以上,更优选为1.5重量%以上,进一步优选为2.0重量%以上,特别优选为2.5重量%以上。根据该构成,具有固化被膜对基材的密合性优异的优点。

[0144] 另外,在本印刷油墨组合物中,聚合物微粒(A)的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%优选为10.0重量%以下,更优选为8.0重量%以下,进一步优选为6.0重量%以下,特别优选为4.0重量%以下。根据该构成,具有能够将固化被膜维持在高硬度的状态的优点。

[0145] (2-2.树脂(B))

[0146] 本印刷油墨组合物优选进一步包含树脂(B)。树脂(B)优选包含在后述的聚合物微粒(A)的粉粒体中。换言之,聚合物微粒(A)的粉粒体优选包含树脂(B)。根据该构成,具有聚合物微粒(A)在印刷油墨组合物中的分散性优异的令人惊奇的优点。

[0147] 树脂(B)例如可以为热固性树脂、热塑性树脂或热固性树脂与热塑性树脂的任意的组合。

[0148] (2-2-1.热固性树脂)

[0149] 作为树脂(B)中的热固性树脂,没有特别限定,优选包含选自环氧树脂、酚醛树脂、多元醇树脂和氨基-甲醛树脂中的至少一种。作为树脂(B)中的热固性树脂,还可以举出包含使芳香族聚酯原料聚合而成的聚合物的树脂。在树脂(B)中,热固性树脂可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0150] (环氧树脂)

[0151] 作为环氧树脂,只要在分子中具有至少一个环氧基,则没有特别限定。

[0152] 作为环氧树脂的具体例,例如可以举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、双酚A环氧丙烷加合物的缩水甘油醚型环氧树脂、氢化双酚A(或F)型环氧树

脂、氟化环氧树脂、含有聚丁二烯或NBR的橡胶改性环氧树脂、四溴双酚A的缩水甘油醚等阻燃型环氧树脂、对氧基苯甲酸缩水甘油醚酯型环氧树脂、间氨基苯酚型环氧树脂、二氨基二苯甲烷系环氧树脂、具有氨基甲酸酯键的氨基甲酸酯改性环氧树脂、各种脂环式环氧树脂、多元醇的缩水甘油醚、乙内酰脲型环氧树脂、石油树脂等不饱和聚合物的环氧化物、以及含氨基缩水甘油醚树脂等。作为上述多元醇，可举出N,N-二缩水甘油苯胺、N,N-二缩水甘油-邻甲苯胺、三缩水甘油异氰脲酸酯、聚亚烷基二醇二缩水甘油醚和甘油等。作为环氧树脂，还可以举出使双酚A(或F)类或多元酸类等与上述的环氧树脂发生加成反应而得到的环氧化合物。环氧树脂不限于这些，可以使用通常使用的环氧树脂。这些环氧树脂可以仅使用一种，也可以组合两种以上使用。

[0153] 从在印刷油墨组合物的固化中反应性高且得到的固化被膜容易形成三维网络的方面考虑，上述的环氧树脂中优选一个分子中至少具有2个环氧基。另外，作为环氧树脂，从经济性和获得容易性的方面考虑，在一个分子中至少具有2个环氧基的环氧树脂中，优选为以双酚型环氧树脂为主成分的环氧树脂。

[0154] (酚醛树脂)

[0155] 酚醛树脂只要是酚类与醛类反应而得的化合物，则没有特别限定。作为酚类，没有特别限定，例如可举出苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、二甲苯酚、对叔丁基苯酚、对辛基苯酚、对苯基苯酚、双酚A、双酚F和间苯二酚等。作为特别优选的酚类，可以举出苯酚和甲酚。

[0156] 作为醛类，没有特别限定，例如可以举出甲醛、乙醛、丁醛和丙烯醛等以及它们的混合物。作为醛类，还可以使用作为上述醛类的产生源的物质或者这些醛类的溶液。作为醛类，从酚类与醛类反应时的操作容易的方面考虑，优选为甲醛。

[0157] 使酚类与醛类反应时的酚类(P)与醛类(R)的摩尔比(F/R)(以下也称为反应摩尔比)没有特别限定。在反应中使用酸催化剂的情况下，上述反应摩尔比(F/R)优选为0.4~1.0，更优选为0.5~0.8。在反应中使用碱催化剂的情况下，上述反应摩尔比(F/R)优选为0.4~4.0，更优选为0.8~2.5。在反应摩尔比为上述下限值以上的情况下，成品率不会变得过低，另外，得到的酚醛树脂的分子量不会变小。另一方面，在反应摩尔比为上述上限值以下的情况下，酚醛树脂的分子量不会变得过大，并且软化点不会变得过高，因此加热时可得到充分的流动性。另外，反应摩尔比为上述上限值以下的情况下，容易控制分子量，不会产生由反应条件引起的凝胶化或部分凝胶化物。

[0158] (多元醇树脂)

[0159] 多元醇树脂是在末端具有2个以上的活性氢的化合物，是分子量50~20000左右的二官能以上的多元醇。作为多元醇树脂，可以举出脂肪族醇类、芳香族醇类、聚醚型多元醇类、聚酯型多元醇类、聚烯烃多元醇类和丙烯酸多元醇类等。

[0160] 脂肪族醇可以是二元醇或三元以上的醇(三元醇、四元醇等)中的任一种。作为二元醇，可以举出(a)乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇等亚烷基二醇类(特别是碳原子数为1~6左右的亚烷基二醇类)、以及(b)该亚烷基二醇类的化合物的2分子以上(例如，2~6分子左右)的脱水缩合物(二乙二醇、二丙二醇、三丙二醇等)等。作为三元醇，可以举出甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、1,2,6-己三醇等(特别是碳原子数为3~10左右的三元醇)。作为四元醇，可以举出季戊四醇、二甘油等。另外，可以举出单糖、寡糖、多糖等糖类。

[0161] 作为芳香族醇,可以举出双酚A、双酚F等双酚类;二羟基联苯等联苯类;对苯二酚、苯酚甲醛缩合物等多元酚类;萘二醇等。

[0162] 作为聚醚型多元醇,例如可以举出(a)一种或两种以上的含有活性氢的引发剂的存在下对环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、氧化苯乙烯等进行开环聚合而得的无规共聚物或嵌段共聚物等、以及(b)它们的共聚物的混合物等。作为聚醚型多元醇的开环聚合中使用的含有活性氢的引发剂,可以举出乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、双酚A等二醇类;三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油等三元醇类;单糖、低聚物、多糖等糖类;山梨醇、氨、乙二胺、脲、单甲基二乙醇胺、单乙基二乙醇胺等胺类;等。

[0163] 作为聚酯型多元醇,例如可以举出在酯化催化剂的存在下将多元酸和/或多元酸的酸酐与多元醇在150~270°C的温度范围内缩聚而得的聚合物。作为上述多元酸,可以举出马来酸、富马酸、己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、十二烷二酸、间苯二甲酸、壬二酸等。作为上述多元醇,可以举出乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、二丙二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇等。此外,作为聚酯型多元醇,可以举出(a)ε-己内酯、戊内酯等开环聚合物、以及(b)聚碳酸酯二醇、蓖麻油等具有2个以上的活性氢的活性氢化合物等。

[0164] 作为聚烯烃型多元醇,可以举出聚丁二烯多元醇、聚异戊二烯多元醇及其氢化物等。

[0165] 作为丙烯酸多元醇,例如可以举出(a)(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯和乙烯基苯酚等含羟基的单体、与(b)(甲基)丙烯酸正丁酯和(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等通用单体的共聚物、以及它们的共聚物的混合物等。

[0166] 从印刷油墨组合物的粘度低且作业性优异,该印刷油墨组合物能够提供硬度与韧性均衡优异的固化被膜的方面考虑,这些多元醇树脂中,优选聚醚型多元醇。另外,从印刷油墨组合物能够提供粘接性优异的固化被膜的方面考虑,这些多元醇树脂中,优选聚酯型多元醇。

[0167] (氨基-甲醛树脂)

[0168] 氨基-甲醛树脂只要是使氨基化合物与醛类在碱性催化剂下发生反应而得到的化合物,就没有特别限定。作为上述氨基化合物,可以举出三聚氰胺;胍胺、乙酰胍胺、苯胍胺等6-取代胍胺类;CTU胍胺(3,9-双[2-(3,5-二氨基-2,4,6-三氮杂苯基)乙基]-2,4,8,10-四氧螺[5,5]十一烷)、CMTU胍胺(3,9-双[(3,5-二氨基-2,4,6-三氮杂苯基)甲基]-2,4,8,10-四氧螺[5,5]十一烷)等胺取代三嗪化合物;脲、硫脲、乙烯脲等脲类。另外,作为上述氨基化合物,也可以使用:(a)用烷基、烯基和/或苯基取代三聚氰胺的氨基的氢而得的取代三聚氰胺化合物(记载在美国专利第5998573号说明书(对应日本公开公报:日本特开平9-143238号)中)、以及(b)用羟基烷基、羟基烷基氧基烷基,和/或氨基烷基取代三聚氰胺的氨基的氢而得的取代三聚氰胺化合物(记载在美国专利第5322915号说明书(对应日本公开公报:日本特开平5-202157号)中)等。作为上述氨基化合物,从工业上生产且价格低的方面考虑,上述化合物中,优选属于多官能性氨基化合物的三聚氰胺、胍胺、乙酰胍胺和苯胍胺,特别优选三聚氰胺。上述的氨基化合物可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。另外,除了这些氨基化合物,还可以追加使用(a)苯酚、甲酚、烷基苯酚、间苯二

酚、对苯二酚和连苯三酚等酚类以及 (b) 苯胺等。

[0169] 作为上述醛类,可以举出甲醛、多聚甲醛、乙醛、苯甲醛和糠醛等。作为上述醛类,从价格低且与之前举出的氨基化合物的反应性良好的方面考虑,优选甲醛和多聚甲醛。在氨基—甲醛树脂的制造中,醛类相对于氨基化合物1摩尔,优选每有效醛基使用1.1~6.0摩尔,特别优选使用1.2~4.0摩尔。

[0170] (芳香族聚酯原料)

[0171] 作为芳香族聚酯原料,可以举出芳香族乙烯基化合物、(甲基)丙烯酸衍生物、氰化乙烯基化合物、马来酰亚胺化合物等自由基聚合性单体、对苯二甲酸二甲酯、亚烷基二醇等。在本说明书中,(甲基)丙烯酸是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0172] 作为树脂(B)中的热固性树脂,是通过自由基聚合以外的方法使烯键式不饱和单体与具有反应性基团(例如,环氧基、氧杂环丁烷基、羟基、氨基、酰亚胺基、羧酸基、羧酸酐基、环状酯、环状酰胺、苯并噁嗪基和氰酸酯基等)的化合物键合而得到的化合物,也包括分子中具有至少一个烯键式不饱和键的化合物。在本说明书中,有时将“通过自由基聚合以外的方法使烯键式不饱和单体与具有反应性基团的化合物键合而得到的化合物”称为“含有反应性基团—烯键式不饱和键的单体”。树脂(B)中的热固性树脂也包括含有反应性基团—烯键式不饱和键的单体。

[0173] 具有反应性基团的化合物也包括含有使上述的环氧树脂、酚醛树脂、多元醇树脂、氨基—甲醛树脂和芳香族聚酯原料聚合而成的聚合物的树脂等热固性树脂。含有反应性基团—烯键式不饱和键的单体可以通过自由基聚合以外的方法使烯键式不饱和单体与选自环氧树脂、酚醛树脂、多元醇树脂、氨基—甲醛树脂和芳香族聚酯原料聚合而成的聚合物中的一种以上键合而得到的化合物。

[0174] 作为含有反应性基团—烯键式不饱和键的单体,可以举出不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、环氧丙烯酸酯等。这些可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0175] (2-2-2.热塑性树脂)

[0176] 作为树脂(B)中的热塑性树脂,可以举出丙烯酸系聚合物、乙烯基系共聚物、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酯、聚苯醚、聚氨酯和聚乙酸乙烯酯等。这些可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0177] 丙烯酸系聚合物是以由丙烯酸酯单体构成的结构单元为主成分的聚合物。上述丙烯酸酯单体优选酯部分的碳原子数为1~20。另外,丙烯酸系聚合物可以举出(a)丙烯酸酯单体的均聚物、(b)丙烯酸酯单体与不饱和脂肪酸、丙烯酰胺系单体、马来酰亚胺系单体、乙酸乙烯酯等单体或乙烯基系共聚物的共聚物(以下也称丙烯酸系共聚物)等。

[0178] 作为丙烯酸酯单体,例如可以举出丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸2-羟基乙酯(2HEA)、甲基丙烯酸2-羟基乙酯(2HEMA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)、甲基丙烯酸正丁酯(nBMA)、甲基丙烯酸异丁酯(iBMA)、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸新戊酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十三酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸三环癸基酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丁酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸氯乙酯、丙烯酸三氟乙酯、丙烯酸四氢糠酯等。这些可以仅使用一种,也可以组合两种以上使

用。

[0179] 在丙烯酸系共聚物中, (a) 来自于丙烯酸酯单体的结构单元(结构单元(a))、与(b)来自不饱和脂肪酸、丙烯酰胺系单体、马来酰亚胺系单体、乙酸乙烯酯等单体或乙烯基系共聚物的结构单元(结构单元(b))的比率优选结构单元(a)为50重量%~100重量%、结构单元(b)为0重量%~50重量%。

[0180] 丙烯酸系聚合物优选包含50重量%以上的丙烯酸丁酯(BA)的结构单元,更优选包含60重量%以上,进一步优选包含70重量%以上,特别优选包含80重量%以上,最优选包含90重量%以上。

[0181] 乙烯基系共聚物是将含有选自芳香族乙烯基系单体、氰化系乙烯基单体和不饱和羧酸烷基酯系单体中的一种以上的乙烯基系单体的混合物共聚而得到的。该乙烯基系单体的混合物可以进一步含有可与上述单体共聚的其他单体(以下,也称为单体C)。

[0182] 作为上述芳香族乙烯基系单体,例如可以举出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、乙烯基甲苯等。这些乙烯基系单体可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。其中,从能够容易提高折射率的观点出发,优选芳香族乙烯基系单体,更优选苯乙烯。

[0183] 作为上述不饱和羧酸烷基酯系单体,没有特别限定。例如,优选碳原子数1~6的醇和丙烯酸或甲基丙烯酸的酯。碳原子数1~6的醇和丙烯酸或甲基丙烯酸的酯可以进一步具有羟基或卤素基团等取代基。

[0184] 作为碳原子数1~6的醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸氯甲酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2,3,4,5,6-五羟基己酯、(甲基)丙烯酸2,3,4,5-四羟基戊酯等。这些可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0185] 作为氰化乙烯基系单体,例如可举出丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈等。这些可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0186] 单体C是除了上述芳香族乙烯基系单体、不饱和羧酸烷基酯系单体、氰化乙烯基系单体以外的乙烯基系单体,只要不损害本发明的效果,没有特别限制。作为单体C,具体而言,可以举出不饱和脂肪酸、丙烯酰胺系单体、马来酰亚胺系单体、乙酸乙烯酯、丙烯酸酯单体等。这些可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0187] 作为不饱和脂肪酸,例如可以选自衣康酸、马来酸、富马酸、丁烯酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等。

[0188] 作为丙烯酰胺系单体,例如可以选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺等。

[0189] 作为马来酰亚胺系单体,例如可以选自N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-异丙基马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-己基马来酰亚胺、N-辛基马来酰亚胺、N-十二烷基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺等。

[0190] 作为乙烯基系共聚物的制造方法,没有特别限制,例如可以举出乳液聚合法、悬浮聚合法、块状聚合法、溶液聚合法等。

[0191] 另外,在乙烯基系共聚物的制造方法中,可以根据需要使用聚合引发剂,作为聚合

引发剂,例如可以适当地选择过氧化物、偶氮系化合物、过硫酸钾等中的一种以上。聚合引发剂的添加量没有特别限制。

[0192] 作为过氧化物,例如可以举出过氧化苯甲酰、过氧化氢异丙苯、过氧化二异丙苯、过氧化氢二异丙苯、叔丁基过氧化氢、过氧化乙酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、异丙基碳酸叔丁酯、二叔丁基过氧化物、过氧化辛酸叔丁酯、1,1-双(叔丁基过氧基)3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷和过氧化2-乙基己酸叔丁酯等。其中,特别优选使用过氧化氢异丙苯、1,1-双(叔丁基过氧基)3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷。

[0193] 作为偶氮系化合物,例如可以举出偶氮二异丁腈、偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2-苯基偶氮基-2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈、2-氰基-2-丙基偶氮甲酰胺、1,1'-偶氮二环己烷-1-甲腈、偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯、1-叔丁基偶氮-2-氰基丁烷和2-叔丁基偶氮基-2-氰基-4-甲氧基-4-甲基戊烷等。其中,特别优选使用1,1'-偶氮二环己烷-1-甲腈。

[0194] 作为乙烯基系共聚物的具体例,可以举出聚氯乙烯、氯化聚氯乙烯、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丙烯腈-N-苯基马来酰亚胺共聚物、 $\alpha$ -甲基苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物等。这些可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0195] 作为聚酯,可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯等。

[0196] 作为树脂(B),可以是与后述的(E)成分(自由基聚合性低聚物树脂或惰性树脂)相同的树脂(具有相同的组成的树脂),也可以是与(E)成分不同的树脂。在印刷油墨组合物中,(E)成分与树脂(B)优选不发生相分离。树脂(B)优选为与(E)成分相容的树脂。

[0197] 在树脂(B)为与后述的(E)成分相同的树脂的情况下,具有树脂(B)不影响包含得到的粉粒体的印刷油墨组合物或固化被膜的各种物性的优点。

[0198] 作为一个例子,考虑树脂(B)是与(E)成分相同种类的树脂的情况。在该情况下,在印刷油墨组合物中,无法对(E)成分与树脂(B)进行区分。因此,在外观上,印刷油墨组合物可以看作是(a)具有(E)成分但不具有树脂(B),或者(b)具有树脂(B)但不具有(E)成分。接着,考虑树脂(B)是与(E)成分不同种类的树脂的情况。在该情况下,在印刷油墨组合物中,能够识别(E)成分和树脂(B)。在该情况下,印刷油墨组合物中包含(E)成分,并且可以包含树脂(B)作为(E)成分以外的树脂。

[0199] (2-2-3.其他)

[0200] 在本说明书中,树脂(B)中也包含油脂和脂肪酸酯。树脂(B)优选包含油脂,更优选由油脂构成。作为可以适合用作树脂(B)的油脂,可以举出环氧化大豆油和环氧化亚麻籽油等环氧化油脂等。这些树脂可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。树脂(B)优选包含环氧化大豆油,更优选由环氧化大豆油构成。作为环氧化大豆油,也可以使用市售品,例如,ADEKA公司制的ADK Cizer 0-130P等。作为可以适合用作树脂(B)的脂肪酸酯,可以举出环氧化脂肪酸丁酯、环氧化脂肪酸2-乙基己酯、环氧化脂肪酸辛酯和环氧化脂肪酸烷基酯等环氧化脂肪酸酯等。

[0201] 环氧化油脂和环氧化脂肪酸酯有时也称为环氧系增塑剂。即,在本说明书中,环氧系增塑剂也包含在树脂(B)中。作为环氧化油脂和环氧化脂肪酸酯以外的环氧系增塑剂,可

以举出环氧六氢邻苯二甲酸二环氧硬脂酯和环氧六氢邻苯二甲酸二-2-乙基己酯等。

[0202] 上述的热固性树脂、热塑性树脂、热固性树脂与热塑性树脂的混合物、油脂以及脂肪酸酯可以分别与抗氧化剂混合使用。在本说明书中,只有在与上述各物质混合使用的情况下,将抗氧化剂视为树脂(B)的一部分。在仅使用抗氧化剂的情况下,抗氧化剂不视为树脂(B)。对仅使用抗氧化剂代替树脂(B)的情况进行说明。由于抗氧化剂是无助于交联的成分,因此将印刷油墨组合物固化而成的固化被膜物性有变差的趋势。例如考虑固化被膜的Tg降低或耐冲击性变差的情况。

[0203] 作为抗氧化剂,没有特别限定。作为抗氧化剂,例如可以举出(a)酚系抗氧化剂、胺系抗氧化剂、内酯系抗氧化剂、羟胺系抗氧化剂等主抗氧化剂、以及(b)硫系抗氧化剂、磷系抗氧化剂等辅助抗氧化剂等。

[0204] 作为上述酚系抗氧化剂,可以举出受阻酚系抗氧化剂。作为受阻酚系抗氧化剂,可以举出分子内具有受阻酚结构或半受阻酚结构的化合物。作为酚系抗氧化剂,也可以使用市售品,例如可以举出BASF JAPAN株式会社制的Irganox 245等。

[0205] 作为上述胺系抗氧化剂,没有特别限定,可以广泛地使用以往公知的物质。作为胺系抗氧化剂的具体例,可以举出胺-酮系化合物、2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉聚合物、6-乙氧基-1,2-二氢-2,2,4-三甲基喹啉和二苯基胺与丙酮的反应物等。

[0206] 上述胺系抗氧化剂中还包含芳香族系胺化合物。作为芳香族系胺化合物,可以举出萘胺系抗氧化剂、二苯胺系抗氧化剂和对苯二胺系抗氧化剂。

[0207] 作为内酯系抗氧化剂、羟胺系抗氧化剂和硫系抗氧化剂,均没有特别限定,可以广泛使用以往公知的物质。

[0208] 作为磷系抗氧化剂,没有特别限定,可以广泛使用以往公知的物质。包含活性氢的磷酸和磷酸酯对印刷油墨组合物的储存稳定性以及该印刷油墨组合物所提供的固化被膜的耐热性有不良影响。因此,作为磷系抗氧化剂,优选分子内不含磷酸和磷酸酯的亚磷酸烷基酯、亚磷酸芳基酯、亚磷酸烷基芳基酯化合物等。

[0209] 作为上述抗氧化剂,还可以使用其他以往公知的物质。作为抗氧化剂,例如可以使用大成公司发行的“抗氧化剂手册”(昭和51年10月25日初版发行)、CMC出版发行的“高分子添加剂手册”(春名徹编著,2010年11月7日第一版发行)等中记载的各种物质。

[0210] 树脂(B)优选为选自热固性树脂、热固性树脂与抗氧化剂的混合物、热塑性树脂、热塑性树脂与抗氧化剂的混合物、油脂、油脂与抗氧化剂的混合物、脂肪酸酯、脂肪酸酯与抗氧化剂的混合物、环氧固化剂、以及环氧固化剂与抗氧化剂的混合物中的一种以上,更优选为选自环氧树脂、丙烯酸系聚合物、环氧树脂与抗氧化剂的混合物、丙烯酸系聚合物与抗氧化剂的混合物、以及环氧系增塑剂与抗氧化剂的混合物中的一种以上,进一步优选为选自环氧树脂与抗氧化剂的混合物、丙烯酸系聚合物与抗氧化剂的混合物、以及环氧系增塑剂与抗氧化剂的混合物中的一种以上,特别优选为环氧系增塑剂与抗氧化剂的混合物。根据该构成,具有(a)印刷油墨组合物能够提供耐热性优异的固化被膜,并且能够提高印刷油墨组合物中的聚合物微粒(A)的分散性的优点。

[0211] (2-2-4. 树脂(B)的物性)

[0212] 树脂(B)只要是在25°C下具有100mPa·s~1000000mPa·s的粘度的液体,或者半固体或固体,其他性状就没有特别限定。应予说明,“树脂(B)在25°C下具有100mPa·s~

1000000mPa·s的粘度”是指“25°C的树脂(B)具有100mPa·s~1000000mPa·s的粘度”。

[0213] 在树脂(B)为液体的情况下,树脂(B)的粘度在25°C下优选为750000mPa·s以下,更优选为700000mPa·s以下,更优选为500000mPa·s以下,更优选为350000mPa·s以下,更优选为300000mPa·s以下,更优选为250000mPa·s以下,更优选为100000mPa·s以下,更优选为75000mPa·s以下,更优选为50000mPa·s以下,更优选为30000mPa·s以下,更优选为25000mPa·s以下,进一步优选为20000mPa·s以下,特别优选为15000mPa·s以下。根据上述构成,树脂(B)具有流动性优异的优点。

[0214] 另外,树脂(B)的粘度在25°C下更优选为100mPa·s以上,更优选为200mPa·s以上,更优选为300mPa·s以上,更优选为400mPa·s以上,更优选为500mPa·s以上,进一步优选为750mPa·s以上,更进一步优选为1000mPa·s以上,特别优选为1500mPa·s以上。根据该构成,树脂(B)不会浸渗到聚合物微粒(B)中。因此,利用树脂(B)能够防止聚合物微粒(B)彼此的融合。

[0215] 树脂(B)的粘度在25°C下更优选为100mPa·s~750000mPa·s,更优选为100mPa·s~700000mPa·s,更优选为100mPa·s~350000mPa·s,更优选为100mPa·s~300000mPa·s,更优选为100mPa·s~50000mPa·s,进一步优选为100mPa·s~30000mPa·s,特别优选为100mPa·s~15000mPa·s。

[0216] 树脂(B)在25°C下为半固体的情况下,也可以说树脂(B)在25°C下是半液体,也可以说树脂(B)在25°C下具有大于1000000mPa·s的粘度。树脂(B)在25°C下为半固体或固体的情况下,得到的组合物具有粘性低且容易处理的优点。

[0217] 树脂(B)的粘度可以利用粘度计进行测定。树脂(B)的粘度的测定方法在下述实施例中详述。

[0218] 另外,树脂(B)优选为差示热扫描热量测定(DSC)的热分析图具有25°C以下的吸热峰的树脂,更优选为具有0°C以下的吸热峰的树脂。

[0219] (2-3. 自由基聚合性低聚物树脂和/或惰性树脂(E))

[0220] 在本发明的一个实施方式中,印刷油墨组合物优选包含自由基聚合性低聚物树脂和/或惰性树脂(E)。根据该构成,具有能够提供印刷油墨组合物的粘度和流动性、以及固化被膜的被膜强度和密合性等化学特性及印刷适性优异的印刷油墨组合物和固化被膜的优点。在本说明书中,有时将“自由基聚合性低聚物树脂和/或惰性树脂(E)”称为“(E)成分”。

[0221] 在本说明书中,(E)成分中的自由基聚合性低聚物树脂是指能够通过自由基聚合且分子量为10000以下的树脂。作为自由基聚合性低聚物,使用通过使具有反应性取代基的(甲基)丙烯酸化合物与具有反应性取代基的线性高分子反应而向该线性高分子中导入(甲基)丙烯酰基等光交联性基团和光聚合性基团而成的低聚物树脂。应予说明,作为具有反应性取代基的线性高分子中的反应性取代基,可以举出羟基、羧基、氨基等官能团、以及来自酸酐的结构等,作为具有反应性取代基的(甲基)丙烯酸化合物中的反应性取代基,可以举出羟基、异氰酸酯基、醛基、环氧基等。例如,作为自由基聚合性低聚物树脂,也可以举出通过使(b) (甲基)丙烯酸羟基烷基酯等具有羟基的(甲基)丙烯酸化合物与(a) 包含苯乙烯-马来酸酐共聚物和 $\alpha$ -烯炔-马来酸酐共聚物等来自酸酐的结构线性高分子发生反应而得到的半酯化合物等。作为自由基聚合性低聚物树脂,没有特别限定,从(a) 固化皮膜(油墨皮膜)的物理和化学性质以及(b) 印刷油墨组合物本身的印刷适性(涂布或喷雾的容易

性、粘度等)的观点出发,例如优选包含选自醇酸丙烯酸酯、氨基甲酸酯改性丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯和环氧丙烯酸酯中的一种以上,更优选仅由选自其中的一种以上构成。

[0222] 在本说明书中,(E)成分中的惰性树脂是指其本身没有反应性的固体树脂。作为惰性树脂,没有特别限定,但从(a)固化皮膜(油墨皮膜)的物理和化学性质以及(b)印刷油墨组合物本身的印刷适性(涂布的容易性、粘度等)的观点出发,例如优选为(i)包含选自邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、纤维素酯树脂和聚酯树脂中的一种以上,更优选仅由选自其中的一种以上构成,更优选为(ii)包含邻苯二甲酸二烯丙酯树脂和丙烯酸树脂中的至少一种,进一步优选仅由邻苯二甲酸二烯丙酯树脂和丙烯酸树脂中的至少一种构成。

[0223] 本印刷油墨组合物中的自由基聚合性低聚物树脂和惰性树脂的合计含量相对于印刷油墨组合物100重量%优选为0.5重量%~50.0重量%,更优选为1.0重量%~30.0重量%,进一步优选为1.0重量%~20.0重量%,特别优选为1.0重量%~10.0重量%。根据该构成,具有(a)固化皮膜(油墨皮膜)的物理和化学性质以及(b)印刷油墨组合物本身的印刷适性(涂布的容易性、粘度等)优异的优点。

[0224] (2-4.低分子化合物(C))

[0225] 在本发明的一个实施方式中,印刷油墨组合物优选包含低分子化合物(C)。在本说明书中,有时将“低分子化合物(C)”称为“(C)成分”。

[0226] 在本发明的一个实施方式,低分子化合物(C)在分子内具有至少一个聚合性不饱和键。由于具有该构成,低分子化合物(C)在印刷油墨组合物固化时,自身也可以固化。另外,在包含自由基聚合性低聚物树脂作为(E)成分的情况下,在印刷油墨组合物固化时,在(C)成分与(E)成分的自由基聚合性低聚物树脂之间可以发生固化反应。因此,低分子化合物(C)也可以作为交联固化被膜的聚合性单体发挥作用。

[0227] 低分子化合物(C)中,优选分子内具有至少1个聚合性不饱和键,更优选分子内具有2个聚合性不饱和键,进一步优选分子内具有3个聚合性不饱和键,特别优选分子内具有6个聚合性不饱和键。根据该构成,具有固化速度变快的优点。

[0228] 在本发明的一个实施方式中,低分子化合物(C)的分子量小于1000。由于具有该构成,低分子化合物(C)在印刷油墨组合物中可以作为反应性稀释剂发挥作用。例如,低分子化合物(C)可以作为用于将印刷油墨组合物调整为适当的粘度(降低至适当的粘度)的稀释剂(溶剂)发挥作用。即,通过使印刷油墨组合物包含低分子化合物(C),该印刷油墨组合物具有处理性优异的优点。

[0229] 低分子化合物(C)的分子量优选小于1000,更优选小于900,进一步优选小于800,特别优选小于700。根据该构成,具有容易调整印刷油墨组合物的粘度的优点。

[0230] 在要求固化速度和固化被膜的硬度的用途中,作为反应稀释剂,优选使用一个分子内具有至少三个以上的聚合性不饱和键的低分子化合物(C)。然而,以往,如果大量使用一个分子内具有至少三个以上的聚合性不饱和键的低分子化合物(C)(例如,印刷油墨组合物100重量%中,10重量份%以上),则随着印刷油墨组合物的固化,固化被膜的收缩变得显著,存在由于固化被膜中产生的残留应力而使固化被膜的密合性变差的趋势。然而,本印刷油墨组合物通过包含上述聚合物微粒(A),即使在包含大量的一个分子内具有至少三个以上的聚合性不饱和键的低分子化合物(C)的情况下,也能减少固化被膜中的残留应力。因

此,本印刷油墨组合物具有固化速度和固化被膜的硬度优异并且对基材的密合性也优异的优点。

[0231] 在本发明的一个实施方式中,低分子化合物(C)在该低分子化合物(C)100重量%中,优选包含5重量%以上的一个分子内具有至少三个以上的聚合性不饱和键的低分子化合物,更优选包含10重量%以上,进一步优选包含15重量%以上,特别优选包含20重量%以上。根据该构成,具有固化速度变快的优点。

[0232] 作为低分子化合物(C)的具体例,可以举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇二丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯、羟基新戊酸新戊二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基二环戊烷二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、羟基新戊酸三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化磷酸三丙烯酸酯、乙氧基化三丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇改性三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、硬脂酸改性季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、四羟甲基丙烷三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、己内酯改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化异氰脲酸三丙烯酸酯、三(2-羟基乙基异氰脲酸酯)三丙烯酸酯、丙氧基化甘油三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇羟基五丙烯酸酯、新戊二醇低聚丙烯酸酯、1,4-丁二醇低聚丙烯酸酯、1,6-己二醇低聚丙烯酸酯、三羟甲基丙烷低聚丙烯酸酯、季戊四醇低聚丙烯酸酯、丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟丙酯、丙烯酸4-羟丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸甲氧基三乙二醇酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸3-甲氧基丁酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、丙烯酸丁氧基乙酯、丙烯酸乙氧基二乙二醇酯、丙烯酸甲氧基二丙二醇酯、丙烯酸甲基苯氧基乙酯、丙烯酸二丙二醇酯、丙烯酸 $\beta$ -羧基乙酯、丙烯酸乙基二乙二醇酯、三羟甲基丙烷缩甲醛单丙烯酸酯、丙烯酸4-叔丁基环己酯、异氰脲酸三(甲基)烯丙酯、丙烯酸酰亚胺酯、丙烯酸异戊酯、乙氧基化琥珀酸丙烯酸酯、己内酯改性丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸三溴苯酯、乙氧基化丙烯酸三溴苯酯、丙烯酸三氟乙酯、 $\omega$ -羧基聚己内酯单丙烯酸酯、丙烯酰吗啉、乙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、苯氧基二乙二醇丙烯酸酯、乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基甲酰胺、1,4-环己烷二甲醇单丙烯酸酯等。(C)成分并不限于这些。这些化合物可以单独使用一种或者也可以根据需要组合两种以上使用。(C)成分特别优选包含选自一个分子内具有至少三个以上的聚合性不饱和键的低分子化合物中的一种以上、或者仅由选自其中的一种以上构成。根据该构成,具有固化速度变快的优点。

[0233] 应予说明,低分子化合物(C)的含量没有特别限定,相对于印刷油墨组合物100重量%优选为5重量%~90重量%,更优选为7重量%~80重量%,更优选为10重量%~70重量%,更优选为15重量%~60重量%,进一步优选为15重量%~50重量%,特别优选为20重

量%~40重量%。低分子化合物(C)的含量相对于印刷油墨组合物100重量%可以为30重量%以上,也可以为40重量%以上。根据该构成,具有容易调整印刷油墨组合物的粘度的优点。

[0234] (2-5. 颜料(D))

[0235] 在本发明的一个实施方式中,印刷油墨组合物包含颜料(D)。根据该构成,具有能够对印刷油墨组合物着色的优点。在本说明书中,有时将“颜料(D)”称为“(D)成分”。

[0236] 本发明的一个实施方式中使用的颜料(D)没有特别限定,可以使用公知的颜料。例如,可以使用伊藤征司郎编“颜料的辞典”(2000年刊),W.Herbst,K.Hunger“Industrial Organic Pigments”、日本特开2002-12607号公报、日本特开2002-188025号公报、日本特开2003-26978号公报以及日本特开2003-342503号公报中记载的颜料。

[0237] 本印刷油墨组合物中的颜料(D)的含量相对于印刷油墨组合物100重量%为1重量%以上,优选为2重量%以上,更优选为3重量%以上,进一步优选为5重量%以上。根据该构成,具有通过使印刷油墨组合物固化而得到的固化被膜的显色性优异的优点。

[0238] (2-6. 光聚合引发剂(F))

[0239] 在本发明的一个实施方式中,印刷油墨组合物优选包含光聚合引发剂(F)。根据该构成,具有能够通过照射光使印刷油墨组合物固化的优点。在本说明书中,有时将“光聚合引发剂(F)”称为“(F)成分”。

[0240] 在本发明的一个实施方式中使用的光聚合引发剂(F)没有特别限定,可以使用公知的光聚合引发剂。例如可以使用Bruce M.Monroe等著,Chemical Revue,93,435(1993).; R.S.Davidson著,Journal of Photochemistry and biology A:Chemistry,73.81(1993).;J.P.Faussier“Photoinitiated Polymerization-Theory and Applications”: Rapra Review vol.9,Report,Rapra Technology(1998).;M.Tsunooka et al., Prog.Polym.Sci.,21,1(1996).;中大量记载的光聚合引发剂。另外,可以使用有机电子学材料研究会编、“成像用有机材料”、文伸出版(1993年)、187~192页参考中记载的化学放大型光致抗蚀剂和光阳离子聚合所利用的化合物。此外,可以使用F.D.Saeva,Topics in Current Chemistry,156,59(1990).,G.G.Maslak,Topics in Current Chemistry,168,1(1993).,H.B.Shuster et al,JACS,112,6329(1990).和I.D.F.Eaton et al,JACS,102,3298(1980).中记载的光聚合引发剂。从固化性的观点出发,光聚合引发剂(F)优选包含选自烷基苯乙酮系聚合引发剂、烷基苯基酮系聚合引发剂、安息香烷基醚系聚合引发剂、二苯甲酮系聚合引发剂、噻吨酮系聚合引发剂和蒽醌系聚合引发剂中的一种以上,或者仅由选自其中的一种以上构成。

[0241] 本印刷油墨组合物中的光聚合引发剂(F)的含量相对于印刷油墨组合物100重量%优选为0.1重量%~30.0重量%,更优选为0.5重量%~20.0重量%,进一步优选为1.0重量%~20.0重量%。根据该构成,具有固化性良好的优点。

[0242] 本印刷油墨组合物中的光聚合引发剂(F)的含量相对于印刷油墨组合物100重量%优选为0.1重量%以上,更优选为0.5重量%以上,更优选为1.0重量%以上,更优选为1.5重量%以上,进一步优选为2.0重量%以上,特别优选为2.5重量%以上。根据该构成,具有固化性组合物的固化性和密合性这两者均优异的优点。

[0243] 本印刷油墨组合物中的一个分子内具有至少三个以上的聚合性不饱和键的低分

子化合物(C)的含量相对于印刷油墨组合物100重量%优选为2重量%以上,更优选为5重量%以上,进一步优选为7.5重量%以上,特别优选为10重量%以上。根据该构成,具有固化性组合物的固化性和密合性这两者均优异的优点。

[0244] (2-7. 添加剂)

[0245] 印刷油墨组合物还可以根据需要含有除上述成分以外的其他任意成分。作为其他任意成分,可以举出光阻聚剂、蜡、流平剂、光引发助剂、敏化剂、活性能量射线固化催化剂、填充剂、消光剂、消泡剂、分散剂、表面调节剂、抗静电剂、抗氧化剂、导电剂、硅、阻燃剂、增塑剂、导热改进剂、硅烷偶联剂等。

[0246] 应予说明,作为该聚合物微粒(A)和树脂(B)以外的成分,可以使用市售品。作为该市售品,优选胶印UV油墨(东洋油墨公司制,FD LPC PR I CM)和喷墨UV油墨(MIMAKI ENGINEERING公司制,LH-100)。根据该构成,具有得到很好的印刷品的优点。

[0247] (2-8. 印刷油墨组合物的制造方法)

[0248] 印刷油墨组合物可以通过混合上述各成分来制造。例如,通过将(a)包含聚合物微粒(A)和任意的树脂(B)的粉粒体、与聚合物微粒(A)、树脂(B)以外的各成分(或包含各成分的市场售品)混合来制造印刷油墨组合物的方法(方法1);或者,通过将(b)在(C)成分和树脂等中分散有聚合物微粒(A)的分散物(也称母料)与除它们以外的各成分(以及任意追加的(C)成分)(或者包含各成分的市场售品)混合来制造印刷油墨组合物的方法(方法2)。

[0249] 本发明的一个实施方式涉及的UV固化型印刷油墨组合物的制造方法可以为以下构成:具有如下工序:

[0250] 制备包含聚合物微粒(A)的粉粒体的工序,以及

[0251] 混合上述粉粒体和颜料(D)制备UV固化型印刷油墨组合物的工序;

[0252] 上述聚合物微粒(A)包含具有弹性体和接枝键合于该弹性体的接枝部的含橡胶接枝共聚物,

[0253] 上述弹性体包含选自二烯系橡胶、(甲基)丙烯酸酯系橡胶和有机硅氧烷系橡胶中的一种以上,

[0254] 上述接枝部包含聚合物,该聚合物含有来自选自芳香族乙烯基单体、乙烯基氰单体和(甲基)丙烯酸酯单体中的一种以上的单体的结构单元,

[0255] 上述UV固化型印刷油墨组合物中的上述颜料(D)的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为1重量%以上。

[0256] 另外,本发明的另一个实施方式涉及的UV固化型印刷油墨组合物的制造方法也可以为以下构成:具有如下工序:

[0257] 制备包含聚合物微粒(A)的分散物的工序,以及

[0258] 混合上述分散物与颜料(D)制备UV固化型印刷油墨组合物的工序;

[0259] 上述聚合物微粒(A)包含具有弹性体和接枝键合于该弹性体的接枝部的含橡胶接枝共聚物,

[0260] 上述弹性体选自二烯系橡胶、(甲基)丙烯酸酯系橡胶和有机硅氧烷系橡胶中的一种以上,

[0261] 上述接枝部包含聚合物,该聚合物含有来自选自芳香族乙烯基单体、乙烯基氰单体和(甲基)丙烯酸酯单体中的一种以上的单体的结构单元,

[0262] 上述UV固化型印刷油墨组合物中的上述颜料(D)的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为1重量%以上。

[0263] 应予说明,本印刷油墨组合物可以通过方法1或方法2的任一种方法制造。从配合不受限制的观点出发,优选方法1。

[0264] 在采用方法1的情况下,本发明的一个实施方式涉及的UV固化型印刷油墨组合物可以为以下的方式:UV固化型印刷油墨组合物是将聚合物微粒(A)的粉粒体分散于印刷油墨组合物中而成,包含颜料(D),上述聚合物微粒(A)包含具有弹性体和接枝键合于该弹性体的接枝部的含橡胶接枝共聚物,上述弹性体包含选自二烯系橡胶、(甲基)丙烯酸酯系橡胶和有机硅氧烷系橡胶中的一种以上,上述接枝部包含聚合物,该聚合物含有来自选自芳香族乙烯基单体、乙烯基氰单体和(甲基)丙烯酸酯单体中的一种以上的单体的结构单元,上述UV固化型印刷油墨组合物中的上述颜料(D)的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为1重量%以上。

[0265] (2-8-1.方法1)

[0266] (粉粒体)

[0267] 在本说明书中,“粉粒体”包含粉体和粒体这两者,是指粉、粒等集合而成的集合体。另外,当进行特别区分时,“粉体”是指体积平均粒径为0.01mm~0.1mm的物质,“粒体”是指体积平均粒径为0.1mm~10mm的物质。但是,粉粒体中可以包含10mm以上的粉粒体作为粗粒。另外,小于10 $\mu$ m的范围的“体积平均粒径”可以使用动态光散射式(DLS)粒度分布测定装置Nanotracc WaveII-EX150(Micro Track Bell株式会社制)进行测定,10 $\mu$ m以上的范围的“体积平均粒径”使用激光衍射式粒度分布测定装置Micro TrackMT3000II(Micro Track Bell株式会社制)进行测定。

[0268] (粉粒体的制造方法)

[0269] 本发明的一个实施方式涉及的粉粒体的制造方法、换言之制备包含聚合物微粒(A)的粉粒体的工序包括:制备包含聚合物微粒(A)的凝聚体的凝聚工序,以及对上述凝聚体进行气流干燥或冷冻干燥的干燥工序。上述聚合物微粒(A)包含具有弹性体和接枝键合于该弹性体的接枝部的含橡胶接枝共聚物。上述弹性体优选包含选自二烯系橡胶、(甲基)丙烯酸酯系橡胶和有机硅氧烷系橡胶中的一种以上。接枝部优选包含聚合物,该聚合物包含来自选自芳香族乙烯基单体、乙烯基氰单体和(甲基)丙烯酸酯单体中的一种以上的单体的结构单元作为结构单元。有时将“本发明的一个实施方式涉及的粉粒体的制造方法”称为“本制造方法”。

[0270] 本制造方法由于具有上述构成,因此具有能够提供聚合物微粒(A)的印刷油墨组合物中的分散性优异的粉粒体的优点。换言之,本制造方法由于具有上述构成,因此具有能够提供一种可提供聚合物微粒(A)均匀分散的印刷油墨组合物的粉粒体的优点。

[0271] 以下,对本制造方法的各工序进行详细说明,除以下说明以外的事项(例如各种成分及其添加量等)没有特别限定。应予说明,如上所述,粉粒体优选进一步包含树脂(B)。以下,举出一个例子对包含树脂(B)的粉粒体的制造方法进行详细说明。

[0272] (凝聚工序)

[0273] 凝聚工序只要是能够得到最终包含聚合物微粒(A)与树脂(B)的凝聚体、换言之最终得到的凝聚体只要包含聚合物微粒(A)与树脂(B),就没有特别限定。

[0274] 凝聚工序例如可以依次包含以下的工序：制备包含聚合物微粒(A)与树脂(B)的水性胶乳的制备工序(a1)；使得到的水性胶乳中的聚合物微粒(A)和树脂(B)一起凝聚的凝聚工序(a2)。

[0275] 制备工序(a1)只要能够得到包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳,就没有特别限定。作为得到包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳的方法,例如可以举出(i)在聚合物微粒(A)的聚合工序中向反应溶液添加树脂(B)的方法；(ii)向聚合物微粒(A)的水性胶乳添加树脂(B)的方法；以及(iii)在聚合物微粒(A)的水性胶乳中将树脂(B)聚合的方法等。

[0276] 向聚合物微粒(A)的聚合工序中的反应溶液或聚合物微粒(A)的水性胶乳添加树脂(B)的方法没有特别限定。例如可以举出：向上述反应溶液或上述水性胶乳中(i)直接添加树脂(B)的方法、(ii)另外制备含有树脂(B)的水性胶乳,然后添加含有树脂(B)的水性胶乳的方法,以及(iii)另外制备含有树脂(B)的溶液,然后添加含有树脂(B)的溶液的方法等。作为树脂(B)的添加方法,优选在另外制备含有树脂(B)的水性胶乳后,向上述反应溶液或上述水性胶乳添加含有树脂(B)的水性胶乳的方法。

[0277] 凝聚工序(a2)中,当使用凝固剂的方式时,向聚合物微粒(A)的水性胶乳添加树脂(B)的时机可以在添加凝固剂之前,也可以在之后,另外也可以将凝固剂与树脂(B)一起添加到聚合物微粒(A)中。

[0278] 作为得到包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳的方法,优选向聚合物微粒(A)的水性胶乳以水性胶乳状态添加树脂(B)的方法。

[0279] 凝聚工序(a2)只要能得到包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的凝聚体,就没有特别限定。使水性胶乳中的聚合物微粒(A)和树脂(B)一起凝聚的方法没有特别限定。作为该方法,例如可以举出使用凝固剂的方法、使用溶剂的方法、喷雾水性胶乳的方法等公知的方法。等公知的方法。这里,将包含含有聚合物微粒(A)和树脂(B)的凝聚体与水性溶剂的混合物称为浆料,该凝聚体是使水性胶乳中的聚合物微粒(A)和树脂(B)一起凝聚而得到的。

[0280] 为了使抗粘连性变得良好且印刷油墨组合物中的聚合物微粒(A)的分散性优异,优选水性胶乳中的聚合物微粒(A)和树脂(B)的凝聚在抗粘连剂的存在下进行。

[0281] 凝聚工序(a2)优选采用使用凝固剂的方法。换言之,本制造方法中的凝聚工序中优选使用凝固剂。

[0282] 作为凝固剂,只要是具有可以通过与包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳接触而使该水性胶乳中的聚合物微粒(A)和树脂(B)凝聚(也称为凝析和凝固)的性质的物质,就没有特别限定。作为凝固剂,例如可以举出无机盐的水溶液、无机酸的水溶液、有机盐的水溶液、有机酸的水溶液和高分子凝固剂等。

[0283] 作为无机盐,可以举出氯化物盐、溴化物盐、碘化物盐、硫酸盐、硝酸盐、铵盐、磷酸盐等。作为具体的无机盐,可以举出氯化钠、氯化钾、氯化锂、溴化钠、溴化钾、溴化锂、碘化钾、碘化钠、硫酸钾、硫酸钠、硫酸铵、氯化铵、硝酸钠、硝酸钾、氯化钙、硫酸亚铁、硫酸镁、硫酸锌、硫酸铜、氯化钡、氯化亚铁、氯化铁、氯化镁、硫酸铁、硫酸铝、钾明矾、铁明矾等。

[0284] 作为无机酸,可以举出盐酸、硫酸、硝酸、磷酸等。

[0285] 作为有机盐,可以举出碱金属或碱土金属的乙酸盐、柠檬酸盐、甲酸盐、葡萄糖酸盐、乳酸盐、草酸盐、酒石酸盐等。作为具体的有机酸盐,可以举出乙酸钠、乙酸钙、甲酸钠、

甲酸钙等。

[0286] 作为有机酸,可以举出乙酸、甲酸等。

[0287] 作为高分子凝固剂,只要是具有亲水基团和疏水基团的高分子化合物,则没有特别限定,也可以是阴离子系、阳离子系、非离子系的任一种高分子凝固剂。从能够进一步提高本发明的一个实施方式的作用效果的方面出发,作为高分子凝固剂,优选阳离子系的高分子凝固剂。作为阳离子系的高分子凝固剂,只要是分子内具有阳离子性基团的高分子凝固剂、即溶解于水时显示阳离子性的高分子凝固剂即可。作为阳离子系的高分子凝固剂,例如可以举出聚胺类、聚双氰胺类、阳离子化淀粉、阳离子系聚(甲基)丙烯酰胺、水溶性苯胺树脂、聚硫脲、聚乙烯亚胺、季铵盐类、聚乙烯吡啶类、壳聚糖等。

[0288] 作为凝固剂,在上述化合物中,可以仅使用一种,也可以组合两种以上使用。作为凝固剂,上述化合物中,可以适当地使用氯化钠、氯化钾、硫酸钠、氯化铵、氯化钙、氯化镁、硫酸镁、氯化钡、盐酸、硫酸等一价或二价的无机盐或无机酸的水溶液。上述凝固剂的添加方法没有特别限制,可以一次性添加、分次添加或连续添加。

[0289] 通过使包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳与凝固剂或凝固剂的溶液(例如水溶液)接触,能够使聚合物微粒(A)和树脂(B)凝聚。作为使包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳与凝固剂或凝固剂的溶液接触的方法,没有特别限定。作为该方法,例如可以举出(i)使包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳与凝固剂或凝固剂的溶液接触的方法(以下,作为凝聚方法1),以及(ii)使将包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳喷雾而得到的包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的液滴与凝固剂或凝固剂的溶液接触的方法(以下,作为凝聚方法2)等。

[0290] 凝聚方法1是将包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳作为液相使用的方法,换言之是不喷雾包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳的方法。在本说明书中,也将凝聚方法1称为“液相凝固”。

[0291] 对凝聚方法1进行具体说明。作为凝聚方法1,具体可以举出(1-i)在包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳中添加凝固剂的方法、以及(1-ii)将包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳与凝固剂的溶液混合的方法、(1-iii)向包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳喷雾凝固剂或凝固剂的溶液的方法等。上述(1-iii)的方法也可以说是在聚合物微粒(A)和树脂(B)的存在下喷雾凝固剂或凝固剂的溶液的方法。在凝聚方法1中,可以得到包含聚合物微粒(A)、树脂(B)和凝固剂的水性胶乳。

[0292] 凝聚方法1还可以进一步包括对得到的水性胶乳(包含聚合物微粒(A)、树脂(B)和凝固剂的水性胶乳)进行加热的工序。在具有对包含聚合物微粒(A)、树脂(B)和凝固剂的水性胶乳进行加热的工序的情况下,具有能够降低得到的凝聚体的含水率的优点、和/或、能够减少得到的粉粒体中的微粉的优点。在加热工序中,包含聚合物微粒(A)、树脂(B)和凝固剂的水性胶乳进行加热而得到的水性胶乳的温度(加热温度)没有特别限定。

[0293] 凝聚方法2是喷雾包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳的方法,换言之将包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳作为液滴使用的方法。在本说明书中,也将凝聚方法2称为“气相凝固”。

[0294] 对凝聚方法2进行具体说明。作为凝聚方法2,具体可以举出(2-i)将包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳喷雾到凝固剂或凝固剂的溶液中的方法、(2-ii)将包含聚

合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳喷雾,并且将凝固剂或凝固剂的溶液喷雾的方法等。上述(2-i)的方法也可以说是包括将包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳在凝固剂的存在下进行喷雾的聚合物微粒喷雾工序的方法。

[0295] 对上述(2-ii)的方法进行具体说明。上述(2-ii)的方法可以包含以下方式:(2-ii-a)使通过喷雾得到的包含聚合物微粒(A)和/或树脂(B)的液滴与通过喷雾得到的包含凝固剂的液滴接触的方法;(2-ii-b)向存在通过喷雾得到的包含凝固剂的液滴的区域(空间)喷雾包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳的方法;以及(2-ii-c)向存在通过喷雾得到的包含聚合物微粒(A)和/或树脂(B)的液滴的区域(空间)喷雾凝固剂的溶液的方法。这里,存在包含凝固剂的液滴的区域(空间)也可以说是在凝固剂存在下。另外,存在包含聚合物微粒(A)和/或树脂(B)的液滴的区域(空间)也可以说是在聚合物微粒(A)和树脂(B)的存在下。因此,上述(2-ii)的方法也可以说是包括将包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳在凝固剂的存在下进行喷雾的聚合物微粒喷雾工序、且包括将包含凝固剂或凝固剂的溶液在聚合物微粒(A)和树脂(B)的存在下进行喷雾的凝固剂喷雾工序的方法。

[0296] 本制造方法中的凝聚工序优选通过凝聚方法2、即“气相凝固”进行。换言之,本制造方法中的凝聚工序优选进一步包括将包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳在凝固剂的存在下进行喷雾的聚合物微粒喷雾工序。根据该构成,具有能够得到相对于粉粒体的总量的体积平均粒径1000 $\mu\text{m}$ 以上的粒体或600 $\mu\text{m}$ 以上的粒体的比例较少的粉粒体的优点。本制造方法中的凝聚工序中,除了聚合物微粒喷雾工序外,更优选进一步包括将包含凝固剂或凝固剂的溶液在聚合物微粒(A)和树脂(B)的存在下进行喷雾的凝固剂喷雾工序。根据该构成,具有能够得到相对于粉粒体的总量的体积平均粒径1000 $\mu\text{m}$ 以上的粒体或600 $\mu\text{m}$ 以上的粒体的比例更少的粉粒体的优点。

[0297] 通过上述制备工序(a1)和凝聚工序(a2),能够得到包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的凝聚体的浆料。凝聚工序中还可以进一步包含从浆料中回收得到的凝聚体、即包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的凝聚体的回收工序(a3)。

[0298] 作为回收工序(a3),只要能够将浆料的水性溶剂与凝聚体分离,则没有特别限定,可以使用公知的方法。作为回收工序(a3),例如可以举出过滤浆料的方法、将浆料离心脱水的方法等。

[0299] 作为凝聚工序的其他方式,例如可以举出依次包含以下方式:使用仅包含聚合物微粒(A)的水性胶乳,使水性胶乳中的聚合物微粒(A)凝聚的凝聚工序(b1);对得到的聚合物微粒(A)的凝聚体进行回收的回收工序(b2);以及将回收的聚合物微粒(A)的凝聚体与树脂(B)混合的混合工序(b3)。

[0300] 凝聚工序(b1)中,使用仅包含聚合物微粒(A)的水性胶乳代替聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳,除此之外,包括优选方式,可以与上述凝聚工序(a2)相同的方式。

[0301] 回收工序(b2)中,凝聚体不是聚合物微粒(A)和树脂(B)而仅包含聚合物微粒(A),除此之外,包括优选方式,可以与上述回收工序(a3)相同的方式。

[0302] 在混合工序(b3)中,作为将回收的聚合物微粒(A)的凝聚体与树脂(B)混合的方法,没有特别限定。作为该方法,例如可以举出使用自转公转混合器、行星式混合器、分散器等机械混合方法等。

[0303] (凝聚体的含水率)

[0304] 在凝聚工序中得到的包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的凝聚体可以含有水分。凝聚体的含水率相对于凝聚体的总重量(100重量%)优选为10%~70%,更优选为20%~60%,更优选为30%~60%,进一步优选为30%~50%,特别优选为30%~40%。凝聚体的含水率可以通过将得到的凝聚体在120°C的烘箱中干燥1小时,比较干燥前后的重量来测定。

[0305] (干燥工序)

[0306] 干燥工序是将通过上述的凝聚工序得到的包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的凝聚体干燥的工序。对于本制造方法,在干燥工序中对凝聚体进行气流干燥或冷冻干燥。

[0307] 在本说明书中,气流干燥是指使凝聚体在一定的空间中一边飞舞一边干燥。作为气流干燥的方法,没有特别限定,可以采用以往公知的方法。作为气流干燥的一个例子,可以举出通过将凝聚体收纳在容器内,将规定温度的气体送入该容器内,使凝聚体在容器内一边飞舞一边干燥的方法。

[0308] 实施干燥工序时的气氛温度没有特别限定。从得到的粉粒体可以提供聚合物微粒(A)的分散性更优异的印刷油墨组合物的方面出发,干燥工序优选在100°C以下实施,更优选在90°C以下实施,更优选在80°C以下实施,更优选在70°C以下实施,更优选在60°C以下实施,更优选在50°C以下实施,更优选在40°C以下实施,更优选在30°C以下实施,更优选在20°C以下实施,进一步优选在10°C以下实施,特别优选在0°C以下实施。

[0309] 在气流干燥中,实施干燥工序时的气氛温度可以通过改变收纳有凝聚体的容器内的温度、和/或、送入容器内的气体的温度等进行调节。

[0310] 在气流干燥中,作为送入容器内的气体,没有特别限定。作为该气体,可以举出空气、氮气、氮气与空气的混合物、氮气与氧气的混合物以及稀有气体等。

[0311] 作为冷冻干燥的方法,没有特别限定,可以采用以往公知的方法。作为干燥工序,当采用冷冻干燥时,容易在0°C以下实施干燥工序。

[0312] 作为干燥工序的时间,没有特别限定,可以根据凝聚体的干燥程度适当地设定。干燥时间例如可以举出1分钟~3小时,优选为1分钟~1小时,更优选为1分钟~30分钟,进一步优选为1分钟~20分钟,特别优选为1分钟~10分钟。干燥工序例如可以在凝聚体(粉粒体)的温度达到40°C之前的时间内实施。

[0313] 在本说明书中,也将现有技术那样将包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的凝聚体在烘箱等容器内静置干燥的方式称为“静置干燥”。

[0314] (洗涤工序)

[0315] 本制造方法优选在凝聚工序与干燥工序之间进一步包含对凝聚工序中得到的凝聚体进行洗涤的工序。通过洗涤凝聚体,可以得到夹杂物等的含量少的粉粒体。在洗涤工序中,更优选用水洗涤凝聚体,进一步优选用离子交换水或纯水进行洗涤。

[0316] 洗涤工序只要是洗涤凝聚体的工序,则具体方法没有特别限定。作为洗涤工序的具体方法,例如可以举出将凝聚体与水混合并利用搅拌机进行搅拌的方法、将凝聚体与水使用捏合机进行混炼的方法、将凝聚体与水使用自转公转混合器进行混合的方法、向凝聚体喷水的方法、利用加压过滤机进行滤饼洗涤的方法等。作为捏合机,可以利用各种间歇式捏合机、连续式捏合机、挤出式捏合机、挤出机等。

[0317] 洗涤的时间没有特别限定,例如可以举出1秒~60分钟。洗涤的时间优选为1秒~45分钟,更优选为1秒~30分钟,更优选为1分钟~30分钟,进一步优选为3分钟~30分钟,特

别优选为5分钟~30分钟,特别优选为10分钟~30分钟。

[0318] 洗涤的次数没有特别限定,例如可以举出1~10次(循环)。洗涤的次数优选为1次~6次(循环),更优选为1次~5次(循环),进一步优选为1次~4次(循环),最优选为1次~3次(循环)。

[0319] 洗涤水的量没有特别限定,例如可以举出相对于凝聚体1重量份为0.1重量份~1000重量份。洗涤水的量相对于凝聚体1重量份优选为1重量份~1000重量份,更优选为1重量份~500重量份,更优选为1重量份~200重量份,更优选为10重量份~200重量份,进一步优选为15重量份~200重量份,特别优选为20重量份~200重量份。洗涤水的量相对于凝聚体1重量份还优选为1重量份~10重量份,还优选为2重量份~10重量份,还优选为2~5重量份。另外,在通过使用捏合机的凝聚体与水的混炼进行洗涤的情况下,由于可以减少洗涤水而更优选。

[0320] 洗涤水的温度也没有限定,例如可以适当地使用常温的水、加热后的温水。对于洗涤效果,由于温水更高,因此优选使用加热后的洗涤水。作为洗涤水的温度,例如可以举出10°C~100°C,但优选为15°C~100°C,更优选为20°C~100°C,更优选为40°C~100°C,更优选为40°C~90°C,进一步优选为40°C~85°C,更进一步优选为40°C~80°C,特别优选为40°C~70°C。

[0321] 在洗涤工序中,除去洗涤后的水的方法也没有限定,例如可以举出排出洗涤水、减压过滤、油水分离、压滤、离心分离、带式压榨、螺旋压榨、膜分离、压榨脱水等方法。

[0322] 作为洗涤的对象物,意指凝聚体中含有的全部杂质,没有特别限定。例如,除了来自乳化剂(例如磷系乳化剂、磺酸系乳化剂)的夹杂物外,可以举出使用凝固剂时来自凝固剂的夹杂物等。

[0323] (温度)

[0324] 包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的凝聚体和粉粒体在整个制造方法中优选在小于聚合物微粒(A)的接枝部的玻璃化转变温度的温度环境下操作(处理)。换言之,在整个制造方法中,包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的凝聚体和粉粒体暴露在聚合物微粒(A)的接枝部的玻璃化转变温度以上的温度环境下的时间越少越好。根据该构成,得到的粉粒体能够提供聚合物微粒(A)的分散性更优异的(即聚合物微粒(A)更均匀分散的)印刷油墨组合物。

[0325] 在本制造方法中,通过调节以下温度,能够缩短包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的凝聚体和粉粒体暴露在聚合物微粒(A)的接枝部的玻璃化转变温度以上的温度环境下的时间(期间):包含聚合物微粒(A)的水性胶乳的温度、包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的水性胶乳(凝固剂添加前的水性胶乳)的温度、凝固剂的水溶液的温度、包含聚合物微粒(A)、树脂(B)和凝固剂的水性胶乳的温度、加热工序中的加热温度、干燥工序中的干燥温度、洗涤工序中的洗涤水的温度等。

[0326] 小于聚合物微粒(A)的接枝部的玻璃化转变温度的温度可以根据接枝部的组成而变化,根据接枝部的组成适当地设定。包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的凝聚体和粉粒体在整个制造方法中优选在小于90°C的环境下处理,更优选在小于80°C的环境下处理,进一步优选在小于70°C的环境下处理。即,上述的各温度优选小于90°C,更优选小于80°C,更优选小于70°C,更优选小于60°C,更优选小于50°C,进一步优选小于40°C。

[0327] 粉粒体中的树脂(B)的含量在将上述聚合物微粒(A)与上述树脂(B)的合计设为

100重量%的情况下,优选上述聚合物微粒(A)为50~99重量%,上述树脂(B)为1~50重量%。粉粒体中的树脂(B)的含量在上述的数值范围内可以根据树脂(B)的种类和树脂(B)的物性(固体、半固体、液体或粘度等)等适当地设定。当树脂(B)在25°C下为液体且粉粒体中的树脂(B)的含量多时,可能得不到粉粒体。当树脂(B)在25°C下为液体且粉粒体中的树脂(B)的含量多时,粉粒体的流动性(光滑感)可能变差。

[0328] 从抗粘连性优异的方面出发,对粉粒体中的树脂(B)的含量进行说明。将上述聚合物微粒(A)与上述树脂(B)的合计设为100重量%的情况下,更优选聚合物微粒(A)为55~99重量%、树脂(B)为1~45重量%,更优选聚合物微粒(A)为60~99重量%、树脂(B)为1~40重量%,更优选聚合物微粒(A)为65~99重量%、树脂(B)为1~35重量%,更优选聚合物微粒(A)为70~99重量%、树脂(B)为1~30重量%,更优选聚合物微粒(A)为75~99重量%、树脂(B)为1~25重量%,更优选聚合物微粒(A)为80~99重量%、树脂(B)为1~20重量%,进一步优选聚合物微粒(A)为85~99重量%、树脂(B)为1~15重量%,更进一步优选聚合物微粒(A)为90~99重量%、树脂(B)为1~10重量%,特别优选聚合物微粒(A)为95~99重量%、树脂(B)为1~5重量%。

[0329] 从聚合物微粒(A)的印刷油墨组合物中的分散性变得良好的方面出发,对粉粒体中的树脂(B)的含量进行说明。将聚合物微粒(A)与树脂(B)的合计设为100重量%的情况下,优选聚合物微粒(A)为50~97重量%、树脂(B)为3~50重量%,更优选聚合物微粒(A)为50~95重量%、树脂(B)为5~50重量%,更优选聚合物微粒(A)为50~92重量%、树脂(B)为8~50重量%,更优选聚合物微粒(A)为50~90重量%、树脂(B)为10~50重量%,更优选聚合物微粒(A)为50~87重量%、树脂(B)为13~50重量%,更优选聚合物微粒(A)为50~85重量%、树脂(B)为15~50重量%,进一步优选聚合物微粒(A)为50~82重量%、树脂(B)为18~50重量%,更进一步优选聚合物微粒(A)为50~80重量%、树脂(B)为20~50重量%,特别优选聚合物微粒(A)为60~80重量%、树脂(B)为20~40重量%。

[0330] 应予说明,通过方法1得到印刷油墨组合物的情况下,印刷油墨组合物中的树脂(B)的含量(聚合物微粒(A)和树脂(B)的合计设为100重量%的情况下的树脂(B)的含量)可以说与粉粒体中的树脂(B)的含量(将聚合物微粒(A)和树脂(B)的合计设为100重量%的情况下的树脂(B)的含量)相同。

[0331] (抗粘连剂)

[0332] 将聚合物微粒(A)作为粉粒体使用的情况下,该粉粒体优选进一步包含抗粘连剂。根据该构成,得到的粉粒体的(a)抗粘连性优异,并且(b)聚合物微粒(A)的印刷油墨组合物中的分散性优异。

[0333] 抗粘连剂只要起到本发明的一个实施方式的效果即可,没有特别限制。作为抗粘连剂,可以举出二氧化硅、氧化钛、氧化铝、氧化锆、硅酸铝、硅藻土、沸石、高岭土、滑石粉、碳酸钙、磷酸钙、硫酸钡、水合硅酸镁(ヒドロケイ酸マグネシウム, magnesiumhydrosilicate)等由无机微粒构成的抗粘连剂;由有机微粒构成的抗粘连剂;聚乙烯蜡、高级脂肪酸酰胺、金属皂、有机硅油等油脂系抗粘连剂。这些中优选由微粒构成的抗粘连剂,更优选由有机微粒构成的抗粘连剂。作为由有机微粒构成的抗粘连剂,特别优选由包含来自选自芳香族乙烯基系单体、乙烯基氰单体、(甲基)丙烯酸酯单体中的一种以上的单体的结构单元作为结构单元的聚合物的有机微粒构成的抗粘连剂。

[0334] 由微粒构成的抗粘连剂一般是微粒分散于液体中而成的,或为胶体状的。抗粘连剂中的微粒的体积平均粒径(Mv)通常为 $10\mu\text{m}$ 以下,优选为 $0.05\mu\text{m} \sim 10.00\mu\text{m}$ 。抗粘连剂的含量相对于粉粒体的总重量(100重量%)优选为0.01重量%~5.00重量%,更优选为0.50重量%~3.00重量%。

[0335] (其他任意成分)

[0336] 本粉粒体还可以根据需要含有上述成分以外的其他任意成分。作为其他任意成分,可以举出后述的(2-2-5.添加剂)一项中说明的各种成分。

[0337] 抗粘连剂和其他任意成分可以在本粉粒体的制造方法中的任意工序中适当地添加。例如抗粘连剂和其他任意成分可以添加到聚合物微粒(A)或聚合物微粒(A)和树脂(B)凝固前或凝固后的水悬浮液(水性胶乳)中。抗粘连剂和其他任意成分还可以添加到聚合物微粒(A)、树脂(B)或包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的粉粒体中。

[0338] (2-8-2.方法2)

[0339] (分散物(母料))

[0340] 作为分散物的制造方法、换言之制备包含聚合物微粒(A)的分散物的工序,例如可以举出以下(i)和(ii)等方法(工序):

[0341] (i) (i-1)得到包含聚合物微粒(A)的水性胶乳,(i-2)接下来,使该水性胶乳与(C)成分和/或树脂(低聚物)接触,(i-3)接下来,从得到的混合物除去水等不需要的成分的方法(工序);以及

[0342] (ii) (ii-1)得到包含聚合物微粒(A)的水性胶乳,(ii-2)接下来,将水性胶乳中的聚合物微粒(A)暂时提取到有机溶剂中,(ii-2)接下来,将得到的聚合物微粒(A)的有机溶剂溶液与(C)成分和/或树脂(低聚物)混合,(ii-3)接下来,从得到的混合物中除去有机溶剂的方法(工序)。作为聚合物粒子分散组合物的制造方法,优选利用国际公开第2005/028546号中记载的方法。

[0343] 分散物的制造方法、换言之制备包含聚合物微粒(A)的分散物的工序的优选的一个方式例如依次包括:(i)制备含有聚合物微粒(A)的水性胶乳(换言之,利用乳液聚合制备聚合物微粒(A))的第1工序;(ii)将含有聚合物微粒(A)的水性胶乳(详细而言,利用乳液聚合制造聚合物微粒(A)后的反应混合物)与相对于 $20^{\circ}\text{C}$ 中的水的溶解度为5重量%~40重量%的有机溶剂混合后,进一步对得到的混合物添加过量的水,将得到的混合物混合,使聚合物微粒(A)凝聚的第2工序;(iii)将凝聚的聚合物微粒(A)从混合物(液相)中分离、回收,然后将回收的聚合物微粒(A)再次与有机溶剂混合,得到聚合物微粒(A)的有机溶剂溶液的第3工序;(iv)将得到的有机溶剂溶液进一步与(C)成分和/或树脂(低聚物)混合,然后馏去上述有机溶剂的第4工序。

[0344] 应予说明,本发明的一个实施方式涉及的UV固化型印刷油墨组合物的制造方法包括将(粉粒体)一项记载的粉粒体或(2-8-2.方法2)一项记载的分散物与除聚合物微粒(A)和树脂(B)以外的成分混合的工序。本发明的一个实施方式涉及的印刷油墨组合物的制造方法还可以包括将通过(粉粒体的制造方法)一项记载的粉粒体的制造方法得到的粉粒体或(2-8-2.方法2)一项记载的分散物与除聚合物微粒(A)和树脂(B)以外的成分混合的工序。根据这些构成,能够得到在除了聚合物微粒(A)和树脂(B)以外的成分中均匀分散有聚合物微粒(A)的印刷油墨组合物。

[0345] 对于印刷油墨组合物的制造方法,各种成分和具体的工序没有特别限定,可以是适当地引用上述的说明。

[0346] 对用于将上述粉粒体或(2-8-2.方法2)一项中记载的分散物与除了聚合物微粒(A)和树脂(B)以外的成分混合的具体方法、换言之对使用粉粒体制备印刷油墨组合物的工序或使用分散物制备印刷油墨组合物的工序进行说明。该方法(工序)例如可以举出使用自转·公转混合器、行星式混合器、分散器等的方法。将粉粒体与除聚合体微粒(A)和树脂(B)以外的成分混合的方法,例如优选使用自转·公转混合器以2000rpm混合40分钟的方法。

[0347] (2-4.用途)

[0348] 本发明的一个实施方式涉及的UV固化型印刷油墨组合物可适用于印刷用油墨(印刷油墨)。

[0349] (3.固化被膜)

[0350] 本发明的一个实施方式涉及的固化被膜优选使(2.UV固化型印刷油墨组合物)中记载的UV固化型印刷油墨组合物固化而成。根据该构成,本固化被膜具有不易从基材剥离的优点。

[0351] 另外,近年来,作为使UV固化型印刷油墨组合物固化而得到固化被膜时的光源,正在进行向可以瞬间点亮且省电的LED等的过渡。另一方面,LED等与UV等相比,输出低。因此,为了实现利用LED的固化,UV固化型印刷油墨组合物需要含有大量光聚合引发剂和多官能单体等,且固化性更优异(高灵敏度)。固化性组合物中的固化性与密合性存在权衡的关系,含有大量光聚合引发剂和多官能单体(例如一个分子内具有至少三个以上的聚合性不饱和键的低分子化合物(C))等的UV固化型印刷油墨组合物存在对基材的密合性低的缺点。

[0352] 另一方面,本印刷油墨组合物解决了上述课题,具有对基材的密合性优异的优点。换言之,本固化被膜不易从基材剥离。

[0353] 对于使印刷油墨组合物固化时的光源、即由印刷油墨组合物得到固化被膜时的光源,没有特别限定,优选高压汞灯、金属卤化物灯和UV-LED灯。应予说明,作为该光源,也可以使用EB(电子束)灯。使用EB(电子束)灯的情况下,由于能够利用电子束分解有机分子来引发自由基聚合,因此无需含有光聚合引发剂。

[0354] 应予说明,对基材印刷UV固化型印刷油墨组合物的方法没有特别限定,可以举出胶印印刷、丝网印刷、柔版印刷和IJ印刷。

[0355] 本发明的一个实施方式可以为以下构成。

[0356] (1)一种UV固化型印刷油墨组合物,包含聚合物微粒(A)和颜料(D),

[0357] 上述聚合物微粒(A)包含具有弹性体和接枝键合于该弹性体的接枝部的含橡胶接枝共聚物,

[0358] 上述弹性体包含选自二烯系橡胶、(甲基)丙烯酸酯系橡胶和有机硅氧烷系橡胶中的一种以上,

[0359] 上述接枝部包含聚合物,该聚合物含有来自选自芳香族乙烯基单体、乙烯基氰单体和(甲基)丙烯酸酯单体中的一种以上的单体的结构单元,

[0360] 上述UV固化型印刷油墨组合物中的上述颜料(D)的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为1重量%以上。

[0361] (2)根据(1)所述的UV固化型印刷油墨组合物,其中,上述UV固化型印刷油墨组合

物进一步包含树脂(B)。

[0362] (3)根据(1)或(2)所述的UV固化型印刷油墨组合物,其中,上述UV固化型印刷油墨组合物进一步包含低分子化合物(C),

[0363] 上述低分子化合物(C),

[0364] (i)分子内具有至少一个聚合性不饱和键,并且

[0365] (ii)分子量小于1000。

[0366] (4)根据(3)所述的UV固化型印刷油墨组合物,其中,上述低分子化合物(C)在该低分子化合物(C)100重量%中包含5重量%以上的一个分子内具有至少三个以上的聚合性不饱和键的低分子化合物。

[0367] (5)根据(1)~(4)中任一项所述的UV固化型印刷油墨组合物,其中,上述UV固化型印刷油墨组合物进一步包含自由基聚合性低聚物树脂和/或惰性树脂(E),上述UV固化型印刷油墨组合物中的上述自由基聚合性低聚物树脂和上述惰性树脂(E)的合计含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为0.5重量%以上。

[0368] (6)根据(1)~(5)中任一项所述的UV固化型印刷油墨组合物,其中,上述UV固化型印刷油墨组合物进一步包含光聚合引发剂(F),上述UV固化型印刷油墨组合物中的上述光聚合引发剂(F)的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为1.0重量%以上。

[0369] (7)根据(1)~(6)中任一项所述的UV固化型印刷油墨组合物,上述聚合物微粒(A)的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为1.0重量%以上。

[0370] (8)根据(1)~(7)中任一项所述的UV固化型印刷油墨组合物,上述聚合物微粒(A)的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为10.0重量%以下。

[0371] (9)根据(1)~(8)中任一项所述的UV固化型印刷油墨组合物,其中,上述弹性体为丁二烯橡胶。

[0372] (10)根据(1)~(9)中任一项所述的UV固化型印刷油墨组合物,其中,上述聚合物微粒(A)的体积平均粒径为0.03 $\mu\text{m}$ ~50.00 $\mu\text{m}$ 。

[0373] (11)根据(2)所述的UV固化型印刷油墨组合物,其中,上述树脂(B)由环氧化大豆油构成。

[0374] 一种固化被膜,是使(1)~(11)中任一项所述的UV固化型印刷油墨组合物固化而成的。

[0375] (13)一种UV固化型印刷油墨组合物的制造方法,具有如下工序:

[0376] 制备包含聚合物微粒(A)的粉粒体的工序,以及

[0377] 混合上述粉粒体和颜料(D)制备UV固化型印刷油墨组合物的工序;

[0378] 上述聚合物微粒(A)包含具有弹性体和接枝键合于该弹性体的接枝部的含橡胶接枝共聚物,

[0379] 上述弹性体包含选自二烯系橡胶、(甲基)丙烯酸酯系橡胶和有机硅氧烷系橡胶中的一种以上,

[0380] 上述接枝部包含聚合物,该聚合物含有来自选自芳香族乙烯基单体、乙烯基氰单体和(甲基)丙烯酸酯单体中的一种以上的单体的结构单元,

[0381] 上述UV固化型印刷油墨组合物中的上述颜料(D)的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为1重量%以上。

[0382] (14)一种UV固化型印刷油墨组合物的制造方法,具有如下工序:

[0383] 制备包含聚合物微粒(A)的分散物的工序,以及

[0384] 混合上述分散物与颜料(D)制备UV固化型印刷油墨组合物的工序;

[0385] 上述聚合物微粒(A)包含具有弹性体和接枝键合于该弹性体的接枝部的含橡胶接枝共聚物,

[0386] 上述弹性体选自二烯系橡胶、(甲基)丙烯酸酯系橡胶和有机硅氧烷系橡胶中的一种以上,

[0387] 上述接枝部包含聚合物,该聚合物含有来自选自芳香族乙烯基单体、乙烯基氰单体和(甲基)丙烯酸酯单体中的一种以上的单体的结构单元,

[0388] 上述UV固化型印刷油墨组合物中的上述颜料(D)的含量相对于该UV固化型印刷油墨组合物100重量%为1重量%以上。

[0389] 实施例

[0390] 以下,根据实施例和比较例进一步详细说明本发明的一个实施方式,但本发明不限于此。本发明的一个实施方式可以在符合上述或后述的主旨的范围内适当地变更而实施,它们均包含在本发明的技术范围内。应予说明,在下述实施例和比较例中,“份”和“%”是指重量份或重量%。

[0391] <评价方法>

[0392] 首先,以下对根据实施例和比较例制造的印刷油墨组合物的评价方法进行说明。在以下的记载中,除另有说明外,术语“聚合物微粒”均包括本发明的一个实施方式涉及的聚合物微粒即聚合物微粒(A)和本发明的范围外的聚合物微粒。

[0393] (印刷油墨组合物构成固化被膜的制备方法)

[0394] 将通过各实施例和比较例得到的印刷油墨组合物以30 $\mu$ m的厚度涂布在PMMA片上。对得到的PMMA片照射紫外线,将印刷油墨组合物固化,在PMMA片上形成由印刷油墨组合物构成的固化被膜。

[0395] (印刷油墨组合物构成固化被膜的密合性的测定方法)

[0396] 首先,使用刀具将PMMA片上形成的上述固化被膜切割而形成由1个格子的大小为纵1mm $\times$ 横1mm的格子构成的棋盘的网格状(纵10个 $\times$ 横10个)。接着,将玻璃纸胶带(NICHIBAN公司制)贴在固化被膜上使上述棋盘状的切口被完全覆盖。最后,从固化被膜剥下上述玻璃纸胶带,目视计算PMMA片上在一个格子的总面积的80%以上的面积残留有固化被膜的格子的个数。根据该个数使用以下基准判定印刷油墨组合物的密合性。结果示于表1。

[0397] 2(良好):PMMA片上在一个格子的总面积的80%以上的面积残留有固化被膜的格子的个数为80个以上

[0398] 1(可):PMMA片上在一个格子的总面积的80%以上的面积残留有固化被膜的格子的个数为50个~80个

[0399] 0(不可):PMMA片上在一个格子的总面积的80%以上的面积残留有固化被膜的格子的个数为50个以下。

[0400] <1.弹性体的制备>

[0401] (制造例1-1;聚丁二烯橡胶胶乳(R-1)的制备)

[0402] 在耐压聚合器中投入去离子水200重量份、磷酸三钾0.03重量份、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)0.002重量份、硫酸亚铁·7水合盐0.001重量份以及作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠(SDBS)1.55重量份。接着,通过一边搅拌投入的原料一边对耐压聚合器内部的气体进行氮置换,从而从耐压聚合器内部充分除去氧。然后,将丁二烯(Bd)100重量份投入耐压聚合器内,将耐压聚合器内的温度升温到45℃。然后,将萘烷过氧化氢(PHP)0.03重量份投入到耐压聚合器内,接着将甲醛次硫酸氢钠(SFS)0.10重量份投入到耐压聚合器内,开始聚合。从聚合开始第15小时起在减压下脱挥,将聚合中未使用而残留的单体脱挥除去,结束聚合。聚合中将PHP、EDTA和硫酸亚铁·7水合盐分别以任意的量和任意时机添加到耐压聚合器内。通过该聚合,得到包含以聚丁二烯橡胶为主成分的弹性体的水性胶乳(R-1)。得到的水性胶乳中包含的弹性体的体积平均粒径为70nm。

[0403] (制造例1-2;聚丁二烯橡胶胶乳(R-2)的制备)

[0404] 在耐压聚合器中投入上述得的聚丁二烯橡胶胶乳(R-1)以固形成分计7重量份、去离子水200重量份、磷酸三钾0.03重量份、EDTA0.002重量份和硫酸亚铁·7水合盐0.001重量份。接着,通过一边搅拌投入的原料一边对耐压聚合器内部的气体进行氮置换,从而从耐压聚合器内部充分除去氧。然后,将93重量份的Bd投入耐压聚合器内,将耐压聚合器内的温度升温至45℃。然后,将0.02重量份的PHP投入到耐压聚合器内,接着将0.10重量份的SFS投入耐压聚合器内,开始聚合。从聚合开始第30小时起在减压下脱挥,将聚合中未使用而残留的单体脱挥除去,结束聚合。聚合中将PHP、EDTA和硫酸亚铁·7水合盐和SDBS分别以任意的量和任意时机添加到耐压聚合器内。通过该聚合,得到包含以聚丁二烯橡胶为主成分的弹性体的水性胶乳(R-2)。得到的水性胶乳中包含的弹性体的体积平均粒径为195nm。

[0405] <2. 聚合物微粒(A)的制备(接枝部的聚合)>

[0406] (制造例2-1;聚合物微粒胶乳(L-1)的制备)

[0407] 在玻璃制反应器中投入上述聚丁二烯橡胶胶乳(R-2)230重量份(包含以聚丁二烯橡胶为主成分的弹性体80重量份)和去离子水103重量份。这里,上述玻璃制反应器具有温度计、搅拌机、回流冷却器、氮流入口和单体的添加装置。用氮置换玻璃制反应器中的气体,在60℃下搅拌投入的原料。接着,将0.003重量份的EDTA、0.0007重量份的硫酸亚铁·7水合盐和0.14重量份的SFS加入到玻璃制反应器内,搅拌10分钟。然后,将甲基丙烯酸甲酯(MMA)19重量份、丙烯酸丁酯1重量份和叔丁基过氧化氢(BHP)0.1重量份的混合物历经80分钟连续添加到玻璃制反应器内。然后,将0.012重量份的BHP添加到玻璃制反应器内,将玻璃制反应器内的混合物再继续搅拌1小时而完成聚合。通过以上的操作,得到包含聚合物微粒(A)的水性胶乳(L-1)。单体成分的聚合转化率为99%以上。得到的水性胶乳所含的聚合物微粒(A)的体积平均粒径为200nm。得到的水性胶乳(L-1)中的固体成分浓度(聚合物微粒(A)的浓度)为30%。

[0408] <3. 粉粒体的制备>

[0409] (制造例3-1)

[0410] 使用均质器将(i)水、与(ii)作为树脂(B)的环氧化大豆油(株式会社ADEKA公司制,ADK Cizer 0-130P)67重量份和作为抗氧化剂的三乙二醇双[3-(叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯](Irganox245,BASF Japan株式会社制)33重量份的混合物、与(iii)作为乳化剂的SDBS一起混合,制备水性乳液(S-1)(树脂(B)含量50%)。另外,将乙酸

钙4重量份溶解,制备调温到70°C的离子交换水600重量份。接着,将聚合物微粒(A)100重量份相当的水性胶乳(L-1)333重量份、上述水性乳液(S-1)22.2重量份(树脂(B)11.1重量份相当)投入到上述离子交换水600重量份中,得到包含聚合物微粒(A)的凝固物的浆料。接着,将浆料离心脱水,得到作为上述凝固物的湿粉。进而,使用得到的湿粉重复进行将湿粉投入离子交换水500重量份中的操作以及将得到的混合物离心脱水的操作合计2个循环,得到湿粉。最后在50°C的干燥机中将湿粉干燥48小时,得到包含聚合物微粒(A)和树脂(B)的粉粒体(P-1)。粉粒体(P-1)在聚合物微粒(A)与树脂(B)的合计为100重量%的情况下包含90重量%的聚合物微粒(A)和10重量%的树脂(B)。

[0411] <4.母料的制备>

[0412] (第1工序)

[0413] 使用具备搅拌机的混合槽(容积1L)作为装置。另外,使用甲乙酮(MEK)作为对水表现出部分溶解性的有机溶剂。在使混合槽内的温度达到30°C后,向混合槽投入MEK 126重量份。然后,一边搅拌混合槽内的MEK一边向混合槽投入143重量份的聚合物微粒(A)的胶乳(L-1)。通过将投入的原料均匀混合,得到含有聚合物微粒(A)的水性胶乳与对水表现出部分溶解性的有机溶剂的混合物(混合物M)。接下来,一边搅拌混合物M,一边将水200重量份(合计469重量份)以80重量份/分钟的供给速度投入混合槽,使混合物M与水接触。在水的供给结束后,迅速停止搅拌,在水相中生成浮上性的凝聚体(聚合物微粒(A)的凝聚体),得到包含该凝聚体的浆料溶液。

[0414] (第2工序)

[0415] 接着,将凝聚体从上述水相中分离并回收。具体而言,将350重量份的水相从混合槽下部的排出口排出,同时将凝聚体留在混合槽内,由此得到凝聚体。在得到的凝聚体(聚合物微粒(A)浓液)中追加MEK 150重量份,将它们混合,得到包含聚合物微粒(A)的第1有机溶剂分散液。得到的第1有机溶剂溶液为277重量份(包含42.9重量份的聚合物微粒(A))。

[0416] (第3工序)

[0417] 在得到的第1有机溶剂分散液277重量份(包含42.9重量份的聚合物微粒(A))中投入0.1716重量份的2,6-二叔丁基对甲酚,将得到的混合物混合。接下来,在得到的混合物中投入作为低分子化合物(C)的丙烯酰吗啉(分子量141.17)64重量份,将得到的混合物混合,由此得到第2有机溶剂分散液。在第3工序中,聚合物微粒(A)与低分子化合物(C)的合计为100重量%的情况下,以聚合物微粒(A)为40重量%、低分子化合物(C)为60重量%的配合比率将聚合物微粒(A)与低分子化合物(C)混合。

[0418] (第4工序)

[0419] 从得到的第2有机溶剂分散液中将MEK减压馏去,得到母料(M-1)。母料(M-1)在聚合物微粒(A)与低分子化合物(C)的合计为100重量%的情况下包含40重量%的聚合物微粒(A)和60重量%的低分子化合物(C)。

[0420] <5.UV固化型印刷油墨组合物的制造>

[0421] (实施例1)

[0422] 用三辊混合机在胶印UV油墨(东洋油墨公司制,FD LPC PR I CM)100重量%中混合2.0重量%的粉粒体(P-1),制造印刷油墨组合物。

[0423] 应予说明,胶印UV油墨在该胶印UV油墨100重量%中包含20重量%以上的(C)成

分、1重量%以上的作为颜料的(D)成分、1.0重量%以上的(E)成分以及1.0重量%以上的(F)成分。

[0424] (实施例2)

[0425] 用三辊混合机在胶印UV油墨(东洋油墨公司制,FD LPC PR I CM)100重量%中混合5.0重量%的母料(M-1),制造印刷油墨组合物。

[0426] (实施例3)

[0427] 用三辊混合机在喷墨UV油墨(MIMAKI ENGINEERING公司制,LH-100)100重量%中混合粉粒体(P-1)1.0重量%,制造印刷油墨组合物。

[0428] 应予说明,喷墨UV油墨在该喷墨UV油墨100重量%中包含20重量%以上的(C)成分、1重量%以上的作为颜料的(D)成分、0.5重量%以上的(E)成分以及1.0重量%以上的(F)成分。

[0429] (实施例4)

[0430] 用三辊混合机在喷墨UV油墨(MIMAKI ENGINEERING公司制,LH-100)100重量%中混合粉粒体(P-1)2.0重量%,制造印刷油墨组合物。

[0431] (比较例1)

[0432] 不使用聚合物微粒(A)和树脂(B),仅使用胶印UV油墨(东洋油墨公司制,FD LPC PR I CM)。

[0433] (比较例2)

[0434] 不使用聚合物微粒(A)和树脂(B),仅使用喷墨UV油墨(MIMAKI ENGINEERING公司制,LH-100)。

[0435]

[表1]

UV油墨	胶印UV油墨		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2
	重量份	重量份	重量份	重量份	重量份	重量份	重量份	重量份
包含聚合物微粒(A)的粉粒体	—	—	—	—	100	100	—	—
包含聚合物微粒(A)的母料	—	—	—	—	—	—	—	—
密合性	—	—	2	2	1	2	0	0

[0436] 工业上的可利用性

[0437] 本发明的一个实施方式涉及的UV固化型印刷油墨组合物可适用于印刷用油墨(印刷油墨)。