

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7697773号
(P7697773)

(45)発行日 令和7年6月24日(2025.6.24)

(24)登録日 令和7年6月16日(2025.6.16)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 J 4/02 (2006.01)

C 0 8 F 290/06 (2006.01)

C 0 9 J 11/06 (2006.01)

C 0 9 J 201/00 (2006.01)

C 0 9 J 4/02

C 0 8 F 290/06

C 0 9 J 11/06

C 0 9 J 201/00

請求項の数 40 (全28頁)

(21)出願番号	特願2019-572528(P2019-572528)	(73)特許権者	519460395
(86)(22)出願日	平成30年6月26日(2018.6.26)		アイエヌエックス インターナショナル
(65)公表番号	特表2020-525620(P2020-525620		インク カンパニー
	A)		INX INTERNATIONAL I
(43)公表日	令和2年8月27日(2020.8.27)		NK CO.
(86)国際出願番号	PCT/US2018/039505		アメリカ合衆国、イリノイ州 6 0 1 7
(87)国際公開番号	WO2019/005798		3、シャンバーグ、スイート 7 0 0、
(87)国際公開日	平成31年1月3日(2019.1.3)		ノース マーチンゲール ロード 1 5 0
審査請求日	令和3年5月24日(2021.5.24)	(74)代理人	110002583
審査番号	不服2023-6553(P2023-6553/J1)		弁理士法人平田国際特許事務所
審査請求日	令和5年4月20日(2023.4.20)	(72)発明者	グラウンケ、ジョナサン
(31)優先権主張番号	62/525,507		アメリカ合衆国、イリノイ州 6 0 1 7 7
(32)優先日	平成29年6月27日(2017.6.27)		サウス エルジン、サットン ドライブ
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(72)発明者	2 2 8 5
			リウ、シャン

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 箔押し用エネルギー硬化型熱活性化インクジェット接着剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 種類又はそれ以上のフリーラジカル硬化型単官能モノマを含む、接着剤組成物の重量
に対して約 4 5 ~ 9 5 重量%の濃度で存在するモノマ成分であって、前記モノマ成分の総
量に対して約 2 0 重量%以下の濃度で二官能性及びノ又は三官能性フリーラジカル硬化型
モノマを更に含むモノマ成分と、

接着剤組成物の約 0 重量%超で約 1 0 重量%以下の濃度の 1 種類又はそれ以上のオリゴ
マ、接着剤組成物の約 1 重量%以上で約 8 重量%以下の濃度の 1 種類又はそれ以上の不活
性熱可塑性樹脂、又はそれらの組み合わせを含む前記 1 種類又はそれ以上の単官能モノマ
に可溶なオリゴマ・樹脂成分と、

UV 又は LED 照射で前記 1 種類又はそれ以上の単官能モノマを硬化させるための 1 種
類又はそれ以上のフリーラジカル光開始剤と、

を含み、

前記接着剤組成物は、三官能性モノマより大きい官能性の多官能性モノマを含まず、

UV 又は LED 照射により硬化すると固化した不粘着性固体を室温で形成し、硬化後に
熱と圧力が加えられると粘着性を呈することを特徴とする、接着剤組成物。

【請求項 2】

前記モノマ成分は、前記モノマ成分の総量に対して約 1 0 重量%以下の濃度で二官能性
及びノ又は三官能性フリーラジカル硬化型モノマを更に含む、請求項 1 に記載の接着剤組
成物。

【請求項 3】

前記オリゴマ・樹脂成分は、前記 1 種類又はそれ以上の不活性熱可塑性樹脂のみからなる、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 4】

前記オリゴマ・樹脂成分は、前記 1 種類又はそれ以上のオリゴマのみからなる、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 5】

前記オリゴマ・樹脂成分は、前記 1 種類又はそれ以上のオリゴマと前記 1 種類又はそれ以上の不活性熱可塑性樹脂の組み合わせからなる、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 6】

前記 1 種類又はそれ以上の不活性熱可塑性樹脂及び前記 1 種類又はそれ以上のオリゴマは、そのガラス転移温度 T_g が、前記 1 種類又はそれ以上のフリーラジカル硬化型単官能モノマのガラス転移温度の $\pm 40\%$ 以内である、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 7】

前記 1 種類又はそれ以上の不活性熱可塑性樹脂及び前記 1 種類又はそれ以上のオリゴマは、そのガラス転移温度 T_g が、前記 1 種類又はそれ以上のフリーラジカル硬化型単官能モノマのガラス転移温度の $\pm 10\%$ 以内である、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 8】

前記 1 種類又はそれ以上の不活性熱可塑性樹脂及び前記 1 種類又はそれ以上のオリゴマは、組成物中の他の成分と組み合わせることで、前記組成物中のガラス転移温度 T_g が約 $20 \sim 100$ の範囲となるように選択される、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 9】

前記不活性熱可塑性樹脂は、分子量が約 $800 \text{ g/mol} \sim 200000 \text{ g/mol}$ の範囲内であり、ロジンエステル樹脂、セルロース樹脂、ポリエステル樹脂、アルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、アクリレート樹脂、メタクリレート樹脂、尿素 - アルデヒド樹脂、塩化ビニル共重合体、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、アルキド樹脂及びフタル酸樹脂からなる群から選択される、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 10】

前記 1 種類又はそれ以上の不活性熱可塑性樹脂は、ガラス転移温度 T_g が約 $-20 \sim 250$ であり、分子量が約 $800 \text{ g/mol} \sim 60000 \text{ g/mol}$ である、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 11】

前記 1 種類又はそれ以上のオリゴマは、ガラス転移温度 T_g が約 $-45 \sim 175$ であり、分子量が約 100000 g/mol 未満であり、粘度が約 100000 cps 未満である、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 12】

前記オリゴマは、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート及びポリウレタン(メタ)アクリレートからなる群から選択される、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 13】

前記単官能モノマは、脂肪族モノ(メタ)アクリレート、芳香族モノ(メタ)アクリレート、アルコキシ化(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフルル(メタ)アクリレート、アルコキシ化テトラヒドロフルフルル(メタ)アクリレート、モノアクリル酸、N - ビニル化合物及びアクリルアミド化合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 14】

前記二官能性モノマは、脂肪族ジ(メタ)アクリレート、芳香族ジ(メタ)アクリレート、アルコキシ化脂肪族ジ(メタ)アクリレート、アルコキシ化芳香族ジ(メタ)アクリレート、グリコールジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ(メタ

10

20

30

40

50

）アクリレート及びビニルオキシエトキシ）エチルアクリレートなどのハイブリッドモノマからなる群から選択される、請求項 2 に記載の接着剤組成物。

【請求項 15】

前記三官能性モノマは、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、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、ペンタエリスリトールトリアクリレート、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、プロポキシ化（6）トリメチロールプロパントリアクリレート及びプロポキシ化（3）グリセリルトリアクリレートからなる群から選択される、請求項 2 に記載の接着剤組成物。

【請求項 16】

前記 1 種類又はそれ以上のモノマは、分子量が約 1000 g/mol 未満であり、粘度が約 100 cps 未満である、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 17】

前記モノマ成分は、前記接着剤組成物の重量に対して約 60 ~ 80 重量%の濃度で存在する、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 18】

前記 1 種類又はそれ以上のモノマは、イソボルニルアクリレート及びノ又は t - ブチルシクロヘキシルアクリレートを含む、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 19】

重合禁止剤、安定剤、湿潤剤／流動剤、脱気剤、消泡剤及びワックスのうち 1 種類又はそれ以上を更に含む、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 20】

電子線照射により硬化する 1 種類又はそれ以上のフリーラジカル硬化型単官能モノマを含む、接着剤組成物の重量に対して約 45 ~ 95 重量%の濃度で存在するモノマ成分であって、前記モノマ成分の総量に対して約 20 重量%以下の濃度で二官能性及びノ又は三官能性フリーラジカル硬化型モノマを更に含むモノマ成分と、

接着剤組成物の約 0 重量%超で約 10 重量%以下の濃度の 1 種類又はそれ以上のオリゴマ、接着剤組成物の約 1 重量%以上で約 8 重量%以下の濃度の 1 種類又はそれ以上の不活性熱可塑性樹脂、又はそれらの組み合わせを含む前記 1 種類又はそれ以上の単官能モノマに可溶なオリゴマ・樹脂成分と、

を含み、

前記接着剤組成物は、三官能性モノマより大きい官能性の多官能性モノマを含まず、

電子線照射により硬化すると固化した不粘着性固体を室温で形成し、硬化後に熱と圧力が加えられると粘着性を呈することを特徴とする、接着剤組成物。

【請求項 21】

前記モノマ成分は、前記モノマ成分の総量に対して約 10 重量%以下の濃度で二官能性及びノ又は三官能性フリーラジカル硬化型モノマを更に含む、請求項 20 に記載の接着剤組成物。

【請求項 22】

前記オリゴマ・樹脂成分は、前記 1 種類又はそれ以上の不活性熱可塑性樹脂のみからなる、請求項 20 に記載の接着剤組成物。

【請求項 23】

前記オリゴマ・樹脂成分は、前記 1 種類又はそれ以上のオリゴマのみからなる、請求項 20 に記載の接着剤組成物。

【請求項 24】

前記オリゴマ・樹脂成分は、前記 1 種類又はそれ以上のオリゴマと前記 1 種類又はそれ以上の不活性熱可塑性樹脂の組み合わせからなる、請求項 20 に記載の接着剤組成物。

【請求項 25】

前記 1 種類又はそれ以上の不活性熱可塑性樹脂及び前記 1 種類又はそれ以上のオリゴマは、そのガラス転移温度 T_g が、前記 1 種類又はそれ以上のフリーラジカル硬化型単官能

10

20

30

40

50

モノマのガラス転移温度の $\pm 40\%$ 以内である、請求項 2.0 に記載の接着剤組成物。

【請求項 2.6】

前記 1 種類又はそれ以上の不活性熱可塑性樹脂及び前記 1 種類又はそれ以上のオリゴマは、そのガラス転移温度 T_g が、前記 1 種類又はそれ以上のフリーラジカル硬化型単官能モノマのガラス転移温度の $\pm 10\%$ 以内である、請求項 2.0 に記載の接着剤組成物。

【請求項 2.7】

前記 1 種類又はそれ以上の不活性熱可塑性樹脂及び前記 1 種類又はそれ以上のオリゴマは、前記組成物中の他の成分と組み合わせることで、前記組成物のガラス転移温度 T_g が約 $20 \sim 100$ の範囲となるように選択される、請求項 2.0 に記載の接着剤組成物。

【請求項 2.8】

前記不活性熱可塑性樹脂は、分子量が約 $800 \text{ g/mol} \sim 200000 \text{ g/mol}$ の範囲内であり、ロジンエステル樹脂、セルロース樹脂、ポリエステル樹脂、アルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、アクリレート樹脂、メタクリレート樹脂、尿素 - アルデヒド樹脂、塩化ビニル共重合体、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、アルキド樹脂及びフタル酸樹脂からなる群から選択される、請求項 2.0 に記載の接着剤組成物。

【請求項 2.9】

前記 1 種類又はそれ以上のオリゴマは、前記接着剤組成物の約 $1 \sim 8$ 重量%の濃度で存在する、請求項 2.0 に記載の接着剤組成物。

【請求項 3.0】

前記 1 種類又はそれ以上の不活性熱可塑性樹脂は、ガラス転移温度 T_g が約 $-20 \sim -250$ であり、分子量が約 $800 \text{ g/mol} \sim 60000 \text{ g/mol}$ である、請求項 2.0 に記載の接着剤組成物。

【請求項 3.1】

前記 1 種類又はそれ以上のオリゴマは、ガラス転移温度 T_g が約 $-45 \sim -175$ であり、分子量が約 100000 g/mol 未満であり、粘度が約 100000 cps 未満である、請求項 2.0 に記載の接着剤組成物。

【請求項 3.2】

前記オリゴマは、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート及びポリウレタン(メタ)アクリレートからなる群から選択される、請求項 2.0 に記載の接着剤組成物。

【請求項 3.3】

前記単官能モノマは、脂肪族モノ(メタ)アクリレート、芳香族モノ(メタ)アクリレート、アルコキシル化(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフルル(メタ)アクリレート、アルコキシル化テトラヒドロフルフルル(メタ)アクリレート、モノアクリル酸、N - ビニル化合物及びアクリルアミド化合物からなる群から選択される、請求項 2.0 に記載の接着剤組成物。

【請求項 3.4】

前記二官能性モノマは、脂肪族ジ(メタ)アクリレート、芳香族ジ(メタ)アクリレート、アルコキシル化脂肪族ジ(メタ)アクリレート、アルコキシル化芳香族ジ(メタ)アクリレート、グリコールジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレート及びビニルオキシエトキシ)エチルアクリレートなどのハイブリッドモノマからなる群から選択される、請求項 2.1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 3.5】

前記三官能性モノマは、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、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、ペンタエリスリトールトリアクリレート、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、プロポキシ化(6)トリメチロールプロパントリアクリレート及びプロポキシ化(3)グリセリルトリアクリレートからなる群から選択される、請求項 2.1 に記載の接着剤組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 36】

前記 1 種類又はそれ以上のモノマは、分子量が約 1000 g/mol 未満であり、粘度が約 100 cps 未満である、請求項 20 に記載の接着剤組成物。

【請求項 37】

前記モノマ成分は、前記接着剤組成物の重量に対して約 60 ~ 80 重量%の濃度で存在する、請求項 20 に記載の接着剤組成物。

【請求項 38】

前記 1 種類又はそれ以上のモノマは、イソボルニルアクリレート及び/又は t - ブチルシクロヘキシルアクリレートを含む、請求項 20 に記載の接着剤組成物。

【請求項 39】

重合禁止剤、安定剤、湿潤剤/流動剤、脱気剤、消泡剤及びワックスのうち 1 種類又はそれ以上を更に含む、請求項 20 に記載の接着剤組成物。

【請求項 40】

インクジェットプリントヘッドを用いて画像パターンに合わせて請求項 1 または 20 に記載の前記接着剤組成物を基材に塗布し、

前記画像パターンに UV、LED、又は電子線を照射し、前記接着剤組成物を硬化させて固化した不粘着状態とし、

フォイル軸受のウェブの箔に対向して前記硬化した画像パターンを保持する前記基材を配置し、熱と圧力を加えて前記接着剤組成物を粘着性にすると共に、前記箔を前記画像パターンに転写することを含む、

基材に箔を転写する方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明の実施形態は、不活性樹脂、官能性オリゴマ、モノマ及びその他の添加剤を含むエネルギー硬化型インクジェット接着剤組成物に関する。この接着剤は、とりわけ、紙、カートン用板紙、プラスチックフィルム、プラスチックシートを含む基材に塗布することができる。UV、LED 又は電子線のうちの 1 つを照射することにより、接着剤は完全に硬化し、粘着性（べたつき、タック）がない表面となる。硬化した接着剤表面は、加熱及び加圧されることにより粘着性となる。硬化した接着剤の粘着面に箔押しすることにより、効率的かつ正確に金型不要の箔転写を行うことができる。

【背景技術】**【0002】****〔コールドフォイル加工〕**

コールドフォイル加工やホットフォイル加工は、様々な基材の金属箔装飾に一般的に用いられている。コールドフォイル加工は、基本的に以下の工程で行われる。（1）所望の画像形状に合わせて基材に接着剤を塗布し、（2）裏当て支持材上の箔と基材を共にプレスし、裏当て支持材から基材の接着剤画像部分へと箔を移し、（3）接着剤が印刷されていない領域の箔を剥離する。

【0003】

現在利用できるコールドフォイル加工用接着剤には、溶剤系、水性、油性及び紫外線硬化性の配合物がある。コールドフォイル加工は、インラインオフセット印刷やインラインフレキソ印刷などのインラインプロセスにより行うことができる。近年では、インクジェット印刷が箔押しに用いられている。UV 硬化性インクジェット接着剤も、インラインコールドフォイル加工用に用いられている。

【0004】

インクジェット印刷プロセスでは低粘度であることが求められるため、従来技術においてインクジェットノズルから噴射される接着剤は、一般に、基材に到達して堆積した際の粘度と粘着性が十分に高いとはいえない。しかし、箔押し工程で箔をスムーズに転写するには、高い粘度と高い表面粘着性が不可欠である。従来技術の方法では、接着剤の粘度を

10

20

30

40

50

操作し、接着剤の粘着性発現を開始するためのUV硬化線量は、接着剤の完全硬化及び固化に要する線量よりも短い。これは、プロセスの複雑さと費用を大幅に増大させる。また、接着剤層の表面に箔が貼り付いた際の接着剤層の硬度不足から、基準以下の画像形成を招く。

【0005】

従来技術では、画像形状となった接着剤は、基材への塗布後に完全硬化及び固化しない。このため、接着剤を噴射して形成した画像を有する基材は、互いに接着しやすいため、ウェブ形態であってもシート形態であっても箔貼付け前には保管が困難であり、また、圧力がかかると伸びやすく、その上非常に湿気の影響を受けやすいため、画像が軟化して劣化する、又は、画像が硬化不足状態になることがある。また、従来技術では、硬化した接着剤の画像は、箔に圧力をかけた際に伸びや劣化がない程度まで十分硬化されていないため、箔押し画像が基準以下のものとなることも多い。更に、このような従来技術のシステムの多くは、接着剤画像をまず部分的に乾燥又は部分的に硬化及び固化させて箔にあててから完全に硬化及び固化させる必要があり、この場合、完全硬化及び固化の前の画像が伸びたり、未硬化又は部分的に硬化及び固化した接着剤がローラやその他のシステム部品上に堆積したりするため、これによっても箔押し画像が基準以下のものとなる。

10

【0006】

コールドフォイルプロセスは、印刷によりインラインで行われる。通常、このインラインプロセスでは、箔の正確な位置決めができないため、箔の無駄が生じることがある。粘着性があり、部分的には硬化していても固化が不完全な接着剤画像形状に対しては、通常、箔の正確な位置決めができないため、インラインプロセスでは箔の無駄が増えることになる。基材の小さな空所のない領域のみに接着剤画像が形成されている場合には、基材に対して正確な位置決めを行わなければ過剰な量の箔が無駄になる。

20

【0007】

コールドフォイル加工は（例えば、コンバータによる）印刷によりオフラインで行うことはできない。基材に塗布された接着剤画像が粘着性で軟質であるため、印刷施設への基材の輸送及び保管が実用的でなく望ましくないからである。

【0008】

〔ホットフォイル加工〕

ホットフォイル加工は、様々な基材に金属箔の装飾を施す際に用いられる別の手法である。ホットスタンピングとも称されるホットフォイル加工は、従来、デザインされた模様の画像が刻まれた金属板／金型を使ったホットスタンピング装置により行われる。

30

【0009】

このプロセスで使用できるホットフォイル加工用ウェブ材料は周知で広く入手可能である。この材料は一般に、ワックス層と、ラッカー層と、箔層と、箔層上に形成された接着剤層とを備えたポリエステル又は他のプラスチックのキャリアフィルムからなる。箔層上の接着剤層は、箔押しされる基材上の接着剤画像に対向して配置される。

【0010】

このプロセスでは、加熱した板／金型を箔付きフィルムのロール又はウェブの裏側に当てて剥離層を活性化させ、基材の箔押し領域に箔を転写させる。ホットフォイル加工とエンボス加工／デボス加工を組み合わせることで、触覚的效果を得ることができる。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

このホットフォイル技術によれば、基材に張り付けられる箔の模様は、金型に刻まれたデザインにより決定される。所望のデザインを金型に彫り込み、印刷ユニットに金型を取り付けて箔を基材に箔押しできるように準備を整えるには、数日から数週間かかることもある。金型彫刻プロセスには非常に費用がかかるが、特に、それぞれに新たな画像デザインが必要となるような短期作業が複数ある場合には高価となる。ホットフォイル加工では、高圧力と高温が必要であり、正確な位置合わせと高画質を維持することは難しい。

50

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の実施形態に係る独自の接着剤組成物は、インクジェットプリントヘッドを用いて基材に容易に塗布することができ、完全硬化することにより固化した、粘着性のない、乾いた感触の湿気に強い状態となり、その後必要であれば、熱と圧力を加えることで容易に粘着性になるものであり、箔を基板に正確に転写することが可能となる。これらの独自の接着剤組成物の実施形態では、インクジェットプリントヘッドを用いて接着剤を所望の画像形状に塗布することにより、金型を用いることなく、便利で、効率的で、正確な、信頼性のあるホットフォイル技術が可能となる。

【0013】

本発明の実施形態は、従来技術におけるコールドフォイル及びホットスタンピングシステムにおける課題に対処する。

【0014】

本発明の実施形態は、インクジェット印刷における非接触印刷プロセスを用いて所望の接着剤画像形状で基材に塗布される接着剤組成物を使った箔印刷システムを含む。基材は、紙、カートン用板紙、プラスチックフィルム（例えば、ポリプロピレンやポリエチレン）、及び、非接触印刷プロセスで用いられるウェブ形態又はシート形態の他の材料であってもよい。

【0015】

本実施形態の接着剤組成物は、所望の画像形状で基材に塗布された後、画像にUV又はLED照射、又は、電子線（「EB」）イオン化放射線照射により完全硬化することにより、固化した、粘着性のない、乾いた感触の湿気に強い状態となる。UV、LED又はEBを画像に照射すると、接着剤組成物は、液体から固化した不粘着性固体に室温でほぼ瞬時に変化する。このシステムでは、固化した接着剤組成物画像を更に硬化する必要性はない又はその必要性は生じない。

〔モノマ成分〕

本発明の実施形態の接着剤組成物は、UV、LED又はEBの照射により完全硬化及び固化するが、箔押し中に熱と圧力が加えられると、その露出面に沿って軟化し、正確に箔転写をするために十分な接着面性を呈することができるという独特の特性を有する。

このUV、LED又はEBの照射により完全硬化及び固化するが、熱と圧力が加えられると塗布された接着剤画像の露出面に沿って軟化し、正確に箔転写をするために十分な接着面性を呈することができるという独特の特性を達成するためには、組成物のモノマ成分は、純粋に又は最初は放射線硬化性単官能モノマであり、二官能性又は三官能性モノマが存在すれば、その濃度が慎重に制限され、その他の多官能性モノマ（三官能性モノマより大きい官能性）が組成物に含まれないようにする必要がある。より詳細には、二官能性及び/又は三官能性放射線硬化性モノマの濃度が、組成物中のモノマ成分の約20重量%以下、好ましくは約10重量%以下であり、残りのモノマ成分が1種類又はそれ以上の放射線硬化性単官能モノマでなければならない。また、低官能性フリーラジカル硬化型モノマは、組成物の不活性樹脂成分を可溶化することができなければならない、すなわち、不活性樹脂成分はモノマに可溶でなければならない。

〔オリゴマ/樹脂成分〕

組成物におけるこの成分は、1種類又はそれ以上の官能性オリゴマのみ、1種類又はそれ以上の不活性熱可塑性樹脂のみ、又は、1種類又はそれ以上の官能性オリゴマと1種類又はそれ以上の不活性熱可塑性樹脂の組み合わせを含んでもよい。「不活性熱可塑性樹脂」とは、UV、LED又はEBを照射されても重合しない熱可塑性樹脂である。使用される不活性熱可塑性樹脂（1又は複数）及びオリゴマ（1又は複数）は、最大100%固体であってもよいが、オリゴマ（1又は複数）及び樹脂（1又は複数）のガラス転移温度 T_g が、使用される低官能性フリーラジカル硬化型モノマのガラス転移温度の40%以内、好ましくは、10%以内であることが望ましい。好適な実施形態ではないが、完成品としての接着剤組成物の T_g が約20~100、好ましくは、約40~80の範囲にある

10

20

30

40

50

限り、ガラス転移温度が上記以外の不活性熱可塑性樹脂及びオリゴマを使用してもよい。

更に、固化もするが画像表面に沿って軟化もするという独自の能力を実現するためには、オリゴマ及び／又は樹脂は、更にガラス転移温度 T_g が約 $-45 \sim 250$ である必要があり、また、軟化点が約 $0 \sim 190$ 、好ましくは $60 \sim 120$ でなければならない。

〔フリーラジカル光開始剤〕

フリーラジカル光開始剤は、UV及びLED硬化型組成物のフリーラジカル硬化を達成するためには必要であるが、EB硬化型組成物には必要ではない。

本発明の実施形態の目的の1つは、EB硬化技術の適用により硬化可能であり、光開始剤の使用を必要としない接着剤組成物の提供することにある。EB硬化型接着剤組成物は、一般に、UV／LED硬化型組成物よりも臭いが少なく、より厚いコーティングや凸状画像の形成に用いることができ、転写箔により見栄えの良い画像とすることができるため、多くの用途において好ましい。EB硬化型熱活性化接着剤の実施形態は、コールドフォイル及びホットフォイルの両プロセスにおいて、食品、医薬品及び日用品の容器に対する使用にも特によく適している。

10

【0016】

UV硬化型接着剤に用いられる光開始剤は、従来の水銀UVランプによって生成・放射される帯域の化学線（例えば、 $220 \sim 410 \text{ nm}$ ）を吸収しなければならない。

【0017】

LED硬化型接着剤に用いられる光開始剤は、LEDランプから放射される帯域がより長い化学線（例えば、 395 nm 、 365 nm ）を吸収しなければならない。

20

【0018】

〔接着剤組成物の表面張力及び粘度〕

好適な実施形態においては、接着剤組成物は、 25 での表面張力が約 $22 \text{ mN/m} \sim 34 \text{ mN/m}$ 、好ましくは約 $25 \text{ mN/m} \sim 32 \text{ mN/m}$ 、より好ましくは約 $28 \text{ mN/m} \sim 30 \text{ mN/m}$ である。また、好適な実施形態においては、 25 での粘度が約 $5 \text{ cps} \sim 200 \text{ cps}$ の間、好ましくは約 $10 \text{ cps} \sim 100 \text{ cps}$ の間、より好ましくは $15 \text{ cps} \sim 40 \text{ cps}$ の間である。

【0019】

UV硬化型及びLED硬化型インクジェット熱活性化接着剤の実施形態では、以下が含まれる。

30

- (1) 不活性樹脂 約 $0 \sim 10\%$
- (2) 低官能性オリゴマ 約 $0 \sim 10\%$
- (3) 単官能モノマ 約 $45 \sim 95\%$
- (4) 二官能性モノマ 約 $0 \sim 10\%$
- (5) 三官能性モノマ 約 $0 \sim 10\%$
- (6) 光開始剤 約 $1 \sim 20\%$
- (7) アミン相乗剤 約 $0 \sim 20\%$
- (8) 消泡剤 約 $0.01 \sim 2.5\%$
- (9) 湿潤・流動剤 約 $0.01 \sim 5.0\%$
- (10) ワックス添加剤 約 $0 \sim 3\%$
- (11) 安定剤 約 $0.05 \sim 3.0\%$

40

【0020】

EB硬化型インクジェット熱活性化接着剤の実施形態では、以下が含まれる。

- (1) 不活性樹脂 約 $0 \sim 10\%$
- (2) 低官能性オリゴマ 約 $0 \sim 10\%$
- (3) 単官能モノマ 約 $40 \sim 95\%$
- (4) 二官能性モノマ 約 $0 \sim 10\%$
- (5) 三官能性モノマ 約 $0 \sim 10\%$
- (6) アミン相乗剤 約 $0 \sim 20\%$

50

(7) 消泡剤 約 0 . 0 1 ~ 2 . 5 %

(8) 湿潤・流動剤 約 0 . 0 1 ~ 5 . 0 %

(9) ワックス添加剤 約 0 ~ 3 %

(1 0) 安定剤 約 0 . 0 5 ~ 3 . 0 %

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 1 】

前述の一般的な説明及び以下の詳細な説明は、例示及び説明のみを意図するものであり、本明細書で請求又は保護される主題を限定することを意図するものではないことを理解されたい。

【 0 0 2 2 】

特に定義されない限り、本明細書で使用される全ての技術用語及び科学用語は、本発明が属する分野の当業者によって一般に理解されるものと同じ意味を有する。

【 0 0 2 3 】

本明細書で用いられる「モノマ」とは、オリゴマよりも粘度が低く、分子量が約 1 0 0 0 g / m o l 未満であり、25 における粘度が 5 0 0 c p s 以下である材料のことをいう。モノマは、重合によりオリゴマ又はポリマを形成することができる1つ以上の不飽和基を含む。

【 0 0 2 4 】

本明細書で用いられる「単官能アクリレートモノマ」という用語は、1つのアクリレート官能基又は1つのC = C二重結合を含むモノマのことをいう。

【 0 0 2 5 】

本明細書で用いられる「二官能性アクリレートモノマ」という用語は、2つのアクリレート官能基又は2つのC = C二重結合を含むモノマのことをいう。

【 0 0 2 6 】

本明細書で用いられる「三官能性アクリレートモノマ」という用語は、3つのアクリレート官能基又は3つのC = C二重結合を含むモノマのことをいう。

【 0 0 2 7 】

本明細書で用いられる「高官能性アクリレートモノマ」という用語は、4つ以上のアクリレート官能基又は4つ以上のC = C二重結合を含むアクリレートモノマのことをいう。

【 0 0 2 8 】

本明細書で用いられる「(メタ)アクリレート」及び「(メタ)アクリル酸」という用語は、アクリレート化合物とメタクリレート化合物の両方を含む。

【 0 0 2 9 】

本明細書で用いられる「エトキシ化」という用語は、エチレンオキシドを用いて鎖を延長した化合物のことをいう。

【 0 0 3 0 】

本明細書で用いられる「プロポキシ化」という用語は、酸化プロピレンを用いて鎖を延長した化合物のことをいう。

【 0 0 3 1 】

本明細書で用いられる「アルコキシル化」という用語は、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのいずれか又は両方を用いて鎖を延長した化合物のことをいう。

【 0 0 3 2 】

本明細書で用いられる「オリゴマ」とは、粘度がモノマの粘度よりも高く、分子量が約 5 0 0 0 g / m o l ~ 2 0 0 0 0 0 g / m o l であり、1つ以上の不飽和基を有し、重合してより高分子量ポリマを形成することができる材料のことをいう。「官能性オリゴマ」は、本発明の実施形態で用いられるモノマに溶解し、UV、LED又はEBの照射により迅速に硬化し、硬化後は柔軟であり、また、硬化後に加熱されると粘着性を呈する上述したオリゴマである。

【 0 0 3 3 】

本明細書で用いられる「分子量」という用語は、特に明記しない限り、数平均分子量を

10

20

30

40

50

意味する。

【 0 0 3 4 】

本明細書で用いられる「ポリマ」とは、主に又は全体が多数の同様の分子単位を結合してなる分子構造を有する巨大分子のことをいう。

【 0 0 3 5 】

本明細書で用いられる「不活性樹脂」という用語は、 $C = C$ 結合又は他の反応基を含まず、UV、LED又はEBを照射してもモノマ/オリゴマと反応しない樹脂のことをいう。

【 0 0 3 6 】

本明細書で用いられる「熱可塑性樹脂」という用語は、特定の温度以上ではしなやか又は成形可能であり、冷却すると凝固するプラスチック材料又はポリマのことをいう。

10

【 0 0 3 7 】

本明細書で用いられる「エネルギー硬化型」とは、紫外線（UV）照射、発光ダイオード（LED）照射及び電子線照射を含む適切なエネルギー源への曝露に反応して起こる硬化のことをいう。

【 0 0 3 8 】

本明細書で用いられる「硬化（cure、curing）」とは、モノマ及び/又はオリゴマ単位を重合、固化及び/又は架橋してポリマを形成するプロセスのことをいう。

【 0 0 3 9 】

本明細書で用いられる「室温」という用語は、 $23 \sim 25$ の周囲温度のことをいう。

【 0 0 4 0 】

本明細書で用いられる「熱活性化可能な又は熱活性化された」とは、加熱及び加圧に応じた硬化樹脂又は硬化接着剤の活性のことをいう。

20

【 0 0 4 1 】

本明細書で用いられる「被覆量」という用語は、基材の所定の側面又は表面に塗布される接着剤の量のことをいう。これは通常、基材の1平方メートルあたりの組成物のグラム（「gsm」）で表される。

【 0 0 4 2 】

本明細書で用いられる「インライン」という用語は、印刷装置と箔押し装置が互いに水平に取り付けられて共通に駆動される別個のユニットである箔押しシステムのことをいう。

【 0 0 4 3 】

本明細書で用いられる「オフライン」という用語は、印刷装置と箔押し装置が、異なる場所に設置された又は互いに水平に設置された、共通に駆動されない別個のユニットである箔押しシステムのことをいう。

30

【 0 0 4 4 】

本開示では、特に指定されない限り、全てが重量部及び重量パーセンテージ（総重量に対する重量%）で示されており、温度は全て である。

【 0 0 4 5 】

〔不活性熱可塑性樹脂〕

接着剤組成物の実施形態で使用される樹脂は不活性であり、実施形態の組成物中でモノマ又はオリゴマと反応しない。これらの慎重に選択された不活性熱可塑性樹脂は、フィルムの柔軟性にも寄与し、硬化プロセス中のフィルム収縮を軽減し、表面の軟化、粘着性及び接着性を向上させ、硬化した接着剤組成物が基材に強固に接着するのに役立つ。しかし、熱硬化性樹脂は使用しなくてもよい。

40

【 0 0 4 6 】

不活性熱可塑性樹脂は、ロジンエステル樹脂、セルロース樹脂、ポリエステル樹脂、アルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、アクリレート樹脂、メタクリレート樹脂、尿素 - アルデヒド樹脂、塩化ビニル共重合体、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、アルキド樹脂及びフタル酸樹脂から選択されてもよい。現在のところ、メタクリル樹脂が好ましい。不活性樹脂は、分子量が約 $800 \text{ g/mol} \sim 200000 \text{ g/mol}$ の範囲内、好ましくは約 $10000 \text{ g/mol} \sim$

50

60000 g/mol の範囲でなければならない。

【0047】

使用してもよいアクリル、メタクリル、アクリレート及びメタクリレート樹脂としては、Dow社製のParaloid DM-55（メチルメタクリレート共重合体：分子量6000、Tg70）、Paraloid B44（MMA/EA共重合体：分子量14000、Tg60）、Lucite社製のElvacite 4036（当時Ineos Acrylics社、分子量60000、Tg50）、Elvacite 2046（イソブチル/n-ブチルメタクリレート共重合体：分子量165000、Tg35）、Elvacite 2013（メチルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート共重合体：分子量34000、Tg76）、Elvacite 2043（エチルメタクリレート共重合体：分子量50000、Tg66）、DSM社製のNeoCryl B735（メチルメタクリレート共重合体：分子量40000、Tg74）、NeoCryl B300（MMA/BMA共重合体：分子量16000、Tg45）、NeoCryl B302（MMA共重合体：分子量5000、Tg80）、DAI社製のDianal BR 106（n-ブチルメタクリレート共重合体：分子量60000、Tg60）、Evonik社製のDegalan 64/12（アクリル樹脂：分子量68000、Tg58）、オルネクス社製のEbecryl 168（酸性メタクリル酸塩共重合体、分子量及びTgの詳細不明）、Ebecryl 170（酸性メタクリル酸塩共重合体、分子量及びTgの詳細不明）、Ebecryl 745（アクリルポリマ、分子量の詳細不明、Tg30）、及び、Estron Chemical社製のLUMICRYL 1000（アクリル樹脂、分子量及びTgの詳細不明）が挙げられる。

【0048】

使用してもよいアルデヒド樹脂としては、BASF社のLaropal A 81（アルデヒド樹脂：分子量の詳細不明、Tg57）、Laropal A 101（アルデヒド樹脂：分子量の詳細不明、Tg73）、及び、Evonik社の樹脂SK（水素化アセトフェノンホルムアルデヒド樹脂：Tg90）が挙げられる。

【0049】

使用してもよいビニル樹脂としては、Wacker社製のVinnol E15/48H（塩化ビニル（VC）約84重量%とアクリル酸エステル約16重量%のヒドロキシル含有共重合体）、DuPont社製のELVAX 150（エチレン酢酸ビニル共重合体：融点63）、ELVAX 40L-03（エチレン酢酸ビニル共重合体、融点58）、ELVAX CE9619-1（エチレン酢酸ビニル共重合体、融点87）、及び、Dow社製のVYHH（分子量27000、Tg72）、VMCC（分子量19000、Tg72）、VWCH（分子量27000、Tg74）が挙げられる。

【0050】

使用してもよいロジンエステル樹脂としては、Arizona Chemical社製のSylvatrac RE 40（分子量及びTgの詳細不明）、及び、Akzo社製のFiltrez 526（フマル酸変性ロジンエステル、分子量の詳細不明、Tg72）、Filtrez 629（フェノール変性ロジンエステル、分子量の詳細不明、融点155）が挙げられる。

【0051】

使用してもよいポリエステル樹脂としては、Sartomer社製のCN-790（Tg55）、及び、Eastman社製のSAIB 100（スクロース酢酸イソブチル：分子量856）が挙げられる。

【0052】

使用してもよいセルロース系樹脂としては、Eastman社製のCAB 551-0.01（酢酸酪酸セルロース：分子量16000、Tg85）が挙げられる。

【0053】

使用してもよい炭化水素樹脂としては、Cray Valley社製のNorsolene S135（不活性芳香族炭化水素樹脂：Tg81.7）、Norsolene S1

10

20

30

40

50

25 (不活性芳香族炭化水素樹脂: $T_g 71.1$)、Norsolene S105 (不活性芳香族炭化水素樹脂: $T_g 53.5$)、Norsolene S95 (不活性芳香族炭化水素樹脂: $T_g 46.3$)、Norsolene S85 (不活性芳香族炭化水素樹脂: $T_g 45$)、Norsolene A90 (不活性芳香族炭化水素樹脂: $T_g 46.4$)、Wingtack 86 (不活性芳香族炭化水素樹脂: $T_g 52$)、Wingtack 98 (脂肪族C-5炭化水素樹脂: $T_g 48$)、及び、Neville Chemical社製のNEVTAC 100 (C5脂肪族炭化水素樹脂: 分子量2850)が挙げられる。

【0054】

本実施形態においては、1種類の熱可塑性樹脂又は2種類以上の熱可塑性樹脂の組み合わせを使用することができる。多くの用途において、2種類以上の異なる熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。

10

【0055】

接着剤組成物の実施形態において、オリゴマ/樹脂成分中の不活性樹脂の濃度は、0~100重量%、好ましくは約50重量%~100重量%であり、樹脂/オリゴマ成分の残部はオリゴマであり、その量は好ましくは約80~100重量%である。接着剤組成物中に存在する不活性樹脂の総量は、約0~10重量%、好ましくは約1~8重量%、また、より好ましくは約2~6重量%である。

【0056】

好ましい不活性熱可塑性樹脂は、ガラス転移温度(T_g)が約-20~250、好ましくは約10~100、より好ましくは約20~90であり、分子量が800g/mol~200000g/mol、好ましくは約7000g/mol~80000g/mol、より好ましくは約10000g/mol~60000g/molとなる熱可塑性樹脂である。

20

【0057】

現在のところ好ましい不活性熱可塑性樹脂は、Paraloid B44 (固形アクリル樹脂(MMAコポリマ): $T_g 60$)、Elvacite 2013 (固形メタクリレート樹脂: $T_g 76$)、Dianal BR 106 (固形メタクリレート樹脂: $T_g 58$)、Laropal A 81 (アルデヒドケトン樹脂: $T_g 73$)、及び、SK樹脂 (水素化アセトフェノン-ホルムアルデヒド樹脂: $T_g 90$)である。

30

【0058】

〔オリゴマ〕

1種類又はそれ以上の官能性オリゴマを使用してもよい。本実施形態の接着剤組成物に含まれるオリゴマは、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート及びポリウレタン(メタ)アクリレートから選択される。

【0059】

オリゴマは、分子量が約100000g/mol未満であり、室温における粘度が約100000cps未満でなければならない。更により好ましいオリゴマは、分子量が約75000g/mol未満であり、室温における粘度が約50000cps未満の単官能ポリウレタンアクリレートである。別の好ましいオリゴマは、分子量が約10000g/mol未満であり、室温における粘度が10000cps未満の単官能ポリウレタンアクリレートである。

40

【0060】

オリゴマは、1種類のアクリレート樹脂であっても、2種類以上のアクリレート樹脂の組み合わせであってもよい。オリゴマは、ガラス転移温度(T_g)が、約-45~約175、好ましくは約10~100、より好ましくは約20~80であってもよい。

【0061】

使用できるエポキシ(メタ)アクリレートの例としては、オルネクス社製のEbecr

50

y l 3 7 0 2 (脂肪酸変性ビスフェノール A 型エポキシジアクリレート : T g 5 6) 、 E b e c r y l 3 7 0 3 (アミン変性ビスフェノール A 型エポキシジアクリレート : T g 5 7) 、 E b e c r y l 3 7 2 0 (ビスフェノール A 型エポキシジアクリレート : T g 6 7) 、 E b e c r y l 3 7 2 1 (変性ビスフェノール A 型エポキシジアクリレート樹脂) が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

使用できるポリエステル (メタ) アクリレートの例としては、 S a r t o m e r 社製の C N - 2 9 9 (四官能性アクリル化ポリエステルオリゴマ : T g 1 5) 、 R a h n 社製の G e n o r a d 4 0 (メタクリル化リン酸エステル : T g の詳細不明) 、 オルネクス社製の E b e c r y l 8 3 (アミン変性ポリエステルアクリレート : T g 6) 、 E b e c r y l 4 3 6 (反応性希釈剤トリメチロールプロパントリアクリレートで 4 0 % 希釈した反応性塩素化ポリエステル樹脂 : T g 5 4) 、 E b e c r y l 4 3 8 (反応性希釈剤 O T A - 4 8 0 で 4 0 % 希釈した反応性塩素化ポリエステル樹脂 : T g 3 7) 、 E b e c r y l 4 5 0 (脂肪酸変性ポリエステルヘキサアクリレート : T g 1 7) 、 E b e c r y l 4 5 2 (低粘度ポリエステルアクリレートオリゴマ : T g の詳細不明) 、 E b e c r y l 8 1 0 (ポリエステルテトラアクリレート : T g 3 1) 、 E b e c r y l 8 1 2 (低粘度ポリエステルアクリレート : T g 7 2) 、 E b e c r y l 8 2 0 (低粘度ポリエステルアクリレート : T g の詳細不明) 、 E b e c r y l 8 7 0 (脂肪酸変性ポリエステルヘキサアクリレート : T g 4 1) 、 E b e c r y l 4 7 4 4 (ポリエステルアクリレート : T g 2 3) 及び E b e c r y l 5 8 4 9 (バイオ由来のポリエステルアクリレート、 T g 8 4) が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

使用できるポリエーテル (メタ) アクリレートの例としては、オルネクス社製の E b e c r y l 8 0 (アミン変性ポリエーテルテトラアクリレート : T g 5 0) 、 E b e c r y l 8 1 (アミン変性ポリエーテルアクリレート : T g - 1 8) 及び E b e c r y l 8 5 (低粘度アミン変性ポリエーテルアクリレート : T g の詳細不明) が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

使用できるポリウレタン (メタ) アクリレートの例としては、 S a r t o m e r 社製の C N - 1 3 1 (芳香族モノアクリレートオリゴマ : T g 4) 、 R a h n 社製の G e n o m e r 4 1 8 8 / M 2 2 (I B O A (モノマ) 3 5 % の単官能ウレタンアクリレート : T g - 3) 、 オルネクス社製の E b e c r y l 2 7 1 (二官能性脂肪族ウレタンアクリレート : T g 1 9) 、 E b e c r y l 2 4 2 (反応性希釈剤 I B O A で 3 0 重量 % 希釈した脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマ : T g 4 6) 、 E b e c r y l 1 2 9 1 (六官能性脂肪族ウレタンアクリレート : T g 8 0) 、 E b e c r y l 4 1 0 0 (脂肪族ウレタントリアクリレート : T g 2 2) 、 E b e c r y l 4 2 0 0 (脂肪族ウレタンアクリレート、 T g 1 2) 、 E b e c r y l 5 1 2 9 (六官能性脂肪族ウレタンアクリレート : T g 3 0) 、 E b e c r y l 8 2 1 0 (脂肪族ウレタンアクリレート、 T g 6 8) 、 E b e c r y l 8 2 9 6 (脂肪族ウレタンアクリレート、 T g - 1) 、 E b e c r y l 8 4 0 2 (脂肪族ウレタンジアクリレート : T g 1 4) 、 E b e c r y l 8 4 1 1 (反応性希釈剤イソボルニルアクリレートで 2 0 重量 % 希釈した脂肪族ウレタンジアクリレート : T g - 1 8) 、 E b e c r y l 8 4 6 5 (脂肪族ウレタントリアクリレートオリゴマ : T g 3 6) 、 E a t e c r y l 8 6 0 4 (脂肪族ウレタンテトラアクリレート : T g 7 9) 、 E b e c r y l 2 2 0 (六官能性芳香族ウレタンアクリレート : T g 4 9) 、 E b e c r y l 4 5 0 0 (芳香族ウレタンアクリレート : T g 9) 及び E b e c r y l 4 8 4 9 (反応性希釈剤 1 , 6 - ヘキサンジオールジアクリレート (H D D A) で 1 5 重量 % 希釈した芳香族ウレタンジアクリレート : T g 2 9) が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

本実施形態の接着剤組成物に存在する官能性オリゴマの総量は、接着剤組成物の重量に対して 0 ~ 1 0 % 、好ましくは約 1 % ~ 8 % 、より好ましくは約 2 % ~ 6 % の濃度でなければならない。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

現在のところ好ましいオリゴマの例としては、Geneomer 4188 (IBOA (モノマ) で希釈した単官能ウレタンアクリレート: Tg - 3)、Ebecryl 242 (IBOA (モノマ) で希釈した脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマ: Tg 46) 及び CN 131 (芳香族モノアクリレートオリゴマ: Tg 4) が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

〔単官能モノマ〕

単官能モノマは、1つのアクリレート官能基又は1つのC=C二重結合を含まなければならない。使用してもよい単官能モノマの例としては、脂肪族モノ(メタ)アクリレート、芳香族モノ(メタ)アクリレート、アルコキシル化(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフルル(メタ)アクリレート、アルコキシル化テトラヒドロフルフルル(メタ)アクリレート、モノアクリル酸、N-ビニル化合物及びアクリルアミド化合物が挙げられる。これらはSartomer社、オルネクス社、BASF社、Rahn社などの供給業者から入手可能であり、例えば、以下のものがある。

(1) BASF社のLaromer TBCH: t-ブチルシクロヘキシルアクリレート(分子量210、Tg 84、粘度8 cps、表面張力: 28.5)

(2) Sartomer社のSR203: テトラヒドロフルフルルメタアクリレート(分子量170、粘度5 cps、表面張力: 35)

(3) Sartomer社のSR285 T: テトラヒドロフルフルルアクリレート(分子量156、Tg - 15、粘度6 cps、表面張力: 36)

(4) Sartomer社のSR257: ステアリルアクリレート(分子量314、Tg 35、粘度3 cps、表面張力: 30.9)

(5) Sartomer社のSR324: メタクリル酸ステアリル(分子量339、Tg 38、粘度14 cps、表面張力: 30.6)

(6) Sartomer社のSR339: 2-フェノキシエチルアクリレート(分子量192、Tg 5、粘度12 cps、表面張力: 39)

(7) Sartomer社のSR340: メタクリル酸2-フェノキシエチル(分子量206、Tg 54、粘度10 cps、表面張力: 38)

(8) Sartomer社のSR420: 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート(分子量196、Tg 29、粘度6 cps、表面張力: 27)

(9) Sartomer社のCD421 A: 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルメタアクリレート(分子量210、Tg 145)

(10) Sartomer社のSR531: 環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート(分子量200、Tg 10、粘度15 cps、表面張力: 33)

(11) Sartomer社のSR423 A: メタクリル酸イソボルニル(分子量222、Tg 110、粘度10 cps、表面張力: 31)

(12) Sartomer社のSR506: イソボルニルアクリレート(分子量208、Tg 88、粘度8 cps、表面張力: 32)

(13) BASF社の4HBA: 4-ヒドロキシブチルアクリレート(分子量144、Tg - 40、粘度11 cps、表面張力: 35)

(14) KJケミカルズ株式会社(日本)のACMO: N-アクリロイルモルホリン(分子量141、Tg 145、粘度12 cps、表面張力: 45)

(15) BASF社のNVC: N-ビニルカプロラクタム(分子量139、Tg 147、粘度5 cps、表面張力: 43.9)

(16) BASF社のNVP: N-ビニルピロリドン(分子量111、Tg 150、粘度2.5 cps、表面張力: 32.5)

(17) Eastman社のDMAC: ジメチルアセトアミド(分子量87.2、MP 14、粘度2.5 cps、表面張力: 32)

(18) 日本化成株式会社のDAAM: ジアセトンアクリルアミド(分子量229、Tg 77、粘度18 cps、表面張力: 30.6)

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

〔二官能性モノマ〕

二官能性モノマを用いる場合、2つのアクリレート官能基又は2つのC = C二重結合が含まれていなければならない。これら二官能性モノマを含む接着剤の実施形態では、通常、単官能モノマのみを含む接着剤の実施形態よりも速く硬化する。使用してもよい二官能性モノマの例としては、脂肪族ジ(メタ)アクリレート、芳香族ジ(メタ)アクリレート、アルコキシ化脂肪族ジ(メタ)アクリレート、アルコキシ化芳香族ジ(メタ)アクリレート、グリコールジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。これらはSartomer社、オルネクス社、BASF社、Rahn社などの供給業者から入手可能であり、例えば、以下のものがある。

(1) CD564: アルコキシ化ヘキサンジオールジアクリレート、分子量401、粘度25cps、表面張力33、Tg14度

(2) PR01131: プロボキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、粘度15cps、表面張力32、Tg32

(3) SR213: 1,4-ブタンジオールジアクリレート、分子量198、粘度8cps、表面張力36、Tg45

(4) SR214: 1,4-ブタンジオールジメタクリレート、分子量226、粘度7cps、表面張力34、Tg55

(5) SR230: ジエチレングリコールジアクリレート、分子量214、粘度12cps、表面張力38、Tg100

(6) SR231: ジエチレングリコールジメタクリレート、分子量242、粘度8cps、表面張力35、Tg66

(7) SR238b: 1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、分子量118、粘度9cps、表面張力36、Tg43

(8) SR239: 1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、分子量254、粘度8cps、表面張力34、Tg30

(9) SR247: ネオペンチルグリコールジアクリレート、分子量212、粘度10cps、表面張力33、Tg107

(10) SR272: トリエチレングリコールジアクリレート、分子量259、粘度15cps、表面張力39、Tg48

(11) SR297: 1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、分子量226、粘度7cps、表面張力32、Tg85

(12) SR306F: トリプロピレングリコールジアクリレート、分子量300、粘度15cps、表面張力33、Tg62

(13) SR349: エトキシ化(3)ビスフェノールAジアクリレート、分子量469、粘度1600cps、表面張力44、Tg67

(14) SR508: ジプロピレングリコールジアクリレート、分子量242、粘度10cps、表面張力33、Tg104

(15) SR540: エトキシ化(4)ビスフェノールAジメタクリレート、分子量541、粘度555cps、表面張力35、Tg108

(16) SR541: エトキシ化(6)ビスフェノールAジメタクリレート、分子量629、粘度440cps、表面張力35、Tg54

(17) SR601: エトキシ化(4)ビスフェノールAジアクリレート、分子量513、粘度1080cps、表面張力37、Tg60

(18) SR602: エトキシ化(10)ビスフェノールAジアクリレート、分子量777、粘度610cps、表面張力38、Tg2

(19) SR833S: トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、分子量304、粘度130cps、表面張力38、Tg186

(20) SR9003B: プロボキシ化(2)ネオペンチルグリコールジアクリレート、分子量212、粘度15cps、表面張力32、Tg32

10

20

30

40

50

(2 1) S R 9 2 0 9 a : アルコキシル化脂肪族ジアクリレート、粘度 1 5 c p s 、表面張力 3 5 、 T g 4 8

【 0 0 6 9 】

〔三官能性モノマ〕

三官能性モノマは、存在する場合、3つのアクリレート官能基又は3つのC=C二重結合を含む。三官能性モノマを含む接着剤の実施形態では、通常、二官能性モノマのみを含む接着剤の実施形態よりも速く硬化する。使用してもよい三官能性モノマの例としては以下が挙げられる。

(1) S R 3 5 0 : トリメチロールプロパントリメタクリレート、分子量 3 3 8 、粘度 4 4 c p s 、表面張力 3 4 、 T g 2 7

10

(2) S R 3 5 1 H : トリメチロールプロパントリアクリレート、分子量 2 9 6 、粘度 1 0 6 c p s 、表面張力 3 6 、 T g 6 2

(3) S R 3 6 8 D : 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、分子量 3 7 5 、粘度 3 3 0 c p s 、表面張力 3 7 、 T g 6 1

(4) S R 4 4 4 : ペンタエリスリトールトリアクリレート、分子量 2 9 8 、粘度 5 2 0 c p s 、表面張力 3 9 、 T g 1 0 3

(5) S R 4 5 4 : 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、分子量 4 2 9 、粘度 1 1 0 c p s 、表面張力 4 0 、 T g 1 0 3

(6) S R 5 0 1 : プロポキシ化(6) トリメチロールプロパントリアクリレート、分子量 6 4 5 、粘度 1 2 5 c p s 、表面張力 3 3 、 T g 2 1

20

(7) S R 9 0 2 0 : プロポキシ化(3) グリセリルトリアクリレート、分子量 4 2 2 、粘度 9 5 c p s 、表面張力 3 6 、 T g 1 8

【 0 0 7 0 】

接着剤組成物の実施形態において使用されるモノマは、分子量が約 1 0 0 0 g / m o l 未満で粘度が約 1 0 0 c p s 未満、好ましくは分子量が約 5 0 0 g / m o l 未満で粘度が約 5 0 c p s 未満、より好ましくは分子量が約 2 5 0 g / m o l 未満で粘度が約 2 0 c p s 未満でなければならない。

【 0 0 7 1 】

また、モノマは、表面張力が 2 6 ~ 4 3 d y n / c m 、好ましくは 2 6 ~ 3 6 d y n / c m 、より好ましくは 2 6 ~ 3 2 d y n / c m でなければならない。

30

【 0 0 7 2 】

そして、モノマは、重合後のガラス転移温度(T g) が約 - 2 0 ~ 1 7 5 、好ましくは約 1 0 ~ 1 0 0 、より好ましくは約 2 0 ~ 9 0 でなければならない。

【 0 0 7 3 】

接着剤組成物の実施形態で使用されるモノマ(1 又は複数) の総濃度は、接着剤組成物の重量に対して約 4 5 ~ 9 5 % の範囲、より好ましくは約 6 0 % ~ 8 0 % の範囲でなくてはならない。

【 0 0 7 4 】

接着剤組成物の実施形態で使用されるモノマは、100%が単官能モノマであってもよい。S a r t o m e r 社の S R 5 0 6 (分子量 2 0 8 、 T g 8 8 、粘度 8 c p s 、表面張力 : 3 2) などのイソボルニルアクリレートは、硬化速度、接着性及び箔の転写品質の観点から特に好ましい単官能モノマであることがわかっている。B A S F 社の L a r o m e r T B C H (分子量 2 1 0 、 T g 8 4 、粘度 8 c p s 、表面張力 : 2 8 . 5) などの t - ブチルシクロヘキシルアクリレートは、硬化速度、接着性及び箔の転写品質の観点から特に好ましいもう1つの単官能モノマである。

40

【 0 0 7 5 】

また、実施形態で使用されるモノマは、N - ビニルカプロラクタム(分子量 1 3 9 、 T g 1 4 7 、粘度 5 c p s 、表面張力 : 4 3 . 9) 、N - ビニルピロリドン(分子量 1 1 1 、 T g 1 5 0 、粘度 2 . 5 c p s 、表面張力 : 3 2 . 5) 、ジアセトンアクリルアミド(分子量 2 2 9 、 T g 7 7 、粘度 1 8 c p s 、表面張力 : 3 0 . 6) などのビニル含

50

有モノマ又はアクリルアミドモノマを含んでもよく、硬化速度を増加させると共に硬化フィルムの表面特性を向上させるために、全モノマ組成の25%未満、好ましくは15%未満、より好ましくは、10%未満の量で含まれてもよい。

【0076】

接着剤組成物の実施形態の一部の例では、最大20重量%、好ましくは10重量%以下の二官能性又は三官能性モノマ（例えば、SR-833：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート及びSR-454：エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート（Sartomer社製）、VEEA（日本触媒製、アクリル酸2-（2-ビニロキシエトキシ）エチル）が含まれてもよい。

【0077】

多官能性モノマを加えないようにすることで、又は、好適ではないが多官能性モノマを二官能性及び三官能性モノマに限定し、その濃度を組成物中の全モノマ成分の20%以下、好ましくは10%以下に制限し、それより高官能性のモノマを加えないようにすることで、良好な硬化速度と望ましい印刷画像特性が得られることは、本発明の実施形態における予想外の発見である。この発見は、現在認められている従来の接着剤、インク及びコーティング製品において所望の迅速な硬化速度を達成するために一般に高官能性モノマを用いることもある現状とは相反している。

【0078】

〔その他の組成成分〕

本発明の実施形態において含まれる他の成分としては、一般に、光開始剤（UV及びLED硬化型組成物用）、相乗剤、安定剤、湿潤剤/流動剤、消泡剤及びワックス化合物がある。

【0079】

〔光開始剤〕

光開始剤は、UV又はLED硬化中にフリーラジカル光重合を開始させる。タイプI（開裂型）及びタイプII（水素引き抜き型）の両光開始剤を用いることができる。EB硬化型接着剤組成物には、光開始剤を使う必要はない。

【0080】

UV及びLED硬化型インクジェット組成物は、1種類又はそれ以上の光開始剤を含んでもよい。UV及びLED硬化型接着剤組成物に適用できる光開始剤の例としては、ベンゾフェノン、ベンゾインエーテル及びそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されない。これらには、ベンゾフェノン、クロロベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、トリメチルベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、及び、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン、プロピルベンゾインなどのアルキルベンゾインが含まれる。これら光開始剤は、Omnirad BP、Omnirad 4MBZ、Omnirad 4PBZ、Omnirad OMBB、Omnirad 4HBL、Omnirad BEM、Omnirad EMK、Omnirad MBF及びOmnirad BDKがIGM社から入手可能である。使用してもよい他の光開始剤には、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパノン及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-（4-イソプロピルフェニル）プロパノンなどの α -ヒドロキシケトンが含まれる。これら光開始剤は、Omnirad 73、Omnirad 481がIGM社から入手可能な製品である。使用してもよい更に他の光開始剤としては、IGM社の市販品であるIrgacure 369、907、1300などの α -アミノケトン及びその誘導体、IGM社の市販品であるOmnirad ITX及びOmnirad DETXなどのチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン及び2-エチルチオキサントンを含むチオキサントン及びその誘導体、IGM社の市販品であるOmnirad TPO、Omnirad TPO-L及びOmnirad 380などのアシルホスフィン及びその誘導体が挙げられる。

【0081】

高分子ベンゾフェノン誘導体、高分子アミノ安息香酸塩、高分子チオキサントン誘導体、高分子 α -ヒドロキシケトンもUV及びLED硬化型接着剤組成物用に適している光開始剤である。その市販製品としては、高分子ベンゾフェノン誘導体ではRahn社のGENOPOL BP-1及びIGM社のOmni pol BP、高分子アミノ安息香酸塩ではRahn社のGENOPOL AB-1及びIGM社のOmni pol ASA、高分子チオキサントン誘導体ではRahn社のGENOPOL TX-1及びIGM社のOmni pol TX、高分子 α -ヒドロキシケトンではChitec社のChivacure 150及び70が挙げられる。

【0082】

UV硬化型接着剤の実施形態において使用される光開始剤は、従来の水銀UVランプによって生成される広帯域の化学線（例えば、220nmから410nmまで）を吸収する。LED硬化型接着剤の実施形態において使用される光開始剤は、LEDランプから放射される帯域がより長い化学線（例えば、395nm、365nm）を吸収する。

10

【0083】

接着剤中に存在する光開始剤の量は、通常、接着剤組成物の重量に対して20%未満でなければならず、接着剤組成物の重量に対して15%未満、10%未満、又は、5~10%の間であってもよい。現在のところ、約10~15%の濃度が好ましい。

【0084】

ホットフォイル加工のUV硬化型熱活性化インクジェット接着剤用の光開始剤としては、IGM社のOmni rad 481（1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン）及びOmni rad ITX（2-イソプロピルチオキサントン）が現在のところより好ましい。

20

【0085】

ホットフォイル加工のUV硬化型熱活性化インクジェット接着剤用の光開始剤としては、IGM社のIrgacure 907（2-メチル-1-[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン）、Omni rad ITX（2-イソプロピルチオキサントン）、Irgacure 819（ビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキシド）、Irgacure 369（2-ベンジル-2-（ジメチルアミノ）-4'-モルホリノブチロフェノン）及びOmni rad TPO（2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド）が好ましい。

30

【0086】

〔相乗剤〕

組成物の実施形態においては、光重合中の酸素阻害を抑制して硬化速度を向上させるために相乗剤が含まれることが好ましい。遊離アミン相乗剤が含まれていてもよい。適切な遊離アミン相乗剤の例としては、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、2-（ジメチルアミノ）エチル安息香酸、4-（ジメチルアミノ）安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシルが挙げられるが、これらに限定されない。単官能性アミンとアクリル酸アミンの相乗剤が、現在のところより好ましい相乗剤である。その例としては、IGM社のEHA（単官能アミン）や、Sartomer社のCN3175、Rahn社のGENOPOL AB-1がある。

40

【0087】

アクリル酸アミン相乗剤又は高分子アミン相乗剤も接着剤に配合されてもよい。市販品のアクリル酸アミン相乗剤としては、オルネクス社製のEbecryl 7100、Ebecryl 115及びEbecryl p116、Sartomer社製のCN374、CN381、CN-1002、CN3705、CN3715、CN3735、CN3755、BASF社製のLaromer PO 94F、Laromer P077Fが挙げられる。市販品の高分子アミン相乗剤としては、IGM社製のOmni pol ASA、Omni pol SZ、及び、Rahn社製のGENOPOL AB-1が挙げられる。

【0088】

相乗剤は、好ましくは、接着剤組成物の重量に対して0~20重量%、好ましくは2重

50

量%～15重量%、より好ましくは3重量%～10重量%の量で接着剤組成物に含まれる。

【0089】

〔安定剤／重合禁止剤〕

接着剤組成物の実施形態では、製造、保管及び輸送中の接着剤の凝集や従来のゲル化を防ぎ、硬化した組成物の表面クラックを抑制する／無くすのに役立つ1種類又はそれ以上の重合禁止剤又は安定剤が含まれる。適切な禁止剤の例としては、フェノール系材料（例えば、ベンゾキノン、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ブチル化ヒドロキシトルエン）、フェノチアジン、ニトロソフェニルヒドロキシアルミニウム塩、ベンゾトリアゾールアルミニウム塩アミン錯体、芳香族アミン、ニトロキシル化合物が挙げられる。

10

【0090】

現在好ましい安定剤／重合禁止剤としては、Genorad-16（アクリル酸エステル中に禁止剤が入ったもの）が挙げられ、約0.05%～3.0%の濃度、好ましくは約0.1%～2.0%、最も好ましくは約0.2%～約0.2～1.0%の濃度とされる。

【0091】

〔湿潤剤／流動剤〕

従来の湿潤剤／流動剤を接着剤組成物に含有させて、表面張力を変更し、流動特性／レベリング特性を制御し、基材を適切に湿潤させ、塗布時に接着剤が適切に流動・水平化するようにすることができる。湿潤剤／流動剤は、シリコン非含有タイプ（例えば、アクリレートポリマ）としても、シリコン含有タイプ（例えば、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン）としてもよい。湿潤剤／流動剤（例えば、Trilogy Groupから入手可能なRadadd 1116、オルネクス社から入手可能なEbecryl 1360）の濃度は、使用する特定の薬剤によって異なるが、一般的には、接着剤組成物の重量に対して少なくとも約0.1%から約5%以下の濃度で存在する。

20

【0092】

〔脱気剤／消泡剤〕

接着剤組成物の実施形態では、従来の抑泡剤や破泡剤を脱気剤及び／又は消泡剤として含有させてもよい。消泡剤は、一般に、液体表面における大きい泡の形成を抑制するために含まれている。脱気剤は、一般に、塗布中に塗布膜に混入した空気をできるだけ早く除去するために含まれている。これら材料の例としては、ポリアクリレート、ポリグリコール、ポリオール、ポリシロキサン、オキシアルキレンアミン、シリコンの油及び流体、ポリエーテル変性メチルアルキルポリシロキサン共重合物、及び、それらの組み合わせが挙げられる。

30

【0093】

使用できる脱気剤の例としては、Evonik社製のTEGO 910（シリコンフリーポリマ）、TEGO 920（シリコンフリー空気抜き剤）、TEGO 900（有機変性ポリシロキサン）、及び、Byk社製のByk-500（シリコンフリー空気抜き剤）が挙げられる。

【0094】

使用できる消泡剤の例としては、Evonik社製のTEGO Foamex N（ジメチルポリシロキサン）、TEGO 810（ポリエーテルシロキサンコポリマー）、TEGO 845（有機変性ポリシロキサン）、BYK社製のByk-535（シリコンフリーポリマ）、BYK-055（破泡性ポリマのシリコンフリー溶液）、BYK-1790（シリコンフリーポリマ系消泡剤）、BYK-1791（シリコンフリー・芳香族フリーポリマ系消泡剤）、Emerald Performance Materials社製のFoamblast UV D（シリコン／シリカ濃縮泡制御剤）が挙げられる。

40

【0095】

接着剤組成物の実施形態においては、接着剤組成物の重量に対して0.01%～2.5%、好ましくは0.1%～2.0%、より好ましくは0.25%～1.5%の量で、脱気剤のBYK-500（シリコンフリーの空気抜き剤）、BYK-535（シリコンフ

50

リーポリマ)、又は、B Y K - 1 7 9 1 (シリコンフリー・芳香族フリーポリマ系消泡剤)を含有させてもよい。

【0096】

〔ワックス〕

接着剤組成物の実施形態においては、合成ワックス、半結晶性ワックス、石油ワックス、微結晶ワックス、パラフィンワックス、動物性ワックス、植物性ワックス、カルナバワックス、ミネラルワックスから選択されるワックスを含有させてもよい。分散させた後のワックス(使用する場合は、組成物が安定し続け、接着剤をインクジェットプロセスで塗布する際にプリントヘッドが詰まることがないように、接着剤組成物の実施形態で用いられる他の成分との相溶性が必要とされる。

10

【0097】

例えば、カルナバワックス L a n c o (登録商標) 1 9 5 5 S F (L u b r i z o l 社から入手可能)を含む実施形態では、接着剤組成物の重量に対して0.02%~1.0%、好ましくは0.05%~0.5%、より好ましくは0.10%~0.30%の量で存在しなければならない。また、実施形態では、例えば、接着剤組成物の重量に対して0.02%~1.0%、好ましくは0.05%~0.5%、より好ましくは0.10%~0.30%の量のポリエチレンワックス S - 3 9 5 - N 5 (S h a m r o c k 社から入手可能)も含んでもよい。

【0098】

〔フレキソ印刷用途〕

接着剤組成物の実施形態は、不活性樹脂及び/又はオリゴマの濃度を上げて粘度を約100~3000cps、好ましくは約400~2000cpsとすることにより、フレキソ印刷によるフォイル加工用に使用することができる。

20

【0099】

不活性樹脂は、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、アクリレート樹脂、メタクリレート樹脂、尿素-アルデヒド樹脂、ロジンエステル樹脂、セルロース樹脂、ポリエステル樹脂、アルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル共重合体、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、アルキド樹脂及びフタル酸樹脂のうちの1種類又はそれ以上であってもよい。これらのうち、接着剤/塗装/インク業界でより一般的に使用されるのは、アクリル樹脂、アクリレート樹脂、メタクリレート樹脂、アルデヒド樹脂、ビニル樹脂、ロジンエステル樹脂、セルロース樹脂及び炭化水素樹脂である。

30

【0100】

不活性樹脂は、ガラス転移温度(T_g)が-40~300、好ましくは10~150、より好ましくは20~100であり、分子量が約2000~300000g/mol、好ましくは約10000~200000g/mol、より好ましくは約20000~100000g/molでなければならない。

【0101】

不活性樹脂は、樹脂組成物の重量(すなわち、接着剤に配合されるオリゴマと不活性樹脂の合計)に対して0~100%、好ましくは50%~100%、より好ましくは80~100%の量で存在することができる。

40

【0102】

接着剤組成物中に存在する不活性樹脂組成物の総量は、接着剤組成物の重量対して約0~45%、好ましくは5%~30%、より好ましくは8%~20%である。

【0103】

〔オリゴマ〕

オリゴマは、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート及びポリウレタン(メタ)アクリレートのうちの1種類又はそれ以上であってもよい。

【0104】

上記のうち、好適に用いられるオリゴマは、分子量が約100000g/mol未満で

50

あり、室温における粘度が約 1 0 0 0 0 0 c p s 未満のポリウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート及びエポキシアクリレートである。好適なオリゴマは、分子量が約 7 5 0 0 0 g / m o l 未満であり、室温における粘度が約 5 0 0 0 0 c p s 未満のポリウレタンアクリレートである。更に好適なオリゴマは、分子量が約 2 0 0 0 0 g / m o l 未満であり、室温における粘度が 2 0 0 0 0 c p s 未満のポリウレタンアクリレートである。

【 0 1 0 5 】

接着剤に含まれるオリゴマは、1 種類のアクリレート樹脂とすることも、2 種類以上のアクリレート樹脂の組み合わせとすることもできる。これらは、ガラス転移温度 (T g) が、約 - 3 5 ~ 約 2 5 0 、好ましくは約 1 0 ~ 1 2 0 、より好ましくは約 2 0 ~ 1 0 0 でなければならない。

10

【 0 1 0 6 】

オリゴマは、樹脂組成物の重量 (すなわち、接着剤に配合されるオリゴマと不活性樹脂の合計量) に対して 0 ~ 1 0 0 % 、好ましくは 5 0 % ~ 1 0 0 % 、より好ましくは 8 0 ~ 1 0 0 % の量で存在することができる。

【 0 1 0 7 】

接着剤組成物中に存在する低官能性オリゴマの総量は、接着剤組成物の重量に対して約 0 ~ 4 5 % 、好ましくは 5 % ~ 3 0 % 、より好ましくは 8 % ~ 2 0 % である。

【実施例 1】

【 0 1 0 8 】

20

以下の実施例は例示のみの目的で示されるものであって、いかなる形でも特許請求の対象を限定するものとして解釈されるべきではない。

〔実施例 1 : U V 硬化型熱活性化インクジェット接着剤〕

(1) U V 硬化型熱活性化インクジェット接着剤の実施形態における配合と硬化特性

多くの不活性樹脂は、粉末又はペレットの形態となっている。接着剤の調製をしやすくするため、これらの樹脂を適切なモノマに溶かし、均一な溶液を形成することができる。不活性樹脂 (この例では、D i a n a l B R - 1 0 6 を 3 0 g) を安定剤 (この例では、G e n o r a d 1 6 を 1 g) と共に、単官能モノマ (この例では、B A S F 社製 L a r o m e r T B C H 1 0 5 を 6 9 g) を入れた 2 0 0 m l の鉄製容器に投入した。この混合物を、均質な樹脂溶液が形成されるまで、6 0 ~ 9 0 で約 2 ~ 4 時間 (1 0 0 0 r p m ~ 2 5 0 0 r p m で) 撈拌しながら混合した。

30

使用した活性樹脂溶液は、D i a n a l B R - 1 0 6 樹脂の 3 0 % 溶液である。D i a n a l B R - 1 0 6 樹脂自体は、分子量 6 0 0 0 0 、ガラス転移温度 (T g) 5 8 の n - ブチルメタクリレート共重合体 (D A I 社製) である。

U V 硬化型接着剤は、以下の表 1 に示す配合で調製した。特に明記しない限り、全ての量は重量パーセント (w t %) である。配合する各成分を、1 0 0 m l のプラスチック容器に入れた。容器に蓋をして密閉し、均質な接着剤溶液が形成されるまで 2 5 0 0 r p m で混合した。均質な接着剤溶液を 0 . 5 μ m マイクロフィルターでろ過し、不溶解粒子を除去した。溶液の粘度は、P o l y s t a t C o l e - P a r m e r の B r o o k f i e l d D V - E 粘度計を用い、2 5 と 4 5 でそれぞれ記録した。

40

その後、接着剤組成物を、マイヤーロッド 8 番を用いて 2 0 g s m (グラム / 平方メートル) の塗布量で供給して両面コーティング紙 (P r o d u c t o l i t h C 2 S) 上に印刷した。印刷した接着剤を、3 0 0 w / インチの U V ランプを備えた A M S (A I R M o t i o n S y s t e m) 社製 U V 硬化装置により U V 硬化した。硬化直後と硬化後 3 0 分の両段階でプリント柄に指で触れることにより、その表面粘着性を評価した。表面粘着性のない硬化したプリント柄となるのに要した線量を記録した。

紙基材への硬化フィルムの接着性は、インク塗料分野でよく認識されている接着性のテストである 8 1 0 テープテストで評価した。以下に結果を「合格」又は「不合格」で示す。「合格」は基材から接着剤の剥離がないことを示し、「不合格」は基材からの接着剤の剥離が 1 0 % を超えることを示す。

50

表 2 の結果に示すように、本発明の接着剤は、線量 $350 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の UV 照射により硬化してほぼ表面粘着性がなくなること示している。硬化した表面は、30 分以内に非粘着性となる。硬化したフィルムと 810 テープの接着は、満足なものであった。

【表 1】

表 1 UV硬化型熱活性化インクジェット接着剤の成分

UV硬化型接着剤の配合		%
Dianal BR 106 樹脂 (30%) の TBCH 溶液 (メタクリル樹脂)	メタクリレート樹脂 $T_g: 58^\circ\text{C}$	12.00
BASF 社製 Laromer TBCH 105 (樹脂)	ｵｰﾌﾞﾁﾙｼｸﾛへｷｼﾙｱｸﾘﾚｰﾄ $T_g: 58^\circ\text{C}$	73.40
IGM 社製 Omnirad 481 (光開始剤)	1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン	7.60
IGM 社製 Omnirad BP (光開始剤)	ベンゾフェノン	5.00
Byk-535 (空気抜き剤)	シリコーンフリー脱気剤	1.00
Trilogy 製 Radadd 1116 (シリコーン)	シリコーン流動剤/レベリング剤	1.00
合計 (%)		100.00
25℃での粘度 (csp)		23.78
45℃での粘度 (csp)		11.82

【表 2】

表 2 UV硬化型熱活性化インクジェット接着剤の硬化特性

表面の非粘着性に要した線量 (UV-A、UV-B、UV-C の合計の mJ / cm^2)	350
硬化直後の表面粘着性	ほぼ非粘着性の表面
硬化後 30 分の表面粘着性	非粘着性
810 テープ粘着テスト	合格

上記明細書の教示の範囲内において他の不活性樹脂、オリゴマ、モノマ又は添加剤を使用又は含有させる、又は、やはり上記明細書の教示の範囲内においてこれら成分の比率を調整してテストを行ったとしても、即時に非粘着性表面を実現できることが確認されるであろう。組成の調整をすれば、即時に非粘着性表面とするのに必要な線量 (UV-A、UV-B 及び UV-C の合計) を $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ にまで低減できることが確認されるであろう。

上記のように調製され、硬化して表面粘着性のなくなった接着剤を有する基材 (紙) を用い、箔押し試験を行った。

(2) UV硬化型熱活性化インクジェット接着剤の実験室試験における箔転写特性

テストを行った箔転写は、「オフライン」でのホットフォイル加工用途に関するものである。ラミネータ SRL-2700 plus (Sircl Corp 社製) を実験室内で操作し、「オフライン」のホットフォイル加工のシミュレーションを行った。まず、一片の冷たい箔 CFR-4 T035 (ITW 製) を、硬化して表面粘着性のない接着剤を有

する紙基材上に配置した。次に、このサンドイッチ構造物（箔／硬化した接着剤／紙）をラミネータ S R L - 2 7 0 0 p l u s に供給し、印圧ローラと熱ローラによって形成されたニップを通過させた。ニップにおいて約 5 p s i の印圧と約 1 0 4 / 2 2 0 ° F の高温で箔が基材としっかりと接触するように押し付けて箔の転写を行った。箔押し品質は、この試験条件下では満足なものであった。転写された箔は、許容範囲内の 8 1 0 テープ接着特性を示した。

同じ条件下で熱い箔（I T W 社製 S F K - 1 0 6 7）を箔押しした際にも、良好な箔転写品質が得られた。転写された熱い箔もまた、良好な 8 1 0 テープ接着特性も示した。

（３）インクジェットプロセスにおける UV 硬化型熱活性化インクジェット接着剤の噴射、硬化及び箔転写特性

10

インクジェット印刷装置 S L E D（I n x I n t e r n a t i o n a l 社製）を用い、上記の UV 硬化型熱活性化インクジェット接着剤の噴射能力と硬化特性を評価した。この装置は、X a a r 1 0 0 2 プリントヘッド（印刷対象の基材から 3 m m の距離）と 1 0 0 w / インチの UV ランプを備えている。プリンタは、5 5 0 0 H Z で全てのノズルから噴射した場合に液滴サイズが最大（4 2 ピコリットル）となる。接着剤は、異なる温度（2 5 、4 5 及び 6 0 ）と異なる印刷解像度（3 6 0 d p i × 1 0 8 0 d p i 、3 6 0 d p i × 7 2 0 d p i 及び 3 6 0 d p i × 3 6 0 d p i ）の全てのテスト条件下で問題なく噴射された。

解像度 3 6 0 d p i × 1 0 8 0 d p i で紙（M a c t a c 社製 T T 9 5 0 2 熱転写紙）に所望の画像パターンで印刷された UV 接着剤は、UV 照射（1 0 0 w / インチのランプで 2 回）で硬化し、ほぼ粘着性のない表面状態に達した。細い線、塗りつぶした四角や丸、型、会社のロゴを含む画像パターンであった。硬化した接着剤により、基板上に浮き彫り深さ約 1 5 ~ 2 0 μ m の凸状の画像が形成された。

20

ホットフォイル加工は、ラミネータ S R L - 2 7 0 0（S i r c l e C o r p 社製）を用いて行った。まず、冷たい箔（C F R - 4 T 0 3 5、I T W 製）を、硬化して表面粘着性のない接着剤を有する紙上に配置した。次に、サンドイッチ構造物（箔／硬化した接着剤／紙）をラミネータ供給し、印圧ローラ（約 5 p s i）と熱ローラ（約 1 0 4 / 2 2 0 ° F）の間のニップを通過させた。

その後、同じ条件下で熱い箔（I T W 社製 S F K - 1 0 6 7）の箔押しを行った。

転写された箔（冷たい箔と熱い箔の両方）の画質は、許容範囲内であった。「凸状の」鮮明な画像が、塗りつぶし領域と細かい模様の領域の両方で得られた。転写箔の模様は、8 1 0 テープ接着特性も許容範囲内であった。

30

〔実施例 2：L E D 硬化型熱活性化インクジェット接着剤〕

（１）L E D 硬化型熱活性化インクジェット接着剤の配合と硬化特性

L E D 硬化型熱活性化接着剤は、以下の表 3 に示す配合で調製した。これにも、D i a n a l B R - 1 0 6 の不活性樹脂を使用した。L E D 硬化型熱活性化接着剤の調製は、UV 硬化型熱活性化接着剤の調製に用いた方法と同じ方法で行った。接着剤の粘度は、P o l y s t a t C o l e - P a r m e r の B r o o k f i e l d D V - E 粘度計を用い、2 5 と 4 5 でそれぞれ記録した。

次に、L E D 硬化型接着剤を、マイヤーロッドバー 8 番を用いて両面コーティング紙（P r o d u c t o l i t h C 2 S）上に印刷した。印刷した接着剤を、1 7 w / c m L E D ランプを備えた A M S（A I R M o t i o n S y s t e m）社製 L E D 硬化装置により UV 硬化した。硬化直後と硬化後 3 0 分の両段階でプリント柄に指で触れることにより、その表面粘着性を評価した。表面粘着性のない硬化したプリント柄となるのに要した線量を記録した。

40

紙基材への硬化フィルムの接着性は、8 1 0 テープテストで評価した。以下に結果を「合格」又は「不合格」で示す。「合格」は基材から接着剤の剥離がないことを示し、「不合格」は基材からの接着剤の剥離が 1 0 % を超えることを示す。

この結果（表 4）、L E D 硬化型インクジェット接着剤が完全硬化するためには、長い帯域の化学線（主に UV - A 2 から）を 5 0 0 m J / c m² の線量で照射する必要があるこ

50

とが明らかとなった。完全硬化したフィルムと 810 テープの接着は、満足なものであった。

【表 3】

表 3 LED硬化型熱活性化インクジェット接着剤の成分

LED硬化型接着剤の配合		%
Dianal BR 106樹脂 (30%) のTBCH溶液	メタクリレート樹脂 Tg : 58℃	4.00
BASF社製Laromer TBCH 105	ｵｰﾌﾞﾁﾙｼｸﾛへｷｼﾙｱｸﾘﾚｰﾄ Tg : 84℃	76.00
Byk-535	シリコーンフリー脱気剤	1.00
Trilogy製Radadd 1116	シリコーン流動剤/レベリング剤	1.00
IGM社製Irgacure 819	ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -フェニルホスフィンオキシド	1.50
IGM社製TPO	2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド	4.50
IGM社製EHA	4-ジメチルアミノ安息香酸 2-エチルヘキシル	2.00
Rahn社Genopol BP2	高分子ベンゾフェノン誘導体	4.00
Rahn社Genopol AB2	高分子アミノ安息香酸塩誘導体	2.00
IGM社製Omniopol TX	カルボキシメトキシチオキサントンとポリテトラエチレングリコール250のジエステル。高分子光合成阻害剤として作用。	2.50
IGM社製Irgacure 369	2-ベンジル-2- (ジメチルアミノ) -4'-モルホリノブチロフェノン	1.30
Rahn社Genorad 16	アクリル酸エステル中の重合禁止剤	0.20
合計 (%)		100.00
25℃での粘度 (csp)		23.93
45℃での粘度 (csp)		10.68

【表 4】

表 4 LED硬化型熱活性化インクジェット接着剤の硬化特性

	Jet-24D
表面の非粘着性に要した線量 (UV-A2の合計のmJ/cm ²)	550
硬化直後の表面粘着性	ほぼ非粘着性の表面
硬化後30分の表面粘着性	非粘着性
810テープ粘着テスト	合格

上記明細書の教示の範囲内において他の不活性樹脂、オリゴマ、モノマ又は添加剤を使

用又は含有させる、又は、やはり上記明細書の教示の範囲内においてこれら成分の比率を調整してテストを行ったとしても、即時に非粘着性表面が得られることが確認されるであろう。また、テストを行ったとすれば、非粘着性表面とするのに必要な線量（UV-A2の合計）を更に100mJ/cm²にまで低減できることが確認されるであろう。

硬化して表面粘着性のなくなった接着剤を有する基材を用い、以下に記載する箔押しを行った。

（2）LED硬化型熱活性化インクジェット接着剤の実験室試験における箔転写特性

箔転写は、ラミネータSRL-2700（Circle Corp社製）を用いて行った。これは、箔転写がラミネータの熱ローラと印圧ローラにより実現されたため、金型を用いないホットフォイル加工のシミュレーションとなった。印圧ローラの圧力を約5psiに事前設定し、熱ローラの温度は140°F～300°Fの範囲内で調整可能とした。

冷たい箔（CFR-4T035、ITW製）を、硬化した接着剤を有する紙基材上に配置した。次に、このサンドイッチ構造物（箔/硬化した接着剤/紙）をラミネータに供給し、印圧ローラと熱ローラの間のニップを通過させた。ニップにおいて約5psiの印圧と約104又は220°Fの高温で箔が基材としっかりと接触するように押し付けて箔の転写を行った。箔押し品質は、この試験条件下では満足なものであった。転写された箔は、良好な810テープ接着特性を示した。

冷たい箔の転写に続き、同じ条件下で熱い箔（ITW社製SFK-1067）の箔押しを行った。熱い箔でも良好な箔転写品質が得られた。熱い箔も良好な810テープ接着特性を示した。

（3）インクジェットプロセスにおけるLED硬化型熱活性化インクジェット接着剤の噴射、硬化及び箔転写特性

Inx International社製の印刷装置SLEDを用い、LED硬化型熱活性化インクジェット接着剤の噴射能力と硬化特性を評価した。この装置は、Xaar1002プリントヘッド（印刷対象の基材から3mmの距離）とPhoseon社製16w/cmのLEDランプ（基材から10mmの距離）を備えている。

プリンタは、5500Hzで全てのノズルから噴射して液滴サイズが最大（42ピコリットル）となった。接着剤は、室温での噴射、25での噴射、45での噴射及び60での噴射の全ての試験条件で噴射することができた。印刷解像度を様々に変えることで、例えば、解像度360dpi×1080dpi、解像度300dpi×720dpi、解像度360dpi×360dpiとすることで、塗布量を調整できた。

解像度360dpi×1080dpiで紙（Mactac社製TT9502熱転写紙）に所望の画像パターンで印刷されたLED接着剤は、LEDランプの電力（16w/cm）の75%で出力した際に、1回の照射で硬化し、ほぼ粘着性のない表面状態に達した。細い線、塗りつぶした四角や丸、型、会社のロゴを含む画像パターンであった。

ホットフォイル加工は、ラミネータSRL-2700（Circle Corp社製）を用いて行った。まず、冷たい箔（CFR-4T035、ITW製）を、硬化して表面粘着性のない接着剤を有する紙基材（Mactac社製TT9502熱転写紙）上に配置した。次に、サンドイッチ構造物（箔/硬化した接着剤/紙）をラミネータ供給し、印圧ローラ（約5psi）と熱ローラ（約104/220°F）の間のニップを通過させた。

金型を用いないホットフォイル加工において、許容範囲内の画質が得られた。冷たい箔と熱い箔による「凸状の」画像パターンは、鮮明で滑らかなものであった。箔押し画像は、810テープ接着特性も望ましいものであった。

〔実施例3：EB硬化型熱活性化インクジェット接着剤〕

（1）EB硬化型熱活性化インクジェット接着剤の配合と硬化特性

本発明の実施形態に係るEB硬化型熱活性化接着剤を、以下の表5に示す配合で調製した。EB硬化型熱活性化接着剤の調製は、上述したUV硬化型熱活性化接着剤の調製に用いた方法と同じ方法で行った。接着剤の粘度は、Polystat Cole-ParmerのBrookfield DV-E粘度計を用い、25と45でそれぞれ記録した。

次に、EB硬化型接着剤を、マイヤーロッドバー8番を用いて両面コーティング紙（P

10

20

30

40

50

productolith C2S)上に印刷した。印刷した接着剤を、EB装置(Comet Technologies USA Inc.社製)により硬化した。空隙、電圧、硬化速度は、それぞれ10mm、125Kv、50fpmに設定した。硬化チャンバ内の酸素濃度は、室素流を適切に制御することにより200ppmに維持した。硬化直後と硬化後30分の両段階で硬化したプリント柄に指で触れることにより、その表面粘着性を評価した。表面粘着性のない硬化したプリント柄となるのに要した線量を記録した。

紙基材への硬化フィルムの接着性は、周知の810テープテストで評価した。以下に結果を「合格」又は「不合格」で示す。「合格」は基材から接着剤の剥離がないことを示し、「不合格」は基材からの接着剤の剥離が10%を超えることを示す。

表6の結果に示すように、EB硬化型接着剤は、30KGyの照射量で完全硬化した。完全硬化した接着剤フィルムと810テープの接着は良好であった。

10

【表5】

表5 EB硬化型熱活性化インクジェット接着剤の成分

EB硬化型接着剤の配合		%
Dianal BR 106樹脂(30%)のTBCH溶液	メタクリレート樹脂 Tg: 58℃	16.00
BASF社製Laromer TBCH 105	トープチルシクロヘキシルアクリレート Tg: 84℃	82.00
Byk-535	シリコーンフリー脱気剤	1.00
Trilogy製Radadd 1116	シリコーン流動剤/レベリング剤	1.00
合計(%)		100.00
25℃での粘度(cps)		28.17
45℃での粘度(cps)		13.86

20

【表6】

表6 EB硬化型熱活性化インクジェット接着剤の硬化特性

表面の非粘着性に要した線量(KGy)	30
硬化直後の表面粘着性	ほぼ非粘着性の表面
硬化後30分の表面粘着性	非粘着性
810テープ粘着テスト	合格

30

上記明細書の教示の範囲内において他の不活性樹脂、オリゴマ、モノマ又は添加剤を使用又は含有させる、又は、やはり上記明細書の教示の範囲内においてこれら成分の比率を調整してテストを行ったとしても、即時に非粘着性表面を実現できることが確認されるであろう。上記教示の範囲内において適切な配合の変更を行うことにより、非粘着性表面とするのに必要な照射線量を更に10KGyにまで低減できることが確認されるであろう。

40

上述した硬化して表面粘着性がなくなった接着剤を有する基材を用い、箔押しを行った。

(2) EB硬化型熱活性化インクジェット接着剤の実験室試験における箔転写特性

箔転写は、ラミネータSRL-2700plus(Sircle Corp社製)を用いて行った。冷たい箔CFR-4T035(ITW製)を、硬化して表面粘着性のない接着剤を有する紙基材上に配置した。次に、サンドイッチ構造物(箔/硬化した接着剤/紙)をラミネータに供給し、印圧ローラと熱ローラの間のニップを通過させた。約5psi

50

の印圧と約 104 又は 220 ° F の高温で箔の転写を行った。箔の品質は、この試験条件下では満足なものであった。転写された箔は、良好な 810 テープ接着特性を示した。

冷たい箔の転写に続き、同じ条件下で熱い箔 (I T W 社製 S F K - 1067) の箔押しを行った。熱い箔でも良好な箔転写品質が得られた。紙基材に転写された熱い箔も良好な 810 テープ接着特性を示した。

(3) インクジェットプロセスにおける E B 硬化型熱活性化インクジェット接着剤の噴射、硬化及び箔転写特性

上記 E B 硬化型組成物の噴射能力と硬化特性を、 U V 及び L E D 硬化型組成物について説明したように評価すれば、金型を用いないホットフォイル加工において、許容範囲内の画質を得ることができることが確認されるであろう。

10

以下の特許請求の範囲を含む本発明の実施形態で使用される用語「 a 」、「 a n 」及び「 t h e 」及び類似の対象用語は、特に指示がない限り、あるいは、文脈により明らかに矛盾しない限り、単数形及び複数形の両方を含むと解釈されるものとする。数値範囲の記述は、特に明記しない限り、その範囲内にある個々の値を個別に言及する省略表現として提供されることが意図されており、個々の値は本明細書に個々に記載されているものとみなして明細書に組み込まれる。本明細書に記載される全ての方法は、特に指示がない限り、あるいは、文脈により明らかに矛盾しない限り、任意の適切な順序で行うことができる。全ての実施例又は典型例の使用は、本発明の実施形態を理解し易くするために役立てることを意図しており、特に主張されない限り、本発明の範囲に対する限定に使用することは意図していない。明細書中のいずれ用語についても、クレームされていない要素が本発明の実施形態の実施に不可欠であるかのように解釈されるべきではない。示された実施形態は例示にすぎず、本発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきではないことを理解されたい。

20

30

40

50

フロントページの続き

アメリカ合衆国、イリノイ州 6 0 1 7 3、シャンバーグ、スイート 7 0 0、ノース マーチンゲ
ール ロード 1 5 0
(72)発明者 ウェストローム, リック
アメリカ合衆国、イリノイ州 6 0 1 7 3、シャンバーグ、スイート 7 0 0、ノース マーチンゲ
ール ロード 1 5 0
合議体
審判長 村守 宏文
審判官 光本 美奈子
審判官 松本 直子
(56)参考文献 特開平 0 5 - 3 2 0 5 8 2号公報 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 6 9 3 8 8 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 3 2 6 8 4 6号公報 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 2 2 6 8 8 0号公報 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 1 7 7 0 2 3号公報 (J P , A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
C 0 9 J