

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-290078

(P2005-290078A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.⁷
C09D 11/10F I
C09D 11/10テーマコード (参考)
4J039

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-103946 (P2004-103946)	(71) 出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22) 出願日	平成16年3月31日 (2004.3.31)	(72) 発明者	石野 英幸 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	大谷 浩二 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	久田 一雄 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	五邊 正男 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 水性印刷ワニス組成物およびその印刷物

(57) 【要約】

【目的】

フレキシソ印刷を行った際に、良好な光沢、レベリング性を有し、印刷時のインキのブリードが無いため高速印刷性に優れ、コルゲーター加工に必要な耐熱性を有し、耐水性、耐摩擦性に優れた品質の印刷物を得るのに適した水性印刷ワニス組成物を提供する。

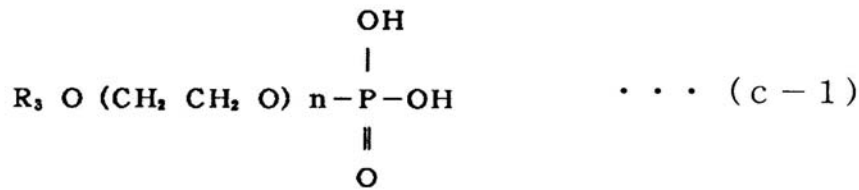
【構成】

水性印刷ワニスの構成成分として、ガラス転移点が30～100の水性エマルジョン樹脂、油脂、特定の構造をとるリン酸エステル系活性剤を含み、かつ油脂の量が0.1～5重量%、リン酸エステル系活性剤を0.1～2重量%含むことを特徴とする水性印刷ワニス組成物。

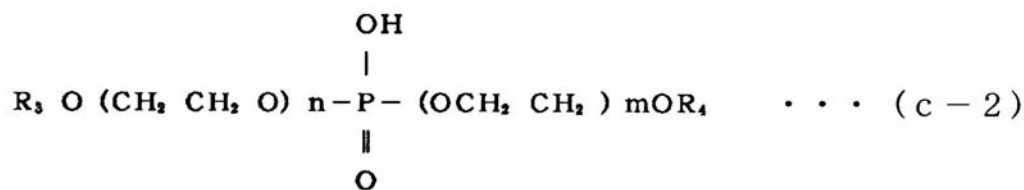
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水性印刷ワニスの構成成分として、ガラス転移点が 30 ~ 100 の水性エマルジョン樹脂 (a) と油脂 (b)、一般式 (c-1)、(c-2)；



10



20

(式中、n, m はエチレンオキサイドの付加モル数、R₃, R₄ はアルキルまたはアルキルアール基である) で表わされるリン酸エステル系活性剤を含み、油脂 (b) を 0.1 ~ 5 重量%、リン酸エステル系活性剤を 0.1 ~ 2 重量% 含むことを特徴とする水性印刷ワニス組成物。

【請求項 2】

水性エマルジョン樹脂がアクリル系エマルジョンであり、酸価が 150 ~ 300 mg KOH / g であることを特徴とする請求項 1 記載の水性印刷ワニス組成物。

【請求項 3】

水性オーバーコートワニス用途である請求項 1 または 2 記載の水性印刷ワニス組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 いずれか記載の水性印刷ワニス組成物を用いて得られる印刷物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は段ボールや紙器等の紙を対象とするフレキソあるいはグラビア印刷等で使用可能な水性印刷ワニスであり、流動性、貯蔵安定性に優れ、特にライナー原紙に印刷した後に中芯及び裏ライナー紙をコルゲーターで貼り合わせるプレプリント方式の段ボールに使用されるオーバーコート用ワニスとしてフレキソ印刷を行った際に、良好な光沢、レベリング性を有し、印刷時のインキのブリードが無いため高速印刷性に優れ、コルゲーター加工に必要な耐熱性を有し、耐水性、耐摩擦性に優れた品質の印刷物を得るのに適した水性印刷ワニス組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

段ボール、カートン紙器等でフレキソ印刷やグラビア印刷が行われている分野、特にブ

50

レブリント方式の段ボールに使用されるオーバーコート用ワニスは、印刷外観の美粧性、および段ボール箱の耐性を付与する目的から、光沢、レベリング性および耐熱性、耐水性、耐摩擦性に優れたワニスの要望が強まっている。

【 0 0 0 3 】

また印刷作業性向上の観点から、高速印刷可能なワニスが必要とされている。オーバーコート用ワニスを印刷した際の下地インキのブリード性が劣る場合は、ワニスインキにより着色し、美粧性を損なうため印刷速度は上げることが出来ず、ブリードの無いあるいは極力少ないワニスが必要とされている。

【 0 0 0 4 】

従来よりレブリント方式の段ボール用の印刷インキおよびオーバーコートワニスには、環境への配慮および安全性、衛生性等の作業環境面において有利である水性タイプが使用されており、オーバーコートワニスのバインダー樹脂に、高屈折率のスチレン系あるいはスチレン・アクリル系共重合樹脂エマルジョンを使用すると印刷した際に高光沢が得られることが知られている。

【 0 0 0 5 】

これらの樹脂エマルジョンの含有量が多くなる程、より高光沢は得られる。単純にガラス転移点（T_g点）を高くすると、コルゲーター加工に必要な耐熱性は有するが、凝集力低下により耐摩擦性、耐水性は不十分である。一方、凝集力を向上させる目的で、樹脂エマルジョンのガラス転移点（T_g点）を下げた場合、耐水性は向上するが、耐熱性は低下するため、コルゲーター加工に支障を生じる。

【 0 0 0 6 】

またオーバーコート用ワニスを印刷した際の下地インキのブリード性については、下地インキが水性タイプの場合、オーバーコート用ワニスにより、再溶解し、印刷画像の滲み、あるいは溶解したインキがオーバーコートワニスに混ざり、オーバーコートワニス着色し、支障を生じることがある。改善方法として、下地インキの乾燥性を上げることが考えられるが、インキの乾燥性を上げた場合、フレキソおよびグラビア印刷版で乾きやすくなり、インキ転移不良、詰まり等印刷適性低下を招くことになる。またオーバーコート用ワニスのインキ塗膜の溶解性を低下させ、再溶解しにくくする方法も考えられるが、オーバーコートワニス自体の再溶解性も低下し、印刷適性の低下を招くため印刷上問題がある。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、主としてレブリント方式の段ボールに使用されるオーバーコート用ワニスとして印刷を行った際に、良好な光沢、レベリング性を有し、印刷時のインキのブリードが無く、コルゲーター加工に必要な耐熱性を有し、耐水性、耐摩擦性に優れた品質の印刷物を得るのに適した水性印刷ワニス組成物を提供するものである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記した目的にかなう水性ワニスについて、鋭意研究を行った結果、水性エマルジョン樹脂を主体とするワニスに、油脂およびリン酸エステル系活性剤を配合することで、凝集力低下による耐摩擦性、耐水性を損なうことなく、コルゲーター加工に必要な耐熱性および印刷時のインキのブリードが著しく向上することを見出し、本発明に至った。

【 0 0 0 9 】

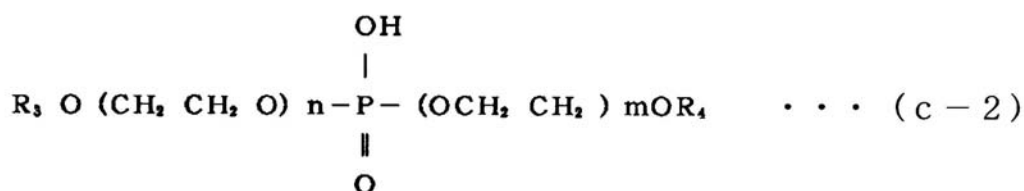
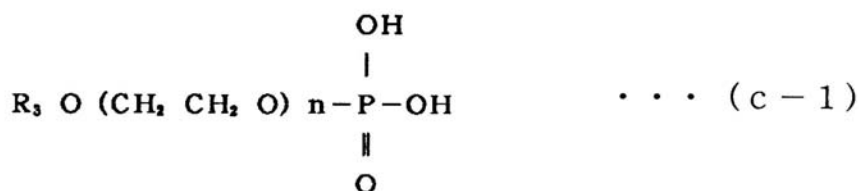
即ち、本願発明は、水性印刷ワニスの構成成分として、ガラス転移点が 30 ~ 100 の水性エマルジョン樹脂 (a) と油脂 (b)、一般式 (c - 1)、(c - 2)；

10

20

30

40



10

(式中、 n 、 m はエチレンオキサイドの付加モル数、 R_3 、 R_4 はアルキルまたはアルキルアリール基である)で表わされるリン酸エステル系活性剤を含み、油脂(b)の量が0.1~5重量%、リン酸エステル系活性剤を0.1~2重量%含むことを特徴とする水性印刷ワニス組成物である。

【0010】

また、本発明は、水性エマルジョン樹脂がアクリル系エマルジョンであり、酸価が50~300mg KOH/gであることを特徴とする上記水性印刷ワニス組成物である。

20

【0011】

さらに本発明は、オーバーコートワニス用途である上記水性印刷ワニス組成物および上記水性印刷ワニス組成物を用いて得られる印刷物である。

【発明の効果】

【0012】

本発明により、プレプリント方式の段ボール印刷等に使用されるオーバーコート用ワニスとして、良好な光沢、レベリング性を有し、印刷時のインキのブリードが無いため高速印刷可能であり、印刷作業性に優れ、またコルゲーター加工に必要な耐熱性を有し、耐水性、耐摩擦性に優れた品質の印刷物の提供が可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0013】

以下本発明の構成について詳しく説明する。

本発明の水性エマルジョン樹脂を構成する成分としては、スチレン-アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリブテン系樹脂、各種ワックス類等が挙げられる。これらの中で、スチレン-アクリル系樹脂からなる水性エマルジョン樹脂が光沢、流動性、再溶解性の点でより好ましく使用される。

【0014】

スチレン-アクリル系樹脂としては、アクリル系共重合体またはスチレン-アクリル系共重合体またはスチレン-マレイン酸系共重合体からなり、用いられるモノマーに特に制限はなく、通常芳香族ビニルモノマー類、エチレン性不飽和カルボン酸エステル類、エチレン性不飽和カルボン酸アミド類、エチレン性不飽和カルボン酸等のラジカル重合可能なビニルモノマーを使用できる。

40

【0015】

該樹脂は、アニオン系活性剤、ノニオン系活性剤或いはポリマー粒子の分散保護能を有するアルカリ可溶型水溶性樹脂のような高分子活性剤等の界面活性剤の存在下、上記記載のラジカル重合可能なビニルモノマーを乳化重合することにより得ることができるが、水性ワニスに使用する場合、光沢、レベリング性、流動性、再溶解性の点から、アルカリ可溶型水溶性樹脂を乳化重合時に用いたエマルジョンが好ましい。

50

【0016】

芳香族ビニルモノマー類としてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン類が挙げられ、これらは1種又は2種以上の混合物として使用できる。

【0017】

エチレン性不飽和カルボン酸エステル類としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のアルキル(好ましくは炭素数1~22のアルキル)エステル類、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の水酸基含有エチレン性不飽和化合物、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物等が挙げられる。

10

【0018】

エチレン性不飽和カルボン酸アミド類及びその誘導体としては、 N -メチロール(メタ)アクリルアミド、 N -ジメチロール(メタ)アクリルアミド、 N -ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、 N -メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、 N -エトキシメチル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリロニトリルおよび塩化ビニリデンなどが挙げられる。

20

【0019】

エチレン性不飽和カルボン酸類としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸やこれらの無水物類が挙げられ、これらは1種又は2種以上の混合物として使用できる。

【0020】

重合開始剤としては通常ラジカル重合開始剤、例えば過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類、過酸化 t -ブチル等の有機過氧化物等を用いることができる。使用量は、モノマー総重量成分100重量部あたり0.1~5重量部が適当である。

【0021】

水性エマルジョン樹脂のガラス転移点は、耐水性、耐摩擦性を確保可能な皮膜凝集力とコルゲーター加工に必要な耐熱性を十分に発現させる観点から30~100の範囲であることが必要であり、より好ましくは50~100である。

30

【0022】

酸価は50~300mg KOH/gであることが好ましく、十分な流動性、再溶解性を得る観点から100mg KOH/g以上、良好な乾燥性、耐水性を得る観点から250mg KOH/g以下が好ましい。

【0023】

ここで、ガラス転移点とは、示差走査熱量計を用いて昇温速度10/分で測定したときのガラス転移温度近傍の吸熱曲線の接線とベースラインとの接点の値をいい、酸価とは、樹脂1g中に含有するカルボキシル基を中和するのに必要とする水酸化カリウムのmg数で、JIS K070に従って行った値である。

40

【0024】

また本発明に使用される油脂は、1個のグリセリンと3個の脂肪酸がエステル結合したトリグリセリドであり、一般的には1個のグリセリンと結合している3個の脂肪酸は同じ種類ではなく、いくつかの種類が混在している。

脂肪酸の種類としては、飽和脂肪酸として、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミスチリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等が挙げられ、不飽和脂肪酸としては、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノレン酸等が挙げられる。

【0025】

50

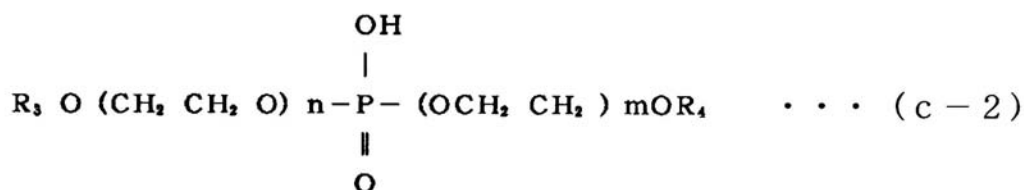
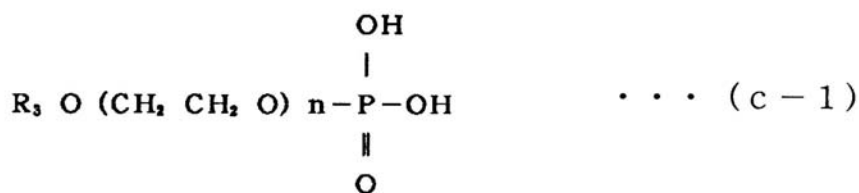
これらを含む本発明に使用できる油脂の具体例としては、やし油（ラウリン酸を約45%含有）、ひまし油（リシノレン酸を約90%含有）、大豆油（リノール酸を約50%含有）、パーム油（パルミチン酸を約45%、オレイン酸を約40%含有）等が挙げられ、添加量は0.1～5重量%が好ましく使用される。これらは単独もしくは2種以上併用して使用可能である。

【0026】

油脂の添加量が0.1重量%より少ない場合、印刷時のインキのブリード防止効果が乏しく、また添加量が5重量%より多い場合は、ワニスの安定性、流動性が損なわれ、印刷時のレベリング性低下を招き不適である。

【0027】

また本発明に使用されるリン酸エステル系界面活性剤としては、一般式（c-1）、（c-2）；



（式中、n, mはエチレンオキサイドの付加モル数、R₃, R₄はアルキルまたはアルキルアリール基である）で表わされるリン酸エステル系活性剤であり、分子内にポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル基を有するリン酸エステル、またはそのナトリウム塩、カリウム塩、バリウム塩、トリエタノールアミン塩などの塩が用いられる。一般式（c-1）のモノエステルおよび一般式（c-2）のジエステルともに、コルゲーター加工に必要な耐熱性、即ちワニス印刷面が接触する熱版との離型性の点より、エチレンオキサイドの付加モル数（式中のn, m）が1～30、とくに3～20であるのが望ましい。なお、一般式（c-1）のモノエステルと一般式（c-2）のジエステルは、それぞれを単独で用いても、両者を混合して用いてもよい。

【0028】

リン酸エステル系界面活性剤は、水性印刷ワニスの構成成分として0.1～2重量%、好ましくは0.5～2重量%が好ましく使用される。0.1重量%未満では、コルゲーター加工に必要な耐熱性は不十分であり、また2重量%を超えると、ワニスの安定性、流動性が損なわれ、印刷時のレベリング性低下を招き不適である。

【0029】

本発明の水性印刷ワニスは、上記必須構成成分および必要に応じて消泡剤、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤、高沸点溶剤等の添加剤や、水性エマルジョン樹脂以外の水溶性樹脂を用いて製造することができる。

【0030】

水性エマルジョン樹脂以外の水溶性樹脂としては、スチレン-アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂等のアルカリ可溶型水溶性樹脂が挙げられる。

【0031】

上記の成分を所定量配合し、粘度調整、pH調整を行い本発明の水性ワニス組成物が製造される。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0032】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、実施例及び表中における「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」をそれぞれ表す。

【0033】

[実施例1～7および比較例1～4]

表1に示す配合処方で混合、ディスパーにて攪拌し、水性印刷ワニス組成物 実施例1～7、比較例1～4を調整した。

【0034】

[実施例1～7および比較例1～4の評価]

実施例1～7および比較例1～4で得られた水性印刷ワニス組成物の流動性、貯蔵安定性の評価試験を行った。また得られた水性印刷ワニス組成物をフレキソ印刷機にて、Kライナー（大昭和製紙製、SSS-K、坪量 160 g/m^2 ）を原紙として使用し、印刷速度 150 m/分 にて、水性紅インキ（プリンクG紅、東洋インキ製造（株）製）の上にオーバーコート印刷を行い印刷物を作成した。印刷物の光沢、レベリング性、ブリード性、および耐摩擦性、耐水性、耐熱性の評価を行った。その評価結果を表1に示す。

【0035】

【表 1】

		実施例							比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
配合処方 (部)	PDX-7630A	80	—	80	80	80	40	—	—	80	80	70
	ジョンクリル7640	—	80	—	—	—	40	80	—	—	—	—
	ジョンクリル74J	—	—	—	—	—	—	—	80	—	—	—
	やし油	1	1	—	—	1	1	1	1	—	1	—
	ひまし油	—	—	1	1	1	—	—	—	—	—	7
	プライサーフDB-01	1	1	1	—	—	1	—	1	1	—	1
	フォスファノールRS-710	—	—	—	1	1	—	0.5	—	—	—	—
	ケミパールW300	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	プロピレングリコール	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	FSアパフォーム013A	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	水	11.8	11.8	11.8	11.8	10.8	11.8	12.3	11.8	12.8	12.8	15.8
	合 計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ワニス 特性	ワニス流動性	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	C
	貯蔵安定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C
塗膜 物性	光 沢	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	C
	レベリング性	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	C
	ブリード性	A	A	A	A	B	A	A	A	C	B	A
	耐摩擦性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	耐水性	A	B	A	A	A	A	B	B	A	B	A
	耐熱性	A	A	A	A	A	A	B	C	A	C	A

【0036】

表中、PDX-7630Aはジョンソンポリマー製スチレン/アクリル系水性エマルジョン樹脂（固形分32%、Tg点53、酸価200）、ジョンクリル7640はジョンソンポリマー製スチレン/アクリル系水性エマルジョン樹脂（固形分42%、Tg点85、酸価64）、ジョンクリル74Jはジョンソンポリマー製スチレン/アクリル系水性エマルジョン樹脂（固形分45%、Tg点22、酸価51）、プライサーフDB-01

は第一工業製薬（株）製リン酸エステル（一般式（c - 1）と（c - 2）の混合物、有効成分30%）、フォスファノールRS - 710は東邦化学工業（株）製リン酸エステル（一般式（c - 1）と（c - 2）の混合物、有効成分99%）、ケミパールW - 300は三井化学製ポリエチレンジスパーション（固形分40%）である。

【0037】

評価方法および判断基準は以下の通りである。

流動性：B型粘度計を用い、各水性印刷ワニスの粘度を6回転および60回転で測定し、その比（6/60）を比較。

A：6/60 = 1.0 ~ 1.1

B：6/60 = 1.1 ~ 1.3

C：6/60 = 1.3 以上

10

【0038】

貯蔵安定性：水性印刷ワニス組成物の40で7日間保存後の状態を評価。

A：沈殿、分離、および凝集物の発生などの異常なし。

B：沈殿、分離は僅かに発生しているが、軽い攪拌で均一となる。

C：著しい沈殿、分離および凝集物は発生、十分に攪拌しても均一とならない。

【0039】

光沢：印刷物表面光沢をグロスメーター（MICRO-TRI-GROSS）にて測定。

A：光沢値8.0以上（実用上良好な光沢値）

B：光沢値5.0 ~ 8.0

C：光沢値5.0未満

20

【0040】

レベリング性：印刷物の泳ぎ、塗布ムラの程度を目視にて判定。

A：泳ぎ、塗布ムラが認められないもの

B：僅かに泳ぎ、塗布ムラが認められるもの

C：泳ぎ、塗布ムラが著しいもの

【0041】

ブリード性：印刷物の紅インキの滲み程度を目視にて判定。

A：紅インキの滲みが認められないもの

B：僅かに紅インキの滲みが認められるもの

C：紅インキの滲みが著しく、画質が変化している

30

【0042】

耐摩擦性：サザーランド型摩擦試験機で2ポンド荷重にて、100回上質紙で擦り、紅インキの取られ具合を目視で評価した。

A：擦った上質紙に紅インキがつかない。

B：擦った上質紙に紅インキがわずかに付着。

C：擦った上質紙に紅インキが著しく付着。

【0043】

耐水性：サザーランド型摩擦試験機で2ポンド荷重にて、5回水を含ませた綿布で擦り、紅インキの取られ具合を目視で評価した。

A：擦った綿布に紅インキがつかない。

B：擦った綿布に紅インキがわずかに付着。

C：擦った綿布に紅インキが著しく付着。

40

【0044】

耐熱性：印刷面にアルミ箔を被せて、ヒートシール試験機（テスター産業（株）製）を使用し、2Kg/cm²の圧を3秒間掛け、ワニスがアルミ箔面に付着し始める温度を測定。

A：200 以上でアルミ箔面へのワニス付着が認められる。

B：150 ~ 200 でアルミ箔面へのワニス付着が認められる。

C：150 以下でアルミ箔面へのワニス付着が認められる。

50

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J039 AD01 AD03 AD09 AE04 AE06 AE08 BC19 BC56 BE22 EA36
EA37 EA44 GA03 GA09