

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6652508号
(P6652508)

(45) 発行日 令和2年2月26日(2020.2.26)

(24) 登録日 令和2年1月27日(2020.1.27)

(51) Int.Cl.	F 1	
CO9D 11/02 (2014.01)	CO9D 11/02	
B41M 1/06 (2006.01)	B41M 1/06	
B41M 1/08 (2006.01)	B41M 1/08	
B41M 1/30 (2006.01)	B41M 1/30	B
CO9D 11/101 (2014.01)	CO9D 11/101	

請求項の数 19 (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2016-573144 (P2016-573144)	(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(86) (22) 出願日	平成28年9月20日(2016.9.20)	(74) 代理人	110001368 清流国際特許業務法人
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/077750	(74) 代理人	100129252 弁理士 昼間 孝良
(87) 国際公開番号	W02017/047817	(74) 代理人	100155033 弁理士 境澤 正夫
(87) 国際公開日	平成29年3月23日(2017.3.23)	(72) 発明者	井上 武治郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内
審査請求日	平成30年1月31日(2018.1.31)	(72) 発明者	辻 祐一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内
審査番号	不服2018-11591 (P2018-11591/J1)		
審査請求日	平成30年8月28日(2018.8.28)		
(31) 優先権主張番号	特願2015-183673 (P2015-183673)		
(32) 優先日	平成27年9月17日(2015.9.17)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2015-229338 (P2015-229338)		
(32) 優先日	平成27年11月25日(2015.11.25)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷用インキ、平版インキ用ワニスおよびそれを用いた印刷物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 顔料、(b) エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂、(c) 反応希釈剤として親水性の多官能(メタ)アクリレート、並びに(g) 顔料分散剤として界面活性剤を含み、

前記(a) 顔料が酸性基を有するカーボンブラックであり、

前記(b) エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂の親水性基がカルボキシル基であり、かつ、その酸価が、60 mg KOH / g 以上 250 mg KOH / g 以下であり、

前記(g) 顔料分散剤が酸性基および塩基性基を有し、かつ、そのアミン価が5 ~ 50 mg KOH / g であり、前記(g) 顔料分散剤の含有量が前記(a) 顔料100質量部に対して5 ~ 50質量部であることを特徴とする平版印刷用インキ。

【請求項2】

活性エネルギー線硬化性を有する、請求項1に記載の平版印刷用インキ。

【請求項3】

前記(b) エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂のヨウ素価が、0.5 mol / kg 以上 3.0 mol / kg 以下である、請求項1または2に記載の平版印刷用インキ。

【請求項4】

前記(b) エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂が、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、およびスチレンマレイン酸樹脂から選ばれる少なくとも1つの樹脂を含

む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の平版印刷用インキ。

【請求項 5】

前記 (b) エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂の重量平均分子量が、20,000 以上 100,000 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の平版印刷用インキ。

【請求項 6】

前記 (c) 反応性希釈剤が、ヒドロキシル基を有する多官能 (メタ) アクリレートである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の平版印刷用インキ。

【請求項 7】

前記ヒドロキシル基を有する多官能 (メタ) アクリレートの水酸基価が、50 mg KOH / g 以上 200 mg KOH / g 以下である、請求項 6 に記載の平版印刷用インキ。

10

【請求項 8】

前記ヒドロキシル基を有する多官能 (メタ) アクリレートの分子量が、100 以上 1000 以下である、請求項 6 または 7 に記載の平版印刷用インキ。

【請求項 9】

前記ヒドロキシル基を有する多官能 (メタ) アクリレートが、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジグリセリントリ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレートから選ばれる少なくとも 1 つを含む、請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の平版印刷用インキ。

【請求項 10】

20

さらに、(e) 光重合開始剤を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の平版印刷用インキ。

【請求項 11】

前記 (g) 顔料分散剤が、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基の少なくとも 1 つの官能基を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の平版印刷用インキ。

【請求項 12】

前記 (g) 顔料分散剤の酸価が 5 ~ 200 mg KOH / g である、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の平版印刷用インキ。

【請求項 13】

前記カーボンブラックの平均粒子径が 10 ~ 50 nm である、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の平版印刷用インキ。

30

【請求項 14】

前記カーボンブラック 100 g あたりのジブチルフタレート吸収量が、 $40 \sim 80 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ である、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の平版印刷用インキ。

【請求項 15】

さらに、(d) シリコーン液体、アルキルアクリレート、炭化水素系溶媒、およびフルオロカーボンから選ばれる 1 種類以上の化合物を含む、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の平版印刷用インキ。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の平版印刷用インキを用いる印刷物の製造方法。

40

【請求項 17】

請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の平版印刷用インキを基材上に塗布し、活性エネルギー線を照射する工程を含む、印刷物の製造方法。

【請求項 18】

前記基材がプラスチックフィルム、プラスチックフィルムラミネート紙、金属、金属蒸着紙、金属蒸着プラスチックフィルムから選ばれる少なくとも 1 つを含む請求項 17 に記載の印刷物の製造方法。

【請求項 19】

前記活性エネルギー線が、電子線、または LED - UV である請求項 17 または 18 に記載の印刷物の製造方法。

50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、高感度な活性エネルギー線硬化性および水洗浄性を兼ね備えることに加え、印刷時の耐地汚れ性および硬化膜の耐水性にも優れる平版印刷用インキ、平版インキ用ワニス、および印刷物の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年の環境問題の対応、作業環境保全の観点から、各種印刷分野において揮発性の石油系溶剤の使用を大幅に低減する低VOC (Volatile Organic Compounds) 化への取り組みが進行している。

10

【0003】

平版印刷(オフセット印刷)は、高速、大量、安価に印刷物を供給するシステムとして広く普及している印刷方式であり、水あり平版印刷と水なし平版印刷がある。

【0004】

水あり平版印刷では、画像形成のために大量に使用する湿し水が、揮発性溶剤を多く含んでおり、作業面、環境面で問題となっている。

【0005】

一方、水なし平版印刷では、非画線部にシリコーンゴムやフッ素樹脂を使用し、湿し水が不要である。

20

【0006】

また、平版印刷を含む、フレキソ印刷、グラビア印刷、インクジェット印刷等一般的な印刷用のインキには大量の石油系溶剤が使用されていることから、インキの水溶性化や無溶媒化が望まれている。紫外線などの活性エネルギー線を照射することで、瞬時に硬化させることができる印刷用インキの利用が、設備面、安全面、環境面、生産性の高さから多くの分野で広がっている。また、印刷工程で用いるインキの洗浄剤としても、大量の石油系溶剤が使用されていることから、揮発性溶剤を含まない水を主成分とする洗浄剤が利用できる印刷用インキの開発が進められている。

【0007】

特許文献1には、水なし平版を用いて印刷できる、水洗浄可能な活性エネルギー線硬化性オフセット印刷インキが開示されている。また、特許文献2には、アルカリ可溶性の紫外線硬化型レジスト用グラビアインキ組成物が開示されている。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0008】**

【特許文献1】日本国特開2008-143993号公報(特許請求の範囲)

【特許文献2】日本国特許第4830224号公報(特許請求の範囲)

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

40

しかしながら、特許文献1および2に挙げられた、従来の活性エネルギー線硬化性オフセット型印刷用インキでは、実際のUV印刷機における印刷速度や、省電力UVによる露光量では、十分な硬化が得られず、硬化膜の耐水性が不足する。加えてインキに必要な印刷適性を付与するためにチキソトロピック剤の添加が必要になる場合がある(特許文献2)。またインキの硬化が十分であったとしても、インキを基材上に塗布後、直ちに活性エネルギー線によって硬化するため、インキのレベリング不足による凹凸が発生し、印刷物の光沢値が通常の印刷物よりも低下する事があった。すなわち印刷時の耐地汚れ性を向上させるために、平版印刷用インキ中の樹脂濃度を高くして、インキ粘度を高めていた。しかしながら、平版印刷用インキが高粘度化すると、その流動性は低下する。このため活性エネルギー線によって、インキが瞬時に硬化する活性エネルギー線硬化型の印刷では、イ

50

ンキがレベリングする前に硬化する。これにより、平版印刷用インキの皮膜表面に凹凸が生じやすく、油性平版印刷用インキに比べて印刷物の光沢に劣ることが課題となっていた。

【0010】

そこで、本発明ではかかる従来技術の課題を克服し、高感度な活性エネルギー線硬化性および水洗浄性を兼ね備えることに加え、印刷時の耐地汚れ性および硬化膜の耐水性、光沢性にも優れる平版印刷用インキ、それを構成する平版インキ用ワニス、ならびにそれを用いた印刷物の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

すなわち本発明の平版印刷用インキは、(a)顔料、(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂、(c)反応希釈剤として親水性の多官能(メタ)アクリレート、並びに(g)顔料分散剤として界面活性剤を含み、
前記(a)顔料が酸性基を有するカーボンブラックであり、
前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂の親水性基がカルボキシル基であり、かつ、その酸価が、60mg KOH/g以上250mg KOH/g以下であり、
前記(g)顔料分散剤が塩基性基を有し、かつ、そのアミン価が5~50mg KOH/gであり、前記(g)顔料分散剤の含有量が前記(a)顔料100質量部に対して5~50質量部であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、高感度な活性エネルギー線硬化性および水洗浄性を兼ね備えることに加え、印刷時の耐地汚れ性および硬化膜の耐水性にも優れる平版印刷用インキを提供し、それを用いることで光沢性にも優れた印刷物を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明の平版印刷用インキは、(a)顔料、およびワニス成分からなる。ワニス成分は、(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂、(c)反応希釈剤、並びに(g)顔料分散剤を含む。またワニス成分として、任意に(d)インキ付着抑制成分、(e)光重合開始剤、等を含むことができる。本明細書において、上記ワニス成分を「平版インキ用ワニス」と言うことがある。

【0014】

本発明の平版印刷用インキは、高感度な活性エネルギー線硬化性を有する。活性エネルギー線は、紫外線(UV)、電子線(EB)、可視光線、X線、粒子線などが挙げられるが、線源の扱いやすさなどの点から紫外線が好ましい。平版印刷用インキは、活性エネルギー線を照射すると硬化する特性を有し、その感度が優れている。

【0015】

本発明の平版印刷用インキは、(a)顔料を含む。本発明に含まれる顔料としては、印刷用インキで一般的に用いられる無機顔料と有機顔料から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。特に平版印刷用インキに用いられる無機顔料および/または有機顔料を用いることができる。

【0016】

本発明で用いる無機顔料の具体例としては、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ベンガラ、カドミウムレッド、黄鉛、亜鉛黄、紺青、群青、有機ペントナイト、アルミナホワイト、酸化鉄、カーボンブラック、グラファイト、アルミニウム等が挙げられる。

【0017】

有機顔料としては、フタロシアニン系顔料、溶性アゾ系顔料、不溶性アゾ系顔料、レーキ顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリン系顔料、スレン系顔料、金属錯体系顔料等

10

20

30

40

50

が挙げられ、その具体例としてはフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アゾレッド、モノアゾレッド、モノアゾイエロー、ジスアゾレッド、ジスアゾイエロー、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンダ、イソインドリンイエロー等が挙げられる。

【0018】

本発明の(a)顔料は、カーボンブラックが好適に用いられる。なかでも酸性基を有するカーボンブラックが、インキの流動性を向上させる効果が高い点から、より好適に用いられる。

【0019】

本発明で用いられるカーボンブラックの平均粒子径は、インキ組成物の粘度の上昇を抑制するために、10nm以上が好ましく、15nm以上がより好ましい。また、印刷物の光沢を得るために、50nm以下が好ましく、40nm以下がより好ましい。

【0020】

なお、ここでいう平均粒子径とは、以下の方法で求められる粒子径の平均値である。走査型電子顕微鏡(SEM)で粒子を観察して得られる2次元画像から、粒子の外縁と2点で交わる直線の当該2つの交点間の距離が最大になるものを算出し、それを粒子径と定義する。さらに任意の20個の異なる粒子に対して同様の測定を行い、得られた粒子径の平均値を平均粒子径とする。

【0021】

本発明のカーボンブラックのジブチルフタレート吸収量は、カーボンブラック100gあたり40~80cm³の範囲内であること、つまり40~80cm³/100gの範囲内であることが好ましい。カーボンブラックのジブチルフタレート吸収量の測定方法は、JIS K 6217-4:2008「ゴム用カーボンブラック-基本特性-第4部:オイル吸収量の求め方(圧縮試料を含む)」に示されるもので、前記吸収量から、カーボンブラックの2次凝集体(ストラクチャー)の大きさを推定できるものであり、前記吸収量の値が大きいほど、ストラクチャーが大きいと推定できる。カーボンブラックのジブチルフタレート吸収量が40cm³/100g以上であると、ストラクチャーが小さすぎるときに発生するインキ組成物の粘度上昇を抑制することができ好ましい。また、カーボンブラックのジブチルフタレート吸収量が80cm³/100g以下であると、インキのレベリングが十分であっても、印刷物の表面粗さが大きくなることで印刷物の光沢が低下してしまう現象の発生を抑制することができ好ましい。

【0022】

本発明に好適に用いられる、酸性基を有するカーボンブラックは、通常、表面が酸化処理されており、表面にカルボキシル基、キノン基、ラクトン基、ヒドロキシル基等の酸素含有基を有するものである。前記の中でも、カルボキシル基を有するものが、コストが安いことから好適に用いられる。

【0023】

本発明の(a)顔料は、鮮明な色調と着色、および良好な耐溶剤性を有する点で、水溶性の塩であるものが好適に用いられる。その中でもアゾレーキ顔料は、安価にもかかわらずより鮮明な色調と着色、および良好な耐溶剤性を有することから、より好適に用いられる。

【0024】

アゾレーキ顔料としては、水可溶性基を有する芳香族アミンのジアゾニウム塩とカップラー成分とをカップリングさせたアゾ染料をアルカリ土類金属塩でレーキ化してなるものが挙げられ、アセト酢酸アニリド系、ピラゾロン系、-ナフトール系、-オキシナフトエ酸系及び-オキシナフトエ酸アニリド系等が知られており、具体例としては、タートラジナルミニウムレーキ、レーキレッドC、プリリアントカーミン6B、プリリアントスカーレットG、レーキレッドD、ボルドー10B、オレンジII、カーミン3B、パーマメントレッド、リソールレッド等が挙げられる。

【0025】

また、本発明の(a)顔料は、その鮮明な色と高い耐久性から、金属錯体顔料も好適に

10

20

30

40

50

用いられる。その中でも特にフタロシアニンの銅錯体である銅フタロシアニンは、色合いに優れ鮮明で、耐光性が高く、堅牢なことからより好適に用いられる。

【0026】

金属錯体顔料としては、銅フタロシアニン、高塩素化銅フタロシアニン、臭素化塩素化銅フタロシアニンのような銅フタロシアニンの他に、フタロシアニンのコバルト錯体であるフタロシアニンコバルトや、シッフ塩基とニッケルとの錯体であるピグメントイエロー150やピグメントイエロー153などが挙げられる。

これらの顔料は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0027】

本発明の平版印刷用インキ中に含まれる顔料濃度は、印刷紙面濃度を得るために5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上がさらに好ましい。また、インキの流動性を向上し、良好なローラー間転移性を得るためには40質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、25質量%以下がさらに好ましい。

【0028】

本発明の平版印刷用インキは、(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂を含む。前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂からなるワニス成分を含む平版印刷用インキは、高感度な活性エネルギー線硬化性および水洗浄性を兼ね備えることに加え、印刷時の耐地汚れ性および硬化膜の耐水性にも優れる。

【0029】

ここでいう地汚れとは、本来インキが付着しない平版印刷版の非画線部にインキが付着することである。平版印刷版の非画線部にインキが付着した結果、印刷物上にもそのインキが転写されることとなる。

【0030】

前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂は、特に、側鎖にエチレン性不飽和基を有することで、(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂自身が活性エネルギー線による硬化性を有する。また(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂は、その分子量が高いことが好ましく、(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂自身が活性エネルギー線による硬化性を有すると、高分子量である樹脂間のラジカル反応によりインキが硬化するため、硬化に必要な活性エネルギー線の照射量が少なく済み、その結果、高感度な活性エネルギー線の硬化性を有する。

【0031】

例えば活性エネルギー線として紫外線を照射することでインキを瞬時に硬化させるUV印刷においても、少ない紫外線照射量でも十分なインキの硬化性を得ることができることとなり、印刷スピードの向上による生産性の大幅向上や、省電力UV光源(例えば、メタハロランプやLED)適用による低コスト化などが可能となる。

【0032】

一方、一般的な活性エネルギー線硬化型インキにおいては、エチレン性不飽和基を有する低分子量化合物のラジカル反応によりインキを硬化させるため、硬化に必要な活性エネルギー線の照射量は多く必要となる。

【0033】

前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂は、特に、側鎖に親水性基を有することで、水を主成分とする水系洗浄液へ可溶となり、非石油系洗浄剤の適用が可能である。さらに、前記親水性基は、インキ中で顔料の表面官能基と相互作用するため良好な顔料の分散性も兼ね備えることができる。

【0034】

また、前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂は、親水性基間の水素結合によって、インキの粘度特性を向上させることから、インキの粘度が上昇する。インキが高粘度であると、印刷時の高剪断下におけるインキの凝集力が高まり、非画線部に対するインキ反発性が向上、すなわち、シリコーンゴムへのインキの付着性が低下することから、平版印刷時の耐地汚れ性の向上にも寄与している。

10

20

30

40

50

【0035】

従来技術においては、樹脂を水溶性化することで、水洗浄可能な活性エネルギー線硬化性のオフセット印刷インキを実現することも検討されているが（例えば特許文献1）、樹脂の水溶性化によって、例えば実際のUV印刷機における省電力UVを用いた露光量では十分な膜の硬化が得られず、硬化膜の耐水性が不足する場合があった。

【0036】

一方、本発明の平版印刷用インキは、(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂により、エチレン性不飽和基および親水性基の両方を供え、これらの含有量を制御することで、活性エネルギー線による膜の硬化の感度を高め、例えば省電力UVを用いた露光でも良好な硬化膜の耐水性を実現することができる。

10

【0037】

前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂の親水性基は、水への溶解性の観点から、カルボキシル基であり、任意にスルホ基、リン酸基、水酸基（ヒドロキシル基）、アミノ基から選ばれる少なくとも1つの官能基を含んでもよい。親水性基として、好ましくは酸性基がよく、顔料の良好な分散性の観点から、カルボキシル基とする。また、水への溶解性と顔料の良好な分散性を両立するためには、当該親水基がカルボキシル基および水酸基を含むことが特に好ましい。

【0038】

本発明において前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂中の親水性基の酸価は、30mg KOH/g以上250mg KOH/g以下であることが好ましい。前記親水性基の酸価は、樹脂の水系洗浄液への良好な溶解性、顔料の分散性、耐地汚れ性を得るため、30mg KOH/g以上であることが好ましく、60mg KOH/g以上であることがより好ましく、75mg KOH/g以上であることがさらに好ましい。また、硬化膜の耐水性を得るため250mg KOH/g以下であることが好ましく、200mg KOH/g以下がより好ましく、150mg KOH/g以下がさらに好ましい。

20

【0039】

前記親水性基の酸価は、JIS K 0070:1992「化学製品の酸価，けん化価，エステル価，よう素価，水酸基価及び不けん化物の試験方法」の試験方法「第3.1項の中和滴定法」に準拠して求めることができる。

【0040】

本発明の(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂の水に対する溶解度は、0.1g/(100g-H₂O)以上であることが好ましい。前記溶解度が上記であることによって、水系洗浄液による洗浄が容易となる。(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂の水に対する溶解度は、0.3g/(100g-H₂O)以上であることがより好ましく、0.5g/(100g-H₂O)以上であることがさらに好ましい。水に対する溶解度が高いほど、水洗浄性が良好になるが、溶解度が高過ぎるとインキ硬化膜の耐水性が落ちる可能性があることから、(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂の水に対する溶解度は、100g/(100g-H₂O)以下が好ましく、50g/(100g-H₂O)以下がより好ましく、10g/(100g-H₂O)以下がさらに好ましい。なお、前記溶解度は25の水に対する溶解度である。

30

40

【0041】

また、本発明において前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂中のエチレン性不飽和基におけるヨウ素価は、0.5mol/kg以上3.0mol/kg以下であることが好ましい。前記ヨウ素価は、活性エネルギー線に対する良好な感度が得られることから、0.5mol/kg以上であることが好ましく、1.0mol/kg以上であることがより好ましい。また、良好なインキ保存安定性が得られることから、3.0mol/kg以下であることが好ましく、2.5mol/kg以下であることがより好ましく、2.0mol/kg以下であることがさらに好ましい。

【0042】

エチレン性不飽和基のヨウ素価はJIS K 0070:1992「化学製品の酸価，

50

けん化価，エステル価，よう素価，水酸基価及び不けん化物の試験方法」の試験方法「第6.0項よう素価」に記載の方法により求めることができる。

【0043】

(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂を構成するベース樹脂として具体的には、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0044】

上記に挙げた樹脂のうち、モノマー入手の容易性、低コスト、合成の容易性、インキに含まれる他成分との相溶性、顔料の分散性等の点から、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂が、(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂のベースとして好ましく用いられる。

【0045】

したがって、本発明においては、前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂が、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂からなる群より選ばれる1種類以上の樹脂を含むことが好ましい。

【0046】

本発明において、アクリル樹脂、スチレンアクリル酸樹脂、スチレンマレイン酸樹脂から選ばれる樹脂を含む(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂は、次の方法により作製できる。すなわち、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、酢酸ビニルまたはこれらの酸無水物などのカルボキシル基含有モノマー、2-ヒドロキシエチルアクリレートなどの水酸基含有モノマー、ジメチルアミノエチルメタクリレートなどのアミノ基含有モノマー、アクリル酸2-(メルカプトアセトキシ)エチルなどのメルカプト基含有モノマー、アクリルアミド ϵ -ブチルスルホン酸などのスルホ基含有モノマー、2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェートなどのリン酸基含有モノマー、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル等の中から選択された化合物を、ラジカル重合開始剤を用いて重合または共重合させたのち、ポリマー中の活性水素含有基であるメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドを付加反応させることにより得られる。ただし、これらの方法に限定されるものではない。

【0047】

また、グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物の具体例としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジル、イソクロトン酸グリシジルなどが挙げられる。

【0048】

また、イソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物の具体例としては、アクリロイルイソシアネート、メタアクリロイルイソシアネート、アクリロイルエチルイソシアネート、メタアクリロイルエチルイソシアネートなどが挙げられる。

【0049】

(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂を構成するベース樹脂の具体例としては、(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。

【0050】

前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂の重量平均分子量は、硬化膜の耐水性を得るため5,000以上であることが好ましく、15,000以上であるこ

10

20

30

40

50

とがより好ましく、20,000以上であることがさらに好ましく、25,000以上であることが特に好ましい。また、樹脂の水溶性を得るため100,000以下であることが好ましく、75,000以下であることがより好ましく、50,000以下であることがさらに好ましい。

【0051】

重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用い、ポリスチレン換算で測定を行い、得ることができる。

【0052】

本発明の平版印刷用インキ中に含まれる、(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂の含有量は、印刷に必要なインキの粘度と硬化に必要な感度を得るため5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上がより好ましい。また、印刷に必要なインキの流動性とローラー間の転移性を得るため60質量%以下であることが好ましく、50質量%以下がより好ましく、40質量%以下がさらに好ましい。

10

【0053】

また、本発明の平版印刷用インキは、ワニス成分として、(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂、ならびに(c)反応性希釈剤を含むことが好ましい。ここで、(c)反応性希釈剤は、活性エネルギー線を照射することにより硬化する特性を有するとよい。(c)反応性希釈剤として、エチレン性不飽和基を有する化合物、所謂モノマーを例示することができる。また親水性基を有する樹脂として、(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂以外に、親水性基を有しエチレン性不飽和基を有しない樹脂を含むことができる。(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂、並びに親水性基を有しエチレン性不飽和基を有しない樹脂を「親水性基を有する樹脂」ということがある。本発明において、平版印刷用インキを構成する平版インキ用ワニスは、親水性基を有する樹脂および反応性希釈剤を含むことが好ましい。

20

【0054】

(c)反応性希釈剤を含むことで平版印刷に必要な粘性やレベリング性などのインキ物性を調整することができる。また、活性エネルギー線の照射により(c)反応性希釈剤が硬化するため、硬化膜の耐水性を向上することができるため好ましい。

【0055】

(c)反応性希釈剤としては、水に対する溶解性、樹脂との相溶性、エチレン性不飽和基を有する化合物であればいずれも用いることができる。エチレンオキシド変性などの親水性骨格、カルボキシル基、水酸基、アミノ基などの親水性基を有し、重量平均分子量が100~1,000の(c)反応性希釈剤は、水に対する溶解性と樹脂との相溶性を備えており、好ましく用いられる。

30

【0056】

また、(c)反応性希釈剤は、一分子中にエチレン性不飽和基を3~4つ有することが好ましく、平版印刷に必要なインキ物性と十分な耐水性を有する硬化膜を得ることができる。すなわち、(c)反応性希釈剤としては、親水性を有する多官能(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。なかでもヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートがより好ましい。

40

【0057】

(c)反応性希釈剤の好ましい具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレートのエチレンオキシド変性物、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートのエチレンオキシド変性物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0058】

平版印刷用インキ中、(c)反応性希釈剤の添加量は、平版印刷に適したインキ粘度が得られるため10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上がさらに好ましい。また、良好な感度と十分な耐水性を有する硬化膜が得られるため90質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましく、70質量%以下がさらに好ま

50

しい。

【0059】

前記(c)反応性希釈剤として、ヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートを含むことで、高粘度かつ、流動性および顔料分散性に優れた平版インキ用ワニスを提供できるため好ましい。また、平版インキ用ワニスおよび顔料を含む平版印刷用インキを用いた印刷物は、高い光沢を示すため好ましい。

【0060】

本発明において、平版印刷用インキを構成する平版インキ用ワニスは、上述したヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレート、および親水性基を有する樹脂を含むとよい。前記ヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレート、及び親水性基を有する樹脂は相溶性が高く、得られる平版インキ用ワニスは高粘度となる。これは前記平版インキ用ワニス中で前記ヒドロキシル基と前記親水性基が、水素結合等で相互作用するためである。前記平版インキ用ワニスが高粘度であると、本発明の平版印刷用インキも高粘度化し、印刷時の高剪断下におけるインキの凝集力が高まり、結果として耐地汚れ性が向上する。

10

【0061】

本発明において、平版インキ用ワニスは、前記ヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートを含むため、流動性が良好である。加えて、前記平版インキ用ワニスは顔料分散性に優れる。前記平版インキ用ワニスに含まれる極性基が、顔料を分散安定化するため、前記平版インキ用ワニスを含む平版印刷用インキは流動性が良好である。

20

【0062】

本発明において、平版インキ用ワニス中の前記ヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートの含有量は、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上がより好ましく、40質量%以上がさらに好ましい。前記含有量が20質量%以上であれば、前記ワニスの流動性、顔料分散性が十分に得られる。これにより、平版印刷用インキ中に含まれる顔料が凝集構造体を形成し、インキの流動性を低下させることを防ぐことができる。その結果、光沢性の高い印刷物を得ることができる。

【0063】

また、本発明における平版インキ用ワニス中の前記ヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートの含有量は、90質量%以下であることが好ましく、80質量%以下がより好ましく、70質量%以下がさらに好ましい。前記含有量が90質量%以下であれば、前記ワニスにおいて、ヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートにおけるヒドロキシル基と、親水性基を有する樹脂における親水性基の、水素結合等による相互作用が十分に得られ、前記ワニスの粘度が向上する。前記ワニスの粘度が向上する結果、この平版インキ用ワニスを含むインキは、印刷時の高剪断下においてもインキの凝集力を維持することができ、耐地汚れ性を向上することができる。

30

【0064】

本発明の平版印刷用インキは、前記ヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートを20質量%以上含むと、インキの顔料分散性が向上するため、好ましい。より好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上である。また、インキの流動性を良好に保つことが出来るため、70質量%以下が好ましい。より好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下である。

40

【0065】

前記ヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートの水酸基価は、50mg KOH/g以上200mg KOH/g以下であることが好ましい。前記平版インキ用ワニスの顔料分散性が良好なことから、前記水酸基価は50mg KOH/g以上が好ましく、75mg KOH/g以上がより好ましく、100mg KOH/g以上がさらに好ましい。前記平版インキ用ワニスの流動性が良好であることから、前記水酸基価は200mg KOH/g以下が好ましく、180mg KOH/g以下がより好ましく、160mg KOH/g以下がさらに好ましい。

50

【 0 0 6 6 】

前記ヒドロキシル基を有する多官能（メタ）アクリレートの分子量は、100以上1000以下であることが好ましい。前記平版インキ用ワニスが高粘度となることから、前記分子量は100以上が好ましく、200以上がより好ましく、250以上がさらに好ましい。前記平版インキ用ワニスの流動性が良好であることから、前記分子量は1000以下が好ましく、700以下がより好ましく、500以下がさらに好ましい。

【 0 0 6 7 】

前記ヒドロキシル基を有する多官能（メタ）アクリレートの好ましい具体例としては、はトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン及びジペンタエリスリトール等の多価アルコールのポリ（メタ）アクリレート、及びこれらのアルケンオキシド変性物が挙げられる。より具体的には、トリメチロールプロパンのジ（メタ）アクリレート、グリセリンのジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールのジ又はトリ（メタ）アクリレート、ジグリセリンのジ又はトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンのジ又はトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールのジ、トリ、テトラ又はペンタ（メタ）アクリレート、及びこれらのエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、テトラエチレンオキシド変性物等が挙げられる。上記の中でも、前記平版インキ用ワニスが高流動性、及び顔料分散性に優れ、前記平版インキ用ワニスが高粘度となることから、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジグリセリントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートが特に好ましく、これらから選ばれる少なくとも1つを含むとよい。

【 0 0 6 8 】

本発明において、平版インキ用ワニスは、粘度調節を目的として、ヒドロキシル基を有する多官能（メタ）アクリレート以外の（メタ）アクリレート化合物をさらに含むことができる。前記（メタ）アクリレート化合物を適宜使用することで、前記平版インキ用ワニスの流動性が向上する。

【 0 0 6 9 】

前記（メタ）アクリレート化合物の（メタ）アクリレート基の数は、高感度であることから、2官能以上が好ましく、3官能以上がより好ましい。

【 0 0 7 0 】

このような（メタ）アクリレート化合物として、単官能では炭素数数が1～18の（メタ）アクリレート、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、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレートや、これらのエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物等があり、さらにベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリシクロデカンモノメチロール（メタ）アクリレート等が挙げられる。2官能では二価アルコール、グリコール類を原料とした（メタ）アクリレート化合物が使用でき、より具体的には、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1,9ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。3官能では、三価アルコール、グリコール類を原料とした（メタ）アクリレート化合物が使用でき、より具体的には、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレートや、これらのエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物が挙げられる。4官能では四価アルコール、グリコール類を原料とした（メタ）アクリレート化合物が使用でき、より具体的には、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ（

メタ)アクリレート、ジグリセリンテトラ(メタ)アクリレートや、これらのエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物が挙げられる。5官能以上では五価以上のアルコール、グリコール類を原料とした(メタ)アクリレート化合物が使用でき、より具体的には、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、これらのエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物が挙げられる。上記の中でも、低粘度で、高い感度を有するトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートのエチレンオキシド変性物、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートのエチレンオキシド変性物、ジグリセリンテトラ(メタ)アクリレートのエチレンオキシド変性物、ジトリメチロールプロパントラ(メタ)アクリレートのエチレンオキシド変性物が特に好ましい。

【0071】

前記(メタ)アクリレート化合物の含有量は、前記平版インキ用ワニスの流動性が向上することから、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上がさらに好ましい。また、前記平版インキ用ワニスの粘度が過度に低下しないことから、前記含有量は40質量%以下が好ましく、35質量%以下がより好ましく、30質量%以下がさらに好ましい。

【0072】

前記平版インキ用ワニスに含まれる親水性基を有する樹脂の親水性基としては、ポリエチレンオキシド基、ポリプロピレンオキシド基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基などが挙げられる。中でも顔料の分散性が良好な、カルボキシル基が特に好ましい。

【0073】

前記親水性基を有する樹脂の酸価は、30mg KOH/g以上250mg KOH/g以下であることが好ましい。前記平版インキ用ワニスの顔料分散性が良好で、前記平版インキ用ワニスが高粘度となることから、前記酸価は30mg KOH/g以上が好ましく、60mg KOH/g以上がより好ましく、75mg KOH/g以上がさらに好ましい。前記平版インキ用ワニスの流動性が良好なことから、前記酸価は250mg KOH/g以下が好ましく、200mg KOH/g以下がより好ましく、150mg KOH/g以下がさらに好ましい。

【0074】

前記親水性基を有する樹脂の酸価は、JIS K 0070:1992の試験方法第3.1項の中和滴定法に準拠して求めることができる。

【0075】

前記親水性基を有する樹脂の重量平均分子量は、5,000以上100,000以下であることが好ましい。前記平版インキ用ワニスが高粘度となることから、前記重量平均分子量は5,000以上が好ましく、15,000以上がより好ましく、20,000以上がさらに好ましい。前記平版インキ用ワニスの流動性が良好なことから、前記重量平均分子量は100,000以下が好ましく、75,000以下がより好ましく、50,000以下がさらに好ましい。

【0076】

重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用い、ポリスチレン換算で測定を行い、得ることができる。

【0077】

前記親水性基を有する樹脂として具体的には、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0078】

上記に挙げた樹脂のうち、モノマー入手の容易性、低コスト、合成の容易性、インキ他成分との相溶性、顔料の分散性等の点から、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂が、親水性基を有する樹脂として好ましく用いられる。

10

20

30

40

50

【0079】

上記に挙げた樹脂のうち、アクリル樹脂、スチレンアクリル酸樹脂、スチレンマレイン酸樹脂は、次の方法により作成できる。すなわち、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、酢酸ビニルまたはこれらの酸無水物などのカルボキシル基含有モノマー、2-ヒドロキシエチルアクリレートなどの水酸基含有モノマー、ジメチルアミノエチルメタクリレートなどのアミノ基含有モノマー、アクリル酸2-(メルカプトアセトキシ)エチルなどのメルカプト基含有モノマー、アクリルアミドt-ブチルスルホン酸などのスルホ基含有モノマー、2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェートなどのリン酸基含有モノマー、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル等の中から選択された化合物を、ラジカル重合開始剤を用いて重合または共重合させることで得られる。

10

【0080】

前記親水性基を有する樹脂の具体例としては、(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。

【0081】

また、本発明において、親水性基を有する樹脂は、活性エネルギー線への硬化感度が良好となることから、エチレン性不飽和基を有することが好ましい。すなわち、親水性基を有する樹脂は、前記(b)エチレン性不飽和基および新水性基を有する樹脂であることが好ましい。

20

【0082】

本発明において、平版インキ用ワニスの流動性は、25、1rad/sにおいて動的粘弾性測定装置を用いて正弦波振動法により測定される貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の比である正接損失 $\tan \delta$ ($= G'' / G'$)にて評価される。前記正接損失 $\tan \delta$ の値は、前記ワニスに粘性挙動をとり、高い流動性が得られることから、1.5以上であることが好ましく、2以上がより好ましく、3以上がさらに好ましい。一方、前記ワニスの粘度を向上し、前記ワニスを有するインキの耐地汚れ性を向上できるため、前記ワニスの $\tan \delta$ の値は30以下が好ましく、10以下がより好ましく、5以下がさらに好ましい。

30

【0083】

平版インキ用ワニスの粘度は、B型粘度計を用い、25、0.5rpmにおいて測定される。前記平版印刷用インキの耐地汚れ性が良好となることから、ワニス粘度は10Pa·s以上が好ましく、50Pa·s以上がより好ましく、100Pa·s以上がさらに好ましい。また、前記平版印刷用インキの流動性が良好であることから、ワニス粘度は400Pa·s以下が好ましく、300Pa·s以下がより好ましく、250Pa·s以下がさらに好ましい。

【0084】

平版インキ用ワニスの製造方法を次に述べる。

40

平版インキ用ワニスは、ヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートと親水性基を有する樹脂、その他成分を、必要に応じて50~95で加温溶解した後、室温に冷却することで得られる。

【0085】

本発明の平版印刷用インキは、平版インキ用ワニス、及び顔料を含む。前記平版印刷用インキは、高粘度でありながら、流動性に優れる。前記平版印刷用インキは高粘度であるため、耐地汚れ性に優れる。また、前記平版印刷用インキを用いた印刷物は高い光沢を示す。

【0086】

前記平版印刷用インキ中の前記平版インキ用ワニスを50質量%以上90質量%以下含

50

むことが好ましい。前記平版印刷用インキが顔料分散性に優れ、印刷時の耐地汚れ性が良好なことから、前記含有量は50質量%以上が好ましく、55質量%以上がより好ましく、60質量%以上がさらに好ましい。前記平版印刷用インキの流動性が得られることから、前記含有量は90質量%以下が好ましく、85質量%以下がより好ましく、80質量%以下がさらに好ましい。

【0087】

さらに本発明の平版印刷用インキは、(d)シリコーン液体、アルキルアクリレート、炭化水素系溶媒、およびフルオロカーボンからなる群より選ばれる1種類以上の成分を含むことが好ましい。また、植物油または植物油由来の脂肪酸エステルを含んでも良い。

【0088】

前記(d)成分は、水なし平版印刷版の非画線部であるシリコーンゴムへのインキ付着性を低下させる効果がある。シリコーンゴムへのインキ付着性を低下させる理由は以下のように推測される。すなわち、インキに含まれる前記の(d)成分は、シリコーンゴム表面との接触によりインキ中から拡散し、シリコーンゴム表面を薄膜状に覆う。このようにして形成された薄膜がシリコーンゴム表面へのインキの付着を阻止し、シリコーン表面の地汚れを防止すると推測される。

【0089】

前記(d)成分のうち、アルキルアクリレートは、活性エネルギー線照射時に硬化することから、インキの硬化膜の耐水性を向上させると同時に活性エネルギー線に対する感度が向上するため好ましい。

【0090】

前記(d)成分の具体的な化合物は次のとおりである。

シリコーン液体としては、ジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン、アルキル変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、アラキル変性シリコーン、脂肪酸アミド変性シリコーン、脂肪酸エステル変性シリコーン、フルオロアルキル変性シリコーン、メチルヒドロジェンシリコーン、シラノール変性シリコーン、アルコール変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン、エポキシポリエーテル変性シリコーン、フェノール変性シリコーン、カルボキシ変性シリコーン、メルカプト変性シリコーン等が挙げられる。

【0091】

アルキルアクリレートとしては、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ウンデシルアクリレート、ドデシルアクリレート、トリデシルアクリレート、テトラデシルアクリレート、ペンタデシルアクリレート、ヘキサデシルアクリレート、ヘプタデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、イソオクタデシルアクリレート等が挙げられる。またアルキルメタクリレートとしては、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ウンデシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、テトラデシルメタクリレート、ペンタデシルメタクリレート、ヘキサデシルメタクリレート、ヘプタデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート等挙げられる。

【0092】

炭化水素系溶媒としては、ポリオレフィンオイル、ナフテンオイル、パラフィンオイル等が挙げられる。

【0093】

フルオロカーボンとしては、1,1,1,2,2-ペンタフルオロエタン、1,1,1,2,2,3,3,4,4-ノナフルオロブタン、1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-トリデカフルオロヘキサン、1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-ヘプタデカフルオロオクタン、1,1,1,2,3,3,3,4,4-オクタフルオロ-2-トリフルオロメチルブタン、1,1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-ドデカフルオロ-2-トリフルオロメチルヘキサン、1,1,2,2-テトラフルオロエタン、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン、1,1,2,2,3,3

10

20

30

40

50

、4、4、5、5、6、6 - ドデカフルオロヘキサン等が挙げられる。

【0094】

植物油としては、大豆油、アマニ油、サフラワー油、桐油、トール油、脱水ヒマシ油等が挙げられる。

【0095】

植物油由来の脂肪酸エステルとしてはステアリン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸等炭素数15～20程度のアルキル主鎖を有する脂肪酸の、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、2-エチルヘキシル等の炭素数1～10程度のアルキルエステル等が挙げられる。

10

【0096】

(d)成分の平版印刷用インキ全量に対する含有量としては、前記平版印刷用インキの耐地汚れ性が良好であることから、0.5質量%以上が好ましい。より好ましくは、1質量%以上であり、さらに好ましくは、2質量%以上である。また、前記平版印刷用インキの保存安定性が良好なことから、10質量%以下が好ましい。より好ましくは、8質量%以下であり、さらに好ましくは5質量%以下である。

【0101】

本発明の平版印刷用インキは、インキ硬化性を向上させるために、(e)光重合開始剤を含むことが好ましい。また、(e)光重合開始剤の効果を補助するために増感剤を含んでも良い。このような(e)光重合開始剤には1分子系直接開裂型、イオン対間電子移動型、水素引き抜き型、2分子複合系など機構的に異なる種類があり、それらから選択して用いることができる。

20

【0102】

本発明に用いられる(e)光重合開始剤としては、活性ラジカル種を発生するものが好ましく、その具体例としては、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニル-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-t-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジル、ベンジルジメチルケタノール、ベンジルメトキシエチルアセタール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、-クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンゾスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンザルアセトフェノン、2,6-ビス(p-アジドベンジリデン)シクロヘキサノン、2,6-ビス(p-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2-フェニル-1,2-ブタジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-プロパントリオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-プロパントリオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、ミヒラーケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ナフタレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、N-フェニルチオアクリドン、4,4-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、カンファークイノン、四臭素化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾインおよびエオシン、メチレンブルーなどの光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤の組み合わせなどが挙げられる。

30

40

【0103】

増感剤の具体例としては、2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,3-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、2,6-ビス(

50

4 - ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2, 6 - ビス(4 - ジメチルアミノベンザル) - 4 - メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、4, 4 - ビス(ジエチルアミノ) - ベンゾフェノン、4, 4 - ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4, 4 - ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p - ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、p - ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2 - (p - ジメチルアミノフェニルビニレン) - イソナフトチアゾール、1, 3 - ビス(4 - ジメチルアミノベンザル)アセトン、1, 3 - カルボニル - ビス(4 - ジエチルアミノベンザル)アセトン、3, 3 - カルボニル - ビス(7 - ジエチルアミノクマリン)、N - フェニル - N - エチルエタノールアミン、N - フェニルエタノールアミン、N - トリルジエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3 - フェニル - 5 - ベンゾイルチオテトラゾール、1 - フェニル - 5 - エトキシカルボニルチオテトラゾールなどが挙げられる。

10

本発明において、(e)光重合開始剤や増感剤は1種または2種以上使用することができる。

【0104】

平版印刷用インキ中の(e)光重合開始剤の添加量は、0.1 ~ 20質量%が好ましい。(e)光重合開始剤の添加量をこの範囲内とすることにより、良好な感度と硬化性を得ることができる。(e)光重合開始剤の添加量は、平版印刷用インキが良好な感度を得られることから、0.1質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、3質量%以上がさらに好ましい。また平版印刷用インキの保存安定性が向上することから、前記添加量は20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。

20

【0105】

また、増感剤を添加する場合、増感剤の添加量は平版印刷用インキに対し、0.1 ~ 20質量%が好ましい。増感剤の添加量をこの範囲内とすることで、(e)光重合開始剤の効果を補助することができる。増感剤の添加量は、平版印刷用インキが良好な感度を得られることから、0.1質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、3質量%以上がさらに好ましい。前記平版印刷用インキの保存安定性が向上することから、前記添加量は20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。

30

【0106】

さらに、重合禁止剤を添加することが好ましい。重合禁止剤の具体的な例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンのモノエステル化物、N - ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、p - t - ブチルカテコール、N - フェニルナフチルアミン、2, 6 - ジ - t - ブチル - p - メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられる。重合禁止剤を添加する場合、その添加量は、平版印刷用インキに対し、0.001 ~ 5質量%が好ましい。重合禁止剤の添加量をこの範囲とすることで、インキの保存安定性を得ることができる。

【0107】

さらに、本発明の平版印刷用インキには、必要に応じて顔料分散剤、ワックス、消泡剤、転移性向上剤、レベリング剤等の添加剤を使用することが可能である。

40

【0108】

本発明の平版印刷用インキは、さらに他の界面活性剤を(g)顔料分散剤として含む。他の界面活性剤を含有することで、顔料の凝集を抑制し、インキの流動性を向上させることができる。すなわち、前記他の界面活性剤は(g)顔料分散剤を意味する。

【0109】

本発明の(g)顔料分散剤は、陰イオン、すなわち酸性基を含むことが好ましい。酸性基を含む(g)顔料分散剤としては、カルボキシル基を有する界面活性剤、スルホ基を有する界面活性剤、リン酸基を有する界面活性剤などがより好ましく、リン酸基を有する界面活性剤が最も好適に用いられる。

【0110】

50

また、本発明において好ましく用いられるアゾレーキ顔料や金属錯体顔料は、成分中に Ca^{2+} や Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} などの陽イオンを含有しており、これらが (g) 顔料分散剤の酸性基と作用するため、(g) 顔料分散剤が顔料表面に吸着される。(g) 顔料分散剤の酸価が高ければ、それに比例して (g) 顔料分散剤の酸性基の量が増えるため、より顔料表面に吸着されやすくなる。その結果、(g) 顔料分散剤が顔料表面を覆うために、顔料の凝集が抑制されると考えられる。

【0111】

(g) 顔料分散剤は、酸価が好ましくは $5 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ であるとよい。(g) 顔料分散剤の酸価を 5 mg KOH/g 以上とすることで、顔料の凝集抑制効果を向上させることができ、 200 mg KOH/g 以下とすることにより、顔料の凝集抑制効果の低下を防ぐことができる。(g) 顔料分散剤の酸価は、 50 mg KOH/g 以上がより好ましく、 100 mg KOH/g 以上がさらに好ましい。また、 150 mg KOH/g 以下であることがより好ましい。

10

【0112】

酸価は、JIS K 0070 : 1992「化学製品の酸価，けん化価，エステル価，よう素価，水酸基価及び不けん化物の試験方法」の「第3.1項中和滴定法」により求めることができる。

【0113】

(g) 顔料分散剤の酸価が上記の範囲であることによって、顔料の凝集が抑制され、インキの流動性を向上させることが可能になる。その結果、インキのレベリング性が向上し、それを用いて印刷した印刷物の光沢性を向上させることができる。

20

【0114】

(g) 顔料分散剤に好適なカルボキシル基を有する界面活性剤の例としては、オクタン酸ナトリウム、デカン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ペルフルオロノナン酸、N-ラウロイルサルコシナトリウム、ココイルグルタミン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0115】

(g) 顔料分散剤に好適なスルホ基を有する界面活性剤の例としては、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム、1-オクタンスルホン酸ナトリウム、1-デカンスルホン酸ナトリウム、1-ドデカンスルホン酸ナトリウム、ペルフルオロブタンズルホン酸、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、トルエンスルホン酸ナトリウム、クメンズルホン酸ナトリウム、オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンズルホン酸ナトリウム、ナフタレンジスルホン酸二ナトリウム、ナフタレントリスルホン酸三ナトリウム、ブチルナフタレンズルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。

30

【0116】

(g) 顔料分散剤に好適なリン酸基を有する界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレントリデシルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステルなどが挙げられる。上記の中で、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレントリデシルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸エステルが好適に用いられる。

40

【0117】

前記 (g) 顔料分散剤は、酸性基に加えて、さらに塩基性基を有することが好ましい。塩基性基を有すると、顔料の凝集抑制効果を向上させることができるため、好ましい。前記 (g) 顔料分散剤の塩基性基としては、アミノ基、アミド基、アゾ基、シアノ基など窒素元素を含む官能基が挙げられるが、アミノ基を有する顔料分散剤が特に好ましく用いられる。

【0118】

前記 (g) 顔料分散剤のアミン価は、 $5 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましい前記 (g) 顔料分散剤のアミン価を 5 mg KOH/g 以上とすることで、酸性基を有する顔料

50

に対して吸着されやすくなるため、顔料の凝集抑制効果を向上させることができ、50 mg KOH/g以下とすることにより、酸性基を有するエチレン性不飽和基含有樹脂との相互作用による粘度上昇を防ぐことができる。アミン価の範囲が上記の範囲であることによって、顔料の凝集が抑制され、インキの流動性を向上させることが可能になる。その結果、インキのレベリング性が向上し、それを用いて印刷した印刷物の光沢性を向上させることができる。

【0119】

前記(g)顔料分散剤のアミン価は、JIS K 7237:1995「エポキシ樹脂のアミン系硬化剤の全アミン価試験方法」の「4.1電位差滴定法」に記載の方法により求めることができる。

10

【0120】

本発明の(g)顔料分散剤の含有量は、(a)顔料100質量部に対して5~50質量部である。(g)顔料分散剤の含有量が5質量部以上であれば、顔料抑制効果が向上し、50質量部以下であれば、顔料の凝集抑制効果の低下を防ぐことができる。(g)顔料分散剤の含有量が上記の範囲であることによって、顔料の凝集抑制効果が高くなる。

【0121】

本発明の平版印刷用インキは、水を含むことが好ましい。前記インキが水を含むことで、インキの粘度調整が容易となることや、印刷時のVOC排出量が低減され、環境に大きな負荷を与えることなく印刷物を得ることができる。加えて、本発明の平版印刷用インキの製造コスト低減が可能となる。

20

【0122】

本発明の平版印刷用インキに含まれる水の含有量としては、5質量%以上が好ましい。水の含有量をかかえる数値範囲内にせしめることによって、前記インキが良好な水洗浄性を示し、かつ、VOC排出量も低減される。より好ましくは、10質量%以上である。前記水の含有量はインキが良好な感度を得られることから、60質量%以下であることが好ましい。より好ましくは50質量%以下である。

【0123】

本発明の平版印刷用インキは、アミン化合物を含むことが好ましい。前記アミン化合物を含むことで、前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂の水溶性が向上し、前記印刷用インキの洗浄性が良好となる。

30

【0124】

前記アミン化合物としては、モノアミン化合物や二官能以上のポリアミン化合物を用いることができる。中でも、前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂と架橋反応を起こさず、インキの増粘が小さいため、モノアミン化合物が好ましく用いられる。

【0125】

また、印刷中にアミン化合物が揮発しないように、前記アミン化合物の分子量は、100以上が好ましい。一方で、印刷後の乾燥工程においてアミン化合物の除去を容易とするために、前記アミン化合物の分子量は200以下であることが好ましい。

【0126】

40

本発明の平版印刷用インキに含まれるアミン化合物の含有量としては、前記(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂の水溶性が向上する0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましい。硬化膜の耐水性を得るため、アミン化合物の含有量は5質量%以下が好ましく、より好ましくは1質量%以下である。

【0127】

前記アミン化合物の好ましい具体例としては、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン等が挙げられる。

【0128】

本発明の平版印刷用インキは、25、回転数0.5rpmにおいて測定される粘度が

50

、好ましくは10 Pa・s以上100 Pa・s以下である。粘度がこの範囲内であれば、前記平版印刷用インキは、流動性が良好であり、良好な転移性を示す。

【0129】

一般に印刷用インキの最適な粘度は印刷方式により異なるため、印刷用インキは各印刷方式に適した粘度および濃度に調整して使用することが好ましい。各印刷方式に適した粘度領域としては、平版印刷用途であれば、10 Pa・s以上100 Pa・s以下が好ましく、インクジェット印刷用途であれば、1 mPa・s以上50 mPa・s以下が好ましく、グラビア印刷用途であれば、50 mPa・s以上1000 mPa・s以下が好ましく、フレキソ印刷用途であれば、200 mPa・s以上3000 mPa・s以下が好ましい。前記粘度は、Brookfield型回転式粘度計や、コーンプレート型回転式粘度計等を用いて測定される。

10

【0130】

本発明の平版印刷用インキの製造方法を次に述べる。本発明の平版印刷用インキは、(a)顔料ならびに(b)エチレン性不飽和基および親水性基を有する樹脂、その他成分を、必要に応じて5~100 で加温溶解した後、ニーダー、三本ロールミル、ボールミル、遊星式ボールミル、ビーズミル、ロールミル、アトライター、サンドミル、ゲートミキサー、ペイントシェーカー、ホモジナイザー、自公転型攪拌機等の攪拌・混練機で均質に混合分散することで得られる。混合分散後、もしくは混合分散の過程で、真空もしくは減圧条件下で脱泡することも好ましく行われる。

【0131】

20

また、本発明の平版印刷用インキを用いた印刷物の製造方法は次のとおりである。まず、本発明の平版印刷用インキを基材上に塗布し、次いで活性エネルギー線を照射して硬化させることによりインキ硬化膜を有する印刷物を得る。基材としては、アート紙、コート紙、キャスト紙、合成紙、新聞用紙、アルミ蒸着紙、金属、ポリプロピレンやポリエチレンテレフタラートのフィルムなどが挙げられるが、これらに限定されない。特に、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのプラスチックフィルム、前記プラスチックフィルムが紙上にラミネートされたプラスチックフィルムラミネート紙、アルミニウム、亜鉛、銅などの金属、前記金属が紙上またプラスチック上に蒸着された金属蒸着紙または金属蒸着プラスチックフィルムは、インキを吸収しないこと

30

【0132】

本発明の平版印刷用インキの基材上へ塗布する方法としては、オフセット印刷(平版印刷)、フレキソ印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、パーコーター等の周知の方法により、基材上に塗布することができる。特に、平版印刷は、本発明の平版印刷用インキを高速、かつ安価に大量印刷可能であることから、好ましく用いられる。平版印刷には、水なし平版印刷版を用いる方式と、水あり平版印刷版を用いる方式がある。

【0133】

水なし平版印刷版は、基板と、前記基板上に設けられた少なくともインキ反発層と感熱層を含有する。基板の近くに感熱層およびインキ反発層のいずれがあってもいいが、基板、感熱層およびインキ反発層の順にあることが好ましい。

40

【0134】

前記基板としては、特に限定されず、従来印刷版の基板として用いられてきた寸法的に安定な公知の紙、金属、ガラス、フィルムなどを使用することができる。これら基板のうち、アルミニウム板は寸法的に安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。また、軽印刷用の柔軟な基板としては、ポリエチレンテレフタレートフィルムが特に好ましい。

【0135】

水なし平版印刷版の感熱層としては、画像の描き込みに使用される赤外線などのレーザー光を効率よく吸収して熱に変換(光熱変換)する機能を有し、その熱によって感熱層の

50

少なくとも表面が分解し、もしくは現像液への溶解性が高まる、またはインキ反発層との接着力が低下するものであることが好ましい。このような感熱層は例えば活性水素を有するポリマー、有機錯化合物、および光熱変換物質を含む組成物を含有することができる。

【0136】

インキ反発層は、本発明の平版印刷用インキを反発し、該インキ反発層上に付着しないようにするために、疎水性を有することが望ましい。ここで言う疎水性とは、水との接触角が60°以上であることを言う。このためインキ反発層には、疎水性の物質を含むことが好ましい。具体的には、シリコーンゴム、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、スチレンブタジエンゴム、ナイロン樹脂、ニトリルゴム、ポリ酢酸ビニル、ウレタン樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等を含むものが挙げられる。中でも、シリコーンゴムを用いることが特に好ましい。

10

【0137】

水あり平版印刷版は、基板と、前記基板上に設けられた感光層と、前記基板と前記感光層との間に任意に設けられてもよい親水性層を含む。

【0138】

基板としては、特に限定されず、寸法的に安定な親水性の基板を用いることができる。このような基板のうち、アルミニウム板は寸法的に安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。アルミニウム板は、粗面化処理、陽極酸化処理等の表面処理を施すことが好ましい。アルミニウム板表面の粗面化処理の方法としては、例えば、機械的、電気化学的、化学的粗面化処理など公知の方法が挙げられる。

20

【0139】

水あり平版印刷版の感光層としては、画像の描き込みに使用される赤外線などのレーザー光を吸収することで、感光層の露光部が硬化して疎水性領域を形成し、未露光部分が印刷時または現像により基板上から取り除かれる機能を有することが好ましい。このような感光層は、赤外線吸収剤、重合開始剤、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物を含むことが好ましい。

【0140】

前記赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能（光熱変換）、ならびに赤外線により励起されて重合開始剤にエネルギー移動することでラジカルを発生させる機能を有する。前記重合開始剤は、光、あるいは熱によりラジカルを発生させることができる。また、発生したラジカルがエチレン性不飽和基を有する重合性化合物の硬化を促進することができる。

30

【0141】

印刷物上のインキ硬化膜の厚みは0.1~50μmであることが好ましい。活性エネルギー線を照射することで、印刷物上のインキ塗膜を硬化させる。活性エネルギー線としては、硬化反応に必要な励起エネルギーを有するものであればいずれも用いることができるが、例えば紫外線や電子線などが好ましく用いられる。電子線により硬化させる場合は、100~500eVのエネルギー線を有する電子線装置が好ましく用いられる。紫外線により硬化させる場合は、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、LED等の紫外線照射装置が好ましく用いられるが、例えばメタルハライドランプを用いる場合、80~150W/cmの照度を有するランプによって、コンペアーによる搬送速度が50~150m/minで硬化させることが生産性の面から好ましい。特に、基材としてプラスチックフィルムや金属を含む基材を用いる場合、活性エネルギー線による発熱によって基材が伸縮しやすくなるため、発熱の少ない電子線、またはLEDを用いた紫外線照射装置(LED-UV)が好ましく用いることができる。

40

【0142】

さらに、本発明の平版印刷用インキを用いた印刷物の製造方法は、本発明の平版印刷用インキが基材上に塗布された後、加熱乾燥する工程を含むことが好ましい。基材上のインキを加熱し、インキ中の揮発性成分を除去することで基材上にインキ塗膜を固着させることができる。加熱乾燥の方法としては、熱エネルギーを発生するものであればいずれも用

50

いることができる。例えば、熱風乾燥機やIR乾燥機などが好ましく用いられ、50～250の温度で、5秒～30分で乾燥させることが生産性の面から好ましい。

【0143】

また、本発明の平版印刷用インキを用いた印刷物の製造方法は、本発明の平版印刷用インキは基材上に塗布された後、印刷機上の余剰インキが洗浄水により除去される工程を含むことが好ましい。洗浄水により余剰インキを除去することで、作業時に発生するVOCの量が大幅に低減され、作業者の健康被害を低減できるので、安全性が高まる。

【0144】

前記洗浄水としては、水を全重量の90質量%以上含むことが好ましい。水を90質量%以上含むことで、作業者の健康被害をより低減でき、安全性もより高まる。

10

【0145】

前記洗浄水のpHとしては、8以上13以下であることが好ましい。本発明の平版印刷用インキが弱酸性であるため、pHをかかると数値範囲内にせしめることによって、塩基性の水溶液に対する平版印刷用インキの溶解性が良好となる。洗浄水のpHが8以上であることで、前記インキが溶解しやすくなり、洗浄することが可能となる。より好ましくは洗浄水のpHが9以上である。また、前記洗浄水のpHが13以下であることで、印刷機や印刷版など印刷機材へのダメージが低減されるため好ましい。より好ましくは洗浄水のpHが11以下である。

【実施例】

【0146】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

【0147】

<インキ原料>

顔料I：セイカシアニンブルー（大日精化（株）社製）。

樹脂I：25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対して0.6当量のグリシジルメタクリレート（GMA）を付加反応させて、エチレン性不飽和基と親水性基を有する樹脂Iを得た。得られた樹脂Iは重量平均分子量34,000、酸価102mg KOH/g、ヨウ素価2.0mol/kgであった。

30

【0148】

樹脂II：25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対して0.95当量のグリシジルメタクリレートを付加反応させて樹脂IIを得た。得られた樹脂IIは重量平均分子量39,000、酸価10mg KOH/g、ヨウ素価3.1mol/kgであった。

【0149】

樹脂III：25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対して0.9当量のグリシジルメタクリレートを付加反応させて樹脂IIIを得た。得られた樹脂IIIは重量平均分子量38,000、酸価35mg KOH/g、ヨウ素価2.9mol/kgであった。

40

【0150】

樹脂IV：25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対して0.8当量のグリシジルメタクリレートを付加反応させて樹脂IVを得た。得られた樹脂IVは重量平均分子量37,000、酸価62mg KOH/g、ヨウ素価2.5mol/kgであった。

【0151】

樹脂V：25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対して0.4当量のグリシジルメタクリレートを付加反応させて樹脂Vを得た。得られた樹脂Vは重量平均分子量32,000、酸価190mg KOH/g、ヨウ素価1.0mol/kgであった。

50

【0152】

樹脂V I : 25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対して0.2当量のグリシジルメタクリレートを加反応させて樹脂V Iを得た。得られた樹脂V Iは重量平均分子量31,000、酸価240mg KOH/g、ヨウ素価0.5mol/kgであった。

【0153】

樹脂V I I : 25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対して0.1当量のグリシジルメタクリレートを加反応させて樹脂V I Iを得た。得られた樹脂V I Iは重量平均分子量30,000、酸価259mg KOH/g、ヨウ素価0.25mol/kgであった。

10

【0154】

樹脂V I I I : 25質量%のアクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体を得た。得られた樹脂V I I Iの重量平均分子量29,000、酸価282mg KOH/g、ヨウ素価0mol/kgであった。

【0155】

樹脂I X : 25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対し、1.0当量のグリシジルメタクリレート(GMA)を加反応させた。得られた樹脂I Xの重量平均分子量40,000、酸価0mg KOH/g、ヨウ素価3.2mol/kgであった。

【0156】

反応性希釈剤I : “Miramer” (登録商標) M340 (MIWON社製)
 反応性希釈剤I I : “Miramer” (登録商標) M4004 (MIWON社製)
 光重合開始剤I : “イルガキュア” (登録商標) 907 (BASF社製)
 増感剤I : ジエチルアミノベンゾフェノン (東京化成(株)社製)
 重合禁止剤I : p-メトキシフェノール (和光純薬工業(株)社製)
 添加剤I : ラウリルアクリレート (和光純薬工業(株)社製)
 アミン化合物I : ジエタノールアミン (東京化成(株)社製)。

20

【0157】

<重量平均分子量の測定>

樹脂の重量平均分子量はテトラヒドロフランを移動相としたゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)により測定した値である。カラムはShodex KF-803を用い、重量平均分子量はポリスチレン換算により計算した。

30

【0158】

<平版印刷適性試験>

水なし平版印刷版(TAN-E、東レ(株)社製)をオフセット印刷機(オリバー266EPZ、桜井グラフィックシステム社製)に装着し、参考例1~8および比較例1~2に示す組成の各インキを用いて、コート紙10000枚に印刷を行い、印刷適性および印刷物を評価した。

【0159】

<フレキソ印刷適性試験>

感光性樹脂版(“トレリーフ(登録商標)” DWF95DII I、東レ(株)社製)をフレキソ印刷試験機(フレキシブルーフ100、PrintCoat Instruments社製)に装着し、アニロックスロールの線数は400線を使用し、参考例9~11および比較例3~4の各インキを用いて、PET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム(三菱化学(株)社製、“ノバクリアー(登録商標)”、厚み:100μm)に印刷した。

40

【0160】

<グラビア印刷適性試験>

参考例12~14、比較例5~6の印刷用インキを、ヘリオ彫刻版(175線/インチ)を備えたグラビア印刷試験機GP-10(クラボウ社製)を用いて、PETフィルム(

50

三菱化学(株)社製、“ノバクリアー(登録商標)”、厚み：100 μ m)に印刷し、ドライヤーで乾燥させた。

【0161】

<インクジェット印刷適性試験>

参考例15～17、比較例7～8の印刷用インキを、インクジェットプリンター(キャノン(株)社製)を改造したものを使用して、PETフィルム(三菱化学(株)社製、“ノバクリアー(登録商標)”、厚み：100 μ m)に印刷した。

各評価方法は以下の通りである。

【0162】

(1) 感度

前記印刷物を、USHIO(株)社製紫外線照射装置(120W/cm、超高圧メタハラランプ1灯)を用いて、ベルトコンベアースピードを0～150m/minの条件で紫外線を照射した。印刷物上のインキが十分に硬化して、セロハン粘着テープ(“セロテープ”(登録商標)No.405)を接着させて剥離しても、コート紙上から剥がれなくなるときのベルトコンベアースピードを求めた。ここで、ベルトコンベアースピードが速いほど少ない露光量で硬化できることから高感度である。ベルトコンベアースピードが100m/min未満であると感度が不十分であり、100m/min以上120m/min未満であると感度が良好であり、120m/min以上であると省電力UV印刷機にも対応できるため、感度が極めて良好と判断した。

【0163】

(2) 水洗浄性

洗浄方法A：参考例1～8および比較例1～2に示す組成の各インキを用いた平版印刷適正試験終了後の印刷機で、ローラー上に残ったインキを水洗浄し、インキの水洗浄性の可否について3段階で評価した。

3：一度の水洗浄ですべてのインキが洗い流せた。

2：二度の水洗浄ですべてのインキが洗い流せた。

1：三度の水洗浄でインキ残渣が残った。

【0164】

洗浄方法B：未硬化あるいは未乾燥の印刷物上の印刷用インキを、市販の塩基性洗剤(マジックリン、花王(株)社製)1質量%水溶液(pH=10.5)を含ませたウェスで拭くことにより、インキの水洗浄性の可否について3段階で評価した。

3：一回の拭き取りですべてのインキが洗い流せた。

2：二回の拭き取りですべてのインキが洗い流せた。

1：三回以上拭き取りを行ってもインキ残渣が残った。

【0165】

(3) 膜の耐水性

印刷物上のインキ硬化膜を、25 $^{\circ}$ Cの水中に保持したときに、印刷物の耐水性を3段階で評価した。水中へのインキの溶出は、目視により確認した。

3：24時間までインキの溶出が見られなかった。

2：12時間までインキの溶出が見られなかったが、24時間ではインキの一部溶出が見られる。

1：12時間までにインキの溶出が見られた。

【0166】

(4) 耐地汚れ性

印刷物のベタ部藍色濃度が2.0であるときの、非画線部における藍色濃度を反射濃度計(Gretag Macbeth社製、SpectroEye)を用いて評価した。反射濃度が0.5以下であると耐地汚れ性が良好であり、0.3以下であると耐地汚れ性が極めて良好である。

【0167】

(5) 粘度

アントン・パール (Anton Paar) 社製レオメーター MCR 301 にコーンプレート (コーン角 1° 、 $r = 40 \text{ mm}$) を装着し、 0.15 ml のインキの 25 、 5 rpm における粘度を測定した。

【0168】

[参考例 1]

表 1 に示すインキ組成を秤量し、三本ロールミル “EXAKT” (登録商標) M-80 S (EXAKT 社製) を用いて、ギャップ 1 で 3 回通すことで平版印刷用インキを得た。

【0169】

得られた平版印刷用インキについて、上記の通り平版印刷適性試験を実施し、感度、水洗浄性、膜の耐水性および耐地汚れ性を評価した。結果を表 1 に示した。

10

【0170】

作製した平版印刷用インキの粘度は、 $51 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と適切であった。感度は、ベルトコンベアースピードで 130 m/min であり、非常に良好であった。水洗浄性は、一度の水洗浄でローラー上に残ったすべてのインキが洗浄可能であった。膜の耐水性は、 25 の水中でも 24 時間までインキ硬化膜からインキの溶出が見られなかった。耐地汚れ性は、非画線部における反射濃度が 0.2 であり、極めて良好であった。

【0171】

[参考例 2 ~ 7]

樹脂 I の代わりに樹脂 II ~ VII を配合しエチレン性不飽和基濃度 (ヨウ素価) と親水性基濃度 (酸価) を表 1 のとおりにする以外は参考例 1 と同様の操作ならびに感度、水洗浄性、膜の耐水性および耐地汚れ性の評価を行った。エチレン性不飽和基濃度が大きくなるほど感度と膜の耐水性が良化する傾向にあり、親水性基濃度が大きくなるほど粘度が増大し、水洗浄性と耐地汚れ性が良化する傾向にあった。感度、水洗浄性、膜の耐水性、および耐地汚れ性を備えた平版印刷用インキとして、参考例 3 ~ 6 においてより好ましい結果を、参考例 4 および 5 において特に好ましい結果を得られた。

20

【0172】

[参考例 8]

添加剤としてラウリルアクリレートを追加したこと以外は参考例 1 と同様の操作を行い、感度、水洗浄性、膜の耐水性および耐地汚れ性の評価を行った。作製した平版印刷用インキの粘度は、 $47 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と適切であった。感度は、ベルトコンベアースピードで 125 m/min であり、極めて良好であった。水洗浄性は、一度の水洗浄でローラー上に残ったすべてのインキが洗浄可能であった。膜の耐水性は、 25 の水中でも 24 時間までインキ硬化膜からインキの溶出が見られなかった。耐地汚れ性は、非画線部における反射濃度が 0.1 であり、極めて良好であった。

30

【0173】

[比較例 1]

樹脂 I の代わりに樹脂 VIII を配合し、樹脂の重量平均分子量 $29,000$ 、酸価 282 mg KOH/g 、ヨウ素価 0 mol/kg とする以外は参考例 1 と同様の操作ならびに感度、水洗浄性、膜の耐水性および耐地汚れ性の評価を行った。作製した印刷用インキの粘度は、 $114 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と高粘度で、平版印刷に不適當であった。水洗浄性は、一度の水洗浄でローラー上に残ったすべてのインキが洗浄可能であった。さらに耐地汚れ性は、非画線部における反射濃度が 0.2 であり、極めて良好であった。しかしながら感度は、ベルトコンベアースピードで 75 m/min であり、不十分であった。また、膜の耐水性についても、 25 の水中で 12 時間までにインキ硬化膜からインキの溶出が見られた。

40

【0174】

[比較例 2]

樹脂 I の代わりに樹脂 IX を配合し、樹脂の重量平均分子量 $40,000$ 、酸価 0 mg KOH/g 、ヨウ素価 3.2 mol/kg とする以外は参考例 1 と同様の操作ならびに感度、水洗浄性、膜の耐水性および耐地汚れ性の評価を行った。作製した印刷用インキの粘度は、 $9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と低粘度で、平版印刷に不適當であった。感度は、ベルトコンベアース

50

ピードで150 m/minであり、極めて良好であった。さらに膜の耐水性は、25 の水中でも24時間までインキ硬化膜からインキの溶出が見られなかった。しかしながら水洗浄性は、三度の水洗浄でもローラー上にインキ残渣が残った。また耐地汚れ性は、非画線部における反射濃度が0.8であり、不十分であった。

【0175】

[参考例9]

表2-1に示すインキ組成を秤量し、ペイントコンディショナーを用いて混合分散し、印刷用インキを得た。

【0176】

得られたインキについて、フレキソ印刷適性試験を実施し、感度、水洗浄性、および膜の耐水性を評価した。結果を表2-1に示した。

10

【0177】

作製した印刷用インキの粘度は1420 mPa・sと適切であった。感度は、ベルトコンベアスピードで120 m/minであり、非常に良好であった。水洗浄性は、一度の洗浄で印刷物上のインキが除去可能であった。膜の耐水性は、25 の水中でも24時間までインキ硬化膜からインキの溶出が見られなかった。

【0178】

[参考例10および11]

樹脂Iの代わりに樹脂IIIまたはIVを配合しエチレン性不飽和基濃度(ヨウ素価)と親水性基濃度(酸価)を表2-1のとおりにする以外は参考例9と同様の操作ならびに感度、水洗浄性、および膜の耐水性の評価を行った。エチレン性不飽和基濃度が大きくなるほど感度と膜の耐水性が良化する傾向にあり、親水性基濃度が大きくなるほど水洗浄性が良化する傾向にあった。

20

【0179】

[比較例3]

樹脂Iの代わりに樹脂VIIを配合し、樹脂の重量平均分子量29,000、酸価282 mg KOH/g、ヨウ素価0 mol/kgとする以外は参考例9と同様の操作ならびに感度、水洗浄性、および膜の耐水性の評価を行った。作成したインキの粘度は4090 mPa・sと高粘度で、フレキソ印刷に不相当であった。水洗浄性は、一度の洗浄で印刷物上のインキが除去可能であった。しかしながら感度は、ベルトコンベアスピードで40 m/minであり、不十分であった。膜の耐水性は、25 の水中で12時間までにインキ硬化膜からインキの溶出が見られた。

30

【0180】

[比較例4]

樹脂Iの代わりに樹脂IXを配合し、樹脂の重量平均分子量40,000、酸価0 mg KOH/g、ヨウ素価3.2 mol/kgとする以外は参考例9と同様の操作ならびに感度、水洗浄性、および膜の耐水性の評価を行った。作成したインキの粘度は170 mPa・sと低粘度で、フレキソ印刷に不相当であった。感度は、ベルトコンベアスピードで140 m/minであり、極めて良好であった。さらに膜の耐水性は、25 の水中でも24時間までインキ硬化膜からインキの溶出が見られなかった。しかしながら水洗浄性は、複数回の洗浄を行ってもインキ残渣が見られた。

40

【0181】

[参考例12]

表2-1に示したインキ組成とし、フレキソ印刷適性評価をグラビア印刷適性評価にする以外は参考例9と同様の操作でインキを作成し、感度、水洗浄性、および膜の耐水性の評価を行った。作製した印刷用インキの粘度は570 mPa・sと適切であった。感度は、ベルトコンベアスピードで120 m/minであり、非常に良好であった。水洗浄性は、一度の洗浄で印刷物上のインキが除去可能であった。膜の耐水性は、25 の水中でも24時間までインキ硬化膜からインキの溶出が見られなかった。

【0182】

50

[参考例 13、14]

表 2 - 1 に示したインキ組成とし、エチレン性不飽和基濃度（ヨウ素価）と親水性基濃度（酸価）を表 2 - 1 のとおりにする以外は参考例 12 と同様の操作でインキを作成し、感度、水洗浄性、および膜の耐水性の評価を行った。エチレン性不飽和基濃度が大きくなるほど感度と膜の耐水性が良化する傾向にあり、親水性基濃度が大きくなるほど水洗浄性が良化する傾向にあった。

【 0183 】

[比較例 5]

表 2 - 2 に示したインキ組成とし、樹脂の重量平均分子量 29,000、酸価 282 mg KOH / g、ヨウ素価 0 mol / kg とする以外は参考例 12 と同様の操作ならびに感度、水洗浄性、および膜の耐水性の評価を行った。作成したインキの粘度は 1280 mPa · s と高粘度で、グラビア印刷に不適當であった。水洗浄性は、一度の洗浄で印刷物上のインキが除去可能であった。しかしながら感度は、ベルトコンベアースピードで 50 m / min であり、不十分であった。膜の耐水性は、25 の水中で 12 時間までにインキ硬化膜からインキの溶出が見られた。

10

【 0184 】

[比較例 6]

表 2 - 2 に示したインキ組成とし、樹脂の重量平均分子量 40,000、酸価 0 mg KOH / g、ヨウ素価 3.2 mol / kg とする以外は参考例 12 と同様の操作ならびに感度、水洗浄性、および膜の耐水性の評価を行った。作成したインキの粘度は 41 mPa · s と低粘度で、グラビア印刷に不適當であった。感度は、ベルトコンベアースピードで 140 m / min であり、極めて良好であった。さらに膜の耐水性は、25 の水中でも 24 時間までインキ硬化膜からインキの溶出が見られなかった。しかしながら水洗浄性は、複数回の洗浄を行ってもインキ残渣が見られた。

20

【 0185 】

[参考例 15]

表 2 - 1 に示したインキ組成とし、フレキソ印刷適性評価をインクジェット印刷適性評価にする以外は参考例 9 と同様の操作でインキを作成し、感度、水洗浄性、および膜の耐水性の評価を行った。感度は、ベルトコンベアースピードで 120 m / min であり、非常に良好であった。水洗浄性は、一度の洗浄で印刷物上のインキが除去可能であった。膜の耐水性は、25 の水中でも 24 時間までインキ硬化膜からインキの溶出が見られなかった。

30

【 0186 】

[参考例 16、17]

表 2 - 1 に示したインキ組成とし、エチレン性不飽和基濃度（ヨウ素価）と親水性基濃度（酸価）を表 2 - 1 のとおりにする以外は参考例 15 と同様の操作でインキを作成し、感度、水洗浄性、および膜の耐水性の評価を行った。エチレン性不飽和基濃度が大きくなるほど感度と膜の耐水性が良化する傾向にあり、親水性基濃度が大きくなるほど水洗浄性が良化する傾向にあった。

【 0187 】

[比較例 7]

表 2 - 2 に示したインキ組成とし、樹脂の重量平均分子量 29,000、酸価 282 mg KOH / g、ヨウ素価 0 mol / kg とする以外は参考例 15 と同様の操作ならびに感度、水洗浄性、および膜の耐水性の評価を行った。作成したインキの粘度は 235 mPa · s と高粘度で、インクジェット印刷に不適當であった。水洗浄性は、一度の洗浄で印刷物上のインキが除去可能であった。しかしながら感度は、ベルトコンベアースピードで 40 m / min であり、不十分であった。膜の耐水性は、25 の水中で 12 時間までにインキ硬化膜からインキの溶出が見られた。

40

【 0188 】

[比較例 8]

50

表 2 - 2 に示したインキ組成とし、樹脂の重量平均分子量 40,000、酸価 0 mg KOH / g、ヨウ素価 3.2 mol / kg とする以外は参考例 15 と同様の操作ならびに感度、水洗浄性、および膜の耐水性の評価を行った。作成したインキの粘度は 0.7 mPa · s と低粘度で、インクジェット印刷に不適當であった。感度は、ベルトコンベアスピードで 130 m / min であり、極めて良好であった。さらに膜の耐水性は、25 の水中でも 24 時間までインキ硬化膜からインキの溶出が見られなかった。しかしながら水洗浄性は、複数回の洗浄を行ってもインキ残渣が見られた。

各参考例および各比較例において用いられた各成分の組成と評価の結果を表に示す。

【 0 1 8 9 】

【 表 1 】

	参考例										比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2		
セイカシアニンブルー	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
樹脂 I	12							12				
樹脂 II		12										
樹脂 III			12									
樹脂 IV				12								
樹脂 V					12							
樹脂 VI						12						
樹脂 VII							12					
樹脂 VIII									12			
樹脂 IX											12	
反応性希釈剤 I	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
反応性希釈剤 II	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
光重合開始剤 I	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
増感剤 I	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
重合禁止剤 I	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
添加剤 I											4	
酸価 (mgKOH/g)	102	10	35	62	190	240	259	102	282	0		
ヨウ素価 (mol/kg)	2.0	3.1	2.9	2.5	1.0	0.5	0.25	2.0	0.0	3.2		
感度 (m/min)	130	150	145	135	125	115	100	125	75	150		
水洗浄性(洗浄方法A)	3	2	2	2	3	3	3	3	3	1		
水洗浄性(洗浄方法B)	3	2	3	3	3	3	3	3	3	1		
膜の耐水性	3	3	3	3	3	3	2	3	1	3		
耐地汚れ性	0.2	0.5	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.8		
粘度 (Pa·s)	51	17	27	39	72	88	94	47	114	9		

【 0 1 9 0 】

10

20

30

40

【表 2 - 1】

		参考例									
		9	10	11	12	13	14	15	16	17	
組成 (質量%)	顔料 I	10	10	10	10	10	10	7.5	7.5	7.5	
	樹脂 I	6			5			3			
	樹脂 III		6			5			3		
	樹脂 VII			6			5			3	
	樹脂 VIII										
	樹脂 IX										
	反応性希釈剤 I	20	20	20	14	14	14	10.5	10.5	10.5	
	反応性希釈剤 II	36	36	36	37	37	37	32	32	32	
	水	20	20	20	27	27	27	37	37	37	
	アミン化合物 I	2	2	2				1	1	1	
	光重合開始剤 I	5	5	5	6	6	6	8	8	8	
	増感剤 I	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	重合禁止剤 I	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
評価	酸価(mgKOH/g)	102	35	259	102	35	259	102	35	259	
	ヨウ素価(mol/kg)	2.0	2.9	0.25	2.0	2.9	0.25	2.0	2.9	0.25	
	感度(m/min)	120	140	80	120	130	80	120	130	70	
	水洗浄性(洗浄方法B)	3	2	3	3	2	3	3	2	3	
	膜の耐水性	3	3	2	3	3	2	3	3	2	
	粘度(mPa・s)	1420	460	2900	570	225	790	17	3	35	

【 0 1 9 1 】

10

20

30

40

【表 2 - 2】

	比較例							
	3	4	5	6	7	8		
セイカシアニンブルー	10	10	10	10	7.5	7.5		
樹脂 I								
樹脂 III								
樹脂 VII								
樹脂 VIII	6		5		3			
樹脂 IX		6		5				3
反応性希釈剤 I	20	20	16	16	10.5	10.5		
反応性希釈剤 II	36	36	37	37	32	32		
水	20	20	27	27	37	37		
アミン化合物 I	2	2			1	1		
光重合開始剤 I	5	5	6	6	8	8		
増感剤 I	1	1	1	1	1	1		
重合禁止剤 I	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
酸価 (mgKOH/g)	282	0	282	0	282	0		
ヨウ素価 (mol/kg)	0.0	3.2	0.0	3.2	0.0	3.2		
感度 (m/min)	40	140	50	140	40	130		
水洗浄性	3	1	3	1	3	1		
膜の耐水性	1	3	1	3	1	3		
粘度 (mPa·s)	4090	170	1280	41	235	0.7		
組成 (質量%)								
評価								

【 0 1 9 2 】

< ワニス原料 >

多官能 (メタ) アクリレート 1 : ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物 “ Miramer ” (登録商標) M340 (MIWON社製) ヒドロキシル基あり、水酸基価 115 mg KOH / g、分子量 298

【 0 1 9 3 】

多官能 (メタ) アクリレート 2 : ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物 “ アロニックス ” (登録商標) M-306 (東亜合成社製) ヒドロキシル基あり、水酸基価 171 mg KOH / g、分子量 298

【 0 1 9 4 】

多官能 (メタ) アクリレート 3 : ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 “ アロニックス ” (登録商標) M-403 (東亜合成社製) ヒドロキシル基あり、水酸基価 53 mg KOH / g、分子量 524

【 0 1 9 5 】

多官能 (メタ) アクリレート 4 : ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 “ アロニックス ” (登録商標) M-402 (東亜合成社製) ヒドロキシル基あり、水酸基価 28 mg KOH / g、分子量 524

10

20

30

40

50

【 0 1 9 6 】

多官能（メタ）アクリレート 5：グリセリンジメタクリレート“NKエステル”（登録商標）701（新中村化学社製）ヒドロキシ基あり、水酸基価 240 mg KOH / g、分子量 228

【 0 1 9 7 】

多官能（メタ）アクリレート 6：ペンタエリスリトールテトラアクリレートエチレンオキシド変性物“Miramer”（登録商標）M4004（MIWON社製）ヒドロキシ基なし、分子量 571

【 0 1 9 8 】

樹脂 1：25 質量%のメタクリル酸メチル、25 質量%のスチレン、50 質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシ基に対して 0.55 当量のグリシジルメタクリレートを付加反応させて、エチレン性不飽和基と親水性基を有する樹脂 1 を得た。得られた樹脂 1 は重量平均分子量 34,000、酸価 105 mg KOH / g、ヨウ素価 2.0 mol / kg であった。

10

【 0 1 9 9 】

樹脂 2：25 質量%のメタクリル酸メチル、25 質量%のスチレン、50 質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシ基に対して 0.5 当量のグリシジルメタクリレートを付加反応させて、エチレン性不飽和基と親水性基を有する樹脂 2 を得た。得られた樹脂 2 は重量平均分子量 53,000、酸価 114 mg KOH / g、ヨウ素価 1.8 mol / kg であった。

20

【 0 2 0 0 】

樹脂 3：25 質量%のメタクリル酸メチル、25 質量%のスチレン、50 質量%のメタクリル酸からなる親水性基を有する樹脂 3 を得た。得られた樹脂 3 は重量平均分子量 24,000、酸価 210 mg KOH / g であった。

【 0 2 0 1 】

樹脂 4：VS-1057（星光PMC社製、アクリル樹脂、親水性基あり、重量平均分子量：18000、酸価 40 mg KOH / g）

【 0 2 0 2 】

樹脂 5：25 質量%のメタクリル酸メチル、20 質量%のスチレン、55 質量%のメタクリル酸からなる親水性基を有する樹脂 5 を得た。得られた樹脂 5 は重量平均分子量 9,000、酸価 262 mg KOH / g であった。

30

【 0 2 0 3 】

樹脂 6：イソダップ（ダイソー化学社製、ジアリルフタレート樹脂、親水性基なし、重量平均分子量 30,000、酸価 0 mg KOH / g）

重合禁止剤 1：p-メトキシフェノール（和光純薬工業（株）社製）

【 0 2 0 4 】

< 重量平均分子量の測定 >

樹脂の重量平均分子量はテトラヒドロフランを移動相としたゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定した値である。カラムはShodex KF-803を用い、重量平均分子量はポリスチレン換算により計算した。

40

【 0 2 0 5 】

< ワニスの評価方法 >

(1) 流動性

アントン・パール（Anton Paar）社製レオメーターMCR301に平行プレート（ギャップ 0.1 mm、 $r = 25$ mm）を装着し、インキビペットで秤量した 0.05 ml の平版インキ用ワニスの、25、ひずみ 1%、角速度 1 rad / s における正接損失 $\tan \delta$ を測定した。 $\tan \delta$ の値が 3 ~ 5 で流動性が良好であり、5 ~ 10 で流動性がより良好であり、10 以上で流動性が極めて良好である。

【 0 2 0 6 】

(2) 粘度

50

ブルックフィールド (BROOKFIELD) 社製 B 型粘度計 DV-II にシリンダースピンドル No 4 を装着し、平版インキ用ワニスの 25、0.5 rpm における粘度を測定した。前記粘度は、平版印刷用インキの耐地汚れ性と流動性の両方が良好となる、10 ~ 400 Pa・s が好ましく、50 ~ 300 Pa・s がより好ましく、100 ~ 250 Pa・s がさらに好ましい。

【0207】

<インキ原料>

顔料 1 : セイカシアニンプール 4920 (大日精化 (株) 社製)

光重合開始剤 1 : “イルガキュア” (登録商標) 907 (BASF 社製)

光重合開始剤 2 “イルガキュア” (登録商標) TPO-L (BASF 社製)

増感剤 1 : ジエチルアミノベンゾフェノン (東京化成 (株) 社製)

添加剤 1 : ラウリルアクリレート (和光純薬工業 (株) 社製)

乳化剤 1 : “レオドル” (登録商標) スーパー TW-L120 (花王 (株) 社製) HLB 値 16.7

ワックス 1 : PTFE ワックス、KTL-4N (喜多村 (株) 社製)

【0208】

<水なし平版印刷試験>

水なし平版印刷版 (TAN-E、東レ (株) 社製) をオフセット印刷機 (オリバー 266 EPZ、桜井グラフィックシステム社製) に装着し、参考例 18 ~ 26、参照例 1 ~ 3 および 比較例 9 ~ 11 に示す組成の各インキを用いて、コート紙 5000 枚に印刷、USHIO (株) 社製紫外線照射装置 (120 W/cm、超高压メタハラランプ 1 灯) を用いて、ベルトコンベアースピードを 80 m/min にて紫外線を照射し、インキを硬化させ、印刷物を得た。各評価方法は以下の通りである。

【0209】

<水あり平版印刷試験>

水あり平版印刷版 (XP-F、富士フィルム (株) 社製) をオフセット印刷機 (オリバー 266 EPZ、桜井グラフィックシステム社製) に装着し、湿し水にエッチ液 (SOLAIA-505、T&K TOKA 社製) を 3 重量% 混合した水道水を用い、参考例 27 ~ 29、参照例 4 および 比較例 12, 13 の各インキを用いて、コート紙 5000 枚に印刷、USHIO (株) 社製紫外線照射装置 (120 W/cm、超高压メタハラランプ 1 灯) を用いて、ベルトコンベアースピードを 80 m/min にて紫外線を照射し、インキを硬化させ、印刷物を得た。

【0210】

<インキの評価方法>

(1) 粘度

アントン・パール (Anton Paar) 社製レオメーター MCR 301 にコーンプレート (コーン角 1°、 $r = 40$ mm) を装着し、インキピペットで秤量した 0.15 ml のインキの 25、0.5 rpm を測定した。

【0211】

(2) 地汚れ濃度

印刷物のベタ部藍色濃度が 2.0 であるときの、印刷物の非画線部における藍色濃度を反射濃度計 (Gretag Macbeth 製、SpectroEye) を用いて評価した。反射濃度が 0.15 を超えると耐地汚れ性が不良であり、0.10 以下であると耐地汚れ性が良好、0.05 以下であると耐地汚れ性が極めて良好である。

【0212】

(3) 光沢

印刷物上のインキ硬化膜を、精密光沢計 GM-26D ((株) 村上色彩技術研究所社製) を用いて光沢値を測定した。光沢値は 30 以上あれば良好であり、35 以上あれば極めて良好である。

【0213】

10

20

30

40

50

<ワニスの作成>

樹脂 1、多官能（メタ）アクリレート 1、重合禁止剤 1 を表 3 に示す割合で秤量し、樹脂 1、及び重合禁止剤 1 を多官能（メタ）アクリレート 1 に 90 で加え、攪拌溶解後室温に冷却することで、平版インキ用ワニス 1 を得た。

【0214】

作成した平版インキ用ワニス 1 は、 $\tan \delta = 3.2$ と、良好な流動性を示し、粘度も $154 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と極めて良好であった。

【0215】

ワニス 2 ~ 5 に関しては、表 3 に示すようにヒドロキシル基を有する多官能（メタ）アクリレートの種類を多官能（メタ）アクリレート 2 ~ 5 に変更した以外は、ワニス 1 と同様の操作を行うことで作成した。ヒドロキシル基を有する多官能（メタ）アクリレートの水酸基価が高いほど、ワニス粘度、および $\tan \delta$ の値が増大し、ヒドロキシル基を有する多官能（メタ）アクリレート分子量が大きいほど、ワニス粘度が大きくなり、 $\tan \delta$ の値が低下する傾向にあった。

10

【0216】

ワニス 6 ~ 8 は、表 3 に示すようにヒドロキシル基を有する多官能（メタ）アクリレート 1 の含有量を変更する以外は、ワニス 1 と同様の操作を行うことで作成した。ヒドロキシル基を有する多官能（メタ）アクリレートの含有量が高いほど、ワニス粘度が大きくなり、 $\tan \delta$ の値が低下する傾向にあった。

【0217】

ワニス 9 ~ 13 は、表 3 に示すように樹脂の種類を樹脂 2 ~ 6 に変更した以外は、ワニス 1 と同様の操作を行うことで作成した。樹脂の酸価が高いほど、ワニス粘度、および $\tan \delta$ の値が増大し、樹脂の分子量が大きいほど、ワニス粘度が大きくなり、 $\tan \delta$ の値が低下する傾向にあった。樹脂の酸価が 0 であるワニス 13 では、ワニス粘度が $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満であった。

20

【0218】

【表 3】

	ワニス1	ワニス2	ワニス3	ワニス4	ワニス5	ワニス6	ワニス7	ワニス8	ワニス9	ワニス10	ワニス11	ワニス12	ワニス13
多官能(メタ)アクリレート1	64					78	33	18	64	64	64	64	64
多官能(メタ)アクリレート2		64											
多官能(メタ)アクリレート3			64										
多官能(メタ)アクリレート4				64									
多官能(メタ)アクリレート5					64								
多官能(メタ)アクリレート6	14	14	14	14	14		45	60	14	14	14	14	14
樹脂1	22	22	22	22	22	22	22	22					
樹脂2									22				
樹脂3										22			
樹脂4											22		
樹脂5												22	
樹脂6													22
重合禁止剤1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
tan δ	3.2	3.4	1.8	1.5	2.7	2.6	3.1	8.1	3.0	3.4	6.0	8.9	41
粘度(Pa·s)	154	254	291	378	268	231	94	37	334	277	41	47	9
評価													

10

20

30

40

【0219】

【参考例 18】<水なし平版印刷用インキの作成>

表 4 に示す組成で、ワニス 1、顔料 1、光重合開始剤 1 及び 2、増感剤 1、添加剤 1 ならびにワックス 1 を秤量し、三本ロールミル“EXAKT”（登録商標）M-80S（EXAKT社製）を用いて、ローラーギャップ 1 で 2 度 500 rpm の速度で通すことで平版印刷用インキを得た。

得られたインキについて、水なし印刷試験を行い、性能を評価した。結果を表 4 に示す。

【0220】

50

作成した平版印刷用インキは0.5rpmにおける粘度が58Pa・sであった。非画線部における反射濃度が0.04であり、耐地汚れ性は極めて良好であった。得られた印刷物はベタ部分の光沢値が38であり、極めて良好であった。

【0221】

[参考例19~22] <ヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートの種類>
表4に示す組成で、ワニス1をワニス2~5に変更する以外は参考例18と同様の操作を行い、参考例19~22の平版印刷用インキを作成した。ワニス2~5を組成するヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートの水酸基価、分子量が高いほどインキは高粘度化し、耐地汚れ性が向上する傾向にあった。一方で、印刷物のベタ部分における光沢値は低下する傾向にあった。

10

【0222】

[参考例23~25] <ヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートの含有量>
表4に示す組成で、ワニス1をワニス6~8に変更する以外は参考例18と同様の操作を行い、参考例23~25の平版印刷用インキを作成した。作成した平版印刷用インキは、ワニス6~8を組成するヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートの含有量が高いほど、高粘度化する傾向にあり、耐地汚れ性は向上する傾向にあった。一方で、印刷物のベタ部分における光沢値は低下する傾向にあった。

【0223】

[参考例26、参照例1~3、および比較例9] <親水性基を有する樹脂の種類>
表4に示す組成で、ワニス1をワニス9~13に変更する以外は参考例18と同様の操作を行い、参考例26、参照例1~3、および比較例9の平版印刷用インキを作成した。作成した平版印刷用インキは、ワニス9~13を組成する樹脂の酸価、分子量が大きいほど、高粘度化する傾向にあり、耐地汚れ性も向上する傾向にあった。しかしながら、得られる印刷物のベタ部分における光沢は低下する傾向にあった。特に比較例9の酸性基を持たない樹脂では、インキの粘度が低く、耐地汚れ性が不十分であった。

20

【0224】

【 表 4 】

	参考例													参照例			比較例
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	1	2	3	9				
ワニス1	60																
ワニス2		60															
ワニス3			60														
ワニス4				60													
ワニス5					60												
ワニス6						60											
ワニス7							60										
ワニス8								60									
ワニス9									60								
ワニス10										60							
ワニス11											60						
ワニス12												60					
ワニス13													60				
顔料1	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18				
光重合開始剤1	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6				
光重合開始剤2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4				
増感剤1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4				
添加剤1	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6				
ワックス1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2				
粘度@0.5rpm (Pa·s)	58	74	93	120	84	80	46	31	99	79	33	37	20				
耐地汚れ性	0.04	0.02	0.01	<0.01	0.04	0.05	0.1	0.15	<0.01	0.04	0.14	0.11	0.39				
光沢	38	34	30	28	31	33	40	42	30	33	42	41	42				

組成
(質量%)

評価

【 0 2 2 5 】

[参考例 2 7] < 水あり平版印刷用インキの作成 >

10

20

30

40

50

表5に示す組成とし、乳化剤1を添加すること以外は参考例18と同様の操作を行い、参考例27の平版印刷用インキを作成した。作成した平版印刷用インキは、0.5rpmにおける粘度が66Pa・sであった。非画線部における反射濃度が0.02であり、耐地汚れ性は極めて良好であった。得られた印刷物はベタ部分の光沢値が36であり、極めて良好であった。

【0226】

[参考例28～29、参照例4、および比較例10] <ワニス変更した水あり平版印刷用インキの作成>

表5に示す組成で、ワニスを変更する以外は参考例27と同様の操作を行い、参考例28～29、参照例4、および比較例10の平版印刷用インキを作成した。作成した平版印刷用インキは、ワニスを組成する樹脂の酸価が増大すると湿し水を取り込みにくくなり、耐地汚れ性が低下する傾向にあった(参照例4)。また、ワニスを組成するヒドロキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートの水酸基価が減少し、インキが適度な疎水性となることで、耐地汚れ性が向上した(参考例28、29)。比較例10にインキは粘度が低く、耐地汚れ性が不十分であった。

【0227】

【表5】

		参考例			参照例	比較例
		27	28	29	4	10
組成 (質量%)	ワニス1	66				
	ワニス4		66			
	ワニス8			66		
	ワニス10				66	
	ワニス13					66
	ワニス15					
	顔料1	18	18	18	18	18
	光重合開始剤1	6	6	6	6	6
	光重合開始剤2	4	4	4	4	4
	増感剤1	4	4	4	4	4
	乳化剤1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ワックス1	2	2	2	2	2	
評価	粘度@0.5rpm(Pa・s)	66	121	83	40	29
	耐地汚れ性	0.02	0.01	0.03	0.15	0.19
	光沢	36	30	34	39	39

【0228】

<インキ原料>

顔料A：(アゾレーキ顔料) “レーキレッド” (登録商標) C # 405 (F) (大日精化工業(株)社製)

顔料B：(アゾレーキ顔料) “セイカファースト” (登録商標) カーミン 1476T-7 (大日精化工業(株)社製)

顔料C：(アゾレーキ顔料) 430 ブリリアントボルドー 10B (大日精化工業(株)社製)

顔料D：(アゾレーキ顔料) “LIONOL” (登録商標) RED TT-4801G (東洋インキ(株)社製)

顔料E：(フタロシアニン銅錯体) “クロモファイン” (登録商標) 型ブルー P

B - 15 : 3 (大日精化工業(株)社製)

顔料F : (フタロシアニン銅錯体) “クロモファイン” (登録商標) グリーン PG - 7 (大日精化工業(株)社製)

顔料G : (フタロシアニンコバルト錯体) “クロモファイン” (登録商標) コバルトフタロシアニンプール PB - 75 (大日精化工業(株)社製)

顔料H : カーボンブラックMA8 (三菱化学(株)社製) 粒子径24nm、ジブチルフタレート吸収量 $57\text{cm}^3/100\text{g}$ 、酸性基(カルボキシル基)を有する

顔料I : “カーボンブラックMA77 (三菱化学(株)社製) 粒子径23nm、ジブチルフタレート吸収量 $68\text{cm}^3/100\text{g}$ 、酸性基(カルボキシル基)を有する

顔料J : カーボンブラックMA11 (三菱化学(株)社製) 粒子径29nm、ジブチルフタレート吸収量 $64\text{cm}^3/100\text{g}$ 、酸性基(カルボキシル基)を有する

顔料K : カーボンブラックMA14 (三菱化学(株)社製) 粒子径40nm、ジブチルフタレート吸収量 $73\text{cm}^3/100\text{g}$ 、酸性基(カルボキシル基)を有する

顔料L : “カーボンブラックMA100 (三菱化学(株)社製) 粒子径24nm、ジブチルフタレート吸収量 $100\text{cm}^3/100\text{g}$ 、酸性基(カルボキシル基)を有する

顔料M : カーボンブラックMA220 (三菱化学(株)社製) 粒子径55nm、ジブチルフタレート吸収量 $93\text{cm}^3/100\text{g}$ 、酸性基(カルボキシル基)を有する

顔料N : カーボンブラック#45 (三菱化学(株)社製) 粒子径24nm、ジブチルフタレート吸収量 $53\text{cm}^3/100\text{g}$ 、酸性基を有しない

【0229】

顔料分散剤A : “DISPERBYK” (登録商標) - 111 酸価 : 129mg KOH/g リン酸基含有アニオン性界面活性剤 (ビッケミージャパン(株)社製)

顔料分散剤B : “プライサーフ” (登録商標) A212C 酸価 : 110mg KOH/g リン酸基含有アニオン性界面活性剤 (第一工業製薬(株)社製)

顔料分散剤C : “ディスパロン” (登録商標) 1850 酸価 : 73mg KOH/g リン酸基含有アニオン性界面活性剤 (楠木化成(株)社製)

顔料分散剤D : “プライサーフ” (登録商標) A208N 酸価 : 145mg KOH/g リン酸基含有アニオン性界面活性剤 (第一工業製薬(株)社製)

顔料分散剤E : “プライサーフ” (登録商標) A219B 酸価 : 51mg KOH/g リン酸基含有アニオン性界面活性剤 (第一工業製薬(株)社製)

顔料分散剤F : “DISPERBYK” (登録商標) - 2015 酸価 : 10mg KOH/g (ビッケミージャパン(株)社製)

顔料分散剤G : “プライサーフ” (登録商標) A208F 酸価 : 180mg KOH/g リン酸基含有アニオン性界面活性剤 (第一工業製薬(株)社製)

顔料分散剤H : “DISPERBYK” (登録商標) - 2155 酸価 : 0mg KOH/g (ビッケミージャパン(株)社製)

顔料分散剤I : “ディスパロン” (登録商標) DA - 325 アミン価 : 20mg KOH/g (楠木化成(株)社製)

顔料分散剤J : “BYK” (登録商標) - 9076 アミン価 : 44mg KOH/g (ビッケミージャパン(株)社製)

顔料分散剤K : “DISPERBYK” (登録商標) - 191 アミン価 : 20mg KOH/g (ビッケミージャパン(株)社製)

顔料分散剤L : “DISPERBYK” (登録商標) - 2155 アミン価 : 48mg KOH/g (ビッケミージャパン(株)社製)

顔料分散剤M : “DISPERBYK” (登録商標) - 2022 アミン価 : 61mg KOH/g (ビッケミージャパン(株)社製)

顔料分散剤N : “DISPERBYK” (登録商標) - 2000 アミン価 : 4mg KOH/g (ビッケミージャパン(株)社製)

【0230】

樹脂A (エチレン性不飽和基、親水性基(酸性基)含有) : 25質量%のメタクリル酸

10

20

30

40

50

メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸の共重合体のカルボキシル基に対して0.6当量のグリシジルメタクリレートが付加反応させたもの。(75に保った溶媒中にメタクリル酸メチル、スチレン、メタクリル酸、アゾイソブチロニトリルを溶解したものをゆっくり滴下、5時間反応後、グリシジルメタクリレート、テトラブチルアンモニウムクロライド、p-メトキシフェノールを溶解したものをゆっくり滴下、3時間反応して得られる。) 重量平均分子量34,000、酸価102mg KOH/g、ヨウ素価2.0mol/kg。

【0231】

樹脂B(エチレン性不飽和基、親水性(酸性基)基含有):25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対して0.95当量のグリシジルメタクリレートが付加反応させたもの。重量平均分子量39,000、酸価10mg KOH/g、ヨウ素価3.1mol/kg。

10

【0232】

樹脂C(エチレン性不飽和基、親水性基(酸性基)含有):25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対して0.9当量のグリシジルメタクリレートが付加反応させたもの。重量平均分子量38,000、酸価35mg KOH/g、ヨウ素価2.9mol/kg。

【0233】

樹脂D(エチレン性不飽和基、親水性基(酸性基)含有):25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対して0.8当量のグリシジルメタクリレートが付加反応させたもの。重量平均分子量37,000、酸価62mg KOH/g、ヨウ素価2.5mol/kg。

20

【0234】

樹脂E(エチレン性不飽和基、親水性基(酸性基)含有):25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対して0.4当量のグリシジルメタクリレートが付加反応させたもの。重量平均分子量32,000、酸価190mg KOH/g、ヨウ素価1.0mol/kg。

【0235】

樹脂F(エチレン性不飽和基、親水性基(酸性基)含有):25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対して0.2当量のグリシジルメタクリレートが付加反応させたもの。重量平均分子量31,000、酸価240mg KOH/g、ヨウ素価0.5mol/kg。

30

【0236】

樹脂G(エチレン性不飽和基、親水性基(酸性基)含有):25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対して0.1当量のグリシジルメタクリレートが付加反応させたもの。重量平均分子量30,000、酸価259mg KOH/g、ヨウ素価0.25mol/kg。

【0237】

樹脂H(親水性基(酸性基)のみ含有):25質量%のアクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体。重量平均分子量29,000、酸価282mg KOH/g、ヨウ素価0mol/kg。

40

【0238】

樹脂I(エチレン性不飽和基のみ含有):25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対し、1.0当量のグリシジルメタクリレートが付加反応させたもの。重量平均分子量40,000、酸価0mg KOH/g、ヨウ素価3.2mol/kg。

【0239】

反応性希釈剤A(エチレン性不飽和基、親水性基含有):“Miramer”(登録商標)M340ペンタエリスリトールトリアクリレート(MIWON社製)

反応性希釈剤B(エチレン性不飽和基のみ含有):“Miramer”(登録商標)M

50

- 280 ポリエチレングリコールジアクリレート (MIWON社製)
 反応性希釈剤C (エチレン性不飽和基のみ含有): "Miramer" (登録商標) M
 300 トリメチロールプロパントリアクリレート (MIWON社製)
 光重合開始剤A: "イルガキュア" (登録商標) 907 (BASF社製)
 増感剤A: ジエチルアミノベンゾフェノン (東京化成(株)社製)
 重合禁止剤A: ヒドロキノンモノメチルエーテル (東京化成(株)社製)
 添加剤A: ラウリルアクリレート (和光純薬工業(株)社製)

【0240】

<流動性の測定>

アントン・パール (Anton Paar) 社製レオメーターMCR301に平行プレート (= 25、ギャップ0.1mm) を装着し、25、角速度100rad/s、ひずみ1%以下における損失弾性率(粘性)と貯蔵弾性率(弾性)を測定し、損失弾性率と貯蔵弾性率の比で表される損失正接tanの値を計算した。tanが1以上で流動性があり、2.0以上で流動性が良好で、3.0以上で流動性が極めて良好である。

10

【0241】

<印刷試験>

水なし平版印刷版 (TAN-E、東レ(株)社製) をオフセット印刷機 (オリバー266EPZ、桜井グラフィックシステム社製) に装着し、表6~14に示す組成の各インキを用いて、コート紙10000枚に印刷を行い、印刷適性および印刷物を評価した。各評価方法は以下の通りである。

20

【0242】

(1) 感度

前記印刷物を、USHIO(株)社製紫外線照射装置 (120W/cm、超高压メタハラランプ1灯) を用いて、ベルトコンベアースピードを0~150m/minの条件で紫外線を照射した。印刷物上のインキが十分に硬化して、セロハン粘着テープ ("セロテープ" (登録商標) No. 405) を接着させて剥離しても、コート紙上から剥がれなくなるときのベルトコンベアースピードを求めた。ここで、ベルトコンベアースピードが速いほど少ない露光量で硬化できることから高感度である。ベルトコンベアースピードが100m/min未満であると感度が不十分であり、100m/min以上120m/min未満であると感度が良好であり、120m/min以上であると省電力UV印刷機にも

30

【0243】

(2) 水洗浄性

印刷終了後の印刷機で、1Lの水を印刷機に流水することでローラー上に残ったインキを水洗浄し、インキの水洗浄性の可否について3段階で評価した。

A: 一度の水洗浄ですべてのインキが洗い流せた。

B: 二度の水洗浄ですべてのインキが洗い流せた。

C: 三度の水洗浄でもインキ残渣が残った。

【0244】

(3) 膜の耐水性

印刷物上のインキ硬化膜を、25の水中に保持したときに、印刷物の耐水性を3段階で評価した。水中へのインキの溶出は、目視により確認した。

A: 24時間までインキの溶出が見られなかった。

B: 12時間までインキの溶出が見られなかったが、24時間ではインキの一部溶出が見られる。

C: 12時間までにインキの溶出が見られた。

40

【0245】

(4) 光沢性

印刷物上のインキ硬化膜を、精密光沢計GM-26D ((株) 村上色彩技術研究所社製) を用いて測定角度60度で光沢値を測定した。光沢値は30未満では不良であり、光沢

50

値は30以上あれば良好であり、35以上あれば極めて良好である。

【0246】

(5) 耐地汚れ性

印刷物のベタ部紅色濃度が2.0であるときの、印刷物の非画線部における紅色濃度を反射濃度計(Gretag Macbeth製、SpectroEye)を用いて評価した。反射濃度が0.5を超えると耐地汚れ性が不良であり、0.3を超えると耐地汚れ性がやや不良であり、0.3以下であると耐地汚れ性が良好であり、0.1以下であると耐地汚れ性が極めて良好である。

【0247】

[参考例30]

表6に示すインキ組成を秤量し、三本ロールミル“EXAKT”(登録商標)M-80S(EXAKT社製)を用いて、10 μ mのギャップで3回通すことで平版印刷用インキを得た。

【0248】

得られた平版印刷用インキについて、上記の通り流動性試験、印刷試験を実施し、インキ流動性、感度、水洗浄性、光沢性および耐地汚れ性を評価した。結果を表6に示した。

【0249】

作製した平版印刷用インキの流動性は、損失正接tan δ の値が3.67であり、極めて良好であった。感度は、ベルトコンベアースピードで130m/minであり、極めて良好であった。水洗浄性は、一度の水洗浄でローラー上に残ったすべてのインキが洗浄可能であった。耐水性は、24時間までインキの溶出が見られなかった。光沢値は、40と極めて良好であった。耐地汚れ性は、非画線部における反射濃度が0.05であり、極めて良好であった。

【0250】

[参考例31~36] <顔料の種類>

顔料の種類を表6のとおりにする以外は参考例30と同様の操作を行い、流動性試験、感度、水洗浄性、光沢性および耐地汚れ性の評価を行った。参考例31~36のいずれの平版印刷用インキにおいても、流動性試験、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性、および耐地汚れ性について極めて良好な結果であった。

【0251】

[参考例37~42] <顔料分散剤の種類>

顔料分散剤の種類を表7のとおりにする以外は参考例30と同様の操作を行い、流動性試験、感度、水洗浄性、光沢性および耐地汚れ性の評価を行った。参考例37~42のいずれの平版印刷用インキにおいても、流動性試験、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性、および耐地汚れ性について総じて良好な結果であったが、顔料分散剤の酸価が110mg KOH/g、145mg KOH/gである参考例37および39については、インキの流動性や光沢性の結果が極めて良好であり、顔料分散剤の酸価がそれぞれ10mg KOH/g、180mg KOH/gである参考例41および42については、比較的インキの流動性が低下したため、光沢性は良好という結果だった。

【0252】

[参考例43~47] <顔料分散剤の含有量>

顔料分散剤の含有量を表8のとおりにする以外は参考例30と同様の操作を行い、流動性試験、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性および耐地汚れ性の評価を行った。参考例43~47のいずれの平版印刷用インキにおいても、流動性試験、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性、および耐地汚れ性について総じて良好な結果であったが、顔料分散剤の含有量が顔料に対して30%である参考例45の流動性試験、光沢性の結果が極めて良好であり、顔料分散剤の含有量がそれぞれ顔料に対して3%および60%である参考例46および47については、比較的インキの流動性が低下したため、光沢性は良好という結果だった。

【0253】

[参考例48~53] <樹脂の種類>

10

20

30

40

50

樹脂の種類を表9のとおりにする以外は参考例30と同様の操作を行い、流動性試験、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性および耐地汚れ性の評価を行った。樹脂の酸価が10mg KOH/gである参考例48においては、比較的インキの流動性が低下したため、光沢性は良好という結果であり、さらに樹脂の酸価が低いために、水洗浄性がBとなり、耐地汚れ性もやや不良だった。樹脂のヨウ素価が0.25mol/kgである参考例53においては、インキの硬化が低く、感度は良好という結果にとどまり、耐水性もBであった。参考例49～52については、流動性試験、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性、および耐地汚れ性について総じて極めて良好な結果であった。

【0254】

[参考例54]

顔料分散剤の種類を表10のとおりにする以外は参考例30と同様の操作を行い、流動性試験、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性および耐地汚れ性の評価を行った。作製したインキの流動性を測定した結果、損失正接tanは0.95となり、流動性が低下した。感度、水洗浄性、耐水性、耐地汚れ性は極めて良好だったが、光沢値が24と大きく低下し、光沢性は不良だった。

【0255】

[参考例55]

顔料分散剤の含有量を表10のとおりにする以外は参考例30と同様の操作を行い、流動性試験、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性および耐地汚れ性の評価を行った。作製したインキの流動性を測定した結果、損失正接tanは0.88となり、流動性が低下した。感度、水洗浄性、耐水性、耐地汚れ性は良好だったが、光沢値が21と大きく低下し、光沢性は不良だった。

【0256】

[比較例11]

樹脂・反応性希釈剤の種類、顔料分散剤の含有量を表10のとおりにする以外は実施例30と同様の操作を行い、流動性試験、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性および耐地汚れ性の評価を行った。作製したインキの水洗浄性、耐地汚れ性は良好だったが、流動性を測定した結果、損失正接tanは0.84となり、流動性が低下した。また感度を測定した結果、ベルトコンベアースピードで75m/minであり、感度は不十分だった。また耐水性を測定した結果、6時間でインキの溶出が見られ、耐水性はCだった。さらに、光沢値が19と大きく低下し、光沢性は不良だった。

【0257】

[比較例12]

樹脂・反応性希釈剤の種類を、表10のとおりにする以外は参考例30と同様の操作を行い、流動性試験、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性および耐地汚れ性の評価を行った。作製したインキの流動性を測定した結果、損失正接tanは1.24となり、流動性が低下した。感度は良好だったが、水洗浄性については、3度の水洗浄でもインキ残渣が残り、Cだった。光沢性については、光沢値は27となり、不良だった。耐地汚れ性は非画線部における反射濃度が0.75となり、不良だった。

【0258】

10

20

30

40

【 附 6 】

参考例30		参考例31	参考例32	参考例33	参考例34	参考例35	参考例36
顔料	種類	顔料A	顔料C	顔料D	顔料E	顔料F	顔料G
	質量%	15	15	15	15	15	15
顔料分散剤	種類	顔料分散剤A	顔料分散剤A	顔料分散剤A	顔料分散剤A	顔料分散剤A	顔料分散剤A
	質量%	3	3	3	3	3	3
エチレン性不飽和基 含有樹脂	種類	顔料A	顔料A	顔料A	顔料A	顔料A	顔料A
	質量%	12	12	12	12	12	12
反応性希釈剤	種類	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A
	質量%	60	60	60	60	60	60
光重合開始剤A	質量%	3	3	3	3	3	3
	質量%	3	3	3	3	3	3
重合禁止剤A	質量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	質量%	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
インキ流動性	損失正接	3.67	3.32	3.49	3.55	3.07	3.12
	感度 (m/min)	130	125	130	130	135	130
水洗浄性		A	A	A	A	A	A
	耐水性	A	A	A	A	A	A
光沢性	光沢値	40	40	40	40	41	40
	耐地汚れ性	0.05	0.1	0.09	0.07	0.08	0.1

【 0 2 5 9 】

10

20

30

40

50

【 冊 7 】

		参考例37	参考例38	参考例39	参考例40	参考例41	参考例42
顔料	種類	顔料A	顔料A	顔料A	顔料A	顔料A	顔料A
	質量%	15	15	15	15	15	15
顔料分散剤	種類	顔料分散剤B	顔料分散剤C	顔料分散剤D	顔料分散剤E	顔料分散剤F	顔料分散剤G
	質量%	3	3	3	3	3	3
エチレン性不飽和基含有樹脂	種類	顔料A	顔料A	顔料A	顔料A	顔料A	顔料A
	質量%	12	12	12	12	12	12
反応性希釈剤	種類	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A
	質量%	60	60	60	60	60	60
光重合開始剤A	質量%	3	3	3	3	3	3
増感剤A	質量%	3	3	3	3	3	3
重合禁止剤A	質量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
添加剤A	質量%	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
インキ流動性	損失正接	3.51	2.45	3.34	2.21	1.87	1.82
感度(m/min)		125	130	135	135	130	125
水洗浄性		A	A	A	A	A	A
耐水性		A	A	A	A	A	A
光沢性	光沢値	41	36	40	35	34	33
耐地汚れ性		0.04	0.07	0.06	0.09	0.14	0.13

【 0 2 6 0 】

10

20

30

40

【 8 冊 】

		参考例43	参考例44	参考例45	参考例46	参考例47
顔料	種類	顔料A	顔料A	顔料A	顔料A	顔料A
	質量%	15	15	15	15	15
顔料分散剤	種類	顔料分散剤A	顔料分散剤A	顔料分散剤A	顔料分散剤A	顔料分散剤A
	質量%	0.75	7.50	4.50	0.45	9.00
工チレン性不飽和基 含有樹脂	種類	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A
	質量%	3	3	3	3	3
反応性希釈剤	種類	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A
	質量%	12	12	12	12	12
光重合開始剤A	質量%	3	3	3	3	3
増感剤A	質量%	3	3	3	3	3
重合禁止剤A	質量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
添加剤A	質量%	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
インキ流動性	損失正接	2.34	2.11	3.45	1.81	1.75
感度 (m/min)		135	120	125	135	120
水洗浄性		A	A	A	A	A
耐水性		A	A	A	A	A
光沢性	光沢値	36	35	40	33	32
耐地汚れ性		0.07	0.15	0.1	0.08	0.18

【 0 2 6 1 】

10

20

30

40

【 冊 9 】

種類		参考例48	参考例49	参考例50	参考例51	参考例52	参考例53
顔料	種類	顔料A	顔料A	顔料A	顔料A	顔料A	顔料A
	質量%	15	15	15	15	15	15
顔料分散剤	種類	顔料分散剤A	顔料分散剤A	顔料分散剤A	顔料分散剤A	顔料分散剤A	顔料分散剤A
	質量%	3	3	3	3	3	3
エチレン性不飽和基含有樹脂	種類	樹脂B	樹脂C	樹脂D	樹脂E	樹脂F	樹脂G
	質量%	12	12	12	12	12	12
反応性希釈剤	種類	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A
	質量%	60	60	60	60	60	60
光重合開始剤A	質量%	3	3	3	3	3	3
増感剤A	質量%	3	3	3	3	3	3
重合禁止剤A	質量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
添加剤A	質量%	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
インキ流動性	損失正接	2.75	3.02	3.32	3.87	3.95	3.98
感度 (m/min)		145	140	135	125	120	115
水洗浄性		B	A	A	A	A	A
耐水性		A	A	A	A	A	B
光沢性	光沢値	33	35	38	40	42	43
耐地汚れ性		0.36	0.19	0.1	0.09	0.08	0.07

【 0 2 6 2 】

10

20

30

40

【 例 1 0 】

種類	参考例54		参考例55		比較例11		比較例12	
	種類	顔料A	種類	顔料A	種類	顔料A	種類	顔料A
顔料	質量%	15	質量%	15	質量%	15	質量%	15
	種類	顔料分散剤H	種類	顔料分散剤A	種類	顔料分散剤A	種類	顔料分散剤A
顔料分散剤	質量%	3	質量%	0	質量%	0	質量%	3
	種類	樹脂A	種類	樹脂A	種類	樹脂H	種類	樹脂I
エチレン性不飽和基含有樹脂	質量%	12	質量%	12	質量%	12	質量%	12
	種類	反応性希釈剤A	種類	反応性希釈剤A	種類	反応性希釈剤B	種類	反応性希釈剤C
反応性希釈剤	質量%	60	質量%	60	質量%	60	質量%	60
	種類	反応性希釈剤A	種類	反応性希釈剤A	種類	反応性希釈剤B	種類	反応性希釈剤C
光重合開始剤A	質量%	3	質量%	3	質量%	3	質量%	3
	種類	増感剤A	種類	増感剤A	種類	増感剤A	種類	増感剤A
増感剤A	質量%	3	質量%	3	質量%	3	質量%	3
	種類	重合禁止剤A	種類	重合禁止剤A	種類	重合禁止剤A	種類	重合禁止剤A
重合禁止剤A	質量%	0.1	質量%	0.1	質量%	0.1	質量%	0.1
	種類	添加剤A	種類	添加剤A	種類	添加剤A	種類	添加剤A
添加剤A	質量%	3.9	質量%	3.9	質量%	3.9	質量%	3.9
	種類	損失正接	種類	損失正接	種類	損失正接	種類	損失正接
インキ流動性	損失正接	0.95	損失正接	0.88	損失正接	0.84	損失正接	1.24
	感度	125	感度	135	感度	75	感度	130
水洗浄性	水洗浄性	A	水洗浄性	A	水洗浄性	A	水洗浄性	C
	耐水性	A	耐水性	A	耐水性	C	耐水性	A
光沢性	光沢値	24	光沢値	21	光沢値	19	光沢値	27
	耐地汚れ性	0.11	耐地汚れ性	0.09	耐地汚れ性	0.08	耐地汚れ性	0.75

【 0 2 6 3 】

【 実施例 5 6 】

表 1 1 に示すインキ組成を秤量し、三本ロールミル“E X A K T”（登録商標）M - 8 0 S（E X A K T社製）を用いて、10 μmのギャップで3回通すことで平版印刷用インキを得た。

【 0 2 6 4 】

得られた平版印刷用インキについて、上記の通り流動性試験、印刷試験を実施し、インキ流動性、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性および耐地汚れ性を評価した。結果を表 1 1 に示した。

【 0 2 6 5 】

作製した平版印刷用インキの流動性は、損失正接 t a n の値が 3 . 2 7 であり、極めて良好であった。感度は、ベルトコンベアースピードで 1 3 0 m / m i n であり、極めて

10

20

30

40

50

良好であった。水洗浄性は、一度の水洗浄でローラー上に残ったすべてのインキが洗浄可能であった。耐水性は、24時間までインキの溶出が見られなかった。光沢値は、42と極めて良好であった。耐地汚れ性は、非画線部における反射濃度が0.05であり、極めて良好であった。

【0266】

[実施例57～61] <顔料の種類>

顔料の種類を表11のとおりにする以外は実施例56と同様の操作を行い、流動性試験、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性および耐地汚れ性の評価を行った。カーボンブラックのジブチルフタレート吸収量が100、93である実施例60、61については、比較的印刷物の表面粗さが大きくなったために、光沢性は良好という結果だった。実施例57～59については、いずれの平版印刷用インキにおいても、流動性試験、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性、および耐地汚れ性について極めて良好な結果であった。

10

【0267】

[参考例62、63、実施例64～66、参考例67] <樹脂の種類>

樹脂の種類を表12のとおりにする以外は実施例56と同様の操作を行い、流動性試験、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性および耐地汚れ性の評価を行った。樹脂Bの酸価が10mg KOH/gである参考例62においては、比較的インキの流動性が低下したため、光沢性は良好という結果であり、さらに樹脂の酸価が低いために、水洗浄性がBとなり、耐地汚れ性もやや不良だった。樹脂Gのヨウ素価が0.25mol/kgである参考例67においては、インキの硬化が低く、感度は良好という結果にとどまり、耐水性もBであった。参考例63、実施例64～66については、流動性試験、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性、および耐地汚れ性について総じて極めて良好な結果であった。

20

【0268】

[実施例68～70、参考例71、72] <顔料分散剤の種類>

顔料分散剤の種類を表13のとおりにする以外は実施例56と同様の操作を行い、流動性試験、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性および耐地汚れ性の評価を行った。顔料分散剤のアミン価が61mg KOH/g、4mg KOH/gである参考例71、72については、比較的インキの流動性が低下したため、光沢性は良好という結果だった。実施例68～70については、いずれの平版印刷用インキにおいても、流動性試験、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性、および耐地汚れ性について総じて良好な結果であった。

30

【0269】

[参考例73]

顔料の種類を表14のとおりにする以外は実施例56と同様の操作を行い、流動性試験、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性および耐地汚れ性の評価を行った。作製したインキの流動性を測定した結果、損失正接tanは0.95となり、流動性が低下した。感度、水洗浄性、耐水性、耐地汚れ性は極めて良好だったが、光沢値が24と大きく低下し、光沢性は不良だった。

【0270】

[比較例13]

樹脂の種類を表14のとおりにする以外は実施例56と同様の操作を行い、流動性試験、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性および耐地汚れ性の評価を行った。作製したインキの流動性試験、水洗浄性、耐地汚れ性は良好だったが、感度を測定した結果、ベルトコンベアースピードで75m/minであり、感度は不十分だった。また耐水性を測定した結果、6時間でインキの溶出が見られ、耐水性はCだった。

40

【0271】

[比較例14]

樹脂の種類を表14のとおりにする以外は実施例56と同様の操作を行い、流動性試験、感度、水洗浄性、耐水性、光沢性および耐地汚れ性の評価を行った。作製したインキの流動性を測定した結果、損失正接tanは1.24となり、流動性が低下した。感度、耐水性は良好だったが、水洗浄性については、3度の水洗浄でもインキ残渣が残り、Cだ

50

った。光沢性については、光沢値は27となり、不良だった。耐地汚れ性は非画線部における反射濃度が0.75となり、不良だった。

【0272】

【表11】

		実施例56	実施例57	実施例58	実施例59	実施例60	実施例61
顔料	種類	顔料H	顔料I	顔料J	顔料K	顔料L	顔料M
	質量%	15	15	15	15	15	15
樹脂	種類	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A
	質量%	12	12	12	12	12	12
顔料分散剤	種類	顔料分散剤I	顔料分散剤I	顔料分散剤I	顔料分散剤I	顔料分散剤I	顔料分散剤I
	質量%	3	3	3	3	3	3
反応性希釈剤	種類	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A
	質量%	60	60	60	60	60	60
光重合開始剤A	種類	3	3	3	3	3	3
	質量%	3	3	3	3	3	3
増感剤A	種類	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	質量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	種類	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
	質量%	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
インキ流動性	損失正接	3.27	3.75	3.51	3.99	3.84	4.15
	感度(m/min)	130	130	135	130	130	135
水洗浄性	耐水性	A	A	A	A	A	A
	耐水性	A	A	A	A	A	A
光沢性	光沢値	42	37	38	35	30	31
	耐地汚れ性	0.05	0.1	0.08	0.09	0.07	0.08

【0273】

10

20

30

40

【 冊 1 2 】

顔料	参考例62		参考例63		実施例64		実施例65		実施例66		参考例67	
	種類	顔料H	顔料H	顔料H	顔料H	顔料H	顔料H	顔料H	顔料H	顔料H	顔料H	顔料H
顔料	質量%	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	種類	樹脂B	樹脂C	樹脂D	樹脂E	樹脂F	樹脂G					
樹脂	質量%	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	種類	顔料分散剤I	顔料分散剤I	顔料分散剤I	顔料分散剤I	顔料分散剤I	顔料分散剤I	顔料分散剤I	顔料分散剤I	顔料分散剤I	顔料分散剤I	顔料分散剤I
顔料分散剤	質量%	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	種類	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A
反応性希釈剤	質量%	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	質量%	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
光重合開始剤A	質量%	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	質量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	質量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	質量%	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
添加剤A	質量%	2.7	3.12	3.41	3.33	3.44	3.47	3.44	3.44	3.44	3.47	3.47
	損失正接	145	140	135	125	120	115	120	120	120	115	115
インキ流動性	感度(m/min)	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	水洗浄性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐水性	光沢値	33	35	38	40	42	43	40	42	42	43	43
	耐地汚れ性	0.32	0.18	0.1	0.09	0.08	0.07	0.09	0.08	0.08	0.07	0.07

【 0 2 7 4 】

10

20

30

40

【 0 2 7 5 】

		実施例68	実施例69	実施例70	参考例71	参考例72
顔料	種類	顔料H	顔料H	顔料H	顔料H	顔料H
	質量%	15	15	15	15	15
樹脂	種類	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A
	質量%	12	12	12	12	12
顔料分散剤	種類	顔料分散剤J	顔料分散剤K	顔料分散剤L	顔料分散剤M	顔料分散剤N
	質量%	3	3	3	3	3
反応性希釈剤	種類	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A
	質量%	60	60	60	60	60
“イルガキュア”907						
光重合開始剤	質量%					
光重合開始剤A	質量%	3	3	3	3	3
増感剤A	質量%	3	3	3	3	3
重合禁止剤A	質量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
添加剤A	質量部	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
インキ流動性	損失正接	3.19	3.34	3.08	2.51	2.78
感度 (m/min)		135	130	135	135	135
水洗浄性		A	A	A	A	A
耐水性		A	A	A	A	A
光沢性	光沢値	41	36	40	33	34
耐地汚れ性		0.04	0.07	0.06	0.09	0.14

【 0 2 7 5 】

10

20

30

40

【表 14】

顔料	参考例73		比較例13		比較例14	
	種類	顔料N	顔料H	顔料H	顔料H	顔料H
エチレン性不飽和基 含有樹脂	質量%	15	15	15	15	15
	種類	樹脂A	樹脂H	樹脂H	樹脂I	樹脂I
顔料分散剤	質量%	12	12	12	12	12
	種類	顔料分散剤 I	顔料分散剤 I	顔料分散剤 I	顔料分散剤 I	顔料分散剤 I
反応性希釈剤	質量%	3	3	3	3	3
	種類	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A	反応性希釈剤A
光重合開始剤A	質量%	60	60	60	60	60
	質量%	3	3	3	3	3
増感剤A	質量%	3	3	3	3	3
	質量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	質量%	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
	質量%	0.95	0.95	3.45	3.45	1.24
インキ流動性	損失正接	125	75	75	130	130
	感度	A	A	A	C	C
水洗浄性	耐水性	A	A	A	A	A
	耐水性	A	A	C	C	A
光沢性	光沢値	24	42	42	27	27
	耐地汚れ性	0.11	0.08	0.08	0.75	0.75

10

20

30

【0276】

【参考例74】

表1に示す参考例1と同じ組成の平版印刷用インキを用いて、以下の平版印刷適性試験、並びに硬化試験を実施し、感度、膜の耐水性、ならびに基材の反りを評価した。

【0277】

<平版印刷適性試験>

水なし平版印刷版(TAN-E、東レ(株)社製)をオフセット印刷機(オリバー266EPZ、桜井グラフィックシステム社製)に装着し、参考例1に示す組成のインキを用いて、ポリエチレンテレフタレートフィルム10000枚に印刷を行った。

【0278】

<硬化試験>

前記印刷物を、USHIO(株)社製紫外線照射装置(120W/cm、超高压メタハラランプ1灯)を用いて、ベルトコンベアスピードを0~150m/minの条件で紫外線を照射した。印刷物上のインキが十分に硬化して、セロハン粘着テープ(“セロテープ”(登録商標)No.405)を接着させて剥離しても、ポリエチレンテレフタレートフィルム上から剥がれなくなるときのベルトコンベアスピードを求めた。ここで、ベルトコンベアスピードが速いほど少ない露光量で硬化できることから高感度である。ベルトコンベアスピードが100m/min未満であると感度が不十分であり、100m/min以上120m/min未満であると感度が良好であり、120m/min以上であると感度が極めて良好と判断した。

40

50

【0279】

感度は、ベルトコンベアースピードで130m/minであり、非常に良好であった。さらに、膜の耐水性は、25 の水中でも24時間までインキ硬化膜からインキの溶出が見られなかった。しかし、紫外線照射後のポリエチレンテレフタレートフィルムに熱伸縮による反りが目視で見られた。

【0280】

[参考例75]

USHIO(株)社製紫外線照射装置(120W/cm、超高圧メタハラランプ1灯)をパナソニックデバイスSUNX(株)社製紫外線照射装置(5W/cm²、LED-UV)に変更したこと以外は、参考例74と同様にして平版印刷適性試験、並びに硬化試験を実施し、感度、膜の耐水性、ならびに基材の反りを評価した。

10

【0281】

感度は、ベルトコンベアースピードで120m/minであり、非常に良好であった。さらに、膜の耐水性は、25 の水中でも24時間までインキ硬化膜からインキの溶出が見られなかった。また、LED-UV照射後のポリエチレンテレフタレートフィルムに熱伸縮による反りなど見られなかった。

【0282】

[参考例76]

ポリエチレンテレフタレートフィルムをアルミ蒸着紙に変更し、USHIO(株)社製紫外線照射装置(120W/cm、超高圧メタハラランプ1灯)をUSHIO(株)社製電子線照射装置“Min-EB”(100eV)に変更したこと以外は、参考例74と同様にして平版印刷適性試験、並びに硬化試験を実施し、感度、膜の耐水性、ならびに基材の反りを評価した。

20

【0283】

感度は、ベルトコンベアースピードで130m/minであり、非常に良好であった。さらに、膜の耐水性は、25 の水中でも24時間までインキ硬化膜からインキの溶出が見られなかった。また、電子線照射後のアルミ蒸着紙には熱伸縮による反りなど見られなかった。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2015-229339(P2015-229339)

(32)優先日 平成27年11月25日(2015.11.25)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2016-38606(P2016-38606)

(32)優先日 平成28年3月1日(2016.3.1)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2016-104087(P2016-104087)

(32)優先日 平成28年5月25日(2016.5.25)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2016-104089(P2016-104089)

(32)優先日 平成28年5月25日(2016.5.25)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2016-118987(P2016-118987)

(32)優先日 平成28年6月15日(2016.6.15)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

早期審査対象出願

(72)発明者 村瀬 清一郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内

(72)発明者 定国 広宣

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内

合議体

審判長 川端 修

審判官 蔵野 雅昭

審判官 木村 敏康

(56)参考文献 特開平11-60659号公報

特開平05-156196号公報

特開2010-254746号公報

特表2015-525279号公報

特開2007-56187号公報

製品ガイド, ビックケミー・ジャパン株式会社, 2015年 5月, 第7版, p1-3, URL
, https://www.byk.com/fileadmin/byk/company/BYK_Japan_Product_Guide/Product_Guide_Overall.pdf

顔料湿潤・分散剤の作用と種類, Kusumoto Chemical, Ltd., 2002年, p1-3, URL, <https://www.kusumoto.co.jp/wp-content/uploads/2016/08/ganryo.pdf>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D11/00-13/00