

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4840687号
(P4840687)

(45) 発行日 平成23年12月21日 (2011.12.21)

(24) 登録日 平成23年10月14日 (2011.10.14)

(51) Int.Cl.		F I
C09D 11/02	(2006.01)	C O 9 D 11/02
B41M 1/10	(2006.01)	B 4 1 M 1/10
B41M 3/14	(2006.01)	B 4 1 M 3/14
C09D 11/10	(2006.01)	C O 9 D 11/10

請求項の数 8 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2005-341372 (P2005-341372)	(73) 特許権者	303017679
(22) 出願日	平成17年11月28日 (2005.11.28)		独立行政法人 国立印刷局
(65) 公開番号	特開2007-145962 (P2007-145962A)		東京都港区虎ノ門二丁目2番4号
(43) 公開日	平成19年6月14日 (2007.6.14)	(72) 発明者	福浦 朝生
審査請求日	平成20年4月25日 (2008.4.25)		東京都港区虎ノ門二丁目2番4号 独立行政法人国立印刷局内
		審査官	岩井 好子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 凹版印刷用インキ組成物及び凹版印刷物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

紫外線硬化性組成物、酸化重合性組成物、光重合開始剤、酸化重合触媒及び重合禁止剤を少なくとも含んでなる凹版印刷用インキ組成物であって、

前記酸化重合性組成物は、ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸のいずれかから選択される酸無水物と、ヨウ素価100以上の油脂類と、多価アルコールとから製造されるアルキド樹脂である、凹版印刷用インキ組成物。

【請求項 2】

前記紫外線硬化性組成物が、水溶性又は水に分散可能であることを特徴とする、請求項1記載の凹版印刷用インキ組成物。

【請求項 3】

前記紫外線硬化性組成物が、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリグリセリンポリアクリレート、水溶性エポキシアクリレート、アクリロイルモルホリン又はカルボキシル基を有するアクリレートの混合物からなる群から選ばれた少なくとも一種からなる、請求項1又は2記載の凹版印刷用インキ組成物。

【請求項 4】

前記紫外線硬化性組成物が、30℃における粘度0.5～4.0Pa・sを有し、前記酸化重合性組成物が、30℃における粘度1～70Pa・sを有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の凹版印刷用インキ組成物。

【請求項 5】

前記紫外線硬化性組成物が、前記酸化重合性組成物に対し、3 倍以上の重量部で配合されてなる、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の凹版印刷用インキ組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の凹版印刷用インキ組成物を用いて印刷した印刷物。

【請求項 7】

請求項 6 記載の印刷物の、偽造防止印刷物及び／又は真偽判別印刷物としての使用。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の凹版印刷用インキ組成物を凹版版面上に着肉し、
凹版版面上に着肉した前記インキ組成物の版面上の余剰分をふき取り、界面活性剤を含む水またはアルカリ水溶液で、凹版印刷中連続的に洗浄し、

前記インキ組成物の余剰分をふき取った凹版版面から、被印刷体に前記インキ組成物を転移させることにより印刷し、

前記インキ組成物が転移した前記被印刷体上に紫外線を照射して前記被印刷体上のインキ皮膜表層部を硬化させ、次いで、前記被印刷体上のインキ皮膜内部を乾燥させる工程を含むことを特徴とする凹版印刷物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、凹版印刷用インキ組成物及びその使用に関する。特に、銀行券、パスポート、証券類、郵便切手などの偽造防止や変造防止が要求される、セキュリティ印刷物及び美術印刷物の製造に利用されるものである。

【背景技術】

【0002】

銀行券、パスポート、証券類、及び切手類等は、その性質上偽造や変造がされにくいことが要求され、また美的な要素も求められる。このような要求のために、銀行券等の印刷には、印刷物の仕上がりが非常に優れ、また製版工程が複雑で容易には偽造がされにくい、彫刻凹版印刷が用いられている。

【0003】

また、この彫刻凹版印刷方式で作製される彫刻凹版印刷物の特徴として、独特の手触り感、細かくシャープな画線の形成が可能なこと、さらに、特殊な印刷機を用いなければ製造できないことが挙げられ、このような理由からも、上記セキュリティ印刷物に彫刻凹版印刷が多用されている。

【0004】

凹版印刷とは、金属製の版面に凹状の画線を作製し、その中にインキを着肉し、画線凹部にインキを詰め込み、凹版版面上の余剰のインキをふき取り、強い圧力で用紙にインキを転移させる印刷方法である。

【0005】

通常、凹版画線の凹部の深さは最大 100 μm にも達するが、用紙に転移するインキは、着肉されたインキの一部であり、転移後の用紙上のインキの皮膜の厚さは概ね 10 μm ～ 40 μm 程度である。しかし、この用紙上のインキの皮膜の厚さは、他の印刷方式に比べて著しく厚い。

【0006】

このような凹版印刷に用いられる凹版印刷用インキ組成物は、乾性油変性アルキド樹脂を主成分として、溶剤やワックスを配合したビヒクル成分に顔料を練合することにより製造されている。

【0007】

前記したように、凹版印刷方式においては、形成される印刷物上のインキの皮膜厚さが、オフセット印刷などの他の印刷方法に比較し非常に厚いため、印刷後に印刷物を積載する

と、重なった印刷物の裏面にインキが移る、いわゆる裏移りの問題が発生する。この裏移りを防止するために様々な工夫がなされている。例を挙げるならば、1) 印刷物間に間紙を挿入する、2) インキに溶剤を添加し溶剤を紙に浸透させることによってビヒクル中の樹脂分の析出を促進する、3) インキを常温において硬くし、印刷時に凹版版面を加温することによって、印刷時に流動性があったインキの印刷後の流動性を失わせる、等の方法である。

【0008】

また、凹版印刷方式では、凹版版面上の余剰のインキをふき取る工程が存在する。このふき取り工程は、ペーパーワイピング方式又はロールワイピング方式により行われるが、廃棄物の量や印刷速度などの理由から、大量印刷の場合は、主にロールワイピング方式が用いられている。

10

【0009】

ロールワイピング方式とは、凹版版面を取り付けた版胴と逆方向に回転するワイピングローラと呼ばれるローラによって、凹版版面上の余剰インキをふき取る方式である。ワイピングローラに付着したインキを、油性溶液又は界面活性剤を含む水溶液に分散又は溶解させることによって、連続的なワイピングを可能としている。油性溶液を用いる場合を油性ワイピング方式、水性溶液を用いる場合を水性ワイピング方式と称しているが、作業環境への負荷の少なさから水性ワイピング方式が主流となっている。

【0010】

このようなロールワイピング方式によって容易にふき取ることが可能で、なおかつ界面活性剤を含む水性溶液に分散又は溶解するようにするために、低粘度で比較的低分子量の乾性油変性樹脂を主成分としたビヒクルを含むインキ組成物が用いられている。しかし、このような低粘度の乾性油変性樹脂を主成分とするビヒクルでは、ビヒクルの分子間相互作用が小さく、印刷用紙にビヒクルが浸透しやすいため、微視的に見れば画線がにじみ、このため、偽造防止のために用いられる微細文字等の印刷品質が低下するという新たな問題が生じる。

20

【0011】

また、裏移りを防止するために、インキの乾燥を早くすると、用紙へのインキ転移時に、既にある程度インキの乾燥反応が進行しているために、インキの転移不良が生じる場合がある。

30

【0012】

さらに、凹版印刷用のインキでは、インキを固着するために用いられるビヒクル成分の割合が、他の印刷方法で用いられるインキより相対的に少なく、ビヒクル中に高分子量の樹脂分を高配合率で含ませることはできないため、印刷物の画線を紙等でこすると、こすった紙が汚れる、いわゆるチョーキングの問題が発生する。これは、例えば、銀行券の自動支払い機等の高速に銀行券を処理する機械では、銀行券を送り出すローラ等の接触部分が汚れてくるという問題を生じさせる。

【0013】

用紙上のインキ皮膜の厚さが1 μm 程度のオフセット印刷においては、印刷物の裏移り防止とインキ硬化皮膜の耐チョーキング性向上のために、ビヒクルとして紫外線硬化性組成物を用いることにより、紫外線を照射して、ビヒクルを硬化させる紫外線乾燥方式が広く実施されている。しかし、凹版印刷に紫外線乾燥方式を適用すると、用紙上のインキ皮膜の厚さが20 μm 以上にもなる凹版印刷では、着色濃度の高いインキを使用すると、インキの皮膜内部まで紫外線が透過しないため、インキの乾燥不良が生じる。

40

【0014】

紫外線では透過しないような厚いインキ皮膜を硬化させる方法として、電子線を利用した乾燥方式が提案され、一部実用化されている。しかし、電子線による硬化方式は、電子線照射装置が高価であることや、酸素による重合阻害を抑制するため窒素を流さなければならず、ランニングコストが高価になるため、普及していない。また、電子線が用紙の分子を切断するため、紙の強度を低下させる傾向もある。

50

【0015】

紫外線では透過しないような厚いインキ皮膜を硬化させることを目的として、先に本発明者らは、紫外線硬化及び酸化重合機能を併せ持つインキ、及びそれを使用した印刷物（例えば、特許文献1参照。）として出願した。ここには、凹版印刷用インキ組成物として、紫外線硬化性組成物、酸化重合性組成物、光重合開始剤、酸化重合触媒を混合したビヒクルを用いることにより、印刷後のインキの皮膜表面は紫外線で硬化させ、裏移りを防止するとともに、未硬化のインキの皮膜内部は、酸化重合性材料と酸化重合触媒から生成するラジカルによって紫外線硬化性材料が重合していき、完全硬化に至ることが示されている。

【0016】

さらにまた、本発明者らは、柔軟性に優れ、かつ、紫外線硬化性に優れるポリグリセリンポリアクリレート、紫外線硬化性組成物として用いることにより、凹版印刷物の積載時に凹版印刷物同士が固着する、いわゆるブロッキング現象を低減させた、凹版インキ用樹脂組成物、それを用いたインキ組成物及びその印刷物（例えば、特許文献2参照。）を提案している。

【0017】

【特許文献1】特公平8-892号公報

【特許文献2】特開2002-38065号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

特許文献1、2では、凹版印刷用インキ組成物中の酸化重合性材料は、乾性油又は乾性油から変性される液状材料であったが、凹版印刷用インキの保存安定性から、乾性油から変性される液状材料の方が好ましい。乾性油から変性される液状材料としては、インキ、塗料の分野で用いられる、多塩基酸と多価アルコールとの縮合物を乾性油や乾性油脂肪酸で変性したアルキド樹脂を用いることができる。

【0019】

アルキド樹脂の作製方法の一つは、乾性油と多価アルコールをアルカリ塩触媒で230～250℃に加熱することにより、エステル交換物を作製し、このエステル交換物に無水フタル酸などの酸無水物を加え、180～230℃に加熱し、脱水縮合を行うことにより作製する。この脱水反応が進行しやすいように、通常は、水との共沸溶媒としてキシレンなどの溶剤を添加する。また、酸無水物としては、コストの面で無水フタル酸が主に用いられているが、無水フタル酸は昇華しやすいため、昇華した無水フタル酸を反応系内に戻す効果もキシレン等の溶剤には存在する。この溶剤はアルキド樹脂を作製した後、加熱によりほとんど除かれるものの、完全には除くことができず、アルキド樹脂中に残留するという問題があった。

【0020】

また、これらのキシレン等の溶剤は、揮発性有機溶剤であるので、より低濃度化することが望ましい。近年環境問題への関心の高まりから、既に、オフセットインキ分野においては、揮発性有機溶剤を減らして植物油（特に大豆油）に置換したインキが市販されている。

【0021】

このような状況を受け、酸化重合、紫外線硬化併用型凹版印刷用インキにおいても、溶剤を全く含有しない酸化重合性組成物が望まれていた。前述したように無水フタル酸は昇華しやすいため、無水フタル酸を原料とするアルキド樹脂の作製においては、キシレン等の共沸溶剤が不可欠であり、共沸溶剤を入れなかった場合、脱水縮合の速度が遅く、生成物のアルキド樹脂中に未反応の無水フタル酸が多量に残留し、環境上問題があった。

【0022】

そこで、本発明者は、凹版印刷用インキ組成物において、酸化重合性組成物の原料を検討することにより、全く共沸溶剤を用いずに酸化重合性組成物を製造することが可能である

10

20

30

40

50

との知見を得、本発明を完成した。すなわち本発明は、裏移りの発生防止、耐チョーキング性、印刷品質の向上が可能な凹版印刷用インキ組成物において、揮発性有機溶剤を全く含まない凹版印刷用インキ組成物の提供を目的とするものである。

【0023】

さらに、本発明の他の目的は、前記凹版印刷用インキ組成物を用いた印刷物の製造方法と、その印刷物の提供を目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0024】

すなわち、本発明による凹版印刷用インキ組成物は、紫外線硬化性組成物、酸化重合性組成物、光重合開始剤、酸化重合触媒、及び重合禁止剤（抑制剤）を少なくとも含んでなる凹版印刷用インキ組成物であって、酸化重合性組成物が、無溶媒で製造されるアルキド樹脂であることを特徴としている。

10

【0025】

本発明の好ましい態様によれば、前記アルキド樹脂が、無溶媒中100℃以下でアルコール性水酸基と完全に反応しエステル化する酸無水物と、ヨウ素価100以上の油脂類と、多価アルコールとから製造されるアルキド樹脂である、凹版印刷用インキ組成物である。

【0026】

本発明の好ましい態様によれば、無溶媒中100℃以下でアルコール性水酸基と完全に反応しエステル化する酸無水物として、ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸が挙げられる。

20

【0027】

本発明の好ましい態様によれば、前記紫外線硬化性組成物は、水溶性又は水に分散可能な組成物である。

本発明における「水溶性」とは、水又はアルカリ水溶液に可溶であることを意味するものとする。本発明における「水に分散可能」とは、水又はアルカリ水溶液に分散可能であることを意味するものとする。

【0028】

本発明の好ましい態様によれば、前記紫外線硬化性組成物は、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリグリセリンポリアクリレート、水溶性エポキシアクリレート、アクリロイルモルホリン、又は、カルボキシル基を有するアクリレートの混合物からなる群から選ばれた少なくとも一種からなる光重合性二重結合を有する化合物である。

30

【0029】

本発明の好ましい態様によれば、凹版印刷物の製造方法におけるロールワイピング方式において、安定的に連続印刷を行うには、前記紫外線硬化性組成物の30℃における粘度が、0.5～4.0Pa・sであることが好ましい。また、前記酸化重合性組成物は、30℃における粘度が1～70Pa・sであることが好ましい。

【0030】

本発明の好ましい態様によれば、光重合性二重結合を有する化合物を主成分とする紫外線硬化性組成物が、酸化重合性組成物に対し、3倍以上の重量部で配合されてなるものであることが好ましい。

40

【0031】

本発明における凹版印刷用インキ組成物を用いた印刷物の製造方法は、凹版版面上に本発明の前記インキ組成物を着肉し、凹版版面上に着肉した前記インキ組成物の版面上の余剰分をふき取り、余剰分の前記インキ組成物をふき取った凹版版面から、被印刷体に前記インキ組成物を転移させることにより印刷し、前記インキ組成物が転移した該被印刷体上に紫外線を照射して、少なくとも該被印刷体上の前記インキ組成物の皮膜表層部を硬化させ、次いで、該被印刷体上のインキ皮膜内部を乾燥させてなるものである。

【0032】

本発明の好ましい態様として、凹版版面上に着肉した前記凹版印刷用インキ組成物の版面

50

上の余剰分のふき取りを、界面活性剤を含む水又はアルカリ水溶液で、凹版印刷中連続的に洗浄してなるものである。

【0033】

本発明によれば、上記の製造方法により得られた凹版印刷物は、従来の低粘度の乾性油を主成分としたビヒクルを用いた酸化重合型の凹版印刷用インキ組成物を使用した場合に比べ、インキの皮膜が厚く、また、凹版印刷画線が鮮明である。

【0034】

本発明の好ましい態様として、本発明の製造方法により得られた凹版印刷物は、銀行券であることが好ましい。印刷物のインキの皮膜が厚く、また、凹版印刷画線が鮮明であるため、更に偽造防止効果を高めることができる。

【発明の効果】

【0035】

本発明の凹版印刷用インキ組成物は、酸化重合性組成物として、無溶媒で製造されるアルキド樹脂を用いることで、揮発性有機溶剤を全く含まない酸化重合、紫外線硬化併用型凹版印刷用インキ組成物の構成が可能となり、酸化重合性組成物の製造時、及びインキ製造時、並びにインキ使用時に発生する環境問題の改善が可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

本発明の実施の形態について説明する。本実施の形態の凹版印刷用インキ組成物は、必須成分である、紫外線硬化性組成物、酸化重合性組成物、光重合開始剤、酸化重合触媒及び重合禁止剤と、顔料とを、一般的な3本ロールミルやビーズミルなどの装置を用いて、一般的に公知の方法で練合することにより製造するものである。本実施の形態で用いる凹版印刷用インキ組成物中の酸化重合性組成物は、無溶媒で製造されるアルキド樹脂である。

【0037】

本実施の形態の凹版印刷用インキ組成物に使用される顔料としては、紫外線硬化性組成物や酸化重合性組成物がカルボキシル基を有する酸性物質の場合には、炭酸カルシウムなどの塩基性顔料は使用できないが、それ以外の一般的に公知の紫外線硬化型のインキ組成物に用いられる中性又は酸性の顔料は使用できる。紫外線硬化性組成物や酸化重合性組成物がカルボキシル基を有しない中性物質の場合は、顔料に制限はなく、一般的に公知の紫外線硬化型のインキ組成物に用いられる顔料のすべてが使用できる。また、一般的に公知の紫外線硬化型のインキ組成物は、紫外線を吸収しやすい顔料の多量配合は困難であるが、本実施の形態の凹版印刷用インキ組成物では、酸化重合性物質の存在により未硬化のインキ皮膜内部が乾燥していくため、紫外線を吸収しやすい顔料でも多量配合が可能である。

【0038】

本実施の形態の酸化重合性組成物のアルキド樹脂の製造は、溶媒を使用しないことに特徴があり、それ以外は、一般的に公知のアルキド樹脂を製造する方法と同じである。本実施の形態のアルキド樹脂の製造方法の一例は次のとおりである。

【0039】

すなわち、あまに油等ヨウ素価が100以上の油脂と多価アルコールとをアルカリ塩触媒で230～250℃に加熱し、エステル交換反応を行った後、無溶媒中100℃以下でアルコール性水酸基と完全に反応しエステル化する酸無水物を加え、210～230℃に加熱することにより、脱水縮合反応を行い製造する。生成する水は、窒素等不活性ガスを流すことにより、反応系外に排出する。脱水縮合反応が起こる210℃以上の温度になる前に前記酸無水物の酸無水物基は完全に開環し、エステル交換物の水酸基と反応しエステル化するため、この時点で前記酸無水物の形では反応系内には存在しない。

【0040】

本実施の形態にあつては、紫外線硬化性組成物を含むことにより、印刷物の裏移りの発生を防止でき、耐チョーキング性及び印刷品質が向上することに加えて、印刷機の連続稼働時も安定的な印刷物が得られ、ワイピング性やワイピングローラの洗浄性が向上する。

【0041】

本実施の形態の凹版印刷用インキ組成物は、光重合性二重結合を有する化合物成分を含むことにより、紫外線照射により用紙上の前記インキ組成物の皮膜表面が硬化し、未硬化の前記インキ組成物の皮膜内部は、徐々に酸化重合性組成物と酸化重合触媒によって生成するラジカルによって、光重合性二重結合を有する化合物が重合するため、インキを自然に完全乾燥することができるものである。

【0042】

更に、本実施の形態の凹版印刷用インキ組成物は、分子間相互作用の大きいアクリレートがビヒクルの主成分を構成するため、従来の乾性油を主成分とするビヒクルからなる酸化重合型の凹版印刷用インキ組成物に比べ、インキが分離しにくく、それに伴い、印刷画線が著しくシャープになり、画線品質を向上させることができる。また、このような理由から、同じ凹版版面を用いても、従来の酸化重合型の凹版印刷用インキ組成物を使用した場合に比べ、インキの皮膜をより厚くすることが可能となる。

【0043】

また、前記した紫外線硬化性組成物は、光重合性二重結合を有する水溶性化合物を主成分とするものであることが好ましいが、より好ましい具体例として、水性ワイピング方式の場合は、光重合性二重結合を有する水溶性化合物として、水溶性のアクリレートを使用することができる。さらに、より具体的には、ビスフェノールA型エポキシアクリレートの酸無水物付加アクリレート、フェノールノボラックエポキシアクリレートの酸無水物付加アクリレート又はジペンタエリスリトールペンタアクリレートの酸無水物付加アクリレート等の水酸基を有するアクリレートに酸無水物を付加させたカルボキシル基を有するアクリレート、若しくは、水酸基を有するウレタンアクリレートに酸無水物を付加させたカルボキシル基を有するアクリレート、更には、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリグリセリンエポキシアクリレート又はポリグリセリンポリアクリレート等の水溶性アクリレート若しくはアクリロイルモルホリンを用いることができる。

前述した従来技術の特許文献2（特開2002-38065号）に記載したポリグリセリンポリアクリレートの使用は、ブロッキング防止のため、より好ましい。

【0044】

また、凹版印刷物の製造方法におけるロールワイピング方式において、安定的に連続印刷を行うには、前記紫外線硬化性組成物の30℃における粘度が、0.5～4.0 Pa・sであることが好ましいが、より好ましくは、1.0～2.0 Pa・sである。すなわち、印刷速度、ワイピングローラの回転速度にもよるが、一般的な周速比1.3（版胴の周速に対するワイピングローラの周速の比を表す）、版面温度60℃以下の条件で印刷する場合は、紫外線硬化性組成物の粘度が0.5 Pa・s以下ではローラ間のインキ転移が不良となり、また、4.0 Pa・sを上回る粘度では、凹版版面から余剰インキをふき取る時に版面上に拭き残りが生じやすく、印刷物に汚れが生じる原因となる。更に、前記紫外線硬化性組成物の粘度が高い場合には、印刷速度を遅くする、周速比を大きくする、又は版面温度を上げる等の方法により対応することもできる。

【0045】

また、酸化重合性組成物は、30℃における粘度が1～70 Pa・sであることが好ましいが、より好ましくは、1～25 Pa・sである。30℃における粘度が1 Pa・s以下の酸化重合性組成物を製造することは困難であり、70 Pa・s以上では凹版印刷用インキ組成物の製造時の作業性が悪くなるとともに、前記インキ組成物への分散状態が悪化するため硬化不良が生じたり、凹版版面から余剰のインキをふき取る時に版面上にふき残りが生じ印刷物が汚れたり、前記インキ組成物のワイピング液への分散性が低下するためワイピングローラの洗浄不良が生じる。また、酸化重合性組成物の粘度が高い場合には、分子中にカルボキシル基を付けるなどの変性を行うことにより、前記インキ組成物の界面活性剤を含むアルカリ水溶液への分散性を高め、ワイピングローラの洗浄性を向上させることができる。

【0046】

また、光重合性二重結合を有する化合物を主成分とする紫外線硬化性組成物が、酸化重合性組成物に対し、3倍以上の重量部で配合されてなるものであることが好ましく、これより前記紫外線硬化性組成物の配合量が少なくなると、印刷後のインキ皮膜表面の紫外線硬化性が低下し裏移りを引き起こす。また、酸化重合性材料を全く配合しないと、紫外線照射で硬化しなかった用紙上のインキ皮膜内部の前記紫外線硬化性組成物が重合せず、インキの乾燥不良が生じることがある。

【0047】

本実施の形態の凹版印刷用インキ組成物に用いられる光重合開始剤は、市販の各種光重合開始剤を利用することが可能であり、これらは単独で、あるいは、2種以上を組み合わせ

10

【0048】

本実施の形態の凹版印刷用インキ組成物に用いられる酸化重合触媒は、コバルト、マンガン、鉛、及び鉄等の金属化合物や、ホウ酸コバルト、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、及び一酸化鉛等を使用することができ

【0049】

重合禁止剤としては、公知の重合禁止剤を用いることができ、その添加量は、概ね100～1500ppmであり、重合禁止剤の種類によって異なる。

20

【0050】

本実施の形態で得られた凹版印刷用インキ組成物を用いて、印刷物を製造する方法は、被印刷体に凹版印刷用インキ組成物を転移させることにより印刷するものであり、前記被印刷体としては、紙又はプラスチックシートを用いることができる。

【0051】

本実施の形態で得られた凹版印刷用インキ組成物を用いて印刷物を製造する装置、つまり、凹版版面への凹版印刷用インキ組成物の着肉、余剰インキ組成物のふき取り、および印刷等の一連の工程を行い得る装置としては、従来から知られている凹版印刷機構をそのまま用いることが可能であるが、前記凹版印刷用インキ組成物のビヒクル成分として、アクリレートが主成分である場合は、それに合わせた材質の転移ローラが必要となる場合がある。また、本実施の形態における印刷物の製造に用いる凹版印刷機構に、さらに追加が必要

30

【0052】

紫外線照射装置は、オフセット印刷で用いられるものを流用することが可能である。紫外線照射量は、印刷速度や前記インキ組成物の表面硬化性すなわち紫外線硬化性組成物の硬化性の違いによって異なる。概ね50m/minの印刷速度では、200W/cmのメタルハライドランプ2本が必要である。印刷速度を上げたい場合は、メタルハライドランプの本数を増加させるか、又は紫外線硬化性組成物の硬化性を上げるなどで対応することができる。

【0053】

紫外線硬化性組成物及び酸化重合性組成物が水に可溶の場合は、凹版版面上から余剰の前記インキ組成物をふき取ったローラを、印刷中に連続的に洗浄する溶液として、水を用いることができる。また、紫外線硬化性組成物にアルカリ可溶性アクリレートを用いた場合にはアルカリ水溶液を用いることができる。また、酸化重合性組成物が非水溶性や非アルカリ可溶性である場合は、界面活性剤を含むアルカリ水溶液を用いることができる。

40

【実施例】

【0054】

以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0055】

50

(実施例 1) 溶媒を使用しない、本実施例の酸化重合性組成物の製造例 1 を示す。
 ガラス製四つ口フラスコに、あまに油 880 部、グリセリン 184 部、水酸化リチウム 0.32 部を仕込み、窒素を流しながら 250℃ に昇温し、0.5 時間 250℃ を保持した。
 80℃ 以下に放冷後、ヘキサヒドロ無水フタル酸 (新日本理化製リカシッド HH) 370 部を加え、窒素を流しながら 230℃ で 4 時間加熱し、流出してくる水を逐次除去しながら縮合させ、アルキド樹脂を得た。得られたアルキド樹脂の全酸価、半酸価は、いずれも 25 mg KOH/g であった。

【0056】

全酸価とは、未反応の酸無水物基を加水分解し生成したカルボキシル基と、縮合物中のカルボキシル基を合わせて測定した数値である。半酸価とは、未反応の酸無水物基にエタノールを反応させ生成したカルボキシル基と、縮合物中のカルボキシル基を合わせて測定した数値である。すなわち全酸価と半酸価の差が、生成物中の未反応の酸無水物基の量を示す。ヘキサヒドロ無水フタル酸を用いた場合、アルキド樹脂中にはヘキサヒドロ無水フタル酸は残留しないことが分かる。

【0057】

(実施例 2) 溶媒を使用しない、本実施例の酸化重合性組成物の製造例 2 を示す。

ガラス製四つ口フラスコに、あまに油 880 部、グリセリン 184 部、水酸化リチウム 0.32 部を仕込み、窒素を流しながら 250℃ に昇温し、0.5 時間 250℃ を保持した。80℃ 以下に放冷後、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸 (新日本理化製リカシッド MH) 403.2 部を加え、窒素を流しながら 230℃ で 4 時間加熱し、流出してくる水を逐次除去しながら縮合させ、アルキド樹脂を得た。得られたアルキド樹脂の全酸価、半酸価は、いずれも 22 mg KOH/g であった。液体クロマトグラフィーで、このアルキド樹脂中の酸無水物の定量を行った結果、酸無水物は全く検出されなかった。

【0058】

(比較例) 溶媒としてキシレンを用いる、従来の酸化重合性組成物の製造例を示す。

ガラス製四つ口フラスコに、あまに油 880 部、グリセリン 174 部、水酸化リチウム 0.32 部を仕込み、窒素を流しながら 250℃ に昇温し、0.5 時間 250℃ を保持した。80℃ 以下に放冷後、無水フタル酸 337 部とキシレン 60 部を加え、窒素を流しながら 230℃ で 5 時間加熱し、流出してくる水とキシレンの共沸混合物から、水だけを除去し、キシレンを反応系内に戻すようにして縮合させた。その後、230℃ に加熱し、反応系内のキシレンをできるだけ除き、アルキド樹脂を得た。得られたアルキド樹脂の全酸価は 23 mg KOH/g、半酸価は 13 mg KOH/g であった。

【0059】

(実施例 3) 次に、実施例 4 で用いる凹版印刷用インキ組成物を、下記配合例で 3 本ローレルミルを用いて作製した。

(紫外線硬化性組成物)

フェノールノボラックエポキシアクリレートの 4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸付加アクリレートとポリエチレングリコール 400 ジアクリレートを混合し 30℃ における粘度を 1.5 Pa・s に調整したもの。配合量 40.5%

(酸化重合性組成物)

実施例 2 の製造例に示す酸化重合性組成物 配合量 4.5%

(光重合開始剤)

イルガキュア 369 (チバスペシャリティケミカル製) 配合量 2.8%

(酸化重合触媒)

オクチル酸コバルト 配合量 1.0%

(重合禁止剤)

メチルヒドロキノン 配合量 0.04%

(顔料)

パーマネントカーミン FB 配合量 7.0%

ハンザイエロー G 配合量 4.0%

カーボンブラック

配合量 9.0%

硫酸バリウム

配合量 31.2%

【0060】

(実施例4) 実施例3で作製した凹版印刷用インキ組成物を用いて、凹版印刷装置により、被印刷体に印刷する方法について説明する。

図1は、本実施例で用いる凹版版面の一例を示す概略図であり、図に示すような画線部分が凹状(2)になっている凹版版面(1)である。図2は、本実施例3の配合による凹版印刷用インキ組成物を用いた印刷物の製造方法の実施に用いた、紫外線照射装置を備えた凹版印刷機の概略図であり、図に示すような凹版印刷装置部分(3)と紫外線照射装置(4)とを用いて、本実施例3の配合による凹版印刷用インキ組成物をインキ着肉装置(10)から着肉ローラ(5)を介して版胴(6)上の版面(7)に着肉し、次いで、ワイピングローラ(8)により非画線部の前記インキ組成物をふき取った後に、圧胴(9)上の用紙に凹版印刷を行う。印刷後直ちに紫外線照射装置(4)内に印刷された用紙を通し、紫外線を照射して前記インキ組成物の表面を瞬間的に乾燥させる。また、ふき取られたワイピングローラ(8)上の余剰の前記インキ組成物は、ワイピング槽(11)中の界面活性剤を含むアルカリ水溶液で洗浄して、次の印刷に備える。印刷速度は、50m/min、ワイピングローラと版胴の周速比は1.3、版面温度は60℃とし、200W/cmのメタルハライドランプ2本の紫外線照射条件で印刷を行った。

【0061】

(評価結果)

実施例4の印刷結果によると、酸化重合性組成物の製造例1、2に示す揮発性有機溶剤を用いずに製造した酸化重合性組成物を用いた凹版印刷用インキ組成物による印刷の場合でも、安定的なインキ転移とワイピング性及び洗浄性が得られるとともに、5000枚の積載で裏移りは生じず、また、15時間後には完全に乾燥し、紙で擦ってもほとんどチョーキングは生じなかった。また、印刷物の凹版画線はにじみがなく、鮮明な画線であった。凹版インキ皮膜の皮膜厚さは、最大40μm程度であった。また耐アルカリ性にも優れていた。

なお、実施例中において、「部」、「%」は特に断りのない限り重量基準である。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1】本実施例で用いられる凹版版面の概略図である。

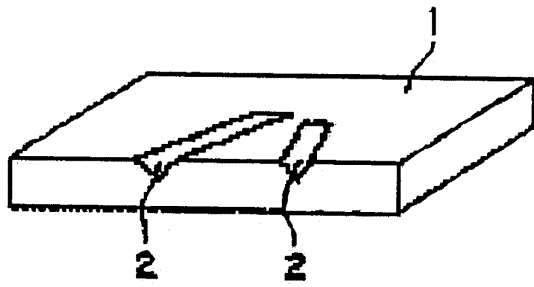
【図2】本実施例による凹版印刷用インキ組成物を用いた印刷物の製造方法の実施に用いた、紫外線照射装置を備えた凹版印刷機の概略図である。

【符号の説明】

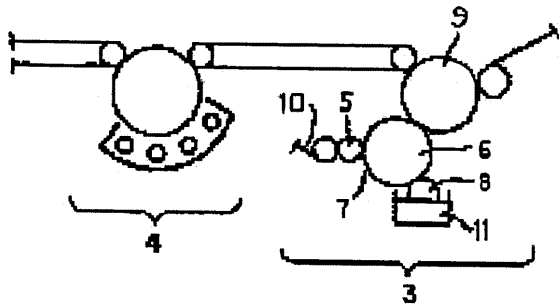
【0063】

- 1 凹版版面
- 2 凹状の画線部分
- 3 凹版印刷装置部分
- 4 紫外線照射装置
- 5 着肉ローラ
- 6 版胴
- 7 版面
- 8 ワイピングローラ
- 9 圧胴
- 10 インキ着肉装置
- 11 ワイピング槽

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-261662 (JP, A)
特開平08-053542 (JP, A)
特開昭49-097825 (JP, A)
特開平01-289876 (JP, A)
特開2002-038065 (JP, A)
特開平08-012925 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 11/02
B41M 1/10
B41M 3/14
C09D 11/10
CA/REGISTRY (STN)