

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-508031

(P2017-508031A)

(43) 公表日 平成29年3月23日(2017.3.23)

(51) Int.Cl.

C09D 11/101 (2014.01)

F 1

C09D 11/101

テーマコード(参考)

4 J O 3 9

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2016-544508 (P2016-544508)
 (86) (22) 出願日 平成26年12月19日 (2014.12.19)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年7月4日 (2016.7.4)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2014/071494
 (87) 國際公開番号 WO2015/105668
 (87) 國際公開日 平成27年7月16日 (2015.7.16)
 (31) 優先権主張番号 61/924,743
 (32) 優先日 平成26年1月8日 (2014.1.8)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 507385165
 サン ケミカル コーポレイション
 アメリカ合衆国・ニュージャージー・O 7
 0 5 4 - 1 2 8 5 · パーシバニー・ウォー
 タービュー・ブルバード・35
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100133400
 弁理士 阿部 達彦
 (72) 発明者 ユエメイ・ジャン
 アメリカ合衆国・ニュージャージー・O 7
 0 7 2 · ラムゼイ・ケラー・アヴェニュー
 ・37

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】付着性が向上したエネルギー硬化性インクおよび調合方法

(57) 【要約】

アクリル化シリコーンと、アクリラート官能基を含むモノマー／オリゴマーとを含み、高速での非化学被覆可撓性フィルムなどの可撓性基材に対する付着性が向上した、エネルギー硬化性インクおよび塗料が提供される。このエネルギー硬化性インクおよび塗料は、表面摩擦に対して堅固な滑り角を示し、これにより、袋などの印刷済み基材を次々に上に積み重ねた場合の滑りが軽減される。このほか、アクリラート基濃度を定量化するための原材料の検査方法であって、インクまたは塗料の調合を調節して、表面および深部の硬化を向上させ、エネルギー硬化性インクおよび塗料のテープ付着性およびM E K耐性を向上させるのに用いられる方法が提供される。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

a) アクリル化シリコーンと、
 b) アクリラート基を含むモノマーもしくはアクリラート基を含むオリゴマーまたはその組合せと

を含み、相対アクリラート基濃度が 4 . 0 超である、

エネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物。

【請求項 2】

前記モノマーが、前記組成物の重量に基づく最大 7 5 重量 % の量で存在する、請求項 1 に記載のエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物。

10

【請求項 3】

前記オリゴマーが、前記組成物の重量に基づく最大 5 0 重量 % の量で存在する、請求項 1 または 2 のいずれか 1 項に記載のエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物。

【請求項 4】

前記モノマーが、プロポキシル化ネオペンチルグリコールジアクリラート (2 P O - N P G D A) 、 1 , 6 - ヘキサンジオールジアクリラート (H D O D A) 、ヘキサンジオールジアクリラート (H D D A) 、ジベンタエリスリトールヘキサアクリラート (D P H A) 、エトキシル化ヘキサンジオールジアクリラート (E O H D D A) 、トリメチロールプロパントリアクリラート (T M P T A) 、エトキシル化トリメチロールプロパントリアクリラート (E O T M P T A) 、ジプロピレングリコールジアクリラート (D P G D A) およびその組合せからなる群より選択される、請求項 1 に記載のエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物。

20

【請求項 5】

前記オリゴマーが、酸アクリラート、エポキシアクリラート、ポリエステルアクリラート、エトキシル化アクリラート、不飽和ポリエステル、ポリアミドアクリラート、ポリイミドアクリラートおよびウレタンアクリラートならびにその組合せからなる群より選択される、請求項 1 に記載のエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物。

30

【請求項 6】

前記アクリル化シリコーンが最大 1 重量 % の量で存在する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物。

【請求項 7】

前記アクリル化シリコーンが、 T e g o R a d 2 0 1 0 、 2 0 1 1 、 2 2 0 0 N 、 2 2 5 0 、 2 3 0 0 、 2 5 0 0 、 2 6 0 0 および 2 7 0 0 (E v o n i k I n d u s t r i e s 社製) ならびに B Y K - U V 3 5 0 0 、 3 5 0 5 、 3 5 3 0 、 3 5 7 0 、 3 5 7 5 および 3 5 7 6 (B y k 社 (A l t a n a グループ) 製) からなる群より選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物。

40

【請求項 8】

1 回目の滑りから 3 回目の滑りまでの滑り角の低下が 5 ° 以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物。

【請求項 9】

酸性修飾付着促進剤またはアミン修飾付着促進剤をさらに含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物。

【請求項 10】

50

顔料もしくは染料またはその組合せをさらに含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物。

【請求項 1 1】

光重合開始剤、樹脂、油、タルク、顔料分散剤、ゲル状展色剤、ポリビニルエチルエーテルおよびポリ(*n* - ブチル)アクリラート、ワックス、アンモニア、消泡剤、安定剤、非アクリル化シリコーンおよび可塑剤ならびにその組合せから選択される 1 つまたは複数の材料をさらに含む、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載のエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物。

【請求項 1 2】

前記相対アクリラート基濃度が 4 . 2 5 超である、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載のエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物。 10

【請求項 1 3】

前記相対アクリラート基濃度が 4 . 5 超である、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載のエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物。

【請求項 1 4】

前記相対アクリラート基濃度が 4 . 7 5 超である、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載のエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物。

【請求項 1 5】

前記相対アクリラート基濃度が 5 . 0 超である、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載のエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物。 20

【請求項 1 6】

前記相対アクリラート基濃度が 5 . 2 5 超である、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載のエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物。

【請求項 1 7】

前記相対アクリラート基濃度が 5 . 5 超である、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載のエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物。

【請求項 1 8】

モノマーとオリゴマーとを含み、モノマー : オリゴマーの比(X : Y)が 0 . 1 : 1 0 ~ 1 0 0 : 0 . 1 であり、X の範囲が 0 . 1 ~ 1 0 0 であり、Y の範囲が 0 . 1 ~ 1 0 である、請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載のエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物。 30

【請求項 1 9】

2 5 、ずり速度 1 0 0 秒⁻¹で測定したときの前記インクまたは塗料の粘度が 2 , 0 0 0 c P 以下である、請求項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載のエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物。

【請求項 2 0】

エネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物を調合する方法であって、アクリル化シリコーンと、アクリラート基を含むモノマーもしくはアクリラート基を含むオリゴマーまたはその組合せとを組み合わせることを含み、前記インク組成物または塗料組成物の相対アクリラート基濃度が 4 . 0 超である、方法。 40

【請求項 2 1】

前記インク組成物または塗料組成物が、1 回目の滑りから 3 回目の滑りまでの低下が 5 ° 以下の滑り角を示す、請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記相対アクリラート基濃度が 4 . 2 5 超である、請求項 2 0 または 2 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記相対アクリラート基濃度が 4 . 5 超である、請求項 2 0 ~ 2 2 のうちの 1 項に記載の方法。

【請求項 2 4】

10

20

30

40

50

前記相対アクリラート基濃度が4.75超である、請求項20～23のいずれか1項に記載の方法。

【請求項25】

前記相対アクリラート基濃度が5.00超である、請求項20～24のいずれか1項に記載の方法。

【請求項26】

前記相対アクリラート基濃度が5.25超である、請求項20～25のいずれか1項に記載の方法。

【請求項27】

前記相対アクリラート基濃度が5.50超である、請求項20～26のいずれか1項に記載の方法。 10

【請求項28】

フレキソ印刷、石版印刷、グラビア印刷、ローラーコーティング、カスケードコーティング、カーテンコーティング、スロットコーティング、ワイヤ巻き棒およびデジタルからなる群より選択される工程による付着に適した粘度を有するよう前記インクまたは塗料を調合する、請求項20～27のいずれか1項に記載の方法。

【請求項29】

前記付着工程がフレキソ印刷である、請求項28に記載の方法。

【請求項30】

UV照射、LED照射、H-UV照射およびEB照射のいずれか1つまたはその組合せによって硬化可能になるよう前記インクまたは塗料を調合する、請求項20～29のいずれか1項に記載の方法。 20

【請求項31】

前記インクまたは塗料がUV照射によって硬化可能である、請求項30に記載の方法。

【請求項32】

25、ずり速度100秒⁻¹で測定したときの前記インクまたは塗料の粘度が2,000cP以下である、請求項20～31のいずれか1項に記載の方法。

【請求項33】

硬化した請求項1～19のいずれか1項に記載のインクまたは塗料を含む、印刷済み製品。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、2014年1月8日に出願された米国仮特許出願第61/924,743号の優先権を主張するものであり、上記出願はその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

本発明は全般的には、優れた硬化性、溶剤摩擦耐性ならびに商品の包装およびラベリングに使用されるフィルムのほか、紙および板紙基材などの可撓性基材に対する付着性を示すエネルギー硬化性インクおよび塗料に関する。インクおよび塗料はほかにも、堅固な滑り角を示し、積み重ねた印刷済み基材の滑りを軽減する。このほか、構成成分の相対アクリラート基濃度の検査方法を提供する。 40

【背景技術】

【0003】

食品、飲料品、化粧品のほか、パーソナルケア製品および家事製品の容器などの商品および消費財の装飾および/またはラベリングには、可撓性フィルムならびに紙および板紙基材がよく用いられる。化学線を用いて硬化可能なインクおよび塗料が当該技術分野で公知であり（例えば、米国特許第8,371,688号；同第7,749,573号；同第6,893,722号；および同第6,596,407号を参照されたい）、これを改変して可撓性フィルム基材などの可撓性基材に印刷することができる。様々な可撓性フィルムの例としては、ポリエチレンテレフタラート（PET）、二軸延伸ポリスチレン（OP 50

S)、延伸ポリプロピレン(O P P)、延伸ナイロン、ポリ塩化ビニル(P V C)、ポリエステル(P E)、三酢酸セルロース(T A C)、ポリカルボナート、ポリオレフィン、アクリロニトリルブタジエンスチレン(A B S)、ポリアセタールおよびポリビニアルコール(P V A)をそれぞれ含有するフィルムが挙げられる。上記のポリマーを含有するフィルムは通常、非吸着性であり、一般にフィルムに塗布されるインクおよび塗料と強い結合を形成しない。従来のエネルギー硬化性インクおよび塗料は、上記の可撓性基材、例えば現代の容器デザインの装飾またはラベリングに使用されるフィルムなどに対して十分な付着性を示さないことが多い。したがって、このような基材は多くの場合、インクまたは塗料が適切に付着するように表面を処理する必要がある(例えば、米国特許第8,236,385号；同第5,849,368号；同第5,264,989号および同第4,724,508号を参照されたい)。

10

【0004】

したがって、基材の表面処理を必要とせずに紙および板紙基材、非吸着性疎水性基材を含めた可撓性フィルムなどの可撓性基材に対して優れた付着性を示す、エネルギー硬化性のインク組成物および塗料組成物が必要とされている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

商品の装飾および/またはラベリングをはじめとする用途に使用される紙および板紙基材ならびに印刷済み可撓性基材、例えば可撓性フィルムなどの作製に使用する、エネルギー硬化性インクおよび塗料ならびに上記インクおよび塗料を調合する方法が提供される。本明細書に提供されるエネルギー硬化性インクは、可撓性基材に対して優れた付着性を示し、インクまたは塗料を付着させるために基材の表面を処理する必要性を軽減または解消する。本明細書に提供されるエネルギー硬化性インクおよび塗料は、摩擦に対して堅固な滑り角を示し、反復摩擦に対する滑り角の変化は5°以内である。このほか、可撓性フィルム基質ならびに紙および板紙基材に対する付着性の増大ほか、摩擦に対する堅固な滑り角が得られるようにエネルギー硬化性インクを調合する方法が提供される。この方法は、完成したインクまたは塗料組成物の全体的な相対アクリラート基濃度が4.0を上回るよう、インクまたは塗料組成物のアクリラート基の含有量に基づくその成分を選択することを含む。

20

【0006】

本明細書に提供されるエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物は、1つもしくは複数のアクリラート基を含むモノマーまたは1つもしくは複数のアクリラート基を含むオリゴマーまたは1つもしくは複数のアクリラート基を含むモノマーとオリゴマーの組合せを含み、この組成物はアクリラート基濃度が4.0超である。いくつかの場合には、アクリラート基濃度は4.25超、4.5超、4.75超、5.0超、5.25超、5.5超、5.75超または6.0超であり得る。

30

【0007】

1つまたは複数のアクリラート基を有するいかなるモノマーまたはオリゴマーも、本明細書に提供されるエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物の成分として選択し使用し得る。いくつかの場合には、(モノマーまたはオリゴマー全体の分子重量に対して)比較的高い密度でアクリラート基を有するモノマーまたはオリゴマーを選択する。

40

【0008】

例示的なモノマーとしては、プロポキシル化ネオペンチルグリコールジアクリラート(2 P O - N P G D A)、1,6-ヘキサンジオールジアクリラート(H D O D A)、ヘキサンジオールジアクリラート(H D D A)、ジペンタエリスリトールヘキサアクリラート(D P H A)、エトキシル化ヘキサンジオールジアクリラート(E O H D D A)、トリメチロールプロパントリアクリラート(T M P T A)、エトキシル化トリメチロールプロパントリアクリラート(E O T M P T A)、ジプロピレンジコールジアクリラート(D P

50

G D A) およびその組合せが挙げられる。例示的なオリゴマーとしては、酸アクリラート、エポキシアクリラート、ポリエステルアクリラート、エトキシル化アクリラート、不飽和ポリエステル、ポリアミドアクリラート、ポリイミドアクリラートおよびウレタンアクリラートならびにその組合せが挙げられる。モノマーは、組成物の重量に基づく最大 75 重量 % の量で存在し得る。オリゴマーは、組成物の重量に基づく最大 50 重量 % の量で存在し得る。エネルギー硬化性印刷用インクまたは塗料はモノマーのみを含み得る。エネルギー硬化性印刷用インクまたは塗料はオリゴマーのみを含み得る。エネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物は、モノマーとオリゴマーの組合せを含み得る。いくつかの場合には、エネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物中にモノマーとオリゴマーが存在するとき、モノマー：オリゴマーの比は X : Y であり、X の範囲は 0 . 1 ~ 1 0 0 であり、Y の範囲は 0 . 1 ~ 1 0 である。

【 0 0 0 9 】

本願のインクまたは塗料は、アクリル化シリコーンの形態でシリコーンをさらに含む。アクリル化シリコーンの添加により、次々に上に積み重ねられた袋などの印刷済み基材が滑らないようになる。本発明のインクまたは塗料で被覆された袋（通常は紙袋）は、表面の反復摩擦に対して、アクリル化シリコーンを含まないインクまたは塗料で被覆された袋と比較してはるかに堅固な滑り角を示す（すなわち、滑り角の減少が少ない）。袋を組立て、中身を詰め、積み重ねる工程で表面が摩擦を受けるため、このことは重要である。これらの工程では滑り角が減少する（範囲が広くなる）可能性がある。表面の滑り角を狭い範囲に維持することは、工程全体を円滑に進めるために極めて重要である。滑り角を狭い範囲に維持するインクまたは塗料には、次々に上に積み重ねられた袋の滑りを軽減するという利点がある。袋に製品を詰めた後、輸送の準備のために袋を積み重ねて荷台に置くことが多い。袋が互いに摩擦し合うと滑り角が減少し、これにより表面が滑りやすくなることがある。この現象により、積み重なった袋が倒れ、場合によっては袋が破れことがある。このようなことがあれば、製品の損失、製品の汚れおよび漏出が起こり得るため、不利なものとなる。滑り角が維持されれば、積み重なった袋の滑りおよび倒壊を防ぐことができる。理論に束縛されることを望むものではないが、本発明者らの考えでは、UV で硬化させると、アクリル化シリコーンが系の中の他のアクリラートと反応してポリマーの主鎖に固定されるため、一度塗料を適切に硬化させればアクリル化シリコーンが移動しなくなることから、アクリル化シリコンを含有する塗料は滑り角を維持する。さらに、このような塗料は、他の滑り角調整剤とは異なり、表面に摩擦が加わることによって容易に剥がれ落ちることも擦り減ることもない。したがって、アクリル化シリコーンを用いれば、堅固な滑り角が維持され、一層堅固な製品になる。現在の業界標準品では、表面に摩擦を受けると滑り角が大幅に減少し、上記のような問題が生じる。

【 0 0 1 0 】

本明細書に提供されるエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物は、他の成分、例えば酸性修飾またはアミン修飾付着促進剤、顔料もしくは染料またはその組合せ、1つまたは複数の光重合開始剤、樹脂、油、タルク、顔料分散剤、ゲル状展色剤、ポリビニルエチルエーテルまたはポリ(n - ブチル) アクリラート、ワックス、アンモニア、消泡剤、安定剤、シリコーンおよび可塑剤などを単独で、または任意の組合せで含み得る。

【 0 0 1 1 】

エネルギー硬化性印刷用インクまたは塗料は、任意のしかるべきエネルギー源を用いて硬化させることができる。例示的なエネルギー源としては、化学線、例えば紫外領域、可視領域もしくは赤外領域のスペクトルの波長を有する放射線；電子線放射線のような加速粒子など；または熱などの温度が挙げられる。適切な化学線源の例としては、特に限定されないが、水銀灯、キセノン灯、カーボンアーク灯、タングステン電球、レーザー、発光ダイオード、日光および電子線放射装置ならびにその組合せが挙げられる。

【 0 0 1 2 】

10

20

30

40

50

このほか、エネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物を調合する方法が提供され、この方法は、アクリラート基を含む1つまたは複数のモノマーもしくはアクリラート基を含む1つまたは複数のオリゴマーまたはその組合せを選択する段階と、モノマー(1つまたは複数)もしくはオリゴマー(1つまたは複数)またはその組合せを、インク組成物または塗料組成物の相対アクリラート基濃度が4.0超、4.25超、4.5超、4.75超、5.0超、5.25超、5.5超、5.75超または6.0超になる量で組成物に組み込む段階とを含む。この方法は、反復摩擦に対して堅固な滑り角を維持するインクまたは塗料が得られるように、エネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物にアクリル化シリコーンを添加することをさらに含む。

10

【0013】

インクおよび塗料は、任意の基材、特に可撓性フィルムを含めた可撓性基材のほか、紙および板紙基材に付着させることができる。本発明のインクおよび塗料は、インクまたは塗料を付着させるために基材を前処理する必要がない。

【0014】

インクまたは塗料は、任意の所望の付着工程、例えばフレキソ印刷、石版印刷、グラビア印刷、ローラーコーティング、カスケードコーティング、カーテンコーティング、スロットコーティング、ワイヤ巻き棒、インクジェットおよびデジタルなどの工程による付着に適した粘度になるよう調合することができる。好みの付着工程はフレキソ印刷であり、この場合、25、ずり速度 100秒^{-1} で測定した粘度が $2,000\text{cP}$ 以下、 $1,000\text{cP}$ 以下、 500cP 以下、 200cP 以下になるようインクまたは塗料を調合し得る。

20

【0015】

インクまたは塗料は、基材に付着させた後、任意の適切なエネルギー源、例えば水銀灯、キセノン灯、カーボンアーク灯、タンクステン電球、レーザー、発光ダイオード、日光および電子線放射装置またはその組合せを用いて硬化させることができる。いくつかの方法では、UV、LED、H-UVおよびEB照射のいずれか1つまたはその組合せにより、特にUV照射を用いることにより、インクまたは塗料を硬化させ得る。これらの方により、本明細書に提供される硬化したインクまたは塗料を含む印刷済み製品が得られる。硬化したインクまたは塗料は、相対アクリラート基濃度が4.0未満の先行技術の比較用インクに比して付着性および耐摩擦性の向上を示す。硬化したインクまたは塗料はほかにも、アクリル化シリコーンを含有しない先行技術のインクに比して、反復摩擦に対する滑り角の堅固性が高く、その結果、次々に上に積み重ねられた印刷済み基材の滑りが軽減される。

30

【0016】

ある特定の態様では、本発明は、

- a) アクリル化シリコーンと、
- b) アクリラート基を含むモノマーもしくはアクリラート基を含むオリゴマーまたはその組合せとを含み、

相対アクリラート基濃度が4.0超である、

40

新規なエネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物を提供する。

【0017】

ある特定の実施形態では、モノマーは、組成物の重量に基づく最大75重量%の重量で存在する。

【0018】

別の実施形態では、オリゴマーは、組成物の重量に基づく最大50重量%の重量で存在する。

【0019】

一実施形態では、モノマーは、プロポキシル化ネオペンチルグリコールジアクリラート

50

(2 P O - N P G D A)、1, 6 - ヘキサンジオールジアクリラート (H D O D A)、ヘキサンジオールジアクリラート (H D D A)、ジペンタエリスリトールヘキサアクリラート (D P H A)、エトキシル化ヘキサンジオールジアクリラート (E O H D D A)、トリメチロールプロパントリアクリラート (T M P T A)、エトキシル化トリメチロールプロパントリアクリラート (E O T M P T A)、ジプロピレングリコールジアクリラート (D P G D A) およびその組合せからなる群より選択される。

【0020】

別の実施形態では、オリゴマーは、酸アクリラート、エポキシアクリラート、ポリエステルアクリラート、エトキシル化アクリラート、不飽和ポリエステル、ポリアミドアクリラート、ポリイミドアクリラートおよびウレタンアクリラートならびにその組合せからなる群より選択される。 10

【0021】

一実施形態では、アクリル化シリコーンは、組成物の重量に基づく最大 1 重量 % の量で存在する。

【0022】

一実施形態では、アクリル化シリコーンは、T e g o R a d 2 0 1 0 、 2 0 1 1 、 2 2 0 0 N 、 2 2 5 0 、 2 3 0 0 、 2 5 0 0 、 2 6 0 0 および 2 7 0 0 (E v o n i k I n d u s t r i e s 社製)ならびに B Y K - U V 3 5 0 0 、 3 5 0 5 、 3 5 3 0 、 3 5 7 0 、 3 5 7 5 および 3 5 7 6 (B y k 社 (A l t a n a グループ) 製)からなる群より選択される。 20

【0023】

一実施形態では、エネルギー硬化性印刷用インクまたは塗料は、表面摩擦に対して堅固な滑り角を示し、1回目の滑りから3回目の滑りまでの滑り角の低下が 5 ° 以下である。

【0024】

一実施形態では、本発明のエネルギー硬化性インク組成物または塗料組成物は、相対アクリラート基濃度が 4 . 2 5 超である。

【0025】

別の実施形態では、本発明のエネルギー硬化性インク組成物または塗料組成物は、相対アクリラート基濃度が 4 . 5 超である。

【0026】

別の実施形態では、本発明のエネルギー硬化性インク組成物または塗料組成物は、相対アクリラート基濃度が 4 . 7 5 超である。 30

【0027】

別の実施形態では、本発明のエネルギー硬化性インク組成物または塗料組成物は、相対アクリラート基濃度が 5 . 0 超である。

【0028】

別の実施形態では、本発明のエネルギー硬化性インク組成物または塗料組成物は、相対アクリラート基濃度が 5 . 2 5 超である。

【0029】

別の実施形態では、本発明のエネルギー硬化性インク組成物または塗料組成物は、相対アクリラート基濃度が 5 . 5 超である。 40

【0030】

ある特定の実施形態では、インクまたは塗料の粘度は、2 5 、ずり速度 1 0 0 秒⁻¹での測定で 2 , 0 0 0 c P 以下である。

【0031】

ある特定の実施形態では、エネルギー硬化性インク組成物または塗料組成物は、モノマーとオリゴマーとを含み、モノマー : オリゴマーの比 (X : Y) は 0 . 1 : 1 0 ~ 1 0 0 : 0 . 1 であり、X の範囲は 0 . 1 ~ 1 0 0 であり、Y の範囲は 0 . 1 ~ 1 0 である。

【0032】

ある特定の態様では、エネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印

10

20

30

40

50

刷用塗料組成物を調合する方法であって、アクリル化シリコーンと、アクリラート基を含むモノマーもしくはアクリラート基を含むオリゴマーまたはその組合せとを組み合わせることを含み、インク組成物または塗料組成物の相対アクリラート基濃度が4.0超である方法が、本明細書に提供される。

【0033】

ある特定の実施形態では、フレキソ印刷、石版印刷、グラビア印刷、ローラーコーティング、カスケードコーティング、カーテンコーティング、スロットコーティング、ワイヤ巻き棒、インクジェットおよびデジタルからなる群より選択される工程による付着に適した粘度を有するようエネルギー硬化性インク組成物または塗料組成物を調合する。

【0034】

ある特定の実施形態では、UV照射、LED照射、H-UV照射およびEB照射のいずれか1つまたはその組合せによって硬化可能になるようエネルギー硬化性インク組成物または塗料組成物を調合する。

【0035】

ある特定の態様では、本発明は、上記の硬化したインクまたは塗料を含む印刷済み製品を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0036】

(発明の詳細な説明)

上記の全般的な説明および以下の詳細な説明は、単に例示的および説明的なものであって、特許請求されるいかなる主題も限定するものではないことを理解するべきである。

【0037】

本明細書で使用される節の見出しあは單に構成を目的とするものであって、記載される主題を限定するものとして解釈されるべきではない。

【0038】

I . 定義

別途定義されない限り、本明細書で使用される技術用語および科学用語はいずれも、本発明が属する分野の当業者によって一般的に理解されているものと同じ意味を有する。本開示全体を通じて言及されるすべての特許、特許出願、公開出願および広報、ウェブサイトをはじめとする刊行物は、特に言及されない限り、任意の目的でその全体が参照により組み込まれる。

【0039】

本願で单数形を使用する場合、別段の記載がない限り、複数形もこれに含まれる。本明細書で使用される单数形「a」、「a n」および「t h e」は、文脈からそうでないことが明らかでない限り、複数形も包含するものとする。

【0040】

本願で「または(or)」を使用する場合、別途記載されない限り、それは「および(and) / または(or)」を意味する。

【0041】

本明細書で使用される「含む(c o m p r i s e s および / または c o m p r i s i n g)」は、記載される特徴、整数、段階、操作、要素および / または成分の存在を明記するが、1つまたは複数のその他の特徴、整数、段階、操作、要素、成分および / またはそのグループの存在または追加を排除するものではない。さらに、用語「含む(i n c l u d e s)」、「有する(h a v i n g 、 h a s 、 w i t h)」、「～からなる(c o m p o s e d 、 c o m p r i s e d)」またはその別形が詳細な説明または特許請求の範囲のいずれかで使用される限り、上記の用語は、用語「含む(c o m p r i s i n g)」と同じように包含的なものであるとする。

【0042】

本明細書で使用される範囲および量は、特定の値または範囲に「約」を付して表されることがある。「約」はほかにも、正確な量を包含するものとする。したがって、「約5パ

「セント」は、「約 5 パーセント」のほかにも「 5 パーセント」を意味する。「約」は、意図する用途または目的に関して典型的な実験誤差の範囲内にあることを意味する。

【 0 0 4 3 】

本明細書で使用される「モノマー」は、オリゴマーよりも粘度が低く、相対的に小さい分子量を有する（すなわち、分子量が約 500 g / モル未満である）ほか、1つまたは複数の重合可能な基であって、他のモノマーまたはオリゴマーと重合および結合して別のオリゴマーまたはポリマーを形成することができる基を含む材料を指す。モノマーは、ブルックフィールド粘度計を用いて 25 、ずり速度約 4 ~ 20 秒⁻¹で測定した粘度が 150 cP 以下であり得る。モノマーは、オリゴマーまたはインク組成物もしくは塗料組成物の粘度を調節するのに使用され得る。

10

【 0 0 4 4 】

本明細書で使用される「オリゴマー」は、モノマーよりも粘度が大きく、相対的に中間の分子量を有し（すなわち、分子量は約 500 g / モル超であるが、一般には 100,000 g / モル未満である）、1つまたは複数の放射線重合が可能な基であって、モノマーまたはオリゴマーと重合および結合して別のオリゴマーまたはポリマーを形成することができる基を有する材料を指す。オリゴマーの数平均分子量に特に制限はなく、例えば、約 500 ~ 10,000 g / モルであり得る。オリゴマーの分子量およびその分布は、ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定することができる。オリゴマーは、インク組成物または塗料組成物の粘度を調節するのに使用され得る。

20

【 0 0 4 5 】

本明細書で使用される「ポリマー」は、互いに重合または架橋した1つまたは複数のモノマー成分、オリゴマー成分および／またはポリマー成分から形成される下部構造を含む高粘度の分子を指す。モノマーおよび／またはオリゴマー単位は規則的な配置であっても不規則な配置であってもよく、ポリマー化学構造の一部分が反復単位を含んでいてよい。

【 0 0 4 6 】

本明細書で使用される「分子量」という用語は、別途明記されない限り、数平均分子量 M_n を意味する。

【 0 0 4 7 】

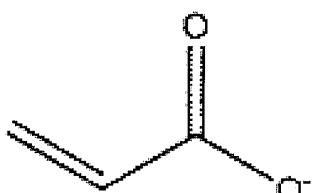
本明細書で使用される「 [C = C] 」は C = C 結合の濃度を指す。

30

【 0 0 4 8 】

本明細書で使用される「アクリラート基の濃度」または「アクリラート基濃度」は、インク系、塗料系または樹脂系の単位体積 (m³) 中のアクリラート基

【 化 1 】



40

のモル量を指す。これは以下の方程式：

【数1】

実際の官能基数の平均値

$$[C=C] = \frac{\text{実際の官能基数の平均値}}{\text{平均} M_n / (1000 \times \text{密度})}$$

(式中、

[C=C] : アクリル官能基の濃度、mol·m⁻³M_n : 数平均分子量、g·mol⁻¹密度 : kg/m⁻³)

10

を用いて表すことができる。

【0049】

本明細書で使用される「相対アクリラート基濃度」は測定されたアクリラート濃度、例えばFTIR測定に基づいて得られたアクリラート基含有量の値またはFTIR測定を用いて算出された値などを指す。

20

【0050】

本明細書で使用される「多官能性」は、2つ以上の官能基を有することを意味する。多官能性モノマーは、例えば、二官能性、三官能性、四官能性であっても、あるいはさらに多数の官能基を有するものであってもよい。例えば、多官能性アクリラートとして、ジアクリラート、トリアクリラートおよびテトラアクリラートが挙げられる。

20

【0051】

本明細書で使用される「定着」は、インク膜が形成され、インクが見かけ上乾燥していることを指す。インクは化学的に乾燥していなくても、定着し耐摩擦性を示す。

30

【0052】

本明細書で使用される「硬化(cureまたはcuring)」は、モノマーおよび/またはオリゴマー単位を重合、固化および/または架橋させてポリマーを形成させる工程を指す。硬化は、例えばフリーラジカル経路および/または重合が光により開始するフリーラジカル経路、カチオン経路を含めた任意の重合機序によって生じさせることができ、感放射線性光重合開始剤の使用を含み得る。

30

【0053】

本明細書で使用される「硬化性インク」または「硬化性塗料」という用語は、インクまたは塗料が適切な硬化刺激、例えば、紫外線(UV)エネルギー、赤外線(IR)エネルギー、発光ダイオード(LED)エネルギー、電子線(EB)エネルギーなどの化学線、熱エネルギーをはじめとするエネルギー源に反応して、必要に応じて樹脂、インクまたは塗料に含まれるしかるべき開始剤により、重合、固化および/または架橋することが可能であることを指す。硬化性インクまたは塗料は通常、硬化前は25℃で液体である。硬化性インクまたは硬化性塗料を用いて、基材を印刷し、印刷されたインクまたは塗料の膜を形成させることができる。次いで、硬化性インクまたは塗料の膜を硬化させてインクまたは塗料を固化、重合および/または架橋させ、硬化インクまたは硬化塗料を形成させる。

40

【0054】

本明細書で使用される「硬化インク」または「硬化塗料」という用語は、重合された硬化性インクまたは塗料を指す。硬化インクまたは硬化塗料では、硬化時に硬化性インクまたは硬化性塗料の硬化性成分が反応して、重合または架橋ネットワークを形成する。硬化時、液体または流体の硬化性インクまたは塗料が架橋、重合および/または固化して、硬化インクまたは硬化塗料の膜を形成する。硬化性インクまたは硬化性塗料が液体状態から固体状態に硬化するとき、硬化性モノマーおよび/またはオリゴマーが(1)化学結合、(2)機械的結合または(3)化学結合と機械的結合の組合せを形成する。

50

【0055】

本明細書で使用される「向上した耐摩擦性」は、印刷後のある一定時間で得られる印刷済みインクの耐摩擦性が、同じ時間で得られる同等の対照印刷済みインクの耐摩擦性よりも優れていることを指す。例として、向上した耐摩擦性を示すインクは、印刷済みインクに悪影響を及ぼさずに印刷済み基材をのちの工程に供することができるという向上した加工性を示す。いくつかの場合には、向上した耐摩擦性を示すインクは、標準的なインクで1時間後に得られる耐摩擦性と同程度の耐摩擦性を15分以内に示す。

【0056】

本明細書で使用される「深部硬化」という用語は、基材とインクまたは塗料との界面におけるインクまたは塗料の硬化を指す。

【0057】

本明細書で使用される「放射線硬化性」は、紫外(UV)放射線、発光ダイオード(LED)エネルギー、赤外線または電子線放射線などの適切な放射線への曝露に反応して硬化することを指す。「放射線硬化性」という用語は、放射線源に曝露したときに生じるあらゆる形態の硬化を包含するものとする。組成物の放射線硬化性成分の架橋を開始させるのに使用するエネルギー源は、化学線、例えば紫外領域もしくは可視領域のスペクトルの波長を有する放射線；電子線放射線のような加速粒子など；または熱などの温度または赤外放射線であり得る。適切な化学線源の例としては、水銀灯、キセノン灯、カーボンアーチ灯、タンゲステン電球、レーザー、発光ダイオード、日光および電子線放射装置が挙げられる。硬化を引き起こす光は、シャッターを取り付けたものであっても、フィルターを通過させたものであっても、焦点を合わせたものであってもよい。

10

20

【0058】

本明細書で使用される「付着促進剤」は、2つの表面の付着を促進する任意の材料を指す。いくつかの場合には、その材料は、2つ以上のモノマーまたはオリゴマーを架橋するのに使用することができる2つ以上の官能基を含み得る。付着促進剤は酸性官能基またはアミン官能基を含み得る。

【0059】

本開示全体を通じて、特に明示されない限り、あらゆる部および百分率は重量によるもの（総重量に基づく重量%または質量%；重量部）であり、温度はいずれも^oで表される。

30

【0060】

I I . 可撓性基材用のインクおよび塗料

包装フィルムなどの可撓性基材用のインクおよび塗料は当該技術分野で公知である。このような塗料およびインクの収縮およびひび割れはよくある問題である。例えば、StansburyおよびGeは、樹脂および混成物にみられる光重合による収縮および応力について記載している(RADTECH REPORT MAY/JUNE 2003, 56-62ページ)。収縮および硬化を測定する方法については当該技術分野で考察されている(例えば、SalahuddinおよびShehata, Reduction of polymerization shrinkage in methyl methacrylate-montmorillonite composites, Materials Letters 52(4-5):289-294(February 2002); Lin-Gibsonら, Polymerization shrinkage measurements of photocross-linked dimethyl acrylate films, Polymer Preprints 47(1) 500 2006); Francisら, Development and measurement of stress in polymer coatings, J. Materials Science 37:4717-4731(2002); Sukharevaら, Thermophysical characteristics of polymer coatings, Journal of Engineering Physics and Thermophysics 9(2):147-150(1965); Stolovら, Simultaneous Measurement o

40

50

f Polymerization Kinetics and Stress Development in Radiation-Cured Coatings: A New Experimental Approach and Relationship between the Degree of Conversion and Stress, Macromolecules 33(19): 6970 - 6976 (2000); Smirnovaら, Measuring the shrinkage of UV-hardenable composites based on acrylates and diacrylates, J. Opt. Technol. 73: 352 - 355 (2006); Miezeiwskiら, 米国特許第7,232,851号; ならびに Zhangら., Modeling and Measuring UV Cure Kinetics of Thick Dimethacrylate Samples, Macromolecules 42(1): 203 - 210 (2009)を参照されたい)。
10

【0061】

ポリエチレン(PE)は包装用途に最も普及している基材の1つである。ポリエチレンテレフタラート(PET)または延伸ポリプロピレン(OPP)フィルムとは異なり、PEは比較的引張強度が低く、伸縮性が高い。本出願者は、PEフィルムをはじめとする低引張強度フィルムを含めた可撓性基材への付着が最良になるようエネルギー硬化性インクを調合する新規な方法を発見した。

【0062】

先行技術の教示によれば、可撓性フィルムに付着させるためには、調合者は一般に、低官能性のモノマーおよびオリゴマーを用いて架橋および収縮の度合いを減少させることに努め、これにより硬化インク層の柔軟性を向上させる(例えば、ArceneauxおよびWillard, RadTech Printer's Guide(2007), 6ページを参照されたい)。

【0063】

本出願者は、調合法のアクリラート基[$C=C$]の相対濃度を増大させると、紙および板紙基材のほか、任意選択でフィルムの印刷側にプライマーまたは低結晶密度の同時押出フィルムを有する、PEおよびPVCなどの低引張強度の可撓性フィルムならびに高引張強度フィルムなどの可撓性基材へのインクの付着性が向上することを明らかにした。例示的な基材としては、被覆および非被覆ポリマー基材(高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、二軸延伸ポリプロピレン((BO)PP)、ポリ塩化ビニル(PVC)、グリコール修飾ポリエチレンテレフタラート(PET(G))など)；紙および板紙基材；ならびに石版印刷および/またはフレキソ印刷および/またはその他の印刷技術に用いられる他の任意の基材が挙げられる。また別のフィルム基材の例として、ガラス転移温度(Tg)または結晶密度が低いプラスチック板が考えられる。さらに、本明細書に提供されるアクリラート基モノマー/オリゴマーを高い相対濃度で含有する、例えばアクリラート基濃度が4.0超などである、本発明のインクおよび塗料ではほかにも、ライン速度が速くなても付着性が維持されるのに対して、相対アクリラート基濃度が4.0未満の他の市販のインクではライン速度が速くなると付着性が失われることが明らかになった。

【0064】

学術および産業の分野で硬化特性を予測するのに頼るパラメータは通常、官能性であり、アクリラート基の濃度がUV硬化技術で取り上げられることはまれである。付着性が向上し、かつ/または硬化性が向上し、かつ/または耐性が向上したエネルギー硬化性インクを調合する方法としてアクリラート基の濃度という概念を本出願者が発展させたのは、本明細書に記載されるエネルギー硬化性インクおよび塗料を調合する過程でのことであった。

【0065】

官能性が高い一部のモノマー/オリゴマーは[$C=C$]が高いのは確かであるが、官能

10

20

30

40

50

性が高ければ必ず [C = C] が高くなると一概には言えない。

【 0 0 6 6 】

数十～数万の異なるアクリラート材料があれば、官能性が同じであってもモノマーおよびオリゴマーの M_n は異なり得る。したがって、インクまたは塗料の硬化特性および付着特性を予測するのに官能性だけでは不十分である。さらに、供給業者によって技術データシートに記載される官能性に関する情報は多くの場合、理論上の官能性であり、実際の官能性はそれよりも低い可能性があり、また低いのが通常である。

【 0 0 6 7 】

アクリラート基の濃度が UV 硬化に関する学術および技術刊行物で取り上げられることはまれであるが、これと同様の概念、例えばアクリラート基当たりの重量（すなわち、アクリラート基の数が同じでも M_n が大きいモノマーの方が、 M_n が小さいモノマーモノマーよりもアクリラート基当たりの重量が大きくなる）などがいくつかの論文に記載されている。先行技術では、アクリラート基当たりの重量を増大させると柔軟性および付着性が増大すると考えるのが一般的である (UV & EB Chemistry and Technology, RadTech Printer's Guide, Jo Ann Arceneaux and Kurt Willard, Allnex)。この考えは本明細書に記載されることとは正反対である。本明細書に提供される本発明のインクおよび塗料は、アクリラート当たりの重量を減少させる（単位体積当たりまたはモノマーもしくはオリゴマー当たりのアクリラート基濃度が高くなるよう調合する）と柔軟性および付着性が増大することを示している。

10

20

30

【 0 0 6 8 】

本明細書に提供されるインクおよび塗料は、単位体積中により多くのアクリラート基を含み、向上した付着性を示す。当該術分野の教示によれば、アクリラート基の濃度が高くなると一般に、架橋度が大きくなり、収縮率が大きくなるほか、場合によっては Tg が高くなると考えられ、これらの結果が組合わさって、硬化系の剛性が高くなり、特に可撓性基材に対する付着性が悪くなるものと考えられることから、この事実は UV 硬化業界の既存の知識に対して反直観的なものである。着色インクと非着色塗料との間にはいくつか違いがあるものの、本発明はインクと塗料をともに包含する。特定の理論に束縛されることを望むものではないが、本出願者は、着色 UV インク系が多くの場合、UV 塗料をはじめとする用途とは大きく異なるものであると考える。第一に、インク膜は通常、塗料をはじめとする系よりもはるかに薄いため、その柔軟性も高い。第二に、インクは通常、乾燥顔料をはじめとする乾燥添加剤を高濃度で含有し、これより膜の収縮および架橋が減少し得る。第三に、顔料および光重合開始剤は相当量の光を吸収 / 回折する可能性があり、したがって、UV 硬化動態は深さに大きく依存する。したがって、モノマー / オリゴマーのアクリラート基の濃度を高くすると、可能性としては深部硬化が向上することにより、インクおよび塗料の付着が促進される。すなわち、先行技術のインクの付着性が劣る理由の 1 つとして、柔軟性に乏しいのではなく、深部硬化が不十分であることが考えられる。

【 0 0 6 9 】

UV 硬化のフリーラジカル鎖重合の一般的な動態および機序については当該技術分野で公知である。以下に示す古典的で典型的な方程式が Odian (G. Odian, Principles of Polymerization, 第 4 版, 2004, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ) によって記載されており、多数の学術刊行物に広く引用されている：

40

【 数 2 】

$$R = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{4.6 \phi d}{k_t} \right)^{0.5} I_i^{0.5} [P]^{0.5} [M]$$

50

式中、 R は硬化速度であり、 k_p および k_t は生長および停止の速度定数であり、 α は開始の量子収率であり、 β は重合開始剤の減衰係数であり、 $[M]$ はモノマーの濃度であり、 $[PI]$ は光重合開始剤の濃度であり、 l は試料の厚さであり、 I_i は入射光強度である。

【0070】

この方程式は当業者に公知であり、この方程式から導かれるUV硬化の一般的法則は、光強度、モノマーの濃度および光重合開始剤濃度の濃度が増大すると硬化速度が増大し、これにより所与の速度および曝露時間での硬化膜の硬化度および架橋が増大するということである。この方程式の背景にある前提をよく知る者は多くない。その前提の1つは、入射光強度と透過光強度がほぼ等しいというものである。ほとんどのインク、特に不透明度の高い白色インクおよび不透明な暗色インクはこの前提を満たさない。このようなインクに含まれる顔料および光重合開始剤は、UV放射線の波長範囲では吸収もしくは回折のいずれかまたはその両方が強くなり得る。したがって、透過光強度、すなわち、インクの底層まで到達する光は、インク表層に到達する光よりもはるかに弱いものとなり得る。これにより、いくつかの学術文献に記載されているような深度依存性の硬化動態が生じる（例えば、Zhangら、Macromolecules 42(1) : 203 - 210 (2009) を参照されたい）。表層における硬化は通常、底層における硬化よりもはるかに速く、完全である。印刷用インク業界ではプレスライン速度によって決定されることが多い所与の曝露時間では、表層は既に転換率が70%を上回るまで硬化しているのに対し、底層の硬化は変換率30%未満にとどまっているということは十分に起こり得る。

10

20

30

40

【0071】

硬化効率を向上させる方法は多数存在する。1つの方法が、放射線源を変えて、放射する光強度を高くするか、さらに深いところまで透過するように放射する光の波長を長くすることである。しかし、放射線源は通常、末端使用者が決定するものであり、これを変えることができるため、この方法は実用的ではない。別の方法として、ライン速度を遅くするというものがあるが、経済的に効率が良くない。また別の方法として、吸収波長がより長い光重合開始剤を選択するという方法があり、この場合、光がインク層のさらに深部まで透過することができる。この方法により十分な硬化が得られることが明らかにされたことはない。

【0072】

I II I . 本発明のインク組成物および塗料組成物

本出願者は、エネルギー硬化性インクまたは塗料の調合法のアクリラート基の総濃度を増大させると、可撓性基材、特に低引張強度フィルムおよび高引張強度フィルムなどの可撓性フィルムに対するインクの付着性が効果的に向上することを発見した。その優れた付着性の理由として、深部硬化もしくは架橋形成またはその組合せの向上が考えられ、アクリラート基濃度を高くしたアクリラートモノマー／オリゴマーを使用することによってこれを達成することができる。本出願者は、深部硬化および付着性を決定するのはモノマーの濃度だけでも官能基の濃度だけでもないことを明らかにした。代わりに本出願者は、深部硬化、付着性をはじめとする多くの機能的特性に圧倒的な影響を及ぼすのは原材料のアクリラート基の濃度であることを明らかにした。

【0073】

本明細書に提供される本発明のエネルギー硬化性インクおよび塗料はアクリラート基の濃度が極めて高く、一般に相対アクリラート基濃度が4.0超である。本発明のインクおよび塗料の向上点の1つは、印刷速度を上げても透明および不透明な白色ポリエチレンまたは高密度ポリエチレン[(HD)PE]フィルム基材などの可撓性基材に対して優れた付着／硬化を示すことがある。これにより印刷ライン速度を速くすることができる。相対アクリラート基濃度が4.0超の本明細書に提供されるインクおよび塗料のまた別の向上点は、その耐性、例えば溶媒に対する耐性（例えば、メチルエチルケトン(MEK)耐摩擦性として表される）などである。

【0074】

50

本明細書に提供されるエネルギー硬化性インクおよび塗料は、任意の形態の化学線を用いて硬化させることができる。本明細書に提供されるインクおよび塗料を硬化させるのに使用し得る例示的な化学線の形態としては、単独で用いるか、カチオン硬化と併用する、UVAおよびUVBを含めた紫外線(UV)エネルギー、電子線(EB)硬化(光重合開始剤の有無を問わない)、赤外線(IR)またはその組合せが挙げられる。化学線を発生させることができるとエネルギー源であればいずれも、インクまたは塗料の硬化に用いることができる。例示的な光源としては、高強度水銀アークUV灯、H水銀灯、低圧水銀蒸気灯、キセノン灯、カーボンアーク灯、レーザー、UV発光ダイオード(LED)、日光および電子線放射装置が挙げられる。IR放射などにより付随的または意図的に加えられる熱または化学線エネルギー源により放出される熱を化学線とともに用いることができる。

10

【0075】

実施例に示すように、実験室試験から、相対アクリラート基濃度が4.0超の本発明のインクおよび塗料は、200ワットHg UV灯を用いて速度150fpm(フィート/分; 0.76m/s)で硬化させた場合、基材に対する付着が100%維持されたのに対し、試験した相対アクリラート濃度が4.0未満の市販(比較用の先行技術)のインクはいずれも、付着性が100%失われ(剥離率100%で表される)、付着試験に不合格であったことが明らかになっている。さらに、印刷機試験でのテスト印刷では、アクリラート濃度が4.0超の本発明のインクを300ワットHg UV灯を用いて240fpm(1.22m/s)の高速で硬化させたところ、付着が100%維持されたのに対し、アクリラート濃度が4.0未満の市販の比較用先行技術インクは付着率0%を示し不合格となつた。

20

【0076】

ほかにも、本発明のインクおよび塗料にアクリル化シリコーンを添加すると、印刷済み基材の耐滑り性が向上することが明らかになった。アクリル化シリコーンを含有するインクおよび塗料は、表面摩擦に対してより堅固な滑り角を示す。すなわち、繰り返し摩擦を加えても滑り角の変化はごくわずかである。滑り角が堅固であることにより、印刷済みの基材、例えば袋などを次々に上に積み重ねた場合に滑りにくくなる。

20

【0077】

A. アクリラート基を含むモノマーおよび/またはオリゴマー

本明細書に提供されるエネルギー硬化性インクおよび塗料は、反応性のモノマーもしくはオリゴマーまたはその組合せを含有し、そのモノマーまたはオリゴマーはアクリラート基を含んでいる。モノマーおよび/またはオリゴマーの官能性のレベルは様々なものであり得、単官能性もしくは多官能性アクリラートまたはその組合せが選択され得る。多官能性アクリラートは、ジアクリラート、トリアクリラート、テトラアクリラート、ペンタアクリラート、ヘキサアクリラートおよびそれ以上の官能性のアクリラートの中から選択され得る。一般に、モノマーおよび/またはオリゴマーは、インクまたは塗料の総相対アクリラート基濃度が4.0超になるよう選択される。例えば、比較的少量の多官能性アクリラート化合物を比較的多量の単官能性アクリラート化合物に置き換えたとしてもなお、アクリラート濃度がほぼ同じ組成物が得られる。アクリラート官能基の密度(化合物の分子量当たりのアクリラート基濃度)が高い化合物はインクおよび塗料の好ましい成分であり、単独で、またはアクリラート基を含む他の成分と組み合わせて使用することができる。特に好ましい成分は、トリメチロールプロパントリアクリラート(TMPTA)およびジペンタエリスリトールヘキサアクリラート(DPHA)である。

30

【0078】

インク組成物および塗料組成物に含まれ得る二官能性モノマー/オリゴマーの例としては、アルコキシル化脂肪族ジアクリラート、アルコキシル化ネオペンチルグリコールジアクリラート、1,4-ブタンジオールジアクリラート、1,3-ブチレングリコールジアクリラート、シクロヘキサンジメタノールジアクリラート、ジエチレングリコールジアクリラート、ジプロピレングリコールジアクリラート、1,6-ヘキサンジオールジアクリラート、ネオペンチルグリコールジアクリラート、ポリエステルジアクリラート、ポリエ

40

50

チレングリコール(200)ジアクリラート、ポリエチレングリコール(400)ジアクリラート、ポリエチレングリコール(600)ジアクリラート、プロポキシル化ネオペンチルグリコールジアクリラート、プロポキシル化(2)ネオペンチルグリコールジアクリラート、テトラエチレングリコールジアクリラート、トリシクロデカンジメタノールジアクリラート、トリエチレングリコールジアクリラートおよびトリプロピレングリコールジアクリラートならびにその組合せが挙げられる。

【0079】

インク組成物および塗料組成物に含ませ得る三官能性モノマー／オリゴマーの例としては、エトキシル化(3)トリメチロールプロパントリアクリラート、エトキシル化(6)トリメチロールプロパントリアクリラート、エトキシル化(9)トリメチロールプロパントリアクリラート、エトキシル化(15)トリメチロールプロパントリアクリラート、エトキシル化(20)トリメチロールプロパントリアクリラート、ペンタエリスリトールトリアクリラート、プロポキシル化(3)グリセリルトリアクリラート、プロポキシル化(3)グリセリルトリアクリラート、プロポキシル化(5.5)グリセリルトリアクリラート、プロポキシル化(3)トリメチロールプロパントリアクリラート、プロポキシル化(6)トリメチロールプロパントリアクリラートおよびトリス-(2-ヒドロキシエチル)-イソシアヌラートトリアクリラートならびにその組合せが挙げられる。10

【0080】

インク組成物および塗料組成物に含ませ得る四官能性および五官能性のモノマー／オリゴマーの例としては、ジ-(トリメチロールプロパン)-テトラアクリラート、エトキシル化(4)ペンタエリスリトールテトラアクリラート、ポリエステルテトラアクリラート、ジペンタエリスリトールペンタアクリラート、ペンタアクリラートエステルおよびペンタエリスリトールテトラアクリラートならびにその組合せが挙げられる。20

【0081】

好ましい例示的な反応性モノマーとしては、エトキシル化1,6-ヘキサンジオールジアクリラート(EOHDDA)、1,6-ヘキサンジオールジアクリラート(HDDA)、トリメチロールプロパントリアクリラート(TMPTA)、ジペンタエリスリトールヘキサアクリラート(DPHA)およびエトキシル化トリメチロールプロパントリアクリラート(EOTMPTA)が挙げられる。様々なレベルの官能性を有する好ましい例示的なオリゴマーとしては、エポキシアクリラート、ポリエステルアクリラート、エトキシル化アクリラート、不飽和ポリエステル、ポリアミドアクリラート、ポリイミドアクリラートおよびウレタンアクリラートならびに様々な種類のメチルアクリラートが挙げられる。30

【0082】

例示的な材料の[C=C]値を表1に記載する。

【0083】

【表1】

材料	[C=C] (試験方法1A)
TMPTA	6.3
Sartomer CN 147	4.5
EO-TMPTA	4.4
DPHA	7.5
¹ Ebecryl 871	3.88
² Sartomer CN 147	4.5
HDODA	4.96
2PO-NPGDA	2.74
2EO-HDODA	3.68
DPGDA	4.9
HDDA	4.9

¹ E b e c r y 1871はポリエステルテトラアクリラートの1つである。

²Sartomer CN147は酸アクリラートオリゴマーの1つである。

10

20

[0 0 8 4]

いくつかの用途では、インク組成物または塗料組成物中のモノマーもしくはオリゴマーまたはその組合せの量は、インク組成物または塗料組成物の総重量に基づく10重量%超、15重量%超、20重量%超、25重量%超、30重量%超、35重量%超、40重量%超、45重量%超、50重量%超、55重量%超、60重量%超、65重量%超、70重量%超、75重量%超、80重量%超、85重量%超、90重量%超、95重量%超または99重量%超であり得る。いくつかの用途では、アクリラート含有モノマーもしくはアクリラート含有オリゴマーまたはその組合せは、10重量%～95重量%、20重量%～95重量%、25重量%～90重量%、30重量%～85重量%、35重量%～80重量%、40重量%～75重量%、25重量%～75重量%または30重量%～60重量%の範囲の量で存在する。

30

【 0 0 8 5 】

いくつかの用途では、アクリラート含有モノマーまたはアクリラート含有オリゴマーはそれ各自立して、インク組成物または塗料組成物の重量に基づく 10 重量%、10.5 重量%、11 重量%、11.5 重量%、12 重量%、12.5 重量%、13 重量%、13.5 重量%、14 重量%、14.5 重量%、15 重量%、15.5 重量%、16 重量%、16.5 重量%、17 重量%、17.5 重量%、18 重量%、18.5 重量%、19 重量%、19.5 重量%、20 重量%、20.5 重量%、21 重量%、21.5 重量%、22 重量%、22.5 重量%、23 重量%、23.5 重量%、24 重量%、24.5 重量%、25 重量%、25.5 重量%、26 重量%、26.5 重量%、27 重量%、27.5 重量%、28 重量%、28.5 重量%、29 重量%、29.5 重量%、30 重量%、30.5 重量%、31 重量%、31.5 重量%、32 重量%、32.5 重量%、33 重量%、33.5 重量%、34 重量%、34.5 重量%、35 重量%、35.5 重量%、36 重量%、36.5 重量%、37 重量%、37.5 重量%、38 重量%、38.5 重量%、39 重量%、39.5 重量%、40 重量%、40.5 重量%、41 重量%、41.5 重量%、42 重量%、42.5 重量%、43 重量%、43.5 重量%、44 重量%、44.5 重量%、45 重量%、45.5 重量%、46 重量%、46.5 重量%、47 重量%、47.5 重量%、48 重量%、48.5 重量%、49 重量%、49.5 重量%、50 重量%、50.5 重量%、51 重量%、51.5 重量%、52 重量%、52.5 重量%、53 重量%、53.5 重量%

40

50

.5重量%、54重量%、54.5重量%、55重量%、55.5重量%、56重量%、
 56.5重量%、57重量%、57.5重量%、58重量%、58.5重量%、59重量%、
 59.5重量%、60重量%、60.5重量%、61重量%、61.5重量%、62
 重量%、62.5重量%、63重量%、63.5重量%、64重量%、64.5重量%、
 65重量%、65.5重量%、66重量%、66.5重量%、67重量%、67.5重量%、
 68重量%、68.5重量%、69重量%、69.5重量%、70重量%、70.5
 重量%、71重量%、71.5重量%、72重量%、72.5重量%、73重量%、73
 .5重量%、74重量%、74.5重量%、75重量%、75.5重量%、76重量%、
 76.5重量%、77重量%、77.5重量%、78重量%、78.5重量%、79重量%、
 79.5重量%、80重量%、80.5重量%、81重量%、81.5重量%、82
 重量%、82.5重量%、83重量%、83.5重量%、84重量%、84.5重量%、
 85重量%、85.5重量%、86重量%、86.5重量%、87重量%、87.5重量%、
 88重量%、88.5重量%、89重量%、89.5重量%、90重量%、90.5
 重量%、91重量%、91.5重量%、92重量%、92.5重量%、93重量%、93
 .5重量%、94重量%、94.5重量%、95重量%、95.5重量%、96重量%、
 96.5重量%、97重量%、97.5重量%、98重量%、98.5重量%、99重量%
 または99.5重量%から独立して選択される量で存在し得る。
 10

【0086】

エネルギー硬化性印刷用インクまたは塗料は、モノマーを含み、オリゴマーを全く含まないものであり得る。エネルギー硬化性印刷用インクまたは塗料は、オリゴマーを含み、モノマーを全く含まないものであり得る。エネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物は、モノマーとオリゴマーの組合せを含み得る。いくつかの場合には、エネルギー硬化性印刷用インク組成物またはエネルギー硬化性印刷用塗料組成物中にモノマーとオリゴマーが存在するとき、モノマー：オリゴマーの比(X:Y)は0.1:10~100:0.1であり、Xの範囲は0.1~100であり、Yの範囲は0.1~10である。
 20

【0087】

本明細書に提供されるインクおよび塗料は、相対アクリラート基濃度が4.0超である。いくつかの用途では、本明細書に提供されるインクおよび塗料は、相対アクリラート基濃度が4.5超、5.0超、5.5超、6.0超または6.5超である。例えば、不透明インクの場合、相対アクリラート基濃度が4.5超または5.0超であるのが好ましい。いくつかの場合には、本明細書に提供されるインクおよび塗料は、相対アクリラート基濃度が4.0~7.5、4.25~7.25、4.5~7.0、4.75~6.75、5.0~6.5または4.0~6.0である。いくつかの場合には、本明細書に提供されるインクおよび塗料は、相対アクリラート基濃度が、4.0、4.05、4.1、4.15、4.2、4.25、4.3、4.35、4.4、4.45、4.5、4.55、4.6、4.65、4.7、4.75、4.8、4.85、4.9、4.95、5.0、5.05、5.1、5.15、5.2、5.25、5.3、5.35、5.4、5.45、5.5、5.55、5.6、5.65、5.7、5.75、5.8、5.85、5.9、5.95、6.0、6.05、6.1、6.15、6.2、6.25、6.3、6.35、6.4、6.45、6.5、6.55、6.6、6.65、6.7、6.75、6.8、6.85、6.9、6.95、7.0、7.05、7.1、7.15、7.2、7.25、7.3、7.35、7.4、7.45または7.5である。
 30

【0088】

B. アクリル化シリコーンモノマー、オリゴマー、ポリマーおよびその組合せ
 本明細書に提供されるエネルギー硬化性インクおよび塗料は、アクリル化シリコーンモノマー、オリゴマーもしくはポリマーまたはその組合せを含有する。本明細書で使用されるアクリル化シリコーンは、単官能性であっても多官能性であってもよい。

【0089】

適切なアクリル化シリコーンの例としては、Evonik社のTEGO(登録商標)R
 50

Cシリコーン；Grant Industries社のブチルアクリラート／ヒドロキシプロピルジメチコンアクリラートコポリマー(Granacrysil BAS)およびイソブチルメタクリラート／ビス-ヒドロキシプロピルジメチコンアクリラートコポリマー(イソデカンに溶解したもの)(Granacrysil BMAS)；Dow Corning社のFA4001およびFA4002(イソデカンにアクリラート／ポリトリメチルシロキサンコポリマーを混合したもの)；Blue star Silicones社のSILCOLEASE(登録商標)UV100シリーズ；Sil Tech社のSimer ACR D208、D2、Di-10、Di-50、Di-1508、Di-2510およびDi-4515-O；Gelest社のアクリルオキシプロピルトリメトキシシランモノマー(SIA0200.0)、(アクリルオキシプロピル)メチルシロキサンホモポリマー(UMS-992)、(2～3%(メタクリルオキシプロピル))メチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー(RMS-033)、メタクリルオキシプロピル末端化ポリジメチルシロキサン(DMS-R22)および(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)末端化ポリジメチルシロキサン(DMS-U22)；Byk社(Altanaグループ)のBYK-UV3500、3505、3530、3570、3575および3576(アクリル官能性修飾シロキサンおよびポリジメチルシロキサン)；ならびにSartomer社のCN9800(二官能性脂肪族シリコーンアクリラート)が挙げられる。

【0090】

インク組成物または塗料組成物中のアクリル化シリコーンの量は一般に、組成物の重量に基づく0.001～5重量%である。好ましくは、アクリル化シリコーンは組成物の重量に基づく0.001～1重量%の量で存在する。

【0091】

C. 顔料および染料

本明細書に提供されるインクおよび塗料は、透明、透き通った色、無色、半透明、真珠光沢色または不透明であり得るか、選択された色および／または不透明度を有する顔料もしくは染料またはその組合せを含み得る。顔料および塗料染料は、有機性であっても無機性であってもよい。例示的な無機顔料としては、特に限定されないが、カーボンブラックおよび二酸化チタンが挙げられ、適切な有機顔料としては、特に限定されないが、フタロシアニン、アントラキノン、ペリレン、カルバゾール、モノアゾベンゾイミダゾロンおよびジサゾベンゾイミダゾロン(disazo benzimidazolone)、イソインドリノン、モノ-アゾナフトール、ジアリライドピラゾロン、ローダミン、インディゴイド、キナクリドン、ジアゾ-ピラントロン、ジニトロアニリン、ピラゾロン、ジアニシン、ピラントロン、テトラクロロイソ-インドリノン、ジオキサジン、モノアゾアクリリドおよびアントラピリミジンが挙げられる。当業者には、有機顔料が、主分子と結合した官能基によって濃淡が異なり、また場合によっては色が異なることが認識されよう。

【0092】

市販されているもので有用な有機Pigmentの例としては、特に限定されないが、The Color Index、第1～8巻(Society of Dyers and Colorists、ヨークシャー、イギリス)に記載されている顔料が挙げられ、これらは、Pigment Blue 1、Pigment Blue 15、Pigment Blue 15:1、Pigment Blue 15:2、Pigment Blue 15:3、Pigment Blue 15:4、Pigment Blue 15:6、Pigment Blue 16、Pigment Blue 24およびPigment Blue 60(青色顔料)；Pigment Brown 5、Pigment Brown 23およびPigment Brown 25(褐色顔料)；Pigment Yellow 3、Pigment Yellow 14、Pigment Yellow 16、Pigment Yellow 17、Pigment Yellow 24、Pigment Yellow 65、Pigment Yellow 73、Pigment Yellow 74、Pigment Yellow 8

10

20

30

40

50

3、Pigment Yellow 95、Pigment Yellow 97、Pigment Yellow 108、Pigment Yellow 109、Pigment Yellow 110、Pigment Yellow 113、Pigment Yellow 128、Pigment Yellow 129、Pigment Yellow 138、Pigment Yellow 139、Pigment Yellow 150、Pigment Yellow 154、Pigment Yellow 156およびPigment Yellow 175(黄色顔料)；Pigment Green 1、Pigment Green 7、Pigment Green 10およびPigment Green 36(緑色顔料)；Pigment Orange 5、Pigment Orange 15、Pigment Orange 16、Pigment Orange 31、Pigment Orange 34、Pigment Orange 36、Pigment Orange 43、Pigment Orange 48、Pigment Orange 51、Pigment Orange 60およびPigment Orange 61(オレンジ顔料)；Pigment Red 4、Pigment Red 5、Pigment Red 7、Pigment Red 9、Pigment Red 22、Pigment Red 23、Pigment Red 48、Pigment Red 48:2、Pigment Red 49、Pigment Red 112、Pigment Red 122、Pigment Red 123、Pigment Red 149、Pigment Red 166、Pigment Red 168、Pigment Red 170、Pigment Red 177、Pigment Red 179、Pigment Red 190、Pigment Red 202、Pigment Red 206、Pigment Red 207およびPigment Red 224(赤色顔料)；Pigment Violet 19、Pigment Violet 23、Pigment Violet 37、Pigment Violet 32およびPigment Violet 42(バイオレット顔料)；ならびにPigment Black 6または7(黒色顔料)の名称で記載されている。

【0093】

可視顔料または染料に加えて、またはこれに代えて、本明細書に提供されるインクおよび塗料は、UV域で励起して比較的高波長(通常、400nm以上)の光を発するUV蛍光団である顔料または染料を含有し得る。UV蛍光団の例としては、特に限定されないが、クマリン類、ベンゾオキサゾール類、ローダミン類、ナフタルイミド類、ペリレン類、ベンズアントロン類、ベンゾキサントン類またはベンゾチアキサントン類の材料が挙げられる。UV蛍光団(例えば、蛍光増白剤など)の添加により、最大限の可視光透過性の維持を促進することができ、または下に印刷されたインクの色を変化させることができる。

【0094】

透明塗料では、蛍光増白剤またはUV蛍光団としての役割を果たす顔料または染料が含まれ得る。いくつかの用途では、塗料に顔料も染料も全く含まれない。顔料または染料が存在する場合、その量は一般に、組成物の重量に基づく0.1重量%～75重量%の範囲内にある。不透明インクでは、着色剤、顔料または染料の量は25重量%～85重量%の範囲内にあり得る。

【0095】

D. 光重合開始剤

本明細書に提供されるエネルギー硬化性インクおよび塗料は、1つまたは複数の光重合開始剤を含有し得る。インク組成物および塗料組成物に含まれ得る光重合開始剤としては、特に限定されないが、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインフェニルエーテルなどのベンゾインエーテル；メチルベンゾイン、エチルベンゾイン、プロピルベンゾイン、ブチルベンゾインおよびベンチルベンゾインなどのアルキルベンゾイン；ベンジル-ジメチルケタールなどのベンジル誘導体；2,4,5-トリアリール-イミダゾールダイマー、例えば2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニル

10

20

30

40

50

50

イミダゾールダイマー、2-(o-クロロ-フェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾールダイマー、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-フェニル-イミダゾールダイマー、2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾールダイマー、2,4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニル-イミダゾールダイマーおよび2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニル-イミダゾールダイマーなど；9-フェニルアクリジンおよび1,7-ビス(9,9'-アリジニル)ヘプタンなどのアクリジン誘導体；N-フェニルグリシン；クロロ-ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、トリメチル-ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4,4'-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、アクリル化ベンゾフェノン、メチル-o-ベンゾイルベンゾアート、イソプロピル-チオキサントン、2-クロロ-チオキサントン、2-エチル-チオキサントン、2-ベンジル-2-(ジメチル-アミノ)-4'-モルホリノ-ブチロフェノンおよびヒドロキシベンゾフェノンを含めたベンゾフェノン、アントラキノン、チオキサントンおよびその誘導体；2,2-ジメトキシ-2-フェニル-アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェン(phenyl acetophenone)および1-ヒドロキシシクロヘキシルアセトフェノンを含めたアセトフェノン誘導体；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパノン；4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルスルフィド；エチル4-ジメチル-アミノ-ベンゾアート；2-エチル-ヒドロキノン；(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ジフェニルホスフィンオキシド(Lucerin TPO、BASF社(ミュンヘン、ドイツ)から入手可能)；エチル(2,4,6-トリメチル-ベンゾイル-フェニルホスフィナート；-ヒドロキシケトン系光重合開始剤、例えば1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン(例えば、Irgacure(登録商標)184(BASF社から入手可能)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-イソプロピル-フェニル)プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-ドデシルフェニル)プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパノンおよび2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[((2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-プロパノンなど；(2,6-ジメトキシ-ベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルホスフィンオキシド(例えば、市販の混合物であるIrgacure(登録商標)1800、1850および1700(BASF社から入手可能)；2,2-ジメチシリル-2-フェニルアセトフェノン(例えば、Irgacure(登録商標)651、BASF社から入手可能)；ビスアシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、例えばビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニル-ホスフィンオキシド(例えば、BASF社製のIrgacure(登録商標)819)、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-イソオクチル-ホスフィンオキシドおよびエトキシ(2,4,6-トリメチル-ベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(BASF社製のLucerin(登録商標))ならびにその組合せが挙げられる。

【 0 0 9 6 】

2.5重量%、7.5重量%、7.75重量%、8重量%、8.25重量%、8.5重量%、8.75重量%、9重量%、9.25重量%、9.5重量%、9.75重量%、10重量%、11重量%、11.25重量%、11.5重量%、11.75重量%、12重量%、12.25重量%、12.5重量%、12.75重量%、13重量%、13.25重量%、13.5重量%、13.75重量%、14重量%、14.25重量%、14.5重量%、14.75重量%、15%、15.25重量%、15.5%、15.75重量%、16重量%、16.25重量%、16.5重量%、16.75重量%、17重量%、17.25重量%、17.5重量%、17.75重量%、18重量%、18.25重量%、18.5重量%、18.75重量%、19重量%、19.25重量%、19.5重量%、19.75重量%または20重量%である。

10

【0097】

E. その他の添加剤

本明細書に提供されるエネルギー硬化性インクおよび塗料は、エネルギー硬化性インクに使用するのに適した任意の材料を含み得る。本発明のUV硬化性インクおよび塗料は、従来の樹脂、油、タルク、顔料分散剤、ゲル状展色剤、ポリビニルエチルエーテルおよびポリ(n-ブチル)アクリラートなどの軟質不活性樹脂、プロトン性または酸性付着促進剤、アンモニア、消泡剤、安定剤、シリコーン、反応抑制剤、粘度調整剤、可塑剤、潤滑剤、湿潤剤およびワックスを含めた添加剤を単独で、または組み合わせて含有し得る。上記の各添加剤は別個に、インク組成物の重量に基づく約0.001%～約20%またはそれ以上の濃度で本明細書に提供されるインクまたは塗料に使用することができる。反応抑制剤が存在する場合、その量は通常、1.5重量%以下である。

20

【0098】

本発明の塗料はほかにも、脂肪族型および芳香族型をともに含めたアクリル樹脂、尿素アルデヒド樹脂、ポリエステル樹脂、アルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、ロジンエステル樹脂、硝酸セルロース、セルロースアセトブチラート、塩化ビニルコポリマー、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、アルキド樹脂、フタル酸樹脂などを含む、考え得る従来型の樹脂の非限定的なリストを含有し得ることに留意されたい。

【0099】

本発明の塗料は、非エネルギー硬化性インクに使用される従来の樹脂および材料、例えば油、タルク、顔料分散剤、ゲル状展色剤、ポリビニルエチルエーテル、ポリ(n-ブチル)アクリラートなどの軟質不活性樹脂などをさらに含有し得る。

30

【0100】

酸性修飾付着促進剤またはアミン修飾付着促進剤

いくつかの用途では、インク組成物または塗料組成物は1つまたは複数の付着促進剤を含む。いくつかの場合には、付着促進剤は1つまたは複数のアクリラート基を含有する。付着促進剤は、酸性修飾付着促進剤またはアミン修飾付着促進剤であり得る。例示的な酸性修飾付着促進剤としては、酸アクリラートオリゴマー、アクリル酸、ポリエステルアクリラートオリゴマー、-カルボキシエチルアクリラートおよび酸官能性アクリル樹脂、例えばJ onc r y l (登録商標) 678酸官能性アクリル樹脂(B A S F R e s i n s社、ヘーレンフェーン、オランダ)などが挙げられる。好ましい酸性修飾付着促進剤には、酸アクリラートオリゴマーの1つであるS art o m e r C N 147がある。例示的なアミン修飾付着促進剤としては、アミン修飾ポリエーテルアクリラートオリゴマー(例えば、L a r o m e r (登録商標) P O 9 4 F (B A S F社)およびE B 8 0 (A l l n e x S u r f a c e S p e c i a l t i e s社))、アミン修飾ポリエステルテラアクリラート(例えば、E B 8 1 (A l l n e x S u r f a c e S p e c i a l t i e s社))およびアミン修飾エポキシアクリラートが挙げられる。付着促進剤が存在する場合、その量は一般に、組成物の重量に基づく0.05重量%～15重量%の量で存在し、多くの場合、組成物の重量に基づく1重量%～10重量%の量で存在する。

40

【0101】

50

ワックス

いくつかの用途では、インク組成物または塗料組成物は1つまたは複数のワックスを含む。本明細書に提供される印刷用インクおよび塗料に含まれ得る例示的なワックスとしては、アミドワックス、エルカミドワックス、ポリプロピレンワックス、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリテトラフルオロエチレン(Teflon(登録商標))およびカルナバワックスならびにその組合せが挙げられる。好ましいワックスには、アミドとエルカミドワックスの混合物がある。ワックスが存在する場合、それは好ましくは最大約4重量%の量である。ワックスが存在する場合、約0.01重量%～約2重量%の量で存在するのが好ましい。狭い範囲の滑り角を維持する必要がある紙袋に使用しアクリル化シリコーンを含有するインクおよび塗料には、ワックスを使用しないか、少量(例えば0.5%未満)を使用するのが好ましい。

10

【0102】

F. 粘度

目標粘度が得られるようにインク組成物または塗料組成物中のモノマーとオリゴマーの量および/または組合せを選択することができる。ほかにも、粘度調整剤などの他の添加剤を含ませて、インク組成物または塗料組成物の粘度を調節することができる。インク組成物または塗料組成物の目標粘度は、インクまたは塗料の塗布に用いる工程の種類によって異なり得る。特に限定されないが連続インクジェットおよびドロップオンデマンドインクジェットを含めた様々な形態の非接触式付着のほか、特に限定されないがグラビア印刷、石版印刷およびフレキソ印刷を含めた適切な形態の接触式付着の粘度範囲は、印刷分野の当業者に周知である。例えば、The Printing Ink Manual(第5版, Leachら編(2009))で、フレキソ印刷については549～551ページおよび554～555ページ；グラビア印刷については485～489ページ；インクジェット印刷については682、683、696および697ページ；石版印刷については348および381ページ)を参照されたい。

20

【0103】

例えば、石版(例えば、オフセット)印刷に使用するインクおよび塗料は通常、粘度を少なくとも4,500cP前後(TA Instruments社(ニューカッスル、デラウェア州)製のAR1000 Rheometerを用いて25およびずり速度100秒⁻¹で測定)にする必要があり、粘度は5,000cP～15,000cPの範囲内にあってよく、いくつかの用途では、粘度が6,000cP～12,000cPの範囲内にあってよく、いくつかの用途では、粘度が少なくとも約10,000cPまたは少なくとも約14,000cPであってよい。フレキソ印刷用に調合されるインクおよび塗料では一般に粘度が低くなり、通常、粘度は2,000cP前後未満であり、いくつかの用途では、粘度が1,000cP前後未満または500cP前後未満になるよう調合され得る。一部のフレキソ印刷インクの塗布粘度は35～200cPであり得る。グラビア印刷用に調合されるインクは一般に、粘度が15～25秒(Zahn Cup No.2を用いて25で測定)になるよう調合される。

30

【0104】

G. インク組成物および塗料組成物の調製

本明細書に提供される本発明のインクおよび塗料は、インクおよび塗料を調製するための当該技術分野で公知の任意の技術を用いて調製することができる。例えば、顔料と、樹脂(粉碎用樹脂および付着促進樹脂を含む)、モノマー、オリゴマーまたはモノマーとオリゴマーの組合せの液体混合物とを混合することによりインクベースを調製することができる。各ベースは、3本ロールミルに通すことなどにより、所望の粒度ゲージ規格に達するまで粉碎することができる。所望の粒が得られた後、樹脂と任意選択の光重合開始剤との混合物を含むレットダウン用ワニスを用いてベース組成物をレットダウンすることができ、このレットダウン材料を均一になるまで混合することができる。白色インクの場合、また一般に塗料には、粉碎を必要としないことがある。高速攪拌機を用いて上記のインクおよび塗料の成分を混合して、最終組成物を得るのが一般的である。

40

50

【0105】

I V . [C = C] を測定 / 定量化する方法

本明細書にはほかにも、インク組成物または塗料組成物中のモノマーおよびオリゴマーなどの様々なアクリラート原材料のアクリラート基の相対濃度を測定し定量化する方法が提供される。このほか、インク組成物または塗料組成物の調合法全体のアクリラート基の総濃度を算出し最適化する方法が提供される。これらの方法を用いて、[C = C] が極めて高い、例えば相対アクリラート基濃度が 4 . 0 超などのインク組成物および塗料組成物を調製することができる。このような組成物は、化学処理していないフィルムを含めた可撓性基材に対して高い付着性を示す。

【0106】

10

本明細書に提供される本発明のエネルギー硬化性インクおよび塗料は、従来のエネルギー硬化性インクよりも速い速度のライン速度で優れた基材への付着性を示すほか、M E K 耐摩擦性の向上も示す。例示的な基材としては、被覆または非被覆高密度ポリエチレン(H D P E)、低密度ポリエチレン(L D P E)、中密度ポリエチレン(M D P E)、2 軸延伸ポリプロピレン((B O) P P)、ポリ塩化ビニル(P V C)、グリコール修飾ポリエチレンテレフタート(P E T (G))ならびに紙および板紙基材のほかにも、石版印刷および / またはフレキソ印刷および / またはその他の印刷技術に用いられる他の任意の基材が挙げられる。

【0107】

20

A . 相対アクリラート基濃度

本発明のインクおよび塗料は、原材料の相対アクリラート基濃度のデータを用いて調合したものである。絶対アクリラート基濃度は通常、構成成分の供給業者によって機密にされており、開示されないことが多い。本明細書には、構成成分の相対アクリラート基濃度のほかにも、インク組成物または塗料組成物の相対アクリラート基濃度を求める方法が提供される。例示的な方法では、全反射減衰フーリエ変換赤外分光法(F T I R - A T R)により相対アクリラート基濃度を測定することができる。

【0108】

30

原材料のアクリラート基濃度の測定(方法 1 A)

本明細書に提供される方法は、材料または完成した調合物中のアクリラート基の量を測定する方法を用いるものである。材料または完成した調合物中のアクリラート基の量の測定には当該技術分野で公知の任意の方法を用いることができる。例示的な方法としては、I R 、 F T I R および A T R - F T I R 分光法のほか、質量分析法および G C - M S を含めた分光学的方法が挙げられる。好ましい方法は、アクリル化材料の F T I R スペクトルを用いるものである。例えば、M a g n a - I R (商標) 分光計 550 を G o l d e n G a t e ダイヤモンド結晶全反射減衰(A T R)ユニットとともに用いて、アクリル化材料の F T I R スペクトルを測定することができる。多数のスキャンを同時に加えることができる。F T I R 測定技術を用いる場合、アクリラート基に特徴的な任意のピークを用いてアクリラート基濃度を定量化することができる。例示的なピークとしては、 810 cm^{-1} および 1635 cm^{-1} が挙げられる。ある例示的な方法では、F T I R A T R を用いてアクリラート基濃度を定量化するのに 810 cm^{-1} におけるピークの面積を選択し、そのピーク面積の測定には左側の境界として $823 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ を選択し、右側の境界として $791 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ を選択した。反応基を全く含有しない不活性樹脂では、アクリラート基濃度が 0 になる。

40

【0109】

インクまたは塗料のアクリル密度の数学的計算(方法 1 B)

ほかにも、単純な数学的方程式を用いて、完成したインクベースまたは塗料ベースの相対アクリラート基濃度を計算することができる。この計算は、調製法の非顔料成分を 100 部に変換し、次いでその % と各成分の [C = C] 値(上の試験方法 1 A を用いて求められる)とを乗じ、最後にその値をすべて加えることにより実施することができる。インクベースおよび完成したインクについて実施したこの試験方法の例を以下に示す。

50

【0110】

【表2】

UVフレキソ印刷用シアンインクベース。

材料	部	%	[C=C] (試験方法1A)	%[C=C]
TMPTA	48.9	97.8	6.3	6.16
BYK A535(BYK USA社)	0.1	0.2	0	0
Genorad(商標)16(Rahn USA社)	1.0	2.0	0	0
計	50.00	100.00	-	6.16

10

【0111】

表2では、インクベースの顔料成分は調合物の50%であった。顔料成分を除外すると、得られる調合法は非顔料が50%となる。非顔料成分は（この例では係数2を乗じることによって）100%組成に変換されている。BYK A535 (BYK USA社 (ウォリングフォード、コネチカット州) 製の消泡剤) および Genorad (商標) 16 (Rahn USA社 製の重合反応抑制剤) はともにアクリラート基を含まない。TMPTAは、上記のFTIR-AFT法 (試験方法1A) を用いて求めた [C=C] が6.3である。組成物の非インク成分中のTMPTAの量 (97.8%) にTMPTAの [C=C] (6.3) を乗じることにより、[C=C] の計算値 6.16 が得られる (6.3 × 0.978 = 6.16)。

20

【0112】

完成したインクの相対アクリラート基濃度も同様に数学的に計算することができる。例示的な調製物を下の表3に示す。

【0113】

【表3】

完成したUVフレキソ印刷用シアンインク調合物。

材料	部	%	[C=C] (試験方法1A)	%[C=C]
インクベース(上記)	25.0	25.0	6.16	1.54
TMPTA	35.0	35.0	6.3	2.21
CN 147(Sartomer社)	8.0	8.0	4.5	0.36
光重合開始剤	12.0	12.0	0	0
DPHA(Allnex社)	10.0	10.0	7.5	0.75
Ebecryl 871(Allnex)社	10.0	10.0	3.88	0.39
計	100.00	100.00	-	5.25

30

【0114】

インクの成分を部からパーセントに変換し、各成分の [C=C] (上で1Aに記載したFTIR-ATR法などを用いて求めたもの) に組成物中の成分要素の百分率を乗じ、計算された [C=C] 値をそれぞれ加えて、組成物の総 [C=C] が得られる。

40

【0115】

顔料インクのアクリル密度の直接測定 (方法1C)

このほか、組成物中のアクリラート基を分離し識別することが可能な任意の方法により、インク、ワニスまたは塗料の [C=C] を直接測定することができる。例示的な方法としては、IR、FTIR および ATR-FTIR のほか、質量分析法および GC-MS を含めた分光学的方法が挙げられる。好ましい方法は、アクリル化材料のFTIRスペクト

50

ルを用いるものである。例えば、Magna-IR（商標）分光計550をGolden Gateダイヤモンド結晶全反射減衰法（ATR）ユニットとともに用いて、アクリル化材料のFTIRスペクトルを測定することができる。完成したインクについて、以下の手順を用いて顔料をはじめとする乾燥添加剤からワニスを分離することができる。

【0116】

ワニスの分離手順：

1. 酢酸エチルを用いてインクを溶かす。
2. この溶液を遠心分離して、顔料をはじめとする乾燥添加剤を遠心管の底に沈殿させる。
3. 上部の透明な溶液を取り出し、平らな鍋に移す。
4. 平らな鍋に入れた上部の溶液には溶剤が含まれており、これを60℃のオーブンに1時間入れてすべて蒸発させる。
5. インクワニスを含有する残渣を収集し、FTIR-ATR測定に用いる。

10

【0117】

計算で得られた結果は機器で測定した結果と厳密に一致することがわかった（例えば、実施例4～6の表8を参照されたい）。好ましい実施形態では、上記の特徴付けを用いたインクワニスの相対アクリラート基濃度は4.0超である。さらに好ましい実施形態では、特に不透明インクおよび不透明度の高いインクの場合、相対アクリラート基濃度は4.5超または5.0超であるのが好ましいものと考えられる。

20

【0118】

V. 試験プロトコル

A. 付着性試験

3M（商標）600フィルムテープを用いて付着性を試験した。インクまたは塗料を基材上で硬化させた直後に高速剥離試験を実施した。基材上に印刷し硬化させたインク試料にフィルムテープを付着させた後、手による1回の連続する高速動作で剥がした。0を最低とし、10を最高とする0～10の段階で付着性を報告する。0～10の段階は、剥離試験後に基材上に残ったインクのおおよその量に基づくものである（すなわち、0は、残ったインクが0%である、逆に言えば、インクが100%剥離したことを表し；10は、インクが100%残っている、逆に言えば、剥離したインクが0%であることを表す）。

30

【0119】

B. 不透明度

BNL-2不透明度計（Technidyne社、ニューオールバニー、インディアナ州、米国）を用いて、基材上の硬化した印刷済みインク組成物または塗料組成物の不透明度を測定した。インクまたは塗料を基材に付着させ、（例えば、Hg UV灯のUV光に曝露することにより）エネルギー硬化させる。硬化後、硬化した印刷済みインクの不透明度を測定する。不透明度が既知の白色インクのブルーフを用いてBNL-2不透明度計を較正する。次いで、黒体ブルーフを測定して較正が正しいことを確認する（00.0の読み取り値が得られる）。印刷試料を白体ブルーフの上に置き、印刷試料のシートの短辺を計器の中央に当て、測定を実施する。通常、測定を複数回実施し、平均値（例えば、5回の読み取りの平均値）を求める。

40

【0120】

C. M E K耐摩擦性

ASTM D4756試験を用いて、メチルエチルケトン（M E K）耐摩擦性を測定した。この試験では、硬化済みのフィルムの表面を、フィルムが不合格になるか、切り抜けるまで、M E Kを浸した化粧綿で摩擦を加える。摩擦回数は往復摩擦（1回の往復摩擦は前方へ1回の摩擦と後方へ1回の摩擦とで構成される）で数える。試験では、綿棒をM E Kに軽く浸し、インクを塗装した基材の表面に、塗装が崩れるまで往復摩擦を実施した。許容される耐摩擦性があると見なされるには、最低10回の摩擦が必要である。

【0121】

D. 色濃度

50

SpectroEye色濃度計(X-Rite社(グランド・ラピッズ、ミシガン州)を用いてX-Rite Color(登録商標)Masterソフトウェアを実行し、硬化した印刷済みインクの色濃度を測定した。印刷試料の下の紙の白色ベースを用いて色濃度を測定し、2°～10°の観察角度を選択した。SpectroEyeの測定口が色濃度を測定する領域の中心に来るようSpectroEyeの測定領域の位置を合わせ、試料の色濃度を測定する。

【0122】

E. 粘度

コーン/プレート形状を用いたAR1000-N Rheometer(TA Instruments社製)でインク組成物および塗料組成物の粘度を測定した。コーンの寸法は、直径が40mm、角度が2°、トランケーションが60μmであった。25°、すり速度100秒⁻¹で試料を測定した。10

【実施例】

【0123】

以下の実施例は、実験および得られた結果を含め、単に説明目的で記載されるものであって、特許請求される主題を限定するものとして解釈されるべきではない。

【0124】

実施例の本発明のインクベースはいずれも、顔料と、樹脂(粉碎用樹脂および付着促進樹脂を含む)、オリゴマーおよびモノマーの液体混合物とを混合することにより調製した(以下の調製法を参照されたい)。各ベースを粒度ゲージ規格3/2(National Printing Ink Research Institute(NPIRI)G-1粒度ゲージで測定)に達するまで3本ロールミルに通した。次いで、樹脂と光重合開始剤との混合物を含むレットダウン用ワニスを用いて各ベース組成物をレットダウンし、均一になるまで混合した。実施例1A、1B、1Cおよび2の白色インクの場合、3本ロールミルは不要であった。高速攪拌機を用いてこれらのインクを混合して、規定の粒度を得た。20

【0125】

Harper Junior Handプルーファを用いて、実施例1～6のインクをコロナ処理も化学処理もしていない透明な白色HDPEフィルムに印刷した。様々な目標色濃度/不透明度を得るために、様々な色に対して様々なアニロックスームを選択した(下の表4を参照されたい)。実施例1～6の本発明のインクおよび比較用市販インクで作製した印刷物はいずれも、200ワットHg UV灯により150fpm(0.76m/秒)の速度で硬化させた。30

【0126】

【表4】

様々な完成インクの色に使用したアニロックスローラ。

インクの色	アニロックスローラ	² 不透明度/ ³ 色濃度
白	4 b ¹ cm ¹ 360ライン/インチ (6.2 cm ³ /m ² 、11.81ライン/cm)	様々な不透明度(実施例を参考されたい)
黒	4 b ¹ cm 360ライン/インチ(6.2 cm ³ /m ² 、11.81ライン/cm)	色濃度1.8~2.0
黄	2 b ¹ cm 800ライン/インチ(3.1 cm ³ /m ² 、315ライン/cm)	色濃度1.0~1.1
マゼンタ	2 b ¹ cm 800ライン/インチ(3.1 cm ³ /m ² 、315ライン/cm)	色濃度1.2~1.3
シアン	2 b ¹ cm 800ライン/インチ(3.1 cm ³ /m ² 、315ライン/cm)	色濃度1.6~1.7

¹ b c m = 1 0 億立方ミクロン毎平方インチ (約 6. 4 5 平方センチ)。

² 不透明度はBNL-2不透明度計を用いて測定した。

³ 色濃度はX-Rite SpectroEye色濃度計を用いてX-Rite Color (登録商標) Masterを実行し測定した。

10

20

【0127】

A. 実施例1A~1C

相対アクリラート基濃度の異なるUVフレキソ印刷用白色インク組成物を調製した。3種類の試料(1A、1Bおよび1C)の違いは、異なるアクリラート基濃度のモノマーまたはオリゴマーを用いて調製法の5%を変化させたことである。インクを不透明度48~50になるよう印刷し、標準的な200ワットH水銀灯を用いて150fpm(0.76m/秒)で硬化させた。下の表5に、3種類のUVフレキソ印刷用白色インク(実施例1A~1C)の組成、インクワニスのアクリラート基濃度および基材上の硬化インクに実施した3M(商標)600テープ付着性試験の結果を示す。

【0128】

30

【表5】

実施例1A、1B、1CのUVフレキソ白色インクの組成。

材料	種類	¹ [C=C]	実施例1A	実施例1B	実施例1C
TMPTA	モノマー	6.3	30	30	30
BYK 9077(BYK USA社)	分散剤	0	2	2	2
Kronos 2310(Kronos社)	TiO ₂ 顔料	0	50	50	50
Genorad(商標)16(Rahn USA社)	反応抑制剤	0	0.3	0.3	0.3
² 光重合開始剤	重合開始剤	0	10	10	10
HDDA	モノマー	4.9	5	-	-
TMPTA	モノマー	6.3	-	5	-
DPHA	オリゴマー	7.5	-	-	5
計	-	-	97.3	97.3	97.3
<hr/>					
³ 不透明度	-	-	48~49	48~49	48~49.8
⁴ [C=C]	-	-	4.51	4.66	4.79
3M(商標)600テープ試験	-	-	2	8~9	9~10
MEK耐性	-	-	10未満	10~15	10~15

¹試験方法1Aを用いて得られた相対アクリラート基濃度[C=C]測定値

²光重合開始剤混合物=OMNI RAD 73(50%)、OMNI RAD TPO(50%)
(ともにIGM Resins社から入手可能)

³試験方法3を用いて得られた不透明度

⁴試験方法1Bを用いて得られた相対アクリラート基濃度[C=C]

10

20

30

40

【0129】

相対アクリラート基濃度を高くしたモノマーまたはオリゴマーを使用することにより、完成したインクの相対アクリラート基濃度が高くなり、テープ付着性およびMEK耐摩擦性が大幅に向上する。上の表に示されるデータからわかるように、アクリラート基濃度[C=C]が高くなっているほか、付着性および耐摩擦性が向上している。

【0130】

B. 実施例2-不透明度の高いUVフレキソ白色インク

この実施例では、UVフレキソ印刷用白色インク組成物を高い不透明度で基材に印刷した。50~55の高い不透明度で印刷したところ、実施例1A、1Bおよび1Cのインクはそれぞれ、テープ付着性の数値が低いことにより示されるように、低い付着性を示した。

【0131】

不透明度を高く(50超)しても良好な付着性が得られるように、本発明の実施例2の不透明UVフレキソ白色インクを調合した。実施例2のインクは実施例1Cのインクと酷似しているが、本インクの方が不透明度が高く(55超)、さらにSartomer CN147を5%含有するほか、DPHAを増加させて(11.3%)相対アクリル基濃度を5.22まで上昇させてある。その調合物を下の表6に示す。

【0132】

【表6】

不透明度の高いUVフレキソ白色インク調合物。

材料	種類	¹ [C=C]	実施例2
TMPTA	モノマー	6.3	13.7
BYK 9077(BYK USA社)	分散剤	0	2
Kronos 2310(Kronos社、米国)	TiO ₂ 顔料	0	50
Genorad(商標)16(Rahn USA社)	反応抑制剤	0	0.3
² 光重合開始剤	重合開始剤	0	10
HDDA	モノマー	4.9	5
TMPTA	モノマー	6.3	-
DPHA	オリゴマー	7.5	11.3
CN 147(Sartomer社)	付着促進剤	4.5	5
計			97.8
不透明度	-	-	55超
³ [C=C]	-	-	5.22
3M(商標)600テープ試験	-	-	10

¹試験方法1Aを用いて得られた相対アクリラート基濃度[C=C]測定値²光重合開始剤混合物=IGM73(50%)、OMNI RAD TPO(50%)(ともにIGM Resins社から入手可能)³試験方法1Bを用いて得られた相対アクリラート基濃度[C=C]

10

20

30

40

【0133】

標準的な200ワットH水銀灯を用いたライン速度150fpm(0.76m/秒)の同じ条件下では、実施例2の白色インクは、不透明度55超まで印刷してもテープ付着試験に合格し、インクが基材上に100%維持された。相対アクリラート基濃度が4.0未満の他の市販のUVフレキソ白色インクは、剥離100%(付着0%)を示しテープ付着試験に不合格となった。このことはさらに、本明細書に提供される本発明のインク組成物および塗料組成物で実施したようにアクリル基濃度を増大させると、インクおよび塗料の付着性が向上することを示している。

【0134】

C. 実施例3-UVフレキソ印刷用シアンインク

実施例3A: UVフレキソ印刷用シアンベース

実施例3Aでは、UVフレキソ印刷用シアンベースの組成のほかにも、構成要素であるモノマーのアクリラート基濃度測定値およびインクのアクリラート基濃度計算値を示す。インクには相対アクリラート基濃度6.3のTMPTAを48.9%含ませた。表7に示されるように、UVフレキソ印刷用シアンインクベースは、方法1B(上記)を用いた測定で相対アクリラート基濃度が6.16であった。

【0135】

【表7】

UVフレキソ印刷用シアンベースの組成および[C=C]。

材料	種類	¹ [C=C]	実施例3A
Genorad(商標)16(Rahn USA社)	反応抑制剤	0	1
TMPTA	モノマー	6.3	48.9
BYK A535(BYK USA社)	消泡剤	0	0.1
SPECTRAPAC(登録商標)C BLUE 15:4	顔料	0	50
計	-	-	100.0
² [C=C]	-	-	6.16

¹試験方法1Aを用いて得られた相対アクリラート基濃度[C=C]測定値²試験方法1Bを用いて得られた相対アクリラート基濃度[C=C]⁵光重合開始剤混合物=OMNI RAD 73(23%)、OMNI RAD ITX(28%)、OMNI RAD EDB(28%)、Irgacure(登録商標)369(14%)、Irgacure(登録商標)184(3.5%)、OMNI RAD TPO(3.5%)

10

【0136】

実施例3B: UVフレキソ印刷用シアン完成インク

実施例3Aで調製したシアンベースを用いてUVフレキソ印刷用シアン完成インクを調製した。このインク組成物は、実施例3Aのシアンベースのほかにも、アクリラート基含有モノマー、アクリラート基含有オリゴマーおよびアクリラート基含有付着促進剤を含むものである。各成分の[C=C]値を表8に示す。シアン完成インクの相対アクリラート基濃度は5.25であった。

20

【0137】

【表8】

UVフレキソ印刷用シアン完成インクの組成および[C=C]。

材料	種類	¹ [C=C]	実施例3B
実施例3A	ベース	6.16	25
TMPTA	モノマー	6.3	35
CN 147(Sartomer社)	付着促進剤	4.5	8
光重合開始剤 ²	光重合開始剤混合物	0	12
DPHA	オリゴマー	7.5	10
Ebecryl 871(Allnex社)	オリゴマー	3.88	10
計	-	-	100
³ [C=C]	-	-	5.25

¹試験方法1Aを用いて得られた相対アクリラート基濃度[C=C]測定値²光重合開始剤混合物=OMNI RAD 73(23%)、OMNI RAD ITX(28%)、OMNI RAD EDB(28%)、Irgacure(登録商標)369(14%)、Irgacure(登録商標)184(3.5%)、OMNI RAD TPO(3.5%)

30

³試験方法1Bを用いて得られた相対アクリラート基濃度[C=C]

40

【0138】

D. 実施例4~6 - UVフレキソ黄色インク、マゼンタインクおよび黒色インク

実施例3で使用した材料に基づいて調合物を作製した。それぞれの場合について、実施例のシアン顔料を以下のように置き換えた：実施例4はUVフレキソ黄になるよう黄色顔料を含有し；実施例5はUVフレキソマゼンタになるようマゼンタ顔料を含有し；実施例6はUVフレキソ黒になるようカーボンブラック顔料を含有する。

50

【0139】

アクリラート基濃度測定値の比較

実施例2～6の各インクのアクリラート基濃度測定値（方法1Aを用いた）およびアクリラート基濃度計算値（方法1Bを用いた）を表9に示す。表9にはこのほか、インクワニスと完成インクのアクリラート基濃度計算値の差を示すデータならびに顔料および乾燥添加剤からインクワニスを分離した後の測定結果を記載する。データからわかるように、2つの値の差は5%未満である。

【0140】

【表9】

本発明のインクワニスの $[C=C]$ －計算値対測定値。

10

実施例	測定結果 ¹ $[C=C]$	計算結果 ² $[C=C]$	%差
実施例2	5.09	5.22	2.55
実施例3B	5.17	5.25	1.55
実施例4	5.03	5.12	1.78
実施例5	4.57	4.57	0
実施例6	5.45	5.40	0.91

¹試験方法1Aを用いて得られた相対アクリラート基濃度 $[C=C]$ 測定値

²試験方法1Bを用いて得られた相対アクリラート基濃度 $[C=C]$

20

【0141】

付着性試験

テープ付着性試験を用いて、印刷し硬化させた実施例2～6のインクの付着性を試験した。Harper Junior Handブルーファを用いて、インクをコロナ処理も化学処理もしていない透明な白色HDPEフィルムに印刷した。200ワットHg UV灯を用いてライン速度150fpm(0.76m/秒)でインクを硬化させた。基材上のインクまたは塗料が硬化した直後に高速剥離試験を実施した。3M(商標)600フィルムテープを用いて付着性を試験した。

【0142】

本発明のインク(実施例2、3Bおよび4～6)がいずれもインク剥離0%でテープ試験に合格したことを示すデータを表10に記載する。同じ基材に印刷し同じ条件を用いて硬化させた先行技術の比較用市販インク(表11)は、インク剥離100%(付着0%)を示しテープ付着性試験に不合格であった。

30

【0143】

【表10】

本発明のインクの付着性試験の結果。

実施例	インクワニスの ¹ $[C=C]$	600テープ試験
実施例2	5.22	10
実施例3B	5.25	10
実施例4	5.12	10
実施例5	4.57	10
実施例6	5.40	10

¹試験方法1Bを用いて得られた相対アクリラート基濃度 $[C=C]$

40

【0144】

【表11】

比較用インク（いずれも Sun Chemical 社製）の付着性試験の結果。

比較用市販インク	インクワニスの ¹ [C=C]	3M(商標)600テープ試験
DFR9006 DEV UVフレキソファー ストダウン白	3.01	0
Suncure FR Max白	2.9	0
SF-36004無シリコーン不透明白	3.5	0
Sun Cyan(UV FLEXO FR BLACK)	3.76	0
Suncure FR Max D黒	3.86	0
Sun Cyan(UV FLEXO FR CYAN)	3.85	0
UV フレキソ FR 青(SEP シアン FLNFSV5482107)	3.41	0
UV フレキソ FR 赤(SEP マゼンタ (FLNFSV4482106))	3.77	0

¹ 試験方法 1 B を用いて得られた相対アクリラート基濃度 [C = C]

10

【0145】

実験室での印刷機試験

20

Harper Junior Hand プルーファを用いたインク試験に加えて、実施例 1 ~ 6 の本発明のインクおよび比較用インクを 300 ワット Hg 灯の発光下、ライン速度を 240 フィート毎分 (fpm) (1.22 m / 秒) に上げてコロナ処理も化学処理もしていない白色 HDPE フィルムに付着させることにより、印刷機試験を実施した。本発明のインクはいずれも、付着性を維持しインク剥離が全くみられなかった (100% の付着) のに対して、比較用インクはいずれも 100% のインク剥離 (0% の付着) を示した。

【0146】

E. 実施例 7 および 8 - シリコーンアクリラートを含有するインクならびに比較用実施例

30

[C = C] が 4.0 超の実施例 7 および 8 の塗料を上記の通りに調製した。実施例 7 の組成物にはアクリル化シリコーンを加えた。実施例 8 には滑り角調整剤としてステアルアミドを含ませ、アクリル化シリコーンは全く含ませなかった。組成物の [C = C] は 4.39 であった。

【0147】

6.0 b cm (9.3 cm³ / m²) アニロックス胴を用いたフレキソ印刷プリンタにより、水性インクを印刷したクレーコート紙に実施例 7 および 8 の塗料を塗布した（すなわち、印刷物に実施例 7 および 8 を塗布した）。

30

【0148】

Hg UV 灯により、長さ 1 インチ当たり 400 ワット (157.48 ワット / cm) 、ライン速度 500 fpm (2.54 m / 秒) で 3 回通すことにより、実施例 7 および 8 の塗料を硬化させた。

40

【0149】

滑り角

斜面試験をプロトコル TAPP T 815 に従って用いて、滑り角を測定した。傾けて斜面にできるようちょうつがいで動く滑らかな平面に、塗布済み基材の試料を取り付けて固定した。そりとして知られる長方形の金属ブロックに塗布済み基材の第二の試料を取り付けて固定した。

【0150】

平面が水平の位置にあるときに、2つの試料が向かい合うようにそりを平面の上に置く。平面の片端を一定速度で持ち上げて（すなわち、傾けて）平面の角度を徐々に上げてい

50

った。第二の試料を載せたそりが平面上の第一の試料の表面を滑り落ち始めるときの角度を滑り角として記録した。一連の試験では、印刷物の対をそれぞれ向い合せて3回試験し、3回分の読み取り値を記録した。上で述べたように、滑り角の範囲が狭い（1回目の滑りから3回目の滑りまでの減少が5°未満）のが好ましい。

【0151】

本発明の実施例7の調合物を表12に示す。実施例7の滑り角のデータを表13に示す。

【0152】

【表12】

アクリル化シリコーンを含有する本発明の実施例7の塗料

材料	種類	%
TMPTA	モノマー	46.0
Ebecryl 9161(Allnex社)	エポキシアクリラート	28.0
Ebecryl P115(Allnex社)	アクリル化アミン相乗剤	15.0
OMNIRAD OMNB(IGM社)	光重合開始剤	10.0
48-V-INH227	UV反応抑制剤	0.3
BYK-UV 3570(Byk社(Altanaグループ))	アクリル化シリコーン	0.6
AIREX 920(Evonik社)	非シリコーン消泡剤	0.1
	計	100.0

10

20

【0153】

【表13】

実施例7の塗料に関する滑りの番号とともに示した滑り角のデータ

印刷物番号	1回目の滑り角読み取り値	2回目の滑り角読み取り値	3回目の滑り角読み取り値
印刷物1	39	40	39
印刷物2	42	43	41
印刷物3	35	36	37

30

【0154】

比較用実施例8は、アクリル化シリコーンを使用せずに作製したこと以外は実施例7と同じ方法で調製した塗料である。代わりに、ステアルアミドを滑り角調整剤として使用した。表14に比較用実施例8の調製物を示す。実施例8の滑り角のデータを表15に示す。

【0155】

【表14】

アクリル化シリコーンを使用しない比較用実施例8

材料	種類	%
TMPTA	モノマー	45.6
Ebecryl 9161(Allnex社)	エポキシアクリラート	28.0
Ebycryl P115(Allnex社)	アクリル化アミン相乗剤	15.0
OMNIRAD OMNB(IGM社)	光重合開始剤	10.0
48-V-INH227	UV反応抑制剤	0.3
AIREX 920(Evonik社)	非シリコーン消泡剤	0.1
ステアルアミド		1.0
	計	100.0

10

【0156】

【表15】

比較用実施例8の側面角のデータ

印刷物番号	1回目の滑り角読取り値	2回目の滑り角読取り値	3回目の滑り角読取り値
印刷物1	39	25	26
印刷物2	42	29	32
印刷物3	52	31	32

20

【0157】

表15の結果から、アクリル化シリコーンを含有しない比較用実施例8は1回目から3回目までの滑り角が減少し、その範囲は10~20°であることがわかる。したがって、実施例8の表面滑り特性は、表面に加えられた摩擦力による影響を受けて減少する。

【0158】

実施例7および8の滑り角のデータは、堅固な滑り角を得るために塗料組成物中にアクリル化シリコーンを含ませることが極めて重要であることを示している。

30

【0159】

ここまで特定の原材料を例に挙げてきたが、それ以外のアクリル化シリコーン、モノマーおよび／またはオリゴマー、アミン相乗剤などでも同じく十分に効果が得られるものと考えられる。当業者であれば、組成物の所望の用途に適した材料を選択することができるであろう。

【0160】

ここまで、様々な実施形態を記載することによって本発明を説明し、その実施形態については相当詳細に記載してきたが、本出願者は、添付の「請求項の範囲」の範囲に制限を加えることも、いかなる意味でもこのような詳細に限定することも意図するものではない。さらなる利点および修正については、当業者に容易に明らかになるであろう。したがって、さらに幅広い態様における本発明は、提示および記載される具体的な詳細、代表的な装置および方法ならびに具体例に限定されない。したがって、出願者の全般的な発明概念の趣旨も範囲も逸脱することなく、このような詳細からの逸脱があり得る。当業者には修正が明らかであるため、本発明は以下の請求項の範囲によってのみ限定されるものとする。

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 14/71494												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C08J 7/18 (2015.01) CPC - B05D 1/62; C08J 7/123; C09D 4/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC (8) - C08J 7/18 (2015.01) CPC - B05D 1/62; C08J 7/123; C09D 4/00														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched UC - 427/489,452														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Minesoft Patbase, Google Scholar, Dialog Proquest; keywords: acryl, acrylate, acrylic, relative concentration, silicon, siloxane, "energy curable", "light curable", "UV curable", INV = ((Schottland w2 Philippe) or (Webster w2 Glenn) or (Zhang w2 Yuemei)), "slide angle", "first slide", "third slide", robust, constant, unchanged, multiple, subsequent														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Category*</th> <th style="text-align: left;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>WO 13/0134110 A1 (Zhang et al.) 12 September 2013 (12.09.2013) page 2, line 5, line 33, lines 15-20; page 3, lines 1-2; lines 24-30; page 14, line 15-20, Table 1; page 30, lines 10-15.</td> <td>1-5, 20-22</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 5,179,134 A (Chu et al.) 12 January 1993 (12.01.1993) col 1, lines 25-30; col 1, lines 40-45; col 4, lines 28-68</td> <td>1-5, 20-22</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 3, 901, 987 A (Payne et al.) 26 August 1975 (26.08.1975) col 8, lines 20-35; Table V</td> <td>21</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	WO 13/0134110 A1 (Zhang et al.) 12 September 2013 (12.09.2013) page 2, line 5, line 33, lines 15-20; page 3, lines 1-2; lines 24-30; page 14, line 15-20, Table 1; page 30, lines 10-15.	1-5, 20-22	Y	US 5,179,134 A (Chu et al.) 12 January 1993 (12.01.1993) col 1, lines 25-30; col 1, lines 40-45; col 4, lines 28-68	1-5, 20-22	Y	US 3, 901, 987 A (Payne et al.) 26 August 1975 (26.08.1975) col 8, lines 20-35; Table V	21
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
Y	WO 13/0134110 A1 (Zhang et al.) 12 September 2013 (12.09.2013) page 2, line 5, line 33, lines 15-20; page 3, lines 1-2; lines 24-30; page 14, line 15-20, Table 1; page 30, lines 10-15.	1-5, 20-22												
Y	US 5,179,134 A (Chu et al.) 12 January 1993 (12.01.1993) col 1, lines 25-30; col 1, lines 40-45; col 4, lines 28-68	1-5, 20-22												
Y	US 3, 901, 987 A (Payne et al.) 26 August 1975 (26.08.1975) col 8, lines 20-35; Table V	21												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>														
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search 16 February 2015 (16.02.2015)		Date of mailing of the international search report 12 MAR 2015												
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young <small>PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774</small>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 14/71494
Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)		
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:		
1.	<input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.	<input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3.	<input checked="" type="checkbox"/>	Claims Nos.: 6-19, 23-33 because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)		
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:		
1.	<input type="checkbox"/>	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.	<input type="checkbox"/>	As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.	<input type="checkbox"/>	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.	<input type="checkbox"/>	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Remark on Protest <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee. <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation. <input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees. 		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 グレン・ウェブスター

アメリカ合衆国・イリノイ・60134・ジェネヴァ・ヒルクレスト・ロード・3325

(72)発明者 フィリップ・ショットランド

アメリカ合衆国・ニュージャージー・07871・スパート・ウェストゲート・ドライブ・68

F ターム(参考) 4J039 AD21 AE11 BE01 BE02 BE33 CA01 EA04 EA39 GA02 GA03
GA09