

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7341388号
(P7341388)

(45)発行日 令和5年9月11日(2023.9.11)

(24)登録日 令和5年9月1日(2023.9.1)

(51)国際特許分類 F I
C 0 9 D 11/101 (2014.01) C 0 9 D 11/101
C 0 9 D 167/08 (2006.01) C 0 9 D 167/08
C 0 9 D 4/06 (2006.01) C 0 9 D 4/06

請求項の数 4 (全15頁)

(21)出願番号	特願2022-207999(P2022-207999)	(73)特許権者	000222118 東洋インキＳＣホールディングス株式会社 東京都中央区京橋二丁目２番１号
(22)出願日	令和4年12月26日(2022.12.26)	(73)特許権者	592057961 マツイカガク株式会社 京都府京都市伏見区治部町１３０番地
審査請求日	令和5年7月10日(2023.7.10)	(72)発明者	嶋田 郁美 京都府京都市伏見区治部町１３０番地 マツイカガク株式会社内
早期審査対象出願		(72)発明者	今川 拓昌 京都府京都市伏見区治部町１３０番地 マツイカガク株式会社内
		審査官	橋本 栄和

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属印刷用活性エネルギー線硬化型インキ組成物およびその積層体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料、アルキッド樹脂、及び（メタ）アクリレートモノマーを含む金属印刷用活性エネルギー線硬化型インキ組成物であって、
アルキッド樹脂は、脂肪酸成分をアルキッド樹脂の全質量に対して5～30質量%含み、アルキッド樹脂の多価アルコール成分の平均価数は、3.0～4.0であり、（メタ）アクリレートモノマーは、2官能または3官能の（メタ）アクリレートモノマーを含み、デジタルインコメーターを使用して、30、400rpm条件で測定したタック値が4～8である、金属印刷用活性エネルギー線硬化型インキ組成物。

【請求項 2】

アルキッド樹脂の多価アルコール成分の平均価数は、3.5～4.0である請求項1に記載の金属印刷用活性エネルギー線硬化型インキ組成物。

【請求項 3】

アルキッド樹脂の水酸基過剰率は、1.0以上である、請求項1または2に記載の金属印刷用活性エネルギー線硬化型インキ組成物。

【請求項 4】

金属板またはベースコート層を設けた金属板と、請求項1または2に記載の金属印刷用活性エネルギー線硬化型インキ組成物からなる皮膜と、トップコート用ニス層とが、この順に積層された、積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高速印刷に適した金属印刷用活性エネルギー線硬化型インキ組成物およびその積層体に関する。詳しくは、印刷適性および硬化後の加工性・皮膜硬度等に優れた特徴を有する活性エネルギー線硬化型インキ組成物およびその積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

金属容器は、その形態から大きく、有底円筒状の胴部と蓋部とからなる2ピース缶と、円筒状の胴部と底部と蓋部とからなる3ピース缶に分類される。さらに、2ピース缶には金属板を有底円筒状の胴部へ加工する前に印刷を行う方式と、加工後に印刷を行う方式と
10

【0003】

現在の2ピース飲料缶・曲面印刷用インキは、顔料、ポリエステル樹脂及び又はアルキッド樹脂と溶剤から主として構成され、トップコート用ニスと共に加熱硬化するという硬化方法が採用されている。しかしながら、この方法では、高温での焼付け工程に多量のエネルギーを必要とすること、乾燥炉の設置場所の確保や揮発性成分の処理設備の設置にコストが掛かり高コスト化に繋がる等の欠点を有する。また、溶剤として揮発性有機化合物
20

【0004】

一般に活性エネルギー線硬化型インキ組成物は、紫外線等の活性エネルギー線を照射することで短時間で硬化するため、高温での焼付け工程を省くことが可能である。さらに、活性エネルギー線硬化型インキ組成物は、VOCやその他の非水系溶剤をほとんどまたは全く含ませることなく調製することが可能なため、環境面、作業効率面および設備投資面等の観点から望ましいものといえる。

【0005】

しかし、高速で金属基材に印刷する2ピース飲料缶・曲面印刷用インキとしては、ミストの抑制や皮膜硬度と加工性の両立、基材へのインキ転移性の確保、薄膜での着色に必要なインキ濃度の確保等、多岐にわたる要求性能を満たす必要があり、従来の3ピース缶に用いられる活性エネルギー線硬化型インキでそれら全ての性能を満たす事は困難であった。
30

【0006】

2ピース飲料缶・曲面印刷用の活性エネルギー線硬化型インキとしては、ミストの発生を抑制するため、インキ組成物中の反応性希釈剤として炭素数8以上の脂肪族炭化水素基を有するエチレン性不飽和化合物と、樹脂としてフタル酸、無水フタル酸等から合成される芳香族性樹脂とを採用する手法(特許文献1)や樹脂中のアルコール成分としてロジンアルコールを採用する手法(特許文献2)が提案されている。

【0007】

しかしながら、特許文献1、2の組成物は、加工性、湯中での皮膜硬度、インキの転移性等に問題があった。
40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特開平9-40899号公報

特開平11-176715号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、高速印刷に適した金属印刷用活性エネルギー線硬化型インキ組成物およびその
50

積層体を提供することにある。さらに詳しくは、印刷適性および硬化後の加工性・皮膜硬度等に優れた特徴を有する活性エネルギー線硬化型インキ組成物およびその積層体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す活性エネルギー線硬化型インキ組成物により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち、本発明は、顔料、アルキッド樹脂、及び(メタ)アクリレートモノマーを含む金属印刷用活性エネルギー線硬化型インキ組成物であって、アルキッド樹脂は、脂肪酸成分をアルキッド樹脂の全質量に対して5～30質量%含み、アルキッド樹脂の多価アルコール成分の平均価数は、3.0～4.0であり、(メタ)アクリレートモノマーは、2官能または3官能の(メタ)アクリレートモノマーを含み、デジタルインコメーターを使用して、30、400rpm条件で測定したインキタック値が4～8である、活性エネルギー線硬化型インキ組成物に関する。

10

【0012】

また、本発明は含有するアルキッド樹脂の多価アルコール成分の平均価数は、3.5～4.0である事を特徴とする活性エネルギー線硬化性印刷インキ組成物に関する。

【0013】

さらに、本発明は含有するアルキッド樹脂の水酸基過剰率が、1.0以上である事を特徴とする活性エネルギー線硬化性印刷インキ組成物に関する。

20

【0014】

さらに、本発明は、金属板またはベースコート層を設けた金属板上記活性エネルギー線型インキ組成物からなる皮膜と、トップコート用ニス層とが、この順に積層された、積層体に関する。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、高速印刷において印刷適性および硬化後の加工性・皮膜硬度等に優れた特徴を有する金属印刷用活性エネルギー線硬化型インキ組成物およびその積層体を提供することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の活性エネルギー線硬化型インキ組成物は、顔料、アルキッド樹脂、及び(メタ)アクリレートモノマーを含む。アルキッド樹脂は、脂肪酸成分をアルキッド樹脂の全質量に対して5～30質量%含み、アルキッド樹脂の多価アルコール成分の平均価数は、3.0～4.0である。(メタ)アクリレートモノマーは、2官能または3官能の(メタ)アクリレートモノマーを含む。デジタルインコメーターを使用して、30、400rpm条件で測定したインキタック値が4～8であることを特徴とする。

【0017】

以下、各成分について具体的に説明する。

【0018】

本実施形態の顔料は、特に限定されない。印刷インキ用の公知の無機顔料または有機顔料を、単独または複数混合して使用できる。

【0019】

無機顔料及び有機顔料は、耐熱性、耐光性、耐レトルト処理性を有するものであることが好ましい。無機顔料は、酸化チタン、シリカ、カーボンブラック等である。有機顔料は、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、キノフタロン系顔料等である。

40

【0020】

50

顔料濃度は、種類や目的によって適宜調整される。一例を挙げると、白色を呈する酸化チタンはインキ総質量に対して10～70質量%、より好ましくは20～60質量%、黒色を呈するカーボンブラックは10～50質量%、より好ましくは20～40質量%、有機顔料は10～50質量%、より好ましくは15～40%である。顔料の含有量が上記範囲内であることにより、インキ組成物は良好な着色力、隠ぺい力を示し、分散安定性にも優れる。

【0021】

本実施形態のアルキッド樹脂は、多塩基酸と多価アルコールとの縮合重合物を骨格とし、脂肪酸で変性された樹脂である。脂肪酸成分として、油を原料とする脂肪酸、あるいは、一価の脂肪酸を使用できる。

10

【0022】

脂肪酸成分は特に限定されるものではない。好ましくはヨウ素価が100以下である脂肪酸が好ましい。ヨウ素価が100以下である脂肪酸は、不乾性油として分類される油であり、これを用いることにより、脂肪酸を由来とする成分による特有の匂いを生じにくく、内容物のフレーバー性が良好になるため好ましい。ヨウ素価が100以下である不乾性油に分類される油としては、ヤシ油脂肪酸、ひまし油脂肪酸、パーム油脂肪酸等が挙げられる。

【0023】

また、脂肪酸や油を原料とする脂肪酸の一部を脂肪酸以外の一塩基酸に変更してもよい。一塩基酸としては、安息香酸、p-t-ブチル安息香酸、アビエチン酸、水素添加アビエチン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等が挙げられる。

20

【0024】

アルキッド樹脂中の脂肪酸成分含有量は、5～30質量%である。脂肪酸成分含有量は、5質量%以上であればよく、10質量%以上であると好ましい。また、脂肪酸成分含有量は、30質量%以下であればよく、25質量%以下であると好ましい。脂肪酸成分含有量が5質量%未満である場合、インキ組成物はインキ流動性に劣る。一方で、脂肪酸成分含有量が30質量%を超える場合、インキ組成物は、硬化皮膜の加工性または湯中での皮膜硬度に劣る。なお、本明細書において脂肪酸成分含有量とは、脂肪酸に由来する構成単位の含有量を意味する。

【0025】

多塩基酸は特に限定されるものではない。一例を挙げると、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水コハク酸、アジピン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸等の二塩基酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキサセントリカルボン酸無水物等の三塩基酸等が使用でき、これらを併用してもよい。

30

【0026】

多価アルコールは特に限定されない。一例を挙げると、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA等の2価アルコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等の3価アルコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の4価以上のアルコール等であり、これらを単独または複数混合して使用できる

40

【0027】

アルキッド樹脂中の多価アルコール成分の平均価数は3.0～4.0である。多価アルコール成分の平均価数は、3.0以上であればよい。また、多価アルコール成分の平均価数は、4.0以下であればよく、3.5～4.0であることがより好ましい。多価アルコール成分の平均価数は、3.0未満である場合、得られるインキ皮膜の硬化皮膜の加工性または湯中での皮膜硬度に劣る。一方で、多価アルコール成分の平均価数は、4.0を超える場合、樹脂のゲル化が起こる。

【0028】

なお、本実施形態において、多価アルコール成分の平均価数は、用いた多価アルコール

50

の配合に基づき、配合に使用した各多価アルコールのモル数に価数をかけた値を足し、その値を配合に使用した多価アルコールのモル数の総和で割った値である。

【0029】

アルキッド樹脂の水酸基過剰率は、1.0以上であることが好ましく、1.15以上であることがより好ましい。また、水酸基過剰率は、2.0以下であることが好ましく、1.90以下であることがより好ましい。水酸基過剰率が上記範囲内であることにより、インキ組成物は、得られる皮膜は皮膜硬度や熱水レトルト耐性がより優れる。

【0030】

なお、本実施形態において、カルボキシ基に対する水酸基のモル比率である水酸基過剰率（OH量 / COOH量）は、用いたモノマーの配合に基づき、以下の式によりOH量及びCOOH量を算出し、OH量 / COOH量を算出することにより求め得る。

$$\text{OH量} = \text{配合に使用した各モノマーのモル数} \times \text{価数}$$

$$\text{COOH量} = \text{配合に使用した各モノマーのモル数} \times \text{価数}$$

【0031】

アルキッド樹脂のスチレン換算重量平均分子量は、特に限定されない。一例を挙げると、3,000以上100,000以下であることが好ましく、4,000以上80,000以下であることがより好ましい。分子量が3,000以下であると、凝集力が小さくなるため印刷インキ組成物の皮膜強度が不足する。一方、分子量が100,000以上であると、アルキッド樹脂の粘度が高すぎるため印刷インキ組成物を所定の形状に調整することができない。本実施形態において、ポリエステル樹脂の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法によって、ポリスチレン換算の重量平均分子量として求めることができる。

【0032】

アルキッド樹脂の酸価は特に限定されない。一例を挙げると、酸価は、0.1 mg KOH / g 以上30 mg KOH / g 以下であることが好ましく、1.0 mg KOH / g 以上15 mg KOH / g 以下であることがより好ましい。酸価が上記範囲内であることにより、印刷インキ組成物は適正な流動性を確保でき転移性への悪影響を極力回避することができる。本実施形態において、酸価は、樹脂1 g 中に含まれている遊離酸を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数で定義される。単位はmg KOH / g である。

【0033】

アルキッド樹脂の製造方法は特に限定されない。例えば、アルキッド樹脂の製造方法は、油を原料とするエステル交換法、脂肪酸を原料とする脂肪酸法等、公知の方法が利用できる。その一例としては、攪拌機、還流冷却管および温度計を備えた反応容器に上記に記載の脂肪酸と、多塩基酸と、多価アルコールをキシレンと共に仕込み、窒素雰囲気下にて攪拌しながら230℃まで昇温し、エステル化反応を行う。そして任意の酸価であることを確認した後、反応を終了することによりアルキッド樹脂を得る。

【0034】

アルキッド樹脂の含有量は、種類や目的によって適宜調整される。インキ総質量に対して5～60質量%が好ましく、10～40質量%が更に好ましい。アルキッド樹脂の含有量が上記範囲内であることにより、インキ組成物は良好な作業性、印刷適性を示し、皮膜物性にも優れる。

【0035】

さらに、上記アルキッド樹脂に加え、通常金属印刷用インキに用いられる他の樹脂を併用することもできる。すなわち、インキ形状、印刷適性、皮膜物性等の要求性能に応じて、アルキッド樹脂と相溶する公知の樹脂を単独または複数混合して使用できる。一例を挙げると、ロジン変性フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、石油樹脂、エポキシ樹脂、ケトン樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等である。

【0036】

本実施形態の（メタ）アクリレートモノマーは、（メタ）アクリロイル基を有するエチレン性不飽和モノマーである。エチレン性不飽和モノマーとは、エチレン性不飽和結合（

10

20

30

40

50

炭素 - 炭素二重結合)を有するモノマーである。

【0037】

以下の説明において、(メタ)アクリレートは、それぞれメタクリレートおよび/またはアクリレートを意味する。

【0038】

(メタ)アクリレートモノマーは2官能または3官能の(メタ)アクリレートモノマーを含む。

【0039】

2官能の(メタ)アクリレートは特に限定されない。一例を挙げると、2官能のアクリレートは、1,3-ブチレンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサレンジオールジ(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、1,8-オクタンジオールジ(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、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、エチレンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレンジオールジ(メタ)アクリレート、プロピレンジオールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレンジオールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコ-ルヒドロキシピバリン酸エステルジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールEO変性ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールPO変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA(EO変性)ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA(PO変性)ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンEO変性ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンPO変性ジ(メタ)アクリレート等である。

【0040】

3官能(メタ)アクリレートは特に限定されない。一例を挙げると、3官能アクリレートはトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性(3)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性(3)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、-カプロラクトン変性トリス-(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等である。

【0041】

(メタ)アクリレートモノマーの含有量は、インキ組成物中、15質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましい。また、(メタ)アクリレートモノマーの含有量は、インキ組成物中、55質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましい。(メタ)アクリレートモノマーの含有量が上記範囲内であることにより、インキ組成物は、より優れた金属基材に対する密着性および加工性を有する。

【0042】

さらに、上記(メタ)アクリレートモノマーに加え、通常活性エネルギー線硬化型インキに用いられる他の(メタ)アクリレートモノマーを併用することもできる。すなわち、インキ形状、印刷適性、皮膜物性等の要求性能に応じて、公知の(メタ)アクリレートモノマーを単独または複数混合して使用できる。一例を挙げると、単官能のアクリレートは、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、プトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノールEO変性(メタ)アクリ

10

20

30

40

50

レート、ノニルフェノールEO変性(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルベンジル(メタ)アクリレート、こはく酸モノ(2-アクリロイルオキシエチル)、N-[2-(アクリロイルオキシ)エチル]フタルイミド、N-[2-(アクリロイルオキシ)エチル]テトラヒドロフタルイミド等、4官能アクリレートのジトリメチロールプロパントラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等、5官能アクリレートのジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等、6官能のアクリレートジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等である。

10

【0043】

本実施形態における光重合開始剤は、活性エネルギー線の照射を受けてラジカルを発生させる成分であり、インキ組成物を硬化させるために配合される。

【0044】

光重合開始剤は特に限定されない。一例を挙げると、光重合開始剤は、ベンゾフェノン、ジエチルチオキサントン、2-メチル-1-(4-メチルチオ)フェニル-2-モルフォリノプロパン-1-オン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ビス-2,6-ジメトキシベンゾイル-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2,2-ジメチル-2-ヒドロ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ノン、2,4,6-トリメチルベンジル-ジフェニルフォスフィンオキサイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン等である。

20

【0045】

光重合開始剤の含有量は特に限定されない。一例を挙げると、光重合開始剤の含有量は、インキ組成物中、1質量%以上であることが好ましく、2質量%以上であることがより好ましい。また、光重合開始剤の含有量は、インキ組成物中、20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましい。光重合開始剤の含有量が上記範囲内であることにより、インキ組成物は、硬化性に優れる。

30

【0046】

本実施形態のインキ組成物は、上記した顔料、アルキッド樹脂、(メタ)アクリレートモノマーおよび光重合開始剤のほか、体質顔料、ワックス、重合禁止剤、分散剤等の任意成分を含んでもよい。

【0047】

体質顔料は、インキ組成物に粘弾性を付与したり、流動性を調整したり、ミスチングを防止する等のために、好適に含まれる。

40

【0048】

体質顔料は特に限定されない。一例を挙げると、体質顔料は、クレー、タルク、マイカ、カオリナイト(カオリン)、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、ベントナイト、重質炭酸カルシウム、炭酸バリウム、ジルコニア、アルミナ等である。

【0049】

体質顔料が含まれる場合において、体質顔料の含有量は特に限定されない。一例を挙げると、体質顔料の含有量は、インキ組成物中、0質量%を超えることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましい。また、体質顔料の含有量は、インキ組成物中、30質

50

量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましい。体質顔料の含有量が上記範囲内であることにより、インキ組成物は、粘弾性、流動性が調整されやすく、ミスチングが防がれやすい。

【0050】

ワックスは特に限定されない。一例を挙げると、ワックスは、ポリエチレン系ワックス、オレフィン系ワックス、フィッシュアトロブッシュワックス等のワックス類である。

【0051】

ワックスが含まれる場合において、ワックスの含有量は特に限定されない。一例を挙げると、ワックスの含有量は、インキ組成物中、0質量%を超えることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましい。また、ワックスの含有量は、インキ組成物中、30質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましい。

10

【0052】

重合禁止剤は特に限定されない。一例を挙げると、重合禁止剤は、ブチルヒドロキシトルエン等のフェノール化合物、酢酸トコフェロール、ニトロソアミン、ベンゾトリアゾール、ヒンダードアミン等である。

【0053】

重合禁止剤が含まれる場合において、重合禁止剤の含有量は特に限定されない。一例を挙げると、重合禁止剤の含有量は、インキ組成物中、0質量%を超えることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましい。また、重合禁止剤の含有量は、インキ組成物中、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

20

【0054】

分散剤は特に限定されない。一例を挙げると、分散剤は、カルボジイミド系分散剤、ポリエステルアミン系分散剤、脂肪酸アミン系分散剤、変性ポリアクリレート系分散剤、変性ポリウレタン系分散剤、多鎖型高分子非イオン系分散剤、高分子イオン活性剤等である。

【0055】

分散剤が含まれる場合において、分散剤の含有量は特に限定されない。一例を挙げると、分散剤の含有量は、顔料を100質量%とした場合において、1~200質量%であることが好ましい。

【0056】

本実施形態のインキ組成物の調製方法は特に限定されない。一例を挙げると、インキ組成物は、ロールミル、ボールミル、ビーズミル等を用いて、常法によって調製することができる。

30

【0057】

本実施形態のインキ組成物は、デジタルインコメーターで測定したタック値が4~8である。タック値が4未満である場合、ミスチング性が劣り、8を超える場合、基材への転移性が劣る。タック値は、配合される顔料、アルキッド樹脂、(メタ)アクリレートモノマーによって配合割合を調整し設定することができる。一例を挙げると、アルキッド樹脂に対して(メタ)アクリレートモノマーの配合割合を高くすることでタック値を小さくできる。

【0058】

なお、本実施形態においてタック値は、デジタルインコメーターD-2((株)東洋精機製作所製)を使用し、温度30、回転速度400rpmで測定した際の60秒後の測定値を言う。

40

【0059】

本発明における積層体は、金属板またはベースコート層を設けた金属板と、インキ組成物からなる皮膜と、トップコート用ニス層とが、この順に積層された、積層体である。

【0060】

以下、積層体について具体的に説明する。

【0061】

本実施形態のインキ組成物は、金属基材等の基材に印刷されて、皮膜を形成する。金属

50

基材は特に限定されない。一例を挙げると、金属板は、アルミニウム、ステンレススチール、錫メッキ鋼板、ティンフリースチール等の金属基材、または、これらの金属基材上にベースコート（プライマー）層を設けた金属下地板等である。ベースコート層の形成には、たとえば金属印刷において一般的に用いられるサイズ塗料やホワイトコーティング等のベースコート用組成物が用いられてもよい。また、金属基材は、PETフィルムがラミネート処理されていてもよい。

【0062】

金属基材に本実施形態のインキ組成物を印刷する方法は特に限定されない。一例を挙げると、印刷方法は、通常の印刷方式である樹脂凸版を使用したドライオフセット方式や水なし平版を使用したドライオフセット方式等である。

10

【0063】

得られるインキ皮膜の膜厚は特に限定されない。一例を挙げると、インキ皮膜の膜厚は、 $0.5 \sim 6 \mu\text{m}$ である。

【0064】

本実施形態におけるインキ層上に積層されるトップコート用ニス層を形成するトップコート用ニスは特に限定されない。一例を挙げると、従来の熱硬化性の溶剤系または水性のポリエステル・メラミン系、ポリエステル・エポキシ・メラミン系、ポリエステル・アクリル・メラミン系ワニス、活性エネルギー線硬化型のトップコート用ニス等である。

【0065】

ニス層を形成する方法は特に限定されない。一例を挙げると、ニス層は、ロールコーターで塗装される。

20

【0066】

ニス層の膜厚は特に限定されない。一例を挙げると、ニス皮膜の膜厚は、 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

【0067】

インキ組成物および、インキ組成物からなる皮膜と、トップコート用ニス層とが、この順に積層された積層体を硬化する条件は特に限定されない。活性エネルギー線硬化反応に用いる活性エネルギー線は、紫外線や電子線等である。紫外線の光源は、キセノンランプ、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、ガリウムランプ、紫外線発光ダイオード（UV-LED）、紫外線レーザーダイオード（UV-LD）等が挙げられ、これらの光源を有する紫外線照射装置等が利用できる。なお、光量や光源配置、搬送速度等は必要に応じて調整され得る。高圧水銀灯を使用する場合には、 $80 \sim 160 \text{ W/cm}$ 程度の光量を有するランプ1灯に対して搬送速度 $2 \sim 100 \text{ m/分}$ 程度で硬化させるのが好ましい。一方、電子線の場合には、 $10 \sim 300 \text{ kV}$ 程度の加速電圧を有する電子線加速装置により、搬送速度 $5 \sim 50 \text{ m/分}$ 程度の条件で硬化させるのが好ましい。また、必要に応じて加熱硬化を行ってもよく、加熱温度 $180 \sim 300$ 程度で $5 \sim 100$ 秒程度加熱すればよい。

30

【実施例】

【0068】

以下、実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、表中の各数値は質量%基準によるものである。

40

【0069】

使用した原料は、以下の通りである。

<顔料>

・LIONOL BLUE FG-7351: Pigment Blue 15:3、トーヨーカラー（株）製

<アルキッド樹脂合成用の脂肪酸及びアルコール>

・やし油脂肪酸：やし油脂肪酸、新日本理化（株）製

・安息香酸：ピューロックスBフレック、（株）伏見製薬所製

・無水フタル酸：無水フタル酸、（株）シーケム製

・1,6ヘキサンジオール：1,6ヘキサンジオール、価数2、UBE（株）製

50

- ・トリメチロールプロパン：2 - エチル - 2 - (ヒドロキシメチル) - 1 , 3 - プロパンジオール、価数3、広栄化学工業(株)製
- ・ペンタエリスリトール：2 , 2 - ビス(ヒドロキシメチル) - 1 , 3 - プロパンジオール、価数4、広栄化学工業(株)製
- ・ジペンタエリスリトール：2 , 2 - [オキシビス(メチレン)]ビス[2 - (ヒドロキシメチル) - 1 , 3 - プロパンジオール]、価数6、広栄化学工業(株)製

<樹脂>

- ・ネオポリマーS : 石油樹脂、ENEOS社製

<アクリレートモノマー>

- ・ISTA : イソステアリルアクリレート、単官能、大阪有機化学工業(株)製
- ・アロニックス M - 101A : フェノキシジエチレングリコールアクリレート、単官能、東亜合成(株)製
- ・NKエステルA - NOD - N : 1 , 9 - ノナンジオールジアクリレート、2官能、新中村化学工業(株)製
- ・ビスコート#230 : 1 , 6 - ヘキサジオールジアクリレート、2官能、大阪有機化学工業(株)製
- ・アロニックス M - 321 : プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、3官能、東亜合成(株)製
- ・アロニックス M - 408 : ジトリメチロールプロパントトラアクリレート、4官能、東亜合成(株)製
- ・KAYARAD DPHA : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及びジペンタエリスリトールペンタアクリレート、5官能及び6官能、日本化薬(株)製

<光重合開始剤>

- ・SB - PI799 : 2 , 4 - ジエチルチオキサントン、(株)ソート社製

<分散剤>

- ・SOLSPERSE5000 : フタロシアニン誘導体、日本ルーブリゾール(株)製
- ・SOLSPERSE20000 : 塩基性顔料分散剤、日本ルーブリゾール(株)製

<体質顔料>

- ・AEROSIL R972V : 二酸化ケイ素、日本エアロジル(株)製

【0070】

<インキ用樹脂の合成：実施樹脂1>

攪拌機、水分離器付き還流冷却器温度計付4つ口フラスコにヤシ油脂肪酸10部、安息香酸8部、無水フタル酸44部、トリメチロールプロパン22部、ペンタエリスリトール22部、キシレンを仕込み、窒素ガスを吹き込みながら、230 で常法にてエステル化し、アルキッド樹脂(実施樹脂1)を得た。

【0071】

<インキ用樹脂の合成：実施樹脂2~3、比較樹脂1~4>

以下、同様に表1に記載の処方に従い、実施樹脂2~3、比較樹脂1~4を得た。

【0072】

【表1】

表1		実施樹脂1	比較樹脂1	実施樹脂2	実施樹脂3	比較樹脂2	比較樹脂3	比較樹脂4
樹脂組成 (質量%)	ヤシ油脂肪酸	10	20	20	20	20	43	-
	安息香酸	8	8	8	8	8	3	-
	無水フタル酸	44	29	36	39	39	25	-
	テトラヒドロ無水フタル酸	-	-	-	-	-	-	36
	イソフタル酸	-	-	-	-	-	-	-
	1,6-ヘキサジオール	-	38	-	-	-	-	5
	水添ビスフェノールA	-	-	-	-	-	-	63
	トリメチロールプロパン	22	11	32	8	-	6	-
	ペンタエリスリトール	22	-	11	32	27	18	-
ジペンタエリスリトール	-	-	-	-	13	12	-	
脂肪酸含有量(質量%)	10	20	20	20	20	43	0	
アルコール平均価数	3.5	2.2	3.3	3.8	4.4	4.2	2.0	
水酸基過剰率	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.65	1.30	
酸価(mgKOH/g)	12.4	2.5	7.0	1.5	ゲル化	2.1	16.0	

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

< インキの調製：実施例 1 >

表 2 に記載の処方に従い、各成分を混合した後、40 に加熱した 3 本ロールミルにて練肉攪拌することにより、実施例 1 のインキ組成物を作製した。得られたインキ組成物について、以下の評価方法により、インキ流動性、転移性、ミスチング性、壺上がり、加工性、25 空気下および 80 湯中皮膜硬度を評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 4 】

< インキの調製：実施例 2 ~ 4、比較例 1 ~ 9 >

表 2 に記載の処方に従い、実施例 1 と同様の方法により、インキ組成物を調製し、評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 5 】

< トップコート用ニス 1 の調製 >

アロニックス M - 3 1 5 (イソシアヌル酸 E O 変性 トリアクリレート及びジアクリレート、東亜合成 (株) 社製) 5 0 部、SR 2 1 7 NS (4 - t - ブチルシクロヘキシルアクリレート、SARTOMER 社製) 4 0 部、ESACURE ONE (オリゴ (2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - (4 - (1 - メチルビニル) フェニル) プロパノン)、IGM RESINS 社製) 1 0 部、DOWSIL SH 2 8 PA (ポリエーテル変性シリコン、ダウ・東レ (株) 製) 1 部をディスパー攪拌により混合し、活性エネルギー線硬化型トップコート用ニス 1 を作製した。

【 0 0 7 6 】

< タック値 >

デジタルインコメーター D - 2 ((株) 東洋精機製作所製) を使用し、温度 3 0 、回転速度 4 0 0 r p m で測定した際の 6 0 秒後の測定値をタック値とした。

【 0 0 7 7 】

< フロー値 >

平板式粘度計 (スプレッドメーター) を用いて、25 における直径を測定しフロー値とした。

【 0 0 7 8 】

< 転移性 >

調製したインキ組成物を高速印刷適性試験機 ((株) エスエムテール製 P M - 9 0 2 P T) を使用してウェットでのインキ皮膜の厚さが 2 μ m となるように均一に試験用ゴムロールに写し、ついでアルミ 2 ピース缶外面上に 8 m / s の印刷速度で転写し、その直後、活性エネルギー線硬化型トップコート用ニス 1 を 2 m / s の速度で印刷インキ層の全面に塗装した。その後、メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製、1 6 0 W / c m) 照射装置を用いて、印刷物との距離 1 2 . 5 c m、コンベア速度 6 2 m / 分で紫外線を印刷物に照射しインキおよびトップコート用ニス 1 を硬化させ印刷塗装膜を作製した。この印刷塗装膜について、印刷状態 (インキの転移状態) を目視で評価した。

評価基準

○ : インキの転写性およびインキ皮膜の表面平滑性が良好である。

： インキの転写性およびインキ皮膜の表面平滑性がやや劣ることで、色調再現が困難となり品質上問題となる状態。

× : インキの転移量が少なく、インキ皮膜の表面平滑性が著しく劣り、商品として使用できない。

【 0 0 7 9 】

< 壺上がり >

調製した印刷インキ組成物について、印刷機上での壺上がりと相関があるフロー値を基に、壺上りを評価した。

評価基準

： フロー値 3 1 以上で、壺上がりが発生せず、問題なく生産ができる。

： フロー値 2 9 以上 3 1 未満で、やや壺上がり傾向にあり、生産に支障をきたす可能性

10

20

30

40

50

がある。

×：フロー値 29 未満で、壺上がりが発生し、生産に支障をきたす。

【0080】

<ミスチング性>

調製した印刷インキ組成物 2.6 c c をとってインコメーターの回転ローラーに塗布し、均一にならした後、2,400 r p m で 5 分間回転させた。この間、ローラーの下に 10 c m 四方の板を置いておき、その上へのインキの飛散量を比較した。測定はローラーを 40 に保って行った。

評価基準

：測定後の板へのインキミストの飛散が少ない。

10

×：測定後の板へのインキミストの飛散が顕著である。

【0081】

<テストパネルの作製>

得られたインキを、R I テスターを用いて、アルミ 2 ピース缶外面上に、インキ皮膜の厚さが 2 μ m となるように展色刷りした後、ロールコーターにて、活性エネルギー線硬化型トップコート用ニス 1 を 45 m g ~ 55 m g / 100 c m² となるように、印刷インキ層の上にウェットオンウェット方式で塗装し、メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製、160 W / c m）照射装置を用いて、印刷物との距離 12.5 c m、コンベア速度 62 m / 分で紫外線を印刷物に照射しインキを硬化させた。その後、内面塗料の焼き付けを想定し、210、100 秒間焼付け、テストパネルを作製した。R I テスターとは、被記録媒体にインキを展色させる試験機であり、インキの転移量や印圧を調整することができる。

20

【0082】

<加工性>

得られたインキを用いて作製したテストパネルについて、J I S K 5600 - 5 - 3 に準拠し、デュポン式耐衝撃試験機（東洋精機（株）製）を用い、荷重 300 g、ポンチ径 1 / 2 インチ、落下高さ 20 c m の条件で試験し、加工性を評価した。

評価基準

：皮膜にひび割れ、剥離が全く見られない。

：皮膜表面にひび割れは見られないが、僅かに剥離している。

30

×：皮膜がひび割れし、剥離している。

【0083】

<皮膜硬度 25 空気下>

得られたインキを用いて作製したテストパネルについて、鉛筆硬度を J I S K 5600 - 5 - 4 に準拠した方法により評価した。

評価用鉛筆：三菱鉛筆（株）製「鉛筆硬度試験用鉛筆」

評価基準

：2 H 以上

：F ~ H

×：H B 未満

40

【0084】

<皮膜硬度 80 湯中>

得られたインキを用いて作製したテストパネルについて、80 の湯中に 30 分間浸漬したのち、前記の方法で 80 湯中鉛筆硬度を測定した。

評価基準

：B 以上

：3 B ~ 2 B

：5 B ~ 4 B

×：6 B 未満 ~ 6 B

【0085】

50

【表 2】

表2		実施例1	比較例1	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	実施例3	比較例3	実施例4	比較例4	比較例5	実施例6	比較例6	実施例4	比較例7	比較例8	比較例9	
インキ組成物(質量%)	樹脂中の脂肪酸含有量(質量%)	10	20	20	0	43	0	0	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	実施樹脂1	25.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	比較樹脂1	-	45.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	7ルキット樹脂	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	実施樹脂2	-	-	-	-	-	-	-	25.0	23.0	25.0	20.0	15.0	10.0	35.0	-	-	-	
	実施樹脂3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	比較樹脂3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	比較樹脂4	-	-	-	45.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	ホリエステル樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	石油樹脂	-	-	-	-	-	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
単官能	ネオホリマ-S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40.0	-	-	-	-	-	-	
	ISTA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	アロキアム-101A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	42.0	-	-	-	-	-	
	アロキアム-101A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	アロキアム-101A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	アロキアム-101A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	アロキアム-101A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	アロキアム-101A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	アロキアム-101A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	アロキアム-101A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
顔料	アクリルモノマー	40.0	20.0	30.0	20.0	31.0	20.0	30.0	40.0	40.0	30.0	-	-	-	40.0	-	-	30.0	
	2官能	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	3官能	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	4官能	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	6官能	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	アロキアム-101A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	アロキアム-101A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	アロキアム-101A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	アロキアム-101A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	アロキアム-101A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
開始剤	合計(質量%)	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	100.2	
	タック値	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
	フロー値	33	40	35	28	40	28	28	37	37	28	37	35	22	30	22	22	30	
	転移性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	壺上がり	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ミスチング性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	加工性	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	皮膜硬度	25°C空気下	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		80°C湯中	○	×	○△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

【0086】

表2に記載のとおり、本発明の実施例1～5の活性エネルギー線硬化型インキ組成物は、転移性、壺上がりおよびミスチング性といった印刷適性に優れ、硬化後の加工性・皮膜硬度も良好である。

50

【要約】

【課題】 トップコート用ニスとの重ね刷り可能で印刷適性および硬化後の加工性・皮膜硬度等に優れた特徴を有する金属印刷用活性エネルギー線硬化型インキ組成物を提供する。

【解決手段】 顔料、アルキッド樹脂、及び(メタ)アクリレートモノマーを含む金属印刷用活性エネルギー線硬化型インキ組成物であって、アルキッド樹脂は、脂肪酸成分をアルキッド樹脂の全質量に対して5～30質量%含み、アルキッド樹脂の多価アルコール成分の平均価数は、3.0～4.0であり、(メタ)アクリレートモノマーは、2官能または3官能の(メタ)アクリレートモノマーを含み、デジタルインコメーターを使用して、30、400rpm条件で測定したインキタック値が4～8である、活性エネルギー線硬化型インキ組成物。

【選択図】 なし

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 1 9 - 2 1 8 4 5 4 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 1 6 8 4 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 9 3 8 3 2 (J P , A)
特開平 1 0 - 3 1 0 7 2 4 (J P , A)
特開平 8 - 6 0 0 6 1 (J P , A)
特開平 3 - 3 5 0 6 8 (J P , A)
特開昭 6 4 - 6 0 6 7 0 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 5 / 0 1 9 8 9 8 (W O , A 1)
特開平 1 1 - 2 6 9 4 0 6 (J P , A)
特開平 8 - 3 4 9 5 6 (J P , A)
特開昭 5 4 - 2 5 9 4 1 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0