

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6958812号  
(P6958812)

(45) 発行日 令和3年11月2日(2021.11.2)

(24) 登録日 令和3年10月11日(2021.10.11)

(51) Int. Cl. F 1  
 CO9D 11/033 (2014.01) CO9D 11/033  
 CO9D 11/03 (2014.01) CO9D 11/03

請求項の数 8 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2017-218573 (P2017-218573)	(73) 特許権者	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 〇号
(22) 出願日	平成29年11月13日(2017.11.13)	(74) 代理人	100089185 弁理士 片岡 誠
(65) 公開番号	特開2018-83938 (P2018-83938A)	(74) 代理人	100118131 弁理士 佐々木 涉
(43) 公開日	平成30年5月31日(2018.5.31)	(72) 発明者	渡邊 和希 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株 式会社研究所内
審査請求日	令和2年9月17日(2020.9.17)	(72) 発明者	水島 龍馬 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株 式会社研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2016-221864 (P2016-221864)		
(32) 優先日	平成28年11月14日(2016.11.14)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性グラビアインキ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

顔料、ポリマー、水溶性有機溶剤、界面活性剤及び水を含む水性グラビアインキであって、

該水溶性有機溶剤が、沸点100 以上260 以下のグリコールエーテルを含み、該水性グラビアインキ中の該グリコールエーテルの含有量が1質量%以上10質量%以下であり、

該水溶性有機溶剤が、さらにグリコールを含み、

該水性グラビアインキ中の沸点が100 未満の水溶性有機溶剤の含有量が3質量%未満であり、

該水性グラビアインキ中の該水溶性有機溶剤の総量が15質量%以下であり、

該界面活性剤がアセチレングリコール系界面活性剤を含み、

水の含有量が50質量%以上70質量%以下である、水性グラビアインキ。

【請求項2】

前記グリコールの水溶性グラビアインキ中の含有量が0.5質量%以上8質量%以下である、請求項1に記載の水溶性グラビアインキ。

【請求項3】

水性グラビアインキ中の前記グリコールエーテルに対する前記グリコールの質量比〔グリコール/グリコールエーテル〕が、10/90~70/30である、請求項1又は2に記載の水溶性グラビアインキ。

**【請求項 4】**

前記アセチレングリコール系界面活性剤の水性グラビアインキ中の含有量が 0.7 質量%以上 3 質量%以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

**【請求項 5】**

前記ポリマーがビニル系ポリマーである、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

**【請求項 6】**

前記ビニル系ポリマーが、(a-1)イオン性モノマーに由来する構成単位を 5 質量%以上 40 質量%以下含有する、請求項 5 に記載の水性グラビアインキ。

**【請求項 7】**

顔料を含有しない水不溶性ポリマー粒子 B を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

**【請求項 8】**

前記顔料の形態が、ポリマーで分散させた顔料粒子 A である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、水性グラビアインキに関する。

**【背景技術】****【0002】**

グラビア印刷は、インキを受容する凹状のセルを形成したグラビア版を用いて、インキを印刷基材に転写する印刷方法である。セルの深さやセルの間隔（線数）によって印刷の品質をコントロールすることができる。

また、グラビア印刷は、他の印刷方式よりも高精細な印刷が行えることから偽造防止等のセキュリティ印刷で実用化されているので、パールインキや発光インキ等の特殊インキが必要となっていた。

**【0003】**

特殊インキを用いずに通常組成の顔料インキで高精細なマイクロ文字を印刷することができれば、安価なセキュリティ印刷技術として市場の高い要望を満たすことができ、社内情報管理や商品のシークレットマーキング等の新たな利用法を提供することができる。そこで、このような要望に応じた種々の水性グラビアインキが提案されている。

また、グラビア印刷に用いられるグラビアインキは、作業環境の改善を目指し、ノントルエン系インキが用いられているが、揮発性有機化合物の低減やCO<sub>2</sub>削減には至っておらず、環境負荷の少ない水性グラビアインキが望まれていた。

**【0004】**

例えば、特許文献 1 には、N-メチルピロリドン、グリコールエーテル類、グリコールエーテル類のエステル化物及びテルペンを用いた水溶性印刷インキ組成物により、非極性の高い樹脂フィルムに良好な印刷を行うことが開示されている。

特許文献 2 には、着色剤、アルカリ可溶型水溶性樹脂、エマルジョン型の水性樹脂、印刷改質剤、及び水性媒体を含有する紙器用水性グラビア印刷インキ組成物により、良好な乾燥性と印刷適性を両立することが開示されている。

特許文献 3 には、溶剤としてプロピレングリコールエーテル、ポリウレタン系樹脂及びアセチレングリコール系化合物を含有するグラビア印刷用水性印刷インキ組成物により、レベリング性等の印刷適性が良好となることが開示されている。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開 2002 - 188029 号公報

【特許文献 2】特開 2013 - 142150 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献3】特開2016-44282号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1～3に記載の水性インキ組成物は、印刷する際にベースインキの希釈液として低沸点のエタノールやイソプロパノールを使用していることから環境負荷が少ないインキとはいえない。低沸点溶剤を含まない水を主成分とするインキでは表面張力が高いため印刷基材に対する濡れ性が劣り、乾燥性も低下する。また、水性グラビアインキをセルから印刷基材に転写した後に十分に広がらず、該インキが印刷基材上に点在し、印刷抜けやざらつき感に起因して色ムラが生じ、高精細な印刷物が得られない。そのため、インキの広がり性（以下、単に「レベリング性」ともいう）を十分に満たす、環境負荷の少ない水性グラビアインキが求められている。

10

本発明は、環境負荷が少なく、優れたレベリング性により高精細に印刷できる水性グラビアインキを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、顔料、ポリマー、水溶性有機溶剤、界面活性剤及び水を含む水性グラビアインキであって、特定のグリコールエーテル及び水を特定の量で含有し、該界面活性剤にアセチレングリコール系界面活性剤を含む水性グラビアインキを用いることにより、上記課題を解決できることを見出した。該水性グラビアインキは水溶性有機溶剤の総量が限

20

すなわち、本発明は、顔料、ポリマー、水溶性有機溶剤、界面活性剤及び水を含む水性グラビアインキであって、

該水溶性有機溶剤が、沸点100 以上260 以下のグリコールエーテルを含み、該インキ中の該グリコールエーテルの含有量が1質量%以上10質量%以下であり、

該インキ中の該水溶性有機溶剤の総量が15質量%以下であり、

該界面活性剤がアセチレングリコール系界面活性剤を含み、

水の含有量が50質量%以上70質量%以下である、水性グラビアインキである。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、環境負荷が少なく、優れたレベリング性により高精細に印刷できる水性グラビアインキを提供することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0009】

[水性グラビアインキ]

本発明の水性グラビアインキ（以下、単に「グラビアインキ」又は「インキ」ともいう）は、顔料、ポリマー、水溶性有機溶剤、界面活性剤及び水を含む水性グラビアインキであって、該水溶性有機溶剤が、沸点100 以上260 以下のグリコールエーテルを含み、該インキ中の該グリコールエーテルの含有量が1質量%以上10質量%以下であり、該インキ中の該水溶性有機溶剤の総量が15質量%以下であり、該界面活性剤がアセチレ

40

ングリコール系界面活性剤を含み、水の含有量が50質量%以上70質量%以下である。以下に述べるグラビアインキ中の各成分の含有量は、グラビア印刷時の含有量を示す。本発明のグラビアインキは、そのまま印刷時の含有量に調整して用いてもよく、予め調製したベースインキを水等で希釈し印刷時の含有量に調整して用いてもよい。

【0010】

本発明のインキは、環境負荷が少なく、優れたレベリング性により高精細に印刷できる。その理由は定かではないが、以下のように考えられる。

本発明のインキは、沸点が100 以上260 以下であるグリコールエーテルを1質量%以上10質量%以下含み、水を50質量%以上70質量%以下含むことにより、グラビア版のセル内でインキが乾燥せず、転写率を高く維持できる。また、界面活性剤として

50

アセチレングリコール系界面活性剤を含むことによりインキの印刷基材に対する濡れ性も維持することができ、レベリング性が向上すると考えられる。さらに、インキ中の水溶性有機溶剤の総量が15質量%以下であるため、環境負荷も少ない。

沸点が100以上260以下のグリコールエーテルの含有量が10質量%を超えると、レベリング性が低下する傾向にある。

#### 【0011】

##### < 顔料 >

本発明のインキで用いる顔料の種類は、無機顔料及び有機顔料のいずれであってもよい。

無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、金属酸化物等が挙げられ、黒色インキにおいては、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、サーマルランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。白色インキにおいては、二酸化チタン、酸化亜鉛、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム等の金属酸化物等が挙げられる。これらの無機顔料は、チタンカップリング剤、シランカップリング剤、高級脂肪酸金属塩等の公知の疎水処理剤で表面処理されたものであってもよい。

有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、ジアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アントラキノン顔料、キノフタロン顔料等が挙げられる。

色相は特に限定されず、有彩色インキにおいては、イエロー、マゼンタ、シアン、レッド、ブルー、オレンジ、グリーン等の有彩色顔料をいずれも用いることができる。

顔料の中でも、レベリング性の観点から、無機顔料が好ましく、金属酸化物がより好ましく、二酸化チタンが更に好ましい。

本発明で用いられる顔料の形態は、好ましくは自己分散型顔料及びポリマーで分散させた顔料粒子から選ばれる1種以上であり、より好ましくはポリマーで分散させた顔料粒子(以下、単に「顔料粒子A」ともいう)である。

#### 【0012】

##### (自己分散型顔料)

本発明において用いることができる自己分散型顔料とは、親水性官能基(カルボキシ基やスルホン酸基等のアニオン性親水基、又は第4級アンモニウム基等のカチオン性親水基)の1種以上を直接、又は炭素数1以上12以下のアルカンジイル基等の他の原子団を介して顔料の表面に結合することで、界面活性剤や樹脂を用いることなく水系媒体に分散可能である顔料を意味する。顔料を自己分散型顔料とするには、例えば、親水性官能基の必要量を、常法により顔料表面に化学結合させればよい。

商業的に入手しうる自己分散型顔料の具体例としては、キャボットジャパン株式会社製のCAB-O-JET 200、同300、同352K、同250A、同260M、同270Y、同450A、同465M、同470Y、同480V、オリエント化学工業株式会社製のBONJET CW-1、同CW-2等、東海カーボン株式会社製のAqua-Black 162等、SENSIENT INDUSTRIAL COLORS社製のSENSIJET BLACK SDP100、同SDP1000、同SDP2000等が挙げられる。自己分散型顔料は、水に分散された顔料水分散体として用いることが好ましい。

#### 【0013】

インキ中の顔料の含有量は、印刷濃度の観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは3質量%以上、より更に好ましくは5質量%以上、より更に好ましくは10質量%以上、より更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

#### 【0014】

##### < ポリマー >

本発明に用いられるポリマーは、水溶性ポリマー及び水不溶性ポリマーのいずれも好ま

10

20

30

40

50

しく用いることができるが、水不溶性ポリマーがより好ましい。

水溶性ポリマーとは、105 で2時間乾燥させ、恒量に達したポリマーを、25 の水100gに溶解させたときに、その溶解量が10g以上であるポリマーをいう。アニオン性ポリマーの場合、溶解量は、ポリマーのアニオン性基を水酸化ナトリウムで100%中和した時の溶解量である。

水不溶性ポリマーとは、105 で2時間乾燥させ、恒量に達したポリマーを、25 の水100gに溶解させたときに、その溶解量が10g未満であるポリマーをいい、その溶解量は好ましくは5g未満、より好ましくは1g未満である。アニオン性ポリマーの場合、溶解量は、ポリマーのアニオン性基を水酸化ナトリウムで100%中和した時の溶解量である。

10

用いられるポリマーとしては、ポリエステル、ポリウレタン、ビニル系ポリマー等が挙げられ、顔料の分散安定性の観点から、ビニル化合物、ビニリデン化合物、ビニレン化合物等のビニル単量体の付加重合により得られるビニル系ポリマーが好ましい。

商業的に入手しうるビニル系ポリマーの具体例としては、例えば、「アロンAC-10SL」（東亜合成株式会社製）等のポリアクリル酸、「ジョンクリル67」、「ジョンクリル611」、「ジョンクリル678」、「ジョンクリル680」、「ジョンクリル690」、「ジョンクリル819」（以上、BASFジャパン株式会社製）等のスチレン-アクリル系樹脂等が挙げられる。

インキ中のポリマーの含有量は、顔料を分散する観点及び定着性の観点から、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは7質量%以上、より更に好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは38質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下、より更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは15質量%以下である。

20

#### 【0015】

本発明におけるポリマーは、ポリマーで分散させた顔料粒子A（顔料粒子A）又は顔料を含有しないポリマー粒子B（以下、単に「ポリマー粒子B」ともいう）として、グラビアインキ中に分散して用いることが好ましい。以下、顔料粒子Aを構成するポリマーを「ポリマーa」と、ポリマー粒子Bを構成するポリマーを「ポリマーb」ともいう。

#### 【0016】

##### 〔ポリマーa〕

ポリマーaは、顔料を常温で水を主成分とする水系媒体に分散させる顔料分散能を有するポリマーであり、ポリエステル、ポリウレタン、ビニル系ポリマー等が挙げられる。これらの中でも、インキ安定性を向上させる観点から、ビニル化合物、ビニリデン化合物、ビニレン化合物等のビニル単量体の付加重合により得られるビニル系ポリマーが好ましい。

30

ビニル系ポリマーとしては、(a-1)イオン性モノマー（以下「(a-1)成分」ともいう）に由来する構成単位を含有することが好ましく、(a-1)イオン性モノマーと、(a-2)ノニオン性モノマー（以下「(a-2)成分」ともいう）とを含むモノマー混合物A（以下、単に「モノマー混合物A」ともいう）を共重合させてなる水溶性ビニル系ポリマーがより好ましい。該水溶性ビニル系ポリマーは、(a-1)成分由来の構成単位と(a-2)成分由来の構成単位を有する。

40

#### 【0017】

##### 〔(a-1)イオン性モノマー〕

(a-1)成分は、ポリマーで分散させた顔料粒子のインキ中における分散安定性を向上させる観点から、ポリマーaのモノマー成分として用いることが好ましい。イオン性モノマーとしては、アニオン性モノマー及びカチオン性モノマーが挙げられ、アニオン性モノマーが好ましい。

アニオン性モノマーとしては、カルボン酸モノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー等が挙げられる。

カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、

50

マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等が挙げられる。

これらの中でも、ポリマーで分散させた顔料粒子のインキ中における分散安定性を向上させる観点から、カルボン酸モノマーがより好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる1種以上が更に好ましい。

【0018】

〔(a-2)ノニオン性モノマー〕

(a-2)成分は、ポリマーで分散させた顔料粒子のインキ中における分散安定性を向上させる観点から、水や水溶性有機溶剤との親和性が高いモノマーであり、例えば水酸基やポリアルキレングリコール鎖を含むモノマーである。

(a-2)成分としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート( $n = 2 \sim 30$ 、 $n$ はオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す。以下同じ)、ポリプロピレングリコール( $n = 2 \sim 30$ )(メタ)アクリレート、等のポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート；メトキシポリエチレングリコール( $n = 1 \sim 30$ )(メタ)アクリレート等のアルコキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート；フェノキシ(エチレングリコール-プロピレングリコール共重合)( $n = 1 \sim 30$ 、その中のエチレングリコール： $n = 1 \sim 29$ )(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、アルコキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートが好ましく、アルコキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートがより好ましく、メトキシポリエチレングリコール( $n = 1 \sim 30$ )(メタ)アクリレートが更に好ましい。「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートから選ばれる1種以上を示す。以下における「(メタ)アクリレート」も同義である。

商業的に入手しうる(a-2)成分の具体例としては、新中村化学工業株式会社製のNKエステルM-20G、同40G、同90G、同230G等、日油株式会社製のブレンマーPE-90、同200、同350、PME-100、同200、同400等、PP-500、同800、同1000等、AP-150、同400、同550等、50PEP-300、50POEP-800B、43PAPE-600B等が挙げられる。

【0019】

〔(a-3)疎水性モノマー〕

ポリマーaには、ポリマーで分散させた顔料粒子のインキ中における分散安定性を向上させる観点から、さらに(a-3)疎水性モノマー(以下「(a-3)成分」ともいう)をモノマー成分として用いてもよい。すなわち、ポリマーaは、(a-1)成分由来の構成単位と(a-2)成分由来の構成単位に加えて、さらに(a-3)成分由来の構成単位を有してもよい。(a-3)疎水性モノマーとしては、アルキル(メタ)アクリレート、芳香族基含有モノマー、マクロモノマー等が挙げられる。

【0020】

アルキル(メタ)アクリレートとしては、炭素数1以上22以下のアルキル基を有するものが好ましく、炭素数6以上18以下のアルキル基を有するものがより好ましい。例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(イソ)プロピル(メタ)アクリレート、(イソ又はターシャリー)ブチル(メタ)アクリレート、(イソ)アミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、(イソ)オクチル(メタ)アクリレート、(イソ)デシル(メタ)アクリレート、(イソ)ドデシル(メタ)アクリレート、(イソ)ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

なお、「(イソ又はターシャリー)」及び「(イソ)」は、これらの基が存在する場合としない場合の双方を意味し、これらの基が存在しない場合には、ノルマルを示す。

【0021】

芳香族基含有モノマーとしては、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数

10

20

30

40

50

6以上22以下の芳香族基を有するビニル系モノマーが好ましく、スチレン系モノマー及び芳香族基含有(メタ)アクリレートから選ばれる1種以上がより好ましい。芳香族基含有モノマーの分子量は、500未満が好ましい。

スチレン系モノマーとしては、スチレン、2-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、及びジビニルベンゼンが好ましく、スチレンがより好ましい。

芳香族基含有(メタ)アクリレートとしては、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等が好ましく、ベンジル(メタ)アクリレートがより好ましい。

#### 【0022】

マクロモノマーは、片末端に重合性官能基を有する数平均分子量500以上100,000以下の化合物であり、ポリマーで分散させた顔料粒子のインキ中における分散安定性を向上させる観点から、ポリマーaのモノマー成分として用いられることが好ましい。片末端に存在する重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基が好ましく、メタクリロイルオキシ基がより好ましい。

10

マクロモノマーの数平均分子量は1,000以上10,000以下が好ましい。なお、数平均分子量は、溶媒として1mmol/Lのドデシルジメチルアミンを含有するクロロホルムを用いたゲル浸透クロマトグラフィー法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定される。

マクロモノマーとしては、ポリマーで分散させた顔料粒子のインキ中における分散安定性を向上させる観点から、芳香族基含有マクロモノマー及びシリコン系マクロモノマーが好ましく、芳香族基含有マクロモノマーがより好ましい。

20

芳香族基含有マクロモノマーを構成する芳香族基含有モノマーとしては、上記芳香族基含有モノマーが挙げられ、スチレン及びベンジル(メタ)アクリレートが好ましく、スチレンがより好ましい。

商業的に入手しうるスチレン系マクロモノマーの具体例としては、東亜合成株式会社製のAS-6(S)、AN-6(S)、HS-6(S)等が挙げられる。

シリコン系マクロモノマーとしては、片末端に重合性官能基を有するオルガノポリシロキサン等が挙げられる。

(a-3)成分は、上記のモノマー2種類以上を使用してもよく、スチレン系モノマー、芳香族基含有(メタ)アクリレート及びマクロモノマーから選ばれる2種類以上を併用してもよく、特にマクロモノマーは他の疎水性モノマーとの併用が好ましい。

30

上記(a-1)~(a-3)成分は、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0023】

(モノマー混合物A中又はポリマーa中における各成分又は各構成単位の含有量)

ポリマーa製造時における、上記(a-1)~(a-3)成分のモノマー混合物A中における含有量(未中和量としての含有量。以下同じ)又はポリマーa中における(a-1)~(a-3)成分に由来する構成単位の含有量は、ポリマーで分散させた顔料粒子のインキ中における分散安定性を向上させる観点から、次のとおりである。

(a-1)成分の含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

40

(a-2)成分の含有量は、好ましくは20質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは70質量%以上であり、そして、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは85質量%以下である。

(a-3)成分の含有量は、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは1質量%以下、より更に好ましくは0質量%である。

また、(a-2)成分に対する(a-1)成分の質量比[(a-1)成分/(a-2)]

50

成分〕は、好ましくは0.01以上1以下、より好ましくは0.05以上0.60以下、更に好ましくは0.10以上0.30以下である。

【0024】

なお、(a-1)イオン性モノマーはインキ中での電荷反発作用を有する分散基(以下、「電荷反発基」ともいう)を有し、(a-2)ノニオン性モノマーは、インキ中での立体反発作用を有する分散基(以下、「立体反発基」ともいう)を有する。(1)イオン性モノマーと(a-2)ノニオン性モノマーを併用することにより、ポリマーで分散させた顔料粒子のインキ中での分散安定性が更に高まり、結果としてインキ安定性が向上し、優れたレベリング性により高精細に印刷できる。

水は誘電率が高く、分散体の電荷反発を最も高める分散媒である。インキが乾燥する際、最初に水が揮発する場合が多く、水や水溶性有機溶剤等の分散媒中の水の量が減ると、分散体の電荷反発性が著しく低下し、インキ安定性が低下する。そこで、(a-1)イオン性モノマーに加えて、(a-2)ノニオン性モノマーを併用し、ポリマーaに立体反発基を導入することにより、水が揮発し分散媒の誘電率が低下し、電荷反発基が働きにくい条件下でもノニオン基(立体反発基)によってポリマーで分散させた顔料粒子の分散安定性が高い状態を維持できる。

【0025】

(ポリマーaの製造)

上記ポリマーaは、モノマー混合物Aを公知の重合法により共重合させることによって製造される。重合法としては溶液重合法が好ましい。

溶液重合法で用いる溶媒に制限はないが、水、炭素数1以上3以下の脂肪族アルコール、ケトン類、エーテル類、エステル類等の極性溶媒が好ましく、具体的には水、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトンが挙げられ、ポリマーの溶媒への溶解性の観点から、水が好ましい。

重合の際には、重合開始剤や重合連鎖移動剤を用いることができる。重合開始剤としては、過硫酸塩や水溶性アゾ重合開始剤等が挙げられ、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩が好ましい。重合連鎖移動剤としては、メルカプタン類が好ましく、2-メルカプトエタノールがより好ましい。

好ましい重合条件は、重合開始剤の種類等によって異なるが、重合開始剤の反応性の観点から、重合温度は50以上90以下が好ましく、重合時間は1時間以上20時間以下であることが好ましい。また、重合雰囲気は、窒素雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法により、生成したポリマーを単離することができる。また、得られたポリマーは、再沈澱、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去することができる。

【0026】

ポリマーaは、ポリマーで分散させた顔料粒子の水分散体の生産性を向上させる観点から、重合反応に用いた溶媒を除去せずに、含有する溶媒を後述する工程Iに用いる溶媒として用いるために、そのままポリマー溶液として用いることが好ましい。

ポリマーa溶液の固形分濃度は、ポリマーで分散させた顔料粒子の水分散体の生産性を向上させる観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上であり、また、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下である。

【0027】

本発明で用いられるポリマーaの重量平均分子量は、ポリマーで分散させた顔料粒子のインキ中における分散安定性を向上させる観点、及びインキの印刷基材への定着強度を向上させる観点から、好ましくは20,000以上、より好ましくは30,000以上、更に好ましくは50,000以上であり、そして、好ましくは500,000以下、より好ましくは300,000以下、更に好ましくは200,000以下、より更に好ましくは100,000以下である。

本発明で用いられるポリマーaの酸価は、顔料の分散性及びポリマーの吸着性の観点か

10

20

30

40

50



ら、好ましくは50 mg KOH / g以上、より好ましくは60 mg KOH / g以上、更に好ましくは70 mg KOH / g以上、より更に好ましくは80 mg KOH / g以上であり、そして、好ましくは140 mg KOH / g以下、より好ましくは130 mg KOH / g以下、更に好ましくは120 mg KOH / g以下である。

なお、重量平均分子量及び酸価の測定は後述する実施例に記載の方法により行うことができる。

#### 【0028】

(ポリマーで分散させた顔料粒子Aの製造)

本発明においてポリマーで分散させた顔料粒子A(顔料粒子A)は、顔料表面にポリマーaが吸着した粒子であり、ポリマーaによって顔料をインキ中で安定に分散させることができる。

10

顔料粒子Aは、分散体として下記工程Iを有する方法により、効率的に製造することができる。

工程I:ポリマーa、溶媒及び顔料を含有する混合物(以下、「顔料混合物」ともいう)を分散処理して、顔料粒子Aの分散体(以下、「顔料分散体」ともいう)を得る工程

#### 【0029】

なお、工程Iを有する方法で顔料粒子Aを製造する際、顔料とポリマーaは化学結合していないが不可逆吸着の状態であり、インキ中で顔料とポリマーは常に吸着した粒子として存在する。一方、後述するようにインキ成分として「顔料を含有しないポリマー粒子B」を含有してもよいが、ポリマー粒子Bは顔料を含有しない粒子である点で顔料粒子Aとは相違する。

20

なお、顔料粒子Aのポリマーaと、ポリマー粒子Bのポリマーbは同一でも異なってもよい。すなわち、ポリマーa及びbは、異なる組成であってもよく、また、組成も含めて同一のポリマーであっても、顔料の有無だけが異なるものであってもよい。

ポリマーaとポリマーbの好ましい組み合わせとしては、レベリング性を向上させる観点から、ポリマーaが顔料分散能を有する水溶性ポリマーであり、ポリマーbが顔料を含有しない水不溶性ポリマーである。

顔料粒子Aとポリマー粒子Bを含む場合には、インキ中のポリマーの含有量は、ポリマーa及びポリマーbの合計量をいう。

#### 【0030】

(工程I)

工程Iでは、まず、ポリマーaを溶媒に溶解してポリマーaの溶液を得た後、顔料、及び必要に応じて中和剤、界面活性剤等を、得られた前記溶液に加えて混合し、顔料混合物を得る。ポリマーaの溶液に加える順序に制限はないが、中和剤、顔料の順に加えることが好ましい。

ポリマーaを溶解させる溶媒に制限はないが、水、炭素数1以上3以下の脂肪族アルコール、ケトン類、エーテル類、エステル類等が好ましく、水、ケトン類がより好ましく、水が更に好ましい。ポリマーaを溶液重合法で合成した場合には、重合で用いた溶媒をそのまま用いてもよい。

ポリマーaがアニオン性ポリマーの場合、中和剤を用いてポリマーa中のアニオン性基を中和してもよい。中和剤を用いる場合、pHが7以上11以下になるように中和することが好ましい。中和剤としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、各種アミン等の塩基が挙げられる。また、該ポリマーaを予め中和しておいてもよい。

40

ポリマーaのアニオン性基の中和度は、ポリマーで分散させた顔料粒子のインキ中及び顔料分散体中における分散安定性を向上させる観点から、アニオン性基1モルに対して、好ましくは0.3モル以上、より好ましくは0.4モル以上、更に好ましくは0.5モル以上であり、そして、好ましくは3.0モル以下、より好ましくは2.0モル以下、更に好ましくは1.5モル以下である。

ここで中和度とは、例えばポリマーaがアニオン性基を有するアニオン性ポリマーであ

50

る場合、中和剤のモル当量をポリマー a のアニオン性基のモル量で除したものである。

【0031】

〔顔料混合物中の各成分の含有量〕

前記顔料混合物中の顔料の含有量は、ポリマーで分散させた顔料粒子のインキ中及び顔料分散体中における分散安定性の観点、並びに顔料分散体の生産性の観点から、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは30質量%以上、より更に好ましくは45質量%以下であり、そして、好ましくは80質量%以下であり、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは60質量%以下、より更に好ましくは55質量%以下である。

前記顔料混合物中のポリマー a の含有量は、顔料分散体の分散安定性及びインキ安定性の観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.15質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは1質量%以下、より更に好ましくは0.5質量%以下である。

前記顔料混合物中の水の含有量は、顔料分散体の分散安定性を向上させる観点及び顔料分散体の生産性を向上させる観点から、好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上、更に好ましくは50質量%以上であり、そして、好ましくは75質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは65質量%以下である。

工程 I において有機溶媒を用いる場合には、前記顔料混合物中の有機溶媒の含有量は、顔料への濡れ性及びポリマーの顔料への吸着性を向上させる観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは12質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは35質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下である。

前記顔料混合物中の顔料に対するポリマー a の質量比〔ポリマー a / 顔料〕は、顔料分散体の分散安定性及びインキ安定性を向上させる観点から、好ましくは0.2 / 99.8 ~ 70 / 30、より好ましくは0.5 / 99.5 ~ 60 / 40、更に好ましくは0.5 / 99.5 ~ 50 / 50、より更に好ましくは0.5 / 99.5 ~ 40 / 60である。

【0032】

工程 I において、さらに顔料混合物を分散して顔料分散体を得る。分散方法に特に制限はない。剪断応力による本分散だけで顔料粒子の平均粒径を所望の粒径となるまで微粒化することもできるが、顔料混合物を予備分散させた後、さらに剪断応力を加えて本分散を行い、顔料粒子の平均粒径を所望の粒径とするよう制御してもよい。

顔料混合物を予備分散させる際には、アンカー翼、ディスパー翼等の一般に用いられている混合攪拌装置を用いることができる。

分散機としては、例えば、ロールミル、ニーダー等の混練機、マイクロフルイダイザー (Microfluidics社製) 等の高圧ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ビーズミル等のメディア式分散機が挙げられる。市販のメディア式分散機としては、ウルトラ・アベックス・ミル (寿工業株式会社製)、ピコミル (浅田鉄工株式会社製) 等が挙げられる。これらの装置は複数を組み合わせることもできる。これらの中でも、顔料を小粒子径化する観点から、メディア式分散機を用いることが好ましい。

分散時の温度は、顔料分散体の低粘度化の観点から、好ましくは10℃以上、より好ましくは15℃以上、更に好ましくは18℃以上であり、そして、好ましくは35℃以下、より好ましくは30℃以下、更に好ましくは27℃以下である。

分散時間は、顔料を十分に微細化する観点から、好ましくは1時間以上、より好ましくは2時間以上、更に好ましくは3時間以上であり、そして、好ましくは100時間以下、より好ましくは50時間以下、更に好ましくは25時間以下である。

【0033】

(工程 II)

工程 I において有機溶媒を用いる場合には、任意の工程であるが、前記工程 I に加えて、さらに下記工程 II を有してもよい。

工程II：工程Iで得られた分散体から有機溶媒を除去して、顔料粒子Aの水分散体を得る工程

工程IIで得られる「顔料粒子Aの水分散体」とは、水を主分散媒とする顔料粒子Aの顔料分散体をいう。

工程IIでは、工程Iで得られた分散体から、公知の方法で有機溶媒を除去することで、顔料粒子Aの水分散体を得ることができる。得られた顔料粒子Aを含む水分散体中の有機溶媒は実質的に除去されていることが好ましいが、本発明の目的を損なわない限り、残存していてもよい。残留有機溶媒の量は好ましくは0.1質量%以下、より好ましくは0.01質量%以下である。

また必要に応じて、有機溶媒を留去する前に分散体を加熱攪拌処理することもできる。

#### 【0034】

(工程III)

また、顔料粒子Aは、任意の工程であるが、前記工程I及び工程IIに加えて、さらに下記工程IIIを有する方法により製造してもよい。

工程III：工程Iで得られた分散体又は工程IIで得られた水分散体と架橋剤を混合し、架橋処理して水分散体を得る工程

ここで、架橋剤は、ポリマーaがアニオン性基を有するアニオン性ポリマーである場合において、該アニオン性基と反応する官能基を有する化合物が好ましく、該官能基を分子中に2以上有する化合物がより好ましく、2以上6以下有する化合物が更に好ましい。

架橋剤の好適例としては、分子中に2以上のエポキシ基を有する化合物、分子中に2以上のオキサゾリン基を有する化合物、分子中に2以上のイソシアネート基を有する化合物が挙げられる。これらの中でも、分子中に2以上のエポキシ基を有する化合物が好ましく、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテルがより好ましい。

#### 【0035】

得られた顔料分散体の不揮発成分濃度(固形分濃度)は、顔料分散体の分散安定性を向上させる観点、及びインキの調製を容易にする観点から、好ましくは20質量%以上、より好ましくは40質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下である。

黒色インキ及び有彩色インキの場合は、顔料分散体中の顔料粒子Aの平均粒径は、高精細な印刷及びインキの生産性の観点から、好ましくは40nm以上、より好ましくは60nm以上、更に好ましくは80nm以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、更に好ましくは200nm以下、より更に好ましくは180nm以下である。

白色インキの場合は、顔料分散体中の顔料粒子Aの平均粒径は、隠蔽性の観点から、好ましくは100nm以上、より好ましくは150nm以上、更に好ましくは200nm以上であり、そして、再分散性の観点から、好ましくは600nm以下、より好ましくは500nm以下、更に好ましくは400nm以下である。

なお、顔料粒子Aの平均粒径は、後述する実施例に記載の方法により測定される。

インキ中の顔料粒子Aは、該粒子の膨潤や収縮、該粒子間の凝集が生じないことが好ましく、インキ中の顔料粒子Aの平均粒径は前記顔料分散体中の平均粒径と同じであることがより好ましい。インキ中の顔料粒子Aの好ましい平均粒径の態様は、前述の顔料分散体中の平均粒径の好ましい態様と同じである。

#### 【0036】

インキ中の顔料粒子Aの含有量は、印刷濃度及び定着性の観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、より更に好ましくは10質量%以上、より更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは35質量%以下、更に好ましくは30質量%以下、より更に好ましくは25質量%以下である。

インキ中のポリマーaの含有量は、定着性の観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.3質量%以上であり、そして、好

10

20

30

40

50

ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは1質量%以下、より更に好ましくは0.8質量%以下である。

インキ中の顔料に対するポリマーaの質量比〔ポリマーa/顔料〕は、インキ安定性を向上させる観点から、好ましくは0.2/99.8~70/30、より好ましくは0.5/99.5~60/40、更に好ましくは1/99~50/50、より更に好ましくは1/99~40/60である。

#### 【0037】

(顔料を含有しないポリマー粒子B)

本発明のグラビアインキは、印刷基材上で成膜して定着性を向上する観点から、顔料を含有しないポリマー粒子B(ポリマー粒子B)を含むことが好ましい。ポリマー粒子Bは、顔料を含有しないポリマー単独で構成される水不溶性ポリマー粒子であり、ポリマー粒子Bを構成するポリマーbとしては、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル-アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、アクリルシリコン系樹脂等が挙げられる。これらの中でも、印刷基材上での乾燥性を高め、レベリング性を向上させる観点から、アクリル系樹脂、塩化ビニル-アクリル系樹脂が好ましく、アクリル系樹脂と塩化ビニル-アクリル系樹脂との併用がより好ましい。

アクリル系樹脂と塩化ビニル-アクリル系樹脂とを併用する場合、アクリル系樹脂の塩化ビニル-アクリル系樹脂に対する質量比〔アクリル系樹脂/塩化ビニル-アクリル系樹脂〕は、好ましくは1/100~100/100、より好ましくは3/100~70/100、更に好ましくは5/100~50/100、より更に好ましくは10/100~30/100である。

#### 【0038】

ポリマー粒子Bの形態としては、水中に分散した粒子が挙げられ、インキの生産性を向上させる観点から、ポリマー粒子Bの分散体として用いることが好ましい。ポリマー粒子Bは、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。

#### 【0039】

〔ポリマーb〕

前記アクリル系樹脂としては、(b-1)イオン性モノマー(以下、「(b-1)成分」ともいう)と、(b-2)疎水性モノマー(以下、「(b-2)成分」ともいう)とを含むモノマー混合物B(以下、単に「モノマー混合物B」ともいう)を共重合させてなる水不溶性ビニル系ポリマーが好ましい。該ビニル系ポリマーは、(b-1)成分由来の構成単位と(b-2)成分由来の構成単位を有する。

#### 【0040】

〔(b-1)イオン性モノマー〕

(b-1)成分は、前述の(a-1)成分と同様のものが挙げられる。

それらの中でも、顔料を含有しないポリマー粒子のインキ中における分散安定性を向上させる観点から、アニオン性モノマーが好ましく、カルボン酸モノマーがより好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる1種以上が更に好ましい。

#### 【0041】

〔(b-2)疎水性モノマー〕

(b-2)成分は、前述の(a-3)成分と同様のアルキル(メタ)アクリレート、芳香族基含有モノマー、マクロモノマー等が挙げられる。

これらの中でも、アルキル(メタ)アクリレートが好ましく、炭素数1以上22以下のアルキル基を有するものがより好ましく、炭素数1以上10以下のアルキル基を有するものが更に好ましく、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(イソ)プロピル(メタ)アクリレート、(イソ又はターシャリー)ブチル(メタ)アクリレート、(イソ)アミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、(イソ)オクチル(メタ)アクリレート、(イソ)デシル(メタ)アクリレートがより更に好ましく、メチル(メタ)アクリレートと2-

10

20

30

40

50

エチルヘキシル（メタ）アクリレートとの併用がより更に好ましい。

上記（b - 1）及び（b - 2）成分は、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0042】

（モノマー混合物B中又はポリマーb中における各成分又は各構成単位の含有量）

ポリマーb製造時における、上記（b - 1）及び（b - 2）成分のモノマー混合物B中における含有量（未中和量としての含有量。以下同じ）又はポリマーb中における（b - 1）及び（b - 2）成分に由来する構成単位の含有量は、次のとおりである。

（b - 1）成分の含有量は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、より更に好ましくは7質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下であり、より更に好ましくは10質量%以下である。

10

（b - 2）成分の含有量は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上、より更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは85質量%以上であり、そして、好ましくは99質量%以下、より好ましくは97質量%以下、更に好ましくは95質量%以下、より更に好ましくは93質量%以下である。

また、（b - 2）成分に対する（b - 1）成分の質量比〔（b - 1）成分 / （b - 2）成分〕は、好ましくは0.01以上0.50以下、より好ましくは0.04以上0.40以下、更に好ましくは0.08以上0.20以下である。

20

【0043】

ポリマーbは、モノマーの混合物を公知の重合法により共重合させることによって製造される。例えば、重合法としては、好ましくは乳化重合法や懸濁重合法等が挙げられ、より好ましくは乳化重合法である。

重合の際には、重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、過硫酸塩や水溶性アゾ重合開始剤等が挙げられ、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩が好ましい。

重合の際には、界面活性剤を用いることができる。界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等が挙げられ、ポリマー粒子の分散安定性を向上させる観点から、アニオン性界面活性剤が好ましい。アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩等が挙げられ、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩がより好ましい。

30

好ましい重合条件は、重合開始剤の種類等によって異なるが、重合温度は50以上90以下が好ましく、重合時間は1時間以上20時間以下であることが好ましい。また、重合雰囲気は、窒素雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法により、生成したポリマーbを単離することができる。また、得られたポリマーbは、再沈澱、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去することができる。

40

ポリマーbは、インキへの配合性の観点から、重合反応に用いた溶剤を除去せずに、水を主分散媒とするポリマー粒子Bの分散体として用いることが好ましい。

【0044】

商業的に入手しうるポリマー粒子Bの分散体としては、例えば、「Neocryl A 1127」（DSM Neoresins社製、アニオン性自己架橋水系アクリル系樹脂）、「ジョンクリル390」（BASFジャパン株式会社製）等のアクリル系樹脂、「WBR-2018」「WBR-2000U」（大成ファインケミカル株式会社製）等のウレタン系樹脂、「SR-100」、「SR102」（以上、日本エイアンドエル株式会社製）等のスチレン-ブタジエン樹脂、「ジョンクリル7100」、「ジョンクリル734」、「ジョンクリル538」（以上、BASFジャパン株式会社製）等のスチレン-アクリ

50

ル系樹脂及び「ビニブラン700」、「ビニブラン701」（日信化学工業株式会社製）等の塩化ビニル-アクリル系樹脂等が挙げられる。

【0045】

ポリマー粒子Bの分散体の不揮発成分濃度（固形分濃度）は、分散体の分散安定性を向上させる観点、及びインキの調製を容易にする観点から、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下である。

また、分散体中又はインキ中のポリマー粒子Bの平均粒径は、インキ安定性から、好ましくは10nm以上、より好ましくは20nm以上、更に好ましくは30nm以上であり、そして、好ましくは300nm以下、より好ましくは200nm以下、更に好ましくは150nm以下、より更に好ましくは130nm以下である。

10

なお、ポリマー粒子Bの平均粒径は、実施例に記載の方法により測定される。

【0046】

本発明で用いられるポリマーbの重量平均分子量は、定着性の観点から、好ましくは100,000以上、より好ましくは200,000以上、更に好ましくは300,000以上であり、そして、好ましくは2,500,000以下、より好ましくは1,000,000以下、更に好ましくは600,000以下である。

本発明で用いられるポリマーbの酸価は、インキ安定性の観点から、好ましくは1mg KOH/g以上、より好ましくは3mg KOH/g以上、更に好ましくは5mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは70mg KOH/g以下、より好ましくは65mg KOH/g以下、更に好ましくは60mg KOH/g以下である。

20

なお、ポリマーbの重量平均分子量と酸価は、実施例に記載の方法により測定される。

【0047】

インキ中のポリマー粒子Bの含有量は、インキの定着性の観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、より更に好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下である。なお、上記範囲の下限値以上であるとインキの定着性が向上し、上記範囲の上限値以下であるとインキ安定性の低下を抑制できる。

。

本発明のインキ中の顔料に対するポリマー（ポリマーaとポリマーbの総量）の質量比〔ポリマー/顔料〕は、インキの安定性の観点から、好ましくは20/100~300/100、より好ましくは30/100~200/100、更に好ましくは40/100~100/100、より更に好ましくは50/100~80/100である。

30

【0048】

<水溶性有機溶剤>

本発明に用いられる水溶性有機溶剤は、常温（25℃）で液体であっても固体であってもよい。水溶性有機溶剤とは、有機溶剤を25℃の水100mlに溶解させたときに、その溶解量が10ml以上である有機溶剤をいう。

インキ中の水溶性有機溶剤の総量は、レベリング性を向上させる観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは4質量%以上であり、そして、環境負荷を少なくする観点から、15質量%以下であり、好ましくは10質量%以下、より好ましくは9質量%以下、更に好ましくは8質量%以下である。

40

水溶性有機溶剤の沸点は、レベリング性を向上させる観点から、好ましくは100℃以上、より好ましくは110℃以上、更に好ましくは115℃以上、より更に好ましくは120℃以上、より更に好ましくは130℃以上であり、そして、好ましくは260℃以下、より好ましくは240℃以下、更に好ましくは230℃以下、より更に好ましくは220℃以下、より更に好ましくは200℃以下である。ここで、沸点とは標準沸点（1気圧下での沸点）を表す。2種以上の水溶性有機溶剤を用いる場合には、水溶性有機溶剤の沸点は、各水溶性有機溶剤の含有量（質量%）で重み付けした加重平均値とする。

【0049】

50

本発明のインキは、沸点が100未満又は260を超える水溶性有機溶剤を含有してもよい。

100未満の水溶性有機溶剤としては、エタノール、2-プロパノール(イソプロピルアルコール)、1-プロパノール(n-プロピルアルコール)等の一価アルコールが挙げられる。

260を超える水溶性有機溶剤としては、トリエチレングリコール(沸点285)、トリプロピレングリコール(沸点273)、グリセリン(沸点290)等が挙げられる。

インキ中の沸点が100未満の水溶性有機溶剤の含有量は、レベリング性を向上させる観点から、好ましくは5質量%未満、より好ましくは3質量%未満、更に好ましくは1質量%未満であり、そして、下限値は0質量%である。沸点が100未満の水溶性有機溶剤が5質量%未満、好ましくは3質量%未満であると、乾燥性を抑制することができ、溶剤を追加する必要がなく、高揮発性有機化合物を低減し、環境負荷を少なくできる。

インキ中の沸点が260を超える水溶性有機溶剤の含有量は、レベリング性を向上させる観点から、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

#### 【0050】

水溶性有機溶剤は、レベリング性を向上させる観点から、沸点が100以上260以下のグリコールエーテルを含む。

前記グリコールエーテルの分子量は、好ましくは70以上、より好ましくは80以上、更に好ましくは100以上であり、そして、好ましくは200以下、より好ましくは190以下、更に好ましくは180以下である。

前記グリコールエーテルの沸点は、レベリング性を向上させる観点から、好ましくは110以上、より好ましくは115以上、更に好ましくは120以上、より更に好ましくは130以上であり、そして、好ましくは240以下、より好ましくは230以下、更に好ましくは220以下、より更に好ましくは200以下、より更に好ましくは180以下である。ここで、沸点とは標準沸点(1気圧下での沸点)を表す。2種以上のグリコールエーテルを用いる場合には、前記グリコールエーテルの沸点は、各グリコールエーテルの含有量(質量%)で重み付けした加重平均値である。

インキ中の前記グリコールエーテルの含有量は、レベリング性を向上させる観点から、1質量%以上であり、好ましくは2質量%以上、より好ましくは4質量%以上であり、そして、レベリング性を向上させる観点から、10質量%以下であり、好ましくは9質量%以下、より好ましくは8質量%以下、更に好ましくは7質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下である。

インキ中の水溶性有機溶剤の総量に対する前記グリコールエーテルの質量比〔グリコールエーテル/水溶性有機溶剤総量〕は、好ましくは5/10~10/10、より好ましくは6/10~10/10、更に好ましくは7/10~10/10である。

#### 【0051】

前記グリコールエーテルとしては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、アルキレングリコールジアルキルエーテルが挙げられる。

前記グリコールエーテルのアルキル基の炭素数は、好ましくは1以上、より好ましくは2以上であり、そして、好ましくは6以下、より好ましくは4以下、更に好ましくは3以下である。該アルキル基は、直鎖でも分岐鎖でもよい。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、エチレングリコールモノメチルエーテル(125)、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル(142)、エチレングリコールモノブチルエーテル(171)、エチレングリコールモノイソブチルエーテル(161)等のエチレングリコールモノアルキルエーテル;ジエチレングリコールモノメチルエーテル(194)、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル(207)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(231)、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル(220)等のジエチレングリコールモノアルキルエー

10

20

30

40

50

テル；プロピレングリコールモノメチルエーテル（121）、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（150）等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル；ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（187）等のジプロピレングリコールモノアルキルエーテル；トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（220）等のトリプロピレングリコールモノアルキルエーテルが挙げられる。

アルキレングリコールジアルキルエーテルとしては、ジエチレングリコールジメチルエーテル（162）、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル（176）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（189）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（216）等が挙げられる。なお、括弧内の数値は沸点を示したものである。これらは単独で又は2つ以上併用してもよい。

#### 【0052】

これらの中でも、乾燥性及びレベリング性を向上させる観点から、アルキレングリコールモノアルキルエーテル及びアルキレングリコールジアルキルエーテルから選ばれる1種以上が好ましく、アルキレングリコールモノアルキルエーテルがより好ましい。具体的には、前記と同様の観点から、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルから選ばれる1種以上がより好ましく、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル及びジエチレングリコールモノイソブチルエーテルから選ばれる1種以上が更に好ましく、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル及びエチレングリコールモノブチルエーテルから選ばれる1種以上がより更に好ましい。

#### 【0053】

水溶性有機溶剤は、さらに前記グリコールエーテル以外の他の水溶性有機溶剤を含むことが好ましい。他の水溶性有機溶剤としては、アルコール、グリコール等の二価以上の多価アルコール、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン等のピロリドン、アルカノールアミン等が挙げられる。これらの中でも、レベリング性を向上させる観点から、グリコールが好ましい。

前記グリコールの沸点は、レベリング性を向上させる観点から、好ましくは100以上、より好ましくは110以上、更に好ましくは115以上、より更に好ましくは120以上、より更に好ましくは130以上であり、そして、好ましくは260以下、より好ましくは240以下、更に好ましくは230以下、より更に好ましくは220以下、より更に好ましくは200以下である。ここで、沸点とは標準沸点（1気圧下での沸点）を表す。2種以上のグリコールを用いる場合には、前記グリコールの沸点は、各グリコールの含有量（質量%）で重み付けした加重平均値である。

#### 【0054】

前記グリコールとしては、エチレングリコール（197）、プロピレングリコール（1,2-プロパンジオール）（188）、1,2-ブタンジオール（194）、1,2-ペンタンジオール（210）、1,2-ヘキサンジオール（224）、1,2-オクタンジオール（131）、1,2-デカンジオール（255）等の炭素数2以上10以下の1,2-アルカンジオール；1,3-プロパンジオール（230）、2-メチル-1,3-プロパンジオール（214）、3-メチル-1,3-ブタンジオール（203）、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール（244）等の炭素数3以上8以下の1,3-アルカンジオール；ジプロピレングリコール（231）、ジエチレングリコール（244）等のポリアルキレングリコールなどが挙げられる。なお、括弧内の数

10

20

30

40

50



値は沸点を示したものである。これらは単独で又は2つ以上併用してもよい。これらの中でも、乾燥性及びレベリング性を向上させる観点から、炭素数2以上10以下の1, 2-アルカンジオールが好ましく、炭素数2以上6以下の1, 2-アルカンジオールがより好ましく、炭素数2以上4以下の1, 2-アルカンジオールが更に好ましく、プロピレングリコールを含有することがより更に好ましい。

【0055】

インキ中の前記グリコールの含有量は、レベリング性を向上させる観点から、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2質量%以上であり、そして、好ましくは8質量%以下、より好ましくは6質量%以下、更に好ましくは4質量%以下である。

10

前記グリコールエーテルとグリコールを併用する場合、インキ中の前記グリコールエーテルに対するグリコールの質量比〔グリコール/グリコールエーテル〕は、好ましくは10/90~70/30、より好ましくは20/80~60/40、更に好ましくは30/70~50/50、より更に好ましくは30/70~40/60である。

【0056】

<界面活性剤>

本発明に用いられる界面活性剤は、アセチレングリコール系界面活性剤を含む。

アセチレングリコール系界面活性剤としては、レベリング性を向上させる観点から、炭素数8以上22以下のアセチレングリコール及び該アセチレングリコールのエチレン付加物が好ましく、炭素数8以上22以下のアセチレングリコールがより好ましい。前記アセチレングリコールの炭素数は、好ましくは10以上、より好ましくは12以上であり、そして、好ましくは20以下、より好ましくは18以下、更に好ましくは16以下である。具体的には、レベリング性を向上させる観点から、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、及び2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオールから選ばれる1種以上のアセチレングリコール、及び該アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物が挙げられる。これらの中でも、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールが好ましい。

20

アセチレングリコール系界面活性剤のHLB(親水性親油性バランス; Hydrophile-Lipophile Balance)は、好ましくは0以上、より好ましくは1以上、更に好ましくは2以上、より更に好ましくは2.5以上であり、そして、好ましくは5以下、より好ましくは4.5以下、更に好ましくは4以下、より更に好ましくは3.5以下である。

30

アセチレングリコール系界面活性剤は、単独で又は2つ以上併用してもよい。

【0057】

商業的に入手しうるこれらの具体例としては、エアープロダクツアンドケミカルズ社のサーフィノール104(2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、HLB: 3.0)、同104E(2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのエチレングリコール50%希釈品)、同104PG-50(2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのプロピレングリコール50%希釈品)、サーフィノール420(2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのEO平均1.3モル付加物、HLB: 4.7)、川研ファインケミカル株式会社製のアセチレノールE13T(EO平均付加モル数: 1.3、HLB: 4.7)等が挙げられる。

40

【0058】

界面活性剤は、アセチレングリコール系界面活性剤以外の他の界面活性剤を含んでもよい。他の界面活性剤としては、好ましくはアニオン性界面活性剤、アセチレングリコール系以外のノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤から選ばれる1種以上であり、これらを2つ以上併用してもよい。

これらの中でも、レベリング性をより向上させる観点から、アセチレングリコール系以外のノニオン性界面活性剤が好ましい。前記ノニオン性界面活性剤としては、アルコール系、シリコーン系があり、これらを2つ以上併用しても構わない。印刷基材への濡れ性の

50

観点から、シリコン系界面活性剤が好ましい。

【 0 0 5 9 】

アルコール系界面活性剤としては、印刷基材への濡れ性の観点から、炭素数が6以上30以下のアルコールのアルキレンオキシド付加物が好ましい。該アルコールとしては、一価アルコールが好ましく、該アルコールの炭素数は、上記と同様の観点から、好ましくは8以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは12以上であり、また、好ましくは24以下、より好ましくは22以下、更に好ましくは20以下である。

アルキレンオキシド付加物としては、上記と同様の観点から、エチレンオキシド付加物、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの付加物が好ましく、エチレンオキシドの付加物が好ましい。

10

【 0 0 6 0 】

商業的に入手しうるアルコール系界面活性剤の具体例としては、ラウリルアルコールのエチレンオキシド付加物として、花王株式会社製のエマルゲン108 (HLB: 12.1、EO平均付加モル数: 6)、同109P (HLB: 13.6、EO平均付加モル数8)、同120 (HLB: 15.3、EO平均付加モル数: 13)、同147 (HLB: 16.3、EO平均付加モル数: 17)、同150 (HLB: 18.4、EO平均付加モル数: 44) が挙げられる。その他、花王株式会社製のエマルゲン707 (炭素数11~15の第2級アルコールのエチレンオキシド付加物、HLB: 12.1、EO平均付加モル数: 6)、同220 (炭素数16~18の直鎖1級アルコールのエチレンオキシド付加物、HLB: 14.2、EO平均付加モル数: 13) 等が挙げられる。

20

【 0 0 6 1 】

シリコン系界面活性剤としては、ジメチルポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコン、アミノ変性シリコン、カルボキシ変性シリコン、メチルフェニルポリシロキサン、脂肪酸変性シリコン、アルコール変性シリコン、脂肪族アルコール変性シリコン、エポキシ変性シリコン、フッ素変性シリコン、環状シリコン、アルキル変性シリコン等が挙げられる。これらの中でも、ポリエーテル変性シリコンが印刷基材への濡れ性の観点から好ましい。

ポリエーテル変性シリコンとしては、PEG-3ジメチコン、PEG-9ジメチコン、PEG-9PEG-9ジメチコン、PEG-9メチルエーテルジメチコン、PEG-10ジメチコン、PEG-11メチルエーテルジメチコン、PEG/PPG-20/22ブチルエーテルジメチコン、PEG-32メチルエーテルジメチコン、PEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン、ラウリルPEG-9ポリジメチルシロキシエチルジメチコン等が挙げられる。これらの中でも、特にPEG-11メチルエーテルジメチコンが好ましい。

30

商業的に入手しうるとしてシリコン系界面活性剤の具体例としては、信越化学工業株式会社のシリコン KF-6011、KF-6012、KF-6013、KF-6015、KF-6016、KF-6017、KF-6028、KF-6038、KF-6043等が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

インキ中の界面活性剤の含有量は、印刷基材への濡れ性を向上させる観点から、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上であり、そして、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。

40

インキ中のアセチレングリコール系界面活性剤の含有量は、印刷基材への濡れ性を向上させる観点から、好ましくは0.3質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは0.7質量%以上であり、そして、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。

インキ中のアセチレングリコール系界面活性剤の界面活性剤総量に対する質量比〔アセチレングリコール系界面活性剤/界面活性剤総量〕は、好ましくは1/10~10/10、より好ましくは5/10~10/10、更に好ましくは7/10~10/10である。

50

## 【0063】

<水>

インキ中の水の含有量は、揮発性有機化合物を低減しつつ、レベリング性を向上する観点から、50質量%以上であり、好ましくは52質量%以上、より好ましくは55質量%以上であり、そして、良好な乾燥性を有しつつ、レベリング性を向上する観点から、70質量%以下であり、好ましくは68質量%以下、より好ましくは65質量%以下である。顔料、ポリマー、水溶性有機溶剤、界面活性剤及び水以外の他の任意成分をインキ中に含有する場合は、水の含有量の一部を他の成分に置き換えて含有することができる。

本発明のインキは、その用途に応じて、任意成分として、pH調整剤、粘度調整剤、消泡剤、防腐剤、防錆剤等の各種添加剤を含有することができる。

10

## 【0064】

20におけるインキの粘度は、レベリング性を向上させる観点から、好ましくは10秒以上、より好ましくは12秒以上、更に好ましくは14秒以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは25秒以下、より好ましくは23秒以下、更に好ましくは21秒以下である。20における粘度は、実施例に記載の方法により、ザーンカップ粘度計(No.3)を用いて測定される。なお、前記粘度はグラビア印刷時の粘度を示す。

20におけるインキのpHは、分散安定性を向上させる観点から、好ましくは5.5以上、より好ましくは6.0以上、更に好ましくは6.5以上、より更に好ましくは7.0以上であり、そして、部材耐性、皮膚刺激性の観点から、好ましくは11.0以下、より好ましくは10.0以下、更に好ましくは9.5以下、より更に好ましくは9.0以下

20

## 【0065】

[グラビア印刷方法]

本発明のインキは、グラビア版を用いるグラビア印刷に好適に用いることができる。本発明のインキを、グラビア印刷方式により印刷基材に印刷することにより、優れたレベリング性により高精細なグラビア印刷物を得ることができる。

グラビア印刷は、表面に凹状のセルが形成されたグラビアシリンダ(グラビア版)を回転させながらグラビアシリンダ表面に前記インキを供給し、所定の位置に固定されたドクターでインキをかき落としセル内のみインキを残し、連続的に供給される印刷基材を表面がゴムで形成された圧胴にてグラビアシリンダに圧着させ、グラビアシリンダのセル内のインキのみを印刷基材に転写させることにより、文字や画像を印刷する方法である。

30

本発明のインキは、グラビア印刷する際に溶剤による希釈が不要であり、インキ中に含まれる水溶性有機溶剤の総量の上限は15質量%であるため、環境負荷が低減できる。

## 【0066】

(印刷基材)

グラビア印刷で用いる印刷基材としては、コート紙、アート紙、合成紙、加工紙等の紙; ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム、塩化ビニルフィルムナイロンフィルム等の樹脂フィルム等が挙げられる。印刷基材は、印刷濃度が高くなる観点から、樹脂フィルムが好ましく、印刷物を製造した後の打ち抜き加工等の後加工適性の観点から、ポリエステルフィルム及びポリプロピレンフィルムが好ましい。グラビア印刷適性を向上させる観点から、コロナ処理、プラズマ処理等の放電加工による表面処理を行った樹脂フィルムを用いてもよい。

40

## 【0067】

上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の水性グラビアインキを開示する。

<1> 顔料、ポリマー、水溶性有機溶剤、界面活性剤及び水を含む水性グラビアインキであって、

該水溶性有機溶剤が、沸点100以上260以下のグリコールエーテルを含み、該インキ中の該グリコールエーテルの含有量が1質量%以上10質量%以下であり、

該インキ中の該水溶性有機溶剤の総量が15質量%以下であり、

該界面活性剤がアセチレングリコール系界面活性剤を含み、

50

水の含有量が50質量%以上70質量%以下である、水性グラビアインキ。

【0068】

<2> インキ中の顔料の含有量が、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは3質量%以上、より更に好ましくは5質量%以上、より更に好ましくは10質量%以上、より更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である、前記<1>に記載の水性グラビアインキ。

<3> 前記ポリマーがビニル系ポリマーである、前記<1>又は<2>に記載の水性グラビアインキ。

<4> インキ中の前記ポリマーの含有量が、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは7質量%以上、より更に好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは38質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下、より更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは15質量%以下である、前記<1>～<3>のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

10

【0069】

<5> 前記顔料の形態が、ポリマーで分散させた顔料粒子Aである、前記<1>～<4>のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

<6> 前記顔料粒子Aを構成するポリマーaが、(a-1)イオン性モノマー由来の構成単位と(a-2)ノニオン性モノマー由来の構成単位を有する水溶性ビニル系ポリマーである、前記<5>に記載の水性グラビアインキ。

20

<7> 前記ポリマーaが、さらに(a-3)疎水性モノマー由来の構成単位を有するビニル系ポリマーである、前記<6>に記載の水性グラビアインキ。

【0070】

<8> インキ中の顔料粒子Aの含有量が、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、より更に好ましくは10質量%以上、より更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは35質量%以下、更に好ましくは30質量%以下、より更に好ましくは25質量%以下である、前記<5>～<7>のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

<9> インキ中の前記ポリマーaの含有量が、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.3質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは1質量%以下、より更に好ましくは0.8質量%以下である、前記<6>～<8>のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

30

<10> インキ中の前記顔料に対する前記ポリマーaの質量比〔ポリマーa/顔料〕が、好ましくは0.2/99.8～70/30、より好ましくは0.5/99.5～60/40、更に好ましくは1/99～50/50、より更に好ましくは1/99～40/60である、前記<6>～<9>のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

【0071】

<11> 顔料を含有しない水不溶性ポリマー粒子Bを含む、前記<1>～<10>のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

40

<12> 前記ポリマー粒子Bを構成するポリマーbが、好ましくはアクリル系樹脂及び塩化ビニル-アクリル系樹脂から選ばれる1種以上である、前記<11>に記載の水性グラビアインキ。

<13> 前記アクリル系樹脂が、(b-1)イオン性モノマー由来の構成単位と(b-2)疎水性モノマー由来の構成単位を有する水不溶性ビニル系ポリマーである、前記<12>に記載の水性グラビアインキ。

【0072】

<14> インキ中の前記ポリマー粒子Bの含有量が、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、より更に好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好

50

ましくは15質量%以下である、前記<11>~<13>のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

<15> インキ中の顔料に対するポリマー（ポリマーaとポリマーbの総量）の質量比〔ポリマー/顔料〕が、好ましくは20/100~300/100、より好ましくは30/100~200/100、更に好ましくは40/100~100/100、より更に好ましくは50/100~80/100である、前記<12>~<14>のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

【0073】

<16> 前記グリコールエーテルの沸点が、好ましくは110以上、より好ましくは115以上、更に好ましくは120以上、より更に好ましくは130以上であり、そして、好ましくは240以下、より好ましくは230以下、更に好ましく220以下、より更に好ましく200以下、より更に好ましくは180以下である、前記<1>~<15>のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

10

<17> インキ中の前記グリコールエーテルの含有量が、好ましくは2質量%以上、より好ましくは4質量%以上であり、そして、好ましくは9質量%以下、より好ましく8質量%以下、更に好ましくは7質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下である、前記<1>~<16>のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

<18> インキ中の前記水溶性有機溶剤の総量が、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは4質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは9質量%以下、更に好ましく8質量%以下である、前記<1>~<17>のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

20

<19> インキ中の沸点が100未満の水溶性有機溶剤の含有量が、好ましくは5質量%未満、より好ましくは3質量%未満、更に好ましくは1質量%未満であり、そして、下限値は0質量%である、前記<1>~<18>のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

<20> 前記水溶性有機溶剤が、さらにグリコールを含む、前記<1>~<19>のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

<21> インキ中の前記グリコールの含有量が、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2質量%以上であり、そして、好ましくは8質量%以下、より好ましく6質量%以下、更に好ましくは4質量%以下である、前記<20>に記載の水性グラビアインキ。

30

【0074】

<22> インキ中の前記界面活性剤の含有量が、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.2質量%以上であり、そして、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である、前記<1>~<21>のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

<23> インキ中の前記アセチレングリコール系界面活性剤の含有量が、好ましくは0.3質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは0.7質量%以上であり、そして、好ましくは5質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である、前記<1>~<22>のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

40

<24> 前記アセチレングリコール系界面活性剤が、好ましくは2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、及び2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールから選ばれる1種以上のアセチレングリコール、又は該アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物であり、より好ましくは2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールである、前記<1>~<23>のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

<25> ザーンカップ粘度計（No.3）を用いて測定される20における粘度が、好ましくは10秒以上、より好ましくは12秒以上、更に好ましくは14秒以上であり、そして、好ましくは25秒以下、より好ましくは23秒以下、更に好ましくは21秒以下である、前記<1>~<24>のいずれかに記載の水性グラビアインキ。

50

< 26 > 前記< 1 > ~ < 25 >のいずれかに記載の水溶性グラビアインキを用いる、グラビア印刷方法。

< 27 > 前記< 1 > ~ < 25 >のいずれかに記載の水溶性グラビアインキを、グラビア印刷方式により印刷基材に印刷してグラビア印刷物を得る、グラビア印刷物の製造方法。

< 28 > 前記< 1 > ~ < 25 >のいずれかに記載の水溶性グラビアインキのグラビア印刷のインキとしての使用。

【実施例】

【0075】

以下の実施例等により、本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例等において、各物性は次の方法により測定した。なお、「部」及び「%」は特記しない限り、「質量部」及び「質量%」である。

10

【0076】

(1) ポリマーの重量平均分子量の測定

N, N - ジメチルホルムアミドに、リン酸及びリチウムプロマイドをそれぞれ60 mmol/Lと50 mmol/Lの濃度となるように溶解した液を溶離液として、ポリマーの分子量をゲル浸透クロマトグラフィー法〔東ソー株式会社製GPA装置(HLA-8120GPA)、東ソー株式会社製カラム(TSK-GEL、M×2本)、流速: 1 mL/min〕により測定した。なお、標準物質として分子量既知の単分散ポリスチレンを用いた。

【0077】

20

(2) ポリマーの酸価の測定

電位差自動滴定装置(京都電子工業株式会社製、電動ビューレット、型番: APB-610)に樹脂をトルエンとアセトン(2+1)を混合した滴定溶剤に溶かし、電位差滴定法により0.1N水酸化カリウム/エタノール溶液で滴定し、滴定曲線上の変曲点を終点とした。水酸化カリウム溶液の終点までの滴定量から酸価を算出した。

【0078】

(3) 固形分濃度の測定

30 mLのポリプロピレン製容器(径=40 mm、高さ=30 mm)にデシケーター中で恒量化した硫酸ナトリウム10.0 gを量り取り、そこへサンプル約1.0 gを添加して、混合させた後、正確に秤量し、105℃で2時間維持して、揮発分を除去し、さらにデシケーター内で15分間放置し、質量を測定した。揮発分除去後のサンプルの質量を固形分として、添加したサンプルの質量で除して固形分濃度とした。

30

【0079】

(4) 顔料粒子A及び顔料を含有しないポリマー粒子Bの平均粒径の測定

レーザー粒子解析システム(大塚電子株式会社製、型番: ELS-8000、キュムラント解析)を用いてキュムラント平均粒径を測定し、該キュムラント平均粒径を顔料粒子Aの平均粒径又は顔料を含有しないポリマー粒子Bの平均粒径とした。測定用サンプルには、測定する粒子の濃度が、 $5 \times 10^{-3}$ %になるよう水で希釈した分散液を用いた。測定条件は、温度25℃、入射光と検出器との角度90°、積算回数100回であり、分散溶媒の屈折率として水の屈折率(1.333)を入力した。

40

【0080】

(5) インキの粘度の測定

ザーンカップ粘度計(株式会社離合社製、No. 3)を用いて、20℃におけるインキの粘度を測定した。

【0081】

(6) インキのpHの測定

pH電極「6337-10D」(株式会社堀場製作所製)を使用した卓上型pH計「F-71」(株式会社堀場製作所製)を用いて、20℃におけるインキのpHを測定した。

【0082】

製造例I(水溶性ポリマーa1溶液の製造)

50

滴下ロートを備えたガラス製反応容器 2 L にイオン交換水 233 g を仕込み、窒素雰囲気下で 80 °C まで昇温した。次に、窒素雰囲気下、滴下溶液 1 としてメタクリル酸 34.0 g、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシド（EO）平均付加モル数  $n = 23$ 、新中村化学工業株式会社製、商品名「NK エステル M - 230 G」）164.0 g のモノマー溶液と、滴下溶液 2 として濃度 7% の 2 -メルカプトエタノール水溶液 27 g と、滴下溶液 3 として濃度 6% の過硫酸アンモニウム水溶液 32 g の 3 液を各々同時に 90 分かけて徐々に反応容器内に滴下した。次に、濃度 6% の過硫酸アンモニウム水溶液 11 g を 30 分かけて徐々に反応容器内に滴下し、滴下終了後、80 °C で 1 時間熟成させた。

その後、40 °C まで冷却し、濃度 48% の水酸化ナトリウム水溶液 13 g を加えて中和し、固形分濃度が 40% となるようにイオン交換水を加えて、水溶性ポリマー a1（重量平均分子量 51,000、酸価 113 mg KOH/g）の溶液を得た。

#### 【0083】

製造例 II（顔料粒子 A1 の水分散体の製造）

250 mL のポリエチレン瓶に、製造例 I で得られた水溶性ポリマー a1 溶液（固形分濃度 40%）を 0.188 g、二酸化チタン（石原産業株式会社製、商品名：CR - 80）を 15.0 g、イオン交換水を 15.3 g 加えて、さらにジルコニアビーズ 369 g を添加して、卓上型ポットミル架台（アズワン株式会社）にて 25 °C で 8 時間分散を行った。メッシュを用いてジルコニアビーズを除去して白色顔料の顔料粒子 A1 の水分散体（固形分濃度 51%、平均粒径 350 nm）を得た。

#### 【0084】

製造例 III（顔料を含有しない水不溶性ポリマー粒子 B1 の水分散体の製造）

滴下ロートを備えた反応容器 3 L に、メタクリル酸 5.1 g、メチルメタクリレート（和光純薬工業株式会社製）13.4 g、2 -エチルヘキシルアクリレート（和光純薬工業株式会社製）5.0 g、ラテムル E - 118 B（ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム 11.1 g、花王株式会社製、界面活性剤）、重合開始剤である過硫酸カリウム（和光純薬工業株式会社製）0.2 g、イオン交換水 282.8 g を入れて 150 rpm、30 分で混合乳化した後、窒素ガス置換を行い、初期仕込みモノマー溶液を得た。

メタクリル酸 30.4 g、メチルメタクリレート 254.6 g、2 -エチルヘキシルアクリレート 95.0 g、ラテムル E - 118 B 35.1 g、過硫酸カリウム 0.6 g、イオン交換水 183 g を 150 rpm で混合した滴下モノマー溶液を滴下ルート内に入れて、窒素ガス置換を行った。

窒素雰囲気下、反応容器内の初期仕込みモノマー溶液を 150 rpm で攪拌しながら室温から 80 °C に 30 分かけて昇温し、80 °C に維持したまま、滴下ルート中のモノマー溶液を 3 時間かけて徐々に反応容器内に滴下した。滴下終了後、反応容器内の温度を維持したまま、1 時間攪拌し、イオン交換水 204.7 g を加えた。次いでステンレス金網（200 メッシュ）で濾過し、顔料を含有しない水不溶性ポリマー粒子 B1（重量平均分子量 365,000、酸価 52 mg KOH/g）の水分散体（固形分濃度 40%、平均粒径 1000 nm）を得た。

#### 【0085】

< 水性グラビアインキの製造 >

製造例 1（インキ 1 の製造）

表 1 記載のインキ組成となるように、製造容器内に製造例 II で得られた顔料粒子 A1 の水分散体 40 部（インキ中の顔料濃度 20%、ポリマー a1 濃度 0.4% に相当、固形分濃度 51%）にイオン交換水 13.3 部及び増粘剤 1.7 部（株式会社 ADEKA 社製、商品名 アデカノール UH - 420、特殊非イオン高分子界面活性剤、固形分濃度 30%）を加え、150 rpm で攪拌した。さらに製造例 III で得られた水不溶性ポリマー粒子 B1 の水分散体 5 部（インキ中のポリマー B1 濃度 2% に相当、固形分濃度 40%）及び顔料を含有しない水不溶性ポリマー粒子 B2 のエマルジョン 33 部（日信化学工業株式会社製、商品名 ビニブラン 700、インキ中のポリマー B2 濃度 10% に相当、塩化ビニル - アクリ

10

20

30

40

50

ル系ハイブリッド樹脂エマルジョン、固形分濃度30%)を加えて攪拌した。さらに、プロピレングリコール1部、エチレングリコールモノメチルエーテル4部、界面活性剤2部(エアプロダクツアンドケミカルズ社製、商品名:サーフィノール104PG-50、アセチレングリコール系界面活性剤(2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール)のプロピレングリコール50%溶液)を加え、室温下で30分攪拌を行った後、ステンレス金網(200メッシュ)で濾過し、インキ1を得た。なお、インキ1中のプロピレングリコールの総量は、添加した1部と界面活性剤(サーフィノール104PG-50)からの持ち込み量の1部があるため、2部である。

インキ1の20における粘度は21秒、20におけるpHは7.6であった。

【0086】

製造例2~15(インキ2~15の製造)

製造例1において、表1の組成及び量に変更した以外は製造例1と同様の操作で、インキ2~15を得た。界面活性剤としてサーフィノール104PG-50(商品名、エアプロダクツアンドケミカルズ社製、有効分50%)を用いた場合には、各インキ中のプロピレングリコールの総量は、プロピレングリコールの添加量と該界面活性剤からの持ち込み量との合計量である。

インキ2~15の20における粘度はいずれも21秒であり、20におけるpHは7.5~7.6の間の値であった。

【0087】

なお、表1中の各表記は下記のとおりである。

ポリマー粒子B2:塩化ビニル-アクリル系ハイブリッド樹脂エマルジョン、固形分濃度30%(日信化学工業株式会社製、商品名:ビニブラン700)

MG:エチレングリコールモノメチルエーテル(和光純薬工業株式会社製、沸点125)

iPG:エチレングリコールモノイソプロピルエーテル(和光純薬工業株式会社製、沸点142)

BG:エチレングリコールモノブチルエーテル(和光純薬工業株式会社製、沸点171)

MDG:ジエチレングリコールモノメチルエーテル(和光純薬工業株式会社製、沸点194)

iPDG:ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル(和光純薬工業株式会社製、沸点207)

iBDG:ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル(和光純薬工業株式会社製、沸点220)

B DG:ジエチレングリコールモノブチルエーテル(和光純薬工業株式会社製、沸点231)

B TG:トリエチレングリコールモノブチルエーテル(和光純薬工業株式会社製、沸点271)

PG:プロピレングリコール(和光純薬工業株式会社製、沸点188)

iPA:2-プロパノール(和光純薬工業株式会社製、沸点82)

SF104PG50:アセチレングリコール系界面活性剤(2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール(HLB:3.0)のプロピレングリコール50%希釈品、エアプロダクツアンドケミカルズ社製、商品名:サーフィノール104PG-50、有効分50%)

SF420:アセチレングリコール系界面活性剤(2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールのEO平均1.3モル付加物(HLB:4.7)、エアプロダクツアンドケミカルズ社製、商品名:サーフィノール420、有効分100%)

KF6011:ポリエーテル変性シリコーン界面活性剤(信越化学工業株式会社製、商品名:KF-6011、PEG-11メチルエーテルジメチコン)

増粘剤:アデカノールUH-420(株式会社ADEKA社製)

10

20

30

40

50



表 1 中の S F 1 0 4 P G 5 0 は、有効分としての量を示す。

【 0 0 8 8 】

実施例 1 ~ 1 1 及び比較例 1 ~ 4

< 印刷試験 >

製造例 1 ~ 1 1 のインキ（実施例 1 ~ 1 1 : インキ 1 ~ 1 1 ）及び製造例 1 2 ~ 1 5 のインキ（比較例 1 ~ 4 : インキ 1 2 ~ 1 5 ）を用いて、OPPフィルム（フタムラ化学株式会社製、FOR - A Q # 2 0、ラミネートグレード）のコロナ処理面にグラビア印刷を行った。印刷は、卓上グラビア印刷テスト機（松尾産業株式会社製、K プリンティングブルーファ-）を用いて付属の電子彫刻プレート（線数 1 7 5 線/インチ、版深度 3 1 μ m）で印刷濃度 1 0 0 % のベタ印刷を行った。

10

【 0 0 8 9 】

< レベリング性の評価 >

印刷濃度 1 0 0 % のベタ印刷の色ムラをハンディ型画像評価システム PIAS - II（QEA社製）を用いて評価した。観察領域をベタ印刷中の縦 1 7 . 7 m m 横 2 3 . 3 m m、解像度を 1 ピクセルあたり縦横 4 2 3 μ m 角に設定し、1 ピクセルの領域を「タイル」とした。システム付属のソフトウェアを用いて、全タイルの反射濃度を求め、これらの反射濃度の標準偏差をモトル(mottle)として数値化し、下記評価基準に基づいて評価した。

下記評価基準で評価が A 又は B であれば十分に実用に供することができ、評価が C であれば実用に供することができる。結果を表 1 に示す。

（評価基準）

- A : モトルが 0 以上 2 . 5 未満である。
- B : モトルが 2 . 5 以上 3 . 0 未満である。
- C : モトルが 3 . 0 以上 3 . 2 未満である。
- D : モトルが 3 . 2 以上である。

20

【 0 0 9 0 】

【表 1】

表 1

組成 (部)	実施例										比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4
インキ番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
顔料	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
白色顔料	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
ポリマー	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ポリマー粒子B1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ポリマー粒子B2	4														
MG (b.p. 125°C)															
iPG (b.p. 142°C)		4													
BG (b.p. 171°C)			4												
MDG (b.p. 194°C)				4											
iPDG (b.p. 207°C)					4										
iBDG (b.p. 220°C)						4		4	2	9	4	4			15
BDG (b.p. 231°C)							4								
BTG (b.p. 271°C)													4		
PG (b.p. 188°C)	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2	2	2	6	2
iPA (b.p. 82°C)											3.5				
SF104PG50	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
界面活性剤								1							
SF420															
KF6011												1			
水	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	60.1	63.1	56.1	56.6	60.1	60.1	60.1	49.1
増粘剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
モトル	1.9	1.9	1.9	2.4	2.3	2.4	2.5	2.9	2.1	2.6	3.0	3.5	3.7	3.3	3.4
レベリング性	A	A	A	A	A	A	B	B	A	B	C	D	D	D	D
評価															

表 1 から明らかなように、実施例 1 ~ 11 のインキは、沸点が 100 以上 260 以下のグリコールエーテルを 1 質量%以上 10 質量%以下含み、水溶性有機溶剤の総量が 15 質量%以下であり、界面活性剤がアセチレングリコール系界面活性剤であり、水を 50 質量%以上 70 質量%以下含むため、モトルが低く、レベリング性に優れている。

一方、比較例 1 はシリコーン系界面活性剤を用いており、比較例 2 はグリコールエーテルの沸点が 260 を超えるものである。また、比較例 3 はグリコールエーテルの含有量が 0 質量%であり、比較例 4 はグリコールエーテルの含有量が 10 質量%を超え、水溶性有機溶剤の総量が 15 質量%を超えるものである。そのため、比較例 1 ~ 4 は、実施例 1 ~ 11 と比較して、インキの濡れ性及び乾燥性が低下し、レベリング性が劣る。

【産業上の利用可能性】

【0092】

本発明の水性グラビアインキによれば、環境負荷が少なく、優れたレベリング性により高精細に印刷できるため、グラビア印刷のインキとして好適に用いることができる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 佐藤 孝洋  
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 植田 泰史  
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

審査官 川嶋 宏毅

- (56)参考文献 特開2016-044282(JP,A)  
特開2011-046874(JP,A)  
特開2014-205816(JP,A)  
特開2015-030799(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09D 11/033, 11/037  
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)