



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110352134 B

(45) 授权公告日 2021.07.20

(21) 申请号 201880014931.3

(22) 申请日 2018.02.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110352134 A

(43) 申请公布日 2019.10.18

(30) 优先权数据
2017-042421 2017.03.07 JP
2017-245835 2017.12.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.08.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/007606 2018.02.28

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/163941 JA 2018.09.13

(73) 专利权人 东丽株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 定国广宣 大仓正寿 井上武治郎

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 蔡晓菡 梅黎

(51) Int.Cl.
B41M 1/30 (2006.01)
B41F 23/00 (2006.01)
B41M 1/06 (2006.01)
G09D 11/101 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2003246023 A, 2003.09.02
JP 2003246023 A, 2003.09.02
CN 102666115 A, 2012.09.12
JP H09131840 A, 1997.05.20
CN 101300294 A, 2008.11.05
CN 105026503 A, 2015.11.04
CN 104271687 A, 2015.01.07
CN 102027080 A, 2011.04.20
CN 101421311 B, 2012.05.30

审查员 韩雨彤

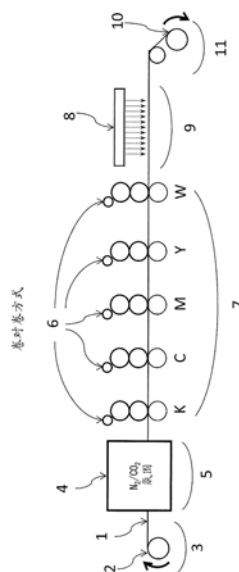
权利要求书2页 说明书24页 附图1页

(54) 发明名称

印刷物的制造方法和印刷机

(57) 摘要

提供了将油墨印刷至膜基材时,抑制转移性的降低,提高油墨与该膜基材之间的密合性的印刷物的制造方法和印刷机。本发明的印刷物的制造方法是将油墨印刷至膜上的印刷物的制造方法,其中,使用该膜表面的氮元素浓度为0.5~10.0原子%的膜,且包括在印刷后照射活性能量射线的步骤。



1. 印刷物的制造方法,其是将油墨印刷至膜上的印刷物的制造方法,使用该膜表面的氮元素浓度为0.5~10.0原子%的膜,且包括在印刷后照射活性能量射线的步骤,所述膜是将胺酯化合物混炼在膜中、且在空气氛围中进行电晕放电处理而得到的。

2. 印刷物的制造方法,其是将油墨印刷至膜上的印刷物的制造方法,使用该膜表面的氮元素浓度为0.5~10.0原子%的膜,且包括在印刷后照射活性能量射线的步骤,所述膜是在氮气与二氧化碳的混合比(N_2/CO_2)以体积比计为99.5/0.5~50/50的范围内、且氧气浓度为0.1体积%以下的混合气体氛围中进行电晕放电处理而得到的。

3. 印刷物的制造方法,其是将油墨印刷至膜上的印刷物的制造方法,使用该膜表面的氮元素浓度为0.5~10.0原子%的膜,且包括在印刷后照射活性能量射线的步骤,所述油墨是含有(a)颜料、(b)具有烯属不饱和基团的树脂、和(c) (甲基)丙烯酸酯的活性能量射线固化型印刷用油墨,所述油墨的(b)具有烯属不饱和基团的树脂具有羧基,其酸值为30mgKOH/g以上且250mgKOH/g以下。

4. 根据权利要求3所述的印刷物的制造方法,其中,所述膜的表层是具有氮化合物的层,所述氮化合物包含三聚氰胺化合物、氨基甲酸酯化合物中的至少1种。

5. 根据权利要求2所述的印刷物的制造方法,其中,所述膜是聚酯膜、聚酰胺膜中的任一种。

6. 根据权利要求3所述的印刷物的制造方法,其中,所述膜是将胺酯化合物混炼在膜中、且在空气氛围中进行电晕放电处理而得到的。

7. 根据权利要求3所述的印刷物的制造方法,其中,所述膜是在氮气与二氧化碳的混合比(N_2/CO_2)以体积比计为99.5/0.5~50/50的范围内、且氧气浓度为0.1体积%以下的混合气体氛围中进行电晕放电处理而得到的。

8. 根据权利要求3所述的印刷物的制造方法,其中,所述(b)具有烯属不饱和基团的树脂的酸值为75mgKOH/g以上。

9. 根据权利要求3所述的印刷物的制造方法,其中,所述油墨的(c) (甲基)丙烯酸酯具有脂环骨架或碳原子数为6至18的脂肪族骨架。

10. 根据权利要求3所述的印刷物的制造方法,其中,所述油墨的(c) (甲基)丙烯酸酯同时具有松香骨架和羟基。

11. 根据权利要求1~3中任一项所述的印刷物的制造方法,其中,所述油墨进一步包含(d)光聚合引发剂。

12. 根据权利要求11所述的印刷物的制造方法,其中,所述(d)光聚合引发剂包含酰基氧化膦化合物。

13. 根据权利要求1~3中任一项所述的印刷物的制造方法,其中,所述膜的厚度为30 μ m以下。

14. 根据权利要求1~3中任一项所述的印刷物的制造方法,其中,所述活性能量射线是由发光二极管发出的波长为350~420nm的亮线。

15. 根据权利要求1~3中任一项所述的印刷物的制造方法,其中,所述活性能量射线是电子射线。

16. 根据权利要求1~3中任一项所述的印刷物的制造方法,其包括:将所述油墨使用平版印刷版而印刷至所述膜上的步骤。

17. 平版印刷用的印刷机,其是将平版印刷用油墨印刷至膜上的平版印刷用的印刷机,具有:将该膜在氮气与二氧化碳的混合比(N_2/CO_2)以体积比计为99.5/0.5~50/50的范围内、且氧气浓度为0.1体积%以下的混合气体氛围中进行电晕放电处理的功能;和,照射活性能量射线的功能。

18. 根据权利要求17所述的平版印刷用的印刷机,其中,所述平版印刷用的印刷机具有以卷对卷方式连续地实施下述步骤的功能:将所述膜在氮气与二氧化碳的混合比(N_2/CO_2)以体积比计为99.5/0.5~50/50的范围内、且氧气浓度为0.1体积%以下的混合气体氛围中进行电晕放电处理的步骤;将油墨印刷至膜上的步骤;照射活性能量射线的步骤。

印刷物的制造方法和印刷机

技术领域

[0001] 本发明涉及印刷物的制造方法和印刷机。

背景技术

[0002] 近年来,利用通过照射紫外线等活性能量射线而能够瞬时固化的活性能量射线固化型印刷用油墨从设备面、安全面、环境面、生产率高的方面出发在多数领域中拓展。此外,在印刷步骤中使用的油墨的洗涤剂,也使用大量的石油系溶剂,因此公开了能够利用以不含挥发性溶剂的水作为主成分的洗涤剂的活性能量射线固化型平版印刷用油墨(专利文献1)。

[0003] 活性能量射线固化型印刷用油墨在常温下能够以短时间固化,因此被认为是用于在耐热性差的塑料基材上形成覆膜的最佳材料。然而,如果使用活性能量射线固化型印刷用油墨在膜上进行印刷,则油墨与膜之间的密合性有时不足。因此,开发了与膜的密合性优异的活性能量射线固化型印刷用油墨(专利文献2)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2008-143993号公报(权利要求书)

[0007] 专利文献2:日本特开2015-168730号公报(背景技术)。

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 然而,可知即使使用这样的提高了密合性的活性能量射线固化型印刷用油墨,在膜上进行印刷时,油墨与膜之间的密合性也不足。此外,发现如果使用表面张力低的膜,则油墨无法充分附着在膜上,因此油墨从印刷辊到膜上的转移性降低。

[0010] 因此,本发明的目的在于,提供在将迄今密合性不足的活性能量射线固化型印刷油墨印刷在膜上时,抑制转移性的降低、使油墨与膜的密合性变得良好的印刷物的制造方法和印刷机。

[0011] 解决课题的手段

[0012] 本发明的印刷物的制造方法是将油墨印刷至膜上的印刷物的制造方法,其中,使用该膜表面的氮元素浓度为0.5~10.0原子%的膜,且包括在印刷后照射活性能量射线的步骤。

[0013] 发明的效果

[0014] 根据本发明的印刷物的制造方法,将油墨印刷至膜上时油墨转移性良好,且照射活性能量射线而制造印刷物时,能够提高油墨与膜之间的密合性。

附图说明

[0015] 图1是示意性示出本发明的印刷机的实施方式的一例的概要图。

具体实施方式

[0016] 以下,针对本发明具体说明。

[0017] 本发明中,膜是指由将合成树脂成型为薄的膜状而得到的成型物形成的物质,是指单层和多个层层叠得到的膜的总称。

[0018] 本发明的印刷物的制造方法如下所述。首先,通过在特定的膜上涂布油墨的步骤,得到具有油墨覆膜的印刷物。必要条件是,包括对以这样的方式得到的在膜上涂布的油墨(印刷物)照射活性能量射线的步骤。

[0019] 本发明中,作为膜,使用膜表面的氮元素浓度为0.5~10.0原子%的膜。针对使膜表面的氮元素浓度为上述范围内的手段,说明如下。应予说明,无论膜的制造方法如何,将膜表面的氮元素浓度为0.5~10.0原子%的膜作为本发明中使用的膜。

[0020] 作为第1种手段,可以举出将前述膜的表层设为具有包含三聚氰胺化合物、氨基甲酸酯化合物中的至少1种的氮化合物的层,例如通过涂布等而层叠这样的层的方法。

[0021] 作为三聚氰胺化合物,可以举出三聚氰胺、三聚氰胺树脂、将三聚氰胺与甲醛缩合而得到的羟甲基化三聚氰胺衍生物、使羟甲基化三聚氰胺与低级醇反应而部分或者完全醚化得到的化合物、和它们的混合物。此外,作为三聚氰胺树脂,可以为三聚氰胺的单体、包含二聚体以上的多聚体的缩合物中的任一者,也可以为它们的混合物。作为醚化中使用的低级醇,可以举出甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇等,没有特别限定。进一步,三聚氰胺化合物优选与聚酯树脂、丙烯酸树脂混合使用。

[0022] 此外,作为氨基甲酸酯化合物,可以举出氨基甲酸酯树脂、氨基甲酸酯改性共聚聚酯树脂、氨基甲酸酯丙烯酸共聚树脂等。

[0023] 本发明中,通过在膜的表面上涂布而形成包含上述那样的氮化合物的层,能够将膜表面的氮元素浓度设为上述范围内。作为膜,优选使用涂布容易的聚酰胺膜、聚酯膜。

[0024] 作为在前述膜上的涂布方法,可以使用公知的涂布方式、例如棒涂法、反转涂布法(リバーコート法)、凹版辊涂布法、模压涂布法、刮刀涂布法等任意的方式。

[0025] 应予说明,在此膜表面是指能够使用X射线光电子能谱法检测的区域。X射线光电子能谱法中,在超高真空中对试样表面照射软X射线,用分析仪检测从表面释放的光电子。

[0026] 通过X射线光电子能谱法,从物质中的束缚电子的结合能值,得到表面的元素信息、即元素组成,此外从各峰的能量位移,得到与价数、结合状态相关的信息。进一步,可以使用峰面积比对元素浓度进行定量。本发明中的氮元素浓度的定量通过上述手段而测定。

[0027] 使前述膜表面的氮元素浓度为0.5~10.0原子%的范围内的第2种手段是将胺酯化合物混炼在膜中、且在空气氛围中对膜表面进行电晕放电处理的方法。

[0028] 作为前述胺酯化合物,可以例示出硬脂基二乙醇胺单硬脂酸酯、油基二乙醇胺单油酸酯、油基二乙醇胺单硬脂酸酯、油基二乙醇胺单月桂酸酯、油基二乙醇胺单辛酸酯、硬脂基二乙醇胺单芥酸酯、硬脂基二乙醇胺单油酸酯、月桂基二乙醇胺单油酸酯等,但不限于此。

[0029] 通过将上述那样的胺酯化合物混炼在膜中、且在空气氛围中进行电晕放电处理,胺酯化合物中的一部分在膜表面析出,能够使膜表面的元素组成中氮元素浓度为上述范围内。作为膜,从无极性的聚烯烃至具有强极性的聚酰胺,对宽范围的塑料膜示出显著的效果,因此形成膜的塑料的种类没有限定,可以举出例如聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酯等。特

别地,在聚乙烯、聚丙烯的膜中,由于是无极性的,因此难以涂布,故而适合于将前述胺酯化合物混炼在膜中,在空气氛围中进行电晕放电处理。

[0030] 前述胺酯化合物相对于膜的添加量优选为0.25~2.0质量%、进一步优选为0.5~1.5质量%。如果添加量为0.25质量%以上,则在电晕放电处理的情况下析出的胺酯化合物的量充分,因此提高了膜与油墨的密合性,故而优选。此外,如果为2.0质量%以下,则难以因随时间变化而发生白化,因此能够维持膜的透明性,能够维持油墨的润湿性,因此在能够保持良好的油墨转移性方面是优选的。

[0031] 使前述膜表面的氮元素浓度为0.5~10.0原子%的范围内的第3种手段与前述相同,为对膜进行电晕放电处理,但电晕放电处理并非在通常的空气氛围中进行,而是在氮气与二氧化碳的混合比(N_2/CO_2)以体积比计为99.5/0.5~50/50的范围内、且氧气浓度为0.1体积%以下的混合气体氛围中进行电晕放电处理的方法。

[0032] 前述氮气与二氧化碳的混合比(N_2/CO_2)以体积比计优选为99.5/0.5~50/50的范围内,99.2/0.8~80/20在提高油墨的转移性和密合性的效果方面是进一步优选的。如果二氧化碳相对于氮气和二氧化碳的总计的体积分数为0.5%以上,则能够将膜的表面张力保持良好,能够提高油墨和膜的润湿性,故而在油墨的转移性变得良好方面是优选的。此外,如果二氧化碳相对于氮气和二氧化碳的总计的体积分数为50%以下,膜和油墨的密合性提高,因此是优选的。

[0033] 进一步,本发明的第3实施方式中,处理氛围中存在的氧气的浓度相对于全部混合气体优选设为0.1体积%以下,如果设为0.05体积%以下,则在处理效果的持久性方面是进一步优选的。如果前述氧气的浓度为0.1体积%以下,则在电晕放电处理中生成的氧自由基在膜表面上急速且优先反应,由此能够防止膜表面的剧烈劣化,故而能够提高油墨和膜的密合性。可以少量混合氧气之外、且与膜表面的反应性小的气体,例如氩气、一氧化碳等气体。

[0034] 本发明中使用的对膜的前述电晕放电处理从无极性的聚烯烃至具有强极性的聚酰胺,对宽范围的塑料膜示出显著的效果,因此成为处理对象的塑料的种类没有限定,可以举出例如聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酯等膜。

[0035] 特别地,在聚乙烯、聚丙烯的膜中,由于是无极性的,因此难以涂布,故而适合使用进行前述电晕放电处理的膜。

[0036] 通过使用上述那样的手段,能够使用膜表面的氮元素浓度为0.5~10.0原子%的膜,能够提高油墨与前述膜的密合性,能够抑制油墨从印刷辊到膜的转移性的降低。其理由可以认为在于,前述膜表面的氨基等源自含有氮原子的化合物的官能团特别是与具有酸性基的树脂发生氢键等键合。如果膜表面的氮元素浓度低于0.5原子%,则与油墨的结合变得不充分,因此密合性降低。此外,如果膜表面的氮元素浓度大于10.0原子%,则因活性能量射线照射等制造步骤、长期紫外线曝露等而容易黄变,因此是不优选的。

[0037] 本发明中,膜表面的元素组成、即氮元素浓度设为膜表面的平均元素组成、即平均氮元素浓度。这样的氮元素浓度可以通过X射线光电子能谱法(XPS)、卢瑟福背散射分析(RBS)等常规的组成分析手段而适当测定。优选通过X射线光电子能谱分析法,可以利用激发X射线为单色 $AlK\alpha_{1,2}$ 线、X射线直径为200 μm 、光电子逃逸角度(光电子脱出角度)即相对于膜表面的检测器的斜率为45°的分析方法进行测定。

[0038] 本发明中使用的膜的厚度通过设为30 μm 以下,能够用于软包装用途,因此是更优

选的。

[0039] 本发明中的电晕放电处理是指在具有约100mmHg至3个大气压的压力的气体氛围中配置一对电极,使通过在两个电极间施加高电压而产生的电晕与处理对象物接触的处理方法。应当对两个电极间施加的电能的大小根据处理对象物的材质、用途等而不同,一般而言平均1m²的处理对象物的表面积优选为500~30000J的范围。如果施加能量低于500J,则无法表现出处理的效果,如果高于30000J,则改质层劣化,反而导致密合性降低。

[0040] 本发明中使用的油墨使用利用活性能量射线固化的物质。通过照射活性能量射线,能够使印刷物上的油墨瞬时固化。利用活性能量射线瞬时固化容易因固化收缩而产生内部应力,因此成为与膜的密合性降低的主要原因,但通过使用本发明的印刷物的制造方法,能够提高前述油墨与膜的密合性。

[0041] 作为前述活性能量射线,只要具有固化反应所需的激发能量,则可以没有特别限制地使用,优选使用例如紫外线、电子射线等。通过电子射线固化的情况下,优选使用具有100~500eV的能量射线的电子射线装置。通过紫外线固化的情况下,优选使用高压水银灯、氙灯、金属卤化物灯、发光二极管等紫外线照射装置。使用发射波长350~420nm的亮线的发光二极管从抑制发热、同时省电·低成本化的观点出发是优选的。例如,使用发射波长385nm的亮线的发光二极管的情况下,通过具有照射强度5~20mW/cm²的照度的发光二极管,在利用输送机的搬运速度为50~150m/分钟的条件固化从生产率的方面出发是优选的。

[0042] 本发明的印刷物的制造方法中,作为油墨,可以使用含有(a) 颜料、(b) 具有烯属不饱和基团的树脂、和(c) (甲基) 丙烯酸酯的活性能量射线固化型印刷用油墨。

[0043] 本发明中使用的油墨优选包含(a) 颜料。作为颜料,可以使用选自无机颜料和有机颜料中的至少1种。

[0044] 作为本发明中使用的无机颜料的具体例,可以举出氧化钛、氧化锌、碳酸钙、硫酸钡、氧化铁红、镉红、铬黄、锌黄、普鲁士蓝、群青、有机膨润土、矾土白、氧化铁、炭黑、石墨、铝等。

[0045] 作为有机颜料,可以举出酞菁系颜料、可溶性偶氮系颜料、不溶性偶氮系颜料、色淀颜料、喹吖啶酮系颜料、异吲哚啉系颜料、士林系颜料、金属络合物系颜料等,作为其具体例,可以举出酞菁蓝、酞菁绿、偶氮红、单偶氮红、单偶氮黄、双偶氮红、双偶氮黄、喹吖啶酮红、喹吖啶酮洋红、异吲哚啉黄等。

[0046] 这些的(a) 颜料可以单独使用或混合使用2种以上。

[0047] 本发明中使用的油墨中包含的(a) 颜料为了得到所印刷的膜面的浓度,优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为15质量%以上。此外,为了提高油墨的流动性,得到良好的辊间转移性,优选为50质量%以下、更优选为45质量%以下、进一步优选为40质量%以下。

[0048] 本发明中使用的油墨优选包含(b) 具有烯属不饱和基团的树脂。该包含(b) 具有烯属不饱和基团的树脂的油墨兼具高灵敏度的活性能量射线固化性,除此之外,固化膜的耐水性也优异。

[0049] 前述(b) 具有烯属不饱和基团的树脂优选在侧链上具有烯属不饱和基团,由此具有烯属不饱和基团的树脂本身具有利用活性能量射线的固化性。因此,通过照射活性能量射线,利用高分子量的树脂间的自由基反应而将油墨固化,故而固化所需的活性能量射线

的照射量少即可,其结果是,具有高灵敏度的活性能量射线的固化性。

[0050] 例如,在通过作为活性能量射线而照射紫外线从而使油墨瞬时固化的UV印刷中,即使以少的紫外线照射量也能够得到充分的油墨的固化性,能够通过提高印刷速度而大幅提高生产率、通过应用省电UV光源(例如金属卤化物灯、LED)而降低成本等。

[0051] 另一方面,在常规的活性能量射线固化型油墨中,通过具有烯属不饱和基团的低分子量化合物的自由基反应而使油墨固化,因此固化所需的活性能量射线的照射量需要得多。

[0052] 前述(b)具有烯属不饱和基团的树脂优选进一步具有羧基。包含该具有烯属不饱和基团和羧基的树脂的油墨兼具水洗涤性,除此之外,平版印刷时的耐污脏性也优异,与前述膜的密合性也优异。在此所称的污脏是指本来不附着油墨的平版印刷版的非着墨部上附着油墨。在平版印刷版的非着墨部上附着油墨的结果是,在印刷物上也转印该油墨。

[0053] 前述具有烯属不饱和基团和羧基的树脂通过在侧链上具有羧基,在以水作为主成分的水系洗涤液中可溶,能够应用非石油系洗涤剂。进一步,前述羧基在油墨中与颜料的表面官能团发生相互作用,因此还能够兼具良好的颜料分散性。

[0054] 此外,前述具有烯属不饱和基团和羧基的树脂通过羧基间的氢键而提高油墨的粘度特性,因此在平版印刷时,也有助于提高耐污脏性。

[0055] 进一步,前述具有烯属不饱和基团和羧基的树脂通过包含羧基,使用其的油墨与前述膜的密合性也优异。其理由可以认为在于,前述膜表面的氮元素浓度为0.5~10.0原子%的范围内,因此在膜的表面上存在氨基等源自含有氮原子的化合物的官能团。可以认为,油墨中的树脂中包含的羧基与在膜表面上存在的氨基等发生键合,由此油墨与膜的密合性提高。

[0056] 现有技术中,还研究了通过将树脂水溶性化,从而实现能够水洗的活性能量射线固化性的胶版印刷油墨(例如专利文献1),但通过树脂的水溶化,在例如使用实际的UV印刷机中的省电UV的曝光量下,无法得到充分的膜的固化,有时固化膜的耐水性不足。

[0057] 另一方面,本发明中优选使用的油墨优选前述具有烯属不饱和基团和羧基的树脂提供烯属不饱和基团和羧基两者。进一步,通过控制树脂中的烯属不饱和基团和羧基的含量,能够提高利用活性能量射线的膜的固化的灵敏度。由此,即使在例如使用省电UV的曝光下,也实现了良好的固化膜的耐水性,同时能够兼具水洗涤性。

[0058] 前述(b)具有烯属不饱和基团的树脂进一步具有羧基时,(b)具有烯属不饱和基团的树脂的酸值优选为30mgKOH/g以上且250mgKOH/g以下。前述(b)具有烯属不饱和基团的树脂的酸值为了得到与膜的密合性、树脂在水系洗涤液中的良好溶解性、颜料的分散性、耐污脏性,优选为30mgKOH/g以上、更优选为60mgKOH/g以上、进一步优选为75mgKOH/g以上。此外,酸值为了得到固化膜的耐水性,优选为250mgKOH/g以下、更优选为200mgKOH/g以下、进一步优选为150mgKOH/g以下。前述(b)具有烯属不饱和基团的树脂的酸值可以通过羧基的种类和量而增减。前述具有烯属不饱和基团的树脂的酸值可以按照JIS K 0070:1992的试验方法第3.1项的中和滴定法而求出。

[0059] 此外,前述(b)具有烯属不饱和基团的树脂的碘值优选为0.5mol/kg以上且3.0mol/kg以下。前述碘值从得到对活性能量射线的良好灵敏度的观点出发,优选为0.5mol/kg以上、更优选为1.0mol/kg以上。此外,从得到良好的油墨保存稳定性的观点出

发,优选为3.0mol/kg以下、更优选为2.5mol/kg以下、进一步优选为2.0mol/kg以下。前述(b)具有烯属不饱和基团的树脂的碘值可以通过烯属不饱和基团的种类和量而增减。前述(b)具有烯属不饱和基团的树脂的碘值可以通过JIS K 0070:1992的试验方法第6.0项中记载的方法而求出。

[0060] 作为前述(b)具有烯属不饱和基团的树脂的主链结构,具体而言,可以举出丙烯酸树脂、苯乙烯丙烯酸树脂、苯乙烯马来酸树脂、松香改性马来酸树脂、松香改性丙烯酸树脂、环氧树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、酚醛树脂等,没有特别限定。具有烯属不饱和基团的树脂优选具有选自丙烯酸树脂、苯乙烯丙烯酸树脂和苯乙烯马来酸树脂中的1种以上的主链结构。

[0061] 上述举出的树脂之中,从单体获取的容易性、低成本、合成的容易性、与除了油墨之外的成分的相容性、颜料的分散性等观点出发,作为(b)具有烯属不饱和基团的树脂,优选使用丙烯酸树脂、苯乙烯丙烯酸树脂、苯乙烯马来酸树脂。

[0062] 作为前述(b)具有烯属不饱和基团的树脂的具体例,可以举出(甲基)丙烯酸共聚物(包括丙烯酸树脂)、(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物(包括苯乙烯丙烯酸树脂)、苯乙烯-(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物(包括苯乙烯马来酸树脂)、苯乙烯-马来酸-(甲基)丙烯酸共聚物、苯乙烯-马来酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物等。

[0063] 本发明中,具有选自丙烯酸树脂、苯乙烯丙烯酸树脂、苯乙烯马来酸树脂中的主链结构的前述(b)具有烯属不饱和基团的树脂可以通过下述方法制作。即,通过使选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、乙酸乙烯酯或它们的酸酐等含羧基的单体、丙烯酸2-羟基乙酯等含羟基的单体、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯等含氨基的单体、丙烯酸2-(巯基乙酰氧基)乙酯等含巯基的单体、丙烯酰胺基叔丁基磺酸等含磺基的单体、酸式磷酸2-甲基丙烯酰氧基乙酯等含磷酸基的单体、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯腈、乙酸乙烯酯等中的化合物使用自由基聚合引发剂而聚合或共聚后,使所得聚合物中的作为含活性氢的基团的巯基、氨基、羟基、羧基与具有缩水甘油基、异氰酸酯基的烯属不饱和化合物、丙烯酰氯、甲基丙烯酰氯或烯丙基氯发生加成反应,从而得到。但是,不限于这些方法。

[0064] 此外,作为具有缩水甘油基的烯属不饱和化合物的具体例,可以举出丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油基醚、巴豆酸缩水甘油酯、异巴豆酸缩水甘油酯等。

[0065] 此外,作为具有异氰酸酯基的烯属不饱和化合物的具体例,可以举出丙烯酰基异氰酸酯、甲基丙烯酰基异氰酸酯、丙烯酰基乙基异氰酸酯、甲基丙烯酰基乙基异氰酸酯等。

[0066] 前述(b)具有烯属不饱和基团的树脂的重均分子量为了得到固化膜的耐水性,优选为5,000以上、更优选为15,000以上、进一步优选为20,000以上。此外,为了得到树脂的水溶性,优选为100,000以下、更优选为75,000以下、进一步优选为50,000以下。本说明书中,重均分子量可以使用凝胶渗透色谱(GPC),以聚苯乙烯换算进行测定从而得到。

[0067] 本发明中使用的油墨中包含的前述(b)具有烯属不饱和基团的树脂的含量为了得到印刷所需的油墨的粘度和固化所需的灵敏度,优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上。此外,为了得到印刷所需的油墨的流动性和辊间的转移性,优选为60质量%以下、更优选

为50质量%以下、进一步优选为40质量%以下。

[0068] 本发明中使用的油墨优选含有(c) (甲基) 丙烯酸酯。前述油墨除了前述(b) 具有烯属不饱和基团的树脂之外,通过含有前述(c) (甲基) 丙烯酸酯,除了兼具高灵敏度的活性能量射线固化性之外,固化膜的耐水性也优异。

[0069] 前述(c) (甲基) 丙烯酸酯的重均分子量为了减少固化时的收缩应力、提高密合性,优选为400以上、更优选为600以上。此外,优选为活性能量射线固化性良好的3,000以下、更优选为2,000。

[0070] 前述(c) (甲基) 丙烯酸酯优选具有羟基和/或松香骨架,更优选同时具有松香骨架和羟基。包含具有羟基的(c) (甲基) 丙烯酸酯的油墨与前述(b) 具有烯属不饱和基团的树脂的相容性优异,兼具均匀的活性能量射线固化性和水洗涤性,除此之外与前述膜的密合性也优异。其理由可以认为在于,通过羟基的氢键,在对前述膜进行电晕放电处理时,在膜的表面上产生的羰基、氨基等容易与前述羟基键合。进一步,包含具有松香骨架的(c) (甲基) 丙烯酸酯的油墨与具有相同程度的分子量的石油系烃相比软化点低,因此特别是与极性低的烯烃系基材(膜)的转移性、密合性优异。

[0071] 前述同时具有松香骨架和羟基的(c) (甲基) 丙烯酸酯的羟值为了得到与(b) 具有烯属不饱和基团的树脂的相容性,优选为50mgKOH/g以上,进一步为了得到与膜的密合性,更优选为75mgKOH/g以上。此外,为了得到固化膜的耐水性,优选为150mgKOH/g以下、更优选为100mgKOH/g以下。前述羟值能够按照JIS K 0070:1992的试验方法第7.1项的中和滴定法而求出。

[0072] 具有羟基和松香骨架的(甲基) 丙烯酸酯所具有的源自(甲基) 丙烯酸酯的结构的数量(以下称为“官能团数”)从通过提高利用活性能量射线而固化的膜的强度而提高密合性的观点出发,优选为2以上。

[0073] 前述同时具有松香骨架和羟基的(c) (甲基) 丙烯酸酯可以使作为天然树脂的脂松香、木松香、妥尔油松香等松香类、前述松香类的歧化体、二聚化体、多聚化体、和氢化体与(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯反应而得到。前述松香类中包括枞酸、新枞酸、左旋海松酸等含有羧基的化合物,因此通过与(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯反应从而使环氧基开环,所得(甲基) 丙烯酸酯具有羟基。与松香类反应的(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯的数量、即具有羟基和松香骨架的(甲基) 丙烯酸酯的官能团数为1以上即可,优选为2以上。此外,可以组合官能团数为1的具有羟基和松香骨架的(甲基) 丙烯酸酯和官能团数为2以上的具有羟基和松香骨架的(甲基) 丙烯酸酯。

[0074] 前述同时具有松香骨架和羟基的(c) (甲基) 丙烯酸酯的添加量为了提高与膜基材的密合性,在油墨中优选为5质量%以上、更优选为15质量%以上。此外,优选为不损害油墨的粘性、固化膜的力学物性的50质量%以下、更优选为40质量%以下。

[0075] 此外,本发明中使用的油墨优选进一步包含具有羟基且不具有松香骨架的(c) (甲基) 丙烯酸酯。

[0076] 羟基那样的极性基团将颜料分散稳定化,因此油墨的流动性提高,能够调整粘性、流平性等油墨物性。此外,通过照射活性能量射线而固化,因此能够提高固化膜的耐水性。

[0077] 如果具有羟基且不具有松香骨架的前述(c) (甲基) 丙烯酸酯的羟值为50mgKOH/g以上,则颜料分散性提高,故而优选。更优选为75mgKOH/g以上、进一步优选为100mgKOH/g以

上。此外,通过使前述羟值为200mgKOH/g以下,能够将油墨的流动性保持良好,故而优选。更优选为180mgKOH/g以下、进一步优选为160mgKOH/g以下。

[0078] 作为前述具有羟基且不具有松香骨架的(c)(甲基)丙烯酸酯的具体例,可以举出三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、二甘油、二(三羟甲基丙烷)、异氰脲酸和季戊四醇等多元醇的多(甲基)丙烯酸酯、和它们的氧化烯加成物。更具体而言,可以举出三羟甲基丙烷的二(甲基)丙烯酸酯、甘油的二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇的二或三(甲基)丙烯酸酯、二甘油的二或三(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)的二或三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇的二、三、四或五(甲基)丙烯酸酯、和它们的氧化乙烯加成体、氧化丙烯加成体、四氧化乙烯加成体等。此外,还可以使用使具有多个羟基、羧基的化合物与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯反应而得到的(甲基)丙烯酸酯。作为前述具有多个羟基、羧基的化合物,可以举出双酚A、氢化双酚A、双酚F、氢化双酚F。更具体而言,可以举出双酚A的二(甲基)丙烯酸酯、双酚F的二(甲基)丙烯酸酯、氢化双酚A的二(甲基)丙烯酸酯、氢化双酚F的二(甲基)丙烯酸酯、和它们的氧化乙烯加成体、氧化丙烯加成体、四氧化乙烯加成体等。上述之中,从颜料分散性优异、耐污脏性提高的观点出发,特别优选季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二甘油三(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)三(甲基)丙烯酸酯。

[0079] 前述具有羟基且不具有松香骨架的(c)(甲基)丙烯酸酯的添加量为了得到适合于印刷的油墨粘度,在油墨中优选为10质量%以上、更优选为20质量%以上、进一步优选为30质量%以上。此外,为了得到具有良好的灵敏度和充分的耐水性的固化膜,优选为70质量%以下、更优选为60质量%以下、进一步优选为50质量%以下。

[0080] 此外,本发明中使用的油墨中,(c)(甲基)丙烯酸酯优选具有脂环骨架或碳原子数为6至18的脂肪族骨架。通过添加前述具有脂环骨架或碳原子数为6至18的脂肪族骨架的(c)(甲基)丙烯酸酯,油墨的粘度和表面能降低,因此油墨的转移性和流平性提高。具有脂环骨架或碳原子数为6至18的脂肪族骨架的(c)(甲基)丙烯酸酯可以同时包含选自前述(c)(甲基)丙烯酸酯、具有松香骨架和/或羟基的(c)(甲基)丙烯酸酯中的至少1种(甲基)丙烯酸酯。

[0081] 前述(c)具有脂环骨架或碳原子数为6至18的脂肪族骨架的(甲基)丙烯酸酯在25℃、1个大气压下的粘度优选为能够将油墨的耐污脏性保持良好的50mPa·s以上、更优选为100mPa·s以上。此外,为了提高油墨的流动性、得到良好的转移性和流平性,优选为300mPa·s以下、更优选为200mPa·s以下。

[0082] 作为前述脂环骨架,优选为固化时的体积收缩小、固化覆膜的耐伤痕性等膜物性良好的三环癸烷骨架。

[0083] 作为前述(c)具有脂环骨架或碳原子数为6至18的脂肪族骨架的(甲基)丙烯酸酯的具体例,单官能的情况下,作为具有碳原子数为6至18的脂肪族骨架的(甲基)丙烯酸酯,可以举出(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸异硬脂基酯,作为具有脂环骨架的(甲基)丙烯酸酯,可以举出(甲基)丙烯酸异冰片基酯、(甲基)丙烯酸降冰片基酯、降冰片烷-2-甲醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸三环戊烯基酯、丙烯酸二环戊基酯、三环戊烯氧基(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷单甲醇(甲基)丙烯酸酯等。2官能的情况下,作为具有碳原子数为6至18的脂肪族骨架的(甲基)丙烯酸酯,可以举出1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸

酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯,作为具有脂环骨架的(甲基)丙烯酸酯,可以举出三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯等。上述之中,特别优选为在适度的单体粘度下具有高灵敏度的三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0084] 如果本发明中使用的油墨包含5质量%以上的前述(c)具有脂环骨架或碳原子数为6至18的脂肪族骨架的(甲基)丙烯酸酯,则减少了油墨的粘度和表面张力,对塑料膜的转移性提高,故而优选。更优选为10质量%以上。此外,优选为能够将油墨的耐污脏性保持良好的20质量%以下。更优选为15质量%以下。

[0085] 本发明中使用的油墨为了提高油墨固化性,优选包含(d)光聚合引发剂。此外,为了辅助(d)光聚合引发剂的效果,可以包含敏化剂。

[0086] 作为前述(d)光聚合引发剂,作为一般的物质可以举出 α -氨基烷基苯酮系引发剂和噻吨酮系引发剂等,除此之外,优选包含酰基氧化膦化合物。酰基氧化膦化合物还吸收350nm以上的长波长区域的光,因此在包含吸收或者反射紫外光的颜料的体系中,也具有高灵敏度。除此之外,酰基氧化膦化合物具有一旦反应后光吸收消失的光褪色效果,通过该效果,示出优异的内部固化性。

[0087] 作为前述 α -氨基烷基苯酮系引发剂的具体例,可以举出2-苯甲基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1,2-二甲基氨基-2-(4-甲基-苯甲基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁-1-酮、2-甲基-1-[4(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙酮。它们可以单独使用,也可以组合使用多种。这些聚合引发剂从获取容易的观点出发是优选的。

[0088] 作为前述噻吨酮系引发剂,可以举出例如2,4-二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮等。

[0089] 油墨中,(d)光聚合引发剂的含量通过包含0.1质量%以上,得到良好的灵敏度,是优选的。更优选包含1质量%以上,进一步优选包含3质量%以上。此外,通过包含20质量%以下的(d)光聚合引发剂,油墨的保存稳定性提高,故而优选。更优选为15质量%以下、进一步优选为10质量%以下。

[0090] 作为前述酰基氧化膦化合物的具体例,可以举出2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦、2,6-二甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦、2,6-二甲氧基苯甲酰基-二苯基-氧化膦、苯甲酰基-二苯基-氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-双(4-甲氧基苯基)氧化膦、2,6-二甲基苯甲酰基-双(4-甲氧基苯基)氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-4-甲氧基苯基-苯基-氧化膦、2,6-二甲基苯甲酰基-4-甲氧基苯基-苯基-氧化膦、2,6-二甲氧基苯甲酰基-4-甲氧基苯基-苯基-氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二环己基-氧化膦、2,6-二甲基苯甲酰基-二环己基-氧化膦、2,6-二甲氧基苯甲酰基-二环己基-氧化膦、苯甲酰基-双(2,4,6-三甲基苯基)氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-氧化膦、双(2,6-二甲基苯甲酰基)-苯基-氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-苯基-氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基-氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基-氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基-氧化膦等。其中,特别优选为容易获取的2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基-氧化膦。

[0091] 前述酰基氧化膦化合物为了具有光褪色效果,具有内部固化性优异的特征,优选用于黑油墨等透光性较低的油墨。特别地,将油墨在膜上印刷并利用活性能量射线而使油

墨固化时,如果油墨的固化不充分,则前述油墨与前述膜的密合性有可能变得不充分,因此优选使用内部固化性优异的酰基氧化膦化合物。

[0092] 油墨中,酰基氧化膦化合物的含量可以与(d)光聚合引发剂的含量独立地确定。如果包含1质量%以上的酰基氧化膦化合物,则油墨对350nm以上的发光的固化灵敏度提高,故而优选。更优选为3质量%以上、进一步优选为5质量%以上。此外,优选为能够将油墨的流动性保持良好的20质量%以下。更优选为15质量%以下、进一步优选为10质量%以下。

[0093] 作为前述敏化剂的具体例,可以举出2,4-二乙基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,3-双(4-二乙基氨基苯甲叉基)环戊酮、2,6-双(4-二甲基氨基苯甲叉基)环己酮、2,6-双(4-二甲基氨基苯甲叉基)-4-甲基环己酮等。

[0094] 添加前述敏化剂的情况下,其含量从油墨得到良好的灵敏度的观点出发,优选为前述油墨的0.1质量%以上、更优选为1质量%以上、进一步优选为3质量%以上。此外,从前述油墨的保存稳定性提高的观点出发,优选为前述油墨的20质量%以下、更优选为15质量%以下、进一步优选为10质量%以下。

[0095] 本发明中使用的油墨中,前述(d)光聚合引发剂、敏化剂可以使用1种或2种以上。

[0096] 本发明中使用的油墨优选包含选自硅酮液体、植物油、源自植物油的脂肪酸酯、烃系溶剂和碳氟化合物中的1种以上成分。更优选可以包含选自硅酮液体、烃系溶剂和碳氟化合物中的1种以上成分。

[0097] 前述成分具有降低油墨对作为无水平版印刷版的非着墨部的硅酮橡胶的附着性的效果。降低油墨对硅酮橡胶的附着性的理由推测如下。即,油墨中包含的前述成分通过与硅酮橡胶表面的接触而从油墨中扩散,以薄膜状覆盖硅酮橡胶表面。可以推测,以这样的方式形成的薄膜阻止了油墨在硅酮橡胶表面上的附着,防止硅酮表面的污垢。

[0098] 前述成分的具体化合物如下所述。

[0099] 作为硅酮液体,可以举出二甲基硅酮、甲基苯基硅酮、烷基改性硅酮等。

[0100] 作为植物油,可以举出大豆油、亚麻仁油、红花油、桐油、妥尔油、脱水蓖麻油等。

[0101] 作为源自植物油的脂肪酸酯,可以举出硬脂酸、异硬脂酸、羟基硬脂酸的甲基、乙基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基等碳原子数为1~10左右的烷基酯等。

[0102] 作为烃系溶剂,可以举出聚烯烃油、环烷烃油、石蜡油等。

[0103] 作为碳氟化合物,可以举出1,1,1,2,2-五氟乙烷、5,6,6,7,7,8,8-十七氟辛烷、1,1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟-2-三氟甲基己烷、1,1,2,2-四氟乙烷等。

[0104] 本发明中使用的油墨从提高耐污垢性的观点出发,选自上述硅酮液体、植物油、源自植物油的脂肪酸酯、烃系溶剂和碳氟化合物中的1种以上成分优选包含0.5质量%以上。更优选为1质量%以上、进一步优选为2质量%以上。此外,从能够提高前述油墨的保存稳定性的观点出发,优选包含10质量%以下。更优选为8质量%以下、进一步优选为5质量%以下。

[0105] 本发明中使用的油墨优选包含表面活性剂。通过使前述油墨包含表面活性剂,在有水平版印刷时,摄取适当的量(一般而言据称为油墨总量的10~20质量%)的润版水而乳化,由此对非着墨部的润版水的排斥性增加,油墨的耐污垢性提高。

[0106] 前述表面活性剂的亲水性基团与疏水性基团的比率通过HLB值表示。在此所称的HLB值是指表示表面活性剂对水和油的亲和性程度的值,HLB值取0至20的值,越接近0则表示亲油性越高,越接近20则表示亲水性越高。作为前述表面活性剂的HLB值,从溶解水的观

点出发,优选为8以上。更优选为10以上。此外,从溶解于前述油墨中的观点出发,优选为18以下。更优选为16以下。

[0107] 作为前述表面活性剂的具体例,可以举出聚氧乙烷烷基醚、聚氧乙烷月桂基醚、聚氧乙烷油基醚、聚氧乙烷硬脂基醚、聚氧乙烷棕榈基醚;脱水山梨糖醇酸的单、二、三烷基醚、脱水山梨糖醇酸的单、二、三月桂基醚、聚氧乙烷脱水山梨糖醇酸的单、二、三棕榈基醚;聚醚改性硅酮油等,优选使用HLB值处于8以上且18以下的物质。

[0108] 本发明中使用的油墨从在有水平版印刷中并入润版水而使乳化状态稳定的观点出发,优选包含0.01质量%以上的前述表面活性剂。更优选为0.05质量%以上、进一步优选为0.1质量%以上。此外,优选为前述油墨在印刷中不过量并入润版水且与润版水不相容的5质量%以下。更优选为3质量%以下、进一步优选为1质量%以下。

[0109] 本发明中使用的油墨优选含有聚合抑制剂。作为聚合抑制剂的具体例,可以举出氢醌、氢醌的单酯化物、N-亚硝基二苯基胺、吩噻嗪、对叔丁基邻苯二酚、N-苯基萘基胺、2,6-二叔丁基-对甲基苯酚、氯醌、连苯三酚等。添加聚合抑制剂的情况下,其含量从前述油墨得到良好的保存稳定性的观点出发,优选为前述油墨的0.001质量%以上,优选为得到良好的灵敏度的5质量%以下。

[0110] 本发明中使用的油墨为了提高颜料的分散性而优选包含颜料分散剂。根据所使用的颜料的密度、粒径、表面积等,最佳含量不同,前述颜料分散剂作用于前述(a)颜料的表面,抑制前述(a)颜料的凝集。由此,颜料分散性提高,前述油墨的流动性提高。

[0111] 前述颜料分散剂的含量从前述油墨的流动性提高的观点出发,相对于前述(a)颜料100质量%,优选为5质量%以上且50质量%以下。

[0112] 本发明中使用的油墨的粘度使用锥板型旋转式粘度计在25℃下测定。转速0.5rpm下的粘度只要为10Pa·s以上且100Pa·s以下的范围内,则前述油墨的流动性良好,示出良好的油墨转移性,故而优选。从前述油墨的流动性提高的观点出发,更优选为95Pa·s以下、进一步优选为80Pa·s以下、特别优选为60Pa·s以下。

[0113] 进一步,本发明中使用的油墨中,根据需要可以使用蜡、消泡剂、转移性提高剂、流平剂等添加剂。

[0114] 本发明中使用的油墨的制造方法如下所述。本发明中使用的油墨将(a)颜料、(b)具有烯属不饱和基团的树脂、(c)(甲基)丙烯酸酯、其他成分根据需要在5~100℃下加温溶解后,通过用捏合机、三辊磨、球磨机、行星式球磨机、珠磨机、辊磨机、磨碎机、砂磨机、框式混合机(ゲートミキサー)、油漆搅拌器、均化器、自转公转型搅拌机等搅拌·混炼机均质混合分散,从而得到。还优选在混合分散后、或者在混合分散的过程中,在真空或减压条件下进行脱泡。

[0115] 作为本发明中使用的油墨在膜上印刷的方法,可以通过柔版印刷、平版印刷、凹版印刷、丝网印刷、棒涂机等公知的方法而涂布在膜上。特别地,平版印刷能够高速且廉价大量地印刷油墨,因此优选使用。平版印刷中,存在使用无水平版印刷版的方式、和使用有水平版印刷版的方式。本发明的印刷物的制造方法优选包括使用平版印刷版而印刷至膜上的步骤。

[0116] 印刷物上的油墨的厚度优选为0.1~50μm。通过使油墨的厚度为上述范围,前述油墨与前述膜的密合性不会降低,能够在保持良好的印刷品质的同时,减少油墨成本。

[0117] 本发明的平版印刷用的印刷机优选具有：在使用平版印刷用油墨而印刷至膜上时，将膜在氮气与二氧化碳的混合比 (N_2/CO_2) 以体积比计为99.5/0.5~50/50的范围内、且氧气浓度为0.1体积%以下的混合气体氛围中进行电晕放电处理的功能、和照射活性能量射线的功能。通过使用前述印刷机，能够自由地选择膜的品类(种类、特性)，且能够在电晕放电处理后无劣化的状态下立刻印刷，故而优选。

[0118] 此外，前述印刷机只要具有以卷对卷方式连续地实施下述步骤的功能，则印刷物的生产率提高，故而进一步优选：将前述膜在实质上由氮气与二氧化碳组成的混合气体氛围中进行电晕放电处理的步骤；将前述油墨印刷至膜上的步骤；照射活性能量射线的步骤。

[0119] 针对前述印刷机的优选的方式，图1中示出示意图。如图1所示那样，优选为按顺序配置有下述的印刷机：通过卷对卷方式，将膜1从卷出辊2导入印刷机的膜导入部3；具有在氮气与二氧化碳的混合比 (N_2/CO_2) 以体积比计为99.5/0.5~50/50的范围内、且氧气浓度为0.1体积%以下的混合气体氛围中进行电晕放电处理的装置4的表面处理部5；由各印版滚筒6将例如黑油墨(K)、蓝油墨(C)、红油墨(M)、黄油墨(Y)、白油墨(W)等印刷在膜表面的氮元素浓度为0.5~10.0原子%的膜上的印刷部7；以及，从例如LED等活性能量射线照射装置8照射活性能量射线而使油墨固化的油墨固化部9；进一步还有将印刷有油墨的膜通过卷取辊10而卷取的膜卷取部11。

实施例

[0120] 以下，通过实施例具体说明本发明。但是，本发明不限于此。

[0121] <油墨原料>

[0122] 颜料：リオノールブルーFG7330(东洋カラー(株)制)

[0123] 树脂1：具有烯属不饱和基团和羧基的树脂

[0124] 使由25质量%的甲基丙烯酸甲酯、25质量%的苯乙烯、50质量%的甲基丙烯酸形成的共聚物的羧基与0.6当量的甲基丙烯酸缩水甘油酯发生加成反应，得到具有烯属不饱和基团和羧基的树脂1。所得树脂1为重均分子量34,000、酸值102mgKOH/g、碘值2.0mol/kg。

[0125] 树脂2：具有烯属不饱和基团且不具有羧基的树脂

[0126] 使由25质量%的甲基丙烯酸甲酯、25质量%的苯乙烯、50质量%的甲基丙烯酸形成的共聚物的羧基与1.0当量的甲基丙烯酸缩水甘油酯发生加成反应，得到树脂2。所得树脂2的重均分子量40,000、酸值0mgKOH/g、碘值3.2mol/kg。

[0127] 树脂3：具有烯属不饱和基团和羧基的树脂

[0128] 使由25质量%的甲基丙烯酸甲酯、25质量%的苯乙烯、50质量%的甲基丙烯酸形成的共聚物的羧基与0.95当量的甲基丙烯酸缩水甘油酯发生加成反应，得到树脂3。所得树脂3的重均分子量39,000、酸值10mgKOH/g、碘值3.1mol/kg。

[0129] 树脂4：具有烯属不饱和基团和羧基的树脂

[0130] 使由25质量%的甲基丙烯酸甲酯、25质量%的苯乙烯、50质量%的甲基丙烯酸形成的共聚物的羧基与0.9当量的甲基丙烯酸缩水甘油酯发生加成反应，得到树脂4。所得树脂4的重均分子量38,000、酸值35mgKOH/g、碘值2.9mol/kg。

[0131] 树脂5：具有烯属不饱和基团和羧基的树脂

[0132] 使由25质量%的甲基丙烯酸甲酯、25质量%的苯乙烯、50质量%的甲基丙烯酸形成的

共聚物的羧基与0.2当量的甲基丙烯酸缩水甘油酯发生加成反应,得到树脂5。所得树脂5的重均分子量31,000、酸值240mgKOH/g、碘值0.5mol/kg。

[0133] 树脂6:具有烯属不饱和基团和羧基的树脂

[0134] 使由25质量%的甲基丙烯酸甲酯、25质量%的苯乙烯、50质量%的甲基丙烯酸形成的共聚物的羧基与0.1当量的甲基丙烯酸缩水甘油酯发生加成反应,得到树脂6。所得树脂6的重均分子量30,000、酸值259mgKOH/g、碘值0.25mol/kg。

[0135] 树脂7:具有羧基且不具有烯属不饱和基团的树脂

[0136] 得到由25质量%的丙烯酸甲酯、25质量%的苯乙烯、50质量%的甲基丙烯酸形成的共聚物(树脂7)。所得树脂7的重均分子量29,000、酸值282mgKOH/g、碘值0mol/kg。

[0137] 羟基松香(甲基)丙烯酸酯1:具有羟基和松香骨架的(甲基)丙烯酸酯、バンビームUV-22A(ハリマ化成(株)制)官能团数2~3、羟值84mgKOH/g、重均分子量1800

[0138] 羟基松香(甲基)丙烯酸酯2:具有羟基和松香骨架的(甲基)丙烯酸酯、バンビームUV-22C(ハリマ化成(株)制)官能团数2~3、羟值70mgKOH/g、重均分子量760

[0139] 羟基松香(甲基)丙烯酸酯3:具有羟基和松香骨架的(甲基)丙烯酸酯、ビームセツBS-101(荒川化学工业(株)制)官能团数1、羟值125mgKOH/g、重均分子量430

[0140] 羟基松香(甲基)丙烯酸酯4:具有羟基和松香骨架的(甲基)丙烯酸酯、使パインクリスタルKE-615-3(荒川化学工业(株)制、含松香的二醇)的羟基与1.0当量的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)加成而得到的反应物。官能团数2、羟值32mgKOH/g、重均分子量1100

[0141] 羟基松香(甲基)丙烯酸酯5:具有羟基和松香骨架的(甲基)丙烯酸酯、将二聚化松香用0.5当量的季戊四醇酯化后,使羟基与1.0当量的甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)加成而得到的反应物。官能团数2~4、羟值53mgKOH/g、重均分子量3500

[0142] 羟基(甲基)丙烯酸酯1:具有羟基的(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯的混合物“Miramer”(注册商标)M340(MIWON公司制),不具有松香骨架、官能团数3~4、羟值115mgKOH/g

[0143] 羟基(甲基)丙烯酸酯2:具有羟基的(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物“アロニックス”(注册商标)M-402(东亚合成公司制),不具有松香骨架、官能团数5~6、羟值28mgKOH/g

[0144] 羟基(甲基)丙烯酸酯3:具有羟基的(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物“アロニックス”(注册商标)M-403A(东亚合成公司制),不具有松香骨架、官能团数5~6、羟值53mgKOH/g

[0145] 羟基(甲基)丙烯酸酯4:具有羟基的(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯的混合物“アロニックス”(注册商标)M-306(东亚合成公司制),不具有松香骨架、官能团数3~4、羟值171mgKOH/g

[0146] 羟基(甲基)丙烯酸酯5:具有羟基的(甲基)丙烯酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯“NK酯”(注册商标)701(新中村化学公司制),不具有松香骨架、官能团数2、羟值224mgKOH/g

[0147] 脂环(甲基)丙烯酸酯1:具有脂环结构的(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯“NK酯”(注册商标)A-DCP(新中村化学公司制),不具有松香骨架和羟基、官能团数2

[0148] 脂环(甲基)丙烯酸酯2:具有脂环结构的(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸二环戊基酯“ファンクリル”(注册商标)FA-513AS(日立化成公司制),不具有松香骨架和羟基、官能团数1

[0149] 脂肪族(甲基)丙烯酸酯1:具有脂肪族骨架的(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯“NK酯”(注册商标)A-HD-N(新中村化学公司制),不具有松香骨架和羟基、官能团数2

[0150] 脂肪族(甲基)丙烯酸酯2:具有脂肪族骨架的(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯“NK酯”(注册商标)A-NOD-N(新中村化学公司制),不具有松香骨架和羟基、官能团数2

[0151] 光聚合引发剂1:2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦“ルシリン”(注册商标)TPO(BASF公司制)

[0152] 光聚合引发剂2:2-[4-(甲硫基)苯甲酰基]-2-(4-吗啉基)丙烷“イルガキュア”(注册商标)907(BASF公司制)

[0153] 敏化剂1:4,4-双(二乙基氨基)二苯甲酮(保土ヶ谷化学公司制)

[0154] 体质颜料:“マイクロエース”(注册商标)P-3(日本滑石(株)制)

[0155] 聚合抑制剂:对甲氧基苯酚(和光纯药工业(株)制)

[0156] 颜料分散剂:“Disperbyk”(注册商标)111(ビックケミー公司制)

[0157] 添加剂:丙烯酸月桂基酯(和光纯药工业(株)制)

[0158] 蜡:“KTL”(注册商标)4N(喜多村公司制)。

[0159] <重均分子量的测定>

[0160] 树脂的重均分子量是通过以四氢呋喃作为流动相的凝胶渗透色谱(GPC)而测定的值。GPC使用HLC-8220(东ソー(株)制),柱使用按顺序连接TSKgel SuperHM-H(东ソー(株)制)、TSKgel SuperHM-H(东ソー(株)制)、TSKgel SuperH2000(东ソー(株)制)而得到的柱,RI检测使用内藏于前述GPC的RI检测器来测定。标准曲线使用聚苯乙烯标准物质而制作,计算试样的重均分子量。说明测定试样的制作方法。将试样用四氢呋喃稀释,使浓度为0.25质量%,将稀释溶液通过混合搅拌机(MIX-ROTAR VMR-5、アズワン(株)公司制),以100rpm搅拌5分钟并溶解,通过0.2 μ m过滤器(Z227536-100EA、SIGMA公司制)过滤,将滤液作为测定试样。说明测定条件。注入量设为10 μ L,分析时间设为30分钟,流量设为0.4mL/min,柱温度设为40度,进行测定。

[0161] <膜表面的元素组成、氮元素浓度的测定>

[0162] 使用X射线光电子能谱法(XPS法)的膜表面的元素组成的测定条件如下所述。

[0163] • 装置:Quantera SXM(PHI公司制)

[0164] • 激发X射线:单色AlK $\alpha_{1,2}$ 线(1486.6eV)

[0165] • X射线输出功率:51.5W

[0166] • X射线直径:200 μ m

[0167] • 光电子逃逸角度(相对于膜表面的检测器的斜率):45°。

[0168] 通过XPS法得到的结果使用9点平滑滤波器,在将C1s主峰设为284.6eV的条件下,进行平滑和横轴校正。通过该XPS分析和数据处理,测定膜表面的平均氮元素浓度。

[0169] <膜的表面处理>

[0170] 使用能够调整供给气体的氛围的电晕放电处理装置,如下述条件那样,调整供给气体的氛围,实施膜的表面处理。将电极-膜间距离1mm、膜移送速度100m/min、施加电能3600J/m²作为电晕放电处理的条件。

[0171] <表面处理时的供给气体的氛围>

[0172] 进行电晕放电处理的混合气体氛围设为以下的处理条件1~10中任一者。应予说

明,在以下的混合气体氛围中,除了氮气、二氧化碳和氧气之外的其他气体为检测限以下,记载将氮气和二氧化碳的总计记作100体积%时的氮气和二氧化碳的比例(体积%)。

[0173] 处理条件1 氮气90体积%、二氧化碳10体积%混合气体 残留氧气浓度 0.01体积% 相对湿度 0.03%RH以下

[0174] 处理条件2 氮气99.2体积%、二氧化碳0.8体积%混合气体 残留氧气浓度 0.01体积% 相对湿度 0.03%RH以下

[0175] 处理条件3 氮气95体积%、二氧化碳5体积%混合气体 残留氧气浓度 0.01体积% 相对湿度 0.03%RH以下

[0176] 处理条件4 氮气80体积%、二氧化碳20体积%混合气体 残留氧气浓度 0.01体积% 相对湿度 0.03%RH以下

[0177] 处理条件5 氮气55体积%、二氧化碳45体积%混合气体 残留氧气浓度 0.01体积% 相对湿度 0.03%RH以下

[0178] 处理条件6 氮气90体积%、二氧化碳10体积%混合气体 残留氧气浓度 0.1体积% 相对湿度 0.03%RH以下

[0179] 处理条件7 氮气99.9体积%、二氧化碳0.1体积%混合气体 残留氧气浓度 0.01体积% 相对湿度 0.03%RH以下

[0180] 处理条件8 氮气40体积%、二氧化碳60体积%混合气体 残留氧气浓度 0.01体积% 相对湿度 0.03%RH以下

[0181] 处理条件9 氮气90体积%、二氧化碳10体积%混合气体 残留氧气浓度 0.3体积% 相对湿度 0.03%RH以下

[0182] 处理条件10 空气氛围。

[0183] <被处理膜>

[0184] 膜1:在聚酯膜“ルミラー”(注册商标)S10(东レ(株)制)上通过刮刀涂布法而涂布丙烯酸氨基甲酸酯共聚树脂,膜表面的氮元素浓度为3.0原子%、膜厚为20 μ m。

[0185] 膜2:在聚酰胺膜“エンブレム”(注册商标)ON(ユニチカ(株)制)上通过刮刀涂布法而涂布聚酯系聚氨酯,膜表面的氮元素浓度为5.0原子%、膜厚为15 μ m。

[0186] 膜3:在聚酯膜“ルミラー”(注册商标)S10(东レ(株)制)上通过刮刀涂布法而涂布三聚氰胺化合物和聚酯树脂的混合物,膜表面的氮元素浓度为1.0原子%、膜厚为20 μ m。

[0187] 膜4:相对于聚丙烯原料(100质量%),以下述示出的比例(投入量、质量%)投入规定的聚丙烯原料以及硬脂基二乙醇胺单硬脂酸酯,在280 $^{\circ}$ C下熔融挤出后,从具有狭缝状喷出口的喷嘴喷出为片状,在表面温度为30 $^{\circ}$ C的冷却鼓上冷却成型,得到未拉伸片材。接着,将所得未拉伸片材预热后,在135 $^{\circ}$ C下在长度方向上拉伸5倍,制成单轴拉伸膜,将所得单轴拉伸膜在加热至160 $^{\circ}$ C的拉幅机内,在宽度方向上拉伸10倍后,在150 $^{\circ}$ C下在允许几%的宽度方向松弛的同时进行热处理,制成双轴拉伸聚丙烯膜,对单面在处理条件10下实施电晕放电处理后,卷取。各膜的膜厚为20 μ m,膜表面的氮元素浓度如下所示。

[0188] 膜4-1 投入量 1.0质量% 膜表面的氮元素浓度 2.0原子%

[0189] 膜4-2 投入量 0.5质量% 膜表面的氮元素浓度 1.0原子%

[0190] 膜4-3 投入量 2.0质量% 膜表面的氮元素浓度 4.0原子%

[0191] 膜4-4 投入量 3.0质量% 膜表面的氮元素浓度 6.0原子%

- [0192] 膜4-5 投入量 0.1质量% 膜表面的氮元素浓度 0.2原子%。
- [0193] 膜5:针对聚丙烯膜“トレファン”(注册商标)2500(东レ(株)制)膜厚15 μ m、膜5,在下述的条件下实施电晕放电处理,得到具有以下所示的膜表面氮元素浓度的膜。
- [0194] 膜5-1 处理条件1 膜表面的氮元素浓度 0.9原子%
- [0195] 膜5-2 处理条件2 膜表面的氮元素浓度 1.0原子%
- [0196] 膜5-3 处理条件3 膜表面的氮元素浓度 0.95原子%
- [0197] 膜5-4 处理条件4 膜表面的氮元素浓度 0.8原子%
- [0198] 膜5-5 处理条件5 膜表面的氮元素浓度 0.6原子%
- [0199] 膜5-6 处理条件6 膜表面的氮元素浓度 0.5原子%
- [0200] 膜5-7 处理条件7 膜表面的氮元素浓度 1.0原子%
- [0201] 膜5-8 处理条件8 膜表面的氮元素浓度 0.3原子%
- [0202] 膜5-9 处理条件9 膜表面的氮元素浓度 0.2原子%
- [0203] 膜5-10 处理条件10 膜表面的氮元素浓度 0.0原子%。
- [0204] <灵敏度>
- [0205] 对实施例1~33和比较例1~4的膜,在RI测试机(PI-600、テスター产业公司制)的辊上,载置表1~8所示的实施例1~33和比较例1~4的油墨0.1g,转印至膜后,使用USHIO(株)制紫外线照射装置(120W/cm、1个超高压金属卤化物灯),在带式输送机的速度为0~150m/分钟的速度下,照射紫外线。印刷物上的油墨充分固化,求出即使粘接赛璐玢粘合胶带(“セロテープ”(注册商标)No.405)而剥离,也不会从塑料膜上剥离油墨固化膜时的带式输送机的速度。在此,带式输送机速度越快,则能够以越少的曝光量固化,因此是高灵敏度的。如果带式输送机速度低于90m/分钟,则判断为灵敏度不充分,如果为90m/分钟以上且低于120m/分钟,则判断为灵敏度良好,如果为120m/分钟以上,则还能够应对省电UV印刷机,因此判断为灵敏度极好。
- [0206] <转移性>
- [0207] 使用实施例1~33和比较例1~4的油墨和膜,预先测定膜的重量,在RI测试机(PI-600、テスター产业公司制)的辊上载置油墨0.1g,转印至膜后,测定转印至膜的油墨的重量,求出来自辊的转移率,评价油墨的转移性。如果油墨的转移率低于10质量%,则转移性判断为不充分,如果转移率为10质量%以上且低于12质量%,则转移性判断为良好,如果转移率为12质量%以上,则转移性判断为极好。
- [0208] <剥离强度>
- [0209] 印刷物上的油墨固化膜的剥离强度试验和评价基准按照标准编号JIS K 6854-2:1999、标准名称 粘接剂-剥离粘接强度试验方法-第2部:180度剥离而进行。使用实施例1~33和比较例1~4的油墨和膜,在RI测试机(PI-600、テスター产业公司制)的辊上载置油墨0.1g,转印至膜后,使用USHIO(株)制紫外线照射装置(120W/cm、1个超高压金属卤化物灯),以50m/分钟的带式输送机速度使油墨固化,制作印刷物。在印刷物的表面上,贴附涂布有2液型粘接剂(LX-500/KR-90S:DIC(株)制)的层压膜后,加入烘箱中,在温度60 $^{\circ}$ C下放置60分钟而固化,制作剥离强度评价样品。将该样品用切割机裁切为15mm宽度,测定印刷物和膜的剥离强度。测定中使用拉伸试验机,在100mm/分钟的载重速度下进行180度剥离试验。如果剥离强度低于1N/15mm,则判断为密合力极不充分,如果为1N/15mm以上且低于3N/15mm,则

判断为密合力不充分,如果为3N/15mm以上且低于5N/15mm,则判断为密合力良好,如果为5N/15mm以上,则判断为密合力极好。

[0210] [实施例1]

[0211] 称量表1所示的油墨组成,使用三辊磨“EXAKT”(注册商标)M-80S(EXAKT公司制),将装置的辊间隙刻度设为1,在转速400rpm下进行3次混炼,由此得到油墨。

[0212] 所制作的油墨的灵敏度以带式输送机速度计为120m/分钟,灵敏度极好。转移率为11.3质量%,转移性良好。剥离强度为3.8N/15mm,与膜的密合性良好。

[0213] [实施例2、3]

[0214] 将膜的种类变更为2、3,除此之外,通过与实施例1相同的操作来实施印刷实验,评价灵敏度、转移性、与膜的密合性。

[0215] 所制作的油墨的灵敏度以带式输送机速度计为120m/分钟,均极好。转移率均为10质量%以上,转移性良好。剥离强度均为3N/15mm以上,与膜的密合性良好。

[0216] 实施例2、3中使用的各成分的组成和评价的结果示于表1。

[0217]

表1

	实施例		
	1	2	3
颜料	17.8	17.8	17.8
树脂I	11.8	11.8	11.8
羟基(甲基)丙烯酸酯I	53.3	53.3	53.3
体质颜料	2.0	2.0	2.0
光聚合引发剂I	7.0	7.0	7.0
聚合抑制剂	0.1	0.1	0.1
颜料分散剂	3.0	3.0	3.0
添加剂	4.0	4.0	4.0
蜡	1.0	1.0	1.0
膜的种类(编号)	1	2	3
电晕放电处理的条件	-	-	-
氮元素浓度(原子%)	3.0	5.0	1.0
灵敏度[输送机速度(m/分钟)]	120	120	120
转移率(质量%)	11.3	11.5	11.2
剥离强度(N/15mm)	3.8	4.2	3.6

[0218] [实施例4~7]

[0219] 将膜的种类变更为4-1~4-4,除此之外,通过与实施例1相同的操作来实施印刷实验,评价灵敏度、转移性、与膜的密合性。

[0220] 所制作的油墨的灵敏度以带式输送机速度计为120m/分钟,均极好。使用硬脂基二

乙醇胺单硬脂酸酯的投入量为3.0质量%的膜4-4的实施例7存在转移率降低的倾向,但实施例4~7的转移率均为10质量%以上,转移性良好。剥离强度均为3N/15mm以上,与膜的密合性也良好。

[0221] 实施例4~7中使用的各成分的组成和评价的结果示于表2。

[0222]

	实施例			
	4	5	6	7
颜料	17.8	17.8	17.8	17.8
树脂I	11.8	11.8	11.8	11.8
羟基(甲基)丙烯酸酯I	53.3	53.3	53.3	53.3
体质颜料	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合引发剂I	7.0	7.0	7.0	7.0
聚合抑制剂	0.1	0.1	0.1	0.1
颜料分散剂	3.0	3.0	3.0	3.0
添加剂	4.0	4.0	4.0	4.0
蜡	1.0	1.0	1.0	1.0
膜的种类(编号)	4-1	4-2	4-3	4-4
电晕放电处理的条件	10	10	10	10
氮元素浓度(原子%)	2.0	1.0	4.0	6.0
灵敏度 输送机速度(m/分钟)	120	120	120	120
转移率(质量%)	11.8	11.5	11.0	10.2
剥离强度(N/15mm)	4.1	3.1	4.3	4.4

[0223] [实施例8~14]

[0224] 将膜的种类变更为5-1~5-7,除此之外,通过与实施例1相同的操作来实施印刷实验,评价灵敏度、转移性、与膜的密合性。

[0225] 所制作的油墨的灵敏度以带式输送机速度计为120m/分钟,均极好。使用通过膜处理时的混合气体氛围的氮气浓度高的条件7的电晕放电处理而得到的膜5-7的实施例14的转移率不充分。实施例8~13的转移性均良好,但使用通过膜处理时的氮气浓度高的条件2的电晕放电处理得到的膜5-2的实施例9存在转移性降低的倾向。剥离强度均为3N/15mm以上,与膜的密合性良好,但使用通过混合气体氛围的二氧化碳浓度高的条件5的电晕放电处理得到的膜5-5的实施例12、使用通过残留氧气浓度高的条件6的电晕放电处理得到的膜5-5的膜5-6的实施例13存在与膜的密合性降低的倾向。

[0226] 实施例8~14中使用的各成分的组成和评价的结果示于表3。

[0227]

表3

		实施例													
		8	9	10	11	12	13	14							
组成 (质量%)	颜料	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8							
	树脂I	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8							
	羟基(甲基)丙烯酸酯I	53.3	53.3	53.3	53.3	53.3	53.3	53.3							
	体质颜料	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0							
	光聚合引发剂I	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0							
	聚合抑制剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1							
	颜料分散剂	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0							
	添加剂	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0							
	蜡	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0							
	膜的种类(编号)	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7							
	电晕放电处理的条件	1	2	3	4	5	6	7							
	氮元素浓度(原子%)	1.5	1.6	1.5	1.4	0.8	0.5	1.6							
	灵敏度[输送机速度(m/分钟)]	120	120	120	120	120	120	120							
	转移率(质量%)	11.4	10.2	11.2	11.3	11.4	11.2	9.4							
剥离强度(N/15mm)	3.8	3.9	3.9	3.7	3.2	3.0	3.9								
评价															

[0228] [比较例1]

[0229] 将膜的种类变更为4-5,除此之外,通过与实施例1相同的操作来实施印刷实验,评价灵敏度、转移性、与膜的密合性。所制作的油墨的灵敏度以带式输送机速度计为120m/分钟,极好。此外,转移率为11.8质量%,转移性也良好。但是,剥离强度达到2.1N/15mm,剥离强

度不充分。

[0230] [比较例2]

[0231] 将膜的种类变更为5-8,除此之外,通过与实施例1相同的操作来实施印刷实验,评价灵敏度、转移性、与膜的密合性。所制作的油墨的灵敏度以带式输送机速度计为120m/分钟,极好。此外,转移率为11.6质量%,转移性也良好。但是,剥离强度达到2.3N/15mm,与膜的密合性不充分。

[0232] [比较例3]

[0233] 将膜的种类变更为5-9,除此之外,通过与实施例1相同的操作来实施印刷实验,评价灵敏度、转移性、与膜的密合性。所制作的油墨的灵敏度以带式输送机速度计为120m/分钟,极好。此外,转移率为10.9质量%,转移性也良好。但是,剥离强度达到1.8N/15mm,与膜的密合性不充分。

[0234] [比较例4]

[0235] 将膜的种类变更为5-10,除此之外,通过与实施例1相同的操作来实施印刷实验,评价灵敏度、转移性、与膜的密合性。所制作的油墨的灵敏度以带式输送机速度计为120m/分钟,极好。但是,转移率为9.2质量%,转移性不充分。此外,剥离强度达到0.8N/15mm,与膜的密合性极不充分。

[0236] 比较例1~4中使用的各成分的组成和评价的结果示于表4。

[0237]

表4

		比较例			
		1	2	3	4
组成 (质量%)	颜料	17.8	17.8	17.8	17.8
	树脂I	11.8	11.8	11.8	11.8
	羟基(甲基)丙烯酸酯I	53.3	53.3	53.3	53.3
	体质颜料	2.0	2.0	2.0	2.0
	光聚合引发剂I	7.0	7.0	7.0	7.0
	聚合抑制剂	0.1	0.1	0.1	0.1
	颜料分散剂	3.0	3.0	3.0	3.0
	添加剂	4.0	4.0	4.0	4.0
	蜡	1.0	1.0	1.0	1.0
	膜的种类(编号)	4-5	5-8	5-9	5-10
膜 基材	电晕放电处理的条件	10	8	9	10
	氮元素浓度(原子%)	0.2	0.3	0.2	0.0
	灵敏度[输送机速度(m/分钟)]	120	120	120	120
评价	转移率(质量%)	11.8	11.6	10.9	9.2
	剥离强度(N/15mm)	2.1	2.3	1.8	0.8

[0238] [实施例15~20]

[0239] 将树脂1变更为树脂2~树脂7,除此之外,通过与实施例1相同的操作来实施印刷实验,评价灵敏度、转移性、与膜的密合性。

[0240] 存在碘值越大则灵敏度变好的倾向,存在酸值越大则密合性变好的倾向。包含碘值为0mol/kg的树脂7的实施例20以带式输送机速度计为75m/分钟,灵敏度不充分。转移率均为10质量%以上,转移性良好。包含树脂2(碘值为3.2mol/kg)、树脂3(碘值为3.1mol/kg)的实施例15、16的灵敏度极好。

[0241] 实施例15~20中使用的各成分的组成和评价的结果示于表5。

[0242]

表5

		实施例							
		15	16	17	18	19	20		
组成 (质量%)	颜料	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8
	树脂2	11.8	-	-	-	-	-	-	-
	树脂3	-	11.8	-	-	-	-	-	-
	树脂4	-	-	11.8	-	-	-	-	-
	树脂5	-	-	-	11.8	-	-	-	-
	树脂6	-	-	-	-	11.8	-	-	-
	树脂7	-	-	-	-	-	11.8	-	-
膜 基材	羟基(甲基)丙烯酸酯I	53.3	53.3	53.3	53.3	53.3	53.3	53.3	53.3
	体质颜料	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	光聚合引发剂I	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	聚合抑制剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	颜料分散剂	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	添加剂	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	蜡	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
评价	膜的种类(编号)	5-1	5-1	5-1	5-1	5-1	5-1	5-1	5-1
	电晕放电处理的条件	1	1	1	1	1	1	1	1
	氮元素浓度(原子%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	灵敏度 输送机速度(m/分钟)	160	150	140	100	90	75	75	75
	转移率(质量%)	11.4	11.4	11.2	11.3	11.4	11.5	11.5	11.5
剥离强度(N/15mm)	3.2	3.3	3.5	4.1	4.1	4.2	4.2	4.2	

[0243] [实施例21~24]

[0244] 将羟基(甲基)丙烯酸酯1变更为羟基(甲基)丙烯酸酯2~5,除此之外,通过与实施例1相同的操作来实施印刷实验,评价灵敏度、转移性、与膜的密合性。

[0245] 存在官能团数越大则灵敏度变好的倾向,存在羟值越大则密合性变好的倾向。转移率均为10质量%以上,转移性良好。包含羟基(甲基)丙烯酸酯2(官能团数为5~6)和羟基(甲基)丙烯酸酯3(官能团数为5~6)的实施例21、22的灵敏度极好。

[0246] 实施例21~24中使用的各成分的组成和评价的结果示于表6。

[0247]

表6

		实施例			
		21	22	23	24
组成 (质量%)	颜料	17.8	17.8	17.8	17.8
	树脂1	11.8	11.8	11.8	11.8
	羟基(甲基)丙烯酸酯2	53.3	—	—	—
	羟基(甲基)丙烯酸酯3	—	53.3	—	—
	羟基(甲基)丙烯酸酯4	—	—	53.3	—
	羟基(甲基)丙烯酸酯5	—	—	—	53.3
	体质颜料	2.0	2.0	2.0	2.0
	光聚合引发剂1	7.0	7.0	7.0	7.0
	聚合抑制剂	0.1	0.1	0.1	0.1
	颜料分散剂	3.0	3.0	3.0	3.0
膜 基材	添加剂	4.0	4.0	4.0	4.0
	蜡	1.0	1.0	1.0	1.0
	膜的种数(编号)	5-1	5-1	5-1	5-1
评价	电晕放电处理的条件	1	1	1	1
	氮元素浓度(原子%)	1.5	1.5	1.5	1.5
	灵敏度[输送机速度(m/分钟)]	135	130	125	110
	转移率(质量%)	11.3	11.5	11.4	11.6
剥离强度(N/15mm)		3.3	3.4	4.4	4.6

[0248] [实施例25~29]

[0249] 将实施例1中使用的羟基(甲基)丙烯酸酯1的一部分置换为羟基松香(甲基)丙烯酸酯1~5,除此之外,通过与实施例1相同的操作来实施印刷实验,评价灵敏度、转移性、与膜的密合性。

[0250] 存在官能团数越大则灵敏度变好的倾向。转移率均为12质量%以上,转移性极好。剥离强度均为5N/15mm以上,与膜的密合性极好。包含羟基松香(甲基)丙烯酸酯1(官能团数为2~3)、羟基松香(甲基)丙烯酸酯2(官能团数为2~3)和羟基松香(甲基)丙烯酸酯5(官能团

数为2~4)的实施例25、26和29的灵敏度极好。

[0251] 实施例25~29中使用的各成分的组成和评价的结果示于表7。

[0252]

表7

	实施例				
	25	26	27	28	29
颜料	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8
树脂I	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8
羟基(甲基)丙烯酸酯1	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8
羟基松香(甲基)丙烯酸酯1	10.5	—	—	—	—
羟基松香(甲基)丙烯酸酯2	—	10.5	—	—	—
羟基松香(甲基)丙烯酸酯3	—	—	10.5	—	—
羟基松香(甲基)丙烯酸酯4	—	—	—	10.5	—
羟基松香(甲基)丙烯酸酯5	—	—	—	—	10.5
体质颜料	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光聚合引发剂I	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
聚合抑制剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
颜料分散剂	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
添加剂	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
蜡	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
膜的种(编号)	5-1	5-1	5-1	5-1	5-1
电晕放电处理的条件	1	1	1	1	1
氮元素浓度(原子%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
灵敏度[输送机速度(m/分钟)]	120	120	100	110	120
转移率(质量%)	12.2	12.4	12.5	12.4	12.3
剥离强度(N/15mm)	5.4	5.2	5.1	5.3	5.5
膜基材					
评价					

[0253] [实施例30~33]

[0254] 将实施例1中使用的羟基(甲基)丙烯酸酯1的一部分置换为脂环羟基(甲基)丙烯酸酯1、2或脂肪族羟基(甲基)丙烯酸酯1、2,除此之外,通过与实施例1相同的操作来实施印刷实验,评价灵敏度、转移性、与膜的密合性。

[0255] 所制作的油墨的灵敏度以带式输送机速度计为120m/分钟,均极好。转移率均为12质量%以上,转移性也极好。剥离强度均为5N/15mm以上,与膜的密合性也极好。

[0256] [实施例34~35]

[0257] 如表8所示的光聚合引发剂1、2和敏化剂1的配合比率那样,变更实施例1中使用的光聚合引发剂1,除此之外,通过与实施例1相同的操作来实施印刷实验,评价灵敏度、转移

性、与膜的密合性。

[0258] 所制备的油墨的灵敏度在不使用光聚合引发剂1的情况下存在降低的倾向,并用光聚合引发剂1和2与敏化剂1情况下,存在变好的倾向。实施例35以带式输送机速度计为140m/分钟,灵敏度极好。转移率均为10质量%以上,为良好。剥离强度均为3N/15mm以上,与膜的密合性也良好。

[0259] 实施例30~35中使用的各成分的组成和评价的结果示于表8。

[0260]

表8

		实施例					
		30	31	32	33	34	35
组成 (质量%)	颜料	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8
	树脂1	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8
	羟基(甲基)丙烯酸酯1	42.8	42.8	42.8	42.8	53.3	53.3
	脂环(甲基)丙烯酸酯1	10.5	-	-	-	-	-
	脂环(甲基)丙烯酸酯2	-	10.5	-	-	-	-
	脂肪族(甲基)丙烯酸酯1	-	-	10.5	-	-	-
	脂肪族(甲基)丙烯酸酯2	-	-	-	10.5	-	-
	体质颜料	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	光聚合引发剂1	7.0	7.0	7.0	7.0	-	5.0
	光聚合引发剂2	-	-	-	-	7.0	1.0
	敏化剂1	-	-	-	-	-	1.0
	聚合抑制剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	颜料分散剂	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	添加剂	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
蜡	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
膜的种类(编号)	5-1	5-1	5-1	5-1	5-1	5-1	
电晕放电处理的条件	1	1	1	1	1	1	
氮元素浓度(原子%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
灵敏度[输送机速度(m/分钟)]	120	120	120	120	90	140	
转移率(质量%)	12.3	12.7	12.6	12.2	11.5	11.4	
剥离强度(N/15mm)	5.3	5.1	5.0	5.1	3.1	4.0	
膜 基材							
评价							

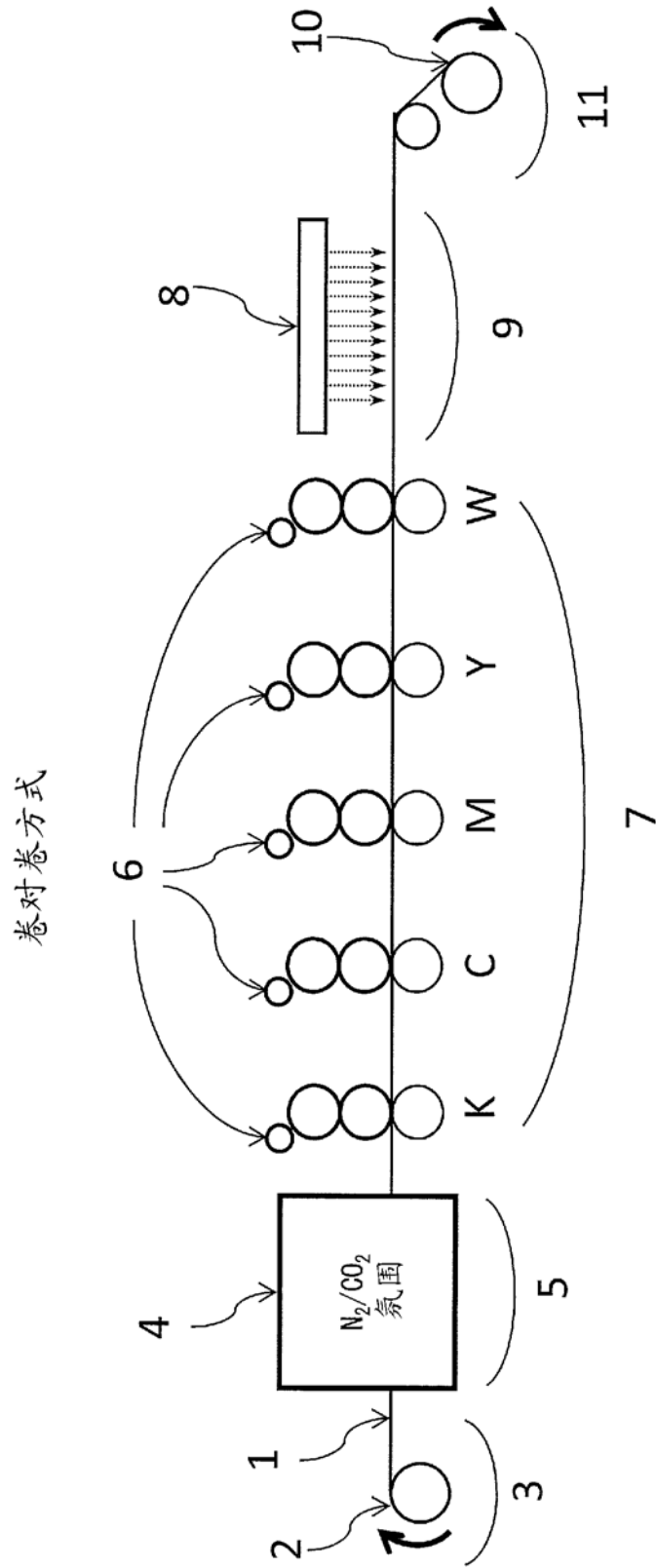


图 1