

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7040522号

(P7040522)

(45)発行日 令和4年3月23日(2022.3.23)

(24)登録日 令和4年3月14日(2022.3.14)

(51)国際特許分類

F I

B 4 1 N 1/14 (2006.01)

B 4 1 N 1/14

C 0 9 D 11/101 (2014.01)

C 0 9 D 11/101

B 4 1 C 1/10 (2006.01)

B 4 1 C 1/10

B 4 1 M 1/08 (2006.01)

B 4 1 M 1/08

請求項の数 17 (全29頁)

(21)出願番号 特願2019-521487(P2019-521487)

(86)(22)出願日 平成31年4月17日(2019.4.17)

(86)国際出願番号 PCT/JP2019/016443

(87)国際公開番号 WO2019/203261

(87)国際公開日 令和1年10月24日(2019.10.24)

審査請求日 令和4年1月19日(2022.1.19)

(31)優先権主張番号 特願2018-80380(P2018-80380)

(32)優先日 平成30年4月19日(2018.4.19)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(72)発明者 飯原 明宏

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ

株式会社 滋賀事業場内

(72)発明者 井上 武治郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ

株式会社 滋賀事業場内

審査官 長田 守夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インキ着肉層形成用組成物、印刷版、およびそれを用いた印刷物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子内に3個以上のS i H基を有するシロキサン化合物を含み、インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の前記S i H基に由来するH基濃度が、0.15～1.6質量%であるインキ着肉層形成用組成物。

【請求項2】

分子内に3個以上のS i H基を有するシロキサン化合物が、オルガノハイドロポリシロキサンである、請求項1に記載のインキ着肉層形成用組成物。

【請求項3】

分子内に3個以上のビニル基を有するシロキサン化合物を含む、請求項1または2に記載のインキ着肉層形成用組成物。

【請求項4】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中のビニル基濃度が、0.5～1.5質量%である、請求項3に記載のインキ着肉層形成用組成物。

【請求項5】

前記分子内に3個以上のビニル基を有するシロキサン化合物の重量平均分子量が、25,000～250,000である、請求項3または4に記載のインキ着肉層形成用組成物。

【請求項6】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の珪素濃度が2.5～5.0質量%である、請求項1～5のいずれかに記載のインキ着肉層形成用組成物。

【請求項 7】

支持体、インキ反発層および請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のインキ着肉層形成用組成物が架橋された層を含む印刷版。

【請求項 8】

前記インキ反発層がビニル基を有する化合物を含む請求項 7 に記載の印刷版。

【請求項 9】

前記インキ着肉層形成用組成物が架橋された層の平均膜厚が、 $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である、請求項 7 または 8 に記載の印刷版。

【請求項 10】

前記インキ反発層が、 25°C での表面張力が 30 mN/m 以下の液体を $5 \sim 40$ 体積%含む、請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の印刷版。

10

【請求項 11】

支持体、インキ反発層およびインキ着肉層を有し、前記インキ着肉層が、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のインキ着肉層形成用組成物を前記インキ反発層上にパターン状に吐出または塗布する印刷版の製造方法。

【請求項 12】

インキ着肉層形成用組成物をパターン状に吐出する方法が、インクジェットによる吐出である請求項 11 に記載の印刷版の製造方法。

【請求項 13】

請求項 7 ~ 10 のいずれかに記載の印刷版、インキ、および被印刷媒体を用いた印刷物の製造方法。

20

【請求項 14】

前記インキが活性エネルギー線硬化型インキである、請求項 13 に記載の印刷物の製造方法。

【請求項 15】

前記インキが水溶性インキである、請求項 13 または 14 に記載の印刷物の製造方法。

【請求項 16】

前記被印刷媒体が、インキ成分非吸収性である、請求項 13 ~ 15 のいずれかに記載の印刷物の製造方法。

【請求項 17】

前記被印刷媒体が食品包装用基材である、請求項 13 ~ 16 のいずれかに記載の印刷物の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インキ着肉層形成用組成物、印刷版、印刷物の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

印刷には、凸版印刷、凹版印刷、孔版（スクリーン）印刷、平版印刷など様々な方式があり、各方式の特徴を活かして印刷が行われている。

40

【0003】

中でも平版印刷は、精細度の高い印刷物が得られる点や、ランニングコストを含めたトータルコストが安価である点などで他の印刷方式に比べ有利である。

【0004】

平版印刷は、インキ受容性の画線部とインキ反発性の非画線部を印刷版のほぼ同一平面に存在させ、インキ付着性の差異を利用して画線部のみにインキを着肉させた後、紙などの被印刷媒体にインキを転写する印刷方法である。平版印刷のための印刷版（以下、平版印刷版という）には、湿し水の作用によって非画線部をインキ反発性とするものと、湿し水を用いることなく、シリコンゴムやフッ素樹脂をインキ反発性の非画線部として使用するものとに大別される。

50

【 0 0 0 5 】

このようなシリコンゴムやフッ素樹脂をインキ反発性の非画線部として使用する平版印刷版に関して、これまでに様々な提案がなされてきた。

【 0 0 0 6 】

例えば、特許文献 1 には、インキ反発層としてシリコンゴム層を用いる水なし平版印刷版原版が記載されている。

【 0 0 0 7 】

また、特許文献 2 には、インクジェットによりシリコンゴム層形成用組成物を支持体上に吐出し、インキ反発層を形成する水なし平版印刷版が記載されている。

【 0 0 0 8 】

さらに、特許文献 3 には、インクジェットによりインキ着肉層形成用組成物をインキ反発性のシリコンゴム層上に吐出し、インキ着肉層を形成する水なし平版印刷版が記載されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 文献 】 国際公開第 2 0 1 6 / 0 7 6 2 8 6 号 (特許請求の範囲)

特表 2 0 1 4 - 5 2 8 8 5 6 号公報 (特許請求の範囲)

特開昭 6 0 - 1 9 6 3 4 6 号公報 (特許請求の範囲)

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

特許文献 1 に記載の水なし平版印刷版原版は、インキ反発性のシリコンゴム層が最上層に配置されている。しかし、画像再現性およびインキ反発性は十分ではなかった。

【 0 0 1 1 】

特許文献 2 に記載の水なし平版印刷版は、インクジェットによりシリコンゴム層形成用組成物を支持体上や支持体上に設けられた他の層上に吐出し、インキ反発層を形成することにより得られる。この場合も、画像再現性およびインキ反発性が十分ではなかった。

【 0 0 1 2 】

特許文献 3 に記載の水なし平版印刷版は、インクジェットによりインキ着肉層形成用組成物をインキ反発性のシリコンゴム層上に吐出し、インキ着肉層を形成することにより得られる。しかしながら、インキ着肉層形成用組成物中にシロキサン構造とは異なる構造の化合物を多く含むため、下層であるシリコンゴム層との接着力が発現しにくく、印刷中にインキ着肉層がシリコンゴム層から剥離するという問題があった。

【 0 0 1 3 】

そこで、本発明が解決しようとする課題は、インキ反発性、インキ着肉性および耐刷性に優れた印刷版を得るためのインキ着肉層形成用組成物、それを用いた印刷版およびその製造方法、並びに当該印刷版を用いた印刷物の製造方法を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 4 】

上記課題を解決するため、本発明のインキ着肉層形成用組成物は、次の構成を有する。すなわち、分子内に 3 個以上の S i H 基を有するシロキサン化合物を含み、インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の前記 S i H 基に由来する H 基濃度が、 0 . 1 5 ~ 1 . 6 質量 % であるインキ着肉層形成用組成物、である。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、インキ反発性、インキ着肉性および耐刷性に優れた印刷版が得られる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 6 】

【 図 1 】 本発明の印刷物の製造方法の一例を示す断面図である。

10

20

30

40

50

【図 2】本発明の実施例、比較例での評価に用いる印刷版の画像パターンを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】

まず、インキ着肉層形成用組成物について説明する。

【0019】

本発明に係るインキ着肉層形成用組成物は、分子内に 3 個以上の SiH 基を有するシロキサン化合物を含む。ここで、SiH 基数は、シロキサン化合物 1 分子が有する SiH 基の平均値を意味する。SiH 基数は、インキ着肉層の硬化性を向上させる上で 5 個以上が好ましく、6 個以上がより好ましい。分子内の SiH 基数は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いて得た数平均分子量と、プロトン核磁気共鳴 (^1H -NMR) 法を用いて得た SiH 基に由来する H 基濃度より求めることができる。

10

【0020】

分子内に 3 個以上の SiH 基を有するシロキサン化合物としては、例えば、オルガノハイドロポリシロキサン、オルガノハイドロシロキサン・ジオルガノシロキサン共重合体、分子内にジオルガノハイドロシロキシ基を 3 個以上有する化合物が挙げられる。中でも、オルガノハイドロポリシロキサン、オルガノハイドロシロキサン・ジオルガノシロキサン共重合体が好ましく、オルガノハイドロポリシロキサンが特に好ましい。これらを 2 種以上含有してもよい。

20

【0021】

オルガノハイドロポリシロキサンおよびオルガノハイドロシロキサン・ジオルガノシロキサン共重合体は、直鎖状、環状、分岐状、網状の分子構造を有する。また、珪素原子と結合している有機基は同じであっても異なってもよく、それぞれ脂肪族不飽和結合を含まない一価の有機基を示す。脂肪族不飽和結合を含まない一価の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、フェネチル基などのアラールキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基などのハロゲン化アルキル基などが挙げられる。

【0022】

また、本発明に係るインキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の SiH 基に由来する H 基濃度は、0.15 ~ 1.6 質量%である。

30

【0023】

ここで、インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分とは、インキ着肉層形成用組成物を吐出または塗布し、乾燥（揮発成分を除去）した後に残存する成分を表す。

【0024】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の SiH 基に由来する H 基濃度が 0.15 質量%未満の場合、インキ着肉性が悪化するため好ましくない。十分なインキ着肉性を得ることができる点で 0.20 質量%以上がより好ましく、0.30 質量%以上がさらに好ましい。また、インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の SiH 基に由来する H 基濃度が 1.6 質量%を超える場合、耐刷性が悪化するため好ましくない。十分な耐刷性を得ることができる点で 1.2 質量%以下がより好ましく、0.8 質量%以下がさらに好ましい。

40

【0025】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の SiH 基に由来する H 基濃度は、SiH 基を有する化合物の H 基濃度とインキ着肉層形成用組成物における SiH 基を有する化合物の含有量から算出することができる。

【0026】

次に、インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の SiH 基に由来する H 基濃度を測定する方法について説明する。インキ着肉層形成用組成物に揮発成分（後述の反応抑制

50

剤、反応触媒のリガンド化合物、溶剤など)が含まれる場合、インキ着肉層形成用組成物に含まれる固形分中のS i H基に由来するH基濃度を正確に求めるためには揮発成分を除去してから分析することが好ましい。揮発成分は大気圧下または減圧下で蒸留することで除去できる。反応抑制剤が除去されるとインキ着肉層形成用組成物中のビニル基とS i H基との間でヒドロシリル化反応が起こってしまうため、揮発成分の除去に先立って触媒を失活させる触媒阻害剤(触媒毒)を微量添加することが好ましい。触媒阻害剤としては、蒸留温度よりも沸点が高い公知の触媒阻害剤(窒素やリンや硫黄を分子内に含む化合物)を用いることが好ましい。

【0027】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中のS i H基に由来するH基濃度は、上記操作により得たインキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分を¹H-NMR法を用いて分析することにより求めることができる。

10

【0028】

上記、揮発成分の除去により得られたインキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の各構成成分は、溶剤(溶離液)で希釈したのち、充填剤粒子を充填したカラムを通過させることにより分取することができる。また、分取HPLC(高速液体クロマトグラフィー)システムを用いた各構成成分の分取も好適である。

【0029】

溶剤としては、インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分を溶解できる溶剤を用いることができるが、中でも、直鎖状、枝分かれ状、環状の飽和炭化水素を用いることが、その後の分析精度を高める上で好ましい。

20

【0030】

充填剤粒子としては活性炭やシリカゲル、アルミナなどの粒子を用いることができる。

【0031】

上記操作で分取された各構成成分は、前述または後述の方法で分析することにより、分子内の官能基数や官能基濃度、および重量平均分子量や数平均分子量を求めることができる。

【0032】

本発明に用いられるインキ着肉層形成用組成物には、さらに、分子内に3個以上のビニル基を有するシロキサン化合物を含むことが好ましい。ここで、ビニル基数は、シロキサン化合物1分子が有するビニル基の平均値を意味する。インキ着肉層の硬化性を向上させる上で5個以上がより好ましく、6個以上がさらに好ましい。分子内のビニル基数は、GPCを用いて得た数平均分子量と、¹H-NMR法を用いて得たビニル基濃度より求めることができる。

30

【0033】

分子内に3個以上のビニル基を有するシロキサン化合物としては、例えば、オルガノビニルポリシロキサン、オルガノビニルシロキサン・ジオルガノシロキサン共重合体、分子内にジオルガノビニルシロキシ基を3個以上有する化合物が挙げられる。中でも、オルガノビニルポリシロキサン、オルガノビニルシロキサン・ジオルガノシロキサン共重合体が好ましく、オルガノビニルシロキサン・ジオルガノシロキサン共重合体が特に好ましい。これらを2種以上含有してもよい。

40

【0034】

オルガノビニルポリシロキサンおよびオルガノビニルシロキサン・ジオルガノシロキサン共重合体は、直鎖状、環状、分岐状、網状の分子構造を有する。また、珪素原子と結合しているビニル基以外の有機基は同じであっても異なってもよく、それぞれ脂肪族不飽和結合を含まない一価の有機基を示す。脂肪族不飽和結合を含まない一価の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などのアリアル基；ベンジル基、フェネチル基などのアラールキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基などのハロゲン化アルキル基などが挙げられる。

【0035】

50

また、本発明に係るインキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中のビニル基濃度は、前記インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の0.5～15質量%であることが好ましい。インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中のビニル基濃度が0.5質量%以上であれば硬化性やインキ着肉性を向上させる上で好ましく、1質量%以上がより好ましい。また、インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中のビニル基濃度が15質量%以下であれば耐刷性を向上させる上で好ましく、10質量%以下がより好ましい。

【0036】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中のビニル基濃度は、前記操作により得たインキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分を¹H-NMR法を用いて分析することにより求めることができる。

10

【0037】

前記分子内に3個以上のビニル基を有するシロキサン化合物の重量平均分子量としては、25,000～250,000であることが好ましい。重量平均分子量が25,000以上であることが耐刷性を向上させる上で好ましく、250,000以下であることが塗工性や吐出性を向上させる上で好ましい。なお、重量平均分子量はGPCを用い、ポリスチレン換算で測定を行い、得ることができる。

【0038】

また、インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の珪素濃度としては、25～50質量%であることが好ましい。インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の珪素濃度が25質量%以上であれば下層のインキ反発層との接着力を向上させる上で好ましい。30質量%以上がより好ましく、35質量%以上がさらに好ましい。また、インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の珪素濃度が50質量%以下であれば耐刷性を向上させる上で好ましく、45質量%以下がより好ましい。

20

【0039】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の珪素濃度は、前記操作により得たインキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分を、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を用いて元素分析することにより得られる。

【0040】

本発明に用いられるインキ着肉層形成用組成物には、さらに反応触媒を含むことが好ましい。

30

【0041】

反応触媒としては、ヒドロシリル化反応触媒として公知のものを用いることができるが、反応性が高い点から白金、ロジウムを含有することが好ましい。具体的には、白金単体、担体(アルミナ、シリカ、カーボンブラック等)に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシラン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-ホスファイト錯体、白金-アセチルアセトン錯体、白金-アセト酢酸アルキルエステル錯体、白金-マロン酸ジアルキルエステル錯体、また、Ashbyらの米国特許第3159601号公報および米国特許第3159662号公報に記載された白金-炭化水素複合体、並びにLamoureuxらの米国特許第3220972号公報に記載された白金アルコラ-ト触媒も挙げられる。また、白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl(PPh₃)₃、RhCl₃、RhAl₂O₃、RuCl₃、IrCl₃、FeCl₃、AlCl₃、PdCl₂・2H₂O、NiCl₂、TiCl₄等が挙げられる。これらの反応触媒は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0042】

反応触媒の含有率としては、インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中、0.0001質量%以上がインキ着肉層の硬化性を向上させる点で好ましく、0.001質量%以上がより好ましい。また、インキ着肉層形成用組成物のポットライフを向上させる点で、インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中、1質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましい。

【0043】

50

本発明に用いられるインキ着肉層形成用組成物には、さらに、反応抑制剤を含むことが好ましい。

【0044】

反応抑制剤としては、ヒドロシリル化反応抑制剤または反応遅延剤として公知のものを用いることができる。アミン化合物、アセチレン化合物が好ましく、ピリジン、ピコリン、2,2'-ジビリジル、2-ブタノンオキシムや、アセチレンアルコール、アセチレンシランなどがより好ましく挙げられる。アセチレンアルコールとしては、たとえば2-メチル-3-ブチン-2-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール、1-エチニル-1-ヘキサノール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オールなどが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。これらの反応抑制剤を含有することにより、インキ着肉層形成用組成物のポットライフが向上する。

10

【0045】

反応抑制剤の含有量は、インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分100質量部に対して、0.01質量部以上がインキ着肉層形成用組成物のポットライフを向上させる点で好ましく、0.1質量部以上がより好ましい。また、インキ着肉層の硬化性を確保する点で、インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分100質量部に対して、20質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましい。

【0046】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中のシロキサン化合物の合計含有率としては、60~99.9999質量%であることが好ましい。ここで、インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中のシロキサン化合物とは、上述した分子内に3個以上のSiH基を有するシロキサン化合物や分子内に3個以上のビニル基を有するシロキサン化合物に加え、反応触媒の混合液に含まれる場合がある分子内にビニル基を有するシロキサン化合物など、インキ着肉層形成用組成物の全固形分中に含まれる全てのシロキサン化合物を指す。また、インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中のシロキサン化合物の合計含有率とは、インキ着肉層形成用組成物の全固形分中に含まれる上記全てのシロキサン化合物の合計含有率を指す。インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中のシロキサン化合物の合計含有率が60質量%以上であれば下層のシリコーンゴム層との接着力を向上させる上で好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましい。また、インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中のシロキサン化合物の合計含有率が99.9999質量%以下であれば塗膜の硬化性を向上させる上で好ましい。

20

30

【0047】

本発明に用いられるインキ着肉層形成用組成物には、塗工性や吐出性の向上を目的として溶剤を含んでもよい。

【0048】

溶剤としては、例えば、脂肪族、脂環族、芳香族の炭化水素や、ハロゲン化炭化水素、鎖状または環状のエーテル化合物などが挙げられる。中でも、経済性や安全性を向上させる点で、脂肪族または脂環族の炭化水素が好ましい。また、インキ着肉層形成用組成物に含まれる固形分の溶解性を向上させる点で、溶剤の溶解度パラメーターは、 $16.4(\text{MPa})^{1/2}$ 以下が好ましく、 $15.4(\text{MPa})^{1/2}$ 以下がより好ましく、 $14.4(\text{MPa})^{1/2}$ 以下がさらに好ましい。溶解度パラメーターはFedors推算法を用いて算出できる。また、安全性や取り扱い性を向上させる点で、1気圧における沸点が60以上であることが好ましく、80以上であることがより好ましい。一方、塗液の乾燥性を向上させる点で、1気圧における沸点が150以下であることが好ましく、120以下であることがより好ましい。このような溶剤の具体例としては、炭素数が6~9の直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素や、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素などを挙げることができる。これら溶剤の2種以上を混合して用いてもよいし、これら溶剤があらかじめ混合された以下に代表されるような市販の溶剤を用いてもよい。

40

【0049】

50

分岐状脂肪族炭化水素の混合物：例えば、マルカゾール 8（丸善石油化学（株）製）、“アイソパー”（登録商標）C、“アイソパー”（登録商標）E（いずれもエクソンモービルケミカル社製）、IPソルベント 1016（出光興産（株）製）、“アイソゾール”（登録商標）200（JX日鉱日石エネルギー（株）製）が挙げられ、各社から入手可能である。

【0050】

脂環族炭化水素の混合物：例えば、エクソール DSP 80 / 100、エクソール DSP 100 / 140、エクソール D 30、（いずれもエクソンモービルケミカル社製）、CS揮発油（JX日鉱日石エネルギー（株）製）が挙げられ、各社から入手可能である。

【0051】

また、前述の溶剤以外の溶剤を混合して用いることもできるが、インキ着肉層形成用組成物に含まれる固形分の溶解性を向上させる点で、前述の溶剤が全溶剤中、80体積%以上含まれることが好ましく、90体積%以上含まれることがより好ましい。

10

【0052】

さらに、本発明のインキ着肉層形成用組成物には、印刷版に検版性を付与する目的で特開 2002 - 244279号公報や、国際公開第 2008 / 056588号に記載されたような有色染料や有色顔料を含有してもよい。

【0053】

以下に、インキ着肉層形成用組成物の具体的な作製方法を記載するが、これらに限定されない。

【0054】

例えば、容器中に溶剤、分子内に3個以上のSiH基を有するシロキサン化合物および反応抑制剤を投入し、成分が均一になるまで攪拌する。さらに、反応触媒を投入し、成分が均一になるまで攪拌することでインキ着肉層形成用組成物を得ることができる。

20

【0055】

また、分子内に3個以上のビニル基を有するシロキサン化合物を含む場合には、以下のような作製方法によりインキ着肉層形成用組成物を得ることができる。

【0056】

例えば、容器中に溶剤、分子内に3個以上のSiH基を有するシロキサン化合物、分子内に3個以上のビニル基を有するシロキサン化合物、反応抑制剤を投入し、成分が均一になるまで攪拌する。さらに、反応触媒を投入し、成分が均一になるまで攪拌することでインキ着肉層形成用組成物を得ることができる。

30

【0057】

硬化性維持の点で、反応触媒はインキ着肉層形成用組成物の塗布直前に投入することが好ましい。

【0058】

次に、支持体上に少なくともインキ反発層とインキ着肉層とをこの順に有する印刷版について説明する。

【0059】

まず、支持体上に少なくともインキ反発層を有する印刷版原版について説明する。

【0060】

支持体としては、従来平版印刷版の基板として用いられてきた寸法的に安定な公知の紙、金属、ガラス、フィルムなどを使用することができる。具体的には、紙；プラスチック（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙；アルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、銅などの金属板；ソーダライム、石英などのガラス板；シリコンウエハー；セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのプラスチックのフィルム；前記金属がラミネートまたは蒸着された紙またはプラスチックフィルムなどが挙げられる。プラスチックフィルムは透明でも不透明でもよいが、不透明のフィルムが検版性を向上させる上で好ましい。

40

50

【 0 0 6 1 】

これら支持体のうち、アルミニウム板は寸法的に極めて安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。また、軽印刷用の柔軟な支持体としては、ポリエチレンテレフタレートフィルムが特に好ましい。

【 0 0 6 2 】

支持体の厚みは特に限定されず、印刷に使用される印刷機に対応した厚みを選択すればよい。

【 0 0 6 3 】

また、前記枚葉状の支持体の他に、少なくとも支持体表面が前記素材（紙、金属、プラスチック単体や、これらの複合体）で構成された円筒状や円柱状の支持体を使用することもできる。これら円筒状や円柱状の支持体を用いた場合には、継ぎ目のないシームレス印刷やエンドレス印刷が可能となる。

10

【 0 0 6 4 】

インキ反発層としては、これまでに水なし平版印刷版原版のインキ反発層として開示された、従来公知のシリコーンゴムやフッ素樹脂を用いた、シリコーンゴム層やフッ素樹脂層を用いることができる。中でも、本発明のインキ着肉層との接着性が優れる点でシリコーンゴム層が好ましい。

【 0 0 6 5 】

以下に、本発明で用いられるシリコーンゴム層形成用組成物の具体例を挙げるが、これらに限定されない。

20

【 0 0 6 6 】

本発明に用いられるシリコーンゴム層形成用組成物には、分子内に2個以上、より好ましくは3個以上、さらに好ましくは5個以上のビニル基を有するシロキサン化合物、分子内に3個以上のSiH基を有するシロキサン化合物、および反応触媒を含むことが好ましい。さらに、反応抑制剤やシランカップリング剤を含んでもよい。

【 0 0 6 7 】

分子内に2個以上のビニル基を有するシロキサン化合物としては、例えば、オルガノビニルポリシロキサン、オルガノビニルシロキサン・ジオルガノシロキサン共重合体、分子内にジオルガノビニルシロキシ基を2個以上有する化合物が挙げられる。中でも、オルガノビニルポリシロキサン、オルガノビニルシロキサン・ジオルガノシロキサン共重合体が好ましい。これらを2種以上含有してもよい。

30

【 0 0 6 8 】

オルガノビニルポリシロキサンやオルガノビニルシロキサン・ジオルガノシロキサン共重合体は、直鎖状、環状、分岐状、網状の分子構造を有する。また、珪素原子と結合しているビニル基以外の有機基は同じであっても異なってもよく、それぞれ脂肪族不飽和結合を含まない一価の有機基を示す。脂肪族不飽和結合を含まない一価の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、フェネチル基などのアラールキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基などのハロゲン化アルキル基などが挙げられる。

40

【 0 0 6 9 】

前記脂肪族不飽和結合を含まない一価の有機基中、全体の50モル%以上がメチル基であることが、印刷版のインキ反発性の面で好ましい。また、分子内に2個以上のビニル基を有するシロキサン化合物の重量平均分子量としては、30,000以上が耐刷性や耐傷性を向上させる点で好ましく、塗工性を向上させる点で、300,000以下が好ましい。なお、重量平均分子量はGPCを用い、ポリスチレン換算で測定を行い、得ることができる。

【 0 0 7 0 】

分子内に2個以上のビニル基を有するシロキサン化合物の含有率は、シリコーンゴム層形成用組成物に含まれる全固形分中、60質量%以上がシリコーンゴム層のインキ反発性を

50

向上させる点で好ましく、70質量%以上がより好ましい。また、シリコーンゴム層の硬化性を確保する点で、99質量%以下が好ましい。

【0071】

分子内に3個以上のSiH基を有するシロキサン化合物としては、例えば、オルガノハイドロポリシロキサン、オルガノハイドロシロキサン・ジオルガノシロキサン共重合体、分子内にジオルガノハイドロシロキシ基を3個以上有する化合物が挙げられる。中でも、オルガノハイドロポリシロキサン、オルガノハイドロシロキサン・ジオルガノシロキサン共重合体が好ましい。これらを2種以上含有してもよい。分子内のSiH基数としては、シリコーンゴム層の硬化性を向上させる上で5個以上が好ましく、6個以上がより好ましい。

【0072】

オルガノハイドロポリシロキサンやオルガノハイドロシロキサン・ジオルガノシロキサン共重合体は、直鎖状、環状、分岐状、網状の分子構造を有する。また、珪素原子と結合している有機基は同じであっても異なってもよく、それぞれ脂肪族不飽和結合を含まない一価の有機基を示す。脂肪族不飽和結合を含まない一価の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基などのハロゲン化アルキル基などが挙げられる。

【0073】

分子内に3個以上のSiH基を有するシロキサン化合物の含有率としては、シリコーンゴム層形成用組成物に含まれる全固形分中、0.5質量%以上がシリコーンゴム層の硬化性を向上させる上で好ましく、1質量%以上がより好ましい。また、10質量%以下がインキ反発性を向上させる上で好ましく、5質量%以下がより好ましい。

【0074】

反応触媒や反応抑制剤としては、インキ着肉層形成用組成物で例示した前記反応触媒や前記反応抑制剤を挙げることができる。

【0075】

反応触媒の含有率としては、シリコーンゴム層形成用組成物に含まれる全固形分中、0.0001質量%以上がシリコーンゴム層の硬化性を向上させる点で好ましく、0.001質量%以上がより好ましい。また、シリコーンゴム層形成用組成物のポットライフを向上させる点で、シリコーンゴム層形成用組成物に含まれる全固形分中、1質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましい。

【0076】

反応抑制剤の含有量は、シリコーンゴム層形成用組成物に含まれる全固形分100質量部に対して、0.01質量部以上がシリコーンゴム層形成用組成物のポットライフを向上させる点で好ましく、0.1質量部以上がより好ましい。また、シリコーンゴム層の硬化性を確保する点で、シリコーンゴム層形成用組成物に含まれる全固形分100質量部に対して、20質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましい。

【0077】

シランカップリング剤としては、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、トルイルトリアセトキシシラン、キシリルトリアセトキシシラン、メチルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、エチルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、フェニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、トルイルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、キシリルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、ビニルトリアセトキシシラン、アリルトリアセトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリアセトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリアセトキシシラン、ビニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、アリルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、3-アクリロキシプロピルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、3-メタクリロキシプロピルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シランなどが挙げられるが、これらに限定されない。中でも、分子内に3個以上のSiH基を有

10

20

30

40

50

するシロキサン化合物との反応性や下層との接着性を向上させる点や、インキ反発性の低下を抑制する点でビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シランが好ましい。

【0078】

シランカップリング剤の含有率は、シリコーンゴム層形成用組成物に含まれる全固形分中、0.5質量%以上が対下層接着性を向上させる点で好ましく、1質量%以上がより好ましい。また、インキ反発性を向上させる点で10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。

【0079】

また、インキ反発性を更に向上させる目的で、シリコーンゴム層形成用組成物に25 での表面張力が30 mN/m以下の液体を含むことが好ましい。表面張力が30 mN/m以下であれば、シリコーンゴム層表面に前記25 での表面張力が30 mN/m以下の液体が表出し、インキの剥離を助けるためインキ反発性が向上し、地汚れ開始温度を上昇させることができる。前記液体が、25 での表面張力が22 mN/m以下の液体であることがインキ反発性を向上させる上でより好ましく、21 mN/m以下であることがさらに好ましい。表面張力は、公知の測定方法である白金プレートを用いたWilhelmy法（プレート法や垂直板法と呼ばれることもある）により測定することができる。

10

【0080】

25 での表面張力が30 mN/m以下の液体は1気圧環境下において150 で24時間静置したのちの質量減少が0~0.5質量%であることが好ましい。1気圧環境下において150 で24時間静置したのちの質量減少が0~0.5質量%であれば、印刷版の製造時や保管時に揮発しにくく、インキ反発性の効果を失いにくい。

20

【0081】

25 での表面張力が30 mN/m以下の液体の含有率としては、シリコーンゴム層形成用組成物に含まれる全固形分中、5~40質量%が好ましい。5質量%以上であればインキ反発性が顕著に向上し、40質量%以下であればシリコーンゴム層の強度が十分確保できるため、耐刷性を維持することができる。

【0082】

25 での表面張力が30 mN/m以下の液体としては、シリコーン化合物であることが好ましく、シリコーンオイルがより好ましい。本発明で言うシリコーンオイルとは、シリコーンゴム層の架橋に携わらないポリシロキサン成分を指す。具体的には、分子鎖末端がトリメチルシリル基のポリジメチルシロキサン、環状ポリジメチルシロキサン、分子鎖末端がトリメチルシリル基のジメチルシロキサン-メチルフェニルシロキサンコポリマー、分子鎖末端がトリメチルシリル基のジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサンコポリマーなどのジメチルシリコーンオイル類、また、アルキル変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルコール変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、エポキシポリエーテル変性シリコーンオイル、フェノール変性シリコーンオイル、カルボキシ変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル、アミド変性シリコーンオイル、カルバナ変性シリコーンオイル、高級脂肪酸変性シリコーンオイルなどの分子内のメチル基の一部に各種有機基を導入した変性シリコーンオイル類などが挙げられる。

30

40

【0083】

25 での表面張力が30 mN/m以下の液体の分子量としては、重量平均分子量で200~100,000が好ましい。重量平均分子量が200以上であれば印刷版の製造時や保管時における前記25 での表面張力が30 mN/m以下の液体の揮発が抑制され、100,000以下であればシリコーンゴム層からのブリードアウトが抑制される。1,000~10,000がより好ましい。なお、重量平均分子量はGPCを用い、ポリスチレン換算で測定を行い、得ることができる。

【0084】

また、シリコーンゴム層形成用組成物には、ゴム強度を向上させる目的でシリカや、ビニ

50

ル基、SiH基、シラノール基などの官能基を有するシリコーンレジンなどの公知の補強剤を含有してもよい。

【0085】

シリコーンゴム層形成用組成物には、塗工性の向上を目的に溶剤を含有してもよい。溶剤としては、インキ着肉層形成用組成物で例示した前記溶剤を挙げることができる。

【0086】

また、前述の溶剤以外の溶剤を混合して用いることもできるが、シリコーンゴム層形成用組成物の溶解性を向上させる点で、前述の溶剤が全溶剤中、80体積%以上含まれることが好ましく、90体積%以上含まれることがより好ましい。

【0087】

以下に、シリコーンゴム層形成用組成物の具体的な作製方法を記載するが、これらに限定されない。

【0088】

例えば、容器中に溶剤、分子内に2個以上のビニル基を有するシロキサン化合物、分子内に3個以上のSiH基を有するシロキサン化合物、25 での表面張力が30mN/m以下の液体、反応抑制剤、シランカップリング剤を投入し、成分が均一になるまで攪拌する。さらに、反応触媒を投入し、成分が均一になるまで攪拌することでシリコーンゴム層形成用組成物を得ることができる。

【0089】

硬化性維持の点で、反応触媒はシリコーンゴム層形成用組成物の塗布直前に投入することが好ましい。

【0090】

シリコーンゴム層は、前述したシリコーンゴム層形成用組成物を支持体または支持体上に設けられた別の層上に塗布することで形成できる。

【0091】

インキ着肉層との接着力を向上させる上で、シリコーンゴム層中にビニル基を有する化合物を含むことが好ましい。前述したシリコーンゴム層形成用組成物に含まれる全固形分中の全SiH基数よりも過剰数のビニル基を含ませることによりビニル基を有するシリコーンゴム層を得ることができる。シリコーンゴム層中のビニル基の存在は、シリコーンゴム層表面をFT-IR-ATR法により測定することで確認することができる。

【0092】

シリコーンゴム層の平均膜厚は3~30μmであることが好ましい。シリコーンゴム層の平均膜厚を3μm以上とすることで印刷版のインキ反発性や耐傷性、耐刷性が十分となり、30μm以下とすることで経済的見地から不利となりにくい。シリコーンゴム層の平均膜厚は4~20μmがより好ましい。ここで、シリコーンゴム層の平均膜厚は、TEM観察により求めることができる。より詳しくは、印刷版から超薄切片法によって試料を作製し、加速電圧100kV、倍率2000倍の条件でTEM観察を行う。垂直断面のTEM写真において、シリコーンゴム層からランダムに選んだ10箇所について膜厚を計測し、その数平均値を算出することにより、平均膜厚を求めることができる。

【0093】

また、本発明の印刷版には、接着性、検版性、耐傷性、耐刷性などの向上を目的として、前記支持体と前記シリコーンゴム層との間にプライマー層を有してもよい。

【0094】

プライマー層としては、例えば特開2004-199016号公報、特開2004-334025号公報、特開2006-276385号公報などに断熱層として記載されたプライマー層が挙げられるが、これらに限定されない。

【0095】

プライマー層の平均膜厚としては、1μm以上が印刷版の耐傷性、耐刷性、検版性などを向上させる点で好ましい。また、希釈溶剤が揮発しやすく生産性が優れる点で、30μm以下が好ましく、2~20μmがより好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 6 】

次に、印刷版原版の製造方法について説明する。

【 0 0 9 7 】

支持体上にプライマー層を設ける場合には、支持体上にプライマー層形成用組成物を塗布し、加熱下または非加熱下で乾燥、硬化することにより支持体上にプライマー層を形成する。

【 0 0 9 8 】

プライマー層形成用組成物の塗布には、スリットダイコーター、グラビアコーター、ロールコーター、ワイヤーバーコーターなどを用いることができるが、スリットダイコーター好ましい。

10

【 0 0 9 9 】

加熱には熱風乾燥機、赤外線乾燥機などを用いることができ、50～250の温度で30秒～5分間乾燥することが好ましい。

【 0 1 0 0 】

シリコンゴム層は、支持体上または支持体上に設けたプライマー層上にシリコンゴム層形成用組成物を塗布し、加熱下または非加熱下で乾燥、硬化することにより形成する。

【 0 1 0 1 】

シリコンゴム層形成用組成物を塗布する際、支持体表面やプライマー層表面に付着した水分を可能な限り除去することが、接着性を向上させる点で好ましい。

【 0 1 0 2 】

シリコンゴム層形成用組成物の塗布には、スリットダイコーター、グラビアコーター、ロールコーター、ワイヤーバーコーターなどを用いることができるが、スリットダイコーター好ましい。

20

【 0 1 0 3 】

加熱には熱風乾燥機、赤外線乾燥機などを用いることができ、50～200の温度で30秒～5分間乾燥することが好ましい。

【 0 1 0 4 】

本発明に係る印刷版原版は、版面を保護する目的でシリコンゴム層上にカバーフィルムもしくは合紙またはその両方を設けてもよい。

【 0 1 0 5 】

カバーフィルムとしては、厚み100 μ m以下のフィルムが好ましい。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、セロファンなどを挙げることができる。

30

【 0 1 0 6 】

合紙としては、秤量30～120g/m²のものが好ましく、より好ましくは30～90g/m²である。秤量30g/m²以上であれば機械的強度が十分であり、120g/m²以下であれば経済的に有利であるばかりでなく、印刷版原版や印刷版と合紙の積層体が薄くなり、作業性が有利になる。好ましく用いられる合紙の例として、例えば、情報記録原紙40g/m²（名古屋パルプ（株）製）、金属合紙30g/m²（名古屋パルプ（株）製）、未晒クラフト紙50g/m²（中越パルプ工業（株）製）、NIP用紙52g/m²（中越パルプ工業（株）製）、純白ロール紙45g/m²（王子製紙（株）製）、クルパック73g/m²（王子製紙（株）製）などが挙げられ、各社より入手できるがこれらに限定されるものではない。

40

【 0 1 0 7 】

次に、上述の印刷版原版を用いた印刷版の製造方法について説明する。

【 0 1 0 8 】

印刷版の製造方法としては、前記インキ着肉層形成用組成物を前記印刷版原版のシリコンゴム層上にパターン状に吐出または塗布し、加熱下または非加熱下で乾燥、硬化することによりインキ着肉層形成用組成物が架橋されたインキ着肉層を形成することで製造される。

50

【0109】

前記インキ着肉層形成用組成物を前記印刷版原版のシリコーンゴム層上にパターン状に吐出または塗布する方法としては、筆などによる塗布、ディスペンサによる塗布、インクジェットによる吐出、ストライプ状や間欠状のスリットダイコーターによる塗布などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0110】

ストライプ状や間欠状のスリットダイコーターを用いて塗布する場合のインキ着肉層形成用組成物の粘度としては、塗工性の点で1～100cPが好ましい。1cP以上であれば口金先端部からの液だれが起こりにくくなり、100cP以下であればビード切れを起こしにくい。2～50cPがより好ましい。

10

【0111】

インクジェットを用いて前記インキ着肉層形成用組成物を前記印刷版原版のシリコーンゴム層上にパターン状に吐出する方式としては、インキ着肉層形成用組成物液滴を連続吐出させた後、電界などによりパターン吐出用と非パターン吐出用のインキ着肉層形成用組成物液滴を分け、パターン吐出用のインキ着肉層形成用組成物液滴を前記印刷版原版のシリコーンゴム層上にパターン吐出するコンティニュアス方式と、パターン吐出に必要なインキ着肉層形成用組成物液滴のみをノズルから吐出するオンデマンド方式がある。

【0112】

オンデマンド方式には、インキ着肉層形成用組成物を急激に加熱し発生した気泡圧によりインキ着肉層形成用組成物液滴を吐出させるサーマル方式（バブル方式）や、 piezo素子（圧電素子）を用いる piezo方式がある。piezo方式は、印加電圧に対する歪みの発生方向の違いにより、ダイレクトモード型とシェアモード型に分類される。また、オンデマンド方式には、インキ着肉層形成用組成物またはインキ着肉層形成用組成物中に含まれる粒子に電荷を付与し、静電的にインキ着肉層形成用組成物の吐出を制御する静電方式などもある。本発明においては、いずれの方式も制限無く好適に使用することができる。

20

【0113】

上述のインクジェットを用いてパターン状に吐出する場合のインキ着肉層形成用組成物の粘度としては、吐出性の点で1～100cPが好ましい。1cP以上であればサテライトが発生しにくく、100cP以下であれば良好な吐出が可能となる。1～50cPがより好ましい。

30

【0114】

本発明に係る印刷版の製造方法は、インクジェットによってパターン状に吐出する方法が好ましい。また、（株）S I Jテクノロジーのサブフェムトインクジェットを用いる場合、インキ着肉層形成用組成物の粘度としては、吐出性の点で1～10,000cPが好ましい。前記サブフェムトインクジェットは高粘度のインキ着肉層形成用組成物を超微細液滴（最小液滴体積：サブフェムトリットル）で吐出できるため、画像の高精細化の点で極めて好適である。

【0115】

インキ着肉層形成用組成物を前記印刷版原版のシリコーンゴム層上にパターン状に吐出または塗布した版を加熱する場合には、熱風乾燥機や赤外線乾燥機などを用いて50～200の温度で30秒～1時間乾燥することが好ましい。

40

【0116】

インキ着肉層の平均膜厚は0.1～1.5μmであることが好ましい。インキ着肉層の平均膜厚を0.1μm以上とすることでインキ着肉性が良好となり、1.5μm以下とすることで耐刷性が良好となる。インキ着肉層の平均膜厚は0.2～1.0μmがより好ましい。ここで、インキ着肉層の平均膜厚は、TEM観察により求めることができる。より詳しくは、印刷版から超薄切片法によって試料を作製し、加速電圧100kV、倍率2000倍の条件でTEM観察を行う。垂直断面のTEM写真において、インキ反発層とインキ着肉層が積層された箇所からランダムに選んだ10箇所について膜厚を計測し、その数平均値を算出することにより、インキ反発層とインキ着肉層の合計の平均膜厚を求めること

50

ができる。得られたインキ反発層とインキ着肉層の合計の平均膜厚から、前述の方法で求めたインキ反発層（シリコーンゴム層）の平均膜厚を差し引くことによりインキ着肉層の平均膜厚を求めることができる。

【 0 1 1 7 】

得られた印刷版を積み重ねて保管する場合には、版面保護の目的で、版と版の間に合紙を挟んでおくことが好ましい。

【 0 1 1 8 】

次に、本発明に係る印刷版、インキ、および被印刷媒体を用いて印刷物を製造する方法について説明する。本発明の印刷版は、水なし印刷に好適に使用することができる。

【 0 1 1 9 】

印刷物の製造方法は、印刷版の表面にインキを付着させる工程と、前記インキを直接またはブランケットを介して被印刷媒体に転写する工程を含む。

【 0 1 2 0 】

図 1 を用いて本発明の印刷物の製造方法の一形態を説明する。なお、以下ではブランケット胴 4 を使用した例を説明するが、本発明はこれに限定されず、ブランケット胴 4 を使用せず直接インキローラー 1 から版胴 3 に装着された印刷版 2 にインキを付着させた後、インキを直接被印刷媒体に転写しても構わない。また、以下では被印刷媒体 5 の上方からインキを供給する例を説明するが、被印刷媒体 5 の下方からインキを供給しても構わない。

【 0 1 2 1 】

はじめに、インキローラー 1 にインキを供給する。インキローラー 1 に供給されたインキは、版胴 3 との接点において、版胴 3 に装着された印刷版 2 に付着する。印刷版 2 に付着したインキはブランケット胴 4 との接点において、ブランケット胴 4 の表面に転写する。ブランケット胴 4 に付着したインキは、圧胴 6 上に配置された被印刷媒体 5 との接点において、被印刷媒体 5 に転写する。被印刷媒体 5 を必要に応じて乾燥することにより、印刷物が得られる。インキローラーや各胴の回転スピードは特に限定されるものではなく、印刷物に要求される品質、インキの性質等に応じて、適宜設定することができる。

【 0 1 2 2 】

印刷物の製造に用いられる印刷機としては、例えば、枚葉方式または輪転方式などの公知の直刷り印刷機やオフセット印刷機が挙げられるが、印刷時の印刷版へのダメージ抑制により多くの印刷物が得られる点から、オフセット印刷機が好ましい。オフセット印刷機は、フィーダー部、印刷部およびデリバリー部により構成される。印刷部は、少なくとも、インキ供給部、版胴、ブランケット胴および圧胴を有する。

【 0 1 2 3 】

オフセット印刷機としては、揺動ローラーおよび / または版胴に冷却機構が備わったオフセット印刷機が耐地汚れ性を向上させる点で好ましい。

【 0 1 2 4 】

油性または水溶性の酸化重合型インキを用いた印刷の場合、被印刷媒体に転写されたインキは自然乾燥または加熱処理により乾燥および / または硬化し、印刷物が得られる。

【 0 1 2 5 】

油性または水溶性の活性エネルギー線硬化型インキを用いた印刷の場合は、被印刷媒体に転写されたインキは活性エネルギー線照射装置からの活性エネルギー線により瞬時に硬化し、印刷物が得られる。

【 0 1 2 6 】

活性エネルギー線としては、可視光線、紫外線（UV）、電子線（EB）、X 線、粒子線などが挙げられるが、線源の扱いやすさなどの点から紫外線または電子線が好ましい。

【 0 1 2 7 】

紫外線により硬化させる場合は、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、LED 等の紫外線照射装置が好ましく用いられるが、例えばメタルハライドランプを用いる場合、80 ~ 150 W / cm の照度を有するランプによって、コンベアーによる搬送速度が 50 ~ 150 m / 分で硬化させることが生産性の面から好ましい。特に、基材として

10

20

30

40

50

プラスチックフィルムや金属を含む基材を用いる場合、活性エネルギー線による発熱によって基材が伸縮しやすくなるため、発熱の少ない電子線、またはLEDを用いた紫外線照射装置(LED-UV)が好ましく用いることができる。

【0128】

電子線により硬化させる場合は、100～500 eVのエネルギー線を有する電子線照射装置が好ましく用いられる。

【0129】

本発明に好ましく用いることができるインキとしては、以下に記載のインキなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0130】

<インキ-1> 油溶性酸化重合型インキ

油溶性酸化重合型インキとしては、例えば、特開昭48-004107号公報、特開平01-306482号公報などで開示された油性洗浄液で洗浄可能な公知の油溶性酸化重合型インキが挙げられる。また、特開2005-336301号公報、特開2005-126579号公報、特開2011-144295号公報、特開2012-224823号公報などで開示された、溶剤成分を従来の鉱物油(石油)成分から植物油成分に置き換えた、大豆油インキや植物油インキ、ならびにNon-VOCインキなどと称される環境低負荷型のインキも油溶性酸化重合型インキに含まれる。

【0131】

<インキ-2> 水溶性酸化重合型インキ

水溶性酸化重合型インキとしては、例えば、特開2009-57461号公報、特許第4522094号公報などで開示された水または水系洗浄液で洗浄可能な公知の水溶性酸化重合型インキが挙げられる。

【0132】

<インキ-3> 油溶性活性エネルギー線硬化型インキ

油溶性活性エネルギー線硬化型インキとしては、例えば、特許第5158274号公報、特開2012-211230号公報などで開示された油性洗浄液で洗浄可能な公知の活性エネルギー線硬化型インキが挙げられる。また、活性エネルギー線硬化型インキには省電力(減灯)UV印刷やLED-UV印刷に使用される高感度UVインキも含まれる。

【0133】

<インキ-4> 水溶性活性エネルギー線硬化型インキ

水溶性活性エネルギー線硬化型インキとしては、例えば、特開2017-52817号公報、国際公開第2017/047817号、国際公開第2017/090663号などで開示された水または水系洗浄液で洗浄可能な公知の水溶性活性エネルギー線硬化型インキが挙げられる。

【0134】

上記のインキの中でも、油溶性または水溶性の活性エネルギー線硬化型インキは、被印刷媒体に転写後、活性エネルギー線の照射により瞬時に硬化するため、直ちに裏面の印刷や後加工が行えるといった従来の酸化重合型インキにはないメリットを有している。しかしながら、活性エネルギー線硬化型インキは、従来の酸化重合型インキとは異なりインキ中に地汚れ防止成分を一切含まない、またはごく少量しか含まないため印刷時に地汚れが発生しやすい欠点を有している。本発明の印刷版は高いインキ反発性を有するため、油溶性活性エネルギー線硬化型インキおよび水溶性活性エネルギー線硬化型インキを好適に使用することができ、とりわけ、水溶性活性エネルギー線硬化型インキをより好適に使用することができる。

【0135】

被印刷媒体としては、上質紙、アート紙、コート紙、キャスト紙、合成紙、新聞用紙などの紙類、アルミニウムやアルミニウム合金、鉄、鋼、亜鉛、銅などの金属類、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのプラスチックフィ

10

20

30

40

50

ルム類、またはこれら紙類、金属類、プラスチックフィルム類の複合体（金属が蒸着またはラミネートされた紙またはプラスチックフィルム、プラスチックフィルムがラミネートされた紙または金属、紙がラミネートされた金属またはプラスチックフィルム）などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0136】

中でも、被印刷面が金属またはプラスチックフィルムで構成される、合成紙、金属類、プラスチックフィルム類、金属が蒸着またはラミネートされた紙またはプラスチックフィルム、プラスチックフィルムがラミネートされた紙または金属などのインキ成分非吸収性の被印刷媒体が好ましく使用される。

【0137】

上記のうち、被印刷面がプラスチックフィルムで構成される、合成紙、プラスチックフィルム類、プラスチックフィルムがラミネートされた紙または金属などの被印刷媒体の被印刷面は、接着性向上の点でプライマー樹脂のコーティングや、コロナ放電処理、プラズマ処理などの表面処理を施してもよい。

【0138】

被印刷媒体は、枚葉状、ロール状のいずれも用いることができる。軟包装用の薄膜フィルムに印刷する場合は、ロール状フィルムを用い、ロールトゥロールで印刷することが好ましい。

【0139】

非印刷媒体上のインキ塗膜（インキ硬化膜）の厚みは0.1～50 μmであることが好ましい。インキ塗膜の厚みが上記範囲内であることにより、良好な印刷品質を保ちつつ、インキコストを低減させることができる。

【0140】

本発明の印刷版は現像工程が不要であり、従来の現像工程で用いられる前処理薬品や後処理薬品などを使用する必要がない。このため、印刷版への前処理薬品や後処理薬品の付着や浸透がなく、印刷工程においてこれら薬品の印刷版から印刷物への移行がないことから、薬品の含有量に厳しい食品包装用途の印刷に特に好適に用いることができる。

【実施例】

【0141】

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。また、各実施例・比較例における評価は次の方法で行った。

【0142】

<各実施例・比較例における評価方法>

(1) 印刷版の作製

図2で示したパターンを有する印刷版を以下のように作製した。

【0143】

アルミ基板上に、以下実施例、比較例に記載の各条件でプライマー層、シリコンゴム層をこの順に設けた印刷版原版を、縦：550 mm×横：650 mmに断裁した。

【0144】

次いで、図2で示したインキ着肉層のパターンを以下のように形成した。

【0145】

インキ着肉層形成用組成物のベタパターンの塗布にはTSコーター（東レエンジニアリング（株）製）を用い、図2に記載の塗布位置、塗布方向で、塗布幅：100 mm、塗布長さ：600 mmのベタパターンを塗布した。また、インキ着肉層形成用組成物のストライプパターンの塗布にはストライプコーター（東レエンジニアリング（株）製）を用い、図2に記載の塗布位置、塗布方向で、塗布線の幅：0.1 mm、隣り合う塗布線の間隔：1.9 mm、塗布線の本数：50本、塗布長さ：600 mmのストライプパターンを塗布した。塗布の後、実施例、比較例に記載の条件で加熱することでインキ着肉層を形成し、印刷版を得た。

【0146】

10

20

30

40

50

(2) インキ着肉性の評価

上記 (1) の方法で得た印刷版を、印刷機：O L I V E R 4 6 6 S D ((株) 桜井グラフィックシステムズ製) に装着し、以下に示す条件で印刷を行った。

【 0 1 4 7 】

< 印刷条件 >

インキローラー：トラスト・ゼータ (テクノロール (株) 製)

ブランケット：M C 1 3 0 0 ((株) 金陽社製)

版面温度：2 0 と 2 5 の 2 条件

印刷速度：8 , 0 0 0 枚 / 時間

被印刷媒体：O K “ トップコート ” (登録商標) + (王子製紙 (株) 製) 。

10

【 0 1 4 8 】

< インキ >

油溶性 UV インキ：U V 1 7 1 C T 墨 M - T W ((株) T & K T O K A 製)

水溶性 UV インキ：N I K W L 墨 (内外インキ製造 (株) 製)

得られた印刷物のベタ部の墨反射濃度を分光濃度計 “ スペクトロアイ ” (エックスライト社製) にて測定した。インキ着肉性の評点は以下の通りとした。

A：通常の水なし印刷のインキ供給量で反射濃度 1 . 4 以上

B：通常の水なし印刷の 1 . 2 倍のインキ供給量で反射濃度 1 . 4 以上

C：通常の水なし印刷の 1 . 2 倍のインキ供給量でも反射濃度 0 . 7 ~ 1 . 3

D：通常の水なし印刷の 1 . 2 倍のインキ供給量でも反射濃度 0 . 7 未満。

20

【 0 1 4 9 】

(3) インキ反発性の評価

上記 (1) の方法で得た印刷版を、O L I V E R 4 6 6 S D に装着し、以下に示す条件で印刷を行った。

【 0 1 5 0 】

< 印刷条件 >

インキローラー：トラスト・ゼータ (テクノロール (株) 製)

ブランケット：M C 1 3 0 0 ((株) 金陽社製)

版面温度：2 5 および 3 0

印刷速度：8 , 0 0 0 枚 / 時間

被印刷媒体：O K “ トップコート ” (登録商標) + (王子製紙 (株) 製) 。

30

【 0 1 5 1 】

< インキ >

油溶性 UV インキ：U V 1 7 1 C T 墨 M - T W ((株) T & K T O K A 製)

水溶性 UV インキ：N I K W L 墨 (内外インキ製造 (株) 製) 。

【 0 1 5 2 】

印刷開始から 1 , 0 0 0 枚目の印刷物の非画線部の地汚れの程度を目視評価した。インキ反発性の評点は以下の通りとした。

A：地汚れなし

B：一部 (くわえ部) のみに僅かな地汚れあり

C：全面に僅かな地汚れあり

D：全面が激しく地汚れ。

40

【 0 1 5 3 】

(4) 耐刷性の評価

上記 (1) の方法で得た印刷版を、O L I V E R 4 6 6 S D に装着し、以下に示す条件で印刷を行った。

【 0 1 5 4 】

< 印刷条件 >

インキローラー：トラスト・ゼータ (テクノロール (株) 製)

ブランケット：M C 1 3 0 0 ((株) 金陽社製)

50

版面温度：25 ～ 28

印刷速度：8,000枚/時間

被印刷媒体：OK “トップコート”（登録商標）+（王子製紙（株）製）。

【0155】

<インキ>

油性UVインキ：UV171CT墨M-TW（（株）T&K TOKA製）

1万枚毎に印刷物をサンプリングし、ストライプパターン部の線の脱落の有無を倍率25倍のルーペで観察した。耐刷性の評点は以下の通りとした。

A：5万枚以上印刷しても線の脱落なし

B：3万枚以上～5万枚未満で線が脱落

C：1万枚以上～3万枚未満で線が脱落

D：1万枚未満で線が脱落。

10

【0156】

[実施例1]

厚さ0.24mmの脱脂したアルミ基板（三菱アルミ（株）製）上に、下記のプライマー層形成用組成物を塗布し、200℃で90秒間乾燥し、平均膜厚10μmのプライマー層を設けた。

【0157】

<プライマー層形成用組成物>

容器中に下記（a-1）成分を投入し、スリーワンモーターにて攪拌しながら（b-1）、（c-1）、（d-1）、（e-1）成分を順次ゆっくりと投入し、成分が均一になるまで攪拌混合した。得られた混合液中に（f-1）、（g-1）成分を投入して10分間攪拌混合することでプライマー層形成用組成物を得た。

20

（a-1）酸化チタン分散液：“タイペーク”（登録商標）CR-50（石原産業（株）製）のN,N-ジメチルホルムアミド分散液（酸化チタン50質量%）：60.0質量部

（b-1）エポキシ樹脂：“jER”（登録商標）1010（三菱化学（株）製）：35.0質量部

（c-1）ポリウレタン：“サンブレン”（登録商標）LQ-T1331D（三洋化成工業（株）製、固形分濃度：20質量%）：375.0質量部

（d-1）N,N-ジメチルホルムアミド：730.0質量部

30

（e-1）メチルエチルケトン：250.0質量部

（f-1）アルミキレート：“アルミキレート”ALCH-TR（川研ファインケミカル（株）製）：10.0質量部

（g-1）レベリング剤：“ディスパロン”（登録商標）LC951（楠本化成（株）製、固形分：10質量%）：1.0質量部。

【0158】

<（a-1）酸化チタン分散液の作製>

ジルコニアビーズ：“YTZ”（登録商標）ボール（φ1mm、（株）ニッカトー製）1,600.0gを充填した密閉可能なガラス製規格瓶中に、N,N-ジメチルホルムアミド：700.0g、“タイペーク”（登録商標）CR-50（石原産業（株）製）：700.0gを投入し、密閉後、小型ボールミル回転架台（アズワン（株）製）にセットし、0.4m/秒の回転速度で7日間分散することで、（a-1）酸化チタン分散液を得た。

40

【0159】

次いで、下記のシリコーンゴム層形成用組成物-1を前記プライマー層上に塗布し、140℃で80秒間加熱し、平均膜厚8.0μmのシリコーンゴム層を設けた。

【0160】

<シリコーンゴム層形成用組成物-1>

容器中に下記（a-2）、（b-2）、（c-2）および（d-2）成分を投入し、成分が均一になるまで攪拌混合した。得られた溶液を乾燥室素で20分間バブリングすることで溶液中の水分を除去した。得られた溶液中に（e-2）成分を投入して10分間攪拌混

50

合した。塗布直前に (f - 2) 成分を投入し攪拌混合することでシリコーンゴム層形成用組成物 - 1 を得た。

(a - 2) イソパラフィン系溶剤 : “ アイソパー ” (登録商標) E (エクソンモービルケミカル社製) : 8 9 5 . 0 質量部

(b - 2) 分子内に 2 個以上のビニル基を有するシロキサン化合物 (両末端トリメチルシロキシ - ビニルメチルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー) : V D T - 9 5 4 (G E L E S T I n c . 製、重量平均分子量 : 2 2 5 , 0 0 0 、ビニル基濃度 : 4 . 2 9 質量 % 、分子内のビニル基数 : 3 5 7 . 2 個) : 6 2 . 0 質量部

(c - 2) 2 5 での表面張力が 3 0 m N / m 以下の液体 : K F - 9 6 - 5 0 c s (ジメチルシリコーンオイル、重量平均分子量 : 3 , 7 8 0 、 2 5 における表面張力 : 2 0 . 8 m N / m 、 1 気圧環境下において 1 5 0 で 2 4 時間加熱後の質量減少率 : 0 . 1 質量 % 、信越化学工業 (株) 製) : 2 0 . 0 質量部

10

(d - 2) 分子内に 3 個以上の S i H 基を有するシロキサン化合物 (両末端トリメチルシロキシ - メチルハイドロシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー) : H M S - 0 6 4 (G E L E S T I n c . 製、重量平均分子量 : 5 5 , 0 0 0 、 S i H 基に由来する H 基濃度 : 0 . 0 8 質量 % 、分子内の S i H 基数 : 4 4 . 4 個) : 1 5 . 0 質量部

(e - 2) シランカップリング剤 : ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 3 . 0 質量部

(f - 2) 反応触媒 (白金混合物) : X C 9 4 - C 4 3 2 6 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、固形分濃度 : 1 質量 %) : 5 . 0 質量部。

20

【 0 1 6 1 】

シリコーンゴム層表面を F T - I R - A T R 法 (I R E : G e 、入射角 : 6 0 °) により測定した結果、ビニル基に由来した吸収帯 (3 0 5 5 、 1 5 9 9 、 1 4 0 8 、 9 6 0 c m - 1) が検出され、シリコーンゴム層中にビニル基が存在することが確認された。

【 0 1 6 2 】

次いで、下記のインキ着肉層形成用組成物 - 1 を前記シリコーンゴム層上に塗布し、 1 4 0 で 8 0 秒間加熱し、平均膜厚 0 . 4 μ m のインキ着肉層を設けた。

【 0 1 6 3 】

< インキ着肉層形成用組成物 - 1 >

容器中に下記 (a - 3) 、 (b - 3) および (c - 3) 成分を投入し、成分が均一になるまで攪拌混合した。得られた溶液を乾燥室素で 2 0 分間バブリングすることで溶液中の水分を除去した。塗布直前に (d - 3) 成分を投入し攪拌混合することでインキ着肉層形成用組成物 - 1 を得た。

30

(a - 3) イソパラフィン系溶剤 : “ アイソパー ” (登録商標) C (エクソンモービルケミカル社製) : 8 9 5 . 0 質量部

(b - 3) 分子内に 3 個以上の S i H 基を有するシロキサン化合物 (両末端トリメチルシロキシ - ポリメチルハイドロシロキサン) : H M S - 9 9 3 (G E L E S T I n c . 製、重量平均分子量 : 2 , 2 5 0 、 S i H 基に由来する H 基濃度 : 1 . 5 6 質量 % 、分子内の S i H 基数 : 3 5 . 2 個) : 1 0 0 . 0 質量部

(c - 3) 反応抑制剤 : 2 - メチル - 3 - ブチン - 2 - オール : 1 . 5 質量部

40

(d - 3) X C 9 4 - C 4 3 2 6 : 3 . 5 質量部。

【 0 1 6 4 】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の S i H 基に由来する H 基濃度は 1 . 5 6 質量 % 、珪素濃度は 4 6 . 7 質量 % であった。

【 0 1 6 5 】

[実施例 2]

インキ着肉層形成用組成物 - 1 の H M S - 9 9 3 : 1 0 0 . 0 質量部を、分子内に 3 個以上の S i H 基を有するシロキサン化合物 (両末端トリメチルシロキシ - メチルハイドロシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー) : H M S - 5 0 1 (G E L E S T I n c . 製、重量平均分子量 : 1 , 0 5 0 、 S i H 基に由来する H 基濃度 : 0 . 7 4 質量 % 、分子

50

内のSiH基数：7.8個）：100.0質量部に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

【0166】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中のSiH基に由来するH基濃度は0.74質量%、珪素濃度は41.8質量%であった。

【0167】

[実施例3]

インキ着肉層形成用組成物-1のHMS-993：100.0質量部を、分子内に3個以上のSiH基を有するシロキサン化合物（両末端トリメチルシロキシ-メチルヒドロシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー）：HMS-301（GELEST Inc. 製、重量平均分子量：1,950、SiH基に由来するH基濃度：0.41質量%、分子内のSiH基数：8.0個）：100.0質量部に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

10

【0168】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中のSiH基に由来するH基濃度は0.41質量%、珪素濃度は40.2質量%であった。

【0169】

[実施例4]

インキ着肉層形成用組成物-1のHMS-993：100.0質量部を、分子内に3個以上のSiH基を有するシロキサン化合物（両末端トリメチルシロキシ-メチルヒドロシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー）：HMS-151（GELEST Inc. 製、重量平均分子量：1,950、SiH基に由来するH基濃度：0.20質量%、分子内のSiH基数：4.0個）：100.0質量部に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

20

【0170】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中のSiH基に由来するH基濃度は0.20質量%、珪素濃度は39.1質量%であった。

【0171】

[実施例5]

インキ着肉層形成用組成物-1を下記のインキ着肉層形成用組成物-2に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

30

【0172】

<インキ着肉層形成用組成物-2>

容器中に下記（a-4）、（b-4）、（c-4）および（d-4）成分を投入し、成分が均一になるまで攪拌混合した。得られた溶液を乾燥室素で20分間バブリングすることで溶液中の水分を除去した。塗布直前に（e-4）成分を投入し攪拌混合することでインキ着肉層形成用組成物-2を得た。

（a-4）“アイソパー”（登録商標）C：895.0質量部

（b-4）VDT-954：80.0質量部

（c-4）HMS-993：20.0質量部

（d-4）2-メチル-3-ブチン-2-オール：1.5質量部

（e-4）XC94-C4326：3.5質量部。

40

【0173】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中のSiH基に由来するH基濃度は0.31質量%、ビニル基濃度は3.4質量%、珪素濃度は39.1質量%であった。

【0174】

[実施例6]

インキ着肉層形成用組成物-2のVDT-954：80.0質量部を75.0質量部に変更し、HMS-993：20.0質量部を25.0質量部に変更したこと以外は実施例5と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

50

【 0 1 7 5 】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の S i H 基に由来する H 基濃度は 0 . 3 9 質量 %、ビニル基濃度は 3 . 2 質量 %、珪素濃度は 3 9 . 5 質量 % であった。

【 0 1 7 6 】

[実施例 7]

インキ着肉層形成用組成物 - 2 の V D T - 9 5 4 : 8 0 . 0 質量部を 7 0 . 0 質量部に変更し、H M S - 9 9 3 : 2 0 . 0 質量部を 3 0 . 0 質量部に変更したこと以外は実施例 5 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

【 0 1 7 7 】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の S i H 基に由来する H 基濃度は 0 . 4 7 質量 %、ビニル基濃度は 3 . 0 質量 %、珪素濃度は 4 0 . 0 質量 % であった。

10

【 0 1 7 8 】

[実施例 8]

インキ着肉層形成用組成物 - 2 の V D T - 9 5 4 : 8 0 . 0 質量部を 5 0 . 0 質量部に変更し、H M S - 9 9 3 : 2 0 . 0 質量部を 5 0 . 0 質量部に変更したこと以外は実施例 5 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

【 0 1 7 9 】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の S i H 基に由来する H 基濃度は 0 . 7 8 質量 %、ビニル基濃度は 2 . 1 質量 %、珪素濃度は 4 1 . 9 質量 % であった。

【 0 1 8 0 】

20

[実施例 9]

インキ着肉層形成用組成物 - 2 の V D T - 9 5 4 : 8 0 . 0 質量部を 2 5 . 0 質量部に変更し、H M S - 9 9 3 : 2 0 . 0 質量部を 7 5 . 0 質量部に変更したこと以外は実施例 5 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

【 0 1 8 1 】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の S i H 基に由来する H 基濃度は 1 . 1 7 質量 %、ビニル基濃度は 1 . 1 質量 %、珪素濃度は 4 4 . 3 質量 % であった。

【 0 1 8 2 】

[実施例 1 0]

インキ着肉層形成用組成物 - 2 の V D T - 9 5 4 : 8 0 . 0 質量部を 5 8 . 7 質量部に変更し、H M S - 9 9 3 : 2 0 . 0 質量部を H M S - 5 0 1 : 4 1 . 3 質量部に変更したこと以外は実施例 5 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

30

【 0 1 8 3 】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の S i H 基に由来する H 基濃度は 0 . 3 1 質量 %、ビニル基濃度は 2 . 5 質量 %、珪素濃度は 3 9 . 1 質量 % であった。

【 0 1 8 4 】

[実施例 1 1]

インキ着肉層形成用組成物 - 2 の V D T - 9 5 4 : 8 0 . 0 質量部を 5 2 . 5 質量部に変更し、H M S - 9 9 3 : 2 0 . 0 質量部を H M S - 5 0 1 : 4 7 . 5 質量部に変更したこと以外は実施例 5 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

40

【 0 1 8 5 】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の S i H 基に由来する H 基濃度は 0 . 3 5 質量 %、ビニル基濃度は 2 . 3 質量 %、珪素濃度は 3 9 . 4 質量 % であった。

【 0 1 8 6 】

[実施例 1 2]

インキ着肉層形成用組成物 - 2 の V D T - 9 5 4 : 8 0 . 0 質量部を、分子内に 3 個以上のビニル基を有するシロキサン化合物（両末端トリメチルシロキシ - ポリビニルメチルシロキサン）：V M S - T 1 1（G E L E S T I n c . 製、重量平均分子量：1 , 2 5 0、ビニル基濃度：2 7 . 3 3 質量 %、分子内のビニル基数：1 2 . 7 個）：7 5 . 0 質量部に変更し、H M S - 9 9 3 : 2 0 . 0 質量部を 2 5 . 0 質量部に変更したこと以外は実

50

施例 5 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

【 0 1 8 7 】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の S i H 基に由来する H 基濃度は 0 . 3 9 質量 %、ビニル基濃度は 2 0 . 5 質量 %、珪素濃度は 3 6 . 3 質量 % であった。

【 0 1 8 8 】

[実施例 1 3]

インキ着肉層形成用組成物 - 2 の V D T - 9 5 4 : 8 0 . 0 質量部を、分子内に 3 個以上のビニル基を有するシロキサン化合物 (両末端トリメチルシロキシ - ビニルメチルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー) : V D T - 5 0 3 5 (G E L E S T I n c . 製、重量平均分子量 : 5 0 , 0 0 0、ビニル基濃度 : 1 6 . 8 4 質量 %、分子内のビニル基数 : 3 1 1 . 9 個) : 7 5 . 0 質量部に変更し、H M S - 9 9 3 : 2 0 . 0 質量部を 2 5 . 0 質量部に変更したこと以外は実施例 5 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

10

【 0 1 8 9 】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の S i H 基に由来する H 基濃度は 0 . 3 9 質量 %、ビニル基濃度は 1 2 . 6 質量 %、珪素濃度は 3 8 . 0 質量 % であった。

【 0 1 9 0 】

[実施例 1 4]

インキ着肉層形成用組成物 - 2 の V D T - 9 5 4 : 8 0 . 0 質量部を、V D T - 5 0 3 5 : 3 7 . 5 質量部と V D T - 9 5 4 : 3 7 . 5 質量部 (合計 : 7 5 . 0 質量部、ビニル基濃度 : 1 0 . 5 6 質量 %) に変更し、H M S - 9 9 3 : 2 0 . 0 質量部を 2 5 . 0 質量部に変更したこと以外は実施例 5 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

20

【 0 1 9 1 】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の S i H 基に由来する H 基濃度は 0 . 3 9 質量 %、ビニル基濃度は 7 . 9 質量 %、珪素濃度は 3 8 . 7 質量 % であった。

【 0 1 9 2 】

[実施例 1 5]

インキ着肉層形成用組成物 - 2 の V D T - 9 5 4 : 8 0 . 0 質量部を、分子内に 3 個以上のビニル基を有するシロキサン化合物 (両末端トリメチルシロキシ - ビニルメチルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー) : V D T - 7 3 1 (G E L E S T I n c . 製、重量平均分子量 : 2 8 , 0 0 0、ビニル基濃度 : 2 . 7 0 質量 %、分子内のビニル基数 : 2 8 . 0 個) : 7 5 . 0 質量部に変更し、H M S - 9 9 3 : 2 0 . 0 質量部を 2 5 . 0 質量部に変更したこと以外は実施例 5 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

30

【 0 1 9 3 】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の S i H 基に由来する H 基濃度は 0 . 3 9 質量 %、ビニル基濃度は 2 . 0 質量 %、珪素濃度は 3 9 . 7 質量 % であった。

【 0 1 9 4 】

[実施例 1 6]

インキ着肉層形成用組成物 - 2 の V D T - 9 5 4 : 8 0 . 0 質量部を、分子内に 3 個以上のビニル基を有するシロキサン化合物 (両末端トリメチルシロキシ - ビニルメチルシロキサン - ジメチルシロキサンコポリマー) : V D T - 4 3 1 (G E L E S T I n c . 製、重量平均分子量 : 2 8 , 0 0 0、ビニル基濃度 : 1 . 6 3 質量 %、分子内のビニル基数 : 1 6 . 9 個) : 7 5 . 0 質量部に変更し、H M S - 9 9 3 : 2 0 . 0 質量部を 2 5 . 0 質量部に変更したこと以外は実施例 5 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

40

【 0 1 9 5 】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の S i H 基に由来する H 基濃度は 0 . 3 9 質量 %、ビニル基濃度は 1 . 2 質量 %、珪素濃度は 3 9 . 9 質量 % であった。

【 0 1 9 6 】

[実施例 1 7]

インキ着肉層形成用組成物 - 2 の V D T - 9 5 4 : 8 0 . 0 質量部を、V D T - 4 3 1 : 3 2 . 0 質量部と分子内に 3 個以上のビニル基を有するシロキサン化合物 (両末端トリメ

50

チルシロキシ - ビニルメチルシロキサン - ジメチルシロキサンのコポリマー) : V D T - 1 3 1 (G E L E S T I n c . 製、重量平均分子量 : 2 8 , 0 0 0、ビニル基濃度 : 0 . 3 6 質量%、分子内のビニル基数 : 3 . 8 個) : 4 3 . 0 質量部 (合計 : 7 5 . 0 質量部、ビニル基濃度 : 0 . 9 0 質量%) に変更し、H M S - 9 9 3 : 2 0 . 0 質量部を 2 5 . 0 質量部に変更したこと以外は実施例 5 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

【 0 1 9 7 】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の S i H 基に由来する H 基濃度は 0 . 3 9 質量%、ビニル基濃度は 0 . 7 質量%、珪素濃度は 4 0 . 0 質量%であった。

【 0 1 9 8 】

[実施例 1 8]

インキ着肉層形成用組成物 - 2 の V D T - 9 5 4 : 8 0 . 0 質量部を V D T - 1 3 1 : 7 5 . 0 質量部に変更し、H M S - 9 9 3 : 2 0 . 0 質量部を 2 5 . 0 質量部に変更したこと以外は実施例 5 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

【 0 1 9 9 】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の S i H 基に由来する H 基濃度は 0 . 3 9 質量%、ビニル基濃度は 0 . 3 質量%、珪素濃度は 4 0 . 0 質量%であった。

【 0 2 0 0 】

[実施例 1 9]

インキ着肉層の平均膜厚を 0 . 4 μ m から 0 . 2 μ m に変更したこと以外は実施例 6 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

【 0 2 0 1 】

[実施例 2 0]

インキ着肉層の平均膜厚を 0 . 4 μ m から 0 . 7 μ m に変更したこと以外は実施例 6 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

【 0 2 0 2 】

[実施例 2 1]

インキ着肉層の平均膜厚を 0 . 4 μ m から 1 . 0 μ m に変更したこと以外は実施例 6 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

【 0 2 0 3 】

[実施例 2 2]

シリコーンゴム層形成用組成物 - 1 の V D T - 9 5 4 : 6 2 . 0 質量部を 7 2 . 0 質量部に変更し、K F - 9 6 - 5 0 c s : 2 0 . 0 質量部を 1 0 . 0 質量部に変更したこと以外は実施例 6 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

【 0 2 0 4 】

[実施例 2 3]

シリコーンゴム層形成用組成物 - 1 の V D T - 9 5 4 : 6 2 . 0 質量部を 5 2 . 0 質量部に変更し、K F - 9 6 - 5 0 c s : 2 0 . 0 質量部を 3 0 . 0 質量部に変更したこと以外は実施例 6 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

【 0 2 0 5 】

[実施例 2 4]

シリコーンゴム層形成用組成物 - 1 の V D T - 9 5 4 : 6 2 . 0 質量部を 4 2 . 0 質量部に変更し、K F - 9 6 - 5 0 c s : 2 0 . 0 質量部を 4 0 . 0 質量部に変更したこと以外は実施例 6 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

【 0 2 0 6 】

[実施例 2 5]

シリコーンゴム層の平均膜厚を 8 . 0 μ m から 1 6 . 0 μ m に変更したこと以外は実施例 6 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

【 0 2 0 7 】

[実施例 2 6]

実施例 1 と同様の組成、条件でアルミ基板上にプライマー層とシリコーンゴム層とが積層

10

20

30

40

50

された印刷版原版を作製した。次いで、実施例 7 と同様のインキ着肉層形成用組成物をフラットベッドインクジェットプリンター：U J F - 7 1 5 1 p l u s ((株) ミマキエンジニアリング製) を用いて、吐出液滴体積：6 ピコリットルの条件で前記シリコーンゴム層上に吐出した。吐出パターンは、 4 cm^2 ($2 \times 2 \text{ cm}$) のベタパターンと、線長：2 cm の細線を 1 mm 間隔で 21 本配置した細線パターンの 2 種類とした。インキ着肉層形成用組成物吐出後の版を 140 で 80 秒間加熱して印刷版を得た。

【0208】

断面 TEM 観察により得られたベタパターン部分のインキ着肉層の平均膜厚は $0.3 \mu\text{m}$ であった。また、インキ展開後の印刷版を光学顕微鏡にて観察して得られた細線パターン部分の細線のインキ着肉層の平均線幅は $45 \mu\text{m}$ であった。

10

【0209】

[実施例 27]

実施例 1 と同様の組成、条件でアルミ基板上にプライマー層とシリコーンゴム層とが積層された印刷版原版を作製した。次いで、下記のインキ着肉層形成用組成物 - 3 をサブフェムトインクジェット加工装置 ((株) S I J テクノロジ製) を用いて、吐出液滴体積：2 フェムトリットルの条件で前記シリコーンゴム層上に吐出した。吐出パターンは、 4 cm^2 ($2 \times 2 \text{ cm}$) のベタパターンと、線長さ 2 cm の細線を 1 mm 間隔で 21 本配置した細線パターンの 2 種類とした。

【0210】

< インキ着肉層形成用組成物 - 3 >

20

容器中に下記 (a - 5)、(b - 5)、(c - 5) および (d - 5) 成分を投入し、成分が均一になるまで攪拌混合した。得られた溶液を乾燥窒素で 20 分間バブリングすることで溶液中の水分を除去した。塗布直前に (e - 5) 成分を投入し攪拌混合することでインキ着肉層形成用組成物 - 3 を得た。

(a - 5) “ アイスパー ” (登録商標) C : 95.0 質量部

(b - 5) V D T - 954 : 70.0 質量部

(c - 5) H M S - 993 : 30.0 質量部

(d - 5) 2 - メチル - 3 - ブチン - 2 - オール : 1.5 質量部

(e - 5) X C 94 - C 4326 : 3.5 質量部。

【0211】

30

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の S i H 基に由来する H 基濃度は 0.23 質量%、ビニル基濃度は 3.6 質量%、珪素濃度は 38.6 質量% であった。

【0212】

インキ着肉層形成用組成物吐出後の版を 140 で 80 秒間加熱して印刷版を得た。

【0213】

断面 TEM 観察により得られたベタパターン部分のインキ着肉層の平均膜厚は $0.3 \mu\text{m}$ であった。また、インキ展開後の印刷版を光学顕微鏡にて観察して得られた細線パターン部分の細線のインキ着肉層の平均線幅は $2 \mu\text{m}$ であった。

【0214】

[比較例 1]

40

インキ着肉層形成用組成物 - 1 の H M S - 993 を H M S - 064 に変更したこと以外は実施例 1 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

【0215】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の S i H 基に由来する H 基濃度は 0.08 質量%、珪素濃度は 38.3 質量% であった。

【0216】

[比較例 2]

インキ着肉層の平均膜厚を $0.4 \mu\text{m}$ から $1.5 \mu\text{m}$ に変更したこと以外は比較例 1 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

【0217】

50

[比較例 3]

インキ着肉層形成用組成物 - 2 の V D T - 9 5 4 : 8 0 . 0 質量部を 9 5 . 0 質量部に変更し、(c) H M S - 9 9 3 : 2 0 . 0 質量部を 5 . 0 質量部に変更したこと以外は実施例 5 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

【 0 2 1 8 】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の S i H 基に由来する H 基濃度は 0 . 0 8 質量%、ビニル基濃度は 4 . 1 質量%、珪素濃度は 3 7 . 6 質量%であった。

【 0 2 1 9 】

[比較例 4]

インキ着肉層の平均膜厚を 0 . 4 μ m から 1 . 5 μ m に変更したこと以外は比較例 3 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

【 0 2 2 0 】

[比較例 5]

インキ着肉層形成用組成物 - 1 の H M S - 9 9 3 をネオペンタシラン (G E L E S T I n c . 製、重量平均分子量 : 1 5 3、S i H 基に由来する H 基濃度 : 7 . 8 7 質量%、分子内の S i H 基数 : 1 2 . 0 個) に変更したこと以外は実施例 1 と同様の方法で印刷版の作製、評価を行った。

【 0 2 2 1 】

インキ着肉層形成用組成物に含まれる全固形分中の S i H 基に由来する H 基濃度は 7 . 8 7 質量%、珪素濃度は 9 2 . 1 質量%であった。

【 0 2 2 2 】

実施例 1 ~ 2 7 および比較例 1 ~ 5 について、インキ着肉性、インキ反発性、および耐刷性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 2 2 3 】

なお、比較例 1 ~ 4 はインキ着肉層上に全くインキが着肉しなかったため、耐刷性の評価ができなかった。

【 0 2 2 4 】

[実施例 2 8]

実施例 2 7 と同様の組成、条件で作製した印刷版を、L E D - U V オフセット輪転印刷機 : M H L 1 3 A ((株) ミヤコシ製) に装着し、フィルム用水溶性 U V インキ : U V 1 7 1 N H T B S 墨 ((株) T & K T O K A 製) を用いて、インキ成分非吸収性の被印刷媒体 : “ エンブレット ” (登録商標) P T M - 1 2 (ロール状 2 軸延伸 P E T フィルム、厚み : 1 2 μ m、印刷面 : 易接着処理、ユニチカ (株) 製) に、U V 波長 : 3 8 5 n m、U V 照射強度 : 8 W / c m²、印刷速度 : 1 0 0 m / 分、版面温度 : 2 5 ~ 2 8 の条件で 2 0 , 0 0 0 m 印刷した。2 0 , 0 0 0 m 付近の印刷物を切り出し、5 枚重ねにしたコート紙 : O K “ トップコート ” (登録商標) + (王子製紙 (株) 製) 上に置いて、インキ着肉性、インキ反発性、および耐刷性を評価した。印刷物のベタ部の墨反射濃度は 1 . 6 であり、インキ着肉性は良好であった。また、白ベタ部には地汚れが一切認められず、インキ反発性も良好であった。さらに、細線の脱落も一切認められず、耐刷性も良好であった。結果を表 2 に示す。

【 0 2 2 5 】

10

20

30

40

50

【表 1】

【表1】

	インキ着肉性				インキ反発性				耐刷性
	油溶性 UVインキ		水溶性 UVインキ		油溶性 UVインキ		水溶性 UVインキ		油溶性 UVインキ
	20℃	25℃	20℃	25℃	30℃	25℃	30℃	25℃	25～28℃
実施例1	A	A	A	A	A	A	A	A	C
実施例2	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例3	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例4	B	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例5	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例6	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例7	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例8	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例9	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例10	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例11	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例12	A	A	A	A	A	A	A	A	C
実施例13	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例14	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例15	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例16	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例17	B	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例18	C	B	B	A	A	A	A	A	A
実施例19	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例20	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例21	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例22	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例23	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例24	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例25	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例26	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例27	A	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例1	D	D	D	D	A	A	A	A	—
比較例2	D	D	D	D	A	A	A	A	—
比較例3	D	D	D	D	A	A	A	A	—
比較例4	D	D	D	D	A	A	A	A	—
比較例5	A	A	A	A	A	A	A	A	D

【0226】

【表 2】

【表2】

	インキ着肉性	インキ反発性	耐刷性
実施例28	良好 (1.6)	良好 (地汚れなし)	良好 (細線の脱落なし)

【産業上の利用可能性】

【0227】

以上のように、本発明に係るインキ着肉層形成用組成物、印刷版、および印刷物の製造方法は、優れたインキ反発性、インキ着肉性、および耐刷性の達成に適している。

【符号の説明】

【0228】

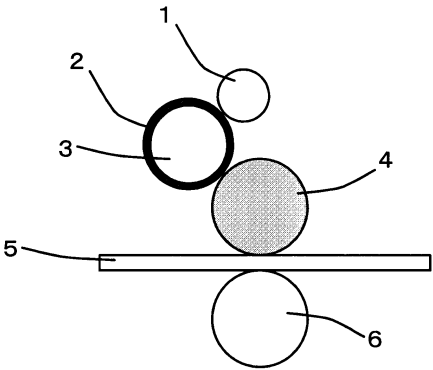
- 1 インキローラー
- 2 印刷版

- 3 版胴
- 4 ブランケット胴
- 5 被印刷媒体
- 6 圧胴

【図面】

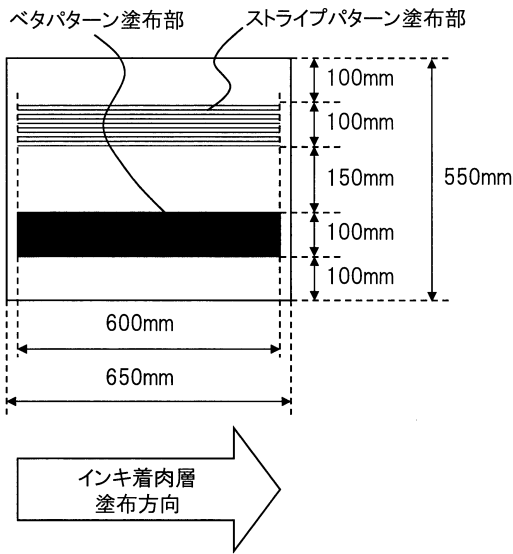
【図 1】

【図1】



【図 2】

【図2】



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 5 - 1 1 4 4 4 7 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 6 / 1 5 8 3 8 7 (W O , A 1)
特開 2 0 1 3 - 1 3 0 7 2 6 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 8 7 8 8 1 (J P , A)
特開平 9 - 2 4 4 2 3 7 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 1 1 6 6 1 0 (J P , A)
米国特許第 4 2 9 2 3 9 7 (U S , A)
国際公開第 2 0 1 6 / 0 7 6 2 8 6 (W O , A 1)
特開 2 0 1 8 - 1 1 8 4 8 7 (J P , A)
特開平 8 - 3 3 7 7 2 2 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|-----------------------|
| B 4 1 N | 1 / 0 0 - 3 / 0 8 |
| C 0 9 D | 1 1 / 0 0 - 1 3 / 0 0 |
| B 4 1 C | 1 / 0 0 - 3 / 0 8 |
| B 4 1 M | 1 / 0 0 - 3 / 1 8 |