

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5959855号
(P5959855)

(45) 発行日 平成28年8月2日 (2016.8.2)

(24) 登録日 平成28年7月1日 (2016.7.1)

(51) Int. Cl.	F I
B 4 1 M 1/04 (2006.01)	B 4 1 M 1/04
C 0 9 D 11/02 (2014.01)	C 0 9 D 11/02

請求項の数 6 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2011-541034 (P2011-541034)	(73) 特許権者	511151020
(86) (22) 出願日	平成21年12月22日 (2009.12.22)		テクノソリューションズ アッセスソリア
(65) 公表番号	特表2012-512760 (P2012-512760A)		リミターダ
(43) 公表日	平成24年6月7日 (2012.6.7)		ブラジル国 06454-040 サンパ
(86) 国際出願番号	PCT/BR2009/000416		ウロ バルエリ、アルファヴィル インダ
(87) 国際公開番号	W02010/071952		ストリアル、アラメダ マモレ、535
(87) 国際公開日	平成22年7月1日 (2010.7.1)		— サラ — 410 — クワルタ ア
審査請求日	平成24年12月10日 (2012.12.10)		ンダー — スブ 02
審判番号	不服2015-6202 (P2015-6202/J1)	(74) 代理人	110000855
審判請求日	平成27年4月2日 (2015.4.2)		特許業務法人浅村特許事務所
(31) 優先権主張番号	PCT/BR2008/000399	(72) 発明者	バプティスタ、ヴァルテル、マルケス
(32) 優先日	平成20年12月22日 (2008.12.22)		ブラジル国、サンパウロ、サンパウロ、パ
(33) 優先権主張国	ブラジル (BR)		カエンブー、ルア アンガツバ、103

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウェットオンウェット機能を有するフレキシ印刷プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記のステップを含むフレキシ印刷プロセス：

a) ウェットオンウェットフレキシ印刷に適する放射線硬化性インクの第1層を基材に印刷するステップ；前記インクは、1つ又は複数の非反応性ポリマー及び1つ又は複数の水以外の非反応性溶媒を、1つ又は複数の反応性モノマー及び／又はオリゴマー、顔料、並びに添加剤と組み合わせて含み、それによって前記ポリマーは、前記モノマー及び／又はオリゴマーならびに前記水以外の非反応性溶媒に溶解する、

b) 前記印刷した第1のインク層中のインクをゲル状態とし、該第1のインク層をゲルインク層にするステップであって、前記ゲルインク層は、その後の印刷ステップにおけるインク層を支える十分な硬度を有するステップ；前記ゲル状態への変化は前記インク中の溶媒の少なくとも部分的な留去によりハンセン溶解パラメータを変化させることによるものであり、前記十分な硬度はASTM D2240-05のゴム特性に対する標準試験法に準拠して少なくとも00/4/1である、

c) 続いて、液体状態の第2のインク層を、前記予めゲル化した第1のインク層の少なくとも一部の上に印刷し、前記第2のインク層を前記インク中の溶媒の少なくとも部分的な留去によりハンセン溶解パラメータを変化させることによりゲル層に変化させるステップ、

d) ステップa)～c)に続く全ての一連のインク層を、全ての色が該基材上に適用される時点まで上記ステップa)～c)と同様のステップで印刷するステップ、

10

20

e) ステップd)の終わりにE B又はU V照射を用いて全てのインク層を同時に硬化させるステップ。

【請求項2】

下記のステップを含むフレキシ印刷プロセス：

a) ウェットオンウェットフレキシ印刷に適する放射線硬化性インクの第1層を基材に印刷するステップ；前記インクは、1つ又は複数の非反応性ポリマー及び1つ又は複数の反応性モノマー及び／又はオリゴマー、顔料、並びに添加剤と組み合わせて含み、それによって前記ポリマーは、前記モノマー及び／又はオリゴマーに部分的にのみ溶解する、

b) 前記印刷した第1のインク層中のインクをゲル状態とし、該第1のインク層をゲルインク層にするステップであって、前記ゲルインク層は、その後の印刷ステップにおけるインク層を支える十分な硬度を有するステップ；前記ゲル状態への変化は(i) インクに与える剪断力の低減及び／又は(ii) 前記インクにおける温度降下によるものであり、前記十分な硬度はASTM D2240-05のゴム特性に対する標準試験法に準拠して少なくとも00/4/1である、

c) 続いて、液体状態の第2のインク層を、前記予めゲル化した第1のインク層の少なくとも一部の上に印刷し、前記第2のインク層を(i) インクに与える剪断力の低減及び／又は(ii) 前記インクにおける温度降下によりゲル層に変化させるステップ、

d) ステップa)～c)に続く全ての一連のインク層を、全ての色が該基板上に適用される時点まで上記ステップa)～c)と同様のステップで印刷するステップ、

e) ステップd)の終わりにE B又はU V照射を用いて全てのインク層を同時に硬化させるステップ。

【請求項3】

インクが、通常はゲルであり、前記最初のゲルが適用工程における剪断力によって可逆的に破壊されてフレキシ印刷のための液状インクを提供し、それが印刷されるべき基材に適用されると同時にゲル状態に戻り、前記ゲル化したインクがASTM D2240-05のゴム特性に対する標準試験法に準拠して、硬度がショア00で少なくとも4度である、請求項2に記載のフレキシ印刷プロセス。

【請求項4】

インクのハンセン溶解パラメータを、最初にフレキシ印刷用の、顔料を含有する液体インクを提供するように調整し、その後印刷されたインク中で印刷されたインク層をゲルに変化させるように改変する、請求項1に記載のフレキシ印刷プロセス。

【請求項5】

プロセスの終わりの最後の硬化ステップが、全てのインク層を硬化させる照射に基づいており、前記照射は、200nmと400nmの間に含まれる波長範囲の放射光を有する紫外線源及び電子線装置によって生成される電子から選択される、請求項1から4のいずれかに記載のフレキシ印刷プロセス。

【請求項6】

ゲル硬度が、ショア00で少なくとも7である、請求項1から5までのいずれか一項に記載のフレキシ印刷プロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インク配合物中のポリマー又はそのセグメントの析出に基づき、ウェットオンウェットフレキシ印刷プロセスのための所要のカラートラッピングを可能にする適切な機械的強度を有するゲルの形成を引き起こす制御されたゲル形成によって可能となるウェットオンウェット機能を有するフレキシ印刷プロセスに関する。この制御された析出は、常にインク系のハンセン溶解度パラメータを制御することによって達成される。このウェットオンウェット印刷プロセスは、中間の空気乾燥によるか又はよらないで、揮発性有機化合物(VOC)を大幅に減少させるか又は排出しないでエネルギーの使用を大幅に減少

10

20

30

40

50

させ、たった1回の最後のUV又はEB照射による硬化ステップにより可能である。本発明は、このプロセスを実施するためのインク及び印刷装置にも関する。このプロセスは、凸版印刷に対しても適する。

【0002】

発明の背景

フレキソ印刷は、食品及び非食品生産物のための軟包装を製造するための、特に北米及び南米における主要な印刷プロセスとなっており、ヨーロッパにおいてはグラビアの生産とほぼ対等の役割を分け合っている。

【0003】

アジア及び中東においてはフレキソ印刷が関与するシェアは、その品質が成長しており、アジアの文字を印刷する能力が今や容易に得られるために、今もなお増大しつつある。

【0004】

フレキソ印刷は、その発明以来、インキングプロセスにより多くの一貫性をもたらすアニロックスロール、及びインク中に存在する揮発性溶媒にさらされることを減少させ、インク粘度をより長時間安定に維持する密閉したインクチャンバーの導入のように多くの改善を成し遂げてきた。フォトポリマーは、確かに品質に対する1つの最も大きな貢献であり、その後この10年の間に直接のレーザー製版が続いた。これらの貢献の全てはより良いインクの開発を強要し、これらのより良いインクの1つの最も重要な要素はそれらの色彩強度である。

【0005】

印刷品質とスクリーニング解像度、アニロックススクリーニング及びインクの量、特にインクの色彩強度との間には密接な類似性が存在する。印刷品質を改良するためには、われわれが使用しているスクリーニングもまた増すことが必須である。グラビア及びオフセットは、1インチ当たり150～200ラインを使用しており、一方伝統的なフレキソグラフィーのスクリーニングは、1インチ当たり100と140ラインの間の範囲を要求している。版中の最小のドットがアニロックスのセル中に入り込むことを回避する能力は、版のスクリーニングとアニロックスのスクリーニングとの間の関係を限定し、それは、この関係が版に対するよりアニロックスに対して約6～8倍大きいためである。

【0006】

1インチ当たり200ラインを印刷するためには、1インチ当たり1200～1600ラインを有するアニロックスが必要であり、そのアニロックスのラインが増すと、アニロックスロールに高容量を届けるために新たなYAGレーザー彫刻技術を使用してさえも移送されるインクの量は急速に減少し、印刷のための特定の色濃度を達成するためのより強力なインクの要求が今もなお存在している。

【0007】

下の表1は、最近フレキソ印刷に対して利用できる標準的なアニロックスの調達（character）を示す。

【表1】

表1ーアニロックススクリーニング対容量

インチ ヤード	150	205	250	305	355	410	460	510	560	610	660	710	760	815	865	915	965	1020	1120	1220	1320	1400	1500
最小 ¹	9.0	7.0	5.5	4.5	3.8	3.2	2.9	2.7	2.4	2.2	1.7	1.6	1.5	1.5	1.4	1.4	1.4	1.3	1.2	1.2	1.2	1.0	1.0
最大 ¹	18.0	14.0	11.5	9.5	7.2	6.2	5.3	5.0	4.2	3.8	3.2	4.4	4.2	4.0	4.0	3.5	3.0	2.9	2.6	2.4	2.0	1.8	1.6

¹—BCM(平方インチ当たり10億立方ミクロン)の容量

【0008】

上に示されている高いアニロックススクリーニングにより減らされる容量は、従来型のフレキソインクに関しては、それらの組成物中に50%～70%の溶媒を含有しており、インク中の顔料負荷を増してその結果インクの色彩強度を増大する可能性を低下しており、大きな制限の1つである。

【0009】

フレキシソ印刷プロセスによって要求される高い色濃度を得るために複雑さを増し、アニロックスにある全てのインクを基材に転移させることは、インク層がアニロックスロール上及び印刷版表面に一部残るために容易ではない。

【0010】

高い揮発性有機化合物（VOC）及び低密度の色彩強度は、フレキシソ印刷に対する2つの主要な未解決の問題であり、達成されるべき次の課題、すなわち、より良質のインクを得ること及び同様にフレキシソ印刷プロセスのための環境に優しいインクを開発することを構成している。

【0011】

米国特許第5,690,028号は、粘稠な放射線硬化性インク及びそれを適用前に加熱することによるそのインク粘度の低下に関する。適用後そのインク層は冷たくなり、その粘度が再び他の色のオーバープリントを支える十分なところまで増大し、満足のいくカラートラッピングを与える。米国特許第5,690,028号に関して検証された主な不都合は、インクの温度を制御し、印刷プロセス中に重大な変化が起こらないことを確保することである。

【0012】

その他の発明は多くの様々な方法でこれらの問題を解決する試みがなされている。本明細書に参照により組み込まれている米国特許第6,772,683号においては、連続して適用されるインク層のウェットトラッピングをインク層の間の時間を制御することによって実施する粘度制御希釈剤を有する低粘度のフレキシソ印刷インクを使用することを提案している。しかしながら、溶媒が留去するために要する時間が長過ぎる。

【0013】

米国特許第7,479,511号は、インク層を如何にしてオーバープリントすることができるかに関しては上記の米国特許第6,772,683号と基本的に同様の概念を用いている水性の配合物を開示しているが、これもやはり、分子の移動の欠如が硬化過程後の低い転化率をもたらす得るので、最後の塗布膜内部の反応性材料の移動性に焦点を合わせている。

【0014】

さらに、米国特許第7,479,511号は、望ましい転化率を達成するために、系の必要な移動性を担保するいくつかの水分保持も使用している。フレキシソ印刷における最小の保持レベルとオーバープリント工程に耐える能力との間の妥協点としての正確な量の水が提案されている。

【0015】

PCT/US2005/012603は、電子線等の高度に加速された粒子に曝すことによって硬化することができる2層以上を有する層状材料を提案している。その層状材料は、基材、その基材の少なくとも一部の上のインク配合物を含む。そのインク配合物は、インク及びフリーラジカル又はカチオン重合によって硬化可能なモノマー、並びにフリーラジカル又はカチオン重合によって硬化可能な少なくとも1つのモノマーを含むラッカーを含む。

【0016】

上で論じた解決策は、紫外線照射（UV）又は電子線照射（EB）装置を追加するための高い投資を必要とし、そのインクのコストさえも従来の溶剤型インクと比較して高い。それらの特許は、共通圧胴型フレキシソ印刷機における中間乾燥が完全に乾燥したインク層をもたらすほど十分に強くないために、従来の溶剤型の系で起こるのとまさに同じ原理に根ざしている。

【0017】

フレキシソ印刷プロセスのインターステーション乾燥がインクの完全な乾燥を確保することができない証拠は、フレキシソ溶剤インクのための低タック樹脂についての継続調査によって与えられており、それは、完全に乾燥していないインクのタックが、とりわけカラートラッピング及び版ダストを含めた印刷プロセスに対して問題を生ずるためである。

【0018】

一方で、上で論じた粘度の上昇したインクは、その高粘度によって生じた低い移動性によって全反応性材料の全転化に到達する困難さをもたらし、これは、米国特許第7,479,511号が、いくらかの量の水を、そのインクが硬化系（EB又はUV）を通過する瞬間まで残し、水の存在の複雑なバランスを満たすことによって解決しようとしている問題である。

【0019】

発明の目的

本発明の目的は、溶媒を含まないか又は減量した溶媒を含むオーバープリントカラープロセスを含むフレキシソ印刷システム及びプロセスを提供し、同時に、より高度の色彩強度を有しており、現在市場に出回っている主要な基材への良好な接着性を示すインクを提供することである。

10

【0020】

本発明の別の目的は、ウェットオンウェットベースで印刷し、そのプロセスの終わりにのみ、すなわち、印刷機を離れるときに、紫外線照射（UV）又は電子線照射（EB）によって硬化させる能力を示すインク組成物である。

【0021】

発明の概要

本発明の目的は、基材に一旦塗布されたインクのゲル化を含むフレキシソ印刷プロセスを提供することによって達成することができ、前記方法は、2つの重要な原則、すなわち、基材上のインクのゲル化又はゲル形成及びこのゲル化に至るハンセン溶解度パラメータの使用を特徴とする。このプロセスは、溶媒の量の減少を意味する低減した揮発性有機化合物（VOC）含量を使用し、同時により高い色彩強度を有しており、現在市場に出回っている主要な基材への良好な付着性を示すオーバープリントカラープロセスである。

20

【0022】

この方法において、インクのハンセン溶解度パラメータの変化は、公知の方法により行うことができる。

【0023】

本発明は、また、ポリマーと、放射線硬化性モノマー及び／又はオリゴマー、希釈剤、着色剤、添加剤及び／又は光開始剤、並びに場合によって少量の非反応性溶媒から主としてなる液体の組合せとによって構成されるゲルであるUV／EB照射によって硬化可能なフレキシソ印刷インクを開示している。これらの化合物は、フレキシソ印刷プロセスの乾燥段階と通常呼ばれる間にゲルを形成する能力を有する系を生み出すように組み合わせられる。制御されたゲルは、ポリマー鎖ネットワーク、又はそのようなネットワークを形成するポリマーセグメントの析出から、液体媒体中への溶解作用がないために生ずる。このプロセスは、以下でより詳しく議論するハンセン溶解度パラメータによって理解することができ、それ故、可能な限り、制御することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明を支えるハンセン溶解度パラメータを変化及び／又は制御する理論を説明する略図を示す。

40

【図2】本発明を支えるハンセン溶解度パラメータを変化及び／又は制御する理論を説明する略図を示す。

【図3】伝統的なフレキシソ印刷機の図表示を示す。

【図4】EB機能を含有するフレキシソ印刷機を示す。

【図5】UV機能を含有するフレキシソ印刷機を示す。

【図6】ポリマーの特徴的な構造及び液体で満たされた大容量の自由空間のある、水中のポリビニルアルコールによって形成されたゲルネットワークのマイクロ写真を示し、また、ヒドロゲルのポリマーネットワークのナノスケール構造も示す。バー（右下）は、0.2マイクロメートルを表す。L. Pakstis及びPochan; From Scie

50

nce News、161巻、21号、2002年5月25日、323頁。

【図7】いくつかの望ましいモノマー、例えばHDDA（1,6-ヘキサンジオールジアクリレート）、TMPTA（トリメチロールプロパントリアクリレート）、TRPGDA（トリプロピレングリコールジアクリレート）など、及びいくつかの最も望ましい溶媒、例えば一般的なグリコールエーテル及びエステルなどの位置を含むハンセン溶解度パラメータチャートを概略的に示す。

【図8】印刷時間中の揮発性有機化合物含量の評価チャートを表し、ピークの揮発性有機化合物が 25 mg C/Nm^3 （空気の標準立方メートル当たりの炭素のミリグラム数）未満である本発明の低レベルの揮発性有機化合物を実証する図である。

【図9】ゲル化したフレキシインクを操作することができるフレキシインキングシステムのための構成の様々な可能性を示す。

【図10】ゲル化したフレキシインクを操作することができるフレキシインキングシステムのための構成の様々な可能性を示す。

【図11】ゲル化したフレキシインクを操作することができるフレキシインキングシステムのための構成の様々な可能性を示す。

【図12】ポリビニルブチラール（Butvar B76）に対するゲルの硬度対ゲル化剤濃度のグラフを示す。

【0025】

発明の詳細な説明

この説明においては以下の定義を使用する。

【0026】

粘度は、流体（液体又は気体）の隣り合った部分の互いに対する形状又は移動の変化に対する抵抗として定義される。粘度は、流れに対する対当関係を意味する。粘度の逆数は、流動性、流れ易さの度合いである。例えば、糖蜜は、水より大きい粘度を有する。移動を強要される流体部分はある程度隣接部分を一緒に運ぶので、粘度は分子間の内部摩擦として考えることができ、そのような摩擦は流体内の速度差の発達に抵抗する。

【0027】

多くの流体に対して、流れを引き起こす接線応力又は剪断応力は、結果的に生じる剪断歪の割合、又は変形の割合に正比例する。言い換えると、剪断歪の割合によって除される剪断応力は、固定された温度において与えられた流体に対して一定である。この定数は動的粘度、又は絶対粘度及び多くの場合単に粘度と呼ばれる。（百科事典ブリタニカ）L. Z. Rogovinaは、2008年のPolymer Science Series C ISSN 1811~2382（プリント）1555-614X（オンライン）DOI 10.1134/S1811238208010050においてゲルに対する次の定義を提案している：「ゲルは、少なくとも2つの成分から構成された固体であり、その1つ（ポリマー）は、共有結合又は非共有結合によって3次元のネットワーク（それぞれ、化学的ゲル及び物理的ゲル）を、他の成分（液体）の媒体中で形成し、その場合、最小量のその液体が、それはそのポリマーの量の10~100倍を超えることがあり得るにもかかわらず、ゲルの弾性特性を確保するために十分である。高いネットワーク密度又は高いポリマー鎖の剛性において、壊れやすいゲルの形成が可能であることが注目される。物理的なゲルの一般的な特徴は降伏点の存在である。」

【0028】

同じ著者が、1974年に次のゲルの定義も発表している：「ゲルは、非常に低い濃度で存在するポリマーが溶媒中で極めて安定な3次元のネットワークを形成するポリマー-溶媒系であると解釈される。考慮すべきは、ネットワークが、化学的及び物理的結合の両方によって形成されるゲルの特性であり、注目されるのは、主として温度の変化がゲルと溶液の間の可逆的転移を生じさせる第2の群のゲルである。」（L. Z. Rogovinaら、1974 Russ. Chem. Rev. 43 503~523 DOI: 10.1070/RC 1974v043n06ABEH001821）。

【0029】

ウィキペディアの中で見出されるハンセン溶解度パラメータの定義は、単純であるが完全で正確である。

【0030】

溶解作用の逆の原理とも名づけられているハンセン溶解度パラメータは、1つの物質が別の物質に溶解して溶液を形成するかどうかを予測する方法としてチャールズハンセンによって開発された。それらは似た物は似た物を溶かすというアイデアに基づいており、1つの分子がそれ自身と同じように結合する場合にそれが他の分子と「似ている」と定義される。

【0031】

具体的には、各分子は、3つのハンセンパラメータが与えられ、それぞれ一般に $M p a^{0.5}$ で測定される。

- ・ δ_d 分子間の分散結合からのエネルギー
- ・ δ_p 分子間の極性結合からのエネルギー
- ・ δ_h 分子間の水素結合からのエネルギー

【0032】

これら3つのパラメータは、ハンセン空間 (Hansen space) としても知られる3次元中の1点に対する座標として処理することができる。より似通った2つの分子はこの3次元空間内にあり、それどころかそれらは互いの中に溶け込む。2つの分子（通常は溶媒とポリマー）のパラメータが範囲内であるかどうかを決めるために、相互作用半径 (R_0) と呼ばれる値が溶解される物質の方に与えられる。この値がハンセン空間内の球の半径を決め、その中心が3つのハンセンパラメータである。ハンセン空間内のハンセンパラメータの間の間隔 (R_a) を計算するために、次式が使用される：

$$(R_a)^2 = 4 (\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2$$

これを相互作用半径と組み合わせると系の相対エネルギー差 (RED)：

$$RED = R_a / R_0$$

が与えられ、

$RED < 1$ で分子は似ていて、溶解し

$RED = 1$ で系は部分的に溶解し、 $RED > 1$ で系は溶解しない。

【0033】

それらの概念の間の違いをまとめると、ゲルは、粘稠な均質の液体の単一の相の代わりに、液相によって膨潤した固体のネットワーク相によって構成された2つの相系であると定義される。実際に、粘度上昇の一次転移の代わりにゲル化の瞬間における二次転移による2つの相の確立は、2つの現象の間の大きな違いである。

【0034】

また、ゲルと粘稠な液体との間の非常に重要な違いは、ゲルが確定した粘度を有さない事実であり、なぜなら、ゲルは、ゲルが破壊されるに至るまで降伏値を有さず、その後は、加えられる剪断速度におけるだけで配合及び温度の何らの変化もなく、ゲルは無限の粘度を示して正確な粘度を明確にすることを不可能にするためである。

【0035】

ウェットトラッピング、又はウェットオンウェットインク印刷は、最初のインキング位置に堆積されたインクの第1層が、インクの第2層が第2のインキング位置においてその第1層に重ね合わされるとき乾燥していない印刷プロセスである。ウェットトラッピングは、例えば米国特許出願公開第2003/0154871号に開示されている。

【0036】

本発明の第1の目的は、

a) ウェットオンウェットフレキソ印刷に適する放射線硬化性インクの第1層を基材に印刷するステップであって、前記インクは、1つ又は複数の非反応性ポリマー及び場合によって1つ又は複数の非反応性溶媒の、少なくとも1つの反応性モノマー及び／又はオリゴマー、顔料、並びに添加剤との組合せを含み、それによって前記ポリマー（複数可）は

10

20

30

40

50

、前記モノマー（複数可）及び／又はオリゴマー（複数可）に部分的にのみ溶解するか、又は、非反応性溶媒を添加した後に溶解するステップと、

b) 前記印刷した第1のインク層をゲル状態にするステップであって、前記ゲルインク層は、その後の印刷ステップに耐える十分な強度を有するステップと、

c) 続いて、液体状態の第2のインク層を、前記予めゲル化した第1のインク層の少なくとも一部の上に印刷し、前記第2のインク層を印刷と同時にゲル層に変化させるステップと、

d) ステップa)～c)に続く全ての一連のインク層を、全ての色が該基板上に適用される時点まで印刷するステップと、

e) 該方法の終わりにEB又はUV照射を用いて全てのインク層を同時に硬化させるステップと

を含むフレキシソ印刷プロセスを提供する。

【0037】

この方法によって必要となる望ましい多層オーバープリントは、それぞれの塗布層においてゲルを形成した後に次の層を塗布し、その多層インク膜を最後に適切な放射線（UV／EB）によって硬化することによって達成される。このメカニズムは、全ての従来のフレキシソ印刷プロセスにおいて存在し、また、上で述べた特許に記載されているようなこれまでの技術において採用されている通常の液体粘度上昇とは完全に異なる。

【0038】

ゲル化プロセスの制御は、インク系が選択されたポリマー、又は選択されたポリマーのセグメントを真に溶解した状態、すなわち溶液として保つことができなくなるように、媒体のハンセン溶解度パラメータが調節され且つ／又は変えられたときに最もよく達成することができる。この制御された不溶性の最終結果は、ポリマー、又はポリマーセグメントの析出であり、ポリマー又はポリマーセグメントが交わる接点を有する膨潤したゲルの形成を引き起こす。これらのポリマーの実体は、共に「接合」し、制御された不溶性がある液体中に存在することはできない。別の言い方をすると、不溶性のポリマーの実体は、似ている／同等のハンセン溶解度パラメータを有するお互いを捜し求める。それらは、以下でより詳細に述べるように、ハンセン溶解度パラメータが溶解を可能にするには違いすぎる液体中に存在することは不可能である。

【0039】

その制御されたゲル化プロセスは、オーバープリントフレキシソ印刷プロセスにおいて活性のある力に対して固体のような系と似ているポリマー鎖のネットワークを生じる。この相対的強度が、ウェットオンウェットオーバープリントプロセスが成功する理由である。それぞれのゲル化層は、それ自身を支え、後からのカラー層を問題なく受け入れる能力を有する。

【0040】

析出又はゲル形成過程は、例えば、ほんの少量部分の非反応性溶媒が存在して留去する場合でさえも起こるように制御することができる。ポリマーによっては、共有結合して1つの大きな分子になっている別々のブロック又はセグメントからできている。いくつかのポリマーセグメントが、インクの「溶媒」媒体の少なくとも一部を形成するモノマー及びオリゴマーによって溶解せず、しかし一方、他のポリマーセグメントがそれらによって確実に溶解するという場合には、その不溶性セグメントによって物理的に結合した適切にゲル化した系は、非反応性溶媒を用いずに、又はこれらの一定限量を用いることにより機能することが可能である。そのような場合、剪断力だけでそのような可逆ゲルを液体に変換することができ、そのゲルは、印刷された表面上で急速に再形成する。そのような系の例は、ポリアミドのブロック又はセグメントも有するポリエステル（又は油変性ポリエステル）である。ポリアミド部分と比較して異なるポリエステル部分の溶解度特性は、ポリエステルを確かに溶解する液体中でのポリアミド部分のお互いに対する非溶解性に基づくゲル化を可能にする。原理上は、逆のゲルも、ポリアミドセグメントを溶解し、ポリエステルセグメントを析出させることによって発生させることはできるが、このために必要な

10

20

30

40

50

液体は環境的に及び実際にはポリエステルを溶解するために必要なもののようには都合ではない。この種の二面性を有するポリマーは、望ましいゲルを生成するために必要な著しく少量の非反応性溶媒を許容することもできる。

【0041】

本発明の方法によって製造されたゲル膜は、従来技術の粘度上昇のメカニズムによって形成されたものよりはるかに速く且つより容易にオーバープリントすることができ、それらは、オフセット印刷により得ることができるウェットトラッピング特性より一般にはるかに良好である優れたトラッピング特性が与えられる。

【0042】

析出の間に、該ポリマーは、媒体中にネットワークを生み出し、オーバープリントフレキシソ印刷プロセスにおいて作用する力に対して固体のような系をもたらし、前記オーバープリントプロセスを行う可能性、すなわち、プレプリントしたものの上の他のカラー層を支えて受け入れる能力を生ずる。フレキシソ印刷プロセスにおいて、該ゲルは、非常に高い色彩強度のインクによる非常に薄い層で塗布されるとき、瞬時に形成される。フレキシソ印刷において塗布された層は、平均して0.3から2.5ミクロンの間で変動する。基材からの表面エネルギー及び前に塗布されたインク層（もしあれば）の影響下で、その印刷プロセスにおいて形成されるゲルは、瞬間的なゲル形成とみなすことができる。

【0043】

ゲル強度は、ゲル硬化の前に、形成されたゲルについて、好ましくは、ゴム特性に対するASTM D2240-05標準試験法によって測定されるショア00のような適切なスケールでゲルの硬度を与えることによって表現し、確認する。実験室条件下で望ましいゲルの硬度を測定するために、十分に大きい（数百グラム）インクの試料の準備が、デュロメータの大きさのせいもあって必要となる。

【0044】

このフレキシソ印刷は、全く異なるやり方によって基材に一旦塗布されたインクのゲル化を含み、ウェットトラッピングと硬化度の妥協に対する解決手段を見出している。問題の解決手段は、大きく異なる系の状態、すなわちゲルに存し、濃厚な溶液にあるのではない。当業者には、本発明により2つの重要な原理と相違が提供される。これらは基材上のインクのゲル化又はゲル形成とこのゲル化に達するハンセン溶解度パラメータの使用である。

【0045】

さらに、印刷段階の間に発生する全ての攪拌は、インクが基材に堆積した後は停止し、塗布されたインク層のゲル化を実質的に助ける。

【0046】

ゲル状態は、この物体の主要な研究者によって固体のようと定義されているが、その系の内部には非常に大きな度合いの液体の移動性を有する固体であり、発熱反応によって硬化する瞬間に発生するものと同列の一定量の熱によって液体状態に逆戻りさせることができる状態でもある。

【0047】

例えば剪断力によって引き起こされる動きも、特にそのゲルを形成しているポリマーが液相中に溶解しないブロック又はセグメントを有しており、その一方でポリマーのいくつかのその他の部分はその液相中に真に溶解するとき、ゲルを液体に変換することができる。その剪断力は、ゲル化したセグメントを引き離すのに十分であり、それらが、外部の剪断力がもはや存在しないとき再びゲルを形成し直すことを可能にすることができる。この状態は、品質及び性能が少量の非反応性揮発性溶媒を含有するものと似たインクを製造するために使用することもできる。いずれの場合も、インクにおけるハンセン溶解度パラメータの制御が、以下で論じるように必要である。

【0048】

本発明は、インク系のハンセン溶解度パラメータを制御することによるフレキシソ印刷インクのゲル形成又はゲルの一時的な崩壊に基づくウェットオンウェット機能（ウェットト

10

20

30

40

50

ラッピング)を有するフレキシ印刷プロセスについて言及する。望ましいウェットオンウェットカラートラッピングを得るためのメカニズムは、制御された物理化学的メカニズムのポリマーの析出を使用する塗布されたインクにおけるゲル形成に基づく。これは、ハンセン溶解度パラメータを、例えば、非反応性で且つ揮発性の溶媒を加熱することにより、すなわち留去させることにより制御することによって、所与のポリマー又はそのセグメントを溶解しない液体を後に残すことによって行うことができる。

【0049】

このウェットオンウェット機能を有するフレキシ印刷プロセスは、インク配合物をゲル化に導く制御された析出による硬化に基づくものであるところ、中間の空気乾燥を含むか又は含まないで、使用されたインクに熱を加え、インク系のハンセン溶解度パラメータを10
変化させること及び最後の放射手段 (radiation means) による硬化によるものである。このプロセスは、放射線硬化性インクを使用することができ、全ての色が、基材に塗布された後のみに硬化される。フレキシインクは、4000 cps 未満、好ましくは2500 cps 未満、それが最後の基材に適用されるとき最も好ましくは1000 cps 未満の粘度を有する。

【0050】

本発明は、逆溶解作用と定義することができるものを細かく検討し、媒体のハンセン溶解度パラメータを、選択されたポリマーの幾分修正された度合いの溶解作用又は溶媒和作用を得て、フレキシオーバープリントプロセス又は凸版印刷プロセスを支える十分な強度と剛性を有するゲル状、又は固体のようなインクの層を生ずるように、制御又は変化させる。20

【0051】

この原理の大きな利点は、ハンセン溶解度パラメータの運用基盤のために非常に低レベルの溶媒によりこの現象を生ずることができることである。最終の配合物を構成するポリマー及び液体の選択は、ゲル中で不相溶の反応性液体が、ポリマーが正に溶解度の境界にあるか又はポリマーの所与のセグメントがほんのわずかに溶媒和化するハンセン溶解度パラメータを有するように行うことができる。適切な溶媒の量の非常に小さな変化又は正しいハンセン溶解度パラメータを有する反応性液体の溶解度パラメータの修正により、液体からゲル又はその逆の状態に調節することができる。

【0052】

印刷プロセスの間、すなわち2つの隣接するインキングステーションの間のインクのゲル形成に基づく本発明は、オーバープリントプロセスの順調な実施を可能にする。図6で見られるように、本発明は、ポリマーゲルネットワーク内の大きな自由空間を通る低粘度液体の移動と硬化中のゲルの破壊の両方を旨く利用する。このゲル破壊は、硬化中の発熱化学反応によって発生する熱によって引き起こされる。物理ゲルが熱に非常に感じやすいことは周知である。膜はもう一度液体又は液体状になり、一緒に流れて丈夫な硬化印刷物を形成する。図1、2、及び7に示されている溶解領域は、高温になるほど増大し、室温での溶解の境界のすぐ外側のハンセン溶解度パラメータを有する液体は、高温では良好な溶媒となる。本発明においてこの効果は、高温におけるゲルの望ましい破壊に役立つ。この概念は、ゲル状のインクが室温において溶解度の境界のすぐ外側であるように最初に調製される本発明の第2の態様であるインクの根底にある。30 40

【0053】

ゲルの硬化プロセスの間の、及び硬化段階において温度が上昇してゲルが破壊された後の反応性成分の高い移動性により、何らの追加的な制御又は装置なしでも、高度の化学変換が確保される。

【0054】

このフレキシ印刷プロセスは、該フレキシ印刷機内に存在するインク系によって適用できるようにするために、上記のようなゲル状インク、すなわち、攪拌又は熱を加えることによってゲル状態から4000 cps 未満、好ましくは2500 cps 未満の流体インクに変化させるのに適するゲルインクを加熱するため又は剪断力に当てるための手段を備え50

たフレキシ印刷機を使用する。

【0055】

それ故、最終基材に前記インクを塗布する前にインクに加熱するための手段及び／又は攪拌若しくは剪断力を加える手段を備えたフレキシ印刷機が本発明のさらなる目的である。

【0056】

本発明によるフレキシ印刷機は、該フレキシ印刷機内に存在するインク系によって塗布できるようにするために、上記のようなゲル状インク、すなわち、攪拌又は熱を加えることによってゲル状態から4000cps未満、好ましくは2500cps未満の流体インクに変化させるのに適するゲルインクを加熱するため又は剪断力に当てるための手段を備える。

10

【0057】

図に示されているように、前記機械は、アニロックスロール及び印刷版を含むインク転移手段を備え、さらに、アニロックスロール上に塗布された過剰のインクを、密閉チャンバーを有するか有さないで、グラビア又は従来のフレキシ印刷システムにおいて適用されるブレードのように、アニロックスロールセルの内側のみにインクを残すように除去するクリーニング手段を備える。

【0058】

図9から12までは、異なるデザインを排除するものではないが、新規なフレキシ印刷機のための可能性のあるデザインを示し、それらのデザインは、合理的な可能性の範囲を

20

【0059】

より具体的には、図9は、共通圧胴と、レファレンス1及び2の下に2つの異なる供給システムを有するフレキシ印刷機を示す。レファレンス1においてはインクトレー(1.1)に供給する自動又は手動の供給システム(1.2)と、そのインクトレー(1.1)がインクを直接アニロックスロール(1.3)に提供し、それはドクターブレード(1.6)によってきれいにされ、次に版シリンダー(1.4)上の版にインキングし、その版からインクを基材に塗布することが示されている。漏れのある場合に他の色の汚染を避けるためにコンテンション缶(1.5)が全てのインキングシステムの下に設置されている。

30

【0060】

さらに、図9は、レファレンス2の下で、インクトレー(2.1)に供給する自動又は手動の供給システム(2.2)を有しており、そのインクトレー(2.1)がインクをメータリングロール(2.3)に供給してインキングロール(2.4)に再び移されるインクの量を減少し、そのインキングロールからアニロックスロール(2.5)に供給し、それはドクターブレード(2.8)によってきれいにされ、次に版シリンダー(2.6)上の版にインキングし、その版からインクを基材(図示せず)に塗布するフレキシ印刷機を示している。漏れのある場合に他の色の汚染を避けるためにコンテンション缶(2.7)

40

【0061】

図10は、ゲル状インクを操作するインキングシステムの2つの他の可能性のある構造を示している。レファレンス3の下には、インクトレー(3.1)に供給する供給システム(3.2)が示されており、そのインクトレー(3.1)は、アニロックスロール(3.4)に塗布されるインクの量をメータリングロール(3.3)によって制御した後、そのアニロックスロールにインクを直接供給し、次に過剰のインクをドクターブレード(3.7)によってきれいにし、次いでそのアニロックスロールに残ったインクを版シリンダー(3.5)に塗布し、その版からインクを基材に塗布する。コンテンション缶(3.6)が、漏れのある場合に漏れたインクを入れ、他の色の汚染を避けるためにインキングシ

50

ステム全体の下に設置されている。

【0062】

図10上のレファレンス4は、無溶剤ラミネーターの分野で使用されるものに似たシステムに取り換えられて、従来式のインクトレーのない異なるインキングシステムを示しており、ここでは、供給システム（4.2）により自動的又は手動で供給されるゲル状インク貯留層（4.3）が、低速のメータリングロール（4.1）と中速のメータリングロール（4.4）とによって形成され、その中速のメータリングロールが十分な量のインクをアニロックスロール（4.6）に塗布して完全に覆い、ブレード（4.5）によってこの過剰のインクは取り除き、版シリンダー（4.7）に取り付けられている印刷版上に非常に薄い層として塗布し、次に最終的に基材に転写する。他の例におけると同様に、コン

10

【0063】

図3、4、5、9、10及び11に示されているように、前記機械は、アニロックスロール及び印刷版を含むインク転移手段を備え、さらに、アニロックスロール上に塗布された過剰のインクを、密閉チャンバーを有するか有さないで、グラビア又は従来のフレキソ印刷システムにおいて適用されるブレードのように、アニロックスロールセルの内側のみにインクを残すように除去するクリーニング手段を備える。

【0064】

印刷後温度は再び望ましい範囲まで下がり、攪拌が停止し、インクを再びゲル状態に導く。印刷されたインク層は、基材表面でゲル状態になり、全てのそれらの層は入ってくる次の色のウェットトラッピングを確保する十分な剛性を、全ての色を塗布するまで示し、その後、インクの硬化性成分の硬化／重合を開始する放射線エネルギーに曝される。この態様は、有機溶媒のない、すなわち、揮発性有機化合物がないフレキソ印刷インクを提供する利点を有する。そのような特性は、印刷プロセス及び装置の経済に対して最重要性の

20

【0065】

現行のフレキソ印刷技術は、最終結果を得るために6～12個の順次式カラーを用いるが、4又は5個より多いカラーを互いに重ねて塗布することは、トラッピング問題が、従来型の溶剤ベースのインクによってさえも、インクの層が厚くなるほどより一層深刻になるために、極めて稀である。

30

【0066】

図3は、伝統的なフレキソ印刷機を示しており、共通圧胴（CD）、アニロックスシリンダー（1）、版シリンダー（2）、ドライヤー（3）、及びカプセルに入れられたドクターブレード（4）が示されている。

【0067】

前に述べたように、本発明は、プロセスの終わりのEB又はUV硬化ユニットを、それが既にある場合、基材が最後のトンネル乾燥機（5）を離れるとき、EB機能については図4に、UV機能については図5に示されているようにして追加することによる以外の機械装置の修正はなしで、実施することができる。

40

【0068】

図4によれば、基材は、巻出し機（U）から共通圧胴（CD）に、次に最後のトンネル乾燥機（5）に、次に電子線装置（EB）に、そして巻取り機（R）に移される。同様の経路が図5に示されている状況の中で見出される。ここで基材は、最後のトンネル乾燥機（5）を通過した後、チルロール（6）及びランプと反射機としての紫外線装置（UV）に、次に巻取り機（R）に到達する。

【0069】

特にフレキソ印刷プロセスにおいてそれらのインクを使用する主な問題は、ゲル状態にあるインクの管理であり、それは、インクの加熱は時間を必要とし、従来のフレキソ印刷機のポンプシステムはそのシステム内の高粘度のインクの存在に非常に影響を受けるため

50

である。

【0070】

インキングシステムを通してインクを導く管の延長も印刷機に対するより多くの問題と困難の源である。それらの問題を解決するため、及び該インクは、揮発性有機化合物のない配合物を示すことができるため、その解決は、ドクターブレードシステムのない異なるフレキシインキングシステムの使用と関連付けることができる。

【0071】

本発明は、また、ポリマーと、主として放射線硬化性モノマー及び／又はオリゴマー、添加剤、光開始剤、及び場合によって少量の非反応性溶媒からなる液体の組合せとを含み、前記ポリマーがゲル化剤として作用するUV/E B放射線によって硬化可能なゲル状のフレキシ印刷インクを提供する。

10

【0072】

このインク中に使用される全成分は、ハンセン溶解度パラメータを有しており、このフレキシ印刷インクは、正常であれば必要な物理的特性を有するゲルであり、通常は機械的又は熱的作用により印刷プロセスの間に液体状態とされて、フレキシ印刷の使用に適する（例えば4000cps未満、最も好ましくは2500cps未満の）液体となり、それは最後の支持体に塗布された後でゲル状態に戻る。

【0073】

溶解度パラメータを調節するための溶媒を含有するそのようなインク配合物については、ゲル状態を形成するために十分な溶媒を留去させる時間は、正しいゲルの硬度を測定値に対して可能にするが、ゲルは溶媒の部分的な除去によっても形成されるため、最良の測定値は、溶媒除去の後、例えば、完全な溶媒除去を確保するために試料の一定重量が得られた後に、好ましくは用意した配合物の温度がその部屋の温度に到達した後の15分以降にとられる。

20

【0074】

無溶剤インク配合物の場合、一定の安定した測定に対して数百グラムの試料のゲルを構築するためには30分が通常は必要となる。

【0075】

第1に、本発明は、所要のゲルを提供するために少なくとも一部を留去させる非反応性溶媒を含むハンセン溶解度パラメータの範囲内であり、本来所要の物理的特性を有するゲルであり、印刷プロセスの間に、非反応性溶媒を使用しない場合には通常は機械的又は熱的作用によって液体状態にされるインクを提供する。

30

【0076】

該インクが配合物中に溶媒を依然として使用している場合、本発明は、従来の溶剤型フレキシ印刷インクを超える少なくとも2つの次の大きな改善を提供する：

－ウェットオンウェットベースでの印刷が可能であり、高負荷の顔料収容力を示す粘度が2,500cpsより下の非常に強力なインクが、選択されるモノマー及びオリゴマーの特性のおかげで容易に達成される；

－得られたインクは、組成物中に約50%の揮発性有機化合物を使用する高含量の溶媒を有する従来技術による配合インクと比較して全体配合の15%未満でさえある減少した揮発性有機化合物を示すことができる。

40

【0077】

それらの2つの特徴－非常に強い色彩のインク及び低い揮発性有機化合物－の組合せは、空気又は残留物の事前処理又は最終処理なしでインクにヨーロッパ及び米国の揮発性有機化合物及び汚染の規制に適合する可能性を与える。これらの手段は、最終製品のコストを下げ、インクの品質を改善し、環境保護に寄与する。

【0078】

溶媒をインク組成物中に加える場合、その溶媒を選択する主な基準は次のようにまとめることができる：

a) 選択される溶媒は、媒体中で安定性を示さなければならない（例えば、短期間で毒

50

性のアクリレートを発生するエステル交換を起し得るアルコール類及びグリコール類は避ける)。

b) 本発明で有用な非反応性の溶媒は、皮膚及び呼吸刺激が少なく、インクの最終目的地(例えば食品包装)に適合する、できるだけ最も人に優しいものから選択すべきである。

c) 添加される非反応性溶媒の量を最小限にするために、最後に配合された混合物のハンセン溶解度パラメータからできるだけ離れたハンセン溶解度パラメータを有するのが好ましい選択である。混合物のハンセン溶解度パラメータは、個々の成分のハンセン溶解度パラメータの重量(又は容量)を平均することによって計算される。この平均に対する所与の成分の影響は、そのハンセン溶解度パラメータが最終平均から離れているとき、同じ濃度において、より大きい。これにより、非反応性溶媒のレベルを大きく低下する可能性が提供される。

10

d) 存在することができる任意の非反応性溶媒のハンセン溶解度パラメータ及び濃度は、ポリマーの溶解度の半径によって定義されるちょうど領域内である図1、2、及び7に示されているもののようなハンセン溶解度チャート上の最終位置に至らなければならない。その留去は、望ましいゲルの形成をそのとき引き起こし、それは、残っている液体のハンセン溶解度パラメータをそのときポリマーの溶解度を決めている境界のちょうど外側に移動させるためである。これは、上で開示したようにゲル形成をもたらす。

e) 図1、2、及び7において示されているもののようなハンセン溶解度パラメータ図形において、調合されたインク中の液体の平均化したハンセン溶解度パラメータをつなぐ線及び配合物中の任意の選択された溶媒のハンセン溶解度パラメータは、好ましくはポリマーの溶解度の中心を通るべきであり、それは、これが、配合物が4000cps未満、好ましくは2500cps未満、最も好ましくは1000cps未満の低粘度のフレキシソ印刷が可能なインクをもたらす効果的なゲル破壊のための最も敏感な点であるからである。

20

f) 配合物中にあり得る任意の選択された非反応性溶媒の沸点は、モノマーの何らの目立った損失なしでその留去を確保するために、好ましくは、存在するいずれのモノマーの沸点より低い。

【0079】

本発明を実行するための溶媒の選択に関して、好ましい溶媒は、n-ブチルアクリレートの留去速度を100に設定した相対留去速度基準に基づいて、中位から低位の相対留去速度、好ましくは5と100の間を有するものである。その溶媒は、非常に低い毒性及び上記のゲルプロセスを制御するために、多くのUV/EBモノマー及びオリゴマーに関して適切なハンセン溶解度パラメータを有するべきである。

30

【0080】

好ましい溶媒としては、本発明を実行するための正しい非反応性溶媒を選択するために設定された基準に従って、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、n-プロピルプロピオネート、n-ブチルプロピオネート、n-ペンチルプロピオネート、プロピレングリコールジアセテート、ジエチルカーボネート、及びジメチルカーボネートが挙げられるがこれらに限定されない。プロピレングリコールモノメチルエーテル又はジプロピレングリコールモノメチルエーテル等の中位から低位の相対留去速度を有する非反応性溶媒の使用も機械中のインクの安定性を改善し、粘度を調節するためのオペレーターの干渉なしで最高で72時間の印刷を可能にする。これは、刷りの標準もこの時間中一定のままであることを意味し、言い換えると、非常に望ましく、安定なフレキシソ印刷プロセスを意味する。

40

【0081】

本システムで使用される好ましい非反応性溶媒は、ポリマーを直接溶解してもしなくてもよい。これは、使用されるモノマー、オリゴマー、及び非反応性溶媒が、図1、2、及び7に示されているポリマーの溶解領域/量の外側のハンセン溶解度パラメータを有する

50

ことができるためである。これは可能であり、なぜなら、本明細書に開示されているように印刷プロセスの制御を可能にする適切なハンセン溶解度パラメータを有さなければならないのはそれらの混合物であるからである。

【0082】

しかしながら、その媒体は、配合物中の何らかの非反応性溶媒の部分的又は完全な留去の後、ポリマー、又はポリマーの所与のセグメントに対して、ゲルの形成を制御するために非溶媒であることが必須である。

【0083】

当該インク中に溶媒が存在しない場合、すなわち、フレキソ印刷インクが揮発性有機化合物を含まないインクの場合、その放射線硬化性相変化インクは、15℃から約35℃の室温で反応性媒体中に部分的に不溶性のブロックポリマーからなるか又はそれを含む非硬化性のゲル化剤を含む。

【0084】

本発明の揮発性有機化合物を含まないインクは、以下の成分、すなわち、約15℃から約35℃の室温で反応性の媒体中に部分的に不溶性のブロックポリマーからなるか又はそれを含む硬化性ゲル化剤を含むべきであり、標準状態の室温で単相インクの形成を防ぐように選択されるさらなる硬化性モノマー及びオリゴマー並びに硬化性又は非反応性ポリマー及びゲル促進剤、添加剤を含み、該インクは、場合によって少量の溶媒を含有してもよい。

【0085】

要約すると、当該方法は、部分的に溶解するポリマーを持っている配合物を用いて固体のゲル化した放射線硬化性インク膜の調製品を提供し、その部分的に溶解するポリマーは、放射線硬化性オリゴマー及びモノマーによって形成されたインクの媒体液中に溶解しないブロック又はセグメントを有する。これらの不溶性のセグメント又はブロックは、ゲル中で、このゲル状態が、攪拌、加熱又は両方の組合せによって破壊され、それによって液体のインク膜の印刷が可能となるように一緒になって連鎖を形成する。印刷された液体インクは、印刷及び攪拌の除去の後、ゲル化状態に戻り、かくして、上記のa)における最後の膜に似た状態にあることができる。そのような膜は、印刷中に見出される物理的影響に耐えることができ、ウェットオンウェット多層印刷プロセス、特にフレキソ及び凸版印刷に必要なカラートラッピングも提供する。

【0086】

揮発性有機化合物を含まない放射線硬化性印刷インクを室温でゲルに変化させ、前記ゲルが、温度、攪拌、又は両方の組合せによって容易に壊されるのに適している既知の有機ゲル化剤は、フレキソグラフィーにおけるウェットオンウェット印刷プロセスに対して依然として配合が非反応性希釈剤を含有することを強要している制限を克服し、同時に凸版印刷においてより圧力を加えることを要求し、より困難な印刷を示す高粘度のインクの使用を避けるためのシステム及び適切なインク配合物を製造する可能性を生み出す。

【0087】

好ましくは、そのゲル化剤は、インクが印刷されインキングシステムによって扱われる温度より低い温度でのインク媒体中で、固体のようなゲル状態を形成し、この固体のようなゲルは、2つの相を示す物理的ゲル形成に根ざしており、1つは、非共有結合の相互作用、例えば、水素結合、ファンデルワールス相互作用、芳香族非結合相互作用 (non-bonding interactions)、イオン又は配位結合、ロンドン分散力など、によって完全には溶けていないポリマーによって形成されているネットワークによって構成されており、2番目の相は、ポリマーネットワークの空洞内の媒体液によって構成されている。

【0088】

温度又は機械的攪拌等の物理的力の使用によって、本発明のゲルは、ゾルシステムに近く、1つだけの相を有する液体に逆転して、選択された印刷プロセスにとって望ましい粘度を示すことができる。

【0089】

本発明のように相変化に基づくフレキシ印刷インクは、意図される硬化プロセスが紫外線手段であることが望ましいときはフリーラジカル又はカチオン硬化の両方による光開始剤を含む。

【0090】

本発明に対して有用な光開始剤としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド、2-メチル-1-(4-メチルチオ)フェニル-2-(4-モルホリニル)-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン-1、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルホリン-4-イルフェニル)-ブタノン、ジフェニル-(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルエステル、オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン、ベンジル-ジメチルケタール、及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0091】

アミン相乗剤、例えば、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート及び2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエートなどの使用は、全般的な硬化速度へのその影響の故に強く推奨される。

【0092】

20

光開始剤の範囲は、インクの重量の約0.5から約25%、好ましくは約1から約10%である。光開始剤についての上記の見解は、第1の態様、すなわち、上で述べた溶媒を減らしたインクにも当てはまる。

【0093】

望ましい粘度は、適用条件(温度及び攪拌)において約4000cps未満、好ましくは2500cps未満、最も好ましくは約1000cps未満であり、硬度は、ゴム特性に対するASTM D2240-05標準試験法のもとで、ショア00で少なくとも4である。

【0094】

両方の状態の間の、ゲルから液体への移行を確保する温度差は、80℃を下回り、好ましくは40℃を下回り、すなわち、望ましい最終温度が28℃の室温である場合、適用温度は108℃を下回らなければならない、好ましくは68℃を下回る。

30

【0095】

温度降下を確保する容易な方法は、フレキシ印刷の共通圧胴及び凸版印刷におけるカウンター圧力シリンダーの冷却である。基材はそれらのシリンダーを取り巻いているので塗布されたインクの温度は高速で低下し、ゲル化をもたらす。

【0096】

揮発性有機化合物を含まないインクは、溶媒を含まず、ただ、モノマー、オリゴマー、ポリマー(ゲル化剤として作用する)及び添加剤だけを含み、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、アクリルアクリレート、及びポリウレタンアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)、トリプロピレングリコールジアクリレート(TRPGDA)、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(HDDA)、n-ビニルピロリドン(NVP)、n-メチルピロリドン(NMP)、などの1つ又は複数を含む放射線硬化性媒体を形成する。

40

【0097】

本発明を実施するための適当なポリマーの選択は注意を要する。その選択は、有利に使用することができる溶解度の限度を有するポリマーを見出す必要性によって実際に制限される。最終の液体インク配合物は、この限度近くのハンセン溶解度パラメータを、そのハンセン溶解度パラメータを印刷プロセス中に如何にして変化させればよいかに関する制御と共に有さなければならない。最も適合性のあるポリマーの中には、ポリビニルブチラー

50

ル及びメチルメタクリレートの一つのポリマー又はコポリマー或いはその他のアクリルコポリマーがある。

【0098】

当該インク中に溶媒が存在しない、すなわち、フレキシソインクが揮発性有機化合物を含まないインクの場合、該放射線硬化性相変化インクは、約15℃～約35℃の室温で反応媒体中に部分的に不溶性のブロックポリマーからなるか又はそれを含む硬化性のゲル化剤を含む。

【0099】

複合材料のゲル化剤、例えば部分的に溶解するポリマーの使用によって、インクは、約15℃～約35℃の温度でゴム特性に対するASTM D2240-05標準試験法によって、ショア00で少なくとも4の硬度を有するゲル状態を形成することが可能となる。フレキシソ印刷プロセスにおいて使用するために必要な流動性を得るために、インクは加熱又は攪拌され（すなわち、インクに剪断力が加えられ）、或いは両方がなされ、その結果、ゲル状態は破壊され、インクは最後の基材に適用されるやり方で印刷システムによって処理される十分な流動性（すなわち、4000cps未満、好ましくは2500cps未満、最も好ましくは1000cps未満の粘度）を有する。

【0100】

本発明の場合のゲル形成プロセスは、上記のように、最終配合物の50%より多い大部分が反応性の不揮発性の必ず適切なハンセン溶解度パラメータを有する好ましくは低粘度のものである1つ又は複数のモノマー及びオリゴマーによって構成されている液体の媒体中で、0.1%～10%の間の範囲の非常に低レベルのポリマーを用い、物理的結合に厳しく限定される。

【0101】

本発明の2つの主要な概念（ゲル形成及びハンセン溶解度パラメータ）と関連するゲルの1つの非常に重要な特性は、多かれ少なかれ硬直したゲル構造（硬度）及び粘着性（タック）を与えるネットワークの形成の度合いによって得られるゲル強度に対する媒体の溶解作用の影響である。非常に弱いポリマー溶解性の媒体中で、そのポリマー分子は、上で簡潔に説明したように、その媒体中に凝集するよりはむしろネットワークとして広がる。

【0102】

これにより、液相をその内部に有するポリマーネットワークにより生じた非常に強力なゲル構造が形成される。

【0103】

インク組成物のポリマー及び配合の選択は、ゲルシステムが形成されるときに相分離（液体-固体）を避けるように行う。ハンセン溶解度パラメータの注意深いバランスが必要である。

【0104】

ゲル中に形成されるポリマーネットワークは、そのネットワーク内に比較的大量の液体を保持しなければならないが、それは、時々溶媒和と呼ばれるいくつかの吸引力レベルが引き伸ばされたポリマー鎖と液体との間に維持されなければならないことを意味する。それ故、適切な種類のゲルの形成が本発明のもう一方の重要な概念、適切なときに正確な度合いのゲル強度を提供するためにハンセン溶解度パラメータを制御すること、と関係がある。

【0105】

本発明のために適切であり、その後の印刷に耐えることができ、ウェットトラッピングを提供するインクゲルは、ASTM D2240-05のゴム特性のための標準試験法、デュロメータの硬度によりショア00で少なくとも4の硬度を有するものである。以下を参照：www.astm.org及びASTM巻09.01 ゴム、天然及び合成一般試験法；カーボンブラック。好ましい硬度は、ショア00で少なくとも7、最も好ましくはショア00で少なくとも10のものである。その上限は、最終用途によって選択され、好ましくは（必ずではないが）ショア00で50、より好ましくはショア00で25で

ある。用意された試料のゲルの硬度は、ゲル化したインクが一定重量に達した後、すなわち完全に溶媒が留去した後、15分後に室温（すなわち、15～35℃）で測定する。無溶剤のインク配合物の場合、用意された試料のゲルの硬度は、ゲル形成30分後に室温（すなわち、15～35℃）で測定する。

【0106】

好ましいポリマーとしては、Solutia, Incにより製造されたButvar（登録商標）B76、Butvar（登録商標）B79、Butvar（登録商標）B90、Butvar（登録商標）B98、Lucite International, Incにより製造されたElvacite（登録商標）2013、Elvacite（登録商標）2016、Elvacite（登録商標）2046が挙げられるが、これらに限定されない。その他の適切なポリマーは、異なるポリマーセグメントを有する樹枝状ポリマーであり、このタイプのポリマーの例は、Perstorpにより製造されたBoltorn（登録商標）U3000である。

10

【0107】

最終インク組成物中のそれがゲル化される前のポリマーの量は、インク組成物全体の0.5%～15%（w/w）の範囲内、好ましくはインク配合物全体の重量に対して1%～5%の間である。

【0108】

多くのさらなるポリマー及びモノマー及びオリゴマーのハンセン溶解度パラメータについて、本発明によるさらなるインク組成物を配合するために範囲を決めることができる。

20

【0109】

ポリマーの析出は、放射線硬化性媒体中において鉄球の媒体に加えられる磁気の作用と同様に作用し、その表面エネルギーを系全体によって拡散し、系のゲル化を引き起こす。その析出又はゲル化は、ほんの少量部分の溶媒を留去させた場合でも起こるように調節することができ、粘度上昇よりもはるかに速くて強力な結果を示すことができる。

【0110】

放射線硬化性相変化インク組成物は、また、硬化性エポキシポリアミド複合体ゲル化剤を、インクの約1から約50重量%、より好ましくはインクの約5から約25重量%、最も好ましくはインクの約7から約15重量%であるが、その値はこの範囲の外側でもあり得る量で含む。

30

【0111】

本発明によれば、ゲル化は、また、特に選択されるポリマーによっては、有利には、しかし必ずではなく、非常に少量の溶媒を含む非反応性のポリマーから得られる。それらの溶媒の有用な割合は、インク組成物全体の1%から最高15%（w/w）まで変動し得る。

【0112】

例えば該有機ゲル化剤がカチオン硬化性である（例えば、硬化性官能基が、エポキシ、ビニルエーテル、アリル、スチレン及びその他のビニルベンゼン誘導体、又はオキセタン基を含む）場合、さらなるカチオン硬化性のモノマー又はオリゴマーをインクビヒクル中に含めることができる。

40

【0113】

カチオン硬化性モノマーとしては、例えば、脂環式エポキシド、及び、好ましくは1つ又は複数の多官能脂環式エポキシドを挙げることができる。そのエポキシ基は、参照により本明細書に組み込まれているWO02/06371に記載されているもののような内部又は末端エポキシ基であり得る。多官能ビニルエーテルを使用することもできる。

【0114】

さらなる硬化性モノマー及びオリゴマー並びに硬化性及び非反応性のポリマー及びゲル形成性添加剤は、標準状態における室温で単一相インクの形成を防ぐように選択する。

【0115】

モノマーを選択する基準は、図1、2及び7におけるハンセン溶解度パラメータの位置

50

を参考にする基点に従って以下のようにまとめることができる。

a) 最終のモノマー／オリゴマーの組合せ（1つ又は複数のモノマー）に対するハンセン溶解度パラメータの平均は、選択されたポリマーを直接溶解してはならず、すなわち、この混合物に対する図形中の点はポリマーに対する完全溶解の範囲外である。

b) 最終のモノマー／オリゴマーの組合せに対するハンセン溶解度パラメータの平均は、使用する溶媒の量を最小限とし、上昇温度によるゲル破壊のさらなる利用をするためにポリマー溶解性の境界線に接近していることが好ましい。すなわち、この混合物を表す点は図1、2及び7における溶解性の境界に非常に接近しているがこの領域のちょうど外側であるようにすべきである。

c) 最終的なモノマー／オリゴマーの組合せは低粘度のインク（4000 c p s未満、好ましくは2500 c p s未満、最も好ましくは1000 c p sより下）を生ずるように選択しなければならない。

d) モノマーの選択は、最終用途に合わせ、例えば、フレキシブル食品包装を製造するために使用するにはいくばくかの放射線硬化性モノマーが許容されるのみであり、これは、フレキシブル食品包装用の配合物は、国又は地域の規制に従わなければならないことを意味する。

e) モノマーの沸点は、好ましくは、存在するかもしれない非反応性のどの溶媒のそれよりも、その非反応性の溶媒が留去した後にモノマーをインク層内に保つために、高くなければならない。

【0116】

ハンセン溶解度パラメータチャート上の選択されたモノマー又はオリゴマーは、図1、2及び7に示されている種類のものである。実験的決定は確かに最も信頼性があり、溶解度空間におけるモノマーの最もあり得る値に導き、これらのハンセン溶解度パラメータ値の修正は軽微であることが期待できる。

【0117】

実験的な方法の使用が、本発明による配合物に関して有利に使用することができる多数のUV／EBモノマーに対するハンセン溶解度パラメータの測定を可能にした。これらの値は、例えば、図1、2、及び7に与えられているか又はさらにそれが利用できる場合はより洗練されたコンピューター処理によるプロットに基づいて有利に使用することができる。

【0118】

好ましい放射線硬化性材料は、制限なく、次の群から選択される：トリメチロールプロパントリアクリレート（TMP TA）、1，6-ヘキサンジオールジアクリレート（HD DA）、トリプロピレングリコールジアクリレート（TRPGA）、エトキシ化（3）トリメチロールプロパントリアクリレート（TMP3EOTA）、エトキシ化（6）トリメチロールプロパントリアクリレート（TMP6EOTA）、エトキシ化（9）トリメチロールプロパントリアクリレート（TMP9EOTA）、プロポキシ化（6）トリメチロールプロパントリアクリレート（TMP6POTA）、プロポキシ化（3）グリセリルトリアクリレート（G3POTA）、ジトリメチロールプロパントリアクリレート（DTMP TA）、ジプロピレングリコールジアクリレートDPGDA、エトキシ化（5）ペンタエリスリトールテトラアクリレート（PPTTA）、プロポキシ化（2）ネオペンチルグリコールジアクリレート（NPG2PODA）、エトキシ化（2）1，6-ヘキサンジオールジアクリレート（HD2EODA）。

【0119】

最終インク組成物中のそれがゲル化される前のモノマーの量は、インク組成物全体の0%～80%（w／w）の範囲内、好ましくはインク配合物全体の重量に対して30%～50%の間である。

【0120】

モノマーの添加は、モノマー、オリゴマー、及び非反応性溶媒の組合せが、配合物のハンセン溶解度パラメータに対する制御を常に可能にし、選択されたポリマーに良好な溶解

10

20

30

40

50

作用を与えて低粘度及び高固形分をもたらすので有用である。モノマー類は、それらのより高い沸点のおかげで溶媒と共に留去することはないため、及びそれらは最終の硬化の間に反応して架橋したインク中に入り込んで硬化したインク中にはそれ自体存在しないため、それらは固体中に含まれる。

【0121】

モノマーの代わりにオリゴマーが使用される場合、該非反応性のポリマーは、その選択されたオリゴマーと不相溶であり、非常に低い粘度を有しており、望ましい粘度、好ましくは1000cps～2500cpsの間を有するインクの配合物を可能にするべきである。好ましいオリゴマーの割合は、配合物全体の重量に対して45%～60%の範囲内である。

10

【0122】

モノマーと混合されるかされない推奨されるオリゴマーとしては、低粘度エポキシアクリレート、アミンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシ化ダイズ油アクリレートが挙げられるがこれらに限定されない。オリゴマーは、インク組成物全体の0～80% (w/w) の量で存在し、オリゴマーとモノマーの合計量は、好ましくは、インク組成物全体の10%～35% (w/w) の範囲内である。

【0123】

本特許において、インク添加剤は、希釈剤、着色剤及び／又は相乗剤であり得る。

【0124】

反応性希釈剤物質は、インク中に、例えば、インクの、0～約80重量%、好ましくは約1～約80重量%、より好ましくは約35～約70重量%の量で好ましくは加える。

20

【0125】

該システム用の有用な着色剤としては、以下の非限定のリストのように、全ての主要な有機顔料が挙げられる：Yellow 3、Yellow 12、Yellow 13、Yellow 17、Yellow 74、Yellow 83、Yellow 114、Yellow 121、Yellow 139、Yellow 176、Orange 5、Orange 13、Orange 34、Red 2、Red 53. 1、Red 48. 2、Red 112、Red 170、Red 268、Red 57. 1、Red 148、Red 184、Red 122、Blue 15. 0、Blue 15. 3、Blue 15. 4、Violet 19、Violet 23、Green 7、Green 36及びBlack 7。二酸化チタンのような無機顔料の使用は白インクに対しては必須であり、いくつかの鉄顔料は、特定の用途に対して望ましい。

30

【0126】

添加剤は、特に低粘度で高い顔料負荷を得て、プラスチック基材の濡れ性、引っ掻き抵抗性、抑泡などのようないくつかの最終特性を改良するために配合中で重要な役割を果たす。

【0127】

推奨される主な添加剤としては、Byk 019TH^{商標}、Byk 023^{商標}、Byk 361^{商標}、Byk 3510^{商標}、Disperbyk 163^{商標}、Dysperbyk 168^{商標} (Byk Chemie製)、Foamex N^{商標}、Airex 900^{商標}、Tegorad 2100^{商標}、Tegorad 2500^{商標}、Tego Dispers 651^{商標}、Tego Dispers 685^{商標}、Tego Dispers 710^{商標} (Tego Chemie製)、Solsperse 5000^{商標}、Solsperse 22000^{商標}、Solsperse 32000^{商標}、Solsperse 39000^{商標} (Noveon製)、DC 57^{商標}、DC190^{商標}、DC 200/500^{商標} (Dow Corning製)、Genorad 21^{商標} (Rahn製)、Omni stab 510^{商標} (IGM Resins製) が挙げられるがこれらに限定されない。

40

【0128】

50

着色剤及び添加剤の量は、この技術における通常の範囲内である。しかしながら、着色剤のタイプと量は、ゲルの硬度に影響を及ぼす。

【0129】

本発明に記載されている概念に基づいて、本明細書に記載されている種類の多くの配合の変更が当業者の配合者によって実施され得る。本発明の特許請求の範囲の順守を容認する非反応性溶媒、溶媒可溶性樹脂、モノマー及びオリゴマーに関する多数の選択がある。また、多くの他のモノマー及びオリゴマーに対するハンセン溶解度パラメータは、現在知られていない。そのようなデータは、非常に多くの試験をしなくても本発明の範囲内のインク配合物を開発する助けとなる。

【0130】

本発明は、また、非常に強い色彩を有するインクの配合物を可能にし、それは、言い換えると、薄いインク膜の満足のいく適用を可能にする。そのようなインクは、透明で光沢があり純粋な色のインクを与えるために、よく分散し、安定化させた方法で顔料を組み込むためのモノマー及び／又はオリゴマーと一緒にポリマーを必要とする。塗布されるインクの量は薄いインク層を得る程度のものであり、そのインク層が薄ければ薄いほど、この層は、固体状態、並びに実質的にその上に印刷される他のインク層に対するより硬い基盤に近いためにより硬いものとなる。

【0131】

本発明により配合されるインクは、伝統的なフレキソ印刷機で、また、従来のアニロックスシリンダー及びドクターブレードと共に適用することができるが、そのアニロックスシリンダーは、4つのプロセスカラーに関しては、480ライン/cm近くと2.5 cm³/m²未満（1インチ当たり1200ライン及び1.6 BCM）に、ホワイト及びブラックの色に対しては250ライン/cm～5.5 cm³/m²（1インチ当たり600ライン及び3.5 BCM）に、幅の広いブレード又はAllison Systems CorpによるSuperhoned（登録商標）Goldのようなブレードを用いて改良することが望ましい。

【0132】

本発明の態様によれば、全ての試運転状態で、特に色の最大のトラッピングが300%を下回る（最大で3×100%の色が刷り重ねられる）ときウェットトラッピングを達成するために、乾燥膜の全ての溶媒の完全な除去を確保するために少量の空気注入が使用される。これは、保持される残留臭気又は溶媒の可能性を低減し、特に食品包装の目的に対応する。

【0133】

冷気が、この目的のために通常は適する。これは、ガス燃焼乾燥機を避けることができるため、エネルギーの使用を著しく減少し、CO₂排出の減少に寄与する。これは、本発明のゲル技術及びそれ自体の硬化プロセスにおいて発生する反応熱によるそのゲルの破壊を使用することにより、その結果外部加熱を必要としないことで可能となる。

【0134】

その上、インク層が薄い場合、何らかの残留非反応性溶媒の留去は、はるかに容易に起こり、それは、より低い加熱の必要と、またより速い乾燥とを意味する。これにより、特に、物理的ゲルは、本発明のプロセスの硬化ステップの間の重合反応によって発生する熱によって破壊され、この反応熱が、存在する何らかの非反応性溶媒を留去させるのに十分であるために、どんな外部の熱源の使用も避ける結果となり得る。

【0135】

これまでに述べたように、本発明のプロセスにおける揮発性有機化合物（VOC）排出は、飛躍的に低く、本発明は、印刷工による注意をあまり必要としない非常に低いレベルの非反応性溶媒を含み、また、その他のどのUV/EB又は溶剤型／水性インクと比較しても非常に良好な性能を示す非常に高固形分のインクをもたらすために、既知の印刷プロセスよりも低い。

【0136】

次の表 2 には、同じ操作条件に対する比較結果が示されている。

【表 2】

表2—UV／EB配合物に基づく溶媒排出の比較

	溶媒含量	強度	塗布	生産	インク 使用量	溶媒排出
フレキシインクのタイプ	(%)	(%)	(g/m ²)	(m ²)	(kg)	(kg)
UV／EB—発明品	10%	250%	2	1,000,000m ²	2000	200
標準的溶剤インク	60%	100%	5	1,000,000m ²	5000	3000

10

【0137】

上の表 2 は、通常の溶剤型インクに対する本特許の原則に従って設計された UV／EB 配合物に基づく溶媒排出の比較を示している。揮発性有機化合物排出に関する最終結果は、UV／EB の発明インクにおいては純粋な溶剤型インクより 15 倍少ない排出である。

【0138】

図 1 は、ハンセン溶解度パラメータに基づく本発明の概念を概略図で示している。図 1 は、 δP 、極性ハンセン溶解度パラメータ、対 δh 、水素結合ハンセン溶解度パラメータを使用する。ポリマーに対する全ての良溶媒は、溶解性領域（3つのハンセン溶解度パラメータがあるため溶解性の球）を規定する。これは中心 C 及び半径 R を有する円 A によって図示されている。反応性であってもなくても、円内の溶媒（S）のような全ての液体は、ポリマーを溶解し、一方、モノマー（M）は、その位置が溶解性の球の外側であるために溶解しない。

20

【0139】

図 2 は、図 1 と同じタイプのプロットを用いて非反応性溶媒 S の留去後のインクのハンセン溶解度パラメータにおける変化を示している。これらの図を比較することによって観察されるように、インク中の液体（F）の平均のハンセン溶解度パラメータは、供給された状態における円のちょうど境界内から何らかの非反応性溶媒の除去後にこの境界のちょうど外側に移動する。望ましいゲル形成がそのときもたらされる。

30

【0140】

前に述べたように、所与の場合において、供給されたインクの液体に溶解しない特別のセグメントを有するポリマーを最初からのゲル形成を伴って使用することが可能であり得る。このゲルは印刷プロセスにおける剪断力によって容易に劣化させて、上記のような印刷装置内で転写させることができる液体を提供する。そのゲルは、そのとき、異なる色が、ウェットオンウェット印刷プロセスにおいて塗布されるステップの間に回復する。インクが塗布された後著しい剪断力はなく、そのため、ゲルは再び急速に形成される。

【0141】

当技術分野の熟練した多くの著者、例えば、Van Kevelen 及び Hof ty z er (Van Krevelen, D. W. ; Hof ty z er, P. J. 「ポリマーの特性。化学構造との相関 (Properties of Polymers. Correlation with Chemical Structure)」; Elsevier: NY, 1972)、Hansen (Hansen, Charles (2000) 「ハンセン溶解度パラメータ：ユーザーハンドブック (Hansen Solubility Parameters: A user's handbook)」。Boca Raton, Fla: CRC Press) 及び Hoy (K. L. Hoy, 「溶解度パラメータの Hoy の表 (Hoy tables of solubility parameters)」、Union Carbide Corp.、1985)、によって記載されているように、適切な量での 2 つの化合物の組合せは、理論上の新たな単一溶媒をもたらす

40

50

ことができる。現状において、配合された溶媒 F（50%のモノマー M 及び 50%の溶媒 S）は、S と M の両方をつなぐ線の中央の点を正確に生じる。「新たな溶媒」が溶解性領域内であるため、それは溶媒樹脂 A を溶解することが可能であろう。他方、モノマー M は、高分子量で高沸点であり、フレキシ印刷プロセスにおいて印刷後は、モノマー M よりはるかに揮発性である溶媒 S は留去を開始する。その結果、図中に配合された溶媒 F を示す点は、「残留溶媒」に向かって移動する。図 2 は、50%の溶媒 S が留去し、モノマー M が留去しない後の配合溶媒 F の新たな位置を示す。

【0142】

そのプロセスは、残っている溶媒 S がなくなる点まで続き、配合溶媒 F は、モノマー M が唯一存在する配合物であるために、存在するものはそれと一致する。しかし、その状況のはるか前に、配合溶媒 F は、溶剤系樹脂 A の溶解性領域の外であり、そのとき溶剤系樹脂 A は、モノマー M の媒体中で析出し、オーバープリントプロセスを支えるのに十分であるゲル稠度をインクに与える。実験は、「良好」～「優秀」のカラートラッピング性を有するインクを示す。

【0143】

インクの塗布後及び異なる色のその後のインクの塗布前のインク中の適切なゲルネットワークの形成、並びに全複合体の層状印刷の放射線硬化は、次のステップ：

a) 非反応性ポリマー及び、必要な場合は、少量の非反応性溶媒を、反応性モノマー及びオリゴマーと組み合わせることによって、ウェットオンウェットフレキシ印刷に適する放射線硬化性インク系を配合するステップと、

b) 任意の非反応性溶媒の留去によるハンセン溶解度パラメータ制御として知られる新たなメカニズムによって、非反応性ポリマーの析出を引き起こし、続いて起こるカラーオーバープリントプロセスを支える十分な強度を有するゲルを形成するか、別法では、非反応性溶媒を何ら含まない反応性モノマー及びオリゴマーの混合物中の可溶性及び不溶性の両方のセグメントを有するポリマーが、その不溶性セグメントの析出によって適切なゲル強度を実現することができるように、反応性モノマー及びオリゴマーのみによりハンセン溶解度パラメータを調節することによって、ウェットオンウェット印刷機能を可能とし、インクの塗布中の剪断力が可逆的にそれを液体とし、かくしてその素早い塗布及び硬化を可能にすることを確認するステップと、

c) 全ての続いての色を、上記の新たなメカニズムに基づいて準備し、前記色を塗布してフレキシ印刷プロセスを完了するステップと、

d) 該プロセスの終わりに E B 又は U V 照射を用いて全てのインク層を集合的に同時に硬化するステップと、を含む。

【0144】

この新たなメカニズムは極めて有益であり、配合物中の揮発性、非反応性の溶媒を著しく減少、又は多分排除さえすることができる。

【0145】

この仲間のインクと通例の溶剤型インクの間での操作上の配慮の類似性も、この新たな技術に対する印刷工の容易な適応を確かにする。

【0146】

計算及び提示を簡略化するため、反応性モノマーに対するハンセン分散パラメータ（Hansen dispersion parameter）は、これらの場合に考慮されていないが、それは、システム中のその他の成分の全てが、構造が線状であり、ハロゲン又は分散パラメータを増す種類のその他の大きな原子を有しておらず、これらのハンセン分散パラメータとそれが適度に類似しているためである。

【0147】

本発明によって製造された説明に役立ついくつかの配合物の例を以下に示す。これらの例は、しかしながら、限定するものと解釈することはできない。特許請求の範囲に含まれる代替手段又は変化は、本発明の範囲内であるものと明瞭にみなされるべきである。

【0148】

下の表3は、以下の配合物の例のために選択されているものを含めたいくつかの市販されている通常の原料のハンセン溶解度パラメータを要約している。

【表3】

表3：市場にあるいくつかの通常の原料のハンセン溶解度パラメータ

製品	$\delta_p \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$	$\delta_h \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$	
モノマー			
TMPTA	15.0	9.0	
HDDA	11.2	11.8	
TRPGDA	13.5	10.0	
溶媒			
ジエチルカーボネート	3.1	6.1	
ジメチルカーボネート	3.9	9.7	
Dowanol DPM ¹	4.1	10.2	
Dowanol PM ²	7.2	13.6	
n-ブチルプロピオネート	1.6	3.3	
Proglyde DMM ³	2.1	3.8	
顔料			
カーボンブラック	6.0	5.5	
ポリマー			R ₀
Butvar B76	4.3	12.7	10.4
Parlon P10	6.2	5.3	10.4
Ethocel STD 20	6.9	5.9	9.9
Lutonal IC/1203	2.5	4.6	12.4
Piccoumarone 450L	5.4	5.6	9.4
Elvacite 2016	8.0	5.0	8.2

¹ ジプロピレングリコールメチルエーテル

² プロピレングリコールメチルエーテル

³ ジプロピレングリコールジメチルエーテル

【0149】

(例1)：少量の溶媒を含むインク

配合Aは、わずか5%の溶媒及び0.5%のポリマー（ポリビニルブチラールーButvar（登録商標）B76）を含有する非食品用途のための本発明に従って配合したEB硬化性インク用である：配合Aを下の表4に示す。

10

20

30

40

【表 4】

表4：少量の油媒を含むインク

配合A						
製品	商品名	供給業者	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
添加剤	Omnistab 510	IGM Resins	0.5	0.5	0.5	0.5
添加剤	Tego Glide 432	Tego Chemie	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剤	Tego Dispers 685	Tego Chemie	4.0	2.5	-	-
添加剤	Disperbyk 168	Altana	3.0	5.5	6.5	5.0
モノマー	TMPTA	Cytec	51.0	51.0	51.0	48.5
モノマー	HDDA	Cytec	5.0	5.0	5.0	4.5
エポキシ化大豆油アクリレート	CN111	Sartomer	5.5	6.0	6.0	6.0
添加剤	Solsperse 22000	Noveon	2.0	-	-	-
添加剤	Solsperse 5000	Noveon	-	-	1.5	2.0
イエロー顔料	Irgalite Yellow LCT	CIBA	22.5	-	-	-
マゼンタ顔料	Permanent Rubine L4B 01	Clariant	-	23.0	-	-
シアン顔料	Heliogen LBL 7081D	BASF	-	-	23.0	-
ブラック顔料	Special Black 250	Degussa	-	-	-	27.0
ポリマー	Butvar B76	Solutia	0.5	0.5	0.5	0.5
溶媒	Dowanol PM	Dow	5.0	5.0	5.0	5.0
粘度 (cps)			1500	1750	1350	2100
色濃度	アニロックス : 480 l/cm – 1.85 cm ³ /m ²		1.12	1.35	1.89	1.66

【0150】

製造は、Comexi FW1508中で、インターステーション乾燥装置内で冷気のみを用いて350m/分の生産速度で行い、ESI (Energy Sciences Inc. -ウィルミントン、マサチューセッツ州) 製のEZCure-I DF商標中で、20kGyで硬化した。

【0151】

印刷された材料を接着に関してスコッチ試験法により試験した。その結果を下の表5に示す。

【表 5】

表5：印刷された材料による結果

印刷された	処理	スコッチ
材料	レベル ¹	試験 ²
1- 透明なポリプロピレン	40	合格
2- 真珠光沢のあるポリプロピレン	40	合格
3- 透明なポリエチレン	38	合格
4- 白色ポリエチレン	38	合格
¹ - コロナ処理	² - スコッチ (登録商標) 880	

【0152】

本発明の配合物は、以下のトラッピング値を示し、但し、本発明によって得られた達成値は、既知のオフセット法によって得られた最小値と比較されている。

【表 6】

	達成	ウェブオフセット（最小）
レッド：	75%	65%
グリーン：	67%	75%
ブルー：	50%	70%

【0153】

上記の配合物において達成されたゲル強度が、いくつかの色が最小よりわずかに多く達成するとしても全ての色については最低限の望ましいトラッピング値を確保するには十分ではなかったことが明らかであり、それは、印刷の連続運転中に起こり得る一貫性のなさ及び潜在的な問題を示している。

10

【0154】

上記の配合物を評価するために、その配合物の5%の溶媒のロスの前後のハンセン溶解度パラメータについての全ての変化を次の表6において計算し、次の配合Aを開発した。

【表 7】

表6ーハンセン溶解度パラメータ

配合Aー汎用のモノマー（FDA認可ではない）						
	初期配合（A1）			最終配合（A2）*		
化合物	A1	$\delta h (J/cm^3)^{1/2}$	$\delta p (J/cm^3)^{1/2}$	A2	$\delta h (J/cm^3)^{1/2}$	$\delta p (J/cm^3)^{1/2}$
TMPTA	83.6%	7.524	12.54	91%	8.19	13.65
HDDA	8.2%	0.9676	0.9184	9%	1.062	1.008
TRPGDA	0%	-	-	0%	-	-
Dowanol PM	8.2%	1.1152	0.5904	0%	-	-
合計	100%	9.6068	14.0488	100%	9.252	14.658
*全溶媒の留去後						

20

【0155】

配合物の全ての他の成分を除去し、その配合を、可溶化媒体を形成する化合物に限定した後、配合Aは、TMPTAが83.6%を示し、HDDAは、8.25%に等しく、全配合中の5%の溶媒は、液体媒体の8.2%となるA1の液体化合物の配合を与える。

30

【0156】

最初の配合A1（溶媒留去前）及び配合A2（溶媒留去後）のハンセン溶解度パラメータの変化を以下に示す。

【表 8】

	$\delta h (J/cm^3)^{1/2}$	$\delta p (J/cm^3)^{1/2}$
配合A1	9.6	14.0
配合A2	9.3	14.7

40

【0157】

前の例における不十分なトラッピングのせいで、ゲルの挙動がよく研究され、硬度がゲルそれ自体を最良に示す性質の1つと明らかにされた。

【0158】

ゲルの硬度の測定値を提供するために、不揮発分全体の5重量%、4重量%、3重量%、2重量%、1重量%のポリビニルブチラール（Butvar B76）を含む配合物を、それぞれの基本色（イエロー、マゼンタ、シアン及びブラック）について用意し、Woltest Company—Rua Francisco Mosto, 55—Sao

50

Paul o-05220-005-SP-Brazilによって発行された、ASTM D2240-05「ゴム特性に対する標準試験法 (Standard Test Method for Rubber Property)」に従い、ショア00デュロメータによって測定した。この試験法は、特定のタイプの圧子を特定の条件下で材料中に押し込んだときの侵入に基づいており、それは経験的試験である。

【0159】

各色及び濃度について150gの全配合を製造し、ショア00デュロメータの読み取りヘッドを適用し、正確な測定を得るために、障害物のない平らな表面を残すように缶の中でゲル化させた。

【0160】

この種のデュロメータは、普通は、非常に軟らかいポリマー発泡体、例えば枕及びマットレスに使われるポリウレタンフォームなどを測定するために使用され、正しい測定値は、その値が少なくとも3回の一連の連続した測定で値が安定したときに得られた測定値と考えられる。この試験は、ハンセン溶解度パラメータを調節するために溶媒が配合物中に存在する場合については、ハンセン溶解度パラメータを変え、インクのゲル化を可能にするため十分な量の溶媒が留去した後のゲルについて、又は溶媒を含まない配合物の場合は十分な時間が経った後のゲルについて行なわれる。

硬度は、試料の重量が一定になった15分後に読み取られ、それは、試料が全ての溶媒を失い、ゲル化したインクの最高の硬度に到達したことを意味する。

【0161】

ゲルの硬度を読み取ることのこの可能性は、本発明のインクと溶媒が留去したときの粘度上昇に基づく既知のインクとの間の非常に重要な物理的違いであることが見出された。実際に、非常に高粘度のオフセットインクを読み取る全ての試みは、硬度の値が最初の読み取りで検出されたときでさえ、一連の読み取りは安定せず、デュロメータが粘稠なインク中に沈むために、それが繰り返されるたびにやはり読み取りを行うことができなくなるときの点まで低下するために、全てのタイプの色に対して失敗した。これは粘稠なインクは読み取りのためのゲル化ベースを確立しないためである。

【0162】

図12におけるゲルの硬度の測定値は、得られた結果を非常によく説明しており、イエローインクのみがオーバープリントプロセスを支える十分な稠度を有する。実際に、ゲルの硬度は、使用される顔料のタイプにも依存することが見出された。同一組成物が、イエロー顔料が使用されるときは十分な硬度を有するゲルを提供し、ブラック顔料が使用されるときは、以下で検討するように十分に硬くないゲルを提供する可能性がある。

【0163】

配合Aの組成を、より多い量のポリマーを含むように修正した場合、トラッピング値が、次の例2で示すように劇的に改善された。

【0164】

ポリビニルブチラル (Butvar B76) についてのゲルの硬度対ゲル化剤濃度は、選択された割合の間隔に対しては、ある程度直線状であるが、硬度がショア00で5~6未満に下がったときは、ゲル組織及び稠度が測定装置を支えることができずにインク中に沈む傾向があるためにそれを読み取ることは不可能である。この下限値、すなわち、ショア00で4より下では、ゲル強度は、フレキシオーバープリントプロセスをやはり支えることができないことが経験的試験を行うことによって見出された。

【0165】

ブラックインクの変った挙動を以下のように説明することができる。典型的なカーボンブラック顔料は、それらが容易に通常の溶媒及び／又はポリマーを吸着するようなハンセン溶解度パラメータを有する。これはインク中の液相のハンセン溶解度パラメータに容易に影響を及ぼすことができる。ポリマーの吸収は、特に、例えば、吸着された2つのポリマー分子を有するカーボンブラックの分子量は、個々のポリマー分子のほぼ2倍であるために、急速な粘度の上昇をもたらす。倍増する分子量の粘度に対する影響は、2つの個

10

20

30

40

50

々のポリマー分子のそれより大きい。

【0166】

最も慣用のカーボンブラックについてのデータは、次のハンセン溶解度パラメータ： $\delta P : 6 \text{ (Mpa}^3)^{1/2}$ 及び $\delta H : 5.5 \text{ (Mpa}^3)^{1/2}$ をカーボンブラックに対して示し、ハンセン溶解度パラメータ全体をポリビニルブチラール (Butvar B76) の溶解能力内にする。

【0167】

全ての印刷試験においてブラックの使用は最後の印刷色になるようにプログラム化したので、その結果は不十分なゲルの硬度によって影響されなかった。最初の配合物のトラッピング問題を克服するためと、硬度の評価から得られた情報を取り入れて、以下のように

10

【0168】

(例2)：増量したポリマーを使ったインク

例2においてはポリマーの量を増加した。それは、液体とゲル状態との間の十分な間隔を確保するために、ポリマーネットワーク密度及びハンセン溶解度パラメータにおける変化の量を増大させて、インキングシステムにおけるインクのゲル化を避けることを意味する。表7は、配合Bを示す。

【表9】

表7

20

配合B						
製品	商品名	供給業者	量			
添加剤	Omnistab 510	IGM Resins	0.5	0.5	0.5	0.5
添加剤	Tego Glide 432	Tego Chemie	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剤	Tego Dispers 685	Tego Chemie	4.0	2.5	-	-
添加剤	Disperbyk 168	Altana	3.0	5.5	6.5	5.0
モノマー	TMPTA	Cytec	46.5	46.5	46.5	44.0
モノマー	HDDA	Cytec	3.0	3.0	3.0	2.5
エポキシ化大豆油アクリレート	CN111	Sartomer	5.5	6.0	6.0	6.0
添加剤	Solsperse 22000	Noveon	2.0	-	-	-
添加剤	Solsperse 5000	Noveon	-	-	1.5	2.0
イエロー顔料	Irgalite Yellow LCT	CIBA	22.5	-	-	-
マゼンタ顔料	Permanent Rubine L4B 01	Clariant	-	23.0	-	-
シアン顔料	Heliogen LBL 7081D	BASF	-	-	23.0	-
ブラック顔料	Special Black 250	Degussa	-	-	-	27.0
ポリマー	Butvar B76	Solutia	2.0	2.0	2.0	2.0
溶媒	Dowanol PM	Dow	10.0	10.0	10.0	10.0
粘度 (cps)			1250	1600	1250	1900
濃度	アニロックス : 480 l/cm - 1.85 cm ³ /m ²		0.97	1.32	1.79	1.47

30

【0169】

製造は、Comexi FW1508中で、インターステーション乾燥装置内で冷気のみを用いて350m/分の生産速度で行い、ESI (Energy Sciences Inc. - ウィルミントン、マサチューセッツ州) 製のEZ Cure-I DF商標中で、20kGyで硬化した。

40

【0170】

印刷された材料を接着に関して試験した。その結果を下の表8に示す。

【表 10】

表8：印刷された材料による結果

印刷された 材料	処理 レベル ¹	スコッチ 試験 ²
1- 透明なポリプロピレン	40	合格
2- 真珠光沢のあるポリプロピレン	40	合格
3- 透明なポリエチレン	38	合格
4- 白色ポリエチレン	38	合格
1- コロナ処理	2- スコッチ(登録商標)880	

10

【0171】

前の配合からこれ（配合B）への主な変化は、ポリマー（ポリビニルブチラールーButvar（登録商標）B76）の量が、0.5%から2.0%に、溶媒の量が5%から10%に増えていることである。

【0172】

新しい配合物を検討するときに、非反応性溶媒の量が最終液体混合物のハンセン溶解度パラメータを正しい可溶化を確保するためにPVBの溶解領域の十分内側の点に移動するには配合Aにおいては十分でなかったことが明らかであった。これは最初の配合においてはその配合中のPVBの量のためにそれほどはっきりしていなかった。

20

【0173】

最低レベルの可溶化に適応するために必要な溶媒のレベルは、配合Aの、液体配合物の8.2%又は全体配合の5%の代わりに、液体化合物の17%（配合B全体の10%）と計算し直された。下の表9は、配合B1（溶媒留去前）及びB2（溶媒留去後）についてのハンセン溶解度パラメータに対する新たな状況を示している。

【表 11】

表9－配合B1及びB2に対するハンセン溶解度パラメータ

配合B－汎用のモノマー（FDA認可ではない）						
化合物	初期配合（B1）			最終配合（B2）*		
	B1	δ_h ((J/cm ³) ^{1/2})	δ_p ((J/cm ³) ^{1/2})	B2	δ_h ((J/cm ³) ^{1/2})	δ_p ((J/cm ³) ^{1/2})
TMPTA	78.0%	7.02	11.7	93.9%	8.451	14.085
HDDA	5.0%	0.59	0.56	6.1%	0.7198	0.6832
TRPGDA	0%	-	-	0%	-	-
Dowanol PM	17.0%	1.734	0.697	0%	-	-
合計	100%	9.922	13.484	100%	9.1708	14.7682

30

【0174】

ここでのトラッピングの結果は、以下の値から分かるように大幅に改善されている。

【表 12】

	達成	ウェブオフセット（最小）
レッド：	89%	65%
グリーン：	84%	75%
ブルー：	81%	70%

40

【0175】

50

上のデータが示すようにトラッピング値は、最低の望ましいトラッピングをかなりの差をつけて超えており、また、印刷の実行の間も多く、停止と運転の操作があるにもかかわらず、卓越した安定性を示した。この操作はトラッピングの安定性を試験するには最悪のシナリオである。

【0176】

配合B1におけるハンセン溶解度パラメータは、ゲル形成が目立った傾向のない正しい可溶化を確保するポリマー（PVB）に対する良好な溶解作用を示している。溶媒留去後は、Comexi FW1508における冷氣で350m/分までの使用のみによってさえ、トラッピング値は、非常に満足でき、安定しているとみなされた。ハンセン溶解度パラメータの変化を下に示す。

【表13】

	$\delta h \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$	$\delta p \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
配合B1	9.9	13.5
配合B2	9.2	14.8

【0177】

（例3）：食品包装に対して認可される組成物

食品包装に対してFDA認可されているモノマーのみを使用すること以外は同じ一般的な配合原理を用い、HDDAをTRPGDA（トリプロピレングリコールジアクリレート）と交換することによって前の配合物を変更した。

【0178】

HDDA及び／又はTRPGDAの使用は、両方の場合とも、インク中のメトキシプロパノール（Dowanol PM）のレベルを、その留去後に大気中の揮発性有機化合物に悪影響があるので、できるだけ減らすために、TMPTAをButvar（登録商標）B76の溶解性の境界にできるだけ近づけるようにもって行く。表10は、配合Cを示す。

【表14】

表10：少量の溶媒を含むゲルインク

配合C						
製品	商品名	供給業者	量			
添加剤	Omnistab 510	IGM Resins	0.5	0.5	0.5	0.5
添加剤	Tego Glide 432	Tego Chemie	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剤	Tego Dispers 685	Tego Chemie	4.0	2.5	-	-
添加剤	Disperbyk 168	Altana	3.0	5.5	6.5	5.0
モノマー	TMPTA	Cytec	37.5	37.5	37.5	36.5
モノマー	TRPGDA	Cytec	12.0	12.0	12.0	11.0
エポキシ化大豆油アクリレート	CN111	Sartomer	5.5	6.0	6.0	6.0
添加剤	Solsperse 22000	Noveon	2.0	-	-	-
添加剤	Solsperse 5000	Noveon	-	-	1.5	2.0
イエロー顔料	Irgalite Yellow LCT	CIBA	22.5	-	-	-
マゼンタ顔料	Permanent Rubine L4B 01	Clariant	-	23.0	-	-
シアン顔料	Heliogen LBL 7081D	BASF	-	-	23.0	-
ブラック顔料	Special Black 250	Degussa	-	-	-	27.0
ポリマー	Butvar B76	Solutia	2.0	2.0	2.0	2.0
溶媒	Dowanol PM	Dow	10.0	10.0	10.0	9.0
粘度 (cps)			1370	1640	1280	2100
濃度	アニロックス：480 l/cm - 1.85 cm ³ /m ²		0.93	1.29	1.47	1.37

【0179】

製造は、Comexi FW1508中で、インターステーション乾燥装置内で冷気のみを用いて350m/分の生産速度で行い、ESI (Energy Sciences Inc. - ウィルミントン、マサチューセッツ州) 製のEZ Cure-1 DF 商標中で、20kGyで硬化した。

【0180】

印刷された材料を接着に関して試験した。その結果を下の表11に示す。

【表15】

表11：印刷された材料による結果

印刷された	処理	スコッチ
材料	レベル ¹	試験 ²
1- 透明なポリプロピレン	40	合格
2- 真珠光沢のあるポリプロピレン	40	合格
3- 透明なポリエチレン	38	合格
4- 白色ポリエチレン	38	合格
¹ - コロナ処理	² -Fita Scotch (登録商標) 880	

10

【0181】

ハンセン溶解度パラメータの評価に向けて、下の表12は、溶媒留去前後のこれらの変化を示す。

【表16】

表12－ハンセン溶解度パラメータの変化

配合C－食品包装に対してFDA認可されているモノマー						
	初期配合 (C1)			最終配合 (C2)*		
化合物	C1	$\delta h ((J/cm^3)^{1/2})$	$\delta p ((J/cm^3)^{1/2})$	C2	$\delta h ((J/cm^3)^{1/2})$	$\delta p ((J/cm^3)^{1/2})$
TMPTA	63.0%	5.67	9.45	75.9%	6.831	11.385
HDDA	0.0%	0	0	0.0%	0	0
TRPGDA	20.0%	2	2.7	24.1%	2.41	3.2535
Dowanol PM	17.0%	2.312	1.224	0.0%	0	0
合計	100%	9.982	13.374	100%	9.241	14.6385

C1は、溶媒蒸発前のハンセン溶解度パラメータであり、
C2は、溶媒蒸発後のハンセン溶解度パラメータである。

30

【0182】

ハンセン溶解度パラメータの変化を下に示す。

【表17】

	$\delta h ((J/cm^3)^{1/2})$	$\delta p ((J/cm^3)^{1/2})$
配合 C1	10.0	13.4
配合 C2	9.2	14.6

40

【0183】

得られたトラッピングの調子も、次の結果に示すようにフレキシ印刷プロセスに対して十分に良好であった。

【表 18】

	達成	ウェブオフセット（最小）
レッド：	99%	65%
グリーン：	96%	75%
ブルー：	95%	70%

【0184】

本発明に記載されている概念に基づいて、本明細書に記載されている種類の多くの配合の変更が当業者の配合者によって実施され得る。本発明の特許請求の範囲の順守を容認する非反応性溶媒、溶媒可溶性樹脂、モノマー及びオリゴマーに関する多数の選択がある。また、多くの他のモノマー及びオリゴマーに対するハンセン溶解度パラメータは、現在知られていない。そのようなデータは、非常に多くの試験をしなくても本発明の範囲内のインク配合物を開発する助けとなる。

10

【図 1】

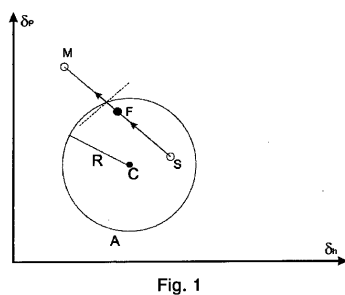


Fig. 1

【図 2】

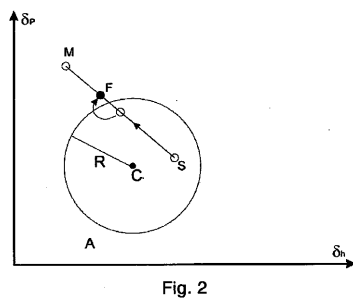


Fig. 2

【図 3】

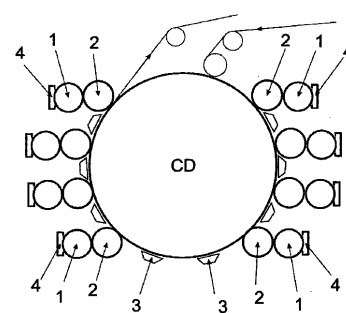


Fig. 3

【図 4】

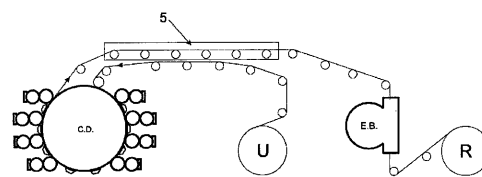


Fig. 4

【図 5】

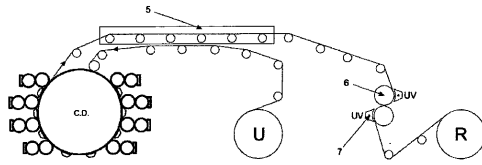


Fig. 5

【図 6】

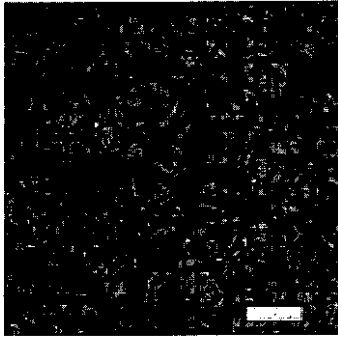
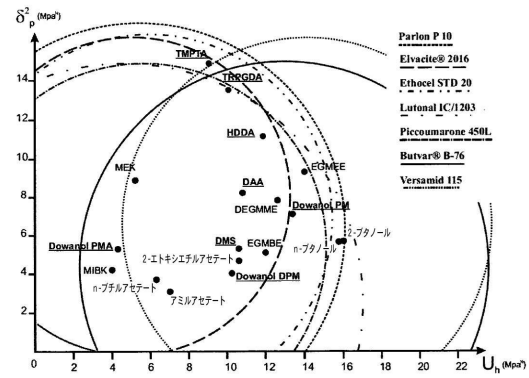
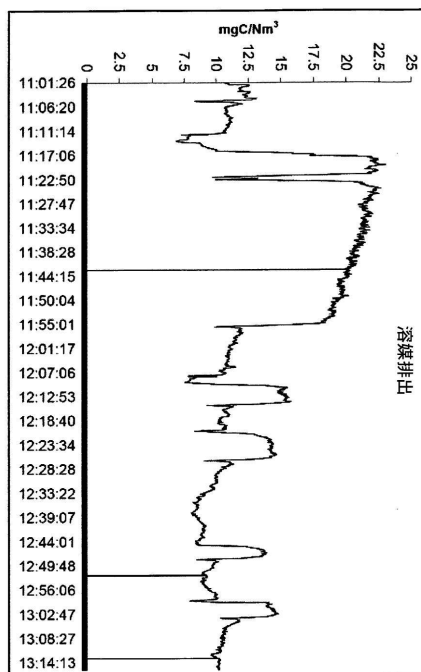


Fig. 6

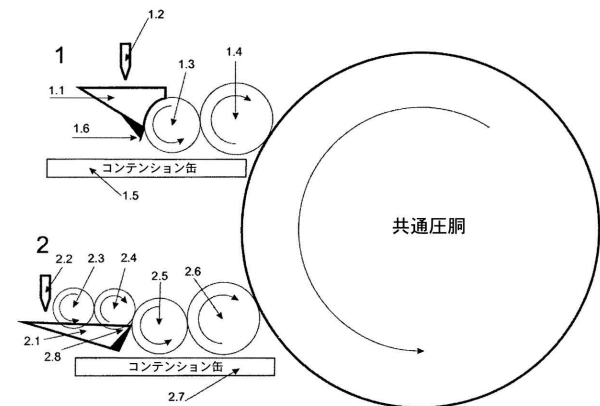
【図 7】



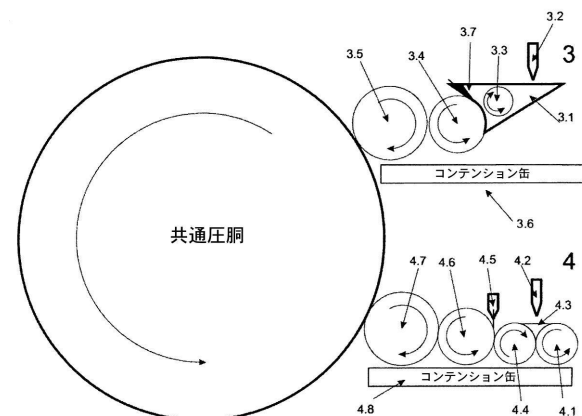
【図 8】



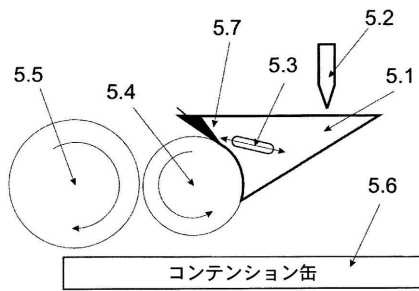
【図 9】



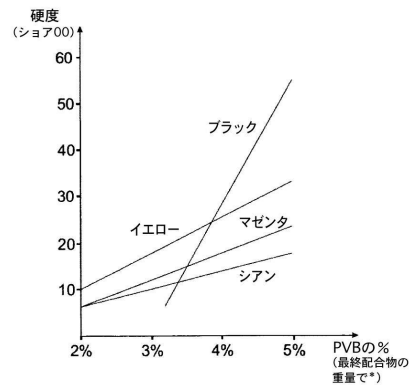
【図 10】



【図 1 1】



【図 1 2】



フロントページの続き

(72)発明者 パデュアン、ウィルソン アンドラーデ
ブラジル国、サンパウロ、サンパウロ、ヴィラ マリアーナ、ルア ドトール マリオ カルディ
ム、515 アパルトメント 11

合議体

審判長 黒瀬 雅一

審判官 植田 高盛

審判官 吉村 尚

(56)参考文献 特表2008-536004号公報
米国特許公開第2008/0218570号明細書
特開2008-170822号公報
特開2007-169462号公報
特表2006-501077号公報
特開平06-40141号公報

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B41M 1/04 , C09D 11/02