

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5501798号
(P5501798)

(45) 発行日 平成26年5月28日(2014.5.28)

(24) 登録日 平成26年3月20日(2014.3.20)

(51) Int.Cl. F 1
B 4 1 N 10/02 (2006.01) B 4 1 N 10/02

請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2010-40435 (P2010-40435)	(73) 特許権者	000183233 住友ゴム工業株式会社
(22) 出願日	平成22年2月25日 (2010.2.25)		兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号
(65) 公開番号	特開2011-173376 (P2011-173376A)	(74) 代理人	100087701 弁理士 稲岡 耕作
(43) 公開日	平成23年9月8日 (2011.9.8)	(74) 代理人	100101328 弁理士 川崎 実夫
審査請求日	平成24年12月3日 (2012.12.3)	(72) 発明者	大久保 博正 兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号 住友ゴム工業株式会社内
		審査官	亀田 宏之
		(56) 参考文献	特開2004-106418 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 印刷ブランケット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも表面ゴム層を備え、前記表面ゴム層は、ゴム分としてエチレンプロピレンジエンゴムを単独で使用するか、またはエチレンプロピレンジエンゴムとブチルゴムとを併用し、前記ゴム分100質量部あたり10質量部以上、50質量部以下の、いずれも溶解度パラメータ値が $8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上、 $11(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であるフタレート系可塑剤、アジペート系可塑剤、およびセバケート系可塑剤からなる群より選ばれた少なくとも1種の可塑剤を含むことを特徴とする印刷ブランケット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オフセット印刷方法等の印刷方法に用いる印刷ブランケットに関するものである。

【背景技術】

【0002】

印刷ブランケットを用いるオフセット印刷方法等においては、インキとして、油性インキ(酸化重合タイプ)やUVインキ(紫外線硬化タイプ)を用いるのが一般的である。

このうち油性インキは古くから使用されており、安価で経済的である。しかしその反面、油性インキは有機溶剤を含むため、作業環境等の保全のためにはその取り扱いに十分に注意を払う必要がある。

10

20

【 0 0 0 3 】

また油性インキは硬化するまでに比較的、長い時間を要するため、印刷物を積み重ねるいわゆる棒積み時に、上に積んだ印刷物の裏面に下側の印刷物のインキが付着するのを防止するためには、印刷後の印刷物の表裏いずれかの面にパウダーを散布する必要がある。そのため、作業環境等の保全のためにはパウダーの飛散防止にも十分に注意を払わなければならない。

【 0 0 0 4 】

一方、UVインキは紫外線照射によって瞬時に硬化するため棒積み時にパウダーを散布する必要がない上、基本的に有機溶剤を含まないため作業環境等の保全という観点で油性インキよりも優れており、近年に至って需要が増加しつつある。

10

油性インキ用の印刷ブランケットとしては、有機溶剤に対する耐膨潤性と加工性を考慮して、インキと直接に接触する表面を構成する表面ゴム層を、アクリロニトリル量が31～35%程度に調整されたアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(NBR)、いわゆる中高ニトリルゴムを単独で用いて形成したり、あるいは前記中高ニトリルゴムと、アクリロニトリル量が異なる他のNBR等とをブレンドした配合ゴムによって形成したりしたものが一般的に用いられる(特許文献1等参照)。

【 0 0 0 5 】

しかしNBRは、UVインキ中に含まれるアクリルモノマーに対して過剰に膨潤するという問題がある。表面ゴム層の表面は、ある程度はインキに膨潤できないと版からのインキの転写性(着肉性)が不十分になって良好な印刷を行えないが、NBRからなる表面ゴム層はUVインキに対して膨潤しすぎる。

20

そして、印刷を繰り返すことで表面ゴム層がUVインキによって過剰に膨潤し、それによって表面ゴム層の厚みが過大に増加するとともに硬さが大幅に低下すると、前記表面ゴム層が外力によって変形しやすくなる。

【 0 0 0 6 】

その結果、版から表面ゴム層へのインキの転写時や、あるいは前記表面ゴム層から被印刷物へのインキの再転写時などにおける、前記表面ゴム層の変形量が大きくなりすぎて印刷品質が低下するという問題を生じる。

したがって、表面ゴム層を中高ニトリルゴム等のNBRによって形成した印刷ブランケットは、UVインキには使用することができない。

30

【 0 0 0 7 】

UVインキ用の印刷ブランケットとしては、アクリルモノマーに対して過剰に膨潤しすぎることはない非極性ゴム、特にエチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)によって表面ゴム層を形成した印刷ブランケットが好適に用いられる。

またEPDMからなる表面ゴム層の硬さを調整するため、前記表面ゴム層中には、例えば溶解度パラメータ値(SP値)が $8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ である前記EPDMとの相溶性に優れた、前記SP値が $6\sim 9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 程度であるパラフィン系やナフテン系などのプロセスオイルを含有させるのが通常である。

【 0 0 0 8 】

オフセット印刷方法等では、印刷品質を維持するために連続印刷の開始時や終了時、あるいは印刷途中の任意の時点で、印刷ブランケットの表面を手動で、あるいは洗浄機を用いて自動で、洗浄液によって洗浄することが行われる(特許文献2等参照)。

40

UVインキの場合、前記洗浄液としては、前記UVインキ中に含まれる、SP値が $12(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 程度のアクリルモノマーとの相溶性が良いグリコール系やエステル系、エーテル系等の洗浄液が好適に使用される。特にエステル系の洗浄液はUVインキを洗浄する能力に優れているため、前記UVインキ用の洗浄液として広く用いられている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

50

【特許文献1】特公平7-17113号公報

【特許文献2】特開平7-228071号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

ところが発明者の検討によると、前記のようにEPDMからなり、パラフィン系やナフテン系等のプロセスオイルを含有させた表面ゴム層は、前記エステル系等の洗浄液によって過剰に膨潤しやすい。

そして、洗浄を繰り返すことで表面ゴム層が洗浄液によって過剰に膨潤し、それによって表面ゴム層の厚みが過大に増加するとともに硬さが大幅に低下すると、前記表面ゴム層が外力によって変形しやすくなって、版から表面ゴム層へのインキの転写時や、あるいは前記表面ゴム層から被印刷物へのインキの再転写時などにおける、前記表面ゴム層の変形量が大きくなりすぎて印刷品質が低下するという問題を生じる。

10

【0011】

本発明の目的は、UVインキの洗浄に適したエステル系等の洗浄液を用いて洗浄を繰り返しても過剰に膨潤せず、常に良好な印刷品質を維持することができる新規な印刷ブランケットを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、少なくとも表面ゴム層を備え、前記表面ゴム層は、ゴム分としてエチレンプロピレンジエンゴムを単独で使用するか、またはエチレンプロピレンジエンゴムとブチルゴムとを併用し、前記ゴム分100質量部あたり10質量部以上、50質量部以下の、いずれも溶解度パラメータ値が $8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上、 $11(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であるフタレート系可塑剤、アジペート系可塑剤、およびセバケート系可塑剤からなる群より選ばれた少なくとも1種の可塑剤を含むことを特徴とする印刷ブランケットである。

20

【0013】

発明者の検討によると、前記3種の可塑剤は、いずれもEPDMからなる印刷ブランケットの表面ゴム層中に含有させた状態で、前記表面ゴム層の表面に前記エステル系等の洗浄液を供給して洗浄作業をする際に、従来のプロセスオイルに比べて、表面ゴム層中から洗浄液中に抽出されやすい特性を有している。

30

そのため印刷ブランケットの洗浄時に、洗浄液が表面ゴム層中に膨潤されると入れ替わりに、前記可塑剤が表面ゴム層中から洗浄液中に抽出されることで、前記表面ゴム層の過剰な膨潤が抑制されて、前記表面ゴム層の厚みが過大に増加したり、硬さが大幅に低下したりすることがなくなる。

【0014】

したがって表面ゴム層は、印刷に適した適度な厚みと硬さと変形量とを維持することができ、常に良好な印刷品質を維持することが可能となる。

なお本発明において、ゴム分100質量部あたりの可塑剤の含有割合が10質量部以上、50質量部以下に限定されるのは、下記の理由による。

40

すなわち可塑剤の含有割合が前記範囲未満では、前記可塑剤を含有させることによる、先に説明した、洗浄時に洗浄液と入れ替わりに表面ゴム層中から抽出されることで、前記表面ゴム層の膨潤を抑制する効果が得られない。

【0015】

一方、含有割合が前記範囲を超えてもそれ以上の効果が得られないだけでなく、過剰の可塑剤が表面ゴム層の表面にブリードして、前記表面の、UVインキに対する濡れ性を変化させたり表面粗さを増加させたり、あるいは版や被印刷物に転移したりして印刷品質を低下させるといった問題を生じる。

なお可塑剤その他の成分のSP値を、本発明では、「塗料の流動と顔料分散」〔植木憲二著、共立出版(株)刊〕の第287頁表13-2のSmallの分子結合定数に基づいて

50

求めた値でもって表すこととする。また混合物のSP値は、同頁第13.1.10項の記載に基づき、混合物を構成する各成分のSP値をモル分率に比例して算術平均した値でもって表すこととする。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、UVインキの洗浄に適したエステル系等の洗浄液を用いて洗浄を繰り返しても過剰に膨潤しないため常に良好な印刷品質を維持することができる新規な印刷ブランケットを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の印刷ブランケットは、少なくとも表面ゴム層を備え、前記表面ゴム層は、ゴム分としてエチレンプロピレンジエンゴムを単独で使用するか、またはエチレンプロピレンジエンゴムとブチルゴムとを併用し、前記ゴム分100質量部あたり10質量部以上、50質量部以下の、いずれも溶解度パラメータ値が $8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上、 $11(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であるフタレート系可塑剤、アジペート系可塑剤、およびセバケート系可塑剤からなる群より選ばれた少なくとも1種の可塑剤を含むことを特徴とするものである。

【0018】

前記のうちEPDMとしては、エチレン、プロピレン、およびジエンの共重合体であって、前記3成分の割合を調整したり、ジエン分の種類（エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン等）を選択したり、あるいは新たな第4の成分を加えたりすることによって合成される、種々の特性を有する各種のEPDMの中から、先に説明したようにUVインキ中に含まれるアクリルモノマーに対して過剰に膨潤しないという非極性ゴムとしてのEPDM本来の特性を有するものがいずれも使用可能である。

【0019】

かかるEPDMの具体例としては、例えば三井化学(株)製のMITSUIEPT4045〔ジエン分：エチリデンノルボルネン、ヨウ素価：超高、エチレン含量：中、ムーニー粘度：45ML(1+4)100〕、住友化学(株)製のエスプレン(登録商標)505A〔エチレン含量50%、ジエン含量9.5%、ムーニー粘度：47ML(1+4)100〕、501A〔エチレン含量52%、ジエン含量4.0%、ムーニー粘度：44ML(1+4)100〕、505〔エチレン含量50%、ジエン含量10.0%、ムーニー粘度：59ML(1+4)125〕、5754〔エチレン含量63%、ジエン含量7.0%、ムーニー粘度：30ML(1+4)100〕、JSR(株)製のJSR(登録商標)EP33〔ジエン分：エチリデンノルボルネン、ジエン含量8.1質量%、C2：52%、ムーニー粘度：28ML(1+4)125〕等の1種または2種以上が挙げられる。

【0020】

ゴム分としては、前記EPDMのみを単独（2種以上のEPDMを併用する場合も含む、以下同様）で使用してもよいし、前記EPDMをブチルゴムと併用してもよい。

ゴム分としてEPDMとブチルゴムとを併用する場合、先に説明した、EDPMをゴム分として用いることによる、アクリルモノマーに対して過剰に膨潤しすぎない特性を維持することを考慮すると、EPDMの含有割合は、ゴム分の総量中の50質量%以上であるのが好ましく、25質量%以上であるのがさらに好ましい。

【0021】

ただし前記特性の点を考慮すると、ゴム分としてはEPDMのみを単独で使用するのが好ましい。

前記ゴム分とともに表面ゴム層を形成する可塑剤のSP値が $8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上、 $11(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下に限定されるのは、下記の理由による。

すなわちSP値が前記範囲未満である可塑剤は、SP値が前記範囲内であるものに比べて洗浄時に表面ゴム層中から洗浄液中に抽出されにくい。そのため洗浄を繰り返すことで

10

20

30

40

50

表面ゴム層が過剰に膨潤しやすくなり、結果として良好な印刷品質を維持することができない。

【0022】

またSP値が前記範囲を超える可塑剤は、EPDMとの相溶性が低いいため表面ゴム層の表面にブリードしやすい。そのため前記ブリードにより、前記表面の、UVインキに対する濡れ性を変化させたり表面粗さを増加させたり、あるいは版や被印刷物に転移したりして印刷品質を低下させるといった問題を生じる。

前記3種の可塑剤のうちフタレート系可塑剤としては、フタル酸エステルであって、前記EPDMの可塑剤として機能しうる種々の化合物のうち、SP値が $8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上、 $11(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であるものが使用可能である。

10

【0023】

前記フタレート系可塑剤としては、例えばフタル酸ジ-n-ブチル〔DBP、SP値： $9.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 〕、フタル酸ジエチル〔DEP、SP値： $10.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 〕、フタル酸ジメチル〔DMP、SP値： $10.7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 〕等の1種または2種以上が挙げられる。

またアジペート系可塑剤としては、脂肪族二塩基酸エステルのうちアジピン酸エステルであって、前記EPDMの可塑剤として機能しうる種々の化合物のうち、SP値が $8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上、 $11(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であるものが使用可能である。

【0024】

20

前記アジペート系可塑剤としては、例えばアジピン酸ジオクチル〔DOA、SP値： $8.7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 〕、アジピン酸ジイソブチル〔DIBA、SP値： $8.9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 〕等の少なくとも1種が挙げられる。

セバケート系可塑剤としては、脂肪族二塩基酸エステルのうちセバシン酸エステルであって、前記EPDMの可塑剤として機能しうる種々の化合物のうち、SP値が $8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上、 $11(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であるものが使用可能である。

【0025】

前記セバケート系可塑剤としては、例えばセバシン酸ジオクチル〔DOS、SP値： $8.6(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 〕等が挙げられる。

30

【0026】

前記可塑剤の含有割合が、ゴム分100質量部あたり10質量部以上、50質量部以下に限定されるのは、下記の理由による。

【0027】

すなわち可塑剤の含有割合が前記範囲未満では、先に説明した、洗浄時に洗浄液と入れ替わりに表面ゴム層中から抽出されて表面ゴム層の膨潤を抑制する働きをする前記可塑剤の量が不足することになる。そのため洗浄を繰り返すことで表面ゴム層が過剰に膨潤しやすくなり、結果として良好な印刷品質を維持することができない。

一方、含有割合が前記範囲を超えてもそれ以上の効果が得られないだけでなく、過剰の可塑剤が表面ゴム層の表面にブリードして、前記表面の、UVインキに対する濡れ性を変化させたり表面粗さを増加させたり、あるいは版や被印刷物に転移したりして印刷品質を低下させるといった問題を生じる。

40

【0028】

なお、洗浄を繰り返した際の表面ゴム層の膨潤をより一層有効に抑制することを考慮すると、ゴム分100質量部あたりの可塑剤の含有割合は、前記範囲内でも20質量部以上であるのが好ましい。

本発明の印刷ブランケットは、前記表面ゴム層を備えること以外は従来同様に構成できる。すなわち印刷ブランケットは、前記表面ゴム層単独で形成してもよいし、前記表面ゴム層と支持体層との積層構造としてもよい。また支持体層としては、合成あるいは天然繊維からなる基布や、多孔質構造を有する圧縮性層等を適宜の層数と配置で積層した任意の

50

構造を有するものがいずれも使用可能である。

【0029】

本発明の印刷ブランケットを製造するためには、まずEPDMを含むゴム分に、前記所定の可塑剤と、例えば加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、スコーチ防止剤、老化防止剤、補強剤、充てん剤、着色剤等の各種添加剤とを配合するとともに溶剤を加えて粘度を調整して表面ゴム層用のゴム糊を調製する。

次に、この表面ゴム層用ゴム糊を支持体層もしくはその前駆体（未加硫のゴム分を含むもの）の上に、所定の厚みとなるように塗布（糊引き）したのち、例えば連続加硫機や加硫缶などを用いて所定の温度に加熱して、前記ゴム糊中のゴム分を加硫させて表面ゴム層を形成する。この際、支持体層の前駆体中の未加硫のゴム分もほぼ同時に加硫される。

10

【0030】

その後、必要に応じて表面ゴム層の表面を所定の表面粗さ、および厚みとなるように研磨すると印刷ブランケットが製造される。

あるいはまた、前記ゴム分に前記所定の可塑剤とその他の添加剤とを配合したゴムコンパウンドを、支持体層またはその前駆体上に、必要に応じて加硫接着のための加硫接着剤やプライマーゴム糊の層を解して積層したのち、同様に連続加硫機や加硫缶などを用いて所定の温度に加熱して、前記ゴムコンパウンド中のゴム分を加硫させて表面ゴム層を形成する。この際、支持体層の前駆体中の未加硫のゴム分もほぼ同時に加硫される。

【0031】

その後、必要に応じて表面ゴム層の表面を所定の表面粗さ、および厚みとなるように研磨すると印刷ブランケットが製造される。

20

前記添加剤のうち加硫剤としては、例えば硫黄、有機含硫黄化合物、有機過酸化物等の1種または2種以上が挙げられる。また有機含硫黄化合物としては4,4'-ジチオジモルホリン等が挙げられ、有機過酸化物としてはベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド等が挙げられる。

【0032】

加硫促進剤としては、例えばテトラメチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のチウラム系加硫促進剤、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸テルル等のジチオカルバミン酸類、ジベンゾチアジルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド等のチアゾール類、トリメチルチオ尿素、N,N'-ジエチルチオ尿素等のチオウレア類、あるいは消石灰、酸化マグネシウム、酸化チタン、リサージ(PbO)等の無機促進剤などの1種または2種以上が挙げられる。

30

【0033】

加硫促進助剤としては、例えば亜鉛華（酸化亜鉛）等の金属酸化物や、あるいはステアリン酸、オレイン酸、綿実脂肪酸等の脂肪酸などの1種または2種以上が挙げられる。

スコーチ防止剤（加硫遅延剤）としては、例えばサリチル酸、無水フタル酸、安息香酸等の芳香族有機酸、N-ニトロソジフェニルアミン、N-ニトロソ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジハイドロキノン、N-ニトロソフェニル- -ナフチルアミン等のニトロソ化合物、あるいはN-シクロヘキシルチオフタルイミド等の1種または2種以上が挙げられる。

40

【0034】

老化防止剤としては、例えば2-メルカプトベンゾイミダゾール等のイミダゾール類、フェニル- -ナフチルアミン、N,N'-ジ- -ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン等のアミン類、あるいはジ-t-ブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、スチレン化フェノール等のフェノール類などの1種または2種以上が挙げられる。

【0035】

50

補強剤としては、例えばシリカ系またはケイ酸塩系のいわゆるホワイトカーボン、カーボンブラック、亜鉛華、表面処理沈降性炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、クレー等の無機補強剤や、あるいはクマロンインデン樹脂、フェノール樹脂、ハイスチレン樹脂（スチレン含有量の多いスチレン-ブタジエン共重合体）等の有機補強剤などの1種または2種以上が挙げられる。

【0036】

充てん剤としては、例えば炭酸カルシウム、クレー、硫酸バリウム、珪藻土、マイカ、アスベスト、グラファイト等の無機充てん剤や、あるいは再生ゴム、粉末ゴム、アスファルト類、スチレン樹脂、にかわ等の有機充てん剤の1種または2種以上が挙げられる。

さらに着色剤としては、各色の顔料等が挙げられる。

10

また前記以外にも、表面ゴム層用ゴム糊には、例えば粘着性付与剤、分散剤等を適宜配合してもよい。

【0037】

支持体層に含まれる圧縮性層としては、各種ゴムに発泡剤を配合して前記ゴムの加硫とともに発泡させるか、または中空状の微小粒子を配合する等して形成される独立気孔構造を有するもの、あるいはゴムに食塩等の粒子を分散させて前記ゴムを加硫した後、温水等で食塩等の粒子を溶解、除去して形成される連続気孔構造を有するもの等が挙げられる。

【実施例】

【0038】

以下の実施例、比較例の印刷ブランケットの製造、特性の測定、および試験を、特記した以外は温度 23 ± 1 、相対湿度 $55 \pm 1\%$ の環境下で実施した。

20

実施例1

（プライマーゴム糊の調製）

下記表1に示す各成分を、その総量（130質量部）の2倍量のトルエンと配合してプライマーゴム糊を調製した。

【0039】

【表1】

表1

成分	質量部
NBR	100
クマロン樹脂	15
亜鉛華	5
ステアリン酸	1
DOA	5
粉末硫黄	2
ノクセラーDM	1
ノクセラーTT	1

30

【0040】

表中の各成分は下記のとおり。

NBR：中高ニトリルゴム、JSR（株）製のN232S、アクリロニトリル量35%

クマロン樹脂：粘着性付与剤

亜鉛華：酸化亜鉛、加硫促進助剤

ステアリン酸：加硫促進助剤

DOA：アジピン酸ジオクチル、可塑剤

粉末硫黄：加硫剤

ノクセラー（登録商標）DM：加硫促進剤、ジベンゾチアジルジスルフィド、大内新興化学工業（株）製

40

50

ノクセラーTT：加硫促進剤、テトラメチルチウラムジスルフィド、大内新興化学工業（株）製

（圧縮性層用ゴム糊の調製）

表2に示す各成分を、その総量（162質量部）の2倍量のトルエンと配合して圧縮性層用ゴム糊を調製した。

【0041】

【表2】

表2

成分	質量部
NBR	100
カーボンブラックHAF	40
亜鉛華	5
ステアリン酸	1
DOA	5
粉末硫黄	2
ノクセラーDM	1
ノクセラーTT	1
マイクロバルーン	7

10

20

【0042】

表中の各成分は下記のとおり。

NBR：日本ゼオン（株）製のNIPOL（登録商標）DN202、アクリロニトリル量31%

カーボンブラックHAF 40：補強剤

亜鉛華：酸化亜鉛、加硫促進助剤

ステアリン酸：加硫促進助剤

DOA：アジピン酸ジオクチル、可塑剤

粉末硫黄：加硫剤

ノクセラーDM：加硫促進剤、ジベンゾチアジルジスルフィド、大内新興化学工業（株）製

ノクセラーTT：加硫促進剤、テトラメチルチウラムジスルフィド、大内新興化学工業（株）製

マイクロバルーン：松本油脂製薬（株）製のマツモトマイクロスフェア（登録商標）F50D

（支持体層前駆体の作製）

1枚の綿布の片面に前記プライマーゴム糊を塗布した後、その上に別の綿布を張り合わせる作業を繰り返して、2枚の綿布を、プライマーゴム糊を介して積層して積層体Aを形成した。

40

【0043】

また、別に用意した1枚の綿布の片面に前記圧縮性層用ゴム糊を塗布した後、連続加硫機を通過させて前記圧縮性層用ゴム糊を加硫すると共に綿布と加硫接着させて、前記マイクロバルーン起源の独立気孔構造を有する圧縮性層と綿布との積層体Bを形成した。加硫条件は圧力19.6kPa、温度140、加硫時間30分間とした。

次いで、先に形成した積層体Aの、露出した片側の綿布の表面に前記プライマーゴム糊を塗布した後、その上に積層体Bを圧縮性層が積層体A上のプライマーゴム糊に接するように張り合わせて、綿布（上層基布）/圧縮性層/綿布（下層基布）/綿布（下層基布）の4層構造を有する支持体層の前駆体を作製した。

【0044】

50

(表面ゴム層用ゴム糊の調製)

E P D M〔三井化学(株)製の M I T S U I E P T 4 0 4 5〕1 0 0 質量部、および可塑剤としてのセバシン酸ジオクチル〔D O S、S P 値：8 . 6 (c a l / c m ³) ^{1 / 2}〕2 0 質量部と、表 3 に示す各成分とを、その総量 (1 6 3 . 3 質量部) の 2 倍量のトルエンと配合して表面ゴム層用ゴム糊を調製した。

【 0 0 4 5 】

【表 3】

表3

成分	質量部
シリカ	30
ノクラックNS-6	1
イプシロンブルー	0.6
亜鉛華 1 号	5
ステアリン酸	1
粉末硫黄	1.5
ノクセラーDM	2
ノクセラーTT	0.7
バルノックR	1
リターダーCTP	0.5

10

20

【 0 0 4 6 】

表中の各成分は下記のとおり。

シリカ：東ソー・シリカ(株)製の N i p s i l (登録商標) V N 3

ノクラック(登録商標) N S - 6：老化防止剤、2, 2 - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール)、大内新興化学工業(株)製

イプシロンブルー：顔料

亜鉛華 1 号：酸化亜鉛、加硫促進助剤

ステアリン酸：加硫促進助剤

粉末硫黄：加硫剤

ノクセラーDM：加硫促進剤、ジベンゾチアジルジスルフィド、大内新興化学工業(株)製

ノクセラーTT：加硫促進剤、テトラメチルチウラムジスルフィド、大内新興化学工業(株)製

バルノック(登録商標) R：加硫剤、4, 4 - ジチオジモルホリン、大内新興化学工業(株)製

リターダーCTP：スコーチ防止剤、N - シクロヘキシルチオフタルイミド、東レ(株)製

30

40

(印刷ブランケットの製造)

先に作製した支持体層の前駆体のうち上層基布としての綿布の表面に、前記表面ゴム層用ゴム糊を塗布し、連続加硫機を通過させて前記表面ゴム層用ゴム糊を加硫させて表面ゴム層を形成するとともに、前駆体中に含まれるプライマーゴム糊を加硫して前記表面ゴム層、各綿布、および圧縮性層を加硫接着させて前記表面ゴム層と一体化された支持体層を形成し、さらに表面ゴム層の表面を研磨して、表面ゴム層 / 綿布(上層基布) / 圧縮性層 / 綿布(下層基布) / 綿布(下層基布)の5層構造を有する印刷ブランケットを製造した。

【 0 0 4 7 】

加硫条件は圧力 1 9 . 6 k P a、温度 1 5 0 、加硫時間 3 0 分間とした。

また各層の厚みは、表面ゴム層が 0 . 4 m m、圧縮性層が 0 . 5 m m、下層基布として

50

の2枚の綿布、および上層基布としての1枚の綿布がいずれも0.3mm、前記下層基布としての2枚の綿布間のプライマーゴム糊の層、および前記2枚のうち最上層の綿布と圧縮性層との間のプライマーゴム糊の層がそれぞれ0.05mmであった。

【0048】

実施例2

可塑剤として、セバシン酸ジオクチルに代えてアジピン酸ジオクチル〔DOA、SP値：8.7(cal/cm³)^{1/2}〕20質量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして表面ゴム層用ゴム糊を調製し、前記表面ゴム層用ゴム糊を用いたこと以外は実施例1と同様にして5層構造を有する印刷ブランケットを製造した。

【0049】

各層の厚みは、いずれも実施例1と同じであった。

実施例3

可塑剤として、セバシン酸ジオクチルに代えてフタル酸ジ-n-ブチル〔DBP、SP値：9.3(cal/cm³)^{1/2}〕20質量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして表面ゴム層用ゴム糊を調製し、前記表面ゴム層用ゴム糊を用いたこと以外は実施例1と同様にして5層構造を有する印刷ブランケットを製造した。

【0050】

各層の厚みは、いずれも実施例1と同じであった。

実施例4

ゴム分として、前記EPDM75質量部とブチルゴム25質量部とを併用するとともに、可塑剤として、セバシン酸ジオクチルに代えてフタル酸ジエチル〔DEP、SP値：10.0(cal/cm³)^{1/2}〕20質量部を用い、かつシリカの量を25質量部としたこと以外は実施例1と同様にして5層構造を有する印刷ブランケットを製造した。

【0051】

各層の厚みは、いずれも実施例1と同じであった。

実施例5

可塑剤として、セバシン酸ジオクチルに代えてフタル酸ジメチル〔DMP、SP値：10.7(cal/cm³)^{1/2}〕20質量部を用い、かつシリカの量を25質量部としたこと以外は実施例1と同様にして5層構造を有する印刷ブランケットを製造した。

【0052】

各層の厚みは、いずれも実施例1と同じであった。

比較例1

可塑剤であるセバシン酸ジオクチルに代えてナフテン系プロセスオイル〔(株)ジャパンエナジー製のプロセスR200、SP値：6.7(cal/cm³)^{1/2}〕20質量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして表面ゴム層用ゴム糊を調製し、前記表面ゴム層用ゴム糊を用いたこと以外は実施例1と同様にして5層構造を有する印刷ブランケットを製造した。

【0053】

各層の厚みは、いずれも実施例1と同じであった。

比較例2

可塑剤であるセバシン酸ジオクチルに代えてパラフィン系プロセスオイル〔富士興産(株)製のプロセスオイルP200、SP値：7.2(cal/cm³)^{1/2}〕20質量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして表面ゴム層用ゴム糊を調製し、前記表面ゴム層用ゴム糊を用いたこと以外は実施例1と同様にして5層構造を有する印刷ブランケットを製造した。

【0054】

各層の厚みは、いずれも実施例1と同じであった。

比較例3

可塑剤として、セバシン酸ジオクチルに代えてフタル酸ジオクチル〔DOP、SP値：7.9(cal/cm³)^{1/2}〕20質量部を用いたこと以外は実施例1と同様にして

10

20

30

40

50

表面ゴム層用ゴム糊を調製し、前記表面ゴム層用ゴム糊を用いたこと以外は実施例 1 と同様に 5 層構造を有する印刷ブランケットを製造した。

【 0 0 5 5 】

各層の厚みは、いずれも実施例 1 と同じであった。

比較例 4

可塑剤として、セバシン酸ジオクチルに代えてポリエステル系可塑剤〔ローム・アンド・ハース・ジャパン(株)製のチオコール TP90B、SP 値：12.6 (cal/cm³)^{1/2}〕20 質量部を用いたこと以外は実施例 1 と同様に 5 層構造を有する印刷ブランケットを製造した。

10

【 0 0 5 6 】

各層の厚みは、いずれも実施例 1 と同じであった。

洗浄液に対する膨潤率測定

実施例、比較例で製造した印刷ブランケットをスライスして表面ゴム層（前記のように厚み 0.3 mm）を取り出した。

次いで前記表面ゴム層を、液温 23 ± 1 に保持したエステル系洗浄液〔日本ポールドウィン(株)製の UV インキ用湿式洗浄布「プリバック」に使用されているエステル系洗浄剤〕に浸漬して 24 時間静置したのち引き上げて体積を測定し、浸漬前の体積に対する変化率 V% を、前記表面ゴム層の膨潤率として求めた。

20

【 0 0 5 7 】

前記膨潤率が小さいほど、表面ゴム層は、洗浄液を用いて洗浄を繰り返した際に過剰に膨潤せず、常に良好な印刷品質を維持することができる。具体的には膨潤率が 50% 以下であるものを良好、50% を越えるものを不良として評価した。

ブリード観察

実施例、比較例で製造した印刷ブランケットを 25 で 168 時間静置後に表面ゴム層の表面を観察して、ブリードの有無を評価した。表面ゴム層の表面にブリードが生じていないことが必要である。

【 0 0 5 8 】

以上の結果を表 4、表 5 に示す。

【 0 0 5 9 】

30

【表 4】

表4

	種類		SP 値	比較例	比較例	比較例	実施例	実施例
				1	2	3	1	2
質量部	R200	O	6.7	20	—	—	—	—
	P200	O	7.2	—	20	—	—	—
	DOP	P	7.9	—	—	20	—	—
	DOS	P	8.6	—	—	—	20	—
	DOA	P	8.7	—	—	—	—	20
評価	膨潤率(%)			60	62	51	35	33
	ブリード			無	無	無	無	無

O：プロセスオイル、P：可塑剤

40

【 0 0 6 0 】

【表5】

表5

	種類		SP 値	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 4
	質量部	DBP	P	9.3	20	—	—
DEP		P	10.0	—	20	—	—
DMP		P	10.7	—	—	20	—
TP90B		P	12.6	—	—	—	20
評価	膨潤率(%)			31	30	29	26
	ブリード			無	無	無	有

○：プロセスオイル、P：可塑剤

【0061】

表4の比較例1、2の結果より、プロセスオイルは洗浄液中には抽出されず、その結果として表面ゴム層は膨潤率が50%を超える過剰な膨潤を生じることが判った。

また比較例3の結果より、可塑剤としてSP値が $8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 未満であるものを用いた場合には、前記可塑剤が洗浄液中に抽出されにくいため、表面ゴム層は膨潤率が50%を超える過剰な膨潤を生じることが判った。

【0062】

また表5の比較例4の結果より、可塑剤としてSP値が $11(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ を超えるものを用いた場合には、前記可塑剤がEPDMとの相溶性が低いため表面ゴム層の表面にブリードしやすいことも判った。

これに対し表4、表5の実施例1～5の結果より、いずれもSP値が $8\sim 11(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ であるフタレート系可塑剤、アジペート系可塑剤、セバケート系可塑剤、またはホスフェート系可塑剤を用いた場合には、これらの可塑剤が、洗浄液の膨潤に伴って前記洗浄液中に良好に抽出される結果、表面ゴム層の膨潤率を50%未満として過剰な膨潤を抑制できることが判った。また、これらの可塑剤はEPDMとの相溶性に優れるため表面ゴム層の表面にブリードしないことも判った。

【0063】

実施例6～9、比較例5、6

可塑剤としてのアジピン酸ジオクチル〔DOA、SP値： $8.7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 〕の含有割合を、ゴム分100質量部あたり5質量部（比較例5）、10質量部（実施例6）、30質量部（実施例7）、40質量部（実施例8）、50質量部（実施例9）、および60質量部（比較例6）としたこと以外は実施例2と同様にして表面ゴム層用ゴム糊を調製し、前記表面ゴム層用ゴム糊を用いたこと以外は実施例2と同様にして5層構造を有する印刷ブランケットを製造した。

【0064】

各層の厚みは、いずれも実施例2と同じであった。

前記各実施例、比較例で製造した印刷ブランケットについて、先の洗浄液に対する膨潤率測定、およびブリードの観察を実施した。結果を、実施例2の結果と併せて表6に示す。

【0065】

10

20

30

40

【表 6】

表6

	種類		SP 値	比較例 5	実施例 6	実施例 2	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 6
	質量部	DOA	P	8.7	5	10	20	30	40	50
評価	膨潤率(%)			62	45	33	24	18	15	10
	ブリード			無	無	無	無	無	無	有

O：プロセスオイル、P：可塑剤

【 0 0 6 6 】

10

表 6 の比較例 5 の結果より、可塑剤として S P 値が $8 \sim 11 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ であるものを用いても、その含有割合がゴム分 100 質量部あたり 10 質量部未満では、前記可塑剤を含有させることによる膨潤を抑制する効果が得られないため、表面ゴム層は膨潤率が 50% を超える過剰な膨潤を生じることが判った。

また比較例 6 の結果より、前記可塑剤の含有割合がゴム分 100 質量部あたり 50 質量部を超える場合には、過剰の可塑剤が表面ゴム層の表面にブリードしてしまうことも判った。

【 0 0 6 7 】

これに対し実施例 2、実施例 6～9 の結果より、前記可塑剤の含有割合をゴム分 100 質量部あたり 10 質量部以上、50 質量部以下とすることで、表面ゴム層の表面へのブ
 リードを防止しながら、前記表面ゴム層の膨潤率を 50% 未満として過剰な膨潤を抑制でき
 ることが判った。

20

また各実施例の結果より、表面ゴム層の膨潤をより一層有効に抑制することを考慮すると、ゴム分 100 質量部あたりの可塑剤の含有割合は、前記範囲内でも 20 質量部以上であるのが好ましいことが判った。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B 4 1 N 1 0 / 0 2