

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6062265号
(P6062265)

(45) 発行日 平成29年1月18日(2017.1.18)

(24) 登録日 平成28年12月22日(2016.12.22)

(51) Int.Cl. F I
B 3 2 B 27/30 (2006.01) B 3 2 B 27/30 A
B 4 1 M 5/00 (2006.01) B 4 1 M 5/00

請求項の数 10 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2013-15334 (P2013-15334)	(73) 特許権者	000102980 リンテック株式会社
(22) 出願日	平成25年1月30日 (2013.1.30)		東京都板橋区本町2 3番2 3号
(65) 公開番号	特開2014-144606 (P2014-144606A)	(74) 代理人	100108833 弁理士 早川 裕司
(43) 公開日	平成26年8月14日 (2014.8.14)	(74) 代理人	100135183 弁理士 大窪 克之
審査請求日	平成27年11月2日 (2015.11.2)	(74) 代理人	100162156 弁理士 村雨 圭介
		(72) 発明者	那須 健司 東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内
		審査官	久保田 葵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 印刷用シート、その印刷用シートを形成するための塗工液、およびその塗工液を用いる印刷用シートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シート状の基材と前記基材の一方の面に積層された印刷用コート層とを備えた、紫外線LEDを硬化用光源とするUVインク用の印刷用シートであって、

前記印刷用コート層は重合体を含有する溶剤系の塗工液から形成されたものであると共に、

前記印刷用コート層は活性エネルギー線重合性官能基を含み、

前記塗工液は前記重合体と架橋可能な架橋剤を含有する

ことを特徴とする印刷用シート。

【請求項 2】

その表面に印刷画像が形成された前記印刷用シートを、23の純水が入ったビーカー内に24時間静置し、前記ビーカーから取り出した前記印刷用シートの表面に残留する水分を拭き取った後、前記印刷用シートの前記印刷画像が形成された側の面に、JIS K 5600-5-6:1999 (ISO 2409:1992) のクロスカット法に基づき、カット間隔1mm、カットライン11本×11本としてマス目数100のクロスカット部を作製し、前記クロスカット部にニチバン社製セロテープ(登録商標)からなる粘着テープを貼付し、前記クロスカット部に貼付された前記粘着テープを引きはがした後に残存するマス目の数が90以上である、請求項1に記載の印刷用シート。

【請求項 3】

前記活性エネルギー線重合性官能基が(メタ)アクリロイル基を含む請求項1または2

に記載の印刷用シート。

【請求項 4】

前記重合体の少なくとも一部が前記活性エネルギー線重合性官能基を有する請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の印刷用シート。

【請求項 5】

前記塗工液は、前記活性エネルギー線重合性官能基および前記架橋剤に対する反応性官能基を有する成分を含む請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の印刷用シート。

【請求項 6】

前記架橋剤は、イソシアネート系化合物を含むことを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の印刷用シート。

10

【請求項 7】

前記重合体はポリエステル系樹脂を含む請求項 6に記載の印刷用シート。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載される印刷用シートが備える印刷用コート層を形成するための塗工液。

【請求項 9】

シート状の基材と前記基材の一方の面に積層された印刷用コート層とを備えた印刷用シートの製造方法であって、

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載される印刷用シートが備える印刷用コート層を形成するための塗工液を用意するステップと、前記塗工液を前記基材の一方の面上に塗布して塗工液の液層を前記基材上に形成するステップと、前記液層を乾燥して前記印刷用コート層として、前記印刷用コート層および前記基材を備えた前記印刷用シートを得るステップとを備えることを特徴とする印刷用シートの製造方法。

20

【請求項 10】

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載される印刷用シートからなる長尺シートの巻取体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は印刷用シート、さらに詳しくは、硬化性インクの印刷用シートに対する密着性を高めるための印刷用コート層を基材とともに備え、紫外線 LED を硬化用光源とする UV インク用の印刷用シートに関する。

30

なお、本明細書において、「シート」にはテープの概念およびフィルム of の概念が含まれるものとする。

【背景技術】

【0002】

例えば特許文献 1 に記載されるように、紫外線 LED (本明細書において「UV-LED」ともいう。)を用いた印刷は、従来の UV ランプを光源とする印刷に比べて、光源の寿命が長く消費電力が少ないためランニングコストが低いという利点を有する。しかも、発生する熱量が相対的に少なくオゾンも発生しにくいことから、排気設備を簡略化できるなどイニシャルコストを低減させることができるという利点も有する。

40

【0003】

ところが、UV-LED を光源として用いた場合には、UV インクが硬化した後のインク (本明細書において「硬化後インク」ともいう。)の被印刷部材である印刷シートへの密着性が低下するという問題が見られる場合がある。

【0004】

その理由の一つに、従来の UV ランプを光源とする印刷の場合には、UV ランプから発生する熱によって印刷用シートの印刷側の面を構成する材料が軟化し、UV インクと印刷側の面との見かけ上の濡れ性が向上していたことが挙げられる。UV-LED の場合には、上記のとおり UV ランプよりも発生する熱量が少ないため、印刷用シートの印刷側の面を

50

構成する材料が軟化しにくい。その結果、印刷用シートの印刷側の面を構成する材料への硬化後インクの投錨効果が得られにくくなって、硬化後インクの密着性が低下してしまう。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2005-742号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

この問題を解決する手段の一つとして、印刷用シートの印刷側の面を構成する材料のガラス転移温度を低下させることが考えられるが、その場合には、印刷用シートの耐ブロッキング性や滑り性を低下させ、コート剤の転着や静電気の発生の原因となり、印刷品質の低下や作業性の低下をもたらす。

また、他の手段として、反応性の高いUVインクを用いることが考えられるが、その場合、反応性に伴い収縮性も高くなるため、UVインクの密着の低下を引き起こす可能性がある。

【0007】

本発明は、UV-LEDを光源とする印刷が行われた場合であっても、上記の問題が発生する可能性を低減させつつ、硬化後インクの印刷用シートに対する密着性を高める手段を提供することを課題とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成すべく検討した結果、印刷用シートにブロッキングが発生したり滑り性が低下したりすることの一因として、印刷用シートの印刷側の面を構成する材料の親水性が高いことが挙げられるとの知見が得られた。この親水性の高い材料は大気中の水分を吸収し、この吸収された水分を介して、印刷用シートの印刷側の面（本明細書において「シートおもて面」ともいう。）を構成する材料と、これに接する材料、巻取体の場合には印刷用シートの基材側の面（本明細書において「シート裏面」ともいう。）を構成する材料とが化学的に相互作用して、ブロッキングの発生や滑り性の低下をもたらしている場合がある。

30

【0009】

以上の知見に基づき完成された本発明は、第1に、シート状の基材と前記基材の一方の面に積層された印刷用コート層とを備えた、紫外線LEDを硬化用光源とするUVインク用の印刷用シートであって、前記印刷用コート層は重合体を含有する溶剤系の塗工液から形成されたものであると共に、前記印刷用コート層は活性エネルギー線重合性官能基を含むことを特徴とする印刷用シートを提供する（発明1）。

【0010】

印刷用コート層を形成するための塗工液を溶剤系とすることで、得られた印刷用コート層を構成する材料は水分を吸収しにくくなり、印刷用シートの印刷側の面、すなわちシートおもて面には水分が存在しにくくなる。それゆえ、印刷用シートはブロッキングが生じにくくなり、滑り性が低下しにくくなる。また、印刷用コート層を形成するための塗工液を溶剤系とすることで、硬化前のUVインク（一般に親油性）の印刷用コート層への濡れ広がりが容易となる。さらに、印刷用コート層に活性エネルギー線重合性官能基を含有させることで、この活性エネルギー線重合性官能基を有する成分が、紫外線等の照射に伴いUVインクと結合する反応が生じる。このため、硬化後インクと印刷用コート層との密着性が向上する。

40

【0011】

上記発明（発明1）において、その表面に印刷画像が形成された前記印刷用シートを、23の純水が入ったビーカー内に24時間静置し、前記ビーカーから取り出した前記印

50

刷用シートの表面に残留する水分を拭き取った後、前記印刷用シートの前記印刷画像が形成された側の面に、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 6 : 1 9 9 9 (I S O 2 4 0 9 : 1 9 9 2) のクロスカット法に基づき、カット間隔 1 mm、カットライン 1 1 本 × 1 1 本 としてマス目数 1 0 0 のクロスカット部を作製し、前記クロスカット部にニチバン社製セロテープ（登録商標）からなる粘着テープを貼付し、前記クロスカット部に貼付された前記粘着テープを引きはがした後に残存するマス目の数が 9 0 以上であることが好ましい（発明 2）。かかる条件を満たす場合には、印刷用シートの耐ブロッキングおよび滑り性がより向上し、しかも UV - L E D を硬化用光源として印刷された場合であっても、得られた硬化後インクの印刷用コート層に対する密着性を特に高めることができる。

【 0 0 1 2 】

上記発明（発明 1 , 2）において、前記活性エネルギー線重合性官能基が（メタ）アクリロイル基を含むことが好ましい（発明 3）。上記発明に係る印刷用シートの使用状態において印刷用コート層上に付着する UV インクは、UV 硬化性を有する官能基としてエチレン性不飽和結合を有する官能基が用いられる場合が多いことから、活性エネルギー線重合性官能基も同様にエチレン性不飽和結合を有する官能基が好ましく、反応性の高さの観点から（メタ）アクリロイル基であることがより好ましい。

【 0 0 1 3 】

上記発明（発明 1 から 3）において、前記重合体の少なくとも一部が前記活性エネルギー線重合性官能基を有することが好ましい（発明 4）。上記のように活性エネルギー線重合性官能基はエチレン性不飽和結合を有する官能基が用いられる場合が多く、この官能基は親油性である。したがって、重合体が活性エネルギー線重合性官能基を有する場合には、重合体の親油性が高まり、溶剤系の溶媒に対して溶解および/または分散しやすくなって、印刷用コート層の厚さの均一性の向上などがもたらされる。また、UV インクに含有される成分と重合体とが紫外線照射によって結合されるため、硬化後のインクの印刷用シートに対する密着性が高まりやすい。

【 0 0 1 4 】

上記発明（発明 1 から 4）において、前記塗工液は前記重合体と架橋可能な架橋剤を含有することが好ましい（発明 5）。塗工液が架橋剤を含有することにより、印刷用コート層はその主剤をなす重合体同士が架橋剤を介して結合する架橋構造を有する。このため、印刷用シートの巻取体に巻締め力が付与されたときなど印刷用コート層に外力が付与された場合に、印刷用シートがその外力に抗することができず過度に変形することが抑制され、ブロッキングなどの不具合が生じにくくなる。また、印刷用シートの変形によって硬化後のインクの印刷用シートに対する密着性が低下する不具合も生じにくい。

【 0 0 1 5 】

上記発明（発明 5）において、前記塗工液は、前記活性エネルギー線重合性官能基および前記架橋剤に対する反応性官能基を有する成分を含むことが好ましい（発明 6）。このような成分を塗工液が含有する場合には、優れた特性を有する印刷用シートを少ない成分数の塗工液で形成することができ、生産管理しやすいなどの製造上の利点を有する。

【 0 0 1 6 】

上記発明（発明 5 , 6）において、前記架橋剤は、イソシアネート系化合物を含むことが好ましい（発明 7）。イソシアネート系化合物による架橋は、架橋反応の程度を制御しやすく、かつ架橋反応してなる架橋結合が加水分解や熱分解を生じにくいいため、好ましい。

【 0 0 1 7 】

上記発明（発明 7）において、前記重合体はポリエステル系樹脂を含むことが好ましい（発明 8）。ポリエステル系樹脂は、末端や側鎖などに水酸基やカルボキシル基を有する場合があり、この中で、特に水酸基はイソシアネート系化合物と架橋反応しやすい。

【 0 0 1 8 】

本発明は、第 2 に、上記発明（発明 1 から 8）のいずれかに係る印刷用シートが備える印刷用コート層を形成するための塗工液を提供する（発明 9）。かかる塗工液を用いるこ

10

20

30

40

50

とで、UVインクの密着に優れた印刷用コート層を製造することが実現される。

【0019】

本発明は、第3に、シート状の基材と前記基材の一方の面に積層された印刷用コート層とを備えた印刷用シートの製造方法であって、上記発明(発明1から8)のいずれかに係る印刷用シートが備える印刷用コート層を形成するための塗工液を用意するステップと、前記塗工液を前記基材の一方の面上に塗布して塗工液の塗膜を前記基材上に形成するステップと、前記塗膜を乾燥して前記印刷用コート層として、前記印刷用コート層および前記基材を備えた前記印刷用シートを得るステップとを備えることを特徴とする印刷用シートの製造方法を提供する(発明10)。

【0020】

かかる製造方法を実施することにより、UVインクの剥離を生じさせにくい印刷用コート層を備える印刷用シートをより安定的に製造することが実現される。

【0021】

本発明は、第4に、上記発明(発明1から8)のいずれかに係る印刷用シートからなる長尺シートの巻取体を提供する(発明11)。

【0022】

かかる巻取体は、シートおもて面に、一周内側または一周外側の印刷用シートのシート裏面が接触する状態となるが、上記のように本発明に係る印刷用シートは溶剤系の塗工液から形成されたものであるため、シートおもて面に水分が存在しにくい。それゆえ、巻取体を繰り出す際にブロッキングが生じにくく、繰り出した印刷用シートは滑り性が低下しにくい。

【発明の効果】

【0023】

本発明に係る印刷用シートは、印刷用コート層を形成するための塗工液が溶剤系であることにより、シートおもて面に水分が存在しにくい。このため、巻取体とされてシートおもて面とシート裏面とが接触する状態とされても、これらの密着性が過度に高まりにくい。したがって、本発明に係る印刷用シートの巻取体は、これを繰り出す際にブロッキングが生じにくく、繰り出した印刷用シートは滑り性に優れる。

また、本発明に係る印刷用シートの印刷用コート層は親油性であるから硬化前のUVインクが印刷用コート層の表面に濡れ広がりやすい。しかも、印刷用コート層が活性エネルギー線重合性官能基を含有するため、この活性エネルギー線重合性官能基を有する成分がUV-LEDからの紫外線によってUVインクと結合する反応が生じる。したがって、本発明に係る印刷用シートを用いれば、UV-LEDを用いた印刷であっても、硬化後インクが印刷用コート層から剥離する不具合が生じにくい。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の実施形態について説明する。

1. 印刷用シート

本発明の一実施形態に係る印刷用シートは、シート状の基材と基材の一方の面に積層された印刷用コート層とを備える。

【0025】

(1) 基材

本実施形態に係る印刷用シートが備える基材の材料は特に限定されず、樹脂系の材料を主成分とする樹脂系シートから構成されていてもよいし、紙系の材料から構成されていてもよく、合成紙から構成されていてもよい。

【0026】

樹脂系シートに係る樹脂としては、例えばポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂等のポリエステル樹脂、アセテート樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合(ABS)樹脂、ポリスチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、

10

20

30

40

50

ポリエステルアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリ-p-フェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエステル樹脂などが挙げられる。基材はこれらの樹脂の一種から構成されていてもよいし、二種以上から構成されていてもよい。

【0027】

後述するように、印刷用コート層を形成するための塗工液が架橋剤、特にイソシアネート系化合物を含む架橋剤を含有する場合には、このイソシアネート系化合物との反応性を高める観点から、基材は、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルエステル樹脂など、樹脂を構成する重合体が縮合型の重合結合により形成されたものであることが好ましく、縮重合により生成する分子が水および/またはアルコールであることがより好ましい。これらの中でも、市場入手の安定性、コストの低さおよび品質の安定性などのバランスに優れたポリエステル樹脂が好ましい。一方、コストの低さや基材の柔軟性の観点からは、ポリオレフィン樹脂が好ましい。

10

【0028】

基材は上記の樹脂系の材料を含有してなる一層のフィルムにより構成されていてもよいし、樹脂系の材料を含有してなるフィルムが複数層積層されて基材を構成していてもよい。また、基材がフィルムからなる場合には、そのフィルムは未延伸のものであってもよいし、縦または横などの一軸方向または二軸方向に延伸されたものであってもよい。

【0029】

基材が紙系の材料から構成される場合の具体例として、グラシン紙、コート紙、上質紙、無塵紙、含浸紙等の紙基材、および上記の紙基材にポリエチレン等の熱可塑性樹脂をラミネートしたラミネート紙が挙げられる。

20

【0030】

基材を構成する材料が着色材料（カーボンブラック、二酸化チタンなどの顔料、および染料が例示される。）を含有することにより、基材が着色されていてもよい。さらに、機械特性を高めたり耐ブロッキング性を付与したりする観点から、基材を構成する材料がシリカなどの微粒子を含有していてもよい。

【0031】

基材の厚さに特に制限はないが、通常10 μ m以上300 μ m以下程度、好ましくは25 μ m以上200 μ m以下である。

30

【0032】

樹脂系シートからなる基材を用いる場合には、その表面に設けられる層との密着性を向上させる目的で、所望により片面または両面に、酸化法や凹凸化法などにより表面処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸処理（湿式）、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理などが挙げられ、また、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理法は基材を構成する材料に応じて適宜選ばれるが、一般にはコロナ放電処理法が効果および操作性などの面から、好ましく用いられる。また、プライマー処理を施すこともできる。

【0033】

(2) 印刷用コート層

本実施形態に係る印刷用シートが備える印刷用コート層は、その主剤をなす重合体を含有する溶剤系の塗工液から形成されたものであって、この印刷用コート層は活性エネルギー線重合性官能基を含む。好ましい一例では上記の塗工液は重合体と架橋可能な架橋剤を含有する。

40

【0034】

(A) 重合体

印刷用コート層の主剤となる重合体の種類は特に限定されない。なお、「主剤」とは、印刷用コート層を構成する材料の中で含有量（質量比）が最も大きいものを意味し、当該材料全体に対して50質量%以上を占める成分であることが好ましい。なお、本明細書において「重合体」とはオリゴマーの概念も含むものとする。

50

【0035】

本実施形態に係る重合体の種類を具体的に例示すれば、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスチレンなどが挙げられる。これらの中でも、後述する架橋構造を形成することが容易である観点から、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタンなどが好ましい。これらの中でポリエステルについてやや詳しく説明する。

【0036】

ポリエステルは、単量体としてのポリオールと多価カルボン酸および/またはカルボン酸無水物（本実施形態において「カルボン酸成分」ともいう。）とが共重合してなるエステル結合を主鎖中に有する重合体である。

【0037】

上記のポリオールの具体例として、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、グリセリン、グリセリンモノアルキルエーテル、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。

【0038】

一方、上記のカルボン酸成分の具体例として、マロン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、コハク酸、グルタル酸、ヘキサクロロエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンヘキサヒドロフタル酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、ダイマー酸、デカジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、トリメシン酸、シクロペンタンジカルボン酸等の多価カルボン酸およびこれらの多価カルボン酸の無水物が挙げられる。

【0039】

これらのポリオールおよびカルボン酸成分の組み合わせは限定されず、ポリエステルは、一種類の組み合わせに係る重合体であってもよいし、複数種類の組み合わせに係る重合体であってもよい。

【0040】

さらに、ポリエステルは、ウレタン変性ポリエステルであってもよい。ウレタン変性ポリエステルの具体例として、上記のポリオールとカルボン酸成分とを縮重合させて得られた重合体の末端にヒドロキシル基を有するポリエステルポリオールに、各種のポリイソシアネート化合物（その具体例は、後述する架橋構造に係る架橋剤に含有されるポリイソシアネート化合物と同様である。）を反応させて得られた重合体（ポリエステルウレタン）などを挙げることができる。本実施形態において、ポリエステル、ウレタン変性ポリエステルなど、エステル結合を主鎖中に有する樹脂材料をポリエステル系樹脂という。ポリエステル系樹脂は、イソシアネート架橋剤と反応して架橋構造を形成しやすいため、本実施形態に係る重合体はポリエステル系樹脂を含むことが好ましい。

【0041】

本実施形態に係る印刷用コート層を形成するための塗工液が架橋剤を含有する場合において、上記の重合体における架橋剤と反応する部位である反応性官能基の具体的な種類は限定されない。架橋剤がイソシアネート系化合物（定義は後述。）を含有する場合には、水酸基、カルボキシル基、アミノ基などが反応性官能基の具体例として挙げられ、この反応性官能基は重合体に係る重合反応に参与するもの（すなわち主鎖形成に参与するもの）でもよいし、付加的に設けられたものであってもよい。例えば、重合体がポリエステル系樹脂を含む場合には、ポリオールに基づく構成単位が水酸基を有していたり、カルボン酸成分に基づく構成単位がカルボン酸を有していたりする場合がある。架橋剤の種類によっては、重合体におけるこれらの残留水酸基や残留カルボン酸が上記の反応性官能基となる場

10

20

30

40

50

合もある。

【0042】

なお、重合体の少なくとも一部が、後述する活性エネルギー線重合性官能基を有することで、印刷用コート層に活性エネルギー線重合性官能基を含むものとしてもよい。この場合には、重合体は溶剤系の塗工液中により均一に溶解および/または分散しやすくなる。このため、溶剤系の塗工液から形成される印刷用コート層の厚さの均一性が向上するなど印刷用コート層の品質が向上しやすくなる。そのような構造を備える重合体（以下、「インク反応性重合体」ともいう。）は、例えば、重合体を形成する重合反応を行う段階において、単量体および/またはオリゴマー（以下、「単量体等」ともいう。）に活性エネルギー線重合性官能基を有する化合物を共存させて、この化合物と単量体等との反応を単量体等の重合反応とともに発生させて重合体の骨格にこの化合物を取り込ませることによって製造することができる。

10

【0043】

(B) 架橋構造

本実施形態に係る印刷用コート層を形成するための塗工液が重合体と架橋可能な架橋剤を含有する場合には、印刷用コート層は架橋剤を介した重合体同士の架橋構造を有する。重合体同士の架橋構造を有することにより印刷用コート層の硬度が高くなるため、印刷用コート層に外力が付与されたときに印刷用コート層が過度に変形したり凝集破壊が生じたりすることが抑制される。それゆえ、印刷用コート層を形成するための塗工液が重合体と架橋可能な架橋剤を含有することにより、印刷用シートの変形によって硬化後のインクの印刷用シートに対する密着性が低下することが生じにくくなる。また、印刷用コート層が変形することに基づくブロッキングも生じにくくなる。

20

【0044】

上記の架橋構造を与える架橋剤の種類は特に限定されない。エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、金属キレート系化合物、アジリジン系化合物等のポリイミン化合物、メラミン樹脂、尿素樹脂、ジアルデヒド類、メチロールポリマー、金属アルコキシド、金属塩等が挙げられる。これらの中でも、架橋剤は、1分子当たりイソシアネート基を2個以上有するポリイソシアネート化合物を含むことが好ましく、ポリイソシアネート化合物からなることがより好ましい。ポリイソシアネート化合物による架橋は、架橋反応の程度を制御しやすく、かつ架橋反応してなる架橋結合が加水分解や熱分解を生じにくい。

30

【0045】

ポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート化合物；ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、シクロペンチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネートなどの脂環式ポリイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート化合物が挙げられる。

【0046】

また、これらの化合物の、ビウレット体、イソシアヌレート体や、これらの化合物と、エチレングリコール、トリメチロールプロパン、ヒマシ油等の非芳香族性低分子活性水素含有化合物との反応物であるアダクト体などの変性体も用いることができる。本明細書において「イソシアネート系化合物」とは、ポリイソシアネート化合物および上記のビウレット体や変性体などポリイソシアネート化合物に基づく化合物であって、架橋性を有するものの総称を意味する。

40

【0047】

本実施形態に係る架橋剤に含有されるイソシアネート系化合物は一種類であってもよいし、複数種類であってもよい。UVインクの密着性の観点から、本実施形態に係る架橋剤に含有されるイソシアネート系化合物はヘキサメチレンジイソシアネート系の化合物を

50

有することが好ましく、さらには、ヘキサメチレンジイソシアネート化合物のイソシアヌレート体であることが、印刷用コート層内での凝集破壊を防ぐ観点から特に好ましい。

【0048】

印刷用コート層を形成するための塗工液に架橋剤を含有させる場合には、その添加量は、重合体100質量部に対して固形分として1質量部以上であることが好ましい。架橋剤量が1質量部以上であると、印刷用コート層の硬度を適度に高め、印刷用コート層上に設けられたUVインクが硬化した際の、印刷用コート層内での凝集破壊の可能性を低減させ、結果的に印刷物の耐擦過性や耐折り曲げ性を向上させることができる。この効果をより安定的に得る観点から、架橋剤量は3質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることが特に好ましい。架橋剤量の上限は特に限定されないが、過度に高い場合には経済的観点から不利益が生じる可能性があり、さらに、印刷用コート層が過度に硬くなると、印刷用シートを巻取体とした際に印刷用シート層が剥離してしまうおそれがある。したがって、架橋剤量は、重合体100質量部に対して固形比で60質量部以下とすることが好ましく、40質量部以下とすることがより好ましく、20質量部以下とすることがさらに好ましい。

10

【0049】

印刷用コート層が架橋構造を有する場合において、印刷用コート層中の重合体同士の架橋構造の程度（換言すれば、架橋点の存在密度）は特に限定されない。適度な架橋密度を持つことにより、印刷用コート層の形状を保ち、印刷品質を維持することがより安定的に実現される。但し、架橋構造の程度（架橋点の存在密度）が過度に高い場合には印刷コート層に接する他の構成要素、特に基材との硬度差が大きくなって界面剥離が生じる可能性が高まることを考慮して、適宜設定すればよい。

20

【0050】

重合体同士の架橋構造の程度を定量的に評価する方法として、ゲル分率が例示される。なお、本実施形態において、ゲル分率は、養生期間経過後のものをいい、具体的には、印刷コート層を形成するための塗工液からなる塗膜を加熱処理した後、23、相対湿度50%の環境下にて7日間保管した後のゲル分率をいう。このゲル分率は50%以上であることが好ましい。かかるゲル分率が50%以上である場合には、UVインクおよび基材の種類によらず、耐ブロッキングおよび滑り性を高めることが可能であり、ゲル分率が60%以上である場合には耐ブロッキング性および滑り性をより高めることが可能であり、ゲル分率が70%以上である場合には耐ブロッキング性および滑り性を特に高めることが可能である。ゲル分率の条件は特に限定されないが、ゲル分率が95%以上である場合には、基材と印刷用コート層との界面剥離の可能性が高まる場合もあるため、ゲル分率は95%程度を上限とすることが好ましい。

30

【0051】

(C) 活性エネルギー線重合性官能基

本実施形態に係る印刷用コート層に含有される活性エネルギー線重合性官能基（以下、「インク反応基」ともいう。）は、活性エネルギー線、すなわち電磁波または荷電粒子線の中でエネルギー量子を有するもの、例えば、紫外線、電子線などを照射することにより、他の化合物に対する結合性を有する官能基であって、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、オキセタン基、イソシアネート基などを含む官能基が挙げられる。なお、本明細書において、（メタ）アクリロイル基とは、アクリロイル基およびメタクリロイル基の両方を意味する。他の類似用語も同様である。

40

【0052】

本実施形態に係る印刷用シートの印刷時において印刷用コート層に付着するUVインクは、UV硬化性を有する官能基としてエチレン性不飽和結合を有する官能基が用いられる場合が多いことから、インク反応基も同様にエチレン性不飽和結合を有する官能基、具体例を挙げればビニル基や（メタ）アクリロイル基であることが好ましく、反応性の高さの観点から（メタ）アクリロイル基であることがより好ましい。

【0053】

50

インク反応基がUV照射によってUVインクと反応すると、印刷用コート層に含有されるインク反応基を部分構造として有する化合物（以下、「インク反応成分」ともいう。）は、硬化したUVインクと化学的に結合する。その結果、インク反応成分と印刷用コート層を構成する他の材料との間で有する相互作用、具体的にはアンカー効果、分子の絡み合い、水素結合などによって、硬化したUVインクは印刷用コートに対する密着力が向上し、硬化に伴いUVインクが収縮しても、UVインクと印刷用コート層との界面での剥離が生じにくくなる。

【0054】

インク反応成分のうち、重合体とは独立して配合した成分の具体例として、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの多官能(メタ)アクリレートが挙げられる。上記の印刷用コート層を構成する他の材料との相互作用が容易となる観点から、少なくとも一つの水酸基が残留した(メタ)アクリレートが好ましい一例として挙げられる。そのような(メタ)アクリレートとして、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトールペンタ(メタ)アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)、2-ヒドロキシプロピルアクリレート(HPA)、4-ヒドロキシブチルアクリレート(4-HBA)などが例示される。インク反応成分の配合量は、重合体100質量部に対し、固形比で0.5~30質量部が好ましく、1~25質量部がさらに好ましく、3~20質量部が特に好ましい。

【0055】

インク反応成分は一種類の化合物から構成されていてもよいし、複数種類の化合物から構成されていてもよい。また、前述のように、本実施形態に係る印刷用コート層に含有される重合体の少なくとも一部がインク反応性重合体であってもよい。インク反応成分は、インク反応基を有する比較的分子量の化合物であってもよいし、インク反応性重合体であってもよい。

【0056】

インク反応性重合体の調製方法は任意である。一例を挙げれば、前述のように、インク反応性重合体を形成するための単量体等の重合反応を行うにあたりインク反応基を有する化合物を共存させて、この化合物と単量体等との反応も進行させることによって、重合体の骨格にこの化合物が取り込まれ、インク反応性重合体を得ることができる。あるいは、インク反応基を有する化合物を共存させずに発生させた重合体に、インク反応基を有する低分子量成分、オリゴマー等を別途配合することによっても得ることができる。

【0057】

(D)他の含有成分

本実施形態に係る印刷用コート層が架橋剤を含有する場合には、架橋剤の架橋反応を促進する観点から架橋促進剤を含有することが好ましい。架橋促進剤の種類は特に限定されず、使用する架橋剤の種類に応じて設定すればよい。一例として、架橋剤がイソシアネー

10

20

30

40

50

ト系化合物を含む場合には、金属有機化合物からなる架橋促進剤が挙げられる。ここで、「金属有機化合物」とは、金属-炭素間結合を少なくとも1つ有する有機金属化合物、および、金属-ヘテロ原子間結合を少なくとも1つ有する金属有機化合物を含む。具体的には、例えば、ジメチルスズジクロライドのような有機金属化合物、ジメチルスズジラウレートのような有機金属化合物の脂肪酸塩、ジメチルスズビス(オクチルチオグリコール酸エステル)塩のような有機金属化合物のチオグリコール酸エステル塩、オクチル酸ビスマスのような金属石鹸が、金属有機化合物の概念に含まれる。なお、金属石鹸とは、脂肪酸のアルカリ金属塩(狭義の石鹸)以外の金属塩をいう。

【0058】

金属有機化合物に含有される金属は特に限定されないが、好ましくは、スズ、亜鉛、鉛、ビスマス、チタン、バナジウム、ジルコニウム、アルミニウムおよびニッケルからなる群から選ばれる1種または2種以上の金属である。上記の金属を有する金属有機化合物が有する化学構造は、金属有機化合物が架橋促進剤として機能する限り特に限定されない。かかる金属有機化合物の具体例として、アルコキシド、カルボキシレート、キレート等の構造を有する化合物が挙げられ、上記の金属のアセチルアセトン錯体、アセチルアセトネート、オクチル酸化合物又はナフテン酸化合物などが好ましい例として挙げられる。これらの有機金属化合物の中でも、架橋促進能に優れることからビスマスを含むものが好ましい。ビスマスを含む金属有機化合物としては、例えば、2-エチルヘキシル酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス等が挙げられる。

【0059】

架橋促進剤の含有量は特に限定されないが、印刷用コート層全体に対して、金属量換算で0.001質量%以上5質量%以下が好ましく、0.01質量%以上2質量%以下がより好ましく、0.05質量%以上1質量%以下が特に好ましい。

【0060】

本実施形態に係る印刷用コート層は上記の成分に加えて、染料、顔料等の着色材料、アニリド系、フェノール系等の酸化防止剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、タルク、二酸化チタン、シリカ、でんぷんなどのフィラー成分、可塑剤、酸化防止剤、光安定剤、分散剤、レベリング剤などを含有してもよい。これらの成分の含有量は任意であるが、これらの成分全体として、印刷用コート層全体に対して10質量%を超えないことが好ましい。

【0061】

(E)印刷用コート層の特性

本実施形態に係る印刷用シートは、これが備える印刷用コート層が溶剤系の塗工液から形成されるため、印刷用コート層は親油性となって水分を吸収しにくくなる。それゆえ、シートおもて面とシート裏面との密着性が過度に高まりにくくなって、本実施形態に係る印刷用シートは耐ブロッキング性および滑り性に優れるものとなる。この優れた耐ブロッキング性および滑り性を印刷用シートに付与するために、本実施形態に係る印刷用コート層は、次に説明する耐水密着性に優れたものである。

【0062】

すなわち、耐水密着性は、その表面に印刷画像が形成された印刷用シートを、23の純水が入ったビーカー内に印刷用シートを24時間浸漬し、ビーカーから取り出した印刷用シートの表面に残留する水分を拭き取った後、印刷用シートの印刷画像が形成された側の面に、JIS K 5600-5-6:1999(ISO 2409:1992)のクロスカット法に基づき、カット間隔1mm、カットライン11本×11本としてマス目数100のクロスカット部を作製し、クロスカット部にニチバン社製ゼロテープ(登録商標)からなる粘着テープを貼付し、クロスカット部に貼付された粘着テープを引きはがした後に残存するマス目の数を測定することによって評価することができる。

【0063】

本実施形態に係る印刷用コート層は、この評価に基づき測定されたマス目の数が、90以上であることが好ましい。このように印刷用コート層は耐水密着性に特に優れる場合に

10

20

30

40

50

は、印刷用コート層は水分を特に吸収しにくいため、印刷用シートは耐ブロッキング性および滑り性に特に優れる。上記のマス目の数は、95以上であることがより好ましい。

【0064】

(F) 印刷用コート層の厚さ

本実施形態に係る印刷用コート層の厚さは特に限定されないが、通常、30nm以上1000nm以下である。この厚さが過度に薄い場合には密着性が低下することが懸念され、過度に厚い場合には生産性が低下したり耐ブロッキング性が低下したりするなどの副次的な問題が発生することが懸念される。印刷用コート層の好ましい厚さは50nm以上400nm以下である。

【0065】

(G) 印刷用コート層の製造方法

本実施形態に係る印刷用コート層は、印刷用コート層を形成するための塗工液を用いて製造される。以下、上記の塗工液について説明した後、その塗工液を用いた印刷用コート層の製造方法について説明する。

【0066】

(i) 印刷用コート層を形成するための塗工液

本実施形態に係る印刷用コート層を形成するための塗工液は、一具体例において、印刷用コート層の主剤となる重合体およびインク反応成分を溶剤系の溶剤とともに含有し、さらに必要に応じて用いられる架橋剤、架橋促進剤などのその他の成分を含有する。以下、この塗工液を「第1の塗工液」ともいう。この第1の塗工液の調製にあたり、重合体とインク反応成分との相互作用が容易となるように、これらの成分をあらかじめ混合してなる混合物を調製し、この混合物と溶媒や架橋剤などの他の成分とを混合してもよい。

【0067】

本明細書において「溶剤系の溶媒」とは、少なくとも一種の有機化合物を含有する溶媒であって、使用環境（具体例を挙げれば、23℃、相対湿度50%、1気圧の環境）において液体の状態にあるものをいう。溶剤系の溶媒を構成する有機化合物は、単独で使用環境において液体の状態であるものからなる場合もあれば、単独では固体の状態にあるが組み合わせられることにより使用環境において液体状態となる有機化合物からなる場合もある。なお、溶剤系の溶媒はその特性に影響を与えない範囲であれば、全溶媒量の10質量%以内で水分を含有していてもよい。

【0068】

上記の第1の塗工液に用いられる溶剤系の溶媒の具体的組成は、印刷用コート層の主剤となる重合体およびインク反応成分を分散または溶解でき、塗布後に乾燥除去することができれば特に限定されない。溶剤系の溶媒の具体例として、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒などを挙げることができる。

【0069】

本実施形態に係る印刷用コート層を形成するための塗工液は、溶剤系の溶媒を含む溶剤系の塗工液であることにより、その塗工液から生成された印刷用コート層は親油性となる。このため、印刷用コート層は水分を吸収しにくくなって、この印刷用コート層からなる面であるシートおもて面には水分が存在しにくい。したがって、印刷用シートが巻取体となってシートおもて面に一周内側または一周外側の印刷用シートのシート裏面が接する状態となっても、これらのシートおもて面とシート裏面との間の密着性は高まりにくい。それゆえ、巻取体から印刷用シートを繰り出す際にブロッキングが生じにくく、かつ繰り出された印刷用シートは滑り性に優れる。

【0070】

また、UVインクは、(メタ)アクリロイル基などの活性エネルギー線重合性官能基を有し、一般的に親油性であるため、印刷用コート層の表面が親油性である場合には、その表面にUVインクが濡れ広がりやすく、UVインクの印刷用コート層に対する接触角が小

10

20

30

40

50

さくなりやすい。このため、紫外線などによりUVインクを硬化させたときに、硬化後のインクの体積に対する印刷用コート層との接触面積の比率が高く、硬化後のインクが印刷用コート層から剥がれにくい。

また、特にエマルジョン系の塗工液の場合、界面活性剤を含んでいるため、耐水性の点でも劣るコート層となる。

【0071】

しかも、上記のように活性エネルギー線重合性官能基は親油性であるから、第1の塗工液のように塗工液の溶媒が溶剤系である場合には、水系の溶媒に比べて、一般的に親油性である活性エネルギー線重合性官能基を含む成分は塗工液に溶解しやすい。このため、溶剤系の塗工液は、水系の塗工液に比べて、活性エネルギー線重合性官能基をインク反応基として有するインク反応成分をより多く含有することが可能である。それゆえ、かかる溶剤系の塗工液から形成された印刷用コート層には、水系の塗工液から形成される印刷用コート層に比べて、インク反応基が多数存在しやすくなる。インク反応成分が印刷用コート層に多数存在する場合には、インク反応成分が有するインク反応基とUVインクの成分とが結合する反応がより生じやすくなる。この結合反応が生じやすいことは、硬化後のインクの印刷用コート層への接触面における単位面積当たりの密着性が高いことを意味する。

【0072】

以上説明したように、溶剤系の塗工液である第1の塗工液から形成された印刷用コート層を備える印刷用シートは、耐ブロッキング性および滑りに性に優れ、かつ、硬化後インクの印刷用コート層に対する密着性が高い。それゆえ、本実施形態に係る印刷用シートは、UV-LEDを用いて印刷が行われた場合であっても、印刷用コート層のガラス転移温度を特段低下させることなく、硬化後インクの印刷用コート層に対する密着性を向上させることができる。しかも、印刷用コート層が親油性であるため、印刷用コート層によって構成されるシートおもて面がシート裏面に重なるように保存されても、これらの間の密着性が高まりにくい。したがって、水系の塗工液から形成された印刷用コート層の場合にはブロッキングが生じたり滑りに性が低下したりする可能性が高まる程度までそのガラス転移温度が低下しても、本実施形態に係る印刷用コート層の場合には、印刷用コート層のガラス転移温度が低下したことに基づく上記の不具合が生じにくい。

【0073】

本実施形態に係る印刷用コート層を形成するための塗工液の別の一具体例として、インク反応基（活性エネルギー線重合性官能基）を有する重合体を溶剤系の溶剤とともに含有し、さらに必要に応じて用いられる架橋剤、架橋促進剤などのその他の成分を含有する塗工液が挙げられる。以下、この塗工液を「第2の塗工液」ともいう。この第2の塗工液の場合も、第1の塗工液と同様に溶媒が溶剤系であるから、得られた印刷用コート層に対する硬化後インクの密着性は高く、かつこの印刷用コート層を備える印刷用シートは耐ブロッキング性および滑りに性に優れる。

【0074】

第2の塗工液の調製にあたりインク反応基を有する重合体を製造する方法は特に限定されない。その製造方法の一例として、インク反応基を有する重合体の単量体および/またはオリゴマーとインク反応基を有する化合物とを共存させた状態で重合反応を行うことにより、このインク反応基を有する化合物を重合体の骨格に取り込ませる方法が挙げられる。この方法によれば、得られた重合体が単位質量あたりに有するインク反応基数（個/g）を容易に見積もることができ、印刷用コート層とUVインクとの相互作用の程度を見積もることが容易となる。また、この方法により得られた重合体は、親油性のインク反応基を含むため、重合体全体の水に対する親和性が低下しやすい。そのような重合体は溶媒（分散媒）が水系の場合には、塗工液中の含有量（溶解量および/または分散量）を高めることが困難となり、印刷用コート層の厚さの制御性が低下する、重ね塗りが必要になって生産性が低下するといった不具合が生じてしまう。

【0075】

本実施形態に係る印刷用コート層を形成するための塗工液における固形分濃度は、第1

10

20

30

40

50

の塗工液のような組成の場合および第2の塗工液の場合のいずれについても、塗工可能な濃度であればよく、特に制限はないが、通常1質量%以上10質量%以下程度、好ましくは2質量%以上5質量%以下である。

【0076】

(iii) 塗工液を用いた印刷用コート層の製造方法

上記の本実施形態に係る塗工液を用いた印刷用コート層製造方法の詳細は特に限定されない。一例を挙げれば次のとおりである。印刷用コート層を形成するための塗工液を用意し、例えばグラビアロール方式、エアナイフ方式、ワイヤーバーコーティング方式などにより、基材の一方の面に塗工液を塗布する。この塗工液からなる塗膜を乾燥させることにより、印刷用コート層が形成される。乾燥条件も特に限定されず、通常環境（例えば23、相対湿度50%）に放置して乾燥させてもよいし、塗膜を加熱してもよい。塗膜を加熱する場合にはその具体的条件は特に限定されず、塗工液に含有される溶剤の特性に応じて条件を適宜設定すればよい。一例として、80～120の環境下に1分間程度存在させることが挙げられる。塗工液が架橋剤を含有する場合には、塗膜の乾燥時に加熱することが好ましい。また、塗工液が架橋剤を含有する場合には、印刷用コート層内で生じる重合体と架橋剤との架橋反応を十分に進行させるために、例えば23、相対湿度50%の環境で養生させることが好ましい。養生期間は特に限定されないが、通常1週間程度とされる場合が多い。

10

【0077】

(3) その他の構成要素

本実施形態に係る印刷用シートは、上記の基材および印刷用コート層以外の構成要素を備えていてもよい。そのような構成要素として、基材における印刷用コート層が形成されている側と反対側の面に形成される粘着剤層が例示される。かかる粘着剤層を形成することにより、本実施形態に係る印刷用シートを印刷用粘着シートとすることができる。

20

【0078】

粘着剤層に用いられる粘着剤としては特に限定されないが、アクリル系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコン系粘着剤等の公知の粘着剤を使用することができる。

【0079】

粘着剤層は、基材の印刷用コート層を有する面とは反対側の面に、粘着剤層を形成するための塗工液を塗布することにより設けてもよいし、剥離材の剥離面に上記の塗工液を塗布して粘着剤層を形成して、この粘着剤層を基材の印刷用コート層側と反対側の面に貼り合わせるにより、剥離材付き粘着剤層を形成してもよい。

30

【0080】

粘着剤層を形成する方法は、特に限定されることがなく通常の方法を使用することができる。例えば、グラビアロール方式、ロールナイフ方式等により形成することができる。

【0081】

本発明において粘着剤層の厚さは特に制限されるものではないが、通常5 μ m以上100 μ m以下の範囲内であり、10 μ m以上50 μ m以下の範囲内であることが好ましい。

【0082】

粘着剤層における基材側と反対側の面は露出させていてもよいが、通常は、使用に供するまでの間において粘着剤層を保護するために剥離材を仮貼着しておく。

40

【0083】

剥離材はシート状の支持基材を備え少なくとも片面が剥離性を有する剥離面からなる。この剥離面は、剥離性を有さない支持基材の表面上に設けられた剥離剤層の支持基材側と反対側の面であってもよいし、剥離性を有する支持基材の表面であってもよい。

【0084】

剥離材の支持基材としては、例えば紙、合成紙、樹脂系フィルムなどが挙げられる。紙としては、例えばグラシン紙、ポリエチレンラミネート紙などが挙げられ、樹脂系フィルムとしては、例えばポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂などのポリオレフィン樹脂、

50

ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂などのポリエステル樹脂、アセテート樹脂、ポリスチレン樹脂、塩化ビニル樹脂などのフィルムなどが挙げられる。剥離剤層を構成する剥離処理剤として、シリコーン樹脂、アルキッド樹脂、フッ素樹脂、長鎖アルキル含有樹脂などが例示される。その表面が剥離性を有する支持基材としては、ポリプロピレン樹脂フィルム、ポリエチレン樹脂フィルムなどのポリオレフィン樹脂フィルム、これらのポリオレフィン樹脂フィルムを紙や他のフィルムにラミネートしたフィルムが例示される。

【0085】

剥離材の支持基材の厚みは特に制限されないが、通常は15 μm以上300 μm以下程度であればよい。

10

【0086】

以上説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、上記実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。

【実施例】

【0087】

以下、実施例等により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例等に限定されるものではない。

【0088】

〔実施例1〕

20

重合体として、ウレタン変性ポリエステル樹脂（東洋紡績社製、パイロンUR1400、固形分：30%、溶剤系）50質量部およびウレタン変性ポリエステル樹脂（東洋紡績社製、パイロンUR3200、固形分：100%）50質量部、活性エネルギー線重合性官能基を有する成分としてペンタエリスリトールテトラアクリレート（新中村化学社製、NKエステルA-TMM-3L、固形分100%）1.5質量部、架橋剤としてヘキサメチレンジイソシアネート系架橋剤（日本ポリウレタン工業社製、コロネートHL、固形分75%）8質量部、および架橋促進剤としてビスマス系金属有機化合物（日本化学産業社製、プキャット25、金属量として25質量%）0.5質量部を混合し、トルエンにて希釈し固形分1.5%の塗工液を調製した。

【0089】

30

基材として厚さ50 μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（東レ社製、ルミラーPET50T-60）の一方の面に、バーコーティングにより上記の塗工液を乾燥後の膜厚が100 nmとなるように塗布し、90℃にて1分間乾燥させた。乾燥後の印刷用シートをさらに23℃、相対湿度50%の条件下で7日間養生して、評価対象としての印刷用シートを得た。なお、乾燥後の膜厚は分光エリブソメーター（J.A. Woollan社製、M-2000）にて測定した。

【0090】

〔実施例2〕

塗工液の調製において、コロネートHLの使用量を1.5質量部とした他は実施例1と同様にして塗工液を得た。以下、実施例1と同様の操作を行って、膜厚が100 nmの印刷用コート層を備える印刷用シートを得た。

40

【0091】

〔実施例3〕

塗工液の調製において、NKエステルA-TMM-3Lの使用量を6質量部とした他は実施例1と同様にして塗工液を得た。以下、実施例1と同様の操作を行って、膜厚が100 nmの印刷用コート層を備える印刷用シートを得た。

【0092】

〔実施例4〕

塗工液の調製において、活性エネルギー線重合性官能基を有する成分としてペンタエリスリトールテトラアクリレート（新中村化学社製、NKエステルA-TMMT、固形分1

50

00%)を1.5質量部用い、コロネートHLの使用量を10質量部とした他は、実施例1と同様にして塗工液を得た。以下、実施例1と同様の操作を行って、膜厚が100nmの印刷用コート層を備える印刷用シートを得た。

【0093】

〔実施例5〕

塗工液の調製において、活性エネルギー線重合性官能基を有する成分としてジペンタエリスリトールペンタアクリレート(サトマー社製、SR399E、固形分100%)を1.5質量部用い、コロネートHLの使用量を10質量部とした他は、実施例1と同様にして塗工液を得た。以下、実施例1と同様の操作を行って、膜厚が100nmの印刷用コート層を備える印刷用シートを得た。

10

【0094】

〔実施例6〕

塗工液の調製において、活性エネルギー線重合性官能基を有する成分としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(新中村化学社製、NKエステルA-DPH、固形分100%)を1.5質量部用い、コロネートHLの使用量を10質量部とした他は、実施例1と同様にして塗工液を得た。以下、実施例1と同様の操作を行って、膜厚が100nmの印刷用コート層を備える印刷用シートを得た。

【0095】

〔実施例7〕

塗工液の調製において、コロネートHLを添加しなかった他は実施例1と同様にして塗工液を得た。以下、実施例1と同様の操作を行って、膜厚が100nmの印刷用コート層を備える印刷用シートを得た。

20

【0096】

〔比較例1〕

塗工液の調製において、活性エネルギー線重合性官能基および架橋剤を配合しなかった他は実施例1と同様にして塗工液を得た。以下、実施例1と同様の操作を行って、膜厚が100nmの印刷用コート層を備える印刷用シートを得た。

【0097】

〔比較例2〕

重合体として、水分散ポリエステル樹脂(東洋紡績社製、バイロナールMD-1100、固形分:30%、水系)100質量部に活性エネルギー線重合性官能基としてポリエチレングリコールジアクリレート(サトマー社製、SR344、固形分100%)を7質量部混合し、水とイソプロピルアルコールの混合溶媒(水40質量%、イソプロピルアルコール60質量%)にて希釈し、固形分1.5質量%の塗工液を得た。以下、実施例1と同様の操作を行って、膜厚が100nmの印刷用コート層を備える印刷用シートを得た。

30

【0098】

〔試験例1〕<UVインキの耐剥離性評価>

(印刷条件)

実施例および比較例で得られた印刷用シートのそれぞれについて、印刷用コート層面にLED用UVインキ(T&K TOKA社製、UV161-LED白)を用いてフレキシソ印刷機(松尾産業社製、イージーブルーフ、スチールアニロックスローラー、180線、セル容量:16.6cm³/m²)でフレキシソ印刷を施し、UV照射(UV-LEDランプ)を行って印刷画像を得た。

40

【0099】

(密着性評価)

上記の印刷を行うことにより印刷画像が形成された印刷用シートのそれぞれを、23、相対湿度50%の環境下に24時間静置した。その後、印刷画像が形成された印刷用シートの印刷画像が形成された側の面に、JIS K 5600-5-6:1999(ISO 2409:1992)のクロスカット法に基づき、カット間隔1mm、カットライン11本×11本としてマス目数100のクロスカット部を作製し、インキと印刷用シート

50

との密着性を評価した。クロスカット部にニチバン社製セロテープ（登録商標）を貼付し、テープ引きはがし後に残存するマス目の数を x として、残存率を $x / 100$ で表した。 $x / 100$ の値が $90 / 100$ 以上を合格とした。評価結果を表1に示す。

【0100】

〔試験例2〕＜UVインキの耐水密着性評価＞

試験例1と同様の印刷条件にて印刷を行うことにより、印刷画像が形成された印刷用シートを得た。23の純水が入ったビーカー内に各印刷用シートを24時間浸漬した。浸漬後の印刷用シートにおける印刷画像が形成された側の面に、JIS K 5600-5-6:1999 (ISO 2409:1992)のクロスカット法に基づき、カット間隔1mm、カットライン11本 \times 11本としてマス目数100のクロスカット部を作製し、インキと印刷用シートとの耐水密着性を評価した。クロスカット部にニチバン社製セロテープ（登録商標）を貼付し、テープ引きはがし後に残存するマス目の数を x として、残存率を $x / 100$ で表した。 $x / 100$ の値が $90 / 100$ 以上を合格とした。評価結果を表1に示す。

10

【0101】

〔試験例3〕＜耐擦過性評価＞

試験例1と同様の印刷条件にて印刷を行うことにより印刷画像が形成された印刷用シートを得た。各印刷用シートについて、コイン（500円玉）の端部を印刷用シートの印刷面にあて、印刷面を強く10往復し、以下の基準にて評価した。評価結果を表1に示す。

- A：印刷面の変化は確認されない。
- B：若干印刷面に擦過跡が確認された。
- C：印刷が剥がれ、基材フィルムが見えた。

20

【0102】

〔試験例4〕＜耐折り曲げ性評価＞

実施例および比較例で得られた印刷用シートのそれぞれを10cm \times 10cmサイズに切り出し、試験片とした。各試験片を印刷面同士が接するように折り曲げて、次に、同試験片の印刷面と反対の面同士が接するように同じ箇所を折り曲げた。この操作を5回繰り返した後、折り目部分の、印刷の剥がれの有無を評価した。評価結果を表1に示す。

- A：剥がれは確認されない。
- B：若干剥がれが確認された。
- C：印刷が剥がれ、基材フィルムが見えた。

30

【0103】

【表 1】

	密着性	耐水密着性	耐擦過性	耐折り曲げ性
実施例1	100/100	100/100	A	A
実施例2	100/100	100/100	A	A
実施例3	100/100	100/100	A	A
実施例4	100/100	100/100	A	A
実施例5	100/100	100/100	A	A
実施例6	100/100	100/100	A	A
実施例7	90/100	90/100	B	B
比較例1	0/100	0/100	C	C
比較例2	0/100	0/100	C	C

10

20

【産業上の利用可能性】

【0104】

本発明の印刷用シートは、シートおもて面とシート裏面との密着性が高まりにくく、しかも硬化後インクの印刷用シートに対する密着性が高められているため、UV-LEDを用いた印刷であっても、得られる印刷物において硬化インクが印刷用シート層から剥離しにくい。それゆえ、本発明の印刷用シートは、UV-LEDを用いた印刷に好適に使用できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2010-173085(JP,A)
特開2012-087291(JP,A)
特開2013-203069(JP,A)
特開2002-285071(JP,A)
特開2012-000934(JP,A)
特開2009-220296(JP,A)
特開平10-307201(JP,A)
米国特許出願公開第2011/0221839(US,A1)
特開2009-045875(JP,A)
米国特許出願公開第2002/0098340(US,A1)
特表2000-513663(JP,A)
特公平01-057675(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00
B41M 5/00 - 5/03
5/04 - 5/10
99/00