

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-500196
(P2018-500196A)

(43) 公表日 平成30年1月11日(2018.1.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 C 1/10 (2006.01)	B 4 1 C 1/10	2H084
B 4 1 M 1/06 (2006.01)	B 4 1 M 1/06	2H113
B 4 1 N 1/14 (2006.01)	B 4 1 N 1/14	2H114
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 100	2H186
B 4 1 M 5/50 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 120	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-522931 (P2017-522931)
 (86) (22) 出願日 平成27年11月2日 (2015.11.2)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年4月27日 (2017.4.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/075389
 (87) 国際公開番号 W02016/071255
 (87) 国際公開日 平成28年5月12日 (2016.5.12)
 (31) 優先権主張番号 14192061.1
 (32) 優先日 平成26年11月6日 (2014.11.6)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 507253473
 アグファ・グラフィクス・ナムローゼ・フエンノートシャツプ
 ベルギー・2640モルトセル・セブテストラート27
 (74) 代理人 110000741
 特許業務法人小田島特許事務所
 (72) 発明者 デスメット, テイム
 ベルギー・ビー-2640モルトセル・セブテストラート27・アイビーデパートメント3622・アグファ・グラフィクス・ナムローゼ・フエンノートシャツプ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版の前駆体を製造する方法

(57) 【要約】

印刷領域および非印刷領域よりなる平版印刷画像を含む平版印刷版を製造するための本発明に従う方法は、
 - 親水性支持体上に第1の硬化性流体の小滴を噴出しそして硬化させ、それにより平版印刷画像の印刷領域を形成し、
 - 平版印刷画像の非印刷領域中に第2の硬化性流体の小滴を噴出しそして硬化させ、それにより親水性支持体上に親水性保護層を形成する：工程を含む。

【選択図】 図1

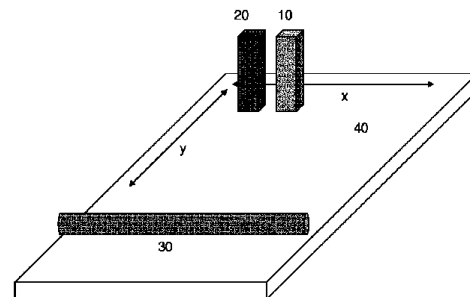


Figure 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

- 親水性支持体上に第 1 の硬化性流体の小滴を噴出しそして硬化させ、それにより平版印刷画像の印刷領域を形成し、
- 平版印刷画像の非印刷領域中に第 2 の硬化性流体の小滴を噴出しそして硬化させ、それにより親水性支持体上に親水性保護層を形成する：
工程を含む、印刷領域および非印刷領域よりなる平版印刷画像を含む平版印刷版を製造する方法。

【請求項 2】

第 1 および第 2 の硬化性流体を噴出しそして硬化させる工程の順序が、平版印刷画像の画像内容に左右される、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 3】

第 1 および第 2 の硬化性流体の噴出された小滴が単一工程で硬化される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

硬化が紫外線に対する暴露により実施される、前記請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

親水性保護層上への付着 (d e p o s i t i o n) の 1 分後に測定された、3 μ l の、水または印刷準備のできた湿し水の小滴の静止接触角 (S t a t i c C o n t a c t A n g l e) (S C A) が 1 0 ° 未満である、前記請求項のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 6】

更に、

- 印刷機上に、平版印刷画像および親水性保護層を含む平版印刷版を取り付け、
- 平版印刷版にインキおよび湿し水を供給し、そして紙にインキを移動させる：

工程を含み、

そこで、保護層が湿し水および / またはインキにより、実質的に完全に除去される、前記請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

第 2 の硬化性流体が、硬化性流体の総重量に対して、少なくとも 7 5 重量 % の単官能親水性モノマーを含む、前記請求項のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 8】

単官能親水性モノマーが、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、マレイミド、イタコネート、ビニルエステル、ビニルエーテル、アリルエーテルおよびアリルエステルよりなる群から選択される、エチレン様不飽和の重合可能な基を含む、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

単官能親水性モノマーが、スルホン酸もしくはその塩、カルボン酸もしくはその塩、リン酸もしくはその塩のモノ - もしくはジエステル、ホスホン酸もしくはその塩、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ポリエチレングリコール、環状アミドおよびヒドロキシル基よりなる群から選択される親水性官能基を含む、請求項 7 または 8 に記載の方法。

40

【請求項 10】

親水性支持体が粗面化されそして陽極酸化されたアルミニウム支持体である、前記請求項のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

粗面化されそして陽極酸化されたアルミニウム支持体がシリケート処理にされた、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

親水性支持体の表面に、フルオロ界面活性剤 (f l u o r o s u r f a c t a n t) が適用された、前記請求項のいずれかに記載の方法。

50

【請求項 1 3】

第 1 の硬化性流体が平版印刷版の印刷領域を形成することができ、そして第 2 の硬化性流体が印刷版の非印刷領域中の平版印刷支持体上に親水性保護層を形成することができる、第 1 および第 2 の硬化性流体を含むセット。

【請求項 1 4】

第 1 および第 2 の硬化性流体が両方とも UV 硬化性流体である、請求項 1 3 記載のセット。

【請求項 1 5】

第 1 および第 2 の硬化性流体が両方とも 2 5 および 9 0 s⁻¹ のずり速度において 6 0 m P a . s 未満の粘度を有する、請求項 1 3 または 1 4 記載のセット。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は平版 (l i t h o g r a p h i c) 印刷版を製造する方法に関する。より具体的には本発明は、インキジェットによる、平版印刷版を製造する、正に工程の少ない (p r o c e s s l e s s) 方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

平版印刷は典型的には、輪転印刷機のシリンダー上に取付けられる平版印刷版の使用を伴う。印刷版はその版面上に平版印刷画像を担持し、そして前記画像にインキを適用し、次にマスター (m a s t e r) から、典型的には紙であるレシーバー材料上にインキを移動する工程によりプリントが得られる。従来の平版印刷において、インキ並びに湿し水 (f o u n t a i n s o l u t i o n) [湿し液 (d a m p e n i n g l i q u i d) と呼ばれる] は、親油性 (または疎水性、すなわちインキ受容性、撥水性) 領域並びに親水性 (または疎油性、すなわち水受容性、撥インキ性) 領域よりなる平版印刷画像に供給される。いわゆる乾平版印刷 (d r i o g r a p h i c p r i n t i n g) において、平版印刷画像はインキ受容性およびインキ忌避性 (インキ反撥性) 領域よりなり、そして乾平版印刷時にはインキのみがマスターに供給される。

20

【0003】

平版印刷版は典型的には、画像様の露出、および平版前駆体と呼ばれる画像化材料の処理により得られる。前駆体の被膜は典型的には、レーザーのようなデジタルで調整される露出装置により、熱または光に画像様に露出され、それが、融除 (a b l a t i o n) 、重合、ポリマーの架橋もしくは熱可塑性ポリマーラテックスの粒子凝結 (c o a g u l a t i o n) による不溶化、分子間相互作用の破壊もしくは現像バリヤー層の透過性増加による可溶化のような (物理) 化学的プロセスの引き金を引く。幾つかの平版前駆体は、露出直後に平版印刷画像を形成することができるが、露出は被膜の露出領域と非露出領域間で、現像剤中の溶解度または溶解速度の差異をもたらすので、大部分の一般的な平版の前駆体は湿式処理を必要とする。ポジ型の平版においては、被膜の露出領域は現像剤に溶解し、他方、非露出領域は現像剤に抵抗性のままである。ネガ型の平版においては、被膜の非露出領域は現像剤に溶解し、他方、露出領域は現像剤に抵抗性のままである。大部分の平版は親水性支持体上に疎水性被膜を含むので、現像剤に抵抗性のままの領域が、平版のインキ受容性の印刷領域を区画し、他方、親水性支持体が、非印刷領域における現像剤中への被膜の溶解により浮き彫りにされる (r e v e a l e d) 。

30

40

【0004】

平版印刷版を得るためには、露出工程に加えて、例えば、前加熱工程、現像工程、焼き付け (b a k i n g) 工程、ガム状化工程、乾燥工程、等のような複数の更なる工程が、しばしば必要である。

【0005】

更なる工程はそれぞれ、時間とエネルギーの消耗を伴い、そしてプロセッサー、ガム状化ユニット、または焼き付けオープンまたは現像機のような余分な装置、および化学薬品

50

を伴う可能性がある。

【0006】

特許文献1および2において実施される平版製造法の簡略化は、現像工程とガム状化工程の、一つの工程への組み合わせを伴う(特許文献1、2参照)。いわゆる印刷機上(on-press)処理法において、インキおよび湿し水を供給することにより現像が印刷機上で実施されるために、別々の現像工程が最早、必要ではない。印刷機上処理に対する心配は、印刷機の汚れおよび/または印刷機の面倒な始動手順である。

【0007】

インキジェットのダイレクト刷版(computer-to-plate)の方法において、印刷領域はインキジェット印刷により平版印刷支持体上に適用される。印刷前に平版を保持する間、平版の非印刷領域を保護するために、しばしば、更なるガム状化工程が必要である。特許文献3において、印刷版上に親水性保護層を提供するために、インキジェットによりガム溶液が適用される方法が開示されている(特許文献3参照)。しかし、乾燥された親水性保護層を得るために、乾燥工程は必要のままである。

10

【0008】

高い印刷機の運転(press run)を実現するために、しばしば、焼き付け(baking)工程が必要である。更に、ウェブ印刷機上での、より高い印刷速度を目指す傾向および再生紙の使用がしばしばこのような焼き付け工程を必要とする。このような焼き付けの回避は、エネルギー消費および床面積の節減をもたらす。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】欧州特許第1342568号明細書

【特許文献2】国際公開第2005/111727号パンフレット

【特許文献3】欧州特許第1800890号明細書

【発明の概要】

【0010】

平版印刷版を製造する、正に工程の少ない方法を提供することが本発明の目的である。

【0011】

本発明の目的は、請求項1に記載の方法により実現される。

30

【0012】

印刷機の高い運転能(high press run capability)を得るために、焼き付け工程を必要としない平版印刷版を製造する、工程の真に少ない方法を提供することが、本発明のもう一つの目的である。

【0013】

本発明の更なる利点および態様は以下の説明から明白になると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、本発明に従う平版印刷版を製造する方法に使用される平台印刷装置の態様を示す。

40

【図2】図2は、本発明に従う平版印刷版を製造する方法に使用されるドラム状の(drum-based)印刷装置の態様を示す。

【発明を実施するための形態】

【0015】

[発明の詳細な説明]

定義

本明細書に使用される、平版印刷版を製造する、正に工程の少ない方法は、別々の湿式処理工程において、または印刷機上で、のいずれにおいても、どんな疎水性材料をも除去する必要がなく、そして非印刷領域を保護するための親水性層を適用するために、別々の処理ユニットにおけるガム状化工程が必要ではない、ことを意味する。

50

【0016】

本明細書で使用される硬化 (curi ng) は、化学線、好適にはUV光線により開始される重合および/または架橋反応のみならずまた、噴出温度において液体であるが支持体上で固化するホットメルトインキの固化、を包含する。

【0017】

平版印刷版を製造する方法

印刷領域および非印刷領域よりなる平版印刷画像を含む平版印刷版を製造するための、本発明に従う方法は、

- 親水性支持体上に第1の硬化性流体の小滴を噴出しそして硬化させ、それにより平版印刷画像の印刷領域を形成し、
 - 平版印刷画像の非印刷領域中に第2の硬化性流体の小滴を噴出しそして硬化させ、それにより親水性支持体上に親水性保護層を形成する：
- 工程を含む。

10

【0018】

第1の硬化性流体は、第2の硬化性流体の噴出前、後またはそれと同時に噴出されることができる。

【0019】

好適な態様において、第1および第2の硬化性流体噴出の順序は平版印刷画像の画像内容に左右される。例えば、90%を超える理論ドットカバレッジ (dot coverage) においても開放したままの、いわゆる斜線部分 (shadow area) を形成するためには、最初に、第2の硬化性流体の小滴を付着させ (deposit)、次に第1の硬化性流体の小滴を付着させることが好都合である可能性がある。噴出された、そして好適には少なくとも一部は硬化された第2の硬化性流体の小滴は、第1の硬化性流体の噴出された小滴の凝結を妨げる可能性がある。他方、いわゆるハイライト (highlights) においては、第2の硬化性流体の前に第1の硬化性流体を噴出することが好都合かも知れない。噴出された第1の硬化性流体の硬化は、第2の硬化性流体を噴出する前に実施されることができるか、または第1および第2の硬化性流体の噴出小滴が単一工程で硬化される。

20

【0020】

本発明のもう一つの目的において、印刷領域を例えば指紋に対する感受性を低くさせるために、第1の硬化性流体で形成される印刷領域上に更に、第2の硬化性流体を噴出しそして硬化させる。

30

【0021】

硬化性流体

第1および第2の硬化性流体は両方とも実質的に水を含まず、これは、硬化性流体の総重量に対する水分含量が40重量%未満、好適には20重量%未満、より好適には10重量%未満、最も好適には5重量%未満であることを意味する。水の低濃度または不在のために、平版製造工程における乾燥工程は最早、必要でない。

【0022】

良好な噴出性をもつために、噴出温度における両方の硬化性流体の粘度は、 90 s^{-1} のずり速度および10~70 の間の噴出温度において、好適には $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満、より好適には $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満、そして最も好適には4~13 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 間である。

40

【0023】

両方の硬化性流体の粘度は、25 および 90 s^{-1} のずり速度において、好適には $35\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満、好適には $28\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満、そして最も好適には2~25 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 間である。

【0024】

いわゆる貫通流 (through flow) プリントヘッドを使用する時は、硬化性流体の粘度はより高く、25 および 90 s^{-1} のずり速度において、好適には $60\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満である。硬化性流体に対するより高い粘度の限度 (higher viscosi

50

ty limit)は、貫通流プリントヘッドを、本発明に従うインキジェットのダイレクト刷版の方法に極めて適切にさせる流体の組成の、より多くのバリエーションを切り開く(open up)。

【0025】

第1の硬化性流体

疎水性印刷領域がそれを使用して形成され得るあらゆる硬化性流体を、本発明の方法に使用することができる。そのインキは好適には、非水性UV硬化性インキである。このようなUV硬化性インキの例は、欧州特許第1637322号、同第2199082号および同第253765号明細書に開示されている。

【0026】

使用することができる市販のインキは例えば、すべてAgfa Graphics NVからのAnapura(登録商標)、Anuvia(登録商標)、Agoria(登録商標)およびAgorix(登録商標)UV硬化性インキである。

【0027】

第1の硬化性流体はまた、いわゆるホットメルトインキであることができる。このようなインキは噴出温度において液体であり、平版印刷の支持体上で固体になる。このようなインキの例は欧州特許第1266750号明細書に開示されている。欧州特許第2223803号明細書には、支持体上への付着時にゲル化し、次にUV硬化工程が続くUV硬化性ホットメルトインキが開示されている。

【0028】

印刷版の印刷領域は典型的には着色されている(印刷領域を可視的にさせるために)ので、第1の硬化性流体は好適には着色剤を含む。使用される着色剤は染料、顔料またはそれらの組み合わせ物であることができる。染料を使用する利点は、インキの改善された安定性、すなわち顔料の沈殿のないことであるかも知れない。適切な染料は例えば、国際公開第2005/111727号パンフレットのページ24、第11~32行に開示されている。好適な染料はシアン染料を含む青色染料である。

【0029】

顔料は、好適には、例えば第1および第2の硬化性流体を硬化するために使用されるUV光線に対する色彩の改善された安定性のために、本発明に使用される。有機および/または無機顔料を使用することができる。適切な顔料は例えば、国際公開第2005/111727号パンフレットのページ21、第16行~ページ24、第10行および国際公開第2008/074548号パンフレットの段落[0128]~[0138]に開示されている。好適な顔料は、シアン顔料を含む青色顔料である。

【0030】

印刷領域および非印刷領域における光学密度の相異、すなわちコントラストは好適には、少なくとも0.3、より好適には少なくとも0.4、最も好適には少なくとも0.5の値をもつ。コントラスト値には特定の上限值はないが、典型的にはコントラストは3.0以下、または2.0以下ですらある。ヒトの観察者に対して良好な視覚的コントラストを得るためには、着色剤の色のタイプもまた重要である可能性がある。光学濃度(optical density)は幾つかのフィルター(例えば、シアン、マゼンタ、黄色)を備えた光学濃度計を使用して、反射率(reflectance)で測定することができる。

【0031】

他の好適な態様において、印刷領域の色相は、印刷版とともに使用される印刷インキの色相と一致する。例えば、CMYK印刷法に対して、シアン印刷インキを使用する印刷のための平版印刷画像を有する印刷版はシアンの色相をもち、マゼンタ色の印刷インキを使用する印刷のための平版印刷画像を有する印刷版はマゼンタの色相をもち、黄色印刷インキを使用する印刷のための平版印刷画像を有する印刷版は黄色の色相をもち、そして黒色印刷インキを使用する印刷のための平版印刷画像を有する印刷版は黒色の色相をもち、この方法の利点は、違う印刷ユニット上に印刷版を取付ける誤りが回避され、そして印刷版

10

20

30

40

50

がそれと一致する色彩選択を識別するために、印刷版上に余分のマークを必要としないことである。

【0032】

第2の硬化性流体

第2の硬化性流体を適用そして硬化することにより得られる保護層は、印刷中に、非印刷領域における色味付 (toning) を回避するのに十分に親水性でなければならない。

【0033】

保護層の親水性を評価する周知の技術は、保護層上に適用される脱塩水および/または湿し水の小滴の接触角を測定することである。第2の硬化性流体の硬化被膜 (湿った被膜の厚さ = 10 μm) 上への付着の1分後に測定される、3 μlの脱塩水または、印刷準備のできた湿し水の小滴の静止接触角 (SCA) は好適には15°未満、より好適には10°未満、最も好適には5°未満である。

10

【0034】

保護層は好適には、印刷機上で印刷中にインキおよび/または湿し水により除去される。保護層はより好適には、印刷機の始動直後に、すなわち、25プリント未満後に、好適には10プリント未満後に除去される。

【0035】

特に好適な保護層は、印刷中に使用される湿し水中に可溶性または膨潤性である。

【0036】

第2の硬化性流体は、硬化性流体の総重量に対して、好適には少なくとも75重量%、より好適には少なくとも85重量%、最も好適には少なくとも90重量%の1種以上の単官能親水性モノマーを含む。親水性モノマーは、25でpH = 7において少なくとも5重量%の脱塩水の溶解度、より好適には25でpH = 7において少なくとも10重量%の水溶性、そして最も好適には25でpH = 7において少なくとも20重量%の水溶性を有するモノマーと定義される。

20

【0037】

単官能親水性モノマーは好適には、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、マレイミド、イタコネート、ビニルエステル、ビニルエーテル、アリルエーテルおよびアリルエステルよりなる群から選択されるエチレン様の不飽和の重合可能基を含む。単官能親水性モノマーはより好適には、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミドおよびメタクリルアミドよりなる群から選択されるエチレン様の不飽和の重合可能基を含む。特に好適な単官能モノマーは、エチレン様の不飽和の重合可能基としてアクリレートまたはアクリルアミドを含む。

30

【0038】

単官能親水性モノマーは非イオン性、アニオン性、カチオン性または両イオン性であることができ、そして非イオン性およびアニオン性がより好適であり、非イオン性が特に好適である。

【0039】

単官能親水性モノマーは好適には、スルホン酸もしくはその塩、カルボン酸もしくはその塩、リン酸もしくはその塩のモノ - もしくはジエステル、ホスホン酸もしくはその塩、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ポリエチレングリコール、環状アミドおよびヒドロキシル基よりなる群から選択される親水性官能基を含む。より好適な態様においては、前記親水性官能基はヒドロキシル基およびポリエチレングリコールよりなる群から選択される。特に好適な態様においては、親水性モノマーは少なくとも2個のヒドロキシル基を含む。

40

【0040】

単官能親水性モノマーは好適には、保護層の実質的に完全な除去を確保するために、平版印刷支持体の表面上に強力な付着性を示さない。この理由のために、平版印刷支持体の表面上へのモノマーの付着性を促進する官能基、例えばカルボン酸もしくはその塩、ホス

50

ホン酸塩またはスルホン酸塩を含む単官能親水性モノマーの量は、単官能親水性モノマーの総量に対して、好適には50重量%未満、より好適には25重量%、最も好適には10重量%未満である。

【0041】

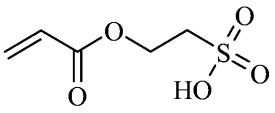
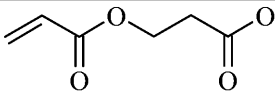
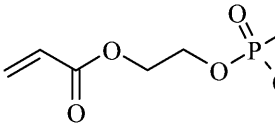
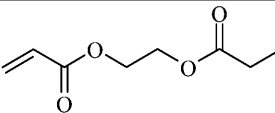
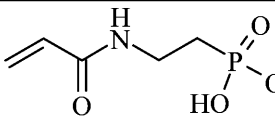
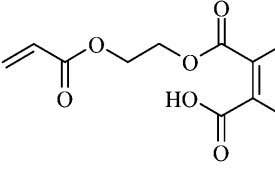
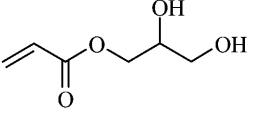
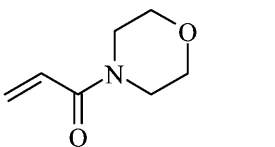
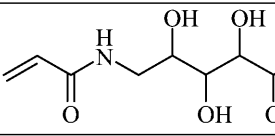
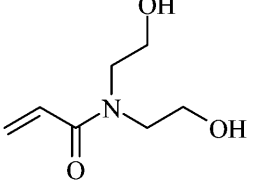
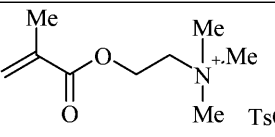
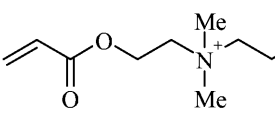
単官能親水性モノマーは、好適には平版印刷支持体と相互作用せず、印刷中の望ましくない色味付 (toning) をもたらし得る保護層除去後の印刷工程での支持体をより低い親水性とする。例えば、アルカリ性モノマーは、特に接触時間がむしろ長い時、すなわち親水性層を提供する時と印刷作業を開始する時との間が長い時に、アルミニウムの支持体を、より疎水性にさせる可能性がある。

【0042】

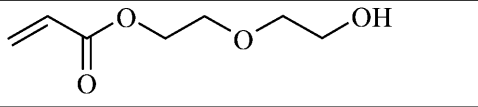
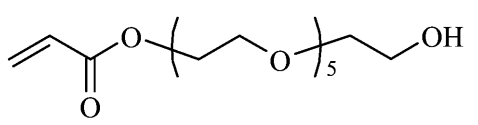
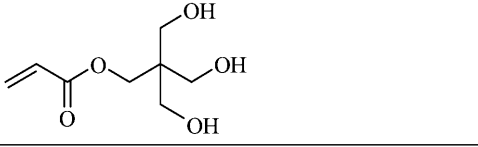
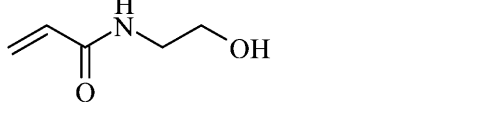
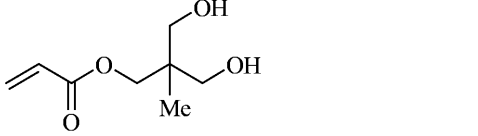
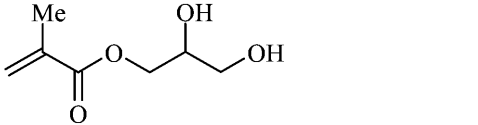
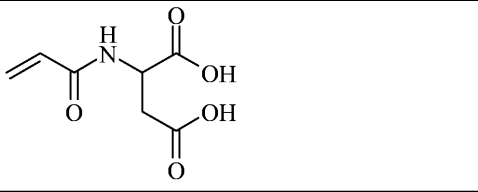
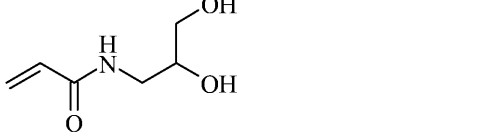
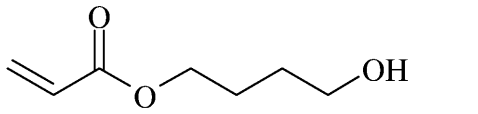
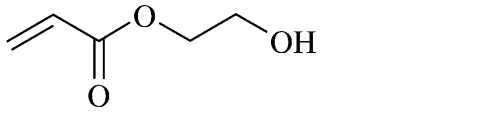
本発明に従う親水性モノマーの具体例は、それらに限定はされずに、以下に与えられる。

【0043】

【表 1 - 1】

	Mono-1	
	Mono-2	
	Mono-3	10
	Mono-4	
	Mono-5	
	Mono-6	20
	Mono-7	
	Mono-8	30
	Mono-9	
	Mono-10	
	Mono-11	40
	Mono-12	

【表 1 - 2】

	Mono-13
	Mono-14
	Mono-15
	Mono-16
	Mono-17
	Mono-18
	Mono-19
	Mono-20
	Mono-21
	Mono-22

10

20

30

40

【 0 0 4 5 】

前記の親水性モノマーは、得られる保護層が親水性で、好適には印刷機上で印刷中に、インキおよび/または湿し水により除去される限り、他のモノマーと組み合わせて使用することができる。

【 0 0 4 6 】

第2の硬化性流体はまた、開始剤、共開始剤、界面活性剤、殺生物剤 (b i o c i d e)、等のような他の成分を含むことができる。原則的に、得られる保護層が親水性で、好適には印刷中に使用される湿し水に可溶性である限り、従来の開始剤、共開始剤、界面活性剤、殺生物剤、希釈剤、等を使用することができる。

【 0 0 4 7 】

50

第2の硬化性流体は好適には開始剤を含む。十分に高い量の開始剤は、硬化後に得られる親水性ポリマーの最終分子量(Mw)を限定し、従って、湿し水中のポリマーの溶解度を高めると考えられる。他方、ポリマーのMwが低すぎると、それらは粘性、ワックス状または液体であると考えられ、それは好適には回避される。開始剤の量は硬化性流体の総重量に対して、好適には0.10~10重量%の間、より好適には0.25~7.5重量%の間、最も好適には0.50~5重量%の間である。

【0048】

好適には、化学線、好適にはUV光線の吸収時に、硬化性流体の噴出小滴のモノマーの重合および場合により架橋を誘発する高エネルギー物質(例えばラジカル)を形成する光開始剤が使用される。

10

【0049】

2種以上の光開始剤の組み合わせを使用することができる。光開始剤と共開始剤を含む光開始システムも使用することができる。適切な光開始システムは、化学線の吸収時に第2の化合物、共開始剤からの水素引抜き(hydrogen abstraction)または電子抽出(electron extraction)によりフリーラジカルを形成する光開始剤を含む。共開始剤は実際に重合を開始するフリーラジカルになる。

【0050】

希釈剤は好適には、硬化性流体の他の成分と相溶性の(compatible with)、例えば20cP未満の低い粘度をもつ親水性化合物である。好適な希釈剤の例はエチレングリコール、プロピレングリコール、水である。

20

【0051】

第2の硬化性流体は好適には、染料または顔料を含まない。

【0052】

支持体

平版印刷版の前駆体の支持体は親水性表面をもつか、またはそれに親水性層が提供されている。

【0053】

本発明の好適な態様において、支持体は粗面化されそして陽極酸化されたアルミニウム支持体である。

【0054】

アルミニウム支持体をザラザラにする(または粗面化する)ことにより、印刷領域の付着性および非印刷領域の湿潤性の両方が改善される。粗面化工程に使用される電解質のタイプおよび/または濃度並びに適用電圧を変えることにより、異なるタイプの粗面が得られる。表面の粗さはしばしば、算術平均の中心線の粗さRa(ISO 4287/1またはDIN 4762)として表わされ、0.05~1.5μm間でばらつくことができる。本発明のアルミニウム支持体は好適には0.30~0.60μm間、より好適には0.35~0.55μm間、そして最も好適には0.40~0.50μm間のRa値を有する。Ra値の下限は好適には、0.1μmである。粗面化されそして陽極酸化されたアルミニウム支持体の表面の好適なRa値に関する更なる詳細は、欧州特許第1356926号明細書に記載されている。

30

40

【0055】

アルミニウム支持体を陽極酸化することにより、その摩耗抵抗(abrasion resistance)および親水性が改善される。Al₂O₃ 1層の微細構造並びに厚さは陽極酸化工程により決定される。陽極重量(アルミニウム表面上に形成されるAl₂O₃のg/m²)は1.0~8.0g/m²間でばらつく。陽極重量は好適には1.5g/m²~5.0g/m²間、より好適には2.5g/m²~4.0g/m²間、そして最も好適には2.5g/m²~3.5g/m²間である。

【0056】

粗面化されそして陽極酸化されたアルミニウム支持体は、その表面の親水性を更に改善するために、いわゆる陽極酸化後の処理(post-anodic treatment

50

)を受けることができる。例えば、アルミニウム支持体は1種以上のアルカリ金属シリケート化合物 - 例えばアルカリ金属ホスホシリケート、オルソシリケート、メタシリケート、ヒドロシリケート、ポリシリケートまたはピロシリケートを含む溶液のような -、を含む溶液で、高温、例えば95 でその表面を処理することによりシリケート処理することができる (may be silicated)。あるいはまた、酸化アルミニウムの表面を、更に無機フッ化物を含むことができるリン酸塩溶液で処理する工程を伴うリン酸塩処理を適用することができる。更に、酸化アルミニウムの表面はクエン酸またはクエン酸塩溶液、グルコン酸または酒石酸ですすぐことができる。この処理は室温で実施するか、または約30~50 の僅かに高温で実施することができる。更なる興味深い処理は、酸化アルミニウムの表面を重炭酸塩溶液ですすぐ工程を伴う。また更に、酸化アルミニウムの表面をポリビニルホスホン酸、ポリビニルメチルホスホン酸、ポリビニルアルコールのリン酸エステル、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルベンゼンスルホン酸、ポリビニルアルコールの硫酸エステル、スルホン化脂肪族アルデヒドとの反応により形成されるポリビニルアルコールのアセタール、Ciba Speciality Chemicalsから市販のGLASCOL E15™のようなポリアクリル酸または誘導体で処理することができる。これらの一つ以上の後処理は単独でまたは組み合わせて実施することができる。これらの処理の更なる詳細な説明は英国特許第1084070号、ドイツ特許第4423140号、ドイツ特許第4417907号、欧州特許第659909号、欧州特許第537633号、ドイツ特許第4001466号、欧州特許第292801号、欧州特許第291760号および米国特許第4458005号明細書中に与えられている。

10

20

【0057】

好適な態様において、支持体は最初に、前記の通りの1種以上のシリケート化合物を含む水溶液で処理され、次にカルボン酸基および/またはホスホン酸基を有する化合物、あるいはそれらの塩を含む水溶液でその支持体が処理される。特に好適なシリケート化合物は、ナトリウムもしくはカリウムオルソシリケートおよびナトリウムもしくはカリウムメタシリケートである。カルボン酸基および/またはホスホン酸基を有する化合物および/またはそれらのエステルまたは塩の適切な例は、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルメチルホスホン酸、ポリビニルアルコールのリン酸エステル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸のようなポリマーおよびアクリル酸とビニルホスホン酸とのコポリマーである。ポリビニルホスホン酸またはポリ(メト)アクリル酸を含む溶液が極めて好適である。

30

【0058】

支持体はまた、親水性層を提供されることができる柔軟な支持体であることができる。柔軟な支持体は例えば、紙、プラスチックフィルムまたはアルミニウムである。プラスチックフィルムの好適な例は、ポリエチレン・テレフタレート・フィルム、ポリエチレン・ナフタレート・フィルム、セルロースアセテートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、等である。プラスチックフィルムの支持体は不透明または透明であることができる。

【0059】

親水性層は好適には、ホルムアルデヒド、グリオキサール、ポリイソシアネートまたは加水分解テトラ-アルキルオルソシリケートのような硬化剤で架橋された親水性結合剤から得られる架橋親水性層である。後者は特に好適である。親水性層の厚さは0.2~25 μmの範囲内で変わることができ、また好適には1.0~10 μmである。基底層の好適な態様の更なる詳細は例えば、欧州特許第1025992号に認めることができる。

40

【0060】

支持体の親水性表面は好適には、本発明の方法により得られる印刷版の解像度を改善するために、界面活性剤を提供される。親水性表面上の第1の硬化性流体の小滴の広がり (spreading) が最小になる時に、より高い解像度を得ることができる。好適な界面活性剤はフルオロ界面活性剤 (fluorosurfactants)、例えばDuPontからのZonyl (登録商標) 界面活性剤である。更に、Merckからの、環境に、より優しいTivida (登録商標) フロオロ界面活性剤も好適である。

50

【0061】

支持体表面上のフルオロ界面活性剤の量は好適には、 $0.005 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ の間、より好適には $0.01 \sim 0.1 \text{ g/m}^2$ の間、最も好適には $0.02 \sim 0.06 \text{ g/m}^2$ の間である。

【0062】

特に好適な平版印刷の支持体は、1種以上のシリケート化合物を含む水溶液で処理され、そしてその表面にフルオロ界面活性剤が提供されている前記の通りの、粗面化されそして陽極酸化されたアルミニウム支持体である。

【0063】

インキジェットのダイレクト刷版の印刷装置

インキジェット印刷により平版印刷版を形成するための装置の、様々な態様を使用することができる。平台(flat bed)印刷装置またはドラム状の(drum-based)印刷装置を使用することができる。平台印刷装置の態様は図1に示され、他方、ドラム状の印刷装置の態様は図2に示されている。

【0064】

平台印刷装置(図1)において、平版印刷の支持体は平台(40)上に提供されている。第1および第2の硬化性流体の小滴は、親水性支持体上の第1(10)および第2の(20)プリントヘッドからそれぞれ噴出される。

【0065】

プリントヘッドは典型的には、移動している平版印刷支持体を横切って(y-方向)縦方向(x-方向)に往復スキャンする。このような双方向印刷はマルチパス印刷(multi-pass printing)と呼ばれる。

【0066】

もう一つの好適な印刷法は、そのプリントヘッド、または複数の千鳥型の(staggered)プリントヘッドが平版印刷支持体の全幅をカバーするいわゆるシングルパス印刷法である。このようなシングルパス印刷法において、プリントヘッドは通常、固定されたままであり、他方、支持体はプリントヘッドの下方を(y-方向)運搬される。

【0067】

ドラム状の印刷装置(図2)において、平版印刷の支持体はシリンダー状ドラム(50)上に取付られている。平版印刷支持体がx-方向に回転する間、第1の硬化性流体を噴出するプリントヘッド(10)および第2の硬化性流体を噴出するプリントヘッド(20)はy-方向に動いている。

【0068】

ドット配置の最大精度を得るために、プリントヘッドは平版印刷の支持体の表面にできるだけ近くに配置される。プリントヘッドと平版印刷支持体の表面との間の距離は好適には3mm未満、より好適には2mm未満、最も好適には1mm未満である。

【0069】

平版印刷の支持体の厚さは、 $\pm 0.015 \text{ mm}$ の厚さにおける許容範囲(tolerance)を伴って、典型的には、 $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$ 間である。プリントヘッドと平版印刷支持体の表面との間の距離はドット配置の精度に影響を与える可能性があるため、平版印刷支持体の厚さを測定し、そして平版印刷支持体の厚さの測定値に基づいて、プリントヘッドと平版印刷支持体の表面との間の距離を適合させる(adapt)ことが好都合であるかも知れない。

【0070】

固定プリントヘッドと、印刷装置上に取付けられた平版印刷支持体の表面間の距離はまた、例えば支持体の波状形、または支持体の表面における他の不整により、平版印刷支持体全体にわたりばらつく可能性がある。従って、平版印刷支持体の表面の形態(topography)を測定し、そして平版印刷支持体上の硬化性流体の小滴の、いわゆる噴出持続時間(firing time)を制御することにより、またはプリントヘッドと支持体の表面との間の距離を調整することにより、測定された表面の形態の相異を補うこと

10

20

30

40

50

も好都合であるかも知れない。平版印刷支持体の表面の形態を測定するための測定装置の例は、ISO 12635:2008(E)に開示されている。

【0071】

好適な態様において、インキジェットのダイレクト刷版の印刷装置は、例えば真空によりいわゆる押さえ付け区域(hold-down zone)内に平版印刷支持体を押さえ付けるために、印刷支持体の下方に、真空室のような押さえ付け手段(holding down means)をもつ。より好適な態様において、平版印刷支持体は、2つ以上の押さえ付け区域が印刷支持体上に形成されるように、印刷支持体上の真空圧を高めるように独立に制御される、印刷支持体の下方の複数の真空室のような、独立に作動する押さえ付け手段により、印刷支持体に対して押さえ付けられる。平版印刷支持体の押さえ付けは、オフセット印刷機上に準備された平版印刷版を使用して色彩デジタル画像を印刷する時に、噴出小滴の液滴配置および、より良い整列および「色彩上色彩」の位置合わせ(colour-on-colour registration)を与える平版印刷画像の配置精度、を高める。

10

【0072】

CMYK印刷法において、典型的には、各版がそれぞれシアン、マゼンタ、黄色および黒色の印刷インキを使用して印刷するための平版印刷画像を含む4枚の平版印刷版が使用される。このようなCMYK印刷法において、「色彩上色彩」の位置合わせは、最適な結果を得るために極めて重要である。印刷装置における平版印刷支持体の正確な位置合わせは、この理由のために、非常に重要である。従来 CtP 平版設定装置(platesetter)、例えば3点位置合わせシステムに使用されるこれらの位置調整手段が、インキジェット装置に使用されることができる。

20

【0073】

プリントヘッド

第1および第2の硬化性流体は両方とも、プリントヘッドに対して移動している平版印刷支持体上にノズルを通して、制御された方法で小滴を噴出する1個以上のプリントヘッドにより噴出されることができる。

【0074】

インキジェット印刷システムに好適なプリントヘッドは圧電ヘッドである。圧電インキジェット印刷は、電圧がそれにかげられる時の圧電セラミック変換器の動き(movement)に基づく。電圧の適用がプリントヘッドにおける圧電セラミック変換器の形状を変化させて空隙を形成し、次にそれがインキで充填される。電圧が再度切られると、セラミックはその原型に膨張し、そのプリントヘッドから1滴のインキを噴出する。しかし、本発明に従うインキジェット印刷法は圧電インキジェット印刷に限定されない。他のインキジェットプリントヘッドを使用することができ、そして連続印刷タイプのような様々なタイプを含むことができる。

30

【0075】

印刷版上に、例えば1200または1800dpiの十分な解像度を得るために好適なプリントヘッドは、 $\leq 15 \text{ pl}$ 、より好適には $\leq 10 \text{ pl}$ 、最も好適には $\leq 5 \text{ pl}$ 、特に好適には $\leq 3 \text{ pl}$ の容量をもつ小滴を噴出する。

40

【0076】

もう一つの好適なプリントヘッドはマルチドロップ(multi-drop)圧電インキジェットプリントヘッドである。Konica MinoltaTM KM1024iのような、グレイスケール(gray scale)圧電プリントヘッドとも呼ばれるマルチドロップ圧電プリントヘッドは、平版印刷支持体上の平版印刷画像の質を改善するために複数の容量の小滴を噴出することができる。

【0077】

もう一つの好適なプリントヘッドは、貫通流(through flow)圧電インキジェットプリントヘッドである。貫通流圧電インキジェットプリントヘッドは、そこで流れ中に混乱効果を誘発する可能性がある液体中の凝集および不都合な液滴の配置(drop

50

placement)を回避するために、液体の連続流がプリントヘッドの液体チャンネルを通過して循環しているプリントヘッドである。貫通流圧電インキジェットプリントヘッドを使用することにより不都合な液滴の配置を回避することが、平版印刷支持体上の平版印刷の画像の質を改善するかも知れない。このような貫通流プリントヘッドを使用するもう一つの利点は、噴出される硬化性流体の、より高い粘度限界 (higher viscosity limit) であり、それが流体の組成のばらつきの範囲を広げる。

【0078】

第1および第2の硬化性流体に対して2つの異なるプリントヘッドを使用することができる。例えば、第2の硬化性流体の小滴は第1の硬化性流体のものより大きい可能性がある。第2の硬化性流体に対する小滴は15 plより高い可能性もある。

10

【0079】

硬化装置

第1および第2の硬化性流体は好適には、化学線、好適には紫外線への暴露により硬化される。

【0080】

硬化装置は、噴出の極めて短時間後に硬化線が適用されるように、それとともに移動する印刷装置のプリントヘッドと組み合わせて配列されることができる。このような早急な硬化は時々「ピン硬化 (pin curing)」と呼ばれ、ドットサイズを制御することにより画質を高めるために使用される。このような硬化装置は好適には、1種以上のUV LEDよりなる。このような配列において、プリントヘッドに連結され、それと一緒に移動するのに十分小型の他のタイプの硬化装置を提供することは困難な可能性がある。従って、静止固定放射線源、例えば、光ファイバーの束または内部反射型の柔軟なチューブのような、柔軟な、放射線伝導性装置によりプリントヘッドに連結されたUVバルブ、を使用することができる。

20

【0081】

あるいはまた、化学線は、プリントヘッド上の鏡を含む鏡の配列 (arrangement) により、固定源から放射線ヘッドに供給されることができる。

【0082】

線源はまた、硬化される支持体 (substrate) を横切って延伸する細長い線源であることができる (図1および2中の硬化装置30)。それは、プリントヘッドにより形成されるその後の画像の列が段階的にまたは連続的に放射線源の下方を通過するように、プリントヘッドの横断経路に隣接することができる。

30

【0083】

両方の硬化装置、すなわちプリントヘッドと一緒に移動する硬化装置および細長い放射線源、を合わせることができる。

【0084】

放射光の一部が光開始剤または光開始システムにより吸収されることができる限り、あらゆる紫外線源を、高圧または低圧水銀ランプ、冷陰極管、紫外線照射装置 (black light)。紫外線LED、紫外線レーザーおよび閃光のような線源として使用することができる。これらのうちで、好適な線源は300~400 nmの主要波長をもつ比較的長い波長のUV貢献 (UV-contribution) を示すものである。特に、UV-A光源は、より効率的な内部硬化をもたらす、それによる減少した光の散乱のために、好適である。

40

【0085】

UV光線は一般に、以下のように、UV-A、UV-BおよびUV-Cとして分類されることができる：

- ・UV-A : 400 nm ~ 320 nm、
- ・UV-B : 320 nm ~ 290 nm
- ・UV-C : 290 nm ~ 100 nm。

【0086】

50

好適な態様において、インクジェット印刷装置は360nmより長い波長をもつ1種以上のUV LED、好適には380nmより長い波長をもつ1種以上のUV LEDそして最も好適には約395nmの波長をもつUV LEDを含む。

【0087】

更に、異なる波長または照度の二つの光源を、連続して、または同時に使用して画像を硬化することができる。例えば、第1のUV-源は、UV-C、とりわけ260nm~200nmの範囲に豊富であるように選択することができる。次に第2のUV-源は、UV-Aの豊富な、例えばガリウムドープランプ、またはUV-AおよびUV-Bの両方の豊富な異なるランプであることができる。二つのUV-源の使用は例えば、早急な硬化速度および高い硬化度を可能にする利点をもつことが見出された。

10

【0088】

硬化を容易にするために、印刷装置はしばしば、1基以上の酸素枯渇(oxygen depletion)ユニットを含む。酸素枯渇ユニットは、硬化環境の酸素濃度を減少するために、調整可能な位置および調整可能な不活性ガス濃度を使用して、窒素または他の比較的の不活性なガス(例えば、CO₂)のブランケットを配置する。残留酸素レベルは通常、200ppmまで低く維持されるが、一般には200ppm~1200ppmの範囲内にある。

【0089】

硬化は「部分的」でも、または「完全」であることもできる。用語「部分的硬化」および「完全硬化」は、硬化の度合い、すなわち転化された官能基の百分率を表わし、そして例えば、硬化性配合物の分野の専門家に周知の方法であるRT-FTIR(実時間フーリエ変換赤外線分光分析法)により決定されることができる。部分的硬化は、そこで被覆配合物または流体の小滴内の官能基の少なくとも5%、好適には10%が転化される硬化の度合いと定義される。完全な硬化は、そこで放射線に対する露出(時間および/または用量)増加による転化された官能基の百分率の増加が、無視できるほど少ない硬化の度合いと定義される。完全な硬化は最大転化率から10%以内、好適には5%以内の転化率に一致する。最大転化率は典型的には、硬化エネルギーまたは硬化時間に対する転化率を表わすグラフにおける水平漸近線により決定される。

20

【0090】

硬化された第2の硬化性流体により形成される親水性保護層は好適には、印刷中に使用される湿し水により除去されるか、またはその中に可溶性であるため、第2の硬化性流体の噴出小滴を部分的に硬化することが好都合である可能性がある。

30

【実施例】

【0091】

材料

以下の実施例中に使用されるすべての材料は、別記されない限り、ALDRICH CHEMICAL Co.(ベルギー)およびACROS(ベルギー)のような標準的製造元から容易に入手可能であった。使用された水は脱イオン水であった。

【0092】

ACMOはRahn AGからのN-アクリロイルモルホリンである。

40

【0093】

HEAはBASFからの2-ヒドロキシエチルアクリレートである。

【0094】

MAESはAldrichからのモノ-2-アクリルオキシ-エチルスクシネートである。

【0095】

PEAはCognisからのポリエチレンオキシド・モノアクリレートである。

【0096】

TPO-LはBASFからのトリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンである。

50

【0097】

HBAはNippon Kasei Chemical Co.からの4-ヒドロキシブチルアクリレートである。

【0098】

MAはAkros Chimicaからのメタクリル酸である。

【0099】

BYK333はBYK Additives & Instrumentsからの界面活性剤である。

【0100】

Zonyl FSAはDupontからのフルオロ界面活性剤である。

10

【0101】

測定法粘度

各ガムサンプルの動的粘度を測定するために、Brookfield's Rheocalc32バージョン2.6のソフトウェアを使用して制御されるBrookfield DV-II+Pro Viscometerを使用した。Rheocalcは以下の設定を使用してプログラムされた：

【0102】

【表2】

コマンド	意味	値
WTI	待機時間(最初の読み取り前の待機時間を示す)	60 秒
SSN	粘度計の回転速度	12 rpm
LSC	ループ数 (読み取り回数)	3
WTI	待機時間 (読み取り値が採られる前の回転時間)	30 秒

20

【0103】

プログラムは、圧電インキジェットプリントヘッドにおける噴出能の最適範囲の6~12 mPa・s間の粘度に合わせた。粘度が6 mPa・s未満である場合には、SSNが増加した。粘度が12 mPa・sを超える場合はSSNが低下した。プリントヘッドの平均温度を模倣するために、45°Cの温度で粘度測定を実施した。

30

【0104】

平版印刷支持体の調製

70 で6秒間、34 g/l NaOHを含む水溶液をその表面に噴霧し、次に3.6秒間、脱塩水でそれをすすぐことにより0.3 mmの厚さのアルミニウムフォイルを脱脂した。次にそのフォイルを、37 の温度および約100 A/dm²の電流密度で(約800 C/dm²の電荷密度)、15 g/lのHCl、15 g/lのSO₄²⁻イオンおよび5 g/lのAl³⁺イオンを含む水溶液中で、交流を使用して、8秒間、電気化学的に粗面化させた。その後、アルミニウムフォイルを35 で5秒間、6.5 g/lの水酸化ナトリウムを含む水溶液を使用するエッチングにより、スマット除去し(desmatted)、そして脱塩水で4秒間すすいだ。その後フォイルを、57 の温度で250 C/dm²の陽極荷電(anodic charge)において、145 g/lの硫酸を含む水溶液中で10秒間陽極酸化させ、次に、脱塩水で7秒間洗浄し、そして120 で7秒間乾燥した。

40

【0105】

このようにして得られた、粗面化されそして陽極酸化されたアルミニウム支持体は、0.45 - 0.50 μmの表面の粗さR_a(干渉計NT3300により測定)を特徴とし、

50

約 3.0 g / m²の陽極重量 (重量分析) を有した。

【 0 1 0 6 】

次に、前記の支持体を、その上にケイ酸ナトリウム溶液 (水中 25 g / l のケイ酸ナトリウム) を 70 で 4 秒間噴霧し、次に脱塩水で 3.5 秒間すすぎそして 120 で 7 秒間乾燥する工程によりシリケート処理した (silicated)。

【 0 1 0 7 】

次に、シリケート処理支持体を、フルオロ界面活性剤溶液 (脱塩水中 4 g / l の Zonyl FSA および 4 g / l 硝酸カリウム) で、10 μm の湿式被膜厚さに被覆した。支持体を 120 で 5 秒間乾燥した。

【 0 1 0 8 】

第 2 の硬化性流体 FL - 0 1 ~ FL - 0 6 の調製

第 2 の硬化性流体 FL - 0 1 ~ FL - 0 6 を、暗色のサンプルビン中で、室温で、少なくとも 1 時間、表 1 の成分を混合することにより調製した。

【 0 1 0 9 】

【表 3】

表1

重量 %	FL-01	FL-02	FL-03	FL-04	FL-05	FL-06
HBA	49.5	-	-	-	-	-
PEA	49.5	-	46.5	98.0	49.5	49.5
HEA	-	49.0	-	-	49.5	-
MAES	-	49.0	46.5	-	-	-
MA	-	-	5.0	-	-	-
ACMO	-	-	-	-	-	49.5
TPO-L	1.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0

【 0 1 1 0 】

硬化親水性層 HL - 0 1 ~ HL - 0 6 の調製

硬化性流体 FL - 0 1 ~ FL - 0 6 を、実験室用被覆機を使用して 10 μm の湿式被膜厚さで、下塗りを伴わない (unsubbed) 100 μm のポリエチレンテレフタレート (PET) シート上および前記の平版印刷支持体上に被覆した。次に両者を窒素雰囲気下で石英の箱中に挿入した。次にその箱を 8 個の Philips ACTINIC BL 20 W UV - A 1 の電球の使用により、7 秒間 UV - A 光線に暴露した。7 秒の間に、各ランプは約 0.006 W / cm² を照射した。次にサンプルを箱から取り出し、被膜が完全に硬化されたことを確認するために綿棒でさつとなぞられ、すなわち綿棒により実質的に何の物質もぬぐい取られなかった。

【 0 1 1 1 】

硬化親水性層 HL - 0 1 ~ HL - 0 6 の親水性

これらの測定は、PET 支持体上に提供された硬化親水性層上で実施された。硬化層の親水性を評価するために、表面の接触角測定 (surface contact measurements) を実施した。3 μl の、脱塩水および印刷の準備のできた湿し水 (脱塩水中 4 重量% の Agfa Graphics からの Prima FS 404) の小滴を、Krus DSA 100 (液滴の形状分析機) を使用して、各 UV - 硬化被膜に適用した。小滴は約 1 分間、被膜上に止まり、小滴の広がり (spread) を研究した。硬化層の親水性は、適用された小滴の「静止接触角 (SCA)」が 10 ° 未満である時に、OK であると考えられた。

【 0 1 1 2 】

1 分後に、小滴をコットンパッド (cotton pad) でぬぐって、どのくらいの量のガムが小滴とともに落ちるかを調べた。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 3 】

印刷

印刷機上のそれらの親水性および溶解度を評価するために、平版印刷支持体上に被覆された硬化親水性層 HL - 0 1 ~ HL - 0 6 を使用して印刷試験を実施した。更に、UV - 硬化親水性層が、増加した始動時間、紙の粘着性、等のような印刷工程に対する不都合な効果をもつか否かを評価することが重要である。250プリントまでを、Heidelberg GTO 52シート供給印刷機（FlintからのK+E 800インキ、Agfa Graphicsからの2重量%のFS 404湿し水およびAmber Offsetからの90gの紙を使用して）により実施した。

【 0 1 1 4 】

結果

結果は表2に与えられている。

【 0 1 1 5 】

【 表 4 】

表2

	粘度(mPa.s)	親水性	水/湿し水中の溶解度	印刷試験
CL-01	9.99	OK	あり	+
CL-02	10.09	NOK	なし	-
CL-03	44.24	NOK	軽度	-
CL-04	22.09	OK	あり	++
CL-05	8.02	OK	あり	+
CL-06	11.88	OK	あり	+

【 0 1 1 6 】

表2の結果から、良好な親水性（硬化被膜上に付着の1分後に測定された、水または湿し水の3 μ lの小滴の、10°未満の接触角）並びに水および湿し水中の十分な溶解度をもつ硬化保護層により、良好な印刷能〔色味付なし（no toning）、良好な始動、等〕が認められたことは明白である。

10

20

30

【 図 1 】

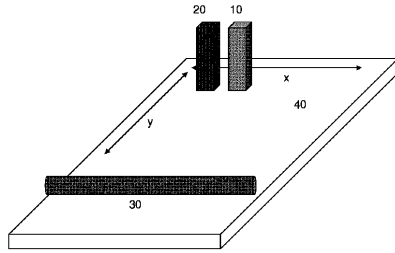


Figure 1

【 図 2 】

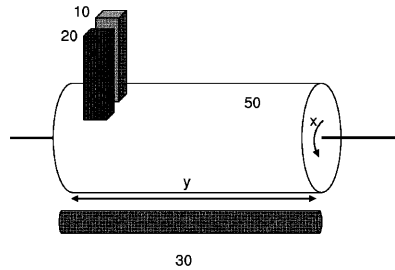


Figure 2

【 手続補正書 】

【 提出日 】平成29年4月27日 (2017.4.27)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

- 親水性支持体上に第 1 の硬化性流体の小滴を噴出しそして硬化させ、それにより平版印刷画像の印刷領域を形成し、
 - 平版印刷画像の非印刷領域中に第 2 の硬化性流体の小滴を噴出しそして硬化させ、それにより親水性支持体上に親水性保護層を形成する：
- 工程を含む、印刷領域および非印刷領域よりなる平版印刷画像を含む平版印刷版を製造する方法。

【 請求項 2 】

第 1 および第 2 の硬化性流体を噴出しそして硬化させる工程の順序が、平版印刷画像の画像内容に左右される、請求項 1 記載の方法。

【 請求項 3 】

第 1 および第 2 の硬化性流体の噴出小滴が単一工程で硬化される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【 請求項 4 】

親水性保護層上への付着 (d e p o s i t i o n) の 1 分後に測定された $3 \mu\text{l}$ の、水または印刷準備のできた湿し水の小滴の静止接触角 (S t a t i c C o n t a c t A n g l e) (S C A) が 10° 未満である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 5】

更に、

- 印刷機上に、平版印刷画像および親水性保護層を含む平版印刷版を取り付け、
- 平版印刷版にインキおよび湿し水を供給し、そして紙にインキを移動させる：

工程を含み、

そこで、該保護層が湿し水および/またはインキにより、実質的に完全に除去される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/075389

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B41C1/10 C09D11/101 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B41C C09D B41J B41N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, INSPEC, IBM-TDB, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 033 778 A1 (AGFA GRAPHICS NV [BE]) 11 March 2009 (2009-03-11) paragraphs [0076] - [0081] paragraph [0086]; examples 1-3 -----	13-15
X	EP 1 935 652 A1 (AGFA GRAPHICS NV [BE]) 25 June 2008 (2008-06-25) paragraph [0001]; figure 5 paragraph [0021] paragraphs [0097] - [0108] paragraphs [0223] - [0247]; claims 11-16 -----	13-15
A	EP 1 800 890 A1 (AGFA GRAPHICS N.V. [BE]) 27 June 2007 (2007-06-27) cited in the application paragraph [0001]; claims 1-12 paragraphs [0009] - [0015] paragraphs [0064] - [0068] -----	1-15
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
5 January 2016		14/01/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bacon, Alan

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/075389

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 266 750 A1 (AGFA-GEVAERT [BE]) 18 December 2002 (2002-12-18) cited in the application paragraph [0001]; claim 1 paragraphs [0030] - [0034] -----	1-15

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/075389

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2033778	A1	11-03-2009	CN 101855084 A	06-10-2010
			EP 2033778 A1	11-03-2009
			ES 2447031 T3	11-03-2014
			US 2010196827 A1	05-08-2010
			WO 2009034026 A1	19-03-2009

EP 1935652	A1	25-06-2008	AT 465014 T	15-05-2010
			CN 101563233 A	21-10-2009
			CN 101563234 A	21-10-2009
			EP 1935652 A1	25-06-2008
			EP 2097265 A1	09-09-2009
			ES 2342189 T3	02-07-2010
			US 2010026743 A1	04-02-2010
			US 2010039463 A1	18-02-2010
			US 2012277340 A1	01-11-2012
			US 2013235114 A1	12-09-2013
			WO 2008074548 A1	26-06-2008
			WO 2008074588 A1	26-06-2008

EP 1800890	A1	27-06-2007	EP 1800890 A1	27-06-2007
			US 2008305263 A1	11-12-2008
			WO 2007071549 A1	28-06-2007

EP 1266750	A1	18-12-2002	DE 60111363 D1	14-07-2005
			DE 60111363 T2	16-03-2006
			EP 1266750 A1	18-12-2002
			JP 2003094597 A	03-04-2003

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

B 4 1 M 5/50 1 2 0

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 ロキユフイエ, ヨハン

ベルギー・ビー - 2 6 4 0 モルトセル・セブテストラート 2 7 ・アイピーデパートメント 3 6 2 2
 ・アグファ・グラフィクス・ナムローゼ・フエンノートシヤツプ

F ターム(参考) 2H084 AA25 AA38 AE05 BB02 BB13 BB16 CC05

2H113 AA01 AA02 BA05 BB02 DA43 DA47 DA48 DA57 DA58 EA03
 EA14 FA48

2H114 AA04 AA09 AA14 AA27 BA10 DA04 DA43 DA47 DA48 DA56
 DA57 DA64 DA77 EA08 EA10 FA06 FA07 FA13 GA03 GA09

2H186 AA05 AA16 AA18 AB11 BA08 CA04 DA18 FA18 FB04 FB11
 FB36 FB44 FB46