

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月13日(13.09.2018)



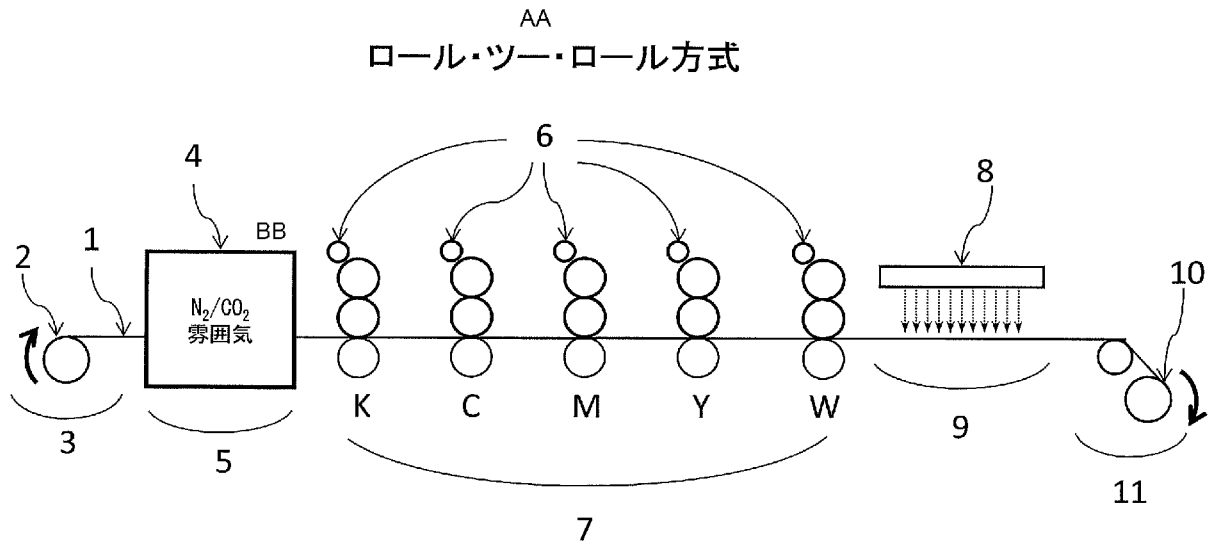
(10) 国際公開番号

WO 2018/163941 A1

- (51) 国際特許分類:
B41M 1/30 (2006.01) *B41M 1/06* (2006.01)
B41F 23/00 (2006.01) *C09D 11/101* (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/007606
- (22) 国際出願日: 2018年2月28日(28.02.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2017-042421 2017年3月7日(07.03.2017) JP
 特願 2017-245835 2017年12月22日(22.12.2017) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 定国 広宣 (SADAKUNI Hironobu); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 大倉 正寿 (OHKURA Masatoshi); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 井上 武治郎 (INOUE Takejiro); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 清流国際特許業務法人, 外 (SEIRYU PATENT PROFESSIONAL CORPORATION et al.); 〒1040045 東京都中央区築地1丁目4番5号 第37興和ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PRINTED MATERIAL AND PRINTING MACHINE

(54) 発明の名称: 印刷物の製造方法および印刷機



AA Roll-to-roll system
BB N₂/CO₂ atmosphere

(57) Abstract: Provided are: a method for producing a printed material, which suppresses decrease of transferability in cases where an ink is printed on a film substrate, and which improves adhesion between the ink and the film substrate; and a printing machine. A method for producing a printed material, wherein an ink is printed on a film, according to the present invention uses a film that has a nitrogen element concentration of 0.5-10.0 atom% in the film surface, and comprises a step for irradiating an active energy ray after printing.



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: インキをフィルム基材に印刷したとき、転移性の低下を抑制し、インキと当該フィルム基材との間の密着性を向上させる印刷物の製造方法および印刷機を提供する。本発明の印刷物の製造方法は、インキをフィルムに印刷する印刷物の製造方法において、該フィルム表面の窒素元素濃度が0.5~10.0原子%であるフィルムを用い、かつ印刷後に活性エネルギー線を照射する工程を含む、印刷物の製造方法である。

明 細 書

発明の名称：印刷物の製造方法および印刷機

技術分野

[0001] 本発明は、印刷物の製造方法および印刷機に関する。

背景技術

[0002] 近年、紫外線などの活性エネルギー線を照射することで、瞬時に硬化させることができる活性エネルギー線硬化型印刷用インキの利用が、設備面、安全面、環境面、生産性の高さから多くの分野で広がっている。また、印刷工程で用いるインキの洗浄剤としても、大量の石油系溶剤が使用されていることから、揮発性溶剤を含まない水を主成分とする洗浄剤が利用できる活性エネルギー線硬化型平版印刷用インキが開示されている（特許文献1）。

[0003] 活性エネルギー線硬化型印刷用インキは、常温で短時間で硬化できることから、耐熱性の乏しいプラスチック基材上に皮膜を形成するために最適な材料であると考えられている。しかしながら、活性エネルギー線硬化型印刷用インキを用いてフィルムへの印刷を行うと、インキとフィルムとの間の密着性が不足することがあった。このため、フィルムとの密着性が優れる活性エネルギー線硬化型印刷用インキの開発が進められている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2008-143993号公報（特許請求の範囲）

特許文献2：日本国特開2015-168730号公報（背景技術）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、このような密着性を向上させた活性エネルギー線硬化型印刷用インキを用いて、フィルムへの印刷を行った時でも、インキとフィルムとの間の密着性が不足することがわかった。また、表面張力が低いフィルムを使用すると、インキがフィルムに十分に付着できないため、印刷ローラー

からフィルムへのインキの転移性が低下することを見出した。

[0006] そこで、本発明の目的は、これまで密着性が不足していた活性エネルギー線硬化型印刷インキをフィルムに印刷したとき、転移性の低下を抑制し、インキとフィルムとの密着性を良好にする印刷物の製造方法および印刷機を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の印刷物の製造方法は、インキをフィルムに印刷する印刷物の製造方法において、該フィルム表面の窒素元素濃度が0.5～10.0原子%であるフィルムを用い、かつ印刷後に活性エネルギー線を照射する工程を含む、印刷物の製造方法である。

発明の効果

[0008] 本発明の印刷物の製造方法によれば、インキをフィルムに印刷するときインキ転移性が良好で、かつ活性エネルギー線を照射して印刷物を製造したとき、インキとフィルムとの間の密着性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の印刷機の実施形態の一例を模式的に示す概要図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について具体的に説明する。

本発明において、フィルムとは合成樹脂を薄い膜状に成形した成形物からなり、単層のものおよび複数の層が積層したものの総称とする。

本発明の印刷物の製造方法は次のとおりである。まず、特定されたフィルム上にインキを塗布する工程により、インキ皮膜を有する印刷物を得る。そうして得られた、フィルム上に塗布されたインキ（印刷物）に、活性エネルギー線を照射する工程を含むことを、必須要件とする。

[0011] 本発明では、フィルムとして、フィルム表面の窒素元素濃度が0.5～10.0原子%であるフィルムを用いる。フィルム表面の窒素元素濃度を上記範囲内にする手段について、下記に説明する。なお、フィルムの製造方法に

かかわらず、フィルム表面の窒素元素濃度が0.5～10.0原子%であるフィルムを、本発明で使用するフィルムとする。

[0012] 1つ目の手段としては、前記フィルムの表層を、メラミン化合物、ウレタン化合物の少なくとも1つを含む窒素化合物を有する層にすることであり、例えばコーティング等によってこのような層を積層する方法が挙げられる。

[0013] メラミン化合物としては、メラミン、メラミン樹脂、メラミンとホルムアルデヒドを縮合して得られるメチロール化メラミン誘導体、メチロール化メラミンに低級アルコールを反応させて部分的あるいは完全にエーテル化した化合物およびこれらの混合物が挙げられる。またメラミン樹脂としては、メラミンの単量体、2量体以上の多量体からなる縮合物のいずれでもよく、これらの混合物でもよい。エーテル化に用いられる低級アルコールとしてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール等を挙げることが出来るが、特に限定するものではない。さらに、メラミン化合物は、ポリエステル樹脂やアクリル樹脂と混合して用いることが好ましい。

また、ウレタン化合物としては、ウレタン樹脂、ウレタン変性共重合ポリエステル樹脂、ウレタンアクリル共重合樹脂等を挙げることが出来る。

[0014] 本発明においては、上記のような窒素化合物を含む層を、フィルムの表面にコーティングすることによって形成し、フィルム表面の窒素元素濃度を上記範囲内にする事が出来る。フィルムとしては、コーティングが容易であるポリアミドフィルムやポリエステルフィルムを使用することが好ましい。

[0015] 前記フィルムへのコーティング方法としては、公知の塗布方式、例えばバーコート法、リバースコート法、グラビアコート法、ダイコート法、ブレードコート法等の任意の方式を用いることができる。

[0016] なお、ここでフィルム表面とは、X線光電子分光法を用いて検出可能な領域を指すものである。X線光電子分光法では、超高真空中で試料表面に軟X線を照射し、表面から放出される光電子をアナライザーで検出する。

[0017] X線光電子分光法によって、物質中の束縛電子の結合エネルギー値から表

面の元素情報、すなわち元素組成が、また各ピークのエネルギーシフトから価数や結合状態に関する情報が得られる。さらにピーク面積比を用いて元素濃度を定量することができる。本発明における窒素元素濃度の定量は、上記手段によって測定したものである。

[0018] 前記フィルム表面の窒素元素濃度を0.5～10.0原子%の範囲内とする2つ目の手段は、アミンエステル化合物をフィルム中に練り込み、かつ空気雰囲気中でフィルム表面をコロナ放電処理するという方法である。

[0019] 前記アミンエステル化合物としては、ステアリルジエタノールアミンモノステアレート、オレイルジエタノールアミンモノオレート、オレイルジエタノールアミンモノステアレート、オレイルジエタノールアミンモノラウレート、オレイルジエタノールアミンモノカプリレート、ステアリルジエタノールアミンモノエルケート、ステアリルジエタノールアミンモノオレート、ラウリルジエタノールアミンモノオレート等を例示する事が出来るがこれに限定されるものではない。

[0020] 上記のようなアミンエステル化合物をフィルム中に練り込み、かつ空気雰囲気中でコロナ放電処理することによって、アミンエステル化合物の一部がフィルム表面に析出し、フィルム表面の元素組成中、窒素元素濃度を上記範囲内とすることが出来る。フィルムとしては、無極性のポリオレフィンから、強い極性を有するポリアミドまで広範囲のプラスチックフィルムに対して顕著な効果を示すので、フィルムを形成するプラスチックの種類は限定されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステルなどを挙げることが出来る。特に、ポリエチレンやポリプロピレンのフィルムにおいては、無極性であるために、コーティングすることが困難であることから、前記アミンエステル化合物をフィルム中に練り込み、空気雰囲気中でコロナ放電処理をするのに好適である。

[0021] フィルムに対する前記アミンエステル化合物の添加量は好ましくは0.25～2.0質量%であり、さらに好ましくは0.5～1.5質量%である。添加量が0.25質量%以上であれば、コロナ放電処理を行った場合に析出

するアミンエステル化合物の量が十分であるため、フィルムとインキとの密着性が向上するため好ましい。また、2.0質量%以下であれば、経時変化による白化が発生しにくいいためフィルムの透明性を維持でき、インキの濡れ性を維持できるため良好なインキ転移性を保つことができる点で好ましい。

[0022] 前記フィルム表面の窒素元素濃度を0.5～10.0原子%の範囲内とする3つ目の手段は、前記同様、フィルムにコロナ放電処理するものであるが、コロナ放電処理を通常の空気雰囲気中ではなく、窒素と二酸化炭素の混合比($N_2/C O_2$)が、体積比で99.5/0.5～50/50の範囲内であり、かつ酸素濃度が0.1体積%以下である混合気体雰囲気中でコロナ放電処理する方法である。

[0023] 前記窒素と二酸化炭素の混合比($N_2/C O_2$)は、体積比で99.5/0.5～50/50の範囲内であることが好ましく、99.2/0.8～80/20であることが、インキの転移性と密着性を向上させる効果の点においてさらに好ましい。窒素および二酸化炭素の合計に対する二酸化炭素の体積分率が0.5%以上であれば、フィルムの表面張力を良好に保つことができ、インキとフィルムとの濡れ性を向上することができるため、インキの転移性が良好になる点で好ましい。また窒素および二酸化炭素の合計に対する二酸化炭素の体積分率が50%以下であれば、フィルムとインキとの密着性が向上するため好ましい。

[0024] さらに、本発明の第3の実施形態においては、処理雰囲気中に存在する酸素の濃度を全混合気体に対して0.1体積%以下にすることが好ましく、0.05体積%以下にすれば処理効果の持続性の点でさらに好ましい。前記酸素の濃度が0.1体積%以下であれば、コロナ放電処理中に生成する酸素ラジカルがフィルム表面への急速かつ優先的な反応による、フィルム表面の急激な劣化を防ぐことができるため、インキとフィルムとの密着性を向上することができる。酸素以外の気体であって、フィルム表面との反応性が小さい気体、例えばアルゴンや一酸化炭素などの気体を少量混合してもよい。

[0025] 本発明で用いられるフィルムに対する前記コロナ放電処理は、無極性のポ

リオレフィンから、強い極性を有するポリアミドまで広範囲のプラスチックフィルムに対して顕著な効果を示すので、処理の対象となるプラスチックの種類は限定されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステルなどのフィルムを挙げることが出来る。

[0026] 特に、ポリエチレンやポリプロピレンのフィルムにおいては、無極性であるために、コーティングすることが困難であることから、前記コロナ放電処理をしたものが好適に用いられる。

[0027] 上記のような手段を用いることで、フィルム表面の窒素元素濃度が0.5～10.0原子%であるフィルムを用いることができ、インキと前記フィルムとの密着性を向上させる事が出来、印刷ローラーからフィルムへのインキの転移性の低下を抑止することが出来る。これは、前記フィルム表面のアミノ基等の窒素原子を含有する化合物に由来する官能基が、特に酸性基を有する樹脂と、水素結合等の結合をするためではないかと考えられる。フィルム表面の窒素元素濃度が0.5原子%を下回ると、インキとの結合が十分ではなくなるため、密着性が低下する。また、フィルム表面の窒素元素濃度が10.0原子%を上回ると、活性エネルギー線照射等の製造工程や、長期間の紫外線曝露等によって、黄変しやすくなってしまうため、好ましくない。

[0028] 本発明において、フィルム表面の元素組成、すなわち窒素元素濃度は、フィルム表面の平均元素組成、すなわち平均窒素元素濃度とする。このような窒素元素濃度は、X線光電子分光法(XPS)やラザフォード後方散乱分析(RBS)等の一般的な組成分析手法により適宜、測定することができる。好ましくはX線光電子分光分析法により、励起X線がmonochromatic Al K $\alpha_{1,2}$ 線、X線径が200 μ mとし、光電子脱出角度すなわちフィルム表面に対する検出器の傾きは45 $^{\circ}$ とする分析方法で測定することができる。

[0029] 本発明で用いられるフィルムの厚さは、30 μ m以下とすることによって、軟包装用途への使用が可能となることから、より好ましい。

[0030] 本発明におけるコロナ放電処理とは、約100mmHgから3気圧の圧力を有する気体雰囲気中に一對の電極を配し、両電極間に高電圧を付加するこ

とにより生じるコロナに、処理対象物を接触せしめるような処理方法を意味する。両電極間に印加すべき電気エネルギーの大きさは、処理対象物の材質、用途などによって異なるが、一般に処理対象物の表面積 1 m^2 あたり $500 \sim 30000 \text{ J}$ の範囲が好ましい。印加エネルギーが 500 J 未満であると処理の効果が発現せず、 30000 J よりも高いと改質層の劣化が進行し逆に密着性の低下を招くことになる。

[0031] 本発明で用いられるインキは、活性エネルギー線で硬化するものを用いる。活性エネルギー線を照射することで、印刷物上のインキを瞬時に硬化させることができる。活性エネルギー線で瞬時に硬化することは、硬化収縮による内部応力が発生しやすくなるため、フィルムとの密着性が低下する要因となるが、本発明の印刷物の製造方法を用いることによって、前記インキとフィルムとの密着性を高めることが出来る。

[0032] 前記活性エネルギー線としては、硬化反応に必要な励起エネルギーを有するものであれば特に制限されることなく用いることができ、例えば紫外線や電子線などが好ましく用いられる。電子線により硬化させる場合は、 $100 \sim 500 \text{ eV}$ のエネルギー線を有する電子線装置が好ましく用いられる。紫外線により硬化させる場合は、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、発光ダイオード等の紫外線照射装置が好ましく用いられる。波長 $350 \sim 420 \text{ nm}$ の輝線を発する発光ダイオードを用いることは、発熱を抑制するとともに、省電力・低コスト化の点から好ましい。例えば波長 385 nm の輝線を発する発光ダイオードを用いる場合、照射強度 $5 \sim 20 \text{ mW/cm}^2$ の照度を有する発光ダイオードによって、コンベアーによる搬送速度が $50 \sim 150 \text{ m/分}$ で硬化させることが生産性の面から好ましい。

[0033] 本発明の印刷物の製造方法において、インキとして、(a) 顔料、(b) エチレン性不飽和基を有する樹脂、および (c) (メタ) アクリレートを含む活性エネルギー線硬化型印刷用インキを用いるとよい。

[0034] 本発明で用いられるインキは、(a) 顔料を含むことが好ましい。顔料としては、無機顔料と有機顔料から選ばれる少なくとも1種を用いることがで

きる。

[0035] 本発明で用いる無機顔料の具体例としては、酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ベンガラ、カドミウムレッド、黄鉛、亜鉛黄、紺青、群青、有機ベントナイト、アルミナホワイト、酸化鉄、カーボンブラック、グラファイト、アルミニウム等が挙げられる。

[0036] 有機顔料としては、フタロシアニン系顔料、溶性アゾ系顔料、不溶性アゾ系顔料、レーキ顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリン系顔料、スレン系顔料、金属錯体系顔料等が挙げられ、その具体例としてはフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アゾレッド、モノアゾレッド、モノアゾイエロー、ジスアゾレッド、ジスアゾイエロー、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンダ、イソインドリンイエロー等が挙げられる。

これらの（a）顔料は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

[0037] 本発明で用いられるインキ中に含まれる（a）顔料は、印刷するフィルム面の濃度を得るために5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上がさらに好ましい。また、インキの流動性を向上し、良好なローラー間転移性を得るためには50質量%以下が好ましく、45質量%以下がより好ましく、40質量%以下がさらに好ましい。

[0038] 本発明で用いられるインキは、（b）エチレン性不飽和基を有する樹脂を含むことが好ましい。この（b）エチレン性不飽和基を有する樹脂を含むインキは、高感度な活性エネルギー線硬化性を兼ね備えることに加え、硬化膜の耐水性にも優れる。

[0039] 前記（b）エチレン性不飽和基を有する樹脂は、好ましくは側鎖にエチレン性不飽和基を有することで、エチレン性不飽和基を有する樹脂自身が活性エネルギー線による硬化性を有する。このため活性エネルギー線の照射により高分子量である樹脂間のラジカル反応によりインキが硬化するので、硬化に必要な活性エネルギー線の照射量が少なく済み、その結果、高感度な活性エネルギー線の硬化性を有する。

- [0040] 例えば活性エネルギー線として紫外線を照射することでインキを瞬時に硬化させるUV印刷においても、少ない紫外線照射量でも十分なインキの硬化性を得ることができることとなり、印刷スピードの向上による生産性の大幅向上や、省電力UV光源（例えば、メタルハライドランプやLED）適用による低コスト化などが可能となる。
- [0041] 一方、一般的な活性エネルギー線硬化型インキにおいては、エチレン性不飽和基を有する低分子量化合物のラジカル反応によりインキを硬化させるため、硬化に必要な活性エネルギー線の照射量は多く必要となる。
- [0042] 前記（b）エチレン性不飽和基を有する樹脂は、さらにカルボキシル基を有することが好ましい。このエチレン性不飽和基とカルボキシル基を有する樹脂を含むインキは、水洗浄性を兼ね備えることに加え、平版印刷時の耐地汚れ性にも優れるほか、前記フィルムとの密着性にも優れる。ここでいう地汚れとは、本来インキが付着しない平版印刷版の非画線部にインキが付着することである。平版印刷版の非画線部にインキが付着した結果、印刷物上にもそのインキが転写されることとなる。
- [0043] 前記エチレン性不飽和基およびカルボキシル基を有する樹脂は、側鎖にカルボキシル基を有することで、水を主成分とする水系洗浄液へ可溶となり、非石油系洗浄剤の適用が可能である。さらに、前記カルボキシル基は、インキ中で顔料の表面官能基と相互作用するため良好な顔料の分散性も兼ね備えることができる。
- [0044] また、前記エチレン性不飽和基およびカルボキシル基を有する樹脂は、カルボキシル基間の水素結合によって、インキの粘度特性を向上させることから、平版印刷時には、耐地汚れ性の向上にも寄与している。
- [0045] さらに、前記エチレン性不飽和基およびカルボキシル基を有する樹脂は、カルボキシル基を含むことによって、それを用いたインキと前記フィルムとの密着性にも優れる。これは、前記フィルム表面の窒素元素濃度が、0.5～10.0原子%の範囲内であることから、フィルムの表面に、アミノ基等の窒素原子を含有する化合物に由来する官能基が存在するためではないかと

考えられる。インキ中の樹脂に含まれるカルボキシル基とフィルム表面に存在するアミノ基等との結合が生じることによって、インキとフィルムの密着性が向上すると考えられる。

[0046] 従来技術において、樹脂を水溶性化することで、水洗浄可能な活性エネルギー線硬化性のオフセット印刷インキを実現することも検討されているが（例えば特許文献1）、樹脂の水溶化によって、例えば実際のUV印刷機における省電力UVを用いた露光量では十分な膜の硬化が得られず、硬化膜の耐水性が不足する場合があった。

[0047] 一方、本発明で好ましく用いられるインキは、前記エチレン性不飽和基およびカルボキシル基を有する樹脂が、エチレン性不飽和基およびカルボキシル基の両方を供えることが好ましい。さらに樹脂におけるエチレン性不飽和基およびカルボキシル基の含有量を制御することで、活性エネルギー線による膜の硬化の感度を高めることができる。そのことによって、例えば省電力UVを用いた露光でも良好な硬化膜の耐水性を実現すると共に、水洗浄性を兼ね備えることができる。

[0048] 前記（b）エチレン性不飽和基を有する樹脂がさらにカルボキシル基を有するとき、（b）エチレン性不飽和基を有する樹脂の酸価は、 30 mg KOH/g 以上 250 mg KOH/g 以下であることが好ましい。前記（b）エチレン性不飽和基を有する樹脂の酸価は、フィルムとの密着性、樹脂の水系洗浄液への良好な溶解性、顔料の分散性、耐地汚れ性を得るため、 30 mg KOH/g 以上であることが好ましく、 60 mg KOH/g 以上であることがより好ましく、 75 mg KOH/g 以上であることがさらに好ましい。また酸価は、硬化膜の耐水性を得るため 250 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 200 mg KOH/g 以下がより好ましく、 150 mg KOH/g 以下がさらに好ましい。前記（b）エチレン性不飽和基を有する樹脂の酸価は、カルボキシル基の種類および量により増減することができる。前記エチレン性不飽和基を有する樹脂の酸価は、JIS K 0070:1992の試験方法第3.1項の中和滴定法に準拠して求めることができる。

[0049] また、前記 (b) エチレン性不飽和基を有する樹脂のヨウ素価は、0.5 mol/kg 以上 3.0 mol/kg 以下であることが好ましい。前記ヨウ素価は、活性エネルギー線に対する良好な感度が得られることから、0.5 mol/kg 以上であることが好ましく、1.0 mol/kg 以上であることがより好ましい。また、良好なインキ保存安定性が得られることから、3.0 mol/kg 以下であることが好ましく、2.5 mol/kg 以下であることがより好ましく、2.0 mol/kg 以下であることがさらに好ましい。前記 (b) エチレン性不飽和基を有する樹脂のヨウ素価は、エチレン性不飽和基の種類および量により増減することができる。前記 (b) エチレン性不飽和基を有する樹脂のヨウ素価は、JIS K 0070:1992の試験方法第6.0項に記載の方法により求めることができる。

[0050] 前記 (b) エチレン性不飽和基を有する樹脂の主鎖構造として具体的には、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂等が挙げられるが、特に限定されるものではない。エチレン性不飽和基を有する樹脂は、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、およびスチレンマレイン酸樹脂から選ばれる1種以上の主鎖構造を有することが好ましい。

[0051] 上記に挙げた樹脂のうち、モノマー入手の容易性、低コスト、合成の容易性、インキ他成分との相溶性、顔料の分散性等の点から、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂が、(b) エチレン性不飽和基を有する樹脂として好ましく用いられる。

[0052] 前記 (b) エチレン性不飽和基を有する樹脂の具体例としては、(メタ)アクリル酸共重合体 (アクリル樹脂を含む)、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体 (スチレンアクリル酸樹脂を含む)、スチレン-(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体 (スチレンマレイン酸樹脂を含む)、スチレン-マレイン酸-(メタ)アクリル酸共重

合体、スチレン-マレイン酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。

[0053] 本発明において、アクリル樹脂、スチレンアクリル酸樹脂、スチレンマレイン酸樹脂から選ばれる主鎖構造を有する前記(b)エチレン性不飽和基を有する樹脂は、次の方法により作製できる。すなわち、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、酢酸ビニルまたはこれらの酸無水物などのカルボキシル基含有モノマー、2-ヒドロキシエチルアクリレートなどのヒドロキシ基含有モノマー、ジメチルアミノエチルメタクリレートなどのアミノ基含有モノマー、アクリル酸2-(メルカプトアセトキシ)エチルなどのメルカプト基含有モノマー、アクリルアミド α -ブチルスルホン酸などのスルホ基含有モノマー、2-メタクロイロキシエチルアシッドホスフェートなどのリン酸基含有モノマー、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル等の中から選択された化合物を、ラジカル重合開始剤を用いて重合または共重合させたのち、得られたポリマー中の活性水素含有基であるメルカプト基、アミノ基、ヒドロキシ基やカルボキシル基に対して、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドを付加反応させることにより得られる。ただし、これらの方法に限定されるものではない。

[0054] また、グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物の具体例としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジル、イソクロトン酸グリシジルなどが挙げられる。

[0055] また、イソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物の具体例としては、アクリロイルイソシアネート、メタアクリロイルイソシアネート、アクリロイルエチルイソシアネート、メタアクリロイルエチルイソシアネートなどが挙げられる。

[0056] 前記(b)エチレン性不飽和基を有する樹脂の重量平均分子量は、硬化膜の耐水性を得るため5,000以上であることが好ましく、15,000以

上であることがより好ましく、20,000以上であることがさらに好ましい。また、樹脂の水溶性を得るため100,000以下であることが好ましく、75,000以下であることがより好ましく、50,000以下であることがさらに好ましい。本明細書において、重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を用い、ポリスチレン換算で測定を行い、得ることができる。

[0057] 本発明で用いられるインキ中に含まれる、前記（b）エチレン性不飽和基を有する樹脂の含有量は、印刷に必要なインキの粘度と硬化に必要な感度を得るため5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上がより好ましい。また、印刷に必要なインキの流動性とローラー間の転移性を得るため60質量%以下であることが好ましく、50質量%以下がより好ましく、40質量%以下がさらに好ましい。

[0058] 本発明で用いられるインキは、（c）（メタ）アクリレートを含むことが好ましい。前記インキが、前記（b）エチレン性不飽和基を有する樹脂に加えて、前記（c）（メタ）アクリレートを含むことで、高感度な活性エネルギー線硬化性を兼ね備えることに加え、硬化膜の耐水性にも優れる。

[0059] 前記（c）（メタ）アクリレートの重量平均分子量は、硬化時の収縮応力を低減し、密着性を向上するため400以上であることが好ましく、600以上であることがより好ましい。また、活性エネルギー線硬化性が良好な3,000以下であることが好ましく、2,000であることがより好ましい。

[0060] 前記（c）（メタ）アクリレートは、ヒドロキシル基および／またはロジン骨格を有することが好ましく、ロジン骨格およびヒドロキシル基をともに有することがより好ましい。ヒドロキシル基を有する（c）（メタ）アクリレートを含むインキは、前記（b）エチレン性不飽和基を有する樹脂との相溶性に優れ、均一な活性エネルギー線硬化性および水洗浄性を兼ね備えることに加え、前記フィルムとの密着性にも優れる。これは、ヒドロキシル基の

水素結合により、前記フィルムがコロナ放電処理された時に、フィルムの表面に発生するカルボニル基やアミノ基などと、前記ヒドロキシル基が結合しやすくなるためではないかと考えられる。さらに、ロジン骨格を有する(c)(メタ)アクリレートを含むインキは、同程度の分子量を有する石油系炭化水素と比べて軟化点が低いため、特に極性の低いオレフィン系基材(フィルム)との転移性や密着性に優れる。

[0061] 前記ロジン骨格とヒドロキシル基をともに有する(c)(メタ)アクリレートの水酸基価は、(b)エチレン性不飽和基を有する樹脂との相溶性を得るため、50 mg KOH/g以上であることが好ましく、さらにフィルムとの密着性を得るため、75 mg KOH/g以上であることがより好ましい。また、硬化膜の耐水性を得るため150 mg KOH/g以下であることが好ましく、より好ましくは100 mg KOH/g以下である。前記水酸基価は、JIS K 0070:1992の試験方法第7.1項の中和滴定法に準拠して求めることができる。

[0062] ヒドロキシル基およびロジン骨格を有する(メタ)アクリレートが有する(メタ)アクリレート由来構造の数(以下、「官能基数」という。)は、活性エネルギー線による硬化した膜の強度を高めることで密着性が向上することから、2以上であることが好ましい。

[0063] 前記ロジン骨格およびヒドロキシル基をともに有する(c)(メタ)アクリレートは、天然樹脂であるガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等のロジン類、前記ロジン類の不均化体、二量化体、多量化体、および水素化体にグリシジル(メタ)アクリレートを反応させて得ることができる。前記ロジン類にはアビエチン酸、ネオアビエチン酸、レポビマール酸等のカルボキシル基を含有する化合物が含まれるため、グリシジル(メタ)アクリレートと反応によりエポキシ基が開環し、得られる(メタ)アクリレートはヒドロキシル基を有する。ロジン類に反応させるグリシジル(メタ)アクリレートの数、すなわちヒドロキシル基およびロジン骨格を有する(メタ)アクリレートの官能基数は1以上であればよく、好ましくは2以上である。また官

能基数が1のヒドロキシル基およびロジン骨格を有する（メタ）アクリレートおよび官能基数が2以上のヒドロキシル基およびロジン骨格を有する（メタ）アクリレートを組み合わせてもよい。

[0064] 前記ロジン骨格およびヒドロキシル基をともに有する（c）（メタ）アクリレートの添加量は、フィルム基材との密着性を高めるためインキ中5質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましい。また、インキの粘性や、硬化膜の力学物性を損なわない50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましい。

[0065] また、本発明で用いられるインキは、ヒドロキシル基を有し、ロジン骨格を有しない（c）（メタ）アクリレートをさらに含むことが好ましい。

[0066] ヒドロキシル基のような極性基は、顔料を分散安定化するため、インキの流動性が向上し、粘性やレベリング性などのインキ物性を調整することが可能となる。また、活性エネルギー線の照射により硬化するため、硬化膜の耐水性を向上することができる。

[0067] ヒドロキシル基を有し、ロジン骨格を有しない前記（c）（メタ）アクリレートの水酸基価は、50 mg KOH/g以上であると、顔料分散性が向上するため、好ましい。より好ましくは75 mg KOH/g以上、さらに好ましくは100 mg KOH/g以上である。また、前記水酸基価は、200 mg KOH/g以下であることにより、インキの流動性を良好に保つことが出来るため、好ましい。より好ましくは180 mg KOH/g以下、さらに好ましくは160 mg KOH/g以下である。

[0068] 前記ヒドロキシル基を有し、ロジン骨格を有しない（c）（メタ）アクリレートの具体例としては、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、イソシアヌル酸、およびジペンタエリスリトール等の多価アルコールのポリ（メタ）アクリレート、およびこれらのアルキレンオキシド付加物が挙げられる。より具体的には、トリメチロールプロパンのジ（メタ）アクリレート、グリセリンのジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールのジ又はトリ（メタ）アク

リレート、ジグリセリンのジ又はトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンのジ又はトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールのジ、トリ、テトラ又はペンタ（メタ）アクリレート、およびこれらのエチレンオキシド付加体、プロピレンオキシド付加体、テトラエチレンオキシド付加体等が挙げられる。また、複数のヒドロキシル基、カルボキシル基を有する化合物にグリシジル（メタ）アクリレートを反応させて得られる（メタ）アクリレートも用いることができる。前記複数のヒドロキシル基、カルボキシル基を有する化合物としては、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、ビスフェノールF、水添ビスフェノールFが挙げられる。より具体的にはビスフェノールAのジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFのジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールAのジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールFのジ（メタ）アクリレート、およびこれらのエチレンオキシド付加体、プロピレンオキシド付加体、テトラエチレンオキシド付加体等が挙げられる。上記の中でも、顔料分散性に優れ、耐地汚れ性が向上することから、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジグリセリントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0069] 前記ヒドロキシル基を有し、ロジン骨格を有しない（c）（メタ）アクリレートの添加量は、印刷に適したインキ粘度が得られるためインキ中10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上がさらに好ましい。また、良好な感度と十分な耐水性を有する硬化膜が得られるため70質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましく、50質量%以下がさらに好ましい。

[0070] また、本発明で用いられるインキは、（c）（メタ）アクリレートが、脂環骨格または炭素数6から18の脂肪族骨格を有することが好ましい。前記脂環骨格または炭素数6から18の脂肪族骨格を有する（c）（メタ）アクリレートの添加により、インキの粘度、および表面エネルギーが低下するため、インキの転移性、およびレベリング性が向上する。脂環骨格または炭素

数6から18の脂肪族骨格を有する(c) (メタ) アクリレートは、前記(c) (メタ) アクリレート、ロジン骨格および/またはヒドロキシル基を有する(c) (メタ) アクリレートから選ばれる少なくとも1つの(メタ) アクリレートとともに含むことができる。

[0071] 前記(c) 脂環骨格または炭素数6から18の脂肪族骨格を有する(メタ) アクリレートの25℃、1気圧における粘度は、インキの耐地汚れ性を良好に保つことが出来る50 mPa・s以上であることが好ましく、100 mPa・s以上がより好ましい。また、インキの流動性を向上し、良好な転移性、およびレベリング性を得るために、300 mPa・s以下であることが好ましく、200 mPa・s以下がより好ましい。

前記脂環骨格としては、硬化時の体積収縮が小さく、硬化皮膜の耐傷性などの膜物性が良好となるトリシクロデカン骨格が好ましい。

[0072] 前記(c) 脂環骨格または炭素数6から18の脂肪族骨格を有する(メタ) アクリレートの具体例としては、単官能では炭素数6から18の脂肪族骨格を有する(メタ) アクリレートとして、ヘキシル(メタ) アクリレート、オクチル(メタ) アクリレート、ノニル(メタ) アクリレート、ドデシル(メタ) アクリレート、ステアシル(メタ) アクリレート、イソステアシル(メタ) アクリレートが挙げられ、脂環骨格を有する(メタ) アクリレートとして、イソボルニル(メタ) アクリレート、ノルボルニル(メタ) アクリレート、ノルボルナン-2-メタノール(メタ) アクリレート、シクロヘキシル(メタ) アクリレート、トリシクロペンテニル(メタ) アクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、トリシクロペンテニルオキシ(メタ) アクリレート、トリシクロデカンモノメチロール(メタ) アクリレート等が挙げられる。2官能では炭素数6から18の脂肪族骨格を有する(メタ) アクリレートとして、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ) アクリレート、脂環骨格を有する(メタ) アクリレートとして、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ) アクリレート等が挙げられる。上記の中でも、適度なモノマー粘度で、高い感度を有するト

リシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0073] 本発明で用いられるインキは、前記（c）脂環骨格または炭素数6から18の脂肪族骨格を有する（メタ）アクリレートを5質量%以上含むと、インキの粘度、および表面張力を低減し、プラスチックフィルムに対する転移性が向上するため、好ましい。より好ましくは10質量%以上である。また、インキの耐地汚れ性を良好に保つことが出来る、20質量%以下が好ましい。より好ましくは15質量%以下である。

[0074] 本発明で用いられるインキは、インキ硬化性を向上させるために、（d）光重合開始剤を含むことが好ましい。また、（d）光重合開始剤の効果を補助するために増感剤を含んでも良い。

[0075] 前記（d）光重合開始剤としては、一般的なものとして α -アミノアルキルフェノン系開始剤及びチオキサントン系開始剤などが挙げられるが、それに加えてアシルホスフィンオキシド化合物を含むことが好ましい。アシルホスフィンオキシド化合物は、350nm以上の長波長域の光も吸収するため、紫外光を吸収あるいは反射する顔料が含まれる系においても、高い感度を有する。加えて、アシルホスフィンオキシド化合物は、いったん反応した後は光吸収が無くなるフォトブリーチング効果を有し、この効果により、優れた内部硬化性を示す。

[0076] 前記 α -アミノアルキルフェノン系開始剤の具体例としては、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-モリフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-オンが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、複数を合わせて用いてもよい。これらの重合開始剤は入手が容易であるという観点から好ましい。

[0077] 前記チオキサントン系開始剤としては、例えば、2、4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等が挙げられる。

[0078] インキ中、(d) 光重合開始剤の含有量は、0.1質量%以上含むことで、良好な感度を得られ好ましい。1質量%以上含むことがより好ましく、3質量%以上含むことがさらに好ましい。また、(d) 光重合開始剤を20質量%以下含むことで、インキの保存安定性が向上することから好ましい。15質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。

[0079] 前記アシルホスフィンオキシド化合物の具体例としては、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、2,6-ジメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシド、2,6-ジメトキシベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシド、ベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ビス(4-メトキシフェニル)ホスフィンオキシド、2,6-ジメチルベンゾイル-ビス(4-メトキシフェニル)ホスフィンオキシド、2,6-ジメトキシベンゾイル-ビス(4-メトキシフェニル)ホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-4-メトキシフェニル-フェニル-ホスフィンオキシド、2,6-ジメチルベンゾイル-4-メトキシフェニル-フェニル-ホスフィンオキシド、2,6-ジメトキシベンゾイル-4-メトキシフェニル-フェニル-ホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジシクロヘキシル-ホスフィンオキシド、2,6-ジメチルベンゾイル-ジシクロヘキシル-ホスフィンオキシド、2,6-ジメトキシベンゾイル-ジシクロヘキシル-ホスフィンオキシド、ベンゾイル-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)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、ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)-フェニル-ホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-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)-2,4,4-トリメチルペンチル-ホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチル-ホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチル-ホスフィンオキシド等が挙げられる。中でも入手が容易である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、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチル-ホスフィンオキシドが特に好ましい。

[0080] 前記アシルホスフィンオキシド化合物は、フォトリソング効果を持つために、内部硬化性に優れるという特徴があり、墨インキなどの比較的光透過性の低いインキに使用することが好ましい。特に、インキをフィルムに印刷して、活性エネルギー線でインキを硬化させた時、インキの硬化が不十分であると、前記インキと前記フィルムとの密着性が不十分になる恐れがあるため、内部硬化性に優れるアシルホスフィンオキシド化合物を使用することが好ましい。

[0081] インキ中、アシルホスフィンオキシド化合物の含有量は、(d)光重合開始剤の含有量と独立して決めることができる。アシルホスフィンオキシド化合物を1質量%以上含むと、インキの350nm以上の発光に対する硬化感度が向上するため、好ましい。より好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは5質量%以上である。また、インキの流動性を良好に保つことが出来る、20質量%以下が好ましい。より好ましくは15質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。

[0082] 前記増感剤の具体例としては、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 3-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、などが挙げられる。

[0083] 前記増感剤を添加する場合、その含有量は、インキが良好な感度を得られることから、前記インキの0.1質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、3質量%以上がさらに好ましい。また、前記インキの保存安定性が向上することから、前記インキの20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。

本発明で用いられるインキにおいては、前記（d）光重合開始剤や増感剤は1種または2種以上使用することができる。

[0084] 本発明で用いられるインキは、シリコーン液体、植物油、植物油由来の脂肪酸エステル、炭化水素系溶媒、およびフルオロカーボンから選ばれる成分の1種類以上を含むことが好ましい。より好ましくは、シリコーン液体、炭化水素系溶媒、およびフルオロカーボンから選ばれる成分の1種類以上を含むとよい。

[0085] 前記成分は、水なし平版印刷版の非画線部であるシリコーンゴムへのインキ付着性を低下させる効果がある。シリコーンゴムへのインキ付着性を低下させる理由は以下のように推測される。すなわち、インキに含まれる前記成分は、シリコーンゴム表面との接触によりインキ中から拡散し、シリコーンゴム表面を薄膜状に覆う。このようにして形成された薄膜がシリコーンゴム表面へのインキの付着を阻止し、シリコーン表面の地汚れを防止すると推測される。

前記成分の具体的な化合物は次のとおりである。

[0086] シリコーン液体としては、ジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーン、アルキル変性シリコーン等が挙げられる。

植物油としては、大豆油、アマニ油、サフラワー油、桐油、トール油、脱水ヒマシ油等が挙げられる。

[0087] 植物油由来の脂肪酸エステルとしてはステアリン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸の、メチル、エチル、イソブチル、tert-ブチル、2-エチルヘキシル等の炭素数1~10程度のアルキルエステル等が挙げられる。

炭化水素系溶媒としては、ポリオレフィンオイル、ナフテンオイル、パラフィンオイル等が挙げられる。

[0088] フルオロカーボンとしては、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロエタン、5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ヘプタデカフルオロオクタン、1, 1, 1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロ-2-トリフルオ

ロメチルヘキサン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン、等が挙げられる。

[0089] 本発明で用いられるインキは、耐地汚れ性を向上させることから、上述したシリコーン液体、植物油、植物油由来の脂肪酸エステル、炭化水素系溶媒、およびフルオロカーボンから選ばれる1種類以上の成分を0.5質量%以上含むことが好ましい。より好ましくは、1質量%以上であり、さらに好ましくは、2質量%以上である。また、前記インキの保存安定性を向上させることができることから、10質量%以下含むことが好ましい。より好ましくは、8質量%以下であり、さらに好ましくは5質量%以下である。

[0090] 本発明で用いられるインキは、界面活性剤を含むことが好ましい。前記インキが界面活性剤を含むことにより、水あり平版印刷時においては、適切な量（一般にインキ全量の10～20質量%と言われる）の湿し水を取り込み乳化することで、非画線部の湿し水に対する反発性が増し、インキの耐地汚れ性が向上する。

[0091] 前記界面活性剤の親水性基と疎水性基の比率はHLB値により表される。ここで言うHLB値とは界面活性剤の水と油への親和性の程度を表す値であり、HLB値は0から20までの値を取り、0に近いほど親油性が高く20に近いほど親水性が高いことを意味する。前記界面活性剤のHLB値としては、水を溶解することから、8以上であることが好ましい。より好ましくは10以上である。また、前記インキに溶解することから、18以下であることが好ましい。より好ましくは16以下である。

[0092] 前記界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシアルキレンパルミチンエーテルや、ソルビタン酸のモノ、ジ、トリアルキルエーテル、ソルビタン酸のモノ、ジ、トリラウリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン酸のモノ、ジ、トリパルミチンエーテルや、ポリエーテル変性シリコーンオイルなどが挙げられ、HLB値が8以上18以下にあるものが好ましく用

いられる。

[0093] 本発明で用いられるインキは、水あり平版印刷中に湿し水を取り込み乳化状態が安定することから、前記界面活性剤を0.01質量%以上含むことが好ましい。より好ましくは0.05質量%以上であり、さらに好ましくは0.1質量%以上である。また、前記インキが、印刷中に湿し水を過剰に取り込み、湿し水と相溶しない、5質量%以下が好ましい。より好ましくは、3質量%以下であり、さらに好ましくは1質量%以下である。

[0094] 本発明で用いられるインキは、重合禁止剤を含有することが好ましい。重合禁止剤の具体的な例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンのモノエステル化物、N-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、p-t-ブチルカテコール、N-フェニルナフチルアミン、2,6-ジ-t-ブチル-p-メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられる。重合禁止剤を添加する場合、その含有量は、前記インキが良好な保存安定性を得られることから、前記インキの0.001質量%以上が好ましく、良好な感度を得られる5質量%以下が好ましい。

[0095] 本発明で用いられるインキは、顔料の分散性を高めるために顔料分散剤を含むことが好ましい。使用する顔料の密度、粒子径、表面積等によって最適な含有量は異なるが、前記顔料分散剤は前記(a)顔料の表面に作用し、前記(a)顔料の凝集を抑制する。これにより顔料分散性が高まり、前記インキの流動性が向上する。

前記顔料分散剤の含有量は、前記インキの流動性が向上することから、前記(a)顔料100質量%に対して、5質量%以上50質量%以下であることが好ましい。

[0096] 本発明で用いられるインキの粘度は、コーンプレート型回転式粘度計を用い、25℃において測定される。回転数0.5rpmにおける粘度が、10Pa·s以上100Pa·s以下の範囲内であれば、前記インキは、流動性が良好であり、良好なインキ転移性を示すため好ましい。前記インキの流動性が向上することから、95Pa·s以下がより好ましく、80Pa·s以

下がさらに好ましく、 $60 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下が特に好ましい。

さらに、本発明で用いられるインキには、必要に応じてワックス、消泡剤、転移性向上剤、レベリング剤等の添加剤を使用することが可能である。

[0097] 本発明で用いられるインキの製造方法を次に述べる。本発明で用いられるインキは、(a) 顔料、(b) エチレン性不飽和基を有する樹脂、(c) (メタ) アクリレート、その他成分を、必要に応じて $5 \sim 100^\circ\text{C}$ で加温溶解した後、ニーダー、三本ロールミル、ボールミル、遊星式ボールミル、ビーズミル、ロールミル、アトライター、サンドミル、ゲートミキサー、ペイントシェーカー、ホモジナイザー、自公転型攪拌機等の攪拌・混練機で均質に混合分散することで得られる。混合分散後、もしくは混合分散の過程で、真空もしくは減圧条件下で脱泡することも好ましく行われる。

[0098] 本発明で用いられるインキのフィルム上へ印刷する方法としては、フレキソ印刷、平版印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、バーコーター等の周知の方法により、フィルム上に塗布することができる。特に、平版印刷は、インキを高速、かつ安価に大量印刷可能であることから、好ましく用いられる。平版印刷には、水なし平版印刷版を用いる方式と、水あり平版印刷版を用いる方式がある。本発明の印刷物の製造方法は、平版印刷版を用いてフィルムに印刷する工程を含むことが好ましい。

[0099] 印刷物上のインキの厚みは $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。インキの厚みが上記範囲であることにより、前記インキと前記フィルムとの密着性を低下させることなく、良好な印刷品質を保ちつつ、インキコストを低減させることが出来る。

[0100] 本発明の平版印刷用の印刷機は、平版印刷用インキを用いてフィルム上に印刷する際にフィルムを、窒素と二酸化炭素の混合比 (N_2/CO_2) が体積比で $99.5/0.5 \sim 50/50$ の範囲内であり、かつ酸素濃度が 0.1 体積%以下である混合気体雰囲気中でコロナ放電処理する機能と、活性エネルギー線を照射する機能を有することが好ましい。前記印刷機を用いることで、フィルムの銘柄(種類、特性)を自由に選定することが可能になり、か

つコロナ放電処理後の劣化が無い状態で直ちに印刷することが出来るため、好ましい。

[0101] また、前記印刷機が、前記フィルムを実質的に窒素と二酸化炭素とからなる混合気体雰囲気中でコロナ放電処理する工程、前記インキをフィルム上に印刷する工程、活性エネルギー線を照射する工程を、ロール・ツー・ロール方式で連続的に実施する機能を有するものであれば、印刷物の生産性が向上するため、さらに好ましい。

[0102] 前記印刷機の好ましい形態について、図1に模式図を示す。図1に示すように、ロール・ツー・ロール方式にて、フィルム1を巻き出しロール2から印刷機に導入するフィルム導入部3、窒素と二酸化炭素の混合比($N_2/C O_2$)が体積比で99.5/0.5~50/50の範囲内であり、かつ酸素濃度が0.1体積%以下である混合気体雰囲気中でコロナ放電処理する装置4を有する表面処理部5と、フィルム表面の窒素元素濃度が0.5~10.0原子%であるフィルム上に例えば墨インキ(K)、藍インキ(C)、紅インキ(M)、黄インキ(Y)、白インキ(W)等を各版胴6から印刷する印刷部7、そして例えばLED等の活性エネルギー線照射装置8から活性エネルギー線を照射させてインキを硬化させるインキ硬化部9、さらにインキが印刷されたフィルムを、巻き取りロール10を通じて巻き取るフィルム巻き取り部11が、順番に配置される印刷機であることが好ましい。

実施例

[0103] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

<インキ原料>

顔料：リオノールブルーFG7330（東洋カラー（株）製）

樹脂1：エチレン性不飽和基およびカルボキシル基を有する樹脂

25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対して0.6当量のグリシジルメタクリレートが付加反応させて、エチレン性不飽和基とカルボキシ

ル基を有する樹脂1を得た。得られた樹脂1は重量平均分子量34,000、酸価102 mg KOH/g、ヨウ素価2.0 mol/kgであった。

樹脂2：エチレン性不飽和基を有しカルボキシル基を有しない樹脂

25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対し、1.0当量のグリシジルメタクリレートが付加反応させて樹脂2を得た。得られた樹脂2の重量平均分子量40,000、酸価0 mg KOH/g、ヨウ素価3.2 mol/kgであった。

樹脂3：エチレン性不飽和基およびカルボキシル基を有する樹脂

25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対して0.95当量のグリシジルメタクリレートが付加反応させて樹脂3を得た。得られた樹脂3は重量平均分子量39,000、酸価10 mg KOH/g、ヨウ素価3.1 mol/kgであった。

樹脂4：エチレン性不飽和基およびカルボキシル基を有する樹脂

25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対して0.9当量のグリシジルメタクリレートが付加反応させて樹脂4を得た。得られた樹脂4は重量平均分子量38,000、酸価35 mg KOH/g、ヨウ素価2.9 mol/kgであった。

樹脂5：エチレン性不飽和基およびカルボキシル基を有する樹脂

25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対して0.2当量のグリシジルメタクリレートが付加反応させて樹脂5を得た。得られた樹脂5は重量平均分子量31,000、酸価240 mg KOH/g、ヨウ素価0.5 mol/kgであった。

樹脂6：エチレン性不飽和基およびカルボキシル基を有する樹脂

25質量%のメタクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%の

メタクリル酸からなる共重合体のカルボキシル基に対して0.1当量のグリシジルメタクリレートが付加反応させて樹脂6を得た。得られた樹脂6は重量平均分子量30,000、酸価259 mg KOH/g、ヨウ素価0.25 mol/kgであった。

樹脂7：カルボキシル基を有し、エチレン性不飽和基を有しない樹脂

25質量%のアクリル酸メチル、25質量%のスチレン、50質量%のメタクリル酸からなる共重合体（樹脂7）を得た。得られた樹脂7の重量平均分子量29,000、酸価282 mg KOH/g、ヨウ素価0 mol/kgであった。

[0104] ヒドロキシルロジン（メタ）アクリレート1：ヒドロキシル基およびロジン骨格を有する（メタ）アクリレート、バンビームUV-22A（ハリマ化成（株）製）官能基数2~3、水酸基価84 mg KOH/g、重量平均分子量1800

ヒドロキシルロジン（メタ）アクリレート2：ヒドロキシル基およびロジン骨格を有する（メタ）アクリレート、バンビームUV-22C（ハリマ化成（株）製）官能基数2~3、水酸基価70 mg KOH/g、重量平均分子量760

ヒドロキシルロジン（メタ）アクリレート3：ヒドロキシル基およびロジン骨格を有する（メタ）アクリレート、ビームセットBS-101（荒川化学工業（株）製）官能基数1、水酸基価125 mg KOH/g、重量平均分子量430

ヒドロキシルロジン（メタ）アクリレート4：ヒドロキシル基およびロジン骨格を有する（メタ）アクリレート、パインクリスタルKE-615-3（荒川化学工業（株）製、ロジン含有ジオール）のヒドロキシル基に対し、1.0当量のグリシジルメタクリレート（GMA）付加させた反応物。官能基数2、水酸基価32 mg KOH/g、重量平均分子量1100

ヒドロキシルロジン（メタ）アクリレート5：ヒドロキシル基およびロジン骨格を有する（メタ）アクリレート、二量化ロジンを0.5当量のペンタ

エリスリトールでエステル化した後、ヒドロキシル基に対し、1.0当量のグリシジルメタクリレート（GMA）付加させた反応物。官能基数2~4、水酸基価53 mg KOH/g、重量平均分子量3500

[0105] ヒドロキシル（メタ）アクリレート1：ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物“Miramer”（登録商標）M340（MIWON社製）ロジン骨格なし、官能基数3~4、水酸基価115 mg KOH/g

ヒドロキシル（メタ）アクリレート2：ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物“アロニックス”（登録商標）M-402（東亜合成社製）ロジン骨格なし、官能基数5~6、水酸基価28 mg KOH/g

ヒドロキシル（メタ）アクリレート3：ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物“アロニックス”（登録商標）M-403A（東亜合成社製）ロジン骨格なし、官能基数5~6、水酸基価53 mg KOH/g

ヒドロキシル（メタ）アクリレート4：ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物“アロニックス”（登録商標）M-306（東亜合成社製）ロジン骨格なし、官能基数3~4、水酸基価171 mg KOH/g

ヒドロキシル（メタ）アクリレート5：ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート、グリセリンジメタクリレート“NKエステル”（登録商標）701（新中村化学社製）ロジン骨格なし、官能基数2、水酸基価224 mg KOH/g

[0106] 脂環（メタ）アクリレート1：脂環構造を有する（メタ）アクリレート、

トリシクロデカンジメタノールジアクリレート “NKエステル” (登録商標)
) A-D C P (新中村化学社製) ロジン骨格およびヒドロキシル基なし、官能基数2

脂環 (メタ) アクリレート2 : 脂環構造を有する (メタ) アクリレート、
ジシクロペンタニルアクリレート “ファンクリル” (登録商標) F A - 5 1
3 A S (日立化成社製) ロジン骨格およびヒドロキシル基なし、官能基数1

脂肪族 (メタ) アクリレート1 : 脂肪族骨格を有する (メタ) アクリレー
ト、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート “NKエステル” (登録商標)
) A-H D - N (新中村化学社製) ロジン骨格およびヒドロキシル基なし、
官能基数2

脂肪族 (メタ) アクリレート2 : 脂肪族骨格を有する (メタ) アクリレー
ト、1, 9-ノナンジオールジアクリレート “NKエステル” (登録商標)
A - N O D - N (新中村化学社製) ロジン骨格およびヒドロキシル基なし、
官能基数2

[0107] 光重合開始剤1 : 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 “ルシリン” (登録商標) T P O (B A S F社製)

光重合開始剤2 : 2- [4- (メチルチオ) ベンゾイル] - 2- (4-モ
ルホリニル) プロパン “イルガキュア” (登録商標) 9 0 7 (B A S F社製
)

増感剤1 : 4, 4-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン (保土ヶ谷化
学社製)

体質顔料 : “ミクロエース” (登録商標) P - 3 (日本タルク (株) 製)

重合禁止剤 : p-メトキシフェノール (和光純薬工業 (株) 製)

顔料分散剤 : “D i s p e r b y k” (登録商標) 1 1 1 (ビッケミー
社製)

添加剤 : ラウリルアクリレート (和光純薬工業 (株) 製)

ワックス : “K T L” (登録商標) 4 N (喜多村社製)

[0108] <重量平均分子量の測定>

樹脂の重量平均分子量はテトラヒドロフランを移動相としたゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定した値である。GPCはHLC-8220（東ソー（株）製）、カラムはTSK gel SuperHM-H（東ソー（株）製）、TSK gel SuperHM-H（東ソー（株）製）、TSK gel SuperH2000（東ソー（株）製）の順で連結したものを、RI検出は前記GPCに内蔵されたRI検出器を用い測定した。検量線はポリスチレン標準物質を用いて作成し、試料の重量平均分子量を計算した。測定試料の作成方法を説明する。濃度が0.25質量%となるように試料をテトラヒドロフランで希釈し、希釈溶液をミックスローター（MIX-ROTAR VMR-5、アズワン（株）社製）にて5分間100rpmで攪拌し溶解させ、0.2 μ mフィルター（Z227536-100EA、SIGMA社製）でろ過して、ろ液を測定試料とした。測定条件を説明する。打ち込み量は10 μ L、分析時間は30分、流量は0.4mL/min、カラム温度は40度として、測定した。

[0109] <フィルム表面の元素組成、窒素元素濃度の測定>

X線光電子分光法（XPS法）を用いたフィルム表面の元素組成の測定条件は下記の通りとした。

- ・装置：Quanterra SXM（PHI社製）
- ・励起X線：monochromatic Al K $\alpha_{1,2}$ 線（1486.6eV）
- ・X線出力：51.5W
- ・X線径：200 μ m
- ・光電子脱出角度（フィルム表面に対する検出器の傾き）：45°

XPS法により得られた結果は、9点スムージングフィルタを用いて、C1sメインピークを284.6eVとした条件でスムージングおよび横軸補正を行った。このXPS分析およびデータ処理により、フィルム表面の平均窒素元素濃度を測定した。

[0110] <フィルムの表面処理>

供給気体の雰囲気調整可能なコロナ放電処理装置を用いて、下記条件の

ように供給気体の雰囲気調整してフィルムの表面処理を実施した。電極－フィルム間距離1mm、フィルム移送速度100m/min、印加電気エネルギー3600J/m²をコロナ放電処理の条件とした。

[0111] <表面処理時の供給気体の雰囲気>

コロナ放電処理を行う混合気体雰囲気は、以下の処理条件1～10のいずれかとした。なお以下の混合気体雰囲気において、窒素、二酸化炭素および酸素を除く他の気体は検出限界以下であり、窒素および二酸化炭素の合計を100体積%にしたときの窒素および二酸化炭素の割合(体積%)を記載した。

処理条件1 窒素90体積%、二酸化炭素10体積%混合気体 残留酸素濃度 0.01体積% 相対湿度 0.03%RH以下

処理条件2 窒素99.2体積%、二酸化炭素0.8体積%混合気体 残留酸素濃度 0.01体積% 相対湿度 0.03%RH以下

処理条件3 窒素95体積%、二酸化炭素5体積%混合気体 残留酸素濃度 0.01体積% 相対湿度 0.03%RH以下

処理条件4 窒素80体積%、二酸化炭素20体積%混合気体 残留酸素濃度 0.01体積% 相対湿度 0.03%RH以下

処理条件5 窒素55体積%、二酸化炭素45体積%混合気体 残留酸素濃度 0.01体積% 相対湿度 0.03%RH以下

処理条件6 窒素90体積%、二酸化炭素10体積%混合気体 残留酸素濃度 0.1体積% 相対湿度 0.03%RH以下

処理条件7 窒素99.9体積%、二酸化炭素0.1体積%混合気体 残留酸素濃度 0.01体積% 相対湿度 0.03%RH以下

処理条件8 窒素40体積%、二酸化炭素60体積%混合気体 残留酸素濃度 0.01体積% 相対湿度 0.03%RH以下

処理条件9 窒素90体積%、二酸化炭素10体積%混合気体 残留酸素濃度 0.3体積% 相対湿度 0.03%RH以下

処理条件10 空気雰囲気

[0112] <被処理フィルム>

フィルム1：ポリエステルフィルム“ルミラー”（登録商標）S10（東レ（株）製）にアクリルウレタン共重合樹脂をブレードコート法によってコーティングしたもの、フィルム表面の窒素元素濃度が3.0原子%、膜厚が20 μ m。

[0113] フィルム2：ポリアミドフィルム“エンブレム”（登録商標）ON（ユニチカ（株）製）にポリエステル系ポリウレタンをブレードコート法によってコーティングしたもの、フィルム表面の窒素元素濃度が5.0原子%、膜厚が15 μ m。

[0114] フィルム3：ポリエステルフィルム“ルミラー”（登録商標）S10（東レ（株）製）にメラミン化合物とポリエステル樹脂の混合物をブレードコート法によってコーティングしたもの、フィルム表面の窒素元素濃度が1.0原子%、膜厚が20 μ m

[0115] フィルム4：所定のポリプロピレン原料とともにステアリルジエタノールアミンモノステアレート（100質量%）に対して下記に示す割合（投入量、質量%）で投入し、280 $^{\circ}$ Cで熔融押出後スリット状吐出口を有する口金からシート状に吐出し、表面温度が30 $^{\circ}$ Cの冷却ドラム上で冷却成形して未延伸シートを得た。次いで、得られた未延伸シートを予熱後135 $^{\circ}$ Cで5倍長手方向に延伸して一軸延伸フィルムとし、得られた一軸延伸フィルムを160 $^{\circ}$ Cに加熱されたテンター内で幅方向に10倍延伸後、150 $^{\circ}$ Cで数%の幅方向リラックスを許しながら熱処理して二軸延伸ポリプロピレンフィルムとし、片面に処理条件10でコロナ放電処理を施した後、巻き取った。各フィルムの膜厚は20 μ mで、フィルム表面の窒素元素濃度は以下に示す通りであった。

フィルム4-1 投入量 1.0質量% フィルム表面の窒素元素濃度
2.0原子%

フィルム4-2 投入量 0.5質量% フィルム表面の窒素元素濃度
1.0原子%

フィルム4-3 投入量 2.0質量% フィルム表面の窒素元素濃度
4.0原子%

フィルム4-4 投入量 3.0質量% フィルム表面の窒素元素濃度
6.0原子%

フィルム4-5 投入量 0.1質量% フィルム表面の窒素元素濃度
0.2原子%

[0116] フィルム5：ポリプロピレンフィルム“トレファン”（登録商標）2500（東レ（株）製）膜厚15 μ m、フィルム5について、下記の条件にてコロナ放電処理を実施し、以下に示すフィルム表面の窒素元素濃度を有するフィルムを得た。

フィルム5-1 処理条件1 フィルム表面の窒素元素濃度 0.9原子%

フィルム5-2 処理条件2 フィルム表面の窒素元素濃度 1.0原子%

フィルム5-3 処理条件3 フィルム表面の窒素元素濃度 0.95原子%

フィルム5-4 処理条件4 フィルム表面の窒素元素濃度 0.8原子%

フィルム5-5 処理条件5 フィルム表面の窒素元素濃度 0.6原子%

フィルム5-6 処理条件6 フィルム表面の窒素元素濃度 0.5原子%

フィルム5-7 処理条件7 フィルム表面の窒素元素濃度 1.0原子%

フィルム5-8 処理条件8 フィルム表面の窒素元素濃度 0.3原子%

フィルム5-9 処理条件9 フィルム表面の窒素元素濃度 0.2原子%

フィルム5-10 処理条件10 フィルム表面の窒素元素濃度 0.0
原子%

[0117] <感度>

実施例1~33および比較例1~4のフィルムに対して、RIテスター（PI-600、テスター産業社製）のローラー上に、表1~8に示す実施例1~33および比較例1~4のインキ0.1gを載せて、フィルムに転写した後、USHIO（株）製紫外線照射装置（120W/cm、超高圧メタルハライドランプ1灯）を用いて、ベルトコンベアーのスピードを0~150m/分の条件で紫外線を照射した。印刷物上のインキが十分に硬化して、セロハン粘着テープ（“セロテープ”（登録商標）No.405）を接着させて剥離しても、プラスチックフィルム上からインキ硬化膜が剥がれなくなる時のベルトコンベアーのスピードを求めた。ここで、ベルトコンベアースピードが速いほど少ない露光量で硬化できることから高感度である。ベルトコンベアースピードが90m/分未満であると感度が不十分であり、90m/分以上120m/分未満であると感度が良好であり、120m/分以上であると省電力UV印刷機にも対応できるため、感度が極めて良好と判断した。

[0118] <転移性>

実施例1~33および比較例1~4のインキおよびフィルムを用いて、あらかじめフィルムの重量を測定しておき、RIテスター（PI-600、テスター産業社製）のローラー上にインキ0.1gを載せて、フィルムに転写した後、フィルムに転写されたインキの重量を測定し、ローラーからの転移率を求めて、インキの転移性を評価した。インキの転移率が10質量%未満であると転移性は不十分であり、転移率が10質量%以上12質量%未満であると転移性は良好であり、転移率が12質量%以上であれば転移性は極めて良好と判断した。

[0119] <剥離強度>

印刷物上のインキ硬化膜の剥離強度試験および評価基準は、規格番号J1

S K 6854-2:1999、規格名称 接着剤-はく離接着強さ試験方法-第2部:180度はく離に準拠して行った。実施例1~33および比較例1~4のインキおよびフィルムを用いて、RIテスター(PI-600、テスター産業社製)のローラー上にインキ0.1gを載せて、フィルムに転写した後、USHIO(株)製紫外線照射装置(120W/cm、超高压メタルハライドランプ1灯)を用いて、ベルトコンベアースピード50m/分にてインキを硬化させて印刷物を作製した。印刷物の表面に、2液型接着剤(LX-500/KR-90S:DIC(株)製)が塗布されたラミネートフィルムを貼付け後、オープンに入れて温度60℃で60分間放置して硬化させて、剥離強度評価サンプルを作製した。このサンプルをカッターで15mm幅に切り、印刷物とフィルムの剥離強度を測定した。測定には、引張試験機を用い、荷重速度100mm/分で180度剥離試験を行った。剥離強度が1N/15mm未満であると密着力が極めて不十分であり、1N/15mm以上3N/15mm未満であると密着力が不十分であり、3N/15mm以上5N/15mm未満であると密着力が良好であり、5N/15mm以上であると密着力が極めて良好と判断した。

[0120] [実施例1]

表1に示すインキ組成を秤量し、三本ロールミル“EXAKT”(登録商標)M-80S(EXAKT社製)を用いて、装置のローラーギャップ目盛りを1、回転数400rpm、3回混練することでインキを得た。

作製したインキの感度は、ベルトコンベアースピードで120m/分であり、感度は極めて良好だった。転移率は11.3質量%であり、転移性は良好だった。剥離強度は3.8N/15mmであり、フィルムとの密着性も良好だった。

[0121] [実施例2, 3]

フィルムの種類を2、3に変更する以外は実施例1と同様の操作で印刷実験を実施し、感度、転移性、フィルムとの密着性を評価した。

作製したインキの感度は、ベルトコンベアースピードで120m/分であ

り、いずれも極めて良好だった。転移率はいずれも10質量%以上であり、転移性は良好であった。剥離強度はいずれも3N/15mm以上であり、フィルムとの密着性は良好だった。

実施例2, 3に用いた各成分の組成と評価の結果を表1に示す。

[0122] [表1]

		実施例		
		1	2	3
組成 (質量%)	顔料	17.8	17.8	17.8
	樹脂1	11.8	11.8	11.8
	ヒドロキシル(メタ)アクリレート1	53.3	53.3	53.3
	体質顔料	2.0	2.0	2.0
	光重合開始剤1	7.0	7.0	7.0
	重合禁止剤	0.1	0.1	0.1
	顔料分散剤	3.0	3.0	3.0
	添加剤	4.0	4.0	4.0
	ワックス	1.0	1.0	1.0
	フィルムの種類(番号)	1	2	3
フィルム	コロナ放電処理の条件	-	-	-
	窒素元素濃度(原子%)	3.0	5.0	1.0
評価	感度 [コンベア速度(m/分)]	120	120	120
	転移率(質量%)	11.3	11.5	11.2
	剥離強度(N/15mm)	3.8	4.2	3.6

[0123] [実施例4~7]

フィルムの種類を4-1~4-4に変更する以外は実施例1と同様の操作で印刷実験を実施し、感度、転移性、フィルムとの密着性を評価した。

作製したインキの感度は、ベルトコンベアスピードで120m/分であり、いずれも極めて良好だった。ステアリルジエタノールアミンモノステアレート1の投入量が3.0質量%であるフィルム4-4を用いた実施例7は、

転移率が低下する傾向であったが、実施例4～7の転移率はいずれも10質量%以上であり、転移性は良好であった。剥離強度はいずれも3N/15mm以上であり、フィルムとの密着性も良好だった。

実施例4～7に用いた各成分の組成と評価の結果を表2に示す。

[0124] [表2]

	実施例			
	4	5	6	7
顔料	17.8	17.8	17.8	17.8
樹脂1	11.8	11.8	11.8	11.8
ヒドロキシル(メタ)アクリレート1	53.3	53.3	53.3	53.3
体質顔料	2.0	2.0	2.0	2.0
光重合開始剤1	7.0	7.0	7.0	7.0
重合禁止剤	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散剤	3.0	3.0	3.0	3.0
添加剤	4.0	4.0	4.0	4.0
ワックス	1.0	1.0	1.0	1.0
フィルムの種類(番号)	4-1	4-2	4-3	4-4
コロナ放電処理の条件	10	10	10	10
窒素元素濃度(原子%)	2.0	1.0	4.0	6.0
感度 [コンペア速度(m/分)]	120	120	120	120
転移率(質量%)	11.8	11.5	11.0	10.2
剥離強度(N/15mm)	4.1	3.1	4.3	4.4

表2

[0125] [実施例8～14]

フィルムの種類を5-1～5-7に変更する以外は実施例1と同様の操作で印刷実験を実施し、感度、転移性、フィルムとの密着性を評価した。

作製したインキの感度は、ベルトコンベアースピードで120m/分であ

り、いずれも極めて良好だった。フィルム処理時における混合気体雰囲気中の窒素濃度が高い条件7のコロナ放電処理で得られたフィルム5-7を用いた実施例14は転移率が十分ではなかった。実施例8~13は、転移性はいずれも良好だったが、フィルム処理時の窒素濃度が高い条件2のコロナ放電処理で得られたフィルム5-2を用いた実施例9は転移性が低下する傾向があった。剥離強度はいずれも3N/15mm以上であり、フィルムとの密着性は良好だったが、混合気体雰囲気中の二酸化炭素濃度が高い条件5のコロナ放電処理で得られたフィルム5-5を用いた実施例12や残留酸素濃度が高い条件6のコロナ放電処理で得られたフィルム5-5を用いたフィルム5-6を用いた実施例13はフィルムとの密着性が低下する傾向があった。

実施例8~14に用いた各成分の組成と評価の結果を表3に示す。

[0126]

[表3]

	実施例													
	8	9	10	11	12	13	14							
顔料	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8							
樹脂1	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8							
ヒドロキシル(メタ)アクリレート1	53.3	53.3	53.3	53.3	53.3	53.3	53.3							
体質顔料	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0							
光重合開始剤1	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0							
重合禁止剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1							
顔料分散剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0							
添加剤	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0							
ワックス	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0							
フィルムの種類(番号)	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7							
コロナ放電処理の条件	1	2	3	4	5	6	7							
窒素元素濃度(原子%)	1.5	1.6	1.5	1.4	0.8	0.5	1.6							
感度 [コンベア速度(m/分)]	120	120	120	120	120	120	120							
転移率(質量%)	11.4	10.2	11.2	11.3	11.4	11.2	9.4							
剥離強度(N/15mm)	3.8	3.9	3.9	3.7	3.2	3.0	3.9							

表3

[0127] [比較例 1]

フィルムの種類を4-5に変更する以外は実施例1と同様の操作で印刷実

験を実施し、感度、転移性、フィルムとの密着性を評価した。作製したインキの感度は、ベルトコンベアースピードで120m/分であり、極めて良好だった。また、転移率は11.8質量%であり、転移性も良好だった。しかし、剥離強度が2.1N/15mmとなり、剥離強度は不十分だった。

[0128] [比較例2]

フィルムの種類を5-8に変更する以外は実施例1と同様の操作で印刷実験を実施し、感度、転移性、フィルムとの密着性を評価した。作製したインキの感度は、ベルトコンベアースピードで120m/分であり、極めて良好だった。また、転移率は11.6質量%であり、転移性も良好だった。しかし、剥離強度が2.3N/15mmとなり、フィルムとの密着性は不十分だった。

[0129] [比較例3]

フィルムの種類を5-9に変更する以外は実施例1と同様の操作で印刷実験を実施し、感度、転移性、フィルムとの密着性を評価した。作製したインキの感度は、ベルトコンベアースピードで120m/分であり、極めて良好だった。また、転移率は10.9質量%であり、転移性も良好だった。しかし、剥離強度が1.8N/15mmとなり、フィルムとの密着性は不十分だった。

[0130] [比較例4]

フィルムの種類を5-10に変更する以外は実施例1と同様の操作で印刷実験を実施し、感度、転移性、フィルムとの密着性を評価した。作製したインキの感度は、ベルトコンベアースピードで120m/分であり、極めて良好だった。しかし、転移率は9.2質量%であり、転移性は不十分だった。また、剥離強度が0.8N/15mmとなり、フィルムとの密着性は極めて不十分だった。

比較例1~4に用いた各成分の組成と評価の結果を表4に示す。

[0131]

[表4]

	比較例			
	1	2	3	4
顔料	17.8	17.8	17.8	17.8
樹脂1	11.8	11.8	11.8	11.8
ヒドロキシル(メタ)アクリレート1	53.3	53.3	53.3	53.3
体質顔料	2.0	2.0	2.0	2.0
光重合開始剤1	7.0	7.0	7.0	7.0
重合禁止剤	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散剤	3.0	3.0	3.0	3.0
添加剤	4.0	4.0	4.0	4.0
ワックス	1.0	1.0	1.0	1.0
フィルムの種類(番号)	4-5	5-8	5-9	5-10
コロナ放電処理の条件	10	8	9	10
窒素元素濃度(原子%)	0.2	0.3	0.2	0.0
感度 [コンベア速度(m/分)]	120	120	120	120
転移率(質量%)	11.8	11.6	10.9	9.2
剥離強度(N/15mm)	2.1	2.3	1.8	0.8

表4

[0132] [実施例15~20]

樹脂1を樹脂2~樹脂7に変更する以外は実施例1と同様の操作で印刷実験を実施し、感度、転移性、フィルムとの密着性を評価した。

ヨウ素価が大きくなるほど感度が良化する傾向にあり、酸価が大きくなるほど密着性が良化する傾向にあった。ヨウ素価が0mol/kgである樹脂7を含む実施例20は、ベルトコンベアスピードで75m/分であり、感度が不十分だった。転移率はいずれも10質量%以上であり、転移性は良好だった。樹脂2(ヨウ素価が3.2mol/kg)、樹脂3(ヨウ素価が3

、 1 m o l / k g) を含む実施例 1 5 , 1 6 は感度が極めて良好だった。
 実施例 1 5 ~ 2 0 に用いた各成分の組成と評価の結果を表 5 に示す。

[0133] [表5]

	実施例									
	15	16	17	18	19	20				
顔料	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8				
樹脂2	11.8	—	—	—	—	—				
樹脂3	—	11.8	—	—	—	—				
樹脂4	—	—	11.8	—	—	—				
樹脂5	—	—	—	11.8	—	—				
樹脂6	—	—	—	—	11.8	—				
樹脂7	—	—	—	—	—	11.8				
組成 (質量%)	53.3	53.3	53.3	53.3	53.3	53.3				
ヒドロキシル(メタ)アクリレート1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0				
体質顔料	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0				
光重合開始剤1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1				
重合禁止剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0				
顔料分散剤	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0				
添加剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0				
ワックス	5-1	5-1	5-1	5-1	5-1	5-1				
フィルムの種類(番号)	1	1	1	1	1	1				
コロナ放電処理の条件	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5				
窒素元素濃度(原子%)	160	150	140	100	90	75				
感度 [コンペア速度(m/分)]	11.4	11.4	11.2	11.3	11.4	11.5				
転移率(質量%)	3.2	3.3	3.5	4.1	4.1	4.2				
剥離強度(N/15mm)										

[0134] [実施例 2 1 ~ 2 4]

ヒドロキシル (メタ) アクリレート 1 をヒドロキシル (メタ) アクリレー

ト2～5に変更した以外は、実施例1と同様の操作で印刷実験を実施し、感度、転移性、フィルムとの密着性を評価した。

官能基数が大きくなるほど感度が良化する傾向にあり、水酸基価が大きくなるほど密着性が良化する傾向にあった。転移率はいずれも10質量%以上であり、転移性は良好だった。ヒドロキシル(メタ)アクリレート2(官能基数が5～6)およびヒドロキシル(メタ)アクリレート3(官能基数が5～6)を含む実施例21, 22は感度が極めて良好だった。

実施例21～24に用いた各成分の組成と評価の結果を表6に示す。

[0135] [表6]

	実施例			
	21	22	23	24
顔料	17.8	17.8	17.8	17.8
樹脂1	11.8	11.8	11.8	11.8
ヒドロキシル(メタ)アクリレート2	53.3	—	—	—
ヒドロキシル(メタ)アクリレート3	—	53.3	—	—
ヒドロキシル(メタ)アクリレート4	—	—	53.3	—
ヒドロキシル(メタ)アクリレート5	—	—	—	53.3
体質顔料	2.0	2.0	2.0	2.0
光重合開始剤1	7.0	7.0	7.0	7.0
重合禁止剤	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散剤	3.0	3.0	3.0	3.0
添加剤	4.0	4.0	4.0	4.0
ワックス	1.0	1.0	1.0	1.0
フィルムの種類(番号)	5-1	5-1	5-1	5-1
コロナ放電処理の条件	1	1	1	1
窒素元素濃度(原子%)	1.5	1.5	1.5	1.5
感度 [コンベア速度(m/分)]	135	130	125	110
転移率(質量%)	11.3	11.5	11.4	11.6
剥離強度(N/15mm)	3.3	3.4	4.4	4.6
組成(質量%)				
フィルム基材				
評価				

表6

[0136] [実施例 25～29]

実施例 1 で使用したヒドロキシル（メタ）アクリレート 1 の一部をヒドロキシルロジン（メタ）アクリレート 1～5 に置き換えた以外は、実施例 1 と同様の操作で印刷実験を実施し、感度、転移性、フィルムとの密着性を評価した。

官能基数が大きくなるほど感度が良化する傾向にあった。転移率はいずれも 12 質量%以上であり、転移性は極めて良好だった。剥離強度はいずれも 5 N / 15 mm 以上であり、フィルムとの密着性は極めて良好だった。ヒドロキシルロジン（メタ）アクリレート 1（官能基数が 2～3）、ヒドロキシルロジン（メタ）アクリレート 2（官能基数が 2～3）およびヒドロキシルロジン（メタ）アクリレート 5（官能基数が 2～4）を含む実施例 25, 26 および 29 は感度が極めて良好だった。

実施例 25～29 に用いた各成分の組成と評価の結果を表 7 に示す。

[0137]

[表7]

	実施例				
	25	26	27	28	29
顔料	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8
樹脂1	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8
ヒドロキシル(メタ)アクリレート1	42.8	42.8	42.8	42.8	42.8
ヒドロキシルロジン(メタ)アクリレート1	10.5	—	—	—	—
ヒドロキシルロジン(メタ)アクリレート2	—	10.5	—	—	—
ヒドロキシルロジン(メタ)アクリレート3	—	—	10.5	—	—
ヒドロキシルロジン(メタ)アクリレート4	—	—	—	10.5	—
ヒドロキシルロジン(メタ)アクリレート5	—	—	—	—	10.5
体質顔料	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光重合開始剤1	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
重合禁止剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
添加剤	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
ワックス	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
フィルムの種類(番号)	5-1	5-1	5-1	5-1	5-1
コロナ放電処理の条件	1	1	1	1	1
窒素元素濃度(原子%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
感度 [コンペア速度(m/分)]	120	120	100	110	120
転移率(質量%)	12.2	12.4	12.5	12.4	12.3
剥離強度(N/15mm)	5.4	5.2	5.1	5.3	5.5
組成(質量%)					
フィルム基材					
評価					

[0138] [実施例30~33]

実施例1で使用したヒドロキシル(メタ)アクリレート1の一部を脂環ヒドロキシル(メタ)アクリレート1、2または脂肪族ヒドロキシル(メタ)アクリレート1、2に置き換えた以外は、実施例1と同様の操作で印刷実験を実施し、感度、転移性、フィルムとの密着性を評価した。

作製したインキの感度は、ベルトコンベアスピードで120m/分であ

り、いずれも極めて良好だった。転移率はいずれも12質量%以上であり、転移性も極めて良好だった。剥離強度もいずれも5 N / 15 mm以上であり、フィルムとの密着性も極めて良好だった。

[0139] [実施例34～35]

実施例1で使用した光重合開始剤1を表8に示す光重合開始剤1, 2および増感剤1の配合比率のように変更した以外は、実施例1と同様の操作で印刷実験を実施し、感度、転移性、フィルムとの密着性を評価した。

作製したインキの感度は、光重合開始剤1を用いなかった場合に低下する傾向があり、光重合開始剤1と2および増感剤1を併用した場合は良化する傾向があった。実施例35は、ベルトコンベアースピードで140 m / 分であり、感度は極めて良好だった。転移率はいずれも10質量%以上であり、良好だった。剥離強度はいずれも3 N / 15 mm以上であり、フィルムとの密着性も良好だった。

実施例30～35に用いた各成分の組成と評価の結果を表8に示す。

[0140]

[表8]

表8

	実施例					
	30	31	32	33	34	35
顔料	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8
樹脂1	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8
ヒドロキシル(メタ)アクリレート1	42.8	42.8	42.8	42.8	53.3	53.3
脂環(メタ)アクリレート1	10.5	—	—	—	—	—
脂環(メタ)アクリレート2	—	10.5	—	—	—	—
脂防族(メタ)アクリレート1	—	—	10.5	—	—	—
脂防族(メタ)アクリレート2	—	—	—	10.5	—	—
体質顔料	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
光重合開始剤1	7.0	7.0	7.0	7.0	—	5.0
光重合開始剤2	—	—	—	—	7.0	1.0
増感剤1	—	—	—	—	—	1.0
重合禁止剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
添加剤	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
ワックス	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
フィルムの種類(番号)	5-1	5-1	5-1	5-1	5-1	5-1
コロナ放電処理の条件	1	1	1	1	1	1
窒素元素濃度(原子%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
感度 [コンベア速度(m/分)]	120	120	120	120	90	140
転移率(質量%)	12.3	12.7	12.6	12.2	11.5	11.4
剥離強度(N/15mm)	5.3	5.1	5.0	5.1	3.1	4.0
組成 (質量%)						
フィルム 基材						
評価						

請求の範囲

- [請求項1] インキをフィルムに印刷する印刷物の製造方法において、該フィルム表面の窒素元素濃度が0.5～10.0原子%であるフィルムを用い、かつ印刷後に活性エネルギー線を照射する工程を含む、印刷物の製造方法。
- [請求項2] 前記フィルムの表層が、メラミン化合物、ウレタン化合物の少なくとも1つを含む窒素化合物を有する層である、請求項1記載の印刷物の製造方法。
- [請求項3] 前記フィルムが、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルムのいずれかである、請求項2記載の印刷物の製造方法。
- [請求項4] 前記フィルムが、アミンエステル化合物がフィルム中に練り込まれたものであり、かつ空気雰囲気中でコロナ放電処理されたものである、請求項1記載の印刷物の製造方法。
- [請求項5] 前記フィルムが、窒素と二酸化炭素の混合比(N_2/CO_2)が体積比で99.5/0.5～50/50の範囲内であり、かつ酸素濃度が0.1体積%以下である混合気体雰囲気中でコロナ放電処理されたものである、請求項1記載の印刷物の製造方法。
- [請求項6] 前記インキが、(a)顔料、(b)エチレン性不飽和基を有する樹脂、および(c)(メタ)アクリレートを含む活性エネルギー線硬化型印刷用インキである請求項1～5のいずれかに記載の印刷物の製造方法。
- [請求項7] 前記インキの(b)エチレン性不飽和基を有する樹脂が、カルボキシル基を有する請求項6に記載の印刷物の製造方法。
- [請求項8] 前記(b)エチレン性不飽和基を有する樹脂が、カルボキシル基を有し、その酸価が、30mg KOH/g以上250mg KOH/g以下である、請求項6または7に記載の印刷物の製造方法。
- [請求項9] 前記インキの(c)(メタ)アクリレートが、脂環骨格または炭素数6から18の脂肪族骨格を有する請求項6～8のいずれかに記載の

印刷物の製造方法。

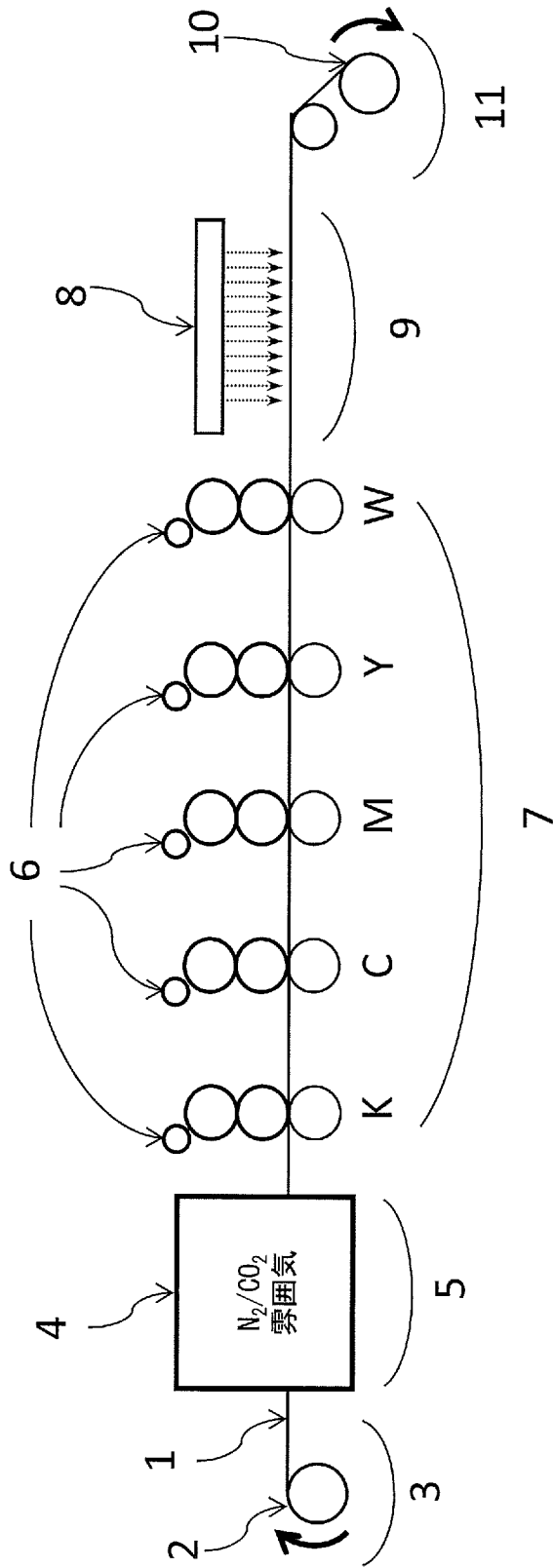
- [請求項10] 前記インキの(c) (メタ) アクリレートが、ロジン骨格およびヒドロキシル基をともに有する請求項6～8のいずれかに記載の印刷物の製造方法。
- [請求項11] 前記インキが、さらに、(d) 光重合開始剤を含む、請求項1～10のいずれかに記載の印刷物の製造方法。
- [請求項12] 前記(d) 光重合開始剤が、アシルホスフィンオキシド化合物を含む請求項11に記載の印刷物の製造方法。
- [請求項13] 前記フィルムの厚さが、30 μm以下である、請求項1～12のいずれかに記載の印刷物の製造方法。
- [請求項14] 前記活性エネルギー線が、発光ダイオードより発せられる、波長350～420 nmの輝線である請求項1～13のいずれかに記載の印刷物の製造方法。
- [請求項15] 前記活性エネルギー線が、電子線である請求項1～13のいずれかに記載の印刷物の製造方法。
- [請求項16] 前記インキを、平版印刷版を用いて前記フィルムに印刷する工程を含む請求項1～15のいずれかに記載の印刷物の製造方法。
- [請求項17] 平版印刷用インキを、フィルム上に印刷する平版印刷用の印刷機であって、該フィルムを、窒素と二酸化炭素の混合比(N₂/CO₂)が体積比で99.5/0.5～50/50の範囲内であり、かつ酸素濃度が0.1体積%以下である混合気体雰囲気中でコロナ放電処理する機能と、活性エネルギー線を照射する機能を有する平版印刷用の印刷機。
- [請求項18] 前記平版印刷用の印刷機が、前記フィルムを窒素と二酸化炭素の混合比(N₂/CO₂)が体積比で99.5/0.5～50/50の範囲内であり、かつ酸素濃度が0.1体積%以下である混合気体雰囲気中でコロナ放電処理する工程、インキをフィルム上に印刷する工程、活性エネルギー線を照射する工程を、ロール・ツー・ロール方式で連

続的に実施する機能を有する請求項 1 7 に記載の平版印刷用の印刷機

。

[図1]

ロール・ツール・ロール方式



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/007676

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B41M1/30 (2006.01) i, B41F23/00 (2006.01) i, B41M1/06 (2006.01) i,
C09D11/101 (2014.01) i

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)

Int.Cl. B41M1/30, B41F23/00, B41M1/06, C09D11/101, B41M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-131416 A (YUPO CORPORATION) 07 July 2011, paragraphs [0006], [0019]-[0033], [0041]-[0071], [0076]-[0098] & EP 2517890 A1, paragraphs [0006], [0019]-[0034], [0041]-[0072], [0078]-[0102] & CN 102666115 A	1, 11-15 2-10, 16-18
A	JP 2004-123802 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 22 April 2004 & US 2005/0191439 A1 & EP 1514680 A1 & CN 1659027 A	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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
28 March 2018 (28.03.2018)

Date of mailing of the international search report
10 April 2018 (10.04.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/007676

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-305235 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 01 November 1994 (Family: none)	1-18
A	JP 62-290574 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 17 December 1987 (Family: none)	1-18
A	JP 61-204239 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) 10 September 1986 (Family: none)	1-18
A	JP 57-21433 A (TOKUYAMA SODA CO., LTD.) 04 February 1982 (Family: none)	1-18
A	JP 52-113810 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 24 September 1977 (Family: none)	1-18
A	US 6764726 B1 (YANG et al.) 20 July 2004 (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B41M1/30(2006.01)i, B41F23/00(2006.01)i, B41M1/06(2006.01)i, C09D11/101(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B41M1/30, B41F23/00, B41M1/06, C09D11/101, B41M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-131416 A (株式会社ユポ・コーポレーション) 2011.07.07, [0006], [0019]-[0033], [0041]-[0071], [0076]-[0098]	1, 11-15
A	& EP 2517890 A1, [0006], [0019]-[0034], [0041]-[0072], [0078]-[0102] & CN 102666115 A	2-10, 16-18
A	JP 2004-123802 A (東洋インキ製造株式会社) 2004.04.22 & US 2005/0191439 A1 & EP 1514680 A1 & CN 1659027 A	1-18

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.03.2018

国際調査報告の発送日

10.04.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 俊彦

2 P

9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3261

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 6-305235 A (積水化学工業株式会社) 1994. 11. 01 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 62-290574 A (大日本印刷株式会社) 1987. 12. 17 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 61-204239 A (出光石油化学株式会社) 1986. 09. 10 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 57-21433 A (徳山曹達株式会社) 1982. 02. 04 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 52-113810 A (三菱レイヨン株式会社) 1977. 09. 24 (ファミリーなし)	1-18
A	US 6764726 B1 (YANG et al.) 2004. 07. 20 (ファミリーなし)	1-18