

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-90663

(P2009-90663A)

(43) 公開日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 F 9/00 (2006.01)	B 4 1 F 9/00 Z	2 C 0 3 4
B 4 1 F 13/11 (2006.01)	B 4 1 F 13/10 B	2 H 0 2 5
B 4 1 N 1/22 (2006.01)	B 4 1 N 1/22	2 H 0 4 8
G 0 3 F 7/004 (2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 5	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/038 (2006.01)	G 0 3 F 7/038 5 0 1	2 H 1 1 4
審査請求 未請求 請求項の数 25 O L (全 39 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-241519 (P2008-241519)
 (22) 出願日 平成20年9月19日 (2008. 9. 19)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-243816 (P2007-243816)
 (32) 優先日 平成19年9月20日 (2007. 9. 20)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000131625
 株式会社シンク・ラボラトリー
 千葉県柏市高田1201-11
 (74) 代理人 100080230
 弁理士 石原 詔二
 (74) 代理人 100147935
 弁理士 石原 進介
 (72) 発明者 重田 龍男
 千葉県柏市高田1201番地の11 株式
 会社シンク・ラボラトリー内
 (72) 発明者 佐藤 勉
 千葉県柏市高田1201番地の11 株式
 会社シンク・ラボラトリー内

最終頁に続く

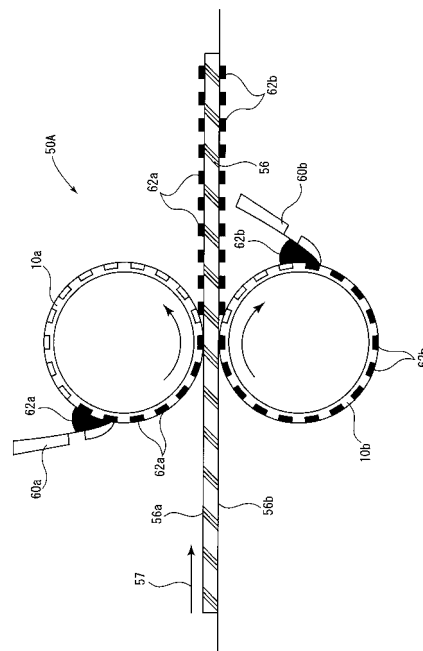
(54) 【発明の名称】 グラビア両面同時印刷装置

(57) 【要約】

【課題】 クッション性を有するグラビア版胴を一對用いることにより、硬脆性な被印刷物に対してダイレクトな両面同時グラビア印刷を可能とすることによって両面に異なる画像を同時印刷できるクッション性を有するグラビア版胴を備えたグラビア両面同時印刷装置を提供する。

【解決手段】 板状被印刷材料の表面及び裏面の両面に対するグラビア両面同時印刷装置であって、該板状被印刷材料を一定方向に搬送進行させる搬送手段と、該進行する被印刷材料の表面及び裏面に当接可能に設置されかつ版面にグラビアセルを設けたクッション性を有する一對のグラビア版胴と、該一對のグラビア版胴の版面にそれぞれ接触可能に設けられたドクターブレードとを含み、前記グラビアセルに貯留されたインクを前記板状被印刷材料の表面及び裏面に直接転写して該板状被印刷材料の表面及び裏面に同時にグラビア印刷を行うようにした。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

板状被印刷材料の表面及び裏面の両面に対するグラビア両面同時印刷装置であって、
該板状被印刷材料を一定方向に搬送進行させる搬送手段と、
該進行する被印刷材料の表面及び裏面に当接可能に設置されかつ版面にグラビアセルを
設けたクッション性を有する一対のグラビア版胴と、

該一対のグラビア版胴の版面にそれぞれ接触可能に設けられたドクターブレードと、
を含み、

前記一対のグラビア版胴に供給されるインクを前記ドクターブレードによって前記グラ
ビアセルに貯留せしめ、該一対のグラビア版胴を回転させるとともに前記板状被印刷材料
を一定方向に進行させた状態で該一対のグラビア版胴を該板状被印刷材料の表面及び裏面
に当接させることによって前記グラビアセルに貯留されたインクを前記板状被印刷材料の
表面及び裏面に直接転写して該板状被印刷材料の表面及び裏面に同時にグラビア印刷を行
うようにしたことを特徴とするグラビア両面同時印刷装置。

10

【請求項 2】

前記クッション性を有するグラビア版胴が、
ゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層を表面に設けた版母材と、
該クッション層の表面に形成された感光性組成物層と、
該感光性組成物層の表面に形成されたグラビアセルと、
該グラビアセルを形成した感光性組成物層の表面に形成された強化被覆層と、
を含むことを特徴とする請求項 1 記載のグラビア両面同時印刷装置。

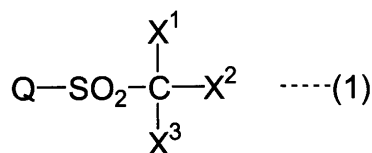
20

【請求項 3】

前記感光性組成物層がネガ型感光性組成物を用いて形成されてなり、
該ネガ型感光性組成物が、
(A) カルボキシル基を有し且つエチレン性不飽和結合を有するポリマーと、
(B) 近赤外線吸収色素と、
(C) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和結合を有するモノマーと、
(D) アミノアルコール、アミノアルコールの誘導体及び環状アミンからなる群から選
択される 1 種以上のアミン類と、
(E) 有機ホウ素化合物と、
(F) 下記式 (1) で示されるスルホニル化合物と、
を含有することを特徴とする請求項 2 記載のグラビア両面同時印刷装置。

30

【化 1】



〔式 (1) 中、Q はアリール基又はヘテロ環基を示し、X¹ ~ X³ は各々独立してハロゲ
ン原子を示す〕

40

【請求項 4】

前記アミノアルコールの誘導体が、アミノアルコールの (メタ) アクリル酸エステルで
あることを特徴とする請求項 3 記載のグラビア両面同時印刷装置。

【請求項 5】

前記環状アミンが、モルホリノ基含有化合物又はピペラジン系化合物であることを特徴
とする請求項 3 記載のグラビア両面同時印刷装置。

【請求項 6】

前記式 (1) で示される化合物 (F) が、トリブロモメチルフェニルスルホン又は 2 -
〔 (トリブロモメチル) スルホニル 〕 ピリジンであることを特徴とする請求項 3 ~ 5 のい

50

ずれか 1 項記載のグラビア両面同時印刷装置。

【請求項 7】

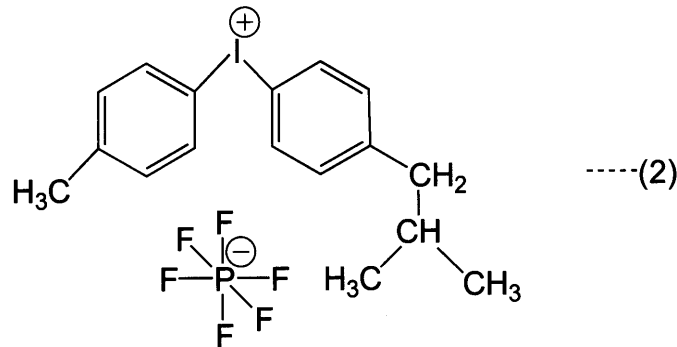
前記感光性組成物層がネガ型感光性組成物を用いて形成されてなり、
該ネガ型感光性組成物が、

- (A) カルボキシル基を有し且つエチレン性不飽和結合を有するポリマーと、
- (B) 近赤外線吸収色素と、
- (C) 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和結合を有するモノマーと、
- (G) 2-メルカプトベンゾオキサゾール及び／又は 2-メルカプトオキサゾールと、
- (H) 下記式 (2) で示されるジフェニルヨードニウム塩と、

を含有することを特徴とする請求項 2 記載のグラビア両面同時印刷装置。

10

【化 2】

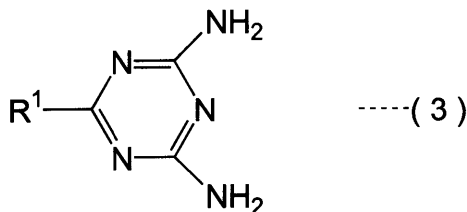


20

【請求項 8】

前記ネガ型感光性組成物が、(I) 下記一般式 (3) で示されるトリアジン化合物をさらに含有することを特徴とする請求項 7 記載のグラビア両面同時印刷装置。

【化 3】



30

〔前記一般式 (3) において、R¹ はビニル基又はビニル基を含む 1 個の有機基である〕

【請求項 9】

前記 (I) トリアジン化合物が、2, 4-ジアミノ-6-ビニル-s-トリアジン及び／又は 2, 4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-s-トリアジンであることを特徴とする請求項 8 記載のグラビア両面同時印刷装置。

【請求項 10】

前記ネガ型感光性組成物が、(J) シランカップリング剤をさらに含有することを特徴とする請求項 3～9 のいずれか 1 項記載のグラビア両面同時印刷装置。

40

【請求項 11】

前記ネガ型感光性組成物が、(K) 重合禁止剤をさらに含有することを特徴とする請求項 3～10 のいずれか 1 項記載のグラビア両面同時印刷装置。

【請求項 12】

前記クッション性を有するグラビア版胴が、
ゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層を表面に設けた版母材と、
該クッション層の表面に形成されたグラビアセルと、
該グラビアセルを形成したクッション層の表面に形成された強化被覆層と、
を含むことを特徴とする請求項 1 記載のグラビア両面同時印刷装置。

【請求項 13】

50

前記クッション性を有するグラビア版胴が、
ゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層を表面に設けた版母材と、
該クッション層の表面に形成された銅メッキ層と、
該銅メッキ層にエッチングによって形成されたグラビアセルと、
該グラビアセルを形成した銅メッキ層の表面に形成された強化被覆層と、
を含むことを特徴とする請求項 1 記載のグラビア両面同時印刷装置。

【請求項 1 4】

前記クッション性を有するグラビア版胴が、
ゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層を表面に設けた版母材と、
該クッション層の表面に形成された銅メッキ層と、
該銅メッキ層の表面に金属メッキ層からなるグラビアセル壁体を形成することによって
形成されたグラビアセルと、
該グラビアセルを形成した銅メッキ層及び金属メッキ層の表面に形成された強化被覆層
と、
を含むことを特徴とする請求項 1 記載のグラビア両面同時印刷装置。

【請求項 1 5】

前記強化被覆層が DLC 層、二酸化珪素被膜又はクロムメッキ層であることを特徴とする
請求項 2 ～ 1 4 のいずれか 1 項記載のグラビア両面同時印刷装置。

【請求項 1 6】

前記二酸化珪素被膜をペルヒドロポリシラザン溶液を用いて形成することを特徴とする
請求項 1 5 記載のグラビア両面同時印刷装置。

【請求項 1 7】

請求項 1 ～ 1 6 のいずれか 1 項記載の印刷装置を用いて製造されることを特徴とする印
刷物。

【請求項 1 8】

被印刷物シートの表面に水性インキ、油性インキ又は相変化インキからなるグラビアイ
ンキを印刷により所定のパターンを形成するように配置することによってグラビア印刷さ
れる印刷物であって、請求項 1 ～ 1 6 のいずれか 1 項記載の印刷装置を用いて前記グラビ
アインキの印刷を行うようにしたことを特徴とする請求項 1 7 記載の印刷物。

【請求項 1 9】

シート状基材の表面にマイクロレンズ形成用インキを印刷により所定間隔を保って突条
状に配置することによって製造されるマイクロレンズであって、請求項 1 ～ 1 6 のいずれ
か 1 項記載の印刷装置を用いて前記マイクロレンズ形成用インキの印刷を行うようにした
ことを特徴とするマイクロレンズ。

【請求項 2 0】

壁紙基材の表面に壁紙用インキを印刷により所定のパターンを形成するように配置する
ことによって製造される壁紙であって、請求項 1 ～ 1 6 のいずれか 1 項記載の印刷装置を
用いて前記壁紙用インキの印刷を行うようにしたことを特徴とする壁紙。

【請求項 2 1】

電磁波シールド基材の表面に導電性ペーストを印刷により所定パターンの電磁波シール
ド層を形成するように配置することによって製造される電磁波シールドシートであって、
請求項 1 ～ 1 6 のいずれか 1 項記載の印刷装置を用いて前記導電性ペーストの印刷を行う
ようにしたことを特徴とする電磁波シールドシート。

【請求項 2 2】

カラーフィルタ基材の表面にカラーフィルタインキを印刷により所定パターンのカラー
フィルタ層を形成するように配置することによって製造されるカラーフィルタであって、
請求項 1 ～ 1 6 のいずれか 1 項記載の印刷装置を用いて前記カラーフィルタインキの印刷
を行うようにしたことを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項 2 3】

偏光板基材の表面に偏光インキを印刷により所定パターンの偏光層を形成するように配

10

20

30

40

50

置することによって製造される偏光板であって、請求項 1～16 のいずれか 1 項記載の印刷装置を用いて前記偏光インキの印刷を行うようにしたことを特徴とする偏光板。

【請求項 24】

セラミック基材上に導電性ペーストを印刷により内部電極を形成するように配置することによって製造されるセラミックコンデンサであって、請求項 1～16 のいずれか 1 項記載の印刷装置を用いて前記導電性ペーストの印刷を行うようにしたことを特徴とするセラミックコンデンサ。

【請求項 25】

基材フィルム上に磁性粉を含有するマイクロカプセル化セルをバインダーを介して塗布することにより所定のパターンを形成するように配置することによって製造される電子ペーパーであって、請求項 1～16 のいずれか 1 項記載の印刷装置を用いて前記マイクロカプセル化セルを塗布するようにしたことを特徴とする電子ペーパー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、板状被印刷材料への両面同時印刷、例えば段ボール等の粗面に両面同時印刷したり、あるいはコンパクトディスク等に画像を両面同時印刷したり、あるいは液晶パネル用ガラスヘカラーフィルタを構成するためのマトリックス画像をカラー印刷するのに好適なクッション性を有するグラビア版胴を一对備えたグラビア両面同時印刷装置に関し、さらに、当該印刷装置を用いて製造されるグラビア印刷物、マイクロレンズ、壁紙、電磁波シールドシート、カラーフィルタ、偏光板、コンデンサー、電子ペーパー等に関する。

【背景技術】

【0002】

グラビア印刷では、グラビア製版ロール（グラビアシリンダー）に対し、製版情報に応じた微小な凹部（グラビアセル）を形成して版面を製作し当該グラビアセルにインキを充填して被印刷物に転写するものである。一般的なグラビア製版ロールにおいては、アルミニウムや鉄などの版母材の表面に版面形成用の銅メッキ層（版材）を設け、該銅メッキ層にエッチングによって製版情報に応じ多数の微小な凹部（グラビアセル）を形成し、次いでグラビア製版ロールの耐刷力を増すためのクロムメッキによって硬質のクロム層を形成して表面強化被覆層とし、製版（版面の製作）が完了する。

【0003】

従来、印刷版、特に、液晶パネル用ガラスヘカラーフィルタを構成するためのマトリックス画像をカラー印刷したり、あるいはコンパクトディスク等に画像をカラー印刷するには、グラビアオフセット印刷または水なしオフセット印刷が採用されてきており、グラビア印刷は採用されてこなかった。その理由は、グラビア印刷は、グラビア版胴がクッション性がないので印圧が増大するとガラスを割ってしまったり、コンパクトディスク等に歪みを与えるおそれがあるからである。

【0004】

そこで、この種の従来の印刷装置 50 は、図 7 に示すように、表面に多数のグラビアセル 52 を形成したグラビア版胴 54 からガラス板等の硬脆性の板状被印刷材料 56 に対して直接印刷することではなく、ゴムからなるブランケットロール 58 を介して印刷することにより、印圧が増大するときはゴムの変形により印圧の増大を抑制できるグラビアオフセット印刷が採用されていた。図 8 において、60 はドクターブレード、62 はインクである。

【0005】

液晶パネル用ガラスヘカラー印刷するには、ガラスに転移した直後のウェットのインキの膜厚を均一な 5～6 μm として、ドライなインキの膜厚を均一な 1～1.5 μm として、バックライト光を均一に透過しかつ高い透過率を保障する必要がある。また、コンパクトディスク等に画像をカラー印刷するには、画像がシャープに得られる限度にインキの膜厚を可能な限り薄くする必要がある。その理由は、コンパクトディスク等に印刷する画像

は、中心に対して偏って印刷されるので、画像を形成しているインキの重量が、次世代のコンパクトディスク装置の流体動圧軸受を採用したスピンドルモータの高速回転化にともなって、アンバランス回転の原因として無視できなくなることが分かったからである。

【0006】

従来のグラビア印刷版は、銅メッキの表層部に深さが15～25 μm となるようにセルを形成する必要がある、そうすると、ウェットのインキの膜厚が15～25 μm となるから、液晶パネル用ガラスヘカラー印刷する、あるいはコンパクトディスク等に画像をカラー印刷するのにはインキの膜厚が厚すぎて適していない。

【0007】

従来のグラビア印刷版において、銅メッキの表面に深さが5～6 μm となるようにエッチングし、セルをエッチング形成できないのは、セルの大きさにより、エッチング速度にバラツキが出来、セルの深度が均一にならないためである。セルの輪郭や底面に凹凸が生じたり、大きさによって深度が異なったセルができるのは避けられない。特にシャドウ部の大きなセルについて、深さが5～6 μm となるようにできても、ハイライト部の小さなセルについては、輪郭や底面に凹凸が生じる確率が高く、深さが5～6 μm になるようにすることはほとんど望めない。

【0008】

そこで、セルの深さが5～6 μm のグラビア版を確実に得るには、ガラスに画像を焼き付けて現像しフッ酸によりエッチングすることにより深さが均一なかなり正確なセルを形成することができる。ただし、これは、グラビア印刷とはならず、ブランケットロールを介して印刷を行うグラビアオフセット印刷となる。

【0009】

こうして、従来は、液晶パネル用ガラスヘカラー印刷したり、あるいはコンパクトディスク等にカラー印刷するには、グラビアオフセット印刷、または水なし平版オフセット印刷が採用されてきており、グラビア印刷は採用されてこなかった。

【0010】

他方、従来のフレキソ版（樹脂凸版）は、光硬化性樹脂にマスクフィルムを重ねて、紫外線で露光するか、または半導体サーマルレーザ、YAGレーザ等を照射して現像する、又は光硬化性樹脂にカーボンブラックの被膜を塗布し、レーザでカーボンブラックを焼飛ばしてポジ画像を形成し、紫外線により最初の光硬化性樹脂を焼き付けて現像することにより製版している。

【0011】

しかしながら、従来の印刷法によって製作される液晶パネル用カラーフィルタは、画像のシャープさが低く、線画像のエッジの乱れ、線画像の凹凸があり、フィルム法によって製作される液晶パネル用カラーフィルタに比べて著しく品質が劣り、このため、玩具関係にしか用途が広がらず、TFTの付いているコンピュータディスプレイや液晶テレビジョン等の高級品には全く採用されていない。

【0012】

グラビアオフセット印刷によって製作される液晶パネル用カラーフィルタの品質が劣る原因は、次のように考えられる。グラビアオフセット印刷は、ブランケットロールからガラス等の被印刷物にインキを転移させる際に多少なりとも印圧が加わる。該印圧は、インキを押圧するので、インキの輪郭が外側に広がりあるいは乱れ、これが、解像性或いは精細性の指標として用いるラインアンドスペースの数値を小さくできない原因の一つである。また、転移するインキが版からブランケットロールに、さらにブランケットロールからガラス等の被印刷物に、それぞれ100%の確率で転移しないときは、インキが引きちぎられる結果となり、ガラス等の被印刷物に印刷されるインキの膜厚は均一でなく表面に凹凸ができる。

【0013】

グラビアオフセット印刷機械の高精度をいくら追求しても、印圧をかける必要があり、印圧の変動を抑えることは不可能である。従って、印圧がかかり、印圧が変動することが

必須なので、ブランケットロールから液晶パネル用ガラスに100%の確率でインキを転移させることは、実験ではできたとしても、実用化はとても困難であると考えられる。

【0014】

他方、従来のフレキソ版（樹脂凸版）は、光硬化性樹脂を使用しているので、ちいさなドットを柱状に形成すると容易に折損してしまい、硬化樹脂の脆性を解消できず、高精細な版を作ることができなかった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、クッション性を有するグラビア版胴を一对用いることにより、硬脆性な被印刷物に対してブランケットロールを用いないダイレクトな両面同時グラビア印刷を可能とすることによって両面に異なる画像を同時印刷できかつ印刷効率を倍増することができ、段ボール印刷等、粗面に対するグラビア両面同時印刷が良好に行えて、液晶パネル用ガラスヘカラーフィルタを構成するためのマトリックス画像をカラー印刷する、あるいはコンパクトディスク等に画像をカラー印刷するのに好適であるクッション性を有するグラビア版胴を備えたグラビア両面同時印刷装置を提供することを目的としている。さらに本発明は、当該印刷装置を用いて製造されるグラビア印刷物、マイクロレンズ、壁紙、電磁波シールドシート、カラーフィルタ、偏光板、コンデンサー、電子ペーパー等を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0016】

上記課題を解決するため、本発明のグラビア両面同時印刷装置は、板状被印刷材料の表面及び裏面の両面に対するグラビア両面同時印刷装置であって、該板状被印刷材料を一定方向に搬送進行させる搬送手段と、該進行する被印刷材料の表面及び裏面に当接可能に設置されかつ版面にグラビアセルを設けたクッション性を有する一对のグラビア版胴と、該一对のグラビア版胴の版面にそれぞれ接触可能に設けられたドクターブレードと、を含み、前記一对のグラビア版胴に供給されるインクを前記ドクターブレードによって前記グラビアセルに貯留せしめ、該一对のグラビア版胴を回転させるとともに前記板状被印刷材料を一定方向に進行させた状態で該一对のグラビア版胴を該板状被印刷材料の表面及び裏面に当接させることによって前記グラビアセルに貯留されたインクを前記板状被印刷材料の表面及び裏面に直接転写して該板状被印刷材料の表面及び裏面に同時にグラビア印刷を行うようにしたことを特徴とする。

【0017】

前記クッション性を有するグラビア版胴の第1の態様は、ゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層を表面に設けた版母材と、該クッション層の表面に形成された感光性組成物層と、該感光性組成物層の表面に形成されたグラビアセルと、該グラビアセルを形成した感光性組成物層の表面に形成された強化被覆層と、を含むものである。

【0018】

前記感光性組成物層がネガ型感光性組成物を用いて形成されてなることが好ましい。

該ネガ型感光性組成物の第1の態様としては、(A)カルボキシル基を有し且つエチレン性不飽和結合を有するポリマーと、(B)近赤外線吸収色素と、(C)少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有するモノマーと、(D)アミノアルコール、アミノアルコールの誘導体及び環状アミンからなる群から選択される1種以上のアミン類と、(E)有機ホウ素化合物と、(F)下記式(1)で示されるスルホン化合物と、を含有する組成を採用することが好適である。

【0019】

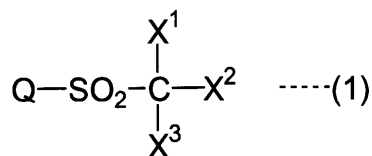
10

20

30

40

【化 1】



【0020】

〔式（１）中、Ｑはアリール基又はヘテロ環基を示し、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ は各々独立してハロゲン原子を示す〕

10

【0021】

前記アミノアルコールの誘導体が、アミノアルコールの（メタ）アクリル酸エステルであるのが好ましい。また、前記環状アミンが、モルホリノ基含有化合物又はピペラジン系化合物であることが好適である。なお、本願明細書において、アクリルとメタクリルをあわせて（メタ）アクリルと称し、アクリレートとメタクリレートをあわせて（メタ）アクリレートと称する。

【0022】

前記式（１）で示される化合物（Ｆ）が、トリプロモメチルフェニルスルホン又は２－〔（トリプロモメチル）スルホニル〕ピリジンであることが好ましい。

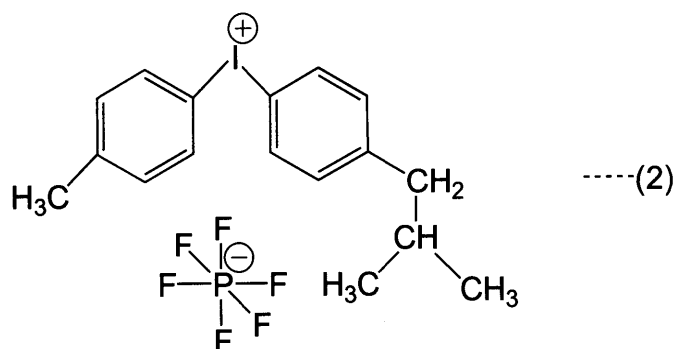
【0023】

20

前記ネガ型感光性組成物の第２の態様としては、（Ａ）カルボキシル基を有し且つエチレン性不飽和結合を有するポリマーと、（Ｂ）近赤外線吸収色素と、（Ｃ）少なくとも１個のエチレン性不飽和結合を有するモノマーと、（Ｇ）２－メルカプトベンゾオキサゾール及び／又は２－メルカプトオキサゾールと、（Ｈ）下記式（２）で示されるジフェニルヨードニウム塩と、を含有する組成を採用することが好適である。

【0024】

【化 2】



30

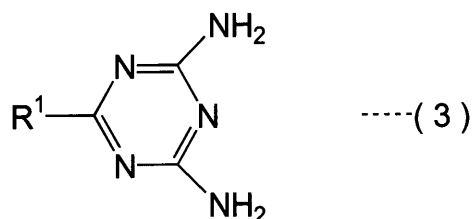
【0025】

前記ネガ型感光性組成物の第２の態様が、（Ｉ）下記一般式（３）で示されるトリアジン化合物をさらに含有することが好ましい。

40

【0026】

【化 3】



【0027】

50

〔前記一般式（３）において、 R^1 はビニル基又はビニル基を含む１価の有機基である〕
【００２８】

前記（Ｉ）トリアジン化合物が、２，４－ジアミノ－６－ビニル－ｓ－トリアジン及び／又は２，４－ジアミノ－６－メタクリロイルオキシエチル－ｓ－トリアジンであることが好適である。

【００２９】

前記ネガ型感光性組成物の第１及び第２の態様が、（Ｊ）シランカップリング剤をさらに含有することが好ましい。

【００３０】

前記ネガ型感光性組成物の第１及び第２の態様が、（Ｋ）重合禁止剤をさらに含有することが好適である。

10

【００３１】

前記クッション性を有するグラビア版胴の第２の態様は、ゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層を表面に設けた版母材と、該クッション層の表面に形成されたグラビアセルと、該グラビアセルを形成したクッション層の表面に形成された強化被覆層と、を含むものである。

【００３２】

前記クッション性を有するグラビア版胴の第３の態様は、ゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層を表面に設けた版母材と、該クッション層の表面に形成された銅メッキ層と、該銅メッキ層にエッチングによって形成されたグラビアセルと、該グラビアセルを形成した銅メッキ層の表面に形成された強化被覆層と、を含むものである。

20

【００３３】

前記クッション性を有するグラビア版胴の第４の態様は、ゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層を表面に設けた版母材と、該クッション層の表面に形成された銅メッキ層と、該銅メッキ層の表面に金属メッキ層からなるグラビアセル壁体を形成することによって形成されたグラビアセルと、該グラビアセルを形成した銅メッキ層及び金属メッキ層の表面に形成された強化被覆層と、を含むことを含むものである。

【００３４】

本発明の印刷物は、本発明の印刷装置を用いて製造されることを特徴とする。

前記印刷物としては、被印刷物シートの表面に水性インキ、油性インキ又は相変化インキからなるグラビアインキを印刷により所定のパターンを形成するように配置することによってグラビア印刷される印刷物であって、本発明の印刷装置を用いて前記グラビアインキの印刷を行うようにした印刷物が好適である。

30

【００３５】

本発明のマイクロレンズは、シート状基材の表面にマイクロレンズ形成用インキを印刷により所定間隔を保って突条状に配置することによって製造されるマイクロレンズであって、本発明の印刷装置を用いて前記マイクロレンズ形成用インキの印刷を行うようにしたことを特徴とする。

【００３６】

本発明の壁紙は、壁紙基材の表面に壁紙用インキを印刷により所定のパターンを形成するように配置することによって製造される壁紙であって、本発明の印刷装置を用いて前記壁紙用インキの印刷を行うようにしたことを特徴とする。

40

【００３７】

本発明の電磁波シールドシートは、電磁波シールド基材の表面に導電性ペーストを印刷により所定パターンの電磁波シールド層を形成するように配置することによって製造される電磁波シールドシートであって、本発明の印刷装置を用いて前記導電性ペーストの印刷を行うようにしたことを特徴とする。

【００３８】

本発明のカラーフィルタは、カラーフィルタ基材の表面にカラーフィルタインキを印刷により所定パターンのカラーフィルタ層を形成するように配置することによって製造され

50

るカラーフィルタであって、本発明の印刷装置を用いて前記カラーフィルタインキの印刷を行うようにしたことを特徴とする。

【0039】

本発明の偏光板は、偏光板基材の表面に偏光インキを印刷により所定パターンの偏光層を形成するように配置することによって製造される偏光板であって、本発明の印刷装置を用いて前記偏光インキの印刷を行うようにしたことを特徴とする。

【0040】

本発明のセラミックコンデンサは、セラミック基材上に導電性ペーストを印刷により内部電極を形成するように配置することによって製造されるセラミックコンデンサであって、本発明の印刷装置を用いて前記導電性ペーストの印刷を行うようにしたことを特徴とする。

10

【0041】

本発明の電子ペーパーは、基材フィルム上に磁性粉を含有するマイクロカプセル化セルをバインダーを介して塗布することにより所定のパターンを形成するように配置することによって製造される電子ペーパーであって、本発明の印刷装置を用いて前記マイクロカプセル化セルを塗布するようにしたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0042】

本発明のクッション性を有するグラビア版胴を備えたグラビア印刷装置によれば、硬質な被印刷物に対してブランケットロールを用いないダイレクトな両面同時グラビア印刷が可能とすることによって両面に異なる画像を同時印刷できかつ印刷効率を倍増することができ、液晶パネル用ガラスへカラーフィルタを構成するためのマトリックス画像をカラー印刷したり、あるいはコンパクトディスク等に画像をカラー印刷するのに好適であり、また、段ボール印刷等、粗面に対する印刷も良好にできる。さらに、本発明の印刷装置を用いることによって、印刷物、マイクロレンズ、壁紙、電磁波シールドシート、カラーフィルタ、偏光板、コンデンサー、電子ペーパー等の製造において、インキ材料や塗布材料の微細転写や微細転移が容易となり、性能に優れた最終製品を得ることが可能となる。

20

【0043】

特に、本発明装置のグラビア版胴の製造に好適に用いられる前述した第1及び第2の態様のネガ型感光性組成物は、露光前のバーニング及びオーバーコートが不要であり、優れた感度、密着性及び保存安定性を有するもので、このネガ型感光性組成物を用いてフォトリソグラフィを利用して形成されたグラビアセルはグラビア印刷に対応しうる実用性のあるシャープなグラビアセル形状を有するという著大な効果を有する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0044】

以下に本発明の実施の形態を説明するが、これら実施の形態は例示的に示されるもので、本発明の技術思想から逸脱しない限り種々の変形が可能なのはいうまでもない。

【0045】

図1は本発明のグラビア両面同時印刷装置の実施形態の一例を示す断面的説明図である。

40

図1において、50Aは本発明のグラビア両面同時印刷装置で、ガラス板やダンボール等の板状被印刷材料56を一定方向に搬送進行させる搬送手段57と、該進行する被印刷材料56の表面56a及び裏面56bに当接可能に設置されかつ版面にグラビアセル14a, 14bをそれぞれ設けたクッション性を有する一対のグラビア版胴10a, 10bとを有している。60a, 60bは該一対のグラビア版胴10a, 10bの版面にそれぞれ接触可能に設けられたドクターブレードである。

【0046】

上記構成により、前記一対のグラビア版胴10a, 10bに供給されるインク62a, 62bを前記ドクターブレード60a, 60bによって前記グラビアセル14a, 14bに貯留せしめ、該一対のグラビア版胴10a, 10bを回転させるとともに前記板状被印

50

刷材料を一定方向に進行させた状態で該一对のグラビア版胴 10 a, 10 b を該板状被印刷材料 56 の表面 56 a 及び裏面 56 b に当接させることによって前記グラビアセル 14 a, 14 b に貯留されたインク 62 a, 62 b を前記板状被印刷材料 56 の表面 56 a 及び裏面 56 b に直接転写して該板状被印刷材料 56 の表面 56 a 及び裏面 56 b に同時にグラビア印刷を行うものである。

【0047】

このように一对のグラビア版胴 10 a, 10 b としてクッション性を有するグラビア版胴を用いることによって、液晶パネル用ガラスヘカラーフィルタを構成するためのマトリックス画像をカラー印刷する際などのように硬脆性のガラス板等に対する印刷を、従来のようにブランケットロールを介在させることなくダイレクトに効率よく行うことができ、また表面に凹凸のあるダンボール等に対する印刷も効果的に行うことができるものである。特に、本発明装置においては、一对のグラビア版胴 10 a, 10 b を用いることによって、硬脆性な被印刷物に対してブランケットロールを用いないダイレクトな両面同時グラビア印刷を可能とすることによって両面に異なる画像を同時印刷できかつ印刷効率を倍増することができるという利点を有するものである。

【0048】

前記クッション性を有するグラビア版胴 10 a, 10 b の態様としては、グラビア版胴がクッション性を有すればよいもので、特別の限定はないが、次の 4 つの態様を採用することができる。なお、グラビア版胴 10 a, 10 b は同一の構造であるので、以下に述べる図 2～図 6 では、グラビア版胴 10 a のみについて言及して説明し、グラビアセル 14 a, 14 b についてはグラビアセル 14 として説明する。

【0049】

前記クッション性を有するグラビア版胴 10 a の第 1 の態様は、図 2 (e) 及び図 3 (e) に示すように、ゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層 11 b を表面に設けた版母材 10 と、該クッション層の表面に形成された感光性組成物層 12 と、該感光性組成物層 12 の表面に形成されたグラビアセル 14 と、該グラビアセル 14 を形成した感光性組成物層 12 の表面に形成された強化被覆層 18 とを含むものである。

【0050】

図 2 は本発明のグラビア両面同時印刷装置に用いられるクッション性を有するグラビア版胴 10 a の第 1 の態様の製造方法の工程の一例を模式的に示す説明図で、(a) はゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層を表面に形成した中空ロール (版母材) の全体断面図、(b) はクッション層の表面にネガ型感光性組成物層を形成した状態を示す部分拡大断面図、(c) はネガ型感光性組成物層の表面にマスクを設けた状態を示す部分拡大断面図、(d) はネガ型感光性組成物層の表面にグラビアセルを形成した状態を示す部分拡大断面図、(e) はネガ型感光性組成物層の表面に強化被覆層を形成した状態を示す部分拡大断面図である。図 3 は本発明のグラビア両面同時印刷装置に用いられるクッション性を有するグラビア版の第 1 の態様の製造方法の工程の他の例を示す図 2 と同様の図面である。

【0051】

まず、ゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層を表面に設けた版母材を準備する。図 2 (a) において、符号 10 は版母材であり、中空ロール 11 a の表面にクッション層 11 b を設けたものが用いられる。該クッション層 11 b は、ゴム又はクッション性を有する樹脂からなり、1 mm～10 cm 程度の均一な厚さで表面の平滑度が高いシート状のものを、継ぎ目に隙間が開かないように中空ロール 11 a に巻付け強固に接着し、その後精密円筒研削、鏡面研磨される。前記中空ロール 11 a が、アルミニウム、鉄等の金属製又は炭素繊維強化樹脂 (CFRP) 製であることが好適である。

【0052】

次に、前記クッション層 11 b の表面に感光性組成物層 12 を形成する [図 2 (b)]。感光性組成物層 12 の膜厚については特別の限定はなく、版の使用目的と関連してセルの深さに対応して決める。

【0053】

例えば、段ボール印刷等ではグラビアセルの深さを1mm以上とすることがあるので、ネガ型感光性組成物層12の膜厚はそれよりも数mm厚くする。

【0054】

例えば、液晶パネル用ガラスヘカラーフィルタを構成するためのマトリックス画像をカラー印刷するには、インキ膜厚が均一になるようにするため、グラビアセルを均一な5～6μmの深さに形成する必要がある。従って、感光性組成物層12をコーティングにより5～6μmの厚さとなるように形成して、クッション層11bが露出するようにセルを形成する。さらに好ましくは、クッション層11bをシリコンゴムにより形成してセルに盛られるインキの液晶パネル用ガラスへの転移性を高めるのが良い。

10

【0055】

コンパクトディスク等も極めて薄いインキ膜厚となるのが良いので、セルの深さを数μmとする。感光性組成物層12の膜厚は、1～2mmでも良いし、又は5～6μmの薄膜としても良い。要は、感光性組成物層12の形成の容易性、コスト、現像との関連で適宜に決定できる。

【0056】

前記感光性組成物層は、感光性組成物を用いて形成される。該感光性組成物としては、ネガ型及びポジ型のいずれでも使用可能であるが、ネガ型感光性組成物を用いることが好ましい。前記ネガ型感光性組成物は特に制限はなく、公知のネガ型感光性組成物を用いることができるが、後述する第1及び第2の態様のネガ型感光性組成物を用いることが好適である。

20

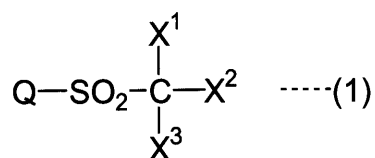
【0057】

前記ネガ型感光性組成物の第1の態様として、(A)カルボキシル基を有し且つエチレン性不飽和結合を有するポリマーと、(B)近赤外線吸収色素と、(C)少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有するモノマーと、(D)アミノアルコール、アミノアルコールの誘導体及び環状アミンからなる群から選択される1種以上のアミン類と、(E)有機ホウ素化合物と、(F)下記式(1)で示されるスルホンル化合物と、を含有する組成を採用することが好適である。

【0058】

【化4】

30



【0059】

[式(1)中、Qはアリール基又はヘテロ環基を示し、X¹～X³は各々独立してハロゲン原子を示す]

【0060】

40

前記ポリマー(A)としては、カルボキシル基及びエチレン性不飽和結合を有するポリマーであれば特に限定されないが、例えば、カルボキシル基を有する不飽和化合物を単量体単位として有する(共)重合体を、エチレン性不飽和結合を有する化合物と反応させることにより得られるポリマーが好適に用いられる。前記ポリマー(A)は、カルボキシル基を酸価が30～500、特に、200～250になるように含むことが好ましい。重量平均分子量としては1,500～100,000が好適で好ましく、6,000～50,000前後のものが更に好ましい。

【0061】

前記カルボキシル基を有する不飽和化合物としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、及びそれらの誘導体等が好ましく、これらを単独又は2種以

50

上を組み合わせ使用することができる。

【0062】

カルボキシル基を有する不飽和化合物を単量体単位として有する（共）重合体は、単量体単位として、前記カルボキシル基を有する不飽和化合物以外の他の不飽和化合物を併用してもよい。該他の不飽和化合物としては、不飽和二重結合を有する化合物が好ましく、スチレン、 α -メチルスチレン、m又はp-メトキシスチレン、p-メチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシメチル-4-ヒドロキシスチレン等のスチレン系単量体や、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステルがより好ましい。これらを単独又は2種以上組み合わせ使用することができる。

10

【0063】

前記エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、例えば、不飽和アルコール（例えば、アリルアルコール、2-ブテン-1-2-オール、フルフリルアルコール、オレイルアルコール、シンナミルアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド等）、アルキル（メタ）アクリレート（例えば、メチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート等）、オキシラン環及びエチレン性不飽和結合をそれぞれ1個有するエポキシ化合物（例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、 α -エチルグリシジルアクリレート、クロトニルグリシジルエーテル、イタコン酸モノアルキルモノグリシジルエステル等）等が好適な例として挙げられる。

20

【0064】

また、上記ポリマー（A）として、不飽和アルコールによりエチレン性不飽和結合を導入されたものに、さらにエチレン性不飽和結合濃度を大きくするために、前記したオキシラン環及びエチレン性不飽和結合をそれぞれ1個有するエポキシ化合物を反応させ、さらにエチレン性不飽和結合濃度を大きくしたものをを用いてもよい。

【0065】

前記ネガ型感光性組成物の第1の態様における前記ポリマー（A）の含有割合は、特に限定されないが、組成物の固形分総量に対して、45～65重量%であるのが好ましく、50～60重量%であるのが更に好ましい。前記ポリマー（A）は単独で用いてもよく、2種以上組み合わせ用いてもよい。

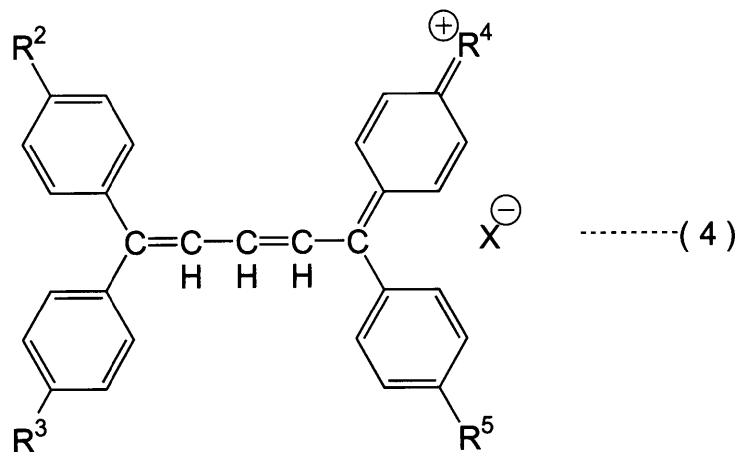
30

【0066】

前記（B）近赤外線吸収色素としては、波長700～1,100nmの赤外線領域の一部又は全部に吸収帯を有する有機又は無機の色素が挙げられ、前記波長域の光を効率良く吸収し、且つ紫外線領域の光は殆ど吸収しないか又は吸収しても実質的に感応しない光吸収色素が好ましく、下記一般式（4）で示される化合物及びその誘導体、下記式（5）で示されるポリメチン系化合物（例えば、特開2001-64255号及びWO2005/049736号等参照）等がより好適に用いられる。

【0067】

【化 5】



10

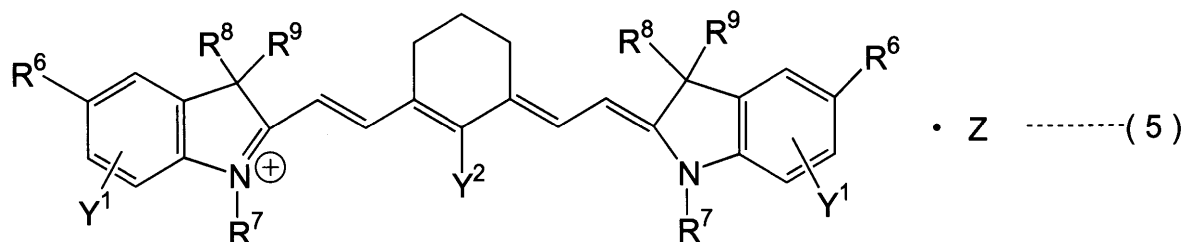
【0068】

〔前記一般式(4)において、 $R^2 \sim R^5$ は各々独立して、水素原子、アルコキシ基、又は3級アミノ基であり、メトキシ基、 $-N(CH_3)_2$ 、又は $-N(C_2H_5)_2$ が好ましい。 X^- は対アニオンを示し、 X としては $C_4H_9-B(C_6H_5)_3$ 、 $p-CH_3C_6H_4SO_3$ 、又は CF_3SO_3 等が好ましい。〕

20

【0069】

【化 6】



30

【0070】

〔前記一般式(5)において、 R^6 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基又は置換基を有してもよいアルコキシ基を示し、水素原子又は炭素数1～4のアルコキシ基が好ましい。 R^7 は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基又は置換基を有してもよいアルコキシ基を示し、炭素数1～8のアルキル基、総炭素数2～8のアルコキシアルキル基、炭素数1～8のスルホアルキル基、又は総炭素数2～9のカルボキシアルキル基が好ましい。 R^8 及び R^9 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基を示し、メチル基が好ましく、また R^8 と R^9 は互いに連結して環状構造を形成してもよく、シクロペンタン環又はシクロヘキサン環を形成していることが好ましい。 Y^1 は水素原子、置換基を有してもよいアルコキシ基又は置換基を有してもよいアルキル基を示し、水素原子、炭素数1～4のアルコキシ基又は炭素数1～4のアルキル基が好ましい。 Y^2 は水素原子、ハロゲン原子又は置換アルキル基を示し、H、Cl、Br又はジフェニルアミノ基が好ましい。 Z は電荷中和イオンを示し、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 $CF_3CO_2^-$ 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CH_3SO_3^-$ 又はp-トルエンスルホネート、 Na^+ 、 K^+ 、トリエチルアンモニウムイオンが好ましい。〕

40

【0071】

また、他の光吸収色素としては、例えば、特開平11-231515号公報に記載されているような窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子等を含む複素環等がポリメチン($-CH=$) $_n$ で結合された、広義の所謂シアニン系色素が代表的なものとして挙げられ、具体的には、例えば、キノリン系(所謂、シアニン系)、インドール系(所謂、インドシアニン系)、ベンゾチアゾール系(所謂、チオシアニン系)、イミノシクロヘキサジエン系(所

50

謂、ポリメチン系)、ピリリウム系、チアピリリウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アズレニウム系等が挙げられ、中で、キノリン系、インドール系、ベンゾチアゾール系、イミノシクロヘキサジエン系、ピリリウム系、又はチアピリリウム系が好ましい。特に、フタロシアニンやシアニンが好ましい。

【0072】

前記ネガ型感光性組成物の第1の態様における近赤外線吸収色素(B)の含有割合は、特に限定されないが、組成物の固形分総量に対して、0.2~4.0重量%であるのが好ましく、0.4~3.0重量%であるのが更に好ましい。前記近赤外線吸収色素(B)は単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0073】

前記(C)少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有するモノマーとしては、エチレン性不飽和結合を分子中に1個以上有する化合物であれば特に制限はないが、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、フルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート四級化合物、N-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド等のイミド基又はマレイミド基を有する(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、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(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、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、レゾルシノールジ(メタ)アクリレート、p, p'-ジヒドロキシジフェニルジ(メタ)アクリレート、スピログリコールジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメチロールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(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、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、ウレタン系ジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0074】

前記ネガ型感光性組成物の第1の態様におけるモノマー(C)の含有割合は、特に限定されないが、組成物の固形分総量に対して、25~46重量%であるのが好ましく、30~40重量%であるのが更に好ましい。前記モノマー(C)は単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0075】

前記(D)アミン類における前記アミノアルコールとしては、1分子中にアミノ基とアルコール性の水酸基とを有する有機化合物が使用可能であり、例えば、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等が好適な例として挙げられる。

【0076】

前記(D)アミン類における前記アミノアルコールの誘導体としては、アミノアルコールのエステルや塩が好ましく、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステルがより好ましい。

【0077】

前記(D)アミン類における前記環状アミンとしては、環の内外にアミン性窒素有する化合物であれば特に制限はないが、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモ

10

20

30

40

50

ルホリン及びモルホリノエチルメタクリレート等のモルホリノ基含有化合物や、ピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジン及び２－メチルピペラジン等のピペラジン環を有する化合物（ピペラジン系化合物）が好ましい。

【００７８】

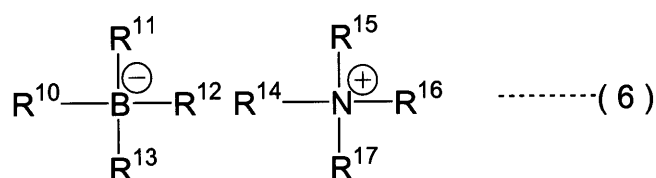
前記ネガ型感光性組成物の第１の態様における前記アミン類（Ｄ）の含有割合は、特に限定されないが、組成物の固形分総量に対して、０．３～５．０重量％であるのが好ましく、０．５～４．０重量％であるのが更に好ましい。前記アミン類（Ｄ）は単独で用いてもよく、２種以上組み合わせて用いてもよい。

【００７９】

前記（Ｅ）有機ホウ素化合物としては、例えば、４級ホウ素アニオンのアンモニウム塩の構造を有するものが好ましく、具体的には、下記一般式（６）で示される構造を有する化合物が好適である。

【００８０】

【化７】



【００８１】

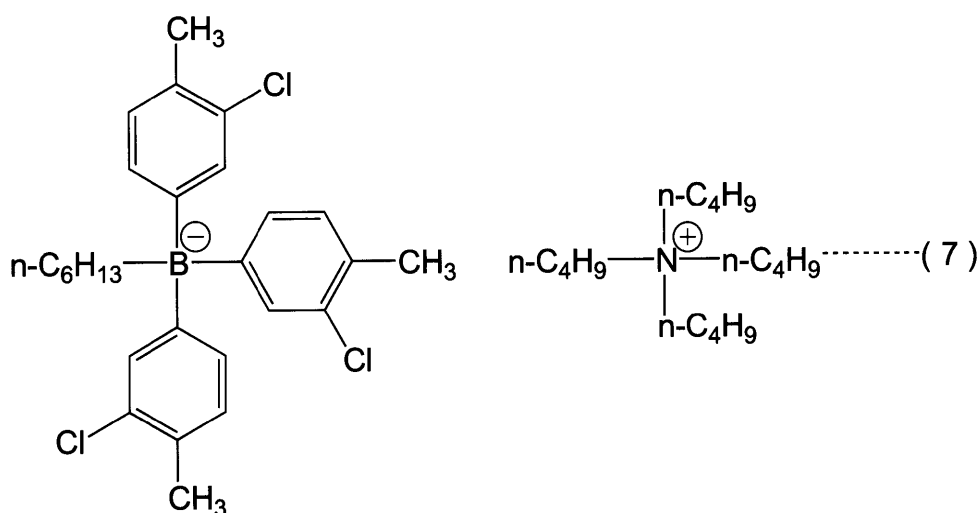
〔前記一般式（６）において、 R^{10} は、１価の有機基であり、アルキル基が好ましく、 n -ブチル基がより好ましい。 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ は各々独立して１価の有機基であり、アリール基が好ましく、フェニル基、ナフチル基、アルキルフェニル基がより好ましい。 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{17}$ は各々独立して１価の有機基であり、アルキル基が好ましい。〕

【００８２】

また、前記一般式（６）で示される化合物として、下記式（７）で示される化合物が好適に用いられる。

【００８３】

【化８】



【００８４】

前記ネガ型感光性組成物の第１の態様における有機ホウ素化合物（Ｅ）の含有割合は、特に限定されないが、組成物の固形分総量に対して、０．３～４．０重量％であるのが好ましく、０．５～３．０重量％であるのが更に好ましい。前記有機ホウ素化合物（Ｅ）は単独で用いてもよく、２種以上組み合わせて用いてもよい。

【0085】

(F) 前記式(1)で示されるスルホニル化合物において、Qはアリール基又はヘテロ環基であり、アリール基は単環のアリール基及び多環のアリール基のいずれでもよく、また置換されていてもよい。前記アリール基としては、例えば、置換又は非置換のベンゼン環、置換又は非置換のナフタレン環が挙げられ、フェニレン基が好ましい。

前記ヘテロ環基は単環又は多環のヘテロ環基であり、芳香族のヘテロ環基が好ましく、他のアリール基と縮環していてもよい。前記ヘテロ環基としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンズイミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環等が挙げられ、ピリジン環がより好ましい。

前記スルホニル化合物(F)としては、具体的には、トリブロモメチルフェニルスルホン又は2-[(トリブロモメチル)スルホニル]ピリジンがより好ましい。

【0086】

前記ネガ型感光性組成物の第1の態様におけるスルホニル化合物(F)の含有割合は、特に限定されないが、組成物の固形分総量に対して、0.1~5.0重量%であるのが好ましく、0.3~4.0重量%であるのが更に好ましい。前記スルホニル化合物(F)は単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0087】

前記ネガ型感光性組成物の第1の態様は、(J)シランカップリング剤をさらに含有することが好ましい。前記(J)シランカップリング剤を添加することにより、密着性を向上させることができる。前記(J)シランカップリング剤としては、反応性官能基を有するアルコキシシラン化合物が好ましく、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン及びビニルトリエトキシシラン等のビニル基を有するアルコキシシラン化合物、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン及び3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシ基を含有するアルコキシシラン化合物、p-スチリルトリメトキシシラン等のスチリル基を有するアルコキシシラン化合物、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン及び3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のメタクリロキシ基を有するアルコキシシラン化合物、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリロキシ基を有するアルコキシシラン化合物、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、及びN-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩等のアミノ基を有するアルコキシシラン化合物、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイド基を有するアルコキシシラン化合物、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のクロロプロピル基を有するアルコキシシラン化合物、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン及び3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト基を有するアルコキシシラン化合物、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド等のスルフィド基を有するアルコキシシラン化合物、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート基を有するアルコキシシラン化合物、イミダゾールシラン等のイミダゾール基を有するアルコキシシラン化合物が挙げられ、特に、イミダゾール基を有するアルコキシシラン化合物が、ニッケルやステンレス等の鏡面基材に対する密着性をより向上させることができ好ましい。

【0088】

前記ネガ型感光性組成物の第1の態様におけるシランカップリング剤(J)の含有割合は、特に限定されないが、組成物の固形分総量に対して、0~3.0重量%であるのが好

10

20

30

40

50

ましく、0.3～2.0重量%であるのが更に好ましい。前記シランカップリング剤（J）は単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0089】

前記ネガ型感光性組成物は、（K）重合禁止剤をさらに含むことが好適である。重合禁止剤としては、エチレン性不飽和結合含有基の重合を抑制しうる化合物であればよいが、例えば、ハイドロキノン、2,5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン、2,5-ジ-*t*-アミルハイドロキノン、2,5-ビス（1,1,3,3-テトラメチルブチル）ハイドロキノン等のハイドロキノン系化合物；4-メトキシフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2,2'-
10
メチレンビス（4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール）等のフェノール類；フェノチアジン及びフェノチアジン誘導体等のフェノチアジン系化合物；ジブチルジチオカルバミン酸銅等のジチオカルバミン酸塩；N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等のニトロソ系化合物；2-メルカプトベンゾチアゾール、2-ベンゾチアゾリルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N、N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-*t*-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2（4-モルフォリニルジチオ）ベンゾチアゾール等のチアゾール系化合物が挙げられ、チアゾール系化合物がより好ましい。
20

【0090】

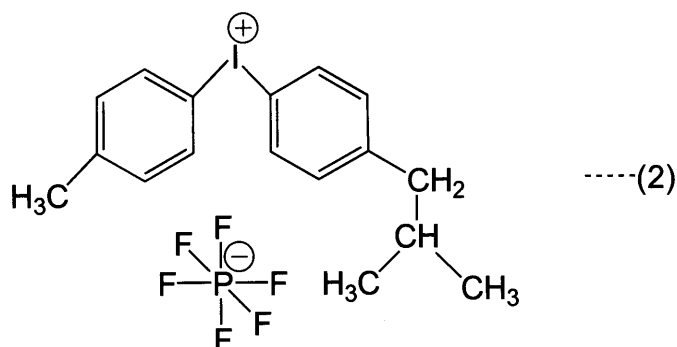
前記ネガ型感光性組成物の第1の態様における重合禁止剤（K）の含有割合は、特に限定されないが、組成物の固形分総量に対して、0.1～7重量%であるのが好ましく、0.1～5重量%であるのが更に好ましい。前記重合禁止剤（K）は単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0091】

また、本発明で用いられる前記ネガ型感光性組成物の第2の態様として、（A）カルボキシル基を有し且つエチレン性不飽和結合を有するポリマーと、（B）近赤外線吸収色素と、（C）少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有するモノマーと、（G）2-メルカプトベンゾオキサゾール及び／又は2-メルカプトオキサゾールと、（H）下記式（2）
30
で示されるジフェニルヨードニウム塩と、を含有する組成を採用することが好適である。

【0092】

【化9】



【0093】

前記ネガ型感光性組成物の第2の態様における、（A）カルボキシル基を有し且つエチレン性不飽和結合を有するポリマー、（B）近赤外線吸収色素、及び（C）少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有するモノマーは、前記第1の態様のネガ型感光性組成物と同様の成分であり、これら成分の具体例や含有割合については前述した内容と同様であるので再度の説明は省略する。
50

【0094】

前記成分（G）は、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトオキサゾール、又は両者の併用であり、連鎖移動剤として用いられる。前記ネガ型感光性組成物の第2の態様における成分（G）の含有割合は、特に限定されないが、組成物の固形分総量に対して、0.5～20重量%であるのが好ましく、3～15重量%であるのが更に好ましい。

【0095】

前記成分（H）は、前記式（2）で示されるジフェニルヨードニウム塩であり、光開始剤として用いられる。前記ネガ型感光性組成物の第2の態様における成分（H）の含有割合は、特に限定されないが、組成物の固形分総量に対して、0.5～20.0重量%であるのが好ましく、4.0～15.0重量%であるのが更に好ましい。

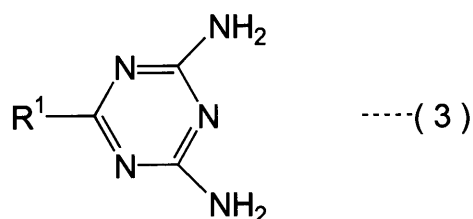
10

【0096】

前記ネガ型感光性組成物の第2の態様は、（I）下記一般式（3）で示されるトリアジン化合物をさらに含有することが好ましい。

【0097】

【化10】



20

【0098】

前記一般式（3）において、R¹はビニル基又はビニル基を含む1価の有機基であり、ビニル基又は（メタ）アクリロイルオキシアルキル基が好ましい。前記（I）トリアジン化合物としては、2,4-ジアミノ-6-ビニル-s-トリアジン及び／又は2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-s-トリアジン等が好適な例として挙げられる。

【0099】

30

前記ネガ型感光性組成物の第2の態様における成分（I）の含有割合は、特に限定されないが、組成物の固形分総量に対して、0.1～5.0重量%であるのが好ましく、0.2～4.0重量%であるのが更に好ましい。前記（I）トリアジン化合物は単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0100】

前記ネガ型感光性組成物の第2の態様において、前記ネガ型感光性組成物の第1の態様における成分である（D）アミノアルコール、アミノアルコールの誘導体及び環状アミンからなる群から選択される1種以上のアミン類をさらに含有することが好適である。このアミン類の具体例や含有割合については前述した内容と同様であるので再度の説明は省略する。

40

【0101】

前記ネガ型感光性組成物の第2の態様において、前記ネガ型感光性組成物の第1の態様の場合と同様に（J）シランカップリング剤をさらに含有するのが好ましい。このシランカップリング剤の具体例や含有割合については前述した内容と同様であるので再度の説明は省略する。

【0102】

前記ネガ型感光性組成物の第2の態様において、前記ネガ型感光性組成物の第1の態様の場合と同様に（K）重合禁止剤をさらに含有するのが好ましい。この重合禁止剤の具体例や含有割合については前述した内容と同様であるので再度の説明は省略する。

【0103】

50

前記ネガ型感光性組成物（第 1 及び第 2 の態様を含めて）は、上記した成分に加えて、必要に応じて、顔料又は染料等の着色剤、増感剤、現像促進剤、密着性改質剤、塗布性改良剤、表面調整剤等の各種添加剤を配合してもよい。

【0104】

現像促進剤は、例えば、ジカルボン酸又はアミン類又はグリコール類を微量添加することが好ましい。

【0105】

前記着色剤は特に限定されないが、トリアリールメタン系染料が好ましい。該トリアリールメタン系染料としては、従来公知のトリアリールメタン系の着色染料を広く使用できるが、具体的には、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、ビクトリアブルー B、オイルブルー 613（オリエント化学工業（株）製の商品名）及びこれらの誘導体が好ましい。これらトリアリールメタン系色素は単独又は 2 種以上組み合わせて使用することができる。

10

【0106】

着色染料を用いることにより、現像によりパターンができた際に感光膜の表面のピンホール、ゴミ等がはっきり認識でき修正液（オペーク）で塗込み作業がし易いという効果がある。染料の濃度が高いほど見やすく好ましい。なお、半導体産業では修正出来ないため、クリーンルームで製造を行っているが、印刷業界、電子部品関連では失敗品を再生させるため、修正を行う。

【0107】

前記ネガ型感光性組成物は、通常、溶媒に溶解した溶液（感光液）として使用される。溶媒の使用割合は、感光性組成物の固形分総量に対して、通常、重量比で 1～20 倍程度の範囲である。

20

【0108】

溶媒としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与えるものであれば特に制限はなく、セロソルブ系溶媒、プロピレングリコール系溶媒、エステル系溶媒、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、高極性溶媒を使用できる。セロソルブ系溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等が挙げられる。プロピレングリコール系溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。エステル系溶媒としては、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル等が挙げられる。アルコール系溶媒としては、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール等が挙げられる。高極性溶媒としては、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒やジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。その他、酢酸、あるいはこれらの混合溶媒、更にはこれらに芳香族炭化水素を添加したもの等が挙げられる。

30

40

【0109】

ネガ型感光性組成物を感光液として用いたネガ型感光性組成物層の形成方法の一例を以下に説明する。

まず、クッション層 11b の表面に感光液を塗布する〔図 2（b）〕。塗布方法としては、メニスカスコート、ファウンティンコート、ディップコート、回転塗布、ロール塗布、ワイヤーバー塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、及びカーテン塗布等を用いることができる。

この感光液の塗布膜の膜厚は、所望の感光性組成物層 12 の膜厚に応じて適宜設定すればよいが、ドライ膜厚で 1～10 μm の範囲とすることが好ましく、3～7 μm とするの

50

がより好ましい。塗布膜の厚さは、ピンホールを無くするためには、膜は厚い方が良いが、薄い方が感光液の使用量が少ない分コストは安くなる利点がある。

【0110】

次に、塗布した感光液を乾燥し、ネガ型感光膜からなる感光性組成物層12を形成する。乾燥方法は特に制限はないが、感光液をクッション層の表面に塗布し自然乾燥した後、高速回転してクッション層の表面で風を切り感光膜内における遠心力による質量作用と表面近傍が若干の負圧状態になることで溶剤残留濃度を6%以下に低減することが好適である。この乾燥に要する時間は膜厚にもよるが、タッチドライまで15分程度であり、乾燥終了までは15～20分程度である。前述した第1及び第2の態様のネガ型感光性組成物により形成されるネガ型感光膜は、露光前のバーニング処理（加熱処理）を行なわなくても十分な密着性を発揮するという効果を奏する。

10

【0111】

前記形成された感光性組成物層12の表面に、フォトリソグラフィによって、グラビアセル14を形成する。感光性組成物として、ネガ型感光性組成物を用いた場合を例としてフォトリソグラフィの手順を以下に説明する。

図2(c)に示すように、ネガ型の感光性組成物層12の表面にグラビア画像であるマスク画像を有するマスク13を積層し又は密着して重ね、光線（紫外線等）20を必要な時間だけ照射し、ネガ型感光性組成物層12の必要な部分に光反応を生じさせ、現像液に対して露光部分を不溶化する。

20

【0112】

前記マスク13としては、カーボン含有ポリマーよりなる黒色コート剤、又は、ネガチブのフォトクロミック剤をコーティングにより成膜してなるものが好適である。前記ネガチブのフォトクロミック剤とは、有色のときに紫外線遮蔽性を有しレーザ照射により透明になる有機フォトクロミック分子単独、又は有機フォトクロミック分子と高分子との相溶体であり、半導体レーザによる焼付けが良好にでき省エネルギーが図れる。

【0113】

感光性組成物層を画像露光する光源としては、波長700～1,100nmの赤外レーザー光線を発生する半導体レーザーやYAGレーザーが好ましく、例えば、波長830nm、強度220mJ/cm²の半導体レーザー20を用いることが好適である。他に、ルビーレーザー、LED等の固体レーザーを用いることが出来る。レーザー光源の光強度としては、 2.0×10^6 mJ/s・cm²以上とすることが好ましく、 1.0×10^7 mJ/s・cm²以上とすることが特に好ましい。

30

【0114】

上記露光後のネガ型感光性組成物層に対して、現像前にバーニング処理（加熱処理）を行なっても良い。バーニング処理を行なうことにより、より密着性を高めることができる。バーニング処理を行なう場合、処理条件は特に制限はないが、過熱水蒸気を用いて所定時間加熱処理することが好ましい。過熱水蒸気の温度は100℃以上、好ましくは100℃を越え300℃以下、より好ましくは105℃以上200℃以下が好適である。加熱時間は過熱水蒸気の温度によって変動するが、5分から1時間程度で十分である。また、複数回バーニング処理を行なってもよい。

40

【0115】

続いて、図2(d)に示すように、マスク13を除いて現像してネガ型感光性組成物層12の光反応した不溶化露光部分を残し未露光部分をクッション層11bが露出するように現像液に溶解してグラビアセル14を形成する。

【0116】

現像は、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等により、通常、15～45℃程度の温度、好ましくは22～32℃で行なう。

該現像に用いられる現像液としては、無機アルカリ（例えば、Na、Kの塩等）、又は有機アルカリ（例えば、TMAH（Tetra Methyl Ammonium Hydroxide）、又はコリン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン等）などの無機又は

50

有機のアルカリからなる現像剤が好ましい。例えば、トリエタノールアミン 0.8% 液等の現像液を用いて、20℃～30℃の温度で60～90秒程度現像を行うことが好適である。

【0117】

この現像処理されたクッション層表面をスプレー水洗等で20秒～1分程度水洗し未露光部分を完全に除去する。上記した工程によって、不溶化露光部分12aがグラビアセルの壁体として残存し、クッション層表面に多数のグラビアセル14を形成することができる。前記グラビアセルの深度が5～150μmであることが好ましい。

【0118】

なお、この実施の形態では感光性組成物層12にクッション層11bが露出するようにグラビアセル14を形成したが、後述する図3に示すように、クッション層11bが露出しないようにグラビアセル14を形成することもできる。

【0119】

前記グラビア版胴10aの第1の態様においては、図2(e)に示すように、前記グラビアセル14を形成した感光性組成物層12の表面に強化被覆層18を形成する。これによって、グラビア製版ロール(グラビア版、グラビア版胴)が完成する。

【0120】

前記強化被覆層18としてはDLC層、二酸化珪素被膜又はクロムめっき層を適用することができる。

前記DLC層はCVD法又はスパッタ法によって好適に形成される。前記DLC層の厚さは0.1～10μmを適用することができる。

また、前記クロムメッキ層は常法により形成することができる。前記クロムメッキ層の厚さは0.1～10μm程度が好適である。

【0121】

前記二酸化珪素被膜はペルヒドロポリシラザン溶液を用いて形成するのが好適である。前記ペルヒドロポリシラザン溶液を用いて二酸化珪素被膜を形成する方法としては、前記感光性組成物層の表面にペルヒドロポリシラザン溶液を塗布し所定の膜厚の塗布膜を形成する塗布膜形成工程と、前記塗布されたペルヒドロポリシラザン塗布膜を過熱水蒸気によって所定の条件で加熱処理して所定の硬度の二酸化珪素被膜を前記感光性組成物層の表面に形成する工程と、を含むことが好ましい。

【0122】

ペルヒドロポリシラザンを溶解する溶剤としては公知のものを用いればよいが、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エーテル、THF、塩化メチレン、四塩化炭素、アニソール、デカリン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン、ソルベッソ、デカヒドロナフタリン、メチルターシャリーブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、エチルシクロヘキサン、リモネン、ヘキサン、オクタン、ノナン、デカン、C8-C11アルカン混合物、C18-C11芳香族炭化水素混合物、C8以上の芳香族炭化水素を5重量%以上25重量%以下含有する脂肪族/脂環式炭化水素混合物、及びジブチルエーテルなどを用いることができる。

【0123】

上記した各種溶剤に溶解されて作製されるペルヒドロポリシラザン溶液は、そのままでも過熱水蒸気による加熱処理によって二酸化珪素へ転化するが、反応速度の増加、反応時間の短縮、反応温度の低下、形成される二酸化珪素被膜の密着性の向上等を図る目的で触媒を用いるのが好ましい。これらの触媒も公知であり、例えばアミンやパラジウムが用いられるが、具体的には、有機アミン、例えばC1-5のアルキル基が1-3個配置された第1-第3級の直鎖状脂肪族アミン、フェニル基が1-3個配置された第1-第3級の芳香族アミン、ピリジン又はこれにメチル、エチル基等のアルキル基が核置換された環状脂肪族アミン等が挙げられ、さらに好ましいものとして、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノブチルアミン、モノプロピルアミン、ジプロピルアミン等を挙げることができる。これらの触媒はペルヒドロポリシラザン溶液に予め添加しておいてもよく、また過熱水

10

20

30

40

50

蒸気による加熱処理の際の処理雰囲気中に気化状態で含有させることもできる。

【0124】

ペルヒドロポリシラザン溶液の塗布層の形成方法としては、ペルヒドロポリシラザン溶液をスプレーコート方式やインクジェット方式で塗布すればよい。

【0125】

続いて、前記ペルヒドロポリシラザン塗布層に対して過熱水蒸気による熱処理を行うことにより二酸化珪素被膜とする。前記過熱水蒸気の温度は100～300℃が用いられるが、中空ロールの材質がアルミニウムの場合には200℃を超える加熱は中空ロールの劣化を招くため、高い硬度の二酸化珪素被膜の形成は100～200℃が好適である。

【0126】

前記加熱処理としては、第1次及び第2次加熱処理を含む複数段の加熱処理とするのがより好ましく、第1次加熱処理の条件を100℃～170℃、1分～30分、及び第2次加熱処理の条件を140℃～200℃、1分～30分とし、第2次加熱処理の温度を第1次加熱処理の温度よりも高く設定するようにした構成を採用するのが好適である。さらに、上記第2次加熱処理の温度を第1次加熱処理の温度よりも5℃以上、好ましくは10℃以上高く設定するのがよい。

【0127】

前記加熱処理によって形成された二酸化珪素被膜の表面を冷水又は温水で洗浄する工程をさらに設けることによって、得られた二酸化珪素被膜の硬度をさらに向上させることが可能である。

【0128】

前記二酸化珪素被膜の厚さは0.1～5μm、好ましくは0.1～3μm、さらに好ましくは0.1～1μmであることが好適である。

【0129】

図3は本発明のグラビア両面同時印刷装置に用いられるクッション性を有するグラビア版胴の第1の態様の製造方法の工程の他の例を示す図2と同様の図面である。図2に示した工程においては、感光性組成物層12にクッション層11bが露出するようにグラビアセル14を形成した例を示したが、図3(d)に示すようにクッション層11bが露出しないようにグラビアセル14を形成することもできる。図3において、他の工程の構成及び作用は図2と同様であるので再度の説明は省略する。なお、この場合は、未露光部分はクッション層11bが露出しない限度で現像液に溶解してグラビアセル14を形成するので、グラビアセル形成後、光線（紫外線等）を全面照射して感光性組成物層12の光反応しなかった部分も光反応させて安定化処理する必要がある。

【0130】

前記クッション性を有するグラビア版胴10aの第2の態様は、図4(g)に示す如く、ゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層11bを表面に設けた版母材10と、該クッション層11bの表面に形成されたグラビアセル14と、該グラビアセル14を形成したクッション層11bの表面に形成された強化被覆層18とを含むものである。

【0131】

図4は本発明のグラビア両面同時印刷装置に用いられるクッション性を有するグラビア版胴の第2の態様の製造方法の工程の一例を模式的に示す説明図で、(a)はゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層を表面に形成した中空ロール（版母材）の全体断面図、(b)はクッション層の表面にネガ型感光性組成物層を形成した状態を示す部分拡大断面図、(c)はネガ型感光性組成物層の表面にマスクを設けた状態を示す部分拡大断面図、(d)は露光によって露光部分を現像液に対する不溶化露光部分とし現像液によって未露光部分をクッション層面まで溶解除去した状態を示す部分拡大断面図、(e)はエッチングによってクッション層にグラビアセルを形成した状態を示す部分拡大断面図、(f)は不溶化露光部分を剥離除去した状態を示す部分拡大断面図、(g)はクッション層の表面に強化被覆層を形成した状態を示す部分拡大断面図である。

【0132】

まず、前述と同様に、ゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層11bを表面に設けた版母材10を準備する〔図4(a)〕。

【0133】

次に、クッション層11bの表面にグラビアセルを形成する。クッション層の表面にグラビアセルを形成する方法は特に制限はないが、感光性組成物を用いたリソグラフィ法によりクッション層の表面にグラビアセルを形成することが好適である。前記感光性組成物としては、ポジ型及びネガ型のいずれも使用可能であるが、ネガ型感光性組成物を用いることが好適であり、前述した第1及び第2の態様のネガ型感光性組成物を用いることがより好適である。

10

【0134】

ネガ型感光性組成物を用いたクッション層11bへのグラビアセルの形成方法を以下に説明する。

前述と同様に、前記クッション層11bの表面にネガ型感光性組成物からなるネガ型感光性組成物層12を形成する〔図4(b)〕。続いて、前述と同様に、マスク13を介してネガ型感光性組成物層12に光線（紫外線等）20を照射して露光する〔図4(c)〕。この露光したネガ型感光性組成物層12上のマスクを除去し、前述と同様に現像する。この現像処理により、未露光部分が溶解除去され、光反応した不溶化露光部分12aのみを残した状態となる。この現像処理されたクッション層表面をスプレー水洗等で20秒〜1分程度水洗し未露光部分を完全に除去し、未露光部分に対応するクッション層11bの面を露出させる〔図4(d)〕。

20

【0135】

続いて、露出したクッション層の面に対して、エッチング手段、例えば、有機溶剤やプラズマエッチングによってエッチングをおこない、所定の深度の凹部（グラビアセル）を形成する〔図4(e)〕。

上記エッチング手段としての有機溶剤は、トルエン、キシレンの他に、アセトンやメチルエチルケトンなどのケトン系、酢酸エチルや酢酸ブチルなどのエステル系、n-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の炭化水素系、メタノールやエタノール等のアルコール系の溶剤を挙げることができる。

【0136】

30

次に、前記不溶化露光部分12aを剥離除去する〔図4(f)〕。剥離除去方法としては、特に制限はないが、KOH水溶液、NaOH水溶液等のアルカリ水溶液（濃度は5wt%程度でよい）を用いることが好ましい。

【0137】

グラビア版胴の第2の態様においては、表面に凹部（グラビアセル）14が形成されたクッション層11bの表面に前述と同様に強化被覆層18を形成する〔図4(g)〕。これによって、グラビア製版ロール（グラビア版）が完成する。

【0138】

前記クッション性を有するグラビア版胴の第3の態様は、図5(i)に示したように、ゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層11bを表面に設けた版母材10と、該クッション層11bの表面に形成された銅メッキ層15と、該銅メッキ層15にエッチングによって形成されたグラビアセル14と、該グラビアセルを形成した銅メッキ層の表面に形成された強化被覆層18とを含むものである。

40

【0139】

図5は本発明のグラビア両面同時印刷装置に用いられるクッション性を有するグラビア版胴の第3の態様の製造方法の工程の一例を模式的に示す説明図で、(a)はゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層を表面に形成した中空ロール（版母材）の全体断面図、(b)はクッション層の表面に銅メッキ層を形成した状態を示す部分拡大断面図、(c)は銅メッキ層の表面にネガ型感光性組成物層を形成した状態を示す部分拡大断面図、(d)はネガ型感光性組成物層の表面にマスクを設けた状態を示す部分拡大断面

50

図、(e)は露光によって露光部分を現像液に対する不溶化露光部分とし現像液によって未露光部分を銅メッキ層面まで溶解除去した状態を示す部分拡大断面図、(f)は銅メッキ層表面にエッチングによって凹部(グラビアセル)を形成した状態を示す部分拡大断面図、(g)は不溶化露光部分を剥離除去した状態を示す部分拡大断面図、(h)は銅メッキ層の表面に下地層(例えば、クロムメッキ層)を形成した状態を示す部分拡大断面図、(i)はクロムメッキ層の表面に強化被覆層を形成した状態を示す部分拡大断面図である。

【0140】

まず、前述と同様に、ゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層11bを表面に設けた版母材10を準備する[図5(a)]。

10

【0141】

次に、クッション層11bの表面に銅メッキ層15を形成する[図6(b)]。前記銅メッキ層の形成方法は特に制限はなく、公知の銅メッキ方法を採用することができる。銅メッキ層の膜厚は特に制限はないが、50～200μmであることが好ましい。

【0142】

次いで、該銅メッキ層15の表面にエッチングによってグラビアセル14を形成する。銅メッキ層15の表面にグラビアセルを形成するエッチング方法は特に制限はないが、感光性組成物を用いたリソグラフィ法により銅メッキ層の表面にグラビアセルを形成することが好適である。前記感光性組成物としては、ポジ型及びネガ型のいずれも使用可能であるが、ネガ型感光性組成物を用いることが好適であり、前述した第1及び第2の態様のネガ型感光性組成物を用いることがより好適である。

20

【0143】

ネガ型感光性組成物を用いた銅メッキ層15へのグラビアセルの形成方法を以下に説明する。

前述と同様に、前記銅メッキ層15の表面にネガ型感光性組成物からなる感光性組成物層12を形成する[図5(c)]。続いて、前述と同様に、マスク13を介して感光性組成物層12に光線(紫外線等)20を照射して露光し、露光部分を不溶化露光部分とする[図5(d)]。この露光した感光性組成物層12上のマスクを除去し、前述と同様に現像し未露光部分を銅メッキ層15まで溶解除去する。この現像処理により、未露光部分が溶解除去され、光反応した不溶化露光部分12aのみを残した状態となる。この現像処理された銅メッキ層表面をスプレー水洗等で20秒～1分程度水洗し未露光部分を完全に除去し、未露光部分に対応する銅メッキ層15の面を露出させる[図5(e)]。

30

【0144】

続いて、露出した銅メッキ層の面をエッチングして凹部(グラビアセル)14を形成する。[図5(f)]。

次に、前記不溶化露光部分12aを前述と同様に剥離除去する。この不溶化露光部分12aの除去によってグラビアセル14が形成される[図5(g)]。

【0145】

グラビア版胴の第3の態様においては、表面にグラビアセル14が形成された銅メッキ層13の表面に前述と同様に強化被覆層18を形成する[図5(i)]。これによって、グラビア製版ロール(グラビア版)が完成する。なお、銅メッキ層13と強化被覆層18との密着性を高めるために、銅メッキ層13と強化被覆層18との間に下地層16を形成することが好ましい[図5(h)]。該下地層16としてはクロムメッキ層が好適である。

40

【0146】

前記クッション性を有するグラビア版胴10aの第4の態様は、図6(h)に示すように、ゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層11bを表面に設けた版母材10と、該クッション層11bの表面に形成された銅メッキ層15と、該銅メッキ層15の表面に金属メッキ層16からなるグラビアセル壁体を形成することによって形成されたグラビアセル14と、該グラビアセル14を形成した銅メッキ層15及び金属メッキ層

50

16の表面に形成された強化被覆層18とを含むことを含むものである。

【0147】

図6は本発明のグラビア両面同時印刷装置に用いられるクッション性を有するグラビア版胴の第4の態様の製造方法の工程の一例を模式的に示す説明図で、(a)はゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層を表面に形成した中空ロール(版母材)の全体断面図、(b)はクッション層の表面に銅メッキ層を形成した状態を示す部分拡大断面図、(c)は銅メッキ層の表面にネガ型感光性組成物層を形成した状態を示す部分拡大断面図、(d)はネガ型感光性組成物層の表面にマスクを設けた状態を示す部分拡大断面図、(e)は露光によって露光部分を現像液に対する不溶化露光部分とし現像液によって未露光部分を銅メッキ層面まで溶解除去し非グラビアセル部分を形成した状態を示す部分拡大断面図、(f)は金属メッキによって非グラビアセル部分に金属メッキ層を形成した状態を示す部分拡大断面図、(g)は不溶化露光部分を剥離除去して銅メッキ層を露出しグラビアセルを形成した状態を示す部分拡大断面図、(h)は銅メッキ層及び金属メッキ層の表面に強化被覆層を形成した状態を示す部分拡大断面図である。

10

【0148】

まず、前述と同様に、ゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層11bを表面に設けた版母材10を準備する[図6(a)]。次に、前述と同様に、クッション層11bの表面に銅メッキ層15を形成する[図6(b)]。

【0149】

前記グラビア版胴10aの第4の態様は、エッチングを用いることなく、リソグラフィ法を用いて前記銅メッキ層13の表面に金属メッキ層のグラビアセル壁体を有するグラビアセルを形成するものである。具体的には、前記銅メッキ層の表面に感光性組成物層を形成した後、該感光性組成物層のグラビアセル形成部分を残し、非グラビアセル形成部分の感光性組成物層を除去して、感光性組成物層の表面に非グラビアセル凹部を形成する。その後、該非グラビアセル凹部に金属メッキ層を形成した後、前記グラビアセル形成部分の感光性組成物層を除去してグラビアセル凹部を形成する。

20

【0150】

前記感光性組成物層は、感光性組成物を用いて形成される。該感光性組成物としては、ネガ型及びポジ型のいずれでも使用可能であるが、ネガ型感光性組成物を用いることが好ましく、前述した第1及び第2の態様のネガ型感光性組成物を用いることがより好ましい。

30

【0151】

ネガ型感光性組成物を用いたグラビアセルの形成方法を以下に説明する。

前述と同様に、前記銅メッキ層15の表面にネガ型感光性組成物からなる感光性組成物層12を形成する[図6(c)]。続いて、前述と同様に、マスク13を介して感光性組成物層12に光線(紫外線等)20を照射して露光し、露光部分を不溶化露光部分とする[図6(d)]。この露光した感光性組成物層12上のマスクを除去し、前述と同様に現像し未露光部分を銅メッキ層15まで溶解除去する。この現像処理により、未露光部分が溶解除去されて凹部状の非グラビアセル部分12bとなり、光反応した不溶化露光部分12aのみを残した状態となる。この現像処理された銅メッキ層15表面をスプレー水洗等で20秒～1分程度水洗し未露光部分を完全に除去し、未露光部分12bに対応する銅メッキ層15の面を露出させる[図6(e)]。

40

【0152】

続いて、露出した銅メッキ層の面、即ち凹部状の非グラビアセル部分12bに金属メッキ処理を施して金属メッキ層16を形成する[図6(f)]。好適な金属メッキとしてはニッケルメッキ、クロムメッキ及び銅メッキ等を挙げることができる。

次に、前記不溶化露光部分12aを前述と同様に剥離除去する。この不溶化露光部分12aの除去によってグラビアセル14が形成される[図6(g)]。

【0153】

グラビア版胴の第4の態様においては、表面にグラビアセル14が形成された銅メッキ

50

層 1 5 及び金属メッキ層 1 6 の表面に前述と同様に強化被覆層 1 8 を形成する [図 6 (h)] 。これによって、グラビア製版ロール (グラビア版) が完成する。

【実施例】

【 0 1 5 4 】

以下に実施例をあげて本発明についてさらに具体的に説明するが、これらの実施例は例示的に示されるもので限定的に解釈されるべきでないことはいうまでもない。

【 0 1 5 5 】

(製造例 1 ～ 6)

表 1 に示す配合物質及び配合割合 (重量部) によりネガ型感光性組成物を調製し、テスト感光液とした。

【 0 1 5 6 】

【表 1】

配合物質		製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6
成分(A)	ポリマー A1	7.56	8.30	—	8.30	7.56	8.30
成分(A)	ポリマー A2	—	—	8.30	—	—	—
成分(B)	近赤外線吸収色素 B1	—	—	0.082	0.082	—	—
成分(B)	近赤外線吸収色素 B2	0.047	0.048	—	—	0.047	0.048
成分(C)	モノマー C1	1.89	1.8	1.75	1.75	1.89	1.8
成分(D)	アミン類 D1	0.053	—	—	—	0.053	—
成分(D)	アミン類 D2	—	0.054	—	—	—	0.054
成分(D)	アミン類 D3	—	—	0.053	—	—	—
成分(D)	アミン類 D4	—	—	—	0.054	—	—
成分(E)	有機化合物 E1	0.095	0.048	0.098	0.098	—	—
成分(E)	有機化合物 E2	—	—	—	—	0.095	0.048
成分(F)	スルホニル化合物 F1	0.03	0.03	0.03	—	0.03	0.03
成分(F)	スルホニル化合物 F2	—	—	—	0.03	—	—
成分(J)	シランカップリング剤 J1	0.053	—	—	—	0.053	—
成分(K)	重合禁止剤 K1	0.098	0.098	0.098	0.098	—	—
成分(K)	重合禁止剤 K2	—	—	—	—	0.098	0.049
	着色色素	0.13	0.1	0.1	0.1	0.13	0.1
	表面調整剤	0.053	0.065	0.065	0.065	0.053	0.065
溶媒	PM	8.04	5.7	5.70	5.65	8.04	5.7
	MeOH	4.39	3.71	3.70	3.70	4.39	3.71
	IPA	2.93	3.49	3.42	3.42	2.93	3.49
	MEK	4.21	3.54	3.45	3.45	4.21	3.54

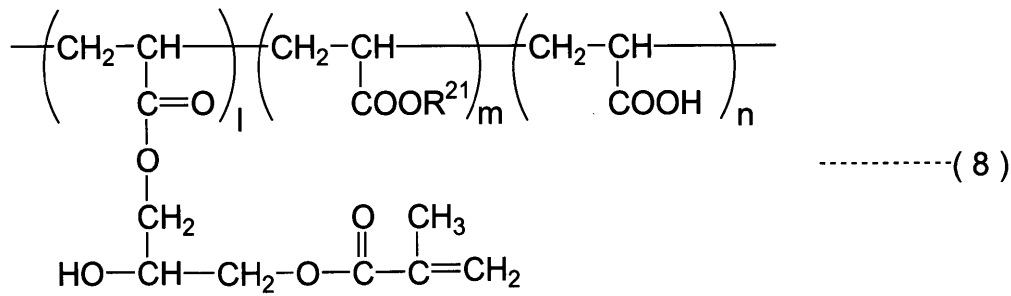
【 0 1 5 7 】

表 1 中の各成分は下記の通りである。

ポリマー A 1 : 下記式 (8) で示される構造を有するポリマー [酸価 (m g K O H / g) = 5 5]

【 0 1 5 8 】

【 化 1 1 】



10

【 0 1 5 9 】

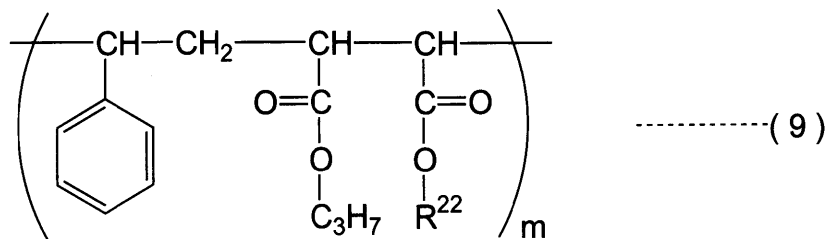
(前記式 (8) において、 R^{21} はメチル基又はエチル基を示し、 l は 20 ~ 50、 m は 15 ~ 25、 n は 5 ~ 25 である。)

【 0 1 6 0 】

ポリマー A2 : 下記式 (9) で示される構造を有するポリマー (酸価 65)

【 0 1 6 1 】

【 化 1 2 】



20

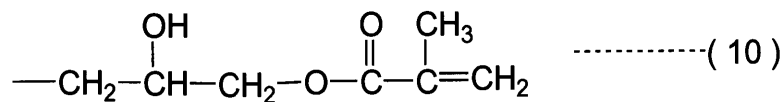
【 0 1 6 2 】

[前記式 (9) において、 R^{22} は水素又は下記式 (10) で示される基であり、ポリマー中の R^{22} における水素原子 : 下記式 (10) で示される基の当量比は、0.6 : 0.4 である。 m は 37 ~ 40 である。]

30

【 0 1 6 3 】

【 化 1 3 】



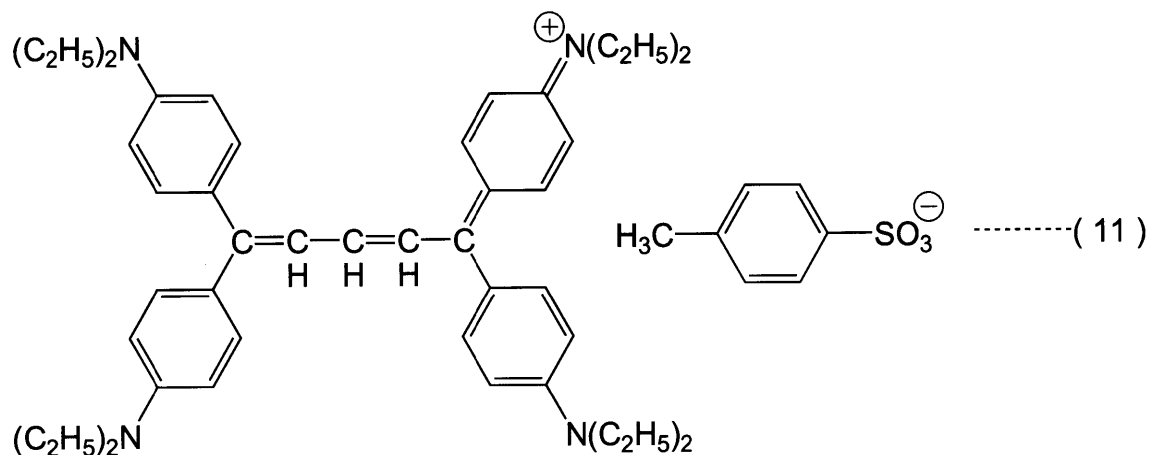
【 0 1 6 4 】

近赤外線吸収色素 B1 : IR-T (昭和電工 (株) 製、下記式 (11) で示される構造を有する化合物)

40

【 0 1 6 5 】

【化 1 4】



10

【0 1 6 6】

近赤外線吸収色素 B 2 : Y K R - 2 1 0 0 (山本化成 (株) 製、近赤外線吸収色素)

モノマー C 1 : D P E - 6 A (ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)

アミン類 D 1 : ジメチルアミノエチルアクリレート

アミン類 D 2 : N , N - ジメチルエタノールアミン

アミン類 D 3 : モルホリン

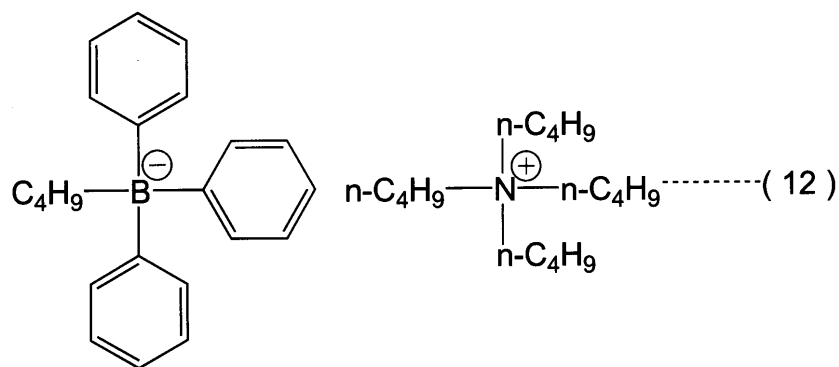
アミン類 D 4 : ピペラジン・6 水塩

20

有機ホウ素化合物 E 1 : P 3 B (昭和電工 (株) 製、下記式 (1 2) で示される構造を有する化合物)

【0 1 6 7】

【化 1 5】



30

【0 1 6 8】

有機ホウ素化合物 E 2 : C G I 9 0 9 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、前記式 (7) で示される化合物)

40

スルホン化合物 F 1 : α , α , α - トリブロモメチルフェニルスルホン

スルホン化合物 F 2 : 2 - [(トリブロモメチル) スルホン] ピリジン

シランカップリング剤 J 1 : イミダゾールシラン [(株) 日鉱マテリアルズ製]

重合禁止剤 K 1 : クペロン (和光純薬工業 (株) 製、商品名 Q - 1 3 0 0)

重合禁止剤 K 2 : 2 - メルカプトベンゾチアゾール

着色色素 : オイルブルー 6 1 3 (オリエント化学工業 (株) 製、Color Index (C.I.) N o. 42595)

表面調整剤 : B Y K - 3 7 8 (3 % 溶液、ビックケミー社製、ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン)

P M : プロピレングリコールモノメチルエーテル

50

50

は 40～85 である。]

【0174】

イルガキュア（イルガキュアはチバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング
インコーポレーテッドの登録商標）250：チバ・ジャパン（株）製の光開始剤、前記式
（2）で示される化合物。

トリアジン化合物 I 1：キュアゾール（キュアゾールは四国化成工業（株）の登録商標）
VT（四国化成工業（株）製、2，4－ジアミノ－6－ビニル－s－トリアジン）

トリアジン化合物 I 2：キュアゾール（キュアゾールは四国化成工業（株）の登録商標）
MAVT（四国化成工業（株）製、2，4－ジアミノ－6－メタクリロイルオキシエチ
ル－s－トリアジン）

重合禁止剤 K 3：MNT（4－メトキシナフトール）

なお、近赤外線吸収色素 B 2、モノマー C 1、着色色素、表面調整剤、PM、MeOH
、IPA 及び MEK は表 1 と同じである。

【0175】

（製造例 10）

表 3 に示す配合物質及び配合割合（重量部）によりネガ型感光性組成物を調製し、テス
ト感光液とした。

【0176】

【表 3】

配合物質		製造例 10
成分(A)	ポリマー A1	8.31
成分(B)	近赤外線吸収色素 B1	0.082
成分(C)	モノマー C1	1.80
成分(E)	有機ホスホ化合物 E1	0.054
成分(F)	スルホニル化合物 F1	0.03
成分(K)	重合禁止剤 K1	0.098
	着色色素	0.1
溶媒	PM	5.67
	MeOH	3.63
	IPA	3.42
	MEK	3.47

【0177】

表 3 中の各成分は表 1 と同じである。

【0178】

（実施例 1）

製造例 1 で得られたテスト感光液を用いて図 2 に示したグラビア版胴（グラビア製版ロ
ール）を製造するために下記の実験を行った。

まず、円周 600 mm、面長 1100 mm の鉄製中空ロールの表面に厚さ 5 cm の合成
ゴムシートを巻きつけ強固に接着して研磨機を用いて円筒研削及び鏡面研磨してその表面
を均一な研磨面とし、クッション層を有する被製版ロールを形成した。

【0179】

上記被製版ロールを、ファウンテンコーティング装置（除湿装置と加湿装置が付設され

ていて湿度を所望にコントロールできる装置)で両端チャックして25 r. p. mで回転し、ワイピングクロスで十分に拭浄した。なお、該ファウンテンコーティング装置は、ネガ型感光性組成物中の溶剤がコーティング中に蒸発して溶剤の割合が徐々にシリンダーが回転しながらレベリングするのに適している。

【0180】

その後、上端からテスト感光液が湧き出るパイプを被製版ロールの一端に約500 μmのギャップを有するように位置させ、テスト感光液をコーティングに必要な量だけ湧き出させるようにして、該パイプを被製版ロールの一端から他端まで移動してスパイラルスキャン方式でテスト感光液を5 μmの厚さに均一に塗布し、塗布終了から8分間25 r. p. mで回転を続行した後タッチドライ(塗膜のベトツキのない状態)になり回転停止した。

10

【0181】

5分間待って、液垂れについて観察したところ、肉眼で液垂れが生じたことが観察できなかった。そして、膜厚測定をしたところ、ロールの下面部分と上面部分とで差異はなかった。もって、液垂れが生じなく状態に乾固した感光膜をセットできたことを確認した。

【0182】

引き続いて、被製版ロールを100 r. p. mで20分間回転して停止し、感光膜中の溶剤残留濃度を測定したところ、2%であった。

【0183】

この感光膜の表面にフォトリソグラフィによってグラビアセルを形成した。即ち、被製版ロールをクレオサイテックス社の高出力半導体レーザーヘッドを搭載した露光装置(株式会社シンク・ラボラトリー製)に取付けて感光膜の表面にグラビア画像であるマスク画像を有するマスクを積層し、該被製版ロールに赤外波長域のレーザーを照射してネガ画像を焼き付け、次いで、マスクを除いて被製版ロールを現像装置に取付けて回転して現像槽を上昇させて現像を行い、感光膜の光反応した不溶化露光部分を残し未露光部分をクッション層が露出するように現像液に溶解して深さ5 μmのグラビアセルを形成し、その後水洗した。なお、現像液はトリエタノールアミン0.8%(24℃)を用いた。

20

【0184】

このグラビアセルを形成した被製版ロールのクッション層の上面にスパッタリング法によって厚さ1 μmのダイヤモンドライクカーボン(DLC)被膜を被覆形成して、グラビア製版ロール(グラビアシリンダー)を完成した。

30

【0185】

続いて、得られたグラビアシリンダーに対して印刷インキとしてシアンインキ(ザーンカップ粘度18秒、サカタインクス社製水性インクスーパーラミピュア藍800PR-5)を適用しOPP(Oriented Polypropylene Film: 2軸延伸ポリプロピレンフィルム)を用いて印刷テスト(印刷速度: 120 m/分)を行った。得られた印刷物は版カブリがなく、50, 000 mの長さまで印刷できた。パターン精度は変化がなかった。このグラビア版のハイライト部からシャドウ部のグラデーションは、常法に従って作製した従来のグラビア版と変わらなかったことからインキ転移性は問題ないと判断される。また、ガラス板に対して印刷テストを行ったところガラス板が割れることなく良好な印刷が行えることを確認した。

40

【0186】

(実施例2~9)

テスト感光液として製造例2~9で得られたテスト感光液を用いた以外は実施例1と同様の手順でグラビアセルを形成したグラビアシリンダーを製造した。このグラビアシリンダーを用いて印刷テストを行ったところ、実施例1と同様に良好な印刷性能を示した。

【0187】

(実施例10)

テスト感光液として、製造例10で得られたテスト感光液を用い、露光前にバーニング処理を行った以外は実施例1と同様に実験を行った結果、多数の凹部を形成することがで

50

きたが、実施例 1 ～ 9 に比べて凹部にムラがあり、凹凸形状の精度が劣っていた。

【0188】

(実施例 11)

実施例 1 と同様の被製版ロール作製し、製造例 1 で得られたテスト感光液を用いて図 4 に示したグラビア版胴（グラビア製版ロール）を製造するために下記の実験を行った。感光液の塗布及び乾燥までは実施例 1 と同様に行った。

【0189】

続いて、被製版ロールをクレオサイテックス社の高出力半導体レーザーヘッドを搭載した露光装置（株式会社シンク・ラボラトリー製）に取付けて感光膜の表面にグラビア画像であるマスク画像を有するマスクを積層し、該被製版ロールに赤外波長域のレーザーを照射してネガ画像を焼き付け、次いで、マスクを除いて被製版ロールを現像装置に取付けて回転して現像槽を上昇させて現像を行い、感光膜の光反応した不溶化露光部分を残し未露光部分をクッション層が露出するように現像液に溶解し、その後水洗した。なお、現像液はトリエタノールアミン 0.8%（24℃）を用いた。

【0190】

この現像処理され不溶化露光部分を残した被製版ロールをスプレー水洗等で 20 秒～1 分程度水洗し未露光部分を完全に除去した。次いで、不溶化露光部分（レジスト）を残した被製版ロールのクッション層表面をエッチングした。このエッチングはトルエンを用いて行った。凹部（グラビアセル）の深度は 5 μm とした。エッチング終了後、不溶化露光部分（レジスト）を NaOH 水溶液で剥離除去した。最後に、不溶化露光部分（レジスト）を除去した被製版ロールの表面を水洗した。得られた被製版ロールのクッション層の表面にはエッジの綺麗な深度 5 μm の凹部（グラビアセル）を形成することができた。

【0191】

このグラビアセルを形成した被製版ロールのクッション層の上面にスパッタリング法によって厚さ 1 μm のダイヤモンドライクカーボン（DLC）被膜を被覆形成して、グラビア製版ロール（グラビアシリンダー）を完成した。

【0192】

続いて、得られたグラビアシリンダーを用いて印刷テストを行ったところ、実施例 1 と同様に良好な印刷性能を示した。

【0193】

(実施例 12)

実施例 1 と同様の被製版ロール作製し、製造例 1 で得られたテスト感光液を用いて図 5 に示したグラビア版胴（グラビア製版ロール）を製造するために下記の実験を行った。

【0194】

この被製版ロールをメッキ槽に装着し、陽極室をコンピュータシステムによる自動スライド装置で 20 mm まで被製版ロールに近接させ、メッキ液をオーバーフローさせ、被製版ロールを全没させて 18 A/dm²、6.0 V で 80 μm の銅メッキ層を形成した。メッキ時間は 20 分、メッキ表面はブツやピットの発生がなく、均一な銅メッキ層を得た。上記銅メッキ層を形成した被製版ロールに対する感光液の塗布及び乾燥までは実施例 1 と同様に行った。

【0195】

続いて、被製版ロールをクレオサイテックス社の高出力半導体レーザーヘッドを搭載した露光装置（株式会社シンク・ラボラトリー製）に取付けて感光膜の表面にグラビア画像であるマスク画像を有するマスクを積層し、該被製版ロールに赤外波長域のレーザーを照射してネガ画像を焼き付け、次いで、マスクを除いて被製版ロールを現像装置に取付けて回転して現像槽を上昇させて現像を行い、感光膜の光反応した不溶化露光部分を残し未露光部分を銅メッキ層が露出するように現像液に溶解し、その後水洗した。なお、現像液はトリエタノールアミン 0.8%（24℃）を用いた。

【0196】

この現像処理され不溶化露光部分を残した被製版ロールをスプレー水洗等で 20 秒～1

10

20

30

40

50

分程度水洗し未露光部分を完全に除去した。次いで、銅メッキ層に対してプラズマエッチングによるドライエッチングを行ってグラビアセルから画像を彫り込み、その後、不溶化露光部分（レジスト）を5% KOH水溶液で剥離除去した。最後に、不溶化露光部分（レジスト）を除去した被製版ロールの表面を水洗した。得られた被製版ロールの銅メッキ層の表面にはエッジの綺麗な深度5 μm の凹部（グラビアセル）を形成することができた。

【0197】

このグラビアセルを形成した被製版ロールの銅メッキ層の上面に厚さ1 μm の下地層（クロムメッキ層）を形成した。

【0198】

上記クロムメッキ層の上面にスパッタリング法によって厚さ1 μm のダイヤモンドライクカーボン（DLC）被膜を被覆形成して、グラビア製版ロール（グラビアシリンダー）を完成した。

【0199】

続いて、得られたグラビアシリンダーを用いて印刷テストを行ったところ、実施例1と同様に良好な印刷性能を示した。

【0200】

（実施例13）

実施例1と同様の被製版ロール作製し、製造例1で得られたテスト感光液を用いて図6に示したグラビア版胴（グラビア製版ロール）を製造するために下記の実験を行った。この被製版ロールに対して実施例8と同様に銅メッキ層を形成し、次いでこの銅メッキ層を形成した被製版ロールに対する感光液の塗布及び乾燥までは実施例1と同様に行った。

【0201】

続いて、被製版ロールをクレオサイテックス社の高出力半導体レーザーヘッドを搭載した露光装置（株式会社シンク・ラボラトリー製）に取付けて感光膜の表面にグラビア画像であるマスク画像を有するマスクを積層し、該被製版ロールに赤外波長域のレーザーを照射してネガ画像を焼き付け、次いで、マスクを除いて被製版ロールを現像装置に取付けて回転して現像槽を上昇させて現像を行い、感光膜の光反応した不溶化露光部分を残し未露光部分を銅メッキ層が露出するように現像液に溶解し、その後水洗した。なお、現像液はトリエタノールアミン0.8%（24℃）を用いた。

【0202】

この現像処理され不溶化露光部分を残した被製版ロールをスプレー水洗等で20秒～1分程度水洗し未露光部分を完全に除去した。次いで、不溶化露光部分（レジスト）を残した被製版ロールに対してNiメッキ処理を施して未露光部分が除去された凹部にNiメッキ層を形成した。このNiメッキ処理は8～10Vで10分処理して前記未露光部分が除去された凹部の高さである5 μm のNiメッキ層を形成した。このNiメッキ処理終了後、不溶化露光部分（レジスト）を5% KOH水溶液で剥離除去して凹部（グラビアセル）を形成した。最後に、不溶化露光部分（レジスト）を除去した被製版ロールの表面を水洗した。得られた被製版ロールの銅メッキ層の表面にはグラビアセルの壁体がNiメッキ層であるエッジの綺麗な深度5 μm の凹部（グラビアセル）を形成することができた。

【0203】

このグラビアセルを形成した被製版ロールの銅メッキ層及びNiメッキ層の上面にスパッタリング法によって厚さ1 μm のダイヤモンドライクカーボン（DLC）被膜を被覆形成して、グラビア製版ロール（グラビアシリンダー）を完成した。

【0204】

続いて、得られたグラビアシリンダーを用いて印刷テストを行ったところ、実施例1と同様に良好な印刷性能を示した。

【0205】

（実施例14）

Niメッキ層の代わりにCrメッキによって未露光部分が除去された凹部にCrメッキ層を形成した以外は、実施例13と同様にしてグラビア製版ロールを製造して、印刷テス

10

20

30

40

50

トを行ったところ、実施例 13 と同様に良好な印刷結果が得られた。

【0206】

(実施例 15)

Ni メッキ層の代わりに Cu メッキによって未露光部分が除去された凹部に Cu メッキ層を形成した以外は、実施例 13 と同様にしてグラビア製版ロールを製造して、印刷テストを行ったところ、実施例 13 と同様に良好な印刷結果が得られた。

【0207】

(実施例 16)

実施例 1 と同様の手順でグラビアセルを形成し、このグラビアセルを形成した被製版ロールのクッション層の上面に二酸化珪素被膜の形成を以下のように行った。ペルヒドロポリシラザンの 20% ジブチルエーテル溶液（製品名：アクアミカ（AZ エレクトロニックマテリアルズ（株）の登録商標）NL120A、AZ エレクトロニックマテリアルズ（株）製）を、上記感光性組成物層の表面に対して HVL P スプレー塗布を行った。当該感光性組成物層の表面に均一に塗布された塗布膜厚は 0.8 μm であった。このペルヒドロポリシラザンが塗布されたシリンダーに対して過熱水蒸気を用いて二段階の加熱処理（140℃ 5 分 + 170℃ 5 分）を施して二酸化珪素被膜を形成した。この被膜はカッターナイフで傷が付かない程度の極めて高い被膜硬度を有していた。このようにして、クッション性を有するグラビアシリンダーを完成した。このグラビアシリンダーを用いて印刷テストを行ったところ、実施例 1 と同様に良好な印刷性能を示した。

【0208】

(実施例 17)

強化被覆層として DLC 層（W 層及び WC 層を含めて）の代わりに常法によってクロムメッキ層を形成した以外は実施例 1 と同様の手順でグラビアシリンダーを製造した。このグラビアシリンダーを用いて印刷テストを行ったところ、実施例 1 と同様に良好な印刷性能を示した。

【0209】

(実施例 18)

DLC 膜をスパッタリングで形成した代わりにプラズマ CVD 法によって 0.1 μm の Al 層及び 1 μm の DLC 層を形成した以外は、実施例 1 と同様にしてグラビア製版ロールを製造して、実施例 1 と同様の結果が得られることを確認した。

【0210】

上記した実施形態及び実施例においては感光性組成物（感光液）の好ましい例として上記したネガ型感光性組成物を用いた例を示したが、本発明の技術思想から逸脱しない限り、ポジ型感光性組成物を用いることもでき、例示した以外のネガ型感光性組成物を使用できることはいうまでもない。本発明においてはグラビア版胴に対する強化被覆層としては、DLC 膜（スパッタ法又は CVD 法による）、二酸化珪素被膜（ペルヒドロポリシラザン溶液使用）及び従来のクロムメッキ層が使用可能である。上記実施例において実施例 1 のグラビア版胴（グラビア製版ロール）についてはいずれの強化被覆層も適用できることが示されているが、他の実施例によって得たグラビア版胴（グラビア製版ロール）についても適用可能であることは確認した。

【図面の簡単な説明】

【0211】

【図 1】本発明のグラビア両面同時印刷装置の実施形態の一例を示す断面的説明図である。

【図 2】本発明のグラビア両面同時印刷装置に用いられるクッション性を有するグラビア版胴の第 1 の態様の製造方法の工程の一例を模式的に示す説明図で、（a）はゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層を表面に形成した中空ロール（版母材）の全体断面図、（b）はクッション層の表面にネガ型感光性組成物層を形成した状態を示す部分拡大断面図、（c）はネガ型感光性組成物層の表面にマスクを設けた状態を示す部分拡大断面図、（d）はネガ型感光性組成物層の表面にグラビアセルを形成した状態を示す

部分拡大断面図、(e)はネガ型感光性組成物層の表面に強化被覆層を形成した状態を示す部分拡大断面図である。

【図3】本発明のグラビア両面同時印刷装置に用いられるクッション性を有するグラビア版胴の第1の態様の製造方法の工程の他の例を示す図2と同様の図面である。

【図4】本発明のグラビア両面同時印刷装置に用いられるクッション性を有するグラビア版胴の第2の態様の製造方法の工程の一例を模式的に示す説明図で、(a)はゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層を表面に形成した中空ロール(版母材)の全体断面図、(b)はクッション層の表面にネガ型感光性組成物層を形成した状態を示す部分拡大断面図、(c)はネガ型感光性組成物層の表面にマスクを設けた状態を示す部分拡大断面図、(d)は露光によって露光部分を現像液に対する不溶化露光部分とし現像液によって未露光部分をクッション層面まで溶解除去した状態を示す部分拡大断面図、(e)はエッチングによってクッション層にグラビアセルを形成した状態を示す部分拡大断面図、(f)は不溶化露光部分を剥離除去した状態を示す部分拡大断面図、(g)はクッション層の表面に強化被覆層を形成した状態を示す部分拡大断面図である。

【図5】本発明のグラビア両面同時印刷装置に用いられるクッション性を有するグラビア版胴の第3の態様の製造方法の工程の一例を模式的に示す説明図で、(a)はゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層を表面に形成した中空ロール(版母材)の全体断面図、(b)はクッション層の表面に銅メッキ層を形成した状態を示す部分拡大断面図、(c)は銅メッキ層の表面にネガ型感光性組成物層を形成した状態を示す部分拡大断面図、(d)はネガ型感光性組成物層の表面にマスクを設けた状態を示す部分拡大断面図、(e)は露光によって露光部分を現像液に対する不溶化露光部分とし現像液によって未露光部分を銅メッキ層面まで溶解除去した状態を示す部分拡大断面図、(f)は銅メッキ層表面にエッチングによって凹部(グラビアセル)を形成した状態を示す部分拡大断面図、(g)は不溶化露光部分を剥離除去した状態を示す部分拡大断面図、(h)は銅メッキ層の表面に下地層(例えば、クロムメッキ層)を形成した状態を示す部分拡大断面図、(i)はクロムメッキ層の表面に強化被覆層を形成した状態を示す部分拡大断面図である。

【図6】本発明のグラビア両面同時印刷装置に用いられるクッション性を有するグラビア版胴の第4の態様の製造方法の工程の一例を模式的に示す説明図で、(a)はゴム又はクッション性を有する樹脂からなるクッション層を表面に形成した中空ロール(版母材)の全体断面図、(b)はクッション層の表面に銅メッキ層を形成した状態を示す部分拡大断面図、(c)は銅メッキ層の表面にネガ型感光性組成物層を形成した状態を示す部分拡大断面図、(d)はネガ型感光性組成物層の表面にマスクを設けた状態を示す部分拡大断面図、(e)は露光によって露光部分を現像液に対する不溶化露光部分とし現像液によって未露光部分を銅メッキ層面まで溶解除去し非グラビアセル部分を形成した状態を示す部分拡大断面図、(f)は金属メッキによって非グラビアセル部分に金属メッキ層を形成した状態を示す部分拡大断面図、(g)は不溶化露光部分を剥離除去して銅メッキ層を露出しグラビアセルを形成した状態を示す部分拡大断面図、(h)は銅メッキ層及び金属メッキ層の表面に強化被覆層を形成した状態を示す部分拡大断面図である。

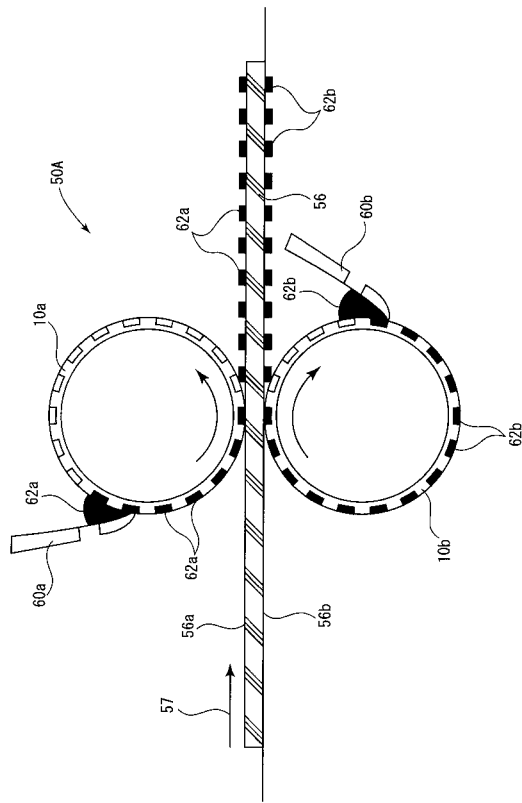
【図7】従来のグラビアオフセット印刷装置の構造例を示す断面的説明図である。

【符号の説明】

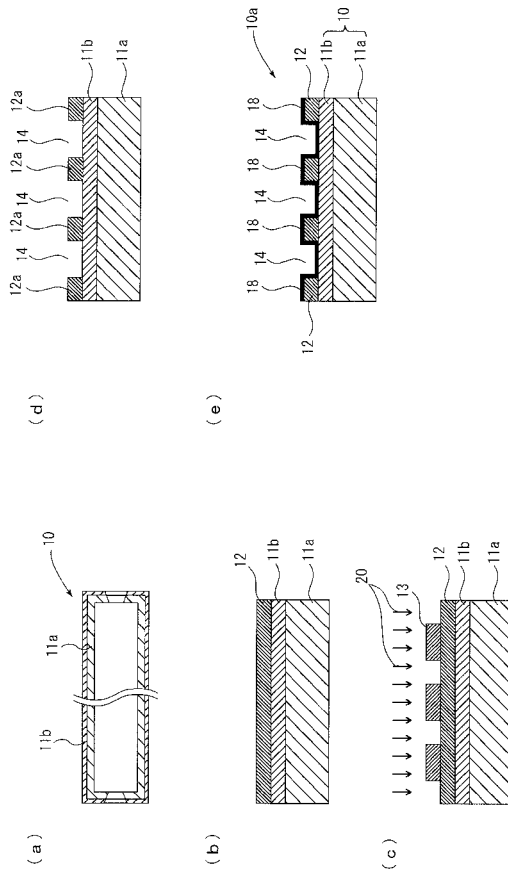
【0212】

10：版母材、10a, 10b：グラビア版(グラビア版胴、グラビア製版ロール)、11a：中空ロール、11b：クッション層、12：感光性組成物層、12a：不溶化露光部分、13：マスク、14, 14a, 14b：グラビアセル、15：銅メッキ層、16：クロムメッキ層、18：強化被覆層、20：光線、50：従来のグラビアオフセット印刷装置、50A, 50B：本発明のグラビア印刷装置、52：グラビアセル、54：グラビア版胴、56：板状被印刷材料、58：ブランケットロール、60, 60a, 60b：ドクターブレード、62, 62a, 62b：インク、64：圧胴。

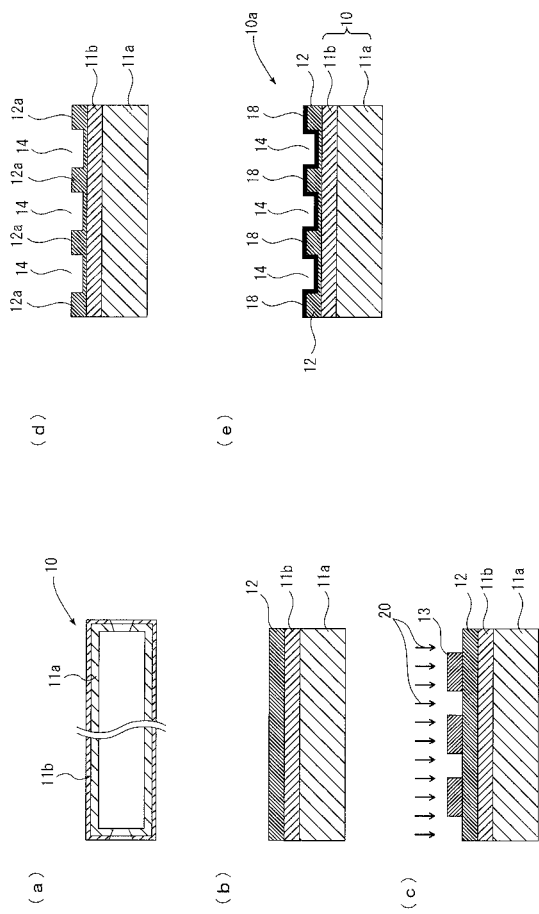
【図 1】



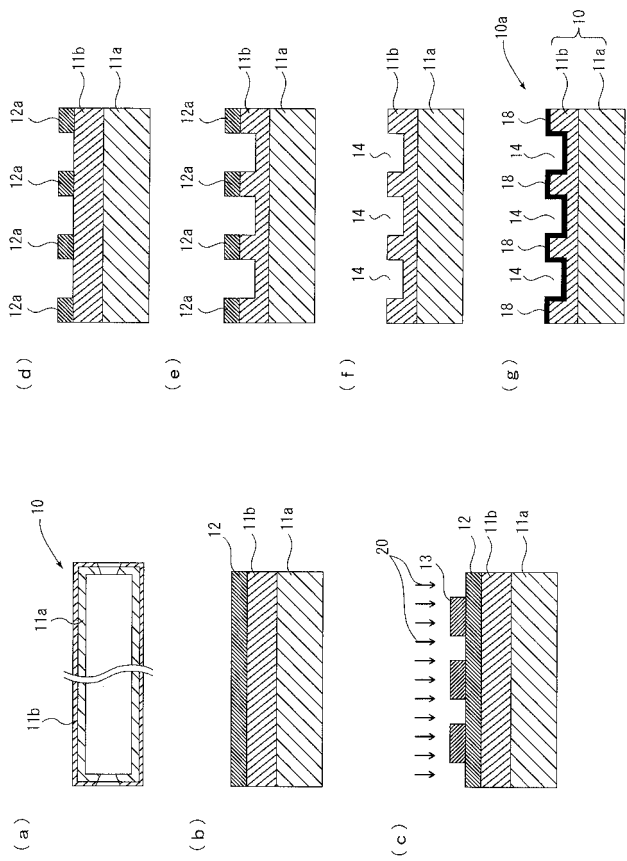
【図 2】



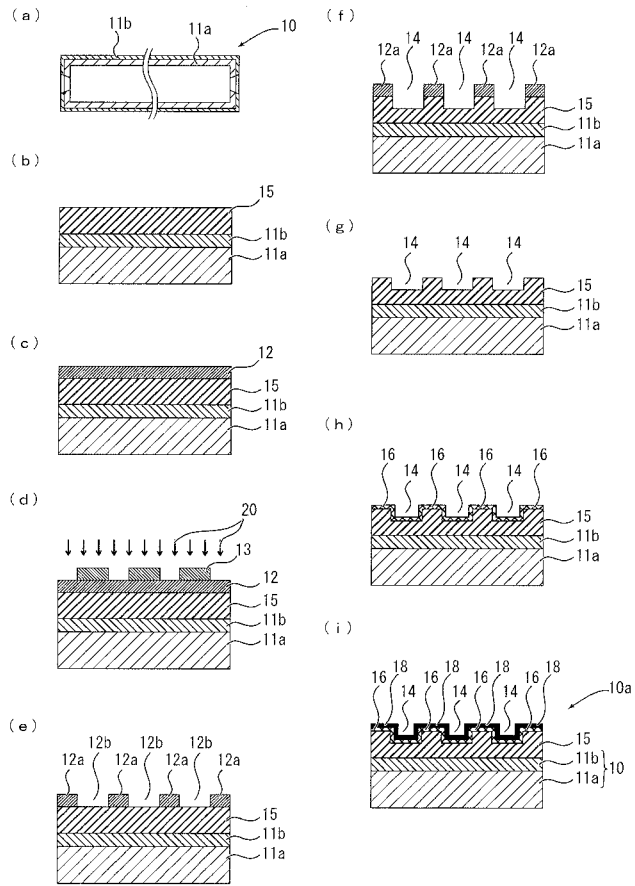
【図 3】



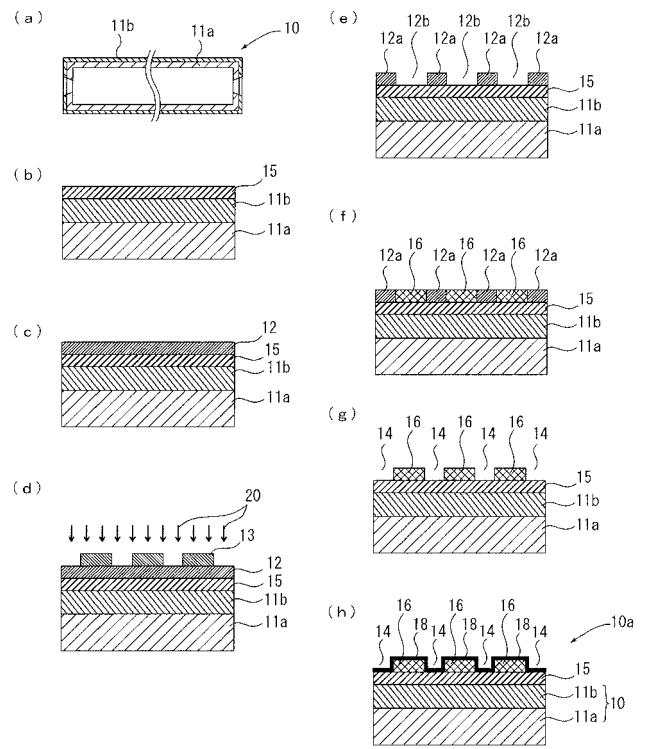
【図 4】



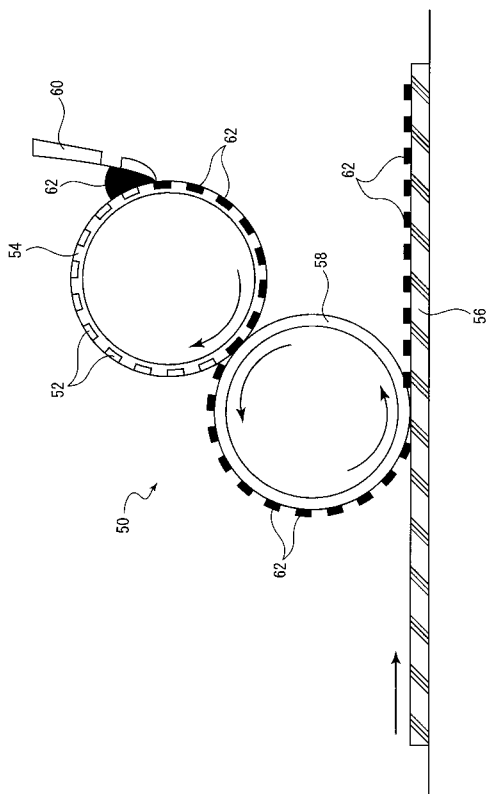
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
G 0 3 F	7/029	(2006.01)	G 0 3 F	7/029		2 H 1 4 9	
G 0 3 F	7/11	(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 1		
G 0 3 F	7/00	(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 2		
G 0 2 B	3/00	(2006.01)	G 0 3 F	7/11	5 0 3		
G 0 2 B	5/20	(2006.01)	G 0 3 F	7/00	5 0 5		
G 0 2 B	5/22	(2006.01)	G 0 2 B	3/00	A		
G 0 2 B	5/30	(2006.01)	G 0 2 B	5/20	1 0 1		
			G 0 2 B	5/22			
			G 0 2 B	5/30			

(72)発明者 畠山 晴夫
千葉県柏市高田 1 2 0 1 番地の 1 1 株式会社シンク・ラボラトリー内

(72)発明者 菅原 申太郎
千葉県柏市高田 1 2 0 1 番地の 1 1 株式会社シンク・ラボラトリー内

F ターム (参考) 2C034 AA21

2H025 AB05 AC08 AD01 BC43 BC53 CA14 CA28 CA30 CA39 CA41
CA48 CC01 CC04 CC06 CC13 CC20 DA40 FA17
2H048 BA02 BA55 BA56 BB02 BB42 CA04 CA12 CA19
2H096 AA15 BA06 CA05 EA04
2H114 AA03 AA09 AA23 BA01 DA47 DA52 EA02 EA10
2H149 AA02 AB26 BA02 BA12 BB01