

(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
2024年6月13日(13.06.2024)



(10) 国際公開番号

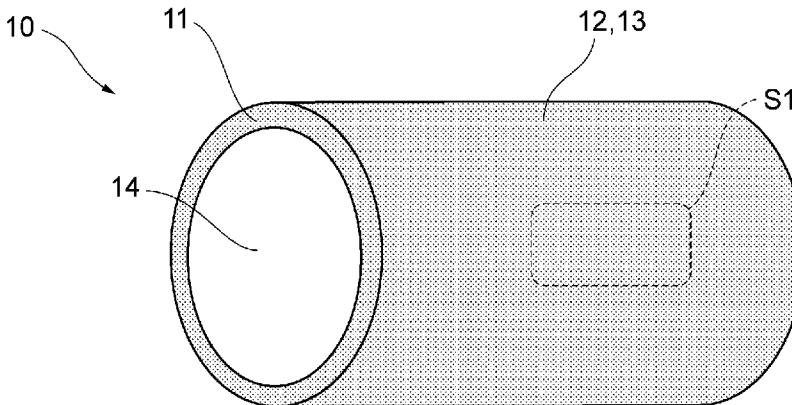
WO 2024/122603 A1

- (51) 国際特許分類:
B41N 1/12 (2006.01) *B41M 1/10* (2006.01)
B41C 1/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/043776
- (22) 国際出願日: 2023年12月7日(07.12.2023)
- (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 2022-195670 2022年12月7日(07.12.2022) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中村 晃直 (NAKAMURA, Akinao); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).
佐藤 喜彦 (SATO, Yoshihiko); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,

(54) Title: PRINTING INTAGLIO PLATE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND PRINTING METHOD

(54) 発明の名称: 印刷凹版及びその製造方法、並びに印刷方法



(57) Abstract: This printing intaglio plate comprises a resin layer that forms a plate surface. The Shore A hardness of the resin layer is 30-90 degrees. The surface free energy of the resin layer is 10-35 mN/m. The resin layer has cells in the plate surface. The variation coefficient of the cell volume of the cells for printing at the same ink concentration is at most 0.2.

(57) 要約: 版面を構成する樹脂層を備え、前記樹脂層のショアA硬度が、30度以上90度以下であり、前記樹脂層の表面自由エネルギーが、10 mN/m以上35 mN/m以下であり、前記樹脂層は前記版面にセルを備え、同一インキ濃度で印刷するための前記セルのセル体積の変動係数が、0.2以下である、印刷凹版。

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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)）

明 細 書

発明の名称：印刷凹版及びその製造方法、並びに印刷方法

技術分野

[0001] 本発明は、印刷凹版及びその製造方法、並びに印刷方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から品質の高い写真等の印刷にはグラビア印刷が用いられている。一般的に用いられているグラビア印刷用の版（グラビアシリンダー）は、版胴に硬い銅板を使用し、銅板表面にダイヤモンド刃等を用いて凹部を彫刻し、更にその版表面にクロム等の硬質金属をめっき処理したものである。

[0003] 凹部の深さは自由にコントロールすることができる。最近では、凹部の形成にレーザー光を用いて彫刻する方法、写真製版技術を用いてフォトレジストをパターン化し更に金属をエッチング処理する方法が用いられることもある。このようにして形成された凹部にインキを溜めて、被印刷物に転写することにより、インキの膜厚で階調を表現した高品質の印刷物を形成することができる。

[0004] 近年では、印刷物の小ロット多品種化が進んでおり、グラビア印刷も小ロット多品種化への対応が求められる。また、印刷技術や印刷物の環境適応性も着目されている。しかし、グラビア印刷で用いられる金属性の印刷凹版は、金属で作製するため小ロット多品種化には適さない。また、その製造過程において金属廃液が発生するため、環境適応性も満たさない。

[0005] そのため、小ロット多品種化と環境適応性の両方の課題に対応できる、樹脂製のグラビア版が求められている。樹脂製のグラビア版としては、例えば、特許文献1に開示されるように、レーザー彫刻可能な円筒印刷原版が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2005-254696号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、従来の樹脂製グラビア版では、同一インキ濃度で印刷するためのセルの体積のばらつきが大きく、特にハイライト領域においてセルから基材へのインキの転写安定性が悪くなるという課題がある。また、従来の樹脂製グラビア版は、金属製グラビア版同等のベタ領域インキ濃度を実現できていない。

[0008] 本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、ハイライト領域へのインキ転写安定性の向上と、ベタ領域へのインキ乗りの向上とが両立した印刷凹版及びその製造方法、並びに印刷方法等を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した。その結果、樹脂製グラビア版において、樹脂層のショアA硬度、表面自由エネルギー、及びセル体積の変動係数を調整することにより上記課題が解決することを見出し、本発明をなすに至った。

[0010] すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1]

版面を構成する樹脂層を備え、
前記樹脂層のショアA硬度が、30度以上90度以下であり、
前記樹脂層の表面自由エネルギーが、10mN/m以上35mN/m以下であり、
前記樹脂層は前記版面にセルを備え、同一インキ濃度で印刷するための前記セルのセル体積の変動係数が、0.200以下である、
印刷凹版。

[2]

前記同一インキ濃度は、0.50以下である、

[1]に記載の印刷凹版。

[3]

前記樹脂層は、感光性樹脂、及び熱硬化性樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、

〔1〕又は〔2〕に記載の印刷凹版。

〔4〕

前記樹脂層は、総量に対して0.10質量部以上15.0質量部以下のシリコン化合物を含む、

〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の印刷凹版。

〔5〕

前記セルの深さは、0.10 μ m以上100 μ m以下である、

〔1〕～〔4〕のいずれか一項に記載の印刷凹版。

〔6〕

シリンダーを備え、

該シリンダーの表面に、円筒状の前記樹脂層が配される、

〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載の印刷凹版。

〔7〕

前記シリンダーと円筒状の前記樹脂層との間に、支持層を備える、

〔6〕に記載の印刷凹版。

〔8〕

〔1〕～〔7〕のいずれか一項に記載の印刷凹版の製造方法であって、
レーザーによって樹脂層に凹部を形成する加工工程を有する、
印刷凹版の製造方法。

〔9〕

前記レーザーの発振波長は、100nm以上800nm以下である、

〔8〕に記載の印刷凹版の製造方法。

〔10〕

前記レーザーは、パルス発振レーザーであり、

前記パルス発振レーザーのパルス幅は、1fs以上1nsである、

〔8〕又は〔9〕に記載の印刷凹版の製造方法。

〔 1 1 〕

前記レーザーのパルスエネルギーは、 $1.00\mu\text{J}$ 以上 1.00mJ 以下である、

〔 1 0 〕に記載の印刷凹版の製造方法。

〔 1 2 〕

前記加工工程における、前記レーザーのオーバーラップ率は、 50.0% 以上 99.9% 以下である、

〔 1 0 〕又は〔 1 1 〕に記載の印刷凹版の製造方法。

〔 1 3 〕

前記レーザーのスポット径は、 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下である、

〔 8 〕～〔 1 2 〕のいずれか一項に記載の印刷凹版の製造方法。

〔 1 4 〕

前記加工工程において、前記樹脂層に前記レーザーを直接照射する、

〔 8 〕～〔 1 3 〕のいずれか一項に記載の印刷凹版の製造方法。

〔 1 5 〕

前記加工工程において、シリンダーに前記樹脂層を配してから凹部を形成する工程、あるいはあらかじめ樹脂層に凹部を形成してからシリンダーに配する工程を有する、

〔 8 〕～〔 1 3 〕のいずれか一項に記載の印刷凹部の製造方法。

〔 1 6 〕

〔 1 〕～〔 7 〕のいずれか一項に記載の印刷凹版のセルにインキを充填する塗布工程と、

前記セルに充填された前記インキを、基材の表面に転写して、印刷物を得る転写工程と、を有する、

印刷方法。

〔 1 7 〕

〔 1 〕～〔 7 〕のいずれか一項に記載の印刷凹版により印刷された印刷物であり、

ベタ領域におけるインキ濃度が、2.10以上であり、
印刷物。

[18]

ハイライト領域における転写率が、90%以上であり、
前記ハイライト領域のインキ濃度は、0.50以下である、
印刷物。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、ハイライト領域へのインキ転写安定性の向上と、ベタ領域へのインキ乗りの向上とが両立した印刷凹版及びその製造方法、並びに印刷方法等を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1A]本実施形態の印刷凹版の一態様を示す斜視図である。

[図1B]図1Aの領域S1の刷面の一態様を示す断面図及び平面図である。

[図1C]本実施形態の印刷凹版の他の態様を示す斜視図である。

[図1D] (a) ハイライト領域において生じ得る欠点を示す平面図の一例であり、(b) 非ハイライト領域における平面図の一例である。

[図2A]従来の金属グラビア版の製造方法を示す概略図である。

[図2B]本実施形態の印刷凹版の製造方法の一態様を示す概略図である。

[図2C]本実施形態の印刷凹版の製造方法の一態様を示す概略図である。

[図2D]本実施形態の印刷凹版の製造方法の一態様を示す概略図である。

[図2E]本実施形態の印刷凹版の製造方法の一態様を示す概略図である。

[図3]本実施形態の印刷凹版を用いた印刷方法の一態様を示す概略図である。

[図4]実施例における印刷凹版の製造工程の一部を示す概略図である。

[図5]実施例における印刷凹版のセル形状を示す断面図及び平面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の実施の形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。な

お、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右などの位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。さらに、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[0014] 1. 印刷凹版

本実施形態の印刷凹版は、版面を構成する樹脂層を備え、樹脂層のショアA硬度が、30度以上90度以下であり、樹脂層の表面自由エネルギーが、10mN/m以上35mN/m以下であり、樹脂層は版面にセルを備え、同一インキ濃度で印刷するためのセルのセル体積の変動係数が、0.200以下である。

[0015] 1. 1. 樹脂層

図1Aに、本実施形態の印刷凹版の一態様を示す斜視図を示す。図1Aに示すように、本実施形態の印刷凹版10は、版面12を構成する樹脂層11を備える。本実施形態の印刷凹版は、図1Aに示すように円筒状であってもよいし、平板状であってもよいし、その他の形状であってもよい。本実施形態の印刷凹版は、グラビア印刷に用いる印刷凹版であることが好ましい。

[0016] 1. 1. 1. セル

樹脂層11は版面12にセル13を備える。セル13とは、樹脂層11に形成された凹部である。後述するが、グラビア印刷に用いる印刷凹版では、セル13にインキ22が保持され、セル13に保持されたインキ22が基材20に転写されることで印刷がなされる（図3参照）。

[0017] 図1Bに、図1Aの領域S1に形成されるセル13の一態様を示す断面図及び平面図を示す。図1Bに示すように、セル13の体積に応じて、セル13に保持されるインキ量が異なる。1つのセル13に保持されるインキ量は、基材20に転写される1つのドット当たりのインキ量に関係する。したがって、セル13の体積が大きいほど、インキ濃度が高くなる。このように、グラビア印刷では、インキの膜厚で諧調を表現した高品質の印刷物を形成することが可能となる。

[0018] 本実施形態において「ベタ領域」とは、樹脂層表面（版面）において、比較的大きなセル13が配された領域である。ベタ領域は、例えば、下記式により表わされるインキ濃度が2.0以上となる領域をいう。

$$\text{インキ濃度} = \log_{10} (\text{入射光強度} / \text{反射光強度})$$

[0019] 実施形態において「ハイライト領域」とは、樹脂層表面（版面）において、比較的小さなセルが配された領域である。ハイライト領域は、例えば、上記式により表わされるインキ濃度0.50以下となる領域をいう。

[0020] ところで、セル13が小さくなるにしたがい、セル13に保持されるインキ22の基材20への転写性が低下する現象が生じ得る。転写性が低下すると、図1C(a)に示すような欠点16が生じる。このような現象を転写安定性が低いという。このような欠点16は、図1C(b)のようにセル13の大きさが大きくなるにつれて、生じなくなる。

[0021] 一方で、セル13が大きくなるにしたがい、セル13の体積の増加量に伴って転写されるインキ量が増加しない現象が生じ得る。転写されるインキ量が狙い通りに増加しないと、得られる印刷物において目的とする諧調表現ができなくなる。このような現象を、インキ乗りが悪いという。

[0022] また、版面12のセル13以外の部分は、土手13aという。土手13aにはインキ22は保持されず、土手13aに付着したインキ22はドクターブレード24などで除去される。そして、基材20へのインキ22の転写の際には土手13aが基材20と押圧されることで、セル13に保持されたインキ22が基材20に対して、転写する。

[0023] 目的とする印刷物にもよるが、セル13の深さは、好ましくは、0.10 μm 以上100 μm 以下であり、0.75 μm 以上80 μm 以下であり、1.0 μm 以上75 μm 以下であり、2.5 μm 以上50 μm 以下である。なお、ベタ領域におけるセル13の深さは、好ましくは、20 μm 以上100 μm 以下であり、25 μm 以上80 μm 以下であり、30 μm 以上60 μm 以下である。また、ハイライト領域におけるセル13の深さは、好ましくは、0.10 μm 以上20 μm 未満であり、1.0 μm 以上15 μm 以下であ

り、2. $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0024] 目的とする印刷物にもよるが、セル13を平面視したときの長軸は、好ましくは、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $400\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。なお、ベタ領域におけるセル13を平面視したときの長軸は、好ましくは、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $125\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $400\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。また、ハイライト領域におけるセル13を平面視したときの長軸は、好ましくは、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $90\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0025] ここで、長軸とは、任意の形状のセルに対して外接する楕円を描いた時の長軸を意味する。

[0026] セル13の形状は、特に限定されないが、例えば、円形、楕円形などの円形状；三角形、四角形などの多角形状が挙げられる。

[0027] 樹脂層11の厚さは、好ましくは、 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $7500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5000\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0028] 1. 1. 2. 物性

樹脂層11のショアA硬度は、 30 度以上 90 度以下であり、好ましくは、 32 度以上 85 度以下であり、 35 度以上 80 度以下であり、 40 度以上 80 度以下であり、 45 度以上 80 度以下であり、 50 度以上 80 度以下である。ショアA硬度が 30 度以上であることにより、ドクターブレード24により余分なインキ22を除去する際に樹脂層11の損傷が抑制される。また、印刷を繰り返すことによる樹脂層11の劣化を抑制することができるため、印刷凹版10の製品寿命がより向上する傾向にある。さらに、ショアA硬度が 90 度以下であることにより、印刷凹版10の基材20への追従性がより向上する傾向にある。そのため、ベタ領域やハイライト領域などの任意のセルにおいて、セルから基材へのインキの転写性がより向上する傾向にある。ショアA硬度が 90 度以下であることにより、特にハイライト領域では

インキ転写の安定性がより向上し、ベタ領域ではインキ乗りがより向上する。

[0029] 樹脂層 11 のショア A 硬度は、樹脂層 11 を構成する成分の種類や量の選択により調整することができる。例えば、ショア A 硬度は、後述する熱可塑性エラストマーや可塑剤の種類や量によって、調整してもよい。また、樹脂層 11 のショア A 硬度は、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0030] 樹脂層 11 の表面自由エネルギーは、 10 mN/m 以上 35 mN/m 以下であり、好ましくは、 15 mN/m 以上 33 mN/m 以下であり、 20 mN/m 以上 33 mN/m 以下であり、 25 mN/m 以上 33 mN/m 以下である。表面自由エネルギーが 10 mN/m 以上であることにより、樹脂層 11 とインキ 22 との親和性がより向上し、樹脂層 11 がインキ 22 をはじきにくくなり、セル 13 へのインキ充填性がより向上する。これにより、例えば、ベタ領域においてはインキ乗りが改善し、諧調の表現性がより向上する。また、表面自由エネルギーが 35 mN/m 以下であることにより、樹脂層 11 とインキ 22 との親和性がより低下し、樹脂層 11 がインキ 22 をはじきやすくなる。これにより、例えば、ベタ領域やハイライト領域などの任意のセルにおいて、セルから基材へのインキの転写性がより向上する。言い換えれば、セル 13 に部分的にインキ 22 が残留しにくくなり、基材 20 にインキ 22 が転写しやすくなる。

[0031] 樹脂層 11 の表面自由エネルギーは、樹脂層 11 を構成する成分の種類や量の選択により調整することができる。例えば、表面自由エネルギーは、後述するシリコン化合物の種類や量によって、調整してもよい。また、樹脂層 11 の表面自由エネルギーは、実施例に記載の接触角法で測定することができる。

[0032] 樹脂層 11 に形成されるセル 13 は、設計したとおりの大きさに形成することが望ましい。しかしながら、実質的には、セル 13 の大きさは設計値から変動し得る。本実施形態においては、この変動の程度を規定するために、「同一インキ濃度で印刷するためのセルのセル体積の変動係数」（以下、

単に「セル体積の変動係数」ともいう。)を用いる。

[0033] セル体積の変動係数は、0.200以下であり、好ましくは、0.010以上0.200以下であり、0.010以上0.180以下であり、0.010以上0.150以下である。セル体積の変動係数が0.200以下であることにより、セル13ごとのインキの受理と転写において差が生じ難くなり、ハイライト領域などにおけるインキが転写されない箇所「欠点」(図1D参照)が発生しにくくなる。

[0034] セル体積の変動係数は、後述する製造方法において、超短波パルスレーザーを用いることなどによって調整することができる。例えば、パルス発振レーザーの発振波長、パルス幅、パルスエネルギー、オーバーラップ率、スポット径を制御することにより、セル体積の変動係数を小さく制御することができる。その他に、樹脂層の組成を最適化することによっても、セル体積の変動係数を制御することができる。また、セル体積の変動係数は、以下の式により定義される。セル体積の変動係数が小さいということは、設計値に従ったセルを構成できていることを意味する。なお、具体的な測定方法は実施例に記載の方法に従うことができる。

セル体積の変動係数 = セル体積の標準偏差 / セル体積の算術平均

[0035] 特にハイライト領域における転写安定性を向上する観点から、セル体積の変動係数の算出において対象とする同一インキ濃度とは、好ましくは、0.50以下であり、0.50であってもよい。

[0036] 1. 1. 3. 組成

樹脂層は、熱可塑性樹脂を含む組成物であっても、熱硬化性樹脂を含む組成物であっても、感光性樹脂を含む組成物であってもよく、また、光硬化又は熱硬化した後の硬化物を含んでもよい。このなかでも、樹脂層は、光硬化又は熱硬化した後の硬化物を含むことが好ましく、感光性樹脂を紫外線などの光によって硬化した硬化物や、熱硬化性樹脂を熱硬化させた硬化物を含むことがより好ましい。これにより、印刷時においてドクターブレードと接触しても、樹脂層の欠損を抑制し、凹版の形状を維持しやすい傾向にある。な

お、上記硬化においては、全面露光を行い、硬化させることが好ましい。

[0037] なお、本実施形態において、「感光性樹脂」や「熱硬化性樹脂」の用語は、硬化前の樹脂を示すか硬化後の樹脂を示すかについては、その文脈において硬化されるような操作がされているか否かによって区別できる。仮に、硬化されるような操作を伴わない文脈で使用される場合には、硬化前の樹脂と硬化後の樹脂を区別せず、硬化前の状態の樹脂を意味すると解することもできるし、硬化後の状態の樹脂を意味すると解することもできる。

[0038] このような樹脂層 11 の構成成分としては、特に限定されないが、例えば、ポリマー成分と、モノマー成分と、重合開始剤と、重合禁止剤と、可塑剤と、シリコン化合物とを含むものが挙げられる。また、樹脂層 11 において、重合性モノマーは重合開始剤により重合された物であってもよい。以下、各成分について説明する。

[0039] ポリマー成分としては、常温で固形である、樹脂、エラストマー、ゴムが挙げられる。樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンポリウレタン、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル、熱可塑性ポリイミド等の熱可塑性樹脂；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル、ポリウレタン、熱硬化性ポリイミド等の熱硬化性樹脂などが挙げられる。

[0040] エラストマーとしては、特に限定されないが、例えば、スチレンブタジエンブロック共重合体、スチレンイソプレンブロック共重合体、SEBS（ポリスチレンーポリエチレン／ポリブチレンーポリスチレン）等のスチレン系熱可塑性エラストマー；オレフィン系熱可塑性エラストマー；ウレタン系熱可塑性エラストマー；エステル系熱可塑性エラストマー；アミド系熱可塑性エラストマー；シリコン系熱可塑性エラストマー；フッ素系熱可塑性エラストマーが挙げられる。

[0041] このなかでも、ポリマー成分としては、エラストマーが好ましく、スチレン系熱可塑性エラストマーがより好ましい。このようなポリマー成分を用い

ることにより、ハイライト領域へのインキ転写安定性や、ベタ領域へのインキ乗りがより向上する傾向にある。

[0042] ポリマー成分の含有量は、樹脂層 11 の総量 100 質量部に対して、好ましくは、40 質量部以上 95 質量部以下であり、50 質量部以上 90 質量部以下であり、60 質量部以上 85 質量部以下である。ポリマー成分の含有量が上記範囲内であることにより、ハイライト領域へのインキ転写安定性や、ベタ領域へのインキ乗りがより向上する傾向にある。

[0043] ポリマー成分の数平均分子量 (M_n) は、好ましくは、 1.0×10^4 以上 100×10^4 以下であり、 3.0×10^4 以上 75×10^4 以下であり、 5.0×10^4 以上 50×10^4 以下である。数平均分子量 (M_n) が前記範囲内であることにより、ハイライト領域へのインキ転写安定性や、ベタ領域へのインキ乗りがより向上する傾向にある。数平均分子量 (M_n) はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより公知の手法を用いて測定することができる。

[0044] モノマー成分としては、特に限定されないが、例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼン等のオレフィン類；アセチレン類；（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル等のアクリル類；ハロオレフィン類；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；（メタ）アクリルアミドおよびその誘導体；アリルアルコールおよびアリルイソシアネート等のアリル化合物；無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、およびイタコン酸等の不飽和ジカルボン酸並びにそれらの誘導体；酢酸ビニル類；N-ビニルピロリドン；N-ビニルカルバゾール；シアネートエステル類等が挙げられる。

[0045] （メタ）アクリル酸エステルとしては、特に限定されないが、例えば、フェノキシエチルメタクリレート等の芳香族基を含む（メタ）アクリル酸エステル；アルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート等のアルキレングリコール基を含む（メタ）アクリル酸エステル；アルキレンジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の多官能（メタ）アクリレートが挙げられる。

- [0046] このなかでも、アクリル類が好ましく、多官能（メタ）アクリレートがより好ましい。このようなモノマー成分を用いることにより、ハイライト領域へのインキ転写安定性や、ベタ領域へのインキ乗りがより向上する傾向にある。
- [0047] モノマー成分の含有量は、樹脂層 11 の総量 100 質量部に対して、好ましくは、0.1 質量部以上 10 質量部以下であり、0.5 質量部以上 7.5 質量部以下であり、1.0 質量部以上 5 質量部以下である。モノマー成分の含有量が上記範囲内であることにより、ハイライト領域へのインキ転写安定性や、ベタ領域へのインキ乗りがより向上する傾向にある。
- [0048] 重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、ベンゾフェノン類、キサントン類、チオキサントン類、アントラキノン類、ベンゾインアルキルエーテル類、アセトフェノン類、アシルオキシムエステル類、アゾ化合物類、有機イオウ化合物類、ジケトン類などの光ラジカル発生剤；有機過酸化物、無機過酸化物、有機珪素過酸化物、ヒドロペルオキシド、アゾ化合物、チオール化合物、フェノール樹脂、アミノ樹脂、ハロゲン化合物、アルデヒド化合物等の熱ラジカル発生剤；芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、芳香族スルホキソニウム塩等の光酸発生剤；ベンジル型光脱保護基型化合物、アミンイミド型化合物、ウレタンオキシム型化合物、アルキルオキシム型化合物、クマル酸アミド型化合物、2-アミノトロポン型化合物等の光塩基発生剤が挙げられる。
- [0049] 重合開始剤の含有量は、樹脂層 11 の総量 100 質量部に対して、好ましくは、1.0 質量部以上 15 質量部以下であり、2.0 質量部以上 10 質量部以下であり、3.0 質量部以上 7.5 質量部以下である。
- [0050] 可塑剤としては、特に限定されないが、例えば、液状ブタジエンゴム、液状イソプレンゴム、液状スチレンブタジエンゴム、液状アクリルゴム、液状ニトリルゴムなどの液状ゴム；流動パラフィン等が挙げられる。
- [0051] 可塑剤の含有量は、樹脂層 11 の総量 100 質量部に対して、好ましくは、2.5 質量部以上 40 質量部以下であり、5.0 質量部以上 30 質量部以

下であり、7.5質量部以上20質量部以下である。可塑剤の含有量が上記範囲内であることにより、ハイライト領域へのインキ転写安定性や、ベタ領域へのインキ乗りがより向上する傾向にある。

[0052] 重合禁止剤としては、特に限定されないが、例えば、ヒドロキノン、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等のフェノール系化合物；フェノチアジン、ジステアリルチオジプロピオネート等のチオエーテル系；p-フェニレンジアミン等のアミン系化合物；N-ニトロソジフェニルアミン等のニトロソ化合物が挙げられる。

[0053] 重合禁止剤の含有量は、樹脂層11の総量100質量部に対して、好ましくは、好ましくは、0.10質量部以上10質量部以下であり、0.25質量部以上7.5質量部以下であり、0.50質量部以上3.0質量部以下である。

[0054] 樹脂層11は、シリコン化合物を含んでもよい。これにより、ハイライト領域へのインキ転写安定性や、ベタ領域へのインキ乗りがより向上する傾向にある。

[0055] シリコン化合物としては、特に限定されないが、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等の無変性のシリコンオイル；カルビノール変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコン、アラルキル変性シリコン、フルオロアルキル変性シリコン、長鎖アルキル変性シリコン等の変性シリコンオイルが挙げられる。

[0056] シリコン化合物の含有量は、樹脂層11の総量100質量部に対して、好ましくは、0.01質量部以上20.0質量部以下であり、0.01質量部以上15.0質量部以下であり、0.05質量部以上10.0質量部以下であり、0.10質量部以上5.0質量部以下であり、0.10質量部以上3.0質量部以下である。シリコン化合物の含有量が上記範囲内であることにより、版面12のタック性、表面摩擦抵抗が低下し、印刷時のインキ絡み性がより抑制される傾向にある。また、シリコン化合物の含有量が上記

範囲内であることにより、ハイライト領域へのインキ転写安定性や、ベタ領域へのインキ乗りがより向上する傾向にある。

[0057] 感光性樹脂由来物の含有量は、樹脂層 11 の総量 100 質量部に対して、好ましくは、20 質量部以上 99 質量部以下であり、30 質量部以上 99 質量部以下であり、35 質量部以上 99 質量部以下である。「感光性樹脂由来物」とは、光照射前の感光性樹脂及び光照射後の感光性樹脂の両方をいう。これにより、グラビア印刷用凹版には、スリーブあるいはシートを製造する際の成形のしやすさと、印刷用凹版としての硬さを両立することができる。

[0058] 1. 2. シリンダー

本実施形態の印刷凹版は、シリンダー 14 をさらに備えてもよい。この場合、図 1 A に記載のように、シリンダー 14 の外周を覆うように、円筒状の樹脂層 11 が配される。シリンダー 14 は印刷機が備えるものであってもよい。

[0059] シリンダー 14 の材質としては、特に限定されないが、例えば、アルミニウム、ニッケル、及び鉄等の金属；ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンチオエーテル、ポリスルホン、及びエポキシ樹脂等の樹脂；又は、EPDM、シリコーン、ウレタン、SB ゴム、及びフッ素ゴム等のゴムであってもよい。

[0060] 1. 3. 支持層

本実施形態の印刷凹版は、シリンダー 14 と円筒状の樹脂層 11 との間に、支持層 15 を備えてもよい。図 1 C に、支持層 15 を備える態様を示す。

[0061] 支持層 15 の材質としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、ポリ塩化ビニルポリ塩化ビニリデン等のポリハロオレフィン類、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリアクリル酸、ポリ（メタ）アクリル酸エステル類、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリビニルエーテル、ポリフェニレンエーテル等のポリエーテル類、ポリフェニレンチオエーテル等のポリチオエーテル類、ポリエチレンテレフタレー

ト等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリウレタン、ポリアミド、ポリウレア、ポリイミド等が挙げられる。

[0062] 2. 印刷凹版の製造方法

まず、図2Aに、従来の金属グラビア版の製造方法を示す概略図をしめす。従来からグラビア版は品質の高い写真などの印刷に用いられてきた。従来の金属グラビア版の製造方法では、例えば、シリンダー上に銅メッキ層を形成し、銅メッキ層に対してフォトレジスト層を塗布して、さらにフォトレジスト層にパターンを形成し、そのフォトレジストパターンを介して、銅メッキ層をエッチングすることによりセルを形成し、その後クロム等の硬質金属のメッキを施すという多段階の工程が必要となる。しかしながら、このような金属グラビア版の製造においては、多量の金属を含む廃液が生じるため、環境負荷の観点から問題がある。

[0063] また、現在は、印刷需要の多様化により、小ロット印刷向けの印刷凹版が求められている。従来の金属グラビア版の製造方法は、コストや環境負荷の観点から、このような小ロット印刷向けの印刷凹版の製造には適さないという問題がある。

[0064] これに対して、図2B～図2Eに示すように、本実施形態の印刷凹版10の製造方法は、レーザーによって樹脂層に凹部を形成する加工工程を有する。これにより、樹脂層にセルを形成した印刷凹版を得ることができる。このような製造法によれば、多量の金属を含む廃液は生じず、比較的簡便なプロセスで印刷凹版を製造することが可能となる。そのため、環境負荷の低減や、小ロット印刷向けの印刷凹版を低コストで製造することが可能となる。

[0065] 2. 1. 樹脂層形成工程

本実施形態の印刷凹版の製造方法は、加工工程前に樹脂層を形成する樹脂層形成工程を有してもよい。以下、図2B～図2Dに示す製造方法は、凹部（セル）を形成する加工工程については同様であり、樹脂層11の形成工程において異なる製造方法である。

[0066] 図2Bにおいては、例えば、シリンダー14の側面に樹脂組成物を塗工し

て、樹脂層 11 を形成する。これにより、比較的簡便に樹脂層 11 を形成することができる。

[0067] また、図 2 C においては、シリンダー 14 を収納した型 17 の空間 17 a に樹脂組成物を注型して、樹脂層 11 を形成する。これにより、図 2 B などの方法と比較して、樹脂層が硬化前に垂れることなどを回避することができ、成形性良く樹脂層 11 を形成することができる。

[0068] さらに、図 2 D においては、支持層 15 の表面上に樹脂組成物を塗工して、樹脂層 11 を形成する。そして、支持層 15 と樹脂層 11 の積層体をスリーブ化してシリンダー 14 の表面に配する。これにより、図 2 B などの方法と比較して、樹脂層が硬化前に垂れることなどを回避することができ、簡便かつ成形性良く樹脂層 11 を形成することができる。

[0069] 2. 2. 硬化工程

本実施形態の印刷凹版の製造方法は、用いる樹脂組成物が感光性又は熱硬化性である場合には、露光や熱により樹脂組成物を硬化して樹脂層 11 を形成する硬化工程をさらに備えてもよい。また、硬化工程は、後述する加工工程の後に、後硬化として実施してもよい。

[0070] 露光硬化方法は、特に限定されないが、例えば、感光性樹脂層に対して光照射を行い、モノマー成分等を架橋させて、硬化物を形成してもよい。また、樹脂組成物の塗工をしながら光照射により架橋させてもよい。露光硬化に用いられる光源としては、特に限定されないが、例えば、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、殺菌灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ等が挙げることができる。

[0071] 樹脂層に照射される光は、200 nm から 400 nm の波長の光を有することが好ましい。特に水素引き抜き型光重合開始剤は、この波長領域に強い光吸収を有するものが多いため、200 nm から 400 nm の波長の光を有する場合、感光性樹脂硬化物層表面の硬化性を十分に確保することができる。光硬化に用いる光源は、1 種類でもよいが、波長の異なる 2 種類以上の光源を用いて硬化させることにより、樹脂の硬化性が向上してもよい。

[0072] また、熱硬化方法は、特に限定されないが、例えば、赤外線を照射する方法、オーブン等で加熱した雰囲気中に曝す方法、および加熱した金属等の物体と接触する方法等が挙げられる。加熱温度は、熱重合開始剤の種類に応じて選択してもよい。

[0073] 2. 3. 加工工程

本実施形態の印刷凹版 10 の製造方法は、レーザーによって樹脂層に凹部を形成する加工工程を有する。図 2 B ~ 図 2 D には、円筒状の樹脂層 11 に対してレーザーイメージングにより凹部を形成する態様を示す。これに対して、図 2 E には、支持層 15 と樹脂層 11 の積層体に対して、平らな状態でレーザーによって凹部を形成する態様を示す。図 2 E のように、平らな状態でレーザーによって凹部を形成することにより、より簡便に凹部を形成することができる。

[0074] 加工工程においては、形成したい画像をデジタル型のデータとしてコンピュータを利用してレーザー装置を操作し、原版上にレリーフ画像を作成する。レーザー彫刻に用いるレーザーは、原版が吸収を有する波長を含むものであればどのようなものを用いてもよいが、彫刻を高速度で行なうためには出力の高いものが望ましく、炭酸ガスレーザーや YAG レーザー、半導体レーザー等の赤外線あるいは赤外線放出固体レーザーが好ましいものの一つである。また、可視光線領域に発振波長を有する YAG レーザーの第 2 高調波、銅蒸気レーザー、紫外線領域に発振波長を有する紫外線レーザー、例えばエキシマレーザー、第 3 あるいは第 4 高調波へ波長変換した YAG レーザーは、有機分子の結合を切断するアブレーション加工が可能であり、微細加工に適する。

[0075] また、レーザーは連続照射でも、パルス照射でも良い。レーザー加工は一般的に被加工体（樹脂層）に対して熱によるダメージを与えやすい。そのような熱ダメージのもと加工されたセルは、その形状などにばらつきが生じやすい。これに対して、本実施形態では、セル加工において超短パルスレーザーを用いたダイレクト加工を採用することが好ましい。これにより、加工工

程時において樹脂層への熱影響を少なくすることができるため、より高精度、高精細なセル加工が可能となる。

[0076] 加工工程において、樹脂層にレーザーを直接照射してもよいし、間接照射してもよい。ここで、直接照射とは、フォトマスクなどを介さずに、樹脂層にレーザーを照射することを言い、間接照射とはフォトマスクなどを介して、樹脂層にレーザーを照射することを言う。

[0077] レーザーの発振波長は、好ましくは、 100 nm 以上 800 nm 以下であり、 200 nm 以上 800 nm 以下であり、 300 nm 以上 700 nm 以下であり、 300 nm 以上 600 nm である。レーザーの発振波長が 100 nm 以上であることにより、アブレーション加工効率改善効果が得られやすい傾向にある。また、レーザーの発振波長が 800 nm 以下であることにより、熱影響が小さいアブレーション加工品質が得られる傾向にある。

[0078] レーザーは、パルス発振レーザーであることが好ましい。これにより、熱によるダメージを低減できる。そのため、セル加工がより高精度、高精細となる傾向にある。パルス発振レーザーのパルス幅は、好ましくは、 1 fs 以上 1 ns であり、 10 fs 以上 500 ps 以下であり、さらに好ましくは 10 fs 以上 100 ps 以下である。パルス幅が上記範囲にあることにより、レーザーの平均出力が小さくても高い尖頭出力が得られ、極めて短い時間内に大きなエネルギーを投入することができる。そのため、印刷原版の彫刻が容易に実施でき、しかも熱の影響を抑制できる効果があり、得られるパターンのばらつきが小さくなる。

[0079] レーザーのパルスエネルギーは、好ましくは、 $1.00\text{ }\mu\text{ J}$ 以上 1.00 mJ 以下であり、 $1.00\text{ }\mu\text{ J}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{ J}$ 以下であり、 $1.00\text{ }\mu\text{ J}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{ J}$ 以下である。レーザーのパルスエネルギーが $1.00\text{ }\mu\text{ J}$ 以上であることにより、樹脂層11を容易にレーザー彫刻することができ、得られるパターンのエッジ形状がより鮮明となる傾向にある。また、レーザーのパルスエネルギーが 1.00 mJ 以下であることにより、樹脂層11に対する熱の影響をより低減することができる傾向にある。これにより、樹脂層1

1 が過度に溶融したり、除去されたりすることなく、レーザービーム径にほぼ等しい幅の凹パターンを得ることができる傾向にある。

[0080] なお、ここで、パルスエネルギーとは、レーザー彫刻工程で用いる超短パルス発振レーザー光の1パルスあたりのエネルギーをいう。また、レーザー光の1パルスあたりのエネルギーにおいて、単位：Jとは、平均出力（単位：W）を繰り返し周波数（単位：パルス／秒）で割った値である。

[0081] 加工工程における、レーザーのオーバーラップ率は、好ましくは、50.0%以上99.9%以下であり、60.0%以上99.0%以下であり、70.0%以上99.0%以下である。レーザーのオーバーラップ率が50.0%以上であることにより十分なレーザー照射強度を確保できる傾向にある。また、レーザーのオーバーラップ率が99.0%以下であることにより、樹脂層11に対する熱の影響をより低減することができる傾向にある。これにより、樹脂層11が過度に溶融したり、除去されたりすることなく、レーザービーム径にほぼ等しい幅の凹パターンを得ることができる傾向にある。

[0082] なお、レーザー光のオーバーラップ率は、連続するパルス毎の、印刷原版に照射されたレーザー光における、重複する面積比率、又は重複する直径の比率によって算出することができる。

[0083] レーザーのスポット径は、好ましくは、1.0 μm 以上20 μm 以下である。これにより、例えば、幅が1.0 μm 以上500 μm 未満、深さが0.10 μm 以上100 μm 未満の微細な凹パターンを精度良く形成することができる。

[0084] 3. 印刷方法

本実施形態の印刷方法は、本実施形態の印刷凹版のセルにインキを充填する塗布工程と、セルに充填されたインキを、基材の表面に転写して、印刷物を得る転写工程と、を有する。

[0085] 3. 1. 塗布工程

塗布工程は、本実施形態の印刷凹版のセルにインキを充填する工程である。具体的には、ファーニッシャー23を介して、インキ22を印刷凹版10

の版面 1 2 に塗布する。この際に、インキ 2 2 は、セル 1 3 と土手 1 3 a に塗布される。次いで、ドクターブレード 2 4 により、土手 1 3 a に塗布された余分なインキ 2 2 を取り除く。

[0086] 3. 2. 転写工程

転写工程は、セルに充填されたインキを、基材の表面に転写して、印刷物を得る工程である。具体的には、シリンダー 1 4 と圧胴 2 1 により、樹脂層 1 1 の版面 1 2 と基材 2 0 を押圧することで、セル 1 3 に充填されたインキ 2 2 を基材 2 0 の表面に転写することができる。

[0087] 4. 印刷物

本実施形態の印刷物は、本実施形態の印刷凹版により印刷された印刷物であり、ベタ領域におけるインキ濃度が、2. 1 0 以上である。または、本実施形態の印刷物は、ハイライト領域における転写率が、9 0 % 以上であり、ハイライト領域のインキ濃度は、0. 5 0 以下である。

[0088] ベタ領域におけるインキ濃度は、2. 1 0 以上であり、好ましくは、2. 2 0 以上 1 0 以下である。また、ハイライト領域における転写率は、9 0 % 以上であり、好ましくは、9 5 % 以上 1 0 0 % 以下である。

実施例

[0089] 以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより具体的に説明する。本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0090] 1. 各測定方法

1. 1. 表面自由エネルギー

セルの形成されていない平滑な樹脂層のサンプルを用意し、その接触角を、固液界面解析装置 D r o p M a s t e r 5 0 1 (協和界面科学製、商品名) の液適法で測定した。具体的には、サンプルは、測定前に、温度 2 3 度、相対湿度 5 0 % 恒温恒湿室内に 1 日放置した。そのあと、プローブ溶液として、精製水、エチレングリコール、ジヨウドメタン (関東化学社製) を用い、サンプルの表面の接触角を測定した。この際、針はステンレス製 2 2 G (協和界面科学製) を用いて、吐出時間 1 0 0 m s、吐出電圧 4 0 0 0 m V、

各プローブ溶液がサンプルに接触後15秒後の接触角を自動測定した値を得た。そして、解析ソフトウェア（FAMAS）に組み込まれているKitazaki-Hataの計算式から、サンプルの表面自由エネルギーを自動計算した。

[0091] 1. 2. ショア硬度

セルの形成されていない平滑な樹脂層のサンプルを用意した。具体的には、サンプルは、測定前に、温度23度、相対湿度50%恒温恒湿室内に1日放置した。その後、Teclock自動硬度計（Shore A GS0719G）を使用し、荷重1kgにて試料台にサンプルを乗せ、硬度計をおろして15秒の値をショアA硬度として測定した。なお、比較例3については、ショアA硬度の値が90度を超えたため、ショアD硬度の値を測定した。

[0092] 1. 3. セル体積の変動係数

セルの形成されている樹脂層のサンプルを用意した。そして、レーザー顕微鏡（キーエンスVK-X100）を使用して、観察倍率20倍、深さ方向のスキャンピッチ0.75μmにて、ハイライト領域における同一インキ濃度のセルのセル体積をランダムで20点測定した。得られた20点のセル体積から、下記式に基づいて変動係数を算出した。

$$\text{セル体積の変動係数} = \text{セル体積の標準偏差} / \text{セル体積の算術平均}$$

[0093] 2. 製造例

2. 1. 印刷原版1

2. 1. 1. 支持体の作製

エチレングリコール93g、ネオペンチルグリコール374g、及びフタル酸382gを空気雰囲気中、反応温度180℃、1330Paの減圧下で6時間縮合反応させ、その後、4,4-ジフェニレンジイソシアネート125gを加え、更に80℃で5時間反応させて樹脂を得た。この樹脂の10%水溶液を、厚さ125μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、塗布後に2軸延伸することで、下引き層を有するポリエチレンテレフタレートフィルムを得た。下引き層の厚みは0.05μmであった。

[0094] 次に、ネオペンチルグリコール624 g、エチレングリコール93 g、セバシン酸485 g、及びイソフタル酸382 gを空気雰囲気中、反応温度180℃、1330 Paの減圧下で6時間縮合反応させ、その後、トリメチレンジイソシアネートを87 g加えて、更に5時間反応させてポリオールを得た。このポリオール15質量部に対して、キシレンジイソシアネート1質量部を加え、酢酸エチルに溶解させ、均一なウレタン系接着剤溶液を得た。

[0095] そして、調製したウレタン系接着剤溶液を、ナイフコーターを用いて、上記下引き層の上に塗布し、80℃で3分間乾燥させて、厚さ10 μmの接着剤層を形成した。これにより、接着剤層の厚さを合わせて135 μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの支持体（以下、単に「支持体」という。）を得た。

[0096] 2. 1. 2. 樹脂層1の作製

熱可塑性エラストマー（スチレンブタジエンブロック共重合体、クレイトンポリマージャパン社製 商品名「KX-405」、数平均分子量（Mn） 1.0×10^4 、スチレン含有量24質量%）を85質量部と、可塑剤である液状ゴムエラストマー（液状ポリブタジエン重合体、クラレ社製 商品名「LBR-352」、数平均分子量（Mn）6200）を10質量部、光重合性モノマーである1,9-ノナンメチレンジアクリレート（共栄社化学社製 商品名「NMDA」）3質量部と、光重合開始剤である2,2-ジメトキシー-2-フェニルアセトフェノン（5質量部）と、重合禁止剤である2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール1質量部と、カルビノール変性シリコンオイル（信越化学製 商品名「KF-6000」）0.15質量部を、180℃に熱したニーダーを用いて均一に混練することで、感光性樹脂組成物1を得た。

[0097] 次に、120℃の熱プレス機を使用し、上記支持体とポリエチレンテレフタレートフィルム（表面保護フィルム）の間に、上記感光性樹脂組成物1を挟み、全体厚が1 mmとなるように成形した。その後、表面保護フィルムをはがして、支持体上に露光前の樹脂層1が形成された積層体を得た。

[0098] 次いで、露光装置を用いて、露光前の樹脂層 1 に対して、支持体側から露光量 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、印刷面側から露光量 $8000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ となるように露光を行い、支持体上に露光後の樹脂層 1 が形成された積層体を得た。樹脂層 1 のサイズは、 $150 \text{ mm} \times 400 \text{ mm}$ であった。

[0099] なお、露光装置としては、波長 370 nm に中心波長領域を有する 80 W の紫外線蛍光灯を具備する AFP-1321EHQ 型製版機（旭化成（株）製、商品名）を使用した。上記露光量は、UV-MO2 の UV-35 フィルター（オーク製作所製、商品名）を用いて算出した。また、紫外線測定器 UV-MO2（オーク製作所製、商品名）の UV-35 フィルター（オーク製作所製、商品名）を用いて測定したところ、露光装置の光源直下の光照射強度は、 $12.0 \text{ mW} / \text{cm}^2$ であった。

[0100] 2. 1. 3. 印刷原版 1 の作製

上記のようにして、得られた積層体を、樹脂層 1 が外側となるようにシリンダーの側面に巻き付け、テープで固定し、印刷原版 1 を得た。

[0101] 2. 2. 印刷原版 2

樹脂層の作製において、カルビノール変性シリコンオイル（信越化学製 商品名「KF-6000」）の使用量を 2 質量部とした感光性樹脂組成物 2 を用いて露光後の樹脂層 2 を形成したこと以外は、印刷原版 1 の製造方法と同様にして、印刷原版 2 を得た。

[0102] 2. 3. 印刷原版 3

熱可塑性エラストマー（スチレンブタジエンブロック共重合体、クレイトンポリマージャパン社製 商品名「KX-405」、数平均分子量（ M_n ） 10×10^4 、スチレン含有量 24 質量％）を 60 質量部と、可塑剤である流動パラフィン（MORESCO 社製 商品名「スモイル P350P」、数平均分子量（ M_n ）483）を 24 質量部、可塑剤である液状ゴムエラストマー（液状ポリブタジエン重合体、クラレ社製 商品名「LBR-352」、数平均分子量（ M_n ）6200）を 5 質量部、光重合性モノマーである 1, 9-ノナンメチレンジアクリレート（共栄社化学社製 商品名 NMDA）1

質量と、光重合開始剤である2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(5質量部)、重合禁止剤である2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(1質量部)と、アミノ変性シリコンオイル(信越化学製 商品名「KF-8000」) 0.15質量部を、180℃に熱したニーダーを用いて均一に混練することで、感光性樹脂組成物3を得た。

[0103] そして、樹脂層の作製において、感光性樹脂組成物1に代えて感光性樹脂組成物3を用いて露光後の樹脂層3を形成したこと以外は、印刷原版1の製造方法と同様にして、印刷原版3を得た。

[0104] 2. 4. 印刷原版4

樹脂層の作製において、アミノ変性シリコンオイル(信越化学製 商品名「KF-8000」)の使用量を1質量部とした感光性樹脂組成物4を用いて露光後の樹脂層4を形成したこと以外は、印刷原版3の製造方法と同様にして、印刷原版4を得た。

[0105] 2. 5. 印刷原版5

熱可塑性エラストマー(スチレンイソプレنبロック共重合体、クレイトンポリマージャパン社製 商品名「D-1161」、数平均分子量(Mn) 1.8×10^4 、スチレン含有量15質量%)を77質量部、可塑剤である液状ポリブタジエン(日本曹達社製 商品名「B2000」)5質量部、光重合性モノマーである1, 9-ノナンメチレンジアクリレート3質量部、光重合開始剤である2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン10質量部、重合禁止剤である2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール5質量部と、カルビノール変性シリコンオイル(信越化学製、商品名「KF-6000」) 0.2質量部を、160℃に熱したニーダーを用いて均一に混練することで、感光性樹脂組成物5を得た。

[0106] そして、樹脂層の作製において、感光性樹脂組成物1に代えて感光性樹脂組成物5を用いて露光後の樹脂層5を形成したこと以外は、印刷原版1の製造方法と同様にして、印刷原版5を得た。

[0107] 2. 6. 印刷原版6

樹脂層の作製において、カルビノール変性シリコンオイル（信越化学製、商品名「KF-6000」）の使用量を1質量部とした感光性樹脂組成物6を用いて露光後の樹脂層6を形成したこと以外は、印刷原版5の製造方法と同様にして、印刷原版6を得た。

[0108] 2. 7. 印刷原版7

樹脂層の作製において、露光をせず、露光前の樹脂層1（以下、「樹脂層7」という）を用いたこと以外は、印刷原版1の製造方法と同様にして、印刷原版7を得た。

[0109] 2. 8. 印刷原版8

（3-メルカプトプロピル）トリエトキシシラン（和光純薬（株）製）：2質量部と、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（ダイセル・サイテック（株）製）：15質量部と、ポリビニルブチラール（電気化学工業（株）製）：28質量部と、アジピン酸ビスブトキシエチル（和光純薬（株）製）：25質量部と、カーボンブラック：4質量部と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（和光純薬（株）製）：20質量部と、を、攪拌羽根及び冷却管をつけた3つ口フラスコ中に入れ、攪拌しながら70℃で120分間加熱し溶解した。この溶液の温度を40℃にした後、シリコンアルコキシオリゴマー（信越化学工業（株）製）を8質量部、及びパーブチルZ（日油（株）製）を添加して、更に10分間攪拌して流動性のある熱硬化性樹脂組成物8を作製した。

[0110] 次いで、内径126.388mm、幅150mm、厚さ2.00mmのガラス繊維強化プラスチック製の円筒状支持体上に、上記熱硬化性樹脂組成物8をドクターブレードを用いて塗布した。そして、塗布物が漏れないようにPETフィルムで保護し、塗布物をオーブンに入れて90℃1時間保持したのち、更に85℃3時間加熱を行うことで樹脂層8を形成して、印刷原版8を得た。

[0111] 2. 9. 印刷原版9

（3-メルカプトプロピル）トリメトキシシラン（和光純薬（株）製）：

2質量部と、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（ダイセル・サイテック（株）製）：15質量部と、ポリビニルブチラル（電気化学工業（株）製）：28質量部と、アジピン酸ビスブトキシエチル（和光純薬（株）製）：25質量部と、カーボンブラック：4質量部と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（和光純薬（株）製）：20質量部と、を攪拌羽根及び冷却管をつけた3つ口フラスコ中に入れ、攪拌しながら70℃で120分間加熱し溶解した。この溶液の温度を40℃にした後、シリコンアルコキシオリゴマー（信越化学工業（株）製）を8質量部、及びパーブチルZ（日油（株）製）を添加して、更に10分間攪拌して流動性のある熱硬化性樹脂組成物9を作製した。

[0112] 次いで、得られた熱硬化性樹脂組成物9を用いて樹脂層9を形成したこと以外は上記印刷原版8と同様の操作により、印刷原版9を得た。

[0113] 2. 10. 印刷原版10

3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン（和光純薬（株）製）：2質量部と、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（ダイセル・サイテック（株）製）：15質量部と、ポリビニルブチラル（電気化学工業（株）製）：28質量部と、アジピン酸ビスブトキシエチル（和光純薬（株）製）：25質量部と、カーボンブラック：4質量部と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（和光純薬（株）製）：20質量部と、を攪拌羽根及び冷却管をつけた3つ口フラスコ中に入れ、攪拌しながら70℃で120分間加熱し溶解した。この溶液の温度を40℃にした後、シリコンアルコキシオリゴマー（信越化学工業（株）製）を8質量部、及びパーブチルZ（日油（株）製）を添加して、更に10分間攪拌して流動性のある熱硬化性樹脂組成物10を作製した。

[0114] 次いで、得られた熱硬化性樹脂組成物10を用いて樹脂層10を形成したこと以外は上記印刷原版8と同様の操作により、印刷原版10を得た。

[0115] 2. 11. 印刷原版11

4, 4, 13, 13-テトラエトキシー-3, 14-ジオキサ-8, 9-ジ

チアー 4, 13-ジシラヘキサデカン（和光純薬（株）製）：2 質量部と、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（ダイセル・サイテック（株）製）：15 質量部と、ポリビニルブチラル（電気化学工業（株）製）：28 質量部と、アジピン酸ビスブトキシエチル（和光純薬（株）製）：25 質量部と、カーボンブラック：4 質量部と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（和光純薬（株）製）：20 質量部と、を攪拌羽根及び冷却管をつけた3つ口フラスコ中に入れ、攪拌しながら70℃で120分間加熱し溶解した。この溶液の温度を40℃にした後、シリコーンアルコキシオリゴマー（信越化学工業（株）製）を8 質量部、及びパーブチルZ（日油（株）製）を添加して、更に10分間攪拌して流動性のある熱硬化性樹脂組成物11を作製した。

[0116] 次に、得られた熱硬化性樹脂組成物11を用いて樹脂層11を形成したこと以外は上記印刷原版8と同様の操作により、印刷原版11を得た。

[0117] 2. 12. 印刷原版12

熱可塑性エラストマー（スチレンブタジエンブロック共重合体、クレイトンポリマージャパン社製 商品名「KX-405」、数平均分子量（ M_n ） 1.0×10^4 、スチレン含有量24 質量%）を85 質量部と、可塑剤である液状ゴムエラストマー（液状ポリブタジエン重合体、クラレ社製 表品名「LBR-352」、数平均分子量（ M_n ）6200）を10 質量部、光重合性モノマーである1,9-ノナンメチレンジアクリレート（共栄社化学社製 商品名NMDA）3 質量部と、光重合開始剤である2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン（5 質量部と、重合禁止剤である2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール1 質量部を、180℃に熱したニーダーを用いて均一に混練することで、感光性樹脂組成物12を得た。

[0118] そして、樹脂層の作製において、感光性樹脂組成物1に代えて感光性樹脂組成物12を用いて露光後の樹脂層12を形成したこと以外は、印刷原版1の製造方法と同様にして、印刷原版12を得た。

[0119] 2. 13. 印刷原版13

熱可塑性エラストマー（スチレンブタジエンブロック共重合体、クレイトンポリマージャパン社製 商品名「KX-405」、数平均分子量（ M_n ） 1.0×10^4 、スチレン含有量24質量%）を75質量部と、可塑剤である液状ポリブタジエン重合体である液状ゴムエラストマー（クラレ社製 表品名「LBR-352」、数平均分子量（ M_n ）6200）を9質量部、光重合性モノマーである1,9-ノナンメチレンジアクリレート（共栄社化学社製 商品名NMDA）3質量部と、光重合開始剤である2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン（5質量部）と、重合禁止剤である2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（1質量部）と、カルビノール変性シリコンオイル〔KF-6000：信越化学製〕（12質量部）を、180℃に熱したニーダーを用いて均一に混練することで、感光性樹脂組成物13を得た。

[0120] そして、樹脂層の作製において、感光性樹脂組成物1に代えて感光性樹脂組成物13を用いて露光後の樹脂層13を形成したこと以外は、印刷原版1の製造方法と同様にして、印刷原版13を得た。

[0121] 2. 14. 印刷原版14

温度計、攪拌機、還流器を備えた1Lのセパラブルフラスコにポリカーボネートジオール（数平均分子量（ M_n ）1990、である、旭化成株式会社製 商品名「PCDL-L4672」、OH価56.4mg/KOHg）（44.724g）と、トリレンジイソシアネート（30.83g）を加え80℃に加熱下に約3時間反応させた後、2-メタクリロイルオキシイソシアネート（14.83g）を添加し、さらに約3時間反応させて、末端がメタアクリル基（分子内の重合性不飽和基が1分子あたり平均約2個）である20℃において液状の樹脂（数平均分子量（ M_n ）10000）を製造した。

[0122] 得られた樹脂100質量部、モノマー成分（フェノキシエチルメタクリレート35質量部、ブトキシジエチレングリコールメタクリレート14質量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート10質量部の混合物）59質量部、シリコン化合物（信越化学工業社製、メチルスチリル変性シリコンオイル（商標「KF-410」、屈折率：1.480、数平均分子量：7

890と700の2つのピークを有し、4.3:1であったことから、面積比で分配し、数平均分子量を6530とした。20℃にて液状) 1.5質量部、カルビノール変性シリコンオイル(商標「X-22-160AS」、屈折率:1.420、数平均分子量:750、20℃にて液状) 1.5質量部、無機多孔質体として多孔質性微粉末シリカ(富士シリシア化学社製、商標「サイロスフェアC」)-1504、数平均粒子径4.5 μ m、比表面積520m²/g、平均細孔径12nm、細孔容積1.5ml/g、灼熱減量2.5wt%、吸油量290ml/100g) 7.7質量部、光重合開始剤(2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.9質量部、ベンゾフェノン1.5質量部) 2.4質量部、2,6-ジ-tert-ブチルアセトフェノン0.5質量部を混合して感光性樹脂組成物14を得た。

[0123] なお、ベンゾフェノン(BP)が水素引き抜き型光重合開始剤(d)であり、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(DMPAP)が崩壊型光重合開始剤であった。

[0124] 次いで、内径126.388mm、幅150mm、厚さ2.00mmのガラス繊維強化プラスチック製の円筒状支持体上に、感光性樹脂組成物14をドクターブレードを用いて塗布した。次いで、エアーシリンダーを毎秒0.2回転の速度で回転させながら、メタルハライドランプ(アイ・グラフィックス社製、商標「M056-L21」)の開口部(開口部寸法:40mm×310mm)から出てくる光を、大気中で感光性樹脂組成物14に照射し、硬化した樹脂層14を形成した。UV-35-APRフィルターで測定した照度を時間積分した値によると、照射したエネルギー量は、4000mJ/cm²であった。また、照射面でのランプ照度は、UVメーター(オーク製作所製、商標「UV-M02」)を用いて測定した。商標「UV-35-APRフィルター」(オーク製作所製)を使用して測定したランプ照度は、100mW/cm²、商標「UV-25フィルター」(オーク製作所製)を使用して測定したランプ照度は、14mW/cm²であった。得られた感光性樹脂硬化物層の膜厚をやく1mmに調整し、円筒状印刷原版の円周が400mmと

なるように超硬質バイトを用いて切削し、グラインダーで荒削りした後、表面に微小な砥石の付いたフィルムを用いて精密研磨して印刷原版 14 を作製した。

[0125] 3. 印刷凹版の製造方法

上記のようにして得られた印刷原版 1 ~ 14 に対して、以下の超短パルス発振レーザー光を用いてレーザー彫刻を行い、版面にセルを形成することで、実施例 1 ~ 18 及び比較例 1 ~ 4 の印刷凹版を得た。具体的には、レーザービームを固定し、彫刻する印刷原版 1 ~ 14 を円周方向に回転させながら、XY ステージを円柱軸方向に動かすことにより複数本の加工ラインからなるひし形の凹パターンを形成した。ビームのクォリティーを示す M2 値は 1.8 未満であった。また、円柱軸方向の走査速度は、超短パルスレーザーの加工速度に応じて、10 μ m ピッチで加工されるように調整した。

[0126] 各セルの大きさは以下のとおりとした。なお、セルの横幅、縦幅、深さの関係については、図 5 に示す。

ハイライト領域：セル横幅 30 μ m / 縦幅 60 μ m / 深さ 6 μ m

ベタ領域：セル横幅 140 μ m / 縦幅 185 μ m / 深さ 35 μ m

m

線数：175 l p i

[0127] レーザー波長と各発振装置の構成は以下のとおりとした。

レーザー波長 515 nm：AMPHOS 2000（AMPHOS 社製、商標）で、2 倍波の 515 nm を用いて加工した。

[0128] レーザー波長 1064 nm：エンドポンプ式半導体レーザー励起 Q スイッチ固体レーザーである YAG レーザーの基本波 1064 nm 「Ice Fire 1064-50」（スペクトラフィジックス社製、商標）を用いて加工した。

[0129] レーザー波長 343 nm：ディスク型超短パルス半導体レーザー「TruMicro 5380」（TRUMPF 社製、商標）で、3 倍波の 343 nm を用いて加工した。

[0130] 4. 印刷方法

日商グラビア社製 CM型ミニ校正機（シリンダー部：幅150mm／円周400mm）を用いて、OPPフィルムに対して、下記組成のインキを用いて印刷速度40m/minで印刷を行った。

[0131] 4. 1. インキ1

サピリア（サカタインキス製）5質量部、希釈溶媒（サカタインキス製、商品名「サピリア溶剤2T」）1質量部で混合したものをインキ1として用いた。なお、ザーンカップ#3により測定したインキ1の粘度は、15sであった。

[0132] 4. 2. インキ2

リオアルファ（東洋インキ製）5質量部、希釈溶媒（東洋インキ製、商品名「LN102溶剤」）1質量部で混合したものをインキ2として用いた。なお、ザーンカップ#3により測定したインキ2の粘度は、17sであった。

[0133] 5. 評価

5. 1. ハイライト領域へのインキの転写安定性

上記印刷方法により得られた印刷物のハイライト領域の反射光を、実体顕微鏡SMZ18（Nikon社製）を用いて、観察倍率10倍で観察した。そして、印刷凹版の各セルに対して実際にOPPフィルム上に転写されたインキの面積を測定した。印刷凹版の各セルのインキがすべて転写された場合のインキの面積を100面積%として、転写されたインキの面積率を評価した。そして、各セルに対して、転写されたインキの面積率が70面積%以上のときに「転写された」と判定し、転写されたインキの面積率が70面積%未満のときに「転写されなかった」と判定した。

[0134] 上記判定を、ハイライト領域分100mm×100mmの範囲において行い、この領域に含まれる全体のセル数のうち、転写されたと判定されたセルの割合をインキ転写率として算出した。そして、ハイライト領域へのインキの転写安定性を以下の評価基準により評価した。

(評価基準)

- 5 : インキ転写率が 95 % 以上
- 4 : インキ転写率が 90 % 以上 95 % 未満
- 3 : インキ転写率が 85 % 以上 90 % 未満
- 2 : インキ転写率が 80 % 以上 85 % 未満
- 1 : インキ転写率が 80 % 未満

[0135] 5. 2. ベタ領域へのインキ乗り

上記印刷方法により得られた印刷物のベタ領域のインキ濃度を、イグザクト（エックスライト社、商標）を用いて測定した。インキ濃度の測定は、ベタ領域の任意に選んだ 10 点に対して行い、その算術平均を「ベタ濃度」として算出した。そして、ベタ領域へのインキ乗りを以下の評価基準により評価した。

(評価基準)

- 5 : ベタ領域のインキ濃度が 2.2 以上
- 4 : ベタ領域のインキ濃度が 2.1 以上 2.2 未満
- 3 : ベタ領域のインキ濃度が 2.0 以上 2.1 未満
- 2 : ベタ領域のインキ濃度が 1.9 以上 2.0 未満
- 1 : ベタ領域のインキ濃度が 1.9 未満

[0136]

[表1]

	樹脂層	波長 nm	パルス 幅 ps	出力 W	周波数 Hz	パルス エネルギー J	速度 mm/s	オーバー ラップ率 %	スポット径 μm	シフト 度	表面自由エ ネルギー mN/m	セル面積率 5%セル体 積変動係数	インキ	ハイト領域 転写安定 性	ペタ部 インキ乗 り
実施例 1	樹脂層 1	515	0.7	10	1.00E+06	1.00E-05	2000	86.8	15	A77	32	0.135	インキ 1	5	5
実施例 2	樹脂層 2	515	0.7	10	1.00E+06	1.00E-05	2000	86.8	15	A77	25	0.115	インキ 1	5	5
実施例 3	樹脂層 3	515	0.7	10	1.00E+06	1.00E-05	2000	86.8	15	A42	32	0.117	インキ 1	4	5
実施例 4	樹脂層 4	515	0.7	10	1.00E+06	1.00E-05	2000	86.8	15	A42	25	0.099	インキ 1	4	5
実施例 5	樹脂層 5	515	0.7	10	1.00E+06	1.00E-05	2000	86.8	15	A60	33	0.141	インキ 1	5	4
実施例 6	樹脂層 6	515	0.7	10	1.00E+06	1.00E-05	2000	86.8	15	A60	27	0.139	インキ 1	5	4
実施例 7	樹脂層 1	343	0.12	10	1.00E+06	1.00E-05	2000	86.8	15	A77	32	0.123	インキ 1	5	4
実施例 8	樹脂層 1	515	0.7	100	1.00E+07	1.00E-05	10000	93.3	15	A77	32	0.097	インキ 1	4	5
実施例 9	樹脂層 1	515	0.7	5	1.00E+06	5.00E-06	500	96.7	15	A77	32	0.147	インキ 1	4	5
実施例 10	樹脂層 1	515	0.7	50	2.00E+07	2.50E-06	10000	96.7	15	A77	32	0.130	インキ 1	5	4
実施例 11	樹脂層 1	515	0.7	50	1.00E+06	5.00E-05	1000	87.5	8	A77	32	0.144	インキ 1	5	5
実施例 12	樹脂層 1	515	0.7	10	1.00E+06	1.00E-05	2000	75	8	A77	32	0.089	インキ 1	5	4
実施例 13	樹脂層 7	515	0.7	10	1.00E+06	1.00E-05	2000	86.8	15	A50	34	0.178	インキ 1	4	4
実施例 14	樹脂層 8	515	0.7	10	1.00E+06	1.00E-05	2000	86.8	15	A50	34	0.156	インキ 1	4	4
実施例 15	樹脂層 9	515	0.7	10	1.00E+06	1.00E-05	2000	86.8	15	A50	34	0.147	インキ 1	5	4
実施例 16	樹脂層 10	515	0.7	10	1.00E+06	1.00E-05	2000	86.8	15	A50	34	0.187	インキ 1	4	4
実施例 17	樹脂層 11	515	0.7	10	1.00E+06	1.00E-05	2000	86.8	15	A50	34	0.193	インキ 1	4	5
実施例 18	樹脂層 1	515	0.7	10	1.00E+06	1.00E-05	2000	86.8	15	A77	32	0.135	インキ 2	5	5
比較例 1	樹脂層 12	515	0.7	10	1.00E+06	1.00E-05	2000	86.8	15	A77	38	0.168	インキ 1	2	1
比較例 2	樹脂層 13	515	0.7	10	1.00E+06	1.00E-05	2000	86.8	15	A74	9	0.146	インキ 1	1	2
比較例 3	樹脂層 14	515	0.7	10	1.00E+06	1.00E-05	2000	86.8	15	D50	30	0.193	インキ 1	2	2
比較例 4	樹脂層 1	1064	1	10	1.00E+06	1.00E-05	2000	86.8	15	A77	32	0.378	インキ 1	1	4

産業上の利用可能性

[0137] 本発明は、グラビア印刷などに用いられる樹脂製の印刷凹版として産業上の利用可能性を有する。

符号の説明

[0138] 10…印刷凹版、11…樹脂層、12…版面、13…セル、13a…土手、14…シリンダー、15…支持層、16…欠点、17…型、17a…空間、20…基材、21…圧胴、22…インキ、23…ファーニッシャー、24…ドクターブレード。

請求の範囲

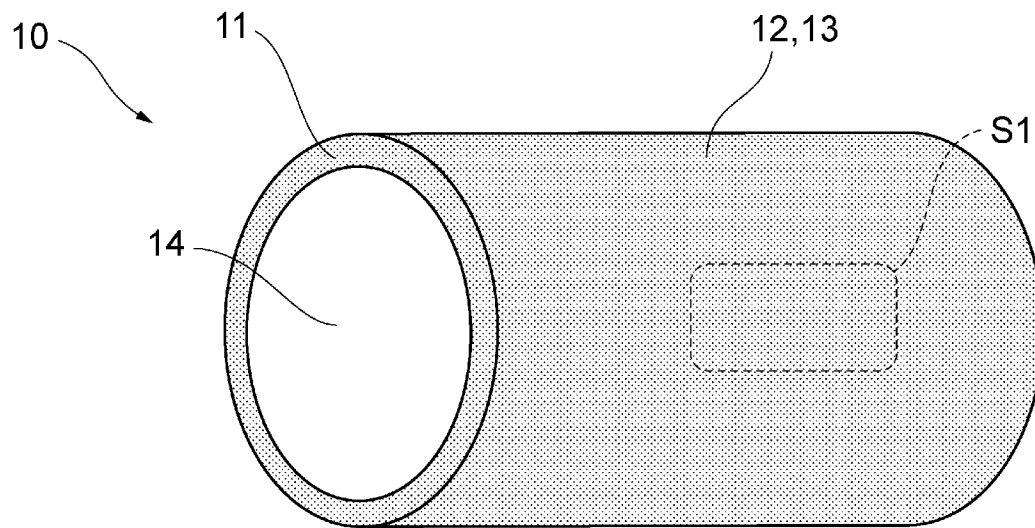
- [請求項1] 版面を構成する樹脂層を備え、
前記樹脂層のショアA硬度が、30度以上90度以下であり、
前記樹脂層の表面自由エネルギーが、10mN/m以上35mN/m以下であり、
前記樹脂層は前記版面にセルを備え、同一インキ濃度で印刷するための前記セルのセル体積の変動係数が、0.200以下である、
印刷凹版。
- [請求項2] 前記同一インキ濃度は、0.50以下である、
請求項1に記載の印刷凹版。
- [請求項3] 前記樹脂層は、感光性樹脂、及び熱硬化性樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、
請求項1に記載の印刷凹版。
- [請求項4] 前記樹脂層は、総量に対して0.10質量部以上15.0質量部以下のシリコン化合物を含む、
請求項1に記載の印刷凹版。
- [請求項5] 前記セルの深さは、0.10μm以上100μm以下である、
請求項1に記載の印刷凹版。
- [請求項6] シリンダーを備え、
該シリンダーの表面に、円筒状の前記樹脂層が配される、
請求項1に記載の印刷凹版。
- [請求項7] 前記シリンダーと円筒状の前記樹脂層との間に、支持層を備える、
請求項6に記載の印刷凹版。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の印刷凹版の製造方法であって、
レーザーによって樹脂層に凹部を形成する加工工程を有する、
印刷凹版の製造方法。
- [請求項9] 前記レーザーの発振波長は、100nm以上800nm以下である

- 、
請求項 8 に記載の印刷凹版の製造方法。
- [請求項10] 前記レーザーは、パルス発振レーザーであり、
前記パルス発振レーザーのパルス幅は、 1 fs 以上 1 ns である、
請求項 8 に記載の印刷凹版の製造方法。
- [請求項11] 前記レーザーのパルスエネルギーは、 $1.00\text{ }\mu\text{J}$ 以上 1.00 mJ 以下である、
請求項 10 に記載の印刷凹版の製造方法。
- [請求項12] 前記加工工程における、前記レーザーのオーバーラップ率は、 50.0% 以上 99.9% 以下である、
請求項 10 に記載の印刷凹版の製造方法。
- [請求項13] 前記レーザーのスポット径は、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、
請求項 8 に記載の印刷凹版の製造方法。
- [請求項14] 前記加工工程において、前記樹脂層に前記レーザーを直接照射する、
請求項 8 に記載の印刷凹版の製造方法。
- [請求項15] 前記加工工程において、シリンダーに前記樹脂層を配してから凹部を形成する工程、あるいはあらかじめ樹脂層に凹部を形成してからシリンダーに配する工程を有する、
請求項 8 に記載の印刷凹部の製造方法。
- [請求項16] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の印刷凹版のセルにインキを充填する塗布工程と、
前記セルに充填された前記インキを、基材の表面に転写して、印刷物を得る転写工程と、を有する、
印刷方法。
- [請求項17] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の印刷凹版により印刷された印刷物であり、

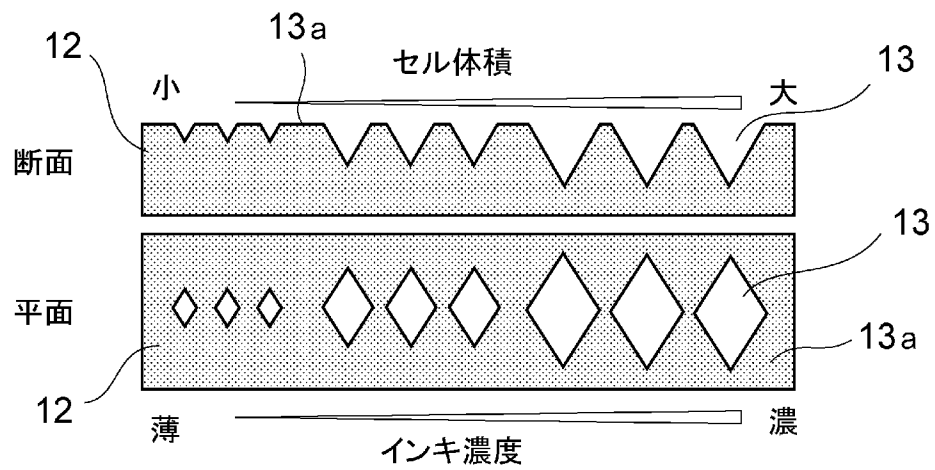
ベタ領域におけるインキ濃度が、 2.10 以上であり、
印刷物。

[請求項18] ハイライト領域における転写率が、 90% 以上であり、
前記ハイライト領域のインキ濃度は、 0.50 以下である、
印刷物。

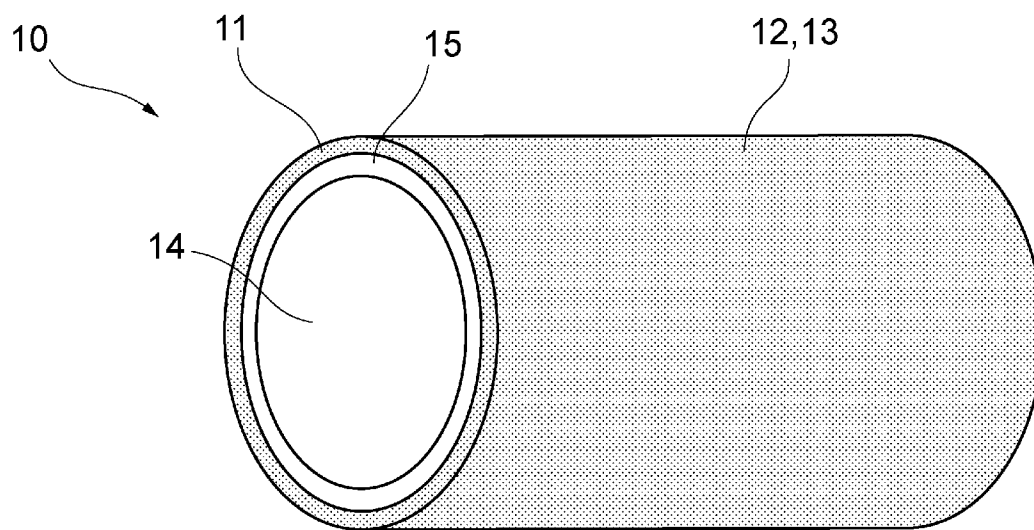
[図1A]



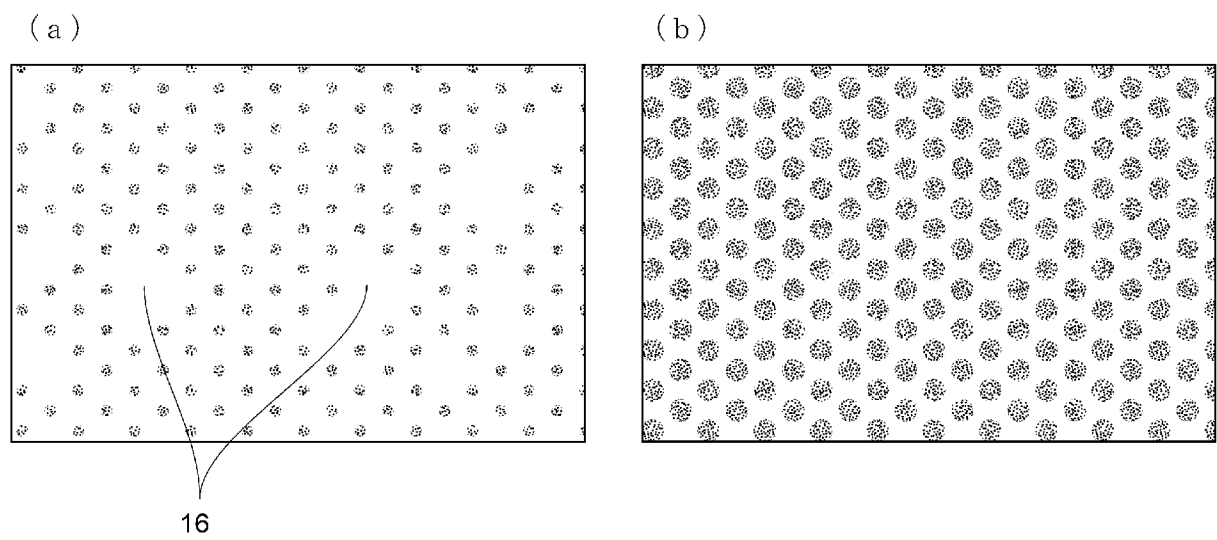
[図1B]



[図1C]

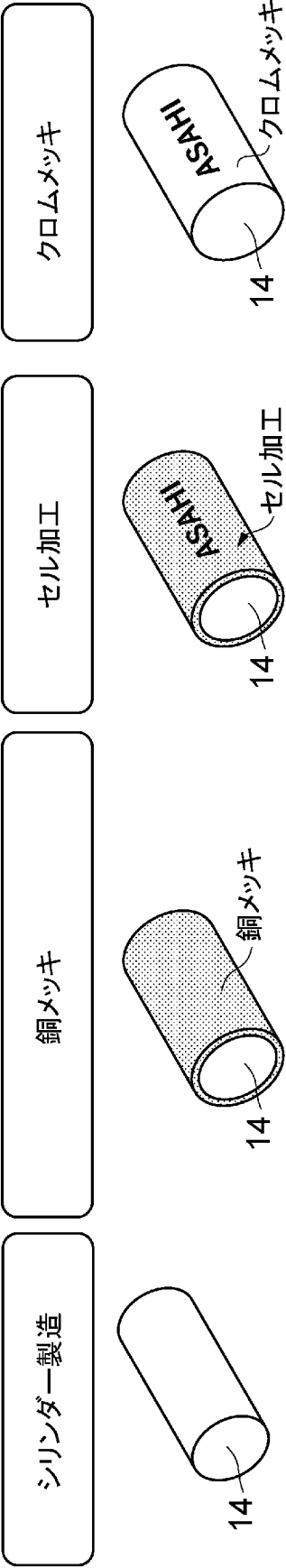


[図1D]



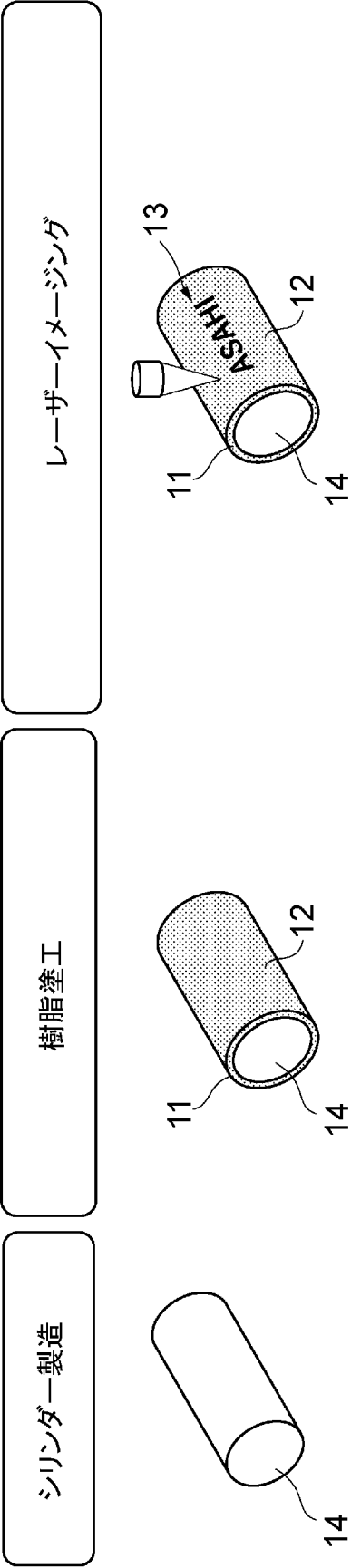
[図2A]

金属グラビア版



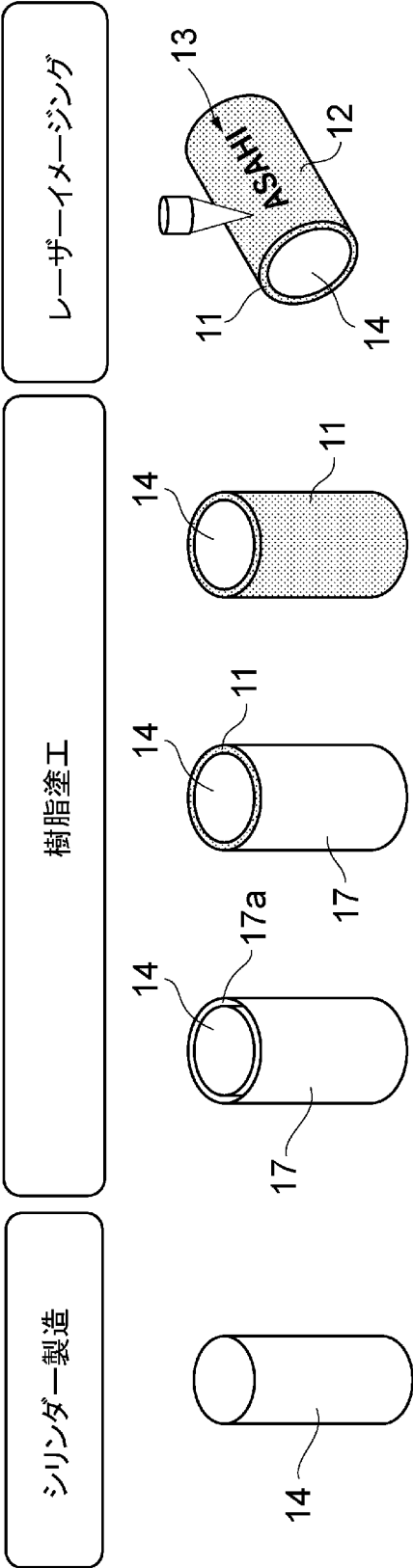
[図2B]

樹脂グラビア版（製造方法1）



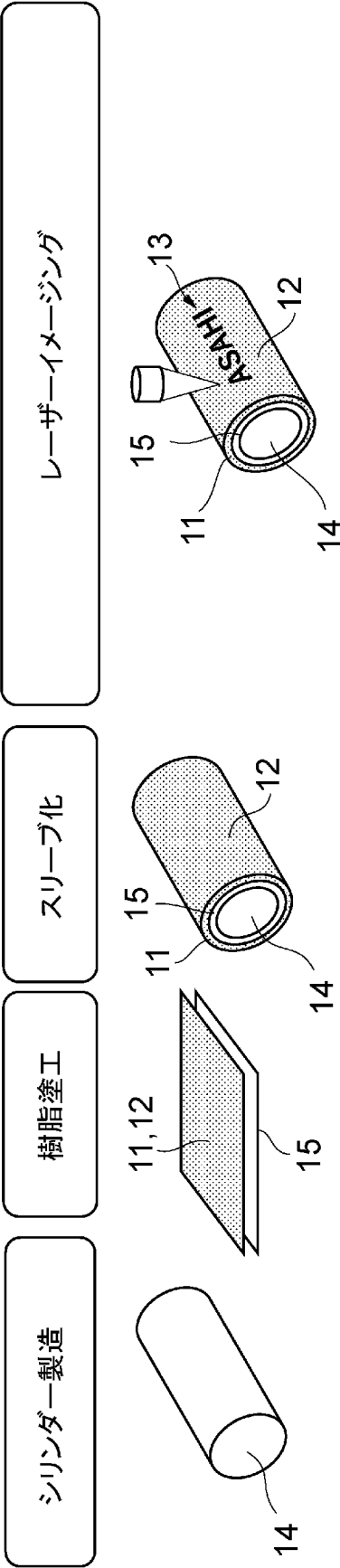
[図2C]

樹脂グラビア版（製造方法2）

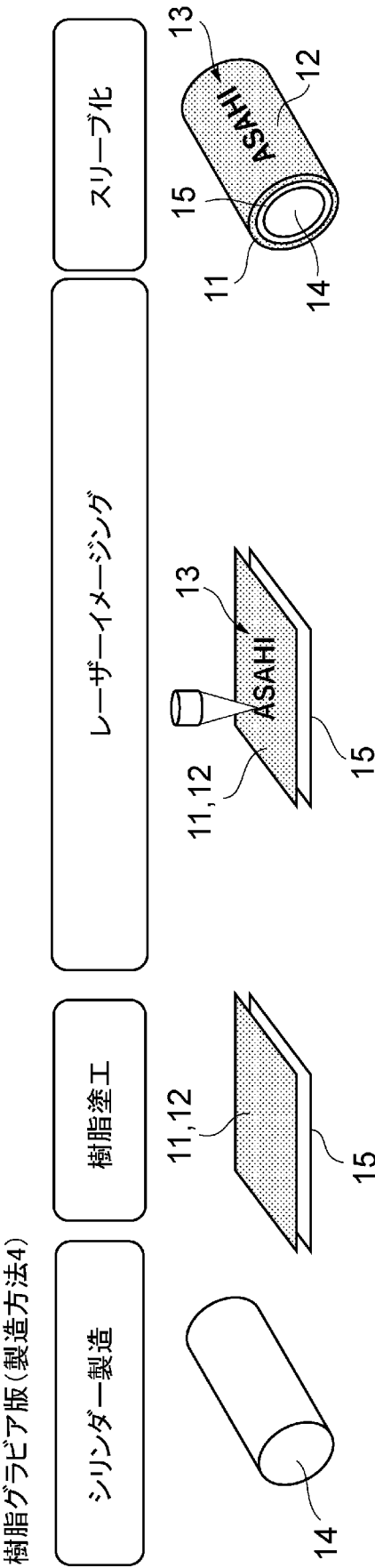


[図2D]

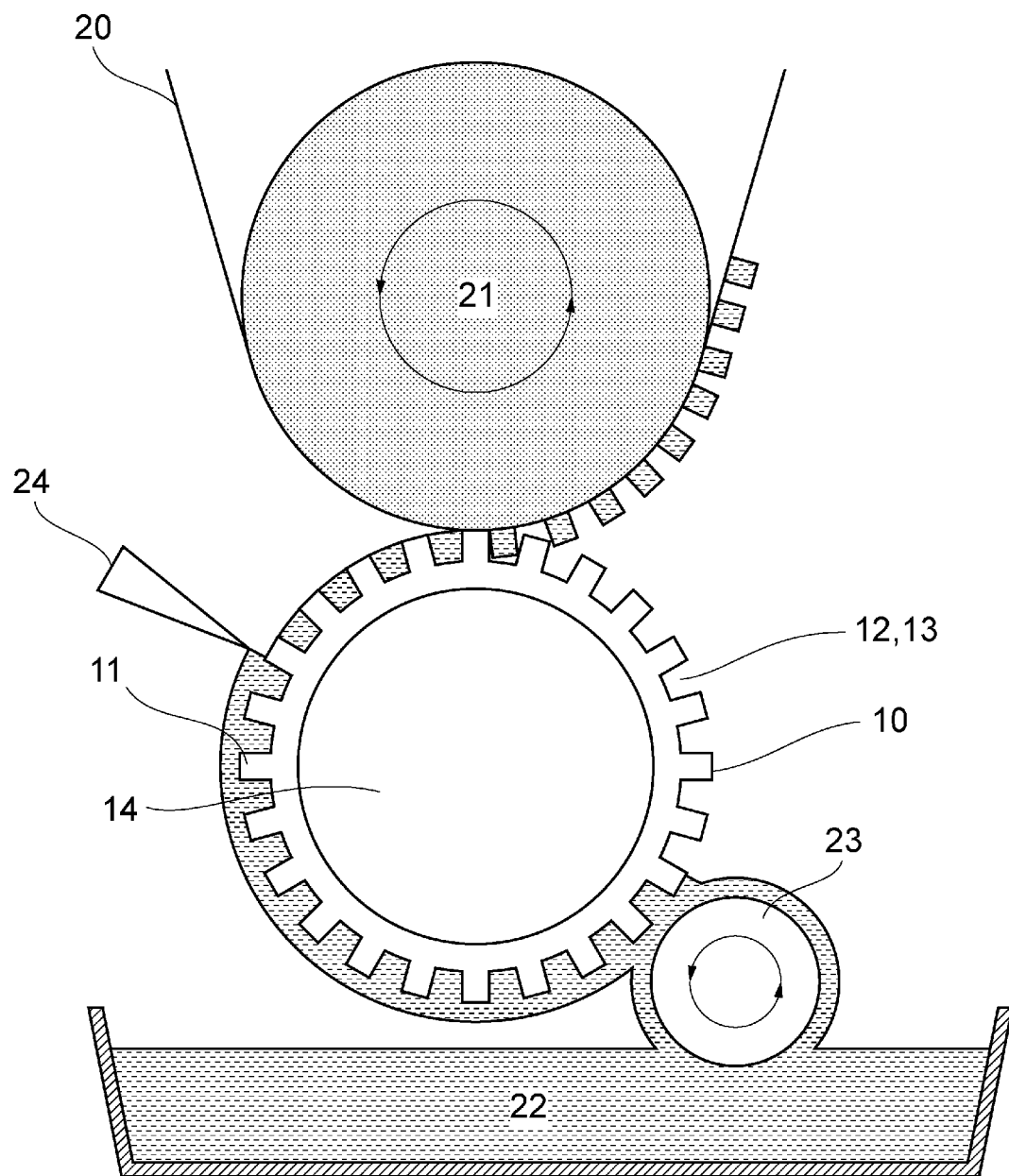
樹脂グラビア版（製造方法3）



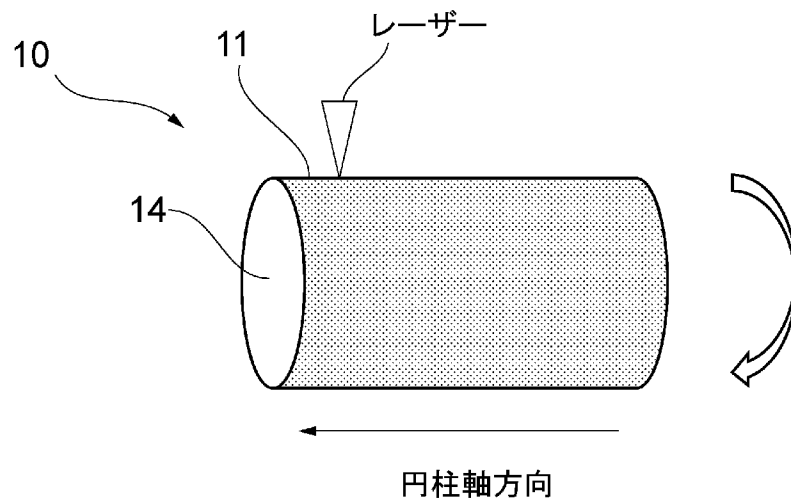
[図2E]



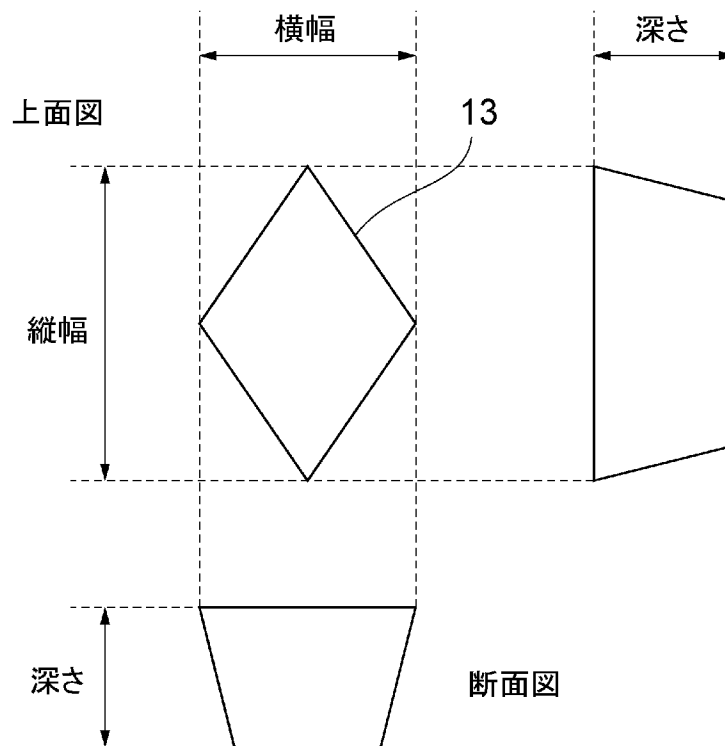
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/043776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B41N 1/12**(2006.01)i; **B41C 1/05**(2006.01)i; **B41M 1/10**(2006.01)i

FI: B41N1/12; B41C1/05; B41M1/10

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)

B41N1/12; B41C1/05; B41M1/10

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 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	JP 2005-254696 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 22 September 2005 (2005-09-22) claims 1-20, paragraphs [0032], [0072]-[0074], [0079], [0086]-[0110]	1-9, 14-17
Y		1-17
Y	JP 2010-69836 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP.) 02 April 2010 (2010-04-02) claims 1-17, paragraphs [0008], [0076], [0077], [0084]-[0115]	1-10, 13-17
Y	WO 2021/182504 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 16 September 2021 (2021-09-16) claims 1-21, paragraphs [0073]-[0087], [0090]-[0122]	10-13
A	JP 2018-185421 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 22 November 2018 (2018-11-22) entire text	1-17
A	JP 2-101460 A (OOKURASHO INSATSU KYOKUCHO) 13 April 1990 (1990-04-13) entire text, all drawings	1-17



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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

22 February 2024

Date of mailing of the international search report

05 March 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/043776

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4479432 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 30 October 1984 (1984-10-30) whole document	1-17

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) Inventions in claims 1-17

The inventions in claims 1-17 have the special technical feature of a "printing intaglio plate, comprising a resin layer forming a printing surface, wherein the resin layer has a Shore A hardness of 30 degrees-90 degrees inclusive, has a surface free energy of 10 mN/m-35 mN/m inclusive and has a cell on the printing surface, and a coefficient of variance of the cell volume for printing at a constant ink density is 0.200 or less", and thus are classified as invention 1.

(Invention 2) Invention in claim 18

The invention in claim 18 and claim 1 classified as invention 1 share the technical feature of [printing]. However, this technical feature, without it being necessary to provide any documents as examples thereof, does not make a contribution over the prior art, and therefore, this technical feature cannot be said to be a special technical feature.

Moreover, there are no other same or corresponding special technical features among these inventions.

Furthermore, the invention in claim 18 is not dependent on claim 1. In addition, the invention in claim 18 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1. Therefore, the invention in claim 18 cannot be classified as invention 1.

The invention in claim 18 has the special technical feature of a "printed matter having a transfer rate in a highlighted region is 90% or more and the highlighted region has an ink density of 0.50 or less", and thus is classified as invention 2.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: **Claims 1-17**

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/043776

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2005-254696	A	22 September 2005	(Family: none)	
JP	2010-69836	A	02 April 2010	(Family: none)	
WO	2021/182504	A1	16 September 2021	US 2023/0133371 A1 claims 1-21, paragraphs [0247]-[0299], [0303]-[0417] EP 4119343 A1 CN 115335238 A	
JP	2018-185421	A	22 November 2018	(Family: none)	
JP	2-101460	A	13 April 1990	(Family: none)	
US	4479432	A	30 October 1984	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B41N 1/12(2006.01)i; B41C 1/05(2006.01)i; B41M 1/10(2006.01)i FI: B41N1/12; B41C1/05; B41M1/10		
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）） B41N1/12; B41C1/05; B41M1/10 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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 2005-254696 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 22.09.2005 (2005 - 09 - 22) [請求項1]-[請求項20], [0032], [0072]-[0074], [0079], [0086]-[0110]	1-9, 14-17
Y		1-17
Y	JP 2010-69836 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 02.04.2010 (2010 - 04 - 02) [請求項1]-[請求項17], [0008], [0076]-[0077], [0084]-[0115]	1-10, 13-17
Y	WO 2021/182504 A1 (旭化成株式会社) 16.09.2021 (2021 - 09 - 16) [請求項1]-[請求項21], [0073]-[0087], [0090]-[0122]	10-13
A	JP 2018-185421 A (旭化成株式会社) 22.11.2018 (2018 - 11 - 22) 全文	1-17
A	JP 2-101460 A (大蔵省印刷局長) 13.04.1990 (1990 - 04 - 13) 全文全文	1-17
A	US 4479432 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 30.10.1984 (1984 - 10 - 30) Whole Document	1-17
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 22.02.2024	国際調査報告の発送日 05.03.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 中村 博之 2P 3709 電話番号 03-3581-1101 内線 3261	

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲は、以下の2つの発明に区分される。

（発明1）請求項1－17に係る発明

請求項1－17に係る発明は、「版面を構成する樹脂層を備え、前記樹脂層のショアA硬度が、30度以上90度以下であり、前記樹脂層の表面自由エネルギーが、10mN/m以上35mN/m以下であり、前記樹脂層は前記版面にセルを備え、同一インキ濃度で印刷するための前記セルのセル体積の変動係数が、0.200以下である、印刷凹版」という特別な技術的特徴を有しているので、発明1に区分する。

（発明2）請求項18に係る発明

請求項18に係る発明は、発明1に区分された請求項1と、[印刷]という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献を挙げるまでもなく、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項18に係る発明は、請求項1の従属請求項ではない。また、請求項18に係る発明は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。したがって、請求項18に係る発明は発明1に区分できない。

そして、請求項18に係る発明は、[ハイライト領域における転写率が、90%以上であり、前記ハイライト領域のインキ濃度は、0.50以下である、印刷物]という特別な技術的特徴を有しているので、発明2に区分する。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。 請求項1－17

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/043776

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2005-254696	A	22.09.2005	(ファミリーなし)	
JP	2010-69836	A	02.04.2010	(ファミリーなし)	
WO	2021/182504	A1	16.09.2021	US 2023/0133371 A1	
				Claims 1-21, [0247]-	
				[0299], [0303]-[0417]	
				EP 4119343 A1	
				CN 115335238 A	
JP	2018-185421	A	22.11.2018	(ファミリーなし)	
JP	2-101460	A	13.04.1990	(ファミリーなし)	
US	4479432	A	30.10.1984	(ファミリーなし)	