

(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2009-63873

(P2009-63873A)

(43) 公開日 平成21年3月26日(2009.3.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/11 (2006.01)	G03F 7/11 501	2H025
G03F 7/00 (2006.01)	G03F 7/00 502	2H096
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 505	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2007-232481 (P2007-232481)	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22) 出願日	平成19年9月7日(2007.9.7)	(72) 発明者	市川 成彦 愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ 株式会社岡崎工場内
		(72) 発明者	大西 遼 愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ 株式会社岡崎工場内
		(72) 発明者	馬場 譲 愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ 株式会社岡崎工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性印刷版原版

(57) 【要約】

【課題】原画フィルムを必要としないでシャープな凸状のレリーフ像を形成することが可能で、取扱い性に優れた感光性印刷版原版を提供すること。

【解決手段】少なくとも、順次、支持体、感光層、バリア層およびマスク層を有する感光性印刷版原版において、バリア層が波長340nm～380nmの光に対し実質透明であり、かつ波長240nm～300nmの光に対して吸収を有することを特徴とする感光性印刷版原版。バリア層の波長340nm～380nmの光に対する吸光度が0.10以下であり、かつバリア層の波長240nm～300nmの光に対する吸光度が0.15以上であることが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも、順次、支持体、感光層、バリア層およびマスク層を有する感光性印刷版原版において、バリア層が波長 340 nm ~ 380 nm の光に対し実質透明であり、かつ波長 240 nm ~ 300 nm の光に対して吸収を有することを特徴とする感光性印刷版原版。

【請求項 2】

バリア層の波長 340 nm ~ 380 nm の光に対する吸光度が 0.10 以下であり、かつバリア層の波長 240 nm ~ 300 nm の光に対する吸光度が 0.15 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の感光性印刷版原版。

10

【請求項 3】

バリア層が、シアノアクリレート誘導体およびサリチレート誘導体からなる群から選ばれる 1 種以上の化合物を含有することを特徴とする請求項 1 記載の感光性印刷版原版。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明はデジタル情報転写に適する感光性印刷版原版であり、さらに詳しくはフレキシソ印刷に用いられる水現像可能な感光層を設けてなる感光性印刷版原版に関する。

【背景技術】**【0002】**

表面に凹凸を形成してレリーフ印刷版を形成する方法としては、感光性の組成物を用い、原画フィルムを介して感光性の組成物による層（以下、感光層）を活性光線で露光して画像部分を選択的に硬化させた後に、未硬化部を現像液により除去する方法、いわゆる「アナログ製版」が良く知られている。

20

【0003】

印刷版のなかでも版の厚さが厚い凸版印刷版においては、活性光線とは長波長の紫外光である UVA (320 ~ 380 nm の紫外光) を示す。というのも、感光層に用いられる光重合開始剤は UVB および UVC で特に高い吸光度を有するため、感光層表面だけでなくバルク部を硬化するには、感光層の透過性が比較的高い UVA が最適なためである。

【0004】

アナログ製版は、多くの場合、銀塩材料を用いた原画フィルムを必要とするため、フィルムの製造時間およびコストを要する。さらに、原画フィルムの現像に化学的な処理が必要で、かつ現像廃液の処理をも必要とすることから、環境衛生上の不利を伴う。また UVA による露光工程は、原画フィルムと感光性の組成物との間の接触を良くするために、真空を付与した状態で行われるが、原画フィルムと感光層の間に気泡、ゴミやほこりを巻き込むとレリーフ欠陥が発生してしまうという課題がある。

30

【0005】

感光層の上に直接、その場で画像マスクを形成可能なレーザー感応性のマスク層要素を設けたフレキシソ印刷版原版が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。このような印刷版原版は CTP (computer to plate) 版と呼ばれ、デジタルデバイスで制御された画像データに基づいてレーザー照射を行い、そのアブレーション作用によりマスク層要素から画像マスクをその場で形成する工程、その後はアナログ製版と同様に、画像マスクを介して UVA で露光する工程、および感光層および画像マスクを現像除去する工程を経て、レリーフ印刷版、すなわちフレキシソ版や樹脂凸版を得ることができる。この印刷版原版を用いることで、上記のアナログ製版方式にかかる課題を解決できるだけでなく、酸素雰囲気下で露光を行うため、酸素による重合阻害により感光層表面での光硬化が抑制され、シャープな構造のレリーフが得られる利点がある。

40

【0006】

しかし、レーザーを照射してマスク層要素をアブレーションする際に、レーザー光が感光層にダメージを与えることや、アブレーション後の感光層表面が露出するため、取扱い

50

時の耐傷保護が不十分になるという欠点があった。

【0007】

これら欠点を改善するために、感光層と画像マスク要素の間にバリア層を設けたフレキシソ印刷版原版が提案されている（例えば、特許文献2）。バリア層を設置することにより感光層の保護はなされるが、バリア層が酸素を遮断し（つまり、重合阻害の効果が少なくなる）、かつUVAを散乱させるため、シャープなレリーフが得られにくいという課題がある。

【0008】

画像マスク要素として金属蒸着膜を用い、感光層と画像マスク要素の間に、UVA吸収性のバリア層を設けたフレキシソ印刷版原版が提案されている（例えば、特許文献3）。UVA吸収性のバリア層は、金属蒸着膜でUVAが乱反射する事を防いで、画像の太りを解消する目的で設置されている。しかし、UVA吸収性を有するバリア層を設けると、必要な画像を得るにはUVAの露光量を増やす必要があり、結局の所、レリーフシャープ化の解決にはならない。

10

【0009】

特許文献4にも、紫外光吸収性のバリア層の設置を示唆したフレキシソ印刷版原版が記載されているが、ここでいう紫外光も300～400nmであり、UVAを意図している。

【特許文献1】特許第2916408号公報（第4 - 11頁）

【特許文献2】特許第2773847号公報（第3 - 9頁）

【特許文献3】特開2004 - 101751号公報（第9 - 10頁）

20

【特許文献4】特表2003 - 524212号公報（第1 - 4頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、上記問題を鑑みて、原画フィルムを必要としないでシャープな凸状のレリーフ像を形成することが可能で、取扱い性に優れた感光性印刷版原版を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するため、本発明によれば、主として以下の構成を有する感光性印刷版原版が提供される。すなわち、

30

「少なくとも、順次、支持体、感光層、バリア層およびマスク層を有する感光性印刷版原版において、バリア層が波長340nm～380nmの光に対し実質透明であり、かつ波長240nm～300nmの光に対して吸収を有することを特徴とする感光性印刷版原版。」である。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、原画フィルムを必要としないで、シャープな凸状のレリーフ像を形成することが可能な感光性印刷版原版を容易に提供することができる。さらに感光層上に感光層を保護するバリア層が設置されているので、取扱い性にも優れる。感光性の組成物を用いていれば、凸状レリーフを有するレリーフ印刷版であるフレキシソ印刷版やレタープレス版だけではなく、凹版、平版、孔版にも応用できるが、その応用範囲がこれらに限定されるものではない。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0014】

本発明における感光性印刷版原版は、支持体上に少なくとも感光層、バリア層、マスク層をこの順に積層した構成を有する。任意でマスク層上に、スリップコート層を設けてもよく、さらにスリップコート層上にカバーフィルムを設けても良い。またスリップコート

50

層を設けずに、マスク層上にカバーフィルムを設けても良い。

【0015】

マスク層は感光層の上にバリア層を介して積層される。バリア層は、マスク層と感光層間での物質移動を抑止する目的と、レーザーアブレーションや傷からの感光層表面保護の目的のために設置されるが、バリア層による酸素遮断と光の散乱により、レリーフのシャープさが損なわれやすく、特に50 μ m幅の様な狭幅の白抜き部における溝深度が浅くなるという課題があった。

【0016】

そこで、本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、波長340nm~380nmの光に対し実質透明で、かつ波長240nm~300nmの光に対して吸収を有するバリア層を設置することで、シャープな構造のレリーフを形成できることを見いだした。ここで波長340nm~380nmの光とはほぼUVAに相当し、240nm~300nmの光とはUVBおよびUVCに相当する。

10

【0017】

感光層の硬化に使用するUVAの露光光源として、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノン灯、カーボンアーク灯、ケミカル灯などがある。これらの光源はUVAにピーク波長を有するが、極微弱ながらショルダーとして短波長側のUVBを発光する場合が多い。感光層中の光重合開始剤は、光照射でラジカルを発生させ、感光層を光硬化させる機能を有する。光重合開始剤はUVAに適度な吸収を有するものを用いるが、ほとんどの場合において、短波長側のUVB~UVCでは極めて高い吸収を有する。よって、感光層は微弱なUVB~UVCを受けるだけで、その表面でのみ光硬化反応が進んでしまうため、レリーフの非シャープ化を引き起こすことが分かった。そこで、本発明者らは、バリア層にUVB~UVCの光を吸収する機能を付与することで、レリーフのシャープ化を達成することに成功した。

20

【0018】

本発明のバリア層は、UVAに相当する340nm~380nmの光に対して実質透明である。実質透明であるとは、340nm~380nmにおけるバリア層の吸光度が0.10以下であることが好ましく、0.05以下がより好ましい。吸光度を0.10以下とすることで、バリア層が光源のUVAの光を減衰させることが少なく、感光層の感度低化を抑制できる。

30

【0019】

本発明のバリア層は、UVB~UVCに相当する240nm~300nmの光に対して吸収を有する。バリア層が吸収を有するとは、240nm~300nmにおける吸光度が0.15以上であることが好ましく、0.17以上がより好ましい。吸光度を0.15以上とすることで、レリーフの非シャープ化の原因となるUVB~UVCの光を吸収が良好となり、よりシャープな構造のレリーフを形成できる。

【0020】

バリア層の吸光度は、分光光度計（例えば、U-3300形分光光度計（株）日立製作所製）を用いて、バリア層の紫外領域における透過率を測定することで求められる。吸光度と透過率の間には、下記一般式が成り立つ。

40

吸光度 = $\log(100 / \text{透過率}[\%])$

【0021】

つまり、バリア層の透過率が10%であれば、その吸光度は1.0となる。よって、バリア層の吸光度が0.10以下とは、透過率およそ80%以上を意味し、吸光度が0.15以上とは透過率およそ70%以下を意味する。

【0022】

バリア層の吸光度は、バリア層単体を用意することで測定する事ができる。また吸光度は加成性が成り立つので、バリア層と他の層（例えば感光層）との積層体の吸光度を測定した後に、バリア層のみを除去し、残存している他の層の吸光度を測定し、両者の吸光度の差を計算することによっても求めることができる。

50

【0023】

このような機能を有するバリア層は、例えば紫外線吸収化合物を含有させることによって達成できる。

【0024】

紫外線吸収化合物として、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、サリチレート系化合物、アミノ安息香酸エステル系化合物、ケイ皮酸エステルおよびその塩等が挙げられる。これらの中でも、シアノアクリレート系化合物、サリチレート系化合物、アミノ安息香酸エステル系化合物はUVA領域における吸収が少なく、UVB領域に強い吸収を有するので、好ましく用いられる。

【0025】

シアノアクリレート系化合物としては、メチル-2-シアノ-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-ジフェニルアクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-ジフェニルアクリレートが挙げられる。

【0026】

サリチレート系化合物としては、フェニルサリチレート、p-tert-ブチルフェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレート、オクチルサリチレート、エチレングリコールサリチレート、トリエタノールアミンサリチレート、ベンジルサリチレート、ホモメンチルサリチレート等が挙げられる。

【0027】

アミノ安息香酸エステル系化合物としては、p-アミノ安息香酸アミル、p-アミノ安息香酸エチルジヒドロキシプロピル、p-アミノ安息香酸グリセリル、p-アミノ安息香酸エチル、p-アミノ安息香酸オクチル、p-アミノ安息香酸オクチルジメチル等が挙げられる。

【0028】

また、(メタ)アクリル酸エステル、スチレン等のラジカル重合可能な化合物と、シアノアクリレート骨格、またはサリチレート骨格を持ち、かつラジカル重合可能な紫外線吸収剤を共重合させた高分子紫外線吸収化合物も使用できる。

【0029】

これら紫外線吸収化合物は、いずれか1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0030】

上記紫外線吸収化合物が低分子化合物である場合、成膜性を得るためにバリア層はバインダー樹脂を含有してもよい。バリア層はマスク層や感光層とともに水現像されるので、親水性樹脂が好ましく用いられる。このようなバインダー樹脂として、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、部分鹸化ポリ酢酸ビニル(部分鹸化ポリビニルアルコール)、セルロース樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンオキサイドの如き親水性基を導入したポリアミド樹脂、エチレン/酢酸ビニル共重合体が好ましく用いられる。

【0031】

また、バリア層は界面活性剤、粘着防止剤、安定剤などの添加剤を含有させることも任意である。紫外線吸収化合物の他層への拡散移動を防止するために、バリア層に架橋剤を添加して、架橋構造を導入しても良い。上層であるマスク層および/または下層である感光層との密着力を向上させる目的で、アミン化合物やフェノール樹脂などの接着成分をバリア層に添加してもよい。

【0032】

バリア層の膜厚は0.1 μ m~6 μ mが好ましく、0.5 μ m~3 μ mがより好ましい。6 μ m以下であれば、バリア層での光の散乱によるレリーフの著しい非シャープ化を防止でき、また材料コスト面でも有利である。また、0.1 μ m以上であれば、バリア層の形成が容易である。

【0033】

本発明における感光層とは、300~500nmの光、特に340~380nmのUV

10

20

30

40

50

Aを照射することにより、光硬化する層で、一般に担体樹脂、エチレン性不飽和モノマーおよび光重合開始剤を少なくとも含有する感光性樹脂組成物からなる。

【0034】

エチレン性不飽和モノマーとは、ラジカル重合により架橋可能な物質である。ラジカル重合により架橋可能な物質であれば、特に限定されるものではないが、一般に次のようなものを挙げることができる。2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、-ヒドロキシ-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタレートなどの水酸基を有する(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等のシクロアルキル(メタ)アクリレート、クロロエチル(メタ)アクリレート、クロロプロピル(メタ)アクリレート等のハロゲン化アルキル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレートなどのフェノキシアルキル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングレコール(メタ)アクリレートなどのアルコキシアルキレングリコール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミドのような(メタ)アクリルアミド類、2,2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2,2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、などのエチレン性不飽和結合を1個だけ有する化合物、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレートのようなポリエチレングリコールのジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートのようなポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルに不飽和カルボン酸や不飽和アルコールなどのエチレン性不飽和結合と活性水素を持つ化合物を付加反応させて得られる多価(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートなどの不飽和エポキシ化合物とカルボン酸やアミンのような活性水素を有する化合物を付加反応させて得られる多価(メタ)アクリレート、メチレンビス(メタ)アクリルアミドなどの多価(メタ)アクリルアミド、ジビニルベンゼンなどの多価ビニル化合物、などの2つ以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物などが挙げられる。

【0035】

これらエチレン性不飽和モノマーの含有量は、感光層の10~80重量%の範囲にあることが好ましい。より好ましくは10~60重量%である。感光層中のエチレン性不飽和モノマーの含有量が10重量%以上であると、光重合によって生成する架橋構造の密度が不足することがなく、インキの希釈溶剤や希釈モノマーに対して膨潤し難くなり、印刷中にベタ部の膨潤破壊、印刷不良を生ることもない。80重量%以下とすることで光重合によって生成する架橋構造の密度が過剰とならないために、製版されたレリーフが脆くならず、そのため印刷中にレリーフにクラックが入るなどの問題が発生することがないので好ましい。

【0036】

光重合開始剤とは、光によって重合性の炭素-炭素不飽和基を重合させることができるものであれば特に限定されない。なかでも、光吸収によって、自己分解や水素引き抜きに

10

20

30

40

50

よってラジカルを生成する機能を有するものが好ましく用いられる。例えば、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、ベンジル類、アセトフェノン類、ジアセチル類などある。これらの光重合開始剤は、感光層中に好ましくは0.01～10重量%の範囲で使用される。

【0037】

感光層の担体樹脂としては、使用するインキによって、使い分けられるのが一般的である。水性インキやUVインキを使用するフレキソ印刷版を得る場合には、担体樹脂として、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴム、イソプレンゴム、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、ブタジエン-アクリル酸共重合体などのジエン類の共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのオレフィン類の共重合体などのエラストマーが使用される。油性インキやUVインキを使用するレタープレス版の場合は、水溶性ポリアミド樹脂、部分ケン化ポリ酢酸ビニルなどの親水性樹脂が使用される。

10

【0038】

これらの担体樹脂は、感光層中に好ましくは10～80重量%であることが好ましく、より好ましくは30～70重量%である。担体樹脂の含有量がかかる範囲内であれば、刷版の柔軟性あるいは耐刷性が低下することもなく、現像性も低下することもない。

【0039】

概して、担体樹脂として親水性樹脂が用いられるレタープレス版は水現像可能であり、エラストマーが用いられるフレキソ版は、エラストマーを溶解する有機溶剤（例えば、トリクロロエチレン）で現像可能である。フレキソ版に水現像性を付与するには、感光層に水分散性ラテックスを添加する、またはエラストマーを親水化変性することで達成できる。さらに低分子の液状ゴムや親水性樹脂を添加することにより、水現像性を向上させることができる。

20

【0040】

水分散性ラテックスとは水分散ラテックスからその大部分を占める水を除いて得られる重合体そのものをいい、水分散ラテックスとは重合体粒子を分散質として水中に分散したものをいう。水分散ラテックスは重合体粒子の電気的反発力により分散しており、この電荷は乳化剤、保護コロイド、ポリマーなどの電離や吸着により引き起こされているものである。水分散ラテックスは水を蒸発すると、水分散性ラテックスとなり、連続皮膜を形成する性質を有するものである。しかしながらここで使用する水分散性ラテックスは、重合体の架橋密度が高く連続皮膜を形成しにくいものが好ましく用いられる。

30

【0041】

このような水分散性ラテックスとして、具体的には、ポリブタジエンラテックス、天然ゴムラテックス、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス、ポリクロロプレンラテックス、ポリイソプレンラテックス、ポリウレタンラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体ラテックス、ビニルピリジン重合体ラテックス、ブチル重合体ラテックス、チオコール重合体ラテックス、アクリレート重合体ラテックスなどのラテックス重合体やこれら重合体にアクリル酸やメタクリル酸などの他の成分を共重合して得られる重合体が挙げられる。この中でも分子鎖中にブタジエン骨格またはイソプレン骨格を含有する水分散性ラテックスが、硬度の点から好ましく用いられる。具体的には、ポリブタジエンラテックス、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体ラテックス、ポリイソプレンラテックスが好ましい。

40

【0042】

水分散性ラテックスの使用量は感光層中に50重量%以下が好ましい。50重量%以下とすることで、十分な形態保持性が得られる。さらに、水現像性向上とゴム弾性付与の観点からは、5～50重量%がより好ましい。

【0043】

液状ゴムとして液状ポリブタジエンや液状ポリイソプレンが好ましく用いられ、中でも

50

水酸基や(メタ)アクリル基の如き反応性の官能基を有するものがより好ましく用いられる。

【0044】

その他の成分として、相溶性、柔軟性を高めるための相溶化剤としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの多価アルコール類を添加してもよく、熱安定性を上げる為に、従来公知の重合禁止剤を添加することができる。好ましい重合禁止剤としては、フェノール類、ヒドロキノン類、カテコール類などが挙げられる。また、染料、顔料、界面活性剤、紫外線吸収剤、香料、酸化防止剤などを添加することもできる。

【0045】

感光層の厚さは、被印刷体や印刷機、レタープレスかフレキソ版かによって異なるが、0.2mm~6mmの範囲が好ましい。0.2mm以上とすることで、レリーフ印刷版の形成するに足る段差の凹凸を形成できる。6mm以下とすることで、版材コスト面で有利であるだけでなく、印刷版の重量を抑制することができ、取扱いが容易になる。レリーフ印刷版の版厚で6mmを超える版厚を必要とする場合は、その超過厚さ分を軽量のクッション材を貼り付けることで対応できる。

【0046】

本発明におけるマスク層は、(1)赤外レーザーを効率よく吸収して、その熱によって瞬間的に該層の一部または全部が蒸発または融除し、レーザーの照射部分と未照射部分の光学濃度に差が生じる、すなわち照射部分の光学濃度の低下が起こる働きと、(2)紫外光を実用上遮断する働きを有するものである。ここでいう紫外光とは特にUVAを指すが、UVBおよびUVCに対しても実用上遮断する働きを有することが好ましい。

【0047】

マスク層は、赤外レーザーを吸収し熱に変換する機能を有する赤外線吸収物質の他に、好ましくは、熱によって蒸発、融除する機能を有する熱分解性化合物と紫外光を遮断する機能を有する紫外線吸収物質を含有する。

【0048】

ここで、紫外光を遮断する機能を有するとは、マスク層の光学濃度(optical density)が1.5以上のことを指し、2.0以上であることがより好ましい。光学濃度は一般にDで表され、以下の式で定義される。

$$D = \log_{10} (100 / T) = \log_{10} (I_0 / I)$$

(ここで、Tは透過率(単位は%)、 I_0 は透過率測定の際の入射光強度、Iは透過光強度である)。

【0049】

光学濃度の測定には、入射光強度を一定にして透過光強度の測定値から算出する方法と、ある透過光強度に達するまでに必要な入射光強度の測定値から算出する方法が知られているが、本発明における光学濃度は前者の透過光強度から算出した値をいう。

【0050】

光学濃度は、オルソクロマチックフィルターを用いて、マクベス透過濃度計「TR-927」(コルモルゲンインスツルメンツ(Kollmorgen Instruments Corp.)社製)を用いることで測定することができる。

【0051】

赤外線吸収物質としては、赤外光を吸収して熱に変換し得る物質であれば、特に限定されるものではない。例えば、カーボンブラック、アニリンブラック、シアニンブラック等の黒色顔料、フタロシアニン、ナフトロシアニン系の緑色顔料、ローダミン色素、ナフトキノ系色素、ポリメチン系染料、ジイモニウム塩、アゾイモニウム系色素、カルコゲン系色素、カーボングラファイト、鉄粉、ジアミン系金属錯体、ジチオール系金属錯体、フェノールチオール系金属錯体、メルカプトフェノール系金属錯体、アリアルアルミニウム金属塩類、結晶水含有無機化合物、硫酸銅、硫化クロム、珪酸塩化合物や、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化タンゲステン等の金属酸化

10

20

30

40

50

物、これらの金属の水酸化物、硫酸塩、さらにビスマス、スズ、テルル、鉄、アルミの金属粉などが挙げられる。

【0052】

これらのなかでも、光熱変換率および、経済性、取扱い性、および後述する紫外線吸収機能の面から、カーボンブラックが特に好ましい。カーボンブラックは、その製造方法からファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、ランプブラック等に分類されるが、ファーネスブラックは粒径その他の面で様々なタイプのものが市販されており、商業的にも安価であるため、好ましく使用される。

【0053】

赤外線吸収物質の使用量は、マスク層の全組成物に対して2～75重量%が好ましく、5～70重量%がより好ましい。2重量%以上であれば光熱変換が効率良く行われ、75重量%以下であれば他の成分が不足して、マスク層に傷がつきやすいという問題が生じない。

10

【0054】

マスク層に好ましく使用される熱分解性化合物としては、例えば、硝酸アンモニウム、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、ニトロセルロース等のニトロ化合物や有機過酸化物、ポリビニルピロリドン、アゾ化合物、ジアゾ化合物あるいはヒドラジン誘導体、アクリル樹脂、および金属あるいは金属酸化物が挙げられるが、溶液の塗工性の面などから高分子化合物であるポリビニルピロリドンやニトロセルロース、アクリル樹脂が好ましい。

【0055】

なかでも、アクリル樹脂はその熱分解温度が190～250と適度な熱安定性を有するので、熱分解性化合物として特に好ましく用いられる。アクリル樹脂とは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルからなる群から選ばれる1つ以上のモノマーの重合体あるいは共重合体のことをいう。

20

【0056】

これら熱分解性化合物の含有量は、マスク層の全組成物に対して80重量%以下が好ましく、15～60重量%がより好ましい。含有量が80重量%以下であれば、後述する光熱変換物質の低下に伴い熱分解性化合物の分解がうまくできないという問題が発生しない。

【0057】

マスク層に好ましく使用される紫外線吸収物質としては特に限定されないが、好ましくは、300nm～400nmの領域に吸収を有する化合物である。例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、カーボンブラック、および赤外線吸収物質で列挙した金属あるいは金属酸化物などを挙げることができる。なかでもカーボンブラックは、紫外光領域だけでなく赤外光領域にも吸収特性があり、光熱変換物質としても機能するので、特に好ましく用いられる。

30

【0058】

紫外線吸収物質の含有量は、マスク層の全組成物に対して0.1重量%～75重量%が好ましく、1～50重量%がより好ましい。使用量が0.1重量%以上であれば必要な光学濃度が得られ、75重量%以下であれば他の成分が不足してマスク層に傷がつきやすいという問題が生じない。

40

【0059】

マスク層の耐キズ性を強化するために、バインダーとして硬化性の樹脂を用いてもよい。樹脂の硬化方法は特に限定されないが、マスク層が紫外光を吸収する機能を有するので光硬化は困難あるいは不効率であるため、熱硬化が好ましい。バインダーとして用いる熱硬化樹脂としては、例えば、多官能イソシアネートおよび多官能エポキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物と、尿素系樹脂、アミン系化合物、アミド系化合物、水酸基含有化合物、カルボン酸化合物、チオール系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物との組み合わせが挙げられる。

【0060】

50

多官能イソシアネート系化合物を用いた場合、反応が短時間で完結しないので、高温でキュアする必要があるが、熱分解性化合物としてニトロセルロースを用いる場合、その分解温度が180 であるため、それ以上の温度でキュアすることができないという制約がある。従って、架橋方法としては、多官能エポキシ化合物と、尿素系樹脂、アミン系化合物、アミド系化合物、水酸基含有化合物、カルボン酸化合物、チオール系化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物との組み合わせが好ましく使用される。

【0061】

これら熱硬化性樹脂の含有量は、マスク層の全組成物に対して75重量%以下が好ましく、60重量%以下がより好ましい。75重量%以下であればマスク層のレーザーアブレーション性を損なうことがない。

10

【0062】

また、赤外線吸収物質としてカーボンブラックのような顔料を用いる場合は、その分散を行いやすくするため、可塑剤、界面活性剤や分散助剤を添加しても良い。

【0063】

マスク層の厚さは0.1 μ m~6 μ mが好ましく、0.5 μ m~3 μ mがより好ましい。6 μ m以下であれば、マスク層のレーザーアブレーション性の著しい低下を防止でき、また材料コスト面でも有利である。また、0.1 μ m以上であれば、目的とする光学濃度が得られ、また膜強度低下によるマスク層破断を防止できる。

【0064】

本発明における支持体を使用する素材は特に限定されないが、寸法安定なものが好ましく使用され、例えばスチール、ステンレス、アルミニウムなどの金属、ポリエステル(例えば、PET、PBT、PAN)やポリ塩化ビニルなどのプラスチック樹脂、スチレン-ブタジエンゴムなどの合成ゴム、ガラスファイバーで補強されたプラスチック樹脂(エポキシ樹脂やフェノール樹脂など)が挙げられる。これらの中でも、PET(ポリエチレンテレフタレート)フィルムやスチール基板が好ましく用いられる。支持体の形態は、感光層がシート状であるかスリーブ状であるかによって適したものを選択すれば良い。支持体の厚みは特に限定がないが、取扱いの面から0.05mm~0.5mmが好ましい。

20

【0065】

感光層と支持体との間に、両層間の接着力を強化する目的で、接着層を設けても良い。

【0066】

レリーフが形成される感光層は、そのレリーフ表面がインキ着肉部として機能する。レリーフ表面への傷や凹み防止の目的で、感光層表面にカバーフィルムを設けても良い。カバーフィルムの厚さは、傷や凹み防止の観点から25 μ m以上が好ましく、取扱い性の観点から500 μ m以下が好ましい。50~200 μ mがより好ましい。カバーフィルムは、プレーンフィルムでもよいが、ケミカルマット化フィルム、コーティングマット化フィルム、練り混みマット化フィルム、プラストマット化フィルムなど表面に凹凸形状を有するマット化フィルムを用いてもよい。

30

【0067】

マスク層とカバーフィルムとの間に、カバーフィルムの剥離性を制御する目的で、スリップコート層を設けても良い。スリップコート層に使用される材料としては、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、部分鹸化ポリビニルアルコール、ヒドロシキアルキルセルロース、アルキルセルロース、ポリアミド樹脂などであり、水に溶解または分散可能で、粘着性の少ない樹脂を主成分とすることが好ましい。これらの中で、粘着性の面から、鹸化度60~99モル%の部分鹸化ポリビニルアルコール、アルキル基の炭素数が1~5のヒドロシキアルキルセルロースおよびアルキルセルロースが特に好ましく用いられる。これら樹脂類の使用量は、スリップコート層の30重量%以上が好ましく、70重量%以上がより好ましい。使用量が30重量%以上であれば、均一な皮膜を形成することができ、マスク層/カバーフィルムを無理なく剥離することが可能となる。剥離性を制御するために、例えばリン酸エステルなどの界面活性剤を添加しても良い。

40

【0068】

50

スリップコート層の膜厚は6 μ m以下が好ましく、0.1 μ m以上3 μ m以下がより好ましい。6 μ m以下であれば、下層のマスク層のレーザーアブレーション性を著しく損なうことがない。また、0.1 μ m以上であれば、スリップコート層の形成が容易である。

【0069】

感光性印刷版原版からカバーフィルムを剥離速さ200mm/分で剥離する時、1cm当たりの剥離力が4.5~200mN/cmであることが好ましく、9~150mN/cmがさらに好ましい。4.5mN/cm以上であれば、意図せずカバーフィルムが剥離してしまうことがなく、200mN/cm以下であれば無理なくカバーフィルムを剥離することができるので好ましい。

【0070】

次に本発明の感光性印刷版原版の好ましい製造方法を記載する。

【0071】

第1の例は、支持体上に感光層、バリア層、マスク層、スリップコート層およびカバーフィルムを順次積層した構造を有する原版である。カバーフィルム上に順次コーティング法で、スリップコート層、マスク層およびバリア層を積層したマスクシートと、支持体上に感光層を積層した感光性樹脂シートとをラミネートすることによって得ることができる。

【0072】

感光性樹脂シートを形成する方法としては、担体樹脂をその樹脂を溶解できる溶剤に溶解した後に、あるいは加熱して担体樹脂を軟化させた後に、エチレン性不飽和モノマー、光重合開始剤を添加して充分攪拌し、感光性樹脂組成物溶液あるいは感光性樹脂混合物を得て、接着剤を塗布した支持体上に流延あるいは溶融押し出しすることにより得ることができる。溶媒を存在する場合は、流延あるいは溶融押し出し前や後に溶媒を除去する工程を設けても良い。

【0073】

水現像可能なフレキソ版用の感光性樹脂シートを形成する場合、予め水分散性ラテックスとエチレン性不飽和モノマー、必要により液状ゴムを混合したラテックス混合物を用意しておくのが好ましい。このラテックス混合物は水分散ラテックスと光重合性不飽和化合物、必要により液状ゴムを混合し、乾燥機で脱水させることによって得られる。このようにすることで、水分散性ラテックスにエチレン性不飽和モノマーが吸着された状態になり、水分散性ラテックスの融着を防止することができる。上記ラテックス混合物に、ゴム、光重合開始剤、必要により親水性ポリマー、さらにエチレン性不飽和モノマー、液状ゴムなどを混練することにより、感光性樹脂組成物を得ることができる。混練設備としては、2軸押出機、単軸押出機、ニーダー、パンバリーミキサーなどが挙げられるが特に限定するものではない。上記感光性樹脂組成物を、接着層を塗布した支持体に、押出機により溶融押し出しすることで、水現像可能なフレキソ版の感光性樹脂シートを形成することができる。

【0074】

マスクシートと感光性樹脂シートをラミネートする方法としては特に限定されず、例えば、感光層あるいはバリア層の表面を水および/またはアルコールで膨潤させ、マスクシートと感光性樹脂シートを貼り合わせる方法、感光層と同じ、あるいは類似組成の高粘度の液体を、感光性樹脂シートとマスクシートの間に流し込んで両者を貼り合わせる方法、常温下あるいは加熱しながらプレス機でプレスする方法、カレンダーロールでカレンダーする方法などがある。

【0075】

第2の例は、支持体上に感光層、バリア層およびマスク層を順次積層した構造を有する原版である。まず、支持体上に感光層を積層した感光性樹脂シートに、バリア層の成分が溶解している液をコーティング、乾燥させて、次いで、マスク層の成分が溶解あるいは分散している液をコーティング、加熱して硬化させる事によって得ることができる。

【0076】

10

20

30

40

50

別の方法として、剥離紙に同様のコーティング法でマスク層およびバリア層を順次積層したマスクシートを用意し、次いで、支持体上に感光層を積層した感光性樹脂シートとマスクシートとを、感光層がバリア層と接するようにラミネートした後、剥離紙を剥離することによって得ることもできる。剥離した剥離紙は、同目的で再利用できるという利点がある。

【0077】

第3の例は、支持体上に感光層、バリア層、マスク層およびスリップコート層を順次積層した構造を有する原版である。この原版は、第1の例で得られた原版からカバーフィルムを剥離することによって得ることができる。この例では、カバーフィルムを再利用できるという利点がある。

【0078】

第4の例は、支持体上に感光層、バリア層、マスク層およびカバーフィルムを順次積層した構造を有する原版である。カバーフィルム上に順次コーティング法でマスク層およびバリア層を積層したマスクシートと、支持体上に感光層を積層した感光性樹脂シートとをラミネートすることによって得ることができる。

【0079】

以上のようにして得られた感光性樹脂印刷版原版は、下記する工程を経て、レリーフ印刷版を製造することができる。

【0080】

本発明におけるレリーフ印刷版の製造方法は、(1)上述の感光性印刷版原版を用い、(2)赤外レーザーでマスク層に像様照射することによって画像マスクを形成する工程、(3)形成された画像マスク側からUVAに極大ピークを有する光源で露光し、感光層に潜像を形成する工程、(4)水を主成分とする液により現像処理し、画像マスクおよびUVA未露光部の感光層を除去する工程からなる。

【0081】

感光性印刷版原版がカバーフィルムを有する場合には、これを剥離した後、マスク層に赤外レーザーを像様照射して、画像マスクを形成することが好ましい。より好ましくは、スリップコート層とカバーフィルムを有する感光性印刷版原版からカバーフィルムのみを剥離した後、マスク層に赤外レーザーを像様照射して、画像マスクを形成することである。

【0082】

(2)赤外レーザーでマスク層に像様照射して画像マスクを形成する工程とは、赤外レーザーを画像データに基づきON/OFFさせて、マスク層に対して走査照射する工程のことである。マスク層は、赤外レーザーが照射されると赤外線吸収物質の作用で熱が発生し、その熱の作用で熱分解性化合物が分解してマスク層が除去、すなわちレーザー融除される。レーザー融除された部分は、光学濃度が大きく低下し、紫外光(特にUVA)に対して実質透明になる。画像データに基づき、マスク層を選択的にレーザー融除する事によって、感光層に潜像を形成しうる画像マスクが得られる。

【0083】

赤外レーザー照射には、発振波長が750nm~3000nmの範囲にあるものが用いられる。このようなレーザーとしては、例えば、ルビーレーザー、アレキサンドライトレーザー、ペロブスカイトレーザー、Nd-YAGレーザーやエメラルドガラスレーザーなどの固体レーザー、InGaAsP、InGaAsやGaAsAlなどの半導体レーザー、ローダミン色素のような色素レーザーなどが挙げられる。またこれらの光源をファイバーにより増幅させるファイバーレーザーも用いることができる。なかでも、半導体レーザーは近年の技術的進歩により、小型化し、経済的にも他のレーザー光源よりも有利であるので好ましい。また、Nd-YAGレーザーも高出力であり、歯科用や医療用に多く利用されており、経済的にも安価であるので好ましい。また、ファイバーレーザーは焦点深度が深く、版厚が大きいレリーフ印刷版に対して好ましく用いられる。

【0084】

10

20

30

40

50

(3) 画像マスク側からUVAに極大ピークを有する光源で露光し、感光層に潜像を形成する工程とは、上記の方法でレーザー照射された感光性印刷版材に、UVA、好ましくは340～380nmの波長の紫外光を、レーザーにより画像が形成された画像マスクを通して全面に露光し、画像マスクにおけるレーザー融除部の下部の感光層を選択的に光硬化する工程である。

【0085】

露光の際、感光性樹脂印刷版材のサイド面からも紫外光が入り込むので、紫外光が透過しないカバーでサイド面を覆うようにしておくのが良い。UVAに極大ピークを有する光源として、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノン灯、カーボンアーク灯、ケミカル灯などが使用できる。UVAで露光された部分の感光層は、現像液により溶出分散できない物質に変化する。

10

【0086】

(4) 水を主成分とする液により現像処理し、画像マスクおよびUVA未露光部の感光層を除去する工程は、例えば、感光層を溶解分散可能な水を主成分とする現像液を持つブラシ式洗い出し機やスプレー式洗い出し機を用いて現像することで達成される。この工程を経て、UVAで露光された部分が残存し、凹凸状のレリーフが画像状にレリーフ印刷版が得られる。

【0087】

スリップコート層を有する場合、(4)の現像工程で除去されることが好ましい。

【0088】

水を主成分とする現像液には、水道水、蒸留水、水のいずれかを主成分とし、炭素数1～6のアルコールを含有してもよい。ここで、主成分とは、70重量%以上であることを言う。また、これらの液に感光層、バリア層、マスク層やスリップコート層の成分が混入したのも使用できる。

20

【0089】

現像液の温度は20 から70 が好ましい。20 以上であれば、現像水の温度管理が容易であるし、70 以下であれば現像液による火傷を防ぐことができる。

【0090】

フレキシ版の用に版厚の厚い感光性印刷版原版を用いる場合は、支持体側からUVAを露光し、フロア部分を光硬化させる裏露光工程を設けても良い。裏露光工程は、工程(2)の前、工程(2)と同時、工程(2)と工程(3)の間、工程(3)と同時、あるいは工程(3)と工程(4)の間で行うことができるが、工程(2)の前、あるいは工程(2)と工程(3)の間に行うことが好ましい。

30

【0091】

その後、必要に応じ、版面に付着している現像液を乾燥する処理、得られたレリーフ印刷版をさらにUVAで露光する後露光工程を行うことができる。また追加で、UVCで露光して版表面の粘着性除去処理等を行うこともできる。

【0092】

本発明の製造方法で製造されたレリーフ印刷版は、印刷機に装着できるレタープレス版あるいはフレキシ印刷版として好ましく使用される。

40

【実施例】

【0093】

以下、実施例をもって詳しく本発明を述べる。

【0094】

参考例1：水分散性ラテックス/親水性モノマー/液状ゴム混合物-1の製造

“ラックスター”DM811(大日本インキ化学(株)製、カルボキシ変性ポリブタジエンラテックス、固形分濃度:50.5%) : 99重量部(固形分で50重量部)、親水性モノマー成分である“ライトアクリレート”P400A(共栄社化学(株)製、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート) : 16重量部および液状ゴムであるBAC-45(大阪有機化学工業(株)製、末端水酸基変性したポリブタジエンオリゴマーのジア

50

クリレート) : 22重量部を混合して、120 に加熱した乾燥機中で攪拌しながら4時間乾燥し、水分を蒸発させて水分分散性ラテックス/親水性モノマー/液状ゴム混合物-1を得た。この混合物1の水分率をカール・フィッシャー水分率計で測定したところ0.5%であった。

【0095】

参考例2 : 水現像可能なフレキシ版の感光性樹脂組成物-1の調製

“Nipol”1043(ニトリル量29%のニトリルゴム、日本ゼオン(株)製) : 70重量部を120 に加熱した200mlの容量を持つラボニーダーミル((株)トーション社製)で5分間混練した。この後、上記水分分散性ラテックス/親水性モノマー/液状ゴム混合物-1を88.4重量部および疎水性モノマーである“ライトエステル”1,9ND(共栄社化学(株)製、1,9ノナンジオールジメタクリレート) : 8重量部をラボニーダーミルに投入し、さらに120 で15分間混練した。その後、“イルガキュア”651(ベンジルジメチルケタール、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製) : 1.0重量部、“チヌビン”326(紫外線吸収剤、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製) : 0.025重量部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル : 0.4重量部を添加して5分間混練し、感光性樹脂組成物-1を得た。

10

【0096】

参考例3 : 接着層を塗布した支持体-1の作製

“パイロン”31SS(飽和共重合ポリエステル樹脂の30%溶液、東洋紡績(株)製)76重量部、“ブレンマー”PDE-150(トリエチレングリコールジメタクリレート、日本油脂(株)製)7重量部およびベンゾインエチルエーテル(和光純薬工業(株)製)2重量部を混合し、70 で3時間加熱後、25 に冷却した後に、“コロネート”3015E(多官能イソシアネートの50%溶液、日本ポリウレタン(株)製)4重量部を添加して、接着層組成物を得た。支持体として“ルミラー”125S10(厚さ125μmのポリエチレンテレフタレートフィルム、東レ(株)製)を用い、その上に上記接着層組成物をパーコーターで塗布し、180 で2分乾燥して接着層を形成した。得られた接着層の厚みは20μmであった。

20

【0097】

参考例4 : スリップコート層用の塗工液-1の調製

“ゴーセノール”KH-17(鹸化度78.5%~81.5%の部分鹸化ポリビニル酢酸ビニル、日本合成化学(株)製)6重量部を、水/メタノール/n-プロパノール/n-ブタノールの混合溶媒(比率は7:4:4:1)94重量部中に、70 で3時間加熱溶解させた後に、“プライサーフ”A212C(ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのリン酸エステル、第一工業製薬(株)製)を1重量部添加し、スリップコート層用の塗工液-1を得た。

30

【0098】

参考例5 : マスク層用の塗工液-1の調製

メタクリル酸メチルと2-エチルヘキシルメタクリレートの共重合体(共重合比:95/5、重量平均分子量29万)10重量部と“Nipol”1042(ニトリル量33.5%のニトリルゴム、日本ゼオン(株)製)8重量部をメチルイソブチルケトン85重量部に、70 で5時間加熱溶解後、25 に冷却して得られたポリマー溶液に“MA100”(カーボンブラック、三菱化学(株)製)15重量部を添加し、ホモジナイザーで15000rpmで30分間攪拌し、カーボンブラックの予備分散液を得た。次いで、上記予備分散液に可塑剤ATBC(アセチルクエン酸トリブチル、(株)ジェイ・プラス製)1.4重量部およびポリアミン系分散剤を0.2重量部添加し、3本ロールミルを用いて混練分散させた。さらにこの分散液にメチルイソブチルケトンを80重量部添加し、30分間攪拌した。その後、固形分濃度が18重量%になるようにさらにメチルイソブチルケトンを添加し、マスク層用の塗工液-1を得た。

40

【0099】

参考例6 : 積層フィルム-1の作製

50

カバーフィルムである厚さ100 μm のケミカルマット化ポリエステルフィルム（表面粗さRa：0.4 μm ）上に、参考例4で調製したスリップコート層用の塗工液-1を乾燥膜厚0.35 μm になるようにパーコーターで塗布し、100で60秒間乾燥した。その上に、参考例5で調製したマスク層用の塗工液-1を乾燥膜厚2.0 μm になるように塗布し、120で600秒乾燥し、カバーフィルム/スリップコート層/マスク層からなる積層フィルム-1を得た。積層フィルム-1の光学濃度をマクベス透過濃度計TR-927（オルソクロマチックフィルター）で測定したところ、2.50であった。また、カバーフィルムのみ光学濃度は0.05であることから、スリップコート層とマスク層の光学濃度は2.45と計算できる。

【0100】

<比較例1>

“ゴーセファイマー”LL-02（日本合成化学（株）製、ケン化度45～51モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニルの水/メタノール10%溶液）33重量部、および親水性ポリアミド（-カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩/数平均分子量1000の、-ジアミノプロピルポリオキシエチレンとアジピン酸の等モル塩=20/20/60（重量比）の共重合ポリアミド）11.7重量部を、水/エタノール=50/50（重量比）の混合溶剤に固形分濃度15重量%となるように70で3時間溶解し、バリア層（1）用の塗工液-1を調製した。

【0101】

参考例6で作製した積層フィルム-1のマスク層-1塗工面側に、上記バリア層（1）用の塗工液-1を、乾燥膜厚1.5 μm になるように塗布し、120で600秒乾燥し、カバーフィルム/スリップコート層/マスク層/バリア層（1）からなる積層フィルム-2を得た。

【0102】

参考例2で調製した感光性樹脂組成物-1を、参考例3で作製した接着層を塗布した支持体-1と、上記積層フィルム-2との間に挟み、110に加熱したプレス機で全体の厚さが1.24mmになるようにプレスし、カバーフィルム/スリップコート層/マスク層/バリア層（1）/感光層/接着層/支持体の積層体である感光性印刷版原版（1）を得た。

【0103】

また厚さ6 μm のポリプロピレン“トレファン”上にバリア層（1）を乾燥膜厚1.5 μm なるように塗布し、U-3300型分光光度計（（株）日立製作所製）にて波長240nm～400nmにおける吸光度を測定した。レファレンスとしてバリア層塗工前のポリプロピレンフィルム“トレファン”を用いて、バックグランド補正した。バリア層（1）の吸光度は、波長340nm～380nmの範囲では最大で0.04（340nm）、波長240nm～300nmの範囲では最大で0.08（240nmにおいて）であり、バリア層（1）は測定全範囲で実質透明であった。

【0104】

高輝度ケミカル灯“TLK-40W 10R”（Phillips社製）を備えたバッチ式製版機“GP500”（東レ（株）製）を用い、感光性印刷版原版（1）の支持体側から、UVAの積算光量333 mJ/cm^2 相当の裏露光を行った。次いで、感光性印刷版原版（1）からカバーフィルムを剥離した後、赤外線発光領域を有するファイバーレーザーを備えた外面ドラム型プレートセッター“CDI SPARK”（エスコ・グラフィックス（株）製）に、支持体側がドラムに接するように装着し、解像度156線のテストパターン（ベタ部、1%～99%網点、1～8ポイントの細線、50 μm 幅の白抜き部分を有する）を描画し、マスク層から画像マスクを形成した。レーザー出力11.5W、ビーム数4本、ドラム回転数600rpmの条件で、ベタ部のマスク層が実質上レーザー融除され、下層の感光層表面へのレーザー掘削や描画パターンの歪みなどのレーザー出力過多による弊害は発生しなかった。

【0105】

10

20

30

40

50

続いて、画像マスク側から、上記裏露光に用いた製版機にてUVA積算光量15000 mJ/cm²相当の全面露光を行い、感光層に画像マスクに対してネガの潜像を形成した。

【0106】

次いで、バッチ式製版機“GPP500”（東レ（株）製）のブラシ式現像ユニットを用いて、画像マスクと未硬化の感光層の現像を行った。現像水として、高密度粉石鹼（ニッサン石鹼（株）製）を0.2%含有する50の水道水を用い、現像時間は7分に設定した。現像ブラシとして、ブラシ長16mmのPBT（ポリブチレンテレフタレート）を集積した現像ブラシを用いた。現像した版は水リンスして版表面の現像水を洗い流した後、60で10分間乾燥し、次いで乾燥済みの版をUVA積算光量10000mJ/cm²相当の露光を行い、フレキソ機で印刷可能なフレキソ印刷版（1）を得た。

10

【0107】

得られたフレキソ印刷版（1）のレリーフを観察したところ、2%網点を再現しており、かつ100μm幅白抜き部の溝深度は35μmとシャープなレリーフ形成がなされていた。しかし、より微細なレリーフ画像である50μm幅白抜き部の溝深度は15μmであった。これは例えば2ポイントのような最微細の白抜き文字を印刷することは可能なレベルであるが、精度の悪い印刷機を用いたりした場合や印刷機の印圧を強くした場合には印刷文字つぶれやすく、安定した印刷が困難である。

【0108】

<実施例1>

比較例1で調製したバリア層（1）用の塗工液-1：100重量部に対し、UVB吸収剤である“SEESORB”501（シプロ化成（株）製、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート）0.75重量部を添加し、40で3時間攪拌し、バリア層（2）用の塗工液-2を得た。

20

【0109】

参考例6で作製した積層フィルム-1のマスク層塗工面側に、上記バリア層（2）用の塗工液-2を、乾燥膜厚1.5μmになるように塗布し、120で600秒乾燥し、カバーフィルム/スリップコート層/マスク層/バリア層（2）からなる積層フィルム-3を得た。

【0110】

参考例2で調製した感光性樹脂組成物-1を、参考例3で作製した接着層を塗布した支持体-1と、上記積層フィルム-3との間に挟み、110に加熱したプレス機で全体の厚さが1.24mmになるようにプレスし、カバーフィルム/スリップコート層/マスク層/バリア層（2）/感光層/接着層/支持体の積層体である感光性印刷版原版（2）を得た。

30

【0111】

また厚さ6μmのポリプロピレン“トレファン”上にバリア層（2）を乾燥膜厚1.5μmになるように塗布し、U-3300型分光光度計（（株）日立製作所製）にて波長240nm~400nmにおける吸光度を測定した。レファレンスとしてバリア層塗工前のポリプロピレンフィルム“トレファン”を用いて、バックグランド補正した。バリア層（2）の吸光度は、波長340nm~380nmの範囲では最大で0.08（340nmにおいて）で有り実質透明であるが、波長240nm~300nmの範囲では最小でも0.18（300nmにおいて）であり、吸収を有する。

40

【0112】

このようにして得られた感光性印刷版原版（2）を比較例1と同様の条件で製版し、フレキソ印刷機で印刷可能なフレキソ印刷版（2）を得た。

【0113】

得られたフレキソ印刷版（2）のレリーフを観察したところ、2%網点を再現しており、かつ100μm幅白抜き部の溝深度は35μmとシャープなレリーフ形成がなされていた。また、より微細なレリーフ画像である50μm幅白抜き部の溝深度は25μmであり

50

、バリア層が240nm～300nmにおいて実質吸収を有さない比較例1における15μmに比べて深く、例えば2ポイントのような最微細の白抜き文字を、印刷機や印刷条件によらず安定して印刷できるレベルである。

【0114】

これは感光層に接するバリア層が、レリーフの非シャープ化に作用するUVB～UVCの光を効率よく吸収、遮蔽したためである。

【0115】

<比較例2>

参考例2で調製した感光性樹脂組成物-1を、参考例3で作製した接着層を塗布した支持体-1と、参考例6で作製した積層フィルム-1との間に挟み、110℃に加熱したプレス機で全体の厚さが1.24mmになるようにプレスし、カバーフィルム/スリップコート層/マスク層/感光層/接着層/支持体の積層体である感光性印刷版原版(3)を得た。

10

【0116】

このようにして得られた感光性印刷版原版(3)を比較例1と同様の条件で製版し、フレキソ印刷機で印刷可能なフレキソ印刷版(3)を得た。

【0117】

得られたフレキソ印刷版(3)のレリーフを観察したところ、100μm幅白抜き部の溝深度は35μm、より微細なレリーフ画像である50μm幅白抜き部の溝深度は25μmと、実施例1と同等の値を示しているが、溝のエッジ部分が丸く削り取られており、シャープなレリーフが形成できていなかった。これは感光層上にバリア層が設置されておらず、感光層表面が酸素存在下でUVA露光されることになり、よって重合阻害により架橋度不足となり、ブラシ現象で感光層表面が削り取られたためと推定する。

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA03 AB02 AC01 AC08 AD01 AD03 BC13 BC42 CA00 CC11
DA14 DA39 FA06 FA10 FA17 FA35
2H096 AA03 BA05 BA09 BA20 EA02 EA04 EA13 EA14 EA23 GA45
JA02 KA04 KA06