



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201532809 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：104105629

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 17 日

(51)Int. Cl.：

B32B27/00 (2006.01)

B41M9/02 (2006.01)

B41N6/00 (2006.01)

(30)優先權：2014/02/17

日本

2014-027142

(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72)發明人：油努 ABURA, TSUTOMU (JP)；井戸健二 IDO, KENJI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 43 頁

(54)名稱

樹脂積層體及凸版印刷版原版

RESIN LAMINATE AND LETTERPRESS PRINTING PLATE PRECURSOR

(57)摘要

本發明以使支撐體及圖像形成性樹脂層之間並不產生剝落為課題。本發明是一種積層體及使用其的印刷版原版，所述積層體是具有以支撐體、中間層、圖像形成性樹脂層的順序積層的結構的積層體，其特徵在於：於圖像形成性樹脂層中包含(A)陽離子性聚合物，於與圖像形成性樹脂層相接的中間層中包含(B)陰離子性聚合物。

The invention is provided for preventing peeling between the support and the image formation resin layer. The invention provides a laminate and a printing plate precursor. The laminate has a structure laminated by the order of the support, the intermediate layer, and the image formation resin layer, and is characterized in that: the image formation resin layer includes (A) a cationic polymer, and the intermediate layer adjacent to the image formation resin layer includes (B) an anionic polymer.

發明摘要

※ 申請案號 :

104105629

※ 申請日 :

104. 2. 17

※IPC 分類 :

B3-B27/60 (2006.01)
B41M 6/02
B41N 6/00

【發明名稱】樹脂積層體及凸版印刷版原版

RESIN LAMINATE AND LETTERPRESS PRINTING PLATE
PRECURSOR

● 【中文】

本發明以使支撐體及圖像形成性樹脂層之間並不產生剝落為課題。本發明是一種積層體及使用其的印刷版原版，所述積層體是具有以支撐體、中間層、圖像形成性樹脂層的順序積層的結構的積層體，其特徵在於：於圖像形成性樹脂層中包含（A）陽離子性聚合物，於與圖像形成性樹脂層相接的中間層中包含（B）陰離子性聚合物。

● 【英文】

The invention is provided for preventing peeling between the support and the image formation resin layer. The invention provides a laminate and a printing plate precursor. The laminate has a structure laminated by the order of the support, the intermediate layer, and the image formation resin layer, and is characterized in that: the image formation resin layer includes (A) a cationic polymer, and the intermediate layer adjacent to the image formation resin

layer includes (B) an anionic polymer.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】樹脂積層體及凸版印刷版原版

RESIN LAMINATE AND LETTERPRESS PRINTING PLATE
PRECURSOR

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種在支撐體及形成圖像的樹脂層之間包含中間層的積層體以及凸版印刷版原版。

【先前技術】

【0002】 凸版印刷版一般包含金屬或塑膠基材等支撐體、其上所設的形成有起伏 (relief) 的樹脂層。對在樹脂層上形成凹凸而製成起伏的凸版印刷版進行製版的方法存在有以下方法。

i) 經由負片 (negative film) 以紫外光對可形成圖像的感光性樹脂層進行曝光，使圖像部分選擇性硬化，藉由顯影液將未硬化部除去而形成起伏的方法 (模擬製版)。

ii) 在可形成圖像的感光性樹脂層上設置可形成圖像遮罩的雷射感應式遮罩層元件，基於藉由數位裝置進行控制的圖像資料而進行雷射照射，在該位置由遮罩層元件而形成圖像遮罩，其後經由圖像遮罩藉由紫外光進行曝光，使圖像部分選擇性硬化，藉由顯影液將未硬化部除去而形成起伏的方法 (CTP 製版)。

iii) 藉由雷射對樹脂層進行雕刻，由此形成成為起伏的凹凸的方法 (雷射雕刻製版)。

【0003】 所得的版藉由雙面膠帶或抽真空、磁體等而固定於印刷機的印刷版滾筒（printing cylinder）上，供給至印刷。因此，在製版中（特別是顯影中），進一步在印刷中，支撐體與樹脂層不能剝離。而且，爲了在印刷結束後準備再次的印刷而進行保管，在自印刷版滾筒取出印刷版時，需要以起伏並不自支撐體剝落的方式而使支撐體與起伏牢固地密接。

【0004】 作爲使支撐體與形成起伏的樹脂層密接的方法，提出了在支撐體與樹脂層之間設置各種中間層的方法。在專利文獻 1 中揭示了使用共聚聚酯樹脂與多官能異氰酸酯，將成爲起伏的感光性樹脂層與支撐體此兩者接著的方法。在專利文獻 2 中揭示了使用中間層（所述中間層包含含有羧基的聚合物與含有噁唑啉基的聚合物）而將成爲起伏的感光性樹脂層與支撐體此兩者接著的方法。在專利文獻 3 中揭示了設置 2 層中間層的方法，該方法設置第 1 中間層與第 2 中間層，所述第 1 中間層與支撐體的密接性良好，所述第 2 中間層爲了使與成爲起伏的感光性樹脂層的密接性提高而包含具有反應性基的化合物。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開 2008-181059 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2007-224093 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開平 11-231546 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 在作為現有技術的在中間層中使用反應性化合物而使支撐體與形成起伏的樹脂層密接的方法中存在如下現象：在印刷版原版或印刷版的保管時，反應性化合物去活化，接著力變弱，在製版中或印刷時產生起伏自支撐體剝落的不良現象。

【0007】 本發明是鑒於所述事實而成者，其課題在於使支撐體及圖像形成性樹脂層之間並不產生剝落。

[解決課題之手段]

【0008】 為了解決所述課題，本發明包含以下構成。

(1) 一種樹脂積層體，其是具有以支撐體、中間層、圖像形成性樹脂層的順序積層的結構的積層體，其特徵在於：於圖像形成性樹脂層中包含(A)陽離子性聚合物，於與圖像形成性樹脂層相接的中間層中包含(B)陰離子性聚合物。

【0009】 本發明的較佳的實施方式存在有以下的樹脂積層體。

(2) 如上述所述之積層體，其中，中間層自支撐體側起順次包含第1中間層、第2中間層，與圖像形成性樹脂層相接的第2中間層包含(B)陰離子性聚合物。

(3) 如上述任一項所述之樹脂積層體，其中，所述圖像形成性樹脂層是感光性樹脂層。

(4) 如上述任一項所述之樹脂積層體，其中，(A)陽離子性聚合物是具有胺基的聚合物。

(5) 如上述任一項所述之樹脂積層體，其中，(A)陽離子性

聚合物是具有哌嗪環的聚醯胺。

(6) 如上述任一項所述之樹脂積層體，其中，圖像形成性樹脂層包含 (A) 陽離子性聚合物與 (C) 皂化度為 40 莫耳%~100 莫耳%的部分皂化聚乙酸乙烯酯、(D) 具有可聚合的乙烯性雙鍵的化合物、及 (E) 光聚合起始劑。

(7) 如上述所述之樹脂積層體，其中，所述 (C) 皂化度為 40 莫耳%~100 莫耳%的部分皂化聚乙酸乙烯酯是於側鏈具有反應性基的改質部分皂化聚乙酸乙烯酯。

(8) 如上述任一項所述之樹脂積層體，其中，(B) 陰離子性聚合物具有羧基、磺酸基、或磷酸基、或者包含該些基之鹽的官能基。

(9) 如上述任一項所述之樹脂積層體，其中，(B) 陰離子性聚合物是具有羧基、磺酸基、或磷酸基、或者包含該些基之鹽的官能基的水溶性或水分散性共聚物。

(10) 如上述任一項所述之樹脂積層體，其中，(B) 陰離子性聚合物是以部分皂化聚乙酸乙烯酯的羥基為起點而將羧基導入至聚合物側鏈的改質部分皂化聚乙酸乙烯酯。

(11) 如上述任一項所述之樹脂積層體，其是藉由於支撐體上所設的中間層上層壓圖像形成性樹脂層而形成。

而且，本發明揭示一種凸版印刷版原版，其使用如上任一項所述之樹脂積層體。

[發明的效果]

【0010】 藉由本發明，可獲得於支撐體及圖像形成性樹脂層之間難以產生剝落的凸版印刷版原版。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0011】 以下，對本發明的實施形態加以說明。

【0012】 本發明是一種樹脂積層體，其是具有以支撐體、中間層、圖像形成性樹脂層的順序積層的結構的樹脂積層體，其特徵在於：於圖像形成性樹脂層中包含（A）陽離子性聚合物，於與圖像形成性樹脂層相接的中間層中包含（B）陰離子性聚合物。

【0013】 而且，本發明的一實施方式是一種樹脂積層體，其是具有以支撐體、第 1 中間層、第 2 中間層、圖像形成性樹脂層的順序積層的結構的樹脂積層體，其特徵在於：於圖像形成性樹脂層中包含（A）陽離子性聚合物，於與圖像形成性樹脂層相接的第 2 中間層中包含（B）陰離子性聚合物。

【0014】 若於圖像形成性樹脂層中包含（A）陽離子性聚合物，則可獲得良好的顯影性；若於圖像形成性樹脂層中包含（A）陽離子性聚合物，於與圖像形成性樹脂層相接的中間層或第 2 中間層中包含（B）陰離子性聚合物，則獲得由於陽離子與陰離子的靜電引力而使層間的密接力提高的效果。

【0015】 如果對本發明的圖像形成性樹脂層中所含的（A）陽離子性聚合物進行定義，則是在主鏈或側鏈的一部分具有可與酸進

行中和反應的鹼性基的聚合物、及具有陽離子性基的聚合物。可與酸進行中和反應的鹼性基可列舉一級、二級及三級的胺基。陽離子性基除此以外可列舉四級銨鹽基及四級鎘鹽基。此種(A)陽離子性聚合物例如可列舉在側鏈接枝有聚乙烯亞胺的含有一級胺基的丙烯酸系聚合物、共聚有具有陽離子性基的(甲基)丙烯酸基單體的丙烯酸系聚合物、共聚有胺基的聚乙酸乙烯酯、共聚有胺基的聚乙烯醇、具有胺基的聚醯胺等。

【0016】 於主鏈具有胺基的聚醯胺可單獨使用具有胺基的單體或使用其他單體，藉由縮聚、加成聚合反應等而獲得。具有胺基的單體較佳的是哌嗪或 N,N-二烷基胺基，更佳的是哌嗪。若具體地列舉於本發明中用以提供較佳的聚醯胺的具有胺基的單體，則存在有：N,N'-雙(胺基甲基)-哌嗪、N,N'-雙(β -胺基乙基)-哌嗪、N,N'-雙(γ -胺基苄基)-哌嗪、N-(β -胺基乙基)哌嗪、N-(β -胺基丙基)哌嗪、N-(ω -胺基己基)哌嗪、N-(β -胺基乙基)-2,5-二甲基哌嗪、N,N-雙(β -胺基乙基)-苄胺、N,N-雙(γ -胺基丙基)-胺、N,N'-二甲基-N,N'-雙(γ -胺基丙基)-乙二胺、N,N'-二甲基-N,N'-雙(γ -胺基丙基)-四亞甲基二胺等二胺類，

N,N'-雙(羧基甲基)-哌嗪、N,N'-雙(羧基甲基)-甲基哌嗪、N,N'-雙(羧基甲基)-2,6-二甲基哌嗪、N,N'-雙(β -羧基乙基)-哌嗪、N,N-雙(羧基甲基)-甲基胺、N,N-雙(β -羧基乙基)-乙基胺、N,N-雙(β -羧基乙基)-甲基胺、N,N-二(β -羧基乙基)-異丙基胺、N,N'-二甲基-N,N'-雙-(羧基甲基)-乙二胺、N,N'-二甲基-N,N'-雙-(β -羧基乙基)-

乙二胺等二羧酸類或該些的低級烷基酯，

N-(胺基甲基)-N'-(羧基甲基)-哌嗪、N-(胺基甲基)-N'-(β-羧基乙基)-哌嗪、N-(β-胺基乙基)-N'-(β-羧基乙基)-哌嗪、N-羧基甲基哌嗪、N-(β-羧基乙基)哌嗪、N-(γ-羧基己基)哌嗪、N-(ω-羧基己基)哌嗪、N-(胺基甲基)-N-(羧基甲基)-甲基胺、N-(β-胺基乙基)-N-(β-羧基乙基)-甲基胺、N-(胺基甲基)-N-(β-羧基乙基)-異丙基胺、N,N'-二甲基-N-(胺基甲基)-N'-(羧基甲基)-乙二胺等 ω-胺基酸等。而且，除了該些單體以外，還可以與二胺、二羧酸、ω-胺基酸、內醯胺等併用而使用。

【0017】 較佳的是於圖像形成性樹脂層中包含 3 質量%~70 質量%的此種 (A) 陽離子性聚合物。藉由包含 3 質量%以上的 (A) 陽離子性聚合物，由於與圖像形成性樹脂層相接的中間層中所含的 (B) 陰離子性聚合物的靜電引力而表現出良好的密接性。而且，(A) 陽離子性聚合物的鹼性基及/或陽離子性基的含量較佳的是總量為 0.1 mol/kg 以上，更佳的是總量為 0.5 mol/kg 以上。另外，所謂良好的密接性是指每 1 cm 寬的密接力為 2 N/cm 以上。而且，藉由使 (A) 陽離子性聚合物為 70 質量%以下，可抑制圖像形成性樹脂層的黏著性。

【0018】 而且，較佳的是圖像形成性樹脂層含有 (C) 皂化度為 40 莫耳%~100 莫耳%的部分皂化聚乙酸乙烯酯。藉由含有化合物 (C)，皮膜形成性得到改善，可形成樹脂層，所述樹脂層可形成厚度精度良好的圖像。

【0019】 而且，亦可於化合物（C）的側鏈導入反應性基。所謂反應性基是指可藉由自由基反應等而交聯的官能基。一般而言，此種官能基通常使用非芳香族的不飽和碳-碳鍵，其中多使用乙烯性雙鍵，可列舉乙烯基、(甲基)丙烯醯基。

【0020】 藉由導入此種反應性基，可利用如下方法而形成更微細的起伏圖像：經由負片，藉由紫外光對感光性的圖像形成性樹脂層進行曝光，使曝光部分選擇性硬化，藉由顯影液將未硬化部除去。

【0021】 將此種反應性基導入至部分皂化聚乙酸乙烯酯的側鏈的方法可列舉以下方法。

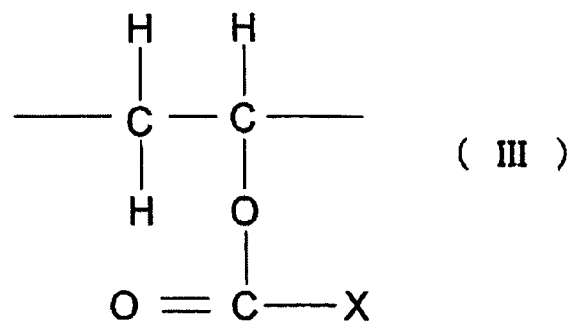
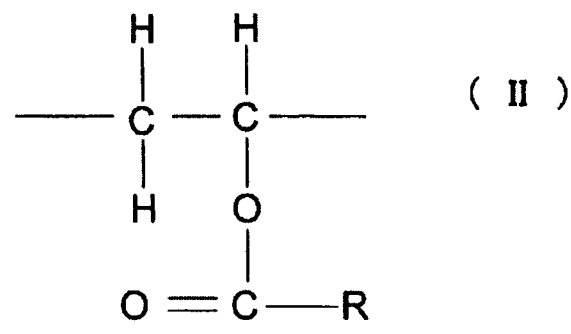
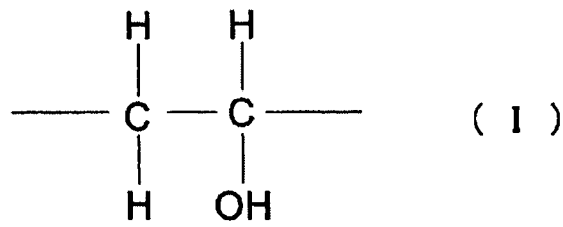
【0022】 第一方法可列舉以下的方法。使部分皂化聚乙酸乙烯酯與酸酐反應，以部分皂化聚乙酸乙烯酯的羥基為起點而將羧基導入至聚合物側鏈。藉由使不飽和環氧化合物與該羧基反應而導入反應性基。第二方法可列舉以下的方法。使乙酸乙烯酯與不飽和羧酸或其鹽、或不飽和羧酸酯共聚而獲得聚合物。對該聚合物進行部分皂化，藉由使該聚合物所具有的羧基與不飽和環氧化合物反應而導入反應性基。其中，自顯著地表現出本發明的效果考慮，可較佳地使用藉由前者的方法而所得的部分皂化聚乙酸乙烯酯。

【0023】 另外，將反應性基導入至所述化合物（C）的側鏈的方法可列舉：使具有羧基的部分皂化聚乙酸乙烯酯的羧基作為（B）成分的陰離子性基而與不飽和環氧化合物反應的方法。另外，在包含藉由所述方法而合成的化合物（C）的情況下，源自圖像形成

性樹脂層中所含的 (B) 成分的未反應的陰離子性基較佳的是並不超過 (A) 成分中所含的陽離子性基的個數的範圍。

【0024】 此種反應性基較佳的是在化合物(C)中存在 0.08 mol/kg ~ 0.72 mol/kg，更佳的是 0.12 mol/kg ~ 0.36 mol/kg。如果多於 0.72 mol/kg，則水溶解性變差，未能獲得滿足水顯影性的水準的現象較多。若少於 0.08 mol/kg，則多數情況下變得未能表現出由於反應性基反應而改善的顯影時的起伏缺損等效果。如上所述而所得的具有反應性基的改質部分皂化聚乙酸乙烯酯 (C) 至少包含如下的 (I)、(II)、及 (III) 的結構單元。

【0025】 [化 1]



【0026】（此處，R 表示碳數為 1～20 的烴基，X 表示於末端具有不飽和碳-碳鍵的官能基）

於側鏈具有反應性基的（C）部分皂化聚乙酸乙烯酯需要水顯影性的情況下，較佳的是具有 60 mol%～99 mol% 的結構（I）的單元，更佳的是 70 mol%～95 mol%。若（I）的結構單元過少，則存在水溶解性降低而無法獲得充分的水顯影性的情況；若過大，則多數情況下無法使相對於常溫水的溶解性降低而獲得充分的水顯影性。而且，化合物（C）的平均聚合度較佳的是 300～2000 的範圍，更佳的是 500～1000。如果平均聚合度不足 300，則耐水性降低，無法獲得充分的耐水性。如果平均聚合度超過 2000，則水溶解性顯著降低，未能獲得充分的水顯影性。另外，數量平均分子量較佳的是 10,000～150,000。

【0027】另外，較佳的是於圖像形成性樹脂層中包含 10 質量%～70 質量%的（C）成分。藉由包含 10 質量%～70 質量%的（C）成分，可形成厚度精度高的圖像形成性樹脂層。

【0028】本發明的圖像形成性樹脂層中亦可含有（D）具有可聚合的乙烯性雙鍵的化合物。其中，上文所說明的化合物中的具有可聚合的乙烯性雙鍵的化合物在定義上並不包含於（D）成分中。

【0029】此種（D）成分的含量較佳的是相對於（A）與（C）合計的成分 100 質量份而言為 5 質量份～200 質量份。若比 5 質量份少，則在藉由以紫外光進行曝光，使圖像部分選擇性硬化，以顯

影液將未硬化部除去的方法而形成圖像的情況下，存在圖像再現性不足的傾向；如果超過 200 質量份，則存在成形變難的傾向。

【0030】 而且，在藉由以紫外光進行曝光，使圖像部分選擇性硬化，以顯影液將未硬化部除去的方法而形成圖像的情況下，一般情況下在圖像形成性樹脂層中加入 (E) 光聚合起始劑。作為光聚合起始劑，如果是可藉由光而使聚合性的碳-碳不飽和基聚合的化合物，則均可使用。其中，可較佳地使用具有如下功能的化合物：藉由光吸收而自我分解或藉由奪氫而生成自由基。例如存在有安息香烷基醚類、二苯甲酮類、蒽醌類、苯偶醌類、苯乙酮類、聯乙醌類等。(E) 光聚合起始劑的調配量較佳的是相對於 (A) 與 (C) 合計的成分 100 質量份而言為 0.1 質量份～20 質量份的範圍。

【0031】 在本發明的圖像形成性樹脂層中，亦可添加乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、甘油及其衍生物、三羥甲基丙烷及其衍生物、三羥甲基乙烷及其衍生物、季戊四醇及其衍生物等多元醇類作為用以提高相容性、柔軟性的相容助劑。相對於形成樹脂層的樹脂組成物總體而言，該些多元醇較佳的是 40 質量%以下。

【0032】 為了提高本發明的圖像形成性樹脂層的熱穩定性，可添加現有公知的聚合抑制劑。較佳的聚合抑制劑可列舉酚類、對苯二酚類、兒茶酚類、胍衍生物等。至於該些化合物的調配量，相對於形成樹脂層的樹脂組成物總體而言，一般於 0.001 質量%～5 質量%的範圍內使用。

【0033】 而且，在圖像形成性樹脂層中可添加染料、顏料、界面

活性劑、消泡劑、紫外線吸收劑、香料等而作為其他成分。

【0034】 在本發明的積層體中，在與圖像形成性樹脂層相接的中間層中含有(B)陰離子性聚合物。若定義(B)陰離子性聚合物，則是指在主鏈或側鏈的一部分中具有可與鹼進行中和反應的酸性基的聚合物、及具有陰離子性基的聚合物。可與鹼進行中和反應的酸性基可列舉羧基、磺酸基、磷酸基等。或者陰離子性基可列舉包含該些基的鹽的聚合物。此種(B)陰離子性聚合物例如可列舉使陰離子系(甲基)丙烯酸基單體共聚而成的丙烯酸系聚合物、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、以及部分皂化聚乙酸乙烯酯與酸酐反應，以部分皂化聚乙酸乙烯酯的羥基為起點而將羧基導入至聚合物側鏈而成的聚合物等。另外，自與圖像形成性樹脂層的相容性密接的觀點考慮，較佳的是使酸酐與皂化度為40%~100%的部分皂化聚乙酸乙烯酯反應，以部分皂化聚乙酸乙烯酯的羥基為起點而將作為酸性基的羧基導入至聚合物側鏈而成的聚合物。

【0035】 本發明的樹脂積層體的一實施方式是具有以支撐體、第1中間層、第2中間層、圖像形成性樹脂層的順序積層的結構的樹脂積層體，在與圖像形成性樹脂層相接的第2中間層中包含(B)陰離子性聚合物。第2中間層中所含的(B)陰離子性聚合物可列舉與所述中間層為單層的情況相同的聚合物。

【0036】 較佳的是於與圖像形成性樹脂層相接的中間層中包含5質量%以上的此種(B)陰離子性聚合物。藉由包含5質量%~100質量%的(B)陰離子性聚合物，可由於與圖像形成性樹脂層中所

含的 (A) 陽離子性聚合物的靜電引力而表現出良好的密接性。而且, (B) 陰離子性聚合物的酸性基及/或陰離子性基的含量較佳的是總量為 0.1 mol/kg 以上, 更佳的是總量為 0.5 mol/kg 以上。

【0037】 其次, 關於使用本發明的積層體的凸版印刷版原版而加以說明。本發明的積層體至少順次包含支撐體 (F)、支撐體 (F) 上的中間層 (G)、圖像形成性樹脂層 (H)。

【0038】 支撐體 (F) 可使用聚酯等的塑膠片材或苯乙烯-丁二烯橡膠等的合成橡膠片材, 鋼、不鏽鋼、鋁等金屬板。

【0039】 支撐體 (F) 的厚度並無特別限定, 自操作性、柔軟性的觀點考慮, 較佳的是 100 μm ~350 μm 的範圍。若為 100 μm 以上, 則作為支撐體的操作性提高; 若為 350 μm 以下, 則作為印刷原版的柔軟性提高。

【0040】 支撐體 (F) 亦可以使與中間層 (G) 的接著性提高為目的而對其表面進行噴沙等機械性處理、電暈放電等物理性處理。

【0041】 中間層 (G) 可藉由如下方式而形成: 將中間層的成分溶解於溶劑中而成的中間層組成物溶液流延或塗佈於支撐體上, 進行乾燥。而且, 中間層亦可如第 1 中間層 (G1)、第 2 中間層 (G2) 那樣形成多層。

【0042】 圖像形成性樹脂層 (H) 可藉由如下方式而形成: 對將樹脂層的成分溶解於溶劑中而成的組成物溶液進行流延、乾燥。自具有充分的起伏深度而使適印性提高的觀點考慮, 圖像形成性樹脂層 (H) 的厚度較佳的是 0.3 mm 以上, 更佳的是 0.5 mm 以上。

另一方面，自使曝光中所使用的光化射線充分到達至底部而使圖像再現性進一步提高的觀點考慮，較佳的是 5 mm 以下，更佳的是 3 mm 以下。

【0043】 自表面保護、防止附著異物等觀點考慮，較佳的是本發明的積層體在圖像形成性樹脂層（H）上具有覆蓋膜（I）。圖像形成性樹脂層（H）可與覆蓋膜（I）直接相接，亦可於圖像形成性樹脂層（H）與覆蓋膜（I）之間具有 1 層或多個層。圖像形成性樹脂層（H）與覆蓋膜（I）之間的層例如可列舉以防止感光性樹脂層表面黏著為目的而設的抗黏著層等。

【0044】 覆蓋膜（I）的材質並無特別限定，可較佳地使用聚酯、聚乙烯等的塑膠片材。覆蓋膜（I）的厚度並無特別限定，自操作性、成本的觀點考慮，較佳的是 10 μm ~150 μm 的範圍。而且，覆蓋膜表面亦可以使原圖膜的密接性提高為目的而進行粗面化。

【0045】 本發明的樹脂積層體亦可於作為感光性樹脂層的圖像形成性樹脂層（H）上進一步具有感熱遮罩層（J）。感熱遮罩層（J）較佳的是事實上阻斷紫外光，於描繪時吸收紅外雷射光，藉由其熱而使一部分或全部瞬間地昇華或消融。藉此雷射的照射部分與未照射部分的光密度產生差異，可起到與現有的原圖膜同樣的功能。

【0046】 此處，所謂具有阻斷紫外光的功能是指感熱遮罩層（J）的光密度為 2.5 以上，更佳的是 3.0 以上。光密度一般以 D 而表示，藉由以下的式而定義。

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

(此處，T 是透射率 (%), I_0 是測定透射率時的入射光強度，I 是透射光強度)

光密度的測定已知有：使入射光強度固定而根據透射光強度的測定值算出的方法，根據到達某透射光強度為止所需的入射光強度的測定值而算出的方法，本發明中的光密度是指前者的根據透射光強度而算出的值。

【0047】 光密度可藉由使用正色濾光器，使用麥克伯透射濃度計「TR-927」(科爾摩根儀器公司 (Kollmorgen Instruments Corp.) 製造) 而測定。

【0048】 感熱遮罩層 (J) 的較佳的具體例可列舉分散有紅外線吸收物質的樹脂。紅外線吸收物質如果是可吸收紅外光而轉換為熱的物質，則並無特別限定。例如可列舉碳黑、苯胺黑、花青黑等黑色顏料，酞菁、萘酞菁系的綠色顏料，玫瑰紅色素、萘醌系色素、聚次甲基系染料、二亞鉍鹽、偶氮亞鉍系色素、硫屬化物系色素、碳石墨、鐵粉、二胺系金屬錯合物、二硫醇系金屬錯合物、苯酚硫醇系金屬錯合物、硫醇苯酚系金屬錯合物、芳基鋁金屬鹽類、含有結晶水的無機化合物、硫酸銅、硫化鉻、矽酸鹽化合物、氧化鈦、氧化釩、氧化錳、氧化鐵、氧化鈷、氧化鎢等金屬氧化物，該些金屬的氫氧化物、硫酸鹽，以及鉍、錫、碲、鐵、

鋁的金屬粉等。

【0049】 自光熱轉換率、經濟性、操作性、及後述的紫外線吸收功能的方面考慮，該些中特佳的是碳黑。作為成為黏合劑的樹脂成分，並無特別限定，自感熱遮罩層（J）的穩定性或耐劃傷性的觀點考慮，可較佳地使用熱硬化性樹脂。

【0050】 使用本發明的樹脂積層體的凸版印刷版原版亦可於圖像形成性樹脂層（H）與感熱遮罩層（J）之間具有接著力調整層（K）。較佳的是接著力調整層（K）含有皂化度為 30 mol% 以上的部分皂化聚乙酸乙烯酯、聚醯胺等水溶解性及/或水分散性的樹脂。而且，在接著力調整層（K）中還可以含有用以使接著力最佳化的樹脂類或單體類、用以確保塗佈性或穩定性的界面活性劑或塑化劑等添加劑。

【0051】 接著力調整層（K）的膜厚較佳的是 15 μm 以下，更佳的是 0.1 μm 以上、5 μm 以下。若為 15 μm 以下，可抑制曝光紫外光時該層的光折射或散射，獲得更清晰的起伏圖像。而且，若為 0.1 μm 以上，則接著力調整層（K）的形成變容易。

【0052】 使用本發明的樹脂積層體的凸版印刷版原版亦可於感熱遮罩層（J）上具有剝離輔助層（L）。剝離輔助層（L）較佳的是設於感熱遮罩層（J）與覆蓋膜（I）之間。剝離輔助層（L）較佳的是具有自印刷版原版將僅僅剝離輔助層（L）容易地剝離、僅僅覆蓋膜（I）容易地剝離、或覆蓋膜（I）及剝離輔助層（L）此兩者容易地剝離的功能。覆蓋膜（I）與感熱遮罩層（J）鄰接而積

層，在兩層間的接著力強的情況下，存在覆蓋膜（I）無法剝離，或者於剝離時感熱遮罩層（J）部分性地接著地殘留於覆蓋膜（I）側，於感熱遮罩層（J）產生脫落的可能性。

【0053】 因此，剝離輔助層（L）較佳的是包含如下的物質：與感熱遮罩層（J）的接著力強，與覆蓋膜（I）的接著力弱至可剝離的程度的物質；或者與感熱遮罩層（J）的接著力弱至可剝離的程度，與覆蓋膜（I）的接著力強的物質。另外，存在將覆蓋膜（I）剝離後，剝離輔助層（L）殘留在感熱遮罩層（J）側而成爲最外層的情況，因此自操作的方面考慮，較佳的是並非黏著質，或者通過該層而進行紫外光曝光，因此較佳的是實質上透明。

【0054】 剝離輔助層（L）中所使用的材料例如可列舉聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、部分皂化聚乙烯醇、羥烷基纖維素、烷基纖維素、聚醯胺樹脂等，較佳的是以可溶解或分散於水中且黏著性少的樹脂爲主成分。自黏著性的方面考慮，該些材料中特佳的是使用皂化度爲 60 mol%～99 mol%的部分皂化聚乙烯醇、烷基的碳數爲 1～5 的羥烷基纖維素及烷基纖維素。

【0055】 爲了容易藉由紅外線而消融，剝離輔助層（L）亦可進一步含有紅外線吸收物質。紅外線吸收物質可使用感熱遮罩層（J）中所例示的物質。而且，亦可爲了使塗佈性或濕潤性、剝離性提高而含有界面活性劑。特別是若於剝離輔助層（L）中含有磷酸酯系界面活性劑，則自覆蓋膜（I）的剝離性變佳。

【0056】 剝離輔助層（L）的膜厚較佳的是 6 μm 以下，更佳的是

0.1 μm 以上、1 μm 以下。若為 1 μm 以下，則並不損及下層的感熱遮罩層 (J) 的雷射消融性。而且，若為 0.1 μm 以上，則容易形成剝離輔助層 (L)。

【0057】 其次，關於本發明的樹脂積層體的製造方法而加以說明。例如將 (A) 成分、(C) 成分加熱溶解於水/醇混合溶劑中後，添加 (D) 成分的化合物、(E) 光聚合起始劑及視需要的塑化劑等其他的添加劑等，進行攪拌而加以充分混合，獲得形成有圖像形成性樹脂層的樹脂組成物溶液。

【0058】 將所得的樹脂組成物溶液流延於聚對苯二甲酸乙二酯膜上，藉由乾燥製膜而製作圖像形成性樹脂層 (H)。

【0059】 其次，將 (B) 成分加熱溶解於水/醇混合溶劑中，進行攪拌而充分混合，獲得中間層組成物溶液。

【0060】 使用棒塗機將所得的中間層組成物溶液塗佈於支撐體 (F) 上，進行乾燥，由此而形成包含支撐體 (F) /中間層 (G) 的積層體。

【0061】 以藉由支撐體 (F) /中間層 (G) 與覆蓋膜 (I) 夾入成為圖像形成性樹脂層的片材 (H) 的方式進行層壓，藉此而獲得本發明的積層體。

【0062】 在積層體具有感熱遮罩層 (J) 的情況下，感熱遮罩層 (J) 的形成方法並無特別限定，例如用適當的溶劑將分散有碳黑的樹脂溶解、稀釋，塗佈於圖像形成性樹脂層 (H) 上而使溶劑乾燥，藉此可形成感熱遮罩層 (J)。而且，將所述碳黑溶液暫時塗

佈於覆蓋膜（I）上，形成包含感熱遮罩層（J）/覆蓋膜（I）的積層體後，以藉由感熱遮罩層（J）/覆蓋膜（I）與支撐體（F）/中間層（G）夾入圖像形成性樹脂層（H）的方式進行層壓，藉此亦可形成積層體。

【0063】 在樹脂積層體具有接著力調整層（K）的情況下，接著力調整層（K）的形成方法並無特別限定，自薄膜形成的簡便性考慮，特佳的是進行將接著力調整層（K）成分溶解於溶劑中而成的溶液塗佈於感熱遮罩層（J）上，將溶劑除去的方法。溶劑的除去方法例如可列舉熱風乾燥、遠紅外線乾燥、自然乾燥等。溶解接著力調整層（K）成分的溶劑並無特別限定，可較佳地使用水或醇、或者水與醇的混合物。在使用水或醇的情況下，若感熱遮罩層（J）為水不溶性，則即使塗佈於感熱遮罩層（J）上，感熱遮罩層（J）亦不受到浸蝕，因此較佳。

【0064】 在樹脂積層體具有剝離輔助層（L）的情況下，剝離輔助層（L）的形成方法並無特別限定，自薄膜形成的簡便性考慮，特佳的是進行將剝離輔助層（L）成分溶解於溶劑中而成的溶液塗佈於覆蓋膜（I）上，將溶劑除去的方法。溶劑的除去方法例如可列舉熱風乾燥、遠紅外線乾燥、自然乾燥等。溶解剝離輔助層（L）成分的溶劑並無特別限定，可較佳地使用水或醇、或水與醇的混合物。

【0065】 其次，關於使用本發明的樹脂積層體的凸版印刷版的製造方法而加以說明。

【0066】 由本發明的積層體而形成的凸版印刷版可藉由對所述凸版印刷版原版進行曝光及顯影，或者在曝光後進行雷射雕刻而獲得。

【0067】 例如，藉由進行曝光及顯影而獲得凸版印刷版的方法在樹脂積層體並不具備感熱遮罩層（J）（以下稱為模擬版）、而是具備覆蓋膜（I）的情況下，將其剝離，在作為樹脂層的圖像形成性樹脂層（H）上密接負或正的原圖膜，進行紫外線照射，藉此使圖像形成性樹脂層（H）光硬化為圖像模樣。而且，在作為感光性樹脂層的圖像形成性樹脂層（H）具備感熱遮罩層（J）的所謂電腦直接製版（Computer To Plate，CTP）的情況下，將覆蓋膜（I）剝離後，使用雷射描繪機實施相當於原圖膜的圖像的描繪後，進行紫外線照射，藉此使圖像形成性樹脂層（H）光硬化。紫外線照射通常使用可照射 300 nm～400 nm 的波長的高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、氙氣燈、碳弧燈、化學燈等而進行。特別是在要求微細的細線、獨立點的再現性的情況下，亦可於覆蓋膜（I）的剝離前，自支撐體（F）側進行短時間之曝光（背面曝光）。

【0068】 其次，將光硬化為圖像模樣的圖像形成性樹脂層（H）浸漬於顯影液中，由使用毛刷摩擦而將未硬化部分除去的毛刷式顯影裝置而形成起伏圖像。而且，除了毛刷式顯影裝置以外，亦可使用噴霧式顯影裝置。顯影時的液溫較佳的是 15℃～40℃。在形成起伏圖像後，在 50℃～70℃ 下進行 10 分鐘左右的乾燥而可獲得凸版印刷版。亦可視需要進一步在大氣中或真空中進行光化射

線處理。

【0069】 其次，獲得利用雷射雕刻的凸版印刷版的方法可依序經過下述步驟而製造。

【0070】 亦即，包含：

(1) 對樹脂積層體照射光化射線而使圖像形成製層的一部分交聯的步驟，(2) 藉由雷射對圖像形成性樹脂層的一部分交聯部分進行雕刻的步驟。

【0071】 亦可進一步視需要包含下述步驟。於步驟(2)後其次是(3)用水或以水為主成分的液體對雕刻表面進行淋洗的步驟、(4)對所雕刻的圖像形成性樹脂層進行乾燥的步驟、(5)藉由對圖像形成性樹脂層照射光化射線而進一步使其交聯的步驟。

【0072】 步驟(1)是使圖像形成性樹脂層(H)光硬化的步驟，光化射線可列舉可見光、紫外光、電子束等，最一般的是紫外光。通常使用可照射 300 nm~400 nm 的波長的高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、氙氣燈、碳弧燈、化學燈等而進行。至於照射光化射線的步驟，在設有透射光化射線的透明的覆蓋膜(I)的情況下，可為剝離覆蓋膜(I)之前後的任意者，若為並不透射光化射線的膜，則於剝離後進行照射。在氧的存在下產生聚合抑制，因此亦可在圖像形成性樹脂層上覆蓋氯乙烯片材而進行抽真空，然後照射光化射線。而且，若將圖像形成性樹脂層的支撐體(F)側作為背面，則僅僅對表面照射光化射線，但支撐體(F)若為透射光化射線的透明膜，則亦可自背面而照射光化射線。

【0073】 藉由使圖像形成性層進行交聯而具有如下優點：第 1，雷射雕刻後所形成的起伏變清晰；第 2，抑制雷射雕刻時所產生的雕刻殘渣的黏著性。若對圖像形成性樹脂層的未交聯部分進行雷射雕刻，則由於傳播至雷射照射部的周邊的餘熱，本來意料之外的部分容易熔融、變形，無法獲得清晰的起伏。而且，原材料的一般的性質是越是低分子的化合物越不為固體而成為液狀，因此黏著性變強。因此，對形成起伏的圖像形成性樹脂層進行雕刻時所產生的雕刻殘渣越較多地使用低分子的材料則黏著性越變強。作為低分子的 (D) 具有可聚合的乙烯性雙鍵的化合物由於交聯而成為高分子，因此存在所產生的雕刻殘渣的黏著性變少的傾向。

【0074】 (2) 對圖像形成性樹脂層的一部分的交聯部分進行雷射雕刻的步驟是指以所欲形成的圖像的數位資料為基礎而用電腦控制雷射頭，對形成起伏的圖像形成性樹脂層進行掃描照射的步驟。若照射紅外雷射，則圖像形成性樹脂層中的分子進行分子振動，從而產生熱。若使用如二氧化碳雷射或鈮鋁石榴石 (Yttrium-Aluminum-Garnet, YAG) 雷射般的高功率的雷射作為紅外雷射，則於雷射照射部分產生大量的熱量，樹脂層中的分子進行分子切斷或離子化而選擇性除去，亦即進行雕刻。雷射雕刻的優點是可任意地設定雕刻深度，因此可三維地控制結構。例如，印刷微細的網點的部分由於較淺或帶肩地進行雕刻，因此可由於印刷壓力而並不使起伏顛倒；印刷細的中空文字的溝的部分由於較深地進行雕刻，因此變得難以於溝中埋入墨水，可抑制中空文

字崩壞。

【0075】 在起伏表面附著有雕刻殘渣的情況下，亦可追加（3）用水或以水為主成分的液體對起伏表面進行淋洗，對雕刻殘渣進行沖洗的步驟。淋洗的方法可列舉：用流水進行沖洗的方法；噴霧噴射高壓水的方法；藉由作為感光性樹脂凸版的顯影機而公知的批次式或搬送式的毛刷式沖刷機，主要在水的存在下對雕刻表面進行毛刷擦拭的方法等，在未能獲得雕刻殘渣光滑的情況下，亦可使用添加有肥皂的淋洗液。

【0076】 在進行淋洗雕刻表面的步驟（3）的情況下，較佳的是追加（4）使所雕刻的圖像形成性樹脂層乾燥而使淋洗液揮發的步驟。

【0077】 另外，亦可視需要追加（5）藉由對樹脂照射光化射線而進一步使其交聯的步驟。藉由進行追加的交聯步驟（5），可使藉由雕刻而形成的起伏更鞏固。

【0078】 另外，本發明的積層體最適合作為凸版印刷版而使用，亦可於平版印刷版、凹版印刷版中使用。

[實施例]

【0079】 以下，藉由實施例對本發明進行詳細說明。

【0080】 （A）陽離子性聚合物

<具有鹼性氮的聚醯胺的合成>

合成例 1：

將 ϵ -己內醯胺 10 質量份、N-(2-胺基乙基)哌嗪與己二酸的尼

龍鹽 90 質量份及水 100 質量份放入至不鏽鋼製高壓釜中，藉由氮氣置換內部空氣後，於 180℃ 下進行 1 小時的加熱，其次將水分除去而獲得作為水溶性聚醯胺樹脂的具有鹼性氮的聚醯胺（A1）。

【0081】 （B）陰離子性聚合物

< 部分皂化聚乙酸乙烯酯的羧酸改質 >

合成例 2：

使日本合成化學工業股份有限公司製造的部分皂化聚乙酸乙烯酯「KH-17」（聚合度約為 1700、皂化度為 80 mol%）於丙酮中膨潤，添加琥珀酸酐 1.0 mol%，於 60℃ 下進行 6 小時攪拌而獲得於分子鏈上加成有羧基的羧酸改質部分皂化聚乙酸乙烯酯（B1）。藉由丙酮對該聚合物進行清洗而將未反應的琥珀酸酐除去且進行乾燥。測定酸值，結果是 10.0 mgKOH/g。

【0082】 （C）於側鏈具有反應性基的改質部分皂化聚乙酸乙烯酯

合成例 3：

使日本合成化學工業股份有限公司製造的部分皂化聚乙酸乙烯酯「KL-05」（聚合度約為 500、皂化度為 80 mol%）於丙酮中膨潤，添加琥珀酸酐 1.0 mol%，於 60℃ 下進行 6 小時攪拌而於分子鏈上加成羧基。藉由丙酮對該聚合物進行清洗而將未反應的琥珀酸酐除去且進行乾燥。測定酸值，結果是 10.0 mgKOH/g。將該聚合物 100 質量份於 80℃ 下溶解於乙醇/水=30/70（質量比）的混合溶劑 200 質量份中。於其中添加甲基丙烯酸縮水甘油酯 6 質量份

而於部分皂化聚乙酸乙烯酯中導入反應性基。根據利用電位滴定法的分析結果而確認聚合物中的羧基與甲基丙烯酸縮水甘油酯的環氧基反應而於聚合物側鏈中導入甲基丙烯醯基，獲得作為（C）成分的改質部分皂化聚乙酸乙烯酯（C1）。

【0083】 合成例 4：

對在乙酸乙烯酯中含有 1 mol%甲基丙烯酸作為共聚單元的聚合物進行皂化，獲得平均聚合度為 650、皂化度為 75 mol%的陰離子改質聚乙酸乙烯酯。將該聚合物 100 質量份於 80℃下溶解於乙醇/水=30/70（質量比）的混合溶劑 200 質量份中。於其中添加甲基丙烯酸縮水甘油酯 6 質量份而在部分皂化聚乙酸乙烯酯中導入反應性基。根據利用電位滴定法的分析結果而確認聚合物中的羧基與甲基丙烯酸縮水甘油酯的環氧基反應而於聚合物側鏈中導入甲基丙烯醯基，獲得作為（C）成分的改質部分皂化聚乙酸乙烯酯（C2）。

【0084】 （D）具有可聚合的乙烯性雙鍵的化合物

具有可聚合的乙烯性雙鍵的化合物可使用表 1 中所記載者。

【0085】 [表 1]

[表 1]

	編號	名稱	CAS	分子量
具有可聚合的 乙烯性雙鍵的 化合物	D1	甲基丙烯酸四氫糠基酯	2399-48-6	170
	D2	甲基丙烯酸-2-羥基-3-丙烯醯氧基丙酯	1709-71-3	214
	D3	甘油二甲基丙烯酸酯	1830-78-0	228
	D4	聚烷二醇（PEG200）二丙烯酸酯	26570-48-9	304

【0086】 <包含支撐體(F)、第 1 中間層(G1)、第 2 中間層(G2-1)的中間積層體 1 的製作>

將「維龍 (Vylon)」(註冊商標) 31SS (不飽和聚酯樹脂的甲苯溶液、東洋紡股份有限公司製造) 260 質量份及「PS-8A」(安息香乙醚、和光純藥工業股份有限公司製造) 2 質量份的混合物在 70℃ 下加熱 2 小時後冷卻至 30℃，加入乙二醇二縮水甘油醚二甲基丙烯酸酯 7 質量份而進行 2 小時混合。進一步添加「克羅耐德 (CORONATE)」(註冊商標) 3015E (多價異氰酸酯樹脂的乙酸乙酯溶液、日本聚胺基甲酸酯工業股份有限公司製造) 25 質量份及「EC-1368」(工業用接著劑、住友 3M 股份有限公司製造) 14 質量份而進行混合，獲得第 1 中間層 (G1) 用塗佈液 1。

【0087】 其次，將合成例 2 中所製作的羧酸改質部分皂化聚乙酸乙烯酯 (B1) 50 質量份在「索爾米克斯 (Solmix)」(註冊商標) H-11 (醇混合物、日本酒精 (Japan Alcohol) 股份有限公司製造) 200 質量份及水 200 質量份的混合溶劑中、70℃ 下進行 2 小時混合，獲得第 2 中間層 (G2) 用塗佈液 1。

【0088】 於厚度為 250 μm 的「露米勒 (Lumirror)」(註冊商標) T60 (聚酯膜、東麗股份有限公司製造) 上，以乾燥後膜厚成為 30 μm 的方式用棒塗機塗佈第 1 中間層 (G1) 用塗佈液 1，於 180℃ 的烘箱中進行 3 分鐘加熱而將溶劑除去。其後，以乾燥膜厚成為 5 μm 的方式用棒塗機將第 2 中間層 (G2) 用塗佈液 1 塗佈於其上，在 160℃ 的烘箱中進行 3 分鐘加熱，獲得包含支撐體 (F)、第 1

中間層 (G1)、第 2 中間層 (G2-1) 的中間積層體 1。

【0089】 <包含支撐體(F)、第 1 中間層(G1)、第 2 中間層(G2-2)的中間積層體 2 的製作>

將「維龍 (Vylon)」(註冊商標) 31SS (不飽和聚酯樹脂的甲苯溶液、東洋紡股份有限公司製造) 260 質量份及「PS-8A」(安息香乙醚、和光純藥工業股份有限公司製造) 2 質量份的混合物於 70℃ 下進行 2 小時加熱後冷卻至 30℃，加入乙二醇二縮水甘油醚二甲基丙烯酸酯 7 質量份而進行 2 小時混合。進一步添加「克羅耐德 (CORONATE)」(註冊商標) 3015E (多價異氰酸酯樹脂的乙酸乙酯溶液、日本聚胺基甲酸酯工業股份有限公司製造) 25 質量份及「EC-1368」(工業用接著劑、住友 3M 股份有限公司製造) 14 質量份而進行混合，獲得第 1 中間層 (G1) 用塗佈液 1。

【0090】 其次，將合成例 2 中所製作的 (B1) 陰離子性聚合物 5 質量份、日本合成化學工業股份有限公司製造的部分皂化聚乙酸乙烯酯「KH-17」(聚合度約為 1700、皂化度為 80 mol%) 45 質量份在「索爾米克斯 (Solmix)」(註冊商標) H-11 (醇混合物、日本酒精股份有限公司製造) 200 質量份及水 200 質量份的混合溶劑中、70℃ 下進行 2 小時混合，獲得第 2 中間層 (G2) 用塗佈液 2。

【0091】 於厚度為 250 μm 的「露米勒 (Lumirror)」(註冊商標) T60 (聚酯膜、東麗股份有限公司製造) 上，以乾燥後膜厚成為 30 μm 的方式用棒塗機塗佈第 1 中間層 (G1) 用塗佈液 1，在 180℃ 的烘箱中進行 3 分鐘加熱而將溶劑除去。其後，以乾燥膜厚成為 5

μm 的方式用棒塗機將第 2 中間層 (G2) 用塗佈液 2 塗佈於其上，在 160°C 的烘箱中進行 3 分鐘加熱，獲得包含支撐體 (F)、第 1 中間層 (G1)、第 2 中間層 (G2-2) 的中間積層體 2。

【0092】 < 包含支撐體(F)、第 1 中間層(G1)、第 2 中間層(G2-3) 的中間積層體 3 的製作 >

將「維龍 (Vylon)」(註冊商標) 31SS (不飽和聚酯樹脂的甲苯溶液、東洋紡股份有限公司製造) 260 質量份及「PS-8A」(安息香乙醚、和光純藥工業股份有限公司製造) 2 質量份的混合物於 70°C 下進行 2 小時加熱後冷卻至 30°C ，加入乙二醇二縮水甘油醚二甲基丙烯酸酯 7 質量份而進行 2 小時混合。進一步添加「克羅耐德 (CORONATE)」(註冊商標) 3015E (多價異氰酸酯樹脂的乙酸乙酯溶液、日本聚胺基甲酸酯工業股份有限公司製造) 25 質量份及「EC-1368」(工業用接著劑、住友 3M 股份有限公司製造) 14 質量份而進行混合，獲得第 1 中間層 (G1) 用塗佈液 1。

【0093】 其次，將合成例 2 中所製作的 (B1) 陰離子性聚合物 2 質量份、日本合成化學工業股份有限公司製造的部分皂化聚乙酸乙烯酯「KH-17」(聚合度約為 1700、皂化度為 80 mol%) 48 質量份在「索爾米克斯 (Solmix)」(註冊商標) H-11 (醇混合物、日本酒精股份有限公司製造) 200 質量份及水 200 質量份的混合溶劑中、 70°C 下進行 2 小時的混合，獲得第 2 中間層 (G2) 用塗佈液 3。

【0094】 於厚度為 $250\ \mu\text{m}$ 的「露米勒 (Lumirror)」(註冊商標)

T60（聚酯膜、東麗股份有限公司製造）上，以乾燥後膜厚成爲 30 μm 的方式用棒塗機塗佈第 1 中間層（G1）用塗佈液 1，在 180℃ 的烘箱中進行 3 分鐘加熱而將溶劑除去。其後，以乾燥膜厚成爲 5 μm 的方式用棒塗機將第 2 中間層（G2）用塗佈液 3 塗佈於其上，在 160℃ 的烘箱中進行 3 分鐘加熱，獲得包含支撐體（F）、第 1 中間層（G1）、第 2 中間層（G2-3）的中間積層體 4。

【0095】 <包含支撐體（F）、第 1 中間層（G1）、第 2 中間層（G2-4）的中間積層體 4 的製作>

將「維龍（Vylon）」（註冊商標）31SS（不飽和聚酯樹脂的甲苯溶液、東洋紡股份有限公司製造）260 質量份及「PS-8A」（安息香乙醚、和光純藥工業股份有限公司製造）2 質量份的混合物於 70℃ 下進行 2 小時加熱後冷卻至 30℃，加入乙二醇二縮水甘油醚二甲基丙烯酸酯 7 質量份而進行 2 小時混合。進一步添加「克羅耐德（CORONATE）」（註冊商標）3015E（多價異氰酸酯樹脂的乙酸乙酯溶液、日本聚胺基甲酸酯工業股份有限公司製造）25 質量份及「EC-1368」（工業用接著劑、住友 3M 股份有限公司製造）14 質量份而進行混合，獲得第 1 中間層（G1）用塗佈液 1。

【0096】 其次，將日本合成化學工業股份有限公司製造的部分皂化聚乙酸乙烯酯「KH-17」（聚合度約爲 1700、皂化度爲 80 mol%）50 質量份在「索爾米克斯（Solmix）」（註冊商標）H-11（醇混合物、日本酒精股份有限公司製造）200 質量份及水 200 質量份的混合溶劑中、70℃ 下進行 2 小時混合，獲得第 2 中間層（G2）用塗

佈液 4。

【0097】 於厚度為 250 μm 的「露米勒 (Lumirror)」(註冊商標) T60 (聚酯膜、東麗股份有限公司製造) 上，以乾燥後膜厚成為 30 μm 的方式用棒塗機塗佈第 1 中間層 (G1) 用塗佈液 1，在 180°C 的烘箱中進行 3 分鐘加熱而將溶劑除去。其後，以乾燥膜厚成為 5 μm 的方式用棒塗機將第 2 中間層 (G2) 用塗佈液 4 塗佈於其上，在 160°C 的烘箱中進行 3 分鐘加熱，獲得包含支撐體 (F)、第 1 中間層 (G1)、第 2 中間層 (G2-4) 的中間積層體 4。

【0098】 <模擬版用覆蓋膜 (I-1) 的製作>

於以表面粗糙度 Ra 成為 0.1 μm ~0.6 μm 的方式而進行了粗面化的厚度為 100 μm 的「露米勒 (Lumirror)」S10 (聚酯膜、東麗股份有限公司製造) 上，以乾燥膜厚成為 1 μm 的方式塗佈「高森諾 (GOHSENAL)」AL-06 (皂化度為 91 mol%~94 mol% 的部分皂化聚乙烯醇、日本合成化學工業股份有限公司製造)，於 100°C 下進行 25 秒乾燥，獲得模擬版用覆蓋膜 I-1。

【0099】 <CTP 版用覆蓋膜 (I-2) 的製作>

使「高森諾 (GOHSENAL)」KL-05 (皂化度為 78 mol%~82 mol% 的聚乙烯醇、日本合成化學工業股份有限公司製造) 10 質量份溶解於水 40 質量份、甲醇 20 質量份、正丙醇 20 質量份及正丁醇 10 質量份中，獲得接著力調整層 (K) 用塗佈液。

【0100】 使用三輥研磨機對「MA-100」(碳黑、三菱化學股份有限公司製造) 23 質量份、「蒂阿諾 (Dianal)」(註冊商標) BR-95

(醇不溶性的丙烯酸樹脂、三菱麗陽股份有限公司製造) 1 質量份、塑化劑「ATBC」(乙醯基檸檬酸三丁酯、J-PLUS 股份有限公司製造) 6 質量份及二乙二醇單乙醚單乙酸酯 30 質量份預先混合而成者進行混練而使其分散，製備碳黑分散液。於碳黑分散液中添加「爱牢达 (Araldite) 6071」(環氧樹脂、旭-汽巴股份有限公司製造) 20 質量份、「U-VAN」(註冊商標) 62 (三聚氰胺樹脂、三井化學股份有限公司製造) 27 質量份、「Light ester P-1M」(磷酸單體、共榮社化學股份有限公司製造) 0.7 質量份及甲基異丁基酮 140 質量份而進行 30 分鐘攪拌。其後，以固體成分濃度成為 33 質量%的方式進一步添加甲基異丁基酮，獲得感熱遮罩層 (J) 用塗佈液。

【0101】 使「高森諾 (GOHSENAL)」AL-06 (皂化度為 91 mol% ~ 94 mol% 的聚乙烯醇、日本合成化學工業股份有限公司製造) 11 質量份溶解於水 55 質量份、甲醇 14 質量份、正丙醇 10 質量份及正丁醇 10 質量份中而獲得剝離輔助層 (L) 用塗佈液。

【0102】 於表面未進行粗面化處理的厚度為 100 μm 的「露米勒 (Lumirror)」S10 (聚酯膜、東麗股份有限公司製造) 上，用棒塗機以乾燥膜厚成為 0.25 μm 的方式塗佈剝離輔助層 (L) 用塗佈液，於 100°C 下進行 25 秒乾燥，獲得剝離輔助層 (L) / 覆蓋膜 (I) 的積層體。於如上所述而所得的積層體的剝離輔助層 (L) 側，用棒塗機以乾燥膜厚成為 2 μm 的方式塗佈感熱遮罩層 (J) 用塗佈液，於 140°C 下進行 30 秒乾燥，獲得感熱遮罩層 (J) / 剝離輔助層 (L)

/覆蓋膜 (I) 的積層體。於如上所述而所得的積層體的感熱遮罩層 (J) 側，用棒塗機以乾燥後膜厚成為 1 μm 的方式塗佈接著力調整層 (K) 用塗佈液，於 180℃ 下進行 30 秒的乾燥，由此獲得具有接著力調整層 (K) /感熱遮罩層 (J) /剝離輔助層 (L) /覆蓋膜 (I) 的構成的 CTP 版用覆蓋膜 I-2。該覆蓋膜 I-2 (K/J/L/I 的積層體) 的將覆蓋膜 (I) 的值設為零時的光密度 (正色濾光器、透射模式) 為 3.6。

【0103】 < 圖像形成性樹脂層用組成物溶液 1 的調整 >

於安裝有攪拌用刮板及冷凝管的三口燒瓶中添加表 2 中所示的 (A) 成分及 (C) 成分，混合「索爾米克斯 (Solmix)」(註冊商標) H-11 (醇混合物、日本酒精股份有限公司製造) 50 質量份及水 50 質量份的混合溶劑後，一面進行攪拌一面於 90℃ 下進行 2 小時的加熱，使 (A) 成分及 (C) 成分溶解。冷卻至 70℃ 後，添加其他成分，進行 30 分鐘攪拌而獲得圖像形成性樹脂層用組成物溶液 1。

【0104】 < 圖像形成性樹脂層用片材 H1 的製造 >

於聚酯膜上流延組成物溶液 1，於 60℃ 下進行 2 小時乾燥，將膜剝去，獲得 650 μm 的感光性樹脂片材 H1。感光性樹脂片材 H1 的膜厚可藉由如下方式而調整：於基板上放置規定厚度的間隔物，用水平的角尺刮去滲出的部分的組成物溶液 1。

【0105】 關於圖像形成性樹脂層用片材 H2～圖像形成性樹脂層用片材 H5，使用表 2 中所示的成分而與片材 1 同樣地製作。

【0106】 [表 2]

[表 2]

			圖像形成性層用片材				
			H1	H2	H3	H4	H5
調配量 (質量份)	(A) 成分	A1	7.5	3	20	0	7.5
	(C) 成分	C1	50	50	40	60	-
		C2	-	-	-	-	50
	(D) 成分	D1	10	10	10	10	10
		D2	4	4	4	4	4
		D3	3	3	3	3	3
		D4	11	11	11	11	11
	(E) 成分	2,2-二甲氧基-1,1-二苯基乙烷-1-酮	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	塑化劑	季戊四醇聚氧乙烯醚	10	10	10	10	10
	聚合抑制劑	N-(鉍氧基)-N-亞硝基苯基胺	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	紫外線吸收劑	2,4-二-第三丁基-6-(5-氯-2H-1,2,3-苯并三唑-2-基)苯酚	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

【0107】 [評價方法]

各實施例及比較例中的評價藉由如下的方法而進行。

【0108】 (1) 印刷版原版的圖像再現性的評價

(i) 模擬版的情況下

自 10 cm×10 cm 的感光性凸版印刷原版僅僅剝離覆蓋膜(I-1)的聚酯膜(剝離後的印刷版原版的最表面是乾燥膜厚為 1 μm 的部分皂化聚乙烯醇層)，真空密接感度測定用灰度負片及圖像再現性評價用負片(150 線 4%網點、具有φ200 獨立點)，用化學燈 FL20SBL-360 20 瓦特(三菱電機歐司朗股份有限公司製造)在灰度感度成為 16±1 階(斯托弗印藝設備公司(STOUFFER GRAPHIC ARTS EQUIPMENT CO.)製造的 21 階感光導錶(21 STEP

SENSITIVITY GUIDE)) 的條件下進行曝光（主曝光）。其後，藉由顯影液溫為 25℃ 的毛刷式顯影裝置進行顯影，於 60℃ 下進行 10 分鐘乾燥後，進一步用化學燈 FL20SBL-360 20 瓦特（三菱電機歐司朗股份有限公司製造）在與主曝光相同條件下進行後曝光，獲得圖像再現性評價用印刷版。

【0109】 （ii）CTP 版的情況下

自 10 cm×10 cm 的印刷版原版僅僅剝離 CTP 版用覆蓋膜(I-2) 的聚酯膜（剝離後的感光性印刷原版的最表面是剝離輔助層（L）），在具有光纖雷射（所述光纖雷射於紅外線中具有發光區域）的外面鼓型板設置器「CDI SPARK」（艾司科（Esko-Graphics）股份有限公司製造）上，以支撐體側與鼓相接的方式進行安裝，在雷射輸出功率為 9 kW、鼓轉速為 700 rpm 的條件下描繪測試圖案（150 線 4%網點，具有寬 50 μm 的細線、φ120 μm 的獨立點、寬 300 μm 的中空線），由感熱遮罩層（J）形成圖像遮罩（J-1）。其後，在大氣下用化學燈 FL20SBL-360 20 瓦特（三菱電機歐司朗股份有限公司製造）自感熱遮罩層側進行曝光（主曝光）。另外，主曝光時間設為在具有相同的感光性樹脂層的模擬版的情況下所需的主曝光時間的 2 倍。其後，用顯影液溫為 25℃ 的毛刷式顯影裝置進行顯影，在 60℃ 下進行 10 分鐘乾燥後，進一步在與主曝光相同的條件下進行後曝光，獲得圖像再現性評價用印刷版。

【0110】 關於所得的印刷版，藉由以下方法評價網點、獨立點。

【0111】 網點：用倍率為 20 倍的放大鏡觀察在 1 cm×1 cm 的區

域所形成的 150 線 4%的網點，藉由以下的分數基準而判定在密接負的位置是否再現網點，若為 4 分以上則為合格。

5：無缺損

4：於最外周部區域的網點發現缺損

3：於最外周部及自最外周起第 2 行的區域發現缺損

2：於自最外周起包含第 3 列的內部區域發現缺損

1：於所有網點區域的 20%以上的面積發現缺損。

【0112】（iii）雷射雕刻版的情況下

自厚度為 600 μm 的雷射雕刻用印刷版原版的覆蓋膜（I）側，用具有化學燈 FL20SBL-360 20 瓦特（三菱電機歐司朗股份有限公司製造）的製版裝置 DX-A3（高野股份有限公司製造），在大氣下進行整個面曝光（曝光量：2400 mJ/cm^2 ）。僅僅剝離覆蓋膜（I）的聚酯膜（剝離後的感光性印刷原版的最表面是乾燥膜厚為 1 μm 的部分皂化聚乙烯醇層），用 Adflex Direct 250L（卡姆丹克斯（Comtecs）股份有限公司製造）進行雷射雕刻（雕刻速度：1000 cm/s 、間距（Pitch）：10 μm 、頂部（Top）：10%、底部（Bottom）：100%、寬度（Width）：0.3 mm），形成 150Lpi 的 1%網點的起伏。

【0113】其後，使用製版裝置 DX-A3，用 25°C 的自來水進行 5 秒的淋洗，其後用 60°C 的熱風乾燥機進行 10 分鐘乾燥。再次用化學燈，在大氣下進行整個面曝光（曝光量：2400 mJ/cm^2 ）而獲得圖像再現性評價用印刷版。

【0114】關於所得的印刷版，用 25 倍放大鏡確認淋洗後的雕刻

殘渣的有無，用雷射顯微鏡 VK9500（基恩士股份有限公司製造）測定 150Lpi 1%網點的深度。另外，將網點的深度為 50 μm 以上者設為合格。

【0115】（2）樹脂層與中間層的密接力的測定

（i）模擬版的情況下

自 2 cm×30 cm 的印刷版原版僅僅剝離覆蓋膜（I-1）的聚酯膜（剝離後的感光性印刷原版的最表面成為乾燥膜厚為 1 μm 的部分皂化聚乙烯醇層），在大氣下用化學燈 FL20SBL-360 20 瓦特（三菱電機歐司朗股份有限公司製造）在灰度感度成為 16 ± 1 階的條件下進行曝光（主曝光）。其後，自長度方向的其中一側將中間層與樹脂層之間剝離，用具有 50 N 的負載單元的騰喜龍（TENSILON）萬能材料試驗機 UTM-4-100（東洋鮑德溫股份有限公司製造），在設為 36 mm 間隔的 2 個夾盤中分別放置樹脂層與中間層/基板，以 100 mm/min 的速度進行拉伸，根據將樹脂層與中間層的密接部剝離時的應力的最大值與最小值的平均求出樹脂層與中間層的密接力，除以樣品的寬度（2 cm），由此求出每 1 cm 寬度的密接力。將密接力為 2 N/cm 以上者設為合格。另外，在樹脂層與中間層之間的密接力強，於該些層之間無法剝離的情況下，設為「H」。

【0116】（ii）CTP 版的情況下

自 40 cm×40 cm 的印刷版原版僅僅剝離 CTP 版用覆蓋膜（I-2）的聚酯膜（剝離後的印刷版原版的最表面為剝離輔助層（L）），在具有光纖雷射（所述光纖雷射於紅外線中具有發光區域）的外面

鼓型板設置器「CDI SPARK」(艾司科(Esko-Graphics)股份有限公司製造)上,以支撐體側與鼓相接的方式進行安裝,在雷射輸出功率為 9 kW、鼓轉速為 700 rpm 的條件下除去感熱遮罩層。其後,製作 2 cm×30 cm 的樣品,在大氣下用化學燈 FL20SBL-360 20 瓦特(三菱電機歐司朗股份有限公司製造)自感熱遮罩層側進行曝光(主曝光)。另外,主曝光的時間設為在具有相同的圖像形成性樹脂層的模擬版的情況下所需的主曝光時間的 2 倍。其後,自寬 2 cm 的單側將中間層與樹脂層之間剝離,用具有 50 N 的負載單元的騰喜龍(TENSILON)萬能材料試驗機 UTM-4-100(東洋鮑德溫股份有限公司製造),在設為 36 mm 間隔的 2 個夾盤中分別放置樹脂層與中間層/基板,以 100 mm/min 的速度進行拉伸,根據將樹脂層與中間層的密接部剝離時的應力的最大值與最小值的平均求出樹脂層與中間層的密接力,除以樣品的寬度(2 cm),由此求出每 1 cm 寬度的密接力。

【0117】 (iii) 雷射雕刻的情況下

藉由與模擬版同樣的方法而求出密接力。

【0118】 (實施例 1)

<印刷版原版 1 的製造>

於所得的圖像形成性樹脂層用片材 H1 的單側塗佈乙醇,壓接於積層體 1 的中間層側。於如上所述而所得的積層體上的圖像形成性樹脂層上塗佈水/乙醇=50/50(質量比)的混合溶劑,壓接模擬版用覆蓋膜(I-1)而獲得印刷版原版 1。使用所得的印刷版原

版，依照模擬版的評價方法而進行評價。將評價結果示於表 3 中。

【0119】 （實施例 2）

＜印刷版原版 2 的製造＞

於所得的圖像形成性樹脂層用片材 H1 的單側塗佈水/乙醇=50/50（質量比）的混合溶劑，壓接於積層體 1 的中間層側。於如上所述而所得的積層體上的圖像形成性樹脂層上塗佈水/乙醇=50/50（質量比）的混合溶劑，壓接 CTP 版用覆蓋膜（I-2）而獲得印刷版原版 2。使用所得的印刷版原版，依照 CTP 版的評價方法而進行評價。將評價結果示於表 3 中。

【0120】 （實施例 3）

使用印刷版原版 1，依照雷射雕刻的評價方法而進行評價。將評價結果示於表 3 中。

【0121】 （實施例 4～實施例 8、比較例 1～比較例 3）

圖像形成性樹脂層用片材、積層體使用表 3 中所示者，除此以外與實施例 1 同樣地進行而製作印刷版原版，進行評價。將評價結果示於表 3 中。可知於圖像形成性樹脂層中包含陽離子性聚合物，與圖像形成性樹脂層相接的中間層中含有陰離子性聚合物的情況下，密接力提高。

【0122】 [表 3]

[表 3]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3
形成圖像的樹脂片材		H1	H1	H1	H2	H3	H2	H2	H5	H4	H1	H4
中間積層體		1	1	1	1	1	2	3	1	1	4	4
覆蓋膜		I-1	I-2	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1	I-1
密接力 N/cm		H	H	H	3.3	H	2.4	2.1	H	1.2	1.0	1.1
圖像再現性	網點（點）	5	5	-	5	5	5	5	5	5	5	5
	150Lpi											
	1%網點的深度(μm)	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
	殘留雕刻殘渣	-	-	無	-	-	-	-	-	-	-	-

【符號說明】

【0123】

無

申請專利範圍

1. 一種樹脂積層體，其是具有以支撐體、中間層、圖像形成性樹脂層的順序積層的結構的積層體，其特徵在於：於圖像形成性樹脂層中包含（A）陽離子性聚合物，於與圖像形成性樹脂層相接的中間層中包含（B）陰離子性聚合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂積層體，其中，中間層自支撐體側起順次包含第 1 中間層、第 2 中間層，與圖像形成性樹脂層相接的第 2 中間層包含（B）陰離子性聚合物。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之樹脂積層體，其中，所述圖像形成性樹脂層是感光性樹脂層。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之樹脂積層體，其中，（A）陽離子性聚合物是具有胺基的聚合物。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述之樹脂積層體，其中，（A）陽離子性聚合物是具有哌嗪環的聚醯胺。

6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述之樹脂積層體，其中，圖像形成性樹脂層包含（A）陽離子性聚合物與（C）皂化度為 40 莫耳%~100 莫耳%的部分皂化聚乙酸乙烯酯、（D）具有可聚合的乙烯性雙鍵的化合物、及（E）光聚合起始劑。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之樹脂積層體，其中，所述（C）皂化度為 40 莫耳%~100 莫耳%的部分皂化聚乙酸乙烯酯是於側鏈具有反應性基的改質部分皂化聚乙酸乙烯酯。

8. 如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述之樹脂積層

體，其中，(B) 陰離子性聚合物具有羧基、磺酸基、或磷酸基、或者包含該些基之鹽的官能基。

9. 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述之樹脂積層體，其中，(B) 陰離子性聚合物是具有羧基、磺酸基、或磷酸基、或者包含該些基之鹽的官能基的水溶性或水分散性共聚物。

10. 如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項所述之樹脂積層體，其中，(B) 陰離子性聚合物是以部分皂化聚乙酸乙烯酯的羥基為起點而將羧基導入至聚合物側鏈的改質部分皂化聚乙酸乙烯酯。

11. 如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述之樹脂積層體，其是藉由於支撐體上所設的中間層上層壓圖像形成性樹脂層而形成。

12. 一種凸版印刷版原版，其使用如申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項所述之樹脂積層體。

乙二胺等二羧酸類或該些的低級烷基酯，

N-(胺基甲基)-N'-(羧基甲基)-哌嗪、N-(胺基甲基)-N'-(β-羧基乙基)-哌嗪、N-(β-胺基乙基)-N'-(β-羧基乙基)-哌嗪、N-羧基甲基哌嗪、N-(β-羧基乙基)哌嗪、N-(γ-羧基己基)哌嗪、N-(ω-羧基己基)哌嗪、N-(胺基甲基)-N-(羧基甲基)-甲基胺、N-(β-胺基乙基)-N-(β-羧基乙基)-甲基胺、N-(胺基甲基)-N-(β-羧基乙基)-異丙基胺、N,N'-二甲基-N-(胺基甲基)-N'-(羧基甲基)-乙二胺等 ω-胺基酸等。而且，除了該些單體以外，還可以與二胺、二羧酸、ω-胺基酸、內醯胺等併用而使用。

【0017】 較佳的是於圖像形成性樹脂層中包含 3 質量%~70 質量%的此種 (A) 陽離子性聚合物。藉由包含 3 質量%以上的 (A) 陽離子性聚合物，由於與圖像形成性樹脂層相接的中間層中所含的 (B) 陰離子性聚合物的靜電引力而表現出良好的密接性。而且，(A) 陽離子性聚合物的鹼性基及/或陽離子性基的含量較佳的是總量為 0.1 mol/kg 以上，更佳的是總量為 0.5 mol/kg 以上。另外，所謂「良好的密接性」是指每 1 cm 寬的密接力為 2 N/cm 以上。而且，藉由使 (A) 陽離子性聚合物為 70 質量%以下，可抑制圖像形成性樹脂層的黏著性。

【0018】 而且，較佳的是圖像形成性樹脂層含有 (C) 皂化度為 40 莫耳%~100 莫耳%的部分皂化聚乙酸乙烯酯。藉由含有化合物 (C)，皮膜形成性得到改善，可形成樹脂層，所述樹脂層可形成厚度精度良好的圖像。

【0019】 而且，亦可於化合物（C）的側鏈導入反應性基。所謂「反應性基」是指可藉由自由基反應等而交聯的官能基。一般而言，此種官能基通常使用非芳香族的不飽和碳-碳鍵，其中多使用乙烯性雙鍵，可列舉乙烯基、(甲基)丙烯醯基。

【0020】 藉由導入此種反應性基，可利用如下方法而形成更微細的起伏圖像：經由負片，藉由紫外光對感光性的圖像形成性樹脂層進行曝光，使曝光部分選擇性硬化，藉由顯影液將未硬化部除去。

【0021】 將此種反應性基導入至部分皂化聚乙酸乙烯酯的側鏈的方法可列舉以下方法。

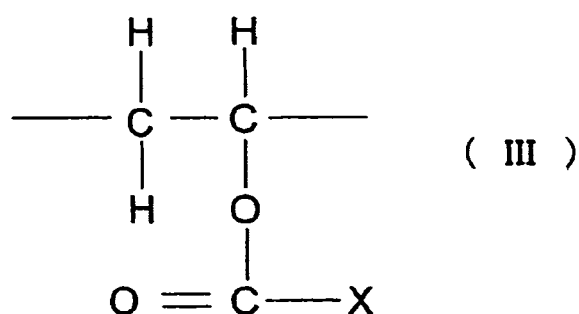
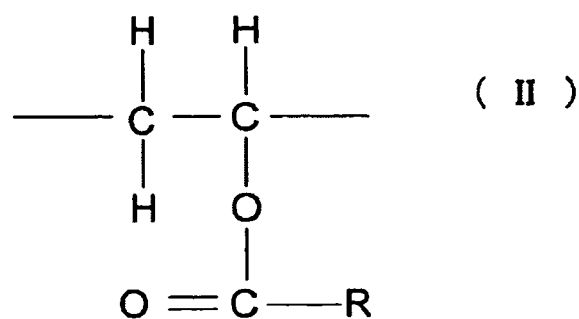
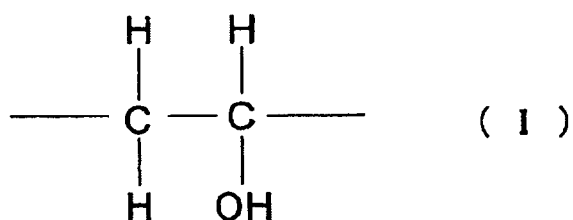
【0022】 第一方法可列舉以下的方法。使部分皂化聚乙酸乙烯酯與酸酐反應，以部分皂化聚乙酸乙烯酯的羥基為起點而將羧基導入至聚合物側鏈。藉由使不飽和環氧化合物與該羧基反應而導入反應性基。第二方法可列舉以下的方法。使乙酸乙烯酯與不飽和羧酸或其鹽、或不飽和羧酸酯共聚而獲得聚合物。對該聚合物進行部分皂化，藉由使該聚合物所具有的羧基與不飽和環氧化合物反應而導入反應性基。其中，自顯著地表現出本發明的效果考慮，可較佳地使用藉由前者的方法而所得的部分皂化聚乙酸乙烯酯。

【0023】 另外，將反應性基導入至所述化合物（C）的側鏈的方法可列舉：使具有羧基的部分皂化聚乙酸乙烯酯的羧基作為（B）成分的陰離子性基而與不飽和環氧化合物反應的方法。另外，在包含藉由所述方法而合成的化合物（C）的情況下，源自圖像形成

性樹脂層中所含的 (B) 成分的未反應的陰離子性基較佳的是並不超過 (A) 成分中所含的陽離子性基的個數的範圍。

【0024】 此種反應性基較佳的是在化合物(C)中存在 0.08 mol/kg ~ 0.72 mol/kg, 更佳的是 0.12 mol/kg ~ 0.36 mol/kg。如果多於 0.72 mol/kg, 則水溶解性變差, 未能獲得滿足水顯影性的水準的現象較多。若少於 0.08 mol/kg, 則多數情況下變得未能表現出由於反應性基反應而改善的顯影時的起伏缺損等效果。如上所述而所得的具有反應性基的改質部分皂化聚乙酸乙烯酯 (C) 至少包含如下的 (I)、(II)、及 (III) 的結構單元。

【0025】 [化 1]



【0026】（此處，R 表示碳數為 1～20 的烴基，X 表示於末端具有不飽和碳-碳鍵的官能基）

於側鏈具有反應性基的（C）部分皂化聚乙酸乙烯酯需要水顯影性的情況下，較佳的是具有 60 mol%～99 mol%的（I）的結構單元，更佳的是 70 mol%～95 mol%。若（I）的結構單元過少，則存在水溶解性降低而無法獲得充分的水顯影性的情況；若過大，則多數情況下無法使相對於常溫水的溶解性降低而獲得充分的水顯影性。而且，化合物（C）的平均聚合度較佳的是 300～2000 的範圍，更佳的是 500～1000。如果平均聚合度不足 300，則耐水性降低，無法獲得充分的耐水性。如果平均聚合度超過 2000，則水溶解性顯著降低，未能獲得充分的水顯影性。另外，數量平均分子量較佳的是 10,000～150,000。

【0027】另外，較佳的是於圖像形成性樹脂層中包含 10 質量%～70 質量%的（C）成分。藉由包含 10 質量%～70 質量%的（C）成分，可形成厚度精度高的圖像形成性樹脂層。

【0028】本發明的圖像形成性樹脂層中亦可含有（D）具有可聚合的乙烯性雙鍵的化合物。其中，上文所說明的化合物中的具有可聚合的乙烯性雙鍵的化合物在定義上並不包含於（D）成分中。

【0029】此種（D）成分的含量較佳的是相對於（A）與（C）合計的成分 100 質量份而言為 5 質量份～200 質量份。若比 5 質量份少，則在藉由以紫外光進行曝光，使圖像部分選擇性硬化，以顯

影液將未硬化部除去的方法而形成圖像的情況下，存在圖像再現性不足的傾向；如果超過 200 質量份，則存在成形變難的傾向。

【0030】 而且，在藉由以紫外光進行曝光，使圖像部分選擇性硬化，以顯影液將未硬化部除去的方法而形成圖像的情況下，一般情況下在圖像形成性樹脂層中加入 (E) 光聚合起始劑。作為光聚合起始劑，如果是可藉由光而使聚合性的碳-碳不飽和基聚合的化合物，則均可使用。其中，可較佳地使用具有如下功能的化合物：

- 藉由光吸收而自我分解或藉由奪氫而生成自由基。例如存在有安息香烷基醚類、二苯甲酮類、蒽醌類、苯偶醌類、苯乙酮類、聯乙醌類等。(E) 光聚合起始劑的調配量較佳的是相對於 (A) 與 (C) 合計的成分 100 質量份而言為 0.1 質量份～20 質量份的範圍。

【0031】 在本發明的圖像形成性樹脂層中，亦可添加乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、甘油及其衍生物、三羥甲基丙烷及其衍生物、三羥甲基乙烷及其衍生物、季戊四醇及其衍生物等多元醇類作為用以提高相容性、柔軟性的相容助劑。相對於形成樹脂層的樹脂組成物總體而言，該些多元醇較佳的是 40 質量%以下。

【0032】 為了提高本發明的圖像形成性樹脂層的熱穩定性，可添加現有公知的聚合抑制劑。較佳的聚合抑制劑可列舉酚類、對苯二酚類、兒茶酚類、胍衍生物等。至於該些化合物的調配量，相對於形成樹脂層的樹脂組成物總體而言，一般於 0.001 質量%～5 質量%的範圍內使用。

【0033】 而且，在圖像形成性樹脂層中可添加染料、顏料、界面

活性劑、消泡劑、紫外線吸收劑、香料等而作為其他成分。

【0034】 在本發明的積層體中，在與圖像形成性樹脂層相接的中間層中含有 (B) 陰離子性聚合物。若定義 (B) 陰離子性聚合物，則是指在主鏈或側鏈的一部分中具有可與鹼進行中和反應的酸性基的聚合物、及具有陰離子性基的聚合物。可與鹼進行中和反應的酸性基可列舉羧基、磺酸基、磷酸基等。或者陰離子性基可列舉包含該些基的鹽的聚合物。此種 (B) 陰離子性聚合物例如可列舉使陰離子系(甲基)丙烯酸基單體共聚而成的丙烯酸系聚合物、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、以及部分皂化聚乙酸乙烯酯與酸酐反應，以部分皂化聚乙酸乙烯酯的羥基為起點而將羧基導入至聚合物側鏈而成的聚合物等。另外，自與圖像形成性樹脂層的相容性的觀點考慮，較佳的是使酸酐與皂化度為 40%~100% 的部分皂化聚乙酸乙烯酯反應，以部分皂化聚乙酸乙烯酯的羥基為起點而將作為酸性基的羧基導入至聚合物側鏈而成的聚合物。

【0035】 本發明的樹脂積層體的一實施方式是具有以支撐體、第 1 中間層、第 2 中間層、圖像形成性樹脂層的順序積層的結構的樹脂積層體，在與圖像形成性樹脂層相接的第 2 中間層中包含 (B) 陰離子性聚合物。第 2 中間層中所含的 (B) 陰離子性聚合物可列舉與所述中間層為單層的情況相同的聚合物。

【0036】 較佳的是於與圖像形成性樹脂層相接的中間層中包含 5 質量%以上的此種 (B) 陰離子性聚合物。藉由包含 5 質量%~100 質量%的 (B) 陰離子性聚合物，可由於與圖像形成性樹脂層中所

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

(此處，T 是透射率 (%)， I_0 是測定透射率時的入射光強度，I 是透射光強度)

光密度的測定已知有：使入射光強度固定而根據透射光強度的測定值算出的方法，根據到達某透射光強度為止所需的入射光強度的測定值而算出的方法，本發明中的光密度是指前者的根據透射光強度而算出的值。

【0047】 光密度可藉由使用正色濾光器，使用麥克伯透射濃度計「TR-927」(科爾摩根儀器公司 (Kollmorgen Instruments Corp.) 製造) 而測定。

【0048】 感熱遮罩層 (J) 的較佳的具體例可列舉分散有紅外線吸收物質的樹脂。紅外線吸收物質如果是可吸收紅外光而轉換為熱的物質，則並無特別限定。例如可列舉碳黑、苯胺黑、花青黑等黑色顏料，酞菁、萘酞菁系等綠色顏料，玫瑰紅色素、萘醌系色素、聚次甲基系染料、二亞鉍鹽、偶氮亞鉍系色素、硫屬化物系色素、碳石墨、鐵粉、二胺系金屬錯合物、二硫醇系金屬錯合物、苯酚硫醇系金屬錯合物、硫醇苯酚系金屬錯合物、芳基鋁金屬鹽類、含有結晶水的無機化合物、硫酸銅、硫化鉻、矽酸鹽化合物、氧化鈦、氧化鈮、氧化錳、氧化鐵、氧化鈷、氧化鎢等金屬氧化物，該些金屬的氫氧化物、硫酸鹽，以及鉍、錫、碲、鐵、

鋁的金屬粉等。

【0049】 自光熱轉換率、經濟性、操作性、及後述的紫外線吸收功能的方面考慮，該些中特佳的是碳黑。作為成為黏合劑的樹脂成分，並無特別限定，自感熱遮罩層（J）的穩定性或耐劃傷性的觀點考慮，可較佳地使用熱硬化性樹脂。

【0050】 使用本發明的樹脂積層體的凸版印刷版原版亦可於圖像形成性樹脂層（H）與感熱遮罩層（J）之間具有接著力調整層（K）。較佳的是接著力調整層（K）含有皂化度為 30 mol%以上的部分皂化聚乙酸乙烯酯、聚醯胺等水溶解性及/或水分散性的樹脂。而且，在接著力調整層（K）中還可以含有用以使接著力最佳化的樹脂類或單體類、用以確保塗佈性或穩定性的界面活性劑或塑化劑等添加劑。

【0051】 接著力調整層（K）的膜厚較佳的是 15 μm 以下，更佳的是 0.1 μm 以上、5 μm 以下。若為 15 μm 以下，可抑制曝光紫外光時該層的光折射或散射，獲得更清晰的起伏圖像。而且，若為 0.1 μm 以上，則接著力調整層（K）的形成變容易。

【0052】 使用本發明的樹脂積層體的凸版印刷版原版亦可於感熱遮罩層（J）上具有剝離輔助層（L）。剝離輔助層（L）較佳的是設於感熱遮罩層（J）與覆蓋膜（I）之間。剝離輔助層（L）較佳的是具有自印刷版原版將僅僅剝離輔助層（L）容易地剝離、僅僅覆蓋膜（I）容易地剝離、或覆蓋膜（I）及剝離輔助層（L）此兩者容易地剝離的功能。覆蓋膜（I）與感熱遮罩層（J）鄰接而積

佈於覆蓋膜 (I) 上，形成包含感熱遮罩層 (J) / 覆蓋膜 (I) 的積層體後，以藉由感熱遮罩層 (J) / 覆蓋膜 (I) 與支撐體 (F) / 中間層 (G) 夾入圖像形成性樹脂層 (H) 的方式進行層壓，藉此亦可形成積層體。

【0063】 在樹脂積層體具有接著力調整層 (K) 的情況下，接著力調整層 (K) 的形成方法並無特別限定，自薄膜形成的簡便性考慮，特佳的是進行將接著力調整層 (K) 成分溶解於溶劑中而成的溶液塗佈於感熱遮罩層 (J) 上，將溶劑除去的方法。溶劑的除去方法例如可列舉熱風乾燥、遠紅外線乾燥、自然乾燥等。溶解接著力調整層 (K) 成分的溶劑並無特別限定，可較佳地使用水或醇、或者水與醇的混合物。在使用水或醇的情況下，若感熱遮罩層 (J) 為水不溶性，則即使塗佈於感熱遮罩層 (J) 上，感熱遮罩層 (J) 亦不受到浸蝕，因此較佳。

【0064】 在樹脂積層體具有剝離輔助層 (L) 的情況下，剝離輔助層 (L) 的形成方法並無特別限定，自薄膜形成的簡便性考慮，特佳的是進行將剝離輔助層 (L) 成分溶解於溶劑中而成的溶液塗佈於覆蓋膜 (I) 上，將溶劑除去的方法。溶劑的除去方法例如可列舉熱風乾燥、遠紅外線乾燥、自然乾燥等。溶解剝離輔助層 (L) 成分的溶劑並無特別限定，可較佳地使用水或醇、或水與醇的混合物。

【0065】 其次，關於使用本發明的樹脂積層體的凸版印刷版的製造方法而加以說明。

【0066】 由本發明的積層體而形成的凸版印刷版可藉由對所述凸版印刷版原版進行曝光及顯影，或者在曝光後進行雷射雕刻而獲得。

【0067】 例如，藉由進行曝光及顯影而獲得凸版印刷版的方法在樹脂積層體並不具備感熱遮罩層（J）（以下稱為「模擬版」、而是具備覆蓋膜（I）的情況下，將其剝離，在作為樹脂層的圖像形成性樹脂層（H）上密接負或正的原圖膜，進行紫外線照射，藉此使圖像形成性樹脂層（H）光硬化為圖像模樣。而且，在作為感光性樹脂層的圖像形成性樹脂層（H）具備感熱遮罩層（J）的所謂電腦直接製版（Computer To Plate，CTP）的情況下，將覆蓋膜（I）剝離後，使用雷射描繪機實施相當於原圖膜的圖像的描繪後，進行紫外線照射，藉此使圖像形成性樹脂層（H）光硬化。紫外線照射通常使用可照射 300 nm～400 nm 的波長的高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、氙氣燈、碳弧燈、化學燈等而進行。特別是在要求微細的細線、獨立點的再現性的情況下，亦可於覆蓋膜（I）的剝離前，自支撐體（F）側進行短時間之曝光（背面曝光）。

【0068】 其次，將光硬化為圖像模樣的圖像形成性樹脂層（H）浸漬於顯影液中，由使用毛刷摩擦而將未硬化部分除去的毛刷式顯影裝置而形成起伏圖像。而且，除了毛刷式顯影裝置以外，亦可使用噴霧式顯影裝置。顯影時的液溫較佳的是 15℃～40℃。在形成起伏圖像後，在 50℃～70℃ 下進行 10 分鐘左右的乾燥而可獲得凸版印刷版。亦可視需要進一步在大氣中或真空中進行光化射

線處理。

【0069】 其次，獲得利用雷射雕刻的凸版印刷版的方法可依序經過下述步驟而製造。

【0070】 亦即，包含：

(1) 對樹脂積層體照射光化射線而使圖像形成性樹脂層的一部分交聯的步驟，(2) 藉由雷射對圖像形成性樹脂層的一部分交聯部分進行雕刻的步驟。

【0071】 亦可進一步視需要包含下述步驟。於步驟(2)後其次是(3)用水或以水為主成分的液體對雕刻表面進行淋洗的步驟、(4)對所雕刻的圖像形成性樹脂層進行乾燥的步驟、(5)藉由對圖像形成性樹脂層照射光化射線而進一步使其交聯的步驟。

【0072】 步驟(1)是使圖像形成性樹脂層(H)光硬化的步驟，光化射線可列舉可見光、紫外光、電子束等，最一般的是紫外光。通常使用可照射 300 nm~400 nm 的波長的高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、氙氣燈、碳弧燈、化學燈等而進行。至於照射光化射線的步驟，在設有透射光化射線的透明的覆蓋膜(I)的情況下，可為剝離覆蓋膜(I)之前後的任意者，若為並不透射光化射線的膜，則於剝離後進行照射。在氧的存在下產生聚合抑制，因此亦可在圖像形成性樹脂層上覆蓋氯乙烯片材而進行抽真空，然後照射光化射線。而且，若將圖像形成性樹脂層的支撐體(F)側作為背面，則僅僅對表面照射光化射線，但支撐體(F)若為透射光化射線的透明膜，則亦可自背面而照射光化射線。

【0073】 藉由使圖像形成性樹脂層進行交聯而具有如下優點：第 1，雷射雕刻後所形成的起伏變清晰；第 2，抑制雷射雕刻時所產生的雕刻殘渣的黏著性。若對圖像形成性樹脂層的未交聯部分進行雷射雕刻，則由於傳播至雷射照射部的周邊的餘熱，本來意料之外的部分容易熔融、變形，無法獲得清晰的起伏。而且，原材料的一般的性質是越是低分子的化合物越不為固體而成為液狀，因此黏著性變強。因此，對形成起伏的圖像形成性樹脂層進行雕刻時所產生的雕刻殘渣越較多地使用低分子的材料則黏著性越變強。作為低分子的 (D) 具有可聚合的乙烯性雙鍵的化合物由於交聯而成為高分子，因此存在所產生的雕刻殘渣的黏著性變少的傾向。

【0074】 (2) 對圖像形成性樹脂層的一部分的交聯部分進行雷射雕刻的步驟是指以所欲形成的圖像的數位資料為基礎而用電腦控制雷射頭，對形成起伏的圖像形成性樹脂層進行掃描照射的步驟。若照射紅外雷射，則圖像形成性樹脂層中的分子進行分子振動，從而產生熱。若使用如二氧化碳雷射或鈹鋁石榴石 (Yttrium-Aluminum-Garnet, YAG) 雷射般的高功率的雷射作為紅外雷射，則於雷射照射部分產生大量的熱量，樹脂層中的分子進行分子切斷或離子化而選擇性除去，亦即進行雕刻。雷射雕刻的優點是可任意地設定雕刻深度，因此可三維地控制結構。例如，印刷微細的網點的部分由於較淺或帶肩地進行雕刻，因此可由於印刷壓力而並不使起伏顛倒；印刷細的中空文字的溝的部分由於較深地進行雕刻，因此變得難以於溝中埋入墨水，可抑制中空文

T60 (聚酯膜、東麗股份有限公司製造) 上, 以乾燥後膜厚成為 30 μm 的方式用棒塗機塗佈第 1 中間層(G1)用塗佈液 1, 在 180°C 的烘箱中進行 3 分鐘加熱而將溶劑除去。其後, 以乾燥膜厚成為 5 μm 的方式用棒塗機將第 2 中間層(G2)用塗佈液 3 塗佈於其上, 在 160°C 的烘箱中進行 3 分鐘加熱, 獲得包含支撐體(F)、第 1 中間層(G1)、第 2 中間層(G2-3)的中間積層體 3。

【0095】 <包含支撐體(F)、第 1 中間層(G1)、第 2 中間層(G2-4)的中間積層體 4 的製作>

將「維龍(Vylon)」(註冊商標) 31SS (不飽和聚酯樹脂的甲苯溶液、東洋紡股份有限公司製造) 260 質量份及「PS-8A」(安息香乙醚、和光純藥工業股份有限公司製造) 2 質量份的混合物於 70°C 下進行 2 小時加熱後冷卻至 30°C, 加入乙二醇二縮水甘油醚二甲基丙烯酸酯 7 質量份而進行 2 小時混合。進一步添加「克羅耐德(CORONATE)」(註冊商標) 3015E (多價異氰酸酯樹脂的乙酸乙酯溶液、日本聚胺基甲酸酯工業股份有限公司製造) 25 質量份及「EC-1368」(工業用接著劑、住友 3M 股份有限公司製造) 14 質量份而進行混合, 獲得第 1 中間層(G1)用塗佈液 1。

【0096】 其次, 將日本合成化學工業股份有限公司製造的部分皂化聚乙酸乙烯酯「KH-17」(聚合度約為 1700、皂化度為 80 mol%) 50 質量份在「索爾米克斯(Solmix)」(註冊商標) H-11 (醇混合物、日本酒精股份有限公司製造) 200 質量份及水 200 質量份的混合溶劑中、70°C 下進行 2 小時混合, 獲得第 2 中間層(G2)用塗

佈液 4。

【0097】 於厚度為 250 μm 的「露米勒 (Lumirror)」(註冊商標) T60 (聚酯膜、東麗股份有限公司製造) 上，以乾燥後膜厚成為 30 μm 的方式用棒塗機塗佈第 1 中間層 (G1) 用塗佈液 1，在 180°C 的烘箱中進行 3 分鐘加熱而將溶劑除去。其後，以乾燥膜厚成為 5 μm 的方式用棒塗機將第 2 中間層 (G2) 用塗佈液 4 塗佈於其上，在 160°C 的烘箱中進行 3 分鐘加熱，獲得包含支撐體 (F)、第 1 中間層 (G1)、第 2 中間層 (G2-4) 的中間積層體 4。

【0098】 <模擬版用覆蓋膜 (I-1) 的製作>

於以表面粗糙度 Ra 成為 0.1 μm ~0.6 μm 的方式而進行了粗面化的厚度為 100 μm 的「露米勒 (Lumirror)」S10 (聚酯膜、東麗股份有限公司製造) 上，以乾燥膜厚成為 1 μm 的方式塗佈「高森諾 (GOHSENAL)」AL-06 (皂化度為 91 mol%~94 mol% 的部分皂化聚乙烯醇、日本合成化學工業股份有限公司製造)，於 100°C 下進行 25 秒乾燥，獲得模擬版用覆蓋膜 I-1。

【0099】 <CTP 版用覆蓋膜 (I-2) 的製作>

使「高森諾 (GOHSENAL)」KL-05 (皂化度為 78 mol%~82 mol% 的聚乙烯醇、日本合成化學工業股份有限公司製造) 10 質量份溶解於水 40 質量份、甲醇 20 質量份、正丙醇 20 質量份及正丁醇 10 質量份中，獲得接著力調整層 (K) 用塗佈液。

【0100】 使用三輥研磨機對「MA-100」(碳黑、三菱化學股份有限公司製造) 23 質量份、「蒂阿諾 (Dianal)」(註冊商標) BR-95

(醇不溶性的丙烯酸樹脂、三菱麗陽股份有限公司製造) 1 質量份、塑化劑「ATBC」(乙醯基檸檬酸三丁酯、J-PLUS 股份有限公司製造) 6 質量份及二乙二醇單乙醚單乙酸酯 30 質量份預先混合而成者進行混練而使其分散，製備碳黑分散液。於碳黑分散液中添加「爱牢达 (Araldite) 6071」(環氧樹脂、旭-汽巴股份有限公司製造) 20 質量份、「U-VAN」(註冊商標) 62 (三聚氰胺樹脂、三井化學股份有限公司製造) 27 質量份、「Light ester P-1M」(磷酸單體、共榮社化學股份有限公司製造) 0.7 質量份及甲基異丁基酮 140 質量份而進行 30 分鐘攪拌。其後，以固體成分濃度成為 33 質量%的方式進一步添加甲基異丁基酮，獲得感熱遮罩層 (J) 用塗佈液。

【0101】 使「高森諾 (GOHSENAL)」AL-06 (皂化度為 91 mol% ~ 94 mol%的聚乙烯醇、日本合成化學工業股份有限公司製造) 11 質量份溶解於水 55 質量份、甲醇 14 質量份、正丙醇 10 質量份及正丁醇 10 質量份中而獲得剝離輔助層 (L) 用塗佈液。

【0102】 於表面未進行粗面化處理的厚度為 100 μm 的「露米勒 (Lumirror)」S10 (聚酯膜、東麗股份有限公司製造) 上，用棒塗機以乾燥膜厚成為 0.25 μm 的方式塗佈剝離輔助層 (L) 用塗佈液，於 100℃ 下進行 25 秒乾燥，獲得剝離輔助層 (L) / 覆蓋膜 (I) 的積層體。於如上所述而所得的積層體的剝離輔助層 (L) 側，用棒塗機以乾燥膜厚成為 2 μm 的方式塗佈感熱遮罩層 (J) 用塗佈液，於 140℃ 下進行 30 秒乾燥，獲得感熱遮罩層 (J) / 剝離輔助層 (L)

/覆蓋膜 (I) 的積層體。於如上所述而所得的積層體的感熱遮罩層 (J) 側，用棒塗機以乾燥後膜厚成為 1 μm 的方式塗佈接著力調整層 (K) 用塗佈液，於 180℃ 下進行 30 秒的乾燥，由此獲得具有接著力調整層 (K) /感熱遮罩層 (J) /剝離輔助層 (L) /覆蓋膜 (I) 的構成的 CTP 版用覆蓋膜 I-2。該覆蓋膜 I-2 (K/J/L/I 的積層體) 的將覆蓋膜 (I) 的值設為零時的光密度 (正色濾光器、透射模式) 為 3.6。

【0103】 <圖像形成性樹脂層用組成物溶液 1 的製備>

於安裝有攪拌用刮板及冷凝管的三口燒瓶中添加表 2 中所示的 (A) 成分及 (C) 成分，混合「索爾米克斯 (Solmix)」(註冊商標) H-11 (醇混合物、日本酒精股份有限公司製造) 50 質量份及水 50 質量份的混合溶劑後，一面進行攪拌一面於 90℃ 下進行 2 小時的加熱，使 (A) 成分及 (C) 成分溶解。冷卻至 70℃ 後，添加其他成分，進行 30 分鐘攪拌而獲得圖像形成性樹脂層用組成物溶液 1。

【0104】 <圖像形成性樹脂層用片材 H1 的製造>

於聚酯膜上流延組成物溶液 1，於 60℃ 下進行 2 小時乾燥，將膜剝去，獲得 650 μm 的感光性樹脂片材 H1。感光性樹脂片材 H1 的膜厚可藉由如下方式而調整：於基板上放置規定厚度的間隔物，用水平的角尺刮去滲出的部分的組成物溶液 1。

【0105】 關於圖像形成性樹脂層用片材 H2～圖像形成性樹脂層用片材 H5，使用表 2 中所示的成分而與片材 1 同樣地製作。

【0106】 [表 2]

[表 2]

			圖像形成性樹脂層用片材				
			H1	H2	H3	H4	H5
調配量 (質量份)	(A) 成分	A1	7.5	3	20	0	7.5
	(C) 成分	C1	50	50	40	60	-
		C2	-	-	-	-	50
	(D) 成分	D1	10	10	10	10	10
		D2	4	4	4	4	4
		D3	3	3	3	3	3
		D4	11	11	11	11	11
	(E) 成分	2,2-二甲氧基-1,1-二苯基乙烷 -1-酮	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	塑化劑	季戊四醇聚氧乙烯醚	10	10	10	10	10
	聚合抑制劑	N-(鉍氧基)-N-亞硝基苯基胺	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	紫外線吸收劑	2,4-二-第三丁基-6-(5-氯 -2H-1,2,3-苯并三唑-2-基)苯酚	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

【0107】 [評價方法]

各實施例及比較例中的評價藉由如下的方法而進行。

【0108】 (1) 印刷版原版的圖像再現性的評價

(i) 模擬版的情況下

自 10 cm×10 cm 的感光性凸版印刷原版僅僅剝離覆蓋膜(I-1)的聚酯膜(剝離後的印刷版原版的最表面是乾燥膜厚爲 1 μm 的部分皂化聚乙烯醇層)，真空密接感度測定用灰度負片及圖像再現性評價用負片(150 線 4%網點、具有φ200 獨立點)，用化學燈 FL20SBL-360 20 瓦特(三菱電機歐司朗股份有限公司製造)在灰度感度成爲 16±1 階(斯托弗印藝設備公司(STOUFFER GRAPHIC ARTS EQUIPMENT CO.)製造的 21 階感光導錶(21 STEP

SENSITIVITY GUIDE)) 的條件下進行曝光 (主曝光)。其後, 藉由顯影液溫為 25°C 的毛刷式顯影裝置進行顯影, 於 60°C 下進行 10 分鐘乾燥後, 進一步用化學燈 FL20SBL-360 20 瓦特 (三菱電機歐司朗股份有限公司製造) 在與主曝光相同條件下進行後曝光, 獲得圖像再現性評價用印刷版。

【0109】 (ii) CTP 版的情況下

自 10 cm×10 cm 的印刷版原版僅僅剝離 CTP 版用覆蓋膜(I-2) 的聚酯膜 (剝離後的感光性印刷原版的最表面是剝離輔助層 (L)), 在具有光纖雷射(所述光纖雷射於紅外線中具有發光區域) 的外面鼓型板設置器「CDI SPARK」(艾司科 (Esko-Graphics) 股份有限公司製造) 上, 以支撐體側與鼓相接的方式進行安裝, 在雷射輸出功率為 9 kW、鼓轉速為 700 rpm 的條件下描繪測試圖案 (150 線 4%網點, 具有寬 50 μm 的細線、φ120 μm 的獨立點、寬 300 μm 的中空線), 由感熱遮罩層 (J) 形成圖像遮罩 (J-1)。其後, 在大氣下用化學燈 FL20SBL-360 20 瓦特 (三菱電機歐司朗股份有限公司製造) 自感熱遮罩層側進行曝光 (主曝光)。另外, 主曝光時間設為在具有相同的感光性樹脂層的模擬版的情況下所需的主曝光時間的 2 倍。其後, 用顯影液溫為 25°C 的毛刷式顯影裝置進行顯影, 在 60°C 下進行 10 分鐘乾燥後, 進一步在與主曝光相同的條件下進行後曝光, 獲得圖像再現性評價用印刷版。

【0110】 關於所得的印刷版, 藉由以下方法評價網點、獨立點。

【0111】 網點: 用倍率為 20 倍的放大鏡觀察在 1 cm×1 cm 的區