(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
2025年7月3日(03.07.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/143201 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/095 (2006.01) *G03F 7/00* (2006.01)
B41C 1/055 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
B41N 1/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/046350

(22) 国際出願日： 2024年12月27日(27.12.2024)

(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 2023-220270 2023年12月27日(27.12.2023) 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 (JP).

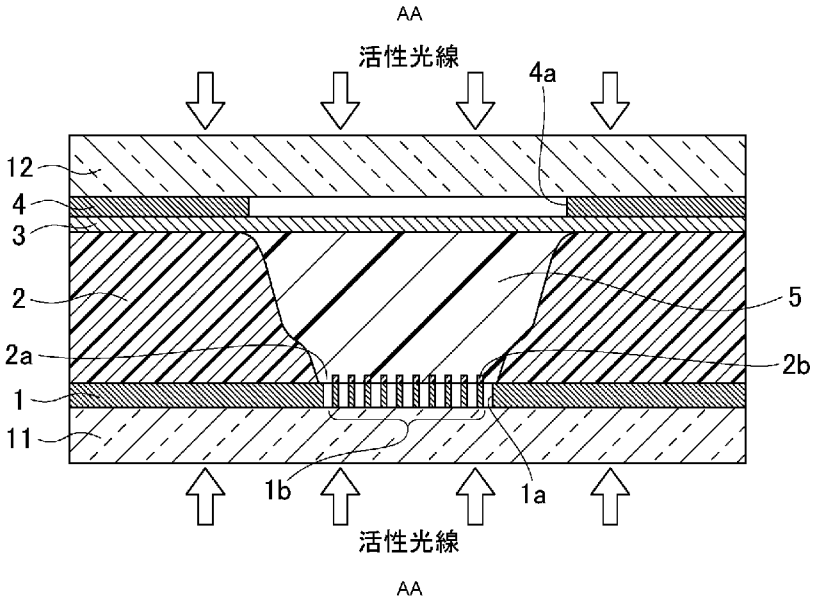
(72) 発明者: 井戸 心慈(**IDO Shinji**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 (JP). 佐伯 啓一郎(**SAEKI Keiichiro**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 (JP). 石井 匠(**ISHII Takumi**); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内 (JP).

(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 (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,

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING PRINTING PLATE

(54) 発明の名称： 印刷版の製造方法



AA Active rays

(57) **Abstract:** Disclosed is a method for manufacturing a printing plate, the method including: a superposing step for sequentially superposing, on a first hard plate 11 which is located at a lower position, a negative film 1 which has a microcell pattern, a liquid photosensitive resin composition layer 2, a support 3, and a second hard plate 12 which is located at an upper position; and a light exposure step for curing the photosensitive resin composition layer 2 by irradiating active rays from the first hard plate 11 side and the second hard plate 12 side. In the superposing step, the photosensitive resin composition layer 2 is directly superposed on the negative film 1, and the solubility parameter SpA of the photosensitive

WO 2025/143201 A1

［続葉有］

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, 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))

resin composition that constitutes the photosensitive resin composition layer 2 and the solubility parameter SpB of the negative film have a relationship of the following formula (I). (I): |SpA - SpB| ≥ 2.0

(57) 要約:下方に位置する第１硬質板１１上に、マイクロセルパターンを有するネガフィルム１、液状の感光性樹脂組成物層２、支持体３、及び、上方に位置する第２硬質板１２を、順次積層する積層工程と、 前記第１硬質板１１及び第２硬質板１２側から活性光線を照射して前記感光性樹脂組成物層２を硬化する露光工程と、 を、有する、印刷版の製造方法であって、 前記積層工程において、前記ネガフィルム１に前記感光性樹脂組成物層２を直接積層し、 前記感光性樹脂組成物層２を構成する感光性樹脂組成物の溶解度パラメータＳｐＡと、前記ネガフィルムの溶解度パラメータＳｐＢが、下記式（Ｉ）の関係を有する、 印刷版の製造方法。 ｜ＳｐＡ－ＳｐＢ｜≧２．０・・・（Ｉ）

明　細　書

発明の名称 ： 印刷版の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、印刷版の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、段ボール、紙、フィルム等の各種メディアに印刷を施す方法として、フレキソ印刷版によるフレキソ印刷が広汎に用いられている。

フレキソ印刷版については、従来から種々の製造方法が提案されている（例えば、特許文献１参照。）。

[0003] 特許文献１には、フレキソ印刷版の製造方法として、以下の方法が開示されている。

まず下方に位置する硬質板上に所望のパターンが形成されたネガフィルム及び透明保護フィルムを積層し、前記透明保護フィルム上に液状の感光性樹脂組成物層を積層し、必要に応じて支持体を積層し、さらに上方に位置する硬質板を積層し、前記下方積層板と上方積層板とで挟み込まれた感光性樹脂組成物層を所望の均一な厚さに制御する。

続いて、前記上方に位置する硬質板に相当する上部硬質板側から感光性樹脂組成物層に紫外線露光（バック露光）を行い、前記紫外線露光された面とは反対側の、未硬化状態の感光性樹脂組成物層面側、すなわち下方に位置する硬質板に相当する下部硬質板側から前記ネガフィルム及び透明保護フィルムを介して紫外線照射を行い、レリーフ露光を行い、フレキソ印刷原版を得る。

そして、フレキソ印刷原版の未露光部分の感光性樹脂組成物を洗浄除去等することにより現像してレリーフ画像を形成し、これによりフレキソ印刷版が得られる。

[0004] 上述したような液状の感光性樹脂組成物を用いたフレキソ印刷版の製造方法は、未露光部の感光性樹脂組成物を回収でき、感光性樹脂組成物の廃棄量

の削減とフレキソ印刷版の製造コストの低減を両立できるため、高い環境適応性を有するフレキソ印刷版の製造方法として広く普及している。

[0005] 一方において、フレキソ印刷版を用いた印刷物の見た目の指標として「ベタ濃度」が知られている。一般的に、前記ベタ濃度は高い方が好ましく、ベタ濃度を向上させるために、フレキソ印刷版の表面に、「マイクロセル」を形成する技術が知られている（例えば、特許文献２参照）。

[0006] また、近年、フレキソ印刷版の製造方法に関して、ＣＴＰ（Ｃｏｍｐｕｔｅｒ　Ｔｏ　Ｐｌａｔｅ）技術が知られている。

前記ＣＴＰ技術は、感光性樹脂組成物層の上に、赤外線によりアブレーション加工可能なアブレーション層を設けておき、赤外線レーザーを照射することにより、所望の形状にアブレーション層を除去し、ネガに相当する活性光線の透過部分を形成する。次に、前記アブレーション層をマスクとして感光性樹脂組成物層に紫外線を照射してアブレーション層に形成した活性光線の透過部分と同じ形状に感光性樹脂組成物を反応させ、レリーフ露光を行い、最後に、不要となったアブレーション層と感光性樹脂組成物の未露光部を、現像除去し、フレキソ印刷版を製造する。

ところが、上述したようなフレキソ印刷版の製造方法では、実用性確保の観点からアブレーション層と感光性樹脂組成物の密着性が高くなるように設計するため、レリーフ露光後に未露光部の感光性樹脂組成物を単離回収することが困難であるという問題点を有している。また、アブレーション層の感光性樹脂組成物への溶出や移行も抑制しきれず、未露光部の感光性樹脂組成物の単離回収が困難であることのみならず、フレキソ印刷版における品質の確保の観点においても、改善の余地がある、という問題点を有している。

ここで、「溶出」とは、アブレーション層を構成する成分が個別に感光性樹脂組成物中に混入することを言い、「移行」とは、アブレーション層が膜形状を維持したまま基材から剥離し、感光性樹脂組成物中に混入することを言う。

[0007] 上述したアブレーション層の感光性樹脂組成物への密着、溶出及び移行に

起因する問題点の対応策として、所定の支持体上に、感光性樹脂組成物層、フィルム層、及びアブレーション層に相当する光学濃度変化層を有するフレキソ印刷原版に対し、赤外線レーザーを照射して画像マスクを形成する方法が提案されている（例えば、特許文献３参照）。また、所定の除去可能なフィルムを使用してレリーフ画像を有する物品を形成する方法に関する技術として、画像形成材料を含有する画像形成性フィルムを、画像形成用輻射線に像様露光させて画像形成されたフィルムを得、感光性材料及びリリース層を含む画像形成性物品に、前記画像形成されたフィルムをラミネートし、前記画像形成されたフィルムを通して硬化用輻射線を照射し、前記画像形成されたフィルムを画像形成性物品から除去し、その後、画像形成性物品を現像してレリーフ画像を形成する方法が提案されている（例えば、特許文献４参照）。

これらの方法においては、前記画像マスクの上から紫外線を照射して全面露光し、その後、フィルム層又はリリース層ごと画像マスクを剥離除去し、さらにその後、現像してフレキソ印刷版を得る。これらの方法においては、現像前に画像マスクを除去するため、感光性樹脂組成物層への密着、溶出及び移行を抑制できるという利点がある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００５－３０１０７１号公報

特許文献2：特表２０２１－５２５６６１号公報

特許文献3：国際公開第０１／１８６０５号

特許文献4：特許第４９７１３１１号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献１、３、４に提案されているフレキソ印刷版の製造方法においては、感光性樹脂組成物層とネガフィルムあるいは画像マスク

との間にあるフィルム層又はリリース層のために紫外線の屈曲や散乱が起こりやすくなり、画像再現性が低下するという問題点を有している。特に、上述のように、印刷物のベタ濃度を高くするためにフレキソ印刷版の表面にマイクロセルを形成する場合には、前記フィルム層又はリリース層による紫外線の屈曲や散乱によってマイクロセルの形成性が悪化し、最終的に得られる印刷版の品質の低下を招来する、という問題点を有している。

一方において、感光性樹脂組成物層とネガフィルムあるいは画像マスクとの間にフィルム層又はリリース層を設けない場合には、感光性樹脂組成物層とネガフィルムあるいは画像マスクとの間の接着力が過多となり、層間での溶出や移行が免れない、という問題点を有している。

[0010] そこで本発明においては、上述した従来技術の問題点に鑑み、感光性樹脂組成物層へのネガフィルムの溶出及び移行を抑制し、かつ、マイクロセルを形成可能でベタ濃度が高く画像再現性に優れた印刷版を製造するための印刷版の製造方法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

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、液状の感光性樹脂組成物層とネガフィルムとを直接積層してパターン露光を行うこととし、かつ、感光性樹脂組成物の溶解度パラメータと、ネガフィルムの溶解度パラメータとの差の絶対値を所定の値以上に特定することにより、上述した従来技術の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、下記の通りである。

[0012] 〔１〕

下方に位置する第１硬質板上に、マイクロセルパターンを有するネガフィルム、液状の感光性樹脂組成物層、支持体、及び、上方に位置する第２硬質板を、順次積層する積層工程と、

前記第１硬質板及び第２硬質板側から活性光線を照射して前記感光性樹脂組成物層を硬化する露光工程と、

を、有する、印刷版の製造方法であって、

前記積層工程において、前記ネガフィルムに前記感光性樹脂組成物層を直接積層し、

前記感光性樹脂組成物層を構成する感光性樹脂組成物の溶解度パラメータＳｐＡと、前記ネガフィルムの溶解度パラメータＳｐＢが、下記式（Ｉ）の関係を有する、

印刷版の製造方法。

｜ＳｐＡ－ＳｐＢ｜≧２．０・・・（Ｉ）

〔２〕

前記積層工程の前工程として、

前記ネガフィルムにマイクロセルパターンを形成する描画工程を有し、

前記描画工程において、アブレーション法、感熱法、インクジェット法、及び銀塩法からなる群より選ばれる少なくともいずれかを用いる、

前記〔１〕に記載の印刷版の製造方法。

〔３〕

前記感光性樹脂組成物層を構成する感光性樹脂組成物の溶解度パラメータＳｐＡが、

１０．０以上１４．０以下である、

前記〔１〕又は〔２〕に記載の印刷版の製造方法。

〔４〕

前記ネガフィルムの溶解度パラメータＳｐＢが１４．０より大きい、

前記〔１〕乃至〔３〕のいずれか一に記載の印刷版の製造方法。

〔５〕

前記ネガフィルムの溶解度パラメータＳｐＢが１０．０未満である、

前記〔１〕乃至〔３〕のいずれか一に記載の印刷版の製造方法。

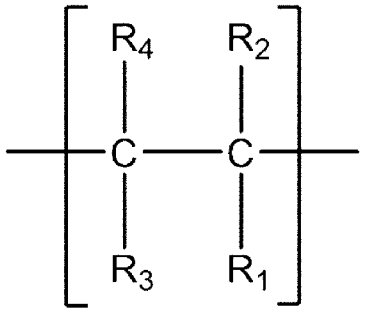
〔６〕

前記ネガフィルムが、

下記一般式（ＩＩ）で表される構成単位を有する樹脂を含有する、

前記〔１〕乃至〔５〕のいずれか一に記載の印刷版の製造方法。

[0013] [化1]



・・・ （ＩＩ）

[0014] 式（ＩＩ）中、R_1及びR_2は、それぞれ独立して、非極性基を表し、R_3及びR_4は、それぞれ独立して、水素原子又は非極性基を表す。

[0015] 〔７〕

前記式（ＩＩ）中、R_1及びR_2は、それぞれ独立して、アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基からなる群より選ばれるいずれかであり、

R_3及びR_4は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基からなる群より選ばれるいずれかである、

前記〔６〕に記載の印刷版の製造方法。

〔８〕

前記式（ＩＩ）中、R_1及びR_2は、それぞれ独立して、アルキル基であり、

R_3及びR_4は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基である、

前記〔６〕又は〔７〕に記載の印刷版の製造方法。

〔９〕

前記一般式（ＩＩ）で表される構成単位を有する樹脂が、

モノビニル置換芳香族炭化水素に由来する構成単位をさらに含む、

前記〔６〕乃至〔８〕のいずれか一に記載の印刷版の製造方法。

〔１０〕

前記ネガフィルムが、

ポリウレタン、ポリ乳酸、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド

、ポリブチラール、ポリビニルアルコール、ポリ（メタ）アクリレート、及びこれらの変性物若しくは部分ケン化体、からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有する、

前記〔１〕乃至〔９〕のいずれか一に記載の印刷版の製造方法。

〔１１〕

前記露光工程後、

前記感光性樹脂組成物層の未露光部を除去する現像工程を有し、

前記現像工程で除去した未露光部を回収し、新たな印刷版製造用の感光性樹脂組成物とする回収工程をさらに有する、

前記〔１〕乃至〔１０〕のいずれか一に記載の印刷版の製造方法。

〔１２〕

下方に位置する第１硬質板上に、マイクロセルパターンを有するネガフィルム、液状の感光性樹脂組成物層、支持体、及び、上方に位置する第２硬質板を、順次積層する積層工程と、

前記第１硬質板及び第２硬質板側から活性光線を照射して前記感光性樹脂組成物層を硬化する露光工程と、

を、有する、印刷版の製造方法であって、

前記積層工程において、前記ネガフィルムに前記感光性樹脂組成物層を直接積層し、

前記ネガフィルムの溶解度パラメータＳｐＢが、１３．０以上である、

印刷版の製造方法。

〔１３〕

下方に位置する第１硬質板上に、マイクロセルパターンを有するネガフィルム、液状の感光性樹脂組成物層、支持体、及び、上方に位置する第２硬質板を、順次積層する積層工程と、

前記第１硬質板及び第２硬質板側から活性光線を照射して前記感光性樹脂組成物層を硬化する露光工程と、

を、有する、印刷版の製造方法であって、

前記積層工程において、前記ネガフィルムに前記感光性樹脂組成物層を直接積層し、

前記ネガフィルムの溶解度パラメータＳｐＢが、９．０以下である、

印刷版の製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、感光性樹脂組成物層へのネガフィルムの溶出及び移行を抑制し、かつ、マイクロセルを形成可能でベタ濃度が高く画像再現性に優れた印刷版が得られる印刷版の製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明のフレキソ印刷版の製造方法を説明する概略構成図を示す。

[図2]本発明の印刷版の製造方法に用いるネガフィルムの一例の概略断面図を示す。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明する。

なお、以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。

本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で適宜変形して実施できる。

[0019] 〔印刷版の製造方法〕

本実施形態の印刷版の製造方法は、

下方に位置する第１硬質板上に、マイクロセルパターンを有するネガフィルム、液状の感光性樹脂組成物層、支持体、及び、上方に位置する第２硬質板を、順次積層する積層工程と、前記第１硬質板及び第２硬質板側から活性光線を照射して前記感光性樹脂組成物層を硬化する露光工程とを有する。

前記積層工程においては、前記ネガフィルムに前記感光性樹脂組成物層を直接積層する。

前記感光性樹脂組成物層を構成する感光性樹脂組成物の溶解度パラメータＳｐＡと、前記ネガフィルムの溶解度パラメータＳｐＢが、下記式（Ｉ）の

関係を有する。

｜ＳｐＡ－ＳｐＢ｜≧２．０・・・（Ｉ）

[0020] 本実施形態の印刷版の製造方法によれば、感光性樹脂組成物層へのネガフィルムの溶出及び移行を抑制でき、かつ、マイクロセルを形成可能でベタ濃度が高く画像再現性に優れたフレキソ印刷版が得られる。

[0021] （積層工程）

図１に本実施形態の印刷版の製造方法を説明するための概略断面図を示す。

積層工程においては、下方に位置する第１硬質板１１上に、最終的に得られる印刷版において所望の印刷パターンを形成するための所定のパターン１ａ、及びマイクロセルを形成するための所定のマイクロセルパターン１ｂを有するネガフィルム１、液状の感光性樹脂組成物層２、支持体３、及び、上方に位置する第２硬質板１２を、順次積層する。

なお、感光性樹脂組成物層２と第２硬質板１２との間に、バック露光においてシェルフ層を形成するためのパターン４ａを有するバック露光用ネガフィルム４を設けてもよい。

本実施形態の印刷版の製造方法は、前記積層工程において、前記ネガフィルム１に液状の感光性樹脂組成物層２を、カバーフィルム等を介在せずに直接積層する。これにより、露光工程における露光光の屈曲や散乱を防止でき、高い画像再現性が得られる。

[0022] ＜硬質板＞

本実施形態の印刷版の製造方法において用いる第１硬質板１１及び第２硬質板１２としては、フレキソ印刷版製造用として公知の紫外線透過性のガラス板等を用いることができる。

[0023] ＜ネガフィルム＞

本実施形態の印刷版の製造方法において用いるネガフィルム１は、所望のレリーフを形成するための所定の印刷パターン１ａ、及びマイクロセルを形成するための所定のマイクロセルパターン１ｂを有している。

[0024] ［マイクロセルパターン］

印刷版においてベタ濃度を向上させるための方法として凸版印刷版の表面積を増加させる方法が有効である。印刷版へのインクの均一かつ濃い被覆を行うことによってベタ濃度の向上を図るため、印刷版の表面にマイクロセルを形成させる技術が知られている。例えば、特表２０２１－５２５６６１号公報に開示されているような、種々のマイクロセルパターンが使用されている。具体的には、ドット状、格子状、網点状、ライン状等の種々の形状のマイクロセルを印刷版表面に微細な凹凸形状に設けることにより、印刷版表面の表面積を増加させることができる。

なお、マイクロセルパターンは、印刷されるインクのベタ濃度の向上のためにベタ領域において使用され得るだけでなく、文字列、線画、ハーフトーンのため、すなわちインク転写特性の改善が実現されるあらゆる種類の画像要素のためにも使用され得る。マイクロセルパターンは、通常、最終的な印刷物では視認できないが、結果としてインクの広がりを改善する表面構造を形成する。

[0025] 本実施形態の印刷版の製造方法においては、前記積層工程の前工程として、ネガフィルム１に所定のマイクロセルパターンを形成する描画工程を有することが好ましい。マイクロセルパターンは任意の大きさの印刷領域に適用し、均一なベタ領域を印刷できるように所望の領域に形成することが好ましい。

マイクロセルパターンを形成する描画工程は、以下に限定されないが、例えば、アブレーション法、感熱法、インクジェット法、及び銀塩法等により実施することができる。具体的には、ネガフィルム１が所定の基材上にアブレーション層を有する構成を有する場合、当該アブレーション層に赤外線を照射して描画加工することができる。描画加工方法は、特に限定されず、公知の照射ユニットを使用して行うことができる。アブレーション層に赤外線レーザーを照射して、赤外線の照射部の樹脂を分解し、パターンを描画加工する。これにより、パターンが描画加工されたアブレーション層が得られる

。

赤外線レーザーとしては、例えば、ＮＤ／ＹＡＧレーザー（例えば、１０６４ｎｍ）又はダイオードレーザー（例えば、８３０ｎｍ）が挙げられる。ＣＴＰ製版技術に好適なレーザーシステムは市販されており、例えば、ダイオードレーザーシステムＣＤＩ　Ｓｐａｒｋ（ＥＳＫＯ　ＧＲＡＰＨＩＣＳ社）を使用できる。このレーザーシステムは、ネガフィルムを保持する回転円筒ドラム、ＩＲレーザーの照射装置、及びレイアウトコンピュータを含み、画像情報は、レイアウトコンピュータからレーザー装置に直接送信される。

[0026] ネガフィルム１がマイクロセルパターン１ｂを有することにより、本実施形態の印刷版の製造方法により得られる印刷版は、例えば、凸版表面が、ネガフィルム１に由来して形成された複数の、所定の面積と高さを有する微細な凹凸であるマイクロセル２ｂを含むパターン２ａを有するものとなる。

本実施形態の印刷版の製造方法において、マイクロセルパターン１ｂを有するネガフィルム１を用いることにより、ベタ濃度の向上を図ることができる。

[0027] [溶解度パラメータの関係式]

本実施形態の印刷版の製造方法においては、後述する感光性樹脂組成物層を構成する感光性樹脂組成物の溶解度パラメータＳｐＡと、前記ネガフィルムの溶解度パラメータＳｐＢとが、下記式（Ｉ）の関係を有するものとする。

｜ＳｐＡ－ＳｐＢ｜≧２．０・・・（Ｉ）

すなわち、ＳｐＡとＳｐＢの差の絶対値が２．０以上である。好ましくは２．１以上であり、より好ましくは２．２以上である。ＳｐＢがＳｐＡよりも大きい場合、及び、ＳｐＢがＳｐＡよりも小さい場合のいずれもあり得るものとする。

ＳｐＡとＳｐＢの差の絶対値が２．０以上であることにより、ネガフィルムと液状の感光性樹脂組成物を直接積層させても、ネガフィルムの感光性樹

脂組成物への溶出及び移行を効果的に抑制できる。

なお、ＳｐＡとＳｐＢの差の絶対値の上限値については、選択するネガフィルムと感光性樹脂組成物層の材料により決まり、実用上の観点から１３．０以下である。

[0028] 上述のように、本実施形態においては、ネガフィルムの感光性樹脂組成物層への溶出及び移行を抑制できるため、未露光部の感光性樹脂組成物の単離回収が容易となり、また、印刷版の品質の向上を図ることができる。

さらに、ネガフィルムの感光性樹脂組成物層への溶出及び移行を抑制できることにより、ネガフィルムと感光性樹脂組成物層との間に所定のフィルム層を設ける必要が無く、前記フィルム層を設けたことによる紫外線の屈曲や散乱を防止でき、優れた画像再現性を実現できる。特に、本実施形態の印刷版の製造方法においては、ネガフィルムがマイクロセルパターンを有するため、前記ネガフィルムと感光性樹脂組成物層との間に所定のフィルム層を設けないようにできることは、マイクロセルの形成性と最終的に得られる印刷版の品質の向上の観点から、極めて有効である。

[0029] 一般的に、溶解度パラメータ（Ｓｐ値）は、下記式（１）のように定義される。

$$Sp値（\delta）＝（\Delta E／V）^{1/2}\ [（cal／cm^3）^{1/2}]\cdots（1）$$

ここで、Ｖは有機溶媒のモル分子容、ΔＥは凝集エネルギー（蒸発エネルギー）である。

有機溶媒のモル分子容と凝集エネルギーは、例えば文献「POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, Vol. 14, 147－154, 1974」のように公知の値から求めることもできる。

[0030] 一方で、前記のパラメータが公知でない場合は、濁点滴定法と呼ばれる手法を用いて実測することができる。

具体的には、まず、ＳＰ値未知のサンプルをＳＰ値既知の良溶媒に溶解させた溶液に対して、前記良溶媒よりもＳＰ値が低い貧溶媒を滴下していき、溶質が析出し始めた貧溶媒の体積を測定する。続いて、新たに調製したＳＰ

値未知のサンプルをＳＰ値既知の良溶媒に溶解させた溶液に対して、前記良溶媒よりもＳＰ値が高い貧溶媒を滴下していき、溶質が析出し始めた貧溶媒の体積を測定する。ここで求めたそれぞれの貧溶媒の体積を下記式（２）に適用することで、ＳＰ値（δ）を求めることができる。

ＳＰ値（δ）＝（$V_{ml}^{1/2}\cdot\delta_{ml}+V_{mh}^{1/2}\cdot\delta_{mh}$）／（$V_{ml}^{1/2}+V_{mh}^{1/2}$）・・・（２）

ここで、V_{ml}は、ＳＰ値が低い貧溶媒の体積、V_{mh}はＳＰ値が高い貧溶媒の体積、δ_{ml}はＳＰ値が低い貧溶媒のＳＰ値、δ_{mh}はＳＰ値が高い貧溶媒のＳＰ値である。

後述する実施例に記載のＳＰ値は全て前記濁点滴定法により実測した値を用いている。

[0031] 本実施形態において用いるネガフィルムの溶解度パラメータ（ＳｐＢ）と、感光性樹脂組成物の溶解度パラメータ（ＳｐＡ）との差の絶対値は、前記ネガフィルム及び感光性樹脂組成物として適切な溶解度パラメータを有するものを組み合わせるように選択することにより、上述した数値範囲に制御できる。

具体的には、ネガフィルムの材料として後述する一般式（ＩＩ）で表される構成単位を有する樹脂や、ポリウレタン、ポリ乳酸、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリブチラール、ポリビニルアルコール、ポリ（メタ）アクリレート、及びこれらの変性物若しくは部分ケン化物からなる群より選ばれる少なくとも一種を選択し、感光性樹脂組成物の材料として後述するポリマー（ｂ－１）、エチレン性不飽和化合物（ｂ－２）、及び光重合開始剤（ｂ－３）を含有する感光性材料を選択することにより、感光性樹脂組成物の溶解度パラメータ（ＳｐＡ）との差の絶対値を２．０以上に制御できる。

[0032] なお、前記ＳＰ値の算出においては、下記の良溶媒と貧溶媒、及びそれぞれのＳＰ値を用いることができる。

良溶媒：

トルエン（ＳＰ値：８．９［（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$］）

ｐ－キシレン（ＳＰ値：８．７［（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$］）

酢酸ブチル（ＳＰ値：８．５［（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$］）

酢酸エチル（ＳＰ値：９．１［（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$］）

アセトン（ＳＰ値：９．８［（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$］）

貧溶媒：

ｎ－ヘキサン（ＳＰ値：７．２［（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$］）

エタノール（ＳＰ値：１２．９［（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$］）

水（ＳＰ値：２３．４［（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$］）

[0033] 後述する感光性樹脂組成物層を構成する感光性樹脂組成物の溶解度パラメータＳｐＡは、通常、フレキソ印刷版製造用の感光性樹脂組成物として用いられている材料により特定される。感光性樹脂組成物の溶解度パラメータＳｐＡは実用上の観点から１０．０以上１４．０以下が好ましい。このため、感光性樹脂組成物とネガフィルムの溶解度パラメータの差の絶対値を大きくし、感光性樹脂組成物に対するネガフィルムの溶出及び移行を抑制する観点から、ネガフィルムの溶解度パラメータＳｐＢが前記ＳｐＡよりも大きい場合は、ＳｐＢは１３．０以上であることが好ましく、１３．５以上であることがより好ましく、１４．０以上であることがさらに好ましく、１４．０より大きいことがさらにより好ましい。

前記ＳｐＢが前記ＳｐＡよりも大きい場合、ネガフィルムの材料は、以下に限定されないが、例えば、ポリウレタン、ポリ乳酸、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリブチラール、ポリビニルアルコール、ポリ（メタ）アクリレート、及びこれらの変性物若しくは部分ケン化物からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましいものとして挙げられる。特に、ポリウレタン及び／又はポリブチラールが好ましい。

前記ＳｐＢが前記ＳｐＡよりも大きい場合、ネガフィルムとしての黒化層を構成する材料が高極性化する傾向にあり、黒化層の強度及びネガフィルムと接触する硬質板との密着性が向上するため、黒化層は、耐傷性、耐溶剤性

により優れたものとなる傾向にある。

[0034] ネガフィルムの溶解度パラメータＳｐＢを１３．０以上とすることにより、感光性樹脂組成物の溶解度パラメータＳｐＡは、通常、フレキソ印刷版製造用の感光性樹脂組成物として用いられている材料により特定できるため、ＳｐＡとＳｐＢの差の絶対値を２．０以上に制御できる。これにより、ネガフィルムの感光性樹脂組成物層への溶出及び移行を抑制できる。

[0035] 一方、ネガフィルムの溶解度パラメータＳｐＢが前記ＳｐＡよりも小さい場合は、ＳｐＢは１０．０未満であることが好ましく、９．５以下であることがより好ましく、９．０以下であることがさらに好ましい。

前記ＳｐＢが前記ＳｐＡよりも小さい場合、ネガフィルムの材料は、以下に限定されないが、例えば、熱可塑性エラストマーブロックコポリマー、完全に又は部分的に加水分解されたポリビニルエステル、部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール誘導体、部分的に加水分解された酢酸ビニル／アルキレンオキシドグラフトコポリマー又はポリマー類似反応により続けてアクリル化されたポリビニルアルコール、ポリブタジエン、ポリアミド及びその混合物等の、フレキソ印刷版の製造に従来使用されているものが好ましいものとして挙げられる。

熱可塑性エラストマーブロックコポリマーとしては、アルケニル芳香族単量体単位を含む少なくとも１種のブロックと、１，３－ジエン単量体単位を含む少なくとも１種のブロックとを含むものが挙げられる。

アルケニル芳香族単量体単位を形成するアルケニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、又はビニルトルエンが挙げられる。１，３－ジエンとしては、ビニル基の立体障害を小さくし光架橋効率を上げ、露光後の印刷原版へのアブレーション層の溶出を防ぐ観点から、例えば、ブタジエン、イソプレンが好ましい。

ネガフィルムの溶解度パラメータＳｐＢは、ネガフィルムを構成する樹脂材料を適切に選択することにより、上述した数値範囲に制御できる。具体的には、極性の高い樹脂材料を選択することにより高く制御でき、極性の低い

樹脂材料を選択することにより低く制御することができる。

[0036] ネガフィルムの溶解度パラメータＳｐＢを９．０以下とすることにより、感光性樹脂組成物の溶解度パラメータＳｐＡは、通常、フレキソ印刷版製造用の感光性樹脂組成物として用いられている材料により特定できるため、ＳｐＡとＳｐＢの差の絶対値を２．０以上に制御できる。これにより、ネガフィルムの感光性樹脂組成物層への溶出及び移行を抑制できる。

[0037] ＜第１の形態のネガフィルム＞

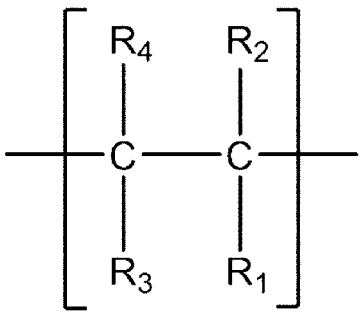
本実施形態の印刷版の製造方法においては、ネガフィルムとして、基材と当該基材上に積層されたアブレーション層を有する構成のものを用いることができる（以下、この形態のネガフィルムを第１の形態のネガフィルムと記載する場合がある。）。

なお、第１の形態のネガフィルムにおいて、ネガフィルムの溶解度パラメータＳｐＢとは、アブレーション層の溶解度パラメータを意味する。

第１の形態のネガフィルムは、下記一般式（ＩＩ）で表される構成単位を有する樹脂を含有することが好ましい。より具体的には、ネガフィルムが、基材と当該基材上に積層されたアブレーション層を有し、前記アブレーション層が、下記一般式（ＩＩ）で表される構成単位を有する樹脂を含有するものとすることが好ましい。

なお、本実施形態の印刷版の製造方法において用いるネガフィルムは、第１の形態のネガフィルムに限定されるものではない。

[0038] [化2]



・・・ （ＩＩ）

[0039] 前記式（ＩＩ）中、R_1及びR_2は、それぞれ独立して、非極性基を表し、R_3及びR_4は、それぞれ独立して、水素原子又は非極性基を表す。

[0040] 図２に、本実施形態の印刷版の製造方法に用いるネガフィルムの一例の概略断面図を示す。

図２に示すネガフィルムは、基材２１と、目的とする印刷版の凹凸パターン形成及びマイクロセルパターン形成時にマスクとして機能するアブレーション層２２とが積層されたものである。

以下、ネガフィルムについて、詳説する。

[0041] [基材]

図２に示すネガフィルムは、基材２１と前記基材２１上に積層されたアブレーション層２２を有し、前記アブレーション層２２が画像描画されていることにより、後述する印刷版の製造工程においてレリーフ及びマイクロセルを形成するためのネガフィルムの役割を果たす。

レリーフ及びマイクロセルの品質、特に画像再現性は、露光中に紫外光が透過するネガフィルムによる影響を多大に受ける。一般に、ネガフィルムの厚みが大きいほど、ネガフィルム中での紫外光の屈曲や散乱が大きくなり、画像再現性が低下する傾向にある。ネガフィルム全体の厚みは、図２に示す基材２１の厚みが大部分を占めるため、基材２１の厚みが小さいほど印刷版の品質の観点から好ましい。

一方で、ネガフィルムが一定の剛性や寸法安定性を有することも重要である。ネガフィルムが容易に変形してしまうと、レリーフ露光前の工程でネガフィルムに形成されている画像の変形や損傷を誘発し、結果として画像再現性が低下する傾向にある。しかしながら、ネガフィルムの剛性が高すぎる場合は、目的とする印刷版の製造工程において装置との適合性に不具合が生じたり、取り扱い中にアブレーション層への過度な応力集中が生じて傷や皺といった不可逆的な損傷を引き起こしたりする傾向にある。

上述した観点から、基材２１の厚みは、１０μｍ以上１００μｍ未満が好ましい。前記数値範囲により、優れた画像再現性と適度な剛性を有するネガ

フィルムが得られる。さらに、２０μｍ以上が好ましく、４０μｍ以上がより好ましい。基材２１の厚みが１０μｍ以上であることにより、実用上十分な強度と剛性とが得られ、印刷版の製造工程中、画像の変形や損傷を抑制することができる。また、適度な柔軟性を確保し、印刷版の製造工程における取り扱い性を良好なものとする観点から、基材２１の厚みは、１００μｍ未満が好ましく、９０μｍ以下がより好ましく、７０μｍ以下がさらに好ましい。

[0042] また、基材２１は、寸法安定性や透明性、アブレーション層２２との密着性の観点から、ポリエステル又はポリオレフィン骨格を有する樹脂を含むことが好ましい。ここで、基材２１に含まれる樹脂は、ポリエステルとポリオレフィン骨格を有する樹脂の混合物であってもよく、共重合体であってもよい。

ポリエステルとしては、以下に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、及びポリエチレンナフタレート等が挙げられる。

ポリオレフィン骨格を有する樹脂としては、以下に限定されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びこれらを共重合した樹脂等が挙げられる。

また、画像再現性の観点から、基材２１は、ポリエステル又はポリオレフィン骨格を有する樹脂よりなることがより好ましく、ポリオレフィン骨格を有する樹脂よりなることがさらに好ましい。これは、ポリオレフィン骨格を有する樹脂が高い酸素透過度を有するためである。ここで、酸素透過度とはフィルムの物性値の一つで、１ａｔｍ（１気圧）の条件下で、フィルム１m^2あたり１日に通過する酸素の量を表す。単位はcm^3／m^2・２４ｈ・ａｔｍで、値が大きいほど通過しやすく、小さいほど通過しにくい。

[0043] 印刷版の製造工程においては、感光性樹脂組成物層を紫外線の照射により硬化する際、感光性樹脂組成物の硬化はラジカル重合によって進行する。このラジカル重合の際に酸素が共存するとラジカル生成化合物と酸素が反応し

て重合反応が阻害される。すなわち、感光性樹脂組成物層の露光時に共存する酸素の量を減らすことにより重合度を向上させ、最終的なフレキソ印刷版の画像再現性を高めることができる。ここで、感光性樹脂組成物層上に積層されるネガフィルムの基材２１が高い酸素透過度を有すると、紫外線照射時に感光性樹脂組成物層表面及び／又は内部に残留する酸素が外部に拡散しやすくなり、酸素による重合反応の阻害の影響を抑制することができる。

ネガフィルムにおいて、基材２１は未処理の状態で使用してもよいが、必要に応じて所定の表面処理を行ってもよく、また、帯電防止処理等の機能を付与したものを使用してもよい。表面処理としては、例えば、コロナ処理やマット加工等が挙げられる。

[0044] [アブレーション層]

図２に示すネガフィルムは、基材２１の上に、アブレーション層２２が積層されている。

アブレーション層２２は、所定の樹脂を含有し、赤外線レーザーで切除可能であり、かつ、赤外線以外の光線遮蔽層としての機能を有している。

アブレーション層２２に含まれる成分の感光性樹脂組成物層への溶出や、アブレーション層２の感光性樹脂組成物への移行を抑制するためには、基材２１とアブレーション層２２との密着性を向上させたり、アブレーション層２２と感光性樹脂組成物層との相溶性を低下させたりすることが有効である。特に本実施形態においては、感光性樹脂組成物の溶解度パラメータＳｐＡと、ネガフィルムの溶解度パラメータ、すなわちネガフィルムを構成するアブレーション層の溶解度パラメータＳｐＢの差の絶対値を２．０以上に特定する。これにより、ネガフィルムのアブレーション層を感光性樹脂組成物と直接積層させても、アブレーション層の感光性樹脂組成物層への溶出及び移行を効果的に抑制できる。

[0045] アブレーション層２２は、樹脂、赤外線吸収物質、及び紫外線等の非赤外線の遮蔽物質等を含有する。

基材２１とアブレーション層２２との密着性を向上させる観点では、層間

での相互作用を強化させることが重要である。このような、層間での相互作用を強化させる方法としては、例えば、化学的相互作用を向上させる方法、物理的相互作用を向上させる方法が挙げられる。

化学的相互作用を向上させる方法としては、例えば、基材２１とアブレーション層２２の双方の構成材料に類似した分子構造を付与する方法が挙げられる。物理的相互作用を向上させる方法としては、例えば、フィルム屈曲時の剥離抑制のため、アブレーション層２２の可撓性を向上させたり適度な柔軟性を付与したりする方法が挙げられる。また、化学的相互作用を向上させるために基材２１とアブレーション層２２の双方の構成材料に類似した分子構造を付与して層間の密着性を維持しつつアブレーション層２２の赤外線レーザーでの切除効率を高く確保する方法も有効である。

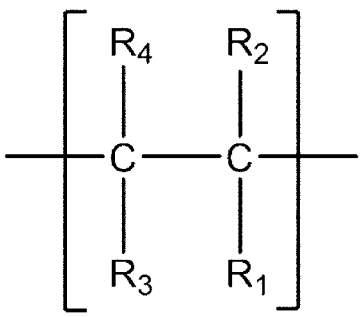
さらに、アブレーション層２２と感光性樹脂組成物層との相溶性を低下させる観点では、アブレーション層２２中の樹脂材料として適切なものを選択することが有効である。

上述した観点から、本実施形態の印刷版の製造方法に用いるネガフィルムは、アブレーション層２２が、下記一般式（ＩＩ）で表される、２つの非極性基が結合する４級炭素原子を含む構成単位を有する樹脂を含むことが好ましい。

なお、前記樹脂は、必要に応じて、他の構成単位を有していてもよい。

[0046] また、本明細書において、「単量体」とは、重合前の化合物を意味し、「構成単位」とは、単量体が重合することで構成される所定の繰り返し単位を意味する。

[0047] [化3]



・・・（ＩＩ）

[0048] 式（ＩＩ）中、R_1及びR_2は、それぞれ独立して、非極性基を表し、R_3及びR_4は、それぞれ独立して、水素原子又は非極性基を表す。

[0049] 本実施形態の印刷版の製造方法に用いるネガフィルムのアブレーション層２２は、上述したように、一般式（ＩＩ）で表される構成単位を有する樹脂を含有することが好ましい。

アブレーション層２２に含まれる樹脂が主鎖に極性基を有する場合には、分子間での非共有結合が強固に形成されてアブレーション層２２の強度が向上する。一方において、基材２１の構成原料との相互作用に使われる構造が減少してしまい、基材２１とアブレーション層２２との密着性が低下する傾向にある。また、アブレーション層２２の剛性が高くなりすぎ、屈曲や延伸により生じる応力が層間に集中し、界面剥離を引き起こしやすくなる傾向にある。

さらに、アブレーション層２２に含まれる樹脂が側鎖に極性基を有する場合には、下記のようにアブレーション層２２のレーザーでの切除効率の観点から好ましくない傾向にある。

レーザーでの切除効率確保には、アブレーション層２２に含まれる樹脂が解重合しやすいことが重要である。「解重合」とは重合反応の逆反応で、重合体が単量体に分解する反応をいう。

赤外線レーザーの照射によりアブレーション層２２は瞬間的に数百度の高温に達する。その際に樹脂中の主鎖の分解が起こって分子量が急激に下がり、アブレーション層２２から除去される。しかし、解重合しにくい樹脂ではアブレーション時に側鎖の分解のみが起こり主鎖の切断が起こらない傾向にある。そのため、赤外線レーザーの照射後も樹脂がアブレーション層２２に残ってしまう。縮重合により得られた樹脂は、分解時に環構造を形成したのち、主鎖の切断が起こることが知られている。すなわち、短時間での熱処理である赤外線アブレーションでは分子量の低下が起こりにくく、かかる縮重合により得られた樹脂を含有するアブレーション層は、切除効率が悪い傾向

にある。

上述した観点から、アブレーション層２２は、解重合しやすい樹脂を含有することが重要である。一般に、主鎖の開裂は枝分かれなど高分子中に存在する熱的に不安定な部分から開始しやすいことが分かっている。しかし、この際に枝分かれに当たる側鎖が極性を有していると側鎖の分解が支配的に起こりやすくなり、主鎖の切断が生じにくいため好ましくない。

そのため、アブレーション層２２に含まれる樹脂は、側鎖が非極性基であることが好ましい。また、主鎖開裂が進行する際には分子内又は分子間での連鎖移動の寄与が無視できない。そのため、連鎖移動により引き抜かれやすい第三級水素を持たない方が好ましい。すなわち、枝分かれの対称面に当たる部分も非極性基であることが好ましい。

また、側鎖が非極性基であることが、ゴム状弾性を獲得する観点でも重要である。これによりエラストマーにおけるソフト部となり、アブレーション層２２の可撓性が向上する。

上述した観点から、ネガフィルムにおいて、前記一般式（ＩＩ）で表される構成単位を有する樹脂の、アブレーション層中の含有量は、２０質量％以上であることが好ましく、３０質量％以上であることがより好ましく、４０質量％以上であることがさらに好ましい。

[0050] 前記一般式（ＩＩ）中の非極性基は、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、フェニル基、アルケニル基、アラルキル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、シリル基、及びシロキサニル基のいずれかであることが好ましい。なお、非極性基には水素原子は含まれない。

特に、アブレーション層２２の可撓性を向上させ、基材２１との密着性を確保する観点から、前記一般式（ＩＩ）中、R_1及びR_2が、それぞれ独立して、アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基からなる群より選ばれるいずれかであることがより好ましく、低極性であるという点で、アルキル基であることがさらに好ましい。

[0051] 前記一般式（ＩＩ）で表される構成単位を形成し得る単量体としては、以

下に限定されないが、例えば、イソブチレン、２－メチル－２－ブテン、２，３ジメチル－２－ブテン、及びこれらのメチル基をエチル基等の他のアルキル基に置き換えたもの、これらの変性物；α－メチルスチレン、シス－（１－メチル－１－プロペニル）ベンゼン、トランス－（１－メチル－１－プロペニル）ベンゼン、及びこれらのメチル基をエチル基等の他のアルキル基に置き換えたもの、これらの変性物；１，１－ジフェニルエチレン等が挙げられる。

[0052] 前記一般式（ＩＩ）中、R_3及びR_4は、それぞれ独立して、水素原子又は非極性基を表す。

R_3及びR_4は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基からなる群より選ばれるいずれかであることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましい。R_3及びR_4がいずれも水素原子であると樹脂の解重合性がより向上するため、さらに好ましい。

[0053] また、前記樹脂を構成する前記一般式（ＩＩ）で表される構成単位は、１種単独であってもよく、２種以上であってもよい。例えば、前記樹脂は、構成単位（ＩＩ）として、R_1及びR_2がアルキル基である構成単位と、R_1及びR_2の一方がアルキル基であり、もう一方がフェニル基である構成単位とを有していてもよい。アルキル基とフェニル基の両方を有することにより、両方の基の特性を得ることができる。

[0054] アブレーション層２２に含有されている上述した樹脂は、前記一般式（ＩＩ）で表される構成単位とは別に、モノビニル置換芳香族炭化水素に由来する構成単位を、さらに含有することが好ましい。

モノビニル芳香族炭化水素は、前記一般式（ＩＩ）で表される構成単位と化学的に結合されていてもよいし、別々の樹脂として添加してもよいが、分散性やそれによるレーザー加工均一性の観点で、モノビニル置換芳香族炭化水素に由来する構成単位は、前記一般式（ＩＩ）で表される構成単位と化学的に結合し、共重合体となっていることが好ましい。

アブレーション層に用いる樹脂がモノビニル置換芳香族炭化水素に由来す

る構成単位を含有することで、アブレーション層２２と基材２１との密着性が向上し、かつネガフィルムの剛性が向上する傾向にある。

モノビニル芳香族炭化水素に由来する構成単位を形成するために用いる化合物としては、以下に限定されないが、例えば、スチレン、ｔ－ブチルスチレン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－ｐ－アミノエチルスチレン、Ｎ，Ｎ－ジエチル－ｐ－アミノエチルスチレン、ビニルピリジン、ｐ－メチルスチレン、第三級ブチルスチレン等の単量体が挙げられる。特に、ネガフィルムを比較的低温で平滑に成形できる観点からスチレンが好ましい。

前記モノビニル置換芳香族炭化水素に由来する構成単位は、１種のみ単独であってもよく、２種以上であってもよい。

[0055] アブレーション層２２は、アブレーション加工を行うため赤外線吸収物質を含有してもよい。

赤外線吸収物質としては、通常７５０～２０００ｎｍの範囲で強い吸収をもつ単体又は化合物が挙げられる。

赤外線吸収物質としては、以下に限定されないが、例えば、カーボンブラック、グラファイト、亜クロム酸銅、酸化クロム等の無機顔料；ポリフタロシアニン化合物、シアニン色素、金属チオレート色素等の色素類が挙げられる。粒径が小さいほど赤外線レーザーに対する感度も高くなるが、特にカーボンブラックは粒径が１３～８５ｎｍの広い範囲で使用が可能であり、赤外線吸収物質として好ましい。また、カーボンブラックは下記遮蔽物質としても機能し得る。これら赤外線吸収物質は、使用するレーザー光線で切除可能な感度を付与する範囲で添加する。

[0056] アブレーション層２２は、マスクとしての役割を担うため、紫外線等の非赤外線の遮蔽物質を含有してもよい。非赤外線の遮蔽物質としては、紫外光を反射又は吸収する物質を用いることができる。

遮蔽物質としては、以下に限定されないが、例えば、紫外線吸収剤、カーボンブラック、及びグラファイト等が挙げられる。

[0057] アブレーション層２２は、後述する露光工程の際の紫外線に対する遮蔽性

を確保する観点から、膜厚が厚い方がよく、アブレーション性を高くする観点からは薄い方がよい。

上述した観点から、アブレーション層２２の膜厚は０．１μｍ以上２０μｍ以下が好ましく、０．５μｍ以上１５μｍ以下がより好ましく、１．０μｍ以上１０μｍ以下がさらに好ましい。

アブレーション層２２の非赤外線遮蔽効果としては、アブレーション層２２の光学濃度が２以上となることが好ましく、光学濃度が３以上となることがより好ましい。

光学濃度は、Ｄ２００－ＩＩ透過濃度計（ＧｒｅｔａｇＭａｃｂｅｔｈ社製）を用いて測定できる。また、光学濃度はいわゆる視感（ＩＳＯ　ｖｉｓｕａｌ）であり、測定対象の光は４００～７５０ｎｍ程度の波長領域である。

[0058] ＜第１の形態のネガフィルムの製造方法＞

上述した第一の形態のネガフィルムの製造方法としては、以下に限定されないが、例えば、赤外線吸収物質と非赤外線の遮蔽物質の両方をかねてカーボンブラックを使用する場合、まず、所定の溶媒を用いて上述した一般式（ＩＩ）で表される構成単位を有する樹脂の溶液を調製し、前記溶液にカーボンブラックと分散剤とを添加し、カーボンブラックを前記樹脂の溶液中に分散させることにより、アブレーション層２２を製膜するための溶液又は分散液を得る。その後、前記アブレーション層を製膜するための溶液又は分散液を、所定の基材２１上にコーティングすることにより製造する方法が挙げられる。

前記樹脂の溶液中にカーボンブラックを分散させる方法としては、撹拌羽根による強制撹拌と超音波や各種ミルを利用した撹拌とを併用する方法が効果的である。あるいは樹脂とカーボンブラックと分散剤を、押し出し機やニーダーを用いて予備混練してから溶剤に溶解する方法も、カーボンブラックの良好な分散性を得るために有効な方法である。また、ラテックス分散液の状態にある樹脂中に、カーボンブラックを強制分散させる方法も挙げられる

。

[0059] アブレーション層２２を製膜するための溶液や分散液等の調製に用いる溶媒は、使用する樹脂や赤外線吸収剤の溶解性を考慮して適宜選択できる。溶媒は一種のみを用いてもよく、二種以上の溶媒を混合して用いてもよい。

また、例えば、比較的低沸点の溶媒と高沸点の溶媒を混合して、溶媒の揮発速度を制御することで、アブレーション層２２の膜質を向上させることもできる。

アブレーション層２２を製膜するための溶媒としては、以下に限定されないが、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、エチレングリコール、プロピレングリコール、エタノール、水、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ｎ－プロピルアルコール、ｉ－プロピルアルコール、１，４－ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－ペンタン、及びアセトニトリルやその類縁体等が挙げられる。

[0060] ＜第２の形態のネガフィルム＞

本実施形態の印刷版の製造方法においては、ネガフィルムとして、所定のＵＶ印刷基材上に所望のパターンのＵＶ印刷ポリマー層を有する構成のものを用いることができる。

[0061] [ＵＶ印刷基材]

前記ＵＶ印刷基材としては、以下に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、及びポリエチレンナフタレートからなる群より選択される透明材料を含むものを用いることができる。

前記ＵＶ印刷基材の厚みは、１０μｍ以上１００μｍ未満が好ましい。前記数値範囲により、優れた画像再現性と適度な剛性を有するネガフィルムが得られる。さらに、２０μｍ以上が好ましく、４０μｍ以上がより好ましい

。ＵＶ印刷基材の厚みが１０μｍ以上であることにより、実用上十分な強度と剛性とが得られ、印刷版の製造工程中、画像の変形や損傷を抑制することができる。また、適度な柔軟性を確保し、印刷版の製造工程における取り扱い性を良好なものとする観点から、ＵＶ印刷基材の厚みは、１００μｍ未満が好ましく、９０μｍ以下がより好ましく、７０μｍ以下がさらに好ましい。

[0062]［ＵＶ印刷ポリマー層］

前記ＵＶインクとしては、１つ以上の光開始剤、モノマー、結合剤、及び色素材料を含有するものを用いることができ、前記色素材料としては、シアン、マゼンタ、黄色、及び黒色を含む四色系を含むものが挙げられ、前記ＵＶインクは、約３６５ｎｍ～約４０５ｎｍの範囲の波長出力で少なくとも１つのＵＶ光源への露光によって硬化されるものであることが好ましい。

かかるＵＶ印刷ポリマー層は、ネガフィルムにおける所定のパターンを有するものであり、上述した露光硬化後、前記モノマーの重合体であるポリマーを含有するものとなる。

前記ポリマーとしては、以下に限定されないが、例えば、ポリウレタン、ポリ乳酸、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリブチラール、ポリビニルアルコール、ポリ（メタ）アクリレート、及びこれらの変性物若しくは部分ケン化体、からなる群より選ばれる少なくとも一種が挙げられる。

ＵＶ印刷ポリマー層に含まれる成分の感光性樹脂組成物層への溶出や、ＵＶ印刷ポリマー層の感光性樹脂組成物への移行を抑制するためには、ＵＶ印刷基材とＵＶ印刷ポリマー層との密着性を向上させたり、ＵＶ印刷ポリマー層と感光性樹脂組成物層との相溶性を低下させたりすることが有効である。特に本実施形態においては、感光性樹脂組成物の溶解度パラメータＳｐＡと、ネガフィルムすなわちＵＶ印刷ポリマー層の溶解度パラメータＳｐＢの差の絶対値を２．０以上に特定する。これにより感光性樹脂組成物と直接積層させても、ＵＶ印刷ポリマー層の感光性樹脂組成物層への溶出及び移行を効

果的に抑制できる。

[0063] ＜第２の形態のネガフィルムの製造方法＞

第２の形態のネガフィルムは、前記ＵＶ印刷基材上にＵＶインクを例えばインクジェットプリンタを用いて所望のパターンで分散させ、前記ＵＶインクを化学線源で硬化させて、前記ＵＶインクを架橋及び硬化させ、前記所望のパターンでＵＶ印刷ポリマー層を形成することにより得られる。

[0064] ＜感光性樹脂組成物層＞

本実施形態の印刷版の製造方法においては、上述したネガフィルムに、液状の感光性樹脂組成物層を直接積層する。

液状の感光性樹脂組成物は、流動性が高く形状を容易に変化可能である。このため、ネガフィルム上に積層する際には、感光性樹脂組成物が、専用の装置（製版機）の内部で、一定厚みの膜状に成形された状態となるようにする。

例えば、図１に示すように、紫外線透過性の第１硬質板１１上に、ネガフィルム１を載置し、その上に液状の感光性樹脂組成物を流し、これが一定の版厚になるように支持体３を貼り合わせ、さらにその上からバック露光用のネガフィルム４、及び第２硬質板１２で押さえつけて感光性樹脂組成物層２を形成する。

この感光性樹脂組成物層２の形成工程においては、第1硬質板１１上にネガフィルム１を載置したのち、前記ネガフィルム１を確実に固定し、酸素阻害要因を除去することを目的としてネガフィルム１の真空引きを行うことが好ましい。真空引きの機構は特に限定されないが、例えば第１硬質板１１の周囲に設けた溝を通してポンプで真空引きする方法が挙げられる。

前記ネガフィルム１の剛性が不足していると、前記真空引き工程でネガフィルム１に皺が入り、重度の場合には皺が除去できずに残ってしまう。生じた皺は硬化後のレリーフ面に転写され、画像再現性を著しく低下させる恐れがある。また、前記ネガフィルム１の寸法安定性が不足していると描画加工されたパターンが変形し、同様に画像再現性を低下させる一因となる。

一方で、前記ネガフィルム１の剛性が高すぎる場合、真空引き時に下部ガラスに完全には追従できずに隙間が空いてしまい、空気が残存してしまう。この結果、酸素阻害の影響が大きくなり、画像再現性に悪影響を及ぼすおそれがある。また、高弾性のネガフィルム１が変形することにより生じる応力がアブレーション層に集中して皺やピンホールが生じるおそれがある。すなわち、ネガフィルム１は適切な範囲の剛性を有することが極めて重要となる。

[0065] 感光性樹脂組成物層は、例えば、後述するポリマー（ｂ－１）、エチレン性不飽和化合物（ｂ－２）、及び光重合開始剤（ｂ－３）を含有することが好ましい。これらは、適宜選択的に用いることができる。

また、感光性樹脂組成物層は、必要に応じて、補助添加成分をさらに含有してもよい。

感光性樹脂組成物層を構成する感光性樹脂組成物の溶解度パラメータＳｐＡは、通常、フレキソ印刷版製造用の感光性樹脂組成物として用いられている材料により特定される。感光性樹脂組成物の溶解度パラメータＳｐＡは実用上の観点から１０．０以上１４．０以下である。

以下、感光性樹脂組成物層の各成分について詳説する。

[0066] [ポリマー（ｂ－１）]

前記ポリマー（ｂ－１）は、直鎖状、分枝鎖状又は樹状ポリマーのいずれでもよく、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。前記コポリマーは、ランダムコポリマーであっても、交互コポリマーであっても、ブロックコポリマーであってもよい。

前記ポリマー（ｂ－１）としては、例えば、完全に又は部分的に加水分解されたポリビニルエステル、部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール誘導体、部分的に加水分解された酢酸ビニル／アルキレンオキシドグラフトコポリマー又はポリマー類似反応により続けてアクリル化されたポリビニルアルコール、ポリブタジエン、ポリアミド及びその混合物等の、フレキソ印刷版の製造に従来使用されているものが挙げられる。

上述したものの他にも、例えば、熱可塑性エラストマーブロックコポリマーも使用できる。

熱可塑性エラストマーブロックコポリマーとしては、アルケニル芳香族単量体単位を含む少なくとも１種のブロックと、１，３－ジエン単量体単位を含む少なくとも１種のブロックとを含むものが挙げられる。アルケニル芳香族単量体単位を形成するアルケニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、又はビニルトルエンが挙げられる。１，３－ジエンとしては、ビニル基の立体障害を小さくし光架橋効率を上げ、露光後の印刷原版へのアブレーション層の溶出を防ぐ観点から、例えば、ブタジエン、イソプレンが好ましい。

[0067] さらに、前記ポリマー（ｂ－１）は、カルボニル基を有する化合物を含むことが好ましい。前記ポリマー（ｂ－１）として、高極性のカルボニル基を有する化合物を用いることにより、アブレーション層中の非極性基を有する樹脂との相溶性を低下させることができ、アブレーション層の感光性樹脂組成物層への溶出を抑制できる傾向にある。

前記ポリマー（ｂ－１）としては、以下に限定されないが、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタンが挙げられ、フレキソ印刷版製造用フィルムを露光工程後に剥離する際の負荷によるレリーフ表面への損傷を防ぐ観点から、ポリウレタンを含むことがより好ましい。さらに、光架橋により最終的に得られるフレキソ印刷版の機械物性を向上させる観点から、前記ポリウレタンは、末端基に（メタ）アクリル基を有することが好ましい。

本実施形態の印刷版の製造方法に用いる感光性樹脂組成物層は、溶解度パラメータＳｐＡは実用上の観点から１０．０以上１４．０以下に制御し、アブレーション層の感光性樹脂組成物層への溶出を抑制する観点から、ポリウレタンを６０質量％以上含有することが好ましい。なお、かかる構成において、ネガフィルムは、ポリウレタン及び／又はポリブチラールを２０質量％以上６０質量％未満含有することが好ましい。これにより、アブレーション層の感光性樹脂組成物層への溶出を効果的に抑制できる。

[0068] 末端基に（メタ）アクリル基を有するポリウレタンの製造方法としては、例えば、分子内に繰り返し単位を有するジオールと、ジイソシアネートとを反応させて、末端にイソシアネート基を有するポリウレタンを任意分子量で形成し、次いで、前記ポリウレタンと、一分子内に活性水素及び（メタ）アクリル基を含有する化合物とを反応させて製造する方法が挙げられる。また、分子内に繰り返し単位を有するジオールと、ジイソシアネートとを反応させて、末端にイソシアネート基を有するポリウレタンを任意分子量で形成し、次いで、前記ポリウレタンと、一分子内に水酸基及び（メタ）アクリル基を含有する化合物とを反応させて製造する方法も挙げられる。

上述した製造方法により得られるポリウレタン構造は、分子内に繰り返し単位を有するジオールとジイソシアネートとが反応することにより構成される構造である。

以下、上述の方法で製造された、「末端基に（メタ）アクリル基を有するポリウレタン」を、「不飽和プレポリマー」と記載する。

[0069] 前記不飽和プレポリマーの製造に用いられる「分子内に繰り返し単位を有するジオール」は、以下に限定されないが、例えば、ジカルボン酸とジオールとから成るポリエステルジオール；ポリエーテルジオール；ポリエーテルポリエステル共重合ジオール；末端水酸基を有する１，２－ポリブタジエン化合物等が挙げられる。分子内に繰り返し単位を有するジオールは、１種を単独で用いてもよく、又は２種以上を併用してもよい。

[0070] 前記ポリエステルジオールを構成するジカルボン酸としては、以下に限定されないが、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメンリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、及び１，５－ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。

前記ポリエステルジオールを構成するジオールとしては、以下に限定されないが、例えば、１，４－ブタンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，９－ノナンジオール、２－メチル－１，

８－オクタンジオール、及びジエチレングリコール（ジオキシエチレンジオール）等が挙げられる。

[0071] 前記ポリエーテルジオールとしては、以下に限定されないが、例えば、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシテトラメチレンジオール、ポリオキシ１，２－ブチレンジオール、ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレンランダム共重合体ジオール、ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレンブロック共重合体ジオール、ポリオキシエチレン／ポリオキシテトラメチレンランダム共重合体ジオール、及びポリオキシエチレン／ポリオキシテトラメチレンブロック共重合体ジオール等が挙げられる。

[0072] 前記ポリエーテルポリエステル共重合ジオールとしては、以下に限定されないが、例えば、前述したポリエーテルジオールの分子鎖を形成する繰り返しユニットと、前述したポリエステルジオールの分子鎖を形成する繰り返しユニットとがブロック又はランダムに連鎖した構造を有する共重合体が挙げられる。

[0073] 前記末端水酸基を有する１，２－ポリブタジエン化合物は、水素化された化合物であってもよい。前記末端水酸基を有する１，２－ポリブタジエン化合物としては、以下に限定されないが、例えば、ポリ－１－ブテンの水素化物や、１，２－ポリブタジエンの水素化物等が挙げられる。末端水酸基は、特に限定されないが、印刷版製造用フィルムを露光後に剥離する際の負荷によるレリーフ表面への損傷を防ぐ観点から、１分子あたり１．２個以上であることが好ましく、１．５個以上であることがより好ましく、２．０個以下であることがさらに好ましい。

[0074] 前記ジイソシアネートとしては、以下に限定されないが、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、及びノルボルネン

ジイソシアネート等が挙げられる。

ジイソシアネートは１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0075] [エチレン性不飽和化合物（ｂ－２）]

感光性樹脂組成物層は、上述したように、エチレン性不飽和化合物（ｂ－２）を含有することが好ましい。エチレン性不飽和化合物（ｂ－２）とは、ラジカル重合可能な不飽和二重結合を有する化合物である。

エチレン性不飽和化合物（ｂ－２）としては、以下に限定されないが、例えば、エチレン、プロピレン、ビニルトルエン、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）アクリル酸及び／又はその誘導体；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；アクリルアミドやメタクリルアミド等の不飽和アミド及びその誘導体；無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸及びその誘導体；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；Ｎ－置換マレイミド化合物等が挙げられる。

前記各誘導体としては、以下に限定されないが、例えば、シクロアルキル基、ビシクロアルキル基、シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基等を有する脂環族化合物；ベンジル基、フェニル基、フェノキシ基、あるいはナフタレン骨格、アントラセン骨格、ビフェニル骨格、フェナントレン骨格、フルオレン骨格等を有する芳香族化合物；アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アミノアルキル基、グリシジル基等を有する化合物；アルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールやトリメチロールプロパン等の多価アルコールとのエステル化合物；ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン等のポリシロキサン構造を有する化合物等が挙げられる。

[0076] また、エチレン性不飽和化合物（ｂ－２）は、窒素、硫黄等の元素を含有する複素芳香族化合物であってもよい。

[0077] 前記（メタ）アクリル酸及び／又はその誘導体としては、以下に限定され

ないが、例えば、ヘキサンジオール、ノナンジオール等のアルカンジオールのジアクリレート及びジメタクリレート；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ブチレングリコールのジアクリレート及びジメタクリレート；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート；ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート；イソボロニル（メタ）アクリレート；フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート；ペンタエリトリットテトラ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これらは１種のみを単独で用いてもよいし、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0078] ネガフィルムを露光後に剥離する際の負荷によるレリーフ表面への損傷を防ぐ観点から、エチレン性不飽和化合物（ｂ－２）としては、少なくとも１種類以上の（メタ）アクリレートを用いることが好ましく、少なくとも１種類以上の２官能（メタ）アクリレートを用いることがより好ましい。

[0079] [光重合開始剤（ｂ－３）]

感光性樹脂組成物層は、光重合開始剤（ｂ－３）を含有することが好ましい。

光重合開始剤（ｂ－３）とは、光のエネルギーを吸収し、ラジカルを発生する化合物であり、崩壊型光重合開始剤、水素引抜き型光重合開始剤、水素引抜き型光重合開始剤として機能する部位と崩壊型光重合開始剤として機能する部位を同一分子内に有する化合物等が挙げられる。

[0080] このような光重合開始剤（ｂ－３）としては、以下に限定されないが、例えば、ベンゾフェノン、４，４－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、３，３’，４，４’－テトラメトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；ｔ－ブチルアントラキノン、２－エチルアントラキノン等のアントラキノン類；２，４－ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、２，４－ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類；ミヒラーケトン；ジエトキシア

セトフェノン、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、ベンジルジメチルケタール、１－ヒドロキシシクロヘキシル－フェニルケトン、２－メチル－２－モルホリノ（４－チオメチルフェニル）プロパン－１－オン、２－メチル－１－（４－メチルチオフェニル）－２－モルホリノ－プロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタノン、トリクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類；２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド類；メチルベンゾイルホルメート；１，７－ビスアクリジニルヘプタン；９－フェニルアクリジン；アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾニウム化合物、テトラゼン化合物等のアゾ化合物類が挙げられる。

これらは１種のみを単独で用いてもよいし、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0081] 感光性樹脂組成物層における光重合開始剤（ｂ－３）の含有量は、ネガフィルムを露光後に剥離する際の負荷によるレリーフ表面への損傷を防ぐ観点から、感光性樹脂組成物層の全量を１００質量％としたとき、０．１質量％以上１０質量％以下が好ましく、０．１質量％以上５質量％以下がより好ましく、０．３質量％以上５質量％以下がさらに好ましい。

[0082] [補助添加成分]

補助添加成分としては、以下に限定されないが、例えば、可塑剤、熱重合防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、染料・顔料等が挙げられる。

[0083] 可塑剤としては、以下に限定されないが、例えば、液状ポリブタジエン、

液状ポリイソプレン、液状ポリブタジエンの変性物、液状ポリイソプレンの変性物、液状アクリルニトリル－ブタジエンの共重合体、液状スチレン－ブタジエン共重合体等の液状ジエン；ナフテン油、パラフィン油等の炭化水素油；液状アクリルニトリル－ブタジエン共重合体、液状スチレン－ブタジエン共重合体等の液状のジエンを主体とする共役ジエンゴム；数平均分子量２０００以下のポリスチレン；セバシン酸エステル、フタル酸エステル等のエステル系可塑剤が挙げられる。

これらの可塑剤は、ヒドロキシル基やカルボキシル基を有していてもよい。また、これら可塑剤には（メタ）アクリロイル基等の光重合性の反応基が付与されていてもよい。前記可塑剤は、１種のみを単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

なお、本明細書中の「液状」とは、容易に流動変形し、かつ冷却により変形された形状に固化できるという性質を有する性状を意味する。

感光性樹脂組成物層における可塑剤の含有量は、ネガフィルムを露光後に剥離する際のアブレーション層の損傷、及び感光性樹脂組成物層への溶出を防ぐ観点から、感光性樹脂組成物層の全量を１００質量％としたとき、０質量％以上３０質量％以下が好ましく、８質量％以上３０質量％以下がより好ましく、８質量％以上２５質量％以下がさらに好ましい。

[0084] 熱重合防止剤及び酸化防止剤としては、樹脂材料又はゴム材料の分野において通常使用されるものを用いることができ、例えば、フェノール系の材料が挙げられる。

熱重合防止剤及び酸化防止剤であるフェノール系の材料としては、以下に限定されないが、例えば、ビタミンＥ、テトラキス－（メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート）メタン、２，５－ジ－ｔ－ブチルハイドロキノン、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、３，９－ビス－｛１，１－ジメチル－２－［３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ］エチル｝－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ（５，５）ウンデカン、

２－ｔ－ブチル－６－（３－ｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－メチルフェニルアクリレート等が挙げられる。

その他の熱重合防止剤及び酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト等のホスフィン系の材料が挙げられる。

熱重合防止剤及び酸化防止剤は、１種のみを単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0085] 光安定剤及び紫外線吸収剤としては、以下に限定されないが、例えば、公知のベンゾフェノン系化合物、サルチレート系化合物、アクリロニトリル系化合物、金属錯塩系化合物、ヒンダートアミン系化合物が挙げられる。

また下記に示す、染料・顔料を紫外線吸収剤として使用してもよい。

このような光安定剤及び紫外線吸収剤としては、以下に限定されないが、例えば、２－エトキシ－２’－エチルオキザリックアシッドビスアニリド、２，２’－ジヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－デカンジオアート、１，２，３－ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

染料・顔料は、視認性向上のための着色手段として有効である。

染料としては、以下に限定されないが、例えば、水溶性である塩基性染料、酸性染料、直接染料等や、非水溶性である硫化染料、油溶染料、分散染料等が挙げられる。特にアントラキノン系染料、インジゴイド系染料、アゾ系染料が好ましい。

顔料としては、以下に限定されないが、例えば、天然顔料、合成無機顔料、合成有機顔料等が挙げられる。合成有機顔料としては、アゾ系顔料、トリフェニルメタン系顔料、キノリン系顔料、アントラキノン系顔料、フタロシアニン系顔料が挙げられる。

[0086] 感光性樹脂組成物層を構成する感光性樹脂組成物は、上述した材料、すなわち、ポリマー（ｂ－１）、エチレン性不飽和化合物（ｂ－２）、光重合開始剤（ｂ－３）、及び必要に応じて補助添加成分を混合することにより製造できる。

[0087] ＜支持体＞

本実施形態の印刷版の製造方法においては、図１に示すように、上述した液状の感光性樹脂組成物層２上に、支持体３を積層する。

支持体としては、以下に限定されないが、例えば、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、及びポリ塩化ビニルフィルム等が挙げられる。

これらの中でも、支持体としては、ポリエステルフィルムが好ましい。

支持体に用いるポリエステルとしては、以下に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、及びポリエチレンナフタレート等が挙げられる。

支持体の厚みは、特に限定されないが、好ましくは５０～３００μｍである。

また、支持体と、上述した液状の後述する感光性樹脂組成物層との間の接着力を高める目的で、支持体上に所定の接着剤層を設けてもよい。前記接着剤層としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第２００４／１０４７０１号公報や特許第３０９４６４７号公報、特許第２６３４４２９号公報に記載の接着剤層が挙げられる。

[0088] （露光工程）

本実施形態の印刷版の製造方法においては、上述した積層工程の後、図１に示すように、前記第１硬質板１１及び第２硬質板側１２から活性光線を照射して前記感光性樹脂組成物層２を硬化する露光工程を行う。

第１硬質板１１側からの露光においては、所望の印刷パターン、及びマイクロセルパターンが描画加工されたネガフィルム１をマスクとして、前記感光性樹脂組成物層２に活性光線、例えば紫外線を照射し、パターン露光する。この際、ネガフィルム１を通過した光が感光性樹脂組成物層２の硬化反応を促進し、ネガフィルム１に形成された印刷パターン１ａ及びマイクロセルパターン１ｂが、凹凸が反転して、感光性樹脂組成物層２に転写され、パターン露光された感光性樹脂組成物層が得られる。

本実施形態の印刷版の製造方法においては、感光性樹脂組成物層に照射される活性光線の屈曲や散乱の影響を軽減する観点から、ネガフィルム１上のパターン描画された側の面が、液状の感光性樹脂組成物層２に直接、接するように配置する。

第２硬質板１２側からの露光においては、必要に応じて、シェルフ層を形成するための所望のパターンを有するバック露光用ネガフィルム４をマスクとして、前記感光性樹脂組成物層に活性光線を照射して、シェルフ層５を形成する。例えば段ボール印刷に用いるようなフレキソ印刷版（厚みが４ｍｍ以上）を作製する場合、印刷時の印圧に対するレリーフの強度を補填するために、上部の第２硬質板１２側に、土台となるシェルフ層５を形成することが好ましい。

前記バック露光用ネガフィルム４を用いず、前記第２硬質版１２側から全面に均一な薄い硬化樹脂層（バック析出層）を析出させるバック露光を行ってもよい。

バック析出層と、シェルフ層とは、いずれも感光性樹脂組成物層の、印刷パターンの形成面側とは反対側の感光性樹脂組成物層を硬化させることにより形成されたものである。支持体側全体の感光性樹脂組成物層を硬化させた場合は、バック析出層となり、印刷パターンの位置に応じて部分的に感光性樹脂組成物層を硬化させた場合は、シェルフ層となる。

活性光線の照射方法としては、特に限定されず、公知の照射ユニットを使用して行うことができる。照射する紫外線の波長は、好ましくは１５０～５００ｎｍであり、より好ましくは３００～４００ｎｍである。

光源としては、以下に限定されないが、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ジルコニウムランプ、カーボンアーク灯、及び紫外線用蛍光灯等を使用できる。

[0089]（現像工程）

本実施形態の印刷版の製造方法においては、前記露光工程後、前記感光性樹脂組成物層の未露光部を除去する現像工程を行う。

前記未露光部の除去方法は特に限定されず、従来公知の方法を適用できる。

具体的な方法としては、例えば、感光性樹脂組成物層２を露光し、その後、未露光部を溶剤現像用の溶剤又は水現像用の洗浄液で洗い流す方法や、あるいは未露光部分を吸収可能な所定の吸収層に接触させ、吸収層を除去することで未露光部を取り除く方法が挙げられる。なお、除去の前工程として、予めへらやロールを用いて未露光部を除去してもよい。その後に、必要に応じて後露光処理することによって、印刷版が得られる。

[0090] （未露光部の感光性樹脂組成物の回収工程）

本実施形態の印刷版の製造方法においては、前記現像工程で除去された未露光部は回収し、新たな印刷版製造用の感光性樹脂組成物とする回収工程をさらに有することが好ましい。回収した感光性樹脂組成物は、新たな印刷版の製造における感光性樹脂組成物として再利用することができる。

回収した感光性樹脂組成物を用いることで廃棄物が削減されるとともに、材料コストの低減も可能となる。

一方で回収した感光性樹脂組成物中に多量のアブレーション層が溶出及び／又は移行していると、回収した感光性樹脂組成物を用いた印刷版製造工程において活性光線の散乱等の種々の不都合が生じ、最終的に得られる印刷版の品質を損なうおそれがある。

本実施形態の印刷版の製造方法によれば、最終的に得られる印刷版において、アブレーション層の感光性樹脂組成物層への溶出及び／又は移行が抑制できるため、未使用時と遜色ない品質の感光性樹脂組成物を高収率で回収することができる。このため、回収された感光性樹脂組成物を用いて製造した新たな印刷版においても、白抜き深度の改善といった品質の維持が可能である。

詳細には、本実施形態の印刷版の製造方法は、下記（１）～（４）の効果を有する。

[0091] （１）感光性樹脂組成物層へのネガフィルムの溶出及び移行を抑制できる

。

（２）マイクロセルを形成可能でベタ濃度が高く画像再現性に優れた印刷版を製造できる。

（３）劣化や汚染を低減した未露光の感光性樹脂組成物の除去、及び回収が可能であり、これにより感光性樹脂組成物の変質を防止でき、高品質の感光性樹脂組成物を高収率で再利用できる。

（４）現像工程において、未露光の感光性樹脂組成物への不純物の混入を抑制できるため、広い範囲の現像方法を選択できる。

実施例

[0092] 以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて本実施形態をより具体的に説明するが、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。

[0093] 後述する実施例及び比較例においてフレキソ印刷版を作製し、ネガフィルムの感光性樹脂組成物への溶出及び移行、及びフレキソ印刷版のベタ濃度の評価を行った。

[0094] 〔フレキソ印刷版製造用のネガフィルムの製造〕

以下のように、フレキソ印刷版製造用のネガフィルム１～５を作製した。

[0095] （ネガフィルム１の作製）

＜ネガフィルム１用の樹脂１の製造＞

２Ｌのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、注射器を用いて、ｎ－ヘキサン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）４５６．１ｍＬ及び塩化ブチル（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）６５６．５ｍＬを加え、重合容器を－７０℃のドライアイス／メタノールバス中につけて冷却した。その後、イソブチレンモノマー１６１．１ｇ（２８７１ｍｍｏｌ）が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン（登録商標）製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを窒素圧により送液した。ｐ－ジクミルクロライド０．６４７ｇ（２．８ｍｍｏｌ）、及びＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド１．２２ｇ（１４ｍｍｏｌ）を加えた。次にさらに四塩化チタン８．６７ｍＬ（７９．１ｍｍｏｌ）を加えて重合を開

始した。

重合開始から１．５時間同じ温度で撹拌を行った後、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約１ｍＬを抜き取った。

続いて、あらかじめ－７０℃に冷却しておいたスチレンモノマー７７．９ｇ（７４８ｍｍｏｌ）、ｎ－ヘキサン２３．９ｍＬ、及び塩化ブチル３４．３ｍＬの混合溶液を重合容器内に添加した。前記混合溶液を添加してから４５分後に、約４０ｍＬのメタノールを加えて反応を終了させ、反応溶液を得た。

反応溶液から溶剤等を留去した後、トルエンに溶解し２回水洗を行った。さらにトルエン溶液を多量のメタノールに加えて重合体を沈殿させ、得られた重合体を６０℃で２４時間真空乾燥することにより樹脂１を得た。

スチレンの含有割合を^{1}Ｈ－ＮＭＲにより求めたところ３０質量％であった。

[0096] ＜フレキソ印刷版製造用フィルム１の製造＞

上述のようにして作製した樹脂１：６．５質量部と、トルエン：５４．０質量部と、シクロヘキサノン：３６．０質量部と、を混合し、樹脂１を溶剤に溶解させた。

その後、カーボンブラック（三菱ケミカル株式会社製、＃１０００）３．５質量部をさらに投入し、ビーズミルで４時間混合しカーボンブラック分散液を得た。

上記のようにして得られたカーボンブラック分散液を、厚み５０μｍのポリプロピレン製の基材（東洋紡社製　パイレンＰ３１６２）上に、乾燥後の膜厚が２．５μｍとなるようにコーティングし、９０℃で２分間の乾燥処理を施して、アブレーション層と基材との積層体であるフレキソ印刷版製造用フィルム１を得た。

[0097] ＜フレキソ印刷版製造用フィルム１に対するレーザー描画＞

フレキソ印刷版製造用フィルム１を、ＥＳＫＯ社製CDICrystal5080に設置し、解像度４０００ｄｐｉ、レーザー強度２．４Ｊの条件で、ＭＣＷＳＩパ

ターンでアブレーション層上にレーザー描画を行い、マイクロセルパターンを有する印刷パターンが形成されたネガフィルム１を得た。

[0098] （ネガフィルム２の作製）

マイクロセルパターンを使用せずにレーザーアブレーションし、その他の条件は、前記ネガフィルム１と同様として、ベタパターンを有するネガフィルム２を得た。下記表１中、「ベタ　Ｎｏ　ＭＣ」と表記した。

[0099] （ネガフィルム３の作製）

＜フレキソ印刷版製造用フィルム２の製造＞

ブチラール樹脂（ＰＶＢ樹脂、株式会社クラレ製　モビタールＢ３０Ｈ）を６．５質量部と、エタノール：５４．０質量部と、１－ブタノール：３６．０質量部と、を混合し、モビタールＢ３０Ｈを溶剤に溶解させた。

その後、カーボンブラック（三菱ケミカル株式会社製、＃１０００）３．５質量部をさらに投入し、ビーズミルで４時間混合しカーボンブラック分散液を得た。

上記のようにして得られたカーボンブラック分散液を、厚み５０μｍのポリプロピレン製の基材（東洋紡社製　パイレンＰ３１６２）に、乾燥後の膜厚が２．５μｍとなるようにコーティングし、９０℃で２分間の乾燥処理を施して、アブレーション層と基材との積層体であるフレキソ印刷版製造用フィルム２を得た。

[0100] ＜フレキソ印刷版製造用フィルム２に対するレーザー描画＞

フレキソ印刷版製造用フィルム２を、ＥＳＫＯ社製ＣＤＩＣｒｙｓｔａｌ５０８０に設置し、解像度４０００ｄｐｉ、レーザー強度３．４Ｊにおいて、ＭＣＷＳＩパターンでアブレーション層上にレーザー描画を行い、マイクロセルパターンを有する印刷パターンが形成されたネガフィルム３を得た。

[0101] （ネガフィルム４の作製）

マイクロセルパターンを使用せずにレーザーアブレーションし、その他の条件は、前記ネガフィルム３と同様として、ベタパターンを有するネガフィルム４を得た。下記表１中、「ベタ　Ｎｏ　ＭＣ」と表記した。

[0102]（ネガフィルム５の作製）

ＮＸフィルム（ミラクロン社製、ＦＬＥＸＣＥＬ　ＮＸ　Ｔｈｅｒｍａｌ　Ｉｍａｇｉｎｇ　Ｌａｙｅｒ）を、Ｋｏｄａｋ社製Ｆｌｅｘｃｅｌ　Ｗｉｄｅ－Ｃイメージャーに設置し、解像度２４００ｄｐｉ、ＤｉｇｉｃａｐのＳｔａｎｄａｒｄパターンでレーザー描画を行った。

[0103]〔感光性樹脂組成物〕

フレキソ印刷版製造用の感光性樹脂組成物として、以下のものを用いた。

下記により製造した感光性樹脂組成物１

下記により製造した感光性樹脂組成物２

[0104]（感光性樹脂組成物用のポリマーの調製）

感光性樹脂組成物を作製するために、まず、ポリマー（ｂ－１）として、ポリマー１、２を調製した。

[0105]（ポリマー１）

ジオールとして、ポリ（３－メチル－１，５－ペンタンジオールアジペート）ジオール（クラレ株式会社製「クラポールＰ３０１０」）１２００ｇ、ポリオキシエチレン（ＥＯ）－オキシプロピレン（ＰＯ）ブロック共重合ジオール（三洋化成工業株式会社製「サンニックスＰＬ２１００」）８００ｇ、ジブチル錫ジラウレート０．０３ｇを加え、４０℃で均一になるまで攪拌し、混合物を得た。

得られた混合物に、トリレンジイソシアネート（東ソー株式会社製「コロネートＴ８０」）１３７ｇを加えて均一になるまで攪拌し、混合物を得た。

均一となったところで、前記混合物を８０℃まで昇温した後、４～５時間反応させて、両末端にイソシアネート基を有するプレポリマー前駆体を調製した。

得られたプレポリマー前駆体に、（メタ）アクリル化剤として、ポリ（オキシプロピレン）グリコールモノメタアクリレート（日油株式会社製「ブレンマーＰＰ」）３８７ｇを加えて２時間反応させ、反応生成物を得た。

得られた反応生成物を一部取り出してＩＲ分光測定を行い、イソシアネー

ト基の消失を確認した。

上記のようにして前記ポリマー１を得た。

[0106]（ポリマー２）

ジオールとして、ポリオキシエチレン（ＥＯ）－オキシプロピレン（ＰＯ）ブロック共重合ジオール（三洋化成工業株式会社製「サンニックスＰＬ２１００」）１３００ｇ、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール・アジピン酸重縮合物（豊国製油株式会社製「ＨＳ２Ｎ－５２１Ａ」）７５０ｇ、ジブチル錫ジラウレート０．０２ｇを加え、４０℃で均一になるまで攪拌し、混合物を得た。

得られた混合物に、トリレンジイソシアネート（東ソー株式会社製「コロネートＴ８０」）１４５ｇを加えて均一になるまで攪拌し、混合物を得た。

均一となったところで、前記混合物を８０℃まで昇温した後、４～５時間反応させて、両末端にイソシアネート基を有するプレポリマー前駆体を調製した。

得られたプレポリマー前駆体に、（メタ）アクリル化剤として、ポリオキシプロピレンモノアクリレート（日油株式会社製「ＰＰＭ」）３７０ｇを加えて２時間反応させ、反応生成物を得た。

得られた反応生成物を一部取り出してＩＲ分光測定を行い、イソシアネート基の消失を確認した。

上記のようにして前記ポリマー２を得た。

[0107]（感光性樹脂組成物の作製）

上記のようにして得られたポリマー１、２を用いて感光性樹脂組成物を作製した。

感光性樹脂組成物層を構成する感光性樹脂組成物は、上述のようにして作製したポリマー１、ポリマー２、エチレン性不飽和化合物（ｂ－２）、光重合開始剤（ｂ－３）、及び補助添加成分を混合することにより製造した。

前記ポリマー１を用いることにより感光性樹脂組成物１を作製し、前記ポリマー２を用いることにより感光性樹脂組成物２を、下記のように作製した

。

[0108] ＜感光性樹脂組成物１＞

上述したポリマー１を６８．２質量部、エチレン性不飽和化合物（ｂ－２）としてのジエチレングリコール（２－エチルヘキシル）エーテルアクリレート（東亞合成株式会社製「アロニックスＭ－１２０」）を２１．８質量部、（ｂ－２）成分としてのトリメチロールプロパントリメタクリレート（新中村化学工業株式会社製「ＮＫエステルＴＭＰＴ））を１．１質量部、可塑剤としてのセバシン酸ジブチル（豊国製油株式会社製「ＤＢＳ」）６．３質量部、光重合開始剤（ｂ－３）として２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン（チバスペシャリティケミカルズ製「ＩＲＧＡＣＵＲＥ　６５１」）を１．０質量部と、酸化防止剤として２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール（オクサリスケミカルズ株式会社製「ＩＯＮＯＬ」）を１．６質量部、加えて、６０℃の加温状態で攪拌混合することにより、感光性樹脂組成物を得た。

[0109] ＜感光性樹脂組成物２＞

上述したポリマー２を６５．６質量部、エチレン性不飽和化合物（ｂ－２）としてのメタクリル酸２－(ジエチルアミノ)エチル（三菱ケミカル株式会社製「アクリエステル　ＤＥ」）を２０．２質量部、（ｂ－２）成分としてのブトキシジエチレングリコールメタクリレート（共栄社化学株式会社製「ライトエステルＡＫ－８」）を７．０質量部、可塑剤としてのセバシン酸ジブチル（豊国製油株式会社製「ＤＢＳ」）５．８質量部、光重合開始剤（ｂ－３）としてベンゾフェノン（株式会社ダイキファン製「ベンゾフェノン」）を１．２質量部と、酸化防止剤としてビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）＝デカンジオアート（豊国製油株式会社製ＨＳエステル７６５）を１．８質量部、それぞれ加えて、６０℃の加温状態で攪拌混合することにより、感光性樹脂組成物２を得た。

[0110] 〔ネガフィルム及び感光性樹脂組成物の物性〕

（ネガフィルムのＳｐ値（ＳｐＢ）、及び感光性樹脂組成物のＳｐ値（Ｓｐ

Ａ））

ネガフィルムのＳｐ値（ＳｐＢ）及び感光性樹脂組成物のＳＰ値（ＳｐＡ）を、濁点滴定法により測定した。

測定用サンプルを、ＳＰ値既知の良溶媒に溶解させた溶液に対して、前記良溶媒よりもＳＰ値が低い貧溶媒を滴下していき、溶質が析出し始めた貧溶媒の体積を測定した。続いて、新たに調製したＳＰ値未知のサンプルをＳＰ値既知の良溶媒に溶解させた溶液に対して、前記良溶媒よりもＳＰ値が高い貧溶媒を滴下していき、溶質が析出し始めた貧溶媒の体積を測定した。ここで求めたそれぞれの貧溶媒の体積を下記式（２）に適用することによりＳＰ値（δ）を求めた。

$$SP値(\delta) = (V_{ml}^{1/2} \cdot \delta_{ml} + V_{mh}^{1/2} \cdot \delta_{mh}) / (V_{ml}^{1/2} + V_{mh}^{1/2}) \quad \cdots (2)$$

ここで、V_{ml}は、ＳＰ値が低い貧溶媒の体積、V_{mh}はＳＰ値が高い貧溶媒の体積、δ_{ml}はＳＰ値が低い貧溶媒のＳＰ値、δ_{mh}はＳＰ値が高い貧溶媒のＳＰ値である。

下記の良溶媒と貧溶媒、及びそれぞれのＳＰ値を用いて算出した。

良溶媒：

トルエン（ＳＰ値：８．９［（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$］）

ｐ－キシレン（ＳＰ値：８．７［（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$］）

酢酸ブチル（ＳＰ値：８．５［（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$］）

酢酸エチル（ＳＰ値：９．１［（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$］）

アセトン（ＳＰ値：９．８［（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$］）

貧溶媒：

ｎ－ヘキサン（ＳＰ値：７．２［（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$］）

エタノール（ＳＰ値：１２．９［（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$］）

水（ＳＰ値：２３．４［（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$］）

[0111] 〔印刷版の製造における特性評価〕

（ベタ濃度）

印刷物のベタ濃度を測定し、評価を行った。

後述する実施例及び比較例で作製したフレキソ印刷版を使用して、透明ＰＥＴフィルム上に藍インクを印刷した。

アニロックスロールからフレキソ印刷版への圧力、及びフレキソ印刷版から前記透明フィルムへの印圧設定、印刷機ハードウェア、工具類、ソフトウェア、動作構成、並びに、フレキソ印刷版及び前記透明ＰＥＴフィルムの取り扱い、洗浄、表面処理及び取り付けは、標準的な工業生産印刷条件で行った。

印刷機は、株式会社伊予機械製作所のＡＩ－３型フレキソ印刷機の１００ｍ／分で、インクは、ザーンカップ＃４を使用して測定された１２秒の粘度を有するハイドリックＦＣＦ７３９（大日精化社製）であった。

前記透明ＰＥＴフィルムとしては、幅３３０ｍｍ、厚さ１２μｍの透明ＰＥＴフィルムＲ８１５０サイクルクリーン（東洋紡社製）を使用した。

アニロックスロールとしては、ａｐｅｘ８６０ｌｐｉ５．１ｃｃ、液状版をＬｏｈｍａｎｎ社製のＤｕｐｌｏＦｌｅｘ５．２＋テープを用いて取り付けた。

次に、印刷物の反射率を測定し、ベタ濃度を算出した。

反射率は、反射光学濃度の測定、反射濃度計（グラフィックアートの分野で一般に使用される計器）を用いて行われる標準的測定により測定したｅＸａｃｔ　Ｓｔａｎｄａｒｄを適用した。ベタ濃度の測定条件は、色彩関連値：フィルタ無し、濃度関連値：フィルタ無し、濃度色：Ｃｙａｎで行った。

ベタ濃度は１．４０以上であれば、実用上良好であると評価した。

[0112]（感光性樹脂組成物層へのネガフィルムの溶出、移行の評価）

後述する実施例及び比較例で作製したフレキソ印刷版の感光性樹脂組成物層へのネガフィルムの溶出及び移行を下記の方法により評価した。

感光性樹脂組成物が充填されたバイアル瓶の中に各ネガフィルムを入れ、３０℃恒温層で一晩静置し、下記評価基準により評価した。評価がＡ～Ｂであれば実用上問題なく使用することができるものと判断した。

＜評価基準＞

Ａ：アブレーション層の遊離が見られず、感光性樹脂組成物の汚染もなかった。また薬さじでこすっても取れなかった。

Ｂ：薬さじなどで力を与えない限りにおいてはネガフィルムの遊離や汚染はないが、薬さじでこするとアブレーション層が遊離した。

Ｃ：アブレーション層の遊離や、感光性樹脂組成物の汚染が確認された。

[0113] 〔印刷版の製造〕

（実施例１）

感光性樹脂組成物として前記感光性樹脂組成物１、ネガフィルム１を用いて、下記のように、成形・露光工程、現像工程、後露光工程、乾燥工程を順次経ることによりフレキソ印刷版を作製した。

[0114] ＜（１）成形・露光工程＞

旭化成株式会社製「ＡＬＦ－２１３Ｅ型製版機」を用いて、（Ａ１）～（Ａ３）により、成形、露光を行った。

（Ａ１）：

画像描画後のネガフィルム１を、紫外線透過性の下部ガラス板上に、画像描画後のアブレーション層が基材を挟んで下部ガラス板と反対側に位置するよう載置した。その後、前記アブレーション層上にカバーフィルムを積層する工程（以下、この工程を挿入部工程と記載する。）を行わず、下部ガラスの周囲に設けた溝を通してポンプで真空引きして前記ネガフィルム１を固定した。

前記ネガフィルム１上に、液状の感光性樹脂組成物を流し、これが一定の版厚になるようスペーサーを介して支持体となるベースフィルムを貼り合わせ、ベースフィルムの上にバック露光用ネガフィルムを積載し、さらにその上から紫外線透過性のガラス板（上部ガラス板）で押さえつけて感光性樹脂組成物層を形成した。

（Ａ２）：

感光性樹脂組成物層の成形後、紫外線蛍光灯等を活性光源とする活性光線

（３００ｎｍ以上に波長分布を有する光線）を上部ガラス板側からベースフィルムを介して照射し、バック露光を行った。

（Ａ３）：

バック露光工程の後、感光性樹脂組成物層に対し、下部ガラス板側から画像描画後のネガフィルム１を介して上部と同様の活性光線を照射し、画像形成を行うレリーフ形成露光工程を行い、これによりフレキソ印刷原版を得た。

[0115] 上述のように（Ａ１）で感光性樹脂組成物層を形成した。

次いで、前記（Ａ２）、（Ａ３）で、感光性樹脂組成物層を露光して、版厚１．７ｍｍ、レリーフ深度０．６ｍｍのフレキソ印刷原版を得た。ここでレリーフ深度とは版厚からシェルフ層の高さを差引いた長さ、つまり印刷画像レリーフの深さを表現する慣用語である。

レリーフ深度を調整するために、バック露光量を適宜調整した。

レリーフ露光量は６００ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光条件で行った。

[0116] ＜（２）現像工程＞

画像描画後のネガフィルム１をフレキソ印刷原版から剥離し、フレキソ印刷原版から未露光樹脂をゴムへらを用いて回収除去した後に、旭化成株式会社製「ＡＬ－４００Ｗ型現像機」（ドラム回転スプレー式、ドラム回転数：２０回転／分、スプレー圧：０．１５Ｐａ）に感光性樹脂組成物を乳化し得る旭化成株式会社製「ＡＰＲ（登録商標）洗浄剤　タイプＷ－１０」（主剤：アニオン系界面活性剤）２質量％と、旭化成株式会社製「ＡＰＲ（登録商標）表面処理剤　タイプＡ－１０」（主剤：ノニオン界面活性剤、ベンゾフェノン）０．５質量％と、旭化成株式会社製「消泡剤ＳＨ－４」（シリコーン混和物）０．３質量％と、を含む水溶液を現像液として調合し、液温４０℃、現像時間１０分間の条件で現像を行った。

現像後、水道水で現像液による泡が落ちる程度に洗浄した。

[0117] ＜（３）後露光工程＞

紫外線蛍光灯、殺菌灯の双方を装備した旭化成株式会社製「ＡＬ－２００

ＵＰ型後露光機」を用い、水中露光方式により後露光を行った。

それぞれの光源から照射される露光量が、感光性樹脂組成物表面で、紫外線蛍光灯：２０００ｍＪ／ｃｍ^2、殺菌灯：２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}となる露光時間で露光を行った。

[0118] ＜（４）乾燥工程＞

旭化成株式会社製「ＡＬＦ－ＤＲＹＥＲ」を用い、後露光後の版を、その表面の水分がなくなるまで約３０分間乾燥し、実施例１のフレキソ印刷版を得た。

[0119] （実施例２）

ネガフィルム３を用いた。

その他の条件は、前記（実施例１）と同様にしてフレキソ印刷版を作製した。

[0120] （実施例３）

感光性樹脂組成物として、前記感光性樹脂組成物２を用いた。

その他の条件は、前記（実施例１）と同様にしてフレキソ印刷版を作製した。

[0121] （実施例４）

ネガフィルム３を用いた。

感光性樹脂組成物として、前記感光性樹脂組成物２を用いた。

その他の条件は、前記（実施例１）と同様にしてフレキソ印刷版を作製した。

[0122] （比較例１）

ネガフィルム２を用いた。

その他の条件は、前記（実施例１）と同様にしてフレキソ印刷版を作製した。

[0123] （比較例２）

前記アブレーション層上にカバーフィルム（旭化成株式会社製　ＣＦ－９２）を積層する挿入部工程を実施した。

その他の条件は、前記（実施例１）と同様にしてフレキソ印刷版を作製した。

[0124]（比較例３）

ネガフィルム５を用いた。

その他の条件は、前記（実施例１）と同様にしてフレキソ印刷版を作製した。

[0125]（比較例４）

ネガフィルム５を用いた。

前記アブレーション層上にカバーフィルム（旭化成株式会社製　ＣＦ－９２）を積層する挿入部工程を実施した。

その他の条件は、前記（実施例１）と同様にしてフレキソ印刷版を作製した。

[0126]（比較例５）

ネガフィルム４を用いた。

その他の条件は、前記（実施例１）と同様にしてフレキソ印刷版を作製した。

[0127]（比較例６）

ネガフィルム３を用いた。

前記アブレーション層上にカバーフィルム（旭化成株式会社製　ＣＦ－９２）を積層する挿入部工程を実施した。

その他の条件は、前記（実施例１）と同様にしてフレキソ印刷版を作製した。

[0128]（比較例７）

ネガフィルム２を用いた。

感光性樹脂組成物として、前記感光性樹脂組成物２を用いた。

その他の条件は、前記（実施例１）と同様にしてフレキソ印刷版を作製した。

[0129]（比較例８）

ネガフィルム５を用いた。

感光性樹脂組成物として、前記感光性樹脂組成物２を用いた。

その他の条件は、前記（実施例１）と同様にしてフレキソ印刷版を作製した。

[表1]

実施例	感光性樹脂組成物層	SaA	ネガフィルム層	フィルム種	パターン	SpB	ΔSp値(絶対値)	カバーフィルムA	滲出/修行	ベタ濃度
実施例1	感光性樹脂組成物1	11.1	ネガフィルム1	フレキソ印刷版製造用フィルム1	MCWSI	8.5	2.5	なし	B	1.53
実施例2	感光性樹脂組成物1	11.1	ネガフィルム3	フレキソ印刷版製造用フィルム2	MCWSI	14.2	6.1	なし	A	1.51
実施例3	感光性樹脂組成物2	10.9	ネガフィルム1	フレキソ印刷版製造用フィルム1	MCWSI	8.5	2.3	なし	B	1.48
実施例4	感光性樹脂組成物2	10.9	ネガフィルム3	フレキソ印刷版製造用フィルム2	MCWSI	17.2	6.3	なし	A	1.47
比較例1	感光性樹脂組成物1	11.1	ネガフィルム2	フレキソ印刷版製造用フィルム1	ベタ NoMC	8.5	2.5	なし	B	1.33
比較例2	感光性樹脂組成物1	11.1	ネガフィルム1	フレキソ印刷版製造用フィルム1	MCWSI	8.5	2.5	あり	A	1.45
比較例3	感光性樹脂組成物1	11.1	ネガフィルム5	FLEXCEL NX Thermal Imaging Layer	Stancard	12.1	1.0	なし	C	印刷不可
比較例4	感光性樹脂組成物1	11.1	ネガフィルム5	FLEXCEL NX Thermal Imaging Layer	Stancard	12.1	1.0	あり	A	1.33
比較例5	感光性樹脂組成物1	11.1	ネガフィルム4	フレキソ印刷版製造用フィルム2	ベタ NoMC	17.2	6.1	なし	A	1.27
比較例6	感光性樹脂組成物1	11.1	ネガフィルム3	フレキソ印刷版製造用フィルム2	MCWSI	17.2	6.1	あり	A	1.33
比較例7	感光性樹脂組成物2	10.9	ネガフィルム2	フレキソ印刷版製造用フィルム1	ベタ NoMC	8.5	2.3	なし	B	1.25
比較例8	感光性樹脂組成物2	10.9	ネガフィルム5	FLEXCEL NX Thermal Imaging Layer	Stancard	12.1	1.2	なし	C	印刷不可

[0130] 表１に示すように、実施例においては、感光性樹脂組成物に対するアブレーション層の溶出及び移行が無く、ベタ濃度の高いフレキソ印刷版が得られた。

[0131] 本出願は、２０２３年１２月２７日に日本国特許庁に出願された日本特許出願（特願２０２３－２２０２７０）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0132] 本発明は、広く一般商業印刷分野において、産業上の利用可能性を有する。

符号の説明

[0133]

１　ネガフィルム
１ａ　印刷パターン
１ｂ　マイクロセルパターン
２　感光性樹脂組成物層
２ｂ　マイクロセル
２ａ　パターン
３　支持体
４　バック露光用ネガフィルム
４ａ　シェルフ層形成用パターン
５　シェルフ層
１１　第１硬質板
１２　第２硬質板
２１　基材
２２　アブレーション層

請求の範囲

[請求項1] 下方に位置する第１硬質板上に、マイクロセルパターンを有するネガフィルム、液状の感光性樹脂組成物層、支持体、及び、上方に位置する第２硬質板を、順次積層する積層工程と、

前記第１硬質板及び第２硬質板側から活性光線を照射して前記感光性樹脂組成物層を硬化する露光工程と、

を、有する、印刷版の製造方法であって、

前記積層工程において、前記ネガフィルムに前記感光性樹脂組成物層を直接積層し、

前記感光性樹脂組成物層を構成する感光性樹脂組成物の溶解度パラメータＳｐＡと、前記ネガフィルムの溶解度パラメータＳｐＢが、下記式（Ｉ）の関係を有する、

印刷版の製造方法。

｜ＳｐＡ－ＳｐＢ｜≧２．０・・・（Ｉ）

[請求項2] 前記積層工程の前工程として、

前記ネガフィルムにマイクロセルパターンを形成する描画工程を有し、

前記描画工程において、アブレーション法、感熱法、インクジェット法、及び銀塩法からなる群より選ばれる少なくともいずれかを用いる、

請求項１に記載の印刷版の製造方法。

[請求項3] 前記感光性樹脂組成物層を構成する感光性樹脂組成物の溶解度パラメータＳｐＡが、

１０．０以上１４．０以下である、

請求項１に記載の印刷版の製造方法。

[請求項4] 前記ネガフィルムの溶解度パラメータＳｐＢが１４．０より大きい、

請求項１に記載の印刷版の製造方法。

[請求項5] 前記ネガフィルムの溶解度パラメータＳｐＢが１０．０未満である、

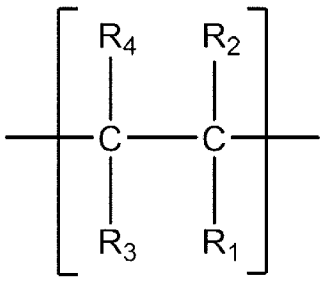
請求項１に記載の印刷版の製造方法。

[請求項6] 前記ネガフィルムが、

下記一般式（ＩＩ）で表される構成単位を有する樹脂を含有する、

請求項１に記載の印刷版の製造方法。

[化1]



・・・（ＩＩ）

（式（ＩＩ）中、R_1及びR_2は、それぞれ独立して、非極性基を表し、R_3及びR_4は、それぞれ独立して、水素原子又は非極性基を表す。）

[請求項7] 前記式（ＩＩ）中、R_1及びR_2は、それぞれ独立して、アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基からなる群より選ばれるいずれかであり、

R_3及びR_4は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基からなる群より選ばれるいずれかである、

請求項６に記載の印刷版の製造方法。

[請求項8] 前記式（ＩＩ）中、R_1及びR_2は、それぞれ独立して、アルキル基であり、

R_3及びR_4は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基である、

請求項６に記載の印刷版の製造方法。

[請求項9] 前記一般式（ＩＩ）で表される構成単位を有する樹脂が、

モノビニル置換芳香族炭化水素に由来する構成単位をさらに含む、

請求項６に記載の印刷版の製造方法。

[請求項10] 前記ネガフィルムが、

ポリウレタン、ポリ乳酸、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリブチラール、ポリビニルアルコール、ポリ（メタ）アクリレート、及びこれらの変性物若しくは部分ケン化体、からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有する、

請求項１に記載の印刷版の製造方法。

[請求項11] 前記露光工程後、

前記感光性樹脂組成物層の未露光部を除去する現像工程を有し、

前記現像工程で除去した未露光部を回収し、新たな印刷版製造用の感光性樹脂組成物とする回収工程をさらに有する、

請求項１に記載の印刷版の製造方法。

[請求項12] 下方に位置する第１硬質板上に、マイクロセルパターンを有するネガフィルム、液状の感光性樹脂組成物層、支持体、及び、上方に位置する第２硬質板を、順次積層する積層工程と、

前記第１硬質板及び第２硬質板側から活性光線を照射して前記感光性樹脂組成物層を硬化する露光工程と、

を、有する、印刷版の製造方法であって、

前記積層工程において、前記ネガフィルムに前記感光性樹脂組成物層を直接積層し、

前記ネガフィルムの溶解度パラメータＳｐＢが、１３．０以上である、

印刷版の製造方法。

[請求項13] 下方に位置する第１硬質板上に、マイクロセルパターンを有するネガフィルム、液状の感光性樹脂組成物層、支持体、及び、上方に位置する第２硬質板を、順次積層する積層工程と、

前記第１硬質板及び第２硬質板側から活性光線を照射して前記感光性樹脂組成物層を硬化する露光工程と、

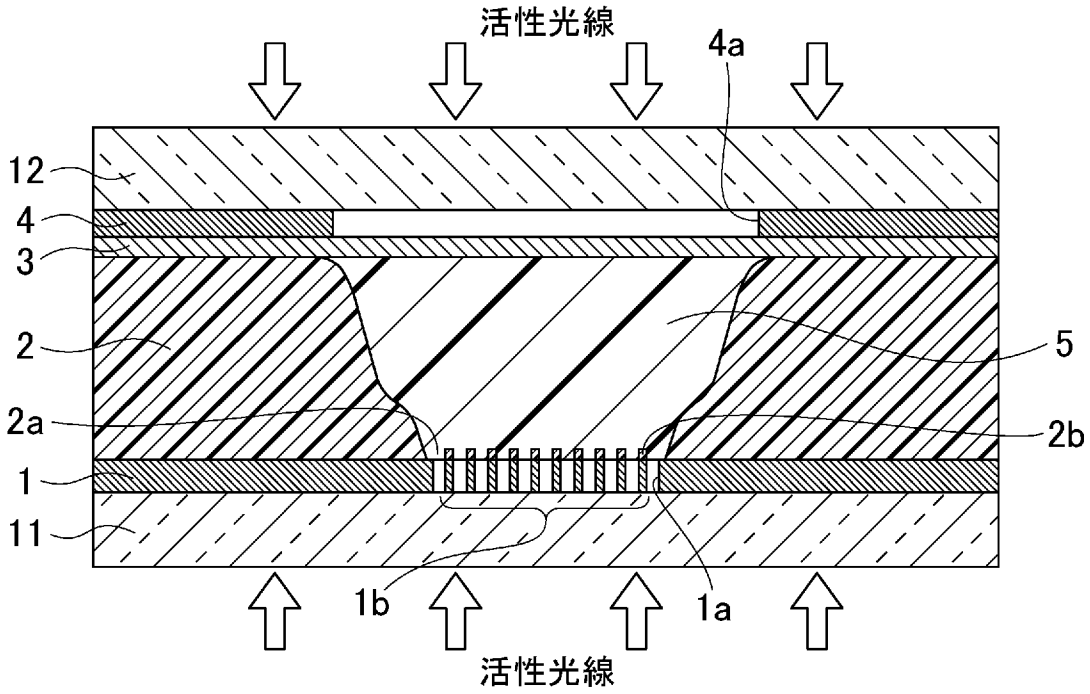
を、有する、印刷版の製造方法であって、

前記積層工程において、前記ネガフィルムに前記感光性樹脂組成物層を直接積層し、

前記ネガフィルムの溶解度パラメータＳｐＢが、９．０以下である、

印刷版の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/046350

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/095(2006.01)i; ***B41C 1/055***(2006.01)i; ***B41N 1/12***(2006.01)i; ***G03F 7/00***(2006.01)i; ***G03F 7/20***(2006.01)i
FI: G03F7/095; G03F7/00 502; B41C1/055; B41N1/12; G03F7/20 511

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)

G03F7/095; B41C1/055; B41N1/12; G03F7/00; G03F7/20

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 1971-2025
Registered utility model specifications of Japan 1996-2025
Published registered utility model applications of Japan 1994-2025

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.
Y	JP 2009-286113 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 10 December 2009 (2009-12-10) paragraph [0032]	12-13
A		1-11
Y	WO 2023/058406 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 13 April 2023 (2023-04-13) paragraphs [0083]-[0085]	12-13
A		1-11
Y	WO 2020/175422 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 03 September 2020 (2020-09-03) paragraph [0156]	12
Y	JP 2023-131035 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 21 September 2023 (2023-09-21) paragraphs [0180]-[0181]	13
Y	WO 2022/158172 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 28 July 2022 (2022-07-28) paragraphs [0186]-[0187]	13

☑ 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	Date of mailing of the international search report
19 February 2025	**11 March 2025**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/046350

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2024/009674 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 11 January 2024 (2024-01-11) claims, examples	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/046350

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-286113 A	10 December 2009	(Family: none)	
WO 2023/058406 A1	13 April 2023	US 2024/0361700 A1 paragraphs [0258]-[0265] CN 118056160 A EP 4414787 A1 KR 10-2024-0013244 A	
WO 2020/175422 A1	03 September 2020	US 2022/0082940 A1 paragraph [0397] CN 113260518 A EP 3932687 A1 TW 202102379 A	
JP 2023-131035 A	21 September 2023	(Family: none)	
WO 2022/158172 A1	28 July 2022	US 2024/0012328 A1 paragraphs [0243]-[0245] CN 116745129 A EP 4282656 A1	
WO 2024/009674 A1	11 January 2024	CN 119452306 A claims, examples KR 10-2024-0141841 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/046350

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F 7/095(2006.01)i; B41C 1/055(2006.01)i; B41N 1/12(2006.01)i; G03F 7/00(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i
FI: G03F7/095; G03F7/00 502; B41C1/055; B41N1/12; G03F7/20 511

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））

G03F7/095; B41C1/055; B41N1/12; G03F7/00; G03F7/20

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	１９７１－２０２５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２５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
Y	JP 2009-286113 A (旭化成株式会社) 10.12.2009 (2009-12-10) 段落[００３２]	12-13
A		1-11
Y	WO 2023/058406 A1 (旭化成株式会社) 13.04.2023 (2023-04-13) 段落[００８３]－[００８５]	12-13
A		1-11
Y	WO 2020/175422 A1 (旭化成株式会社) 03.09.2020 (2020-09-03) 段落[０１５６]	12
Y	JP 2023-131035 A (旭化成株式会社) 21.09.2023 (2023-09-21) 段落[０１８０]－[０１８１]	13
Y	WO 2022/158172 A1 (旭化成株式会社) 28.07.2022 (2022-07-28) 段落[０１８６]－[０１８７]	13

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“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	国際調査報告の発送日
19.02.2025	11.03.2025

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）

清水　裕勝 2C 5262

電話番号 03-3581-1101 内線 3292

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/046350

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
P, X	WO 2024/009674 A1 (旭化成株式会社) 11.01.2024 (2024-01-11) 請求の範囲, 実施例	1-13

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/JP2024/046350

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-286113 A	10.12.2009	（ファミリーなし）	
WO 2023/058406 A1	13.04.2023	US 2024/0361700 A1 [0258]-[0265] CN 118056160 A EP 4414787 A1 KR 10-2024-0013244 A	
WO 2020/175422 A1	03.09.2020	US 2022/0082940 A1 [0397] CN 113260518 A EP 3932687 A1 TW 202102379 A	
JP 2023-131035 A	21.09.2023	（ファミリーなし）	
WO 2022/158172 A1	28.07.2022	US 2024/0012328 A1 [0243]-[0245] CN 116745129 A EP 4282656 A1	
WO 2024/009674 A1	11.01.2024	CN 119452306 A Claims, Examples KR 10-2024-0141841 A	