

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4375705号  
(P4375705)

(45) 発行日 平成21年12月2日(2009. 12. 2)

(24) 登録日 平成21年9月18日(2009. 9. 18)

(51) Int.Cl.

F 1

B 4 1 N 1/12 (2006.01)

B 4 1 N 1/12

請求項の数 11 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2003-55936 (P2003-55936)	(73) 特許権者	309002329
(22) 出願日	平成15年3月3日(2003. 3. 3)		旭化成イーマテリアルズ株式会社
(65) 公開番号	特開2004-262136 (P2004-262136A)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(43) 公開日	平成16年9月24日(2004. 9. 24)	(74) 代理人	100079108
審査請求日	平成18年2月28日(2006. 2. 28)		弁理士 稲葉 良幸
		(74) 代理人	100109346
			弁理士 大貫 敏史
		(74) 代理人	100117189
			弁理士 江口 昭彦
		(74) 代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦
		(72) 発明者	山田 浩
			静岡県富士市鯨島2番地の1 旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザー彫刻印刷原版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シート状あるいは円筒状のレーザー彫刻可能な感光性樹脂組成物の硬化物層からなる印刷原版であって、該硬化物層が無機多孔質体(c)を含有し、かつレーザー光の照射される側の表面から深さ方向へ、レーザー光の波長に光吸収を有する色素で硬化物層が染色された染色層を有し、該染色層の厚さが0.01mm以上であることを特徴とするレーザー彫刻印刷原版。

【請求項 2】

色素が、700nmから2μmの近赤外線領域に光吸収を有することを特徴とする請求項1に記載のレーザー彫刻印刷原版。

【請求項 3】

色素が、反応性官能基を有することを特徴とする請求項1あるいは2に記載のレーザー彫刻印刷原版。

【請求項 4】

染色層中の色素の濃度分布が、印刷原版表面から深さ方向へ濃度が減少していることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のレーザー彫刻印刷原版。

【請求項 5】

色素で染色された印刷原版に垂直な方向から光を透過させて測定した光線透過率が、レーザー彫刻に用いるレーザー光の波長において10%以下であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載のレーザー彫刻印刷原版。

## 【請求項 6】

感光性樹脂組成物が、数平均分子量 1000 ~ 20 万の樹脂 (a)、数平均分子量 1000 未満の重合性不飽和基を有する有機化合物 (b)、比表面積  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であり、平均細孔径  $1 \text{ nm}$  以上  $1000 \text{ nm}$  以下、細孔容積が  $0.1 \text{ ml/g}$  以上  $10 \text{ ml/g}$  以下、かつ吸油量  $10 \text{ ml}/100 \text{ g}$  以上  $2000 \text{ ml}/100 \text{ g}$  以下である無機多孔質体 (c) を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のレーザー彫刻印刷原版。

## 【請求項 7】

有機化合物 (b) の全体量の 20 wt % 以上が脂環族、芳香族の少なくとも 1 種類以上の誘導体であることを特徴とする請求項 6 に記載のレーザー彫刻印刷原版。

10

## 【請求項 8】

無機多孔質体 (c) の数平均粒子径が  $0.1 \mu\text{m}$  以上  $100 \mu\text{m}$  以下であり、少なくとも 70 % の粒子の真球度が  $0.5 \sim 1$  の範囲の球状粒子であることを特徴とする請求項 6 に記載のレーザー彫刻印刷原版。

## 【請求項 9】

(i) シート状あるいは円筒状支持体上に感光性樹脂組成物層を積層する工程、(ii) 形成した感光性樹脂組成物層全面に光を照射し硬化させる工程、(iii) 得られた積層体を、染色することにより該色素を樹脂版中に移行させる工程を含むことを特徴とするレーザー彫刻印刷原版の作製方法。

## 【請求項 10】

20

請求項 1 に記載の印刷原版の下部に、ショア A 硬度が 20 以上 70 以下のエラストマー層を少なくとも 1 層有することを特徴とする多層レーザー彫刻印刷原版。

## 【請求項 11】

エラストマー層が、感光性樹脂組成物を硬化して形成されることを特徴とする請求項 10 に記載の多層レーザー彫刻印刷原版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【本発明の属する技術分野】

本発明は、レーザー彫刻によるフレキソ印刷版用レリーフ画像作成、エンボス加工等の表面加工用パターン形成、タイル等の印刷用レリーフ画像形成に適したレーザー彫刻印刷原版に関し、特に近赤外線領域に発振波長を有するレーザーを用いた彫刻に適した印刷原版に関する。

30

## 【0002】

## 【従来の技術】

段ボール、紙器、紙袋、軟包装用フィルムなどの包装材、壁紙、化粧板などの建装材、ラベル印刷などに用いられるフレキソ印刷は各種の印刷方式の中でその比重を高めている。これに用いる印刷版の製作には、通常、感光性樹脂が用いられることが多く、液状の樹脂、又はシート状に成形された固体樹脂板を用い、フォトマスクを感光性樹脂上に置き、マスクを通して光を照射し架橋反応を起こさせた後、非架橋部分を現像液で洗い落とすという方法が用いられてきた。近年、感光性樹脂表面にブラックレーヤーという薄い光吸収層を設け、これにレーザー光を照射し感光性樹脂板上に直接マスク画像を形成後、そのマスクを通して光を照射し架橋反応を起こさせた後、光の非照射部分の非架橋部分を現像液で洗い落とす、いわゆるフレキソ CTP という技術が開発され、印刷版製作の効率改善効果から、採用が進みつつある。しかしながら、この技術も現像工程が残るなど、効率改善効果も限られたものであり、レーザーを使って直接印刷原版上にレリーフ画像を形成し、しかも現像不要である技術の開発が求められている。この場合、レーザー光が照射された部分が除去され凹部を形成する。

40

## 【0003】

その方法として直接レーザーで印刷原版を彫刻する方法が挙げられる。この方法で凸版印刷版やスタンプを作成することは既に行なわれており、それに用いられる材料も知られて

50

いる。

特開 2 0 0 1 - 1 2 1 8 3 3 号公報（欧州特許公開 1 0 8 0 8 8 3 号公報）には、シリコンゴムを用い、その中にレーザー光線の吸収体としてカーボンブラックを混合する記載があるが、感光性樹脂を用いたものではなく、シート状に成形する前にレーザー光線の吸収体を混合するプロセスで作製される。架橋されたゴムから形成されている印刷原版は、レーザー光線の照射により熔融あるいは分解し難いため彫刻速度が遅く、彫刻カスが焼きつきを起こしてその除去が難しくなるなどの問題点を有する。

【 0 0 0 4 】

他方、日本国特許第 2 8 4 6 9 5 4 号公報、第 2 8 4 6 9 5 5 号公報（米国特許第 5 7 9 8 2 0 2 号、第 5 8 0 4 3 5 3 号）には S B S、S I S、S E B S 等の熱可塑性エラストマーを機械的、光化学的、熱化学的に強化された材料を用いることが開示されている。熱可塑性エラストマーを用いる場合、近赤外線あるいは赤外線領域の発振波長を有するレーザーを用いて彫刻を実施すると、熱によりレーザー光のビーム径の寸法を大きく逸脱した部分の樹脂までが熔融するため、高解像度の彫刻パターンを形成することができない。そのため、熱可塑性エラストマー層に充填剤を添加することにより機械的に強化を図ることが必須とされている。前記特許では、熱可塑性エラストマー層の機械的強化とレーザー光の吸収性向上を目的として、特に機械的強化効果の極めて高いカーボンブラックが多量に混合されている。

【 0 0 0 5 】

近赤外線領域に発振波長を有するレーザー光を用いて印刷原版を彫刻する場合、殆どの樹脂はこの波長領域に光吸収を有しないため、レーザー光を吸収する物質が印刷原版中に含有されていることが必須となる。一般的には黒色のカーボンブラック、色素などを樹脂中に混合し、その後シート状に成形する方法が取られる。しかしこの方法では、カーボンブラックあるいは色素が紫外線あるいは可視光領域に光吸収を有するため、感光性樹脂組成物を紫外線領域あるいは可視光領域の光を用いて光硬化させ機械的強度を確保する場合には、版内部の硬化が不十分となる問題があった。すなわち、光硬化が不十分である印刷原版をレーザー彫刻した場合、除去し難いカス（液状の粘調物を含む）が大量に発生し、その処理に多大な時間を要するばかりでなく、レリーフに融解によるエッジ部の盛り上がり、あるいはエッジ部に固体状カスの融着を生じたり、網点の形状が崩れるなどの難点を生じる。また特に、多量にカーボンブラックを含有させた場合、設計寸法以上に彫刻されてしまう問題もあった。また、一般的に有害とされているカーボンブラックが大気中に大量に放出される問題点もあった。

【 0 0 0 6 】

また、レーザー彫刻の際に樹脂の分解生成物であると推定される粘調性液状カスが大量に発生すると、レーザー装置の光学系を汚すばかりでなく、レンズ、ミラー等の光学部品の表面に付着した液状樹脂が焼きつきを発生させ、装置上のトラブルの大きな要因となる。近赤外線領域に光吸収があり、紫外線領域に光吸収の少ない色素も極一部存在し、このような色素であればシート状あるいは円筒状の印刷原版に成形する前に感光性樹脂組成物に色素を混合する方法を採ることも可能であるが、そのような色素の入手が極めて困難な状況にある。

【 0 0 0 7 】

特開昭 5 7 - 1 8 9 4 3 9 号公報に、シリカ粒子を含有する感光性樹脂組成物を、フォトリソグラフィを用いてパターン化し、形成されたパターンを色素で染色する反射防止用遮光スクリーンに関する記載があるが、レーザー彫刻、あるいは多孔質粒子についての記載は一切ない。この反射防止用遮光スクリーンは、テレビジョン受像機の表示管表面に装着し、画像面に入射する外光を遮光する目的で使用される。また、この特許文献において、色素による染色は得られたパターンの遮光性を向上させる目的で実施されるのであって、レーザー彫刻に用いるレーザー光の吸収性を向上させパターンを形成する時に用いることを目的とする本発明と色素添加の目的が全く異なる。

【 0 0 0 8 】

## 【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 1 2 1 8 3 3 号公報

## 【特許文献 2】

特許第 2 8 4 6 9 5 4 号公報

## 【特許文献 3】

特許第 2 8 4 6 9 5 5 号公報

## 【特許文献 4】

特開昭 5 7 - 1 8 9 4 3 9 号公報

## 【0 0 0 9】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、版の内部まで十分な硬度を有し、かつ、直接レーザー彫刻しレリーフ画像を制作する際に、カスの発生を抑制し、そのカスを容易に除去できるばかりでなく、彫刻の形状が優れ、印刷面のタックが小さい印刷版を製作しうる印刷原版を提供することを目的とする。特に、近赤外線レーザー彫刻が可能な印刷原版を提供することを目的とする。

## 【0 0 1 0】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討し、感光性樹脂組成物を光硬化させ形成したシート状あるいは円筒状樹脂版を、彫刻に用いるレーザー光の波長領域に光吸収特性を有する色素で染色することにより印刷原版内部まで前記色素を存在させることで、レーザー光で彫刻することができることを見出し、本発明を完成するに至った。感光性樹脂組成物を光架橋硬化させてレーザー彫刻印刷原版を形成する場合、感光性樹脂組成物に彫刻に用いるレーザー光の波長領域に光吸収を有する色素、顔料を混合することが一般的であるが、殆どの色素、顔料は光架橋硬化に用いる光線の波長にも光吸収特性を有するため、光線が樹脂層内部にまで透過せず樹脂層内部の硬化性が不充分であるという問題があった。本発明において形成した印刷原版は、感光性樹脂組成物を光架橋硬化させてシート状あるいは円筒状に成形する工程では、前記色素が樹脂版中に存在しないために光架橋硬化反応の過程で樹脂版内部まで十分に硬化させることができ、その後彫刻に用いるレーザー光の波長領域に光吸収を有する色素で染色することによりレーザー彫刻可能とする、これまでのレーザー彫刻印刷原版の作製方法と全く異なる画期的な方法を見出した。

## 【0 0 1 1】

本発明は下記の通りである。

1. シート状あるいは円筒状のレーザー彫刻可能な感光性樹脂組成物の硬化物層からなる印刷原版であって、該硬化物層が無機多孔質体(c)を有し、かつレーザー光の照射される側の表面から深さ方向へレーザー光の波長に光吸収を有する色素で染色された層を有し、該染色層の厚さが0.01mm以上であることを特徴とするレーザー彫刻印刷原版。
2. 色素が、700nmから2μmの近赤外線領域に光吸収を有することを特徴とする1.に記載のレーザー彫刻印刷原版。
3. 色素が、反応性官能基を有することを特徴とする1.あるいは2.に記載のレーザー彫刻印刷原版。
4. 染色層中の色素の濃度分布が、印刷原版表面から深さ方向へ濃度が減少していることを特徴とする1.から3.のいずれかに記載のレーザー彫刻印刷原版。

## 【0 0 1 2】

5. 色素で染色された印刷原版に垂直な方向から光を透過させて測定した光線透過率が、レーザー彫刻に用いるレーザー光の波長において10%以下であることを特徴とする1.から4.のいずれかに記載のレーザー彫刻印刷原版。
6. 感光性樹脂組成物が、数平均分子量1000から20万の樹脂(a)、数平均分子量1000未満の重合性不飽和基を有する有機化合物(b)、比表面積10m<sup>2</sup>/g以上1500m<sup>2</sup>/g以下であり、平均細孔径1nm以上1000nm以下、細孔容積0.1ml/g以上10ml/g以下、かつ吸油量10ml/100g以上2000ml/100

10

20

30

40

50

0 g 以下である無機多孔質体 ( c ) を含有することを特徴とする 1 . に記載のレーザー彫刻印刷原版。

7 . 有機化合物 ( b ) の全体量の 20 w t % 以上が脂環族、芳香族の少なくとも 1 種類以上の誘導体であることを特徴とする 6 . に記載のレーザー彫刻印刷原版。

8 . 無機多孔質体 ( c ) の数平均粒子径が 0 . 1  $\mu$  m 以上 100  $\mu$  m 以下であり、少なくとも 70 % の粒子の真球度が 0 . 5 ~ 1 の範囲の球状粒子であることを特徴とする 6 . に記載のレーザー彫刻印刷原版。

#### 【 0013 】

9 . ( i ) シート状あるいは円筒状支持体上に感光性樹脂組成物層を積層する工程、 ( i i ) 形成した感光性樹脂組成物層全面に光を照射し硬化させる工程、 ( i i i ) 得られた積層体を、染色することにより該色素を樹脂版中に移行させる工程を含むことを特徴とするレーザー彫刻印刷原版の作製方法。

10 . 1 . に記載の印刷原版の下部に、ショア A 硬度が 20 以上 70 以下のエラストマー層を少なくとも 1 層有する多層レーザー彫刻印刷原版。

11 . エラストマー層が、感光性樹脂組成物を硬化して形成される 10 . に記載の多層レーザー彫刻印刷原版。

#### 【 0014 】

##### 【 発明の実施の形態 】

以下、さらに詳細に、本発明の好ましい実施態様を中心に、説明する。

本発明の印刷原版は、レーザー光を用いて彫刻可能なシート状あるいは円筒状の印刷原版である。レーザー光が照射された部分が除去され凹部が形成される。レーザー光が照射される側の表面から深さ方向へ、彫刻に用いるレーザー光の波長に光吸収を有する色素で染色された染色層を有し、その染色層の厚さは 0 . 01 mm 以上、好ましくは 0 . 05 mm 以上である。印刷原版の厚さ方向に全体が染色されていても構わない。特に、樹脂版を形成する多くの樹脂の光吸収が少ない近赤外線領域、すなわち波長 700 nm から 2  $\mu$  m の領域に発振波長を有するレーザー光を用いて彫刻する場合に、有効である。例えば、波長 700 nm から 2  $\mu$  m の近赤外線領域に発振波長を有するレーザーとしては、半導体レーザー、YAG レーザー、ファイバーレーザー、面発光レーザー等を挙げることができる。近赤外線領域のレーザー光は、ビームを波長の倍程度の大きさまで絞ることができるため、高精細な印刷版を作製するツールとして極めて重要である。染色層の厚さが 0 . 01 m m 以上であれば印刷版としてインクの受理が十分に可能である。本発明では、染色前の版を樹脂版、染色後の版を印刷原版、レーザー彫刻後の版を印刷版と用語を定義し区別して説明する。

#### 【 0015 】

染色に使用する色素は、彫刻に用いるレーザー光の発振波長において光吸収を有するものであれば特に限定するものではない。カラー印刷分野で使用する場合には、用いるインクの色によっては、該色素がインク中に溶出しないように、印刷原版中に固定化できることが好ましい。そのため、色素で染色した後、樹脂中に色素を固定化する処理を実施するか、色素分子中に樹脂版を構成する樹脂と結合を形成する官能基を有する色素を用いることが好ましい。樹脂との結合には、共有結合、イオン結合、水素結合などがあり、結合の強さから共有結合を形成する色素が特に好ましい。共有結合を形成するためには、色素分子構造中に反応性官能基を有する色素を用いることが望ましい。反応機構で分類すると、求核置換反応型、共役付加反応型、付加 / 脱離型、酸性条件反応型などの反応染料を挙げることができる。これらの染料は、樹脂中の水酸基、アミノ基、アミド基、SH 基、カルボキシル基などの官能基と反応し、樹脂中に固定化される。反応性官能基の具体例としては、クロロトリアジン、ジクロロトリアジン、トリクロロピリミジン、スルファトエチルスルホン、ジクロロキノキサリン、 $\alpha$ -プロモアクリルアミド、メチルスルホニルクロロメチルピリミジン、クロロ - ジフロロピリミジン、フェニルフォスホン酸、フロロトリアジンなどを挙げることができる。前記反応性官能基の複素環構造中の窒素と塩素の数が多いほど反応性が高く、反応温度を低くすることが可能である。

## 【 0 0 1 6 】

用いるレーザー光の波長での色素の光吸収特性を示す尺度を以下のように定義する。濃度 10 mg / リットルの色素溶液を調整し、この溶液中を前記波長の光が 1 cm 透過した時の吸光度が、0.01 以上、好ましくは 0.1 以上であることが望ましい。シート状あるいは円筒状に樹脂版を形成してから染色するため、用いる色素は溶剤に溶けることが好ましい。好ましい方法として、色素溶液に樹脂版を浸漬する方法があげられる。溶剤としては、印刷原版の機械的物性を大幅に低下させないもの、例えば水、アルコール類、エステル類、エーテル類、芳香族類等の有機溶剤を挙げることができる。溶剤は単独物質であっても混合物であっても構わない。樹脂版がある程度膨潤するものを用いることにより染色速度を上げることができる。色素の溶解度は、0.1 g / リットル以上が好ましく、より好ましくは 0.5 g / リットル以上、更に好ましくは 1 g / リットル以上である。染色時には、色素含有処理液を加温しても構わない。また、染色助剤としてアニオン系あるいは非イオン系界面活性剤等の浸透剤を添加することもできる。

10

## 【 0 0 1 7 】

染色する別法として、色素を蒸着あるいはスプレー塗装等の方法で印刷原版表面に付着させ、その後加熱処理により印刷原版中に拡散させる方法を探することもできる。特に蒸着法を用いれば、色素を溶剤に溶解させる必要がなく、溶解度の極めて低い色素を用いることも可能となる。

染色層の厚みを測定する方法は、染色された印刷原版を垂直に切断し、その断面を垂直方向から顕微鏡で観察する方法が最も簡便である。その場合、染色前の樹脂版の色調と異なる色調の部分の厚さを求めることになる。印刷原版の厚さ方向に全体が染色されていても構わない。その場合、染色前の樹脂版の断面を同じように顕微鏡観察することにより確認することができる。したがって、断面の観察には CCD カメラを用いるか、写真撮影により評価することが望ましい。

20

## 【 0 0 1 8 】

また、染色層中の色素の濃度分布を測定する方法は、断面の切片を調整し、顕微鏡 FT-IR、顕微鏡分光光度計による光吸収測定法、電子プローブマイクロアナライシス、オージェ電子分光法等の微小領域の定量分析が可能な方法が好ましい。染色に用いる色素により評価法を選択する必要がある。すなわち、染色に用いる色素特有の赤外吸収、分子を構成する元素、あるいは色素中の不純物などに注目して分析することが好ましい。薄膜状の試料片を作製する方法としては、冷却装置付のマイクロトーム等の装置を用いることが好ましい。

30

## 【 0 0 1 9 】

印刷原版の断面において、染色層中の色素の濃度分布は、色素が樹脂版表面から拡散して行くため表面近傍で高く、内部へ行くほど減少する濃度分布となる。したがってレーザー光を用いて彫刻する際には印刷原版表面付近での彫刻速度が速く、内部へ行くにつれて色素濃度が低くなるため彫刻速度は遅くなり、色素濃度がある閾値を下回ると彫刻できなくなる。したがって、染色層の厚さをコントロールすることにより、過度に彫刻することを防ぐことができる。また、特にフレキシソ印刷版を作製する際には、比較的深く彫刻する必要があるパターン裾部分を大きくするのが通常である。例えば網点パターンの場合、パターンの形状は円錐状となる。染色層の色素分布において印刷原版の深さ方向へ色素濃度が減少する濃度分布であれば、パターンの裾部分を形成し易くなる効果がある。

40

## 【 0 0 2 0 】

色素で染色された印刷原版に垂直方向から光を透過させて測定した光線透過率が、彫刻に用いるレーザー光の波長において 10 % 以下が好ましく、より好ましくは 5 % 以下、更に好ましくは 1 % 以下である。光線透過率が 10 % 以下であれば、レーザー光を吸収することにより樹脂を溶融あるいは分解し彫刻することが可能である。

## 【 0 0 2 1 】

樹脂版を構成する樹脂組成物は、感光性樹脂組成物に限定するものではなく、非感光性樹脂組成物、例えば熱硬化させたエラストマーであっても構わないが染色可能なものである

50

。レーザー彫刻時に彫刻速度を確保するためには、溶融あるいは分解し易いものが好ましいため、感光性樹脂組成物を光架橋させたものが望ましい。感光性樹脂組成物を光架橋させる方法としては200nmから600nmの範囲の紫外線あるいは可視光線を照射する方法あるいは電子線を照射する方法を挙げることができる。作業性の観点からは、200nmから450nmの紫外線領域の光を用いることがより好ましい。200nmから600nmの範囲の光を用いることにより、樹脂を分解させることなく十分に架橋させることができ、市販の光重合開始剤を使用することが可能である。

#### 【0022】

樹脂(a)の数平均分子量は、1000から20万の範囲が好ましい。より好ましい範囲としては、5000から10万である。数平均分子量が1000から20万の範囲であれば、印刷原版の機械的強度を確保することができ、レーザー彫刻時、樹脂を十分に溶融あるいは分解させることができる。本発明の数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定し、分子量既知のポリスチレン標品に対して評価したものである。

10

#### 【0023】

本発明の特徴は、レーザー彫刻可能な感光性樹脂硬化物層中に無機多孔質体(c)を含有させることにより、レーザー彫刻工程で発生する液状カスを吸収除去することにある。光硬化前の感光性樹脂組成物は、数平均分子量1000以上20万以下の樹脂(a)、数平均分子量1000未満でその分子内に重合性不飽和基を有する有機化合物(b)、および無機多孔質体(c)を含有することが好ましい。

20

#### 【0024】

樹脂(a)の種類としては、エラストマーであっても非エラストマーであっても構わないし、20において固体状ポリマーであっても液状ポリマーであっても構わない。また、熱可塑性樹脂を用いる場合、ポリマー全重量の30wt%以上が好ましく、より好ましくは50wt%以上、更に好ましくは70wt%以上である。熱可塑性樹脂の含有率が30wt%以上であれば、レーザー光線照射により樹脂が十分に流動化するため、後述する無機多孔質体に吸収される。ただし、軟化温度が300を越えて大きい樹脂を用いる場合、円筒状に成形する温度も当然高くなるため、他の有機物が熱で変性、分解することが懸念されるため、溶剤可溶性樹脂を溶剤に溶かした状態で塗布することが好ましい。

#### 【0025】

特に、円筒状樹脂版への加工の容易性の観点、また、熱に対する分解のし易さの点から、樹脂(a)として20において液状のポリマーを使用することが好ましい。樹脂(a)として、20において液状のポリマーを使用した場合、形成される感光性樹脂組成物も液状となるので、低い温度で成形することができる。

30

本発明で用いる樹脂(a)の数平均分子量は、1000から20万の範囲が好ましい。より好ましい範囲としては、5000から10万である。数平均分子量が1000から20万の範囲であれば、印刷原版の機械的強度を確保することができ、レーザー彫刻時、樹脂を十分に溶融あるいは分解させることができる。本発明の数平均分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて測定し、分子量既知のポリスチレン標品に対して評価したものである。

40

#### 【0026】

本発明の技術的特徴として、レーザー光線の照射により液状化したカスを、無機多孔質体を用いて吸収除去することを挙げることができる。用いる感光性樹脂硬化物としては、液状化し易い樹脂や分解し易い樹脂が好ましい。分解し易い樹脂としては、分子鎖中に分解し易いモノマー単位としてスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メトキシスチレン、アクリルエステル類、メタクリルエステル類、エステル化合物類、エーテル化合物類、ニトロ化合物類、カーボネート化合物類、カルバモイル化合物類、ヘミアセタールエステル化合物類、オキシエチレン化合物類、脂肪族環状化合物類等が含まれていることが好ましい。特にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレングリコール等のポリエーテル類、脂肪族ポリカーボネート類、脂肪族カルバメート類、ポリメタク

50

リル酸メチル、ポリスチレン、ニトロセルロース、ポリオキシエチレン、ポリノルボルネン、ポリシクロヘキサジエン水添物、あるいは分岐構造の多いデンドリマー等の分子構造を有するポリマーは、分解し易いものの代表例である。

#### 【0027】

また、分子鎖中に酸素原子を多数含有するポリマーが分解性の観点から好ましい。これらの中でも、カーボネート基、カルバメート基、メタクリル基をポリマー主鎖中に有する化合物は、熱分解性が高く好ましい。例えば、(ポリ)カーボネートジオールや(ポリ)カーボネートジカルボン酸を原料として合成したポリエステルやポリウレタン、(ポリ)カーボネートジアミンを原料として合成したポリアミドなどを熱分解性の良好なポリマーの例として挙げることができる。これらのポリマー主鎖、側鎖に重合性不飽和基を含有しているものであっても構わない。特に、末端に水酸基、アミノ基、カルボキシル基等の反応性官能基を有する場合には、主鎖末端に重合性不飽和基を導入することも容易である。

10

#### 【0028】

本発明で用いる熱可塑性エラストマーとして特に限定するものではないが、スチレン系熱可塑性エラストマーであるSBS(ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン)、SIS(ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレン)、SEBS(ポリスチレン-ポリエチレン/ポリブチレン-ポリスチレン)等、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー、シリコン系熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。より熱分解性を向上させるために、分子骨格中に分解性の高いカルバモイル基、カーボネート基等の易分解性官能基を主鎖に導入したポリマーを用いることもできる。また、より熱分解性の高いポリマーと混合して用いても構わない。熱可塑性エラストマーは加熱することにより流動化するため、本発明で用いる無機多孔質体と混合することが可能となる。熱可塑性エラストマーとは、加熱することにより流動し通常の熱可塑性プラスチック同様成形加工ができ、常温ではゴム弾性を示す材料である。分子構造としては、ポリエーテルあるいはゴム分子のようなソフトセグメントと、常温付近では加硫ゴムと同じく塑性変形を防止するハードセグメントからなり、ハードセグメントとしては凍結相、結晶相、水素結合、イオン架橋など種々のタイプが存在する。

20

#### 【0029】

印刷版の用途により、熱可塑性エラストマーの種類を選択できる。例えば、耐溶剤性が要求される分野では、ウレタン系、エステル系、アミド系、フッ素系熱可塑性エラストマーが好ましく、耐熱性が要求される分野では、ウレタン系、オレフィン系、エステル系、フッ素系熱可塑性エラストマーが好ましい。また、熱可塑性エラストマーの種類により、硬度を大きく変えることができる。通常の印刷版での用途では、ショアA硬度が20~75度の領域、紙、フィルム、建築材料の表面凹凸パターンを形成するエンボス加工の用途では、比較的硬い材料が必要であり、ショアD硬度で、30~80度の領域である。

30

#### 【0030】

熱可塑性樹脂において非エラストマー性のもので、特に限定するものではないが、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリウレタン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、全芳香族ポリエステル樹脂等を挙げることができる。

40

#### 【0031】

本発明の熱可塑性樹脂の軟化温度は、50 以上300 以下であることが好ましい。より好ましい範囲としては80 以上250 以下、更に好ましくは100 以上200 以下である。軟化温度が50 以上であれば常温で固体として取り扱うことができ、シート状あるいは円筒状に加工したものを変形させずに取り扱うことができる。また軟化温度が300 以下である場合、円筒状に加工する際に極めて高い温度に加熱する必要がなく、混合する他の化合物を変質、分解させずに済む。本発明の軟化温度の測定は、動的粘弾性測定装置を用い、室温から温度を上昇していった場合、粘性率が大きく変化する(粘性

50



率曲線の傾きが変化する)最初の温度で定義する。

【0032】

また、本発明の樹脂(a)として溶剤可溶性樹脂であっても構わない。具体的には、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂等を挙げることができる。

本発明の樹脂(a)は、通常反応性の高い重合性不飽和基を持たないものが多いが、分子鎖の末端あるいは側鎖に反応性の高い重合性不飽和基を有していても構わない。反応性の高い重合性不飽和基を有するポリマーを用いた場合、極めて機械的強度の高い印刷原版を作製することができる。特にポリウレタン系、ポリエステル系熱可塑性エラストマーでは、比較的簡単に分子内に反応性の高い重合性不飽和基を導入することが可能である。ここで言う分子内とは高分子主鎖の末端、高分子側鎖の末端や高分子主鎖中や側鎖中に直接、重合性不飽和基が付いている場合なども含まれる。例えば直接、重合性の不飽和基をその分子末端に導入したものを用いても良いが、別法として、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、ケトン基、ヒドラジン残基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、環状カーボネート基、エステル基などの反応性基を複数有する数千程度の分子量の上記成分の反応性基と結合しうる基を複数有する結合剤(例えば水酸基やアミノ基の場合のポリイソシアネートなど)を反応させ、分子量の調節、及び末端の結合性基への変換を行った後、この末端結合性基と反応する基と重合性不飽和基を有する有機化合物と反応させて末端に重合性不飽和基を導入する方法などの方法が好適にあげられる。

本発明の有機化合物(b)は、ラジカル、または付加重合反応に關与する不飽和結合を有した化合物であり、樹脂(a)との希釈のし易さを考慮すると数平均分子量は5000以下が好ましい。有機化合物(b)は例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼン等のオレフィン類、アセチレン類、(メタ)アクリル酸及びその誘導体、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、(メタ)アクリルアミド及びその誘導体、アリルアルコール、アリルイソシアネート等のアリル化合物、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸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、シアネートエステル類等があげられるが、その種類の豊富さ、価格等の観点から(メタ)アクリル酸及びその誘導体が好ましい例である。

【0033】

該誘導体は、シクロアルキル-、ビスシクロアルキル-、シクロアルケン-、ビスシクロアルケン-などの脂環族、ベンジル-、フェニル-、フェノキシ-などの芳香族、アルキル-、ハロゲン化アルキル-、アルコキシアルキル-、ヒドロキシアルキル-、アミノアルキル-、テトラヒドロフルフリル-、アリル-、グリシジル-、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-、(アルキル/アリルオキシ)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のエステルなどがあげられる。

【0034】

本発明において、これら重合性の不飽和結合を有する有機化合物(b)はその目的に応じて1種若しくは2種以上のものを選択できる。例えば印刷版として用いる場合、印刷インキの溶剤であるアルコールやエステル等の有機溶剤に対する膨潤を押さえるために用いる有機化合物として長鎖脂肪族、脂環族または芳香族の誘導体を少なくとも1種類以上有することが好ましい。

本発明の樹脂組成物より得られる印刷原版の機械強度を高めるためには、有機化合物(b)としては脂環族または芳香族の誘導体が少なくとも1種類以上有することが好ましく、この場合、有機化合物(b)の全体量の20wt%以上であることが好ましく、更に好ましくは50wt%以上である。

【0035】

印刷版の反撥弾性を高めるため例えば特開平7-239548号に記載されているようなメタクリルモノマーを使用するか、公知の印刷用感光性樹脂の技術知見等を利用して選択することができる。

本発明の無機多孔質体(c)とは、粒子中に微小細孔を有する、あるいは微小な空隙を有する無機粒子であり、レーザー彫刻において多量に発生する粘調性の液状カスを吸収除去するための添加剤であり、版面のタック防止効果も有する。本発明の無機多孔質体は粘調な液状カスの除去を最大の目的として添加するものであり、数平均粒子径、比表面積、平均細孔径、細孔容積、灼熱減量がその性能に大きく影響する。

#### 【0036】

本発明は、好ましくはレーザー照射により切断され易い樹脂を採用し、その場合分子の切断時に多量に低分子のモノマー、オリゴマー類が発生するため、この粘調性の液状カスを多孔質無機吸収剤を用いて行うという、これまでの技術思想に全くない新しい概念を導入していることに最大の特徴がある。したがって、前述した通り粘調性液状カスの除去に用いる多孔質シリカを含む多孔質無機吸収剤の数平均粒子径、比表面積、平均細孔径、細孔容積、灼熱減量、給油量等の物性が重要な要素となる。

10

#### 【0037】

本発明の無機多孔質体(c)は数平均粒径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。この数平均粒径の範囲より小さいものを用いた場合、本発明の樹脂組成物より得られる原版をレーザーで彫刻する際に粉塵が舞い、彫刻装置を汚染するほか、樹脂(a)及び有機化合物(b)との混合を行う際に粘度の上昇、気泡の巻き込み、粉塵の大量発生等の不都合を生じる。他方、上記数平均粒径の範囲より大きなものを用いた場合、レーザー彫刻した際レリーフ画像に欠損が生じ、印刷物の精細さを損なう。より好ましい平均粒子径の範囲は、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、更に好ましい範囲は $3 \sim 10 \mu\text{m}$ である。本発明の多孔質無機吸収剤の平均粒子径は、レーザー散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定することが好ましい。

20

#### 【0038】

本発明の無機多孔質体(c)の比表面積の範囲は、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。より好ましい範囲は、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である場合、レーザー彫刻時の液状カスの除去が充分となり、また、 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、感光性樹脂組成物の粘度上昇を抑え、また、チキソトロピー性を抑えることができる。本発明の比表面積は、-196における窒素の吸着等温線からBET式に基づいて求められる。

#### 【0039】

本発明の無機多孔質体(c)の平均細孔径は、レーザー彫刻時に発生する液状カスの吸収量に極めて大きく影響を及ぼす。平均細孔径の好ましい範囲は、 $1 \text{ nm}$ 以上 $1000 \text{ nm}$ 以下、より好ましくは $2 \text{ nm}$ 以上 $200 \text{ nm}$ 以下、更に好ましくは $2 \text{ nm}$ 以上 $50 \text{ nm}$ 以下である。平均細孔径が $1 \text{ nm}$ 以上であれば、レーザー彫刻時に発生する液状カスの吸収性が確保でき、 $1000 \text{ nm}$ 以下である場合、粒子の比表面積が大きく液状カスの吸収量を十分に確保できる。平均細孔径が $1 \text{ nm}$ 未満の場合、液状カスの吸収量が少ない理由については明確になっていないが、液状カスが粘調性であるため、ミクロ孔に入り難く吸収量が少ないためではないかと推定している。本発明の平均細孔径は、窒素吸着法を用いて測定した値である。平均細孔径が $2 \sim 50 \text{ nm}$ のものは特にメソ孔と呼ばれ、メソ孔を有する多孔質粒子が液状カスを吸収する能力が極めて高い。本発明の細孔径分布は、-196における窒素の吸着等温線から求められる。

30

40

#### 【0040】

本発明の無機多孔質体(c)の細孔容積は、 $0.1 \text{ ml/g}$ 以上 $10 \text{ ml/g}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.2 \text{ ml/g}$ 以上 $5 \text{ ml/g}$ 以下である。細孔容積が $0.1 \text{ ml/g}$ 以上の場合、粘調性液状カスの吸収量は十分であり、また $10 \text{ ml/g}$ 以下の場合、粒子の機械的強度を確保することができる。本発明において細孔容積の測定には、窒素吸着法を用いる。本発明の細孔容積は、-196における窒素の吸着等温線から求められる。

#### 【0041】

多孔質体の特性を評価する上で、多孔度という新たな概念を導入する。多孔度とは、平均

50

粒子径  $D$  (単位:  $\mu\text{m}$ ) と粒子を構成する物質の密度  $d$  (単位:  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) から算出される単位重量あたりの表面積  $S$  に対する、比表面積  $P$  の比、すなわち  $P/S$  で定義する。粒子 1 個あたりの表面積は、 $D^2 \times 10^{-12}$  (単位:  $\text{m}^2$ ) であり、粒子 1 個の重量は ( $D^3 d / 6$ )  $\times 10^{-12}$  (単位:  $\text{g}$ ) であるので、単位重量あたりの表面積  $S$  は、 $S = 6 / (D d)$  (単位:  $\text{m}^2/\text{g}$ ) となる。比表面積  $P$  は、窒素分子を表面に吸着させ測定した値を用いる。

#### 【0042】

無機多孔質体 ( $f$ ) の多孔度は、好ましくは 20 以上、より好ましくは 50 以上、更に好ましくは 100 以上である。多孔度が 20 以上であれば、液状カスの吸着除去に効果がある。粒子径が小さくなればなるほど比表面積  $P$  は大きくなるため、比表面積単独では多孔質体の特性を示す指標として不適當である。そのため、粒子径を考慮し、無次元化した指標として多孔度を取り入れた。例えば、ゴム等の補強材として広く用いられているカーボンプラックは、比表面積は  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  から  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  と非常に大きい、平均粒子径は極めて小さく、通常  $10 \text{ nm}$  から  $100 \text{ nm}$  の大きさであるので、密度をグラファイトの  $2.25 \text{ g}/\text{cm}^3$  として、多孔度を算出すると、0.8 から 1.0 の範囲の値となり、粒子内部に多孔構造のない無孔質体であると推定される。カーボンプラックはグラファイト構造を有することは一般的に知られているので、前記密度にグラファイトの値を用いた。一方、本発明で用いている多孔質シリカの多孔度は、500 を優に越えた高い値となる。

#### 【0043】

本発明の無機多孔質体は、さらに良好な吸着性を得るためには、特定の比表面積、吸油量を持つことが好ましい。これは、無機多孔質体  $100 \text{ g}$  が吸収する油の量で定義する。本発明で用いる無機多孔質体 ( $c$ ) の吸油量の好ましい範囲は、 $10 \text{ ml}/100 \text{ g}$  以上  $2000 \text{ ml}/100 \text{ g}$  以下、より好ましくは  $50 \text{ ml}/100 \text{ g}$  以上  $1000 \text{ ml}/100 \text{ g}$  以下である。吸油量が  $10 \text{ ml}/100 \text{ g}$  以上であれば、レーザー彫刻時に発生する液状カスの除去が十分であり、また  $2000 \text{ ml}/100 \text{ g}$  以下であれば、無機多孔質体の機械的強度を十分に確保できる。吸油量の測定は、JIS-K5101 に準じて行った。

本発明の無機多孔質体 ( $c$ ) は、特に赤外線波長領域のレーザー光照射により変形あるいは熔融せずに多孔質性を保持することが必要である。950 において 2 時間処理した場合の灼熱減量が、15 wt % 以下が好ましく、より好ましくは 10 wt % 以下である。

#### 【0044】

本発明の無機多孔質体の粒子形状は特に限定するものではなく、球状、扁平状、針状、無定形、あるいは表面に突起のある粒子などを使用することができる。その中でも、印刷版の耐摩耗性の観点から、球状粒子が特に好ましい。また、粒子の内部が空洞になっている粒子、シリカスポンジ等の均一な細孔径を有する球状顆粒体など使用することも可能である。特に限定するものではないが、例えば、多孔質シリカ、メソポーラスシリカ、シリカ-ジルコニア多孔質ゲル、ポーラスアルミナ、多孔質ガラス等を挙げることができる。また、層状粘土化合物などのように、層間に数  $\text{nm}$  ~  $100 \text{ nm}$  の空隙が存在するものについては、細孔径を定義できないため、本発明においては層間に存在する空隙の間隔を細孔径と定義する。

#### 【0045】

また、無機多孔質体の表面をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、その他の有機化合物で被覆し表面改質処理を行い、より親水性化あるいは疎水性化した粒子を用いることもできる。

本発明において、これらの無機多孔質体 ( $c$ ) は 1 種類もしくは 2 種類以上のものを選択でき、無機多孔質体 ( $c$ ) を添加することによりレーザー彫刻時の液状カスの発生抑制、及びレリーフ印刷版のタック防止等の改良が有効に行われる。

#### 【0046】

球状粒子を規定する指標として、真球度を定義する。本発明で用いる真球度とは、粒子を

投影した場合に投影図形内に完全に入る円の最大値  $D_1$  の、投影図形が完全に入る円の最小値  $D_2$  の比 ( $D_1 / D_2$ ) で定義する。真球の場合、真球度は 1.0 となる。本発明で用いる好ましい球状粒子の真球度は、0.5 以上 1.0 以下が好ましく、より好ましくは 0.7 以上 1.0 以下である。0.5 以上であれば、印刷版としての耐磨耗性が良好である。真球度 1.0 は、真球度の上限值である。球状粒子として、好ましくは 70% 以上、より好ましくは 90% 以上の粒子が、真球度 0.5 以上であることが望ましい。真球度を測定する方法としては、走査型電子顕微鏡を用いて撮影した写真を基に測定する方法を用いることができる。その際、少なくとも 100 個以上の粒子がモニター画面に入る倍率において写真撮影を行うことが好ましい。また、写真を基に前記  $D_1$  および  $D_2$  を測定するが、写真をスキャナー等のデジタル化する装置を用いて処理し、その後画像解析ソフトウェアを用いてデータ処理することが好ましい。

10

#### 【0047】

本発明の感光性樹脂組成物における樹脂 (a)、有機化合物 (b)、及び無機多孔質体 (c) の割合は、通常、樹脂 (a) 100 重量部に対して、有機化合物 (b) は 5 ~ 200 重量部が好ましく、20 ~ 100 重量部の範囲がより好ましい。また、無機多孔質体 (c) は 1 ~ 100 重量部が好ましく、2 ~ 50 重量部の範囲がより好ましい。更に好ましい範囲は、2 ~ 20 重量部である。

有機化合物 (b) の割合が、上記の範囲であれば、得られる印刷版などの硬度と引張強度のバランスがとりやすく、架橋硬化の際の収縮が小さく、厚み精度を確保することができる。

20

#### 【0048】

また、無機多孔質体 (c) の量が上記の範囲であれば、版面のタック防止効果、及びレーザー彫刻した際に、彫刻液状カスの発生を抑制するなどの効果が十分発揮され、印刷版の機械的強度を確保できる。また、透明性が損なわれることなく、また、特にフレキソ版として利用する際には、硬度を適正な範囲にすることができる。光、特に紫外線を用いて感光性樹脂組成物を硬化させレーザー彫刻印刷原版を作製する場合、光線透過性が架橋反応に影響する。したがって、用いる無機多孔質体の屈折率が感光性樹脂組成物の屈折率に近いものを用いることが有効である。

#### 【0049】

感光性樹脂組成物中に無機多孔質体を混合する方法として、熱可塑性樹脂を加熱して流動化させた状態で直接無機多孔質体 (c) を添加する方法、あるいは熱可塑性樹脂と光重合性有機化合物 (b) を最初に混練した中に無機多孔質体 (c) を添加する方法のいずれでも構わない。ただし、特に分子量の低い光重合性有機物 (b) に直接、無機多孔質体 (c) を混合する方法は避けることが好ましい。すなわち、この第三の方法を用いた場合、無機多孔質体のカス吸収性能を低下させることがある。この理由は明確ではないが、無機多孔質体粒子中の細孔あるいは空隙に低粘度の有機化合物が侵入し、印刷原版を作製する際の露光工程において、細孔内の重合性有機物 (b) が硬化し細孔あるいは空隙を埋めてしまうためではないかと推定している。

30

#### 【0050】

本発明の感光性樹脂組成物を光もしくは電子線の照射により架橋して印刷版などとしての物性を発現させるが、その際に重合開始剤を添加することができる。重合開始剤は一般に使用されているものから選択でき、例えば高分子学会編「高分子データ・ハンドブック - 基礎編」1986年培風館発行、にラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合の開始剤が例示されている。また、光重合開始剤を用いて光重合により架橋を行なうことは、本発明の樹脂組成物の貯蔵安定性を保ちながら、生産性良く印刷原版を生産出来る方法として有用であり、その際に用いる開始剤も公知のものが使用できるが、例えばベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノン、4' - イソプロピル - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノン、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノン類；1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - メチル - 1 -

40

50

[4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノ - プロパン - 1 - オン、フェニルグリオキシル酸メチル、ベンゾフェノン、ベンジル、ジアセチル、ジフェニルスルフィド、エオシン、チオニン、アントラキノン類等の光ラジカル重合開始剤のほか、光を吸収して酸を発生する芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩等の光カチオン重合開始剤あるいは光を吸収して塩基を発生する重合開始剤などが挙げられる。重合開始剤の添加量は通常樹脂 (a) と有機化合物 (b) の合計量の 0.01 ~ 10 wt % 範囲で用いるのが好ましい。

その他、本発明の樹脂組成物には用途や目的に応じて重合禁止剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、滑剤、界面活性剤、可塑剤、香料などを添加することができる。

#### 【0051】

本発明の樹脂組成物をシート状、もしくは円筒状に成形する方法は、既存の樹脂の成形方法を用いることができる。例えば、注型法、ポンプや押し出し機等の機械で樹脂をノズルやダイスから押し出し、ブレードで厚みを合わせる、ロールによりカレンダー加工して厚みを合わせる方法等が例示できる。その際、樹脂の性能を落とさない範囲で加熱しながら成形を行なうことも可能である。また、必要に応じて圧延処理、研削処理などをほどこしても良い。通常はPETやニッケルなどの素材からなるバックフィルムといわれる下敷きの上に成形される場合が多いが、直接印刷機のシリンダー上に成形する場合などもありうる。バックフィルムの役割は、印刷原版の寸法安定性を確保することである。したがって、寸法安定性の高いものを選択する必要がある。線熱膨張係数を用いて評価すると、好ましい材料の上限値は  $100 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$  以下、更に好ましくは  $70 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$  以下である。材料の具体例としては、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリビスマレイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンチオエーテル樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、全芳香族ポリエステル樹脂からなる液晶樹脂、全芳香族ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂などを挙げることができる。また、これらの樹脂を積層して用いることもできる。例えば、厚み  $4.5 \mu\text{m}$  の全芳香族ポリアミドフィルムの両面に厚み  $50 \mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレート層を積層したシート等でもよい。

#### 【0052】

また、バックフィルムの線熱膨張係数を小さくする方法として、充填剤を添加する方法、全芳香族ポリアミド等のメッシュ状クロス、ガラスクロスなどに樹脂を含浸あるいは被覆する方法などを挙げることができる。充填剤としては、通常用いられる有機系微粒子、金属酸化物あるいは金属等の無機系微粒子、有機・無機複合微粒子など用いることができる。また、多孔質微粒子、内部に空洞を有する微粒子、マイクロカプセル粒子、低分子化合物が内部にインターカレーションする層状化合物粒子を用いることもできる。特に、アルミナ、シリカ、酸化チタン、ゼオライト等の金属酸化物微粒子、ポリスチレン・ポリブタジエン共重合体からなるラテックス微粒子、高結晶性セルロース等の天然物系の有機系微粒子等が有用である。

#### 【0053】

本発明で用いるバックフィルムの表面に物理的、化学的処理を行うことにより、感光性樹脂組成物層あるいは接着剤層との接着性を向上させることができる。物理的処理方法としては、サンドブラスト法、微粒子を含有した液体を噴射するウェットブラスト法、コロナ放電処理法、プラズマ処理法、紫外線あるいは真空紫外線照射法などを挙げることができる。また、化学的処理方法としては、強酸・強アルカリ処理法、酸化剤処理法、カップリング剤処理法などである。

#### 【0054】

成形された感光性樹脂組成物は光もしくは電子線の照射により架橋せしめ、樹脂版を形成する。また、成型しながら光もしくは電子線の照射により架橋させることもできる。その中でも光を使って架橋させる方法は、装置が簡便で厚み精度が高くできるなどの利点を有し好適である。硬化に用いられる光源としては高圧水銀灯、超高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ等が挙げられ、その他公知の方法で硬化を行うこと

10

20

30

40

50

ができる。硬化に用いる光源は、１種類でも構わないが、波長の異なる２種類以上の光源を用いて硬化させることにより、樹脂の硬化性が向上することがあるので、２種類以上の光源を用いることも差し支えない。

#### 【００５５】

レーザー彫刻に用いる印刷原版の厚みは、その使用目的に応じて任意に設定して構わないが、印刷版として用いる場合には、一般的に０．１～７ｍｍの範囲である。場合によっては、組成の異なる材料を複数積層しても構わない。

本発明では、レーザー彫刻される層の下部にエラストマーからなるクッション層を形成することもできる。一般的にレーザー彫刻される層の厚さは、０．１～数ｍｍであるため、それ以外の下部層は組成の異なる材料であっても構わない。クッション層としては、ショアＡ硬度が２０から７０度のエラストマー層であることが好ましい。ショアＡ硬度が２０度以上である場合、適度に変形するため、印刷品質を確保することができる。また、７０度以下であれば、クッション層としての役割を果たすことができる。より好ましいショアＡ硬度の範囲は、３０～６０度である。

#### 【００５６】

前記クッション層は、特に限定せず、熱可塑性エラストマー、光硬化型エラストマー、熱硬化型エラストマー等ゴム弾性を有するものであれば何でも構わない。ナノメートルレベルの微細孔を有する多孔質エラストマー層であってもよい。特にシート状あるいは円筒状樹脂版への加工性の観点から、光で硬化する感光性樹脂組成物を用い、硬化後にエラストマー化する材料を用いることが簡便であり好ましい。シート状あるいは円筒状の樹脂版への成形の観点から、液状感光性樹脂組成物を用いることが特に好ましい。

#### 【００５７】

クッション層に用いる熱可塑性エラストマーの具体例としては、スチレン系熱可塑性エラストマーであるＳＢＳ（ポリスチレン－ポリブタジエン－ポリスチレン）、ＳＩＳ（ポリスチレン－ポリイソプレン－ポリスチレン）、ＳＥＢＳ（ポリスチレン－ポリエチレン／ポリブチレン－ポリスチレン）等、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー、シリコン系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。

#### 【００５８】

光架橋型エラストマーとしては、前記熱可塑性エラストマーに光重合性モノマー、可塑剤および光重合開始剤等を混合したもの、プラスチック樹脂に光重合性モノマー、光重合開始剤等を混合した液状組成物などを挙げることができる。本発明では、微細パターンの形成機能が重要な要素である感光性樹脂組成物の設計思想とは異なり、光を用いて微細なパターンの形成を行う必要がなく、全面露光により硬化させることにより、ある程度の機械的強度を確保できれば良いため、材料の選定において自由度が極めて高い。

#### 【００５９】

また、硫黄架橋型ゴム、有機過酸化物、フェノール樹脂初期縮合物、キノンジオキシム、金属酸化物、チオ尿素等の非硫黄架橋型ゴムを用いることもできる。更に、テレケリック液状ゴムを反応する硬化剤を用いて３次元架橋させてエラストマー化したものを使用することもできる。

本発明において多層化する場合、前記バックフィルムの位置は、クッション層の下、すなわち印刷原版の最下部、あるいは、レーザー彫刻可能な感光性樹脂層とクッション層との間の位置、すなわち印刷原版の中央部、いずれの位置でも構わない。

また、本発明のレーザー彫刻印刷版の表面に改質層を形成させることにより、印刷版表面のタックの低減、インク濡れ性の向上を行うこともできる。改質層としては、シランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤等の表面水酸基と反応する化合物で処理した被膜、あるいは多孔質無機粒子を含有するポリマーフィルムを挙げることができる。

#### 【００６０】

広く用いられているシランカップリング剤は、基材の表面水酸基との反応性の高い官能基

10

20

30

40

50

を分子内に有する化合物であり、そのような官能基とは、例えばトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリクロロシリル基、ジエトキシシリル基、ジメトキシシリル基、ジモノクロロシリル基、モノエトキシシリル基、モノメトキシシリル基、モノクロロシリル基を挙げることができる。また、これらの官能基は分子内に少なくとも1つ以上存在し、基材の表面水酸基と反応することにより基材表面に固定化される。更に本発明のシランカップリング剤を構成する化合物は、分子内に反応性官能基としてアクリロイル基、メタクリロイル基、活性水素含有アミノ基、エポキシ基、ビニル基、パーフルオロアルキル基、及びメルカプト基から選ばれた少なくとも1個の官能基を有するもの、あるいは長鎖アルキル基を有するものを用いることができる。

#### 【0061】

また、チタンカップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、テトラオクチルビス(ジ-トリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジ-トリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(オクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルスルフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート等の化合物を挙げることができる。

#### 【0062】

表面に固定化したカップリング剤分子が特に重合性反応基を有する場合、表面への固定化後、光、熱、あるいは電子線を照射し架橋させることにより、より強固な被膜とすることもできる。

本発明では、上記のカップリング剤に、必要に応じ、水-アルコール、或いは酢酸水-アルコール混合液で希釈して、調整する。処理液中のカップリング剤の濃度は、0.05~10.0重量%が好ましい。

#### 【0063】

本発明におけるカップリング剤処理法について説明する。前記のカップリング剤を含む処理液を、印刷原版、あるいはレーザー彫刻後の印刷版表面に塗布して用いられる。カップリング剤処理液を塗布する方法に特に限定はなく、例えば浸漬法、スプレー法、ロールコート法、或いは刷毛塗り法等を適用することが出来る。また、被覆処理温度、被覆処理時間についても特に限定はないが、5~60であることが好ましく、処理時間は0.1~60秒であることが好ましい。更に樹脂版表面上の処理液層の乾燥を加熱下に行うことが好ましく、加熱温度としては50~150が好ましい。

#### 【0064】

カップリング剤で印刷版表面を処理する前に、キセノンエキシマランプ等の波長が200nm以下の真空紫外線領域の光を照射する方法、あるいはプラズマ等の高エネルギー雰囲気曝すことにより、印刷版表面に水酸基を発生させ高密度にカップリング剤を固定化することもできる。

また、無機多孔質体粒子を含有する層が印刷版表面に露出している場合、プラズマ等の高エネルギー雰囲気下で処理し、表面の有機物層を若干エッチング除去することにより印刷版表面に微小な凹凸を形成させることができる。この処理により印刷版表面のタックを低減させること、および表面に露出した無機多孔質体粒子がインクを吸収しやすくすることによりインク濡れ性が向上する効果も期待できる。

#### 【0065】

作製した印刷原版の表面を保護する目的で、ポリエチレンテレフタレートやポリプロピレン製の薄いフィルムで被覆しても差し支えない。レーザー彫刻する際には、該フィルムを剥がして使用する。

レーザー彫刻においては、形成したい画像をデジタル型のデータとしてコンピューターを利用してレーザー装置を操作し、原版上にレリーフ画像を作成する。レーザーによる彫刻は酸素含有ガス下、一般には空気存在下もしくは気流下を実施するが、炭酸ガス、窒素ガス下でも実施できる。彫刻終了後、レリーフ印刷版面にわずかに発生する粉末状もしくは液状の物質は適当な方法、例えば溶剤や界面活性剤の入った水等で洗いとる方法、高圧スプレー等により水系洗浄剤を照射する方法、高圧スチームを照射する方法などを用いて除去しても良い。

#### 【0066】

本発明の印刷原版は印刷版用レリーフ画像の他、スタンプ・印章、エンボス加工用のデザインロール、電子部品作成に用いられる抵抗体、導電体ペーストのバターニング用レリーフ画像、窯業製品の型材用レリーフ画像、広告・表示板などのディスプレイ用レリーフ画像、各種成型品の原型・母型など各種の用途に応用し利用できる。

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

#### 【0067】

実施例及び比較例中、レーザー彫刻はYAGレーザーを搭載したレーザー彫刻機（ウエツエル社製、商標「フレキシレーザーセッターWFL40-2V」）を用いて行い、彫刻のパターンは、網点、500 $\mu$ m幅の凸線による線画、及び、500 $\mu$ m幅の白抜き線を含むパターンを作成して実施した。彫刻深さは0.55mmとした。YAGレーザーの発振波長は1.06 $\mu$ mであった。

#### 【0068】

レーザー彫刻後、エタノールもしくはアセトンを含浸させた不織布（旭化成株式会社製、商標「BEMCOT M-3」）を用いてレリーフ印刷版上のカスを拭き取った。レーザー彫刻前の印刷原版、レーザー彫刻直後の印刷版、及び拭き取り後のレリーフ印刷版各々重量を測定し、式（1）により、彫刻時のカス残存率を求めた。

$$(\text{彫刻直後の版の重量} - \text{拭き取り後の版の重量}) \div (\text{彫刻前の原版重量} - \text{拭き取り後の版の重量}) \times 100 \text{ (1)}$$

#### 【0069】

また、拭き取り後のレリーフ印刷版面のタック測定は株式会社東洋精機製作所製タックテスターを用いて行なった。タック測定は、20において、試料片の平滑な部分に半径50mm、幅13mmのアルミニウム輪の幅13mmの部分と接触させ、該アルミニウム輪に0.5kgの荷重を加え4秒間放置した後、毎分30mmの一定速度で前記アルミニウム輪を引き上げ、アルミニウム輪が試料片から離れる際の抵抗力をブッシュプルゲージで読み取る。この値が大きいもの程、ベトツキ度が大きい。

更に、彫刻した部位のうち、80lpi（Lines per inch）で面積率約10%の網点部の形状を電子顕微鏡にて観察した。

#### 【0070】

##### 【製造例1】

プロピレングリコール、ジエチレングリコール、アジピン酸、フマル酸、イソフタル酸を、モル比0.12/0.38/0.24/0.14/0.12の割合で混合した混合物を、窒素雰囲気下において加熱し、真空ポンプで系内の真空度を上げ、水を系外に除去する水縮合反応により液状の不飽和ポリエステル樹脂（ア）を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量は、GPC測定により2500であった。

#### 【0071】

##### 【実施例1～5、比較例1】

製造例1で作製した不飽和ポリエステル樹脂（ア）を用い、表1に示すように重合性モノマー、富士シリシア化学株式会社製、多孔質性微粉末シリカである、商標「サイロスフェアC-1504」（以下略してC-1504、数平均粒子径4.5 $\mu$ m、比表面積520m<sup>2</sup>/g、平均細孔径12nm、細孔容積1.5ml/g、灼熱減量2.5wt%、吸油量290ml/100g）、商標「サイリシア450」（以下略してC-450、数平均

10

20

30

40

50



粒子径  $8.0 \mu\text{m}$ 、比表面積  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径  $17 \text{ nm}$ 、細孔容積  $1.25 \text{ ml/g}$ 、灼熱減量  $5.0 \text{ wt}\%$ 、吸油量  $200 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ）、商標「サイリシア470」（以下略してC-470、数平均粒子径  $14.1 \mu\text{m}$ 、比表面積  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径  $17 \text{ nm}$ 、細孔容積  $1.25 \text{ ml/g}$ 、灼熱減量  $5.0 \text{ wt}\%$ 、吸油量  $180 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ）、光重合開始剤、その他添加剤を加えて樹脂組成物を作成した。これらをPETフィルム上に厚さ  $2.8 \text{ mm}$ のシート状に成形したのち、旭化成株式会社製ALF型213E露光機を用い、真空の条件下レリーフ面  $2000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、バック面  $1000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の条件で露光し、樹脂版を作製した。

#### 【0072】

次に、上記のようにして作製した樹脂版を、色素を含有する処理液中に50 において12時間浸漬し、染色層を形成させた。実施例1から3、および比較例1において、用いた色素は、日本化薬カラース社製、商標「カヤカラン ブラック2RL」であり、実施例4と5については「カヤカラン ブラックBGL」を用いた。これらの色素を水に1wt%溶解させ染色処理液を調整した。

染色された印刷原版の波長  $1.06 \mu\text{m}$ での光線透過率は、実施例1～5、比較例1のいずれにおいても、1%未満であった。光線透過率の測定には、分光光度計（島津製作所社製、商標「UV-3150」）を用いた。また、各サンプルを切断し、切断した面を顕微鏡で観察した結果、黒色に染色された層の厚さは  $1.5 \text{ mm}$ 以上であった。

#### 【0073】

これらをYAGレーザー彫刻機をもちいて、パターンの彫刻を行なった。その評価結果を表2に示す。

表2の彫刻後のカス拭き取り回数とは、彫刻後発生する粘稠性の液状カスを除去するのに必要な拭き取り処理の回数であり、この回数が多いと液状カスの量が多いことを意味する。

#### 【0074】

実施例1について、印刷原版の断面での色素の濃度分布の測定を行なった。ミクロトームを用いて低温状態で断面に平行方向に切片の作製を実施した。切片の厚さは、 $1 \text{ mm}$ とした。色素の濃度分布は、印刷原版の断面に垂直な方向から測定光を照射し、切片を透過してくる光強度を測定することにより行なった。測定領域は  $20 \mu\text{m}$  とし、印刷原版のレーザーが照射される側の表面から深さ方向へ、測定位置をずらして透過率変化を比較した。測定に用いた装置は、顕微鏡分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製、商標「U-6500」）であり、測定に用いた光の波長は、 $700 \text{ nm}$ とした。染色に用いた色素は、 $700 \text{ nm}$ においても光吸収を示すものであった。測定の結果、レーザーが照射される側の表面近傍の光線透過率は1%未満であったが、深さ方向へ  $1.5 \text{ mm}$ の部分の光線透過率は20%以上あった。したがって、染色層の色素濃度分布は、印刷原版の深さ方向へ減少する濃度分布であることを確認した。

本発明の実施例で用いている二重結合を含有する有機化合物（b）の内、脂環族および芳香族の誘導体は、BZMA、CHMAおよびPEMAである。

#### 【0075】

#### 【比較例2】

有機多孔質球状微粒子を使用する以外は、実施例1と同じ方法で、印刷原版を作製した。有機多孔質微粒子は、架橋ポリスチレンからなり、数平均粒子径  $8 \mu\text{m}$ 、比表面積  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径  $50 \text{ nm}$ の微粒子であった。

YAGレーザーで彫刻後、粘稠性液状カスが多量に発生し、カス拭き取り回数は30回を越えて必要であった。これは、有機多孔質微粒子がレーザー光照射により溶融・分解し、多孔質性を保持できなかったものと推定される。

#### 【0076】

#### 【表1】

10

20

30

40

	樹脂 (a) 種類 配合量	有機化合物 (b) 種類 配合量	無機多孔質体 (c) 種類 配合量	重合開始剤 種類 配合量	その他の添加剤 種類 配合量
実施例 1	(ア) 100	BZMA 25 CHMA 19 BDEGMA 6	C-1504 5	DMPAP 0.6	BHT 0.5
比較例 1	(ア) 100	同上	なし	同上	同上
実施例 2	(ア) 100	同上	C-450 5	同上	同上
実施例 3	(ア) 100	同上	C-470 5	同上	同上
実施例 4	(ア) 100	LMA 6 PPMA 15 DEEHEA 25 TEGDMA 2 TMPTMA 2	C-1504 5	同上	同上
実施例 5	(ア) 100	BZMA 25 CHMA 19 BDEGMA 6	C1504 5	同上	BHT 0.5 LB 5

表中の配合量の単位： 重量部

(略語の説明)

LMA : ラウリルメタクリレート(Mn254)  
 PPMA : ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(Mn400)  
 DEEHEA : ジエチレングリコール-2-エチルヘキシルメタクリレート(Mn286)  
 TEGDMA : テトラエチレングリコールジメタクリレート(Mn330)  
 TMPTMA : トリメチロールプロパントリメタクリレート(Mn339)  
 BZMA : ベンジルメタクリレート(Mn176)  
 CHMA : シクロヘキシルメタクリレート(Mn167)  
 BDEGMA : ブトキシジエチレングリコールメタクリレート(Mn230)  
 PEMA : フェノキシエチルメタクリレート(Mn206)  
 DMPAP : 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン  
 BHT : 2, 6-ジ-tert-ブチルアセトフェノン  
 LB : ラウリン酸-n-ブチル

(補足説明) : 上記略語の説明中の(Mn)は、分子量を示す。

【0077】

【表2】

	彫刻後のカス残率 <sup>*1)</sup> (wt%)	彫刻後のカス拭き 取り回数 (イタール付きBEMCOT)	拭き取り後の レリーフ上のタック (N/m)	網点部の形状
実施例1	10.0	≤5	80	円錐状で良好
比較例1	15.5	30<	210	部分的に崩れて若干不鮮明
実施例2	9.0	≤5	110	円錐状で良好
実施例3	10.5	≤5	105	円錐状で良好
実施例4	13.0	≤5	100	円錐状で良好
実施例5	9.0	≤5	140	円錐状で良好

\*1) 彫刻後のカス残率＝

$(\text{彫刻直後の版の重量} - \text{拭き取り後の版の重量}) \div (\text{彫刻前の原版重量} - \text{拭き取り後の版の重量}) \times 100$

【0078】

【発明の効果】

本発明により、版の内部まで十分な硬度を有し、かつ、直接レーザー彫刻してレリーフ画像を制作する際には、カスの発生を抑制し、そのカスを容易に除去できるばかりでなく、彫刻の形状が優れ、印刷面のタックが小さい印刷版を製作しうる近赤外線レーザー彫刻が可能な印刷原版を提供することができる。本発明は特に、通常の樹脂版では光吸収が少なく使用できない近赤外線領域のレーザー光を用いた彫刻に有用である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 留場 啓  
静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成株式会社内

審査官 石井 裕美子

(56)参考文献 特開平 1 0 - 0 7 3 9 1 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 0 0 3 6 6 5 ( J P , A )  
特表平 0 7 - 5 0 5 8 4 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B41N 1/00

B41C 1/00

G03F 7/00