

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5902689号  
(P5902689)

(45) 発行日 平成28年4月13日(2016.4.13)

(24) 登録日 平成28年3月18日(2016.3.18)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>B 4 1 N</b>	<b>1/12</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 N	1/12
<b>G 0 3 F</b>	<b>7/20</b>	<b>(2006.01)</b>	G 0 3 F	7/20
<b>H 0 1 L</b>	<b>21/027</b>	<b>(2006.01)</b>	H 0 1 L	21/30
<b>G 0 3 F</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	G 0 3 F	7/00
<b>G 0 3 F</b>	<b>7/027</b>	<b>(2006.01)</b>	G 0 3 F	7/027

請求項の数 4 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-527301 (P2013-527301)  
 (86) (22) 出願日 平成23年9月1日 (2011.9.1)  
 (65) 公表番号 特表2013-538147 (P2013-538147A)  
 (43) 公表日 平成25年10月10日 (2013.10.10)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2011/050119  
 (87) 國際公開番号 WO2012/031058  
 (87) 國際公開日 平成24年3月8日 (2012.3.8)  
 審査請求日 平成26年8月13日 (2014.8.13)  
 (31) 優先権主張番号 12/873,584  
 (32) 優先日 平成22年9月1日 (2010.9.1)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国デラウエア州19805.  
 ウィルミントン. センターロード974.  
 ピー・オー・ボックス2915. チェスナ  
 ット・ラン・プラザ  
 (74) 代理人 110001243  
 特許業務法人 谷・阿部特許事務所  
 (72) 発明者 ゲーリー デルマー ジェイコックス  
 アメリカ合衆国 19382 ペンシルベ  
 ニア州 ウエスト チェスター ブリント  
 ズ ブリッジ ロード 837  
 最終頁に続く

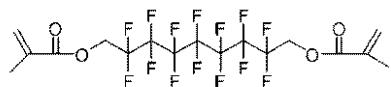
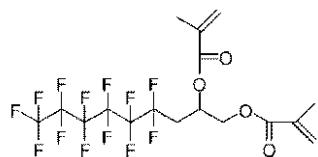
(54) 【発明の名称】高解像度で耐溶剤性の薄いエラストマー印刷版

## (57) 【特許請求の範囲】

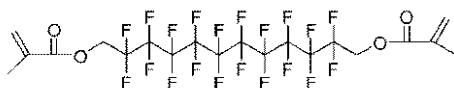
## 【請求項 1】

- a ) 親水性基板を与える工程 ;
- b )
  - i ) 疎水性フルオロアルキル側鎖基を有するエラストマーポリマー ;
  - i i ) 光開始剤 ; ならびに
  - i i i )

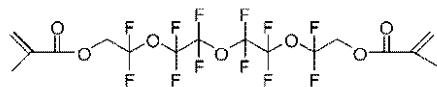
## 【化1】



10



および



20

からなる群から選択されるモノマーならびにこれらの混合物を含むポリマー層を前記基板上に堆積させる工程；

c) 架橋ポリマーパターンおよび非架橋ポリマーパターンを形成するポリマー層上にパターンを画像形成させる工程；ならびに

d) 前記非架橋ポリマーパターンが溶解している前記画像形成されたポリマー層を現像する工程

を含み、

前記エラストマーポリマーが、疎水性フルオロアルキル側鎖基を有するスチレン - ブタジエン - スチレンまたはスチレン - イソブレン - スチレンのブロックコポリマーである、  
方法。

30

## 【請求項2】

a) 基板を与える工程；

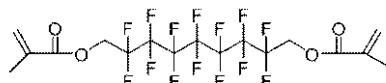
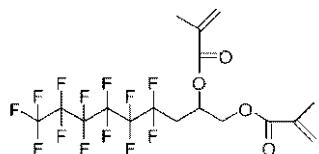
b)

i) 疎水性フルオロアルキル基を有するエラストマーポリマー；

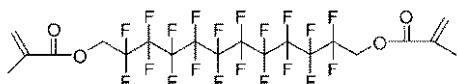
ii) 開始剤；

iii)

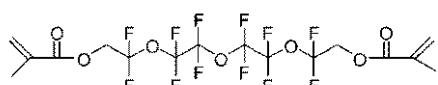
## 【化2】



10



および



からなる群から選択されるモノマーならびにこれらの混合物

20

を含む第1のポリマー層を前記基板上に堆積させる工程；

c) 前記第1のポリマー層を架橋させる工程；

d)

i) 親水性ヒドロキシル基を有するエラストマーポリマー；

i i) 光開始剤；および

i i i) 非フッ素化アクリレートまたはメタクリレートから選択されるモノマーを含む第2のポリマー層を前記第1のポリマー層上に堆積させる工程；

e) 架橋ポリマーパターンおよび非架橋ポリマーパターンを形成する第2のポリマー層上にパターンを画像形成させる工程；ならびに

f) 前記非架橋ポリマーパターンが溶解している前記画像形成された第2のポリマー層を現像する工程

30

を含み、

前記第1のポリマー層におけるエラストマーポリマーが、疎水性フルオロアルキル側鎖基を有するスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマーであり、前記第2のポリマー層におけるエラストマーポリマーが、親水性ヒドロキシル側鎖基を有するスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマーである、

方法。

## 【請求項3】

a) 基板を与える工程；

40

b)

i) 疎水性ヒドロキシル側鎖基を有するエラストマーポリマー；

i i) 開始剤；

i i i) 非フッ素化アルリレートまたはメタクリレートから選択されるモノマーを含む第1のポリマー層を前記基板上に堆積させる工程；

c) 前記第1のポリマー層を架橋させる工程；

d)

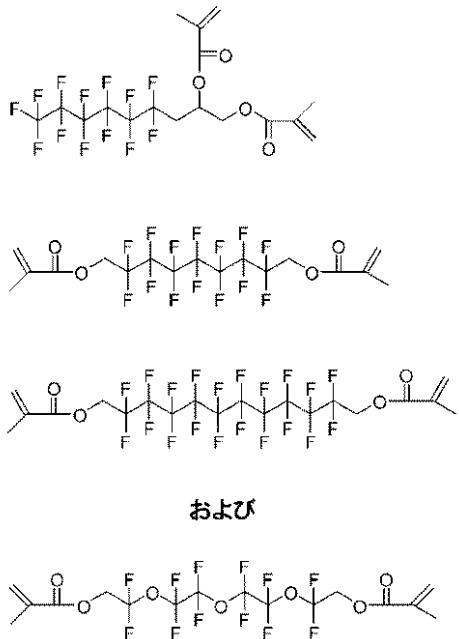
i) 疎水性フルオロアルキル側鎖基を有するエラストマーポリマー；

i i) 光開始剤；ならびに

i i i)

50

## 【化3】



10

および

からなる群から選択されるモノマーならびにこれらの混合物

20

を含む第2のポリマー層を前記第1のポリマー層上に堆積させる工程；

e) 架橋ポリマーパターンおよび非架橋ポリマーパターンを形成する第2のポリマー層上にパターンを画像形成させる工程；ならびに

f) 前記非架橋ポリマーパターンが溶解している前記画像形成された第2のポリマー層を現像する工程

を含み、

前記第1のポリマー層におけるエラストマーポリマーが、親水性ヒドロキシル側鎖基を有するスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマーであり、前記第2のポリマー層におけるエラストマーポリマーが、疎水性フルオロアルキル側鎖基を有するスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマーである、

方法。

## 【請求項4】

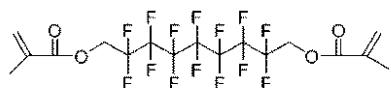
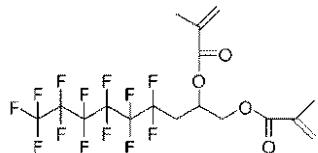
a) 基板を与える工程；  
 b) i) エラストマーポリマー；  
 ii) 開始剤；  
 iii) 非フッ素化アクリレートまたはメタクリレートから選択されるモノマー；  
 を含む第1のポリマー層を前記基板上に堆積させる工程；

c) 前記第1のポリマー層を架橋させる工程；  
 d) i) 疎水性フルオロアルキル側鎖基を有するエラストマーポリマー；  
 ii) 光開始剤；ならびに  
 iii)

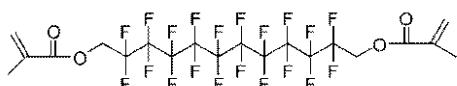
30

40

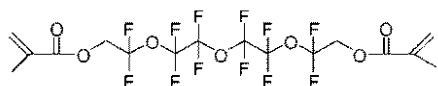
## 【化4】



10



および



からなる群から選択されるモノマーならびにこれらの混合物

20

を含む第2のポリマー層を前記第1のポリマー層上に堆積させる工程；

e) 架橋ポリマーパターンおよび非架橋ポリマーパターンを形成する第2のポリマー層上にパターンを画像形成させる工程；ならびに

f) 前記非架橋ポリマーパターンが溶解している前記画像形成された第2のポリマー層を現像する工程

を含み、

前記第1のポリマー層におけるエラストマーポリマーが、スチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマーであり、前記第2のポリマー層におけるエラストマーポリマーが、疎水性フルオロアルキル側鎖基を有するスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマーである、

30

方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本明細書で開示される主題は、本出願と同時に出願され、本発明の譲受人に譲渡された、以下の同時係属出願に開示されおよび特許請求の範囲で請求される：

高解像度で、耐溶剤性の薄いエラストマー印刷版 (HIGH RESOLUTION, SOLVENT RESISTANT, THIN ELASTOMERIC PRINTING PLATES) (譲受人整理番号：CL4351) 米国特許出願第12/873 567号明細書。

40

## 【0002】

本発明は、光画像形成可能な成分およびポリマー層をより疎水性または親水性のいずれかにする化学的に官能基化されたポリマーを有する少なくとも1つのポリマー層を基板上に含む印字要素に関する。本発明の一実施形態において、印字要素は、光画像形成された層が親水性インクによる差別的な濡れ性を与えるために疎水性フルオロアルキル側鎖基で化学修飾されたポリマーを含む2つの隣接するポリマー層を基板上に含む。

## 【背景技術】

## 【0003】

M. Antonietti (Acta Polymer 1997年、48、262

50

頁)は、スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマーの化学修飾について記載しているが、それらの得られた材料は、エラストマー印刷版を調製するために使用されなかった。

【0004】

米国特許第4,264,705号明細書には、未修飾エラストマーポリマーから調製された、フレキソ印刷用の多層印刷版が開示されている。しかし、レリーフ形態深さは非常に大きく、高解像度印刷用途を除外している。

【0005】

様々な軟リソグラフィー技術が、高解像度印刷用途のために開発されてきた(米国特許出願公開第2007/0098899号明細書; Xia, Y.; Whitesides, G. M. Ann. Rev. Mater. Sci. 1998年、28、153頁)。しかし、これらの方法は、典型的にはPDMS(ポリジメチルシロキサン(polydimethylsiloxane))をベースとした機械的に脆弱なエラストマースタンプを用い、大規模オープンリール式印刷方法に適していない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

対照的に、本発明は、基板上に堆積させた少なくとも1つのエラストマーポリマー層を含む物品であって、ポリマーは、光画像形成可能であり、かつ親水性インクによって差別的な濡れ性を与えるために疎水性フルオロアルキル側鎖基または親水性ヒドロキシル側鎖基のいずれかを有するように化学修飾されている、物品を対象とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、

a) 親水性基板を与える工程;

b)

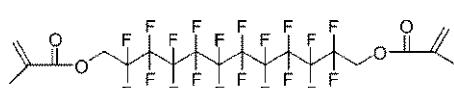
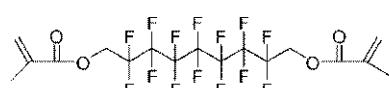
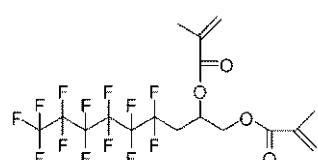
i) 疎水性フルオロアルキル側鎖基を有するエラストマーポリマー;

ii) 光開始剤; ならびに

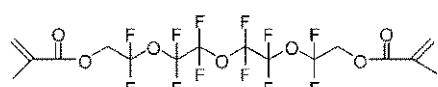
iii)

【0008】

【化1】



および



【0009】

10

20

30

40

50

からなる群から選択されるモノマーならびにこれらの混合物を含むポリマー層を基板上に堆積させる工程；

c) 架橋ポリマーパターンおよび非架橋ポリマーパターンを形成するポリマー層上にパターンを画像形成させる工程；ならびに

d) 非架橋ポリマーパターンが溶解している画像形成されたポリマー層を現像する工程を含む方法である。

【0010】

本発明はさらに、

a) 基板を与える工程；

b)

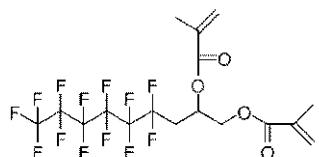
i) 疎水性フルオロアルキル基を有するエラストマーポリマー；

ii) 開始剤；

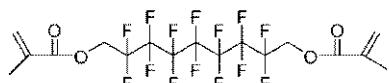
iii)

【0011】

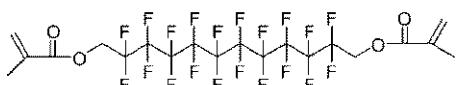
【化2】



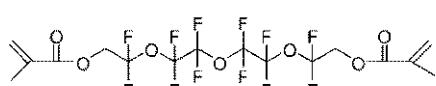
10



20



および



30

【0012】

からなる群から選択されるモノマーならびにこれらの混合物を含む第1のポリマー層を基板上に堆積させる工程；

c) 第1のポリマー層を架橋させる工程；

d)

i) 親水性ヒドロキシル基を有するエラストマーポリマー；

ii) 光開始剤；および

iii) 非フッ素化アクリレートまたはメタクリレートから選択されるモノマーを含む第2のポリマー層を第1のポリマー層上に堆積させる工程；

e) 架橋ポリマーパターンおよび非架橋ポリマーパターンを形成する第2のポリマー層上にパターンを画像形成させる工程；ならびに

d) 非架橋ポリマーパターンが溶解している画像形成された第2のポリマー層を現像する工程

を含む方法に関する。

【0013】

本発明はさらに、

40

50

a ) 基板を与える工程；

b )

i ) 親水性ヒドロキシル側鎖基を有するエラストマーポリマー；

i i ) 開始剤；

i i i ) 非フッ素化アルリレートまたはメタクリレートから選択されるモノマーを含む第1のポリマー層を基板上に堆積させる工程；

c ) 第1のポリマー層を架橋させる工程；

d )

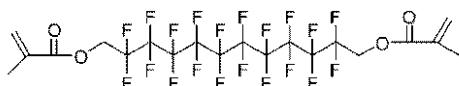
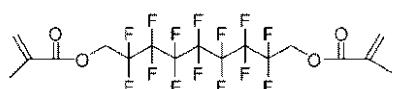
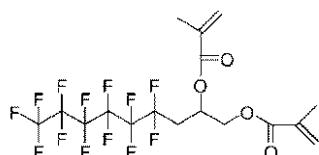
i ) 疎水性フルオロアルキル側鎖基を有するエラストマーポリマー；

i i ) 光開始剤；ならびに

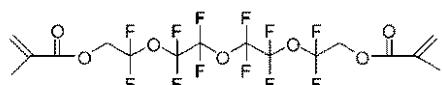
i i i )

【0014】

【化3】



および



【0015】

からなる群から選択されるモノマーならびにこれらの混合物

を含む第2のポリマー層を第1のポリマー層上に堆積させる工程；

e ) 架橋ポリマーパターンおよび非架橋ポリマーパターンを形成する第2のポリマー層上にパターンを画像形成させる工程；ならびに

d ) 非架橋ポリマーパターンが溶解している画像形成された第2のポリマー層を現像する工程

を含む方法に関する。

【0016】

a ) 基板を与える工程；

b )

i ) エラストマーポリマー；

i i ) 開始剤；

i i i ) 非フッ素化アクリレートまたはメタクリレートから選択されるモノマーを含む第1のポリマー層を基板上に堆積させる工程；

c ) 第1のポリマー層を架橋させる工程；

d )

i ) 疎水性フルオロアルキル側鎖基を有するエラストマーポリマー；

10

20

30

40

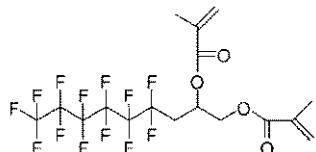
50

i i ) 光開始剤；ならびに

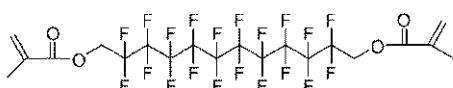
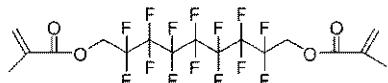
i i i )

【0017】

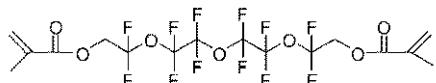
【化4】



10



および



20

【0018】

からなる群から選択されるモノマーならびにこれらの混合物  
を含む第2のポリマー層を第1のポリマー層上に堆積させる工程；

e) 架橋ポリマーパターンおよび非架橋ポリマーパターンを形成する第2のポリマー層  
上にパターンを画像形成させる工程；ならびに

d) 非架橋ポリマーパターンが溶解している画像形成された第2のポリマー層を現像す  
る工程

を含む方法。

【発明を実施するための形態】

【0019】

標準的な、画像形成および処理されたフレキソ印刷版では、プレートの最上のレリーフ  
形態と床面との間のステップ高さ(  $h$  )は、典型的には約100~500ミクロンの範  
囲である。この寸法は、レリーフ形態の所望のサイズおよびこの印刷版に独特の他の特質  
に依存する。プレートが高解像度印刷用途( すなわち、ミクロン範囲の印刷 )に使用され  
ることが意図される場合、  $h$  の値は、プレートの非常に小さい形態サイズに匹敵するよ  
うに減少させなければならない。典型的には、  $h$  対形態サイズの比は、最も高解像度の  
印刷方法に対して单一性の近くに収まる。残念なことに、  $h$  の減少は、プレートの機械的  
的耐久性、および印刷される対象との良好な等角接触に必要とされるそのエラストマー性  
能を危うくする傾向がある。この制約に対する解決策の一つは、良好な機械的特性を与  
える熱- ( または光- ) 架橋性エラストマー床部層と、パターンに配置された所望のレリ  
ーフ形態を含む、上に順次に堆積される薄い光画像形成可能なエラストマー層との両方を有  
する2層構築物の加工を含む。このように、2つの層の特性は、基板に隣接する底部層が  
最適印刷性能のためのプレートの弾性率を制御し、一方薄い上層(  $h$  は、ほぼ所望の形  
態サイズである ) はプレートの印刷解像度を最大化するように、それぞれ別個に最適化さ  
れ得る。

【0020】

このように加工される2層プレートは、それらのビヒクルとして水または水性アルコー

30

40

50

ルを用いる親水性インクによる差別的インキングのために設計され得る。ここで、印刷版は、可撓性支持体または基板層、および互いにに対して異なる表面エネルギーを有するよう化学的に設計された2つのさらなる架橋可能なエラストマー層を含む。これらのさらなる層の両方は、層の一方が疎水性フルオロアルキル側鎖基または親水性ヒドロキシル側鎖基で化学修飾されているエラストマーポリマー有する、エラストマー感光性ポリマー組成物を含む。代わりに、さらなる層の両方は、一層が疎水性フルオロアルキル側鎖基を備えたエラストマーポリマー層を含み、一方隣接する層は2つのエラストマー層間の表面エネルギーコントラストを最大化する親水性ヒドロキシル側鎖基を有するエラストマーポリマーを含むように、化学修飾され得る。

## 【0021】

10

より疎水性のフッ素化エラストマーは、2層印刷版の下層または光画像形成可能な上層のいずれかに存在し得る。フッ素含有層が上部にある場合、底部層は、親水性インクで選択的にインキングする（グラビア様式）。他方、フッ素修飾層が底部にある場合、上側の光画像形成層は、親水性インクが使用される場合選択的にインキングする（フレキソ印刷様式）。これらの場合のいずれにおいても、プレートの比較的より疎水性のフッ素化部分が親水性インクによって濡らされず、一方もう一方のより親水性の部分は、そのインクで濡らされるので、良好な印刷解像度が得られる。

## 【0022】

疎水性インクで選択的にインキングされ得るグラビアまたはフレキソ印刷の2層印刷版も、同様に加工され得る。この場合、2層プレートの両層も、架橋エラストマー感光性ポリマー組成物を含み、それらの層の一方も、親水性ヒドロキシル側鎖基で化学修飾されたエラストマーポリマーを含む。上層がヒドロキシル修飾エラストマーを含む場合、2層プレートの底部層は、疎水性インクで接触される場合に選択的にインキングする（グラビア様式）。反対に、親水性層が底部にある場合、プレートの上層は、疎水性インクが用いられる場合に選択的にインキングする（フレキソ印刷様式）。この場合もやはり、2層のプレートの比較的より親水性部分は疎水性インクで濡らされないが、プレートのもう一方のより疎水性部分はインクで濡らされるので、良好な印刷解像度が得られる。

20

## 【0023】

望まれる特定の用途に依存して、高解像度印刷版の目標解像度は、典型的には1～15ミクロンの範囲である。電子デバイスのオープンリール式印刷は、高解像度での個々の線およびスペースのパターニングを必要とする。特に、薄膜トランジスタのソース-ドラインレベルは、良好なトランジスタ性能に必要なチャネル長がわずか数ミクロンのオーダーであるので、とりわけ要求が厳しい。現在、入手できる材料および/または方法を用いてこれらのミクロン解像度で印刷することは不可能である。標準的な印刷版は、要求される解像度をほとんど有しない。対照的に、成型ポリジメチルシロキサン（polydimethylsiloxane: PDMS）印刷版またはスタンプは、これらの解像度に達し得るが、機械的に脆弱で、一般にチオールを含有する液およびインクの印刷に限定される。

30

## 【0024】

本明細書で記載される2層プレートは、ポリ（スチレン-ブタジエン-スチレン）またはポリ（スチレン-イソブレン-スチレン）エラストマーのような市販のブロックコポリマーから加工される。これらのエラストマーは、それらの表面濡れ挙動を変えるために疎水性フルオロアルキル側鎖基または親水性ヒドロキシル側鎖基のいずれかで化学修飾され得る機械的に強固な材料である。「ソフト」ブタジエンまたはイソブレンセグメント内に存在するオレフィン2重結合は、化学修飾のための便利な部位として役立つ。化学修飾エラストマーは、より低分子の架橋可能なアクリレートまたはメタクリレートモノマーと混合またはブレンドされて、熱的または光化学的に架橋される場合に強固で、半相互貫入網状組織（semi-interpenetrating networks: SIPNs）を具備させる重合性組成物を与え得る。得られるSIPN層は、それらの機械的挙動においてゴム状弾性であり、層の少なくとも一方がもう一方の層に比べてその表面エネルギー

40

50

ーを変更するために化学修飾されたエラストマーを含む、2層プレートで2つの機能層を形成する。このように形成された2つのS I P N層は、エタノール、水性アルコール混合物、トルエンおよびオルト-ジクロロベンゼンを含めて、標準的なインク处方物に用いられる多くの溶媒および分散剤に対して化学的に耐性である。さらに、2つのS I P N層は、これらの同じ化学成分の多くを含むので、2つの隣接する層間の中間層の接着は維持され得る。ポリ(スチレン-ブタジエン-スチレン)またはポリ(スチレン-イソブレン-スチレン)のエラストマーに加えて、ブタジエンとアクリロニトリルとの様々なコポリマーおよび一部のネオプレンゴムを含む、他の化学修飾可能なエラストマーポリマーおよびゴムも、2層プレートにおける2つのポリマーS I P N層を形成するために用いられ得る。

10

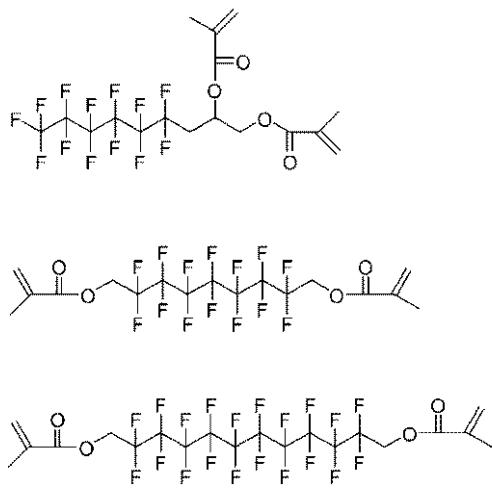
## 【0025】

本発明の一実施形態は、印字要素として使用され得る物品である。この実施形態において、可撓性支持基板は、比較的に親水性であるように選択される。基板は、マイラー(Mylar)(DuPont Teijin Films社、Bristol、英国)であってもよい。単一の比較的に疎水性のポリマー層が基板上に堆積される。ポリマー層は、スピニコーティング、バーコーティング、吹き付け、ディッピングまたは当業者に公知の同様のコーティング技術によって堆積され得る。ポリマー層は、別個の光画像形成性成分と一緒に、フルオロアルキル側鎖基で化学修飾されているスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのエラストマーブロックコポリマーを含む。適切な光画像形成性成分には、とりわけ光開始剤および/または光増感剤が含まれ得る。ポリマー層はまた、

20

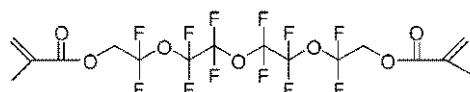
## 【0026】

## 【化5】



30

および



40

## 【0027】

からなる群から選択されるモノマーならびにこれらの混合物のポリマーを含む。この実施形態において、基板は比較的に親水性であり、一方光画像形成ポリマー層は、一つにはスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのコポリマー骨格に化学結合したフルオロアルキル側鎖基の存在のために、疎水性である。

## 【0028】

本発明の第2の実施形態は、印字要素として使用され得る物品である。この実施形態に

50

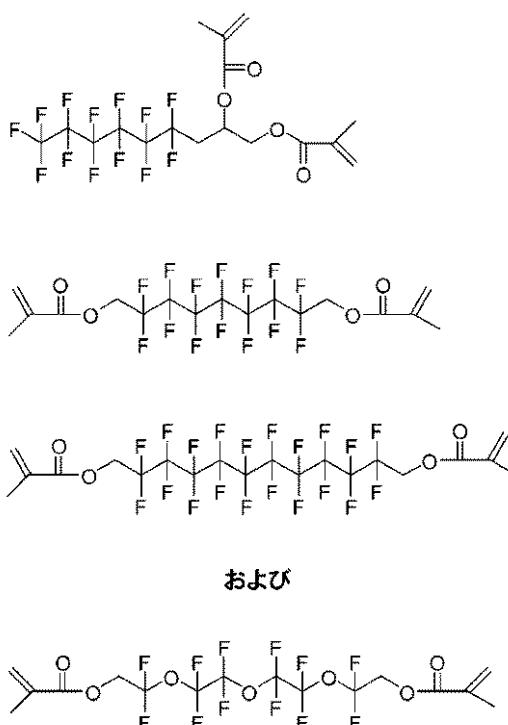
において、基板は、比較的に疎水性であるように選択される。基板は、プラズマ処理されたポリテトラフルオロエチレンまたは別のプラズマ処理されたフルオロポリマーであり得る。ポリマー層は、基板上に堆積される。ポリマー層は、別個の光画像形成性成分と一緒に、親水性側鎖基を有するように化学修飾されているスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのエラストマーブロックコポリマーを含む。適切な光画像形成性成分には、とりわけ光開始剤および/または光増感剤が含まれ得る。ポリマー層は、ヒドロキシル基またはカルボン酸基などの親水性置換基を場合によって有していてもよい非フッ素化(メタ)アクリレートモノマーのポリマーをさらに含む。非フッ素化(メタ)アクリレートモノマーは、トリメチロールプロパントリアクリレート(trimethylol propane triacrylate: TMPTA)、エトキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート(ethoxylated trimethylol propane triacrylate: TMPEOTA)および/または1,1-2-ドデカンジオールジメタクリレート(Sartomer CD262)であってもよい。この実施形態において、基板は疎水性であるが、一方光画像形成されたポリマー層は、スチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのコポリマー骨格に化学結合したヒドロキシル側鎖基の存在のために比較的に親水性である。

## 【0029】

本発明の第3の実施形態は、印字要素として使用され得る物品である。この実施形態において、基板は、コーティングされ得る任意の材料であり得る。第1のポリマー層は、基板上に堆積される。第1のポリマー層は、任意の公知のコーティング技術によって堆積されてもよい。第1のポリマー層は、疎水性フルオロアルキル側鎖基で化学修飾されているスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのエラストマーブロックコポリマーおよび別個の開始剤を含む。開始剤は、Irgacure(登録商標)907(2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-(4-モルホリニル)-1-プロパノン)(Ciba Specialty Chemicals社、Basel、スイス国)であってもよい。第1のポリマー層は、

## 【0030】

## 【化6】



## 【0031】

10

20

30

40

50

からなる群から選択されるモノマーならびにこれらの混合物のポリマーをさらに含む。第2のポリマー層は、第1のポリマー層の上に堆積される。第2のポリマー層は、別個の光画像形成性成分と一緒に、親水性ヒドロキシル側鎖基を場合によって有するスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのエラストマーブロックコポリマーを含む。適切な光画像形成性成分には、とりわけ光開始剤および/または光増感剤が含まれ得る。第2の層は、親水性置換基を場合によって有する、非フッ素化アクリレートまたはメタクリレートの架橋性モノマーのポリマーをさらに含む。非フッ素化(メタ)アクリレートモノマーは、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)、エトキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPEOTA)および/または1,12-ドデカンジオールジメタクリレート(Sartomer CD262)であってもよい。この実施形態において、下側のポリマー層は、フルオロアルキル基の存在のために疎水性であるが、一方光画像形成された上側のポリマー層は比較的に親水性である。10

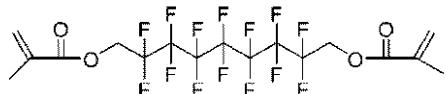
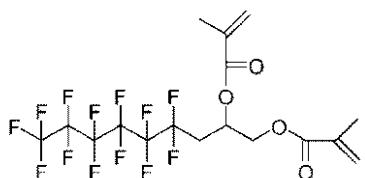
#### 【0032】

本発明の第4の実施形態は、印字要素として使用され得る物品である。この実施形態において、基板は、コーティングされ得る任意の材料であり得る。第1のポリマー層は、基板上に堆積される。第1のポリマー層は、任意の公知のコーティング技術によって堆積されてもよい。第1のポリマー層は、親水性ヒドロキシル側鎖基を場合によって有するスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのエラストマーブロックコポリマーおよび別個の開始剤を含む。開始剤は、Irgacure(登録商標)907(Ciba Specialty Chemicals社、Basel、スイス国)であってもよい。第1のポリマー層はまた、非フッ素化アクリレートまたはメタクリレート架橋性モノマーのポリマーを含む。非フッ素化(メタ)アクリレートモノマーは、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)、エトキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPEOTA)および/または1,12-ドデカンジオールジメタクリレート(Sartomer CD262)であってもよい。第2のポリマー層は、第1のポリマー層の上に堆積される。第2のポリマー層は、光画像形成性成分と一緒に、疎水性フルオロアルキル側鎖基で化学修飾されているスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのエラストマーブロックコポリマーを含む。適切な光画像形成性成分には、とりわけ光開始剤および/または光増感剤が含まれ得る。第2のポリマー層は、20

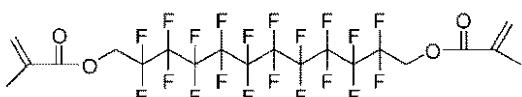
#### 【0033】

30

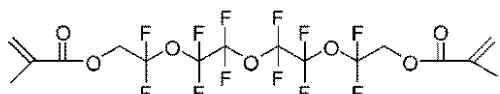
## 【化7】



10



および



20

## 【0034】

からなる群から選択されるモノマーならびにこれらの混合物のポリマーをさらに含む。この実施形態において、下側のポリマー層は比較的に親水性であるが、一方光画像形成された上側のポリマー層は、フルオロアルキル基の存在のために比較的に疎水性である。

## 【0035】

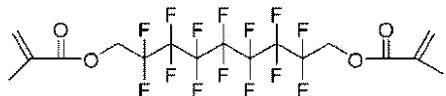
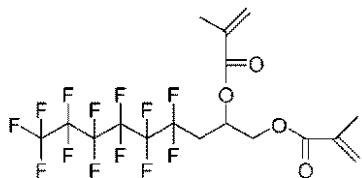
本発明の第5の実施形態は、印字要素として使用され得る物品である。この実施形態において、基板は、コーティングされ得る任意の材料であり得る。第1のポリマー層は、基板上に堆積される。第1のポリマー層は、任意の公知のコーティング技術によって堆積され得る。第1のポリマーは、スチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのエラストマーブロックコポリマーおよび別個の開始剤を含む。開始剤は、Irgacure (登録商標) 907 (Ciba Specialty Chemicals社、Basel、スイス国) であってもよい。第1のポリマー層はまた、非フッ素化アクリレートまたはメタクリレート架橋性モノマーのポリマーを含む。非フッ素化(メタ)アクリレートモノマーは、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)、エトキシリ化トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPEOTA)および/または1,12-ドデカンジオールジメタクリレート(Sartomer CD262)であってもよい。第2のポリマー層は、第1のポリマー層の上に堆積される。第2のポリマー層は、光画像形成性成分と一緒に、疎水性フルオロアルキル側鎖基で化学修飾されているスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのエラストマーブロックコポリマーを含む。適切な光画像形成性成分には、とりわけ光開始剤および/または光増感剤が含まれ得る。第2のポリマー層は、

30

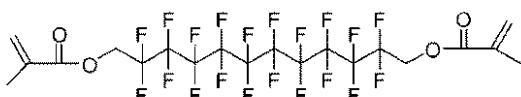
## 【0036】

40

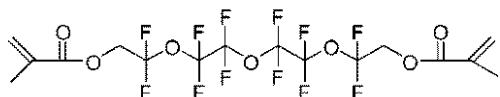
## 【化 8】



10



および



20

## 【0037】

からなる群から選択されるモノマーならびにこれらの混合物のポリマーをさらに含む。この実施形態において、下側のポリマー層は比較的に親水性であるが、一方光画像形成された上側のポリマー層は、フルオロアルキル基の存在のために比較的に疎水性である。

## 【0038】

本発明の第6の実施形態は、印字要素として使用され得る物品である。この実施形態において、基板は、コーティングされ得る任意の材料であり得る。第1のポリマー層は基板上に堆積される。第1のポリマー層は、任意の公知のコーティング技術によって堆積され得る。第1のポリマー層は、スチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのエラストマーブロックコポリマーおよび別個の開始剤を含む。開始剤は、Irgacure(登録商標)907(Ciba Specialty Chemicals社、Basel、スイス国)であってもよい。第1のポリマー層はまた、非フッ素化アクリレートまたはメタクリレート架橋性モノマーのポリマーを含む。非フッ素化(メタ)アクリレートモノマーは、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)、エトキシリ化トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPEOTA)および/または1,12-ドデカンジオールジメタクリレート(Sartomer CD262)であってもよい。第2のポリマー層は、第1のポリマー層の上に堆積される。第2のポリマー層は、光画像形成性成分と一緒に、親水性ヒドロキシル側鎖基で化学修飾されているスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのエラストマーブロックコポリマーを含む。適切な光画像形成性成分には、とりわけ光開始剤および/または光増感剤が含まれ得る。第2のポリマー層はまた、非フッ素化アクリレートまたはメタクリレート架橋性モノマーのポリマーを含む。非フッ素化(メタ)アクリレートモノマーは、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)、エトキシリ化トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPEOTA)および/または1,12-ドデカンジオールジメタクリレート(Sartomer CD262)であってもよい。この実施形態において、下側のポリマー層は比較的に疎水性であるが、一方光画像形成された上側のポリマー層は、スチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンコポリマーの骨格に化学結合したヒドロキシル側鎖基の存在ために、比較的に親水性である

30

40

50

。

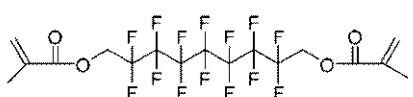
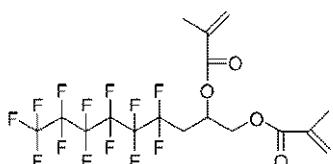
## 【0039】

本発明はまた、印字要素を製造する方法である。一実施形態において、基板が与えられる。基板は、Melinex (登録商標) ST504 (DuPont Teijin Films社、Bristol、英国) であってもよい。この方法における次の工程は、基板上に層を堆積されることである。層は、任意の公知のコーティング技術によって堆積され得る。層は、疎水性フルオロアルキル側鎖基を有するスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマー、光開始剤、および

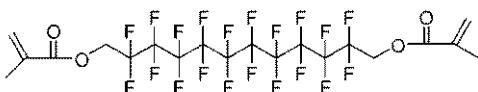
## 【0040】

【化9】

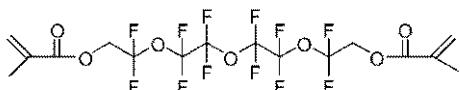
10



20



および



30

## 【0041】

からなる群から選択されるフッ素化架橋性モノマーならびにこれらの混合物を含む。光開始剤は、Irgacure (登録商標) 907 (Ciba Specialty Chemicals社、Basel、スイス国) であってもよい。この方法における次の工程は、画像を層中に照射し、次いで、さらされた画像から非照射で非架橋の部分を溶解する現像液に照射された層をさらすことによって、照射された画像を現像することである。

## 【0042】

第2の方法の実施形態において、基板が与えられる。基板は、プラズマ処理されたポリテトラフルオロエチレンまたは別のプラズマ処理されたフルオロポリマーであってもよい。この方法における次の工程は、基板上に層を堆積させることである。層は、任意の公知のコーティング技術によって堆積され得る。層は、親水性ヒドロキシル側鎖基で化学修飾されたスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマー、光開始剤、および非フッ素化架橋性アクリレートまたはメタクリレートのモノマーを含む。非フッ素化(メタ)アクリレートモノマーは、TMPTA、TMPEOT Aおよび/またはSartomer CD262であってもよい。光開始剤は、Irgacure (登録商標) 907 (Ciba Specialty Chemicals社、Basel、スイス国) であってもよい。この方法における次の工程は、画像を層中に照射し、次いで、さらされた画像から非照射で非架橋の部分を溶解させる現像液に照射された層をさらすことによって、照射された画像を現像することである。

## 【0043】

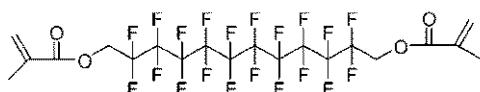
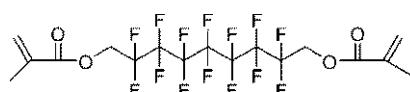
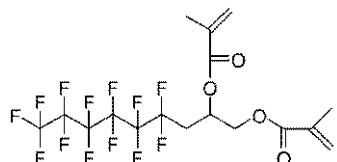
40

50

第3の方法の実施形態において、基板が与えられる。基板は、Melinex(登録商標)ST504(DuPont Teijin Films社、Bristol、英国)であってもよい。この方法における次の工程は、基板上に第1の層を堆積させることである。第1の層は、任意の公知のコーティング技術によって堆積され得る。第1の層は、疎水性フルオロアルキル側鎖を有するスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマー、開始剤、ならびに

【 0 0 4 4 】

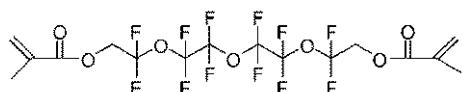
【化 1 0 】



10

20

および



【 0 0 4 5 】

からなる群から選択されるフッ素化モノマーならびにこれらの混合物を含む。開始剤は、ジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、Perkadox X(登録商標)16(Akzo Nobel)またはIrgacure(登録商標)907(Ciba Specialty Chemicals社、Basel、スイス国)であってもよい。この方法における次の工程は、第1の層を架橋させることである。架橋工程は、熱的であってもよく、または開始剤が光開始剤である場合、架橋工程は、フラッド照射によってもよい。この方法の次の工程において、第2の層が第1のポリマー層の上に堆積される。第2の層は、任意の公知のコーティング技術によって堆積され得る。第2の層は、親水性ヒドロキシル側鎖基を場合によって有する、スチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマー、光開始剤、および非フッ素化架橋性アクリレートまたはメタクリレートモノマーを含む。非フッ素化(メタ)アクリレートモノマーは、TMPTA、TMPEOTAおよび/またはSartomer CD262であってもよい。光開始剤は、Irgacure(登録商標)907(Ciba Specialty Chemicals社、Basel、スイス国)であってもよい。この方法におけるその後の工程は、第2の層中に画像を照射することである。次の工程は、さらされた画像から非照射で非架橋の部分を溶解させる現像液に第2のポリマー層をさらすことによって、照射された画像を現像することである。

30

[ 0 0 4 6 ]

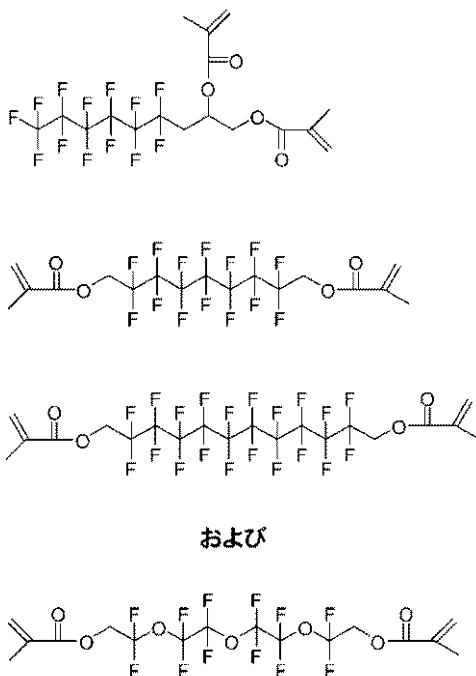
第4の方法の実施形態において、基板が与えられる。基板は、Melinex(登録商標)ST504(DuPont Teijin Films社、Bristol、英国)であってもよい。この方法における次の工程は、基板上に第1の層を堆積させることである。第1の層は、任意の公知のコーティング技術によって堆積され得る。第1の層は、親

50

水性ヒドロキシル側鎖基を場合によって有する、スチレン - ブタジエン - スチレンまたはスチレン - イソブレン - スチレンのブロックコポリマー、開始剤、および非フッ素化架橋性アクリレートまたはメタクリレートモノマーを含む。非フッ素化(メタ)アクリレートモノマーは、TMP T A、TMPE O T Aおよび/またはSartomer CD 262であってもよい。開始剤は、ジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、Perkadox(登録商標)16(Akzo Nobel)またはIrgacure(登録商標)907(Ciba Specialty Chemicals社、Basel、スイス国)であってもよい。この方法における次の工程は、第1の層を架橋させることである。架橋工程は、熱的であってもよく、または開始剤が光開始剤である場合、架橋工程は、フラット照射によってもよい。この方法の次の工程において、第2の層が第1のポリマー層の上に堆積される。第2の層は、任意の公知のコーティング技術によって堆積され得る。第2の層は、疎水性フルオロアルキル側鎖を有するスチレン - ブタジエン - スチレンまたはスチレン - イソブレン - スチレンのブロックコポリマー、光開始剤、ならびに

【0047】

【化11】



【0048】

からなる群から選択されるフッ素化モノマーならびにこれらの混合物を含む。光開始剤は、Irgacure(登録商標)907(Ciba Specialty Chemicals社、Basel、スイス国)であってもよい。この方法におけるその後の工程は、第2の層中に画像を照射し、画像形成された架橋ポリマーパターンを形成することである。次の工程は、さらされた画像から非照射で非架橋の部分を溶解させる現像液に第2のポリマー層をさらすことによって、照射された画像を現像することである。

【0049】

第5の方法の実施形態において、基板が与えられる。基板は、Melinex(登録商標)ST 504(DuPont Teijin Films社、Bristol、英国)であってもよい。この方法における次の工程は、基板上に第1の層を堆積させることである。第1の層は、任意の公知のコーティング技術によって堆積され得る。第1の層は、スチレン - ブタジエン - スチレンまたはスチレン - イソブレン - スチレンのブロックコポリマー、開始剤、および非フッ素化架橋性アクリレートまたはメタクリレートモノマーを含

10

20

30

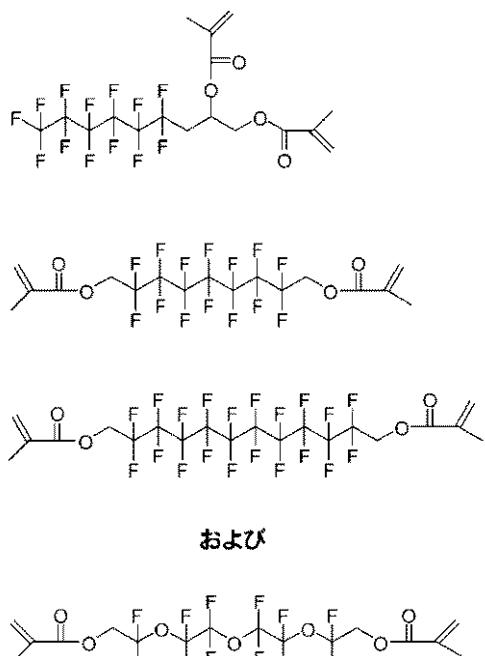
40

50

む。非フッ素化(メタ)アクリレートモノマーは、TMPTA、TMPEOTAおよび/またはSartomer CD262であってもよい。開始剤は、ジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカルボネート、Perkadox(登録商標)16(Akzo Nobel)またはIrgacure(登録商標)907(Ciba Specialty Chemicals社、Basel、スイス国)であってもよい。この方法における次の工程は、第1の層を架橋させることである。架橋工程は、熱的であってもよく、または開始剤が光開始剤である場合、架橋工程は、フラッド照射によってもよい。この方法の次の工程において、第2の層が、第1のポリマー層の上に堆積される。第2のポリマー層は、任意の公知のコーティング技術によって堆積され得る。第2の層は、疎水性フルオロアルキル側鎖を有するスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマー、光開始剤、ならびに

【0050】

【化12】



【0051】

からなる群から選択されるフッ素化モノマーならびにこれらの混合物を含む。光開始剤は、Irgacure(登録商標)907(Ciba Specialty Chemicals社、Basel、スイス国)であってもよい。この方法におけるその後の工程は、第2の層中に画像を照射することであり、この照射が第2の層で行われるところでは、画像形成された架橋ポリマーパターンが形成され、第2の層の部分が照射されないところでは、非架橋ポリマーパターンが形成される。次の工程は、画像の非照射で非架橋部分を溶解させる現像液によって第2のポリマー層を現像することである。

【0052】

第6の方法の実施形態において、基板が与えられる。基板は、Melinex(登録商標)ST504(DuPont Teijin Films社、Bristol、英国)であってもよい。この方法における次の工程は、基板上に第1の層を堆積させることである。第1の層は、任意の公知のコーティング技術によって堆積され得る。第1の層は、スチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマー、開始剤、および非フッ素化架橋性アクリレートまたはメタクリレートモノマーを含む。非フッ素化(メタ)アクリレートモノマーは、TMPTA、TMPEOTAおよび/またはSartomer CD262であってもよい。開始剤は、ジ(4-tert-ブ

10

20

30

40

50

チルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、Perkadox(登録商標)16(Akzo Nobel)またはIrgacure(登録商標)907(Ciba Specialty Chemicals社、Basel、スイス国)であってもよい。この方法における次の工程は、第1の層を架橋させることである。架橋工程は、熱的であってもよく、または開始剤が光開始剤である場合、架橋工程は、フラッド照射によってもよい。この方法の次の工程において、第2の層が、第1のポリマー層の上に堆積される。第2のポリマー層は、任意の公知のコーティング技術によって堆積され得る。第2の層は、親水性ヒドロキシル側鎖基を有するスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマー、光開始剤、および非フッ素化架橋性アクリレートまたはメタクリレートモノマーを含む。非フッ素化(メタ)アクリレートモノマーは、TMPTA、TMPEOTAおよび/またはSartomer CD262であってもよい。光開始剤は、Irgacure(登録商標)907(Ciba Specialty Chemicals社、Basel、スイス国)であってもよい。この方法におけるその後の工程は、第2の層中に画像を照射することである。次の工程は、さらされた画像から非照射で非架橋部分を溶解させる現像液に第2のポリマー層をさらすことによって、照射された画像を現像することである。

#### 【実施例】

##### 【0053】

###### 実施例1

10%ヒドロキシル化スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー(SBS-OH)の調製：無水テトラヒドロフラン(500mL)に溶解させたKraton D1184K SBSブロックコポリマー(Kraton Polymers LLC社、Houston、テキサス州)(26.0g、0.337molの反応性2重結合)の溶液をアルゴンで12時間パージし、次いで、テトラヒドロフラン中9-ボラビシクロ-[3.3.1]ノナンの0.50M溶液(68mL、0.034mol)で滴下処理した。添加が終了後直ちに、反応混合物をアルゴン下で24時間加熱還流させ、次いで、氷浴で0に冷却した。次に、反応混合物を6N水酸化ナトリウム溶液(7.3mL)で処理し、続いて、過酸化水素の30%水溶液(15mL)をゆっくり添加し、次いで、さらに24時間加熱還流させた。得られた混合物を真空中で濃縮し、粗ポリマー固体を得て、これをテトラヒドロフラン(100mL)中に再溶解させた。テトラヒドロフラン溶液を水(500mL)中に注ぎ入れることによって、ポリマー生成物を再度単離した。2回のさらなるテトラヒドロフラン-水の溶解-沈殿工程を用いて、所望の生成物を精製形態で得た。次いで、コポリマーを真空中40で48時間乾燥させて、白色のエラストマー固体を得た。この生成物をアルゴン雰囲気下暗所に保存した。FTIRによる生成物の分析により、コポリマーの骨格内のヒドロキシル基の取り込みと一致する3329cm<sup>-1</sup>近くに中心があるブロードピークが明らかになった。

##### 【0054】

###### 実施例2

10%フルオロアルキル化スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー(SBS-F)の調製：無水テトラヒドロフラン(250mL)に溶解させた10%ヒドロキシル化SBSコポリマー(3.5g、4.5mmolの反応性OH基)の溶液を最初にピリジン(0.72g、9.1mmol)、続いて、ペンタデカフルオロオクタノイルクロライド(2.08g、4.81mmol)で処理した。得られた溶液をアルゴン下室温で1時間攪拌し、次いで、さらに24時間穏やかに加熱還流させた。反応混合物を水(500mL)中に注ぎ入れ、直ちに白色沈殿物を得た。粗生成物をテトラヒドロフラン(200mL)中に再溶解させ、次いで、水中に再沈殿させた。2回のさらなるテトラヒドロフラン-水の溶解-沈殿工程を用いて、所望の生成物を精製形態で得た。次いで、フルオロアルキル化コポリマーを真空中40で48時間乾燥させて、白色のエラストマー固体を得た。この生成物をアルゴン雰囲気下で暗所に保存した。FTIRによる生成物の分析により、コポリマーの骨格内の反応性ヒドロキシル基のエステル化と一致する3329cm<sup>-1</sup>近くに

中心があるプロードピークの不存在が明らかになった。1780 cm<sup>-1</sup>近くのさらなるシグナル(エステルカルボニル伸縮)も認められた。

【0055】

実施例3

この実施例は、コポリマーを薄膜形態で調べた場合、スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマーの化学修飾がそれらの表面濡れ特性にどのように影響したかを例証する。

【0056】

実施例1で記載したヒドロキシル化生成物(SBS-OH)および実施例2で記載したフルオロアルキル化生成物(SBS-F)と一緒に、未修飾スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー(styrene-butadiene-styrene copolymer: SBS)を、それぞれメチルイソブチルケトン中に溶解させて、10重量パーセント濃度で3つの別個の溶液を得た。次いで、それぞれの溶液を清浄ガラススライド上に1000 RPMで60秒間スピンドルコーティングした。得られたエラストマー膜を真空オーブン中で室温で24時間乾燥させた。次いで、3つの膜の表面濡れ特性を、AST Products社(Billerica、マサチューセッツ州)により製造されたVCA 2500xe装置を用いて動的接触角測定によって、評価した。蒸留水を濡れ性流体として用いた。表1に与えたこれらの結果は、SBS膜の濡れ特性が、化学修飾プロセスによって強く影響され、フルオロアルキル化コポリマー(SBS-F)は、最も疎水性の表面を示し、ヒドロキシル化コポリマー(SBS-OH)は、最も親水性の表面を示した。未修飾Kraton SBSコポリマーは、2種類の化学修飾されたSBSコポリマーによって示されるものの中間である濡れ挙動を有した。

【0057】

【表1】

表1

コポリマー	測定接触角(水)	
	前進(度)	後退(度)
SBS-F	120	83
SBS	103	77
SBS-OH	97	54

【0058】

実施例4

以下の実施例は、フレキソ様式で運転する2層プレートの所望の部分のみを選択的にインキングする能力を例証する(上部層は親水性インクにより濡らされるが、一方底部層は同様には濡らされない)。2層印刷版は、ST504 Melinexベース(DuPont Teijin Films社、Bristol、英国)のクリーンシートのアクリル側に加工した。ベースは、メタノールすすぎ洗い、続いて、順次にDI水およびイソプロピルアルコールのすすぎ洗いで清浄にした。DI水による最終のすすぎ洗い後、高圧窒素ガンを用いてベースを完全に乾燥させた。2つの異なる化学修飾SBSコポリマーを含有する2つの別個の処方物(組成物Aおよび組成物B)を室温で一晩混合し、次いで、1.5 umのGMFフィルターを通してろ過した。

【0059】

組成物A:

78.5重量%の10%フルオロアルキル化SBSコポリマー(メチルイソブチルケトンに10重量パーセントで溶解させた)

14重量%のフッ素化ジメタクリレート:

【0060】

10

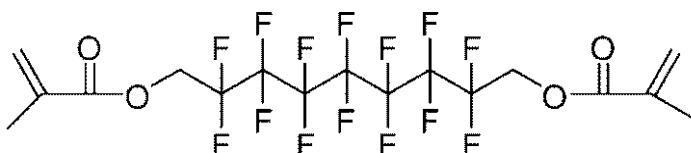
20

30

40

50

【化 1 3】



〔 0 0 6 1 〕

## 5 重量 % のペンタフルオロスチレン

## 2 重量 % のグリシジルメタクリレート

## 0.5重量%のIgracure 907

10

【 0 0 6 2 】

### 組成物 B :

78.5重量%の10%ヒドロキシル化SBSコポリマー(メチルイソブチルケトンに10重量パーセントで溶解させた)

11 重量%の C D 2 6 2

#### 4 重量%の TMP EOT A

#### 4 重量%の TMP TA

## 2 重量 % のグリシジルメタクリレート

## 0.5重量%のIrgacure 907

20

〔 0 0 6 3 〕

組成物Aを有する底部層を、Melinexベース上に1000 RPMで60秒間スピンコーティングした。スピンコーティング処理が終了後、コーティングされた基板を窒素雰囲気下で10分間OAI 345 nm i-linerでフラッド露光して、膜を架橋させた。組成物Bを有する第2の層を、架橋された底部層上に1000 RPMで60秒間スピンコーティングした。新たにコーティングされた層を、窒素雰囲気中で2分間乾燥させ、次いで、クリアフィールドフォトマスクを通してi-linerに345 nmで65秒間露光した。上層をメチルイソブチルケトン中で2分間現像し、その時間の間に膜の非露光領域を溶解させて取り除いた。高圧窒素ガンを用いることによって、パターン化した上層を完全に乾燥させた。

30

〔 0 0 6 4 〕

得られた2層プレートを、エタノールで1:5に希釈したAgナノインクDGP40(Advanced Nano Products社、ソウル、韓国)で濡らした。そのインクをプレート上に1000 RPMでスピンドルティングした。次いで、インキングされたプレートを光学顕微鏡で観察し、インキングされた、およびインキングされなかった部分を決定した。結果は、親水性銀インク処方物による差別的な濡れ性を示し、インクは、2層プレートのより親水性で上側の部分に存在した。

【 0 0 6 5 】

組成物Aを有する底部層を調製するために用いたフッ素化ジメタクリレートを、以下のように合成した：テトラヒドロフラン（150 mL）中1H, 1H, 9H, 9H-パーカーフルオロ-1, 9-ノナンジオール（19.1 g, 46.3 mmol）および無水メタクリル酸（57.1 g, 370 mmol）の溶液を、酢酸ナトリウム（0.20 g）および4-メトキシフェノール（100 ppm）で処理した。得られた混合物を乾燥空気雰囲気下で48時間加熱還流させ、次いで、室温に冷却した。テトラヒドロフラン溶媒を減圧下で慎重に除去した。次に、残存した濃縮反応混合物をエチルエーテル（200 mL）で希釈し、得られた溶液を2%炭酸ナトリウム水溶液（200 mL）とともに数時間迅速に攪拌して、過剰の無水メタクリル酸反応剤を加水分解させた。有機相を分離し、次いで、2%炭酸ナトリウム（100 mL）、水（3×100 mL）およびブライン（50 mL）で順次に洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、4-メトキシフェノール（100 ppm）で処理し、次いで、真空中で濃縮して、透明な半粘性油を91%収率で得た。

40

た。FTIRによる生成物の分析により、3400cm<sup>-1</sup>近くのOH伸縮の不存在ならびに1742cm<sup>-1</sup>（エステルカルボニル）および1638cm<sup>-1</sup>（メタクリレート2重結合）での新たなシグナルの存在が明らかとなった。プロトンNMR（CDC13）分光法により、6.2および5.8ppm（メタクリレート2重結合）および1.9ppm（メタクリレートメチル基）の近くに現れる共鳴によって生成物中の末端メタクリレート基の存在が確認された。理論的なフッ素対炭素の比=0.82。

## 【0066】

## 実施例5

以下の実施例は、グラビア様式（底部層は親水性インクで濡らされるが、一方上部層は濡らされない）で運転する2層プレートの所望の部分のみを選択的にインキングする能力を例証する。2層印刷版は、ST504 Melinexベース（DuPont Teijin Films社、Bristol、英国）のクリーンシートのアクリル側に加工した。ベースを、メタノールすすぎ洗い、続いて、順次のDI水およびイソプロピルアルコールのすすぎ洗いによって清浄にした。DI水による最終のすすぎ洗い後、高圧窒素ガンを用いてベースを完全に乾燥させた。異なるSBSコポリマーを含有する2つの別個の処方物（組成物Aおよび組成物B）を室温で一晩混合し、次いで、1.5umのGMFフィルターを通してろ過した。

## 【0067】

## 組成物A：

73.5重量%のKraton DKX222CS SBSコポリマー（メチルイソブチルケトンに10重量パーセントで溶解させた）

19.5重量%のTMP EOTA

2重量%のグリシジルメタクリレート

5重量%のPerkadox 16

## 【0068】

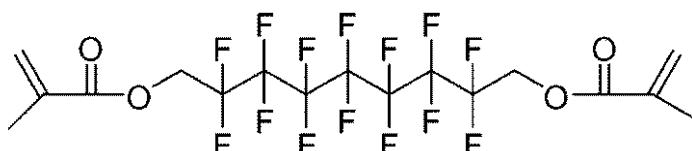
## 組成物B：

80.5重量%の10%フルオロアルキル化SBSコポリマー（メチルイソブチルケトンに10重量%で溶解させた）

14重量%のフッ素化ジメタクリレート

## 【0069】

## 【化14】



## 【0070】

5重量%のペンタフルオロスチレン

0.5重量%のIrgacure 907

## 【0071】

組成物Aを有する底部層を、Melinexベース上にバーコーティングした。コーティング厚さは10ミクロンに近かった。溶媒を蒸発させた後、コーティングされた基板を、軽度の窒素ページとともに真空下で熱的に架橋させた。次いで、組成物Bを有する第2の層を、架橋された底部層上に1000RPMで60秒間スピンドルコートィングした。新たにコーティングされた層を窒素雰囲気中で2分間乾燥させ、次いで、クリアフィールドフォトマスクを通してi-lineに345nmで65秒間露光した。上層をメチルイソブチルケトン中で2分間現像し、その時間の間に膜の非露光領域を溶解させて取り除いた。パターン化された上層を、高圧窒素ガンを用いて完全に乾燥させた。

## 【0072】

10

20

30

40

50

得られた2層プレートを、エタノールで1:5に希釈したAgナノインクDGP40(Advanced Nano Products社、ソウル、韓国)で濡らした。そのインクをプレート上に1000RPMでスピンドルティングした。次いで、インキングされたプレートを光学顕微鏡で観察し、インキングされた、およびインキングされなかつた部分を決定した。結果は、親水性銀インク処方物による差別的濡れを示し、インクはプレートの凹んだ形態にもっぱら存在した。2層プレートのより疎水性で上側のフルオロアルキル化SBS層上にインクは認められなかつた。

なお、本発明は、特許請求の範囲を含め、以下の発明を包含する。

1. a) 親水性基板を与える工程；

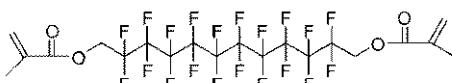
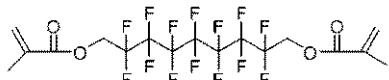
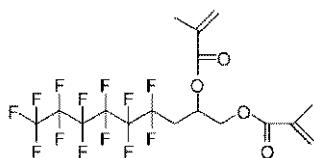
b)

i) 疎水性フルオロアルキル側鎖基を有するエラストマーポリマー；

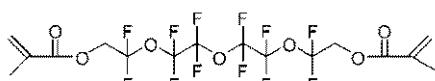
ii) 光開始剤；ならびに

iii)

【化1】



および



からなる群から選択されるモノマーならびにこれらの混合物を含むポリマー層を前記基板上に堆積させる工程；

c) 前記架橋ポリマーパターンおよび非架橋ポリマーパターンを形成するポリマー層上にパターンを画像形成させる工程；ならびに

d) 前記非架橋ポリマーパターンが溶解している前記画像形成されたポリマー層を現像する工程

を含む方法。

2. 前記エラストマーポリマーが、疎水性フルオロアルキル側鎖基を有するスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマーである、1に記載の方法。

3. 前記単一のポリマー層が、10から100MPaの範囲の弾性率を有する、1または2に記載の方法。

4. 前記単一のポリマー層が、20から40MPaの範囲の弾性率を有する、1または2に記載の方法。

5. a) 基板を与える工程；

b)

i) 疎水性フルオロアルキル基を有するエラストマーポリマー；

10

20

30

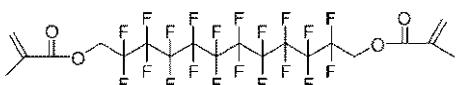
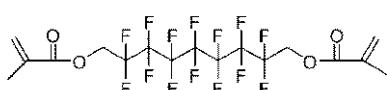
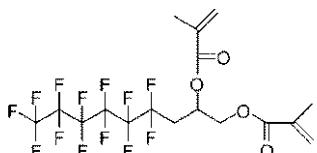
40

50

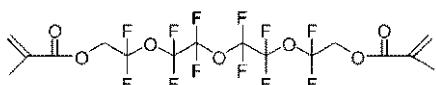
i i ) 開始剤；

i i i )

【化2】



および



からなる群から選択されるモノマーならびにこれらの混合物を含む第1のポリマー層を前記基板上に堆積させる工程；

c) 前記第1のポリマー層を架橋させる工程；

d)

i) 親水性ヒドロキシル基を有するエラストマーポリマー；

i i) 光開始剤；および

i i i) 非フッ素化アクリレートまたはメタクリレートから選択されるモノマーを含む第2のポリマー層を前記第1のポリマー層上に堆積させる工程；

e) 前記架橋ポリマーパターンおよび非架橋ポリマーパターンを形成する第2のポリマー層上にパターンを画像形成させる工程；ならびに

d) 前記非架橋ポリマーパターンが溶解している前記画像形成された第2のポリマー層を現像する工程を含む方法。

6. 前記第1のポリマー層におけるエラストマーポリマーが、疎水性フルオロアルキル側鎖基を有するスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマーであり、前記第2のポリマー層におけるエラストマーポリマーが、親水性ヒドロキシル側鎖基を有するスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマーである、5に記載の方法。

7. a) 基板を与える工程；

b)

i) 疎水性ヒドロキシル側鎖基を有するエラストマーポリマー；

i i) 開始剤；

i i i) 非フッ素化アルリレートまたはメタクリレートから選択されるモノマーを含む第1のポリマー層を前記基板上に堆積させる工程；

c) 前記第1のポリマー層を架橋させる工程；

d)

i) 疎水性フルオロアルキル側鎖基を有するエラストマーポリマー；

i i) 光開始剤；ならびに

10

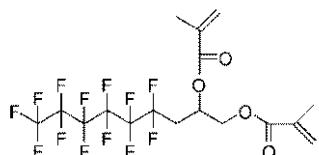
20

30

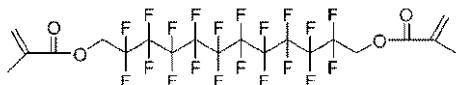
40

50

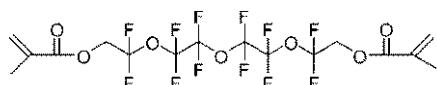
i i i )  
【化3】



10



および



20

からなる群から選択されるモノマーならびにこれらの混合物

を含む第2のポリマー層を前記第1のポリマー層上に堆積させる工程；

e) 前記架橋ポリマーパターンおよび非架橋ポリマーパターンを形成する第2のポリマー層上にパターンを画像形成させる工程；ならびに

d) 前記非架橋ポリマーパターンが溶解している前記画像形成された第2のポリマー層を現像する工程

を含む方法。

8. 前記第1のポリマー層におけるエラストマーポリマーが、親水性ヒドロキシル側鎖基を有するスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマーであり、前記第2のポリマー層におけるエラストマーポリマーが、疎水性フルオロアルキル側鎖基を有するスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマーである、7に記載の方法。

9. a) 基板を与える工程；

b)

i) エラストマーポリマー；

i i) 開始剤；

i i i) 非フッ素化アクリレートまたはメタクリレートから選択されるモノマー；  
を含む第1のポリマー層を前記基板上に堆積させる工程；

c) 前記第1のポリマー層を架橋させる工程；

d)

i) 疎水性フルオロアルキル側鎖基を有するエラストマーポリマー；

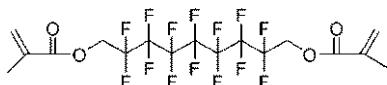
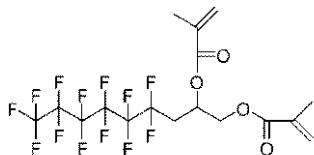
i i) 光開始剤；ならびに

i i i)

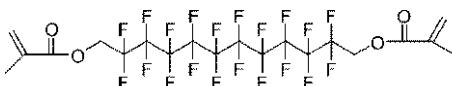
30

40

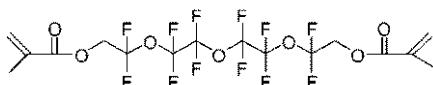
【化4】



10



および



20

からなる群から選択されるモノマーならびにこれらの混合物

を含む第2のポリマー層を前記第1のポリマー層上に堆積させる工程；

e) 前記架橋ポリマーパターンおよび非架橋ポリマーパターンを形成する第2のポリマー層上にパターンを画像形成させる工程；ならびに

d) 前記非架橋ポリマーパターンが溶解している前記画像形成された第2のポリマー層を現像する工程

を含む方法。

10. 前記第1のポリマー層におけるエラストマーポリマーが、スチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマーであり、前記第2のポリマー層におけるエラストマーポリマーが、疎水性フルオロアルキル側鎖基を有するスチレン-ブタジエン-スチレンまたはスチレン-イソブレン-スチレンのブロックコポリマーである、9に記載の方法。

11. 前記第1のポリマー層および前記第2のポリマー層が、10から100 MPaの範囲の弾性率を有する、5に記載の方法。

12. 前記第1のポリマー層および前記第2のポリマー層が、10から100 MPaの範囲の弾性率を有する、7に記載の方法。

13. 前記第1のポリマー層および前記第2のポリマー層が、10から100 MPaの範囲の弾性率を有する、9に記載の方法。

14. 前記第1のポリマー層および前記第2のポリマー層が、20から40 MPaの範囲の弾性率を有する、5に記載の方法。

15. 前記第1のポリマー層および前記第2のポリマー層が、20から40 MPaの範囲の弾性率を有する、7に記載の方法。

16. 前記第1のポリマー層および前記第2のポリマー層が、20から40 MPaの範囲の弾性率を有する、9に記載の方法。

30

40

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
G 0 3 F 7/033 (2006.01)	G 0 3 F 7/033
C 0 8 F 279/02 (2006.01)	C 0 8 F 279/02
C 0 8 F 2/44 (2006.01)	C 0 8 F 2/44
	C

(72)発明者 グラシエラ ピアトリス ブランシェ  
アメリカ合衆国 0 2 1 1 6 マサチューセッツ州 ボストン アーリントン ストリート 2  
(72)発明者 ナンシー ジー. タッシ  
アメリカ合衆国 0 8 0 2 7 ニュージャージー州 ギブズタウン オーチャード ストリート  
9 8

審査官 亀田 宏之

(56)参考文献 米国特許出願公開第2 0 1 0 / 0 1 5 1 3 8 7 ( U S , A 1 )  
特開平1 1 - 0 9 5 4 3 1 ( J P , A )  
特開平0 2 - 0 3 2 3 5 5 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B 4 1 N	1 / 1 2
C 0 8 F	2 / 4 4
C 0 8 F	2 7 9 / 0 2
G 0 3 F	7 / 0 0
G 0 3 F	7 / 0 2 7
G 0 3 F	7 / 0 3 3
G 0 3 F	7 / 2 0
H 0 1 L	2 1 / 0 2 7