

(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
2014 年 2 月 6 日(06.02.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/021322 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/027 (2006.01) *G03F 7/037* (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070615
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 30 日(30.07.2013)
- (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 2012-169411 2012 年 7 月 31 日(31.07.2012) JP
特願 2012-169412 2012 年 7 月 31 日(31.07.2012) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁
目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 油努(ABURA, Tsutomu); 〒4448522 愛知県
岡崎市矢作町字出口 1 番地 東レ株式会社 岡
崎工場内 Aichi (JP). 藪木秀平(YABUKI, Shuhei); 〒
4448522 愛知県岡崎市矢作町字出口 1 番地 東
レ株式会社 岡崎工場内 Aichi (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTSENSITIVE RESIN PRINTING PLATE PRECURSOR

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物および感光性樹脂印刷版原版

(57) Abstract: [Problem] To provide a photosensitive resin composition which exhibits excellent relief image reproducibility and improved toughness and printing durability, and a photosensitive resin printing plate precursor. [Solution] A photosensitive resin composition which is characterized by containing (A) a modified and partially saponified poly(vinyl acetate) having a reactive group in a side chain, (B) a polyamide having a basic nitrogen atom, (C) a compound having a molecular weight of 300 or lower, a 5-7 membered ring and a polymerizable ethylenic double bond, and (D) a photopolymerization initiator.

(57) 要約: 【課題】 レリーフの画像再現性が優れ、しかも、強靱且つ耐刷性が向上した感光性樹脂組成物および感光性樹脂印刷版原版を提供する。【解決手段】 (A) 反応性基を側鎖に有する変性部分ケン化ポリ酢酸ビニル、(B) 塩基性窒素を有するポリアミド、(C) 分子量が 300 以下であり、5~7 員環を有し、かつ重合可能なエチレン性二重結合を有する化合物、および (D) 光重合開始剤、を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物とする。



WO 2014/021322 A1

明 細 書

発明の名称：感光性樹脂組成物および感光性樹脂印刷版原版

技術分野

[0001] 本発明は感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性樹脂印刷版原版に関するものであり、特に耐刷力が向上し、印刷品質の向上した感光性樹脂凸版材を提供する印刷版用感光性樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 感光性樹脂組成物からなる層を有する印刷版材は、一般に感光性樹脂層に可溶性ポリマー、光重合性不飽和基含有モノマーおよび、光重合開始剤を必須成分として含有し、必要に応じて、安定剤、可塑剤などの添加剤が配合される。このような印刷版材は、ネガティブ、ポジティブの原画フィルムや、感光性樹脂層上に設けられた紫外光に対して不透明な画像マスク層を介して紫外光を感光性樹脂層に照射することにより、感光性樹脂層中に溶剤に溶解する部分と溶解しない部分とを形成することで、レリーフ像を形成し、印刷版材として使用するものである。

[0003] 現在主に使用されている感光性樹脂凸版材は、露光により形成したレリーフ像を水で現像することにより、レリーフを形成できるものがほとんどであり、感光性樹脂層の可溶性ポリマーには、水溶解性または水膨潤性のものが用いられている。

[0004] 部分ケン化ポリ酢酸ビニルおよびその誘導体は、水溶解性であり、水現像性に優れるため、多く用いられてきたが、結晶化度が高いため、印刷中の繰り返しの衝撃力に対して脆く、印刷中にレリーフにクラックが発生するなどの問題が発生していた。

[0005] 上述の問題を解決する方法として、例えば、特許文献1、2にあるように、ポリ酢酸ビニル誘導体と塩基性窒素を有するポリアミドを配合することで上記問題を解決することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平 1 1－6 5 1 1 5 号公報
特許文献2：特開 2 0 0 1－2 7 2 7 7 6 号公報
特許文献3：特開平 3－2 7 4 5 5 8 号公報
特許文献4：特開平 4－2 8 3 7 4 9 号公報
特許文献5：特開 2 0 0 7－7 9 4 9 4 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 上述のとおり、印刷中におけるクラックの発生に対する解決方法が提案されているが、この方法においても、レリーフを印刷機の版胴に貼り付ける際の引っ張り応力がかかった状態での衝撃に対するクラックの発生に対しては、依然として満足できる効果はなかった。本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、レリーフの画像再現性が優れ、しかも、強靱且つ耐刷性が向上した感光性樹脂組成物および感光性樹脂印刷版原版を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0008] 上記目的を達成するために、本発明は、（A）反応性基を側鎖に有する変性部分ケン化ポリ酢酸ビニル、（B）塩基性窒素を有するポリアミド、（C）分子量が300以下であり、5～7員環を有し、かつ重合可能なエチレン性二重結合を有する化合物、および（D）光重合開始剤、を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物である。

発明の効果

- [0009] 本発明によれば、レリーフを印刷機の版胴に貼り付ける際の引っ張り張力がかかった状態での印刷において、繰り返しの衝撃を受けた場合であっても、レリーフのクラックが発生しにくい凸版印刷版を得ることができる。

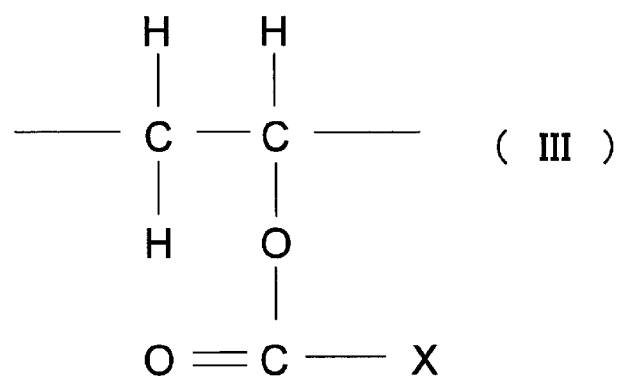
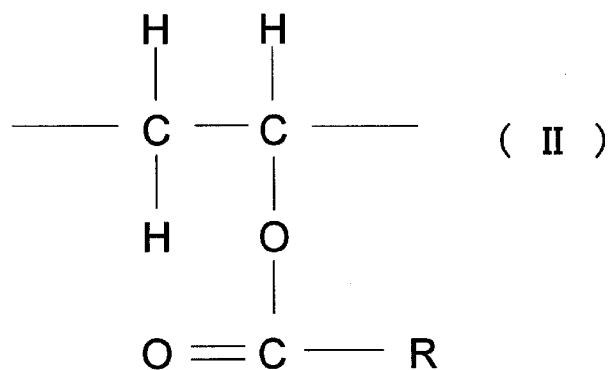
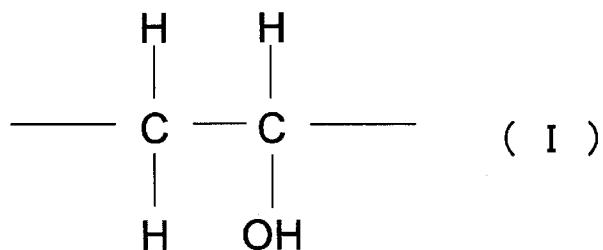
発明を実施するための形態

- [0010] 以下、本発明の実施の形態を説明する。

- [0011] 感光性樹脂組成物を構成する（Ａ）成分である、反応性基を側鎖に有する変性部分ケン化ポリ酢酸ビニルにおける反応性基とは、ラジカル反応により架橋することができる官能基のことである。一般に、このような官能基としては、通常は非芳香族の不飽和炭素－炭素結合、中でもエチレン性二重結合が多く使用され、ビニル基、（メタ）アクリロイル基が挙げられる。
- [0012] このような反応性基を部分ケン化ポリ酢酸ビニルの側鎖に導入する方法として、例えば、特許文献３および４にある方法や特許文献５にある方法が挙げられる。
- [0013] 特許文献３および４に記載の方法は、部分ケン化ポリ酢酸ビニルと酸無水物とを反応させ、部分ケン化ポリ酢酸ビニルの水酸基を起点としてカルボキシル基をポリマー側鎖に導入し、そのカルボキシル基に不飽和エポキシ化合物を反応させることにより反応性基を導入する方法、酢酸ビニルと不飽和カルボン酸またはその塩、あるいは不飽和カルボン酸エステルとを共重合させ得られたポリマーを部分ケン化し、このポリマーのもつカルボキシル基と不飽和エポキシ化合物を反応させることにより反応性基を導入する方法である。なかでも前者の方法で得られた部分ケン化ポリ酢酸ビニルは、反応性基の導入が容易であり、本発明の効果が顕著に現れることから好ましく使用される。
- [0014] このような反応性基は、化合物（Ａ）中、０．０８～０．７２モル／ｋｇ存在することが好ましく、さらに好ましくは０．１２～０．３６モル／ｋｇである。０．７２モル／ｋｇより多いと、水溶解性が悪くなり、水現像性が満足するレベルを得られないことが多い。０．０８モル／ｋｇより少ないと、反応性基が反応することで改善される現像時のレリーフ欠けなどの効果が発現しなくなることが多い。このようにして得られた反応性基を有する変性部分ケン化ポリ酢酸ビニル（Ａ）は、少なくとも次の（Ⅰ）、（ⅠⅠ）および（ⅠⅠⅠ）の構造単位を有する。

[0015]

[化1]



[0016] (ここで、Rは炭素数1～20の炭化水素基、Xは末端に不飽和炭素－炭素結合を有する官能基である。)

反応性基を有する部分ケン化ポリ酢酸ビニル(A)に水現像性が必要なことから、構造(I)の単位は60～99モル%が好ましく、さらに好ましくは70～95モル%である。(I)の構造単位が60モル%未満であると水溶解性が低下し十分な水現像性を得ることができないことが多く、99モル

%より大きいと常温水に対する溶解性が低下して十分な水現像性を得ることができないことが多い。また、(A)成分である変性部分ケン化ポリ酢酸ビニルの平均重合度は300～2000の範囲が好ましく、500～1000がより好ましい。平均重合度が300未満であると耐水性が低下し、十分な耐水性を得ることができない。平均重合度が2000を越えると水溶解性が著しく低下し、十分な水現像性が得られない。

[0017] 一方、特許文献5に記載の方法は、部分ケン化ポリ酢酸ビニルとN-メチロール基を有するアクリル系化合物の反応により部分ケン化ポリ酢酸ビニルの側鎖に反応性基を導入する方法であって、N-メチロール基を有するアクリル系化合物の配合量は、ポリ酢酸ビニル100重量部に対し、2～40重量部が好ましく、5～30重量部の範囲がより好ましい。N-メチロール基を有するアクリル系化合物の配合量が40重量部より多いと、水溶解性が悪くなり、水現像性が満足するレベルを得られないことが多い。また、2重量部より少ないと、反応性基が反応することで改善される現像時のレリーフ欠けなどの効果が発現しなくなることが多い。

[0018] 前記N-メチロール基を有するアクリル系化合物としては、例えば、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチルーN-メチロールアクリルアミド、N-メチルーN-メチロールメタクリルアミド、N-エチルーN-メチロールアクリルアミド、N-エチルーN-メチロールメタクリルアミドなどを挙げることができるが、特にN-メチロールアクリルアミドやN-メチロールメタクリルアミドが好ましい。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0019] 本発明の(B)成分である塩基性窒素を有するポリアミドは、(A)成分の配合によって生じることの多かった現像時のレリーフ欠けや印刷時のレリーフ欠けの問題を改良できるものである。(B)成分の塩基性窒素は(A)成分の水酸基と水素結合するため、(A)成分の結晶化を抑制する効果がある。一方、(B)成分は吸湿しやすく、粘着性が高いため、(A)成分とともに含有しない場合は感光性樹脂組成物における原料としては適切でない。

[0020] 塩基性窒素有するポリアミドは、主鎖または側鎖の一部に塩基性窒素を含有する重合体である。塩基性窒素とは、アミド基でないアミノ基を構成する窒素原子である。そのようなポリアミドとしては、3級アミノ基を主鎖中に有するポリアミドを挙げることができる。塩基性窒素有するポリアミドは、塩基性窒素有する単量体を単独もしくは他の単量体を用いて縮重合、重付加反応などを行い、ポリアミドを得ることができる。塩基性窒素としては、ピペラジンやN, N-ジアルキルアミノ基が好ましく、より好ましくはピペラジンである。本発明で要されるポリアミドを提供するための塩基性窒素有する単量体とは具体的に挙げるとN, N'-ビス(アミノメチル)-ピペラジン、N, N'-ビス(β -アミノエチル)-ピペラジン、N, N'-ビス(γ -アミノベンジル)-ピペラジン、N-(β -アミノエチル)ピペラジン、N-(β -アミノプロピル)ピペラジン、N-(ω -アミノヘキシル)ピペラジン、N-(β -アミノエチル)-2, 5-ジメチルピペラジン、N, N'-ビス(β -アミノエチル)-ベンジルアミン、N, N'-ビス(γ -アミノプロピル)-アミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ビス(γ -アミノプロピル)-エチレンジアミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ビス(γ -アミノプロピル)-テトラメチレンジアミンなどのジアミン類、N, N'-ビス(カルボキシメチル)-ピペラジン、N, N'-ビス(カルボキシメチル)-メチルピペラジン、N, N'-ビス(カルボキシメチル)-2, 6-ジメチルピペラジン、N, N'-ビス(β -カルボキシエチル)-ピペラジン、N, N'-ビス(カルボキシメチル)-メチルアミン、N, N'-ビス(β -カルボキシエチル)-エチルアミン、N, N'-ビス(β -カルボキシエチル)-メチルアミン、N, N'-ジ(β -カルボキシエチル)-イソプロピルアミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ビス-(カルボキシメチル)-エチレンジアミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ビス-(β -カルボキシエチル)-エチレンジアミンなどのジカルボン酸類あるいはこれらの低級アルキルエステルおよび酸ハロゲン化物、N-(アミノメチル)-N'--(カルボキシメチル)-ピペラジン、N-(アミノメチル)-N'

— (β -カルボキシエチル)—ピペラジン、N—(β -アミノエチル)—N'
'—(β -カルボキシエチル)—ピペラジン、N-カルボキシメチルピペラ
ジン、N—(β -カルボキシエチル)ピペラジン、N—(γ -カルボキシヘ
キシル)ピペラジン、N—(ω -カルボキシヘキシル)ピペラジン、N—(
アミノメチル)—N—(カルボキシメチル)—メチルアミン、N—(β -ア
ミノエチル)—N—(β -カルボキシエチル)—メチルアミン、N—(アミ
ノメチル)—N—(β -カルボキシエチル)—イソプロピルアミン、N, N
'—ジメチル—N—(アミノメチル)—N'—(カルボキシメチル)—エチ
レンジアミンなどの ω -アミノ酸などがある。またこれらの単量体のほかに
ジアミン、ジカルボン酸、 ω -アミノ酸、ラクタムなどと併用して重合する
ことによって本発明のポリアミドが得られる。これら塩基性窒素を含有する
単量体成分は全ポリアミド構成成分、すなわちアミノカルボン酸単位（原料
としてラクタムの場合を含む）、ジカルボン酸単位およびジアミン構造単位
の和に対して、10～100モル%、さらに10～80モル%であることが
好ましい。10モル%未満であると水溶性が低く（A）成分との相溶性が低
下することがある。

[0021] 本発明における感光性樹脂組成物には、（C）分子量が300以下であり、5～7員環を有し、かつ重合可能なエチレン性二重結合を有する化合物を含有する。一般に、5～7員環は嵩高い置換基であるため、5～7員環を有する化合物は、分子運動の障壁が高くなる。そのため、感光性樹脂組成物に配合した場合、5～7員環と重合可能なエチレン性二重結合を有する化合物のまわりの化合物の分子運動も制限されるため、（A）成分の結晶化を抑制する。その結果、樹脂印刷版の印刷中の繰り返しの衝撃力に対して耐性が向上するものと考えられる。また、分子内に5～7員環と重合可能なエチレン性二重結合を有する化合物は、複素環または分子内に少なくとも1つ以上の水酸基、カルボキシル基、アミノ基から選ばれる官能基を有することが好ましい。複素環およびこれらの官能基は、（A）成分の水酸基と水素結合により相互作用し、（A）成分の結晶化を抑制する効果が向上すると共に、（C

）成分と（A）成分との相溶性が良くなる効果がある。一方、分子内に5～7員環と重合可能なエチレン性二重結合を有する化合物は、分子量が300以下であることが必要である。分子量が300より大きいと、（A）成分との相溶性が低下し、樹脂組成物に濁りが発生し、不均一となる可能性がある。

[0022] このような（C）成分の具体的な例としては、次のようなものが挙げられるが、これに限定されるものではない。ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、フェノキシメチル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシー-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルフタル酸、ネオペンチルグリコール（メタ）アクリル酸-安息香酸エステル、（メタ）アクリロイルモルフォリン、スチレン及びその誘導体、ビニルピリジン、N-ビニル-2-ピロリドン、 β -（メタ）アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、N-フェニルマレイミド及びその誘導体、N-（メタ）アクリルオキシコハク酸イミド、（メタ）アクリル酸-2-ナフチル、N-フェニル（メタ）アクリルアミド、ジビニルエチレン尿素、ジビニルプロピレン尿素、ビニルカプロラクタム、ビニルカルバゾル、ビシクロペンテニル（メタ）アクリレート、1-ビニルイミダゾール、2-メチル-1-ビニルイミダゾール、（2-メチル-エチルジオキソラン-4-イル）メチルアクリレート、イミドアクリレート、[4-（ヒドロキシメチル）シクロヘキシル]メチル（メタ）アクリレート、（2-オキシー-1,3-ジオキソラン-4-イル）メチル（メタ）アクリレート、2-（オキシジイミダゾリジン-1-イル）エチル（メタ）アクリレート、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアクリレート、などが挙げられる。

[0023] これら（C）成分の含有量は（A）成分100重量部に対して、5～200重量部であることが好ましい。5重量部より少ないと、画像再現性が不足

し、200重量部を越えると感光性樹脂組成物の成形が困難となる傾向がある。

[0024] なお、(C)成分は、(B)成分を共に用いることにより、(A)成分の結晶化を抑制すると共に、(C)成分と(A)成分との相溶性が良くなる効果があり、(A)成分の配合によって生じることの多かった現像時のレリーフ欠けや印刷時のレリーフ欠けの問題を改良できるものである。なお、(A)成分を含有しない場合は、粘着性が高いため、感光性樹脂組成物における原料としては適切でない。

[0025] また、本発明の感光性樹脂層には、画像再現性を調整するために、(C)成分以外の重合可能なエチレン性二重結合を有する化合物を含有しても良い。

[0026] 本願発明の感光性樹脂組成物は(D)成分である光重合開始剤を含有する。光重合開始剤としては、光によって重合性の炭素－炭素不飽和基を重合させることができるものであれば全て使用できる。なかでも、光吸収によって、自己分解や水素引き抜きによってラジカルを生成する機能を有するものが好ましく用いられる。例えば、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、ベンジル類、アセトフェノン類、ジアセチル類などある。光重合開始剤の配合量としては、(A)成分100重量部に対して0.1～20重量部の範囲が好ましい。

[0027] 本発明の感光性樹脂組成物に相溶性、柔軟性を高めるための相溶助剤としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン及びその誘導体、トリメチロールプロパン及びその誘導体、トリメチロールエタンおよびその誘導体、ペンタエリスリトールおよびその誘導体などの多価アルコール類を添加することも可能である。これらの多価アルコールは、感光性樹脂組成物全体に対して、30重量%以下であることが好ましい。

[0028] 本発明の感光性樹脂組成物の熱安定性を上げる為に、従来公知の重合禁止剤を添加することができる。好ましい重合禁止剤としては、フェノール類、

ハイドロキノン類、カテコール類、ヒドロキシアミン誘導体などが挙げられる。これらの配合量は、全感光性樹脂組成物に対して、0.001～5重量%の範囲で使用する事が一般的である。

[0029] また、他の成分として、染料、顔料、界面活性剤、消泡剤、紫外線吸収剤、香料などを添加することができる。特に染料としては、水溶性のトリフェニルメタン系染料が好ましい。また、染料は水溶性であることで、感光性樹脂組成物中での凝集、析出などが起こりにくくなり、色むらが起こりにくい。また、トリフェニルメタン系染料は、感光性樹脂組成物の成型工程での熱で退色しにくく、さらに、耐光性も優れるため感光性組成物および感光性樹脂組成物から得られる印刷版材の色調が安定する。

[0030] トリフェニルメタン系染料の具体例としては、これに限定されるわけではないが、C. I. Acid Blue 9、C. I. Acid Blue 83、C. I. Acid Blue 90、C. I. Acid Blue 93、C. I. Acid Blue 100、C. I. Acid Blue 103、C. I. Acid Blue 104、C. I. Acid Green 3、C. I. Acid Green 5、C. I. Acid Green 9、C. I. Food Green 3から選ばれる染料を挙げることができる。このような染料の添加量としては感光性樹脂組成物中の0.001重量%から0.2重量%含有することが好ましく、このような範囲とすることで印刷版材のレリーフの識別性が満足できる。

[0031] 次に、本発明の感光性樹脂印刷版原版について説明する。本発明の感光性樹脂印刷版原版は、少なくとも支持体（E）と、前述の本発明の感光性樹脂組成物から形成した感光性樹脂層（F）を有する。

[0032] 支持体（E）としては、ポリエステルなどのプラスチックシートやスチレンーブタジエンゴムなどの合成ゴムシート、スチール、ステンレス、アルミニウムなどの金属板を使用することができる。

[0033] 支持体の厚さは特に限定されないが、取扱性、柔軟性の観点から100～350 μm の範囲が好ましい。100 μm 以上であれば支持体としての取扱

性が向上し、 $350\mu\text{m}$ 以下であれば印刷原版としての柔軟性が向上する。

[0034] 支持体（E）は、感光性樹脂層（F）との接着性を向上させる目的で、易接着処理されていることが好ましい。易接着処理の方法としては、サンドブラストなどの機械的処理、コロナ放電などの物理的処理、コーティングなどによる化学的処理などが例示できるが、コーティングにより易接着層（G）を設けることが接着性の観点から好ましい。

[0035] 感光性樹脂層（F）は、前述の感光性樹脂組成物から形成される。感光性樹脂層（F）の厚さは、十分なレリーフ深度を有し印刷適性を向上させる観点から、 0.3mm 以上が好ましく、 0.5mm 以上がより好ましい。一方、露光に用いられる活性光線を底部まで十分に到達させて画像再現性をより向上させる観点から、 5mm 以下が好ましく、 3mm 以下がより好ましい。

[0036] 本発明の感光性樹脂印刷版原版は、表面保護、異物などの付着防止の観点から、感光性樹脂層（F）上にカバーフィルム（H）を有することが好ましい。感光性樹脂層（F）はカバーフィルム（H）と直接接していてもよいし、感光性樹脂層（F）とカバーフィルム（H）の間に1層または複数の層を有していてもよい。感光性樹脂層（F）とカバーフィルム（H）の間の層としては、例えば、感光性樹脂層表面の粘着を防止する目的で設けられる粘着防止層などが挙げられる。

[0037] カバーフィルム（H）の材質は特に限定されないが、ポリエステル、ポリエチレンなどのプラスチックフィルムが好ましく使用される。カバーフィルム（H）の厚さは特に限定されないが、 $10\sim150\mu\text{m}$ の範囲が取扱性、コストの観点から好ましい。またカバーフィルム表面は、原画フィルムの密着性向上を目的として粗面化されていてもよい。

[0038] 本発明の感光性樹脂印刷版原版は、感光性樹脂層（F）上にさらに感熱マスク層（I）を有してもよい。感熱マスク層（I）は、紫外光を事実上遮断する機能を有し、描画時には赤外レーザー光を吸収し、その熱により瞬間的に一部または全部が昇華または融除するものが好ましい。これによりレーザーの照射部分と未照射部分の光学濃度に差が生じ、従来の原画フィルムと同

様の機能を果たすことができる。

[0039] ここで、紫外光を遮断する機能を有するというのは、感熱マスク層（１）の光学濃度が２．５以上のことを指し、３．０以上であることがより好ましい。光学濃度は一般にDで表され、以下の式で定義される。 $D = \log_{10} (100 / T) = \log_{10} (I_0 / I)$ （ここでTは透過率（％）、 I_0 は透過率測定の際の入射光強度、Iは透過光強度である。）

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

[0040] 光学濃度は、オルソクロマチックフィルターを用いてマクベス透過濃度計「TR-927」（コルモルゲンインスツルメンツ（Kollorgen Instruments Corp.）社製）を用いることで測定することができる。

[0041] 感熱マスク層（１）の好ましい具体例としては、赤外線吸収物質を分散させた樹脂を例示することができる。赤外線吸収物質としては、赤外光を吸収して熱に変換し得る物質であれば、特に限定されるものではない。例えば、カーボンブラック、アニリンブラック、シアニンブラックなどの黒色顔料、フタロシアニン、ナフトフロシアニン系の緑色顔料、ローダミン色素、ナフトキノ系色素、ポリメチン系染料、ジイモニウム塩、アゾイモニウム系色素、カルコゲン系色素、カーボングラファイト、鉄粉、ジアミン系金属錯体、ジチオール系金属錯体、フェノールチオール系金属錯体、メルカプトンフェノール系金属錯体、アリールアルミニウム金属塩類、結晶水含有無機化合物、硫酸銅、硫化クロム、珪酸塩化合物、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化マンガ、酸化鉄、酸化コバルト、酸化タングステンなどの金属酸化物、これらの金属の水酸化物、硫酸塩、さらにビスマス、スズ、テルル、鉄、アルミの金属粉などが挙げられる。

[0042] これらの中でも、光熱変換率および経済性、取り扱い性、および後述する

紫外線吸収機能の面から、カーボンブラックが特に好ましい。バインダーとなる樹脂成分としては特に限定されないが、感熱マスク層（I）の安定性や耐傷性の観点から熱硬化性樹脂が好ましく使用できる。

[0043] 本発明の感光性樹脂印刷版原版は、感光性樹脂層（F）と感熱マスク層（I）との間に接着力調整層（J）を有してもよい。接着力調整層（J）は、ケン化度30モル%以上の部分ケン化ポリ酢酸ビニル、ポリアミドなどの水溶解性および／または水分散性の樹脂を含有することが好ましい。また、接着力調整層（J）には、接着力を最適化するための樹脂類やモノマー類、塗工性や安定性を確保するための界面活性剤や可塑剤などの添加剤を含有させてもよい。

[0044] 接着力調整層（J）の膜厚は15 μm 以下が好ましく、0.1 μm 以上5 μm 以下がより好ましい。15 μm 以下であれば、紫外光を露光した際の該層による光の屈折や散乱が抑制され、よりシャープなレリーフ画像が得られる。また、0.1 μm 以上であれば、接着力調整層（J）の形成が容易となる。

[0045] 本発明の感光性樹脂印刷版原版は、感熱マスク層（I）の上に剥離補助層（K）を有してもよい。剥離補助層（K）は好ましくは感熱マスク層（I）とカバーフィルム（H）の間に設けられる。カバーフィルム（H）と感熱マスク層（I）の間に剥離補助層（K）が無く、カバーフィルム（H）と感熱マスク層（I）とが隣接して積層されており、両層間の接着力が強い場合は、カバーフィルム（H）が剥離できないあるいは剥離した際に感熱マスク層（I）がカバーフィルム（H）側に一部接着したまま残留し、感熱マスク層（I）に抜けが生じる可能性がある。

[0046] したがって、剥離補助層（K）は、感熱マスク層（I）との接着力が強く、カバーフィルム（H）との接着力が剥離可能な程度に弱い物質、あるいは感熱マスク層（I）との接着力が剥離可能な程度に弱く、カバーフィルム（H）との接着力が強い物質から構成されることが好ましい。前者の場合、剥離補助層（K）は感熱マスク層（I）上に残留し、カバーフィルム（H）の

みが剥離する。後者の場合は、カバーフィルム（H）および剥離補助層（K）は一体となって感熱マスク層（I）上から剥離する。なお、カバーフィルム（H）を剥離した後、剥離補助層（K）が感熱マスク層（I）側に残留して最外層になる場合は、取り扱いの面から粘着質でないことや、該層を通して紫外光露光されるため実質透明であることが好ましい。

[0047] 剥離補助層（K）に使用される材料としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、部分ケン化ポリビニルアルコール、ヒドロキシアルキルセルロース、アルキルセルロース、ポリアミド樹脂などを挙げることができ、水に溶解または分散可能で粘着性の少ない樹脂を主成分とすることが好ましい。これらの中で、粘着性の面から、ケン化度60～99モル%の部分ケン化ポリビニルアルコール、アルキル基の炭素数が1～5のヒドロキシアルキルセルロースおよびアルキルセルロースが特に好ましく用いられる。

[0048] 剥離補助層（K）はさらに、赤外線で融除しやすくするために、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、感熱マスク層（I）で例示したものを使用することができる。また、塗工性や濡れ性、剥離性向上のために界面活性剤を含有してもよい。特にリン酸エステル系の界面活性剤を剥離補助層（K）に含有するとカバーフィルム（H）からの剥離性が良化する。

[0049] 剥離補助層（K）の膜厚は6 μm 以下が好ましく、0.1 μm 以上1 μm 以下がより好ましい。6 μm 以下であれば、下層の感熱マスク層（I）のレーザー融除が可能であり、1 μm 以下であれば、レーザー融除がしやすくなる。また、0.1 μm 以上であれば剥離補助層（K）の形成が容易である。

[0050] 次に、本発明の感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性樹脂印刷版原版の製造方法について説明する。例えば、（A）成分、（B）成分を、水／アルコール混合溶媒に加熱溶解した後に、（C）エチレン性不飽和化合物、（D）光重合開始剤および必要に応じて可塑剤その他の添加剤などを添加し、攪拌して十分に混合し、感光性樹脂組成物溶液を得る。

[0051] 得られた感光性樹脂組成物溶液を、必要により易接着層（G）を有する支

持体（E）に流延し、乾燥して感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層（F）を形成する。その後、必要により粘着防止層を塗布したカバーフィルム（H）を感光性樹脂層（F）上に密着させることで感光性樹脂印刷版原版を得ることができる。また、乾燥製膜により感光性樹脂シートを作製し、支持体（E）とカバーフィルム（H）で感光性シートを挟み込むようにラミネートすることで感光性樹脂印刷版原版を得ることもできる。

[0052] 感光性樹脂印刷版原版が感熱マスク層（I）を有する場合、感熱マスク層（I）の形成方法は特に限定されないが、例えば、カーボンブラックを分散させた樹脂を適当な溶媒で溶解・希釈し、感光性樹脂層（F）上に塗布して溶媒を乾燥することにより、感熱マスク層（I）を形成することができる。また、前述のカーボンブラック溶液を一旦カバーフィルム（H）に塗布し、このカバーフィルム（H）と支持体（E）で感光性樹脂層（F）を挟み込むようにラミネートすることでも感熱マスク層（I）を形成することができる。

[0053] 感光性樹脂印刷版原版が接着力調整層（J）を有する場合、接着力調整層（J）の形成方法は特に限定されないが、薄膜形成の簡便さから、接着力調整層（J）成分を溶媒に溶解した溶液を感熱マスク層（I）上に塗布し、溶媒を除去する方法が特に好ましく行われる。溶媒の除去方法としては、例えば熱風乾燥、遠赤外線乾燥、自然乾燥などを挙げることができる。接着力調整層（J）成分を溶解する溶媒は特に限定されないが、水やアルコール、または水とアルコールの混合物が好ましく使用される。水やアルコールを使用した場合、感熱マスク層（I）が水不溶性であると、感熱マスク層（I）上に塗布しても感熱マスク層（I）が浸食を受けることがないため好ましい。

[0054] 感光性樹脂印刷版原版が剥離補助層（K）を有する場合、剥離補助層（K）の形成方法は特に限定されないが、薄膜形成の簡便さから、剥離補助層（K）成分を溶媒に溶解した溶液をカバーフィルム（H）上に塗布し、溶媒を除去する方法が特に好ましく行われる。溶媒の除去方法としては、例えば熱風乾燥、遠赤外線乾燥、自然乾燥などを挙げることができる。剥離補助層（

K) 成分を溶解する溶媒は特に限定されないが、水やアルコール、または水とアルコールの混合物が好ましく使用される。

[0055] 次に、本発明の樹脂印刷版について説明する。本発明の樹脂印刷版は、前述の本発明の感光性樹脂印刷版原版を露光および現像することにより得られる。

[0056] 例えば、感光性樹脂印刷版原版が感熱マスク層（I）を具備しない場合（以下アナログ版と呼ぶ）、カバーフィルム（H）を具備する場合はこれを剥離した感光性樹脂層（F）上にネガティブまたはポジティブの原画フィルムを密着させ、紫外線照射することによって、感光性樹脂層（F）を光硬化させる。また、感光性樹脂印刷版原版が感熱マスク層（I）を具備するいわゆるCTP（コンピュータ・トゥ・プレート）版の場合は、カバーフィルム（H）を剥離後、レーザー描画機を用いて原画フィルムに相当する像の描画を実施した後、紫外線照射することによって、感光性樹脂層（F）を光硬化させる。紫外線照射は、通常300～400nmの波長を照射できる高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノン灯、カーボンアーク灯、ケミカル灯などを用いて行う。特に微細な細線、独立点の再現性が要求される場合は、カバーフィルム（H）の剥離前に支持体（E）側から短時間露光（裏露光）することも可能である。

[0057] 次に、感光性樹脂印刷版原版を現像液に浸漬し、未硬化部分をブラシで擦りだして除去するブラシ式現像装置により基板上にレリーフ像を形成する。また、ブラシ式現像装置の他にスプレー式現像装置を使用することも可能である。現像液は水または界面活性剤を添加した水を用いることが好ましい。現像時の液温は15～40℃が好ましい。レリーフ像形成後、50～70℃において10分間程度乾燥し、必要に応じてさらに大気中ないし真空中で活性光線処理して樹脂印刷版を得ることができる。

[0058] 感光性樹脂組成物中に、染料として水溶性のトリフェニルメタン系染料を添加した場合、得られた樹脂印刷版の感光性樹脂層において、非露光部分が除かれた基板部分と、露光された感光性樹脂層が現像後にレリーフ層として

残った部分の $L^*a^*b^*$ 表色系色座標から求めた式(1)による色差(ΔE^*_{ab})が5~70の範囲であることが好ましく、より好ましくは12~50の範囲である。

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

色差(ΔE^*_{ab})が5より大きい場合は、接着層つき基板の部分と、感光性樹脂層から形成されたレリーフ層を有する接着層つき基板の部分が容易に識別できる。一方、色差(ΔE^*_{ab})が70より小さい場合は、レリーフの抜き文字部の識別が容易となる。

[0059] なお、本発明の感光性樹脂組成物は、凸版印刷用に用いることが最も適しているが、平版印刷用、凹版印刷用、孔版印刷用、フォトレジストとして使用することも可能である。

実施例

[0060] 以下、本発明を実施例で詳細に説明する。

[0061] <変性部分ケン化ポリ酢酸ビニルの変性>

合成例1:

日本合成化学工業(株)製の部分ケン化ポリ酢酸ビニル“KL-05”(重合度約500、ケン化度80モル%)をアセトン中で膨潤させ、無水コハク酸1.0モル%を添加し、60℃で6時間攪拌して分子鎖にカルボキシル基を付加させた。このポリマーをアセトンで洗浄して未反応の無水コハク酸を除去乾燥した。酸価を測定したところ、10.0mg KOH/gであった。このポリマー100重量部をエタノール/水=30/70(重量比)の混合溶媒200重量部に80℃で溶解した。ここにグリシジルメタクリレート6重量部添加して部分ケン化ポリ酢酸ビニル中に反応性基を導入した。電位差滴定法による分析結果からポリマー中のカルボキシル基がグリシジルメタクリレートのエポキシ基と反応しポリマー側鎖中にメタクロイル基が導入されたことを確認し、(A)成分である変性部分ケン化ポリ酢酸ビニルA1を得た。

[0062] 合成例2:

酢酸ビニルにメタクリル酸を共重合単位として１モル％含有させたポリマーを、ケン化し、平均重合度６５０、ケン化度７５モル％にしたアニオン変性ポリ酢酸ビニルを得た。このポリマー１００重量部をエタノール／水＝３０／７０（重量比）の混合溶媒２００重量部に８０℃で溶解した。ここにグリシジルメタクリレート６重量部添加して部分ケン化ポリ酢酸ビニル中に反応性基を導入した。電位差滴定法による分析結果からポリマー中のカルボキシル基がグリシジルメタクリレートのエポキシ基と反応しポリマー側鎖中にメタクロイル基が導入されたことを確認し、（Ａ）成分である変性部分ケン化ポリ酢酸ビニルＡ２を得た。

[0063] 合成例３：

日本合成化学工業（株）製の部分ケン化ポリ酢酸ビニル“ＫＬ－０５”（重合度約５００、ケン化度８０モル％）１００重量部を１００重量部の水に溶解し、Ｎ－メチロールアクリルアミド１５重量部を添加し、酸触媒としてリン酸１重量部を加え、１００℃４時間攪拌して調整し、次いで水分を除去して、Ｎ－メチロール基を有するアクリル系化合物との反応により得られた（Ａ）成分である変性部分ケン化ポリ酢酸ビニルＡ３を得た。

[0064] ＜塩基性窒素を有するポリアミドの合成＞

合成例４：

ε－カプロラクタム１０重量部、Ｎ－（２－アミノエチル）ピペラジンとアジピン酸のナイロン塩９０重量部および水１００重量部をステンレス製オートクレーブに入れ、内部の空気を窒素ガスで置換した後に１８０℃で１時間加熱し、ついで水分を除去して水溶性ポリアミド樹脂である塩基性窒素を有するポリアミドを得た。

[0065] ＜重合可能なエチレン性二重結合を有する化合物＞

重合可能なエチレン性二重結合を有する化合物としては、表１記載のものを使用した。

[0066]

【表1】

【表1】		番号	名称	CAS	分子量	5～7員環の有無
	(C)成分に該当するもの	C1	2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル アクリレート	16969-10-1	222	有り
		C2	フェノキシエチレングリコール アクリレート	61630-25-9	236	有り
		C3	テトラヒドロフルフリルメタクリレート	2399-48-6	156	有り
		C4	アクリロイルモルホリン	5117-12-4	141	有り
		C5	2-アクリロイロキシエチル-フタル酸	30697-40-6	264	有り
重合可能 なエチレン 性二重結 合を有す る化合物	(C)成分に該当しない もの	C'1	2-アクリロイロキシエチル -2-ヒドロキシエチル-フタル酸	38056-88-1	308	有り
		C'2	2-ヒドロキシプロピルアクリレート	25584-83-2	129	なし
		C'3	メトキシ-トリエチレングリコールアクリレート	32171-39-4	218	なし
		C'4	グリセロールジメタクリレート	1830-78-0	228	なし
		C'5	ポリアルキレングリコール (PEG200) ジアクリレート	26570-48-9	304	なし
		C'6	2-ヒドロキシ-3-シアクリロイルオキシ プロピルメタクリレート	1709-71-3	214	なし
		C'7	プロピレングリコールジグリシジルエーテル のアクリル酸付加物	72928-42-8	332	なし

[0067] <易接着層（G1）を有する基板（E1）の作製>

“バイロン”（登録商標）31SS（不飽和ポリエステル樹脂のトルエン溶液、東洋紡績（株）製）260重量部および“PS-8A”（ベンゾインエチルエーテル、和光純薬工業（株）製）2重量部の混合物を70℃で2時間加熱後30℃に冷却し、エチレングリコールジグリシジルエーテルジメタクリレート7重量部を加えて2時間混合した。さらに、“コロネート”（登録商標）3015E（多価イソシアネート樹脂の酢酸エチル溶液、日本ポリウレタン工業（株）製）25重量部および“EC-1368”（工業用接着剤、住友スリーエム（株）製）14重量部を添加して混合し、易接着層用塗工液1を得た。

[0068] “ゴーセノール”（登録商標）KH-17（ケン化度78.5～81.5モル%のポリビニルアルコール、日本合成化学工業（株）製）50重量部を“ソルミックス”（登録商標）H-11（アルコール混合物、日本アルコール（株）製）200重量部および水200重量部の混合溶媒中70℃で2時間混合した後、“ブレンマー”（登録商標）G（グリシジルメタクリレート、日本油脂（株）製）1.5重量部を添加して1時間混合し、さらに（ジメチルアミノエチルメタクリレート）／（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）重量比2／1の共重合体（共栄社化学（株）製）3重量部、“イルガキュア”（登録商標）651（ベンジルメチルケタール、チバ・ガイギー（株）製）5重量部、“エポキシエステル70PA”（プロピレングリコールジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物、共栄社化学（株）製）21重量部およびエチレングリコールジグリシジルエーテルジメタクリレート20重量部を添加して90分間混合し、50℃に冷却後、“メガファック F-470”（DIC（株）製）を0.1重量部添加して30分間混合して易接着層用塗工液2を得た。

[0069] 厚さ250μmの“ルミラー”（登録商標）T60（ポリエステルフィルム、東レ（株）製）上に易接着層用塗工液1を乾燥後膜厚が40μmになるようにバーコーターで塗布し、180℃のオーブンで3分間加熱して溶媒を

除去した後、その上に易接着層用塗工液2を乾燥膜厚が $30\mu\text{m}$ となるようにバーコーターで塗布し、 160°C のオーブンで3分間加熱して、易接着層(G1)を有する基板(E1)を得た。

[0070] <易接着層(G2)を有する基板(E2)の作製>

有機溶剤可溶なポリエステル樹脂である“ニチゴーポリエステル”LP-035(日本合成化学(株)製、分子量約20000)100重量部をトルエン/メチルエチルケトン=80/20(重量比)の混合溶剤2000重量部を 80°C に加温して溶解した。冷却後、多価イソシアネートとしてヘキサメチレンジイソシアネート170重量部、エポキシ化合物として“エピコート”828(油化シエルエポキシ(株)製、分子量約380)60重量部、エポキシ硬化剤として“エボン”DMP-30(半井化学(株)製)50重量部、硬化触媒としてエチルメチルイミダゾール1重量部、ハレーション防止剤としてアゾ系黄色顔料である“イエロー”PR359(住化カラー(株)製)50重量部添加して十分に攪拌混合し、易接着層用塗工液3を得た。

[0071] 合成例1の変性ポリビニルアルコール20重量部をエタノール/水=50/50(重量比)の混合溶媒200重量部に添加し、 70°C で3時間かけて溶解させた。次にグリシジルアクリレート2重量部を添加し30分攪拌し、易接着層用塗工液4を得た。

[0072] 上記のようにして得られた易接着層用塗工液3をクロムメッキ鋼板(厚さ $250\mu\text{m}$)上に乾燥後の膜厚が $10\mu\text{m}$ となるようにロールコータで塗布した後に、 250°C のオーブンに1分間入れて溶剤を除去した後、その上に易接着層用塗工液4を乾燥後の膜厚が $5\mu\text{m}$ となるようにロールコータで塗布した後に、 160°C のオーブン1分間入れて溶剤を除去し易接着層(G2)を有する基板(E2)とした。

[0073] <アナログ版用のカバーフィルム(H1)の作製>

表面粗さ R_a が $0.1\sim 0.6\mu\text{m}$ となるように粗面化された厚さ $100\mu\text{m}$ の“ルミラー”S10(ポリエステルフィルム、東レ(株)製)に、“ゴーセノール”AL-06(ケン化度 $91\sim 94$ モル%の部分ケン化ポリビ

ニルアルコール、日本合成化学工業（株）製）を乾燥膜厚が $1\mu\text{m}$ となるように塗布し、 100°C で25秒間乾燥し、粘着防止層を塗布したアナログ版用のカバーフィルムH1を得た。

[0074] <CTP版用のカバーフィルム（H2）の作製>

“ゴーセノール”KL-05（ケン化度78～82モル%のポリビニルアルコール、日本合成化学工業（株）製）10重量部を水40重量部、メタノール20重量部、*n*-プロパノール20重量部および*n*-ブタノール10重量部に溶解させ、接着力調整層（J）用塗工液を得た。

[0075] “MA-100”（カーボンブラック、三菱化学（株）製）23重量部、“ダイヤナール”（登録商標）BR-95（アルコール不溶性のアクリル樹脂、三菱レイヨン（株）製）1重量部、可塑剤“ATBC”（アセチルクエン酸トリブチル、（株）ジェイプラス製）6重量部およびジエチレングリコールモノエチルエーテルモノアセテート30重量部をあらかじめ混合させたものを、3本ロールミルを用いて混練分散させ、カーボンブラック分散液を調製した。カーボンブラック分散液に“アラルダイト6071”（エポキシ樹脂、旭チバ（株）製）20重量部、“ユーバン”（登録商標）62（メラミン樹脂、三井化学（株）製）27重量部、“ライトエステルP-1M”（リン酸モノマー、共栄社化学（株）製）0.7重量部およびメチルイソブチルケトン140重量部を添加し、30分間攪拌した。その後、固形分濃度が33重量%になるようにさらにメチルイソブチルケトンを追加し、感熱マスク層（I）用塗工液を得た。

[0076] “ゴーセノール”AL-06（ケン化度91～94モル%のポリビニルアルコール、日本合成化学工業（株）製）11重量部を水55重量部、メタノール14重量部、*n*-プロパノール10重量部および*n*-ブタノール10重量部に溶解させ、剥離補助層（K）用塗工液を得た。

[0077] 表面を粗面化処理されていない厚さ $100\mu\text{m}$ の“ルミラー”S10（ポリエステルフィルム、東レ（株）製）上に剥離補助層（K）用塗工液をバーコーターで乾燥膜厚が $0.25\mu\text{m}$ になるように塗布し、 100°C で25秒

間乾燥し、剥離補助層（K）／カバーフィルム（H）の積層体を得た。このようにして得られた積層体の剥離補助層（K）側に、感熱マスク層（I）用塗工液をバーコーターで乾燥膜厚が $2\mu\text{m}$ になるように塗布し、 140°C で30秒間乾燥し、感熱マスク層（I）／剥離補助層（K）／カバーフィルム（H）の積層体を得た。このようにして得られた積層体の感熱マスク層（I）側に、接着力調整層（J）用塗工液をバーコーターで乾燥後膜厚が $1\mu\text{m}$ になるように塗布し、 180°C で30秒間乾燥することで、接着力調整層（J）／感熱マスク層（I）／剥離補助層（K）／カバーフィルム（H）の構成を有するCTP版用のカバーフィルムH2を得た。このカバーフィルムH2（J／I／K／Hの積層体）の、カバーフィルムHの値をゼロとした光学濃度（オルソクロマチックフィルター、透過モード）は3.6であった。

[0078] [評価方法]

各実施例および比較例における評価は、次の方法で行った。

[0079] (1) 破断点伸度

$10\text{cm} \times 10\text{cm}$ の感光性樹脂組成物からなる厚さ $600\mu\text{m}$ のシート（感光性樹脂シート）をケミカル灯FL20SBL-360 20ワット（三菱電機オスラム（株）製）を備えた製版装置DX-A3（タカノ（株）製）で、大気下で、全面露光した（露光量： $2400\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）。次いで、製版装置のブラシを備えた現像槽で 25°C の水道水により1.5分間現像を行い、その後、 60°C で10分間乾燥した。再度ケミカル灯で、大気下で、全面露光（露光量： $2400\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）し、樹脂シートを作製した。その後、SD型レバー式試料裁断器（ダンベル（社）製）を用いて、平行部巾10mm、平行部長さ20mmを有する形状に断裁し、破断点伸度測定用シートを作製した。

[0080] その後、 100kgf のロードセルを備えた、テンシロン万能材料試験機RTM-100（オリエンテック（株）製）で、1cmのチャック間隔に測定用シートの平行部をセットし、 $100\text{mm}/\text{min}$ の速度で引っ張り、破断点伸度を測定した。

[0081] (2) 画像再現性

(i) アナログ版の場合

10 cm × 10 cm の感光性樹脂印刷版原版からカバーフィルム (H1) のポリエステルフィルムのみを剥離し (剥離後の感光性樹脂印刷版原版の最表面は乾燥膜厚 1 μm の部分ケン化ポリビニルアルコール層)、感度測定用グレースケールネガフィルムおよび画像再現性評価用ネガフィルム (150 線 4% 網点、φ 200 独立点を有する) を真空密着させ、ケミカル灯 FL 20 SBL-360 20 ワット (三菱電機オスラム (株) 製) でグレースケール感度 16 ± 1 段となる条件で露光した (主露光)。その後、現像液として水を用いて、現像液温 25 °C のブラシ式現像装置により現像し、60 °C で 10 分間乾燥した後、さらにケミカル灯 FL 20 SBL-360 20 ワット (三菱電機オスラム (株) 製) で主露光と同条件で後露光し、画像再現性評価用印刷版を得た。

[0082] (ii) CTP 版の場合

10 cm × 10 cm の感光性樹脂印刷版原版から CTP 版用カバーフィルム (H2) のポリエステルフィルムのみを剥離し (剥離後の感光性樹脂印刷版原版の最表面は剥離補助層 (K))、赤外線に発光領域を有するファイバーレーザーを備えた外面ドラム型プレートセッター “CDI SPARK” (エスコ・グラフィックス (株) 製) に、支持体側がドラムに接するように装着し、レーザー出力 9 kW、ドラム回転数 700 rpm の条件で、テストパターン (150 線 4% 網点、幅 50 μm の細線、φ 120 μm の独立点、300 μm 幅の抜き線を有する) を描画し、感熱マスク層 (I) から画像マスク (I-1) を形成した。その後、大気下においてケミカル灯 FL 20 SBL-360 20 ワット (三菱電機オスラム (株) 製) で感熱マスク層側から露光した (主露光)。なお、主露光の時間は、同じ感光性樹脂層を有するアナログ版の場合に要した主露光の時間の 2 倍とした。その後、現像液として水を用いて、現像液温 25 °C のブラシ式現像装置により現像し、60 °C で 10 分間乾燥した後、さらに主露光と同様の条件で後露光し、画像再現性

評価用印刷版を得た。

[0083] 得られた印刷版について、以下の方法で網点、独立点を評価した。

[0084] 網点：1 cm×1 cmの領域に形成された150線4%の網点を倍率20倍の拡大鏡を用いて観察し、ネガを密着した位置に網点が再現しているかどうかを以下の点数基準で判定し、4点以上であれば合格とした。

5：欠けなし

4：最外周部エリアの網点に欠けが見られる

3：最外周部および最外周から2列目のエリアに欠けが見られる

2：最外周から3列目を含む内部のエリアに欠けが見られる

1：全網点エリアの20%以上の面積に欠けが見られる。

[0085] 独立点：独立点3個を目視観察し、独立点が再現されている数を計数した。

[0086] (3) レリーフのクラック発生の評価

1 cm×3 cmのベタ部を有する印刷版5個を用いて、M-3印刷適性試験機（宮腰機械製作所（株）製）により300 μmの押し込み量で5万回、10万回、15万回、20万回回転させた後、印刷版のレリーフ表面を10倍の光学顕微鏡で観察し、100 μm以上のレリーフのクラックが発生した印刷版の個数を計数した。

[0087] (4) 色差

(2) で作製した樹脂印刷版の、現像により前記感光性樹脂層の非露光部分が除去された基板部分と、露光された感光性樹脂層が現像後にレリーフ層として残った部分のL*a*b*表色系色座標を色彩色差計CR-321（ミノルタ（株）製）を用いて測定した。なお、支持体にプラスチックシートを用いた印刷版材の測定は、白色紙（L*：92.37, a*：0.19, b*：-0.34）上にサンプル置き、L*a*b*表色系色座標を測定した。なお、得られた色座標から式（1）を用いて色差（ΔE*a b）を算出した。

[0088] 色差（ΔE*a b）が5～70の範囲内の場合、特に目視識別性に優れた樹脂印刷版と言える。

[0089] (実施例1)

＜感光性樹脂組成物1用の組成物溶液1の調整＞

攪拌用ヘラおよび冷却管を取り付けた3つ口フラスコ中に、表2の1に示す(A)成分及び(B)成分を添加し、“ソルミックス”(登録商標)H-11(アルコール混合物、日本アルコール(株)製)50重量部および水50重量部の混合溶媒を混合した後、攪拌しながら90℃2時間加熱し、(A)成分および(B)成分を溶解させた。70℃に冷却した後、その他の成分を添加し、30分攪拌し、感光性樹脂組成物1用の組成物溶液1を得た。

[0090] ＜感光性樹脂シート1の製造＞

ポリエステルフィルムに感光性樹脂組成物1用の組成物溶液1を流延させ、60℃で2時間乾燥し、フィルムを剥がして、650 μ mの感光性樹脂シート1を得た。感光性樹脂シート1の膜厚は、基板上に所定の厚みのスペーサーを置き、はみ出している部分の組成物溶液1を、水平な金尺で掻き出すことによって行った。

[0091] ＜感光性樹脂印刷版原版1の製造＞

得られた感光性樹脂組成物溶液を、前記易接着層(G1)を有する支持体(E1)に流延し、60℃で2.5時間乾燥した。このとき乾燥後の版厚(ポリエステルフィルム+感光性樹脂層)が0.95mmとなるよう調節した。このようにして得られた感光性樹脂層上に、水/エタノール=50/50(重量比)の混合溶剤を塗布し、表面に前記アナログ版用のカバーフィルム(H1)を圧着し、感光性樹脂印刷版原版を得た。得られた感光性樹脂印刷版原版を用いて、前記方法により印刷版の特性を評価した結果を表4に示す。なお、画像再現性の評価はアナログ版の場合の評価方法に従って行った。

[0092] (実施例2、4～9、比較例1～5)

感光性樹脂組成物の組成を表2および表3のとおり変更した以外は実施例1と同様にして、感光性樹脂シートおよび感光性樹脂印刷版原版を作製した。評価結果を表4および表5に示す。

[0093] (実施例3)

＜感光性樹脂シート 3 の製造＞

実施例 2 と同様に感光性樹脂シート 3 を作製した。

[0094] ＜感光性樹脂印刷版原版 3 の製造＞

C T P 版用のカバーフィルム（H 2）を用いる以外は実施例 2 と同様にして感光性樹脂印刷版原版 3 を作製した。得られた C T P 版の感光性樹脂印刷版原版を用いて、前記方法により印刷版の特性を評価した結果を表 4 に示す。なお、画像再現性の評価は C T P 版の場合の評価方法に従って行った。

[0095] （実施例 1 0）

前記易接着層（G 1）を有する支持体（E 1）上に水／エタノール＝5 0／5 0（重量比）の混合溶剤を塗布し、感光性樹脂シート 2 を圧着し、6 0℃で 2. 5 時間乾燥した。このとき乾燥後の版厚（ポリエステルフィルム＋感光性樹脂層）が 0. 9 5 m m となるよう調節した。このようにして得られた感光性樹脂層上に、水／エタノール＝5 0／5 0（重量比）の混合溶剤を塗布し、表面に前記アナログ版用のカバーフィルム（H 1）を圧着し、感光性樹脂印刷版原版を得た。得られた感光性樹脂印刷版原版を用いて、前記方法により印刷版の特性を評価した結果を表 4 に示す。なお、画像再現性の評価はアナログ版の場合の評価方法に従って行った。

[0096] （実施例 1 1）

＜感光性樹脂シート 1 1 の製造＞

染料を添加する以外は実施例 2 と同様に感光性樹脂シート 1 1 を作製した。

[0097] ＜感光性樹脂印刷版原版 1 1 の製造＞

染料を添加する以外は実施例 2 と同様にして感光性樹脂印刷版原版 1 1 を作製した。得られた感光性樹脂印刷版原版を用いて、前記方法により印刷版の特性を評価した結果を表 4 に示す。なお、画像再現性の評価はアナログ版の場合の評価方法に従って行った。

[0098] （実施例 1 2）

＜感光性樹脂シート 1 2 の製造＞

実施例 1 1 と同様に感光性樹脂シート 1 2 を作製した。

[0099] <感光性樹脂印刷版原版 1 2 の製造>

C T P 版用のカバーフィルム (H 2) を用いる以外は実施例 1 1 と同様に感光性樹脂印刷版原版 1 2 を作製した。得られた C T P 版の感光性樹脂印刷版原版を用いて、前記方法により印刷版の特性を評価した結果を表 4 に示す。なお、画像再現性の評価は C T P 版の場合の評価方法に従って行った。

(実施例 1 3)

<感光性樹脂シート 1 3 の製造>

実施例 1 1 と同様に感光性樹脂シート 1 3 を作製した。

[0100] <感光性樹脂印刷版原版 1 3 の製造>

得られた感光性樹脂組成物溶液を、前記易接着層 (G 2) を有する支持体 (E 2) に流延し、60℃で2.5時間乾燥した。このとき乾燥後の版厚 (ポリエステルフィルム+感光性樹脂層) が0.95mmとなるよう調節した。このようにして得られた感光性樹脂層上に、水/エタノール=50/50 (重量比) の混合溶剤を塗布し、表面に前記アナログ版用のカバーフィルム (H 1) を圧着し、感光性樹脂印刷版原版を得た。得られた感光性樹脂印刷版原版を用いて、前記方法により印刷版の特性を評価した結果を表 4 に示す。なお、画像再現性の評価はアナログ版の場合の評価方法に従って行った。

[0101]

[表2]

【表2】		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
(A)成分	A1	50	50	50	50	50	50	50	-	-	50	50	50	50
	A2	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-
	A3	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-
(B)成分		7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
重合可能なエチレン性二重結合を有する化合物	C1	5	10	10	-	-	-	-	-	-	10	10	10	10
	C2	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C3	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	C4	-	-	-	-	-	28	10	-	-	-	-	-	-
	C5	-	-	-	-	-	-	-	28	10	-	-	-	-
	C'1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C'2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C'3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C'4	12	7	7	7	7	-	7	-	7	7	7	7	7
	C'5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C'6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C'7	11	11	11	11	11	-	11	-	11	11	11	11	11
	2,2-ジメトキシ-1,1-ジフェニルエタン-1-オン	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
光重合開始剤	ペンタエリスリトールポリオキシシエチレンエーテル	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
可塑剤	N-(アンモニウムオキシ)-N-ニトロソフェニルアミン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
重合禁止剤	2,4-ジ-tert-ブチル-6-(5-クロロ-2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
紫外線吸収剤														
染料	C.I Acid Blue 90	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.02	0.02	0.02
基板		E1	E1	E1	E1	E1	E1	E1	E1	E1	E1	E1	E1	E2
カバーフィルム		アナログ版用	アナログ版用	CTP版用	アナログ版用	アナログ版用	アナログ版用	アナログ版用	アナログ版用	アナログ版用	アナログ版用	アナログ版用	CTP版用	アナログ版用

[0102]

[表3]

【表3】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
(A)成分	A1	50	50	50	50	57.5
	A2	-	-	-	-	-
	A3	-	-	-	-	-
(B)成分		7.5	7.5	7.5	7.5	-
重合可能なエチレン性二重結合を有する化合物	C1	-	-	-	-	10
	C2	-	-	-	-	-
	C3	-	-	-	-	-
	C4	-	-	-	-	-
	C5	-	-	-	-	-
	C'1	-	10	-	-	-
	C'2	-	-	10	-	-
	C'3	-	-	-	10	-
	C'4	12	7	7	7	7
	C'5	4	-	-	-	-
配合量(重量部)	C'6	1	-	-	-	-
	C'7	11	11	11	11	11
	光重合開始剤	2,2-ジメトキシ-1,1-ジフェニルエタン-1-オン	1.3	1.3	1.3	1.3
	可塑剤	ペンタエリスリトールポリオキシシエチレンエーテル	10	10	10	10
	重合禁止剤	N-(アンモニウムオキシ)-N-ニトロソフェニルアミン	0.2	0.2	0.2	0.2
	紫外線吸収剤	2,4-ジ-tert-ブチル-6-(5-クロロ-2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール	0.02	0.02	0.02	0.02

[0103]

[表4]

【表4】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
破断点伸度／％	285	358	358	325	399	1084	377	413	305	358	358	358	358
網点(点数)	5	5	5	3	5	2	5	2	5	5	5	5	5
独立点(独立点再現個数)	3	3	3	1	3	1	3	2	3	3	3	3	3
5万回	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10万回	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15万回	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20万回	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ΔE*ab	—	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	12	12	20

[0104] [表5]

【表5】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
破断点伸度／％		125	312	277	212	225
画像再現性	網点(点数)	5	2	3	3	5
	独立点(独立点再現個数)	3	0	1	0	3
レリーフクラック (クラック発生個数)	5万回	1	0	0	0	0
	10万回	4	0	0	1	1
	15万回	5	0	1	2	1
	20万回	5	0	2	3	3

請求の範囲

- [請求項1] (A) 反応性基を側鎖に有する変性部分ケン化ポリ酢酸ビニル、
(B) 塩基性窒素有するポリアミド、
(C) 分子量が300以下であり、5～7員環を有し、かつ重合可能なエチレン性二重結合を有する化合物、および
(D) 光重合開始剤、を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記(C) 分子量が300以下であり、5～7員環を有し、かつ重合可能なエチレン性二重結合を有する化合物の有する5～7員環が複素環であることを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記(C) 分子量が300以下であり、5～7員環を有し、かつ重合可能なエチレン性二重結合を有する化合物が、水酸基、カルボキシル基、およびアミノ基から選ばれる官能基を有することを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記(A) 反応性基を側鎖に有する変性部分ケン化ポリ酢酸ビニルが、部分ケン化ポリ酢酸ビニルと酸無水物とを反応させてカルボキシル基をポリマー側鎖に導入し、そのカルボキシル基に不飽和エポキシ化合物を反応させることにより反応性基を導入した変性部分ケン化ポリ酢酸ビニルである請求項1～3のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記(A) 反応性基を側鎖に有する変性部分ケン化ポリ酢酸ビニルが、酢酸ビニルと不飽和カルボン酸またはその塩、あるいは不飽和カルボン酸エステルとの共重合物をケン化して得られるケン化度60～90モル%のアニオン変性ポリビニルアルコールに不飽和エポキシ化合物を付加させてなる変性部分ケン化ポリ酢酸ビニルである、請求項1～3のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記(A) 反応性基を側鎖に有する変性部分ケン化ポリ酢酸ビニルが、部分ケン化ポリ酢酸ビニルと、N-メチロール基を有するアクリル

系化合物との反応により得られた変性部分ケン化ポリ酢酸ビニルである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[請求項7] 前記 (B) 塩基性窒素を有するポリアミドがピペラジン環をもつことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[請求項8] さらに水溶性トリフェニルメタン系染料を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[請求項9] 支持体上に請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を用いて形成した感光性樹脂層を有することを特徴とする感光性樹脂印刷版原版。

[請求項10] 請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物より形成した感光性樹脂層を、紫外線を用いて部分的に露光し、水を主成分とする現像液を用いた現像により前記感光性樹脂層の非露光部分を除去してレリーフ層を形成することを特徴とする樹脂印刷版の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070615

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/027(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/037(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i

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)

G03F7/027, G03F7/00, G03F7/037, G03F7/038

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 11-065115 A (Toray Industries, Inc.), 05 March 1999 (05.03.1999), entire text [cited in the present application] (Family: none)	1-10
A	JP 2004-294596 A (Toray Industries, Inc.), 21 October 2004 (21.10.2004), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2005-331811 A (Toray Industries, Inc.), 02 December 2005 (02.12.2005), entire text (Family: none)	1-10

☒ 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

"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
19 August, 2013 (19.08.13)

Date of mailing of the international search report
27 August, 2013 (27.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070615

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 56-032138 A (Toray Industries, Inc.), 01 April 1981 (01.04.1981), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 59-068734 A (Toray Industries, Inc.), 18 April 1984 (18.04.1984), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 57-045535 A (Unitika Ltd.), 15 March 1982 (15.03.1982), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 3-274558 A (Toray Industries, Inc.), 05 December 1991 (05.12.1991), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/027(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/037(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. G03F7/027, G03F7/00, G03F7/037, G03F7/038

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
A	JP 11-065115 A（東レ株式会社）1999.03.05, 全文（ファミリーなし） [出願において引用された]	1-10
A	JP 2004-294596 A（東レ株式会社）2004.10.21, 全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2005-331811 A（東レ株式会社）2005.12.02, 全文（ファミリーなし）	1-10

☒ 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

「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矛盾するものではなく、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

1 9 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

倉持 俊輔

2 H

3 2 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 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
A	JP 56-032138 A (東レ株式会社) 1981. 04. 01, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 59-068734 A (東レ株式会社) 1984. 04. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 57-045535 A (ユニチカ株式会社) 1982. 03. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 3-274558 A (東レ株式会社) 1991. 12. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-10