

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4166850号  
(P4166850)

(45) 発行日 平成20年10月15日 (2008.10.15)

(24) 登録日 平成20年8月8日 (2008.8.8)

(51) Int.Cl.

F I

<b>G03F</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03F</b>	<b>7/00</b>	<b>502</b>
<b>C08L</b>	<b>53/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C08L</b>	<b>53/02</b>	
<b>G03F</b>	<b>7/11</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03F</b>	<b>7/11</b>	<b>501</b>
<b>B41N</b>	<b>1/12</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B41N</b>	<b>1/12</b>	
<b>B41N</b>	<b>1/22</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B41N</b>	<b>1/22</b>	

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-263597

(22) 出願日 平成9年9月29日 (1997.9.29)

(65) 公開番号 特開平10-104832

(43) 公開日 平成10年4月24日 (1998.4.24)

審査請求日 平成16年9月29日 (2004.9.29)

(31) 優先権主張番号 196 39 767.7

(32) 優先日 平成8年9月27日 (1996.9.27)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(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、デラウェア州、ウイリミ  
ントン、マーケット・ストリート 100  
7

(74) 代理人 100077481

弁理士 谷 義一

(74) 代理人 100088915

弁理士 阿部 和夫

(74) 代理人 100105371

弁理士 加古 進

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光印刷版およびフレキシ印刷版

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体と、少なくとも1つの感光層と、少なくとも1つの熱可塑性エラストマー系ブロックコポリマーおよび少なくとも1つのフォトイニシエーターまたはフォトイニシエーター系を含むエラストマー層とを含んでなる感光印刷版であって、

前記ブロックコポリマーは、芳香族ビニル単位を含む2つ以上のポリマーブロックと、イソプレンおよび/またはイソプレン/ブタジエン単位を含む1つ以上のポリマーブロックとを含み、さらに、

前記ブロックコポリマーは、ビニル結合含有量が30から60重量パーセント、ガラス転移温度が20以下、 $\tan \delta$ の一次分散のピーク温度が30以下であることを特徴とする感光印刷版。

## 【請求項 2】

請求項1による感光印刷版から作成されることを特徴とするフレキシ印刷版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は支持体と、少なくとも1つの感光層と、少なくとも1つの熱可塑性エラストマー系ブロックコポリマーおよび少なくとも1つのフォトイニシエーターまたはフォトイニシエーター系を含むエラストマー層と、被覆層とを含んでなる感光印刷版並びにこの印刷版から作られるフレキシ印刷版に関するものである。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

感光印刷版(photopolymerizable printing plates) はフレキソ印刷版(flexographic printing forms) の作成に使用されることは公知である。印刷面は、感光層を画像生成可能に化学線にさらし、その後、露出せず光重合していない印刷版領域を除去することによって形成される。いくつかの例が下記の特許に見いだされる：DE - C 2 2 1 5 0 9 0、米国特許第 4, 2 6 6, 0 0 5 号、米国特許第 4, 3 2 0, 1 8 8 号、米国特許第 4, 1 2 6, 4 6 6 号および米国特許第 4, 4 3 0, 4 1 7 号。このような感光印刷版は普通は支持体、任意の接着層またはその他の下地層、1 つ以上の感光層、任意のエラストマー中間層、および被覆層からなる。

10

## 【 0 0 0 3 】

このような多層感光印刷版の好適製法は、あらかじめ押出した光重合組成物をカレンダーのニップに挿入し、支持体と被覆要素との間に圧延し、それらの間に感光層を形成するというプロセスである。EP - B 0 0 8 4 8 5 1 は被覆層と感光層との間に付加的エラストマー層を有する多層感光印刷版の製法を開示している。

## 【 0 0 0 4 】

感光層は重合結合剤類、光重合性モノマー類、フォトリソシエーター類、および付加的助剤、例えば可塑剤、充填剤、安定剤などを含む。重合結合剤は普通は、例えば DE - C 2 2 1 5 0 9 0 に記載されているような熱可塑性エラストマー系ブロックコポリマーである。これらは概して熱可塑性ブロック A とエラストマーブロック B をもつ A - B - A ブロックコポリマー、特にポリスチレン末端ブロックをもつ直鎖状(リニア)および放射状(ラジアル)ブロックコポリマー、例えばポリスチレン/ポリイソプレン/ポリスチレン、(ポリスチレン/ポリイソプレン)<sub>4</sub> Si、またはこれらに対応するブタジエンポリマー類などである。或る量のビニルを含むポリマー類を特殊の目的、例えば、特殊のモノマー類による印刷版特性の改善(EP 0 5 2 5 2 0 6)、またはモノマーを添加しない印刷版の製造などの目的に使用することも公知である。同様のブロックコポリマー並びに高速道路工学および自動車製造におけるそれらの使用が EP - B 0 3 6 2 8 5 0 に記載されている。しかし、ポリスチレン/ポリブタジエン/ポリスチレンおよびポリスチレン/ポリイソプレン/ポリスチレンブロックコポリマーがフレキソ印刷版の製造には好ましい。

20

## 【 0 0 0 5 】

それにもかかわらず、現在の最高技術水準の印刷型はフレキソ印刷の要求に合わないことが多い。特に、UV 硬化性インキを用いるとき、その印刷型はインキ構成成分に十分に耐えることができず、その成分は型の中に拡散する。これは層を厚くし、印刷型表面にある像の幾何学的形を変え、印刷中のショアー A 硬度を減少させる。これは印刷された画像に、好ましくない陽画像(positive image)要素の広がりとして、または細かい陰画像(negative image)要素の滲みだし(running) としてあらわれる。

30

## 【 0 0 0 6 】

## 【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、UV - 硬化性印刷インキに対する耐性が改善された、現在の最高技術水準の印刷型の上記の欠点を示さない、使用可能のフレキソ印刷版を、感光印刷版またはフレキソ印刷版の他の重要な特性に悪影響を与えることなく作成することを課題とする。

40

## 【 0 0 0 7 】

## 【課題を解決するための手段】

この問題は驚くべきことに、支持体と、少なくとも 1 つの感光層と、少なくとも 1 つの熱可塑性エラストマー系ブロックコポリマーおよび少なくとも 1 つのフォトリソシエーターまたはフォトリソシエーター系を含むエラストマー層と、被覆層とからなる感光印刷版によって解決する。エラストマー層は、芳香族モノマー類から合成される 2 つ以上のポリマーブロックと、イソプレンおよび/またはイソプレン/ブタジエン単位から合成される 1 つ以上のポリマーブロックを含んでなる少なくとも 1 つの熱可塑性エラストマー性ブロックコポリマーを含む。そのブロックコポリマーは 7 0 重量% 以下のビニル結合を含み、

50

ガラス転移温度は20以下、 $\tan$ の一次分散のピーク温度は30以下である。フレキシ印刷版はこのような感光印刷版から作られる。

【0008】

【発明の実施の形態】

感光印刷版は支持体と、少なくとも1つの感光層と、少なくとも1つの熱可塑性エラストマー系ブロックコポリマーおよび少なくとも1つのフォトイニシエーターまたはフォトイニシエーター系を含むエラストマー層と、被覆層とからなる。エラストマー層は、芳香族モノマーから合成される2つ以上のポリマーブロックと、イソプレンおよび/またはイソプレン/ブタジエン単位から合成される1つ以上のポリマーブロックとからなる少なくとも1つの熱可塑性エラストマー系ブロックコポリマーを含む。このブロックコポリマーは70重量%以下のビニル結合を含み、20以下のガラス転移温度および30以下の $\tan$ の一次分散のピーク温度を有する。驚くべきことに、本発明のポリマー類の使用はフレキシ印刷版のUV硬化性印刷インキに対する耐性を著しく高めた。さらに、本発明の原料から作られる印刷型は良いインキ移動を示す。

【0009】

本発明のブロックコポリマー類は、芳香族モノマーから合成される2つ以上のブロックと、イソプレンおよび/またはイソプレン/ブタジエン単位から合成される1つ以上のブロックとを含む熱可塑性エラストマー系ブロックコポリマー類である。ポリスチレンブロックおよびポリイソプレンブロックが好ましい。ポリスチレン/ポリイソプレン/ポリスチレン三重ブロックコポリマー類が特に好ましい。

【0010】

本発明のブロックコポリマー類のビニル結合含量は70重量%を超えず、好適には30~60重量%であり、EP-B0362850に記載されているようにNMR(核磁気共鳴)スペクトルによって測定される。本発明のポリマーのガラス転移温度は20以下であり、好適には-20ないし+10である。 $\tan$ の一次分散のピーク温度は30以下であり、好適には-10ないし+25である。これはEP-B0362850に記載されているようにオリエンテック社(Orientec Corp.)のレオビブロン(登録商標: Rheovibron)機器を用いる粘弾性測定から決定される。本発明のポリマー類のポリスチレン含量は10~30重量%、より好適には15~25重量%である。これらのポリマーの平均分子量 $M_n$ は30,000~280,000、より好適には60,000~220,000である。芳香族ブロックの平均分子量 $M_n$ は3,000~40,000であり、ビニル基を含むエラストマーブロックのそれは10,000~200,000である。

本発明のポリマーは単独で、または20重量%ビニル結合を含む他の熱可塑性エラストマー系ブロックコポリマーとの混合物として用いることができる。ポリマー混合物がより好ましい。この場合、本発明のポリマーの量は重合結合剤の総量の20重量%以上、より好適には20~80重量%である。エラストマー層の結合剤の総量は50~95重量%である。

【0011】

その他の特殊の適切なブロックコポリマー類はDE-C2215090、米国特許第4,320,188号、米国特許第4,197,130号、米国特許第4,430,417号、または米国特許第4,162,919号に記載されている。特に、ポリスチレン末端ブロックをもつ直鎖状(リニア)および放射状(ラジアル)のブロックコポリマー、例えばポリスチレン/ポリイソプレン/ポリスチレン、(ポリスチレン/ポリイソプレン)<sub>4</sub>Si、またはこれらに対応するブタジエンポリマー類は、本発明の結合剤と相い容れる限り、結合剤として適している。ポリイソプレンを含むポリマー類が特に好ましい。ブロックコポリマー類の平均分子量 $M_n$ は普通は80,000と300,000との間であり、好適には100,000と250,000の間である。ポリスチレンの比率が10~40重量%であるのが好都合であり、15~30重量%の比率が特に好適である。

【0012】

エラストマー層は普通はフォトイニシエーターまたはフォトイニシエーター系、例えばメ

10

20

30

40

50

チルベンゾイン、ベンゾインアセテート、ベンゾフェノン、ベンジルジメチルケタール、およびエチルアントラキノン / 4, 4 - ビス (ジメチルアミノ) - ベンゾフェノンなどを含む。E P - B 0 8 4 8 5 1 に記載されているように、色素、充填剤、可塑剤などをその他の添加剤として用いることができる。

【 0 0 1 3 】

本発明のエラストマー層は、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、アルコールなどの溶媒から、またはこれら溶媒の混合物から注型することによって、または例えばポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはポリエチレンテレフタレートなどの一般的被覆層上に直接押出被覆することによって作られる。その層をその後乾燥する。層の厚さは 0 . 0 1 ~ 0 . 5 mm、より好適には 0 . 0 2 5 ~ 0 . 1 2 mm である。

10

【 0 0 1 4 】

現像液によって除去できる任意の、薄い、非接着性ポリマーが被覆層とエラストマー層の間におかれる。ポリアミド、エチレン / 酢酸ビニルコポリマー類、または透明で引裂き抵抗をもつフィルムを形成する類似のポリマー類が好ましい。層の厚さは 0 . 0 0 2 5 ~ 0 . 0 3 8 mm である。

【 0 0 1 5 】

本発明のエラストマー層の特別の利点は、改質組成物をもつ特殊の感光印刷版を作らなくてよいことである。市販の感光印刷版を用い、そこに付加的印刷層を塗布しさえすればよいのである。こうして UV インキで使用するためのこのようなフレキシソ印刷版の作成は比較的簡単でより経済的である。

20

【 0 0 1 6 】

印刷版の感光層は通常、例えば D E - C 2 2 1 5 0 9 0、米国特許第 4, 3 2 0, 1 8 8 号、米国特許第 4, 1 9 7, 1 3 0 号、米国特許第 4, 4 3 0, 4 1 7 号、または米国特許第 4, 1 6 2, 9 1 9 号に記載されているブロックコポリマーを含む。特に、ポリスチレン末端ブロック、例えばポリスチレン / ポリイソブレン / ポリスチレン、( ポリスチレン / ポリイソブレン )<sub>4</sub> S i など、またはこれらに対応するブタジエンポリマーを有する直鎖状 ( リニア ) - および放射状 ( ラジアル ) ブロックコポリマー類が結合剤として適する。これらブロックコポリマーの平均分子量  $M_n$  は普通は 8 0, 0 0 0 ないし 3 0 0, 0 0 0 で、より好適には 1 0 0, 0 0 0 ないし 2 5 0, 0 0 0 である。ポリスチレンの割合は 1 0 ~ 4 0 重量 % であるのが好ましく、1 5 ~ 3 0 重量 % 含量がとくに好ましい。

30

【 0 0 1 7 】

感光層のエチレン性不飽和化合物は、一不飽和または多不飽和モノマー類、例えば、アクリル酸 - またはメタクリル酸の、一官能性または多官能性アルコール、アミン、アミノアルコールまたはヒドロキシエーテルおよびヒドロキシエステルとのエステル類またはアミド類などである。D E - C 3 7 4 4 2 4 3 および D E - A 3 6 3 0 4 7 4 に記載されているような一不飽和及び多不飽和化合物の混合物も適している。付加重合可能化合物の例はブチルアクリレート、イソデシルアクリレート、テトラデシルアクリレート、2 - ヘキシルオキシエチルアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、トリメチルプロパントリアクリレートおよびジペンタエリトリールモノヒドロキシペンタクリレートである。

40

感光層はさらに、公知のフォトイニシエーター類の 1 つ、またはフォトイニシエーター系を含む。例えばメチルベンゾイン、ベンゾインアセテート、ベンゾフェノン、ベンジルジメチルケタール、またはエチルアントラキノン / 4, 4 - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノンなどである。

【 0 0 1 8 】

感光層は 6 0 ~ 9 5 重量 % の結合剤または結合剤混合物、5 ~ 3 0 重量 % のモノマーまたはモノマー混合物、および 0 . 5 ~ 5 重量 % の開始剤を含むのが一般的である。それは、その他の助剤、例えば充填剤、染料、抗酸化剤、オゾン亀裂防止剤、熱重合阻止剤、および可塑剤の通常量を含むことができる。

50

## 【0019】

本発明の感光印刷版の適切な支持体は、例えば種々の皮膜形成性合成ポリマーシートである。任意に接着層および／または抗ハレーション層を有するポリエステルおよびポリエステル／ポリアミドシートが好ましく、ポリエチレンテレフタレートシートが特に好ましい。

## 【0020】

感光印刷版の好適製法は、光重合性組成物を支持体と被覆要素との間に押出し、それから圧延することによる。この方法はEP-B1084851に記載されている。被覆要素は既述のように被覆層、本発明によるエラストマー層および任意に柔軟性ポリマー層を含んでなる。

10

## 【0021】

感光印刷版は一般的方法によってネガを通して像が出るように露光させる。感光印刷版の被覆層は通常は、画像生成のために露光する前に除去される。フレキシ印刷版を作るためにはいかなる種類およびいかなるソースの化学線を用いてもよい。適切な照射源は例えば水銀灯、紫外線を放出する特殊の燐をもった白熱電球、アルゴン白熱電球、およびフオトランプである。これらのなかで最も適するのは水銀灯、特に紫外線ランプおよび紫外線蛍光灯である。

## 【0022】

画像生成のための露光の前または後に裏面全体を露光することができる。この露光は拡散性でも方向性でもよい。露光源は画像生成のための露光に一般的に使用するいかなる線源でもよい。

20

## 【0023】

印刷版の光重合しない領域は適した現像液で洗い流すことができる。それらの例は脂肪族または芳香族炭化水素、例えばn-ヘキサン、石油エーテル、水素化石油フラクション、リモネンまたはその他のテルペン類、トルエン、イソプロピルベンゼンなど；ケトン類、例えばメチルエチルケトン；ハロゲン化炭化水素、例えばクロロホルム、トリクロロエタン、またはテトラクロロエチレン；エステル類、例えば酢酸エステル、アセト酢酸エステル；またはこれら溶媒の混合物である。表面活性剤またはアルコールなどの添加剤は構成成分となり得る。乾燥後、生成した印刷型を後露光または化学的になんらかの順序で後処理して不粘着性の印刷面を作ることができる。

30

本発明の好ましい態様を以下に示す。

(1) 支持体と、少なくとも1つの感光層と、少なくとも1つの熱可塑性エラストマー系ブロックコポリマーおよび少なくとも1つのフォトイニシエーターまたはフォトイニシエーター系を含むエラストマー層と、被覆要素とからなる感光印刷版であって、前記エラストマー層は、芳香族ビニル単位を含む2つ以上のポリマーブロックと、イソプレンおよび／またはイソプレン／ブタジエン単位を含む1つ以上のポリマーブロックとからなる少なくとも1つの熱可塑性エラストマー系ブロックコポリマーを含み、さらに、前記熱可塑性エラストマー系ブロックコポリマーは、ビニル結合含有量が70パーセント、ガラス転移温度が20以下、 $\tan \delta$ の一次分散のピーク温度が30以下であることを特徴とする感光印刷版。

40

(2) 前記熱可塑性エラストマー系ブロックコポリマーのビニル結合含量が40重量%以下であることを特徴とする(1)記載の感光印刷版。

(3) 前記熱可塑性エラストマー系ブロックコポリマーがポリスチレン／ポリイソブレン／ポリスチレン三重ブロックコポリマーであることを特徴とする(1)記載の感光印刷版。

(4) 前記熱可塑性エラストマー系ブロックコポリマーのポリスチレン含量が10～30重量%であることを特徴とする(1)記載の感光印刷版。

(5) 前記熱可塑性エラストマー系ブロックコポリマーのガラス転移温度が0以下であることを特徴とする(1)記載の感光印刷版。

(6) ビニル含量が20重量%以下であるポリスチレン／ポリイソブレン／ポリスチ

50

レンブロックコポリマーを、付加的結合剤として用いることを特徴とする(1)記載の感光印刷版。

(7) 前記熱可塑性エラストマー系ブロックコポリマーの量がエラストマー層の重合結合剤の総量の20～80重量%であることを特徴とする(1)記載の感光印刷版。

(8) 前記感光層と前記被覆要素との間に付加的重合保護層が存在することを特徴とする請求項1記載の感光印刷版。

(9) (1)記載の感光印刷版から作成されることを特徴とするフレキシソ印刷版。

【0024】

【実施例】

以下の実施例は本発明を説明するためのものである。部およびパーセントは特に記載がない限り重量であらわされる。重合体の平均分子量は数平均分子量、 $M_n$ 、として記される。

【0025】

(実施例1)

35 $\mu$ m厚さのエラストマー層は、ビニル結合含量37%、ガラス転移温度-17 $^{\circ}$ C、tan $\delta$ のピーク温度-3 $^{\circ}$ C、ポリスチレン含量20%を有するVS-3の商標で販売されているポリスチレン/ポリイソブレン/ポリスチレン三重ブロックコポリマー(クラレ、日本)とカリフレックス(登録商標:Cariflex)1107の商標で販売されているポリスチレン/ポリイソブレン/ポリスチレン直鎖状ブロックコポリマー(シェル社)との結合剤混合物96.5%(結合剤比率は表1に示す)と、イルガキュア(Irgacure)651を3%と、市販青色色素0.5%とからなる組成物を、スリットコーターから注型し、その後乾燥することによって作成した。これらの層に、デュポン社から販売されるシレル(登録商標:Cyrel)フレキシソ印刷版の感光層上で熱および圧力をかけた。これらの印刷版を一般的方法(すなわち露光、洗浄、および後露光)で処理してフレキシソ印刷版とした。3 $\times$ 3cm片をその固体から切り取った。サンプル1、2(a)、2(b)、および2(c)を24時間UVインキ(ハートマン社からのマゼンタ)ではみ出すように被覆し、きれいにし、再び測定した。各サンプルのパーセント重量増加および厚さ増加を表1に列挙する。

【0026】

【表1】

	材 料		重量増加%	厚さ増加 (μm)
1	エラストマー層なし		1. 7 8	2 7
2	エラストマー層あり			
	結合剤比率			
	VS-3%	1 1 0 7%		
a)	3. 5	1	1. 2 3	4
b)	2	1	1. 2 8	1 5
c)	1. 6	1	1. 3 2	1 5

---

フロントページの続き

(72)発明者 ディートマール デュデック

ドイツ連邦共和国 6 3 2 2 5 ランゲン ウーランドシュトラッセ 1 1

(72)発明者 コンラッド ハイנטツ

ドイツ連邦共和国 6 3 3 0 3 ドライアイヒ ロイターブファード 4 1

(72)発明者 ベルンド ストラック

ドイツ連邦共和国 6 3 3 0 3 ドライアイヒ アム ヘーゲルツバウム 1 7

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 特開平 0 8 - 2 0 8 8 6 9 ( J P , A )

特開平 0 5 - 0 9 4 0 1 5 ( J P , A )

特開平 0 2 - 3 0 0 2 1 8 ( J P , A )

特開平 0 5 - 2 1 6 2 2 5 ( J P , A )

特開平 0 8 - 2 3 4 4 3 9 ( J P , A )

特開平 0 8 - 0 7 3 7 0 0 ( J P , A )

特開昭 6 1 - 1 4 9 9 4 5 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/00

B41N 1/12

B41N 1/22

C08L 53/02

G03F 7/11