

(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 9 月 25 日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/148548 A1

- (51) 国際特許分類:
B41N 1/12 (2006.01) *G03F 7/36* (2006.01)
B41C 1/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057518
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 19 日(19.03.2014)
- (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 2013-055892 2013 年 3 月 19 日(19.03.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: ▲濱▼田 和博(HAMADA Kazuhiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 野口 恭弘(NOGUCHI Yasuhiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 1 6 番 4 号 アーバン虎ノ門ビル 野口特許事務所 Tokyo (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, IR, 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, SA, 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: RESIN COMPOSITION FOR LASER ENGRAVING, METHOD FOR PRODUCING FLEXOGRAPHIC PRINTING ORIGINAL PLATE FOR LASER ENGRAVING, FLEXOGRAPHIC PRINTING ORIGINAL PLATE, METHOD FOR MAKING FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATE, AND FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATE

(54) 発明の名称: レーザー彫刻用樹脂組成物、レーザー彫刻用フレキソ印刷版原版の製造方法、フレキソ印刷版原版、フレキソ印刷版の製版方法及びフレキソ印刷版

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a resin composition for laser engraving, which exhibits excellent rinsing properties with respect to engraving dust that is produced during laser engraving, and which provides a printing plate that has excellent ink resistance to various inks; a flexographic printing original plate which uses this resin composition for laser engraving; a method for producing this flexographic printing original plate; a flexographic printing plate; and a method for making a flexographic printing plate. A resin composition for laser engraving according to the present invention is characterized by containing a thermoplastic elastomer that is obtained by addition polymerization (component (A)), a polymerizable compound (component (B)), and a polymerization initiator (component (C)). This resin composition for laser engraving is also characterized in that the component (A) has a monomer unit having a hydrophilic group and the content of the monomer unit is 1-50% by mole relative to all the monomer units of the component (A).

(57) 要約: レーザー彫刻時に発生する彫刻カスのリンス性に優れ、得られる版の各種インキに対するインキ耐性に優れるレーザー彫刻用樹脂組成物、上記レーザー彫刻用樹脂組成物を用いたフレキソ印刷版原版及びその製造方法、並びに、フレキソ印刷版及びその製版方法を提供することを目的とする。本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物は、(成分 A) 付加重合により得られた熱可塑性エラストマーと、(成分 B) 重合性化合物と、(成分 C) 重合開始剤と、を含有し、成分 A が、親水性基を有するモノマー単位を有し、前記モノマー単位の含有量が、成分 A の全モノマー単位に対し、1~50 モル%であることを特徴とする。

WO 2014/148548 A1

明 細 書

発明の名称：

レーザー彫刻用樹脂組成物、レーザー彫刻用フレキシ印刷版原版の製造方法、フレキシ印刷版原版、フレキシ印刷版の製版方法及びフレキシ印刷版

技術分野

[0001] 本発明は、レーザー彫刻用樹脂組成物、レーザー彫刻用フレキシ印刷版原版の製造方法、フレキシ印刷版原版、フレキシ印刷版の製版方法及びフレキシ印刷版に関する。

背景技術

[0002] レリーフ形成層をレーザーにより直接彫刻し製版する、いわゆる「直彫りCTP方式」が多く提案されている。この方式では、フレキシ原版に直接レーザーを照射し、光熱変換により熱分解及び揮発を生じさせ、凹部を形成する。直彫りCTP方式は、原画フィルムを用いたレリーフ形成と異なり、自由にレリーフ形状を制御することができる。このため、抜き文字の如き画像を形成する場合、その領域を他の領域よりも深く彫刻する、又は、微細網点画像では、印圧に対する抵抗を考慮し、ショルダーをつけた彫刻をすることなども可能である。この方式に用いられるレーザーは高出力の炭酸ガスレーザーが用いられることが一般的である。炭酸ガスレーザーの場合、全ての有機化合物が照射エネルギーを吸収して熱に変換できる。一方、安価で小型の半導体レーザーが開発されてきているが、これらは可視及び近赤外光であるため、上記レーザー光を吸収して熱に変換することが必要となる。

従来のレーザー彫刻用樹脂組成物としては、例えば、特許文献1～4に記載のものが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011-148299号公報

特許文献2：特開2005-47947号公報

特許文献3：特開2011-102027号公報

特許文献4：特開2011-136430号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明の目的は、レーザー彫刻時に発生する彫刻カスのリンス性に優れ、得られる版の各種インキに対するインキ耐性に優れるレーザー彫刻用樹脂組成物、上記レーザー彫刻用樹脂組成物を用いたフレキソ印刷版原版及びその製造方法、並びに、フレキソ印刷版及びその製版方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明の上記課題は、以下の<1>、<11>、<13>、<15>、<16>、<19>又は<20>により解決された。好ましい実施形態である<2>～<10>、<12>、<14>、<17>及び<18>と共に列記する。

<1>（成分A）付加重合により得られた熱可塑性エラストマーと、（成分B）重合性化合物と、（成分C）重合開始剤と、を含有し、成分Aが、親水性基を有するモノマー単位を有し、上記モノマー単位の含有量が、成分Aの全モノマー単位に対し、1～50モル%であることを特徴とするレーザー彫刻用樹脂組成物、

<2>成分Aが、スチレン系熱可塑性エラストマーである、上記<1>に記載のレーザー彫刻用樹脂組成物、

<3>成分Aが、スチレンーブタジエン系共重合体である、上記<1>又は<2>に記載のレーザー彫刻用樹脂組成物、

<4>成分Aが、エチレン性不飽和結合を有する、上記<1>～<3>のいずれか1つに記載のレーザー彫刻用樹脂組成物、

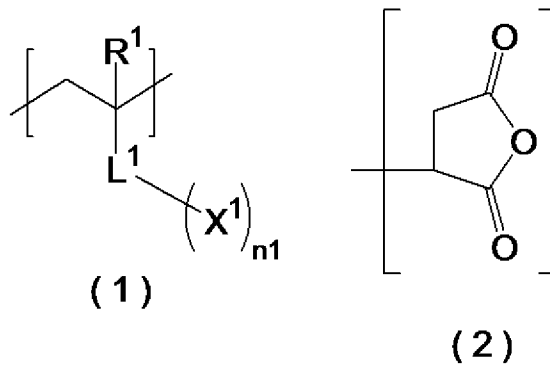
<5>上記親水性基が、カルボキシル基、ヒドロキシ基、酸無水物基、アルコキシカルボニル基、アミド基、モノアルキルアミド基、ジアルキルアミド基、及び、アルキルチオカルボニル基よりなる群から選ばれた基である、

上記＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載のレーザー彫刻用樹脂組成物、

＜６＞上記親水性基が、カルボキシル基である、上記＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載のレーザー彫刻用樹脂組成物、

＜７＞上記親水性基を有するモノマー単位が、下記式（１）又は式（２）のいずれかで表されるモノマー単位である、上記＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載のレーザー彫刻用樹脂組成物、

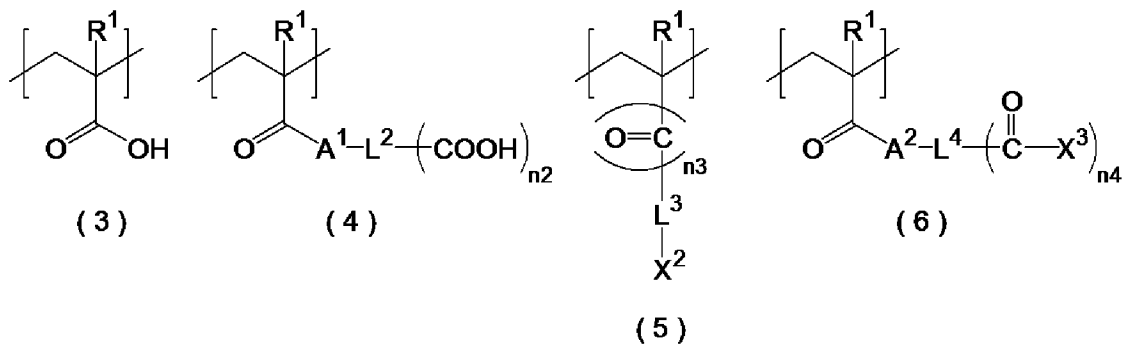
[0006] [化1]



（式（１）中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 L^1 は単結合又は（ $n1 + 1$ ）価の連結基を表し、 X^1 はそれぞれ独立に、親水性基を表し、 $n1$ は１以上の整数を表す。）

[0007] ＜８＞上記式（１）で表されるモノマー単位が、下記式（３）～式（６）のいずれかで表されるモノマー単位である、上記＜７＞に記載のレーザー彫刻用樹脂組成物、

[0008] [化2]



（式（３）～式（６）中、 R^1 はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 A^1 は酸素原子又は $-\text{NR}^2-$ を表し、 R^2 は水素原子又は炭素数１～１０の

一価の炭化水素基を表し、 L^2 は $-O(C=O)-$ で表されるエステル結合を含む($n_2 + 1$)価の有機連結基を表し、 n_2 は1～5の整数を表し、 L^3 は炭素数1～40のアルキレン基、炭素数2～40のアルキレンオキシ基、炭素数4～40のポリアルキレンオキシ基を表し、 X^2 はヒドロキシ基又はカルボキシル基を表し、 n_3 は0又は1を表し、 A^2 は単結合、 $-O-$ 、 $-NR^3-$ 又は二価の炭化水素基を表し、 R^3 は水素原子又は炭素数1～10の一価の炭化水素基を表し、 L^4 は芳香環基又はシクロ環基を表し、 X^3 は $-NR^4R^5$ 、 $-SR^6$ 又は $-OR^7$ を表し、 $R^4 \sim R^7$ はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、 n_4 は1～5の整数を表す。))

[0009] <9>上記親水性基を有するモノマー単位が、上記式(1)で表されるモノマー単位である、上記<7>又は<8>に記載のレーザー彫刻用樹脂組成物、

<10>(成分D)光熱変換剤を更に含有する、上記<1>～<9>のいずれか1つに記載のレーザー彫刻用樹脂組成物、

<11>上記<1>～<10>のいずれか1つに記載のレーザー彫刻用樹脂組成物からなるレリーフ形成層を熱及び／又は光により架橋した架橋レリーフ形成層を有するレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版、

<12>上記架橋を熱により行う、上記<11>に記載のレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版、

<13>上記<1>～<10>のいずれか1つに記載のレーザー彫刻用樹脂組成物からなるレリーフ形成層を形成する層形成工程、及び、上記レリーフ形成層を熱及び／又は光により架橋し、架橋レリーフ形成層を有するフレキシ印刷版原版を得る架橋工程、を含むことを特徴とするレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版の製造方法、

<14>上記架橋工程において、熱により架橋する、上記<13>に記載のレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版、

<15>上記<11>若しくは<12>に記載のレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版又は上記<13>若しくは<14>に記載の製造方法により得ら

れたレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版をレーザー彫刻し、レリーフ層を形成する彫刻工程、を含むフレキシ印刷版の製版方法、

<16><11>又は<12>に記載のレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版を準備する工程、及び、上記架橋レリーフ形成層をレーザー彫刻し、レリーフ形成層を形成する彫刻工程、を含む、フレキシ印刷版の製版方法、

<17>上記彫刻工程後、上記レリーフ層表面を水系リンス液によりリンスするリンス工程を更に含む、上記<15>又は<16>に記載のフレキシ印刷版の製版方法、

<18>上記水系リンス液のpHが、10以上である、上記<17>に記載のフレキシ印刷版の製版方法、

<19>上記<15>～<18>のいずれか1つに記載のフレキシ印刷版の製版方法により製造されたフレキシ印刷版、

<20><1>～<10>のいずれか1つに記載のレーザー彫刻用樹脂組成物のレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版のレリーフ形成層における使用。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、レーザー彫刻時に発生する彫刻カスのリンス性に優れ、得られる版の各種インキに対するインキ耐性に優れるレーザー彫刻用樹脂組成物、上記レーザー彫刻用樹脂組成物を用いたフレキシ印刷版原版及びその製造方法、並びに、フレキシ印刷版及びその製版方法を提供することができた。

発明を実施するための形態

[0011] なお、本発明において、数値範囲を表す「下限～上限」の記載は、「下限以上、上限以下」を表し、「上限～下限」の記載は、「上限以下、下限以上」を表す。すなわち、上限及び下限を含む数値範囲を表す。また、「質量部」及び「質量%」との記載は、それぞれ、「重量部」及び「重量%」と同義である。

また、本発明において、(メタ)アクリロイル基とは、アクリロイル基及びメタクリロイル基の双方又はいずれかを意味する。

更に、本発明において、「（成分A）付加重合により得られた熱可塑性エラストマー」等を単に「成分A」等ともいう。

本発明において、以下に説明する好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0012] （レーザー彫刻用樹脂組成物）

本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物（以下、単に「樹脂組成物」ともいう。）は、（成分A）付加重合により得られた熱可塑性エラストマーと、（成分B）重合性化合物と、（成分C）重合開始剤と、を含有し、成分Aが、親水性基を有するモノマー単位を有し、上記モノマー単位の含有量が、成分Aの全モノマー単位に対し、1～50モル%であることを特徴とする。

[0013] なお、本明細書では、フレキシ印刷版原版の説明に関し、上記成分A～成分Cを含有し、レーザー彫刻に供する画像形成層としての、表面が平坦な層であり、かつ未架橋の架橋性層をレリーフ形成層といい、上記レリーフ形成層を架橋した層を架橋レリーフ形成層といい、これをレーザー彫刻して表面に凹凸を形成した層をレリーフ層という。

以下、本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物の構成成分について説明する。

[0014] （成分A）付加重合により得られた熱可塑性エラストマー

本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物は、（成分A）付加重合により得られた熱可塑性エラストマー（以下、単に「熱可塑性エラストマー」ともいう。）を含有し、成分Aが、親水性基を有するモノマー単位を有し、上記親水性基を有するモノマー単位の含有量が、成分Aの全モノマー単位に対し、1～50モル%であることを特徴とする。

上記付加重合としては、特に制限はなく、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などが例示できる。

熱可塑性エラストマーは、高温時では可塑化、流動し、常温ではゴム弾性を示す材料である。熱可塑性エラストマーは常温において、微細に分散した多相構造を形成する。大部分の熱可塑性エラストマーでは、各相はブロック共重合又はグラフト共重合で化学的に結合している。化学的結合がない場合

には十分に微細な分散状態を形成している。成分Bとしては、各相が化学的に結合した熱可塑性エラストマーが好ましく、ブロック共重合体がより好ましい。ブロック共重合体の分子構造は、ポリエーテル又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示さないハードセグメントからなる。そして、上記ハードセグメントの相とソフトセグメントの相とが微細に分散した多相構造を形成する。ハードセグメントが形成する相としては凍結相、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。

[0015] このような熱可塑性エラストマーは、常温でゴム弾性を示す。そのため、印刷時に被印刷物の凹凸に応じて変形可能なためインキ着肉性に優れ、かつ被印刷物から離れた後は元の形状が復元されるため耐刷性に優れる。更に、熱可塑性エラストマーは、加熱によって流動性が発現することから、素材の混合など取扱いが容易である。以上の理由から、熱可塑性エラストマーは、本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物を、例えば、フレキソ版などの可撓性を必要とするフレキソ印刷版の製造に適用する場合に好適である。

[0016] フレキソ印刷版の耐刷性及び硬度の観点から、熱可塑性エラストマー中におけるハードセグメントの割合は、10～70質量%が好ましく、15～60質量%がより好ましい。

熱可塑性エラストマーは、柔軟性とゴム弾性発現の観点から、ガラス転移温度（ T_g ）が20℃以下のポリマーであることが好ましく、0℃以下のポリマーであることがより好ましい。熱可塑性エラストマーは、耐刷性の観点から、融点（ T_m ）が70℃以上のポリマーであることが好ましく、100℃以上のポリマーであることがより好ましい。

[0017] 熱可塑性エラストマーとしては、スチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ニトリル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、塩素化ポリエチレン架橋体等を挙げることができ、中でも、スチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマーが好ましく、スチレン系熱可塑

性エラストマーがより好ましい。なお、本発明における熱可塑性エラストマーには、天然ゴムは含まれない。これらの熱可塑性エラストマーのレーザー彫刻感度を向上させる目的で、エラストマーの主鎖に、カルバモイル基、カーボネート基等の易分解性官能基を導入したものを用いることもできる。また、熱可塑性ポリマーと上記熱分解性ポリマーと混合して用いてもよい。

[0018] スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、スチレン系モノマーに由来するモノマー単位を主体とする重合体ブロック（ハードセグメント）と、共役ジエン化合物に由来するモノマー単位を主体とするブロック（ソフトセグメント）とのブロック共重合体、及び、スチレン及び共役ジエンを少なくとも共重合した共重合体（スチレンー共役ジエン系共重合体）を例示することができる。

スチレン系モノマーとしては、スチレン及び少なくとも1つの置換基（ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基）により任意の位置で置換されたスチレン誘導体が挙げられる。具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン又は t -ブチルスチレンが挙げられ、中でもスチレンが好ましい。

共役ジエン化合物としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、2,3-ジメチルブタジエンが挙げられる。中でも、ブタジエン、イソプレンが好ましく、ブタジエンが特に好ましい。

これらは1種類のみを使用してもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

スチレン系熱可塑性エラストマーとして、具体的には、スチレンーブタジエンースチレン共重合体（SBS）、スチレンーイソプレンースチレン共重合体（SIS）、スチレンーエチレン／ブチレンースチレン共重合体（SEBS）、スチレンーエチレン／プロピレンースチレン共重合体（SEPS）又はスチレンーエチレンーエチレン／プロピレンースチレン共重合体（SEEPS）等が挙げられる。中でも、SIS、SBSが好ましく、SBSが特に好ましい。

[0019] 成分Aは、エチレン性不飽和結合を有することが好ましく、主鎖内部にエチレン性不飽和結合を有することがより好ましく、共役ジエン由来のエチレン性不飽和結合を有することが更に好ましい。上記態様であると、得られるフレキソ印刷版の各種インキに対するインキ耐性により優れる。

また、成分Aは、スチレンー共役ジエン系共重合体であることが好ましく、スチレンーブタジエン系共重合体、スチレンーイソプレン系共重合体であることがより好ましく、スチレンーブタジエンー（メタ）アクリル酸共重合体、又は、スチレンーイソプレンー（メタ）アクリル酸共重合体であることが特に好ましい。上記態様であると、得られるフレキソ印刷版の各種インキに対するインキ耐性により優れる。

[0020] 成分Aにおける上記親水性基を有するモノマー単位の含有量は、成分Aの全モノマー単位に対し、1～50モル%であり、2～45モル%であることが好ましく、2～40モル%であることがより好ましく、3～25モル%であることが更に好ましい。上記態様であると、レーザー彫刻時に発生する彫刻カスのリンス性により優れ、得られる版の各種インキに対するインキ耐性により優れる。

なお、本発明において「モノマー単位」は、高分子反応等により重合後に修飾されていてもよいものとする。また、成分Aの全モノマー単位とは、成分Aの主鎖におけるモノマー単位だけでなく、成分A全体のモノマー単位を含むものとする。例えば、成分Aがグラフト鎖を有する場合は、成分Aの全モノマー単位には、グラフト鎖におけるモノマー単位が含まれる。

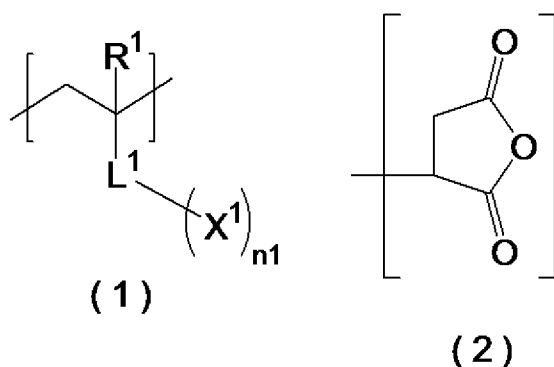
また、成分Aにおいて、親水性基を有するモノマー単位は、1種単独で有していても、2種以上を有していてもよい。

[0021] 成分Aにおける親水性基としては、カルボキシル基、ヒドロキシ基、酸無水物基、アルコキシカルボニル基、アミド基、モノアルキルアミド基、ジアルキルアミド基、モノアリーールアミド基、ジアリーールアミド基、アリーールアルキルアミド基、及び、アルキルチオカルボニル基よりなる群から選ばれた基であることが好ましく、カルボキシル基、ヒドロキシ基、酸無水物基、ア

ルコキシカルボニル基、アミド基、モノアルキルアミド基、ジアルキルアミド基、及び、アルキルチオカルボニル基よりなる群から選ばれた基であることがより好ましく、カルボキシル基、ヒドロキシ基よりなる群から選ばれた基であることが更に好ましく、カルボキシル基であることが特に好ましい。上記態様であると、レーザー彫刻時に発生する彫刻カスのリンス性により優れ、得られる版の各種インキに対するインキ耐性により優れる。

[0022] 成分Aが有する親水性基を有するモノマー単位としては、下記式(1)又は式(2)で表されるモノマー単位を含むことが好ましく、下記式(1)で表されるモノマー単位であることがより好ましい。上記態様であると、レーザー彫刻時に発生する彫刻カスのリンス性により優れ、得られる版の各種インキに対するインキ耐性により優れる。

[0023] [化3]



(式(1)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 L^1 は単結合又は $(n1 + 1)$ の連結基を表し、 X^1 はそれぞれ独立に、親水性基を表し、 $n1$ は1以上の整数を表す。)

[0024] R^1 は、合成上の観点から、メチル基であることが好ましい。

X^1 における親水性基の好ましい態様は、前述した親水性基の好ましい態様と同様である。

$n1$ は、1～20の整数であることが好ましく、1～8の整数であることがより好ましく、1～5の整数であることが更に好ましい。

[0025] L^1 における $(n1 + 1)$ 価の連結基の炭素数は、1～80であることが好ましく、1～60であることがより好ましく、3～40であることが更に好

ましい。

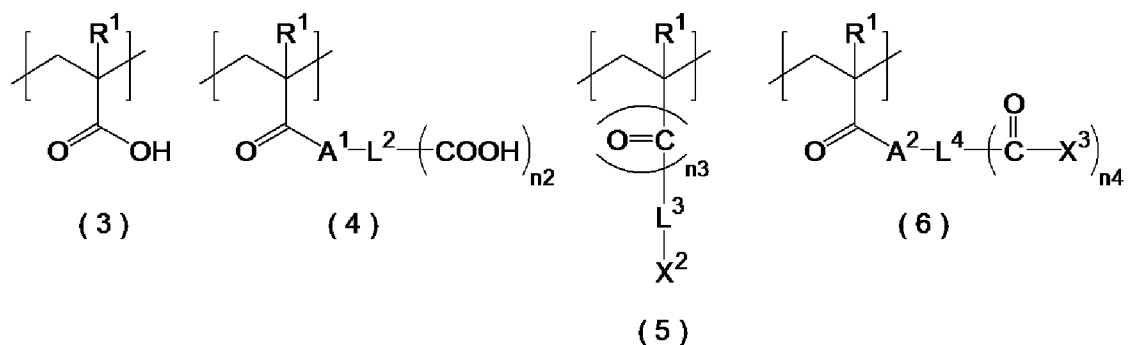
L¹における (n₁ + 1) 価の連結基は、炭素原子、水素原子、及び、酸素原子、窒素原子、及び、硫黄原子よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の原子からなる基であることが好ましく、1 以上の n' 価の炭化水素基と、1 以上のエステル結合、アミド結合、チオエステル結合、エーテル結合、窒素原子、及び、チオエーテル結合よりなる群から選ばれた構造とを結合した基であることがより好ましく、1 以上の n' 価の炭化水素基と、1 以上のエステル結合、アミド結合、チオエステル結合、及び、エーテル結合よりなる群から選ばれた構造とを結合した基であることが更に好ましい。なお、n' は 1 以上の整数を表し、1 ~ (n₁ + 1) の整数であることが好ましい。

また、L¹における (n₁ + 1) 価の連結基は、エステル結合及び／又はアミド結合を有する (n₁ + 1) 価の連結基であることが好ましい。

L¹における (n₁ + 1) 価の連結基は、後述する置換基を有していてもよい。

[0026] 上記式 (1) で表されるモノマー単位は、下記式 (3) ~ 式 (6) のいずれかで表されるモノマー単位であることが好ましく、下記式 (3) ~ 式 (5) のいずれかで表されるモノマー単位であることがより好ましく、下記式 (3) 又は式 (4) で表されるモノマー単位であることが更に好ましい。上記態様であると、レーザー彫刻時に発生する彫刻カスのリンス性により優れ、得られる版の各種インキに対するインキ耐性により優れる。

[0027] [化4]



(式 (3) ~ 式 (6) 中、R¹はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表

し、 A^1 は酸素原子又は $-NR^2-$ を表し、 R^2 は水素原子又は炭素数1～10の一価の炭化水素基を表し、 L^2 は $-O(C=O)-$ で表されるエステル結合を含む $(n_2 + 1)$ 価の有機連結基を表し、 n_2 は1～5の整数を表し、 L^3 は炭素数1～40のアルキレン基、炭素数2～40のアルキレンオキシ基、炭素数4～40のポリアルキレンオキシ基を表し、 X^2 はヒドロキシ基又はカルボキシル基を表し、 n_3 は0又は1を表し、 A^2 は単結合、 $-O-$ 、 $-NR^3-$ 又は二価の炭化水素基を表し、 R^3 は水素原子又は炭素数1～10の一価の炭化水素基を表し、 L^4 は芳香環基又はシクロ環基を表し、 X^3 は $-NR^4R^5$ 、 $-SR^6$ 又は $-OR^7$ を表し、 $R^4 \sim R^7$ はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、 n_4 は1～5の整数を表す。)

[0028] 式(3)～式(6)における R^1 は、式(1)における R^1 と同義であり、前述と同様、合成上の観点から、メチル基であることが好ましい。

A^1 は、酸素原子であることが好ましい。

R^2 は、水素原子又はメチル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

L^2 における $-O(C=O)-$ で表されるエステル結合を含む $(n_2 + 1)$ 価の有機連結基の炭素数は、3～40であることが好ましく、4～30であることがより好ましく、6～30であることが更に好ましい。

また、 L^2 における $-O(C=O)-$ で表されるエステル結合を含む $(n_2 + 1)$ 価の有機連結基は、ヒドロキシ基を置換基として有していてもよい、1以上のアルキレン基と、1以上のエステル結合とを組み合わせた基であることが好ましく、ヒドロキシ基を置換基として有していてもよい、2以上のアルキレン基と、2以上のエステル結合とを組み合わせた基であることがより好ましい。上記アルキレン基は、直鎖であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

n_2 は、1～4の整数であることが好ましく、1～3の整数であることがより好ましく、1又は2であることが更に好ましい。

n_3 は、1であることが好ましい。

L^3 は、炭素数2又は3のアルキレンオキシ基又は炭素数4～40のポリアルキレンオキシ基であることが好ましく、炭素数4～40のポリアルキレンオキシ基であることがより好ましい。

X^2 は、ヒドロキシ基であることが好ましい。

[0029] L^4 は芳香環基又はシクロ環基を表す。具体的には、炭素数4～50の、芳香環基、ヘテロ環基、縮合多環構造、脂肪族環状構造等が挙げられる。

中でも、 L^4 としては、芳香環基が好ましい。

n_4 は、未露光部のアルカリ可溶性と露光部の耐アルカリ現像性とのバランスの観点から、1～3の整数であることが好ましい。

[0030] X^3 は $-NR^4R^5$ 、 $-SR^6$ 又は $-OR^7$ を表す。 $R^4\sim R^7$ はそれぞれ独立に、炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、及び、ハロゲン原子よりなる群から選択された1以上の原子から構成された基であることが好ましく、例えば、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基等が挙げられる。

[0031] アルキル基としては、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基が挙げられる。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基が挙げられる。これらの中では、炭素数1～12の直鎖状、炭素数3～12の分岐状、又は、炭素数5～10の環状のアルキル基がより好ましい。

[0032] また、このようなアルキル基に導入可能な置換基としては、水素原子を除く一価の非金属原子団を挙げることができる。置換基として具体的には、ハロゲン原子($-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-I$)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アル

キルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N', N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基及びその共役塩基基、

[0033] アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基（-S

O_3H) 及びその共役塩基基、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、N-アシルスルファモイル基及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルスルファモイル基 ($-\text{SO}_2\text{NHSO}_2(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルスルファモイル基 ($-\text{SO}_2\text{NHSO}_2(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルカルバモイル基 ($-\text{CONHSO}_2(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルカルバモイル基 ($-\text{CONHSO}_2(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基、アルコキシシリル基 ($-\text{Si}(\text{Oalkyl})_3$)、アリーロキシシリル基 ($-\text{Si}(\text{Oaryl})_3$)、ヒドロキシシリル基 ($-\text{Si}(\text{OH})_3$) 及びその共役塩基基、ホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基、モノアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基、ホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}_2$) 及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、

[0034] モノアルキルホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基、モノアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルボリル基 ($-\text{B}(\text{alkyl})_2$)、ジアリールボリル基 ($-\text{B}(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールボ

リル基 ($-B(a l k y l)(a r y l)$)、ジヒドロキシボリル基 ($-B(OH)_2$) 及びその共役塩基基、アルキルヒドロキシボリル基 ($-B(a l k y l)(OH)$) 及びその共役塩基基、アリールヒドロキシボリル基 ($-B(a r y l)(OH)$) 及びその共役塩基基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。

[0035] アリール基としては、ベンゼン環、2～3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したもの等が挙げられる。具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナブテニル基、フルオレニル基等が挙げられる。これらの中では、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

また、このようなアリール基に導入可能な置換基としては、上記アルキル基、及び、アルキル基に導入可能な置換基が挙げられる。

[0036] このような X^3 の中で、特に $-NR^4R^5$ で表される置換アミノ基の好ましい例としては、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N' , N'-ジアリルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N' , N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N' , N'-ジアリル-N-アルキルウレイド基、N' , N'-ジアリル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N' , N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N' , N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミ

ノ基が挙げられる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、及び、アリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができる。また、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基におけるアシル基 (R^8CO-) の R^8 についても、前述のアルキル基、置換アルキル基、及び、アリール基、置換アリール基として示したものを挙げるができる。これらのうち、より好ましいものとしては、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、アシルアミノ基が挙げられる。好ましい置換アミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基、フェニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、アセチルアミノ基等が挙げられる。

[0037] また、 A^2 は単結合、 $-O-$ 又は $-NR^3-$ であることが好ましい。 R^3 は、水素原子、又は、炭素数1～10の一価の炭化水素基を表す。 R^5 で表される炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

アルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-ノルボルニル基等の炭素数1～10の直鎖状、分枝状、又は環状のアルキル基等が挙げられる。

アリール基の具体例としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、インデニル基等の炭素数1～10のアリール基、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子よりなる群から選ばれたヘテロ原子を1個含有する炭素数1～10のヘテロアリール基、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基等が挙げられる。

アルケニル基の具体例としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、

１－ブテニル基、１－メチル－１－プロペニル基、１－シクロペンテニル基、１－シクロヘキセニル基等の炭素数１～１０の直鎖状、分枝状又は環状のアルケニル基等が挙げられる。

アルキニル基の具体例としては、例えば、エチニル基、１－プロピニル基、１－ブチニル基、１－オクチニル基等の炭素数１～１０のアルキニル基等が挙げられる。

また、 R^3 は置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、上記 $R^4 \sim R^7$ で挙げたアルキル基に導入可能な置換基と同様である。ただし、 R^3 の炭素数は、置換基の炭素数を含めて１～１０である。

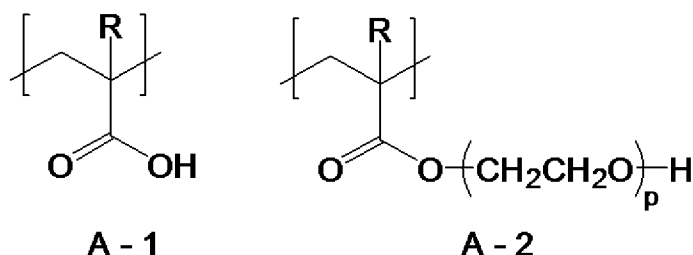
A^2 としては、合成が容易であることから、－Ｏ－又は－ＮＨ－であることが好ましい。

[0038] 親水性基を有するモノマー単位としては、コスト及び合成上の観点からは、式（３）で表されるモノマー単位であることが特に好ましく、成分Ａの物性制御の容易性の観点からは、式（４）で表されるモノマー単位であることが特に好ましい。

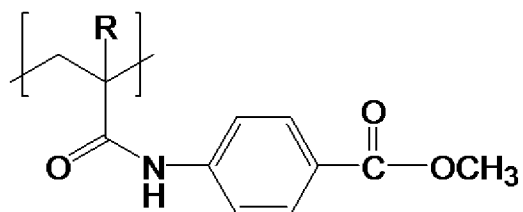
また、親水性基を有するモノマー単位としては、親水性基を有する（メタ）アクリレート化合物由来のモノマー単位であることが好ましく、親水性基を有するメタクリレート化合物由来のモノマー単位であることがより好ましい。

[0039] 親水性基を有するモノマー単位としては、以下に示すモノマー単位が好ましく例示できる。なお、 R は水素原子又はメチル基を表し、 p は１～１００の整数を表す。また、 $A-1$ 、 $A-2$ 、 $M-1 \sim M-13$ 及び $N-1 \sim N-10$ のモノマー単位における一方の結合は水素原子であってもよい。

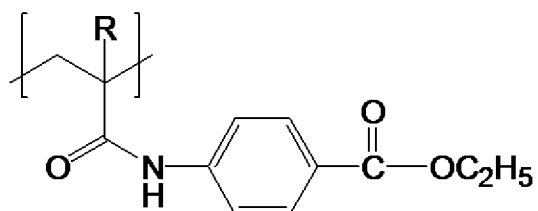
[0040] [化5]



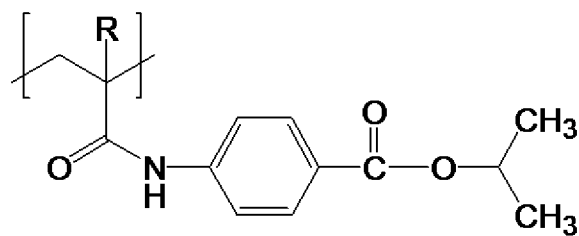
[0041] [化6]



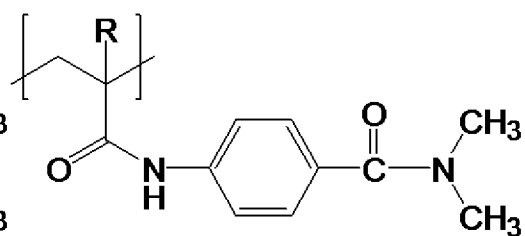
M - 1



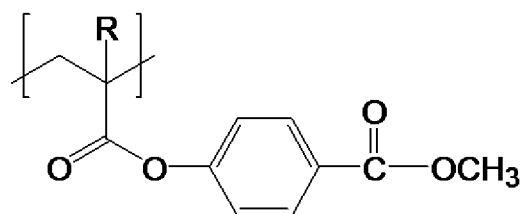
M - 2



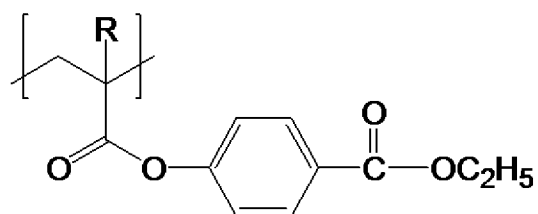
M - 3



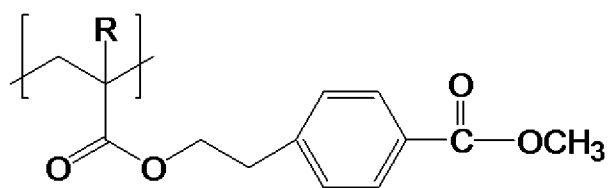
M - 4



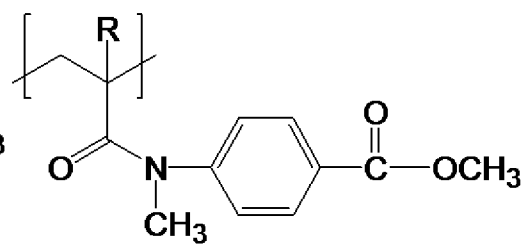
M - 5



M - 6



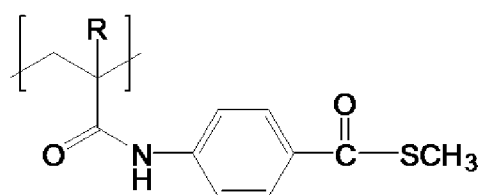
M - 7



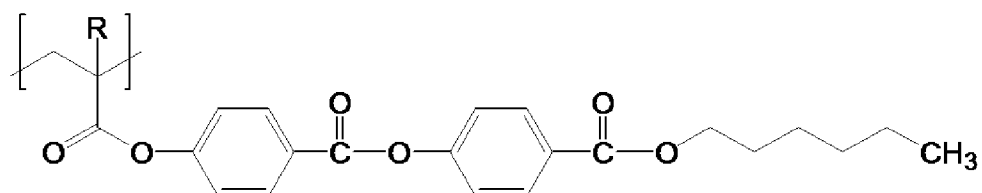
M - 8

[0042]

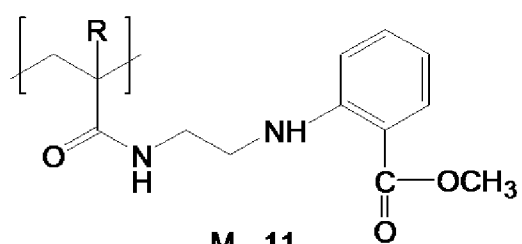
[化7]



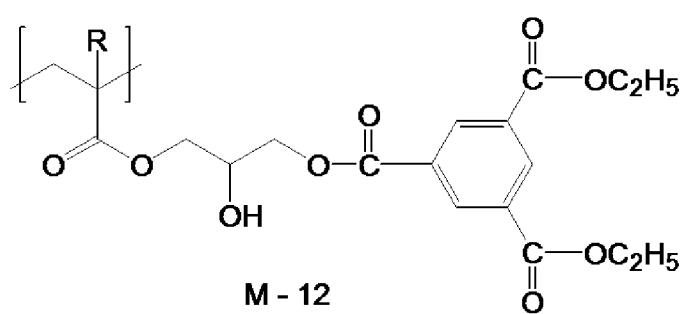
M - 9



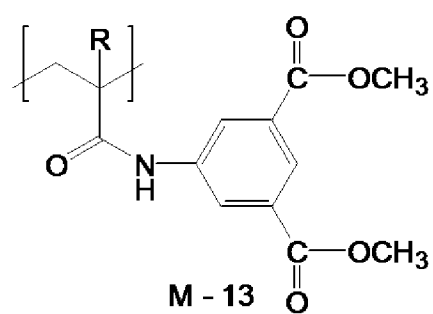
M - 10



M - 11



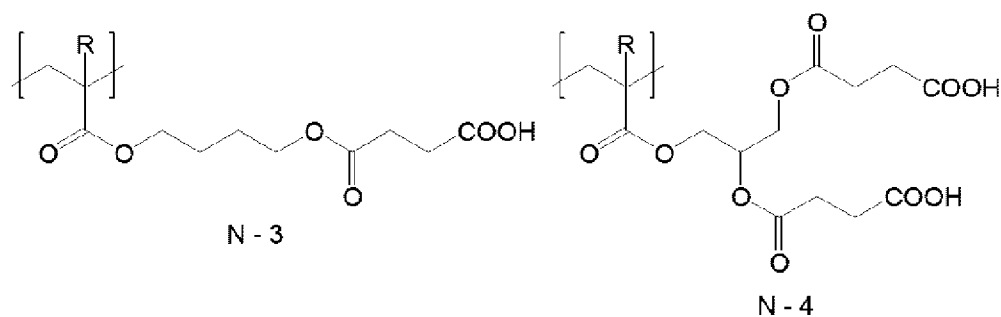
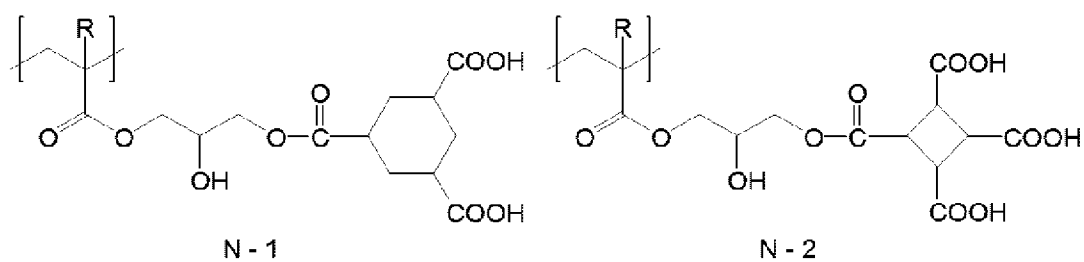
M - 12



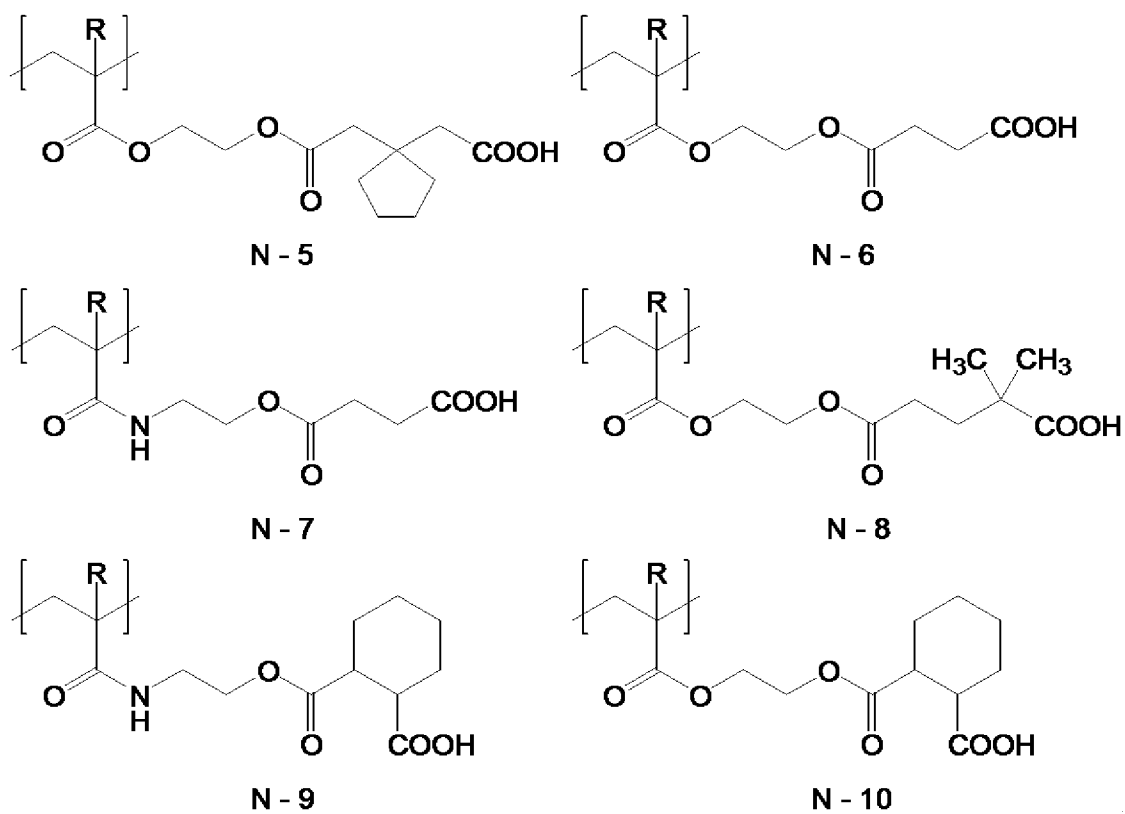
M - 13

[0043]

[化8]

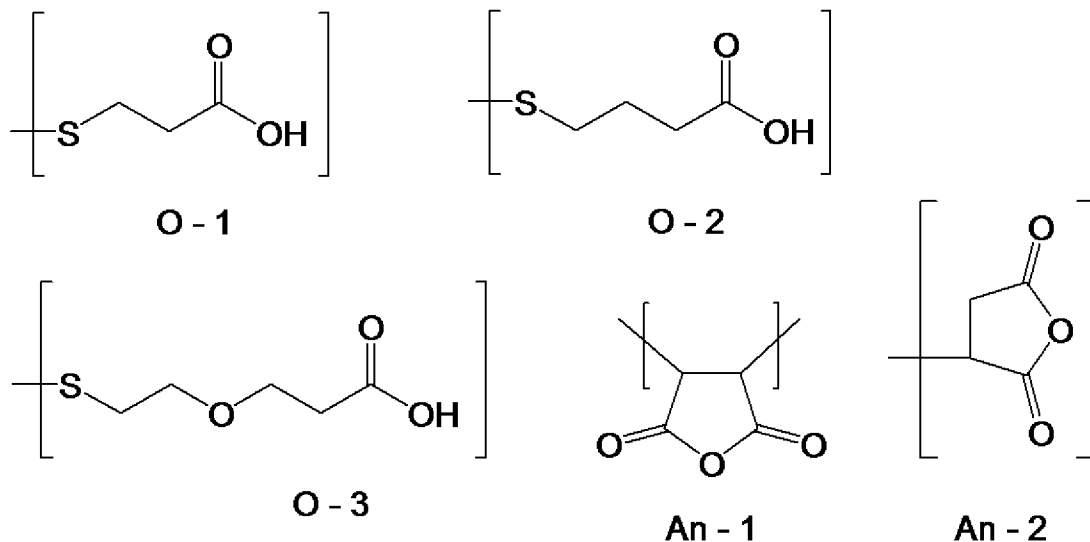


[0044] [化9]



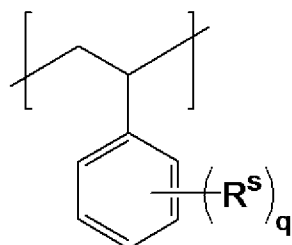
[0045]

[化10]



[0046] また、成分Aは、下記式（7）で表されるモノマー単位を有していることが好ましい。

[0047] [化11]



(7)

（式（7）中、 R^s はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のアルコキシ基を表し、 q は0～5の整数を表す。）

[0048] 式（7）で表されるモノマー単位は、スチレン化合物由来のモノマー単位である。

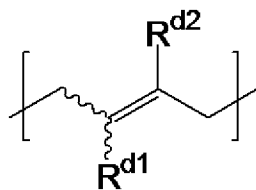
R^s はそれぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基であることが好ましい。

また、コスト及び合成上の観点から、 q は0又は1であることが好ましく、0であることが好ましい。

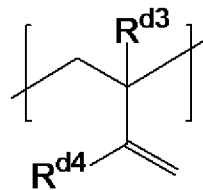
[0049] 成分Aにおける上記式(7)で表されるモノマー単位の含有量は、成分Aの全モノマー単位に対し、5～35モル%であることが好ましく、10～30モル%であることがより好ましく、12～24モル%であることが更に好ましい。上記態様であると、得られる版の各種インキに対するインキ耐性により優れる。

[0050] また、成分Aは、共役ジエン由来のモノマー単位を有していることが好ましく、下記式(8)で表されるモノマー単位及び／又は下記式(9)で表されるモノマー単位を有していることがより好ましい。

[0051] [化12]



(8)



(9)

(式(8)及び式(9)中、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基又は塩素原子を表す。)

[0052] 式(8)で表されるモノマー単位及び式(9)で表されるモノマー単位は、共役ジエン化合物由来のモノマー単位である。

また、コスト及び合成上の観点から、 $R^{d1} \sim R^{d4}$ は水素原子であることが好ましい。

[0053] 成分Aにおける共役ジエン由来のモノマーの総含有量は、成分Aの全モノマー単位に対し、20～90モル%であることが好ましく、30～85モル%であることがより好ましく、35～80モル%であることが更に好ましい。上記態様であると、得られる版の各種インキに対するインキ耐性により優れる。

[0054] 成分Aは、親水性基を有するモノマーの共重合体、又は、親水性基を有するモノマーをグラフトしたグラフト共重合体であることが好ましく、スチレンと共役ジエンと親水性基を有するモノマーとの共重合体、又は、スチレン

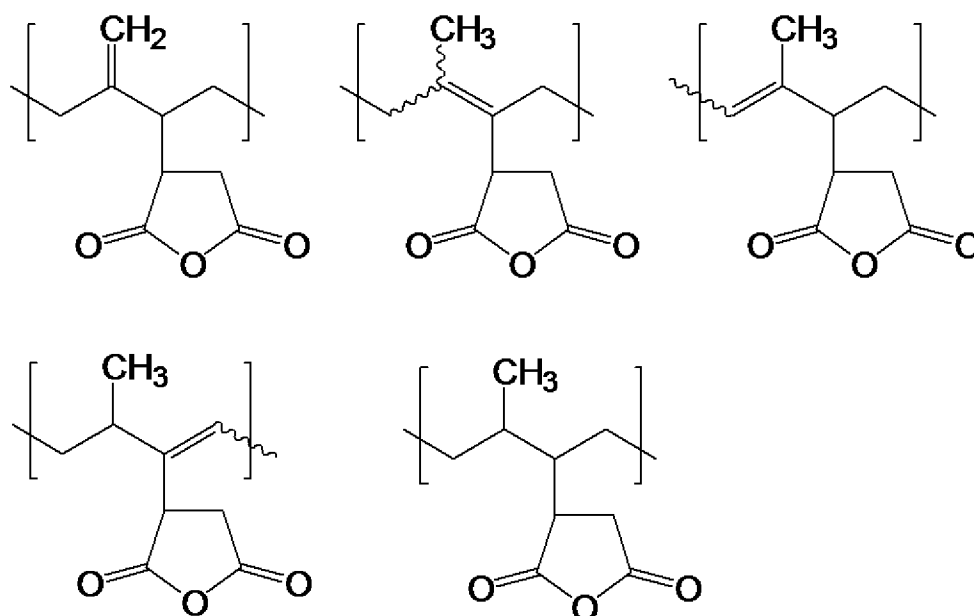
と共役ジエンと共重合した共重合体に親水性基を有するモノマーをグラフトしたグラフト共重合体であることがより好ましい。

親水性基を有するモノマーとしては、前述した親水性基を有するモノマー単位に対応するモノマーを好適に用いることができる。

[0055] 成分Aの製造方法としては、特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。具体的には、例えば、スチレンと共役ジエンと親水性基を有するモノマーとを重合開始剤により共重合する方法や、スチレンー共役ジエン系共重合体に、親水性基を有するモノマー及び重合開始剤を作用させグラフトする方法等が好ましく挙げられる。上記重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤であることが好ましい。

[0056] 例えば、イソプレンを共重合した共重合体に無水マレイン酸をグラフトしたグラフト共重合体は、以下に示す構成単位の少なくともいずれかを有する場合が多く挙げられる。

[0057] [化13]



[0058] また、上記構成単位は、無水マレイン酸が1分子のみイソプレン由来のモノマー単位に反応した構成単位であるが、反応条件や使用する親水性基を有するモノマー等によっては、2分子以上の親水性基を有するモノマーが反応したグラフト鎖を有するグラフト共重合体を得ることもできる。

[0059] 成分Aの分子量は、数平均分子量（GPC、ポリスチレン換算）で、1,000～1,000,000が好ましく、1,500～200,000がより好ましく、2,000～100,000が更に好ましい。上記範囲であると、成分Aを含有するレーザー彫刻用樹脂組成物の加工が容易であり、また、強度に優れたフレキシ印刷版原版及びフレキシ印刷版が得られる。

なお、成分Aの数平均分子量は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフ）法を用いて測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて求める。

[0060] 本発明において、成分Aは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物において、成分Aの含有量は、全固形分中、5～90質量%であることが好ましく、15～85質量%であることがより好ましく、30～85質量%であることが更に好ましい。なお、「固形分」とは、レーザー彫刻用樹脂組成物において、溶剤等の揮発成分を除いた成分を意味する。

成分Aの含有量が上記範囲内であると、各種インキへの耐性が高く、強靱、かつ、柔軟性が高い膜が得られる。

[0061] （成分B）重合性化合物

本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物は、架橋構造形成を促進するため、（成分B）重合性化合物を含有する。成分Bを含有することにより、破断強度がより高い架橋レリーフ層及びレリーフ層などの膜が得られる。

なお、成分Bは、成分A以外の重合性化合物である。

成分Bとしては、ラジカル重合性化合物が好ましく、エチレン性不飽和化合物がより好ましい。

また、成分Bとしては、多官能エチレン性不飽和化合物を含むことが好ましく、上記多官能エチレン性不飽和化合物と共に、単官能エチレン性不飽和化合物を含有していてもよいが、多官能エチレン性不飽和化合物であることがより好ましい。

[0062] 本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物は、成分Bとして、多官能エチレン性

不飽和化合物を含有することが好ましい。上記態様であると、破断強度がより高い架橋レリーフ層及びレリーフ層などの膜が得られる。

多官能エチレン性不飽和化合物としては、末端エチレン性不飽和基を2～20個有する化合物が好ましい。このような化合物群は当産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に制限無く用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの共重合体、並びにそれらの混合物などの化学的形態をもつ。

多官能エチレン性不飽和化合物におけるエチレン不飽和基が由来する化合物の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基や、アミノ基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアナト基や、エポキシ基、等の親電子性置換基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能又は多官能のアルコール類、アミン類との付加反応物、ハロゲン基や、トシルオキシ基、等の脱離性置換基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、ビニル化合物、アリル化合物、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

[0063] 上記多官能エチレン性不飽和化合物に含まれるエチレン性不飽和基は、反応性の観点でアクリレート、メタクリレート、ビニル化合物、アリル化合物の各残基が好ましい。また、耐刷性の観点から、多官能エチレン性不飽和化合物は、エチレン性不飽和基を3個以上有することがより好ましい。

[0064] 脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等が挙げられる。

[0065] メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等が挙げられる。

[0066] イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロ

ピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等が挙げられる。

[0067] クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラクロトネート等が挙げられる。

[0068] イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等が挙げられる。

[0069] マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等が挙げられる。

[0070] その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号各公報記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号各公報記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

[0071] 上記エステルモノマーは混合物としても使用することができる。

[0072] また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等が挙げられる。

[0073] その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げるができる。

[0074] また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアナト基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(i)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

[0075] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}')\text{OH}$ (i)

(ただし、R及びR'は、それぞれ、H又はCH₃を示す。)

[0076] また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号各公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

[0077] 更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号各公報に記載される、分子内にアミノ構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、短時間で硬化組成物を得ることができる。

[0078] その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げるができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号各公報記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げるができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に、日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

[0079] ビニル化合物としては、ブタンジオール-1, 4-ジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、1, 2-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 3-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 3-ブタンジオールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、エチレングリコールジエチレンビニルエーテル、エチレングリコールジプロピレンビニルエーテル、トリメチロールプロパントリエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパンジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラエチレンビニルエーテル、1, 1, 1-トリス〔4-(2-ビニロキシエトキシ)フェニル〕エタン、ビスフェノールAジビニロキシエチルエーテル、アジピン酸ジビニル等が挙げられる。

[0080] アリル化合物としては、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、1, 4-シクロヘキサジアリルエーテル、1, 4-ジエチルシクロヘキシルジアリルエーテル、1, 8-オクタジアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、トリメチロールエタントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタアリルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサアリルエーテル、フタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、イソシアヌル酸トリアリル、リン酸トリアリル等が挙げられる。

[0081] 特に、成分Aとの相溶性及び架橋性の観点から、成分Bとしては、(メタ)アクリレート化合物がより好ましい。

これらの中でも、成分Bとしては、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレートが好ましく例示でき、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレートがより好ましく例示できる。

[0082] 本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物は、単官能エチレン性不飽和化合物を含有していてもよいが、単官能エチレン性不飽和化合物を含有する場合、多官能エチレン性不飽和化合物と併用することが好ましい。

エチレン性不飽和結合を分子内に1つ有する単官能エチレン性不飽和化合物としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等）と一価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と1価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。

また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類とイソシアネート類又はエポキシ類との付加反応物、及び、単官能又は多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。

[0083] 更に、イソシアナト基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類とアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲノ基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類とアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。

また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

重合性化合物としては、特に制限はなく、上記例示した化合物の他、公知の種々の化合物を用いることができ、例えば、特開 2009-204962 号公報に記載の化合物などを使用してもよい。

[0084] 本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物は、成分 B を 1 種のみ用いてもよく、2 種以上併用してもよい。

本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物中における成分 B の総含有量は、架橋膜の柔軟性や強度の観点から、樹脂組成物の全固形分量に対し、0.1～40 質量%が好ましく、1～30 質量%がより好ましい。

また、本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物中における成分 B の総含有量は、架橋膜の柔軟性や強度の観点から、成分 A の含有量 100 質量%に対し、1～40 質量%が好ましく、2～30 質量%がより好ましく、5～20 質量%が更に好ましい。

[0085] (成分 C) 重合開始剤

本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物は、架橋構造形成を促進するため、(成分 C) 重合開始剤を含有する。

重合開始剤は、当業者間で公知のものを制限なく使用することができる。以下、好ましい重合開始剤であるラジカル重合開始剤について詳述するが、本発明はこれらの記述により制限を受けるものではない。

[0086] 本発明において、好ましいラジカル重合開始剤としては、(a) 芳香族ケトン類、(b) オニウム塩化合物、(c) 有機過酸化物、(d) チオ化合物、(e) ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、(f) ケトオキシムエステル化合物、(g) ボレート化合物、(h) アジニウム化合物、(i) メタロセン化合物、(j) 活性エステル化合物、(k) 炭素ハロゲン結合を有する化合物、(l) アゾ系化合物等が挙げられる。以下に、上記 (a)～(l) の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0087] 本発明においては、彫刻感度と、フレキシ印刷版原版のレリーフ形成層に適用した際にはレリーフエッジ形状を良好とするといった観点から、(c) 有機過酸化物及び (l) アゾ系化合物がより好ましく、(c) 有機過酸化物

が特に好ましい。

[0088] 上記 (a) 芳香族ケトン類、(b) オニウム塩化合物、(d) チオ化合物、(e) ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、(f) ケトオキシムエステル化合物、(g) ボレート化合物、(h) アジニウム化合物、(i) メタロセン化合物、(j) 活性エステル化合物、及び (k) 炭素ハロゲン結合を有する化合物としては、特開 2008-63554 号公報の段落 0074~0118 に挙げられている化合物を好ましく用いることができる。

また、(c) 有機過酸化物及び (l) アゾ系化合物としては、以下に示す化合物が好ましい。

[0089] (c) 有機過酸化物

本発明に用いることができるラジカル重合開始剤として好ましい (c) 有機過酸化物としては、3, 3', 4, 4' -テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' -テトラ (t-アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' -テトラ (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' -テトラ (t-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' -テトラ (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' -テトラ (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシ-3-メチルベンゾエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシアセテートなどの過酸化エステル系や、 α, α' -ジ (t-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネートが好ましい。

[0090] (1) アゾ系化合物

本発明に用いることができるラジカル重合開始剤として好ましい(1)アゾ系化合物としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスプロピオニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミドオキシム)、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等を挙げることができる。

[0091] なお、本発明においては、上記(c)有機過酸化物が本発明における重合開始剤として、膜(レリーフ形成層)の架橋性の観点から好ましく、更に、予想外の効果として、彫刻感度向上の観点で特に好ましいことを見出した。

[0092] 彫刻感度の観点からは、この(c)有機過酸化物と後述する光熱変換剤とを組み合わせた態様が特に好ましい。

これは、有機過酸化物を用いてレリーフ形成層を熱架橋により硬化させる際、ラジカル発生に関与しない未反応の有機過酸化物が残存するが、残存した有機過酸化物は、自己反応性の添加剤として働き、レーザー彫刻時に発熱的に分解する。その結果、照射されたレーザーエネルギーに発熱分が加算されるので彫刻感度が高くなったと推定される。

なお、光熱変換剤の説明において詳述するが、この効果は、光熱変換剤と

してカーボンブラックを用いる場合に著しい。これは、カーボンブラックから発生した熱が（c）有機過酸化物にも伝達される結果、カーボンブラックだけでなく有機過酸化物からも発熱するため、成分A等の分解に使用されるべき熱エネルギーの発生が相乗的に生じるためと考えている。

[0093] 本発明の樹脂組成物における成分Cは、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の樹脂組成物中に含まれる成分Cの含有量は、全固形分量に対して、0.05～5質量%が好ましく、0.1～3質量%がより好ましく、0.5～1.5質量%が特に好ましい。

[0094] 本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物は、成分A～成分Cを必須の成分とし、その他の成分を含有してもよい。その他の成分としては、（成分D）光熱変換剤、（成分E）溶剤、（成分F）香料、（成分G）充填剤、（成分H）成分A以外のバインダーポリマー、（成分I）加水分解性シリル基及び／又はシラノール基を有する化合物等が例示できるが、これに限定されない。

[0095] （成分D）光熱変換剤

本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物は、（成分D）光熱変換剤を含有することが好ましい。すなわち、本発明における光熱変換剤は、レーザーの光を吸収し発熱することで、レーザー彫刻時の硬化物の熱分解を促進すると考えられる。このため、彫刻に用いるレーザー波長の光を吸収する光熱変換剤を選択することが好ましい。

[0096] 本発明のレーザー彫刻用フレキソ印刷版原版における架橋レリーフ形成層を、700～1,300nmの赤外線を発するレーザー（YAGレーザー、半導体レーザー、ファイバーレーザー、面発光レーザー等）を光源としてレーザー彫刻に用いる場合に、光熱変換剤としては、700～1,300nmに極大吸収波長を有する化合物が用いることが好ましい。

本発明に用いることができる光熱変換剤としては、種々の染料又は顔料が用いられる。

[0097] 光熱変換剤のうち、染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（

有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、700～1,300nmに極大吸収波長を有するものが好ましく挙げられ、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、ジインモニウム化合物、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

[0098] 本発明において好ましく用いられる染料としては、ヘプタメチンシアニン色素等のシアニン系色素、ペンタメチンオキシノール色素等のオキシノール系色素、フタロシアニン系色素及び特開2008-63554号公報の段落0124～0137に記載の染料を挙げることができる。

[0099] 本発明において使用される光熱変換剤のうち、顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

[0100] 顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち、好ましいものはカーボンブラックである。

[0101] カーボンブラックは、組成物中における分散性などが安定である限り、ASTMによる分類のほか、用途(例えば、カラー用、ゴム用、乾電池用など)の如何に拘らずいずれも使用可能である。カーボンブラックには、例えば

、ファーンズブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、アセチレンブラックなどが含まれる。なお、カーボンブラックなどの黒色着色剤は、分散を容易にするため、必要に応じて分散剤を用い、予めニトロセルロースやバインダーなどに分散させたカラーチップやカラーペーストとして使用することができ、このようなチップやペーストは市販品として容易に入手できる。

[0102] 本発明においては、比較的低い比表面積及び比較的低いDBP吸収を有するカーボンブラックや比表面積の大きい微細化されたカーボンブラックまでを使用することが好ましい。好適なカーボンブラックの例は、Printex（登録商標）U、Printex（登録商標）A、又は、Spezialschwarz（登録商標）4（Degussa社製）、#45L（三菱化学（株）製）を含む。

[0103] 本発明に用いることができるカーボンブラックとしては、ジブチルフタレート（DBP）吸油量が、150ml/100g未満であることが好ましく、100ml/100g以下であることがより好ましく、70ml/100g以下であることが更に好ましい。

また、カーボンブラックとしては、光熱変換により発生した熱を周囲のポリマー等に効率よく伝えることで彫刻感度が向上するという観点で、比表面積が100m²/g以上である、伝導性カーボンブラックが好ましい。

[0104] 本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物は、成分Dを1種のみ用いてもよく、2種以上併用してもよい。

本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物中における（成分D）光熱変換剤の含有量は、その分子固有の分子吸光係数の大きさにより大きく異なるが、樹脂組成物の全固形分に対し、0.01～20質量%が好ましく、0.05～10質量%がより好ましく、0.1～5質量%が特に好ましい。

[0105] （成分E）溶剤

本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物は、（成分E）溶剤を含有していてもよい。

本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物を調製する際に用いる溶剤は、各成分の溶解性の観点から、主として非プロトン性の有機溶剤を用いることが好ましい。より具体的には、非プロトン性の有機溶剤／プロトン性有機溶剤＝100／0～50／50（質量比）で用いることが好ましく、100／0～70／30（質量比）で用いることがより好ましく、100／0～90／10（質量比）で用いることが特に好ましい。

非プロトン性の有機溶剤の好ましい具体例としては、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシドが挙げられる。

プロトン性有機溶剤の好ましい具体例としては、メタノール、エタノール、1－プロパノール、2－プロパノール、1－ブタノール、1－メトキシ－2－プロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1，3－プロパンジオールが挙げられる。

これらの中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。

溶媒の添加量としては、特に制限はなく、レリーフ形成層の作製等に必要量を添加すればよい。なお、樹脂組成物の固形分量とは、樹脂組成物中の溶媒を除いた量である。

[0106] （成分F）香料

本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物は、香料を含有することが好ましい。香料は、フレキソ印刷版原版の製造時やレーザー彫刻時の臭気を低減させるのに有効である。

香料としては、公知の香料を適宜選択して用いることができ、香料を1種単独で用いることもできるし、複数の香料を組み合わせ使用することもできる。

香料は、樹脂組成物に使用する成分に応じて適宜選択することが好ましく

、公知の香料を組み合わせることで最適化することが好ましい。香料としては、「合成香料－化学と商品知識－」（印藤元一著、（株）化学工業日報社発行）、「香料化学入門」（渡辺昭次著、（株）培風館出版）、「香りの百科」（日本香料協会編、（株）朝倉書店出版）、「香料化学総覧ⅠⅠ 単離香料・合成香料・香料の応用」（（株）廣川書店発行）に記載されている香料が挙げられる。

また、本発明に用いることができる香料としては、特開 2009-203310 号公報の段落 0012～0025 に記載された香料や、特開 2011-245818 号公報の段落 0081～0089 に記載の香料が例示される。

[0107] 香料の含有量は、レーザー彫刻用樹脂組成物の全固形分中、0.003～1.5 質量％が好ましく、0.005～1.0 質量％がより好ましい。上記範囲であると、マスキング効果を十分に発揮でき、香料の香りが適度であり、作業環境が改善され、また彫刻感度に優れる。

[0108] （成分 G）充填剤

本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物は、レーザー彫刻用樹脂組成物の硬化皮膜の物性を改良するため、（成分 G）充填剤を含有してもよい。

充填剤としては、公知の充填剤を用いることができ、例えば、無機粒子、有機樹脂粒子が挙げられる。

無機粒子としては、公知のものを用いることができ、カーボンナノチューブ、フラーレン、黒鉛、シリカ、アルミナ、アルミニウム、炭酸カルシウムなど例示できる。

有機樹脂粒子としては、公知のものを用いることができ、熱膨張性マイクロカプセルが好ましく例示できる。

熱膨張性マイクロカプセルとしては、EXPANCEL（Akzo Nobel 社製）が例示できる。

本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物は、成分 E を 1 種のみ用いてもよく、2 種以上併用してもよい。

本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物中における（成分G）充填剤の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し、0.01～20質量%が好ましく、0.05～10質量%がより好ましく、0.1～5質量%が特に好ましい。

[0109] （成分H）成分A以外のバインダーポリマー

本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物は、成分A以外の樹脂成分である（成分H）成分A以外のバインダーポリマー（以下、単に「バインダーポリマー」ともいう。）を含有してもよいが、その含有量は、成分Aの含有量より少ないことが好ましく、成分Aの含有量の50質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが更に好ましく、（成分H）成分A以外のバインダーポリマーを含有しないことが特に好ましい。

バインダーポリマーは、レーザー彫刻用樹脂組成物に含有される高分子成分であり、一般的な高分子化合物を適宜選択し、1種を単独使用するか、又は、2種以上を併用することができる。特に、レーザー彫刻用樹脂組成物を印刷版原版に用いる際は、レーザー彫刻性、インキ受与性、彫刻カス分散性などの種々の性能を考慮して選択することが好ましい。

バインダーポリマーとしては、特開2012-45801号公報の段落0009～0030に記載のバインダーポリマーが例示される。

本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物には、成分Hを1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

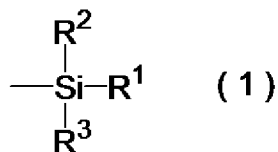
[0110] （成分I）加水分解性シリル基及び／又はシラノール基を有する化合物

本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物は、（成分I）加水分解性シリル基及び／又はシラノール基を有する化合物を含有していてもよいが、含有しないことが好ましい。

本発明における「加水分解性シリル基」とは、加水分解性を有するシリル基のことであり、加水分解性基としては、アルコキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、アミド基、アセトキシ基、アミノ基、イソプロペノキシ基等を挙げることができる。シリル基は加水分解してシラノール基となり、シラノール基は脱水縮合してシロキサン結合が生成する。このような加水分解性シ

リル基又はシラノール基は式（１）で表されるものが好ましい。

[0111] [化14]



[0112] 式（１）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ の少なくとも１つは、アルコキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、アミド基、アセトキシ基、アミノ基、及び、イソプロペノキシ基よりなる群から選択される加水分解性基、又は、ヒドロキシ基を表す。残りの $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は、１価の有機置換基（例えば、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基を挙げることができる。）を表す。

式（１）中、ケイ素原子に結合する加水分解性基としては、特にアルコキシ基、ハロゲン原子が好ましく、アルコキシ基がより好ましい。アルコキシ基としては、リンス性と耐刷性の観点から、炭素数１～３０のアルコキシ基が好ましい。より好ましくは炭素数１～１５のアルコキシ基、更に好ましくは炭素数１～５、特に好ましくは炭素数１～３のアルコキシ基、最も好ましくはメトキシ基又はエトキシ基である。

また、ハロゲン原子として、Ｆ原子、Ｃｌ原子、Ｂｒ原子、Ｉ原子が挙げられ、合成のしやすさ及び安定性の観点で、好ましくはＣｌ原子及びＢｒ原子が挙げられ、より好ましくはＣｌ原子が挙げられる。

[0113] 成分Ⅰは、式（１）で表される基を１つ以上有する化合物であることが好ましく、２つ以上有する化合物であることがより好ましい。特に加水分解性シリル基を２つ以上有する化合物が好ましく用いられる。すなわち、分子内に加水分解性基が結合したケイ素原子を２つ以上有する化合物が好ましく用いられる。成分Ⅰ中に含まれる加水分解性基が結合したケイ素原子の数は、２～６が好ましく、２又は３がより好ましい。

上記加水分解性基は１個のケイ素原子に１～４個の範囲で結合することができ、式（１）中における加水分解性基の総個数は２又は３の範囲であるこ

とが好ましい。特に3つの加水分解性基がケイ素原子に結合していることが好ましい。加水分解性基がケイ素原子に2個以上結合するときは、それらは互いに同一であっても、異なってもよい。

[0114] 上記加水分解性基として好ましいアルコキシ基として、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などを挙げることができる。これらの各アルコキシ基を複数個組み合わせて用いてもよいし、異なるアルコキシ基を複数個組み合わせて用いてもよい。

アルコキシ基の結合したアルコキシシリル基としては、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、トリフェノキシシリル基などのトリアルコキシシリル基；ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基などのジアルコキシモノアルキルシリル基；メトキシジメチルシリル基、エトキシジメチルシリル基などのモノアルコキシジアルキルシリル基を挙げることができる。

[0115] 成分Ⅰは、硫黄原子、エステル結合、ウレタン結合、エーテル結合、ウレア結合、又は、イミノ基を少なくとも有することが好ましい。中でも、成分Ⅰは、架橋性の観点から、硫黄原子を含有することが好ましく、また、彫刻カスの除去性（リンス性）の観点から、アルカリ水で分解しやすいエステル結合、ウレタン結合又はエーテル結合（特にオキシアルキレン基に含まれるエーテル結合）を含有することが好ましい。硫黄原子を含有する成分Ⅰは、加硫処理時に、加硫剤や加硫促進剤として機能し、成分Bの反応（架橋）を促進する場合があります、その結果、架橋レリーフ形成層及びレリーフ層の強度を向上させる。

また、本発明における成分Ⅰは、エチレン性不飽和結合を有していない化合物であることが好ましい。

[0116] 本発明における成分Ⅰは、複数の上記式（1）で表される基が二価の連結基を介して結合している化合物が挙げられ、このような二価の連結基としては、効果の観点からスルフィド基（ $-S-$ ）、イミノ基（ $-N(R)-$ ）、

又は、ウレタン結合（ $-\text{OCON}(\text{R})-$ 又は $-\text{N}(\text{R})\text{COO}-$ ）を有する連結基が好ましい。なお、Rは水素原子又は置換基を表す。Rにおける置換基としては、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、又は、アラルキル基が例示できる。

[0117] 成分Ⅰの具体例としては、特開2011-148299号公報の段落0024～0033に記載された化合物が挙げられる。

成分Ⅰは、適宜合成して得ることも可能であるが、市販品を用いることがコストの面から好ましい。成分Ⅰとしては、例えば、信越化学工業（株）、東レ・ダウコーニング（株）、モメンティブパフォーマンスマテリアルズ（株）、チッソ（株）等から市販されているシラン製品、シランカップリング剤などの市販品がこれに相当するため、本発明の樹脂組成物に、これら市販品を、目的に応じて適宜選択して使用してもよい。

[0118] 本発明における成分Ⅰとして、加水分解性シリル基及び／又はシラノール基を有する化合物を1種用いて得られた部分加水分解縮合物、又は、2種以上用いて得られた部分共加水分解縮合物を用いることができる。以下、これらの化合物を「部分（共）加水分解縮合物」と称することがある。

部分（共）加水分解縮合物前駆体としてのシラン化合物の中でも、汎用性、コスト面、膜の相溶性の観点から、ケイ素上の置換基としてメチル基及びフェニル基から選択される置換基を有するシラン化合物であることが好ましく、具体的には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランが好ましい前駆体として例示される。

この場合、部分（共）加水分解縮合物としては、上記したようなシラン化合物の2量体（シラン化合物2モルに水1モルを作用させてアルコール2モルを脱離させ、ジシロキサン単位としたもの）～100量体、好ましくは2～50量体、更に好ましくは2～30量体としたものが好適に使用できるし、2種以上のシラン化合物を原料とする部分共加水分解縮合物を使用するこ

とも可能である。

[0119] なお、このような部分（共）加水分解縮合物は、シリコーンアルコキシオリゴマーとして市販されているものを使用してもよく（例えば、信越化学工業（株）などから市販されている。）、また、常法に基づき、加水分解性シラン化合物に対し当量未満の加水分解水を反応させた後に、アルコール、塩酸等の副生物を除去することによって製造したものを使用してもよい。製造に際しては、前駆体となる原料の加水分解性シラン化合物として、例えば、上記したようなアルコキシシラン類やアシロキシシラン類を使用する場合は、塩酸、硫酸等の酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、トリエチルアミン等のアルカリ性有機物質等を反応触媒として部分加水分解縮合すればよく、クロロシラン類から直接製造する場合には、副生する塩酸を触媒として水及びアルコールを反応させればよい。

[0120] 本発明の樹脂組成物における成分Ⅰは、１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

本発明の樹脂組成物が成分Ⅰを含有する場合、本発明の樹脂組成物中に含まれる成分Ⅰの含有量は、固形分換算で、０．１～８０質量％の範囲であることが好ましく、１～４０質量％の範囲であることが好ましく、５～３０質量％の範囲であることが更に好ましい。

[0121] <その他の添加剤>

本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物には、上記成分Ａ～成分Ⅰ以外の添加剤を、本発明の効果を阻害しない範囲で適宜配合することができる。例えば、増粘剤、界面活性剤、ワックス、プロセス油、金属酸化物、オゾン分解防止剤、老化防止剤、熱重合防止剤、着色剤、アルコール交換反応触媒等が挙げられ、これらは１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0122] 本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物は、彫刻感度向上のための添加剤として、ニトロセルロースや高熱伝導性物質を加えてもよい。

ニトロセルロースは自己反応性化合物であるため、レーザー彫刻時、自身が発熱し、共存する親水性ポリマー等のバインダーポリマーの熱分解をアシストする。その結果、彫刻感度が向上すると推定される。

高熱伝導性物質は、熱伝達を補助する目的で添加され、熱伝導性物質としては、金属粒子等の無機化合物、導電性ポリマー等の有機化合物が挙げられる。金属粒子としては、粒径がマイクロメートルオーダーから数ナノメートルオーダーの、金微粒子、銀微粒子、銅微粒子が好ましい導電性ポリマーとしては、特に共役ポリマーが好ましく、具体的には、ポリアニリン、ポリチオフェンが挙げられる。

また、共増感剤を用いることで、レーザー彫刻用樹脂組成物を光硬化させる際の感度を更に向上させることができる。

更に、組成物の製造中又は保存中において重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤を添加することが好ましい。

[0123] (レーザー彫刻用フレキシ印刷版原版)

本発明のレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版の第1の実施態様は、本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物からなるレリーフ形成層を有する。

また、本発明のレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版の第2の実施態様は、本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物からなるレリーフ形成層を架橋した架橋レリーフ形成層を有する。

本発明において「レーザー彫刻用フレキシ印刷版原版」とは、レーザー彫刻用樹脂組成物からなる架橋性を有するレリーフ形成層が、架橋される前の状態、及び、光又は熱により硬化された状態の両方又はいずれか一方のものをいう。

本発明において「レリーフ形成層」とは、架橋される前の状態の層をいい、すなわち、本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物からなる層であり、必要に応じ、乾燥が行われていてもよい。

架橋レリーフ形成層を有する印刷版原版をレーザー彫刻することにより「フレキシ印刷版」が作製される。

本発明において「架橋レリーフ形成層」とは、上記レリーフ形成層を架橋した層をいう。上記の架橋は、熱及び／又は光により行うことができる。また、上記架橋は樹脂組成物が硬化される反応であれば特に限定されず、成分A同士の反応、成分B同士の反応、成分Aと成分Bとの反応、成分Aと他の成分との反応、成分Bと他の成分との反応などによる架橋構造が例示できる。

また、本発明において「レリーフ層」とは、フレキシ印刷版におけるレーザーにより彫刻された層、すなわち、レーザー彫刻後の上記架橋レリーフ形成層をいう。

[0124] 本発明のレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版は、上記のような成分を含有するレーザー彫刻用樹脂組成物からなるレリーフ形成層を有する。（架橋）レリーフ形成層は、支持体上に設けられることが好ましい。

レーザー彫刻用フレキシ印刷版原版は、必要により更に、支持体と（架橋）レリーフ形成層との間に接着層を、また、（架橋）レリーフ形成層上にスリップコート層、保護フィルムを有していてもよい。

[0125] <レリーフ形成層>

レリーフ形成層は、上記本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物からなる層であり、熱架橋性の層であっても、光架橋性の層であってもよいが、熱架橋性の層であることが好ましい。

[0126] レーザー彫刻用フレキシ印刷版原版によるフレキシ印刷版の作製態様としては、レリーフ形成層を架橋させて架橋レリーフ形成層を有するフレキシ印刷版原版とした後、架橋レリーフ形成層（硬質のレリーフ形成層）をレーザー彫刻することによりレリーフ層を形成してフレキシ印刷版を作製する態様であることが好ましい。レリーフ形成層を架橋することにより、印刷時におけるレリーフ層の摩耗を防ぐことができ、また、レーザー彫刻後にシャープな形状のレリーフ層を有するフレキシ印刷版を得ることができる。

[0127] レリーフ形成層は、レリーフ形成層用の上記の如き成分を有するレーザー彫刻用樹脂組成物を、シート状又はスリーブ状に成形することで形成するこ

とができる。レリーフ形成層は、通常、後述する支持体上に設けられるが、製版、印刷用の装置に備えられたシリンダーなどの部材表面に直接形成したり、そこに配置して固定化したりすることもでき、必ずしも支持体を必要としない。

以下、主としてレリーフ形成層をシート状にした場合を例に挙げて説明する。

[0128] <支持体>

レーザー彫刻用フレキシ印刷版原版の支持体に使用する素材は特に限定されないが、寸法安定性の高いものが好ましく使用され、例えば、スチール、ステンレス、アルミニウムなどの金属、ポリエステル（例えばPET（ポリエチレンテレフタレート）、PBT（ポリブチレンテレフタレート）、PAN（ポリアクリロニトリル））やポリ塩化ビニルなどのプラスチック樹脂、スチレンーブタジエンゴムなどの合成ゴム、ガラスファイバーで補強されたプラスチック樹脂（エポキシ樹脂やフェノール樹脂など）が挙げられる。支持体としては、PETフィルムやスチール基板が好ましく用いられる。支持体の形態は、レリーフ形成層がシート状であるかスリーブ状であるかによって決定される。

[0129] <接着層>

レリーフ形成層を支持体上に形成する場合、両者の間には、層間の接着力を強化する目的で接着層を設けてもよい。

接着層に使用し得る材料（接着剤）としては、例えば、I. Skeist 編、「Handbook of Adhesives」、第2版（1977）に記載のものを用いることができる。

[0130] <保護フィルム、スリップコート層>

レリーフ形成層表面又は架橋レリーフ形成層表面への傷や凹み防止の目的で、レリーフ形成層表面又は架橋レリーフ形成層表面に保護フィルムを設けてもよい。保護フィルムの厚さは、25～500 μ mが好ましく、50～200 μ mがより好ましい。保護フィルムは、例えば、PETのようなポリエ

ステル系フィルム、PE（ポリエチレン）やPP（ポリプロピレン）のようなポリオレフィン系フィルムを用いることができる。またフィルムの表面はマット化されていてもよい。保護フィルムは、剥離可能であることが好ましい。

[0131] 保護フィルムが剥離不可能な場合や、逆にレリーフ形成層に接着しにくい場合には、両層間にスリップコート層を設けてもよい。スリップコート層に使用される材料は、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、部分鹼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、水に溶解又は分散可能で、粘着性の少ない樹脂を主成分とすることが好ましい。

[0132] （レーザー彫刻用フレキシ印刷版原版の製造方法）

レーザー彫刻用フレキシ印刷版原版の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、レーザー彫刻用樹脂組成物を調製し、必要に応じて、このレーザー彫刻用樹脂組成物から溶剤を除去した後に、支持体上に溶融押し出しする方法が挙げられる。また、レーザー彫刻用樹脂組成物を、支持体上に流延し、これをオーブン中で乾燥して樹脂組成物から溶剤を除去する方法でもよい。

中でも、本発明のレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版の製造方法は、本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物からなるレリーフ形成層を形成する層形成工程、並びに、上記レリーフ形成層を熱及び／又は光により架橋した架橋レリーフ形成層を有するフレキシ印刷版原版を得る架橋工程、を含む製造方法であることが好ましい。

[0133] その後、必要に応じてレリーフ形成層の上に保護フィルムをラミネートしてもよい。ラミネートは、加熱したカレンダーロールなどで保護フィルムとレリーフ形成層を圧着することや、表面に少量の溶剤を含浸させたレリーフ形成層に保護フィルムを密着させることによって行うことができる。

保護フィルムを用いる場合には、先ず保護フィルム上にレリーフ形成層を積層し、次いで支持体をラミネートする方法を採ってもよい。

接着層を設ける場合は、接着層を塗布した支持体を用いることで対応できる。スリップコート層を設ける場合は、スリップコート層を塗布した保護フィルムを用いることで対応できる。

[0134] <層形成工程>

本発明のレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版の製造方法は、本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物からなるレリーフ形成層を形成する層形成工程を含むことが好ましい。

レリーフ形成層の形成方法としては、本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物を調製し、必要に応じて、このレーザー彫刻用樹脂組成物から溶剤を除去した後に、支持体上に溶融押し出しする方法や、本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物を調製し、本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物を支持体上に流延し、これをオーブン中で乾燥して溶剤を除去する方法が好ましく例示できる。

レーザー彫刻用樹脂組成物は、例えば、成分A～成分C、並びに、任意成分として、成分D～成分Iなどを適当な溶剤に溶解又は分散させ、次いで、これらの液を混合することによって製造できる。溶剤成分のほとんどは、フレキシ印刷版原版を製造する段階で除去することが好ましいので、溶剤としては、揮発しやすい低分子アルコール（例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル）等を用い、かつ温度を調整するなどして溶剤の全添加量をできるだけ少なく抑えることが好ましい。

[0135] レーザー彫刻用フレキシ印刷版原版における（架橋）レリーフ形成層の厚さは、架橋の前後において、0.05mm以上10mm以下が好ましく、0.05mm以上7mm以下がより好ましく、0.05mm以上3mm以下が更に好ましい。

[0136] <架橋工程>

本発明のレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版の製造方法は、上記レリーフ形成層を熱により架橋した架橋レリーフ形成層を有するフレキシ印刷版原版を得る架橋工程を含む製造方法である。

レーザー彫刻用フレキシ印刷版原版を加熱することで、レリーフ形成層を架橋することができる（熱架橋工程）。熱により架橋を行うための加熱手段としては、印刷版原版を熱風オーブンや遠赤外オーブン内で所定時間加熱する方法や、加熱したロールに所定時間接する方法が挙げられる。

レリーフ形成層を熱架橋することで、第1にレーザー彫刻後形成されるレリーフがシャープになり、第2にレーザー彫刻の際に発生する彫刻カスの粘着性が抑制されるという利点がある。

なお、本発明において、上記架橋工程において、成分B同士、成分A同士、及び、成分Aと成分Bとの重合反応などが生じる。

[0137] また、光重合開始剤等を使用し、重合性化合物を重合し架橋を形成するため、光による架橋を更に行ってもよい。

レリーフ形成層が光重合開始剤を含有する場合には、光重合開始剤のトリガーとなる活性光線をレリーフ形成層に照射することで、レリーフ形成層を架橋することができる。

光は、レリーフ形成層全面に行うのが一般的である。光（「活性光線」ともいう。）としては可視光、紫外光及び電子線が挙げられるが、紫外光が最も一般的である。レリーフ形成層の支持体等、レリーフ形成層を固定化するための基材側を裏面とすれば、表面に光を照射するだけでもよいが、支持体が活性光線を透過する透明なフィルムであれば、更に裏面からも光を照射することが好ましい。表面からの照射は、保護フィルムが存在する場合、これを設けたまま行ってもよいし、保護フィルムを剥離した後に行ってもよい。酸素の存在下では重合阻害が生じる恐れがあるので、レリーフ形成層に塩化ビニルシートを被せて真空引きした上で、活性光線の照射を行ってもよい。

[0138] （フレキシ印刷版及びその製版方法）

本発明のフレキシ印刷版の製版方法は、本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物からなるレリーフ形成層を形成する層形成工程、上記レリーフ形成層を熱及び／又は光で架橋し架橋レリーフ形成層を有するフレキシ印刷版原版を得る架橋工程、及び、上記架橋レリーフ形成層を有するフレキシ印刷版原版を

レーザー彫刻する彫刻工程、を含むことが好ましい。

本発明のフレキシ印刷版は、本発明のレーザー彫刻用樹脂組成物からなる層を架橋及びレーザー彫刻して得られたレリーフ層を有するフレキシ印刷版であり、本発明のフレキシ印刷版の製版方法により製版されたフレキシ印刷版であることが好ましい。

本発明のフレキシ印刷版は、水性インキ及び溶剤インキの双方の印刷時に好適に使用することができる。

本発明のフレキシ印刷版の製版方法における層形成工程及び架橋工程は、上記レーザー彫刻用フレキシ印刷版原版の製造方法における層形成工程及び架橋工程と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0139] <彫刻工程>

本発明のフレキシ印刷版の製版方法は、上記架橋レリーフ形成層を有するフレキシ印刷版原版をレーザー彫刻する彫刻工程を含むことが好ましい。

彫刻工程は、上記架橋工程で架橋された架橋レリーフ形成層をレーザー彫刻してレリーフ層を形成する工程である。具体的には、架橋された架橋レリーフ形成層に対して、所望の画像に対応したレーザー光を照射して彫刻を行うことによりレリーフ層を形成することが好ましい。また、所望の画像のデジタルデータを元にコンピューターでレーザーヘッドを制御し、架橋レリーフ形成層に対して走査照射する工程が好ましく挙げられる。

この彫刻工程には、赤外線レーザーが好ましく用いられる。赤外線レーザーが照射されると、架橋レリーフ形成層中の分子が分子振動し、熱が発生する。赤外線レーザーとして炭酸ガスレーザーやYAGレーザーのような高出力のレーザーを用いると、レーザー照射部分に大量の熱が発生し、架橋レリーフ形成層中の分子は分子切断又はイオン化されて選択的な除去、すなわち、彫刻がなされる。レーザー彫刻の利点は、彫刻深さを任意に設定できるため、構造を3次元的に制御することができる点である。例えば、微細な網点を印刷する部分は、浅く又はショルダーをつけて彫刻することで、印圧でレリーフが転倒しないようにすることができ、細かい抜き文字を印刷する溝の

部分は深く彫刻することで、溝にインキが埋まりにくくなり、抜き文字つづれを抑制することが可能となる。

中でも、光熱変換剤の吸収波長に対応した赤外線レーザーで彫刻する場合には、より高感度で架橋レリーフ形成層の選択的な除去が可能となり、シャープな画像を有するレリーフ層が得られる。

[0140] 彫刻工程に用いられる赤外線レーザーとしては、生産性、コスト等の面から、炭酸ガスレーザー（CO₂レーザー）又は半導体レーザーが好ましい。特に、ファイバー付き半導体赤外線レーザー（FC-LD）が好ましく用いられる。一般に、半導体レーザーは、CO₂レーザーに比べレーザー発振が高効率かつ安価で小型化が可能である。また、小型であるためアレイ化が容易である。更に、ファイバーの処理によりビーム形状を制御できる。

半導体レーザーとしては、波長が700～1,300nmのものが好ましく、800～1,200nmのものがより好ましく、860～1,200nmのものが更に好ましく、900～1,100nmのものが特に好ましい。

[0141] また、ファイバー付き半導体レーザーは、更に光ファイバーを取り付けることで効率よくレーザー光を出力できるため、本発明における彫刻工程には有効である。更に、ファイバーの処理によりビーム形状を制御できる。例えば、ビームプロファイルはトップハット形状とすることができ、安定に版面にエネルギーを与えることができる。半導体レーザーの詳細は、「レーザーハンドブック第2版」レーザー学会編、「実用レーザー技術」電子通信学会編等に記載されている。

また、本発明のフレキシ印刷版原版を用いたフレキシ印刷版の製版方法に好適に使用し得るファイバー付き半導体レーザーを備えた製版装置は、特開2009-172658号公報及び特開2009-214334号公報に詳細に記載され、これを本発明に係るフレキシ印刷版の製版に使用することができる。

[0142] 本発明のフレキシ印刷版の製版方法では、彫刻工程に次いで、更に、必要に応じて下記リンス工程、乾燥工程、及び／又は、後架橋工程を含んでもよ

い。

リンス工程：彫刻後のレリーフ層表面を、水又は水を主成分とする液体で彫刻表面をリンスする工程。

乾燥工程：彫刻されたレリーフ層を乾燥する工程。

後架橋工程：彫刻後のレリーフ層にエネルギーを付与し、レリーフ層を更に架橋する工程。

上記工程を経た後、彫刻表面に彫刻カスが付着しているため、水又は水を主成分とする液体で彫刻表面をリンスして、彫刻カスを洗い流すリンス工程を追加してもよい。リンスの手段として、水道水で水洗する方法、高圧水をスプレー噴射する方法、感光性樹脂凸版の現像機として公知のバッチ式又は搬送式のブラシ式洗い出し機で、彫刻表面を主に水の存在下でブラシ擦りする方法などが挙げられ、彫刻カスのヌメリがとれない場合は、石鹼や界面活性剤を添加したリンス液を用いてもよい。

彫刻表面をリンスするリンス工程を行った場合、彫刻されたレリーフ形成層を乾燥してリンス液を揮発させる乾燥工程を追加することが好ましい。

更に、必要に応じてレリーフ形成層を更に架橋させる後架橋工程を追加してもよい。追加の架橋工程である後架橋工程を行うことにより、彫刻によって形成されたレリーフをより強固にすることができる。

[0143] 本発明に用いることができるリンス液のpHは、7～14であることが好ましく、8～13であることがより好ましく、9～12であることが更に好ましく、9～11であることが特に好ましい。上記範囲であると、本発明の効果をより発揮することができる。

また、リンス液のpHが10以上であることが好ましい。上記範囲であると、彫刻カスのリンス性により優れる。

リンス液を上記のpH範囲とするために、適宜、酸及び／又は塩基を用いてpHを調整すればよく、使用する酸及び塩基は特に限定されない。

本発明に用いることができるリンス液は、主成分として水を含有する水系リンス液であることが好ましい。

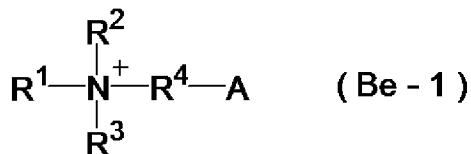
また、リンス液は、水以外の溶剤として、アルコール類、アセトン、テトラヒドロフラン等などの水混和性溶剤を含有していてもよい。

[0144] リンス液は、界面活性剤を含有することが好ましい。

本発明に用いることができる界面活性剤としては、彫刻カスの除去性、及び、フレキソ印刷版への影響を少なくする観点から、カルボキシベタイン化合物、スルホベタイン化合物、ホスホベタイン化合物、アミノオキシド化合物、又は、ホスフィンオキシド化合物等のベタイン化合物（両性界面活性剤）が好ましく挙げられる。

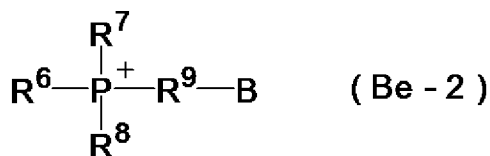
上記ベタイン化合物としては、下記式（Be-1）で表される化合物及び／又は下記式（Be-2）で表される化合物であることが好ましい。

[0145] [化15]



（式（Be-1）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、 R^4 は単結合、又は、二価の連結基を表し、 A は $\text{PO}(\text{OR}^5)\text{O}^-$ 、 $\text{OPO}(\text{OR}^5)\text{O}^-$ 、 O^- 、 COO^- 、又は、 SO_3^- を表し、 R^5 は、水素原子、又は、一価の有機基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のうち2つ以上の基が互いに結合し環を形成してもよい。）

[0146] [化16]



（式（Be-2）中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、 R^9 は単結合、又は、二価の連結基を表し、 B は $\text{PO}(\text{OR}^{10})\text{O}^-$ 、 $\text{OPO}(\text{OR}^{10})\text{O}^-$ 、 O^- 、 COO^- 、又は、 SO_3^- を表し、 R^{10} は、水素原子、又は、一価の有機基を表し、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ のうち2つ以上の基が互いに結合し環を形成してもよい。）

[0147] 上記式 (Be-1) で表される化合物又は上記式 (Be-2) で表される化合物は、カルボキシベタイン化合物、スルホベタイン化合物、ホスホベタイン化合物、アミノキシド化合物、又は、ホスフィンオキシド化合物であることが好ましい。なお、本発明において、アミノキシド化合物の $N=O$ 、及び、ホスフィンオキシド化合物の $P=O$ の構造はそれぞれ、 N^+-O^- 、 P^+-O^- と見なすものとする。

上記式 (Be-1) における $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表す。また、 $R^1 \sim R^3$ のうち 2 つ以上の基が互いに結合し環を形成してもよいが、環を形成していないことが好ましい。

$R^1 \sim R^3$ における一価の有機基としては、特に制限はないが、アルキル基、ヒドロキシ基を有するアルキル基、アルキル鎖中にアミド結合を有するアルキル基、又は、アルキル鎖中にエーテル結合を有するアルキル基であることが好ましく、アルキル基、ヒドロキシ基を有するアルキル基、又は、アルキル鎖中にアミド結合を有するアルキル基であることがより好ましい。

また、上記一価の有機基におけるアルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

また、 $R^1 \sim R^3$ のうちの 2 つがメチル基である、すなわち、式 (Be-1) で表される化合物が N 、 N -ジメチル構造を有することが特に好ましい。上記構造であると、特に良好なリンス性を示す。

[0148] 上記式 (Be-1) における R^4 は、単結合、又は、二価の連結基を表し、式 (Be-1) で表される化合物がアミノキシド化合物である場合は単結合である。

R^4 における二価の連結基としては、特に制限はないが、アルキレン基、又は、ヒドロキシ基を有するアルキレン基であることが好ましく、炭素数 1 ～ 8 のアルキレン基、又は、ヒドロキシ基を有する炭素数 1 ～ 8 のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基、又は、ヒドロキシ基を有する炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基であることが更に好ましい。

上記式 (Be-1) における A は、 $PO(OR^5)O^-$ 、 $OPO(OR^5)O^-$

、 O^- 、 COO^- 、又は、 SO_3^- を表し、 O^- 、 COO^- 、又は、 SO_3^- であることが好ましく、 COO^- であることがより好ましい。

A⁻が O^- である場合、 R^4 は単結合であることが好ましい。

$PO(OR^5)O^-$ 及び $OPO(OR^5)O^-$ における R^5 は、水素原子、又は、一価の有機基を表し、水素原子、又は、1以上の不飽和脂肪酸エステル構造を有するアルキル基であることが好ましい。

また、 R^4 は、 $PO(OR^5)O^-$ 、 $OPO(OR^5)O^-$ 、 O^- 、 COO^- 、及び、 SO_3^- を有していない基であることが好ましい。

[0149] 上記式 (Be-2) における $R^6 \sim R^8$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表す。また、 $R^6 \sim R^8$ のうち2つ以上の基が互いに結合し環を形成してもよいが、環を形成していないことが好ましい。

$R^6 \sim R^8$ における一価の有機基としては、特に制限はないが、アルキル基、アルケニル基、アリール基、又は、ヒドロキシ基であることが好ましく、アルケニル基、アリール基、又は、ヒドロキシ基であることがより好ましい。

また、上記一価の有機基におけるアルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

また、 $R^6 \sim R^8$ のうちの2つがアリール基であることが特に好ましい。

[0150] 上記式 (Be-2) における R^9 は、単結合、又は、二価の連結基を表し、式 (Be-2) で表される化合物がホスフィンオキシド化合物である場合は単結合である。

R^9 における二価の連結基としては、特に制限はないが、アルキレン基、又は、ヒドロキシ基を有するアルキレン基であることが好ましく、炭素数1～8のアルキレン基、又は、ヒドロキシ基を有する炭素数1～8のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数1～3のアルキレン基、又は、ヒドロキシ基を有する炭素数1～3のアルキレン基であることが更に好ましい。

上記式 (Be-2) におけるBは、 $PO(OR^{10})O^-$ 、 $OPO(OR^{10})O^-$ 、 O^- 、 COO^- 、又は、 SO_3^- を表し、 O^- であることが好ましい。

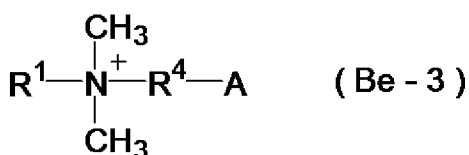
B⁻が O^- である場合、 R^9 は単結合であることが好ましい。

$\text{PO}(\text{OR}^{10})\text{O}^-$ 及び $\text{OPO}(\text{OR}^{10})\text{O}^-$ おける R^{10} は、水素原子、又は、一価の有機基を表し、水素原子、又は、1以上の不飽和脂肪酸エステル構造を有するアルキル基であることが好ましい。

また、 R^9 は、 $\text{PO}(\text{OR}^{10})\text{O}^-$ 、 $\text{OPO}(\text{OR}^{10})\text{O}^-$ 、 O^- 、 COO^- 、及び、 SO_3^- を有していない基であることが好ましい。

[0151] 式 (Be-1) で表される化合物としては、下記式 (Be-3) で表される化合物であることが好ましい。

[0152] [化17]

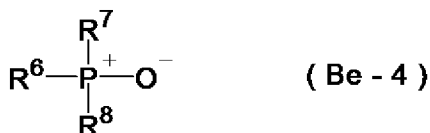


(式 (Be-3) 中、 R^1 は一価の有機基を表し、 R^4 は単結合、又は、二価の連結基を表し、 A は $\text{PO}(\text{OR}^5)\text{O}^-$ 、 $\text{OPO}(\text{OR}^5)\text{O}^-$ 、 O^- 、 COO^- 、又は、 SO_3^- を表し、 R^5 は、水素原子、又は、一価の有機基を表す。)

[0153] 式 (Be-3) における R^1 、 A 、及び、 R^5 は、上記式 (Be-1) における R^1 、 A 、及び、 R^5 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0154] 式 (Be-2) で表される化合物としては、下記式 (Be-4) で表される化合物であることが好ましい。

[0155] [化18]



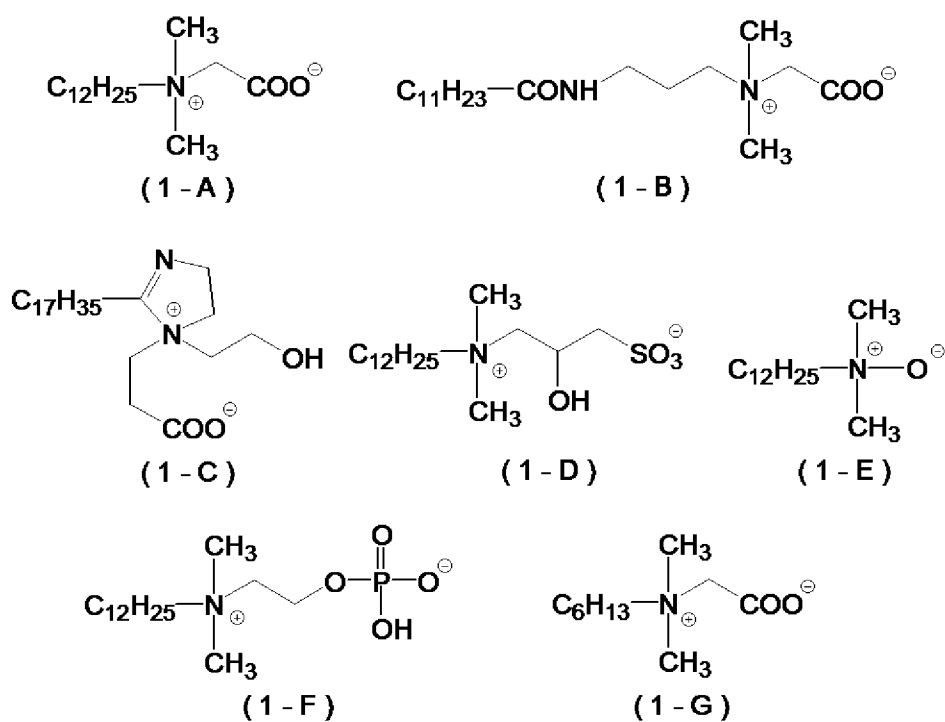
(式 (Be-4) 中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、又は、ヒドロキシ基を表す。ただし、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ の全てが同じ基となることはない。)

[0156] 上記式 (Be-4) における $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、又は、ヒドロキシ基を表し、アルケニル基、アリール基、又は、ヒドロキシ基であることが好ましい。

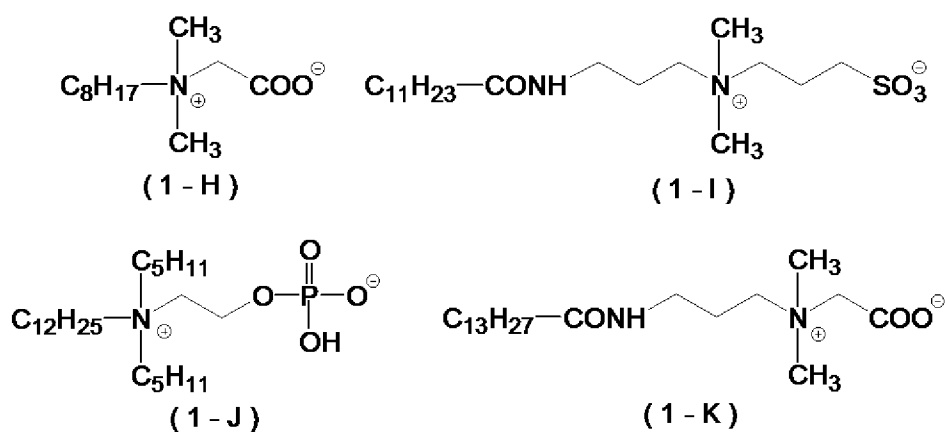
[0157] 式 (Be-1) で表される化合物又は式 (Be-2) で表される化合物と

して具体的には、下記の化合物が好ましく例示できる。

[0158] [化19]

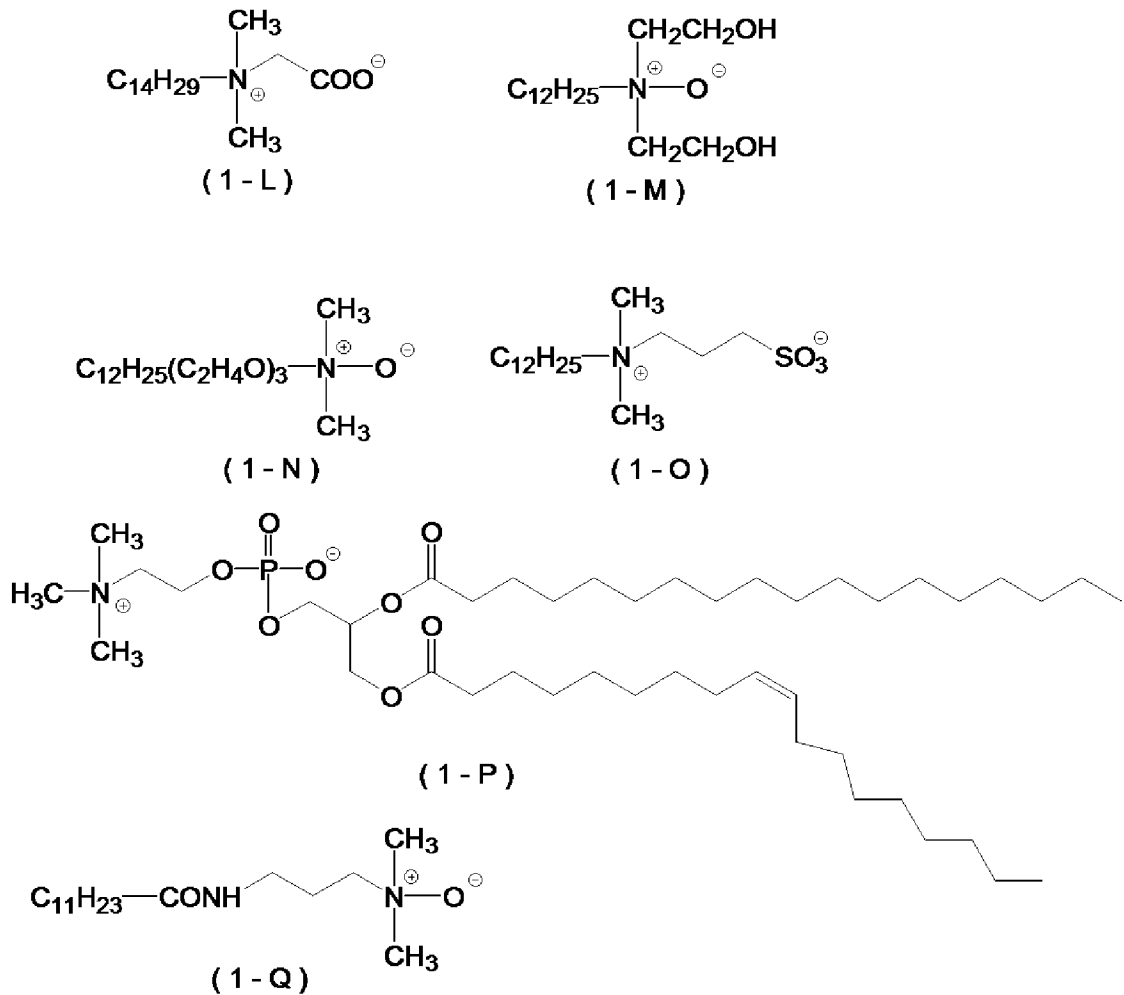


[0159] [化20]

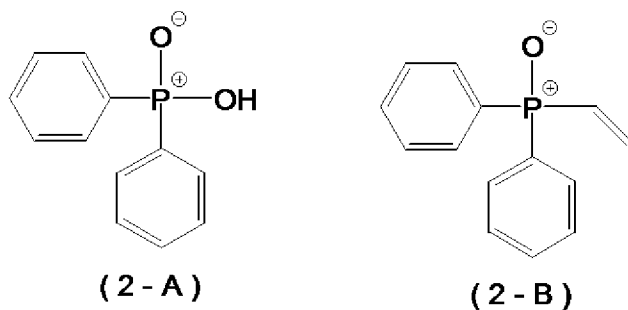


[0160]

[化21]



[0161] [化22]



[0162] また、界面活性剤としては、公知のアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤等も挙げられる。更に、フッ素系、シリコン系のノニオン界面活性剤も同様に使用することができる。

界面活性剤は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

界面活性剤の使用量は特に限定する必要はないが、リンス液の全質量に対

し、0.01～20質量%であることが好ましく、0.05～10質量%であることがより好ましい。

[0163] 以上のようにして、支持体等の任意の基材表面にレリーフ層を有するフレキソ印刷版が得られる。

フレキソ印刷版が有するレリーフ層の厚さは、耐磨耗性やインキ転移性のような種々の印刷適性を満たす観点からは、0.05mm以上10mm以下が好ましく、より好ましくは0.05mm以上7mm以下、特に好ましくは0.05mm以上3mm以下である。

[0164] また、フレキソ印刷版が有するレリーフ層のショアA硬度は、50°以上90°以下であることが好ましい。レリーフ層のショアA硬度が50°以上であると、彫刻により形成された微細な網点が凸版印刷機の強い印圧を受けても倒れてつぶれることがなく、正常な印刷ができる。また、レリーフ層のショアA硬度が90°以下であると、印圧がキスタッチのフレキソ印刷でもベタ部での印刷かすれを防止することができる。

なお、本明細書におけるショアA硬度は、25℃において、測定対象の表面に圧子（押針又はインデンタと呼ばれる）を押し込み変形させ、その変形量（押し込み深さ）を測定して、数値化するデュロメータ（スプリング式ゴム硬度計）により測定した値である。

[0165] 本発明のフレキソ印刷版は、凸版用印刷機による水性インキ及び油性インキのいずれのインキを用いた場合でも、印刷が可能であり、また、フレキソ印刷機によるUVインキでの印刷も可能である。本発明のフレキソ印刷版は、リンス性に優れており彫刻カスの残存がなく、かつ、得られたレリーフ層が耐刷性に優れ、長期間にわたりレリーフ層の塑性変形や耐刷性低下の懸念がなく、印刷が実施できる。

実施例

[0166] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の記載における「部」とは、特に断りのない限り「質量部」を示し、「%」は「質量%」を示すものとする。

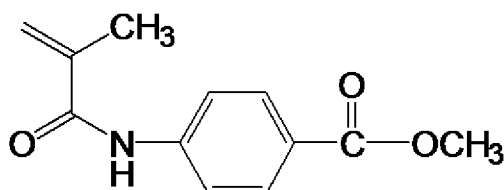
なお、実施例におけるポリマーの重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）は、特に断らない限りにおいて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）法（溶離液：テトラヒドロフラン）で測定した値を表示している。

実施例におけるモノマー単位「M-1」等は前述した「M-1」等と同じモノマー単位であり、また、モノマー「MM-1」等は、モノマー単位「M-1」等を形成するモノマーである。

[0167]（合成例）

＜モノマー単位M-1の原料モノマー（MM-1）の合成＞

4-アミノ安息香酸メチル（和光純薬工業（株）製）（302 g）、酢酸ナトリウム（和光純薬工業（株）製）（164 g）のアセトン溶液を0℃に冷却した後、メタクリル酸クロリド（和光純薬工業（株）製）（220 g）を滴下した。この溶液をろ過し、得られた液を塩酸水（35質量％水溶液）（8 L）に投入し、ろ過を行い、得られたろ過物を真空乾燥して、下記構造の白色固体の原料モノマー（MM-1）を得た。構造の同定は $^1\text{H-NMR}$ 、IRスペクトルにより行った。



MM-1

[0169] 市販品以外の他の成分Aの原料モノマーについては、上記モノマー単位M-1の原料モノマー（MM-1）の合成において原料を変更した以外は同様にして、アミド化又はエステル化を行い合成した。

[0170] ＜A1-1の合成＞

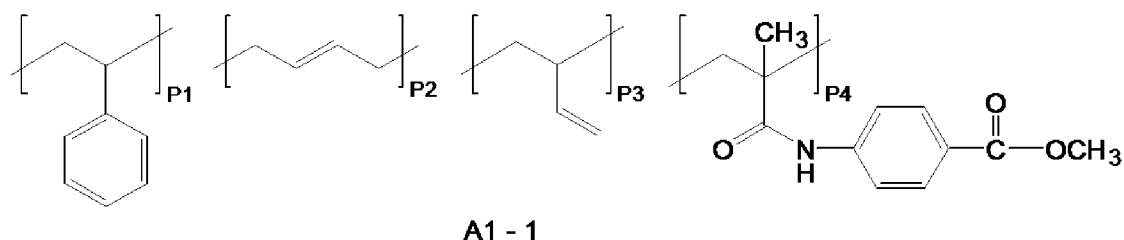
攪拌羽及び冷却管をつけた3つ口フラスコ中にスチレン（和光純薬工業（株）製）（22.9 g）、1,3-ブタジエン（東京化成工業（株）製）（

39.5 g)、アクリル酸(和光純薬工業(株)製)(0.36 g)、シクロヘキサン(和光純薬工業(株)製)(255 g)を加え、攪拌しながら窒素置換した。このモノマー混合物に重合開始剤としてn-ブチルリチウム(東京化成工業(株)製)(0.04 g)のシクロヘキサン溶液(10 g)を加え60℃で2時間重合を行った。重合後、メタノール(和光純薬工業(株)製)に滴下して析出物を回収し真空乾燥を行い、A1-1を得た。

得られたA1-1の構造は核磁気共鳴(NMR)スペクトルから確認した。

A1-1: スチレン(22モル%)ーブタジエン(77.5モル%)ーアクリル酸(0.5モル%)共重合体(下記構造)(Mw: 85,000、Mn: 60,000)

[0171] [化24]



(上記式中、P1～P4は各モノマー単位のマール比を表し、P1=22、P2+P3=77.5、P4=0.5である。)

[0172] <A1-2～A1-20の合成>

アクリル酸及びその添加量を以下のように変更した以外は、上記A1-1の合成と同様にして合成した。

A1-2: スチレン(24モル%)ーブタジエン(75モル%)ーアクリル酸(1モル%)共重合体(Mw: 83,000、Mn: 48,000)

A1-3: スチレン(24モル%)ーブタジエン(74モル%)ーアクリル酸(2モル%)共重合体(Mw: 84,000、Mn: 50,000)

A1-4: スチレン(24モル%)ーブタジエン(71モル%)ーアクリル酸(5モル%)共重合体(Mw: 81,000、Mn: 46,000)

A1-5: スチレン(24モル%)ーブタジエン(75.5モル%)ーP

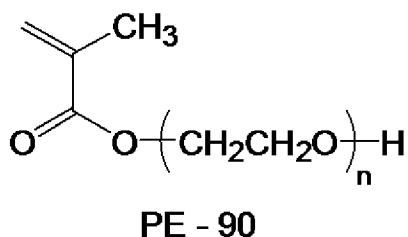
E-90 (0.5モル%) 共重合体 (PE-90 : ブレンマーPE-90、ポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレングリコール付加数 n = 約2)、日油 (株) 製) (M_w : 72,000、 M_n : 51,000)

A1-6 : スチレン (23モル%) - ブタジエン (62モル%) - PE-90 (15モル%) 共重合体 (M_w : 79,000、 M_n : 53,000)

A1-7 : スチレン (18モル%) - ブタジエン (52モル%) - PE-90 (30モル%) 共重合体 (M_w : 79,000、 M_n : 52,000)

A1-8 : スチレン (14モル%) - ブタジエン (34モル%) - PE-90 (52モル%) 共重合体 (M_w : 82,000、 M_n : 48,000)

[0173] [化25]

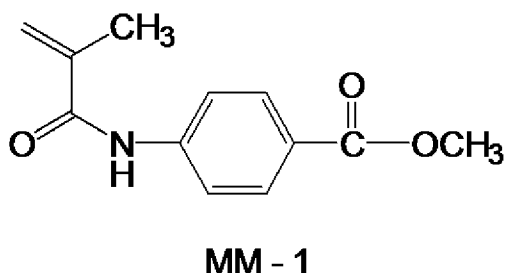


[0174] A1-9 : スチレン (24.5モル%) - ブタジエン (75モル%) - MM-1 (0.5モル%) 共重合体 (M_w : 78,000、 M_n : 62,000)

A1-10 : スチレン (21モル%) - ブタジエン (69モル%) - MM-1 (10モル%) 共重合体 (M_w : 82,000、 M_n : 60,000)

A1-11 : スチレン (18モル%) - ブタジエン (52モル%) - MM-1 (30モル%) 共重合体 (M_w : 81,000、 M_n : 63,000)

[0175] [化26]



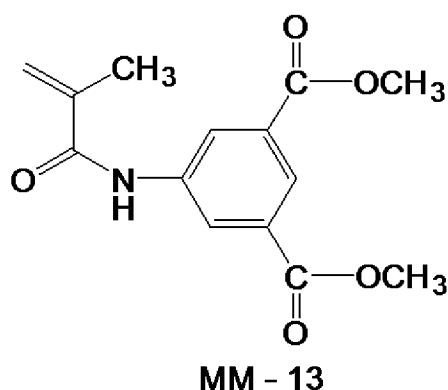
[0176] A1-12 : スチレン (21モル%) - ブタジエン (64モル%) - MM

－１３（１５モル％）共重合体（ M_w ：８５，０００、 M_n ：６０，０００）

A１－１３：スチレン（１５モル％）－ブタジエン（４５モル％）－MM－１３（４０モル％）共重合体（ M_w ：８６，０００、 M_n ：５８，０００）

A１－１４：スチレン（１２モル％）－ブタジエン（３５モル％）－MM－１３（５３モル％）共重合体（ M_w ：８９，０００、 M_n ：５５，０００）

[0177] [化27]

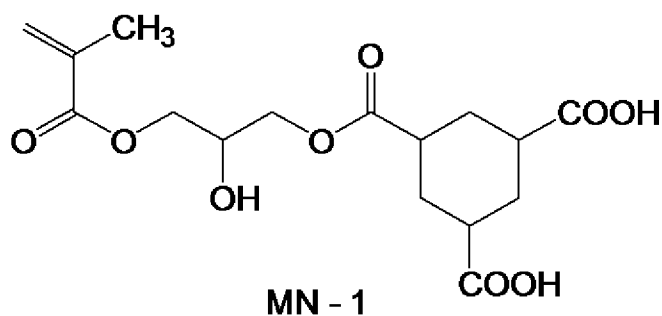


[0178] A１－１５：スチレン（２３モル％）－ブタジエン（７６．５モル％）－MN－１（０．５モル％）共重合体（ M_w ：８５，０００、 M_n ：６７，０００）

A１－１６：スチレン（１８モル％）－ブタジエン（７９モル％）－MN－１（３モル％）共重合体（ M_w ：８７，０００、 M_n ：６５，０００）

A１－１７：スチレン（１３モル％）－ブタジエン（８０モル％）－MN－１（７モル％）共重合体（ M_w ：８８，０００、 M_n ：６４，０００）

[0179] [化28]

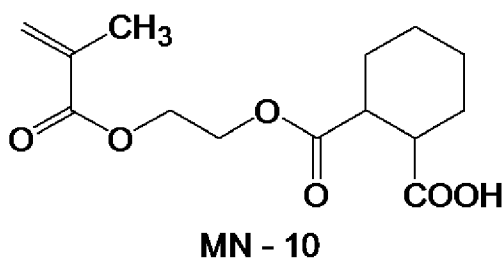


[0180] A 1-18 : スチレン (24 モル%) - ブタジエン (75.6 モル%) - MN-10 (0.4 モル%) 共重合体 (M_w : 76,000、 M_n : 48,000)

A 1-19 : スチレン (23 モル%) - ブタジエン (73 モル%) - MN-10 (4 モル%) 共重合体 (M_w : 78,000、 M_n : 47,000)

A 1-20 : スチレン (20 モル%) - ブタジエン (72 モル%) - MN-10 (8 モル%) 共重合体 (M_w : 78,000、 M_n : 46,000)

[0181] [化29]



[0182] <A 1-21 の合成>

攪拌羽及び冷却管をつけた3つ口フラスコ中にスチレン (和光純薬工業 (株) 製) (33.4 g)、1,3-ブタジエン (東京化成工業 (株) 製) (52.4 g)、2-メルカプトエタノール (和光純薬工業 (株) 製)、シクロヘキサン (和光純薬工業 (株) 製) (32 g) を加え、攪拌しながら窒素置換した。このモノマー混合物に重合開始剤としてn-ブチルリチウム (東京化成工業 (株) 製) (0.08 g) のシクロヘキサン溶液 (15 g) を加え60℃で2時間重合を行った。重合後、メタノール (和光純薬工業 (株) 製) に滴下して析出物を回収し真空乾燥を行い、A 1-21 を得た。

得られたA 1-21の構造は核磁気共鳴 (NMR) スペクトルから確認した。

A 1-21 : 末端ヒドロキシ基を有するスチレン (15 モル%) - ブタジエン (85 モル%) 共重合体 (M_w : 75,000、 M_n : 60,000)

[0183] <A 1-22 ~ A 1-29 の合成>

ブタジエンをイソプレンに変更し、アクリル酸及びその添加量を以下のように変更した以外は、上記A 1-1の合成と同様にして合成した。

A 1-22 : スチレン (22 モル%) - イソプレン (77.5 モル%) - アクリル酸 (0.5 モル%) 共重合体 (Mw : 84,000、Mn : 58,000)

A 1-23 : スチレン (23 モル%) - イソプレン (76 モル%) - アクリル酸 (1 モル%) 共重合体 (Mw : 82,000、Mn : 52,000)

A 1-24 : スチレン (20 モル%) - イソプレン (60 モル%) - アクリル酸 (2 モル%) 共重合体 (Mw : 82,000、Mn : 50,000)

A 1-25 : スチレン (17 モル%) - イソプレン (78 モル%) - アクリル酸 (5 モル%) 共重合体 (Mw : 81,000、Mn : 52,000)

A 1-26 : スチレン (24 モル%) - イソプレン (75.5 モル%) - PE-90 (0.5 モル%) 共重合体 (Mw : 75,000、Mn : 49,000)

A 1-27 : スチレン (23 モル%) - イソプレン (62 モル%) - PE-90 (15 モル%) 共重合体 (Mw : 75,000、Mn : 50,000)

A 1-28 : スチレン (18 モル%) - イソプレン (52 モル%) - PE-90 (30 モル%) 共重合体 (Mw : 74,000、Mn : 48,000)

A 1-29 : スチレン (14 モル%) - イソプレン (34 モル%) - PE-90 (52 モル%) 共重合体 (Mw : 73,000、Mn : 45,000)

[0184] <A 2-1 の合成>

攪拌羽及び冷却管をつけた3つ口フラスコ中にスチレン (和光純薬工業 (株) 製) (24.4 g)、1,3-ブタジエン (東京化成工業 (株) 製) (62.5 g)、2-メルカプトエタノール (和光純薬工業 (株) 製)、シクロヘキサン (和光純薬工業 (株) 製) (42 g) を加え、攪拌しながら窒素置換した。このモノマー混合物に重合開始剤としてn-ブチルリチウム (東京化成工業 (株) 製) (0.08 g) のシクロヘキサン溶液 (15 g) を加

え 60℃で2時間重合を行った。重合後、メタノール（和光純薬工業（株）製）に滴下して析出物を回収し真空乾燥を行い、A2-1前駆体を得た。

得られたA2-1前駆体の構造は核磁気共鳴（NMR）スペクトルから確認した。

A2-1前駆体：末端ヒドロキシ基を有するスチレン（24モル%）－ブタジエン（76モル%）共重合体（Mw：85,000、Mn：58,000）

得られたA2-1前駆体（32.3g）をシクロヘキサンの溶解させ、アゾビスイソブチロニトリル（0.5g）、MM-1（3.2g）を添加して60℃で2時間重合を行った。重合後、メタノール（和光純薬工業（株）製）に滴下して析出物を回収し真空乾燥を行い、A2-1を得た。

A2-1：スチレン－ブタジエン共重合体のMM-1付加体（MM-1の付加量は、A2-1の全モノマー単位に対し、5モル%であった。）

[0185] <A2-2～A2-20の合成>

MM-1及びその添加量を以下のように変更した以外は、上記A2-1の合成と同様に合成した。

A2-2：スチレン－ブタジエン共重合体のMM-1付加体（MM-1の付加量は、A2-2の全モノマー単位に対し、15モル%であった。）

A2-3：スチレン－ブタジエン共重合体のMM-1付加体（MM-1の付加量は、A2-3の全モノマー単位に対し、25モル%であった。）

A2-4：スチレン－ブタジエン共重合体のMM-1付加体（MM-1の付加量は、A2-4の全モノマー単位に対し、35モル%であった。）

A2-5：スチレン－ブタジエン共重合体のMM-1付加体（MM-1の付加量は、A2-5の全モノマー単位に対し、50モル%であった。）

A2-6：スチレン－ブタジエン共重合体のMM-1付加体（MM-1の付加量は、A2-6の全モノマー単位に対し、52モル%であった。）

A2-7：スチレン－ブタジエン共重合体のMM-1 3付加体（MM-1 3の付加量は、A2-7の全モノマー単位に対し、5モル%であった。）

A 2-8 : スチレン-ブタジエン共重合体のMM-13付加体 (MM-13の付加量は、A 2-8の全モノマー単位に対し、15モル%であった。)

A 2-9 : スチレン-ブタジエン共重合体のMM-13付加体 (MM-13の付加量は、A 2-9の全モノマー単位に対し、25モル%であった。)

A 2-10 : スチレン-ブタジエン共重合体のMM-13付加体 (MM-13の付加量は、A 2-10の全モノマー単位に対し、35モル%であった。)

A 2-11 : スチレン-ブタジエン共重合体のMM-13付加体 (MM-13の付加量は、A 2-11の全モノマー単位に対し、50モル%であった。)

A 2-12 : スチレン-ブタジエン共重合体のMM-13付加体 (MM-13の付加量は、A 2-12の全モノマー単位に対し、52モル%であった。)

[0186] A 2-13 : スチレン-ブタジエン共重合体のMN-1付加体 (MN-1の付加量は、A 2-13の全モノマー単位に対し、0.5モル%であった。)

A 2-14 : スチレン-ブタジエン共重合体のMN-1付加体 (MN-1の付加量は、A 2-14の全モノマー単位に対し、15モル%であった。)

A 2-15 : スチレン-ブタジエン共重合体のMN-1付加体 (MN-1の付加量は、A 2-15の全モノマー単位に対し、30モル%であった。)

A 2-16 : スチレン-ブタジエン共重合体のMN-1付加体 (MN-1の付加量は、A 2-16の全モノマー単位に対し、45モル%であった。)

A 2-17 : スチレン-ブタジエン共重合体のMN-7付加体 (MN-7の付加量は、A 2-17の全モノマー単位に対し、0.5モル%であった。)

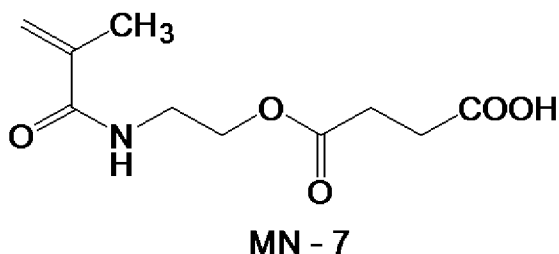
A 2-18 : スチレン-ブタジエン共重合体のMN-7付加体 (MN-7の付加量は、A 2-18の全モノマー単位に対し、15モル%であった。)

A 2-19 : スチレン-ブタジエン共重合体のMN-7付加体 (MN-7

の付加量は、A 2-19の全モノマー単位に対し、30モル%であった。）

A 2-20：スチレンーブタジエン共重合体のMN-7付加体（MN-7の付加量は、A 2-20の全モノマー単位に対し、45モル%であった。）

[0187] [化30]



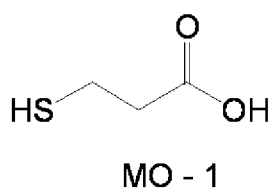
[0188] <A 2-21の合成>

攪拌羽及び冷却管をつけた3つ口フラスコ中にスチレンーブタジエン共重合体（K r a t o n P o l y m e r s 製、スチレンーブタジエンースチレンコポリマー、クレイトンD S B S、スチレン：ブタジエン=24：76（モル比））（Mw：150,000、Mn：120,000）（23g）、シクロヘキサン（和光純薬工業（株）製）（110g）を加え、60℃で攪拌しながら窒素置換した。この混合物にMO-1（2.3g）を添加して30分間攪拌した。攪拌後、紫外線を照射しながら80℃で1時間反応させた。反応後、メタノール（和光純薬工業（株）製）に滴下して析出物を回収し真空乾燥を行い、A 2-21を得た。

得られたA 2-21の構造は核磁気共鳴（NMR）スペクトルから確認した。

A 2-21：スチレンーブタジエン共重合体のMO-1付加体（MO-1の付加量は、A 2-21の全モノマー単位に対し、15モル%であった。）

[0189] [化31]



[0190] <A 2-22～A 2-28の合成>

MO-1 及びその添加量を以下のように変更した以外は、上記 A 2-2 1 の合成と同様にして合成した。

A 2-2 2 : スチレン-ブタジエン共重合体の MO-1 付加体 (MO-1 の付加量は、A 2-2 2 の全モノマー単位に対し、32 モル%であった。)

A 2-2 3 : スチレン-ブタジエン共重合体の MO-1 付加体 (MO-1 の付加量は、A 2-2 3 の全モノマー単位に対し、45 モル%であった。)

A 2-2 4 : スチレン-ブタジエン共重合体の MO-1 付加体 (MO-1 の付加量は、A 2-2 4 の全モノマー単位に対し、52 モル%であった。)

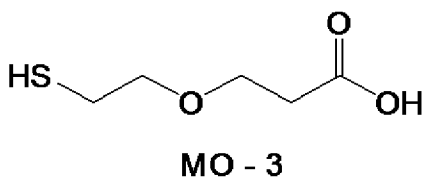
A 2-2 5 : スチレン-ブタジエン共重合体の MO-3 付加体 (MO-3 の付加量は、A 2-2 5 の全モノマー単位に対し、15 モル%であった。)

A 2-2 6 : スチレン-ブタジエン共重合体の MO-3 付加体 (MO-3 の付加量は、A 2-2 6 の全モノマー単位に対し、32 モル%であった。)

A 2-2 7 : スチレン-ブタジエン共重合体の MO-3 付加体 (MO-3 の付加量は、A 2-2 7 の全モノマー単位に対し、45 モル%であった。)

A 2-2 8 : スチレン-ブタジエン共重合体の MO-3 付加体 (MO-3 の付加量は、A 2-2 8 の全モノマー単位に対し、52 モル%であった。)

[0191] [化32]



[0192] <A 2-2 9 ~ A 2-3 1 の合成>

攪拌羽及び冷却管をつけた3つ口フラスコ中にスチレン-イソプレン共重合体 (K r a t o n P o l y m e r s 社製、スチレン-イソプレン-スチレンコポリマー、クレイトン D S I S、スチレン:イソプレン=24:76 (モル比)) (Mw:140,000、Mn:120,000) (23 g)、シクロヘキサン (和光純薬工業 (株) 製) (110 g) を加え、60℃で攪拌しながら窒素置換した。この混合物に無水マレイン酸 (2.3 g) を添加して30分間攪拌した。攪拌後、紫外線を照射しながら80℃で1時間

反応させた。反応後、メタノール（和光純薬工業（株）製）に滴下して析出物を回収し真空乾燥を行い、A 2-29を得た。

得られたA 2-29の構造は核磁気共鳴（NMR）スペクトルから確認した。

A 2-29：スチレンーイソプレン共重合体のMO-3付加体（MO-3の付加量は、A 2-29の全モノマー単位に対し、0.5モル%であった。）

[0193] また、無水マレイン酸の添加量を変更した以外は、上記A 2-29の合成と同様にして作製した。

A 2-30：スチレンーブタジエン共重合体の無水マレイン酸付加体（無水マレイン酸の付加量は、A 2-30の全モノマー単位に対し、4モル%であった。）

A 2-31：スチレンーブタジエン共重合体の無水マレイン酸付加体（無水マレイン酸の付加量は、A 2-31の全モノマー単位に対し、12モル%であった。）

[0194] <A 2-32～A 2-39の合成>

スチレンーブタジエン共重合体をスチレンーイソプレン共重合体（K r a t o n P o l y m e r s社製、スチレンーイソプレンースチレンコポリマー、クレイトンD S I S、スチレン：イソプレン=24：76（モル比））（Mw：140,000、Mn：120,000）に変更し、MO-1及びその添加量を以下のように変更した以外は、上記A 2-21の合成と同様にして合成した。

A 2-32：スチレンーブタジエン共重合体のMO-1付加体（MO-1の付加量は、A 2-32の全モノマー単位に対し、15モル%であった。）

A 2-33：スチレンーブタジエン共重合体のMO-1付加体（MO-1の付加量は、A 2-33の全モノマー単位に対し、32モル%であった。）

A 2-34：スチレンーブタジエン共重合体のMO-1付加体（MO-1の付加量は、A 2-34の全モノマー単位に対し、45モル%であった。）

A 2-35 : スチレン-ブタジエン共重合体のMO-1付加体 (MO-1の付加量は、A 2-35の全モノマー単位に対し、52モル%であった。)

A 2-36 : スチレン-ブタジエン共重合体のMO-3付加体 (MO-3の付加量は、A 2-36の全モノマー単位に対し、15モル%であった。)

A 2-37 : スチレン-ブタジエン共重合体のMO-3付加体 (MO-3の付加量は、A 2-37の全モノマー単位に対し、32モル%であった。)

A 2-38 : スチレン-ブタジエン共重合体のMO-3付加体 (MO-3の付加量は、A 2-38の全モノマー単位に対し、45モル%であった。)

A 2-39 : スチレン-ブタジエン共重合体のMO-3付加体 (MO-3の付加量は、A 2-39の全モノマー単位に対し、52モル%であった。)

[0195] (実施例1~71、及び、比較例1~32)

1. レーザー彫刻用樹脂組成物の調製

攪拌羽及び冷却管をつけた3つ口フラスコ中に、表1又は表2に記載の成分Aを表1又は表2に記載の量、表1又は表2に記載の成分Bを表1又は表2に記載の量、成分D (カーボンブラック#45L : 三菱化学(株)製、粒子径 : 24 nm、比表面積 : 125 m²/g、DBP吸油量 : 45 cm³/100 g) を3質量%入れ、この混合液を攪拌しながら70℃で30分間加熱した。

その後、混合液を40℃にし、成分C (パーブチルZ : t-ブチルパーオキシベンゾエート、日油(株)製) を1質量%添加して30分間攪拌した。

この操作により、流動性のある架橋性レリーフ形成層用塗布液 (レーザー彫刻用樹脂組成物) をそれぞれ得た。

[0196] 2. レーザー彫刻用フレキソ印刷版原版の作製

PET基板上に所定厚のスペーサー (枠) を設置し、上記より得られた実施例1~71、及び、比較例1~32の各レーザー彫刻用樹脂組成物をそれぞれ、スペーサー (枠) から流出しない程度に静かに流延し、120℃のオーブン中で加熱して、厚さがおよそ1 mmのレリーフ形成層を設け、レーザー彫刻用フレキソ印刷版原版をそれぞれ作製した。この時、120℃のオー

ブン中で表面のベトツキが完全になくなるまで加熱し、熱架橋を行った。

[0197] 3. フレキシ印刷版の作製

架橋後のレリーフ形成層に対し、以下の2種のレーザーにより彫刻した。

炭酸ガスレーザー彫刻機として、レーザー照射による彫刻を、高品位CO₂レーザーマーカML-9100シリーズ（（株）キーエンス製）を用いた。レーザー彫刻用フレキシ印刷版原版を、炭酸ガスレーザー彫刻機で、出力：12W、ヘッド速度：200mm/秒、ピッチ設定：2,400DPIの条件で、1cm四方のベタ部分をラスター彫刻した。

半導体レーザー彫刻機として、最大出力8.0Wのファイバー付き半導体レーザー（FC-LD）SDL-6390（JDSU社製、波長 915nm）を装備したレーザー記録装置を用いた。半導体レーザー彫刻機でレーザー出力：7.5W、ヘッド速度：409mm/秒、ピッチ設定：2,400DPIの条件で、1cm四方のベタ部分をラスター彫刻した。

[0198] 4. フレキシ印刷版の評価

以下の項目でフレキシ印刷版の性能評価を行い、結果を表1又は表2に示す。

[0199] <膨潤率の評価（インキ耐性の評価）>

フレキシ印刷版原版を約1cm角に切り、サンプル瓶に入れる。そこに、各種インキを2mL加え、20℃で静置する。24時間後、フレキシ印刷版原版を取り出し、表面をふき取ったあとの質量を測定し、以下の式によって求めた。

$$\text{「膨潤率（質量％）} = \left(\frac{\text{浸漬後の質量}}{\text{浸漬前の質量}} \right) \times 100\text{」}$$

この値が100質量％に近いほど好ましい。

評価基準を以下に示す。

4：膨潤率が105％未満

3：膨潤率が105％以上110％未満

2：膨潤率が110％以上115％未満

1：膨潤率が115％以上

また、以下に使用した各種インキを示す。

溶剤インキ：XA-55（藍） RE-28（サカタインクス（株）製、SP値8.5～11.5）

UVインキ：UVフレキソ藍PHA（（株）T&K TOKA製、SP値9.2～11.1）

水性インキ：アクアSPZ16紅（東洋インキ製造（株）製、SP値11.5～23.4）

[0200] <リンス性の評価>

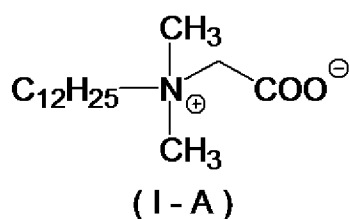
レーザー彫刻した版をリンス液に浸漬し、彫刻部を歯ブラシ（ライオン（株）製、クリニカハブラシ フラット）で10回擦った。その後、光学顕微鏡でレリーフ層の表面におけるカスの有無を確認した。カスが無いものを4、ほとんど無いものを3、少し残存しているものを2、カスが除去できていないものを1とした。

なお、リンス液は、下記の2種を使用した。

[0201] - pHが10未満のリンス液 -

リンス液は、水、水酸化ナトリウム10質量%水溶液、及び、下記ベタイン化合物（1-A）を混合し、pHが9、かつベタイン化合物（1-A）の含有量がリンス液全体の1質量%になるように調製した。

[0202] [化33]

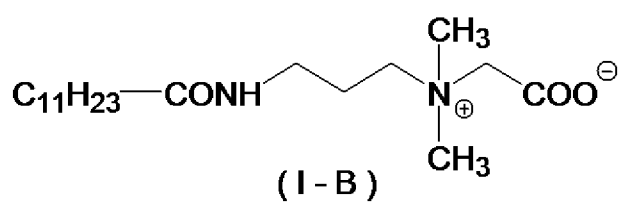


[0203] - pHが10以上のリンス液 -

リンス液は、水、水酸化ナトリウム10質量%水溶液、及び、下記ベタイン化合物（1-B）を混合し、pHが12、かつベタイン化合物（1-B）の含有量がリンス液全体の1質量%になるように調製した。

[0204]

[化34]



[0205]

[表1]

	(成分A)熱可塑性 エラストマー			(成分B) 重合性化合物		インキ耐性 (膨潤率)			彫刻カス リンス性	
	種類	質量%	親水性基を有するモノマー単位の含有量(モル%)	種類	質量%	溶剤	UV	水性	pH10未満	pH10以上
比較例1	A1-1	83	0.5	HDDA	13	1	2	4	1	1
実施例1	A1-2	83	1	HDDA	13	3	3	4	3	3
実施例2	A1-3	83	2	HDDA	13	3	4	4	3	3
実施例3	A1-4	83	5	HDDA	13	4	4	4	4	4
比較例2	A1-1	83	0.5	TEGDMA	13	1	2	4	1	1
実施例4	A1-2	83	1	TEGDMA	13	3	3	4	3	3
実施例5	A1-3	83	2	TEGDMA	13	3	4	3	3	3
実施例6	A1-4	83	5	TEGDMA	13	4	4	3	4	4
比較例3	A1-5	83	0.5	HDDA	13	2	2	4	1	2
実施例7	A1-6	83	15	HDDA	13	3	3	3	3	3
実施例8	A1-7	83	30	HDDA	13	4	3	3	3	3
比較例4	A1-8	83	52	HDDA	13	4	2	1	3	3
比較例5	A1-5	83	0.5	TEGDMA	13	1	2	4	1	2
実施例9	A1-6	83	15	TEGDMA	13	3	3	3	3	3
実施例10	A1-7	83	30	TEGDMA	13	4	3	3	3	3
比較例6	A1-8	83	52	TEGDMA	13	4	2	2	3	3
比較例7	A1-9	83	0.5	HDDA	13	2	2	4	1	2
実施例11	A1-10	83	10	HDDA	13	3	3	3	3	4
実施例12	A1-11	83	30	HDDA	13	4	4	3	3	4
比較例8	A1-9	83	0.5	TEGDMA	13	2	2	4	1	2
実施例13	A1-10	83	10	TEGDMA	13	3	3	3	3	4
実施例14	A1-11	83	30	TEGDMA	13	4	4	3	3	4
実施例15	A1-12	83	15	HDDA	13	3	3	4	3	4
実施例16	A1-13	83	40	HDDA	13	3	3	3	3	4
比較例9	A1-14	83	53	HDDA	13	4	3	2	3	4
実施例17	A1-12	83	15	TEGDMA	13	3	3	4	3	4
実施例18	A1-13	83	40	TEGDMA	13	3	3	3	3	4
比較例10	A1-14	83	53	TEGDMA	13	4	3	2	3	4
比較例11	A1-15	83	0.5	HDDA	13	2	3	4	1	1
実施例19	A1-16	83	3	HDDA	13	3	4	4	4	4
実施例20	A1-17	83	7	HDDA	13	3	3	3	4	4
比較例12	A1-15	83	0.5	TEGDMA	13	1	2	4	1	1
実施例21	A1-16	83	3	TEGDMA	13	3	4	4	4	4
実施例22	A1-17	83	7	TEGDMA	13	3	3	3	4	4
比較例13	A1-18	83	0.4	HDDA	13	1	2	3	1	1
実施例23	A1-19	83	4	HDDA	13	3	4	4	3	4
実施例24	A1-20	83	8	HDDA	13	3	4	4	3	4
比較例14	A1-18	83	0.4	TEGDMA	13	1	2	3	1	1
実施例25	A1-19	83	4	TEGDMA	13	3	3	3	3	4
実施例26	A1-20	83	8	TEGDMA	13	3	3	3	3	4
比較例15	A1-21	83	末端のみ	HDDA	13	1	1	4	1	1
比較例16	A1-21	83	末端のみ	TEGDMA	13	2	2	4	1	1
比較例17	A1-22	83	0.5	HDDA	13	1	2	4	1	1
実施例27	A1-23	83	1	HDDA	13	3	3	4	3	3
実施例28	A1-24	83	2	HDDA	13	3	4	4	3	3
実施例29	A1-25	83	5	HDDA	13	4	4	4	4	4
比較例18	A1-26	83	0.5	TEGDMA	13	2	2	4	1	2
実施例30	A1-27	83	15	TEGDMA	13	3	3	3	3	3
実施例31	A1-28	83	30	TEGDMA	13	4	3	3	3	3
比較例19	A1-29	83	52	TEGDMA	13	4	2	1	3	3

[表2]

	(成分A)熱可塑性 エラストマー			(成分B) 重合性化合物		インキ耐性 (膨潤率)			彫刻カスの リンス性	
	種類	質量%	親水性基を有する モノマー単位の 含有量(モル%)	種類	質量%	溶剤	UV	水性	pH10 未満	pH10 以上
実施例32	A2-1	83	5	HDDA	13	3	3	4	3	4
実施例33	A2-2	83	15	HDDA	13	3	3	4	3	4
実施例34	A2-3	83	25	HDDA	13	3	3	3	3	4
実施例35	A2-4	83	35	HDDA	13	4	3	3	3	4
実施例36	A2-5	83	50	HDDA	13	4	3	3	3	4
比較例20	A2-6	83	52	HDDA	13	4	2	2	3	4
実施例37	A2-1	83	5	TEGDMA	13	3	3	4	3	4
実施例38	A2-2	83	15	TEGDMA	13	3	3	4	3	4
実施例39	A2-3	83	25	TEGDMA	13	3	3	3	3	4
実施例40	A2-4	83	35	TEGDMA	13	4	3	3	3	4
実施例41	A2-5	83	50	TEGDMA	13	4	3	3	3	4
比較例21	A2-6	83	52	TEGDMA	13	4	2	2	3	4
実施例42	A2-7	83	5	HDDA	13	3	3	4	3	4
実施例43	A2-8	83	15	HDDA	13	3	3	4	3	4
実施例44	A2-9	83	25	HDDA	13	4	3	3	3	4
実施例45	A2-10	83	35	HDDA	13	4	3	3	3	4
実施例46	A2-11	83	50	HDDA	13	4	3	3	3	4
比較例22	A2-12	83	52	HDDA	13	4	2	2	3	4
実施例47	A2-7	83	5	TEGDMA	13	3	3	4	3	4
実施例48	A2-8	83	15	TEGDMA	13	3	3	4	3	4
実施例49	A2-9	83	25	TEGDMA	13	4	3	3	3	4
実施例50	A2-10	83	35	TEGDMA	13	4	3	3	3	4
実施例51	A2-11	83	50	TEGDMA	13	4	3	3	3	4
比較例23	A2-12	83	52	TEGDMA	13	4	2	2	3	4
比較例24	A2-13	83	0.5	HDDA	13	2	2	4	2	2
実施例52	A2-14	83	15	HDDA	13	3	3	3	3	4
実施例53	A2-15	83	30	HDDA	13	3	3	3	4	4
実施例54	A2-16	83	45	HDDA	13	4	3	3	4	4
比較例25	A2-17	83	0.5	HDDA	13	2	2	4	3	4
実施例55	A2-18	83	15	HDDA	13	3	3	3	3	4
実施例56	A2-19	83	30	HDDA	13	3	3	3	4	4
実施例57	A2-20	83	45	HDDA	13	4	3	3	4	4
実施例58	A2-21	83	15	TEGDMA	13	3	3	4	3	3
実施例59	A2-22	83	32	TEGDMA	13	4	3	4	3	4
実施例60	A2-23	83	45	TEGDMA	13	4	4	3	4	4
比較例26	A2-24	83	52	TEGDMA	13	4	4	1	4	4
実施例61	A2-25	83	15	TEGDMA	13	3	3	4	3	3
実施例62	A2-26	83	32	TEGDMA	13	4	3	4	3	4
実施例63	A2-27	83	45	TEGDMA	13	4	4	3	4	4
比較例27	A2-28	83	52	TEGDMA	13	4	4	1	4	4
比較例28	A2-29	83	0.5	HDDA	13	2	2	4	1	1
実施例64	A2-30	83	4	HDDA	13	3	3	4	3	3
実施例65	A2-31	83	12	HDDA	13	3	3	3	3	3
比較例29	A2-23	83	末端のみ	HDDA	13	1	1	4	1	1
比較例30	A2-23	83	末端のみ	TEGDMA	13	2	2	4	1	1
実施例66	A2-32	83	15	TEGDMA	13	3	3	4	3	3
実施例67	A2-33	83	32	TEGDMA	13	4	3	4	3	4
実施例68	A2-34	83	45	TEGDMA	13	4	4	3	4	4
比較例31	A2-35	83	52	TEGDMA	13	4	4	1	4	4
実施例69	A2-36	83	15	TEGDMA	13	3	3	4	3	3
実施例70	A2-37	83	32	TEGDMA	13	4	3	4	3	4
実施例71	A2-38	83	45	TEGDMA	13	4	4	3	4	4
比較例32	A2-39	83	52	TEGDMA	13	4	4	1	4	4

[0207] 表1又は表2において記載した成分Bの詳細は、以下に示す通りである。

HDDA: 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート (新中村化学工業 (

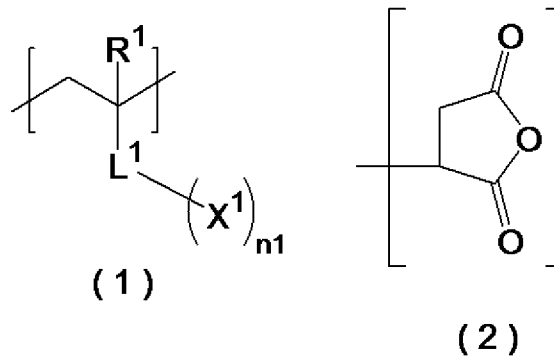
株) 製)

TEGDMA : トリエチレングリコールジメタクリレート (東京化成工業
(株) 製)

請求の範囲

- [請求項1] (成分A) 付加重合により得られた熱可塑性エラストマーと、
(成分B) 重合性化合物と、
(成分C) 重合開始剤と、を含有し、
成分Aが、親水性基を有するモノマー単位を有し、
前記モノマー単位の含有量が、成分Aの全モノマー単位に対し、1
～50モル%であることを特徴とする
レーザー彫刻用樹脂組成物。
- [請求項2] 成分Aが、スチレン系熱可塑性エラストマーである、請求項1に記載
のレーザー彫刻用樹脂組成物。
- [請求項3] 成分Aが、スチレンーブタジエン系共重合体、又は、スチレンーイ
ソプレン系共重合体である、請求項1又は2に記載のレーザー彫刻用
樹脂組成物。
- [請求項4] 成分Aが、エチレン性不飽和結合を有する、請求項1～3のいずれ
か1項に記載のレーザー彫刻用樹脂組成物。
- [請求項5] 前記親水性基が、カルボキシル基、ヒドロキシ基、酸無水物基、ア
ルコキシカルボニル基、アミド基、モノアルキルアミド基、ジアルキ
ルアミド基、及び、アルキルチオカルボニル基よりなる群から選ばれ
た基である、請求項1～4のいずれか1項に記載のレーザー彫刻用樹
脂組成物。
- [請求項6] 前記親水性基が、カルボキシル基である、請求項1～5のいずれか
1項に記載のレーザー彫刻用樹脂組成物。
- [請求項7] 前記親水性基を有するモノマー単位が、下記式(1)又は式(2)
で表されるモノマー単位である、請求項1～6のいずれか1項に記載
のレーザー彫刻用樹脂組成物。

[化1]

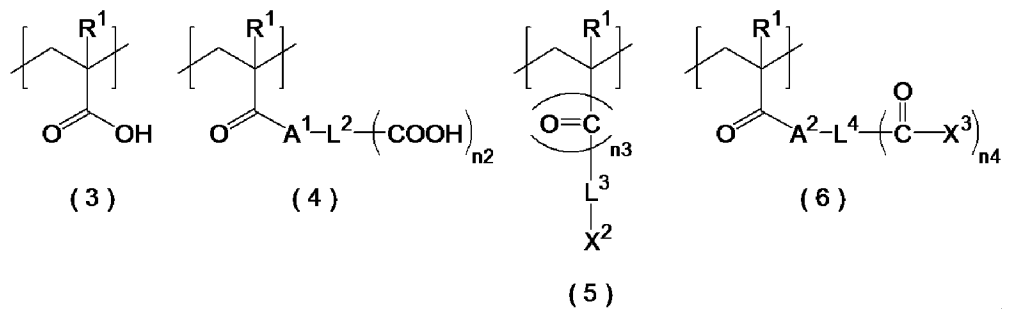


(式(1)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 L^1 は単結合又は
($n1 + 1$) 価の連結基を表し、 X^1 はそれぞれ独立に、親水性基を
表し、 $n1$ は1以上の整数を表す。)

[請求項8]

前記式(1)で表されるモノマー単位が、下記式(3)～式(6)
のいずれかで表されるモノマー単位である、請求項7に記載のレーザ
ー彫刻用樹脂組成物。

[化2]



(式(3)～式(6)中、 R^1 はそれぞれ独立に、水素原子又はメチ
ル基を表し、 A^1 は酸素原子又は $-NR^2-$ を表し、 R^2 は水素原子又は
炭素数1～10の一価の炭化水素基を表し、 L^2 は $-O(C=O)-$
で表されるエステル結合を含む($n2 + 1$) 価の有機連結基を表し、
 $n2$ は1～5の整数を表し、 L^3 は炭素数1～40のアルキレン基、
炭素数2～40のアルキレンオキシ基、炭素数4～40のポリアルキ
レンオキシ基を表し、 X^2 はヒドロキシ基又はカルボキシル基を表し
、 $n3$ は0又は1を表し、 A^2 は単結合、 $-O-$ 、 $-NR^3-$ 又は二価
の炭化水素基を表し、 R^3 は水素原子又は炭素数1～10の一価の炭

化水素基を表し、 L^4 は芳香環基又はシクロ環基を表し、 X^3 は $-NR^4$
 R^5 、 $-SR^6$ 又は $-OR^7$ を表し、 $R^4 \sim R^7$ はそれぞれ独立に、水素原子又は一価の有機基を表し、 n^4 は1～5の整数を表す。）

[請求項9] 前記親水性基を有するモノマー単位が、前記式(1)で表されるモノマー単位である、請求項7又は8に記載のレーザー彫刻用樹脂組成物。

[請求項10] (成分D)光熱変換剤を更に含有する、請求項1～9のいずれか1項に記載のレーザー彫刻用樹脂組成物。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載のレーザー彫刻用樹脂組成物からなるレリーフ形成層を熱及び／又は光により架橋した架橋レリーフ形成層を有するレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版。

[請求項12] 前記架橋を熱により行う、請求項11に記載のレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版。

[請求項13] 請求項1～10のいずれか1項に記載のレーザー彫刻用樹脂組成物からなるレリーフ形成層を形成する層形成工程、及び、

前記レリーフ形成層を熱及び／又は光により架橋し、架橋レリーフ形成層を有するフレキシ印刷版原版を得る架橋工程、を含むことを特徴とする

レーザー彫刻用フレキシ印刷版原版の製造方法。

[請求項14] 前記架橋工程において、熱により架橋する、請求項13に記載のレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版。

[請求項15] 請求項11若しくは12に記載のレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版又は請求項13若しくは14に記載の製造方法により得られたレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版をレーザー彫刻し、レリーフ層を形成する彫刻工程、を含む

フレキシ印刷版の製版方法。

[請求項16] 請求項11又は12に記載のレーザー彫刻用フレキシ印刷版原版を準備する工程、及び、上記架橋レリーフ形成層をレーザー彫刻し、レ

リーフ形成層を形成する彫刻工程、を含む、フレキシソ印刷版の製版方法。

[請求項17] 前記彫刻工程後、前記レリーフ層表面を水系リンス液によりリンスするリンス工程を更に含む、請求項15又は16に記載のフレキシソ印刷版の製版方法。

[請求項18] 前記水系リンス液のpHが、10以上である、請求項17に記載のフレキシソ印刷版の製版方法。

[請求項19] 請求項15～18のいずれか1項に記載のフレキシソ印刷版の製版方法により製造されたフレキシソ印刷版。

[請求項20] レーザー彫刻用フレキシソ印刷版原版のレリーフ形成層における、請求項1～10のいずれか1項に記載のレーザー彫刻用樹脂組成物の使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057518

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41N1/12(2006.01)i, B41C1/05(2006.01)i, G03F7/36(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)

B41N1/12, B41C1/05, G03F7/36

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2011-148299 A (Fujifilm Corp.), 04 August 2011 (04.08.2011), entire text & US 2011/0156317 A1	1-20
A	JP 2009-18483 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 29 January 2009 (29.01.2009), entire text (Family: none)	1-20
A	WO 2004/104701 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 02 December 2004 (02.12.2004), entire text & US 2006/0257788 A1 & EP 1628158 A1	1-20

☐ 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
04 June, 2014 (04.06.14)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2014 (17.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B41N1/12(2006.01)i, B41C1/05(2006.01)i, G03F7/36(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. B41N1/12, B41C1/05, G03F7/36

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2011-148299 A（富士フイルム株式会社）2011.08.04, 全文 & US 2011/0156317 A1	1-20
A	JP 2009-18483 A（東京応化工業株式会社）2009.01.29, 全文 （ファミリーなし）	1-20
A	WO 2004/104701 A1（旭化成ケミカルズ株式会社）2004.12.02, 全文 & US 2006/0257788 A1 & EP 1628158 A1	1-20

☐ 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

0 4 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 6 . 2 0 1 4

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）

亀田 宏之

2 P

9 0 1 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 6 1