

(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
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/146586 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/00 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/058284
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 22 日(22.03.2013)
- (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 2012-080265 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP
特願 2013-016562 2013 年 1 月 31 日(31.01.2013) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 山田 裕登 (YAMADA, Hiroto); 〒7048194 岡山県岡山市東区金岡東町三丁目 3 番 1 号 東洋紡株式会社内 Okayama (JP). 八和田 雪美 (YAWATA, Yukimi); 〒7048194 岡山県岡山市東区金岡東町三丁目 3 番 1 号 東洋紡株式会社内 Okayama (JP). 芳本 和也 (YOSHIMOTO, Kazuya); 〒7048194 岡山県岡山市東区金岡東町三丁目 3 番 1 号 東洋紡株式会社内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 風早 信昭, 外 (KAZAHAYA, Nobuaki et al.); 〒5500001 大阪府大阪市西区土佐堀 1 丁目 6 番 2 〇 号 新栄ビル 6 階 Osaka (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, KM, 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, 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 FOR CTP FLEXOGRAPHIC PRINTING ORIGINAL PLATES AND PRINTING ORIGINAL PLATE OBTAINED FROM SAME

(54) 発明の名称: CTP フレキシソ印刷原版用感光性樹脂組成物およびそれから得られる印刷原版

(57) Abstract: Provided is a CTP photosensitive flexographic printing original plate which is free from the generation of thin spots in print, while maintaining the printing durability, image reproducibility and developability of conventional flexographic printing original plates. The present invention is a photosensitive resin composition which contains at least (A) a hydrophobic polymer that is obtained from a water-dispersed latex, (B) a hydrophilic polymer, (C) a photopolymerizable unsaturated compound, (D) a photopolymerization initiator, and if necessary (E) a rubber. This photosensitive resin composition is characterized in that the photopolymerizable unsaturated compound (C) is formed of (C-1) a photopolymerizable oligomer that does not contain a hydroxyl group, (C-2) a hydroxyl group-containing photopolymerizable monomer that has a pentaerythritol skeleton, a dipentaerythritol skeleton or a glycerin skeleton, and if necessary (C-3) a photopolymerizable monomer that does not contain a hydroxyl group. It is preferable that the content of the hydroxyl group-containing photopolymerizable monomer (C-2) is 1-20% by mass of the photosensitive resin composition and the content of the rubber (E) is 0.5-15% by mass of the photosensitive resin composition.

(57) 要約: 従来通りの耐刷性、画像再現性、現像性を保持しつつ、印刷カスレの発生しない CTP 感光性フレキシソ印刷原版を提供する。本発明は、少なくとも (A) 水分散ラテックスから得られる疎水性重合体、(B) 親水性重合体、(C) 光重合性不飽和化合物、(D) 光重合開始剤、及び必要により (E) ゴムを含む感光性樹脂組成物であって、(C) 光重合性不飽和化合物が、(C-1) 水酸基非含有光重合性オリゴマー、(C-2) ペンタエリスリトール骨格、ジペンタエリスリトール骨格又はグリセリン骨格を持つ水酸基含有光重合性モノマー、及び所望により (C-3) 水酸基非含有光重合性モノマーからなることを特徴とする。(C-2) 水酸基含有光重合性モノマーの含有量は感光性樹脂組成物の 1~20 質量%であり、(E) ゴムの含有量は感光性樹脂組成物の 0.5~15 質量%であることが好ましい。

WO 2013/146586 A1

明 細 書

発明の名称：

C T P フレキシソ印刷原版用感光性樹脂組成物およびそれから得られる印刷
原版

技術分野

[0001] 本発明は、コンピュータ製版（Computer to Plate）技術によりフレキシソ印刷版を製造するために使用される感光性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、フレキシソ印刷の分野において、デジタル画像形成技術として知られるC T P技術は、極めて一般的なものになってきている。C T P技術は、コンピュータ上で処理された情報を印刷版上に直接出力してレリーフとなる凹凸パターンを得る方法である。この技術により、ネガフィルムの製造工程が不要となり、コストとネガ作成に必要な時間を削減することができる。

[0003] C T P感光性フレキシソ印刷原版としては、感光性樹脂層の上に保護層（バリア層）を設け、さらにその上に感熱マスク層を設けた構成の水現像性感光性フレキシソ印刷原版が提案されている（特許文献1）。特許文献1は、優れたレーザーアブレーション性を有する感光性フレキシソ印刷原版を提供することができるが、ネガ方式では問題とならなかったレリーフエッジ部の印刷カスレが発生する。そもそもC T P用に設けたアブレーション層はネガフィルムに比べて容易に変形する。このため、レリーフトップ部の形状が容易に変形する欠点を持っている。そのために、印刷ではこのエッジ部盛り上がりによるインク転移ムラ（印刷カスレ）が発生しやすくなっていた。

[0004] また、特許文献1のC T P感光性フレキシソ印刷原版用感光性樹脂組成物は、機械的強度が不足し、印刷時の耐刷性が不足するという欠点があり、その改善が求められていた。

[0005] このように、従来の水現像可能な感光性樹脂組成物を用いたC T Pフレキ

ソ印刷原版では、レーザーアブレーション性能、水現像性、耐刷性、及びレリーフトップ形状変化に伴う印刷カスレの解決に関して全てを満足させるというものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第4 3 3 2 8 6 5 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、かかる従来技術の現状に鑑み創案されたものであり、その目的は、感光性樹脂組成物中に水分散性ラテックスを含有するCTP水現像性フレキシソ版において、従来通りの現像性・画像再現性を保持しながら、CTP版特有の課題であるレリーフエッジ部の盛り上がりによる印刷カスレを抑え、さらに耐刷性をも満足する高性能なCTP感光性フレキシソ印刷原版及びそのための感光性樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、かかる目的を達成するために鋭意検討した結果、感光性樹脂層の架橋成分に特定の水酸基含有光重合性モノマーを使用することにより、所望の効果が得られることを見出し、本発明の完成に至った。

[0009] 即ち、本発明は、以下の(1)～(5)の構成を有するものである。

(1) 少なくとも(A)水分散ラテックスから得られる疎水性重合体、(B)親水性重合体、(C)光重合性不飽和化合物、及び(D)光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物であって、(C)光重合性不飽和化合物が、(C-1)水酸基非含有光重合性オリゴマー、(C-2)ペンタエリスリトール骨格、ジペンタエリスリトール骨格又はグリセリン骨格を持つ重量平均分子量200～1500の水酸基含有光重合性モノマー、及び所望により(C-3)水酸基非含有光重合性モノマーからなり、(C-2)水酸基含有光重合性モノマーの含有量が感光性樹脂組成物の1～20質量%であることを特徴とす

るCTPフレキシソ印刷原版用感光性樹脂組成物。

(2) (E) ゴムをさらに含有し、(E) ゴムの含有量が感光性樹脂組成物の0.5～15質量%であることを特徴とする(1)に記載のCTPフレキシソ印刷原版用感光性樹脂組成物。

(3) (E) ゴムの含有量が感光性樹脂組成物の1～7質量%であることを特徴とする(2)に記載のCTPフレキシソ印刷原版用感光性樹脂組成物。

(4) (C-2) 水酸基含有光重合性モノマー由来の水酸基濃度が0.1～1.5等量モル/kgであることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のCTPフレキシソ印刷原版用感光性樹脂組成物。

(5) (1)～(4)のいずれかに記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層の表面に、感熱マスク層を設けたことを特徴とするCTPフレキシソ印刷原版。

発明の効果

[0010] 本発明の感光性樹脂組成物は、使用する光重合性不飽和化合物において特定の水酸基含有光重合性モノマーを含有し、さらには特定量のゴムを使用するようにしたので、カップリング、カバーフィルム剥離性、感熱マスク層耐性、機械的強伸度、及び現像性に優れたCTP感光性フレキシソ印刷原版を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明のCTPフレキシソ印刷原版用感光性樹脂組成物及びそれから得られるCTPフレキシソ印刷原版について説明する。

[0012] 本発明のCTPフレキシソ印刷原版用感光性樹脂組成物は、少なくとも(A)水分散ラテックスから得られる疎水性重合体、(B)親水性重合体、(C)光重合性不飽和化合物、(D)光重合開始剤、及び所望により(E)ゴムを含み、特に(C)光重合性不飽和化合物として特定の(C-2)水酸基含有光重合性モノマーを使用したこと、及び特定量のゴムを使用したことに特徴がある。

[0013] (A)水分散ラテックスから得られる疎水性重合体としては、ポリブタジ

エン（BR）ラテックス、天然ゴムラテックス、スチレンーブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリルーブタジエン共重合体（NBR）ラテックス、ポリクロロプレンラテックス、ポリイソプレンラテックス、ポリウレタンラテックス、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体ラテックス、ビニルピリジン重合体ラテックス、ブチル重合体ラテックス、チオコール重合体ラテックス、アクリレート重合体ラテックスなどの水分散ラテックス重合体やこれら重合体にアクリル酸やメタクリル酸などの他の成分を共重合して得られる重合体が挙げられる。これらの中でも、分子鎖中にブタジエン骨格またはイソプレン骨格を含有する水分散ラテックス重合体が、硬度やゴム弾性の点から好ましく用いられる。具体的には、ポリブタジエンラテックス、スチレンーブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリルーブタジエン共重合体ラテックス、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体ラテックス、ポリイソプレンラテックスが好ましい。ラテックスは、独立した微粒子としてその存在が確認できることが必要である。（A）成分の感光性樹脂組成物中の配合量は40～80質量%であることが好ましい。40質量%未満では、印刷板としての強度が不足し、80質量%を超えると、水現像に時間を要するおそれがある。

- [0014] （B）親水性重合体としては、 $-COOH$ 、 $-COOM$ （Mは1価、2価あるいは3価の金属イオンまたは置換または無置換のアンモニウムイオン）、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-SO_3H$ 、リン酸エステル基などの親水基を有するものが好ましく、具体的には、（メタ）アクリル酸またはその塩類の重合体、（メタ）アクリル酸またはその塩類とアルキル（メタ）アクリレートとの共重合体、（メタ）アクリル酸またはその塩類とスチレンとの共重合体、（メタ）アクリル酸またはその塩類と酢酸ビニルとの共重合体、（メタ）アクリル酸またはその塩類とアクリロニトリルとの共重合体、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、 $-COOM$ 基を有するポリウレタン、 $-COOM$ 基を有するポリウレアウレタン、 $-CO$

OM基を有するポリアミド酸およびこれらの塩類または誘導体が挙げられる。これらはそれぞれを単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。(B)成分の感光性樹脂組成物中の配合量は2～10質量%であることが好ましい。2質量%未満では、現像性が悪化し、10質量%を超えると、レリーフの耐水性が悪化するおそれがある。

[0015] (C)光重合性不飽和化合物は、(C-1)水酸基非含有光重合性オリゴマー、(C-2)水酸基含有光重合性モノマー、及び所望により(C-3)水酸基非含有光重合性モノマーからなる。(C)成分の感光性樹脂組成物中の配合量は25～45質量%であることが好ましい。25質量%未満では、現像性が悪化し、45質量%を超えると、強靱性が悪化するおそれがある。

[0016] (C-1)水酸基非含有光重合性オリゴマーは、共役ジエン系重合体の末端および／または側鎖にエチレン性不飽和基が結合した重合体であって、数平均分子量が1000以上、10000以下のものであることが好ましい。共役ジエン系エチレン性重合体を構成する共役ジエン系重合体は、共役ジエン不飽和化合物の単独重合体または共役ジエン不飽和化合物とモノエチレン性不飽和化合物との共重合体によって構成される。かかる共重合体としては、ブタジエン重合体、イソプレン重合体、クロロプレン重合体、スチレンークロロプレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーイソプレン共重合体、メタクリル酸メチルーイソプレン共重合体、アクリロニトリルーイソプレン共重合体、メタクリル酸メチルーイソプレン共重合体、メタクリル酸メチルークロロプレン共重合体、アクリル酸メチルーブタジエン共重合体、アクリル酸メチルーイソプレン共重合体、アクリル酸メチルークロロプレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体、アクリロニトリルークロロプレンスチレン共重合体等が挙げられる。これらのうち、ゴム弾性と光硬化性の点で、ブタジエン重合体、イソプレン重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体が好ましく、特に好ましくはブタジエン重合体、イソプレン重合体である。(C-1)成分の感光性樹脂組成物中の配合量

は10～30質量%であることが好ましい。10質量%未満では、レリーフの耐溶剤性が悪化し、30質量%を超えると、樹脂の粘着性が増大しハンドリングが悪化するおそれがある。

[0017] (C-2) 水酸基含有光重合性モノマーは、分子内に少なくとも1個以上の水酸基を有するエチレン重合性不飽和炭化水素化合物である。構造としては、ペンタエリスリトール骨格、ジペンタエリスリトール骨格、またはグリセリン骨格の中で少なくとも一つの骨格を持ち、前記骨格由来の水酸基を分子内に持つ。これらの骨格にはエチレングリコールやプロピレングリコール等の二価アルコールを付加させても良い。感光性樹脂組成物中の水酸基含有光重合性モノマー由来の水酸基濃度としては、0.01～5等量モル/kgが好ましく、0.05～2等量モル/kgがより好ましく、0.1～1.5等量モル/kgが更に好ましい。また、水酸基含有光重合性モノマーの重量平均分子量は、200～1500であり、200～1000が好ましく、210～900がより好ましい。この(C-2)成分は、主露光時に非露後部から露光部に感光性樹脂成分が感光性樹脂版表層に染み出し、感熱マスク層や保護層などの感光性樹脂版表層の組織を膨潤、溶解させて離型部分のタック性を増加することから防ぐ役割を有する。

[0018] 水酸基含有光重合性モノマーとしては、具体的には、ペンタエリスリトール(ポリ)アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトール(ポリ)アクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトール(ポリ)アクリレート、(ポリ)グリシジルエーテルペンタエリスリトール(ポリ)アクリレート、ジペンタエリスリトール(ポリ)アクリレート、エトキシ化ジペンタエリスリトール(ポリ)アクリレート、プロポキシ化ジペンタエリスリトール(ポリ)アクリレート、ポリグリシジルエーテルジペンタエリスリトール(ポリ)アクリレート、フタル酸グリシジル(ポリ)アクリレート、フタル酸ポリグリシジル(ポリ)アクリレート、ヘキサヒドロフタル酸グリシジル(ポリ)アクリレート、ヘキサヒドロフタル酸ポリグリシジル(ポリ)アクリレート、トリメチロールプロパングリシジル(ポリ)アクリレート、トリメチロールプ

ロパンポリグリシジル（ポリ）アクリレート、グリシジル（ジ）アクリレート、エトキシ化グリシジル（ジ）アクリレート、プロポキシ化グリシジル（ジ）アクリレート、ポリグリシジル（ポリ）アクリレート、以上のアクリレート及び／又はメタクリレートが挙げられる。（C-2）成分の感光性樹脂組成物中の配合量は、1～20質量％であり、好ましくは1.5～18質量％である。（C-2）成分が上記範囲未満では、印刷カスレが生じ、上記範囲を超えると、レリーフの強靱性が損なわれるおそれがある。

[0019] （C-3）水酸基非含有光重合性モノマーは、分子内に水酸基を有さないエチレン重合性不飽和炭化水素化合物である。（C-3）成分は、刷版表面の架橋密度を上げるために、本発明の効果を阻害しない範囲で添加されることができる。水酸基非含有光重合性モノマーは、分子量が100～500で、少なくとも2個以上のエチレン性不飽和基を末端又は側鎖に有する化合物であることが好ましく、具体的には、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（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、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（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、PEG#200ジ（メタ）アクリレート、PEG#400ジ（メタ）アクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,10-デカンジオールジメタクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物ジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、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ヘキサアクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ライトエステルP-2M〔共栄社化学（株）製〕、ペンタエリスリトールの3モルエチレンオキサイド付加物のトリアクリレート、オリゴプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート等が挙げられ、特にアルキレング

リコール系及びアルキレンエーテル系の架橋剤が好ましい。

[0020] また、印刷版の機械的強度を上げ、耐刷性を向上させるためには、(C-3) 水酸基非含有光重合性モノマーは、前記以外に、少なくとも一種がアルキルメタクリレートであることが好ましく、特に、炭素数8～18でありかつ直鎖状であるアルキルメタクリレートが好ましい。具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等のシクロアルキル(メタ)アクリレート、クロロエチル(メタ)アクリレート、クロロプロピル(メタ)アクリレート等のハロゲン化アルキル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレートなどのフェノキシアルキル(メタ)アクリレートなどを挙げることができ、特に好ましくはn-ラウリルメタクリレート、アルキル(C12～13)メタクリレート、トリデシルメタクリレート、アルキル(C12～15)メタクリレート等が挙げられる。(C-3)成分の感光性樹脂組成物中の配合量は、0～20質量%であることが好ましい。20質量%を超えると、樹脂の粘着性が増大しハンドリングが悪化するおそれがある。

[0021] (D) 光重合開始剤は、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、特に限定されない。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、ジアセチル類などが挙げられる。(D)成分の感光性樹脂組成物中の配合量は、0.1～10質量%が好ましく、より好ましくは0.2～5質量%である。(D

）成分が上記範囲未満では、上記重合効果が十分に得られず、上記範囲を超えると、樹脂の透明性が損なわれ、シャープなレリーフが得られないことがある。

[0022] (E) ゴムは、感光性樹脂組成物にゴム弾性を付与するために用いられる。(E) 成分としては、具体的には、ブタジエンゴム (BR)、ニトリルゴム (NBR)、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、ウレタンゴム、イソプレンゴム、スチレンイソプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレン-プロピレン共重合体、塩素化ポリエチレンなどが挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併合して用いてもよい。この中でも、ブタジエンゴム (BR)、ニトリルゴム (NBR) が好ましく、ブタジエンゴム (BR) が最も好ましい。また、前記 (A) 成分の水分散ラテックスから得られる疎水性重合体と (E) 成分のゴムとがそれぞれ共通の骨格構造を有することが好ましい。これにより、感光性樹脂組成物の機械的強度が向上し、耐刷性を備えた印刷版を得ることができる。(E) 成分の感光性樹脂組成物中の配合量は、好ましくは0.5～15質量%であり、より好ましくは1～10質量%、さらに好ましくは1～7質量%である。(E) 成分が上記範囲未満では、レリーフの強靱性が損なわれ、上記範囲を超えると、水現像に時間を要するなどの問題が生じうる。

[0023] 感光性樹脂組成物中における (A) 成分と (E) 成分との配合比率は、(A) 成分と (E) 成分との合計質量に対する (E) 成分の質量の比率 ($E / (A + E)$ 質量比率) で0.5～35%の範囲であることが好ましい。より好ましくは3～25%の範囲、さらに好ましくは5～20%の範囲である。質量比率が上記範囲未満では、機械的強伸度が低下する。上記範囲を超えると、微細画像再現性が低下する、水現像に時間を要する、などの問題がある。

[0024] 本発明の感光性樹脂組成物においては、本発明の効果を阻害しない範囲において、種々の特性向上を目的として、凝集防止剤、可塑剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、消泡剤、香料などの他の成分を適宜添加するこ

とができる。

[0025] 本発明の感光性樹脂組成物は、CTPフレキソ印刷原版の感光性樹脂層に用いるためのものである。本発明のCTPフレキソ印刷原版は、少なくとも支持体、感光性樹脂層、保護層及び感熱マスク層の構成からなるものである。

[0026] 本発明の原版に使用される支持体は、可撓性であるが、寸法安定性に優れた材料が好ましく、例えばスチール、アルミニウム、銅、ニッケルなどの金属製支持体、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、またはポリカーボネートフィルムなどの熱可塑性樹脂製支持体を挙げることができる。これらの中でも、寸法安定性に優れ、十分に高い粘弾性を有するポリエチレンテレフタレートフィルムが特に好ましい。支持体の厚みは、機械的特性、形状安定性あるいは印刷版製版時の取り扱い性等から50～350 μ m、好ましくは100～250 μ mが望ましい。また、必要により、支持体と感光性樹脂層との接着性を向上させるために、それらの間に接着剤を設けても良い。

[0027] 本発明の原版に使用される保護層は、感光性樹脂層と感熱マスク層の間の物質移動と、感光性樹脂層の酸素による重合阻害を防止するために設けられる。保護層は特に制限されず、水に可溶性または不溶性のいずれのポリマーを使用しても構成することができる。保護層を構成するポリマーとしては、例えば可溶性ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド、アルキルセルロース、セルロース系ポリマー（特にヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロース）、セルロースアセテートブチレート、ポリブチラール、ブチルゴム、NBRゴム、アクリルゴム、スチレンーブタジエンゴム、ラテックス、可溶性ポリエステルが挙げられる。これらのポリマーは、一種類の使用に限定されず、二種類以上のポリマーを組み合わせ使用することもできる。保護層としては、感熱マスク層よりも熱分解温度の高いものが好ましい。保護層の熱分解温度が感熱マスク層よりも低ければ、感熱マスク層のアブレーションの際

に、保護層も熱分解されてしまうことがあるからである。

[0028] 保護層の層厚としては、 $0.2\ \mu\text{m}$ ～ $3.0\ \mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ ～ $1.5\ \mu\text{m}$ の範囲である。上記下限未満になると酸素バリア性が不十分であり、レリーフの版面に荒れが生じるおそれがある。上記上限を越えると、細線再現不良が起こるおそれがある。

[0029] 本発明の原版に使用される感熱マスク層は、赤外線レーザーを吸収し熱に変換する機能と紫外光を遮断する機能を有する材料であるカーボンブラックと、その分散バインダーとから構成される。また、これら以外の任意成分として、顔料分散剤、フィラー、界面活性剤又は塗布助剤などを本発明の効果を損なわない範囲で含有することができる。

[0030] 感熱マスク層は、化学線に関して 2.0 以上の光学濃度であることが好ましく、さらに好ましくは 2.0 ～ 3.0 の光学濃度であり、特に好ましくは、 2.2 ～ 2.5 の光学濃度である。

[0031] 感熱マスク層の層厚は、 0.5 ～ $2.5\ \mu\text{m}$ が好ましく、 1.0 ～ $2.0\ \mu\text{m}$ がより好ましい。上記下限以上であれば、高い塗工技術を必要とせず、一定以上の光学濃度を得ることができる。また、上記上限以下であれば、感熱マスク層の蒸発に高いエネルギーを必要とせず、コスト的に有利である。

[0032] 感熱マスク層上には、剥離可能な可撓性カバーフィルムを設けて印刷原版を保護することが好ましい。好適な剥離可能な可撓性カバーフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルムを挙げることができる。しかしながら、このような保護フィルムは絶対に必要というものではない。

[0033] 本発明の印刷原版から印刷版を製造する方法としては、保護フィルムが存在する場合には、まず保護フィルムを感光性印刷版から除去する。その後、感熱マスク層をIRレーザーにより画像様に照射して、感光性樹脂層上にマスクを形成する。好適なIRレーザーの例としては、ND/YAGレーザー($1064\ \text{nm}$)又はダイオードレーザー(例、 $830\ \text{nm}$)を挙げることができる。コンピュータ製版技術に好適なレーザーシステムは、市販されており、例え

ばC D I S p A r k（エスコ・グラフィックス社）を使用することができる。このレーザシステムは、印刷原版を保持する回転円筒ドラム、I Rレーザの照射装置、及びレイアウトコンピュータを含み、画像情報は、レイアウトコンピュータからレーザ装置に直接移される。

- [0034] 画像情報を感熱マスク層に書き込んだ後、感光性印刷原版にマスクを介して活性光線を全面照射する。これは版をレーザシリンダに取り付けた状態で行うことも可能であるが、版をレーザ装置から除去し、慣用の平板な照射ユニットで照射する方が規格外の版サイズに対応可能な点で有利であり一般的である。活性光線としては、150～500nm、特に300～400nmの波長を有する紫外線を使用することができる。その光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ジルコニウムランプ、カーボンアーク灯、紫外線用蛍光灯等を使用することができる。その後、照射された版は現像され、印刷版を得る。現像工程は、慣用の現像ユニットで実施することができる。

実施例

- [0035] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0036] <感光性樹脂原版の作成>

実施例及び比較例のそれぞれで得られた感光性樹脂組成物を、厚さ250 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上にポリエステル系接着層を10 μ m厚でコーティングした支持体と、厚さ125 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に保護層（ポリビニルアルコール）と感熱マスク層（ブチラル樹脂にカーボンブラックを分散）をコーティングしたカバーフィルムとで、接着層、保護層が感光性樹脂組成物と接触するように挟み、ヒートプレス機で100℃、15MPaの圧力で1分間加温加圧することにより、感光性樹脂層の厚みが1.0mmの感光性樹脂原版を作製した。

[0037] <評価レリーフの作成>

感光性樹脂原版を350nmにおける照度8.0w/m²の紫外線用蛍光灯

(PHILIPS社製 10R)を用いて、10秒の裏露光を行い、カバーフィルムを剥離した。次にIRレーザー照射機で少なくとも線幅300 μ mの細線を含む画像を樹脂版感熱マスク層にアブレーションした。その後、同様の紫外線用蛍光灯で主露光し、現像装置で7分間現像した。現像液としては、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダを4質量%含有する40℃の中性水を使用した。次いで現像された版の水切りを行い、60℃で10分間乾燥し、同様の紫外線用蛍光灯を用いて5分間後露光を行い、その後殺菌灯を5分間照射して表面処理をし、評価レリーフを得た。

[0038] 各性能評価を以下に示す測定方法によって行なった。

[0039] <カップング評価>

上記方法で作成した評価レリーフを金属製ボードに磁石を使って固定し、KEIENCE製超深度カラー3D形状測定顕微鏡(VK-9500)で評価レリーフの300 μ m細線を3D撮影した。300 μ m細線トップ部の最も低い所から最も高いところまでの距離(μ m)をカップング値とした。カップング値は、数値が低いほど良好であることを示す。

[0040] <カバーフィルム剥離性評価>

カバーフィルム剥離性は、上記方法で作成した感光性樹脂原版を24時間遮光条件で放置した後、カバーフィルムを剥離できるものを○、カバーフィルムを剥離できないものを×とした。

[0041] <感熱マスク層(コート層)耐性評価>

(C)光重合性不飽和化合物に対する感熱マスク層(コート層)耐性の評価は、厚さ125 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に保護層(ポリビニルアルコール)と感熱マスク層(ブチラール樹脂にカーボンブラックを分散)をコーティングしたカバーフィルムのコート表面に、(C)光重合性不飽和化合物を含ませたガーゼを貼り付けた。10分後に(C)光重合性不飽和化合物を含ませたガーゼを外して新しいガーゼでコート面を擦り、その時点でコートがはがれるものを×とし、24時間後に(C)光重合性不飽和化合物を含ませたガーゼを外して新しいガーゼでコート面を擦り、その

時点でコートが剥がれるものを△とした。なお、×にも△にも該当するものは×とし、×にも△にも該当しないものを○とした。

[0042] <感光性樹脂組成物の機械的強伸度>

厚み1 mmにヒートプレスした感光性樹脂組成物を光硬化させたのち、金型で抜き取り、テンシロン（クロスヘッド100 kg使用）の引っ張り試験により、試験速度200 mm/分で測定した伸度と強度を掛け合わせた（kg%/mm²）。

[0043] <現像性>

上記方法で作成した評価レリーフの光照射部と非照射部の高さの差（レリーフ深度）が0.2 mm未満のものを×、0.2 mm以上0.4 mm未満のものを△、0.4 mm以上のものを○とした。

[0044] 実施例1 A

（A）成分であるブタジエンラテックス（Nipol LX111NF、日本ゼオン（株）製）45質量部（固形分）、アクリロニトリルブタジエンラテックス（Nipol SX1503、日本ゼオン（株）製）10質量部（固形分）、（B）成分である親水性重合体（PFT-3、共栄社化学（株）製）12質量部（固形分）、（C）成分である（C-1）成分としては、オリゴブタジエンアクリレート（ABU-4、共栄社化学（株）製）12質量部、（C-2）成分としては、グリセリンモノメタクリレート（G101P、共栄社化学（株）製）7.5質量部、（C-3）成分としては、ラウリルメタクリレート7.5質量部、（D）成分である光重合開始剤0.7質量部、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.03質量部、その他の添加剤としてカルボン酸系共重合体0.04質量部をトルエン15質量部とともに容器中で混合し、ニーダーを用いて80℃で混練しながら、トルエンと水を減圧除去した。得られた感光性樹脂組成物を上記感光性樹脂版の作成法のとおり樹脂原版を作成した。得られた原版を上記の方法でカップリング、カバーフィルム剥離性、感熱マスク層（コート層）耐性について評価した。感光性樹脂組成物の詳細（（C）成分のみ）と評価結果を表1に

示す。

[0045] 実施例 2 A ～ 6 A、比較例 1 A ～ 6 A

実施例 2 A ～ 6 A、比較例 1 A ～ 6 A は、(C-2)、(C-3) 成分のみを表 1 のように変更した以外は実施例 1 A と同様に感光性樹脂組成物、樹脂原版を作成し、評価した。感光性樹脂組成物の詳細 ((C) 成分のみ) と評価結果を表 1 に示す。

[0046]

[表1]

	商品名	実施例1A	実施例2A	実施例3A	実施例4A	実施例5A	実施例6A	比較例1A	比較例2A	比較例3A	比較例4A	比較例5A	比較例6A
C-1	オリゴプロタジェニアアクリレート GLM(日油製) GKK(共栄社化学製) QL(共栄社化学製)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
C-2	グリセリン骨格 (分子量 148) グリセリン骨格 (分子量 546) CL変性グリセリン骨格 (分子量 179) グリセリン骨格 (分子量 228) G10IP(共栄社化学製) EA-5323(新中村化学工業製) A-TMM-A-3L(新中村化学工業製) A-657DW(新中村化学工業製)	7.5	7.5	7.5	15	7.5	7.5	7.5	15	7.5	7.5	7.5	7.5
C-3	ペンタエリスリトール骨格 (分子量 636) ペンタエリスリトール骨格 (分子量 316) ジペンタエリスリトール骨格 (分子量 531) ラウラルメタクリレート トリメチロールプロパントリメタクリレート 水酸基濃度 (等量モル/kg) カッピンク (μm) カーバフィルム耐水性 遮熱マスク層(コート層)耐性	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	15	7.5	7.5	7.5	7.5

[0047] 表1の結果から明らかなように、実施例1A～6Aの感光性樹脂を使用したものは、カップリング、カバーフィルム剥離性、感熱マスク層（コート層）耐性においてバランス良く優れていた。

[0048] 実施例1B

（A）成分であるポリブタジエンラテックス（Nipol LX111NF、日本ゼオン（株）製）42質量部（固形分）、アクリロニトリルブタジエン共重合体ラテックス（Nipol SX1503、日本ゼオン（株）製）8質量部（固形分）、（E）成分であるBRゴム（Nippol BR1220 日本ゼオン（株）製）5質量部（固形分）、トルエン80質量部を60℃で加熱し、ゴム溶解液を作成した。これを室温まで放冷し、さらに（B）成分である親水性重合体（PFT-4、共栄社化学（株）製）8質量部（固形分）、（C-1）成分であるオリゴブタジエンアクリレート（ABU-4、共栄社化学（株）製）20質量部、（C-2）成分であるグリセリンジメタクリレート（G101P、共栄社化学（株）製）5質量部、（C-3）成分であるラウリルメタクリレート5質量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート5質量部、（D）成分である光重合開始剤（イルガキュア651）1質量部、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.05質量部、その他の添加剤としてカルボン酸系共重合体0.05質量部をトルエン15質量部とともに容器中で混合し、ニーダーを用いて80℃で混練しながら、トルエンと水を減圧除去した。得られた感光性樹脂組成物を用いて上記の感光性樹脂原版の作成に従って樹脂原版を作成した。得られた原版を上記の評価項目の全てについて評価した。感光性樹脂組成物の詳細（（A）～（E）成分のみ）と評価結果を表2に示す。

[0049] 実施例2B～11B、比較例1B～10B

実施例2B～11B、比較例1B～10Bは、（A）、（E）、（C-2）、（C-3）成分のみを表2、3のように変更した以外は実施例1Bと同様に感光性樹脂組成物、樹脂原版を作成し、評価した。感光性樹脂組成物の詳細（（A）～（E）成分のみ）と評価結果を表2、表3に示す。

[表3]

		比較例 1 B	比較例 2 B	比較例 3 B	比較例 4 B	比較例 5 B	比較例 6 B	比較例 7 B	比較例 8 B	比較例 9 B	比較例 10 B
水分散ラテックス	BKラテックス	44	44	46	46	46	46	38	42	42	34
	MRラテックス	8	8	9	9	9	9	7	8	8	6
	RKゴム	3	3	3				3	5		20
ゴム	MRゴム									5	
	PT-4 (共栄社化学製)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	オリゴブタジエンアクリレート	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
光重合性モノマー	GLM (日油製)	1	8	8							
	G10IP (共栄社化学製)										
	EA-5323 (新中村化学工業製)										
	A-9570W (新中村化学工業製)				15			22			4
	ラウリルメタクリレート	7	3.5	3.5		7.5			7.5	7.5	3
光重合開始剤	トリメチロールプロパントリメタクリレート	7	3.5	3.5		7.5	15		7.5	7.5	3
	イルガキュア651	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	水酸基濃度 (等量モル/kg)	0.1	1.0	1.0	0.2	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.1
	カッピング (μm)	3	0	0	1	7	8	0	7	7	—
	カバーストック (μm)	0	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	感熱マスク層 (コート厚) 耐性	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	機械的強度 (kg/cm ²)	180	150	110	60	130	60	50	200	180	110
	吸水性	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

[0051] 表2, 3の結果から明らかなように、実施例1B～11Bの感光性樹脂組

成物を使用したものは、カップリング、カバーフィルム剥離性、感熱マスク層（コート層）耐性、機械的強伸度、現像性においてバランス良く優れていた。

産業上の利用可能性

[0052] 本発明の感光性樹脂組成物を用いたフレキシ印刷原版は、画像再現性、現像性に優れ、なおかつレリーフエッジ部の盛り上がりを最小限に抑えることで印刷カスレが発生せず、しかも耐刷性も満足するので、CTP感光性フレキシ印刷原版として有効に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも（Ａ）水分散ラテックスから得られる疎水性重合体、（Ｂ）親水性重合体、（Ｃ）光重合性不飽和化合物、及び（Ｄ）光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物であって、（Ｃ）光重合性不飽和化合物が、（Ｃ－１）水酸基非含有光重合性オリゴマー、（Ｃ－２）ペンタエリスリトール骨格、ジペンタエリスリトール骨格又はグリセリン骨格を持つ重量平均分子量 200～1500 の水酸基含有光重合性モノマー、及び所望により（Ｃ－３）水酸基非含有光重合性モノマーからなり、（Ｃ－２）水酸基含有光重合性モノマーの含有量が感光性樹脂組成物の 1～20 質量％であることを特徴とする CTP フレキシソ印刷原版用感光性樹脂組成物。
- [請求項2] （Ｅ）ゴムをさらに含有し、（Ｅ）ゴムの含有量が感光性樹脂組成物の 0.5～15 質量％であることを特徴とする請求項 1 に記載の CTP フレキシソ印刷原版用感光性樹脂組成物。
- [請求項3] （Ｅ）ゴムの含有量が感光性樹脂組成物の 1～7 質量％であることを特徴とする請求項 2 に記載の CTP フレキシソ印刷原版用感光性樹脂組成物。
- [請求項4] （Ｃ－２）水酸基含有光重合性モノマー由来の水酸基濃度が 0.1～1.5 等量モル／kg であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の CTP フレキシソ印刷原版用感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項 1～4 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層の表面に、感熱マスク層を設けたことを特徴とする CTP フレキシソ印刷原版。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/058284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

G03F7/00, G03F7/027

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.
X	JP 2007-086152 A (Toyobo Co., Ltd.), 05 April 2007 (05.04.2007), claims; paragraphs [0016], [0018], [0020], [0032], [0034]; examples 1, 2 (Family: none)	1-5
A	WO 2008/156115 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 24 December 2008 (24.12.2008), entire text & US 2010/0189960 A1 & EP 2161618 A1 & AU 2008264520 A & CN 101627339 A & KR 10-2009-0122343 A	1-5

☒ 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
27 May, 2013 (27.05.13)Date of mailing of the international search report
04 June, 2013 (04.06.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/058284

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 2001-356493 A (Toyobo Co., Ltd.), 26 December 2001 (26.12.2001), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2008-250055 A (Toyobo Co., Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2009-288700 A (Toray Industries, Inc.), 10 December 2009 (10.12.2009), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

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

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
X	JP 2007-086152 A (東洋紡績株式会社) 2007. 04. 05, 特許請求の範囲、【0016】、【0018】、【0020】、【0032】、 【0034】、実施例1、実施例2 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2008/156115 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2008. 12. 24, 全文 & US 2010/0189960 A1 & EP 2161618 A1 & AU 2008264520 A & CN 101627339 A & KR 10-2009-0122343 A	1-5

☒ 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

2 7 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 6 . 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)

倉本 勝利

2 H

4 4 6 3

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 2001-356493 A (東洋紡績株式会社) 2001. 12. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2008-250055 A (東洋紡績株式会社) 2008. 10. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2009-288700 A (東レ株式会社) 2009. 12. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-5