

(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
2020年10月15日(15.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/209145 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/00 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/014872

(22) 国際出願日: 2020年3月31日(31.03.2020)

(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 2019-076313 2019年4月12日(12.04.2019) 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番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 難波 優介 (NAMBA Yusuke); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (ITO HIDEAKI et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 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, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

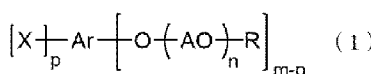
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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: WATER-DEVELOPABLE FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATE PRECURSOR, FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATE, AND PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 水現像性フレキソ印刷版原版、フレキソ印刷版および感光性樹脂組成物



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a water-developable flexographic printing plate precursor capable of maintaining favorable developability, and suppressing the aggregation of dispersions in an aqueous developing solution when diluted with water even after the developing solution is repeatedly used; a flexographic printing plate; and a photosensitive resin composition. A water-developable flexographic printing plate precursor according to the present invention has a photosensitive layer, wherein the photosensitive layer contains water-dispersible particles, a base polymer, a monomer, a polymerization initiator, and a surfactant represented by formula (1).

(57) 要約: 本発明は、良好な現像性を維持し、水性現像液を繰り返し使用した後においても、水で希釈した際に現像液中での分散物の凝集を抑制することができる水現像性フレキソ印刷版原版、フレキソ印刷版および感光性樹脂組成物を提供すること課題とする。本発明の水現像性フレキソ印刷版原版は、感光層を有する水現像性フレキソ印刷版原版であって、感光層が、水分散性粒子、ベースポリマー、モノマー、重合開始剤、および、下記式(1)で表される界面活性剤を含有する、水現像性フレキソ印刷版原版である。



WO 2020/209145 A1

明 細 書

発明の名称：

水現像性フレキシソ印刷版原版、フレキシソ印刷版および感光性樹脂組成物
技術分野

[0001] 本発明は、水現像性フレキシソ印刷版原版、フレキシソ印刷版および感光性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、作業環境改善や地球環境の保全の観点から有機溶剤の使用を減らそうという動きが各種産業界から出ており、印刷に用いる感光性のフレキシソ印刷版の製版工程においても水性現像可能な感光性樹脂版の使用が増えつつある状況にある。

[0003] 例えば、特許文献1には、「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）エチレン性二重結合不飽和化合物及び（D）光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物において、（A）成分の水分散ラテックスから得られる疎水性重合体がポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体及びメチルメタクリレート系共重合体の3種類からなることを特徴とするフレキシソ印刷版用感光性樹脂組成物」が記載されており（[請求項1]）、これを用いて得られた感光性樹脂層と支持体とが積層されたフレキシソ印刷用感光性樹脂原版が記載されている（[請求項5]）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-256860号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者は、特許文献1に記載された水現像性フレキシソ印刷版原版について検討したところ、水性現像液を用いた現像性が良好であることが分かった

が、この水性現像液を2回以上の現像に繰り返して使用すると、印刷版上や現像装置の浴槽の壁面などに残存した現像液を水で洗浄（リンス）する際に、水で希釈された現像液中で分散物が凝集し、印刷版上などに再付着して被印刷物に汚れが発生する問題があることを明らかとした。

[0006] そこで、本発明は、良好な現像性を維持し、水性現像液を繰り返し使用した後においても、水で希釈した際に現像液中での分散物の凝集を抑制することができる水現像性フレキシ印刷版原版、フレキシ印刷版および感光性樹脂組成物を提供することを課題とする。

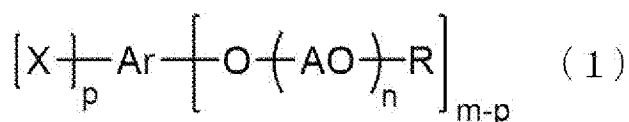
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、水現像性フレキシ印刷版原版が有する感光層に、所定の構造を有する界面活性剤を含有させることにより、良好な現像性を維持し、水性現像液を繰り返し使用した後においても、水で希釈した際に現像液中での分散物の凝集を抑制することができることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明者は、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出した。

[0008] [1] 感光層を有する水現像性フレキシ印刷版原版であって、
感光層が、水分散性粒子、ベースポリマー、モノマー、重合開始剤、および、下記式（1）で表される界面活性剤を含有する、水現像性フレキシ印刷版原版。

[化1]



ここで、上記式（1）中、

A r は、m 価の芳香族基を表し、m は、1～8の整数を表す。

X は、1 価の有機基を表し、p は、m より小さい0～3の整数を表す。p が2または3である場合、複数のXは、互いに同一であっても異なってもよい。

Aは、炭素数2～4のアルキレン基を表し、Rは、水素原子またはアニオン性基を表し、nは、1～100の整数を表す。nが2～100の整数である場合、複数のAは、互いに同一であっても異なってもよい。m-pが2～6の整数である場合、複数のA、nおよびRは、いずれも、互いに同一であっても異なってもよい。

[0009] [2] 界面活性剤の含有量が、感光層の固形分の全質量に対して0.1～20質量%である、[1]に記載の水現像性フレキシ印刷版原版。

[3] 上記式(1)中のXが、アラルキル基である、[1]または[2]に記載の水現像性フレキシ印刷版原版。

[4] 上記式(1)中のXが、2-フェニルエタン-2-イル基またはベンジル基である、[3]に記載の水現像性フレキシ印刷版原版。

[5] 上記式(1)中のpが、1～3の整数を表す、[1]～[4]のいずれかに記載の水現像性フレキシ印刷版原版。

[6] 上記式(1)中のRが、水素原子を表す、[1]～[5]のいずれかに記載の水現像性フレキシ印刷版原版。

[0010] [7] 感光層が、上記式(1)で表される界面活性剤とは異なる他の界面活性剤を含有する、[1]～[6]のいずれかに記載の水現像性フレキシ印刷版原版。

[8] 他の界面活性剤の含有量が、感光層の固形分の全質量に対して0.1～30質量%である、[7]に記載の水現像性フレキシ印刷版原版。

[9] 他の界面活性剤の含有量に対する上記式(1)で表される界面活性剤の含有量の質量比が、0.1～30.0である、[7]または[8]に記載の水現像性フレキシ印刷版原版。

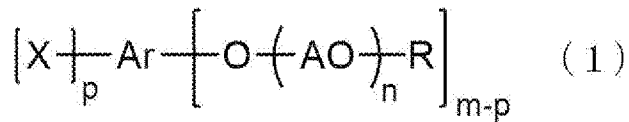
[10] 水分散性粒子が、ポリブタジエン、および、アクリル系モノマーまたはメタクリル系モノマーとブタジエンとの共重合体からなる群から選択される少なくとも1種のジエン系ポリマーで構成されてなる、[1]～[9]のいずれかに記載の水現像性フレキシ印刷版原版。

[0011] [11] 画像部と非画像部とを有するフレキシ印刷版であって、

画像部が、[1]～[10]のいずれかに記載の水現像性フレキソ印刷用原版が有する感光層を画像様に露光し、現像することにより得られる画像部である、フレキソ印刷版。

[0012] [12] 水分散性粒子、ベースポリマー、モノマー、重合開始剤、および、下記式(1)で表される界面活性剤を含有する、感光性樹脂組成物。

[化2]



ここで、上記式(1)中、

Arは、m価の芳香族基を表し、mは、1～8の整数を表す。

Xは、1価の有機基を表し、pは、mより小さい0～3の整数を表す。pが2または3である場合、複数のXは、互いに同一であっても異なってもよい。

Aは、炭素数2～4のアルキレン基を表し、Rは、水素原子またはアニオン性基を表し、nは、1～100の整数を表す。nが2～100の整数である場合、複数のAは、互いに同一であっても異なってもよい。m-pが2～6の整数である場合、複数のA、nおよびRは、いずれも、互いに同一であっても異なってもよい。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、良好な現像性を維持し、水性現像液を繰り返し使用した後においても、水で希釈した際に現像液中での分散物の凝集を抑制することができる水現像性フレキソ印刷版原版、フレキソ印刷版および感光性樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

ない。

なお、本願明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において、各成分は、各成分に該当する物質を1種単独でも用いても、2種以上を併用してもよい。ここで、各成分について2種以上の物質を併用する場合、その成分についての含有量とは、特段の断りが無い限り、併用した物質の合計の含有量を指す。

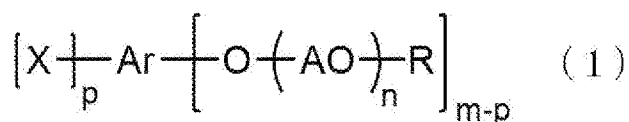
また、本明細書において、「(メタ)アクリレート」は、「アクリレート」または「メタクリレート」を表す表記であり、「(メタ)アクリル」は、「アクリル」または「メタクリル」を表す表記であり、「(メタ)アクリロイル」は、「アクリロイル」または「メタクリロイル」を表す表記である。

[0015] [水現像性フレキシソ印刷版原版]

本発明の水現像性フレキシソ印刷版原版（以下、「本発明の印刷版原版」とも略す。）は、感光層を有する水現像性フレキシソ印刷版原版である。

また、上記感光層は、水分散性粒子、ベースポリマー、モノマー、重合開始剤、および、下記式（1）で表される界面活性剤（以下、「特定界面活性剤」とも略す。）を含有する。

[化3]



[0016] 本発明においては、上述した通り、水現像性フレキシソ印刷版原版が有する感光層に、特定界面活性剤を含有させることにより、良好な現像性を維持し、水性現像液を繰り返し使用した後においても、水で希釈した際に現像液中での分散物の凝集を抑制することができる。

これは、詳細には明らかではないが、本発明者は以下のように推測している。

まず、水性現像液は、通常、2回以上の現像に繰り返して用いられるが、例えば、2回目の現像に用いる現像液には、1回目の現像によりフレキシソ印

刷版原版から除去された版材、すなわち、未露光部（未硬化）の版材（例えば、ゴム成分など）が分散物として存在することになる。

そのため、本発明においては、感光層に特定界面活性剤を含有させることにより、未露光分の版材に含まれるゴム成分などが、特定界面活性剤と吸着した状態で分散物を構成し、リンス工程を想定した水で希釈した際にも吸着状態を維持できると考えられる。具体的には、上記式（１）中の $[X]_p - A_r$ で表される構造部分（疎水部）が、ゴム成分などの周囲に吸着または接近し、かつ、 $-[O - (AO)_n - R]_{m-p}$ で表される構造部分（親水部）が、ゴム成分などの水中での分散を安定化させているため、分散物の凝集が抑制できたと考えられる。

以下に、本発明の印刷版原版が含有する感光層について詳細に説明する。

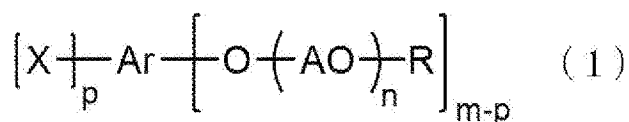
[0017] 〔感光層〕

本発明の印刷版原版が有する感光層は、特定界面活性剤、水分散性粒子、ベースポリマー、モノマー、および、重合開始剤を含有する。

[0018] <特定界面活性剤>

感光層に含まれる特定界面活性剤は、下記式（１）で表される界面活性剤である。

[化4]



[0019] 上記式（１）中、 Ar は、 m 価の芳香族基を表し、 m は、１～８の整数を表す。

また、上記式（１）中、 X は、１価の有機基を表し、 p は、 m より小さい０～３の整数を表す。 p が２または３である場合、複数の X は、互いに同一であっても異なってもよい。

また、上記式（１）中、 A は、炭素数２～４のアルキレン基を表し、 R は、水素原子またはアニオン性基を表し、 n は、１～１００の整数を表す。 n が２～１００の整数である場合、複数の A は、互いに同一であっても異なっ

ていてもよい。 $m-p$ が2～6の整数である場合、複数のA、 n およびRは、いずれも、互いに同一であっても異なってもよい。

[0020] 上記式(1)中の A_r が示す芳香族基は、芳香族性を有する環を含む基をいい、例えば、芳香族炭化水素環および芳香族複素環からなる群から選ばれる少なくとも1つの芳香環を有する m 個の基などが挙げられる。

ここで、芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスロリン環などが挙げられ、芳香族複素環としては、例えば、フラン環、ピロール環、チオフェン環、ピリジン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環などが挙げられる。

また、上記式(1)中の A_r が示す芳香族基の個数(m)は、1～8の整数であり、2～6の整数であることが好ましく、2～4の整数であることがより好ましく、2または3であることが更に好ましい。

これらのうち、 A_r としては、2個のベンゼン環(すなわち、フェニレン基)、1個のナフタレン環(すなわち、ナフチル基)であることが好ましく、フェニレン基であることがより好ましい。

[0021] 上記式(1)中のXが示す1個の有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などが挙げられ、これらの基は、更に置換基を有していてもよい。

アルキル基としては、例えば、炭素数1～18の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基などが挙げられる。

シクロアルキル基としては、例えば、炭素数3～20の単環または多環のシクロアルキル基が挙げられ、具体的には、シクロペンチル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基などが挙げられる。

アリール基としては、例えば、炭素数6～14のアリール基が挙げられ、具体的には、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、トリル基、キシリル

基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基などが挙げられる。

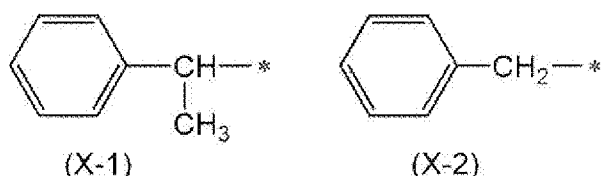
アラルキル基としては、例えば、炭素数7～20のアラルキル基が挙げられ、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、2-フェニルエタン-2-イル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。

アルケニル基としては、例えば、炭素数3～20のアルケニル基が挙げられ、具体的には、ビニル基、アリル基などが挙げられる。

[0022] これらの有機基のうち、分散物の凝集をより抑制することができる理由から、上記式(1)中のXが、アラルキル基であることが好ましく、2-フェニルエタン-2-イル基またはベンジル基であることがより好ましい。

なお、2-フェニルエタン-2-イル基およびベンジル基の構造は、それぞれ、下記式(X-1)および(X-2)に示す通りであるが、下記式(X-1)で示す構造(2-フェニルエタン-2-イル基)については、「スチレン化」もしくは「スチリル基」ともいう。

[化5]



[0023] 上記式(1)中のpは、mより小さい0～3の整数を表すが、分散物の凝集をより抑制することができる理由から、1～3の整数を表すことが好ましく、1または2を表すことがより好ましい。

なお、上記式(1)のm-pは、1～3の整数であることが好ましく、1または2であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。

[0024] 上記式(1)中のAは、炭素数2～4のアルキレン基を表すが、炭素数2または3のアルキレン基であることが好ましく、エチレン基またはn-プロピレン基であることがより好ましい。

[0025] 上記式(1)中のRの一態様が示すアニオン性基としては、具体的には、例えば、硫酸基($-\text{SO}_3^-$)、カルボキシ基($-\text{CO}_2^-$)、リン酸基($-\text{P}$

O_3^{2-}) が挙げられる。中でも、硫酸基が好ましい。

これらのアニオン性基は、塩を構成していてもよい。上記塩は、無機カチオンとの塩であっても、有機カチオンとの塩であってもよい。

無機カチオンとしては、リチウムカチオン、ナトリウムカチオン、カリウムカチオン、カルシウムカチオン、マグネシウムカチオンなどが挙げられる。リチウムカチオン、ナトリウムカチオン、カリウムカチオンが好ましく、ナトリウムカチオン、カリウムカチオンがより好ましい。

有機カチオンとしては、アンモニウム (NH_4^+)、4級アンモニウム、4級ピリジニウム、4級ホスホニウムなどが挙げられる。アンモニウム、4級アンモニウム、4級ピリジニウムが好ましく、4級アンモニウムがより好ましい。

[0026] 上記式(1)中のRは、水素原子またはアニオン性基を表すが、分散物の凝集をより抑制することができる理由から、水素原子であること、すなわち、特定界面活性剤がノニオン性であることが好ましい。

[0027] 上記式(1)中のnは、1～100の整数を表すが、分散物の凝集をより抑制することができる理由から、1～30の整数であることが好ましく、5～20の整数であることがより好ましく、5～15の整数であることが更に好ましい。

[0028] 本発明においては、分散物の凝集をより抑制することができる理由から、特定界面活性剤のHLB (Hydrophile-Lipophile Balance) 値が14未満であることが好ましく、9～13であることがより好ましい。

ここで、HLB値は、Griffinの算出式によって求められる値を採用する。

Griffinの算出式では、S (エステルケン化価) の値と、N (エステルを構成する脂肪酸の中和価) の値とを用いて、下記式に従ってHLB値が計算される。

HLB値は20に近いほど親水的であることを意味し、0に近いほど親油的であることを意味する。

$$HLB \text{ 値} = 20 (1 - S/N)$$

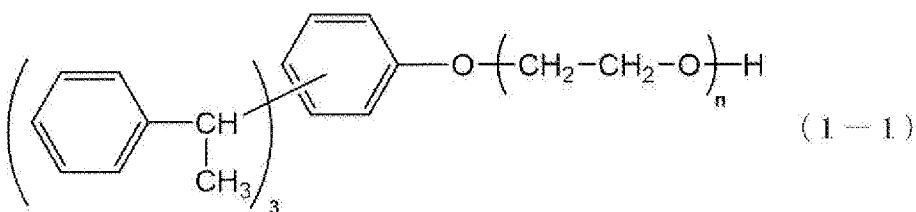
[0029] 特定界面活性剤としては、具体的には、例えば、

ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、下記式（1-1）で表されるポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル縮合物などのポリオキシアルキレンポリスチリルフェニルエーテル；

ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンベンジルエーテル、ポリオキシエチレンβ-ナフチルエーテル、ポリオキシエチレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンビスフェノールFエーテル、ポリオキシエチレンクミルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアリールエーテル、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル、ポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル；

などが挙げられる。

[化6]



[0030] 本発明においては、特定界面活性剤の含有量が、感光層の固形分の全質量に対して0.1～20質量%であることが好ましい。

また、特定界面活性剤の含有量は、現像性がより良好となる理由から、1～15質量%であることがより好ましく、分散物の凝集をより抑制することができる理由から、2～10質量%であることが更に好ましい。

[0031] <水分散性粒子>

感光層に含まれる水分散性粒子は特に限定されないが、分散物の凝集をより抑制することができる理由から、重合体であることが好ましい。

上記重合体の具体例としては、ジエン系ポリマー（例えば、ポリブタジエン、天然ゴム、スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、（メタ）アクリル系モノマーとブタジエンとの共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン）、ポリウレタン、ビニルピリジン重合体、ブチル重合体、チオコール重合体、アクリレート重合体、これら重合体にアクリル酸、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等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0032] 本発明においては、上記重合体は、得られるフレキシ印刷版の耐溶剤性が良好となる理由から、ポリブタジエン、および、（メタ）アクリル系モノマーとブタジエンとの共重合体からなる群から選択される少なくとも1種のジエン系ポリマーであることが好ましい。

ここで、（メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリルアミドおよび（メタ）アクリルアミド誘導体などの（メタ）アクリル酸誘導体が挙げられる。

上記（メタ）アクリル酸誘導体としては、具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸sーブチル、（メタ）アクリル酸tーブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸2ーエチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸テトラデシル、（メタ）アクリル酸ペンタデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル、（メタ）アクリル酸ヘプタデシル、（メタ）アクリル酸

オクタデシル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル；（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等の（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル；（メタ）アクリル酸フェニル等の（メタ）アクリル酸アリールエステルなどが挙げられ、これらを１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0033] また、上記重合体は、分散物の凝集を更に抑制することができる理由から、水分散ラテックスから水を除去することで得られる重合体であることが好ましい。上記水分散ラテックスの具体例としては、上述した重合体の具体例の水分散ラテックスが挙げられる。

[0034] 本発明においては、水分散性粒子の含有量は、感光層の固形分の全質量に対して、５～８０質量％であることが好ましく、１０～５０質量％であることがより好ましく、２０～４０質量％であることが更に好ましい。

また、水分散性粒子の含有量は、得られるフレキソ印刷版の耐刷性が向上する理由から、後述するベースポリマー１００質量部に対して５０～４００質量部であることが好ましく、１１０～２５０質量部であることがより好ましい。

[0035] 本発明においては、水分散性粒子の平均粒子径は、均一なサイズの粒子を合成しやすい等の理由から、５～５００ｎｍであることが好ましく、５０～３５０ｎｍであることがより好ましい。

ここで、平均粒子径は、水分散性粒子を含む水分散液を用い、動的光散乱法（Dynamic light scattering）により測定した値をいう。

[0036] ＜ベースポリマー＞

感光層に含まれるベースポリマーは特に限定されず、例えば、熱可塑性ポリマーなどが挙げられる。

上記熱可塑性ポリマーは、熱可塑性を示すポリマーであれば特に限定されず、その具体例としては、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、アセタール樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ゴム、熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。

これらのうち、柔軟で可撓性を有する膜が形成されやすくなる理由から、ゴム、熱可塑性エラストマーが好ましく、ゴムがより好ましく、ジエン系ゴムが更に好ましい。

[0037] 上記ゴムとしては、具体的には、例えば、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、エチレンー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、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらのうち、現像性がより良好となる理由、また、乾燥性および画像再現性の観点から、ブタジエンゴム（BR）およびニトリルゴム（NBR）からなる群から選択される少なくとも1種のゴムであることが好ましく、ブタジエンゴムがより好ましい。

[0038] 上記熱可塑性エラストマーとしては、ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、ポリイソプレン系熱可塑性エラストマー、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、アクリル系熱可塑性エラストマーが挙げられる。具体的には、例えば、SB（ポリスチレンーポリブタジエン）、SBS（ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレン）、SIS（ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレン）、SEBS（ポリスチレンーポリエチレン／ポリブチレンーポリスチレン）、ABS（アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体）、ACM（アクリル酸エステルゴム）、ACS（アクリロニトリル塩素化ポリエチレンスチレン共重合体）、アクリロニトリルスチレン共重合体、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン、ポリメタクリル酸メチルーポリアクリル酸ブチルーポリメタクリル酸メチルなどが挙げられる。

これらのうち、現像性がより良好となる理由、また、乾燥性および画像再現性の観点から、SBS、SISが特に好ましい。

[0039] ベースポリマーの含有量は、感光層の固形分の全質量に対して1～50質量%であることが好ましく、5～40質量%であることがより好ましく、7～30質量%であることが更に好ましい。

[0040] <モノマー>

感光層に含まれるモノマーは特に限定されず、従来公知のフレキシソ印刷版に用いられている光重合性モノマーを用いることができる。

光重合性モノマーとしては、例えば、エチレン性不飽和化合物を挙げることができる。

上記エチレン性不飽和化合物としては、単官能エチレン性不飽和化合物であっても、多官能エチレン性不飽和化合物であってもよいが、多官能エチレン性不飽和化合物であることが好ましい。

[0041] 多官能エチレン性不飽和化合物としては、例えば、末端エチレン性不飽和基を2～20個有する化合物が好適に挙げられ、具体的には、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、1,12-ドデカンジオールジアクリレート、1,12-ドデカンジオールジメタクリレート等のアルカンジオール（メタ）アクリレート化合物；

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、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等のグリコールジ（メタ）アクリレート化合物；

エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコール

ジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノ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等のジ又はトリビニルエーテル化合物；

ビスフェノールAジグリシジルエーテル（メタ）アクリル酸付加物、変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのPO付加物ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのEO付加物ジ（メタ）アクリレート等のビスフェノールAのジ（メタ）アクリレート化合物；

ペンタエリスリトールトリ（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、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（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、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレートなどの3価以上のアルコールのエステル化合物、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物；

ビス（4-（メタ）アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパン；

等が挙げられる。なお、POはプロピレンオキシド、EOはエチレンオキシドを示す。

[0042] モノマーの含有量は、感光層の固形分の全質量に対して1～30質量%であることが好ましく、2～25質量%であることがより好ましく、5～20質量%であることが更に好ましい。

[0043] <重合開始剤>

感光層に含まれる重合開始剤は、上述したモノマーの重合を開始させるものであれば特に限定されず、例えば、アルキルフェノン類、アセトフェノン類、ベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、アントラキノン類、ベンジル類、ピアセチル類等の光重合開始剤を挙げることができる。

具体的には、例えば、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、メチル-ο-ベンゾイルベン

ゾエート、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどを挙げることができる。

[0044] 重合開始剤の含有量は、感度などの観点から、感光層の固形分の全質量に対して0.3～15質量%であることが好ましく、0.5～10質量%であることがより好ましい。

[0045] <可塑剤>

本発明の印刷版原版が有する感光層は、柔軟性が向上する観点から、可塑剤を含有することが好ましい。

[0046] 可塑剤としては、具体的には、液状ポリマー、オイル、ポリエステル、リン酸系化合物などが挙げられる。

液状ポリマーとしては、具体的には、例えば、液状のポリブタジエン、液状のポリイソプレン、または、これらをマレイン酸やエポキシ基により変性したものなどが挙げられる。

オイルとしては、具体的には、例えば、パラフィン、ナフテン、アロマなどが挙げられる。

ポリエステルとしては、具体的には、例えば、アジピン酸系ポリエステルなどが挙げられる。

リン酸系化合物としては、具体的には、例えば、リン酸エステルなどが挙げられる。

[0047] 可塑剤を含有する場合の可塑剤の含有量は、感光層の固形分の全質量に対して0.1～40質量%であることが好ましく、5～30質量%であることがより好ましい。

[0048] <他の界面活性剤>

本発明の印刷版原版が有する感光層は、現像性がより良好となる理由から、上述した特定界面活性剤とは異なる他の界面活性剤を含有していることが好ましい。

他の界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤を挙げることができる。なかでも、現像性が更に良

好となる理由から、アニオン性界面活性剤が好ましい。

[0049] アニオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、

ラウリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等の脂肪族カルボン酸塩；

ラウリル硫酸エステルナトリウム、セチル硫酸エステルナトリウム、オレイル硫酸エステルナトリウム等の高級アルコール硫酸エステル塩；

ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸エステルナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩；

アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ドデシルスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（例えば、ジ2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム）等のアルキルスルホン酸塩；

アルキルジスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリルスルホン酸塩；

ラウリルリン酸モノエステルジナトリウム、ラウリルリン酸ジエステルナトリウム等の高級アルコールリン酸エステル塩；

ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸モノエステルジナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ジエステルナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩；

等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0050] これらのうち、現像性が特に良好となる理由から、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩などのスルホン酸系界面活性剤が好ましい。

[0051] 他の界面活性剤を含有する場合の他の界面活性剤の含有量は、感光層の固形分の全質量に対して0.1～30質量%であることが好ましく、0.1～20質量%であることがより好ましく、1～10質量%であることが更に好ましい。

[0052] 本発明においては、現像性の向上効果と、分散物の凝集抑制効果とのバランスが良好となる理由から、他の界面活性剤の含有量に対する特定界面活性

剤の含有量の質量比（特定界面活性剤／他の界面活性剤）が、0.1～30.0であることが好ましく、0.1～10.0であることがより好ましく、0.1～2.0であることが更に好ましい。

[0053] ＜熱重合禁止剤＞

本発明の印刷版原版が有する感光層は、混練時の熱安定性を高める、貯蔵安定性を高めるなどの観点から、熱重合禁止剤（安定剤）を添加することができる。

熱重合禁止剤としては、フェノール類、ハイドロキノン類、カテコール類のものなどを挙げることができる。

[0054] 熱重合禁止剤を含有する場合の熱重合禁止剤の含有量は、感光層の固形分の全質量に対して0.001～5質量%であることが好ましい。

[0055] ＜その他の添加剤＞

本発明の印刷版原版が有する感光層は、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、さらに紫外線吸収剤、染料、顔料、消泡剤、香料などの添加剤を適宜添加することができる。

[0056] ＜感光層の作製方法＞

本発明の印刷版原版が有する感光層を作製する方法は特に限定されないが、上述した各成分を含有する組成物（感光性樹脂組成物）を調製し、これを基板等に塗布する方法等が挙げられる。

[0057] 本発明のフレキソ印刷版原版は、使用時に、感光層の上にネガフィルム（すでに画像が形成されているもの）を密着させる、いわゆるアナログ方式の印刷版原版であってもよいし、予め感光層の上に赤外線アブレーション層が密着している、いわゆるCTP（Computer to plate）方式に含まれるLAM（Laser ablation mask）方式の印刷版原版であってもよい。

[0058] アナログ方式の印刷版原版は、基板上に、基板と感光層とを接着する接着剤などからなる接着層と、後述する本発明の感光性樹脂組成物からなる感光層と、感光層表面が粘着しないようにするための粘着防止層と、使用前にお

いて感光性樹脂組成物の傷を防止する保護フィルムと、がこの順で積層されたものからなる。

上記基板としては、具体的には、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムなどのプラスチックフィルムもしくはプラスチックシート；ステンレス、アルミニウムなどの金属シート；ブタジエンゴムなどのゴムシート；等を挙げることができる。

なお、アナログ方式の印刷版原版は、使用時には、保護フィルムを剥がし、露出された粘着防止層の上に、予め画像が形成されているネガフィルムが密着される。

[0059] アナログ方式の印刷版原版は、例えば、基板の片面に予め接着剤を塗布し、保護フィルムの片面に予め粘着防止剤を塗布し、後述する本発明の感光性樹脂組成物を、予め接着剤を塗布した基板と予め粘着防止剤を塗布した保護フィルムとの間に挟み、感光性樹脂組成物の厚みが所定の厚みになるようにプレスすることにより、製造できる。

[0060] LAM方式の印刷版原版は、アナログ方式の印刷版原版と比較して、感光層と保護フィルムとの間に赤外線アブレーション層を有する点が異なり、その他の構成についてはアナログ方式の印刷版原版と同様の構成である。すなわち、基板上に、接着層と、感光層と、赤外線アブレーション層と、保護フィルムと、がこの順で積層されたものからなる。LAM方式の印刷版原版は、使用時には、保護フィルムを剥がし、赤外線アブレーション層が露出される。

[0061] 赤外線アブレーション層は、赤外線レーザにより照射された部分を除去することが可能な層であり、それ自体は実用上のレベルで紫外線の透過を遮蔽できる機能を併せ持つ層であって、それに画像を形成することによりネガもしくはポジとしての役割をすることができるものである。

[0062] 赤外線アブレーション層は、主に、バインダーである樹脂やゴム、赤外線吸収物質、紫外線吸収物質、可塑剤などで構成されている。赤外線アブレーション層は、例えば、上記材料を溶剤に溶かし、これを基材に塗布した後、

乾燥させ溶剤を除去することにより製造できる。

[0063] LAM方式の印刷版原版は、例えば、基板の片面に予め接着剤を塗布し、保護フィルムの片面に予め赤外線アブレーション層を塗布し、本発明に係る感光性樹脂組成物を、予め接着剤を塗布した基板と予め赤外線アブレーション層を塗布した保護フィルムとの間に挟み、感光性樹脂組成物の厚みが所定の厚みになるようにプレスすることにより、製造できる。

[0064] いずれの印刷版原版においても、感光層の厚みは、0.01～10mmの範囲内であることが好ましい。感光層の厚みが0.01mm以上であれば、レリーフ深度を十分に確保できる。一方、感光層の厚みが10mm以下であれば、印刷版原版の重さを抑えることができ、実用上、印刷版として使用することができる。

[0065] [フレキシ印刷版]

本発明のフレキシ印刷版は、画像部と非画像部とを有するフレキシ印刷版である。

また、本発明のフレキシ印刷版が有する画像部は、上述した本発明の印刷版原版が有する感光層を画像様に露光し、現像することにより得られる画像部である。

[0066] 印刷版原版の感光層にレリーフ像を形成するには、まず、印刷版原版の基板側から紫外線照射を行う（裏露光）。

[0067] アナログ方式の印刷版原版を用いる場合、保護フィルムを剥がし、露出された粘着防止層の上に、予め画像が形成されているネガフィルムを密着させる。一方、LAM方式の印刷版原版を用いる場合、保護フィルムを剥がし、露出された赤外線アブレーション層に赤外線レーザを照射するなどして所望の画像を形成する。

[0068] 次いで、ネガフィルムあるいは赤外線アブレーション層の上から紫外線を照射することにより、感光層を硬化させる（主露光）。紫外線は、通常、300～400nmの波長の光を照射できる高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノン灯、カーボンアーク灯、ケミカル灯などにより

照射できる。感光層は、紫外線照射により、照射された部分が硬化する。ネガフィルムあるいは赤外線アブレーション層で覆われた感光層には、紫外線が照射された硬化部分と、紫外線が照射されていない未硬化部分とが生じる。

[0069] 次いで、現像液中で感光層の未硬化部分を除去することにより、レリーフ像を形成する。現像液には、水系の現像液を用いる。水系の現像液は、水に、必要に応じて界面活性剤やpH調整剤などを添加したものからなる。感光層の未硬化部分の除去は、例えばスプレー式現像装置やブラシ式洗い出し機などを用いて未硬化部分を洗い出すことにより行うことができる。

[0070] 次いで、現像液から印刷版材を取り出してこれを乾燥させる。次いで、必要に応じて乾燥させた印刷版材全体に紫外線を照射する（後露光）。これにより、フレキソ印刷版が得られる。

[0071] [感光性樹脂組成物]

本発明の感光性樹脂組成物は、水分散性粒子、ベースポリマー、モノマー、重合開始剤、および、上記式（1）で表される界面活性剤（特定界面活性剤）を含有する、感光性樹脂組成物である。

また、本発明の感光性樹脂組成物は、可塑剤、他の界面活性剤、熱重合禁止剤、および、その他の添加剤を含有していてもよい。

ここで、水分散性粒子、ベースポリマー、モノマー、重合開始剤、および、特定界面活性剤、ならびに、可塑剤、界面活性剤、熱重合禁止剤およびその他の添加剤は、それぞれ、上述した本発明の印刷版原版において説明したものと同様である。

また、これらの成分の含有量についても、それぞれ、上述した本発明の印刷版原版において説明した「感光層の固形分の全質量」を「感光性樹脂組成物の固形分の全質量」に読み替えて適用することができる。

実施例

[0072] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しな

い限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0073] [実施例 1]

〔感光性樹脂組成物の調製〕

水分散性粒子を含む水分散ラテックス（ラックスターDM-820、ポリブタジエンの水分散ラテックス、固形分50%、DIC社製）60質量部と、モノマーとしての1,9-ノナンジオールジメタクリレート（NKエステルNOD-N、新中村化学工業社製）8質量部と、液状ポリマーとしてのポリブタジエン末端ジアクリレート（BAC-45、大阪有機化学工業社製）10質量部と、特定界面活性剤としてのポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル（パイオニンD-6112、竹本油脂社製）0.5質量部とを混合し、60℃に加熱した乾燥機で6時間水分を蒸発させて、水分散性粒子含有の混合物を得た。

得られた混合物と、ベースポリマーとしてのブタジエンゴム〔ジエン（登録商標）NF35R、旭化成社製〕20質量部と、可塑剤としての流動パラフィン（試薬）15質量部と、他の界面活性剤（ラピゾールA80、日油社製）3質量部とを110℃に設定したニーダー中で45分間混練した。

その後、ニーダー中に、熱重合禁止剤（ヒドロキノンモノメチルエーテル、Sigma-Aldrich社製）0.2質量部と、重合開始剤としての2,2-ジメトキシー-2-フェニルアセトフェノン（Irgacure 651、BASF社製）5質量部とを投入し、5分間混練して、感光性樹脂組成物を得た。

[0074] [赤外線アブレーション層用積層体の作製]

アクリル樹脂（ハイパール M-5000、根上工業社製）50質量部、エラストマー（Nipol DN-101、日本ゼオン社製）50質量部、および、カーボンブラック（MA-8、三菱化学社製）100質量部に、メチルイソブチルケトン812質量部を加え、羽攪拌にて混合した。

得られた混合液をペイントシェイカーで分散させた後、固形分が15質量

%となるように、さらにメチルイソブチルケトンを加えることにより、ポリマー／カーボンブラック分散液（赤外線アブレーション層用塗工液）を得た。

次いで、厚さ75 μm のPETフィルム（カバーフィルム）の片面に、乾燥後の厚さが1.0 μm となるように、バーコーターで赤外線アブレーション層用塗工液を塗工した後、140℃に設定したオーブンで5分間乾燥させることにより、カバーフィルム上に赤外線アブレーション層が形成された積層体（赤外線アブレーション層用積層体）を作製した。

[0075] 〔フレキソ印刷版原版の作製〕

厚さ125 μm のPETフィルム（基板）の片面に接着剤を塗布して、基板に接着層を形成した。そして、上記接着層と、上述のとおり作製した赤外線アブレーション層用積層体の赤外線アブレーション層との間に、上述のとおり調製した感光性樹脂組成物を挟んで、感光性樹脂組成物の層（感光層）の厚みが1.14 mmになるように80℃に加熱したプレス機でプレスすることにより、基板と接着層と感光層と赤外線アブレーション層と保護フィルムとをこの順に有するフレキソ印刷版原版を作製した。

[0076] 〔実施例2～20および比較例1～4〕

感光性樹脂組成物の組成を下記表1に示す組成に変更した以外は、実施例1と同様の方法で、フレキソ印刷版原版を作製した。

[0077]

[表1]

表 1	水分散液		モノマー		液状モノマー		特定界面活性剤など				ペーストモノマー		可塑剤		重合開始剤		他の界面活性剤		
	素材	質量部 (固形分)	素材	質量部	素材	質量部	素材	質量部	H L B 値	素材	質量部	素材	質量部	素材	質量部	素材	質量部	素材	質量部
実施例1	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンD-6112	0.5	10.9	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
実施例2	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンD-6112	1	10.9	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
実施例3	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンD-6112	3	10.9	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
実施例4	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンD-6112	5	10.9	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
実施例5	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンD-6115	5	12.0	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
実施例6	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンD-6112W	5	13.2	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
実施例7	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンA-60	5	12.8	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
実施例8	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンA-90	5	14.5	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
実施例9	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンA-500	5	18.0	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
実施例10	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンHB-29	5	非開示	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
実施例11	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンE-1000A	5	非開示	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
実施例12	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンD-6112	1	10.9	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
実施例13	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンD-6112	3	10.9	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
実施例14	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンD-6112	3	10.9	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
実施例15	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンD-6120	5	13.2	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
実施例16	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンFS-3PG	5	非開示	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
実施例17	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンFS-7S	5	非開示	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
実施例18	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンP-205S30	5	非開示	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
実施例19	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンAR	5	非開示	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
実施例20	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンAN	5	非開示	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
比較例1	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンD-1105	3	10.8	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
比較例2	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンD-1105	5	10.8	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
比較例3	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンD-1100	5	14.1	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
比較例4	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンD-1100S	5	10.5	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		
比較例5	アクリル-DM-820	30	NK1275NOD-N	8	BAC-45	10	アクリンD-1105S	5	10.5	NF35R	20	流動性ワック	15	Irgacure651	5	アクリン-A-80	3		

[0078] 上記表1の各成分は、以下のものを使用した。

- ・ラックスターDM-820：ポリブタジエンの水分散ラテックス（固形分50%、DIC社製）
- ・A-7137：スチレン-ブタジエン共重合体の水分散ラテックス（固形分50%、旭化成社製）
- ・NKエステルNOD-N：1,9-ノナンジオールジメタクリレート（新中村化学工業社製）
- ・BAC-45：ポリブタジエン末端ジアクリレート（大阪有機化学工業社製）

[0079] ・パイオニンD-6112：ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル（竹本油脂社製）

・パイオニンD-6115：ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル（竹本油脂社製）

・パイオニンD-6112W：ポリオキシアルキレンポリスチリルフェニルエーテル（竹本油脂社製）

・エマルゲンA-60：ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル（花王社製）

・エマルゲンA-90：ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル（花王社製）

・エマルゲンA-500：ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル（花王社製）

・エレミノールHB-29：ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテル（三洋化成工業社製）

・ラテムルE-1000A：ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルアンモニウムサルフェート（花王社製）

・パイオニンD-6120：ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル（竹本油脂社製）

・ニューカルゲンFS-3PG：ポリオキシエチレンアリルフェニル）エ

ーテルホスフェートアミン塩（竹本油脂社製）

・ニューカルゲンF S－7 S：ポリオキシアルキレンアリルフェニルエーテルサルフェート・N a（竹本油脂社製）

・ニューカルゲンP－2 0 5 S 3 0：ポリオキシアルキレンアリルフェニルエーテルサルフェート・N a（竹本油脂社製）

・アクアロンA R：ポリオキシエチレンスチレン化プロペニルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム（第一工業社製）

・アクアロンA N：ポリオキシエチレンスチレン化プロペニルフェニルエーテル（第一工業社製）

・パイオニンD－1 1 0 5：ポリオキシエチレンラウリルエーテル（竹本油脂社製）

・パイオニンD－1 1 0 0：ポリオキシエチレンラウリルエーテル（竹本油脂社製）

・パイオニンD－1 1 0 5 S：ポリオキシエチレン2級アルキルエーテル（竹本油脂社製）

[0080] ・N F 3 5 R：ブタジエンゴム（旭化成社製）

・I r g a c u r e 6 5 1：2，2－ジメトキシ－2－フェニルアセトフェノン（B A S F社製）

・ラピゾールA 8 0：ジ2－エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム（有効成分8 0 %、日油社製）

[0081] 〔評価〕

作製したフレキソ印刷版原版について、以下の評価を行った。

[0082] ＜現像性＞

作製したフレキソ印刷版原版のカバーフィルムを剥がし、基板側から、4 0 Wのケミカル灯を1 5 本並べた露光装置で1 5 c mの距離から2 秒間露光（裏露光）した。

その後、洗剤（無添加 食器洗いせっけん、ミヨシ石鹼社製）の濃度が0. 5 %になるように調整した水性現像液を入れたブラシ式洗い出し機（液温5

0℃) で3分間現像を行った。

その後、60℃の熱風にて水分が除去されるまで乾燥を行った。得られたフレキソ印刷版について、定圧厚さ測定器を使用して厚みを測定し、現像前後での厚み変化から1分あたりの膜厚変化（現像速度）を算出した。そして、以下の基準で評価した。結果を下記表2に示す。実用上、B以上の評価であることが好ましい。

（評価基準）

A：現像速度が $170\mu\text{m}/\text{min}$ 以上

B：現像速度が $100\mu\text{m}/\text{min}$ 以上 $170\mu\text{m}/\text{min}$ 未満

C：現像速度が $100\mu\text{m}/\text{min}$ 未満

[0083] <凝集抑制>

作製したフレキソ印刷版原版のカバーフィルムを剥がし、基板側から、40Wのケミカル灯を15本並べた露光装置で15cmの距離から2秒間露光（裏露光）した。

その後、洗剤（無添加 食器洗いせっけん、ミヨシ石鹼社製）の濃度が0.5%になるように調整した水性現像液を入れたブラシ式洗い出し機（液温50℃）で、現像カス（分散物）の固形分が5.0質量%となるように任意の時間現像を行った。なお、現像カスの固形分は、使用した水性現像液（以下、「疲労液」とも略す。）を1.0g測りとり、85℃で1時間乾燥し、乾燥前と乾燥後の質量変化から、疲労液中の固形分%を算出した。

次いで、疲労液1.0g（固形分0.05g）測りとり、硬度約60の井水9.0gと混合した。18時間静置した後、 $1.0\mu\text{m}$ ポアフィルターを使用して疲労液を濾過した。濾過残渣を十分乾燥させた後、質量を測定し、固形分変化からカス凝集度%を算出した。そして、以下の基準で評価した。結果を下記表2に示す。実用上、C以上の評価であることが好ましい。

カス凝集% = (濾過残渣 (g) ÷ 0.05 (g)) × 100

（評価基準）

A：カス凝集度が25%未満

B : カス凝集度が 25 %以上 50 %未満

C : カス凝集度が 50 %以上 75 %未満

D : カス凝集度が 75 %以上

[0084] <耐溶剤性>

作製したフレキソ印刷版を 1-プロパノール（85 質量%）と酢酸エチル（15 質量%）とからなる溶液に 25℃で 24 時間浸漬し、質量増加率（重量膨潤率）%を測定した。実用上、B 以上の評価であることが好ましい。

（評価基準）

A : 質量増加率が 10 %未満

B : 質量増加率は 10 %以上 20 %未満

C : 質量増加率が 20 %以上

[0085]

[表2]

表 2	評価		
	現像性	凝集抑制	耐溶剤性
実施例1	B	C	A
実施例2	A	C	A
実施例3	A	B	A
実施例4	A	A	A
実施例5	A	A	A
実施例6	A	A	A
実施例7	A	A	A
実施例8	A	B	A
実施例9	A	B	A
実施例10	A	A	A
実施例11	A	C	A
実施例12	B	C	A
実施例13	B	B	A
実施例14	A	B	B
実施例15	A	A	A
実施例16	A	A	A
実施例17	A	A	A
実施例18	A	A	A
実施例19	A	A	A
実施例20	A	A	A
比較例1	C	D	A
比較例2	B	D	A
比較例3	B	D	A
比較例4	B	D	A
比較例5	B	D	A

[0086] 上記表 1 および 2 に示す通り、特定界面活性剤を配合しない場合、現像性に劣り、現像カスの凝集を抑制できないことが分かった（比較例 1）。

また、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなど、特定界面活性剤に該当しない界面活性剤を配合した場合には、現像性は良好となったが、現像カス

の凝集を抑制できないことが分かった（比較例 2～5）。

これに対し、特定界面活性剤を配合した場合は、良好な現像性を維持し、現像カスの凝集を抑制できることが分かった（実施例 1～20）。

特に、実施例 1～4 の対比から、特定界面活性剤の含有量が 1～20 質量％であると、現像性がより良好となることが分かり、2～10 質量％であると、分散物の凝集をより抑制することができることが分かった。

また、実施例 2 と実施例 12 との対比、および、実施例 3 と実施例 13 との対比から、特定界面活性剤とともに他の界面活性剤を併用すると、現像性がより良好となることが分かった。

また、実施例 4～9 の対比から、特定界面活性剤の HLB 値が 14 未満であると、現像カスの凝集をより抑制できることが分かった。

また、実施例 4 と実施例 11 との対比から、特定界面活性剤としてノニオン系の界面活性剤を配合すると、現像カスの凝集を更に抑制できることが分かった。

また、実施例 3 と実施例 14 との対比から、水分散性粒子が、ポリブタジエン、および、アクリル系モノマーまたはメタクリル系モノマーとブタジエンとの共重合体からなる群から選択される少なくとも 1 種のジエン系ポリマーで構成されていると、耐溶剤性が良好となることが分かった。

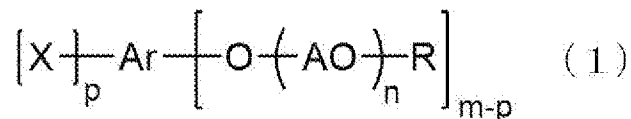
請求の範囲

[請求項1]

感光層を有する水現像性フレキシ印刷版原版であって、

前記感光層が、水分散性粒子、ベースポリマー、モノマー、重合開始剤、および、下記式（１）で表される界面活性剤を含有する、水現像性フレキシ印刷版原版。

[化1]



ここで、前記式（１）中、

Arは、m価の芳香族基を表し、mは、１～８の整数を表す。

Xは、１価の有機基を表し、pは、mより小さい０～３の整数を表す。pが２または３である場合、複数のXは、互いに同一であっても異なってもよい。

Aは、炭素数２～４のアルキレン基を表し、Rは、水素原子またはアニオン性基を表し、nは、１～１００の整数を表す。nが２～１００の整数である場合、複数のAは、互いに同一であっても異なってもよい。m-pが２～６の整数である場合、複数のA、nおよびRは、いずれも、互いに同一であっても異なってもよい。

[請求項2]

前記界面活性剤の含有量が、前記感光層の固形分の全質量に対して０．１～２０質量％である、請求項１に記載の水現像性フレキシ印刷版原版。

[請求項3]

前記式（１）中のXが、アラルキル基である、請求項１または２に記載の水現像性フレキシ印刷版原版。

[請求項4]

前記式（１）中のXが、２-フェニルエタン-2-イル基またはベンジル基である、請求項３に記載の水現像性フレキシ印刷版原版。

[請求項5]

前記式（１）中のpが、１～３の整数を表す、請求項１～４のいずれか１項に記載の水現像性フレキシ印刷版原版。

[請求項6]

前記式（１）中のRが、水素原子を表す、請求項１～５のいずれか

1 項に記載の水現像性フレキシ印刷版原版。

[請求項7] 前記感光層が、前記式(1)で表される界面活性剤とは異なる他の界面活性剤を含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の水現像性フレキシ印刷版原版。

[請求項8] 前記他の界面活性剤の含有量が、前記感光層の固形分の全質量に対して0.1～30質量%である、請求項7に記載の水現像性フレキシ印刷版原版。

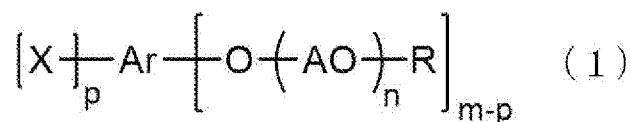
[請求項9] 前記他の界面活性剤の含有量に対する前記式(1)で表される界面活性剤の含有量の質量比が、0.1～30.0である、請求項7または8に記載の水現像性フレキシ印刷版原版。

[請求項10] 前記水分散性粒子が、ポリブタジエン、および、アクリル系モノマーまたはメタクリル系モノマーとブタジエンとの共重合体からなる群から選択される少なくとも1種のジエン系ポリマーで構成されてなる、請求項1～9のいずれか1項に記載の水現像性フレキシ印刷版原版。

[請求項11] 画像部と非画像部とを有するフレキシ印刷版であって、
前記画像部が、請求項1～10のいずれか1項に記載の水現像性フレキシ印刷用原版が有する感光層を画像様に露光し、現像することにより得られる画像部である、フレキシ印刷版。

[請求項12] 水分散性粒子、ベースポリマー、モノマー、重合開始剤、および、下記式(1)で表される界面活性剤を含有する、感光性樹脂組成物。

[化2]



ここで、前記式(1)中、

Arは、m価の芳香族基を表し、mは、1～8の整数を表す。

Xは、1価の有機基を表し、pは、mより小さい0～3の整数を表す。pが2または3である場合、複数のXは、互いに同一であっても

異なってもよい。

Aは、炭素数2～4のアルキレン基を表し、Rは、水素原子またはアニオン性基を表し、nは、1～100の整数を表す。nが2～100の整数である場合、複数のAは、互いに同一であっても異なってもよい。m-pが2～6の整数である場合、複数のA、nおよびRは、いずれも、互いに同一であっても異なってもよい。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/014872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/00 (2006.01) i; G03F 7/004 (2006.01) i; G03F 7/20 (2006.01) i
 FI: G03F7/004 504; G03F7/00 502; G03F7/20 501

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; G03F7/004; G03F7/20

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-102641 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP.) 04.06.2015 (2015-06-04) paragraphs [0017], [0048]-[0058], table 1, example 5	1-12
X	JP 09-106068 A (TOYOBO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 22.04.1997 (1997-04-22) paragraphs [0015], [0031]-[0033], example 1	1-2, 5, 7-12
A	paragraphs [0015], [0031]-[0033], example 1	3-4, 6
A	JP 2014-205926 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 30.10.2014 (2014-10-30) paragraph [0055]	1-12
A	JP 06-051511 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 25.02.1994 (1994-02-25) entire text	1-12
A	JP 09-171261 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 30.06.1997 (1997-06-30) entire text	1-12



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
25 June 2020 (25.06.2020)

Date of mailing of the international search report
07 July 2020 (07.07.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/014872

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2015-102641 A	04 Jun. 2015	(Family: none)	
JP 09-106068 A	22 Apr. 1997	(Family: none)	
JP 2014-205926 A	30 Oct. 2014	(Family: none)	
JP 06-051511 A	25 Feb. 1994	US 5362604 A entire text	
		WO 1993/003423 A1	
		EP 556403 A1	
JP 09-171261 A	30 Jun. 1997	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i FI: G03F7/004 504; G03F7/00 502; G03F7/20 501										
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（IPC）） G03F7/00; G03F7/004; G03F7/20										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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） CAplus/REGISTRY (STN)										
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 2015-102641 A（旭化成イーマテリアルズ株式会社）04.06.2015（2015 - 06 - 04） [0017]、[0048] - [0058]、表1、実施例5	1-12								
X	JP 09-106068 A（東洋紡績株式会社）22.04.1997（1997 - 04 - 22） [0015]、[0031] - [0033]、実施例1	1-2, 5, 7-12								
A	[0015]、[0031] - [0033]、実施例1	3-4, 6								
A	JP 2014-205926 A（東レ株式会社）30.10.2014（2014 - 10 - 30） [0055]	1-12								
A	JP 06-051511 A（東洋インキ製造株式会社）25.02.1994（1994 - 02 - 25） 全文	1-12								
A	JP 09-171261 A（東亜合成株式会社）30.06.1997（1997 - 06 - 30） 全文	1-12								
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 25.06.2020		国際調査報告の発送日 07.07.2020								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 倉本 勝利 2H 4463 電話番号 03-3581-1101 内線 3231								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/014872

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-102641	A	04.06.2015	(ファミリーなし)	
JP	09-106068	A	22.04.1997	(ファミリーなし)	
JP	2014-205926	A	30.10.2014	(ファミリーなし)	
JP	06-051511	A	25.02.1994	US 5362604 A	
				全文	
				WO 1993/003423 A1	
				EP 556403 A1	
JP	09-171261	A	30.06.1997	(ファミリーなし)	