(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
2012 年 4 月 5 日(05.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/043674 A1

(51) 国際特許分類:
B41N 1/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/072276

(22) 国際出願日: 2011 年 9 月 28 日(28.09.2011)

(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 2010-222417 2010 年 9 月 30 日(30.09.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP). 富士フィルム株式会社 (**FUJIFILM Corporation**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２－２６－３０ Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大橋 央生 (**OHASHI, Chikao**) [JP/JP]; 〒4448522 愛知県岡崎市矢作町字出口１番地 東レ株式会社岡崎工場内 Aichi (JP). 市川 成彦 (**ICHIKAWA, Michihiko**) [JP/JP]; 〒4448522 愛知県岡崎市矢作町字出口１番地 東レ株式会社岡崎工場内 Aichi (JP). 山本 長生 (**YAMAMOTO, Hisao**) [JP/JP]; 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フィルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 小川 信一, 外 (**OGAWA, Shin-ichi** et al.); 〒1040045 東京都中央区築地１丁目４番５号 第３７興和ビル 清流国際特許業務法人 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, 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, 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, MD, 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).

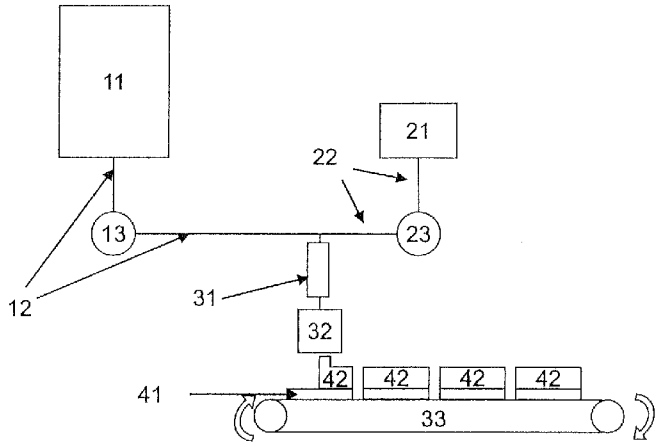
[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING FLEXOGRAPHIC PLATE ORIGINAL FOR LASER ENGRAVING

(54) 発明の名称 : レーザー彫刻用フレキソ印刷版原版の製造方法

[図1]

図1



(57) **Abstract**: In order to provide method for stably producing a flexographic plate original for laser engraving, this method for producing a flexographic plate original for laser engraving contains, in the given order, at least: (1) a step for individually preparing at least two fluids having reactivity with each other; (2) a step for forming a reactive resin composition by inline mixing of the at least two fluids; (3) a step for forming a casting film by casting the reactive resin composition on a mold release body; (4) a step for heating the casting film; and (5) a step for forming an independent sheet comprising the reactive resin composition by peeling the casting film from the mold release body.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/043674 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

レーザー彫刻用フレキソ印刷版原版を安定に製造する方法を提供するために、（１）互いに反応性を有する２種類以上の流体を個別に調製する工程、（２）前記２種類以上の流体をインラインミキシングして反応性樹脂組成物を形成する工程、（３）前記反応性樹脂組成物を離型体上にキャスティングし、キャスティング膜を形成する工程、（４）前記キャスティング膜を加熱する工程、（５）前記キャスティング膜を離型体から剥離し、前記反応性樹脂組成物からなる独立シートを形成する工程、を少なくともこの順に含むレーザー彫刻用フレキソ印刷版原版の製造方法とする。

明　細　書

発明の名称 ： レーザー彫刻用フレキソ印刷版原版の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、レーザー彫刻用フレキソ印刷版原版の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 表面に凹凸（レリーフ）を有するフレキソ印刷版を形成する方法としては、感光性樹脂組成物からなるフレキソ印刷版原版を、原画フィルムを介して紫外光で露光し、画像部分を選択的に硬化させて、現像液を用いて未硬化部を除去する方法、いわゆるアナログ製版がよく知られている。アナログ製版は、銀塩材料を用いた原画フィルムを必要とするため、原画フィルムの製造時間およびコストを要する。さらに、原画フィルムの現像に化学的な処理が必要で、かつ現像廃液の処理をも必要とすることから、環境衛生上の不利を伴う。そこで近年、レーザーでレリーフを彫刻する方法が提案されている。

[0003] 例えば、感光性のフレキソ印刷版原版に紫外光を照射し、光硬化した原版を炭酸ガスレーザーで彫刻して印刷レリーフを形成する方法が提案されている（例えば、特許文献１参照）。しかし、この手法の場合、彫刻感度が低い課題があった。そこで、彫刻感度を増す目的で、レーザー彫刻されるべきエラストマー層に赤外線を吸収する物質を添加することが提案されている（例えば、特許文献２～３参照）。この種の物質、例えばカーボンブラックは紫外光吸収機能をも有するので、エラストマー層の全厚を紫外光で光硬化することは困難である。そこでエラストマー層に熱重合開始剤を添加し、この層を熱架橋することが提案されている。

[0004] これまでに、レーザー彫刻用のフレキソ印刷版原版を製造する方法がいくつか提案されている。例えば、支持体上に架橋性樹脂組成物を溶融押し出しする方法や、支持体上に架橋性樹脂組成物の溶液を流延し、乾燥して溶媒を除去する方法（例えば、特許文献４～５参照）、離型体上に架橋性樹脂組成物をキャスティング後、キャスティング膜を乾燥してこれを独立シートとし

て剥離し、独立シートと支持体とをラミネートする方法（例えば、特許文献６参照）が提案されている。また、補給層と、補給層に隣接するレリーフ形成層のための未架橋先駆物質層を有する多層複合層を形成し、熱分解重合開始剤を補給層から先駆物質層に拡散させて、先駆物質層の熱架橋によりレリーフ形成層を得る方法が提案されている（例えば、特許文献７参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許第５，２５９，３１１号明細書（特許請求の範囲）

特許文献2：日本国特表平７－５０６７８０号公報（第５頁および第８頁）

特許文献3：日本国特表平７－５０５８４０号公報（第７頁、第１１頁および第１２頁）

特許文献4：日本国特開２００６－２０６１号公報（第１０頁、第１６頁および第１７頁）

特許文献5：日本国特開２００８－２２９８７５号公報（第７頁～第１０頁）

特許文献6：日本国特開２０１０－２３４６３６号公報（特許請求の範囲）

特許文献7：日本国特表２００４－５２２６１８号公報（特許請求の範囲）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献２～３に記載された方法は、混練あるいは２軸スクリュー押出機を用いてエラストマー層を形成するにあたり、高い温度や剪断応力により、製造途中で速すぎる熱架橋が起こりうるため、安定な製造が困難であった。特許文献４～６に記載された方法もまた、反応性を有する樹脂組成物を熱安定的に製造することは困難であった。特許文献７に記載された方法は、補給層から先駆物質層への拡散を精度良く行うことが困難であり、安定生産には適さないものであった。

[0007] そこで本発明は、レーザー彫刻用フレキソ印刷版原版を安定に製造する方法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

[0008] 本発明のレーザー彫刻用フレキソ印刷版原版の製造方法は、少なくとも下記の工程（１）～（５）をこの順に行うことを特徴とする。

（１）互いに反応性を有する２種類以上の流体を個別に調製する工程、

（２）前記２種類以上の流体をインラインミキシングして反応性樹脂組成物を形成する工程、

（３）前記反応性樹脂組成物を離型体上にキャスティングし、キャスティング膜を形成する工程、

（４）前記キャスティング膜を加熱する工程、

（５）前記キャスティング膜を離型体から剥離し、前記反応性樹脂組成物からなる独立シートを形成する工程。

[0009] さらに（６）前記独立シートを加熱する工程を、前記工程（５）の後に含むことが好ましい。

[0010] 前記２種類以上の流体としては、エチレン性不飽和モノマーを含有する流体と熱重合開始剤を含有する流体を含むことが好ましい。或いは、前記２種類以上の流体としては、水酸基含有化合物を含有する流体と水酸基と反応する架橋剤を含有する流体を含むことが好ましい。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、反応性樹脂組成物の熱安定性が大幅に向上するので、レーザー彫刻用フレキソ印刷版原版を安定に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一部を構成する工程（１）、工程（２）および工程（３）を例示する概略図である。

[図2]本発明の他の一部を構成する工程（４）、工程（５）および工程（６）を例示する概略図である。

[図3]任意の工程（７）を例示する概略図である。

[図4]任意の工程（８）を例示する概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明におけるレーザー彫刻用フレキソ印刷版原版は、少なくとも彫刻されるべき彫刻層を有する。必要に応じて、支持体を有してもよく、彫刻層表面に一時的支持体を有してもよい。また、支持体と彫刻層の間に接着層を有してもよく、彫刻層から一時的支持体を容易に剥離する目的で、彫刻層と一時的支持体との間にスリップコート層を設けてもよい。

[0014] 本発明は、レーザー彫刻用フレキソ印刷版原版の機能層である彫刻層を安定に製造する方法を提案するものである。フレキソ印刷版原版の厚さは通常０．５ｍｍ～７ｍｍと厚く、フレキソ印刷版原版の大部分を占める層、すなわち本発明における彫刻層の厚さも通常０．４ｍｍ～６ｍｍと厚い。このような厚膜である彫刻層を製造する方法として、下記の形態を提案する。

[0015] 本発明のレーザー彫刻用フレキソ印刷版原版の製造方法は、（１）互いに反応性を有する２種類以上の流体を個別に調製する工程、（２）前記２種類以上の流体をインラインミキシングして反応性樹脂組成物を形成する工程、（３）前記反応性樹脂組成物を離型体上にキャスティングし、キャスティング膜を形成する工程、（４）前記キャスティング膜を加熱する工程、（５）前記キャスティング膜を離型体から剥離し、反応性樹脂組成物からなる独立シートを形成する工程を少なくともこの順に含む。

[0016] ここでいう反応性樹脂組成物とは、光、熱、電子線などの作用により重合反応、縮合反応および／または架橋反応が進行する組成物のことを言う。使用できる材料の選択性が広がることから、反応性樹脂組成物は溶媒を含有することが好ましい。また、反応性樹脂組成物が溶媒を含有することにより、反応性樹脂組成物を混合する際の温度を低く抑えることができ、反応性樹脂組成物をより安定に製造することができる。反応性樹脂組成物中の溶媒の含有率は、７０重量％以下が好ましく、溶媒の除去時間を製造プロセスに適応できる程度に抑えることができる。溶媒の含有率は５重量％～５０重量％がさらに好ましい。溶媒の大気圧下における沸点は２００℃以下が好ましく、溶媒を容易に除去することができるため、製造コストを低減することができ

る。溶媒の大気圧下の沸点は１１０℃以下がさらに好ましい。大気圧下における沸点が２００℃以下である溶媒として、例えば、水、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、ｎ－ブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート、トルエン、キシレン、酢酸メチル、酢酸エチルなどを挙げることができる。溶媒としては、これら溶媒のなかから１種類を含有することができる。或いはこれら溶媒から２種類以上含有してもよい。また大気圧下における沸点が２００℃より高い溶媒を含有してもよいが、溶媒の揮発効率を鑑みて、全溶媒の１０重量％以下とすることが好ましい。

[0017] 以下に、反応性樹脂組成物について詳細を述べる。

[0018] 彫刻層に求められる機能は、主に（Ａ）インキ耐性、（Ｂ）レーザー彫刻性、（Ｃ）耐刷性である。本発明において、彫刻層は反応性樹脂組成物を用いて製造されるので、反応性樹脂組成物は、上記機能を達成すべく設計される。

[0019] （Ａ）彫刻層をインキ耐性のある反応性樹脂組成物で形成することで、フレキソ印刷中に彫刻層の物性が変化することがなく、もしくは物性変化が少なく、ロングラン印刷が安定して行える。フレキソ印刷に一般に用いられるインキ（例えば、水性インキ、ＵＶインキ、溶剤インキ）に対して彫刻層が膨潤しない、もしくは膨潤度が低いことが好ましい。反応性樹脂組成物は、所定のインキに３０℃で２４時間浸漬処理した前後で、彫刻層の重量、厚み、硬度の変化率がいずれも±１０％以内であることが好ましい。彫刻層の硬度は、フレキソ版の硬度を測定するのに一般的に用いられているショアＡ硬度を表し、ショアＡ硬度計で簡便に測定できる。

[0020] 彫刻層の膨潤度を抑える方法としては、インキと極性の異なる主成分ポリマーで反応性樹脂組成物を組成する方法が挙げられる。ここでいう主成分ポリマーとは、反応性樹脂組成物が含有するポリマーを１００重量％としたと

き、ポリマーの５０重量％以上を占めるポリマー種のことを言う。例えば、（ｉ）水性インキ耐性のある彫刻層は、水不溶性プラストマーあるいは水不溶性エラストマーを主成分ポリマーとすることで達成できる。

[0021] 水不溶性プラストマーとして、例えば、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）、ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリアミド（ＰＡ）、メタクリルースチレン共重合体（ＭＳ樹脂）、エチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ樹脂）、石油樹脂などを用いることができる。これらを２種類以上用いてもよい。

[0022] 水不溶性エラストマーとして、例えば、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴムなどの合成ゴム、スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体（ＳＢＳ）、スチレン／イソプレン／スチレンブロック共重合体（ＳＩＳ）などの熱可塑性エラストマーなどを用いることができる。これらを２種類以上用いてもよい。

[0023] また、（ｉｉ）ＵＶインキ耐性のある彫刻層は、上記水不溶性プラストマーや水不溶性エラストマーを主成分ポリマーとする方法や、水溶性／水膨潤性ポリアミドや部分鹸化ポリビニルアルコールなどの可溶性樹脂を主成分ポリマーとする方法により達成できる。ＵＶインキは基本的に無溶媒であるので、ポリマー選定の幅は比較的広いが、ＵＶインキに主成分として用いられるモノマーの種類が、インキメーカーやインキ品番により異なるので、インキに応じて主成分ポリマーを選択すればよい。水溶性樹脂である部分鹸化ポリビニルアルコールは、その強い水素結合力により多くのモノマーに対して耐性を発現するので、ＵＶインキ耐性用の主成分ポリマーとして好ましく用いることができる。部分鹸化ポリビニルアルコールは、水酸基の少なくとも一部が変性されていてもよく、水酸基の少なくとも一部を（メタ）アクリロイル基に変性したポリマーが特に好ましく用いられる。ポリマーに未反応の架橋性官能基を直接導入することで、後述するエチレン性不飽和モノマーとして多官能モノマーを多量に用いることなく、彫刻層の強度を高めることができ、彫刻層の柔軟性と強度とを容易に両立することができるからである。

[0024] 反応性樹脂組成物中の上記主成分ポリマーの含有量は、インキ耐性を向上させる観点から、反応性樹脂組成物の固形分全重量に対し１５重量％以上が好ましく、２０重量％以上がより好ましい。一方、柔軟性の観点から、反応性樹脂組成物の固形分全重量に対し８０重量％以下が好ましく、６５重量％以下がより好ましい。

[0025] 反応性樹脂組成物は、上記の主成分ポリマー以外のポリマーを含有してもよい。その場合のポリマーの合計含有量は、原版のコールドフローを防止する観点から、反応性樹脂組成物の固形分全重量に対し２０重量％以上が好ましく、２５重量％以上がより好ましい。一方、耐刷性の観点から、８０重量％以下が好ましく、７０重量％以下がより好ましい。

[0026] （Ｂ）レーザー彫刻性とは、彫刻用のレーザーで彫刻されうる性能のことを言い、例えば、彫刻層にレーザーの波長領域の吸収剤を添加することなどにより達成できる。レーザー吸収剤はレーザー光の光エネルギーを熱エネルギーに変換し、熱エネルギーにより彫刻層の熱分解を促進する。

[0027] 炭酸ガスレーザーの波長領域は１１μｍ近傍にあり、ポリマーは概してこの波長領域に吸収を有するので、必ずしもレーザー吸収剤を含有する必要はない。これに対して、半導体レーザー、ＹＡＧレーザーやファイバーレーザーなどの近赤外レーザーの発振波長は７８０～１３００ｍｍであり、この波長領域に吸収を有するポリマーは少ない。このため、近赤外レーザーに対応したレーザー彫刻用材料を得るためには、レーザー吸収剤を含有することが好ましい。

[0028] レーザー吸収剤として、例えば、カーボンブラック、フタロシアニン化合物、シアニン化合物などの顔料、スクアリリウム染料、ポリメチン染料、ニグロシン染料などの染料、酸化クロム、酸化鉄、鉄、アルミニウム、銅、亜鉛のような金属粉などが挙げられる。これらのレーザー吸収剤のなかでも、安価で安定性に優れることから、カーボンブラックが好ましく用いられる。カーボンブラックは組成物中における分散性が安定である限り、ＡＳＴＭによる分類のほか、用途（カラー用、ゴム用、乾電池用など）に関わらずいず

れも使用可能である。カーボンブラックには、例えば、ファーネスブラック、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。

[0029] なお、カーボンブラックなどの顔料や上記金属粉は、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などのバインダーに分散させたカラーチップやカラーペースト状で使用することも可能で、市販品として容易に入手できる。

[0030] 顔料は、一般的に１次粒子が凝集して安定な２次粒子を形成する。顔料の２次粒子径は、反応性樹脂組成物中の分散安定性を向上させる観点から、０．０１μｍ以上が好ましく、０．０５μｍ以上がより好ましい。一方、彫刻層の均一性の観点から、１０μｍ以下が好ましく、２μｍ以下がより好ましい。

[0031] 顔料を分散させる方法としては、インキ製造やトナー製造などに用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、例えば、超音波分散機、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーサー、ＫＤミル、コロイドミル、ダイナトロン、３本ロールミル、加圧ニーダーなどが挙げられる。

[0032] 顔料の分散には、必要に応じて分散剤を添加するが、顔料を展開させるビヒクルとしてバインダーと溶媒を添加し、顔料分散液を事前製造する方法がよく知られている。ビヒクルとして用いるバインダーと溶媒の種類は、顔料分散液の分散性が良好である限り任意に選択できるが、顔料分散液を反応性樹脂組成物中に添加した際の分散安定性を鑑みて、バインダーは上記主成分ポリマーと同一か、あるいは同種類のポリマーを用いることが好ましく、溶媒は反応性樹脂組成物の溶媒と同一か、あるいは相溶性が良好な溶媒を用いることが好ましい。

[0033] （Ｃ）耐刷性とは、印刷に耐えうる機械的強度のことを示し、耐刷性のあるフレキソ印刷版を用いることで、ロングラン印刷後も、レリーフ欠けやレリーフ削れが発生せず、安定して印刷物を得ることができる。

[0034] 彫刻層に耐刷性を付与する方法としては、例えば、彫刻層に架橋構造を導入する方法が挙げられる。その手段としては、例えば、（ｉ）彫刻層を形成する反応性樹脂組成物にエチレン性不飽和モノマーおよび重合開始剤を含有させ、光あるいは熱をトリガーとしてエチレン性不飽和モノマーを重合させる方法、（ｉｉ）彫刻層を形成する反応性樹脂組成物に水酸基含有化合物と水酸基と反応する架橋剤とを含有させ、これらを熱反応させる方法を挙げることができる。

[0035] エチレン性不飽和モノマーは、重合可能なエチレン性不飽和二重結合を少なくとも１つ有するものであり、上述のポリマー成分と相溶性が高いものが好ましい。好適なエチレン性不飽和モノマーは、一般に大気圧下１５０℃以上の沸点を有し、重量分子量３０００以下、より好ましくは２０００以下のものである。好適なエチレン性不飽和モノマーとして、例えば、単官能または多官能のアルコール、アミン、アミノアルコール、ヒドロキシエーテルまたはヒドロキシエステルと、（メタ）アクリル酸のエステルまたはアミドなどを挙げることができる。一例として、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。これらを２種類以上含有してもよい。なお、本発明において、（メタ）アクリレートとは、アクリレートとメタクリレートの総称である。

[0036] 反応性樹脂組成物中のエチレン性不飽和モノマーの含有量は、耐刷性の観点から、反応性樹脂組成物の固形分全量に対し５重量％以上が好ましく、１０重量％以上がより好ましい。一方、柔軟性の観点から、反応性樹脂組成物の固形分全量に対し６０重量％以下が好ましく、４０重量％以下がより好ましい。

[0037] 重合開始剤は、エチレン性不飽和モノマーの架橋の開始剤として作用するが、ポリマーに架橋性官能基を導入した場合には、その架橋にも寄与する。重合開始剤としては、例えば、（ａ）紫外光のような活性光線を照射することによりラジカルが発生する光重合開始剤、（ｂ）加熱することによりラジ

カルが発生する熱重合開始剤を挙げることができる。特に、レーザー吸収剤としてカーボンブラックを含有する場合、カーボンブラックがレーザー光を吸収するだけでなく、活性光線をも遮断するので、（ｂ）熱重合開始剤を含有することが好ましい。

[0038] （ａ）光重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、１－ヒドロキシシクロヘキシル－フェニルケトンなどのアセトフェノン系化合物、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾイン系化合物、ベンゾフェノン、ｏ－ベンゾイル安息香酸メチル、４－ベンゾイル－４’－メチル－ジフェニルサルファイドなどのベンゾフェノン系化合物、２－イソプロピルチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、２，４－ジクロロチオキサントンなどのチオキサントン系化合物、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、４－ジメチルアミノ安息香酸エチル、４，４’－ビスジエチルアミノベンゾフェノン、４，４’－ビスジメチルアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）などのアミン系化合物や、ベンジルジメチルケタールなどベンジル系化合物、カンファーキノン、２－エチルアンスラキノン、９，１０－フェナンスレンキノンなどが好ましく用いられる。これらを２種類以上含有してもよい。

[0039] （ｂ）熱重合開始剤としては、例えば、過酸化アセチル、過酸化クミル、過酸化ｔｅｒｔ－ブチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸カリウム、ペルオキシ炭酸ジイソプロピル、テトラリンヒドロペルオキシド、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロペルオキシド、過酢酸ｔｅｒｔ－ブチル、過安息香酸ｔｅｒｔ－ブチルなどの過酸化物、２，２’－アゾビスプロパン、１，１’－アゾ（メチルエチル）ジアセテート、２，２’－アゾビスイソブチルアミド、２，２’－アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物やベンゼンスルホニルアジド、１，４－ビス（ペンタメチレン）－２－テトラゼンなどが好ましく用いられる。これらを２種類以上含有してもよい。

[0040] 反応性樹脂組成物中の重合開始剤の含有量は、彫刻層の架橋を速やかに行

う観点から、反応性樹脂組成物の固形分全量に対し０．０１重量％以上が好ましく、０．１重量％以上がより好ましい。一方、耐刷性の観点から、反応性樹脂組成物の固形分全量に対１０重量％以下が好ましく、３重量％以下がより好ましい。

[0041] 反応性樹脂組成物が水酸基含有化合物および架橋剤を含有するとき、水酸基含有化合物は、ポリマーや下記で述べる可塑剤等のその他添加剤のいずれかであってもよいが、架橋後のシート物性に弾性を付与できることから、ポリマーが水酸基含有化合物であることが好ましい。比較的高分子量の、例えば重量平均分子量１０００以上の水酸基含有化合物を用いることにより、架橋点を適度に抑えて強度を維持することができる。このような水酸基含有ポリマーとして、例えば、部分鹸化ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどを挙げることができる。

[0042] 水酸基と反応する架橋剤は、上記水酸基含有化合物と反応し、架橋構造を形成するもので、水酸基と反応性を有する官能基を２官能以上有する化合物を指す。水酸基と反応性を有する官能基として、例えば、カルボキシル基、イソシアネート基、アルコキシシリル基、アルコキシ基などを挙げることができる。

[0043] 水酸基と反応する架橋剤として、例えば、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸などの多官能カルボン酸、ＨＭＤＩ（ヘキサメチレンジイソシアネート）やＴＤＩ（トリレンジイソシアネート）、ＭＤＩ（ジフェニルメタンジイソシアネート）などの多官能イソシアネートやこれらイソシアネートをアルコールでブロックした多官能ブロックドイソシアネート、テトラエトキシシランなどのシランカップリング剤、テトラブトキシチタンなどの金属キレート化合物などを挙げることができる。

[0044] また、水酸基含有化合物と水酸基と反応する架橋剤の反応を促進する目的で、触媒として酸やアルカリ、アミンあるいはＤＢＴＤＡ（ジブチルスズジアセテート）などの金属触媒を添加してもよい。

[0045] 反応性樹脂組成物は、必要に応じて、柔軟性を付与する目的で可塑剤を、

熱安定を得る目的で重合禁止剤や熱安定剤を含有してもよく、その他、界面活性剤、光吸収剤、染料などの添加剤を含有してもよい。

[0046] 次に、本発明のレーザー彫刻用フレキソ印刷版原版の製造方法について説明する。本発明に用いられる反応性樹脂組成物は、彫刻層に耐刷性を付与する目的で、彫刻層に架橋構造を導入する設計がなされており、例えば、光や熱により反応性樹脂組成物が架橋反応する。これらの架橋反応は、生産効率性の観点からは、光反応系の場合はできるだけ低エネルギー照射で光架橋反応することが、熱反応系の場合はできるだけ低温で熱架橋反応することが好ましい。これに対し、生産安定性の観点からは、反応性樹脂組成物は保管条件においては反応が進行しないことが好ましく、粘度上昇率が２４時間で１０％以内であることが好ましい。これら生産効率性と生産安定性の両立は、重合禁止剤を添加する方法や、光反応系の場合は遮光環境で反応性樹脂組成物を保管する方法、熱反応系の場合は熱反応温度より低い温度で反応性樹脂組成物を保管する方法により、対処できる場合がある。しかし、上述した方法による生産効率性と生産安定性の両立は組成設計の幅を狭めることになるし、特に熱反応の場合、活性化エネルギーの値によるが、保管温度の低下だけでは熱反応の抑止が不十分となる場合が多い。そこで本発明では、反応性樹脂組成物の成分を２グループ以上に分け、各グループを個別に調製し、離型体にキャスティングする直前にインラインミキシングして反応性樹脂組成物を形成する方法を提案する。

[0047] 図１に、（１）互いに反応性を有する２種類以上の流体を個別に調製する工程、（２）前記２種類以上の流体をインラインミキシングして反応性樹脂組成物を形成する工程および（３）前記反応性樹脂組成物を離型体上にキャスティングし、キャスティング膜を形成する工程の概略図を示す。

[0048] まず、（１）互いに反応性を有する２種類以上の流体を個別に調製する工程について説明する。本発明におけるレーザー彫刻用フレキソ印刷版原版は、少なくとも彫刻されるべき彫刻層を有し、この彫刻層は反応性樹脂組成物から得られる。

[0049] （１）互いに反応性を有する２種類以上の流体を個別に調製する工程では、反応性樹脂組成物の成分を２種類以上の流体、例えば第１流体と第２流体とに分けて、個別に調製する。例えば、成分間の反応性の観点から、反応性樹脂組成物の成分を、第１流体に含有させる第１流体成分、第２流体に含有させる第２流体成分、必要に応じて第ｎ流体（ｎは３以上の正の整数）に含有させる第ｎ流体成分に区分する。区分の基準は、互いに反応性を有する成分を同一流体に加えないことである。例えば、（ｉ）エチレン性不飽和モノマーと重合開始剤を含有する反応性樹脂組成物の場合、エチレン性不飽和モノマー含有する第１流体、重合開始剤を含有する第２流体を個別に調製する。また、（ｉｉ）水酸基含有化合物と水酸基と反応する架橋剤を含有する反応性樹脂組成物の場合、水酸基含有化合物を含有する第１流体、水酸基と反応する架橋剤を含有する第２流体を個別に調製する。反応性樹脂組成物が、さらにポリマー、レーザー吸収剤、可塑剤、重合禁止剤、熱安定剤、界面活性剤、光吸収剤、溶媒などのその他成分を含有する場合は、反応が実質進行せず、かつ生産効率性および生産安定性を阻害しない限り、これらをどちらか一方の流体に加えてもよいし、両方の流体に加えてもよい。なお、各流体の少なくとも一方としては、２種類以上の液体成分を混合したものや、液体成分と固体成分とを混合したものが好ましい。また、全ての流体が、２種類以上の液体成分を混合したものや、液体成分と固体成分とを混合したものがさらに好ましい。

[0050] 各流体は、その構成成分が液体のみの場合は、調製容器内に各構成成分を秤量、添加後、必要に応じて撹拌することで調製できる。撹拌方法として、例えば、調製容器内で撹拌ペラを回転させる方法、調製容器全体を回転させる方法などを挙げることができる。

[0051] 固体成分を含有する流体を調製する場合、まず固体成分を溶解あるいは膨潤後、その他液体成分を混合することが好ましい。例えば、固体であるポリマーを含有する場合、ポリマーを溶媒や可塑剤で事前溶解あるいは膨潤した後に、その他成分を混合することが好ましい。事前溶解あるいは事前膨潤に

要する時間を短縮する目的で、さらには溶解に必要な溶媒を減らし、後述の工程（４）や工程（６）における溶媒の揮発時間を短縮する目的で、加温条件下で混合することが好ましい。固体成分の溶解温度は、固体成分溶解時間を短縮する観点から３０℃以上が好ましく、７０℃以上がより好ましい。一方、溶解に必要な用役コストを抑制する観点から、１５０℃以下が好ましく、１３０℃以下がさらに好ましい。溶媒の沸点より高い温度で固体成分の溶解を行う場合は、溶解を密封系の圧力容器で行い、溶解後に圧力容器の温度を、溶媒の沸点以下に下げることで対応できる。また、粉体爆発防止の観点から、固体成分の溶解は窒素雰囲気下で行うことが好ましい。

[0052] また、各流体を構成する成分の中でも、反応性を有するエチレン性不飽和モノマーや重合開始剤、あるいは水酸基と反応する架橋剤は、調製の最後の段階で添加混合することが好ましい。

[0053] 流体を調製した後、必要に応じて保管容器（１１，２１）に保管する。各流体を個別に混合して、少なくとも１時間保管する場合に、本発明の効果が顕著となり好ましい。

[0054] なお、反応性を有するエチレン性不飽和モノマー、重合開始剤や水酸基と反応する架橋剤を添加した後の流体の保管温度は、用役コストの観点から３０℃以上が好ましく、４０℃以上がより好ましい。一方、流体保管中の反応進行を抑制する観点から、９０℃以下が好ましい。

[0055] 反応性樹脂組成物を形成する２種類以上の第１流体および第２流体、必要に応じて第ｎ流体（ｎは３以上の正の整数）は各々、生産安定性の観点から、保管温度における流体の粘度上昇率が２４時間で１０％以内が好ましく、５％以内がさらに好ましい。粘度上昇率を１０％以下とすることで、各流体のゲル化物の発生を抑制し、２４時間の連続生産が安定して行える。また、調製系を２連以上の並列とすることで、２４時間以上の連続生産が可能となる。それぞれの流体の保管は、調製に用いた密封容器で行ってもよいし、別容器で行ってもよいが、流体中の組成変化を防ぐために、密封系であることが好ましい。また、本発明の反応性樹脂組成物を形成するそれぞれの流体は

、溶媒の含有率から例えば５Ｐａ・ｓ以上の高粘度となることが多く、容器から流体を送液するため加圧することがあるので、流体の保管容器は、耐圧容器であることがさらに好ましい。

[0056] 反応性の高い反応性樹脂組成物であっても、反応性の高い成分を第２流体に、それ以外の成分を第１流体に個別調製、保管することで、各流体の保管安定性を容易に得ることができる。例えば、熱重合反応系の場合、互いに反応性の高い成分は、エチレン性不飽和モノマーと熱重合開始剤であるので、そのどちらか一方のみを第２流体にすることで、第１流体の保管安定性は格段に向上する。水酸基含有化合物と、水酸基と反応する架橋剤を含有する反応性樹脂の場合、これらを別々の流体に分けることで、それぞれの流体の保管安定性が格段に向上する。互いに反応性の高い成分が３成分以上ある場合には、３以上に分割することで、目標の保管安定性が得られる。

[0057] 反応性樹脂組成物を分割調合するその数は、少ないほど好ましく、２が最も好ましい。分割する数が多いほどそれに付帯する設備、例えば反応容器（１１，２１）や送液ライン（１２，２２）、流体運送機（１３，２３）などが増加するためである。

[0058] 各流体の調製後、流体中の気泡を取り除く脱泡を行うことが好ましい。脱泡は、長時間静置することでも達成できるが、流体が高粘度の流体の場合には脱泡に必要な静置時間が長くなる。よって、減圧により脱泡することが好ましい。流体が溶媒や揮発性成分を含む場合は、減圧により気泡だけでなく、溶媒や揮発性成分が少量揮発するので、若干の濃縮を行ってもよい。濃縮量を管理することで、特定の組成比の反応性樹脂組成物を形成する各流体を得ることができる。

[0059] 次に、（２）前記２種類以上の流体をインラインミキシングして反応性樹脂組成物を形成する工程および（３）前記反応性樹脂組成物を離型体上にキャスティングし、キャスティング膜を形成する工程について説明する。工程（２）では、工程（１）で調製した互いに反応性を有する流体（１１，２１）を、インラインミキサー（３１）などを用いてインラインミキシングして

、その場で反応性樹脂組成物を形成する。次いで、工程（３）で反応性樹脂組成物を、口金（３２）を介して離型体（４１）上にキャスティングして、キャスティング膜（４２）を形成する。工程（２）は工程（３）の直前に行うことで、ミキシングからキャスティングまでの送液ライン中での滞留による熱反応、および熱反応に伴う反応性樹脂組成物の増粘を抑制することができ、安定生産することができるため好ましい。ここでいう直前とは、ミキシングからキャスティングまでの滞留時間が１時間以内とすることが好ましく、２０分以内がより好ましく、１０分以内がより好ましい。

[0060] 反応性樹脂組成物を形成する各流体（１１，２１）は温度管理の観点から、温度管理された送液ライン（１２，２２）で、保管容器（１１，２１）と口金（３２）を繋ぐことが好ましい。送液ライン（１２，２２）とは、各流体の容器（１１，２１）からインラインミキサー（３１）を経て口金（３２）へ、流体を送液するための配管をいう。このような送液ライン（１２，２２）として、二重管、リボンヒーターを巻き付けた単管を挙げることができる。熱効率および温度安定性の面で、二重管を用いることが好ましい。二重管の外側配管を、温度管理した熱媒、例えば温水で循環することで、内側配管を通る各流体およびミキシングによって得られる反応性樹脂組成物を一定温度に保温することができる。

[0061] インラインミキシングとは、送液ラインに直結したラインミキサーで複数の流体を均一に混合することをいい、ラインミキサーはスタティックミキサーとダイナミックミキサーとに分類できる。

[0062] スタティックミキサーは、管路内に混合素子が固定された形状を有し、流体がミキサー内を通過する際の速度エネルギーを駆動力として、混合エネルギーが発生する。混合素子を駆動させる必要がないので簡便な設備でよいという利点がある一方、得られる混合エネルギーが限定されているので、混合する流体間の粘度差やミキシング比によっては混合が不十分となる。また、速度エネルギーを混合エネルギーに変換する際に、ミキサー内で圧力損失が発生するため、送液ライン内の圧力が高くなり、場合によっては送液ライン

や、任意でラインに直結されるフィルターの耐圧性を上げる必要がある。スタティックミキサーは、Kenics社、Etoflo社、Sulzer社などから、混合エレメントの数、形状、径の異なる物が多数市販されており、これらを用いることができる。

[0063] ダイナミックミキサーとは、管路内の混合素子が自ら駆動するものをいい、混合素子が回転運動、ピストン運動等することで、混合エネルギーを与える物である。混合素子が混合エネルギーを発生させるので、十分な混合性が得られ、混合素子の回転速度などを変えるなど混合条件を調整でき、プロセス選択性が広いという利点もある。また、ミキサー内での圧力損失が少なく、送液ラインとフィルターの耐圧性をさほど必要としない利点がある。混合素子を駆動させる駆動手段（モーターなど）を必要とするので、大がかりな設備となりやすい。このようなダイナミックミキサーとして、例えば、ローター式ダイナミックミキサー、バイブロミキサーなどが挙げられる。

[0064] 単軸押し出し機、２軸押し出し機のような押し出し機を、ラインミキサーとして使用することも可能であるが、このような押し出し機は軸の回転で反応性樹脂組成物に大きなシェアがかかり、多くの場合発熱するので、軸長を短くする、押し出し機をチラーで冷却する等の対策を考慮する必要がある。

[0065] インラインミキサー（３１）へ各流体をある所定量で一定に送液する方法としては、（ｉ）保管容器（１１，２１）から流体運送機（１３，２３）に各流体を強制供給し、（ｉｉ）流体運送機（１３，２３）で一定量インラインミキサー（３１）へ送液する方法が挙げられる。

[0066] （ｉ）保管容器（１１，２１）から流体運送機（１３，２３）に各流体を強制供給する手段として、各流体をアスピレーターなどで吸引する方法、各流体の保管容器（１１，２１）を流体運送機（１３，２３）より高位置に配置し、重力で自然供給する方法、保管容器（１１，２１）を加圧して各流体を圧送する方法を挙げることができる。

[0067] （ｉｉ）流体運送機（１３，２３）としては、例えば、モーノポンプ、タービンポンプ、ボリュートポンプ、多段ポンプ、軸流ポンプ、ピストンポン

プ、プランジャーポンプ、ダイアフラムポンプ、ギアポンプ、ナッシュポンプ、摩擦ポンプ、アシッドエッグ、噴出ポンプなどが挙げられ、送液量や液の粘度、配管内圧等によって適宜選択できる。

[0068] キャスティング膜（４２）は、後の工程（４）における加熱を経て彫刻層を形成するので、フレキソ印刷版原版の膜厚制御の観点から、膜厚精度のよいキャスティング膜（４２）が好ましい。そのため、反応性樹脂組成物は幅方向に組成物が均一に広がる様に設計された口金（３２）を介して吐出することが好ましい。このような口金（３２）として、例えば、Ｔダイ、コートハンガーダイ、フィッシュテールダイ、スリットダイコーターなどが挙げられる。これらのなかでも、コートハンガーダイおよびフィッシュテールダイは、口金内の異常滞留が少ないので、反応性樹脂組成物を吐出する口金として特に好ましく用いられる。

[0069] また、流れ方向に均一な膜厚精度のキャスティング膜（４２）を得るために、離型体（４１）は速度制御された搬送手段、例えばコンベアベルト（３３）によって一定速度で搬送することが好ましい。あるいは離型体（４１）の位置を固定し、口金（３２）を一定速度で離型体に沿ってその上を移動させてもよい。

[0070] 離型体（４１）とは、キャスティング膜（４２）を離型体（４１）付きで加熱手段（５１）で加熱した後、キャスティング膜（４２）中の溶媒の少なくとも一部が揮発、あるいはキャスティング膜（４２）の架橋反応が一部進行した時点で、キャスティング膜（４２）と強固な密着をせず、キャスティング膜（４２）を剥離できる担体のことを言う。具体的には、キャスティング膜（４２）と離型体（４１）の剥離力が２ｍＮ／ｃｍ～２５０ｍＮ／ｃｍが好ましく、２ｍＮ／ｃｍ～１００ｍＮ／ｃｍがより好ましい。剥離力が２ｍＮ／ｃｍ以上であれば、加熱中にキャスティング膜（４２）が剥離することなく扱うことができ、剥離力が２５０ｍＮ／ｃｍ以下であれば、キャスティング膜（４２）を容易に剥がすことができる。

[0071] 離型体（４１）として、例えば、シリコーン樹脂、フッ素系樹脂、ＰＥＴ

フィルム、ＰＰフィルムなどを挙げることができる。離型体（４１）はその表面がこれら材料で覆われておればよく、例えばステンレススチール板上にシリコーン樹脂を塗布したものでもよい。また離型体は上記コンベアベルト（３３）と一体化していてもよいし、コンベアベルト（３３）上に載せるだけでもよい。

[0072] 次に（４）前記キャスティング膜を加熱する工程および（５）前記キャスティング膜を離型体から剥離し、反応性樹脂組成物の独立シートを形成する工程について図２を用いて説明する。本発明の工程（４）で、キャスティング膜（４２）を加熱して、工程（５）でこれを離型体（４１）から剥離し、独立シート（４３）を形成する。ここでいう独立シート（４３）とは、反応性樹脂組成物のみでシート状に形成されたものを言い、２５℃でのシート強度が６Ｎ／ｃｍ以上であることが好ましく、１０Ｎ／ｃｍ以上が更に好ましい。シート強度を６Ｎ／ｃｍ以上とすることで、シートが切れることなく独立シートを剥離することができる。シート強度の測定サンプルは、ＪＩＳＫ－６２５１（２００４）３号記載のダンベルを用いて、測定幅５．０ｍｍの部分を有する形状にシートを打ち抜くことで作製する。ばね式はかりの上部を固定し、下部に測定サンプルを取り付け、およそ２～４ｃｍ／秒の速度で測定サンプルを下方に引っ張り、シートが破断する際の目盛りＡ［単位：ｇ］を読みとる。これを５回測定し、その平均値をＡｘ［単位：ｇ］とすると、シート強度Ｐ［単位：Ｎ／ｃｍ］は、Ｐ＝９．８×Ａｘ／（１０００×０．５）で算出できる。

[0073] キャスティング膜（４２）を離型体（４１）から剥離する方法としては、例えば、キャスティング膜（４２）を加熱し、キャスティング膜（４２）中の溶媒の少なくとも一部を揮発させる方法、あるいはキャスティング膜（４２）の架橋反応を少なくとも一部進行させる方法などが挙げられる。反応性樹脂組成物中のポリマーが、例えば部分鹸化ポリビニルアルコールのように、単体でも形態保持性に富む性質を有する場合は、キャスティング膜（４２）中の溶媒を揮発させることで、目標のシート強度を有する独立シート（４

３）を得ることができる。反応性樹脂組成物中のポリマーが、たとえばポリビニルブチラールのように、単体で形態保持性を有しない場合は、溶媒の揮発のみでは独立シートが得られないことが多く、反応性樹脂組成物の架橋反応を進行させることで、独立シート（４３）を得ることができる。

[0074] 離型体（４１）付きキャスティング膜（４２）状での加熱は、加熱時間が長いほど、溶媒が揮発および／または架橋反応が進行するので、シート強度が発現しやすくなり、独立シートを形成しやすくなる。しかし、効果的な加熱面は離型体（４１）とは反対側の面のみで、溶媒の揮発効率および／または架橋反応速度が低いので、剥離前の乾燥はシート強度が得られる程度に留めることが好ましい。この際の加熱温度は使用している溶媒の大気圧下における沸点より低い温度であることが好ましい。溶媒の沸点以上の温度で乾燥すると、溶媒の突沸によりシート中に気泡が発生しやすいからである。

[0075] 工程（５）の後に、（６）前記反応性樹脂組成物の独立シートを加熱する工程をさらに含み、独立シートから溶媒を揮発させるおよび／または独立シートの架橋反応を進行させることが好ましい。独立シート（４３）は両面が覆われておらず、両面加熱が可能となる。両面加熱することで、フレキソ版印刷版原版に必要なドライ膜厚０．４ｍｍ～６ｍｍの厚膜品を効率よく製造することができる。この時の乾燥温度も、工程（４）と同様に使用している溶媒の大気圧下における沸点より低い温度であることが好ましい。

[0076] さらに必要に応じて、（７）前記反応性樹脂組成物の独立シートと支持体層を積層する工程をさらに含んでもよい。図３に示すように、工程（５）および必要に応じて工程（６）を経て得られた独立シート（４３）と、支持体（４４）とをラミネートして独立シートと支持体の積層体（４５）を得る。独立シートは彫刻層を形成する。独立シートを支持体と積層することにより、レーザー彫刻用フレキソ印刷版原版に寸法安定性を付与したり、柔軟な彫刻層に対し適度なこしの強さを与えて取扱い性を向上させることができる。

[0077] 独立シート（４３）と支持体（４４）とをラミネートする方法としては、例えば、独立シート（４３）と支持体（４４）とを直接圧着する方法、溶媒

、独立シートを膨潤させる能力のある薬液または独立シートと親和性のあるモノマーで独立シートを湿潤させた後に、両者を圧着する方法などが挙げられる。圧着手段としては、例えば、プレス機でプレスする方法、カレンダリングロール（６１，６２）でニップする方法などが挙げられ、これら圧着は、例えばプレス機やロールを適当な温度、例えば１００℃に加熱した条件で行ってもよい。

[0078] 本発明における支持体に使用する素材は特に限定されないが、寸法安定なものが好ましく、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、ＰＢＴ、ＰＡＮ）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。なかでも、ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）フィルムやスチール基板が好ましく用いられる。支持体の厚さは５０μｍ～３５０μｍが好ましく、７５μｍ～２５０μｍがさらに好ましい。

[0079] 彫刻層と支持体とは、互いに接着性を有していないことが多いので、両層間の接着力を強化する目的で接着層を設けてもよい。接着層を構成する材料は、彫刻層と支持体の両者と親和性のある材料が好ましい。例えば、彫刻層が部分鹸化ポリビニルアルコールを含有し、支持体がポリエステルフィルムである場合、部分鹸化ポリビニルアルコールとポリエステル樹脂を含む組成の接着層を設けることで、彫刻層と支持体とを強固に接着することができる。接着層に用いる材料は、彫刻層や支持体に用いられている材料と同一または同種のポリマーであることが好ましい。同種のポリマーとは、化合物の主骨格が同じであるが、分子量、純度、官能基量が異なるもののことを言う。つまり、彫刻層が重合度５００、平均鹸化度８２％の部分鹸化ポリビニルアルコールを含有する場合、接着層は同スペックの部分鹸化ポリビニルアルコールを含有してもよく、あるいは水酸基の一部をカルボン酸変性した部分鹸化ポリビニルアルコールを含有してもよいし、鹸化度の異なる、例えば鹸化度７０％の部分鹸化ポリビニルアルコールを含有してもよい。

[0080] 接着層は１層でもよいし、２層以上の複層であってもよい。彫刻層の材料と支持体の極性、例えば溶解度パラメータ（ＳＰ値）が近ければ、それぞれの材料が混合しやすく１層の接着層を形成することができるが、例えば部分鹸化ポリビニルアルコール（ＳＰ値：１２．６）とポリエステル樹脂（ＳＰ値：１０．７）のように極性が大きく異なる場合、相溶性が悪く、両者を混合することは困難である。そのような場合には、相溶性改善のために、両者の中間の極性の材料（例えば、フェノール樹脂）を相溶化剤として添加することも可能であるが、接着層を２層にすることでも対応できる。彫刻層側の第２接着層が彫刻層の材料である部分鹸化ポリビニルアルコールを含有し、支持体側の第１接着層が支持体と同種のポリエステル樹脂を含有し、第１接着層と第２接着層とを接着する材料を、少なくともどちらから一方の層に添加することで、目的の接着を得ることができる。両層を接着する材料とは、上述の中間極性の材料であってもよいし、モノマーの重合や、イソシアネートと水酸基の縮合のような化学反応を利用したものでもよい。

[0081] ここで、接着力とは支持体／接着層間および接着層／彫刻層間の接着力の両者を意味する。支持体／接着層間の接着力は、支持体／接着層／彫刻層からなる積層体から接着層および彫刻層を４００ｍｍ／分の速度で剥離する際、サンプル１ｃｍ幅当たりの剥離力が１．０Ｎ／ｃｍ以上または剥離不能であることが好ましく、３．０Ｎ／ｃｍ以上または剥離不能であることがより好ましい。接着層／彫刻層間の接着力は、接着層／彫刻層から接着層を４００ｍｍ／分の速度で剥離する際、サンプル１ｃｍ幅当たりの剥離力が１．０Ｎ／ｃｍ以上または剥離不能であることが好ましく、３．０Ｎ／ｃｍ以上または剥離不能であることがより好ましい。接着層を設けない場合は、支持体／彫刻層からなる積層体から彫刻層を４００ｍｍ／分の速度で剥離する際、サンプル１ｃｍ幅当たりの剥離力が１．０Ｎ／ｃｍ以上または剥離不能であることが好ましく、３．０Ｎ／ｃｍ以上または剥離不能であることがより好ましい。

[0082] さらに必要に応じて、図４に示す（８）独立シート（４３）と一時的支持

体（４６）とをラミネートする工程を含んでもよい。一時的支持体（４６）を積層することにより、彫刻層表面への傷・凹みを抑制したり、あるいは柔軟な彫刻層に対し適度なこしの強さを与えて取扱い性を向上させることができる。彫刻層は、レーザー彫刻後にレリーフが造形される部分となり、そのレリーフ頂部表面はインキ着肉部として機能するためである。

[0083] 一時的支持体（４６）の厚みは、傷・凹み防止の観点から、２５μｍ以上が好ましく、５０μｍ以上がより好ましい。一方、コストの観点から、５００μｍ以下が好ましく、２００μｍ以下がより好ましい。

[0084] 一時的支持体（４６）は、印刷版の保護フィルムとして公知の材質、例えばＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）などの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）などの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プレーンでもよいし、マット化処理されていてもよい。

[0085] 独立シートすなわち彫刻層上に一時的支持体を設ける場合、一時的支持体は剥離可能でなければならない。一時的支持体が剥離不可能もしくは困難な場合や、逆に彫刻層と一時的支持体の接着が弱く剥がれやすい場合には、両層間にスリップコート層を設けてもよい。スリップコート層としては、例えば、反応性樹脂組成物中と同一または同種のポリマーを含む層を挙げることができ、反応性樹脂組成物から形成される彫刻層との接着性を得ることができる。また反応性樹脂組成物中と同一または同種のポリマーを含む層中のポリマーの含有量は、７０重量％層以上が好ましく、９０重量％以上がより好ましい。ポリマーの含有率を７０重量％以上とすることで、粘着性のある低分子成分、例えばエチレン性不飽和モノマーの含有率が相対的に低くなるため、一時的支持体との接着力が低下し、一時的支持体を剥離しやすくなる。

[0086] 彫刻層（および反応性樹脂組成物中と同一または同種のポリマーを含む層）／一時的支持体の積層体から、一時的支持体を２００ｍｍ／分の速度で剥離する時、１ｃｍ幅当たりの剥離力が５～２００ｍＮ／ｃｍであることが好ましく、１０～１５０ｍＮ／ｃｍがさらに好ましい。５ｍＮ／ｃｍ以上であ

れば、作業中に一時的支持体が剥離することがなく、２００ｍＮ／ｃｍ以下であれば無理なく一時的支持体を剥離することができる。反応性樹脂組成物中と同一または同種のポリマーを含む層は、一時的支持体を剥離後に彫刻層側に残存してもよいし、一時的支持体ともに剥離されてもよい。

[0087] 工程（８）のラミネートは、例えば、加熱したカレンダリングーロール（６３，６４）などで一時的支持体（４６）と独立シート（４３）とを圧着する方法や、独立シート（４３）表面を少量の溶媒で含浸させた後に、一時的支持体（４６）を密着させる方法、独立シート（４３）と一時的支持体（４６）の間に、独立シート（４３）と同組成あるいは類似組成の反応性樹脂組成物（４７）を流延して挟み込む方法などを挙げることができる。特に後者の方法では、挟み込んだ後にクリアランスを均一に制御したカレンダリングロール（６３，６４）を通すことで、ラミネート後の厚みを均一にすることができるので好ましく用いられる。この際、必要に応じてカレンダリングロール（６３，６４）を加熱してもよい。後者の方法の場合、独立シート（４３）と、独立シートと同組成あるいは類似組成の反応性樹脂組成物（４７）は、経時で一体化し彫刻層を形成する。それ以外の場合、独立シート（４３）のみが彫刻層となる。

[0088] 本発明において、上述した工程（７）および工程（８）の両方を実施するとき、工程（７）および工程（８）の順序は問わない。

[0089] さらに、（９）彫刻層を架橋する工程を含んでもよい。彫刻層が光重合開始剤を含有する場合は、一時的支持体を介して、あるいは一時的支持体を剥離後、あるいは支持体を介して、紫外光のような活性光線を照射することで彫刻層を光架橋することができる。彫刻層が熱重合開始剤を含有する場合には、加熱することで彫刻層を熱架橋することができる。加熱手段としては、例えば、原版を熱風オーブンや遠赤外オーブン内に所定時間静置する方法や、加熱したロールに所定時間接する方法などが挙げられる。

実施例

[0090] 以下、本発明を実施例で詳細に説明する。

[0091] ＜接着層を塗布した支持体１の作製＞

“バイロン（登録商標）”３００（不飽和ポリエステル樹脂のトルエン溶液、東洋紡績（株）製）２６０重量部および“ＰＳ－８Ａ”（ベンゾインエチルエーテル、和光純薬工業（株）製）２重量部の混合物を７０℃で２時間加熱後３０℃に冷却し、エチレングリコールジグリシジルエーテルジメタクリレート７重量部を加えて２時間混合した。さらに、“コロネート（登録商標）”３０１５Ｅ（多価イソシアネート樹脂の酢酸エチル溶液、日本ポリウレタン工業（株）製）２５重量部および“ＥＣ－１３６８”（工業用接着剤、住友スリーエム（株）製）１４重量部を添加し、第１接着層用の塗工液組成物を得た。

[0092] ε－カプロラクタム１０重量部、Ｎ－（２－アミノエチル）ピペラジンとアジピン酸のナイロン塩９０重量部、および水１００重量部をステンレス製オートクレーブに入れ、内部の空気を窒素ガスで置換した後に１８０℃で１時間加熱し、次いで水分を除去し、相対粘度（ポリマー１ｇを抱水クロラール１００ｍｌに溶解し、２５℃で測定した粘度）が２．５０の親水性ポリアミド樹脂を得た。

[0093] “デンカブチラール”＃３０００－２（ポリビニルブチラール、電気化学工業（株）製）４８重量部および上記により得られた親水性ポリアミド樹脂５重量部を“ソルミックス（登録商標）”Ｈ－１１（アルコール混合物、日本アルコール（株）製）４００重量部に７０℃で２時間溶解させた後、“ブレンマー（登録商標）”Ｇ（グリシジルメタクリレート、日油（株）製）１．５重量部を添加して１時間混合し、“イルガキュア（登録商標）”６５１（ベンジルジメチルケタール、チバ・ガイギー（株）製）５重量部、“エポキシエステル”７０ＰＡ（プロピレングリコールジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物、共栄社化学（株）製）２１重量部およびエチレングリコールジグリシジルエーテルジメタクリレート２０重量部を添加して９０分間混合し、５０℃に冷却後“メガファック（登録商標）”Ｆ－４７０（パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、大日本インキ化学工業（株）製）０．１重

量部を添加して３０分間混合して第２接着層用の塗工液組成物を得た。

[0094] 支持体として用いる厚さ１８８μｍの“ルミラー（登録商標）”＃１８８Ｔ６０（ポリエステルフィルム、東レ（株）製）上に、第１接着層用の塗工液組成物を乾燥後膜厚が３０μｍとなるようバーコーターで塗布し、１８０℃のオーブン中に３分間入れて溶媒を除去した。その上に第２接着層用の塗工液組成物を乾燥膜厚が１８μｍとなるようバーコーターで塗布し、１６０℃のオーブンで３分間乾燥させ、第２接着層／第１接着層／支持体の積層体である接着層を塗布した支持体１を得た。

[0095] 第１接着層は、主原料がポリエステル樹脂であり、支持体であるポリエステルフィルムと類似の組成であるため、支持体と良好な接着力を有する。第２接着層は主原料がポリビニルブチラールであるため、同じくポリビニルブチラールを主原料とする彫刻層に対して、良好な接着力を有する。第１接着層と第２接着層は、両層ともに（メタ）アクリレートモノマーを含有しており、両層の接着力は良好である。

[0096] ＜実施例１＞

＜カーボンブラック分散液１の調製＞

“エスレック（登録商標）”ＢＬ－１（ポリビニルブチラール、積水化学工業（株）製）１０重量部をエタノール６０重量部に添加し、７０℃で２時間加熱溶解後、２５℃に冷却してポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液に“ＭＡ１００”（カーボンブラック、三菱化学（株）製）１５重量部を添加し、ホモジナイザーを用いて１５０００ｒｐｍで３０分間撹拌し、カーボンブラックの予備分散液を得た。次いで、３本ロールミルを用いて混練分散させた。さらにこの分散液にエタノールを１０重量部添加し、３０分間撹拌した後、固形分濃度が２５重量％になるようにさらにエタノールを添加し、カーボンブラック分散液１を調製した。

[0097] ＜（１－１）第１流体の調製＞

彫刻層用の反応性樹脂組成物を形成する第１流体の調製に、容量２５Ｌの小型圧力容器を用いた。この容器の耐圧は０．５ＭＰａ、材質はＳＵＳ３０

４であり、撹拌翼として翼径０．３２ｍのダブルヘリカルリボンを備え、その撹拌速度は０～２００ｒｐｍで可変である。また圧力容器上部に圧力計、ベント弁、窒素弁および減圧弁をコック付きで有し、覗き窓を有し、材料投入口はベルジャーとなっている。圧力容器下部には反応性樹脂組成物の抜き出し用の底栓弁、内温を測定する熱電対を有する。反応容器は二重構造となっており、外槽は熱媒による温度調整に、内槽は反応性樹脂組成物の調製に用いられる。熱媒として、スチーム（最大１５０℃に設定可能）、温水（最大９５℃に設定可能）および１５℃の冷却水を用いることができるように、配管設計されている。

[0098] 小型圧力容器のベント弁を解放し、材料投入口から、重合禁止剤として４－ヒドロキシー２，２，６，６－テトラメチルピペリジニルー１－オキシルフリーラジカル（東京化成工業（株）製）を１．７７ｇ、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート（ダイセル化学工業（株）製）を５．７４ｋｇ、可塑剤としてＤＣＨＰ（フタル酸ジシクロヘキシル、大阪有機化学工業（株）製）を１．０６２ｋｇ投入後、撹拌翼を１５０ｒｐｍで回転させ、次いでポリマーとして“デンカブチラール”＃３０００－２（ポリビニルブチラール、電気化学工業（株）製）を３．９２ｋｇ添加した。この時、液温は２５℃であった。

[0099] その後、材料投入口をベルジャーでボルト・ナット締めし、ベント弁を閉めることで、圧力容器を密封系とした。粉体爆発防止の目的で、窒素弁を開けて０．２５ＭＰａ加圧後（この時点で容器内圧力は０．３５ＭＰａ）、ベント弁を解放して大気圧（この時点での容器内圧力は０．１０ＭＰａ）に戻し、さらに窒素０．２５ＭＰａ加圧、ベント弁解放を繰り返して、反応容器内を窒素置換した。窒素置換した後、ベント弁を再度閉めて、反応容器を密封系にした。この間も撹拌翼は１５０ｒｐｍで撹拌し続けた。

[0100] ８０℃の温水槽と連結した温水弁を開放し、温水ポンプで温水を反応容器外槽内で循環させ、反応容器内の液温が７０℃になるまで昇温し、７０℃に到達した時点で温水槽の温度を７５℃に切り替え、この状態で１２０分間撹

拌翼を１５０ｒｐｍで撹拌し、ポリマー溶解を行った。この時点の反応容器内温は７５℃、内圧は０．１３ＭＰａであった。

[0101] ベント弁を開放して容器内圧を大気圧（０．１０ＭＰａ）に戻した後、材料投入口のベルジャーを外し、材料投入口から、エチレン性不飽和モノマーとして“ブレンマー”ＬＭＡ（ラウリルメタクリレート、日油（株）製）１．５９ｋｇおよび“アロニックス（登録商標）”Ｍ－４００（ジペンタエリスリトールペンタ／ヘキサアクリレート、東亜合成（株）製）０．８８５ｋｇを添加した。さらに、レーザー彫刻感度の増感剤として１８％オクトープＺｎ（２－エチルヘキサン酸亜鉛、ホープ製薬（株）製）を０．６９０ｋｇおよび赤外線レーザーの吸収剤としてカーボンブラック分散液１を０．４４２ｋｇ添加した。

[0102] 次いで材料投入口をベルジャーでボルト・ナット締めし、ベント弁を閉めることで、圧力容器を密封系に戻した。この状態で３０分間撹拌し、第１流体の調製を完了した。この時点の反応容器内温は７５℃、内圧は０．１０ＭＰａであった。

[0103] この後、撹拌翼の回転数を４０ｒｐｍにし、減圧弁を開放し、減圧脱泡および濃縮を行った。減圧弁は、濃縮冷却管および濃縮液捕集管を介してアスピレーターと連結している。濃縮冷却管は二重管で、外管に１５℃の冷却水を循環させている。

[0104] 減圧を行うに際し、減圧弁を徐々に開放させ、第１流体の液面が反応容器の上部壁面にまで上昇しないように、真空度を調整した。圧力容器の内圧が０．０２ＭＰａの時点で脱泡がほぼ完了し、第１流体が沸騰しはじめたので、撹拌による気泡の巻き込みを防ぐため、撹拌翼の回転を停止させた。濃縮冷却管で冷却された溶媒の蒸気が濃縮液捕集管に蓄積され、３２０ｍＬ留出するまで濃縮を続け、その後減圧弁を閉じ、アスピレーターを停止させた。この時点での圧力容器の内圧は０．００５ＭＰａ、第１流体の液温は蒸発熱が奪われたことにより、６８℃にまで低下していた。留出された液を回収し、その重量を測定したところ２６０ｇであった。

[0105] 次いで、ベント弁を開放して内圧を大気圧（０．１０ＭＰａ）に戻した後、窒素で０．４０ＭＰａにまで加圧した。この後、圧力容器の熱媒に用いている温水の温度を７５℃から７０℃に変更して、この条件で第１流体を保管した。

[0106] ＜第１流体の熱安定性の評価＞

濃縮完了直後（１時間以内）および２４時間保管後の粘度を測定し、その粘度変化により第１流体の熱安定性を評価した。評価サンプル液は、反応容器下部の底栓弁を開放して、配管滞留分を考慮しておよそ５００ｇを排出した後に、５０ｇ程度採取した。

[0107] 粘度測定は、粘度計ｒｈｅｏｍａｔ１１５（コントラバス社製）を用い、評価液は内径（直径）３０．５ｍｍの円筒内に注ぎ、自動温度制御装置付き恒温槽（ユラボ社製）で７０℃に保温した。ローターはローター径（直径）１２ｍｍのＮｏ．３を用い、ローター回転数１３０ｒｐｍで測定した。測定は評価液注入後ローターを２１．６ｒｐｍで回転させ、３０分経過させて液温を安定させた後、ローター回転数を１３０ｒｐｍに設定して１分経過した時点での値を読みとり、粘度を算出した。濃縮後３０分経過時点での粘度は１０．０Ｐａ・ｓ、２４時間保管後の粘度は９．８Ｐａ・ｓと、粘度上昇がなく、熱安定性は良好であった。

[0108] ＜（１－２）第２流体の調製＞

熱重合開始剤である“パーブチル（登録商標）”Ｚ（ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、日油（株）製）３ｋｇとプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート（ダイセル化学工業（株）製）６ｋｇとを、ポリエチレンフィルムで内面コートした石油缶に添加し、“まぜまぜマン（登録商標）”ＳＫＨ－３０（有限会社ミスギ製）により、密栓をした石油缶ごと反復回転させて３０分間混合し、第２流体を調製した。第２流体は、２０℃～３０℃に管理された室内に置かれたＳＵＳ３０４製の容器（容量：２０Ｌ）内に入れた後、窒素で０．２０ＭＰａにまで加圧した状態で、室温保管した。

[0109] ＜第２流体の熱安定性の評価＞

混合直後（１時間以内）および２４時間保管後の粘度を測定し、その粘度変化により第２流体の熱安定性を評価した。粘度測定は、Ｂ型粘度計（型式：ＢＬ、（株）東京計器製）を用い、評価液は２５℃に保温し、ローターはＮｏ．１、ローターの回転数は６０ｒｐｍで測定した。

[0110] 混合後３０分経過時点での粘度および２４時間保管後の粘度共に３．０ｍＰａ・ｓであり、粘度変化がなく、熱安定性は良好であった。

[0111] ＜（２）第１流体と第２流体をインラインミキシングして、反応性樹脂組成物を形成する工程、および（３）反応性樹脂組成物を離型体上にキャスティングし、キャスティング膜を形成する工程＞

＜離型体１の作製＞

４．９重量部のテトラ（ｎ－プロポキシ）シランおよび０．１重量部のテトラ（ｎ－ブトキシ）チタンをトルエン４５重量部とキシレン５０重量部に溶解させ、プライマー層の溶液を調製した。厚さ１ｍｍ、幅５５ｃｍ、長さ６５ｃｍのＳＵＳ３０４の板をアセトン拭きした後、このＳＵＳ板上に、上記プライマー層の溶液を、乾燥膜厚０．５μｍとなるよう塗布し、３０℃で２時間乾燥した。

[0112] 次いで、“ＰＲＸ３０６　ＤＩＳＰＥＲＳＩＯＮ　ＣＬＥＡＲ”（離型剤用シリコーンゴム溶液、東レ・ダウコーニング（株）製）を上記塗布したプライマー層上に乾燥膜厚５０μｍとなるように塗布し、３０℃で２時間、次いで８０℃で２時間、さらに１００℃で４時間乾燥し、離型体１を作製した。離型体１の構造は、ＳＵＳ３０４／プライマー層／シリコーンゴム層の３層構造であり、シリコーンゴム層側が離型体として働く。

[0113] ＜離型体２の作製＞

上記方法により作製した離型体１のシリコーンゴム層上に、５０ｃｍ幅の“ルミラー”＃１００Ｓ１０（中心厚み１００μｍのＰＥＴフィルム、東レ（株）製）をラミネートして、離型体２を作製した。離型体２の構造は、ＳＵＳ３０４／プライマー層／シリコーンゴム層／ＰＥＴフィルムの４層構造

であり、ＰＥＴフィルム側が離型体として働く。離型体１とＰＥＴフィルムのラミネートは、ＰＥＴフィルムに５０ｃｍ幅当たり３０Ｎのテンションをかけながら、ニップ圧０．５ＭＰａのニップロール（材質はシリコーンゴム）に通すことで、ＰＥＴフィルムの浮きやシワが入ることなく、ラミネートすることができた。

[0114] ＜反応性樹脂組成物の口金からの吐出＞

反応性樹脂組成物を吐出する口金として、吐出幅４５ｃｍのコートハンガーダイを用いた。吐出口は下方向垂直に配置されており、吐出口のクリアランス（リップ間隙）は、全幅で４００μｍ±２０μｍになるように調整した。反応性樹脂組成物の注入口は、コートハンガーダイ上部に設け、送液ラインとフレキホースで繋いだ。反応性樹脂組成物を形成する第１流体の保管容器からコートハンガーダイまでの送液系は順次、圧力容器の底栓弁、送液ライン、送液用のギアポンプ、送液ライン、フィルターユニット、送液ライン、スタティックミキサー（Ｔ８－２１Ｒ型、（株）ノリタケカンパニーリミテド製、内径１１．０ｍｍ、長さ３６０ｍｍの管内部に２１段の混合素子を有する）、フレキホース、コートハンガーダイの注入口で、直列に形成されている。またフィルター入圧とフィルター出圧をモニターするため、フィルターユニットの入口と出口にそれぞれ圧力計を設けた。スタティックミキサー直前の送液ラインには、第２流体を注入し、逆流を防ぐための注入弁を設けた。

[0115] 送液ライン、フィルターユニット、フレキホースおよびコートハンガーダイは、第１流体の保管温度と一定にするため、これと同一の熱媒、この場合は７０℃の温水を通水できる構造を有している。送液ラインおよびフレキホースは二重管になっており、外管を熱媒が、内管を第１流体が通液する構造である。フィルターユニットのフィルターハウジングも同様である。フィルターユニットは、第１流体をブリードアウトするブリード口、エアを抜くエア弁を有し、フィルター本体、およびフィルターをセットするフィルターハウジングを有し、フィルター本体として、５０μｍカット性能を有する材質

エポキシセルロール製のポールフィルター（日本ポール（株）製）を用いた。ギアポンプとして、１回転当たりの送液容量が７．２ｃｃのものを用い、ギアポンプ内でのシェア発生による熱反応防止の目的で、ギアポンプのサイドクリアランスを２０μｍ～２５μｍに調整した。ギアポンプの回転数は０～５５ｒｐｍの範囲で可変であり、防爆モーターで駆動する。なお第１流体の保管容器には、ギアポンプ入り口まで第１流体を強制圧送するために、窒素で常時０．４ＭＰａに加圧した。スタティックミキサー部は２重管構造となっていないため、断熱材を巻いて保温した。

[0116] 反応性樹脂組成物を形成する第２流体の保管容器から、スタティックミキサー直前に設けた注入弁までの送液系は、保管容器、送液ライン、モーノポンプ（平神装備（株）製、送液量は４ｃｃ／分～５０ｃｃ／分で可変）、送液ライン、注入弁が直列で連結しており、モーノポンプ前の送液ラインには２００メッシュのストレーナーを設けて、第２流体の異物フィルターとした。これら送液系は、特に温調はせず、室温（２０℃～３０℃）で管理した。

[0117] コートハンガーダイの下部にベルトコンベアを設け、速度制御されたベルトコンベア上に離型体２を載せ、コートハンガーダイから吐出される第１流体と第２流体がスタティックミキサーによって混合された反応性樹脂組成物を、離型体２上にキャスティングした。ギアポンプによる第１流体の送液量を２８３ｇ／分、モーノポンプによる第２流体の送液量を８．７ｇ／分となるように、各ポンプの回転数を調整した。ベルトコンベアのライン速度を４０ｃｍ／分に設定し、吐出幅４５ｃｍのコートハンガーダイから、離型体上におよそ厚さ１７００μｍのキャスティング膜を吐出した。この時のキャスティング膜は溶媒を４１重量％含有していた。

[0118] ＜（４）キャスティング膜を加熱する工程、および（５）キャスティング膜を離型体から剥離し、独立シートを形成する工程＞

工程（３）で得たキャスティング膜がキャスティングされた離型体２を、条件１および条件２の二通りの条件で加熱した。条件１では７０℃の熱風オーブン中で１８０分間加熱後、２０℃相対湿度６５％に管理された部屋に３

０分間置いて冷却した後に、離型体２からキャスティング膜を剥がした。条件２では１００℃の熱風オーブン中で６０分間加熱後、２０℃相対湿度６５％に管理された部屋に置いて冷却した後に、離型体２からキャスティング膜を剥がした。

[0119] 上記得られたシートが、独立シートであるか、すなわち剥離したシートが取扱い時にシート切れ発生することないかを評価するために、シート強度を測定した。

[0120] 上記シートをＪＩＳ　Ｋ－６２５１（２００４）３号記載のダンベルを用いて、万力に挟み込んで締め付けることで、測定幅５．０ｍｍの部分を有する形状にシートを打ち抜いて、測定サンプルを作製した。この時の測定幅５．０ｍｍ部分のシートの膜厚を測定したところ、条件１のシートは１０６０μｍ、条件２のシートは１１００μｍであった。

[0121] 三光計器社製のばね式はかり（最大１ｋｇ、最小目盛り１０ｇ）を用意し、ばね式はかりの上部を固定し、下部のフック部に上記測定サンプルをリビックテープＮｏ．４０１（日東電工（株）製）で貼り付けた。およそ２～４ｃｍ／秒の速度で測定サンプルを下方に引っ張り、シートが破断する際の目盛りを読み取り、５回測定の平均値からシート強度を算出した。条件１のシートは０．１Ｎ／ｃｍ未満とかなり弱く、独立シートとはなっていなかったが、条件２のシートは１４Ｎ／ｃｍと高い値を示し、独立シートを形成することができた。条件１および条件２のキャスティング膜を１００℃で５時間乾燥させて、その重量変化を測定したところ、ともに１０重量％～１３％重量程度であり、キャスティング膜中の残存溶媒率はほぼ同等であることから、独立シートの形成は、反応性樹脂組成物からの溶媒の揮発ではなく、反応性樹脂組成物の架橋反応進行が支配因子であることが分かる。

[0122] ＜（６）独立したシートから溶媒を揮発させる工程＞

上記得られたシートを８０℃の熱風オーブン内に吊し、シートの両面乾燥を１８０分間行った。条件１のシートは乾燥中にシート自重に耐えきれず、シートが破断したが、条件２のシートは独立シートであり、シート自重でシ

ート切れ起こすことがなく、以下の工程で使用に耐えうるシートであった。条件２で得られたシートの膜厚を測定したところ、７４０μｍ～８８０μｍであり、１４０μｍの面内バラツキがあった。

[0123] 工程（５）で得られたシートおよび工程（６）の追加加熱を経て得られたシートの残存溶媒率を評価するため、それぞれおよそ５ｃｍ四方のサンプルを、１００℃のオーブンで３時間追加加熱し、その加熱前後の重量変化から、残存溶媒率を測定した。その結果、工程（５）のシートの残存溶媒率が１１重量%、工程（６）のシートの残存溶媒率が１．０重量%未満であり、工程（６）の両面乾燥により、溶媒揮発が促進していることが分かった。

[0124] ＜（７）シートと接着層が塗布された支持体とをラミネートする工程＞

２本のロールをニップすることができるニップ式ラミネーターを用い、上記（６）で得られた条件２の独立シートと、接着層が塗布された支持体１をラミネートした。ニップラミネーターの上ロールはゴムロールであり、圧空で上下させ、ニップおよびニップ開放することができる。下ロールは加熱することができる金属ロールであり、１１０℃に加熱した。また下ロールは駆動ロールであり、上下ロール間のクリアランスを押し込み側に調整することで、一度ニップすることにより、自動的にニップされた材料が自走される。本実施例では、上下ロール間のクリアランスをおおよそ８００μｍに調整したが、接着層を塗布した支持体１の総厚がおよそ２４０μｍ、（６）で得られたシートの厚さが平均８１０μｍなので、その合計厚さはおおよそ１０５０μｍとなり、ニップされる押し込み厚さはおおよそ２５０μｍとなる。

[0125] 接着層が塗布された支持体１は、支持体側が下ロールに接するよう、下ロールに沿って供給した。独立シートは“ブレンマー”ＰＭＥ－２００（メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、日油（株）製）を片面塗布し、塗布面が支持体を供給する下ロール側に来るよう供給した。まずニップ開放状態で、下ロール上の接着層面にシート先端のエチレングリコール塗布面を仮貼り付けし、仮貼り付け面をニップロール間に配置させた後に、ニップを行い、ニップ圧により下ロールの駆動を得て、ニップ物を自動フィー

ドさせた。得られたニップ物は、独立シートと支持体が強固に接着しており、独立シートを支持体から剥がすことは困難であった。

[0126] ＜（８）シートと一時的支持体とをラミネートする工程＞

シートと一時的支持体のラミネートには、２本の金属ロールを有するカレンダー式ラミネーターを用い、ラミネーターの前後には、シートを定速（本実施例では１．０ｍ／分）で供給するための前コンベア、およびラミネート物を定速（本実施例では１．０ｍ／分）で搬送するための後コンベアを設置した。ラミネーターの上ロールは加熱（本実施例では８２℃）することのできるロールで、下ロールは圧空で上下動させることができる。また、金属ロール間のクリアランスが製品厚さを決定するので、金属ロールは上下ともに真円度の高いものを用い、ロール幅方向でクリアランスを精密に調整する。本実施例で用いた金属ロールの半径は１２ｍｍで、その半径ブレ精度は１０μｍ以内である。また上ロールとしたロールのクリアランスは１３６０μｍ±５μｍに調整した。

[0127] 前コンベア側から、アンダーフィルムとして厚さ１００μｍ、幅５００ｍｍの“ルミラー”＃１００Ｓ１０（ポリエステルフィルム、東レ（株）製）を巻きだし、前コンベア上に載せ、これをカレンダリングロール間を通し、後コンベア上にまで通し、アンダーフィルムをラミネート物の運搬に使用した。

[0128] 一時的支持体としての厚さ１００μｍ、幅５００ｍｍの“ルミラー”＃１００Ｓ１０を、カレンダリングロールの上ロール側に供給し、カレンダリングロール間を通し、後コンベア上にまで通し、後コンベア上でアンダーフィルムにリビックテープ（日東電工（株）製、Ｎｏ．４０１）で貼り付けた。アンダーフィルムは、コンベアの動力を、接着層が塗布された支持体に伝達するキャリアフィルムとして用い、この工程の後に取り外され、フレキソ印刷版原版の構成体とはならない。

[0129] 前コンベア上のアンダーフィルムに、工程（７）で得られた独立シートと支持体のラミネート物を、支持体がアンダーフィルム側に来るようにセロハ

ンテープで貼り付け、この上に工程（２）のインラインミキシングで得られた反応性樹脂組成物を適当量流延した。

[0130] この後、アンダーフィルムおよび一時的支持体を後コンベアに手で押さえこんで、後コンベアの駆動をアンダーフィルムおよび一時的支持体に伝達させて、前コンベア側から後コンベア側に引っ張った。流延された反応性樹脂組成物はカレンダリングロールを通過される際に、カレンダリングロールのクリアランスを超える分量が、横断方向側の両端および、流れ方向の前コンベア側に自動的に掻き出される。カレンダリングロールを通過した分はカレンダリングのクリアランスによって制御された厚さのラミネート物ができあがる。

[0131] 得られたラミネート物の構成は順次、アンダーフィルム、支持体、接着層、（６）で得たれた独立シート、流延された反応性樹脂組成物および一時的支持体である。この中でアンダーフィルムと支持体は両者ともにポリエステルフィルム単体であり、接着していない。また、流延された反応性樹脂組成物は、経時で含まれる溶媒が（６）で得られた独立シートに含浸し、（６）で得られた独立シートと一体化し、彫刻層を形成する。

[0132] ラミネート体を１日経時保管した後、ラミネート体の四方（シートおよび接着層支持体がなく、流延された反応性樹脂組成物が多くを占める部分）を切断し、支持体／接着層／彫刻層／一時的支持体の積層体を得た。さらに四方の端を２ｃｍ以上切り落として、版サイズ３６ｃｍ×５０ｃｍの積層体とした。（６）で得た独立シートと、流延された反応性樹脂組成物は同一組成であり、流延された反応性樹脂組成物中の溶媒が（６）で得た独立シートに拡散移動することで一体化し、彫刻層となる。

[0133] ＜（９）彫刻層をさらに熱架橋する工程＞

上記得られた積層体を、１００℃の熱風オーブンで３時間加熱して、彫刻層をさらに熱架橋し、レーザー彫刻用フレキソ印刷版原版１を得た。

[0134] ＜原版の版厚精度の評価＞

レーザー彫刻用フレキソ印刷版原版１を２ｃｍ角にコマ切れにした後に、

一時的支持体を剥離して、コマ切れサンプルの各々の厚さを測定したところ、版厚は１．１３ｍｍ～１．１５ｍｍでレンジ０．０２ｍｍと安定していた。

[0135] ＜比較例１＞

実施例１で調製した第２流体を混合することなく、第１流体のみでキャスティング膜を形成し、レーザー彫刻フレキソ印刷版原版２を得た。

[0136] ＜（１－１）第１流体の調製＞は実施例１と同様に行った。

[0137] ＜第１流体の口金からの吐出＞

ギアポンプによる第１流体の送液量を２９２ｇ／分、モーノポンプによる第２流体の送液量を０とした以外は、実施例１の＜反応性樹脂組成物の口金からの吐出＞と同様に行った。第２流体の注入口には注入弁が設けられており、第１流体が逆流することを防いでいる。

[0138] ＜（４）キャスティング膜を加熱する工程、および（５）キャスティング膜を離型体から剥離し、独立シートを形成する工程＞

上記で得たキャスティング膜がキャスティングされた離型体２を、実施例１の条件１および条件２で加熱、冷却後に、離型体２からキャスティング膜を剥がした。

[0139] 上記得られたシートが、独立シートであるか、すなわち剥離したシートが取扱い時にシート切れ発生することないかを評価するために、実施例１と同様にシート強度を測定した。条件１のシートはサンプル厚１０８０μｍでシート強度０．１Ｎ／ｃｍ未満、条件２のシートはサンプル厚１１００μｍでシート強度０．１Ｎ／ｃｍ未満と、ともにかなり低い値を示しており、独立シートを形成できなかった。これは、実施例１と異なり、第１流体の架橋反応をすすめる第２流体が不在のため、キャスティング膜中の架橋反応がほとんど進まなかったためと推測できる。

[0140] ＜レーザー彫刻フレキソ印刷版原版の製造＞

比較例１の方法では、独立シートが得られず、彫刻層用のシートを形成できないので、第１流体を、離型体２上ではなく、接着層を塗布した支持体１

上に直接キャスティングし、１００℃の熱風オーブンで６０分間、８０℃の熱風オーブンで１８０分間加熱し、キャスティング膜中の溶媒を揮発させ、キャスティング膜による彫刻層／接着層／支持体の積層体を得た。ここで得られたキャスティング膜は、架橋がなされておらず、容易に塑性変形するものであった。

[0141] この後、キャスティング膜による彫刻層上に、第１流体と第２流体とで形成される反応性樹脂組成物を流延させる代わりに、第１流体を流延させる以外は、実施例１の＜（８）シートと一時的支持体とをラミネートする工程＞と同様の方法でラミネートを行った。得られたラミネート物の構成は順次、アンダーフィルム、支持体、接着層、キャスティング膜による彫刻層、流延された第１流体および一時的支持体である。流延された第１流体は、溶媒が経時により、キャスティング膜による彫刻層中に含浸して一体化し、彫刻層を形成する。

[0142] この後、実施例１の＜（９）彫刻層をさらに熱架橋する工程＞と同様に、積層体を１００℃の熱風オーブンで３時間加熱して、レーザー彫刻用フレキソ印刷版原版２を得たが、彫刻層の架橋が不十分で、塑性変形しやすく、フレキソ印刷には適さないものであった。

[0143] ＜比較例２＞

実施例１と同じ組成の反応性樹脂組成物を１液で調合、保管した。

[0144] ＜反応性樹脂組成物を調製する工程＞

ポリマー溶解後に、実施例１で第２流体を形成していた“パーブチル”Ｚとプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテートの１：２混合体を４２５ｇ添加した以外は、実施例１の＜（１－１）第１流体の調製＞と同様にして、反応性樹脂組成物を調製、保管した。

[0145] ＜反応性樹脂組成物の熱安定性評価＞

実施例１の＜第１流体の熱安定性の評価＞と同様にして、反応性樹脂組成物の熱安定性を、粘度変化で評価した。濃縮後３０分経過時点での粘度は９．５Ｐａ・ｓ、３時間保管後の粘度は２０Ｐａ・ｓ超と、短時間で粘度が大

幅に上昇した。吐出材料の物性が大幅に変化していること、モノマーの重合物が保管容器や送液ライン中を閉塞させる危険性が高いなどの事から、１液調合では連続生産にできないのは明らかである。

[0146] ＜実施例２＞

実施例２では、水酸基含有化合物を含有する第１流体と、その架橋剤を含有する第２流体を含む反応性樹脂組成物を適用した。

[0147] ＜（１－３）第１流体の調製＞

第１流体の調製は、実施例１に示した設備を用いた。

[0148] 小型圧力容器のベント弁を解放し、材料投入口から、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート（ダイセル化学工業（株）製）を５．９５ｋｇ、可塑剤としてＴＢＣ（クエン酸トリブチル、黒金化成（株）製）を２．９７ｋｇ投入後、撹拌翼を１５０ｒｐｍで回転させ、次いで水酸基含有ポリマーとして“デンカブチラール”＃３０００－２（ポリビニルブチラール、電気化学工業（株）製）を４．１８ｋｇ添加した。この時、液温は２５℃であった。

[0149] その後、材料投入口をベルジャーでボルト・ナット締めし、ベント弁を閉めることで、圧力容器を密封系とした。粉体爆発防止の目的で、窒素弁を開けて０．２５ＭＰａ加圧後（この時点で容器内圧力は０．３５ＭＰａ）、ベント弁を解放して大気圧（この時点での容器内圧力は０．１０ＭＰａ）に戻し、さらに窒素０．２５ＭＰａ加圧、ベント弁解放を繰り返して、反応容器内を窒素置換した。窒素置換した後、ベント弁を再度閉めて、反応容器を密封系にした。この間も撹拌翼は１５０ｒｐｍで撹拌し続けた。

[0150] ８０℃の温水槽と連結した温水弁を開放し、温水ポンプで温水を反応容器外槽内で循環させ、反応容器内の液温が７０℃になるまで昇温し、７０℃に到達した時点で温水槽の温度を７５℃に切り替え、この状態で１２０分間撹拌翼を１５０ｒｐｍで撹拌し、ポリマー溶解を行った。この時点の反応容器内温は７５℃、内圧は０．１３ＭＰａであった。

[0151] ベント弁を開放して容器内圧を大気圧（０．１０ＭＰａ）に戻した後、材

料投入口のベルジャーを外し、材料投入口から、架橋触媒として、ＤＢＵ（１，８－ビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７、東京化成工業（株）製）０．０９５ｋｇ、彫刻感度の増感剤として１８％オクトープＺｎ（２－エチルヘキサン酸亜鉛、ホープ製薬（株）製）を０．９２６ｋｇ、および赤外線レーザー吸収剤としてカーボンブラック分散液１を０．５９４ｋｇ添加した。

[0152] 次いで材料投入口をベルジャーでボルト・ナット締めし、ベント弁を閉めることで、圧力容器を密封系に戻した。この状態で３０分間撹拌し、第１流体の調製を完了した。この時点の反応容器内温は７５℃、内圧は０．１０ＭＰａであった。

[0153] この後、撹拌翼の回転数を４０ｒｐｍにし、減圧弁を開放し、減圧脱泡および濃縮を行った。減圧弁は、濃縮冷却管および濃縮液捕集管を介してアスピレーターと連結している。濃縮冷却管は二重管で、外管に１５℃の冷却水を循環させている。

[0154] 減圧を行うに際し、減圧弁を徐々に開放させ、第１流体の液面が反応容器の上部壁面にまで上昇しないように、真空度を調整した。圧力容器の内圧が０．０２ＭＰａの時点で脱泡がほぼ完了し、第１流体が沸騰しはじめたので、撹拌による気泡の巻き込みを防ぐため、撹拌翼の回転を停止させた。濃縮冷却管で冷却された溶媒の蒸気が濃縮液捕集管に蓄積され、３５０ｍＬ留出するまで濃縮を続け、その後減圧弁を閉じ、アスピレーターを停止させた。この時点での圧力容器の内圧は０．００５ＭＰａ、第１流体の液温は蒸発熱が奪われたことにより、６８℃にまで低下していた。留出された液を回収し、その重量を測定
したところ２８０ｇであった。

[0155] 次いで、ベント弁を開放して内圧を大気圧（０．１０ＭＰａ）に戻した後、窒素で０．４０ＭＰａにまで加圧した。この後、圧力容器の熱媒に用いている温水の温度を７５℃から７０℃に変更して、この条件で第１流体を保管した。

[0156] ＜第１流体の熱安定性の評価＞

実施例１と同様に、濃縮完了直後（１時間以内）および２４時間保管後の粘度を測定し、その粘度変化により第１流体の熱安定性を評価した。濃縮後３０分経過時点での粘度は１０．５Ｐａ・ｓ、２４時間保管後の粘度は１０．３Ｐａ・ｓと、粘度上昇がなく、熱安定性は良好であった。

[0157] ＜（１－４）第２流体の調製＞

水酸基含有化合物の架橋剤として、“ＫＢＥ－８４６”（ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、信越化学工業（株）製）を用意した。“ＫＢＥ－８４６”は液体なので、単独で第２流体として用いることができる。他の成分と混合することもないので、２０℃～３０℃に管理された室内で保管した状態では、熱安定性は良好である。

[0158] ＜（２）第１流体と第２流体をインラインミキシングして、反応性樹脂組成物を形成する工程、および（３）反応性樹脂組成物を離型体上にキャスティングし、キャスティング膜を形成する工程＞

＜反応性樹脂組成物の口金からの吐出＞

反応性樹脂組成物を吐出する口金は実施例１と同じもの（コートハンガーダイ）を用いた。反応性樹脂組成物を形成する第１流体の保管容器からコートハンガーダイまでの送液系は、スタティックミキサーの代わりにダイナミックミキサー（INDAG Maschinenbau GmbH製、容量２．１Ｌのベッセル内に回転数：６０ｒｐｍ～６００ｒｐｍで回転可変の星型ピンタイプの撹拌羽根を有する）を用いた以外は全て実施例１と同様のものを用いた。また、ダイナミックミキサー直前の送液ラインには、第２流体を注入し、逆流を防ぐための注入弁を設けた。

[0159] 送液ライン、フィルターユニット、ダイナミックミキサー、フレキホースおよびコートハンガーダイは、第１流体の保管温度と一定にするため、これと同一の熱媒、この場合は７０℃の温水を通水できる構造を有している。送液ライン、ダイナミックミキサーおよびフレキホースは二重管になっており、外管を熱媒が、内管を第１流体が通液する構造である。フィルターユニッ

トのフィルターハウジングも同様である。なお第１流体の保管容器には、ギアポンプ入り口まで第１流体を強制圧送するために、窒素で常時０．４ＭＰａに加圧した。

[0160] 反応性樹脂組成物を形成する第２流体の保管容器から、ダイナミックミキサー直前に設けた注入弁までの送液系は、保管容器、送液ライン、モーノポンプ（平神装備（株）製、送液量は４ｃｃ／分～５０ｃｃ／分で可変）、送液ライン、注入弁が直列で連結しており、モーノポンプ前の送液ラインには２００メッシュのストレーナーを設けて、第２流体の異物フィルターとした。これら送液系は、特に温調はせず、室温（２０℃～３０℃）で管理した。

[0161] コートハンガーダイの下部にベルトコンベアを設け、速度制御されたベルトコンベア上に離型体２を載せ、コートハンガーダイから吐出される第１流体と第２流体がダイナミックミキサーによって混合された反応性樹脂組成物を、離型体２上にキャスティングした。ギアポンプによる第１流体の送液量を２０２ｇ／分、モーノポンプによる第２流体の送液量を４５．８ｇ／分となるように、各ポンプの回転数を調整した。ダイナミックミキサーのミキサー回転数は２５０ｒｐｍに設定した。ベルトコンベアのライン速度を３５ｃｍ／分に設定し、吐出幅４５ｃｍのコートハンガーダイから、離型体上におよそ厚さ１２６０μｍのキャスティング膜を吐出した。この時のキャスティング膜は溶媒を４４重量％含有していた。

[0162] ＜（４）キャスティング膜を加熱する工程、および（５）キャスティング膜を離型体から剥離し、独立シートを形成する工程＞

工程（３）で得たキャスティング膜がキャスティングされた離型体２を、１００℃の熱風オーブン中で６０分間加熱後、２０℃相対湿度６５％に管理された部屋に置いて冷却した後に、離型体２からキャスティング膜を剥がした。

[0163] 上記得られたシートが、独立シートであるか、すなわち剥離したシートが取扱い時にシート切れ発生することないかを評価するために、実施例１と同様の方法でシート強度を測定したところ、８．０Ｎ／ｃｍと高い値を示し、

独立シートを形成することができた。

[0164] ＜比較例３＞

実施例２で調製した第２流体を混合することなく、第１流体のみでキャスティング膜を形成した。

[0165] ＜（１－３）第１流体の調製＞は実施例２と同様に行った。

[0166] ＜第１流体の口金からの吐出＞

ギアポンプによる第１流体の送液量を２４８ｇ／分、モーノポンプによる第２流体の送液量を０とした以外は、実施例２の＜反応性樹脂組成物の口金からの吐出＞と同様に行った。第２流体の注入口には注入弁が設けられており、第１流体が逆流することを防いでいる。

[0167] ＜（４）キャスティング膜を加熱する工程、および（５）キャスティング膜を離型体から剥離し、独立シートを形成する工程＞

上記で得たキャスティング膜がキャスティングされた離型体２を、実施例２と同様の条件で加熱、冷却後に、離型体２からキャスティング膜を剥がした。

[0168] 上記得られたシートが、独立シートであるか、すなわち剥離したシートが取扱い時にシート切れ発生することないかを評価するために、シート強度を測定したところ、０．１Ｎ／ｃｍ未満と、かなり低い値を示しており、独立シートを形成できなかった。これは、実施例２と異なり、第１流体の架橋反応をすすめる第２流体が不在のため、キャスティング膜中の架橋反応がほとんど進まなかったためと推測できる。

[0169] ＜比較例４＞

実施例２と同じ組成の反応性樹脂組成物を１液で調合、保管した。

[0170] ＜反応性樹脂組成物を調製する工程＞

ポリマー溶解後に、実施例２で第２流体を形成していた“ＫＢＥ－８４６”を２．９７ｋｇ添加した以外は、実施例２の＜（１－３）第１流体の調製＞と同様にして、反応性樹脂組成物を調製、保管した。

[0171] ＜反応性樹脂組成物の熱安定性評価＞

実施例１の＜第１流体の熱安定性の評価＞と同様にして、反応性樹脂組成物の熱安定性を、粘度変化で評価した。濃縮後３０分経過時点での粘度は６．２Ｐａ・ｓ、３時間保管後の粘度は３０Ｐａ・ｓ超と、短時間で粘度が大幅に上昇した。吐出材料の物性が大幅に変化していること、モノマーの重合物が保管容器や送液ライン中を閉塞させる危険性が高いなどの事から、１液調合では連続生産にできないのは明らかである。

[0172] ＜実施例３＞

実施例３では、エチレン性不飽和モノマーおよび水酸基含有化合物を含有する第１流体と、熱重合開始剤および水酸基と反応する架橋剤を含有する第２流体を含む反応性樹脂組成物を適用した。

[0173] ＜（１－３）第１流体の調製＞

第１流体の調製は、実施例１に示した設備を用いた。

小型圧力容器のベント弁を解放し、材料投入口から、重合禁止剤として“４－ヒドロキシー２，２，６，６－テトラメチルピペリジニルー１－オキシル　フリーラジカル”（東京化成工業（株）製）１．３６ｇ、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート（ダイセル化学工業（株）製）を１．６８ｋｇ、可塑剤としてＴＢＣ（クエン酸トリブチル、黒金化成（株）製）４．２０ｋｇ、赤外線レーザー吸収剤としてカーボンブラック分散液１を５．３１ｋｇ添加後、撹拌翼を１５０ｒｐｍで回転させ、次いで水酸基含有化合物として“デンカブチラール”＃３０００－２（ポリビニルブチラール、電気化学工業（株）製）を３．７７ｋｇ添加した。この時の液温は２５℃であった。

[0174] その後、材料投入口をベルジャーでボルト・ナット締めし、ベント弁を閉めることで、圧力容器を密閉系とした。粉体爆発防止の目的で、窒素弁を開けて０．２５ＭＰａ加圧後（この時点で容器内圧力は０．３５ＭＰａ）、ベント弁を解放して大気圧（この時点で容器内圧力は０．１０ＭＰａ）に戻し、さらに窒素０．２５ＭＰａ加圧、ベント弁解法を繰り返して、反応容器内を窒素置換した。窒素置換した後、ベント弁を再度閉めて、反応容器を密閉

系にした。この間も撹拌翼は１５０ｒｐｍで撹拌し続けた。

[0175] ８０℃の温水槽と連結した温水弁を解放し、温水ポンプで温水を反応容器外槽内で循環させ、反応容器内の液温が７０℃になるまで昇温し、７０℃に到達した時点で温水槽の温度を７５℃に切り替え、この状態で１２０分間撹拌翼を１５０ｒｐｍで撹拌し、ポリマー溶解を行った。

[0176] ベント弁を解放して容器内圧を大気圧（０．１０ＭＰａ）に戻した後、材料投入口のベルジャーをはずし、材料投入口から、架橋触媒として、ＤＢＵ（１，８－ビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７、東京化成工業（株）製）を５２．４ｇ、エチレン性不飽和モノマーとして、“ＮＫエステル（登録商標）”ＤＣＰ（トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、新中村化学工業（株）製）を１．５７ｋｇ添加した。

[0177] 次いで材料投入口をベルジャーでボルト・ナット締めし、ベント弁を閉めることで、圧力容器内を密閉系に戻した。この状態で３０分間撹拌し、第１流体の調製を完了した。この時点での反応容器内温は７５℃、内圧は０．１０ＭＰａであった。

[0178] この後、撹拌翼の回転数を４０ｒｐｍにし、減圧弁を解放し、減圧脱泡および濃縮を行った。減圧弁は、濃縮冷却管および濃縮液捕集管を介してアスピレーターと連結している。濃縮冷却管は二重管で、外管に１５℃の冷却水を循環させている。

[0179] 減圧は、留出液を３２６ｍＬに変更した以外は、実施例１と同様の方法で行った。留出された液を回収し、その重量を測定したところ、２６０ｇであった。

[0180] 次いで、ベント弁を解放して内圧を大気圧（０．１０ＭＰａ）に戻した後、窒素で０．４０ＭＰａにまで加圧した。この後、圧力容器の熱媒に用いている温水の温度を７５℃から７０℃に変更して、この条件で第１流体を保管した。

[0181] ＜第１流体の熱安定性の評価＞

実施例１と同様に、濃縮完了後（１時間以内）および２４時間保管後の粘

度を測定し、その粘度変化により第１流体の熱安定性を評価した。濃縮後３０分の時点での粘度は８．０Ｐａ・ｓ、２４時間保管後の粘度は７．８Ｐａ・ｓと、粘度上昇が無く、熱安定性は良好であった。

[0182] ＜第２流体の調製＞

水酸基と反応する架橋剤として“ＫＢＥ－８４６”（ビス（トリエトシキシリルプロピル）テトラスルフィド、信越化学工業（株）製）４．９５ｋｇ、および熱重合開始剤として“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）２．０５ｋｇとを、ポリエチレンフィルムで内面コートした石油缶に添加し、“まぜまぜマン”ＳＫＨ－３０（有限会社ミスギ製）により、密栓をした石油缶ごと反復回転させ３０分間混合し、第２流体を調製した。第２流体は２０℃～３０℃に管理された室内に置かれたＳＵＳ３０４製の容器（容量：２０Ｌ）内に入れた後、窒素で０．２０ＭＰａにまで加圧した状態で室温保管した。

[0183] ＜第２流体の熱安定性評価＞

混合直後（１時間以内）および２４時間保管後の粘度を測定し、その粘度変化により第２流体の熱安定性を評価した。粘度測定は、Ｂ型粘度計（型式：ＢＬ、（株）東京計器製）を用い、評価液は２５℃に保管し、ローターはＮｏ．２、ローターの回転数は６０ｒｐｍで評価した。

[0184] 混合後３０分経過時点での粘度および２４時間保管後の粘度共に０．２１Ｐａ・ｓであり、粘度変化が無く、熱安定性は良好であった。

[0185] ＜（２）第１流体と第２流体をインラインミキシングして、反応性樹脂組成物を形成する工程、および（３）反応性樹脂組成物を離型体上にキャスティングし、キャスティング膜を形成する工程＞

＜反応性樹脂組成物の口金からの吐出＞

反応性樹脂組成物を吐出する口金は実施例１と同じもの（コードハンガーダイ）を用いた。反応性樹脂組成物を形成する第１流体の保管容器からコートハンガーダイまでの送液系は、実施例２と同じものを用いた。また、ダイナミックミキサー直前の送液ラインには、第２流体を注入し、逆流を防ぐた

めの注入弁を設けた。反応性樹脂組成物を形成する第２流体の保管容器から、ダイナミックミキサー直前に設けた注入弁までの送液系は、実施例２と同じものを用いた。

[0186] コートハンガーダイの下部にベルトコンベアを設け、速度制御されたベルトコンベア上に離型体２を載せ、コートハンガーダイから吐出される第１流体と第２流体がダイナミックミキサーによって混合された反応性樹脂組成物を、離型体２上にキャスティングした。ギアポンプによる第１流体の送液量を３５３ｇ／分、モーノポンプによる第２流体の送液量を３６．３ｇ／分となるように各ポンプの回転数を調整した。ダイナミックミキサーの回転数は３００ｒｐｍに設定した。ベルトコンベアのライン速度を６８ｃｍ／分に設定し、吐出幅４５ｃｍのコートハンガーダイから、離型体上におよそ厚さ１２４５μｍのキャスティング膜を吐出した。この時のキャスティング膜は溶媒を３０％含有していた。

[0187] ＜（４）キャスティング膜を加熱する工程、および（５）キャスティング膜を離型体から剥離し、独立シートを形成する工程＞

工程（３）で得たキャスティング膜がキャスティングされた離型体２を、１００℃の熱風オーブンで１２０分間加熱後、２０℃相対湿度６５％に管理された部屋に置いて冷却した後に、離型体２からキャスティング膜を剥離した。

[0188] 上記得られたシートが独立シートであるか、すなわち剥離したシートが取り扱い時にシート切れ発生することがないかを評価するために、実施例１と同様の方法で測定したところ、１０Ｎ／ｃｍと高い値を示し、独立シートを形成することができた。

[0189] ＜比較例５＞

実施例３で調製した第２流体を混合することなく、第１流体のみでキャスティング膜を形成した。

[0190] ＜（１－３）第１流体の調製＞は実施例３と同様に行った。

[0191] ＜第１流体の口金からの吐出＞

ギアポンプによる第１流体の送液量を３８９ｇ／分、モーノポンプによる第２流体の送液量を０とした以外は、実施例３の＜反応性樹脂組成物の口金からの吐出＞と同様に行った。第２流体の注入口には注入弁が設けられており、第１流体が逆流することを防いでいる。

[0192] ＜（４）キャスティング膜を加熱する工程、および（５）キャスティング膜を離型体から剥離し、独立シートを形成する工程＞

上記で得たキャスティング膜がキャスティングされた離型体２を、実施例３と同様の条件で加熱、冷却後に、離型体２からキャスティング膜を剥がした。

[0193] 上記得られたシートが独立シートであるか、すなわち剥離したシートが取り扱い時にシート切れ発生することがないかを評価するために、実施例１と同様の方法でシート強度を測定したところ、０．１Ｎ／ｃｍ未満とかなり低い値を示しており、独立シートを形成できなかった。これは実施例３と異なり、第１流体の架橋反応を進める第２流体が不在のため、キャスティング膜中の架橋反応がほとんど進まなかったためと推測できる。

[0194] ＜比較例６＞

実施例３と同じ組成の反応性樹脂組成物を１液で調合、保管した。

[0195] ＜反応性樹脂組成物を調製する工程＞

ポリマー溶解後に、実施例３で第２流体を形成していた“ＫＢＥ－８４６”を１．１９ｋｇおよび“パーブチル”Ｚを０．４９ｋｇ添加した以外は、実施例３と同様にして、反応性樹脂組成物を調製、保管した。

[0196] ＜反応性樹脂組成物の熱安定性評価＞

実施例１の＜第１流体の熱安定性評価＞と同様にして、反応性樹脂組成物の熱安定性を、粘度変化で評価を試みたが、濃縮後３０分経過の時点で反応性樹脂組成物が既にゲル化しており、熱安定性が大幅に劣ることが分かった。

各実施例および比較例をまとめて表１～３に示す。

[0197]

[表1]

	実施例1	比較例1	比較例2
第1流体の送液量	283 g/分	292 g/分	
エチレン性不飽和モノマー	LMA, M-400		
水酸基含有化合物	“デンカブチラール”＃3000－2		
架橋触媒	なし		
可塑剤	DCHP		
重合禁止剤	4-OH-TEMPO		
レーザー彫刻感度増感剤	Oct-Zn		
赤外線レーザー吸収剤	カーボンブラック(分散液1)		
熱重合開始剤	なし	なし	パーブチルZ
水酸基と反応する架橋剤	なし		
第2流体の送液量	8.7 g/分	0 g/分	
熱重合開始剤	パーブチルZ	なし	なし
水酸基と反応する架橋剤	なし		
第1流体の熱安定性 初期の粘度 24時間保管後の粘度	良好 10.0 Pa・s 9.8 Pa・s	良好 10.0 Pa・s 9.8 Pa・s	不良 9.5 Pa・s ＞20 Pa・s(3h後)
第2流体の熱安定性 初期の粘度 24時間保管後の粘度	良好 3.0 mPa・s 3.0 mPa・s		
工程(4)の条件	条件1:70℃, 180分間 条件2:100℃, 60分間		
工程(4)後のシート強度	条件1: ＜0.1 N/cm 条件2: 14 N/cm	条件1: ＜0.1 N/cm 条件2: ＜0.1 N/cm	

[0198]

[表2]

	実施例2	比較例3	比較例4
第1流体の送液量	202 g/分	248 g/分	
エチレン性不飽和モノマー	なし		
水酸基含有化合物	“デンカブチラール”＃3000－2		
架橋触媒	DBU		
可塑剤	TBC		
重合禁止剤	なし		
レーザー彫刻感度増感剤	Oct-Zn		
赤外線レーザー吸収剤	カーボンブラック(分散液1)		
熱重合開始剤	なし		
水酸基と反応する架橋剤	なし	なし	KBE-846
第2流体の送液量	45.8 g/分	0 g/分	
熱重合開始剤	なし		
水酸基と反応する架橋剤	KBE-846	なし	なし
第1流体の熱安定性 初期の粘度 24時間保管後の粘度	良好 10.5 Pa・s 10.3 Pa・s	良好 10.5 Pa・s 10.3 Pa・s	不良 6.2 Pa・s ＞30 Pa・s(3h後)
第2流体の熱安定性 初期の粘度 24時間保管後の粘度	良好 (単品で粘度変化ない)		
工程(4)の条件	100℃, 60分間	100℃, 60分間	
工程(4)後のシート強度	8.0 N/cm	＜0.1 N/cm	

[0199]

[表3]

	実施例3	比較例5	比較例6
第1流体の送液量	353 g/分	389 g/分	
エチレン性不飽和モノマー	DCP		
水酸基含有化合物	“デンカブチラール”＃3000－2		
架橋触媒	DBU		
可塑剤	TBC		
重合禁止剤	4-OH-TEMPO		
レーザー彫刻感度増感剤	なし		
赤外線レーザー吸収剤	カーボンブラック(分散液1)		
熱重合開始剤	なし	なし	パーブチルZ
水酸基と反応する架橋剤	なし	なし	KBE-846
第2流体の送液量	36.3 g/分	0 g/分	
熱重合開始剤	パーブチルZ	なし	なし
水酸基と反応する架橋剤	KBE-846	なし	なし
第1流体の熱安定性 初期の粘度 24時間保管後の粘度	良好 8.0 Pa・s 7.8 Pa・s	良好 8.0 Pa・s 7.8 Pa・s	不良 初期でゲル化
第2流体の熱安定性 初期の粘度 24時間保管後の粘度	良好 0.21 Pa・s 0.21 Pa・s		
工程(4)の条件	100℃, 120分間	100℃, 120分間	
工程(4)後のシート強度	10 N/cm	＜0.1 N/cm	

[0200] 表１～３に記載した化合物の略号は、それぞれ以下の化合物を表わす。

・４－ＯＨ－ＴＥＭＰＯ：４－ヒドロキシー２，２，６，６－テトラメチルピペリジニルー１－オキシル　フリーラジカル

・ＤＣＨＰ：フタル酸ジシクロヘキシル

・ＬＭＡ：ラウリルメタクリレート

・Ｍ－４００：ジペンタエリスリトールペンタ／ヘキサアクリレート

・Ｏｃｔ－Ｚｎ：２－エチルヘキサン酸亜鉛

・ＴＢＣ：クエン酸トリブチル

・ＤＢＵ：１，８－ビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７

・ＫＢＥ－８４６：ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド

・ＤＣＰ：トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート

産業上の利用可能性

［0201］ 本発明は、レーザー彫刻用フレキソ印刷版原版の製造に利用できる。またレーザー彫刻用レタープレス印刷版、レーザー彫刻用凹版印刷版、レーザー彫刻用孔版印刷版の製造にも応用することができる。

符号の説明

［0202］１１：第１流体の保管容器

１２：第１流体の送液ライン

１３：第１流体の流体運送機

２１：第２流体の保管容器

２２：第２流体の送液ライン

２３：第２流体の流体運送機

３１：インラインミキサー

３２：口金

３３：コンベアベルト

４１：離型体

４２：キャスティング膜

４３：独立シート

４４：支持体

４５：独立シートと支持体の積層体

４６：一時的支持体

４７：流延された反応性樹脂組成物

５１：加熱手段

６１，６２，６３，６４：カレンダリングロール（またはニップロール）

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも下記の工程（１）～（５）をこの順に行うレーザー彫刻用フレキソ印刷版原版の製造方法。

（１）互いに反応性を有する２種類以上の流体を個別に調製する工程、

（２）前記２種類以上の流体をインラインミキシングして反応性樹脂組成物を形成する工程、

（３）前記反応性樹脂組成物を離型体上にキャスティングし、キャスティング膜を形成する工程、

（４）前記キャスティング膜を加熱する工程、

（５）前記キャスティング膜を離型体から剥離し、前記反応性樹脂組成物からなる独立シートを形成する工程。

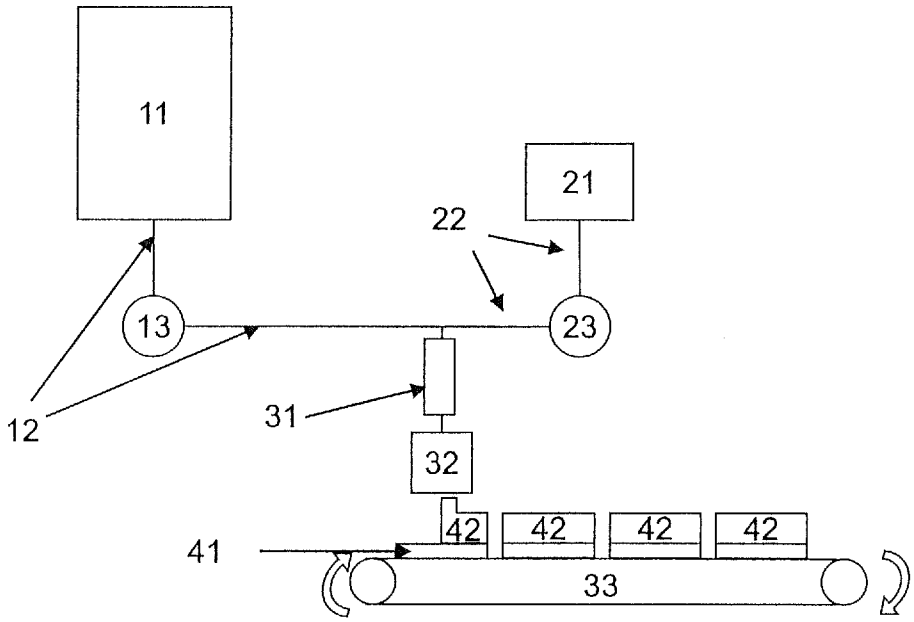
[請求項2] 前記工程（５）の後に、（６）前記独立シートを加熱する工程をさらに含む、請求項１に記載のレーザー彫刻用フレキソ印刷版原版の製造方法。

[請求項3] 前記２種類以上の流体が、エチレン性不飽和モノマーを含有する流体と熱重合開始剤を含有する流体を含む、請求項１または２に記載のレーザー彫刻用フレキソ印刷版原版の製造方法。

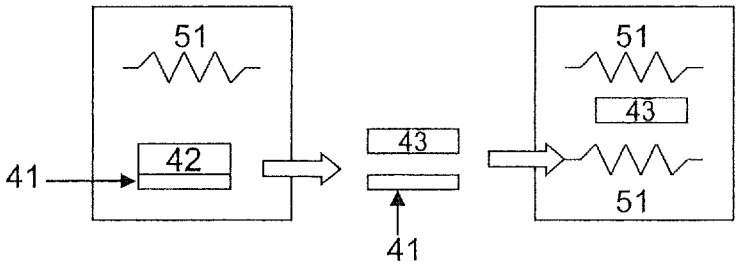
[請求項4] 前記２種類以上の流体が、水酸基含有化合物を含有する流体と水酸基と反応する架橋剤を含有する流体を含む、請求項１または２に記載のレーザー彫刻用フレキソ印刷版原版の製造方法。

[図1]

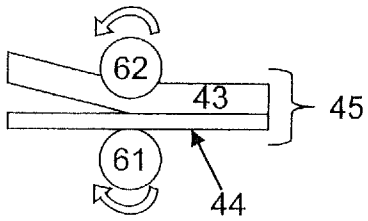
図1


11
21
22
13
23
12
31
32
42
42
42
42
41
33

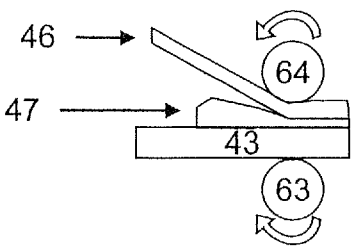
[図2]


51
42
41
43
41
51
43
51

[図3]


62
43
45
61
44

[図4]


46
64
47
43
63

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/072276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B41N1/12(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

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 2010-510093 A (3M Innovative Properties Co.), 02 April 2010 (02.04.2010), & US 2010/24671 A1 & EP 2082286 A & CN 101535893 A	1-4
A	JP 2004-188983 A (Agfa-Gevaert N.V.), 08 July 2004 (08.07.2004), & US 2004/131778 A1 & EP 1428666 A1	1-4
A	JP 2008-46447 A (Toray Industries, Inc.), 28 February 2008 (28.02.2008), (Family: none)	1-4
P,A	JP 2010-234636 A (Toray Industries, Inc.), 21 October 2010 (21.10.2010), (Family: none)	1-4

☐ 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	Date of mailing of the international search report
21 October, 2011 (21.10.11)	01 November, 2011 (01.11.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７２２７６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B41N1/12(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B41N1/12

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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 ２０１０－５１００９３ Ａ（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー）２０１０．０４．０２ ＆ ＵＳ ２０１０／２４６７１ Ａ１ ＆ ＥＰ ２０８２２８６ Ａ ＆ ＣＮ １０１５３５８９３ Ａ	１－４
Ａ	ＪＰ ２００４－１８８９８３ Ａ（アグファ－ゲヴエルト，ナームローゼ・フエンノートシヤツプ）２００４．０７．０８ ＆ ＵＳ ２００４／１３１７７８ Ａ１ ＆ ＥＰ １４２８６６６ Ａ１	１－４

☑　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 ２１．１０．２０１１	国際調査報告の発送日 ０１．１１．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　２Ｃ　９２２１ 中澤　俊彦 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２２１

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 ２００８－４６４４７ Ａ（東レ株式会社）２００８．０２．２８（ファミリーなし）	１－４
Ｐ，Ａ	ＪＰ ２０１０－２３４６３６ Ａ（東レ株式会社）２０１０．１０．２１（ファミリーなし）	１－４