

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 9 月 20 日 (20.09.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/69319 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/032, 7/027, 7/00 森島516-7 Shizuoka (JP). 中野寛子 (NAKANO, Hiroko) [JP/JP]; 〒416-0939 静岡県富士市川成島100 321 Shizuoka (JP). 小野田尚之 (ONODA, Naoyuki) [JP/JP]; 〒416-0939 静岡県富士市川成島100 316 Shizuoka (JP). 松本政樹 (MATSUMOTO, Masaki) [JP/JP]; 〒416-0933 静岡県富士市中丸140-1 315 Shizuoka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03294
- (22) 国際出願日: 2000 年 5 月 23 日 (23.05.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.) ; 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-73508 2000 年 3 月 16 日 (16.03.2000) JP (81) 指定国 (国内): AU, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷崎彰男 (TANIZAKI, Akio) [JP/JP]; 〒416-0948 静岡県富士市

(54) Title: PHOTSENSITIVE STRUCTURAL BODY FOR FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATE

(54) 発明の名称: フレキシ印刷版用感光性構成体

(57) Abstract: A photosensitive structural body for a flexographic printing plate comprising a polyester film as a supporter (B), a photosensitive elastomer composition (C) and, placed between them, an adhesive layer (A), characterized in that the composition (C) comprises (a) 50 wt % or more of at least one thermoplastic elastomer comprising a monovinyl-substituted aromatic hydrocarbon and a conjugated diene, (b) 5 to 40 wt % of at least one diene-based liquid rubber, (c) 1 to 20 wt % of at least one ethylenically unsaturated compound having two unsaturated bonds in a molecule thereof, and (d) 0.1 to 3 wt % of at least one photopolymerization initiator, and further in that (1) the average proportion of vinyl bonds in the conjugated diene segments of the thermoplastic elastomer is 10 to 20 mole % and (2) the liquid rubber has a number average molecular weight of 500 to 5,000 and an average proportion of vinyl bonds of 50 to 70 mole %.

[続葉有]



WO 01/69319 A1



(57) 要約:

接着剤層 (A) を介して、支持体 (B) としてのポリエステルフィルムと、感光性エラストマー組成物 (C) とからなり、前記 (C) が、(a) モノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンからなる少なくとも1種以上の熱可塑性エラストマー50重量%以上、(b) 少なくとも1種のジエン系液状ゴム5~40重量%、(c) 分子中に不飽和結合を2個有する、少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物1~20重量%、及び(d) 少なくとも1種の光重合開始剤0.1~3重量%を必須成分としてなり、さらに(1) 熱可塑性エラストマーの共役ジエンセグメントのビニル結合単位の平均比率が10~20モル%であり、(2) 液状ゴムの数平均分子量が500~5000であり、かつビニル結合単位の平均比率が50~70モル%であることを特徴とする、フレキシソ印刷版用感光性構成体

明 細 書

フレキシソ印刷版用感光性構成体

5 技術分野

本発明はフレキシソ印刷に用いられるフレキシソ印刷版用感光性構成体に関するものである。

背景技術

- 10 フレキシソ印刷版用感光性構成体はポリエステルフィルムなどを支持体とし、その上に熱可塑性エラストマー、少なくとも一つのエチレン性不飽和化合物、放射線に感応する少なくとも一つの開始剤を含む感光性エラストマー組成物からなるものが一般的である。また必要に応じて感光層の上にはネガフィルムとの接触をなめらかなものにする目的で、しばしばスリップ層または保護層と呼ばれる薄膜
- 15 が設けられている。このようなフレキシソ印刷版用感光性構成体からフレキシソ印刷版を製版するには、まず支持体を通して全面に紫外線露光を施し（バック露光）て、薄い均一な硬化層を設け、次いでネガフィルムを通して感光性樹脂層の面に画像露光（レリーフ露光）をおこない、未露光部分を現像用溶剤で洗い流して所望の画像、すなわちレリーフ像を得て印刷版とするのが一般的である。

- 20 精細な写真などを印刷するプロセス印刷においては、レリーフ像として非常に細かな網点や細線を形成することが要求されるが、このような場合の製版は容易ではない。例えば微小なレリーフ像を形成させようとして、レリーフ露光量を大きくして製版すると、細線のリバース像（凹部）などの深度が浅くなり、印刷の際にインキが絡んで明瞭な印刷再現が得られないことがある。

- 25 また網点や細線部分の再現がネガフィルムの寸法に較べて大きくなり、印刷再現性に悪い影響を与えるという不具合もしばしば生じる。

一方、このような不具合を避けるためにレリーフ露光量を小さくすると、レリーフ像の光硬化が十分でなくなり、現像工程における洗浄ブラシの圧力などで容易に欠けが生じて目的とする形成性が得られないことがある。

また、現像後の乾燥を終えた版のほとんどにはその表面に粘着性が残っているが、版面に粘着性が残ると、刷版どうしが密着し、版を剥がす時にレリーフ像を損傷したり、版面に付着した異物が容易に除去できず印刷品質に悪い影響を与えることがある。このような場合は特公平 2-46935 号広報に記載されている
5 ような低波長の紫外線を乾燥後の版面に照射する、いわゆる後露光処理の方法を用いることによって、版表面の粘着性を除去することができる。

しかしながらこのプロセスにおいては、照射する低波長の紫外線量を慎重に決定しなければならない煩雑さがある。もしも紫外線の照射量が少なくなると、タック性の除去が十分でなくなり、また多過ぎる場合は版表面の物性が低下し、版
10 の持ち運びや印刷の途中で表面に多数の亀裂が生じて、印刷品質を低下させるからである。

得られた版は印刷機の版胴に、両面テープや真空引きなどで固定されて印刷に供されるが、印刷中の版胴と圧胴の間の煎断応力により、支持体と硬化樹脂層とが剥離するようなことがあってはならない。また印刷が終了して再度の印刷に備
15 えて保管するために、印刷版を版胴からとりはずすが、その際に硬化樹脂層の部分をもって引き剥がそうとして硬化樹脂層に大きな力が加わった場合でも、印刷版が破損しないで支持体としっかりと密着している必要がある。

そのためには支持体と感光性樹脂層との良好な接着力が必要であり、その目安は、 180° の角度で強制剥離した場合、 1 kg/cm 以上の接着力があることが望ましい。このような観点から支持体と感光性樹脂層の間に接着剤層を設ける
20 ことが一般的となっており、それにより支持体と光硬化樹脂層との密着を強固なものとしているのである。

一般に支持体であるポリエステルフィルムとゴム成分を主体とする感光性樹脂層は極性の差が大きく、この両者に対して親和性がある接着剤を選択することは
25 極めて困難である。

また、たとえ両者に対してある程度バランスがとれた親和性のある接着剤を選択したとしても、接着剤層は感光性樹脂層に直に接するため、感光性樹脂中の成分が経時的に接着剤層中に移行し、その結果本来の接着剤の機能が阻害されることがしばしば起こるのである。

そして感光性樹脂層の開始剤やモノマーが接着剤層中に移行すると、露光工程でこれらのモノマーが接着剤層中でも重合を起こし、その時の硬化収縮応力の残留により、支持体と接着剤層との間で界面剥離が発生しやすくなるという問題が生じるのである。

- 5 従って、支持体と感光性樹脂層の接着力は双方の組成の組み合わせに依存し、強固な接着力を得るためにはこのことに十分配慮しなければならない。

しかしながら現実には優れた機械的物性やレリーフの再現性をもちながら、支持体との接着力も強固である感光性樹脂層と接着剤、支持体の組み合わせを見出すことは困難であった。

- 10 本発明は極細網点の形成性とプロセス印刷における印刷品質が良好で、後露光処理によって版面のタックが除去し易く、しかも版表面には亀裂が入り難く、また同時に感光性樹脂層とその支持体であるポリエステルフィルムの接着力が、実際の印刷条件でも支障がない程度に強固で、経時的にも安定したフレキソ印刷版用感光性構成体を提供することを課題とするものである。

15

発明の開示

本発明者らは、上記の課題について鋭意検討した結果、下記の新規な感光性エラストマー組成物をフレキソ印刷版用感光性構成体に用いることで該課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

- 20 すなわち、本発明は、接着剤層（A）を介して、支持体（B）としてのポリエステルフィルムと、感光性エラストマー組成物（C）とからなるフレキソ印刷版用感光性構成体において、感光性エラストマー組成物（C）が、必須成分として
- 25 （a）モノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンからなる少なくとも1種以上の熱可塑性エラストマーを50重量%以上、（b）少なくとも1種のジエン系液状ゴムを5～40重量%、（c）分子中に不飽和結合を2個有する、少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物を1～20重量%、及び（d）少なくとも1種の光重合開始剤を0.1～3重量%含み、さらに（1）熱可塑性エラストマーの共役ジエンセグメントのビニル結合単位の平均比率が10～20モル%であり、（2）液状ゴムの数平均分子量（M_n）が500～5000であり、かつビニル結

合単位の平均比率が50～70モル%であることを特徴とするフレキシ印刷版用感光性構成体である。

発明を実施するための最良の形態

- 5 本発明において50重量%以上使用されるモノビニル置換芳香族炭化水素モノマーと共役ジエンモノマーを重合して得られる熱可塑性エラストマーには、モノビニル置換芳香族炭化水素モノマーとして、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -メトキシスチレン等が、また共役ジエンモノマーとしてはブタジエン、イソプレン等が用いられ、代表的な例としてはスチレン-ブタジ
10 エン-スチレンブロック共重合体や、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体などが挙げられる。ここで熱可塑性エラストマー中におけるモノビニル置換芳香族炭化水素の含量については、低い場合は感光性エラストマー組成物のコールドフローを引き起こして良好な厚み精度が得られず、また高い場合はフレキシ版の硬度が高くなりすぎて良好な印刷品質が得られないため、8～40重量%
15 の範囲にあることが好ましい。

- 熱可塑性エラストマーの共役ジエンセグメント中のビニル結合単位はレリーフの再現性向上に寄与するが、同時にフレキシ版表面の粘着性を高める原因にもなる。この両特性のバランスをとる観点でビニル結合単位の平均比率は10～20%である必要があるが、好ましくは12～20%、さらに好ましい範囲としては14～20%である。ここで、ビニル結合単位の平均比率とは、例えば、ブ
20 タジエンを用いた共役ジエンセグメントでは1,2結合のものと1,4結合のものがあり、このうち、1,2結合により生ずる側鎖ビニル基含有セグメントの、使用した全ブタジエンモル数に対する平均比率を指す。

- モノビニル置換芳香族炭化水素及び共役ジエンの平均含有量は、モノビニル置
25 換芳香族炭化水素の含量を求めることで知ることができる。例えばスチレン-ブタジエン系エラストマーの場合は、IRスペクトルを用いてHamp ton法により求められる。スチレン-イソプレン系エラストマーの場合は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいてベンゼン環の水素に由来する6.3～7.3ppmのシグナルのピーク面積Cと全ピーク面積Dとから次式により求められる。

$$\text{スチレン平均含量 (モル\%)} = S_m = 100 \times (8/5) \times (C/D)$$

$$\begin{aligned} \text{スチレン平均含量 (重量\%)} &= 100 \times \frac{104 \times S_m}{104 \times S_m + 68 \times (100 - S_m)} \end{aligned}$$

5

さらに熱可塑性エラストマーの共役ジエンセグメント中のビニル結合単位の平均比率は、例えばスチレンーブタジエン系エラストマーの場合は、1%二硫化炭素溶液のIRスペクトルから、Anal. Chem., 21, 923 (1949) に記載の Hampton 法により求められる。スチレンーイソプレン系エラストマーの場合は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおけるビニル結合に由来する値が 4.7 ppm 前後のシグナルのピーク面積 A と 1,4 結合に由来する 5.1 ppm 前後のシグナルのピーク面積 B より

$$\text{ビニル結合単位の平均比率 (モル\%)} = 100 \times A / (A + 2B)$$

の式によって求められる。

15 なお、これらの含量測定の実験を、感光性エラストマー組成物に調整したものについておこなう場合には、予め熱可塑性エラストマーのみを分離しておこなわなければならない。

本発明で使用される熱可塑性エラストマーは、例えば特開昭 63-27573 号 (米国特許第 4792584 号に対応) 広報に記載の方法により得ることができる。すなわちモノビニル置換芳香族炭化水素の含有量は、その仕込み量を調整することで本発明の範囲内のものとする事が出来る。

20 また、共役ジエンのビニル結合単位の比率の調整は、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤とする重合方法において、ビニル化剤として極性化合物を用い、極性化合物の種類、使用量、重合温度などでコントロールすることにより
25 おこなうことが出来る。

重合に用いられる炭化水素溶媒としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、あるいはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素が

使用できる。有機リチウム化合物としてはエチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウムなどを挙げることができる。

さらにビニル結合含量を調整するために添加される極性化合物としては、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、チオエーテル類、ホスフィン類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムやナトリウムのアルコキシドなどを例として挙げることができる。

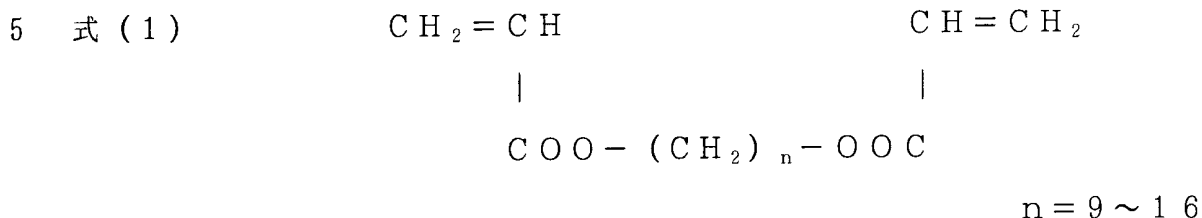
本発明におけるジエン系液状ゴムとしては数平均分子量が500～5000の液状のポリブタジエン、ポリイソプレンなどを感光性組成物の全重量に対して5～40重量%の範囲で用いる。液状ゴムの比率が高い場合はエラストマー組成物が柔らかくなり、室温での寸法安定性にかけ、また低い場合は可塑化効果が十分でなく、フレキシ版にした際のフレキシビリティに欠けるため、上記範囲での使用が必要である。

また、液状ゴム中のビニル結合単位の平均比率については、低過ぎる場合は微小なレリーフ像の再現に不利となり、高過ぎる場合は光硬化後の樹脂がもろく、レリーフが欠け易くなるため、50～70モル%の範囲にあることが必要である。ビニル結合単位の比率については熱可塑性エラストマーの場合と同様に、Hampton法あるいは $^1\text{H-NMR}$ 法によって求めることができる。

さらに本発明における不飽和結合を2個有するエチレン性不飽和化合物の例としては、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、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、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、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物ジ(メタ)アクリレートなどの2価アルコールとアクリル酸、メタクリル酸とのエステル、あるいはヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートなどのジイソシアネートと側鎖にヒドロキシル基やアミノ基を有するメタクリル酸、アクリル酸の誘導体の反応物などを単独、または組み合わせて感光性エラストマー組成物中、1～20重量%の範囲

で使用することが出来る。

特にエチレン性不飽和化合物が、式(1)で表される化合物を含む場合は、露光感度が高くレリーフ露光時間を短くできるだけでなく、極細網点の形成性がさらに向上し、高品質の印刷再現性が得られるという利点がある。



本発明における光開始剤としてはベンゾフェノンのような芳香族ケトン類やベンゾインメチルエーテル、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、 α -メチロールベンゾインメチルエーテル、 α -メトキシベンゾインメチルエーテル、2,2-ジエトキシフェニルアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1などの公知の光重合開始剤の中から選択し、または組み合わせて0.1~3.0重量%の範囲で使用することができる。

これら開始剤のなかでも、特に2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オンと2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンまたは2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1を組み合わせた開始剤系を用いると、レリーフの断面形状がより垂直に近い形となって印刷時のドットゲインを軽減させることができる。また後露光処理後のタックの除去性がさらに向上する上、表面に亀裂が入りにくくなり耐刷性がさらに向上するという利点がある。

本発明の感光性エラストマー組成物においては、これまで述べてきた化合物以外でも、要求される特性に応じて、熱重合禁止剤、可塑剤、着色剤などの添加剤を含ませることができる。

接着剤層の組成としては、例えばモノビニル置換芳香族炭化水素モノマーと共役ジエンモノマーを重合して得られる熱可塑性エラストマーとヒドロキシル基や

カルボシキル基で分子中の一部を変性したポリブタジエンの混合物に多官能イソシアネートを配合したもの、あるいはウレタンやエステル構造を有する高分子化合物とヒドロキシル基を含有するエチレン性不飽和化合物からなる混合物に多官能イソシアネートとの反応物などを用いることができる。

- 5 接着剤として特に好ましいのは、ポリエステル構造かまたはポリウレタン構造、またはその両方の構造をもつポリオールとヒドロキシル基を含有するエチレン性不飽和化合物からなる混合物と多官能イソシアネートとの反応物である。

- ポリエステル構造をもつポリオールはジオール成分過剰の下でのジカルボン酸成分との重縮合反応で得られる。ここでジオール成分としては、直鎖及び分岐の
10 脂肪族飽和炭化水素を骨格とするジオールや、ビスフェノール A 及びビスフェノール A にエチレンオキサイドが付加した構造のジオール、ポリオキシアルキレングリコール類、およびこれらのジオール成分の混合物を用いることができる。一方、ジカルボン酸成分としては、直鎖及び分岐の脂肪族飽和炭化水素を骨格とするジカルボン酸やテレフタル酸、イソフタル酸、及びこれらのジカルボン酸成分の
15 混合物を用いることができる。

また、ポリウレタン構造をもつポリオールは、やはり上述のようなジオール成分過剰の下でジイソシアネート化合物との重付加反応で得られる。

- ポリエステルとポリウレタンの両方の構造をもつポリオールは、予め合成したポリエステル構造をもつポリオールを、ジイソシアネート化合物に対して過剰量
20 仕込んで反応させて得ることができる。

- さらにヒドロキシル基を含有するエチレン性不飽和化合物としては、2-ヒドロキシルエチル（メタ）アクリレート，2-ヒドロキシルプロピル（メタ）アクリレート，2-ヒドロキシルブチル（メタ）アクリレート，2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピル（メタ）アクリレート，2-ヒドロキシ-3-フェ
25 ノキシプロピル（メタ）アクリレートなどが例として挙げられる。

支持体と感光性樹脂層との間に介在する接着剤層は、上記のポリオールとヒドロキシル基を含有するエチレン性不飽和化合物の混合物と多官能イソシアネートの反応物を適当な溶剤に溶かして、支持体上で塗布、乾燥することで得ることができる。

ここでポリオール分子量が低い場合は、多官能イソシアネートとの反応物の粘着性が大となり、支持体に塗布した後の取り扱い性に支障が生じる。一方で多官能イソシアネートとの反応性の観点からは、分子量が大きくなり過ぎるとウレタン化反応が遅くなるという不具合が生じる。このことからポリオールの数平均
5 分子量は、ゲルパーメーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算の測定値で1万～10万であることが好ましい。

多官能イソシアネートの例としてはトリレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、およびこれら多官能イソシアネートが官能基当量的に過剰な
10 条件で、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンなどの多官能アルコールと付加反応させてできた化合物などがある。

支持体への接着剤の塗工は例えば次の手順で製造することができる。すなわちポリオール成分100部とヒドロキシル基を含有するエチレン性不飽和化合物1～30部の混合物に対し、多官能イソシアネート1～30部からなる接着剤を酢
15 酸エチル、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、トルエンなどの有機溶剤またはそれらの混合物に溶解させ、バーコーターまたはグラビアコーターなどを用いて支持体であるポリエステルフィルム上に均一に塗布し、その後80～100℃で数十秒から数分間乾燥して接着剤層を形成する。この時ハレーション防止効果を付与する目的で、接着剤層には必要に応じて紫外線吸収剤や染料などを添
20 加することができる。乾燥後の接着剤の塗布量は通常5～30 g/m²である。その後、接着剤層中のウレタン化反応を進めるために、40～50℃で数日間放置する。

ここで支持体であるポリエステルフィルムの接着剤が塗布される面に、易接着性塗膜が積層されている場合は、接着剤層と支持体の接着力がより強固になり、
25 フレキソ版としてはさらに好ましい構成体となる。

易接着性塗膜は通常ポリエステルフィルムの製造工程内で積層され、オフラインで接着剤の下地層を設ける場合に比べ、製造コストや品質安定化の面で有利である。

このような易接着性塗膜が積層されたポリエステルフィルムは、各種コート材

やインク用途に種々市販されており、それらの中から本発明においても有効なものを選択することができる。

易接着性塗膜が積層された市販のポリエステルフィルムの例としては、東レ株式会社製のルミラーT90番シリーズやQ80番シリーズ，東洋紡績株式会社製のコスモシャインA4000番シリーズ、帝人株式会社製のテトロンHPE，SG2、デュボン株式会社製のメリネックス700番シリーズなどが挙げられる。

本発明のフレキシ版用感光性構成体は種々の方法で調整することができる。例えば感光性エラストマー組成の原料を適当な溶媒、例えばクロロホルム、テトラクロルエチレン、メチルエチルケトン、トルエン等の溶剤に溶解させて混合し、型枠の中に流延して溶剤を蒸発させ、そのまま板とすることができる。また溶剤を用いず、ニーダーあるいはロールミルで混練し、押し出し機、射出成形機、プレスなどにより支持体の上に所望の厚さの板に成形することができる。

感光性エラストマー組成物は通常粘着性を有するので、製版時その上に重ねられる透明画像担体との接触性をよくするために、或いはネガフィルムの再使用を可能にするために、樹脂層表面にポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレンなどの薄いフィルムがラミネートされる。このフィルムはその上に重ねて置いたネガフィルムを通しての露光が終了してから剥ぎとられる。

同様の目的のためにフィルムの代わりに、溶剤可溶性の薄いたわみ性の保護層（例えば特公平5-13305号公報参照）を設けても良い。またこのたわみ性の保護層を赤外線感受性物質を含む紫外線遮蔽層とし、赤外線レーザーでの直接描画により、このたわみ性の層そのものをネガチブとして用いても良い。いずれの場合も露光が終了してから未露光部を洗い出しする際に、この薄いたわみ性の保護層も同時に除去される。

溶剤可溶性薄いたわみ性の保護層、例えば洗い出し液に可溶性のポリアミド、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、セルロースエステルなどの層を感光性樹脂層の表面に設けようとする場合には、これを適当な溶剤に溶かしてその溶液を直接感光性樹脂層にコーティングしてもよい。あるいはポリエステル、ポリプロピレン等のフィルムにコーティング（保護フィルム）し、その後この保護フィルムを感光層にラミネートまたはプレス圧着して保護膜を転写させても良い。

保護フィルムや支持体は通常感光性樹脂組成物のシート成形後、ロールラミネートにより感光性エラストマー組成物に密着させ、ラミネート後加熱プレスすると一層厚み精度の良い感光性エラストマー層を得ることができる。

感光性エラストマー層を光硬化するのに用いられる紫外線光源としては、高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ、太陽光などがある。

紫外線をネガフィルムを通して感光性エラストマー層に露光することにより所望のレリーフ像を得ることができるが、レリーフ像を未硬化部の洗い出し時の圧力に対してより安定なものにするため、支持体の側から全面露光を行うことが有効である。このネガフィルムの側からの露光と支持体の側からの露光は、どちらを先におこなっても良いし、また両方を同時におこなってもよいが、画像再現性の観点からは支持体側からの露光を先に行うのが好ましい。。

感光性樹脂層に透明画像担体を通して紫外線を照射して画像を形成させた後、未露光部を洗い出すのに用いられる現像溶剤としては、ヘプチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等のエステル類、石油留分、トルエン、デカリン等の炭化水素類やテトラクロルエチレン等の塩素系有機溶剤にプロパノール、ブタノール、ペンタノール等のアルコール類を混合したものをあげることができる。未露光部の洗い出しはノズルからの噴射によって、またはブラシによるブラッシングでおこなわれる。得られた印刷版はリンス洗浄し、乾燥後その表面に波長300nm以下の光を照射し、また必要に応じて300nmよりも大きい光で後露光処理を実施して仕上げをする。

以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明する。

実施例1～3及び比較例1～2

(1) 感光性エラストマー組成の調整

熱可塑組成エラストマーについては特開昭63-27573号明細書に記された方法によって合成した表-1に記載のものをを用いた。また特に注釈がない限り、%は重量%とする。

表 - 1

	熱可塑性エラストマーのタイプ	スチレン含量	ビニル含量
A	スチレン-ブタジエン-スチレン	40%	13モル%
B	スチレン-ブタジエン-スチレン	22%	30モル%
C	スチレン-ブタジエン-スチレン	24%	12モル%
D	スチレン-イソプレン-スチレン	14%	8モル%

表-1の熱可塑性エラストマーを重量比率が後述の表-2に示すごとく60%となるように組み合わせ、その他の組成としては数平均分子量2000、ビニル含量65モル%の液状ポリブタジエン（B-2000、日本石油化学製）を29%、フマル酸ジオクチル5%、N-ラウリルマレイミド2%、アルカンジオールジアクリレート（ジオール成分の炭素数14~16）2%、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オンを1.7%、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.3%をともにニーダーで混練し感光性樹脂組成物を調整した。

(2) 支持体の調整

ネオペンチルグリコール624g、エチレングリコール93g、セバシン酸485g、イソフタル酸382gを空気雰囲気中、反応温度180℃、10mmHgの減圧下で6時間縮合反応させた後、87gのトリレンジイソシアネートを加えて、さらに80℃で5時間反応させた。得られたポリオールの数平均分子量をゲルパーメーションクロマトグラフィ法で測定したところ、ポリスチレン換算で約32000であった。

このポリオール100部と2-ヒドロキシプロピルメタクリレート2部の混合物に対し、トリメチロールプロパン（1モル）のトリレンジイソシアネート（3モル）付加物17部を酢酸エチル300部に加えて均一な溶液とし、125μmの厚みをもつ東洋紡績株式会社製ポリエステルフィルムであるA4100上に、乾燥後の塗布量が10~14g/m²となるようにナイフコーターを用いて塗布した。これを80℃で2分間乾燥させ、次に40℃雰囲気中で3日間放置して接着剤層を有した支持体を得た。

(3) フレキソ版用感光性構成体の調整および製版

(1) で調整した感光性エラストマー組成物を (2) で調整した支持体と、4～6 μm のエチルセルロース層を有する 100 μm のポリエステル製カバーシートとで挟み、3 mm のスペーサーを用いてプレス機で 130 $^{\circ}\text{C}$ の条件で 200 kg/cm^2 の圧力を 4 分間かけてフレキシ印刷版用感光性構成体を成形した。

- 5 得られたフレキシ印刷版感光性構成体のカバーシートをはぎとり、感光性樹脂層の上にあるエチルセルロースの保護膜層の上にネガフィルムを密着させ、AFP-1500 露光機 (旭化成工業製) 上で 370 nm に中心波長を有する紫外線蛍光灯を用いて、まず支持体側から 300 mJ/cm^2 の全面露光をおこなった後、引き続き透明画像担体を通して 9000 mJ/cm^2 の画像露光をおこなった。
- 10 このときの露光強度をオーク製作所製の UV 照度計 MO-2 型機で UV-35 フィルターを用いて、バック露光を行なう側である下側ランプからの紫外線をガラス板上で測定した強度は 4.0 mW/cm^2 、レリーフ露光側である上側ランプからの紫外線を測定した強度は 7.8 mW/cm^2 であった。ついでソルビット (ポリファイブロン社製) を現像液として、クイックライン 912 現像機 (旭化成工業製) を用いて、液温 25 $^{\circ}\text{C}$ で現像をおこない、60 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間乾燥させた。

- その後 254 nm に中心波長をもつ殺菌灯を用いて版表面全体に 1200 mJ/cm^2 、続いて紫外線蛍光灯を用いて 1000 mJ/cm^2 の後露光を行なってフレキシ印刷版を得た。なお、ここで殺菌灯による後露光量は、MO-2 型機の
- 20 UV-25 フィルターを用いて測定された照度から算出したものである。

得られた製版の評価結果を表-2 に示す。

表－２

	エラストマーの 組み合わせ	ジエンセグ メント中の 平均ビニル 結合単位 (モル%)	極細網点の 形成性	版面上 のべと つき感	網点，細 線，リバ ース部の 印刷再現
実施例 1	A 4 5 %， B 1 5 %	1 8 . 1	1 %－ 1 5 0 線／ インチ	無し	良好
実施例 2	B 2 0 %， D 4 0 %	1 4 . 5	1 %－ 1 5 0 線／ インチ	無し	良好
実施例 3	C 6 0 %	1 2 . 0	1 %－ 1 5 0 線／ インチ	無し	良好
比較例 1	D 6 0 %	8 . 0	3 %－ 1 2 0 線／ インチ	無し	網点再現 に限界
比較例 2	A 3 0 %， B 3 0 %	2 4 . 3	1 %－ 1 5 0 線／ インチ	有り	良好

- 表－２に示したように、ここで得られた実施例 1～3 のフレキシソ印刷版については 1 %－1 5 0 線／インチの極細網点が形成しており、レリーフのショウルダーも垂直に近い形状であり、網点、細線，リバース部等の印刷再現も良好であった。また、版表面のべとつき感もなく、表面に異物などが付着してもそれらを取り除くことは容易であった。さらに酢酸エステルをおよそ 1 5 v o l % 含むインキを用いて、ポリエチレンフィルム上への印刷を実施したところ、版胴と圧胴の間の煎断応力により、支持体と硬化樹脂層とが剥離するようなこともなく、さらに印刷が終了して両面テープで固定された印刷版を版胴からとりはずすために、硬化樹脂層の部分をもって引き剥がそうとして大きな力が加わった場合でも、硬化樹脂層は破損しないで支持体とはしっかりと密着していた。引き続きこのフレキシソ版を 4 0 ℃の条件で 1 ヶ月間保管し、再度印刷機に装着して印刷を実施したが、やはり硬化樹脂層と支持体が剥離するようなことは認められなかった。
- また印刷前後を通じて表面に亀裂など認められず、長時間の印刷でも良好な印刷品質を維持していた。

これに対し比較例 1 では極細網点の再現性に劣り、3 % - 120 線/インチの再現がせいぜいであった。また比較例 2 では後露光後のべとつき感が残り、版面に残った異物のために良好な印刷物が得られなかった。

また、このべとつき感を除去しようとして、殺菌灯による後露光量を 1500 mJ/cm² に増やしたところ、べとつき感は軽減したものの僅かな応力で版表面に多数の亀裂が入ることが認められた。

比較例 3

実施例 1 の組成において液状ポリブタジエン、B-2000 をポリオイル 110 (日本ゼオン製、カタログ値によると Mn = 1600, ビニル含量 1 モル%) に置き換えてフレキソ印刷版用感光性構成体を成形し、実施例 1 と同様の手順でフレキソ印刷版を製版したが、3 % - 120 線/インチの再現にとどまった。

実施例 4 ~ 5

実施例 3 で用いた熱可塑性エラストマーを 70 %, 数平均分子量 2000, ビニル含量 65 モル% の液状ポリブタジエン (B-2000、日本石油化学製) を 20 %, 表-3 に記したモノマーを 7 %, 2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オンを 1.0 %, 2-メチル-[4-メチルチオフェニル]-2-モルフォリノー-1-プロパノン 1.0 %, 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 1.0 % をともにニーダーで混練し、実施例 1 ~ 3 で用いた支持体と、4 ~ 6 μm のポリアミド層を有する 100 μm のポリエステル製カバーシートとで挟み、3 mm のスペーサーを用いてプレス機で 130 °C の条件で 200 kg/cm² の圧力を 4 分間かけてフレキソ印刷版用感光性構成体を成形した。

これを実施例 1 ~ 3 と同じ手順で成形して、フレキソ版に製版したところ、表-3 に示すような結果が得られ、いずれも 1 % - 150 線/インチの極細網点形成が可能であったが、実施例 5 の方がレリーフ露光量が少なく短時間で露光が完了することができ、さらに大きいレリーフ露光量を与えることで 1 % - 175 線/インチの極細網点形成も可能であった。また実施例 4, 5 共に殺菌灯による後露光量が 1200 ~ 2000 mJ/cm² の範囲でべとつき感が解消し、版面での亀裂は認められなかった。またレリーフ像の断面を観察したところ、ショウルダーが垂直に近い形であり、印刷品質も極めて良好であった。

表— 3

	実施例 4	実施例 5
モノマー	ポリエチレングリコールジ アクリレート（ライトエステ ル 9 E G，共栄社化学製）	ノナンジオールジアクリレ ート
レリーフ露 光量	9 0 0 0 m J	6 0 0 0 m J
極細網点の 形成性	1 %－1 5 0 線／インチ	1 %－1 5 0 線／インチ
版面のべと つき	なし	なし
版面の亀裂	なし	なし
印刷品質	良好	良好

産業上の利用可能性

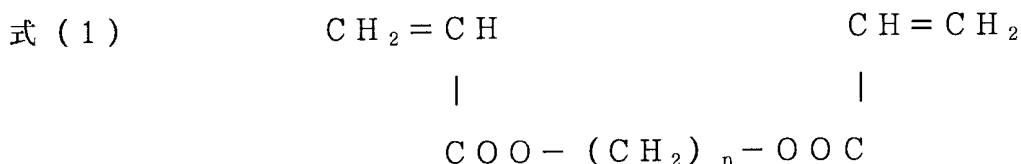
- 細網点の形成性とプロセス印刷における印刷品質が良好で、後露光処理によっ
- 5 て版面のタックが除去し易く、しかも版表面には亀裂が入り難い、また同時に感光性樹脂層とその支持体であるポリエステルフィルムの接着力が、実際の印刷条件でも支障がない程度に強固で、経時的にも安定したフレキソ印刷版の作成が可能となる。

請 求 の 範 囲

1. 接着剤層 (A) を介して、支持体 (B) としてのポリエステルフィルムと、
 感光性エラストマー組成物 (C) とからなるフレキソ印刷版用感光性構成体にお
 5 いて、感光性エラストマー組成物 (C) が、(a) モノビニル置換芳香族炭化水
 素と共役ジエンからなる少なくとも 1 種以上の熱可塑性エラストマー 50 重量%
 以上、(b) 少なくとも 1 種のジエン系液状ゴム 5~40 重量%、(c) 分子中
 に不飽和結合を 2 個有する、少なくとも 1 種のエチレン性不飽和化合物 1~20
 重量%、及び (d) 少なくとも 1 種の光重合開始剤 0.1~3 重量%を必須成分
 10 としてなり、さらに (1) 熱可塑性エラストマーの共役ジエンセグメントのビニ
 ル結合単位の平均比率が 10~20 モル%であり、(2) 液状ゴムの数平均分子
 量 (M_n) が 500~5000 であり、かつビニル結合単位の平均比率が 50~
 70 モル%であることを特徴とするフレキソ印刷版用感光性構成体。

2. 熱可塑性エラストマーの共役ジエンセグメントのビニル結合単位の平均比率
 15 が 14~20 モル%である請求項 1 に記載のフレキソ印刷版用感光性構成体。

3. 不飽和結合を 2 個有するエチレン性不飽和化合物 (c) として式 (1) の化
 合物を含む請求項 1 または 2 に記載のフレキソ印刷版用感光性構成体。



$$n = 9 \sim 16$$

4. 光重合開始剤 (d) として、2,2-ジメトキシー-1,2-ジフェニルエタ
 ン-1-オンと 2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォ
 リノプロパン-1-オンまたは 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-
 25 モルフォリノフェニル)-ブタノン-1 を組み合わせてなる光重合開始剤系を用
 いる請求項 1 または 2 に記載のフレキソ印刷版用感光性構成体。

5. 接着剤層 (A) がポリエステル構造またはポリウレタン構造、あるいはその
 両方の構造をもつポリオールとヒドロキシル基を含有するエチレン性不飽和化合
 物からなる混合物と多官能イソシアネートとの反応物である請求項 1~4 のいず

れかに記載のフレキシ印刷版用感光性構成体。

6. 支持体（B）が易接着性塗膜が積層されたポリエステルフィルムである請求項5に記載のフレキシ印刷版用感光性構成体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ G03F7/032, G03F7/027, G03F7/00

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)
Int.Cl.⁷ G03F7/032, G03F7/027, G03F7/00

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

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 Y	US, 4045231, A (Tokyo Ohka Kogyo Kabushiki Kaisha), 30 August, 1977 (30.08.77) & JP, 52-503, A	1 2-6
X Y	JP, 63-70242, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 30 March, 1988 (30.03.88) (Family: none)	1 2-6
X Y	EP, 784232, A (NIPPON ZEON CO., LTD.), 16 July, 1997 (16.07.97) & JP, 10-31303, A & US, 6025098, A	1 2-6
Y	US, 5972565, A (E.I. du Pont de Nemours and Company), 26 October, 1999 (26.10.99) & JP, 10-104833, A & EP, 833206, A	1-6
Y A	EP, 786700, A (NIPPON ZEON CO., LTD.), 30 July, 1997 (30.07.97), Par. Nos. [0006] to [0008] & JP, 8-114918, A & US, 5830621, A	3 1,2,4-6
Y A	JP, 8-339085, A (NOF Corporation), 24 December, 1996 (24.12.96),	4 1-3,5,6

☒ 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 document 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
28 July, 2000 (28.07.00)

Date of mailing of the international search report
08 August, 2000 (08.08.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03294

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	Par. Nos. [0047], [0048] (Family: none) EP, 337442, A (NIPPON PAINT CO., LTD.), 13 April, 1989 (13.04.89) & JP, 2-56554, A & US, 5006447, A	5, 6 1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G03F7/032, G03F7/027, G03F7/00

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. G03F7/032, G03F7/027, G03F7/00

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

国際調査で使用了電子データベース (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 請求の範囲の番号
X Y	US, 4045231, A (Tokyo Ohka Kogyo Kabushiki Kaisha), 30. 8月. 1977 (30. 08. 77), & JP, 52-503, A	1 2-6
X Y	JP, 63-70242, A (日本ゼオン株式会社), 30. 3月. 1988 (30. 03. 88), (ファミリーなし)	1 2-6
X Y	EP, 784232, A (NIPPON ZEON CO., LTD.), 16. 7月. 1997 (16. 07. 97), & JP, 10-31303, A & US, 6025098, A	1 2-6

☒ 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

28. 07. 00

国際調査報告の発送日

08.08.00

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)

前田 佳与子



2M

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

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 請求の範囲の番号
Y	US, 5 9 7 2 5 6 5, A (E. I. du Pont de Nemours and Company)、26. 10月. 1999 (26. 10. 99)、 & JP, 10-104833, A&EP, 833206, A	1-6
Y A	EP, 786700, A (NIPPON ZEON CO., LTD.)、30. 7月. 1997 (30. 07. 97)、【0006】-【0008】、 & JP, 8-114918, A&US, 5830621, A	3 1,2,4-6
Y A	JP, 8-339085, A (日本油脂株式会社)、 24. 12月. 1996 (24. 12. 96)、 【0047】【0048】、(アミリーなし)	4 1-3,5,6
Y A	EP, 337442, A (NIPPON PAINT CO., LTD.)、 13. 4月. 1989 (13. 04. 89)、 & JP, 2-56554, A&US, 5006447, A	5, 6 1-4