

(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
2011年8月4日(04.08.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/093166 A1

- (51) 国際特許分類:
B41C 1/05 (2006.01) B41N 3/06 (2006.01)
B41N 1/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/050710
- (22) 国際出願日: 2011年1月18日(18.01.2011)
- (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 2010-015930 2010年1月27日(27.01.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてののみ): 足立 圭一 (ADACHI Keiichi) [JP/JP]; 〒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: 野口 恭弘 (NOGUCHI Yasuhiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目16番4号 アーバン虎ノ門ビル 野口特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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, RO, RS, RU, 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, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING RELIEF PRINTING PLATE

(54) 発明の名称: レリーフ印刷版の製版方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a relief printing plate, wherein a rinsing liquid for the production of a relief printing plate, which is capable of easily removing dust produced on the printing plate during the engraving and has a small effect on the relief printing plate, is used. Specifically disclosed is a method for producing a relief printing plate, which is characterized by comprising, in the following order: a step of preparing a relief printing original plate that has, on a supporting body, a relief-forming layer containing a non-elastomer binder polymer, a plasticizer and a photothermal converter; a step of engraving the relief printing original plate by exposure to light using a laser; and a step of removing engraving dust with a rinsing liquid for the production of a relief printing plate, said dust being produced by the engraving. The method for producing a relief printing plate is also characterized in that the rinsing liquid for the production of a relief printing plate contains a nonionic surfactant.

(57) 要約: 彫刻時に発生する版上のカスを容易に除去可能であり、レリーフ印刷版への影響が小さいレリーフ印刷版製版用リンス液を用いたレリーフ印刷版の製版方法を提供することを目的とする。非エラストマーのバインダーポリマー、可塑剤、及び光熱変換剤を含有するレリーフ形成層を支持体上に有するレリーフ印刷版原版を準備する工程、前記レリーフ印刷版原版を、レーザーを用いた露光により彫刻する工程、並びに、彫刻により発生した彫刻カスをレリーフ印刷版製版用リンス液で除去する工程、をこの順で有し、前記レリーフ印刷版製版用リンス液が、ノニオン界面活性剤を含有することを特徴とするレリーフ印刷版の製版方法。

WO 2011/093166 A1

明 細 書

発明の名称： レリーフ印刷版の製版方法

技術分野

[0001] 本発明は、レリーフ印刷版の製版方法に関する。

背景技術

[0002] レリーフ印刷版の製版方法として、レリーフ印刷版原版のレリーフ形成層をレーザーにより直接彫刻し製版する、いわゆる「直彫りCTP方式」が多く提案されている（特許文献1等参照。）。かかる製版方法においては、レーザーによる彫刻後、彫刻の際に生じた彫刻カスを洗浄液により除去することが行われている（例えば、特許文献2参照。）。

彫刻後のカスのリンス性を向上させる技術としては、レリーフ形成層に多孔質無機微粒子を含有させ、該粒子に液状カスを吸着させ、除去性を向上させる技術が提案されている（例えば、特許文献3参照。）。

また、特許文献4に記載の実施例では、彫刻カスをアルカリ洗浄液で洗浄する態様も開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：米国特許第5798202号明細書

特許文献2：米国特許出願公開第2008/0061036号明細書

特許文献3：特開2004-174758号公報

特許文献4：国際公開第2009/084682号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来のレリーフ印刷版の製版方法において用いられているリンス液では、彫刻時に発生する版上のカスを十分に除去することが困難であった。さらには、レリーフ印刷版のレリーフ層がリンス液を吸収して膨潤するなどして、リンス液によりレリーフ印刷版が大きな影響を受けてしまう

場合もあった。

- [0005] 本発明の目的は、彫刻時に発生する版上のカスを容易に除去可能であり、レリーフ印刷版への影響が小さいレリーフ印刷版製版用リンス液を用いたレリーフ印刷版の製版方法を提供することである。

課題を解決するための手段

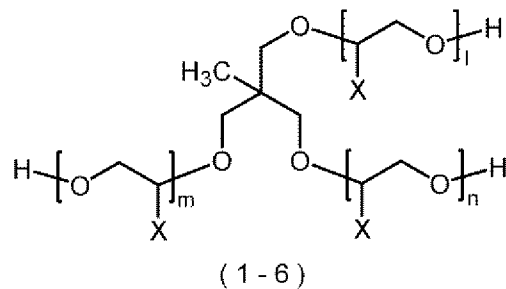
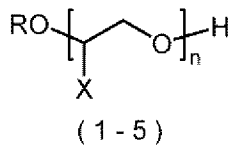
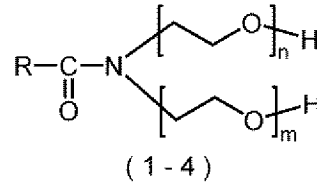
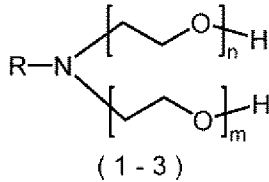
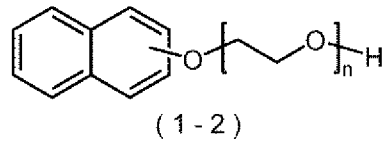
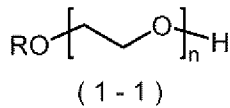
- [0006] 本発明の上記課題は、以下の<1>又は<5>に記載の手段により解決された。好ましい実施態様である<2>～<4>及び<6>～<11>とともに以下に記載する。

<1>非エラストマーのバインダーポリマー、可塑剤、及び光熱変換剤を含有するレリーフ形成層を支持体上に有するレリーフ印刷版原版を準備する工程、前記レリーフ印刷版原版を、レーザーを用いた露光により彫刻する工程、並びに、彫刻により発生した彫刻カスをレリーフ印刷版製版用リンス液で除去する工程、をこの順で有し、前記レリーフ印刷版製版用リンス液が、ノニオン界面活性剤を含有することを特徴とするレリーフ印刷版の製版方法、

<2>前記レリーフ印刷版製版用リンス液が、下記式(1-1)～式(1-6)で表される化合物よりなる群から選ばれたノニオン界面活性剤を少なくとも1種含有する上記<1>に記載のレリーフ印刷版の製版方法、

- [0007]

[化1]



(式(1-1)、及び式(1-3)～式(1-5)中、Rは炭素数6～23のアルキル基を表し、式(1-1)中、nは3～100の整数を表し、式(1-2)中、nは3～30の整数を表し、式(1-3)及び式(1-4)中、m及びnはそれぞれ、 $3 \leq m+n \leq 50$ を満たし、かつ0以上の整数を表し、式(1-5)及び式(1-6)中、Xは水素原子又はメチル基を表し、式(1-5)中、nは3～50の整数を表し、式(1-6)中、l、m、及びnはそれぞれ独立に、2～30の整数を表す。)

[0008] <3>前記レリーフ印刷版製版用リンス液における前記ノニオン界面活性剤の含有量が、0.1～20重量%である上記<1>又は<2>に記載のレリーフ印刷版の製版方法、

<4>前記レリーフ印刷版製版用リンス液が、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、グリコール系溶剤、及びグリコールエーテル系溶剤よりなる群から選択された少なくとも1種の溶剤を含有する上記<1>～<3>のいずれか1つに記載のレリーフ印刷版の製版方法、

<5>非エラストマーのバインダーポリマー、可塑剤、及び光熱変換剤を

含有するレリーフ形成層を支持体上に有するレリーフ印刷版原版を準備する工程、前記レリーフ印刷版原版を、レーザーを用いた露光により彫刻する工程、並びに、彫刻により発生した彫刻カスをレリーフ印刷版製版用リンス液で除去する工程、をこの順で有し、前記レリーフ印刷版製版用リンス液が、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、グリコール系溶剤、及びグリコールエーテル系溶剤よりなる群から選択された少なくとも 1 種の溶剤を含有することを特徴とするレリーフ印刷版の製版方法、

< 6 > 前記レリーフ印刷版製版用リンス液における前記溶剤の含有量が、1 ~ 40 重量%である上記< 4 >又は< 5 >に記載のレリーフ印刷版の製版方法、

< 7 > 前記レリーフ印刷版製版用リンス液の pH が 9 以上である上記< 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載のレリーフ印刷版の製版方法、

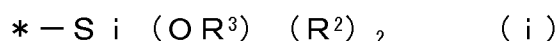
< 8 > 前記バインダーポリマーが、ポリビニルブチラール及び／又はその誘導体である上記< 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 つに記載のレリーフ印刷版の製版方法、

< 9 > 前記レリーフ形成層が、下記式 (I) で表される基を含む化合物を含有する上記< 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 つに記載のレリーフ印刷版の製版方法、



(式 (I) 中、 R^1 は OR^3 又はハロゲン原子を表し、 M は Si 、 Ti 又は Al を表し、 M が Si であるとき n は 2 であり、 M が Ti であるとき n は 2 であり、 M が Al であるとき n は 1 であり、 n 個ある R^2 はそれぞれ独立に炭化水素基、 OR^3 又はハロゲン原子を表し、 R^3 は水素原子又は炭化水素基を表し、 $*$ は、他の構造との結合位置を表す。)

< 10 > 前記レリーフ形成層が、下記式 (i) で表される基を含む化合物を含有する上記< 9 >に記載のレリーフ印刷版の製版方法、



(式 (i) 中、2 個ある R^2 はそれぞれ独立に炭化水素基、 OR^3 又はハロゲ

ン原子を表し、 R^3 は水素原子又は炭化水素基を表し、*は、他の構造との結合位置を表す。)

< 1 1 > 前記彫刻する工程が、前記レリーフ印刷版原版を最大波長が700～1,300nmのファイバー付き半導体レーザーを用いて走査露光により露光領域を彫刻する工程である、上記< 1 >～< 10 >のいずれか1つに記載のレリーフ印刷版の製版方法。

発明の効果

- [0009] 本発明によれば、彫刻時に発生する版上のカスを容易に除去可能であり、レリーフ印刷版への影響が小さいレリーフ印刷版製版用リンス液を用いたレリーフ印刷版の製版方法を提供することができた。

発明を実施するための形態

- [0010] 本発明のレリーフ印刷版の製版方法は、非エラストマーのバインダーポリマー、可塑剤、及び光熱変換剤を含有するレリーフ形成層を支持体上に有するレーザー彫刻用レリーフ印刷版原版を準備する工程、前記レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版をレーザーを用いた露光により彫刻する工程、並びに、彫刻により発生した彫刻カスをレリーフ印刷版製版用リンス液で除去する工程、をこの順で有し、前記レリーフ印刷版製版用リンス液が、ノニオン界面活性剤、及び／又は、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、グリコール系溶剤、及びグリコールエーテル系溶剤よりなる群から選択された少なくとも1種の溶剤（以下、特定溶剤ともいう。）を含有することを特徴とする。

以下、まず本発明のレリーフ印刷版の製版方法において用いられるレリーフ印刷版製版用リンス液について説明する。

なお、本発明において、数値範囲を表す「下限～上限」の記載は、「下限以上、上限以下」を表し、「上限～下限」の記載は、「上限以下、下限以上」を表す。すなわち、上限及び下限を含む数値範囲を表す。

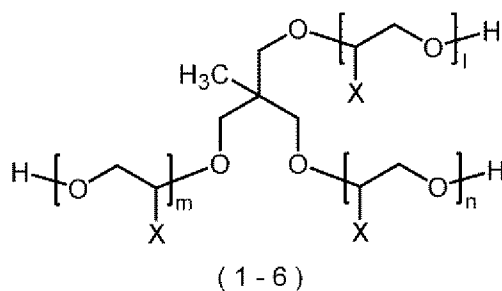
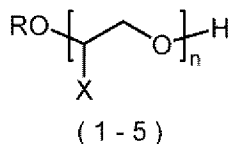
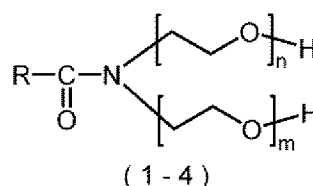
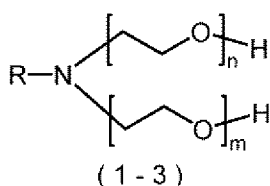
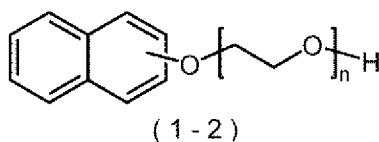
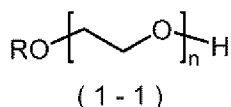
- [0011] （レリーフ印刷版製版用リンス液）

本発明において使用されるレリーフ印刷版製版用リンス液（以下、「本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液」、「本発明のリンス液」、又は、単に

「リンス液」ともいう。)は、ノニオン界面活性剤、及び／又は、特定溶剤を含有することを特徴とする。

前記レリーフ印刷版製版用リンス液は、下記式(1-1)～式(1-6)で表される化合物よりなる群から選ばれたノニオン界面活性剤を少なくとも1種含有することが好ましい。

[0012] [化2]



(式(1-1)、及び式(1-3)～式(1-5)中、Rは炭素数6～23のアルキル基を表し、式(1-1)中、nは3～100の整数を表し、式(1-2)中、nは3～30の整数を表し、式(1-3)及び式(1-4)中、m及びnはそれぞれ、 $3 \leq m+n \leq 50$ を満たし、かつ0以上の整数を表し、式(1-5)及び式(1-6)中、Xは水素原子又はメチル基を表し、式(1-5)中、nは3～50の整数を表し、式(1-6)中、l、m、及びnはそれぞれ独立に、2～30の整数を表す。)

[0013] <式(1-1)～式(1-6)で表される化合物>

本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液は、ノニオン界面活性剤(非イオン性界面活性剤)として、前記式(1-1)～式(1-6)で表される化

物よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含有することが好ましい。

また、本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液は、前記式 (1-1) ~ 式 (1-6) で表される化合物のうちのいずれか 1 種単独で使用しても、2 種以上を併用してもよい。

[0014] 前記式 (1-1)、及び式 (1-3) ~ 式 (1-5) における R は炭素数 6 ~ 23 のアルキル基を表し、R 中の炭素数は、6 ~ 20 であることが好ましく、8 ~ 18 であることがより好ましい。R で表されるアルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していてもよい。

[0015] また、前記式 (1-5) 及び式 (1-6) における X は、水素原子又はメチル基を表す。なお、分子内に複数の X が存在する式 (1-6) の場合、複数存在する X は互いに同じでも異なってもよい。

[0016] 前記式 (1-1) ~ 式 (1-6) における l、m、又は n は、エチレンオキシド基 (EO 基) 単位の繰り返し数を表す。

前記式 (1-1) における n は 3 ~ 100 の整数を表し、4 ~ 30 の整数であることが好ましく、4 ~ 18 の整数であることがより好ましい。

前記式 (1-2) における n は 3 ~ 30 の整数を表し、5 ~ 23 の整数であることが好ましく、7 ~ 18 の整数であることがより好ましい。

前記式 (1-3) 及び式 (1-4) における m 及び n はそれぞれ、 $3 \leq m + n \leq 50$ を満たし、かつ 0 以上の整数を表し、 $4 \leq m + n \leq 30$ を満たすことが好ましく、 $8 \leq m + n \leq 20$ を満たすことがより好ましい。

前記式 (1-5) における n は 3 ~ 50 の整数を表し、5 ~ 50 の整数であることが好ましく、10 ~ 50 の整数であることがより好ましい。

前記式 (1-6) における l、m、及び n はそれぞれ独立に、2 ~ 30 の整数を表し、 $10 \leq l + m + n \leq 45$ を満たすことが好ましく、 $10 \leq l + m + n \leq 40$ を満たすことがより好ましい。

[0017] 前記式 (1-1) で表される化合物の具体例としては、R が C_8H_{17} であって n が 4、7、又は 12 である化合物、R が $C_{12}H_{25}$ であって n が 10、15、又は 20 である化合物、R が $C_{20}H_{41}$ であって n が 15 である化合物が挙げら

れる。

前記式（１－２）で表される化合物の具体例としては、 n が１０、１３、又は１８である化合物が挙げられる。

前記式（１－３）で表される化合物の具体例としては、 R が $C_{12}H_{25}$ であって $m+n$ が１０又は２０である化合物が挙げられる。

前記式（１－４）で表される化合物の具体例としては、 R が $C_{12}H_{25}$ であって $m+n$ が１０又は２０である化合物が挙げられる。

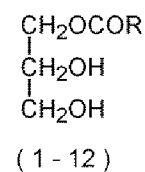
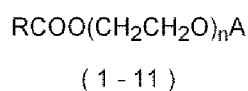
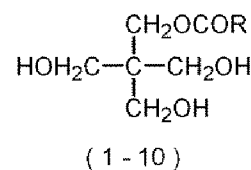
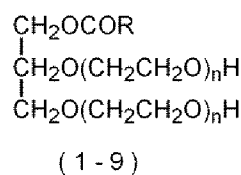
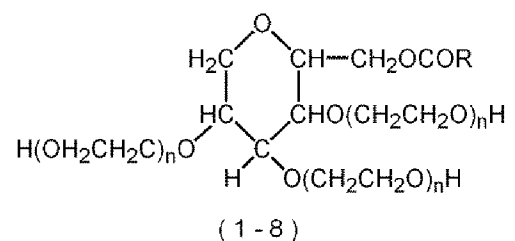
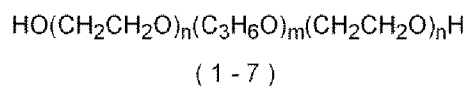
前記式（１－５）で表される化合物の具体例としては、 R が $C_{12}H_{25}$ であって n が１０である化合物、 R が $C_{20}H_{41}$ であって n が１５である化合物が挙げられる。

前記式（１－６）で表される化合物の具体例としては、 $l+m+n$ が３０又は４０である化合物が挙げられる。

[0018] <他のノニオン界面活性剤>

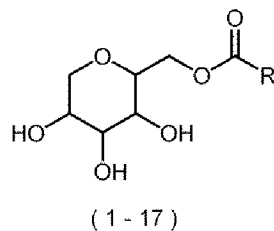
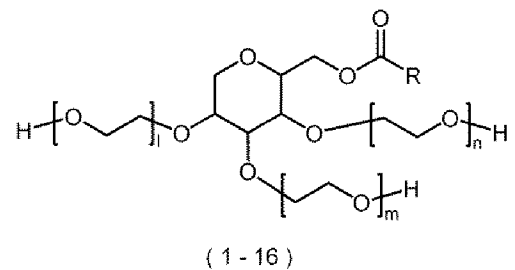
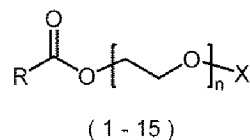
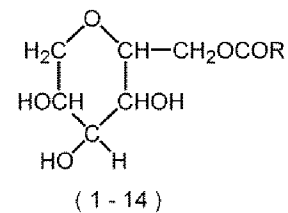
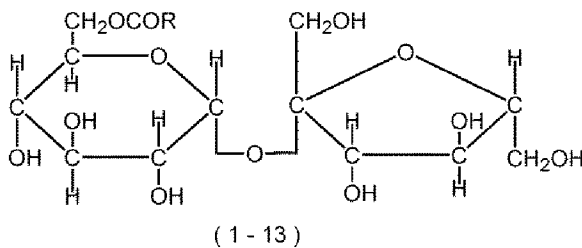
本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液は、前記式（１－１）～式（１－６）で表される化合物よりなる群から選ばれたノニオン界面活性剤に代えて又はこれとともに、下記式（１－７）～式（１－１７）で表される化合物よりなる群から選ばれたノニオン界面活性剤を含有することも好ましい。

[0019] [化3]



(式(1-7)中、 m は1～50の整数を表し、 n は0～50の整数を表し、式(1-8)中、 R は炭素数1～23のアルキル基を表し、 n は1～30の整数を表し、式(1-9)中、 R は炭素数5～50のアルキル基を表し、 n は1～30の整数を表し、式(1-10)中、 R は炭素数1～12のアルキル基を表し、式(1-11)中、 A は水素原子又は $-COR$ を表し、 R は炭素数1～23のアルキル基を表し、 n は1～30の整数を表し、式(1-12)中、 R は炭素数1～12のアルキル基を表す。)

[0020] [化4]



(式(1-13)及び式(1-14)中、 R は炭素数1～20のアルキル基を表し、式(1-15)中、 X は水素原子又は $-COR$ を表し、 R は炭素数10～50のアルキル基を表し、 n は3～30の整数を表し、式(1-16)中、 R は炭素数3～50のアルキル基を表し、 l 、 m 、及び n はそれぞれ、 $20 \leq l+m+n \leq 80$ を満たし、かつ0以上の整数を表し、式(1-17)中、 R は炭素数1～20のアルキル基を表す。)

[0021] 本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液は、前述した式(1-1)～式(1-6)で表される化合物、及び式(1-7)～式(1-17)で表される化合物のうちのいずれか1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい

。

[0022] 前記式（１－８）におけるRは炭素数１～２３のアルキル基を表し、R中の炭素数は、４～１６であることが好ましく、８～１２であることがより好ましい。

前記式（１－９）におけるRは炭素数５～５０のアルキル基を表し、R中の炭素数は、５～４０であることが好ましく、５～３０であることがより好ましい。

前記式（１－１０）におけるRは炭素数１～１２のアルキル基を表し、R中の炭素数は、１～８であることが好ましく、１～６であることがより好ましい。

前記式（１－１１）におけるRは炭素数１～２３のアルキル基を表し、R中の炭素数は、４～１６であることが好ましく、８～１２であることがより好ましい。

前記式（１－１２）におけるRは炭素数１～１２のアルキル基を表し、R中の炭素数は、１～８であることが好ましく、１～６であることがより好ましい。

前記式（１－１３）及び式（１－１４）におけるRは炭素数１～２０のアルキル基を表し、R中の炭素数は、２～１２であることが好ましく、８～１２であることがより好ましい。

前記式（１－１５）におけるRは炭素数１０～５０のアルキル基を表し、R中の炭素数は、１２～４０であることが好ましく、１２～２０であることがより好ましい。

前記式（１－１６）におけるRは炭素数３～５０のアルキル基を表し、R中の炭素数は、１５～５０であることが好ましく、２０～４０であることがより好ましい。

前記式（１－１７）中、Rは炭素数１～２０のアルキル基を表し、R中の炭素数は、３～１５であることが好ましく、３～８であることがより好ましい。

なお、上記各式におけるRで表されるアルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していてもよい。

[0023] 前記式(1-11)におけるAは水素原子又は-CORを表す。また、前記式(1-15)におけるXは水素原子又は-CORを表す。なお、分子内に複数のRが存在する式(1-11)においてAが-CORを表す場合、及び式(1-15)においてXが-CORを表す場合、複数存在するRは互いに同じでも異なってもよい。

[0024] 前記式(1-7)におけるmはプロピレンオキシド基(PO基)単位の繰り返し数を表し、nはEO基単位の繰り返し数を表す。

式(1-7)におけるmは1~50の整数を表し、nは0~50の整数を表し、mは3~30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、nは0~50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い。

前記式(1-8)、式(1-9)、式(1-11)、式(1-15)、及び式(1-16)におけるl、m、又はnはEO基単位の繰り返し数を表す。

式(1-8)におけるnは1~30の整数を表し、3~20の整数であることが好ましく、5~15の整数であることがより好ましい。

式(1-9)におけるnは1~30の整数を表し、3~20の整数であることが好ましく、5~15の整数であることがより好ましい。

式(1-11)におけるnは1~30の整数を表し、3~25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い。

式(1-15)におけるnは3~30の整数を表し、6~20の整数であることが好ましく、8~16の整数であることがより好ましい。

式(1-16)におけるl、m、及びnはそれぞれ、 $20 \leq l+m+n \leq 80$ を満たし、かつ0以上の整数を表し、 $30 \leq l+m+n \leq 60$ を満たすことが好ましく、 $40 \leq l+m+n \leq 50$ を満たすことがより好ましい。

[0025] 前記式(1-7)で表される化合物の具体例としては、mが7、nが5で

ある化合物が挙げられる。

前記式（１－８）で表される化合物の具体例としては、 R が C_8H_{17} であって n が１０である化合物が挙げられる。

前記式（１－９）で表される化合物の具体例としては、 R が C_8H_{17} であって n が１５である化合物が挙げられる。

前記式（１－１０）で表される化合物の具体例としては、 R が C_6H_{13} である化合物が挙げられる。

前記式（１－１１）で表される化合物の具体例としては、 R が $C_{12}H_{25}$ 、 A が水素原子であって n が１２である化合物が挙げられる。

前記式（１－１２）で表される化合物の具体例としては、 R が C_4H_9 である化合物が挙げられる。

前記式（１－１３）で表される化合物の具体例としては、 R が $C_{12}H_{25}$ である化合物が挙げられる。

前記式（１－１４）で表される化合物の具体例としては、 R が $C_{10}H_{21}$ である化合物が挙げられる。

前記式（１－１５）で表される化合物の具体例としては、 R が $C_{12}H_{25}$ であって n が１２である化合物、 R が $C_{16}H_{33}$ であって n が１０である化合物が挙げられる。

前記式（１－１６）で表される化合物の具体例としては、 R が $C_{20}H_{41}$ であって l 、 m 、 n がそれぞれ１５である化合物が挙げられる。

前記式（１－１７）で表される化合物の具体例としては、 R が C_8H_{17} である化合物が挙げられる。

[0026] 本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液における式（１－１）～式（１－１７）で表される化合物を含む、ノニオン界面活性剤の総含有量は、０．１～２０重量%であることが好ましく、１～１５重量%であることがより好ましく、３～１２重量%であることが更に好ましい。添加量が上記範囲内であると、良好なリンス性が得られる。

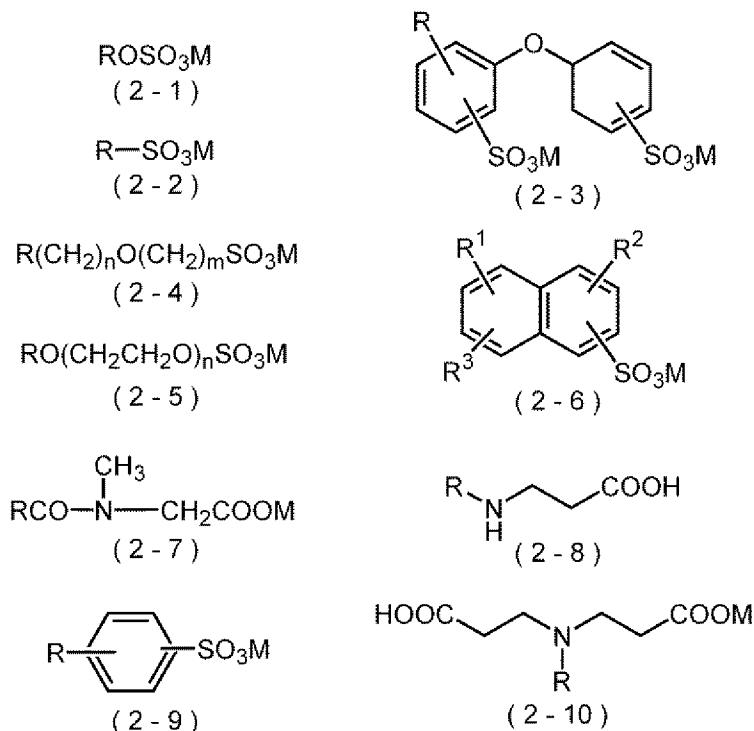
[0027] 本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液に含有されるノニオン界面活性剤

のHLB (Hydrophile-Lipophile Balance) 値は、8～20であることが好ましく、10～17であることがより好ましい。なお、HLB値は、グリフィンの式に則って計算したものである。HLB値が上記範囲内であると、界面活性剤自身が水溶性を有し、かつ、彫刻カスの疎水性物質との親和性も向上する。HLB値が8以上であると、界面活性剤の水溶性が十分であり、水への溶解性に優れる。一方、HLB値が20以下であると、彫刻カスの疎水性物質の分散性に優れる。

[0028] <アニオン界面活性剤>

本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液は、前記ノニオン界面活性剤とともにアニオン界面活性剤を併用することができ、また、アニオン界面活性剤を単独で用いることもできる。前記アニオン界面活性剤としては、下記式(2-1)～式(2-10)で表される化合物よりなる群から選ばれた化合物を含有することが好ましい。

[0029] [化5]



(式(2-1)～式(2-10)中、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を表し、式(2-1)～式(2-5)及び式(2-7)～式(2-10)

中、Rは炭素数6～20のアルキル基を表し、式(2-6)中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表し、 $R^1 \sim R^3$ のうちの少なくとも1つは炭素数1～8のアルキル基を表し、式(2-4)中、m及びnはそれぞれ独立に、1～10の整数を表し、式(2-5)中、nは1～10の整数を表す。)

[0030] 前記式(2-1)～式(2-5)及び式(2-7)～式(2-10)におけるRは炭素数6～20のアルキル基を表し、R中の炭素数は、8～18であることが好ましく、8～16であることがより好ましい。Rで表されるアルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していてもよい。

前記式(2-6)における $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表し、 $R^1 \sim R^3$ のうちの少なくとも1つは炭素数1～8のアルキル基を表す。式(2-6)における $R^1 \sim R^3$ が炭素数1～8のアルキル基を表す場合、 $R^1 \sim R^3$ 中の炭素数は、2～5であることが好ましく、3～4であることがより好ましい。 $R^1 \sim R^3$ で表されるアルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していてもよい。

[0031] 前記式(2-1)～式(2-10)におけるMはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を表す。アルカリ金属としては、例えば、Li、Na、Kが挙げられる。また、アルカリ土類金属としては、例えば、Mg、Caが挙げられる。Mがアルカリ土類金属である場合、式(2-1)～式(2-10)で表される化合物は二量体として存在する。

[0032] 前記式(2-4)におけるm及びnはメチレン基単位の繰り返し数を表し、前記式(2-5)におけるnはEO基単位の繰り返し数を表す。

式(2-4)におけるm及びnはそれぞれ独立に、1～10の整数を表し、1～6の整数であることが好ましく、1～4の整数であることがより好ましい。

式(2-5)におけるnは1～10の整数を表し、1～6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い。

[0033] 前記式(2-1)で表される化合物の具体例としては、Rが $C_{12}H_{25}$ 、Mが

N aである化合物が挙げられる。

前記式（２－２）で表される化合物の具体例としては、Rが $C_{12}H_{25}$ 、MがN aである化合物が挙げられる。

前記式（２－３）で表される化合物の具体例としては、Rが C_8H_{17} 、MがN aである化合物が挙げられる。

前記式（２－４）で表される化合物の具体例としては、Rが $C_{11}H_{23}$ 、MがN aであってm及びnがともに2である化合物が挙げられる。

前記式（２－５）で表される化合物の具体例としては、Rが C_8H_{17} 、MがN aであってnが2である化合物が挙げられる。

前記式（２－６）で表される化合物の具体例としては、 R^1 が C_4H_9 、 R^2 及び R^3 がともに水素原子、MがN aである化合物、 $R^1 \sim R^3$ がいずれも C_3H_7 、MがN aである化合物、 R^1 及び R^2 がともに C_4H_9 、 R^3 が水素原子、MがN aである化合物が挙げられる。

前記式（２－７）で表される化合物の具体例としては、Rが $C_{11}H_{23}$ 、MがN aである化合物が挙げられる。

前記式（２－８）で表される化合物の具体例としては、Rが $C_{12}H_{25}$ である化合物が挙げられる。

前記式（２－９）で表される化合物の具体例としては、Rが $C_{12}H_{25}$ 、MがN aである化合物が挙げられる。

前記式（２－１０）で表される化合物の具体例としては、Rが $C_{12}H_{25}$ 、MがN aである化合物が挙げられる。

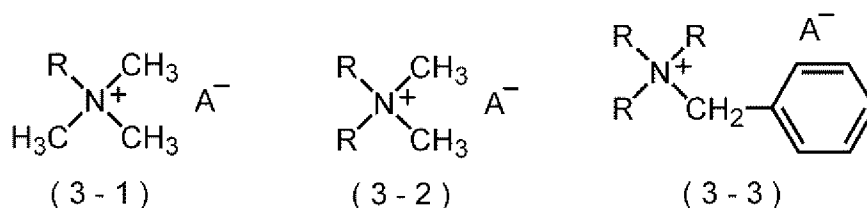
[0034] 本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液は、前記式（２－１）～式（２－１０）で表されるアニオン界面活性剤のうちのいずれか１種を単独で使用しても、２種以上を併用してもよい。

また、本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液における式（２－１）～式（２－１０）で表される化合物を含む、アニオン界面活性剤の総含有量は、0. 1～20重量%であることが好ましく、1～15重量%であることがより好ましく、3～12重量%であることが更に好ましい。

[0035] <カチオン界面活性剤>

本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液は、前記ノニオン界面活性剤とともにカチオン界面活性剤を併用することができ、また、カチオン界面活性剤を単独で用いることもできる。前記アニオン界面活性剤としては、下記式（３－１）～式（３－３）で表される化合物よりなる群から選ばれた化合物を含有することが好ましい。

[0036] [化6]



（式（３－１）～式（３－３）中、Rは炭素数６～２０のアルキル基を表し、A⁻はカウンターアニオンを表す。）

[0037] 前記式（３－１）～式（３－３）におけるRは炭素数６～２０のアルキル基を表し、R中の炭素数は、８～１６であることが好ましく、１２～１６であることがより好ましい。なお、分子内に複数のRが存在する式（３－２）及び式（３－３）の場合、複数存在するRは互いに同じでも異なってもよい。Rで表されるアルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していてもよい。

前記式（３－１）～式（３－３）におけるA⁻はカウンターアニオンを表し、例えば、ハロゲンイオンである。ハロゲンイオンとしては、例えば、C l⁻、B r⁻、I⁻が挙げられる。

[0038] 前記式（３－１）で表される化合物の具体例としては、RがC₁₂H₂₅、A⁻がC l⁻である化合物が挙げられる。

前記式（３－２）で表される化合物の具体例としては、RがC₁₂H₂₅、A⁻がC l⁻である化合物が挙げられる。

前記式（３－３）で表される化合物の具体例としては、RがC₈H₁₇、A⁻がC l⁻である化合物が挙げられる。

[0039] 本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液は、前記式（３－１）～式（３－３）で表されるカチオン界面活性剤のうちのいずれか１種を単独で使用しても、２種以上を併用してもよい。

また、本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液における式（３－１）～（３－３）で表される化合物を含む、カチオン界面活性剤の総含有量は、０．１～２０重量％であることが好ましく、１～１５重量％であることがより好ましく、３～１２重量％であることが更に好ましい。

[0040] 本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液は、主成分として水を含有することが好ましい。

[0041] 本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液は、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、グリコール系溶剤、及びグリコールエーテル系溶剤よりなる群から選択された少なくとも１種の溶剤を含有することが好ましい。このような溶剤を前記ノニオン界面活性剤とを併用することにより、さらにリンス性を向上することができる。また、溶剤を前記アニオン界面活性剤又はカチオン界面活性剤と併用してもよい。

なお、本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液は、前記溶剤、及び前記ノニオン界面活性剤、前記アニオン界面活性剤又は前記カチオン界面活性剤の両者を含有するのみならず、これら界面活性剤を含有せずに、前記溶剤を含有していてもよい。界面活性剤を含有しない場合においても、前記溶剤によりリンス性を向上することができる。

また、前記溶剤は１種を単独で使用しても、２種以上を併用してもよい。

[0042] 本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液に含有される溶剤としては、下記表１に示すＲ１－Ｒ２で表される溶剤Ｓ－１～Ｓ－４５が好ましく例示できる。これらの中でも、溶剤Ｓ－１、Ｓ－３、Ｓ－９、Ｓ－１０、Ｓ－１２、Ｓ－１７、Ｓ－２２、Ｓ－２８、Ｓ－２９、Ｓ－３４、Ｓ－３９、Ｓ－４１、Ｓ－４４がより好ましい。なお、下記表１に示す溶剤は、市販品として入手することが可能である。

[0043]

[表1]

溶剤No.	R1	R2	化合物名
S-1	HO	C ₂ H ₄ OH	エチレングリコール
S-2		(C ₂ H ₄ O) ₂ H	ジエチレングリコール
S-3		CH ₂ CH(CH ₃)OH	プロピレングリコール
S-4		(CH ₂ CH(CH ₃)O) ₂ H	ジプロピレングリコール
S-5	CH ₃ O-	H	メチルアルコール
S-6		C ₂ H ₄ OH	エチレングリコールモノメチルエーテル
S-7		(C ₂ H ₄ O) ₂ H	ジエチレングリコールモノメチルエーテル
S-8		CH ₂ CH(CH ₃)OH	プロピレングリコールモノメチルエーテル
S-9		(CH ₂ CH(CH ₃)O) ₂ H	ジプロピレングリコールモノメチルエーテル
S-10		(CH ₂ CH(CH ₃)O) ₃ H	トリプロピレングリコールモノメチルエーテル
S-11		C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ OH	3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール
S-12	C ₂ H ₄ O-	H	エチルアルコール
S-13		C ₂ H ₄ OH	エチレングリコールモノエチルエーテル
S-14		(C ₂ H ₄ O) ₂ H	ジエチレングリコールモノエチルエーテル
S-15		CH ₂ CH(CH ₃)OH	プロピレングリコールモノエチルエーテル
S-16		(CH ₂ CH(CH ₃)) ₂ OH	ジプロピレングリコールモノエチルエーテル
S-17	n-Pr-O-	H	n-プロピルアルコール
S-18		C ₂ H ₄ OH	エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル
S-19		(C ₂ H ₄ O) ₂ H	ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル
S-20		CH ₂ CH(CH ₃)OH	プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル
S-21		(CH ₂ CH(CH ₃)) ₂ OH	ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル
S-22	i-Pr-O-	H	イソプロピルアルコール
S-23		C ₂ H ₄ OH	エチレングリコールモノイソプロピルエーテル
S-24		(C ₂ H ₄ O) ₂ H	ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル
S-25		CH ₂ CH(CH ₃)OH	プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル
S-26		(CH ₂ CH(CH ₃)) ₂ OH	ジプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル
S-27	n-Bu-O-	H	n-ブチルアルコール
S-28		C ₂ H ₄ OH	エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル
S-29		(C ₂ H ₄ O) ₂ H	ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル
S-30		(C ₂ H ₄ O) ₃ H	トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル
S-31		CH ₂ CH(CH ₃)OH	プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル
S-32		(CH ₂ CH(CH ₃)) ₂ OH	ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル
S-33	i-Bu-O-	H	i-ブチルアルコール
S-34		C ₂ H ₄ OH	エチレングリコールモノイソブチルエーテル
S-35		(C ₂ H ₄ O) ₂ H	ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル
S-36		CH ₂ CH(CH ₃)OH	プロピレングリコールモノイソブチルエーテル
S-37		(CH ₂ CH(CH ₃)) ₂ OH	ジプロピレングリコールモノイソブチルエーテル
S-38	t-Bu-O-	H	t-ブチルアルコール
S-39		C ₂ H ₄ OH	エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル
S-40		(C ₂ H ₄ O) ₂ H	ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル
S-41		CH ₂ CH(CH ₃)OH	プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル
S-42		(CH ₂ CH(CH ₃)) ₂ OH	ジプロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル
S-43	n-Hex-O-	H	n-ヘキシルアルコール
S-44		C ₂ H ₄ OH	エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル
S-45		(C ₂ H ₄ O) ₂ H	ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル

[0044] 本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液における前記溶剤の含有量は、1～40重量%であることが好ましく、5～30重量%であることがより好ましく、10～25重量%であることが更に好ましい。

なお、前記溶剤と界面活性剤を併用する場合には、本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液における含有量は、1～40重量%であることが好ましく、3～30重量%であることがより好ましく、5～25重量%であることが更に好ましい。

[0045] 本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液のpHは、9以上であることが好ましく、9～14であることがより好ましく、9.5～13.5であることが更に好ましく、10.0～13.3であることが特に好ましく、10.0～12.5であることが最も好ましい。

本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液は、上記のpHとするために塩基性化合物を含有することが好ましく、水溶性の塩基性化合物を含有することがより好ましい。

塩基性化合物としては、特に制限はなく、公知の塩基性化合物を用いることができるが、無機の塩基性化合物であることが好ましく、アルカリ金属塩化合物、及び、アルカリ土類金属塩化合物であることがより好ましく、アルカリ金属水酸化物であることが更に好ましい。

塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム、同リチウム、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第三リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム及び同アンモニウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。

[0046] 本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液は、消泡剤を含有することが好ましい。

消泡剤としては、一般的なシリコン系の自己乳化型タイプ、乳化タイプ、界面活性剤ノニオン系のHLB (Hydrophile-Lipophile Balance) 値の5以

下等の化合物を使用することができる。シリコン消泡剤が好ましい。その中で乳化分散型及び可溶化型等がいずれも使用できる。

消泡剤として具体的には、例えば、T S A 7 3 1、T S A 7 3 9（以上、東レ・ダウコーニング（株）製）が挙げられる。

消泡剤の含有量は、レリーフ印刷版製版用リンス液中に、0.001～1.0重量%であることが好ましい。

[0047] 本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液は、必要に応じて、防腐剤、無機酸、及び／又は、キレート剤を含有していてもよい。

防腐剤、無機酸、及び、キレート剤としては、公知のものをを用いることができる。

[0048] （レリーフ印刷版の製版方法）

本発明のレリーフ印刷版の製版方法は、非エラストマーのバインダーポリマー、可塑剤、及び光熱変換剤を含有するレリーフ形成層を支持体上に有するレリーフ印刷版原版を準備する工程（以下、「準備工程」ともいう。）、レリーフ印刷版原版をレーザーを用いた露光により彫刻する工程（以下、「彫刻工程」ともいう。）、及び、彫刻により発生した彫刻カスをリンス液で除去する工程（以下、「リンス処理工程」ともいう。）、をこの順で有する。

[0049] ＜準備工程＞

本発明のレリーフ印刷版の製版方法は、レリーフ形成層を有するレリーフ印刷版原版を準備する工程（準備工程）を含む。

本発明のレリーフ印刷版の製版方法に用いることができるレリーフ形成層を有するレリーフ印刷版原版としては、特に制限はないが、レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版であることが好ましい。

本発明において「レリーフ形成層」は、彫刻可能な層をいい、例えば、架橋剤を使用する場合は、光又は熱により架橋された状態の層をいう。また、架橋剤を使用する場合、光又は熱により架橋される前の状態の層は、「未架橋のレリーフ形成層」という。

本発明において「レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版」とは、彫刻可能なレリーフ印刷版原版をいい、例えば、架橋剤を使用する場合は、樹脂組成物からなる架橋性を有するレリーフ形成層が、光又は熱により硬化された状態のものをいう。該印刷版原版をレーザー彫刻することにより「レリーフ印刷版」が作製される。

- [0050] 前記準備工程は、（Ａ）樹脂組成物を支持体上に塗設して未架橋のレリーフ形成層を形成する層形成工程、及び、前記未架橋のレリーフ形成層を光及び熱の少なくとも一方により架橋しレリーフ形成層を有するレリーフ印刷版原版を得る架橋工程、又は、（Ｂ）樹脂組成物を膜状に塗設して未架橋のレリーフ形成層を形成する工程、前記未架橋のレリーフ形成層を活性光線の照射及び加熱の少なくとも一方により架橋しレリーフ形成層を有するレリーフ印刷版原版を得る層形成工程、及び、未架橋のレリーフ形成層若しくは架橋後のレリーフ形成層の１つの面を硬化する架橋工程であることが好ましく、（Ａ）樹脂組成物を支持体上に塗設して未架橋のレリーフ形成層を形成する層形成工程、及び、前記未架橋のレリーフ形成層を光及び熱の少なくとも一方により架橋しレリーフ形成層を有するレリーフ印刷版原版を得る架橋工程であることがより好ましい。

また、塗設した未架橋のレリーフ形成層は、必要に応じて、乾燥させることが好ましい。なお、本発明において「塗設」とは、塗布して設けるだけでなく、流延して設ける意味も含む。

- [0051] 本発明に用いることができるレリーフ印刷版原版は、前述のように、架橋により硬化された状態のレリーフ形成層を有することが好ましい。このようなレリーフ形成層を得るためには、前記準備工程として、レリーフ印刷版原版における未架橋のレリーフ形成層を光及び／又は熱により架橋する工程を含むことが好ましい。

- [0052] 光は、レリーフ形成層全面に行うのが一般的である。光（「活性光線」ともいう。）としては可視光、紫外光あるいは電子線が挙げられるが、紫外光が最も一般的である。レリーフ形成層の支持体側を裏面とすれば、表面に光

を照射するだけでもよいが、支持体が活性光線を透過する透明なフィルムならば、更に裏面からも光を照射することが好ましい。表面からの照射は、保護フィルムが存在する場合、これを設けたまま行ってもよいし、保護フィルムを剥離した後に行ってもよい。酸素の存在下では重合阻害が生じる恐れがあるので、レリーフ形成層に塩化ビニルシートを被せて真空引きした上で、活性光線の照射を行ってもよい。

[0053] レリーフ形成層が熱重合開始剤を含有する場合には（光重合開始剤が熱重合開始剤にもなり得る。）、レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版を加熱することで、レリーフ形成層を架橋することができる（熱により架橋する工程）。加熱手段としては、印刷版原版を熱風オーブンや遠赤外オーブン内で所定時間加熱する方法や、加熱したロールに所定時間接する方法が挙げられる。

[0054] レリーフ形成層の架橋方法としては、レリーフ形成層を表面から内部まで均一に硬化（架橋）可能という観点で、熱による架橋の方が好ましい。

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

[0055] また、本発明のレリーフ印刷版の製版方法は、前記準備工程が、水酸基（ $-OH$ ）を有するポリマー及び後述する式（I）で表される基を有する化合物を少なくとも含む樹脂組成物を支持体上に塗設して未架橋のレリーフ形成層を形成する工程、及び、前記未架橋のレリーフ形成層を光及び／又は熱により架橋しレリーフ形成層を有するレリーフ印刷版原版を得る工程であることが特に好ましい。

上記工程により、アルコキシシリル基等の式（I）で表される基を有するバインダーを含有するレリーフ形成層を有するレリーフ印刷版原版を容易に得ることができる。

また、前記未架橋のレリーフ形成層を光により架橋する場合は、前記樹脂組成物には、後述する光熱変換剤を含有していることが好ましい。

また、前記樹脂組成物には、耐刷性向上の観点から、後述する重合性化合

物を含有していることが好ましい。

[0056] レリーフ形成層が光重合開始剤を含有する場合には、光重合開始剤のトリガーとなる活性光線をレリーフ形成層に照射することで、レリーフ形成層を架橋することができる。

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

[0057] 前記架橋工程が、光により架橋する工程である場合は、活性光線を照射する装置が比較的高価であるものの、印刷版原版が高温になることがないので、印刷版原版の原材料の制約がほとんどない。

前記架橋工程が、熱により架橋する工程である場合には、特別高価な装置を必要としない利点があるが、印刷版原版が高温になるので、高温で柔軟になる熱可塑性ポリマーは加熱中に変形する可能性がある等、使用する原材料は慎重に選択する必要がある。

熱架橋の際には、熱重合開始剤を加え得る。熱重合開始剤としては、遊離基重合 (free radical polymerization) 用の商業的な熱重合開始剤として使用され得る。このような熱重合開始剤としては、例えば、適当な過酸化物、ヒドロペルオキシド又はアゾ基を含む化合物が挙げられる。代表的な加硫剤も架橋用に使用できる。熱架橋性 (heat-curable) の樹脂、例えばエポキシ樹脂、を架橋成分として層に加えることにより熱架橋も実施され得る。

[0058] 前記架橋工程におけるレリーフ形成層の架橋方法としては、レリーフ形成層を表面から内部まで均一に硬化（架橋）可能という観点で、熱による架橋の方が好ましい。

レリーフ形成層を架橋することで、第1にレーザー彫刻後形成されるレリーフがシャープになり、第2にレーザー彫刻の際に発生する彫刻カスの粘着性が抑制されるという利点がある。未架橋のレリーフ形成層をレーザー彫刻すると、レーザー照射部の周辺に伝播した余熱により、本来意図していない部分が溶融、変形しやすく、シャープなレリーフ層が得られない場合がある。また、素材の一般的な性質として、低分子なものほど固形ではなく液状になり、すなわち粘着性が強くなる傾向がある。レリーフ形成層を彫刻する際に発生する彫刻カスは、低分子の材料を多く用いるほど粘着性が強くなる傾向がある。低分子である重合性化合物は架橋することで高分子になるため、発生する彫刻カスは粘着性が少なくなる傾向がある。

[0059] <彫刻工程>

本発明のレリーフ印刷版の製版方法は、レリーフ印刷版原版を露光により彫刻する工程（彫刻工程）を含む。

前記彫刻工程は、後述する特定のレーザーにより、形成したい画像に対応したレーザー光を照射してレリーフを形成し、印刷用のレリーフ層を形成することが好ましい。

具体的には、架橋されたレリーフ形成層に対して形成したい画像に対応したレーザー光を照射して彫刻を行うことによりレリーフ層を形成する。好ましくは、形成したい画像のデジタルデータを元にコンピューターでレーザーヘッドを制御し、レリーフ形成層に対して走査照射する工程が挙げられる。赤外レーザーが照射されると、レリーフ形成層中の分子が分子振動し、熱が発生する。赤外レーザーとして炭酸ガスレーザーやYAGレーザーのような高出力のレーザーを用いると、レーザー照射部分に大量の熱が発生し、感光層中の分子は分子切断あるいはイオン化されて選択的な除去、すなわち彫刻がなされる。このとき、レリーフ形成層中の光熱変換剤によっても露光領域

が発熱するため、この光熱変換剤により発生した熱もまた、この除去性を促進する。

レーザー彫刻の利点は、彫刻深さを任意に設定できるため、構造を3次的に制御することができる点である。例えば、微細な網点を印刷する部分は浅くあるいはショルダーをつけて彫刻することで、印圧でレリーフが転倒しないようにすることができ、細かい抜き文字を印刷する溝の部分は深く彫刻することで、溝にインキが埋まりにくくなり、抜き文字つぶれを抑制することが可能となる。

中でも、光熱変換剤の極大吸収波長に対応した赤外レーザーで彫刻する場合に、前述の光熱変換剤からの発熱が効率よく行われるために、より高感度かつシャープなレリーフ層が得られる。

彫刻に用いられる赤外レーザーとしては、生産性、コスト等の面から、炭酸ガスレーザー又は半導体レーザーが好ましく用いられ、中でも、以下に詳述するファイバー付き半導体赤外線レーザーが特に好ましく用いられる。

[0060] 一般に、半導体レーザーは、CO₂レーザーに比べレーザー発振が高効率かつ安価で小型化が可能である。また、小型であるためアレイ化が容易である。ビーム径の制御は、結像レンズ、特定の光ファイバーを用いて行われる。ファイバー付き半導体レーザーは、さらに光ファイバーを取り付けることで効率よくレーザー光を出力できるため本発明における画像形成には有効である。さらに、ファイバーの処理によりビーム形状を制御できる。例えば、ビームプロファイルはトップハット形状とすることができ安定に版面にエネルギーを与えることができる。半導体レーザーの詳細は、「レーザーハンドブック第2版」レーザー学会編、実用レーザー技術 電子通信学会 等に記載されている。

また、レリーフ印刷版原版を用いたレリーフ印刷版の製造方法に好適に使用し得るファイバー付き半導体レーザーを備えた製版装置は、本願出願人が提出した特願2008-15460号明細書、特願2008-58160号明細書に詳細に記載され、これをレリーフ印刷版の製版に使用することがで

きる。

- [0061] レーザー彫刻に用いる半導体レーザーとしては、波長が700nm～1,300nmのものが好ましく、800nm～1,200nmのものがより好ましく、860nm～1,200nmのものが更に好ましく、900nm～1,100nmであるものが特に好ましい。

GaAsのバンドギャップが室温で860nmであるため、860nm未満の領域では、一般的に、活性層がAlGaAs系のものが好ましく用いられる。一方、860nm以上では半導体活性層材料がInGaAs系のものが用いられる。一般にAlは酸化されやすいためInGaAs系材料を活性層に持つ半導体レーザーの方がAlGaAs系より信頼性が高いため860nm～1,200nmが好ましい。

さらに実用的な半導体レーザーとしては、活性層材料のみならずクラッド材料の組成なども考慮すると、InGaAs系材料を活性層に持つ半導体レーザーでは、更に好ましい態様としては、波長が900nm～1,100nmの範囲において、より高出力で高信頼なものが得られやすい。従って波長900nm～1,100nmのInGaAs系の材料を活性層に持つファイバー付き半導体レーザーを用いることにより、低コスト、高生産性を達成し易い。

安価及び高生産であり、かつ、画質の良好なレーザー彫刻レリーフ印刷システムを実現するためには、後述するようなレーザー彫刻用樹脂組成物を用いたレリーフ形成層を備えたレリーフ印刷版原版を用いるとともに、前記の如き特定波長の半導体レーザーであって、かつ、ファイバー付き半導体レーザーを用いることが好ましい。

- [0062] ファイバー付き半導体レーザーを用いることで、彫刻したい形状の制御において、ファイバー付き半導体レーザーのビーム形状を変化させたり、ビーム形状を変化させずにレーザーに供給するエネルギー量を変化させたりすることで彫刻領域の形状を変化させることが可能となるという利点をも有するものである。

[0063] 本発明のレリーフ印刷版の製版方法は、前記彫刻カスが、下記式（I）で表される基を有するポリマー（化合物）を含有することが好ましい。すなわち、前記レリーフ形成層を形成するレーザー彫刻用樹脂組成物、及びこれにより形成されたレリーフ形成層が、下記式（I）で表される基を有する化合物を含有することが好ましい。



（式（I）中、 R^1 は OR^3 又はハロゲン原子を表し、 M は Si 、 Ti 又は Al を表し、 M が Si であるとき n は2であり、 M が Ti であるとき n は2であり、 M が Al であるとき n は1であり、 n 個ある R^2 はそれぞれ独立に炭化水素基、 OR^3 又はハロゲン原子を表し、 R^3 は水素原子又は炭化水素基を表し、 $*$ は、他の構造との結合位置を表す。）

前記式（I）で表される基は、 M が Si であって、下記式（i）で表される基であることが好ましい。



（式（i）中、2個ある R^2 はそれぞれ独立に炭化水素基、 OR^3 又はハロゲン原子を表し、 R^3 は水素原子又は炭化水素基を表し、 $*$ は、他の構造との結合位置を表す。）

前記式（I）で表される基を有するポリマーにおける $R^1 \sim R^3$ 、 n 及び M は、後述する式（I）で表される基を有する化合物における $R^1 \sim R^3$ 、 n 及び M と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0064] <リンス処理工程>

本発明のレリーフ印刷版の製版方法は、彫刻により発生した彫刻カスをリンス液で除去する工程（リンス処理工程）を含む。

前記リンス処理工程におけるリンス液は、本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液を使用する。

彫刻された直後のレリーフ印刷版は、表面に彫刻カスが付着している。前記リンス処理工程においては、本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液により前記彫刻カスの除去を行う。

リンス液の使用量は、少なくとも版全体が液で覆われる必要がある。使用量は、版によっても異なるが、 $10\text{ mL}/\text{m}^2$ 以上であることが好ましく、 $50\text{ mL}/\text{m}^2$ 以上であることがより好ましく、 $70\text{ mL}/\text{m}^2$ 以上であることが更に好ましい。また、リンス液の使用量は、処理液量のコストの点から、 $70\sim 500\text{ mL}/\text{m}^2$ であることが特に好ましい。

前記リンス処理工程におけるリンスを行う手段としては、特に制限はないが、リンス液で単に洗浄する方法、高圧リンス液をスプレー噴射する方法、感光性樹脂凸版の現像機として公知のバッチ式あるいは搬送式のブラシ式洗い出し機で、彫刻表面を主にリンス液の存在下でブラシ擦りする方法などが挙げられる。

また、リンス作業は、手作業で行ってもよく、市販されている洗浄装置などの製版装置を用いてもよい。洗浄装置で処理する場合には、洗浄装置内のタンクにリンス液を仕込んで処理することができる。この場合、タンク容量に合わせて液を仕込み、処理を行う。洗浄装置としては、日本電子精機（株）のJOW-1824-WFなどを用いることができる。

[0065] また、本発明のレリーフ印刷版の製版方法では、必要に応じて下記乾燥工程、及び／又は、後架橋工程を含んでもよい。

乾燥工程：彫刻されたレリーフ層を乾燥する工程。

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

本発明のレリーフ印刷版の製版方法は、彫刻されたレリーフ形成層を乾燥してリンス液を揮発させる工程を含むことが好ましい。

本発明のレリーフ印刷版の製版方法は更に、必要に応じて、レリーフ形成層を更に架橋させる工程を含んでもよい。後架橋工程を行うことにより、彫刻によって形成されたレリーフをより強固にすることができる。

また、後架橋工程を含む場合は、使用したレリーフ印刷版原版が、架橋により硬化された状態のレリーフ形成層を有するものであることが好ましい。

[0066] <レリーフ印刷版原版>

本発明に用いることができるレリーフ印刷版原版は、非エラストマーのバインダーポリマー、可塑剤、及び光熱変換剤を含有するレリーフ形成層を支持体上に有するものであれば特に制限はなく、公知のレリーフ印刷版原版を用いることができるが、レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版であることが好ましく、レーザー彫刻用樹脂組成物からなるレリーフ形成層を有するものであることがより好ましい。また、前記レリーフ形成層は、架橋構造を有することが好ましく、また、熱及び／又は光により架橋させた層であることが好ましい。

前記レリーフ形成層は、特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、後述するレーザー彫刻用樹脂組成物からなる層、又は、後述するレーザー彫刻用樹脂組成物を硬化した層であることが好ましい。また、レリーフ形成層は、支持体上に設けられることが好ましい。

[0067] レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版は、必要により更に、支持体とレリーフ形成層との間に接着層を、また、レリーフ形成層上にスリップコート層、保護フィルムを有していてもよい。

なお、レリーフ形成層は、例えば、塗布液組成物を用い、これをシート状あるいはスリーブ状に成形することで形成することができる。塗布液組成物としては、後述するレーザー彫刻用樹脂組成物が好ましく例示できる。

[0068] <支持体>

本発明に用いることができるレリーフ印刷版原版は、支持体を有していてもよい。

レリーフ印刷版原版における支持体に使用する素材は、特に限定されないが、寸法安定性の高いものが好ましく使用され、例えば、スチール、ステンレス、アルミニウムなどの金属、ポリエステル樹脂（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。支持体としては、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。支持体の形態は、レリーフ形成層がシート状であるかスリーブ状であるかによって決定される。

また、架橋性のレーザー彫刻用樹脂組成物を塗布し、裏面（レーザー彫刻を行う面と反対面であり、円筒状のものも含む。）から光又は熱などで硬化させて作製されたレーザー彫刻用レリーフ印刷版原版においては、硬化したレーザー彫刻用樹脂組成物の裏面側が支持体として機能するため、必ずしも支持体は必須ではない。

[0069] <接着層>

レリーフ形成層と支持体との間には、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。接着層に使用することができる材料（接着剤）としては、例えば、I. Skeist 編、「Handbook of Adhesives」、第2版（1977）に記載のものをを用いることができる。

[0070] <保護フィルム、スリップコート層>

レリーフ形成層表面への傷・凹み防止の目的で、レリーフ形成層表面に保護フィルムを設けてもよい。保護フィルムの厚さは、25～500 μm が好ましく、50～200 μm がより好ましい。保護フィルムは、例えば、PET（ポリエチレンテレフタレート）のようなポリエステル系フィルム、PE（ポリエチレン）やPP（ポリプロピレン）のようなポリオレフィン系フィルムを用いることができる。またフィルムの表面はマット化されていてもよい。レリーフ形成層上に保護フィルムを設ける場合、保護フィルムは剥離可能でなければならない。

[0071] 保護フィルムが剥離不可能な場合や、逆にレリーフ形成層に接着しにくい場合には、両層間にスリップコート層を設けてもよい。スリップコート層に使用される材料は、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、部分鹸化ポリビニルアルコール、ヒドロシキアルキルセルロース、アルキルセルロース、ポリアミド樹脂など、水に溶解又は分散可能で、粘着性の少ない樹脂を主成分とすることが好ましい。

[0072] レリーフ印刷版原版の作製方法ー

次に、レリーフ印刷版原版の作製方法について説明する。

レリーフ印刷版原版におけるレリーフ形成層の形成は、特に限定されるものではないが、例えば、レリーフ形成層用塗布液組成物（レーザー彫刻用樹脂組成物を含有）を調製し、このレリーフ形成層用塗布液組成物から溶媒を除去した後に、支持体上に溶融押し出しする方法が挙げられる。あるいはレリーフ形成層用塗布液組成物を、支持体上に流延し、これをオーブン中で乾燥して塗布液組成物から溶媒を除去する方法でもよい。

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

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

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

[0073] レリーフ形成層用塗布液組成物は、例えば、バインダーポリマー、光熱変換剤、可塑剤を適当な溶媒に溶解させ、次いで、重合性化合物及び重合開始剤を溶解させることによって製造できる。溶媒成分のほとんどは、レリーフ印刷版原版を製造する段階で除去する必要があるので、溶媒としては揮発しやすい低分子アルコール（例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル）等を用い、かつ温度を調整するなどして溶媒の全添加量をできるだけ少なく抑えることが好ましい。

[0074] ここで、本発明において、レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版といった場合、前述のように、レリーフ形成層が架橋された状態までを指す。レリーフ形成層を架橋する方法には、レリーフ形成層を活性光線の照射及び／又は加熱により架橋する工程を行うことが好ましい。

また、ここでいう「架橋」とは、ポリマー同士を連結する架橋反応を含む概念であり、また、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物同士の重合反応やポリマーと重合性化合物の反応によるレリーフ形成層の硬化反応をも含む概念である。

[0075] レリーフ印刷版原版におけるレリーフ形成層の厚さは、0.05mm以上1.0mm以下が好ましく、0.05mm以上7mm以下がより好ましく、0.05mm以上3mm以下が特に好ましい。

[0076] また、レリーフ印刷版が有するレリーフ層のショアA硬度は、50°以上90°以下であることが好ましい。

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

なお、本明細書におけるショアA硬度は、25℃50%RHにおいて、測定対象の表面に圧子（押針又はインデンタと呼ばれる。）を押し込み変形させ、その変形量（押し込み深さ）を測定して、数値化するデュロメータ（スプリング式ゴム硬度計）により測定した値である。

[0077] 本発明のレリーフ印刷版の製版方法で製造されたレリーフ印刷版は、凸版用印刷機による油性インキやUVインキでの印刷が可能であり、また、フレキソ印刷機によるUVインキでの印刷も可能である。

[0078] <レーザー彫刻用樹脂組成物>

本発明に用いることができるレーザー彫刻用樹脂組成物（以下、単に「樹脂組成物」ともいう。）は、非エラストマーのバインダーポリマー、可塑剤、及び光熱変換剤を少なくとも含有する。

[0079] 前記樹脂組成物の適用態様として、具体的には、レーザー彫刻により画像形成を行う画像形成材料の画像形成層、凸状のレリーフ形成をレーザー彫刻により行う印刷版原版のレリーフ形成層、凹版、孔版、スタンプ等が挙げら

れるが、これらに限定されるものではない。

以下、レーザー彫刻用樹脂組成物の構成要素について説明する。

[0080] [バインダーポリマー]

前記レーザー彫刻用樹脂組成物は、バインダーポリマー（以下、「バインダー」ともいう。）を含有することが好ましい。

本発明のレリーフ印刷版製版用リンス液は、非エラストマーのバインダーを含有するレリーフ形成層をレーザー彫刻した際に発生する彫刻カスを除去するのに好適であり、レーザー彫刻用樹脂組成物に含有されるバインダーは、非エラストマーであることが好ましい。以下では、本発明を適用し得るバインダー一般について説明した後、本発明において好ましく用いられるバインダーについて説明する。

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

バインダーとしては、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、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、ポリカーボネート樹脂、ヒドロキシエチレン単位を含む親水性ポリマー、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から選択して用いることができる。

[0081] 例えば、レーザー彫刻感度の観点からは、露光あるいは加熱により熱分解する部分構造を含むポリマーが好ましい。このようなポリマーは、特開２００８－１６３０８１号公報の段落００３８に記載されているものが好ましく挙げられる。また、例えば、柔軟で可撓性を有する膜形成が目的とされる場合には、軟質樹脂や熱可塑性エラストマーが選択される。特開２００８－１６３０８１号公報の段落００３９～００４０に詳述されている。さらに、レ

レーザー彫刻用樹脂組成物を、レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版におけるレリーフ形成層に適用する場合であれば、レリーフ形成層用組成物の調製の容易性、得られたレリーフ印刷版における油性インクに対する耐性向上の観点から、親水性又は親アルコール性ポリマーを使用することが好ましい。親水性ポリマーとしては、特開2008-163081号公報の段落0041に詳述されているものを使用することができる。

[0082] 加えて、加熱や露光により硬化させ、強度を向上させる目的に使用する場合には、分子内に炭素-炭素不飽和結合をもつポリマーが好ましく用いられる。

このようなバインダーとして、主鎖に炭素-炭素不飽和結合を含むポリマーとしては、例えば、SB（ポリスチレン-ポリブタジエン）、SBS（ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン）、SIS（ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレン）、SEBS（ポリスチレン-ポリエチレン/ポリブチレン-ポリスチレン）等が挙げられる。

側鎖に炭素-炭素不飽和結合をもつポリマーとしては、前記ポリマーの骨格に、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基、ビニルエーテル基のような炭素-炭素不飽和結合を側鎖に導入することで得られる。ポリマー側鎖に炭素-炭素不飽和結合を導入する方法は、（１）重合性基に保護基を結合させてなる重合性基前駆体を有する構造単位をポリマーに共重合させ、保護基を脱離させて重合性基とする方法、（２）水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシ基などの反応性基を複数有する高分子化合物を作製し、これらの反応性基と反応する基及び炭素-炭素不飽和結合を有する化合物を高分子反応させて導入する方法など、公知の方法をとることができる。これらの方法によれば、高分子化合物中への不飽和結合、重合性基の導入量を制御することができる。

[0083] バインダーとしては、水酸基（-OH）を有するポリマー（以下、「特定ポリマー」ともいう。）を用いることが特に好ましい。特定ポリマーの骨格としては、特に限定されないが、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ヒドロキシ

エチレン単位を含む親水性ポリマー、ポリビニルアセタール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂が好ましい。

水酸基を有するアクリル樹脂の合成に用いられるアクリル単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類（メタ）アクリルアミド類であって分子内にヒドロキシ基を有するものが好ましい。このような単量体の具体例としては例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらと公知の（メタ）アクリル系モノマーやビニル系モノマーとを重合させた共重合体を好ましく用いることができる。

特定ポリマーとして、ヒドロキシ基を側鎖に有するエポキシ樹脂を用いることも可能である。好ましい具体例としては、ビスフェノールＡとエピクロヒドリンとの付加物を原料モノマーとして重合して得られるエポキシ樹脂が好ましい。

ポリエステル樹脂としては、ポリ乳酸などのヒドロキシルカルボン酸ユニットからなるポリエステル樹脂を好ましく用いることができる。このようなポリエステル樹脂としては、具体的には、ポリヒドロキシアルカノエート（PHA）、乳酸系ポリマー、ポリグリコール酸（PGA）、ポリカプロラクトン（PCL）、ポリ（ブチレンコハク酸）、これらの誘導体又は混合物よりなる群から選択されるものが好ましい。

[0084] 特定ポリマーとしては、前記化合物（I）と反応し得る原子及び／又は基を有するポリマーであることが好ましく、前記化合物（I）と反応し得る原子及び／又は基を有するポリマーであり、水不溶、かつ、炭素数１～４のアルコールに可溶のバインダーポリマーであることがより好ましい。

前記化合物（I）と反応し得る原子及び／又は基としては特に限定されないが、エチレン性不飽和結合、エポキシ基、アミノ基、（メタ）アクリロイル基、メルカプト基、ヒドロキシ基が例示され、これらの中でも、ヒドロキシ基が好ましく例示される。

[0085] 本発明における特定ポリマーとして、水性インキ適性とUVインキ適性を両立しつつ、かつ彫刻感度が高く皮膜性も良好であるという観点で、ポリビニルブチラル（PVB）、側鎖にヒドロキシル基を有するアクリル樹脂及び側鎖にヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂等が好ましく例示される。

[0086] 本発明に用いることができる特定ポリマーは、本発明においてレリーフ形成層を構成するレーザー彫刻用樹脂組成物の好ましい併用成分である、後述する700～1,300nmの波長の光を吸収可能な光熱変換剤と組み合わせた場合に、ガラス転移温度（ T_g ）が20℃以上のものとすることで、彫刻感度が向上するため、特に好ましい。このようなガラス転移温度を有するポリマーを、以下、非エラストマーと称する。すなわち、エラストマーとは、一般的に、ガラス転移温度が常温以下のポリマーであるとして学術的に定義されている（科学大辞典 第2版、編者 国際科学振興財団、発行 丸善株式会社、P154参照）。従って、非エラストマーとはガラス転移温度が常温を超える温度であるポリマーを指す。特定ポリマーのガラス転移温度の上限には制限はないが、200℃以下であることが取り扱い性の観点から好ましく、25℃以上120℃以下であることがより好ましい。

[0087] ガラス転移温度が室温（20℃）以上のポリマーを用いる場合、特定ポリマーは常温ではガラス状態をとるが、このためゴム状態をとる場合に比較して、熱的な分子運動はかなり抑制された状態にある。レーザー彫刻においては、レーザー照射時に、赤外線レーザーが付与する熱に加え、所望により併用される光熱変換剤の機能により発生した熱が、周囲に存在する特定ポリマーに伝達され、これが熱分解、消散して、結果的に彫刻されて凹部が形成される。

特定ポリマーを用いた場合、特定ポリマーの熱的な分子運動が抑制された状態の中に光熱変換剤が存在すると特定ポリマーへの熱伝達と熱分解が効果的に起こるものと考えられ、このような効果によって彫刻感度がさらに増大したものと推定される。

[0088] 本発明において好ましく用いられる非エラストマーであるポリマーの具体

例を、以下に例示する。

[0089] (1) ポリビニルアセタール及びその誘導体

ポリビニルアセタールは、ポリビニルアルコール（ポリ酢酸ビニルを鹸化して得られる。）を環状アセタール化することにより得られる化合物である。また、ポリビニルアセタール誘導体は、前記ポリビニルアセタールを変性させたり、他の共重合成分を加えたものである。

ポリビニルアセタール中のアセタール含量（原料の酢酸ビニルモノマーの総モル数を100%とし、アセタール化されるビニルアルコール単位のモル%）は、30～90%が好ましく、50～85%がより好ましく、55～78%が特に好ましい。

ポリビニルアセタール中のビニルアルコール単位としては、原料の酢酸ビニルモノマーの総モル数に対して、10～70モル%が好ましく、15～50モル%がより好ましく、22～45モル%が特に好ましい。

また、ポリビニルアセタールは、その他の成分として、酢酸ビニル単位を有していてもよく、その含量としては0.01～20モル%が好ましく、0.1～10モル%が更に好ましい。ポリビニルアセタール誘導体は、さらに、その他の共重合単位を有していてもよい。

ポリビニルアセタールとしては、ポリビニルブチラール、ポリビニルプロピラール、ポリビニルエチラール、ポリビニルメチラールなどが挙げられる。中でも、ポリビニルブチラール（PVB）が好ましい。

ポリビニルブチラールは、通常、ポリビニルアルコールをブチラール化して得られるポリマーである。また、ポリビニルブチラール誘導体を用いてもよい。

ポリビニルブチラール誘導体の例として、水酸基の少なくとも一部をカルボキシル基等の酸基に変性した酸変性PVB、水酸基の一部を（メタ）アクリロイル基に変性した変性PVB、水酸基の少なくとも一部をアミノ基に変性した変性PVB、水酸基の少なくとも一部にエチレングリコールやプロピレングリコール及びこれらの複量体を導入した変性PVB等が挙げられる。

ポリビニルアセタールの分子量としては、彫刻感度と皮膜性のバランスを保つ観点で、重量平均分子量として5,000~800,000であることが好ましく、より好ましくは8,000~500,000である。さらに、彫刻カスのリンス性向上の観点からは、50,000~300,000であることが特に好ましい。

[0090] 以下、ポリビニルアセタールの特に好ましい例として、ポリビニルブチラール（PVB）及びその誘導体を挙げて説明するが、これに限定されない。

PVBとしては、市販品としても入手可能であり、その好ましい具体例としては、アルコール溶解性（特にエタノール溶解性）の観点で、積水化学工業（株）製の「エスレックB」シリーズ、「エスレックK（KS）」シリーズ、電気化学工業（株）製の「デンカブチラール」が好ましい。更に好ましくは、アルコール溶解性（特にエタノール）の観点で積水化学工業（株）製の「エスレックB」シリーズと電気化学工業（株）製の「デンカブチラール」であり、特に好ましくは積水化学工業（株）製の「エスレックB」シリーズでは、「BL-1」、「BL-1H」、「BL-2」、「BL-5」、「BL-S」、「BX-L」、「BM-S」、「BH-S」、電気化学工業（株）製の「デンカブチラール」では「#3000-1」、「#3000-2」、「#3000-4」、「#4000-2」、「#6000-C」、「#6000-EP」、「#6000-CS」、「#6000-AS」である。

PVBを特定ポリマーとして用いてレリーフ形成層を製膜する際には、溶媒に溶かした溶液をキャストし乾燥させる方法が、膜の表面の平滑性の観点で好ましい。

[0091] 上記ポリビニルアセタール及びその誘導体のほか、特定ポリマーとしては、公知のアクリル単量体を用いて得るアクリル樹脂であって、分子内にヒドロキシル基を有するものを用いることもできる。また、特定ポリマーとして、フェノール類とアルデヒド類を酸性条件下で縮合させた樹脂であるノボラック樹脂を用いることもできる。また、特定ポリマーとして、ヒドロキシル基を側鎖に有するエポキシ樹脂を用いることも可能である。

[0092] 特定ポリマーの中でも、レリーフ形成層としたときのリンス性及び耐刷性の観点でポリビニルブチラール及びその誘導体が特に好ましい。

本発明における特定ポリマーに含まれるヒドロキシル基の含有量は、前記いずれの態様のポリマーにおいても、0.1～15mmol/gであることが好ましく、0.5～7mmol/gであることがより好ましい。

樹脂組成物には特定バインダーポリマーを1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明に用いることができるバインダーの重量平均分子量（GPC測定によるポリスチレン換算）は5,000～1,000,000であることが好ましく、8,000～750,000であることが更に好ましく、10,000～500,000であることが最も好ましい。

本発明に用いることができる樹脂組成物における特定ポリマーの好ましい含有量は、塗膜の形態保持性と耐水性と彫刻感度をバランスよく満足する観点で、全固形分中、2～95重量%であることが好ましく、より好ましくは5～80重量%、特に好ましくは10～60重量%である。

[0093] [併用ポリマー]

レーザー彫刻用樹脂組成物には、上記特定ポリマーに加え、ヒドロキシル基を有しないポリマーなど特定ポリマーに包含されない公知のポリマーを併用することができる。以下、このようなポリマーを併用ポリマーともいう。

併用ポリマーは、前記特定ポリマーとともに、レーザー彫刻用樹脂組成物に含有される主成分を構成するものであり、特定ポリマーに包含されない一般的な高分子化合物を適宜選択し、1種又は2種以上を併用して用いることができる。特に、レリーフ形成版原版を印刷版原版に用いる際は、レーザー彫刻性、インキ受与性、彫刻カス分散性などの種々の性能を考慮して選択することが必要である。

併用ポリマーとしては、例えば、バインダーとして前述したポリマーのうち、ヒドロキシル基を有さず特定ポリマーに包含されないポリマーなどから選択して用いることができる。

[0094] 本発明における併用ポリマーの重量平均分子量（GPC測定によるポリスチレン換算）は、0.5万～50万が好ましい。重量平均分子量が0.5万以上であれば、単体樹脂としての形態保持性に優れ、50万以下であれば、水など溶媒に溶解しやすくレリーフ形成層を調製するのに好都合である。併用ポリマーの重量平均分子量は、より好ましくは1万～40万、特に好ましくは1.5万～30万である。

[0095] ポリマー（バインダーポリマー）の総含有量（特定ポリマーと併用ポリマーとの合計含有量）は、レーザー彫刻用樹脂組成物の固形分全重量に対し、5～95重量%が好ましく、15～80重量%がより好ましく、20～65重量%が更に好ましい。

例えば、レーザー彫刻用樹脂組成物をレリーフ印刷版原版のレリーフ形成層に適用した場合、バインダーポリマーの含有量を5重量%以上とすることで、得られたレリーフ印刷版を印刷版として使用するに足る耐刷性が得られ、また、95重量%以下とすることで、他成分が不足することがなく、レリーフ印刷版をフレキシ印刷版とした際においても印刷版として使用するに足る柔軟性を得ることができる。

[0096] [可塑剤]

レーザー彫刻用樹脂組成物は、可塑剤を含有する。

可塑剤は、レーザー彫刻用樹脂組成物により形成された膜を柔軟化する作用を有するものであり、ポリマーに対して相溶性のよいものである必要がある。

可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、クエン酸トリブチル等や、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール（モノオール型やジオール型）、ポリプロピレングリコール（モノオール型やジオール型）などが好ましく用いられる。

[0097] [光熱変換剤]

前記レリーフ形成層は、光熱変換剤を含有する。

また、前記レーザー彫刻用樹脂組成物は、光熱変換剤を含有することが好

ましい。

光熱変換剤は、レーザーの光を吸収し発熱することで、レーザー彫刻用樹脂組成物の硬化物の熱分解を促進すると考えられる。ゆえに、彫刻に用いるレーザー波長の光を吸収する光熱変換剤を選択することが好ましい。

- [0098] 波長700nm～1,300nmの赤外線を発するレーザー（YAGレーザー、半導体レーザー、ファイバーレーザー、面発光レーザー等）を光源としてレーザー彫刻に用いる場合には、本発明におけるレリーフ形成層は、700nm～1,300nmの波長の光を吸収可能な光熱変換剤を含有することが好ましい。

本発明における光熱変換剤としては、種々の染料及び／又は顔料が用いられる。

前記光熱変換剤は、800nm～1,200nmに吸収を有する顔料及び染料から選択される1種以上の光熱変換剤であることがより好ましい。

また、前記光熱変換剤は、顔料であることが好ましい。

- [0099] 光熱変換剤のうち、染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、700nm～1,300nmに極大吸収波長を有するものが挙げられ、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、ジインモニウム化合物、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。特に、ヘプタメチンシアニン色素等のシアニン系色素、ペンタメチンオキソノール色素等のオキソノール系色素、フタロシアニン系色素が好ましく用いられる。例えば、特開2008-63554号公報の段落0124～0137に記載の染料を挙げることができる。

- [0100] 本発明において使用される光熱変換剤のうち、顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス（C. I.）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、1977年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986

年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

[0101] 顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノ系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

[0102] カーボンブラックは、組成物中における分散性などが安定である限り、ASTMによる分類のほか、用途（例えば、カラー用、ゴム用、乾電池用など）の如何に拘らずいずれも使用可能である。カーボンブラックには、例えば、ファーンズブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、アセチレンブラックなどが含まれる。なお、カーボンブラックなどの黒色着色剤は、分散を容易にするため、必要に応じて分散剤を用い、予めニトロセルロースやなどに分散させたカラーチップやカラーペーストとして使用することができ、このようなチップやペーストは市販品として容易に入手できる。

[0103] 本発明においては、比較的低い比表面積及び比較的低いDBP吸収を有するカーボンブラックや比表面積の大きい微細化されたカーボンブラックまでを使用することも可能である。好適なカーボンブラックの例は、Printex（登録商標）U、Printex（登録商標）A、又はSpezial schwarz（登録商標）4（Degussaより）を含む。

[0104] 本発明に用いることができるカーボンブラックとしては、ジブチルフタレート（DBP）吸油量が、150ml/100g未満であることが好ましい。

また、カーボンブラックとしては、光熱変換により発生した熱を周囲のポリマー等に効率よく伝えることで彫刻感度が向上するという観点で、比表面積が少なくとも $150 \text{ m}^2/\text{g}$ である、伝導性カーボンブラックが好ましい。

[0105] 前記レーザー形成層、又は、前記レーザー彫刻用樹脂組成物中における光熱変換剤の含有量は、その分子固有の分子吸光係数の大きさにより大きく異なるが、該樹脂組成物の固形分全重量の $0.01 \sim 20$ 重量%の範囲が好ましく、 $0.05 \sim 10$ 重量%の範囲がより好ましく、 $0.1 \sim 5$ 重量%の範囲が特に好ましい。

[0106] [架橋剤]

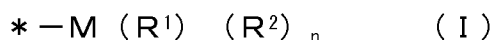
前記レーザー彫刻用樹脂組成物は、架橋剤を含有することが好ましい。

本発明においては、レリーフ形成層中に架橋構造を形成する観点から、これを形成するために、レリーフ形成層用樹脂組成物は、架橋剤を含有することが好ましい。

本発明に用いることができる架橋剤は、光や熱に起因した化学反応により高分子化してレリーフ形成層を硬化可能であるものであれば特に限定されず用いることができる。特に、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物（以下、「重合性化合物」ともいう。）、アルコキシシリル基やハロゲン化シリル基等の反応性シリル基を有する反応性シラン化合物、反応性チタン化合物、反応性アルミニウム化合物等が好ましく用いられ、反応性シラン化合物がより好ましく用いられる。これらの化合物は、前記バインダーと反応することによりレリーフ形成層中に架橋構造を形成してもよく、又は、これらの化合物同士で反応することにより架橋構造を形成してもよく、これら両方の反応により架橋構造を形成してもよい。

ここで用いることができる重合性化合物としては、エチレン性不飽和基を少なくとも1個、好ましくは2個以上、より好ましくは2～6個有する化合物の中から任意に選択することができる。

[0107] 前記レーザー彫刻用樹脂組成物は、下記式（I）で表される基を有する化合物（以下、「化合物（I）」ともいう。）を含有することが好ましい。



(式 (I) 中、 R^1 は OR^3 又はハロゲン原子を表し、 M は Si 、 Ti 又は Al を表し、 M が Si であるとき n は2であり、 M が Ti であるとき n は2であり、 M が Al であるとき n は1であり、 n 個ある R^2 はそれぞれ独立に炭化水素基、 OR^3 又はハロゲン原子を表し、 R^3 は水素原子又は炭化水素基を表し、 $*$ は、他の構造との結合位置を表す。)

[0108] 式 (I) 中、 M は Si 、 Ti 又は Al を表す。これらの中でも M は Si 又は Ti であることが好ましく、 Si であることが更に好ましい。

式 (I) 中、 R^1 は OR^3 又はハロゲン原子を表し、 R^3 は水素原子又は炭化水素基を表し、該炭化水素基としては、炭素数1～30のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数2～30のアルケニル基、炭素数7～37のアラルキル等が例示される。これらの中でも R^3 としては、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～20のアリール基であることが好ましく、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～10のアリール基であることが更に好ましく、メチル基又はエチル基であることが特に好ましい。すなわち、 R^1 はメトキシ基又はエトキシ基であることが特に好ましい。

R^1 はアルカリ性のリンス液で処理した時に $-M (R^2)_n O^-$ にイオン化するものであることが好ましい。

[0109] 式 (I) 中、 R^2 は炭化水素基、 OR^3 又はハロゲン原子を表す。 R^3 は上述した通りであり、好ましい範囲も同様である。

R^2 としては、 OR^3 又はハロゲン原子であることが好ましく、 OR^3 であることがより好ましい。

[0110] M が Si であるとき、 n は2である。 M が Si であるとき、複数存在する R^2 は、それぞれ同一でも異なってもよく、特に限定されない。

また、 M が Ti であるとき、 n は2である。 M が Ti であるとき、複数存在する R^2 は、それぞれ同一でも異なってもよく、特に限定されない。

M が Al であるとき、 n は1を表す。

[0111] なお、前記化合物 (I) は、ポリマーとの反応により上記式 (I) で表さ

れる基をポリマーに導入するものでもよく、反応前から上記式（I）で表される基を有し、ポリマーに上記式（I）で表される基を導入するものでもよい。

[0112] 前記化合物（I）としては、特にMがSiである態様が好ましい。

MがSiであるとき、式（I）で表される基を有する化合物（化合物（I））として、シランカップリング剤を使用することも可能である。なお、シランカップリング剤とは、アルコキシシリル基などの無機成分と反応可能な基と、メタクリロイル基などの有機成分と反応可能な基を有し、無機成分と有機成分とを結合可能な化合物である。なお、チタンカップリング剤、アルミネート系カップリング剤も同様である。

化合物（I）がビニル基、エポキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、メルカプト基、アミノ基等の反応性基を有し、該反応性基でポリマーと反応し、これによりポリマーに式（I）で表される基が導入されることも好ましい。

[0113] 上記シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシ

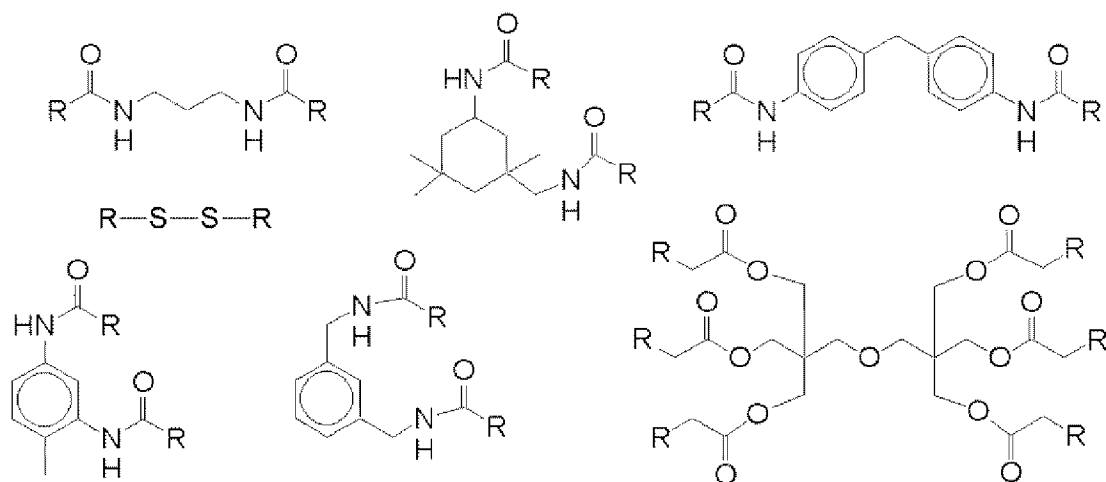
シラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

前記化合物（I）としては、式（I）で表される基を複数有する化合物も好ましく用いられる。このような場合、式（I）で表される基の一部とポリマーとが反応することで、ポリマーに式（I）で表される基を導入することができる。例えば、化合物（I）の R^1 基、及び、場合により R^2 基が、ポリマー中の該化合物と反応し得る原子及び／又は基（例えば、水酸基（ $-OH$ ））と反応（例えば、アルコール交換反応）する。また、式（I）で表される基の複数がポリマーと結合することにより、化合物（I）は架橋剤としても機能し、架橋構造を形成することができる。

このような化合物（I）としては、式（I）で表される基を複数有する化合物であることが好ましく、2～6個の式（I）で表される基を有する化合物であることがより好ましく、2～3個の式（I）で表される基を有する化合物であることが特に好ましい。

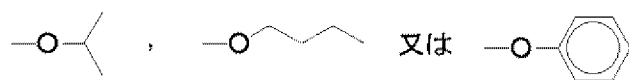
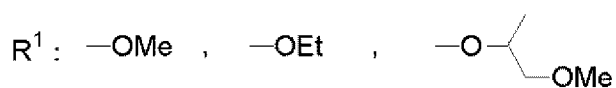
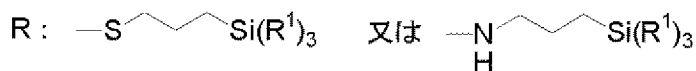
以下に示す化合物が好ましいものとして挙げられるが、本発明はこれらの化合物に制限されるものではない。

[0114] [化7]

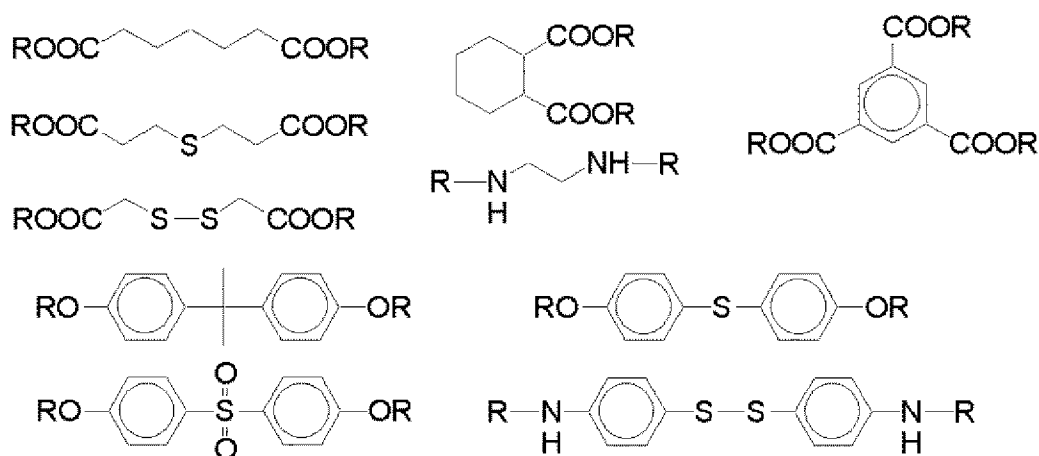


[0115] 前記各式中、Rは以下の構造から選択される部分構造を表す。分子内に複数のR及び R^1 が存在する場合、これらは互いに同じでも異なってもよく、合成適性上は、同一であることが好ましい。

[0116] [化8]

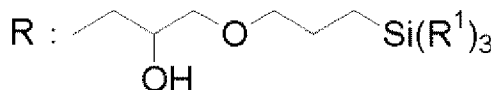


[0117] [化9]



[0118] 前記各式中、Rは以下に示す部分構造を表す。R¹は前記したものと同義である。分子内に複数のR及びR¹が存在する場合、これらは互いに同じでも異なってもよく、合成適性上は、同一であることが好ましい。

[0119] [化10]



[0120] また、本発明において、上記の化合物（I）として、シリカ粒子、酸化チタン粒子、酸化アルミニウム粒子等を使用することもできる。これらの粒子は、後述するポリマーと反応して、ポリマーに、上記式（I）で表される基を導入することができる。例えば、シリカ粒子と、後述するポリマーとが反応することにより、 $-SiOH$ が導入される。

その他、チタンカップリング剤としては、味の素ファインテクノ（株）製 プレンアクト、マツモトファインケミカル（株）製チタンテトライソプロポ

キシド、日本曹達（株）製チタニウム-*i*-プロポキシビス（アセチルアセトナト）チタンが例示され、アルミネート系カップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートが例示される。

[0121] 本発明において、上記の化合物（I）は1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明において、レリーフ形成層用樹脂組成物に含まれる化合物（I）の含有量は、固形分換算で0.1～80重量%であることが好ましく、1～40重量%であることがより好ましく、5～30重量%であることが更に好ましい。

[0122] 本発明においては、レリーフ形成層中に架橋構造を形成する観点から、これを形成するために、レリーフ形成層用塗布液には、重合性化合物を含有することが好ましい。

ここで用い得る重合性化合物は、エチレン性不飽和基を少なくとも1個、好ましくは2個以上、より好ましくは2～6個有する化合物の中から任意に選択することができる。

また、本発明においては、架橋構造を形成する目的以外に、柔軟性や脆性等の膜物性の観点などから、エチレン性不飽和基を1つのみ有する化合物（単官能重合性化合物、単官能モノマー）を用いてもよい。

[0123] 〔重合性化合物〕

以下、重合性化合物として用いられる、エチレン性不飽和基を分子内に1つ有する化合物（単官能モノマー）、及び、エチレン性不飽和基を分子内に2個以上有する化合物（多官能モノマー）について説明する。

レリーフ形成層は、膜中に架橋構造を有することが必要であることから、多官能モノマーが好ましく使用される。これらの多官能モノマーの分子量は、200～2,000であることが好ましい。

単官能モノマー及び多官能モノマーとしては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等）と多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と

多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。

- [0124] 本発明においては、重合性化合物として、彫刻感度向上の観点から、分子内に硫黄原子を有する化合物を用いることが好ましい。

このように分子内に硫黄原子を有する重合性化合物としては、彫刻感度向上の観点から、特に、2つ以上のエチレン性不飽和結合を有し、そのうち2つのエチレン性不飽和結合間を連結する部位に炭素－硫黄結合を有する重合性化合物（以下、適宜、「含硫黄多官能モノマー」ともいう。）を用いることが好ましい。

- [0125] 本発明における含硫黄多官能モノマー中の炭素－硫黄結合を含んだ官能基としては、スルフィド、ジスルフィド、スルホキシド、スルホニル、スルホンアミド、チオカルボニル、チオカルボン酸、ジチオカルボン酸、スルファミン酸、チオアミド、チオカルバメート、ジチオカルバメート、又はチオ尿素を含む官能基が挙げられる。

また、含硫黄多官能モノマーにおける2つのエチレン性不飽和結合間を連結する炭素－硫黄結合を含有する連結基としては、 $-C-S-$ 、 $-C-S-S-$ 、 $-NH(C=S)O-$ 、 $-NH(C=O)S-$ 、 $-NH(C=S)S-$ 、及び、 $-C-SO_2-$ よりなる群から選択される少なくとも1つのユニットであることが好ましい。

- [0126] また、含硫黄多官能モノマーの分子内に含まれる硫黄原子の数は1つ以上であれば特に制限はなく、目的に応じて、適宜選択することができるが、彫刻感度と塗布溶媒に対する溶解性のバランスの観点から、1個～10個が好ましく、1個～5個がより好ましく、1個～2個が更に好ましい。

一方、分子内に含まれるエチレン性不飽和基の数は2つ以上であれば特に制限はなく、目的に応じて、適宜選択することができるが、架橋膜の柔軟性の観点で、2個～10個が好ましく、2個～6個がより好ましく、2個～4個が更に好ましい。

- [0127] 本発明における含硫黄多官能モノマーの分子量としては、形成される膜の柔軟性の観点から、120～3,000であることが好ましく、120～1

、 500であることがより好ましい。

また、本発明における含硫黄多官能モノマーは単独で用いてもよいが、分子内に硫黄原子を持たない多官能重合性化合物や単官能重合性化合物との混合物として用いてもよい。

彫刻感度の観点からは、含硫黄多官能モノマー単独で用いる、又は、含硫黄多官能モノマーと単官能モノマーとの混合物として用いる態様が好ましく、含硫黄多官能モノマーと単官能モノマーとの混合物として用いる態様がより好ましい。

[0128] レリーフ形成層においては、含硫黄多官能モノマーをはじめとする重合性化合物を用いることにより、膜物性、例えば、脆性、柔軟性などを調整することもできる。

また、レリーフ形成層中の含硫黄多官能モノマーをはじめとする重合性化合物の総含有量は、架橋膜の柔軟性や脆性の観点から、不揮発性成分に対して、10～60重量%が好ましく、15～45重量%の範囲がより好ましい。

なお、含硫黄多官能モノマーと他の重合性化合物とを併用する場合、全重合性化合物中の含硫黄多官能モノマーの量は、5重量%以上が好ましく、10重量%以上がより好ましい。

[0129] [溶媒]

本発明において、樹脂組成物を調製する際に用いる溶媒は、化合物（I）と特定ポリマーとの反応を速やかに進行させる観点で、主として非プロトン性の有機溶媒を用いることが好ましい。より具体的には、非プロトン性の有機溶媒／プロトン性有機溶媒＝100／0～50／50（重量比）で用いることが好ましい。より好ましくは100／0～70／30、特に好ましくは100／0～90／10である。

非プロトン性の有機溶媒の好ましい具体例は、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン

、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシドである。

プロトン性有機溶媒の好ましい具体例は、メタノール、エタノール、1－プロパノール、2－プロパノール、1－ブタノール、1－メトキシ－2－プロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1，3－プロパンジオールである。

[0130] [アルコール交換反応触媒]

樹脂組成物に化合物（I）を使用する場合、化合物（I）と特定バインダーポリマーとの反応を促進するため、アルコール交換反応触媒を含有することが好ましい。

アルコール交換反応触媒は、一般に用いられる反応触媒であれば、限定なく適用できる。

以下、代表的なアルコール交換反応触媒である酸あるいは塩基性触媒、及び、金属錯体触媒について順次説明する。

[0131] 一酸あるいは塩基性触媒－

触媒としては、酸あるいは塩基性化合物をそのまま用いるか、あるいは水又は有機溶媒などの溶媒に溶解させた状態のもの（以下、それぞれ酸性触媒、塩基性触媒と称する。）を用いる。溶媒に溶解させる際の濃度については特に限定はなく、用いる酸、あるいは塩基性化合物の特性、触媒の所望の含有量などに応じて適宜選択すればよい。

酸性触媒あるいは塩基性触媒の種類は特に限定されないが、具体的には、酸性触媒としては、塩酸などのハロゲン化水素、硝酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、過酸化水素、炭酸、蟻酸や酢酸などのカルボン酸、その RCOOH で表される構造式のRを他元素又は置換基によって置換した置換カルボン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸、リン酸などが挙げられ、塩基性触媒としては、アンモニア水などのアンモニア性塩基、エチルアミンやアニリンなどのアミン類などが挙げられる。層中でのアルコール交換反応を速やかに進行させる観点で、メタンスルホン酸、p－トルエンスルホン酸

、ピリジニウム p-ートルエンスルホネート、リン酸、ホスホン酸、酢酸が好ましく、メタンスルホン酸、p-ートルエンスルホン酸、リン酸が特に好ましい。

[0132] ー金属錯体触媒ー

本発明においてアルコール交換反応触媒として用いられる金属錯体触媒は、好ましくは、周期律表の2、4、5及び13族よりなる群から選ばれる金属元素と β -ジケトン（アセチルアセトンなどが好ましい。）、ケトエステル、ヒドロキシカルボン酸又はそのエステル、アミノアルコール、及び、エノール性活性水素化合物よりなる群から選ばれるオキソ又はヒドロキシ酸素化合物から構成されるものである。

さらに、構成金属元素の中では、Mg, Ca, Sr, Baなどの2族元素、Ti, Zrなどの4族元素、並びに、V, Nb及びTaなどの5族元素、Al, Gaなどの13族元素が好ましく、それぞれ触媒効果の優れた錯体を形成する。その中でも、Zr、Al又はTiから得られる錯体が優れており、好ましく、特にオルトチタン酸エチルなどが好ましく例示できる。

これらは水系塗布液での安定性、及び、加熱乾燥時のゾルゲル反応でのゲル化促進効果に優れているが、中でも、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、ジ（アセチルアセトナト）チタニウム錯塩、ジルコニウムトリス（エチルアセトアセテート）が特に好ましい。

[0133] 樹脂組成物には、アルコール交換反応触媒を1種のみ用いてもよく、2種以上併用してもよい。樹脂組成物におけるアルコール交換反応触媒の含有量は、水酸基を有するポリマーに対して、0.01～20重量%であることが好ましく、0.1～10重量%であることがより好ましい。

[0134] 〔重合開始剤〕

レーザー彫刻用樹脂組成物は、重合開始剤を含有することが好ましく、エチレン性不飽和基を有する化合物と重合開始剤とを併用することがより好ましい。

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

[0135] 本発明において、好ましいラジカル重合開始剤としては、(a) 芳香族ケトン類、(b) オニウム塩化合物、(c) 有機過酸化物、(d) チオ化合物、(e) ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(f) ケトオキシムエステル化合物、(g) ボレート化合物、(h) アジニウム化合物、(i) メタロセン化合物、(j) 活性エステル化合物、(k) 炭素ハロゲン結合を有する化合物、(l) アゾ系化合物等が挙げられる。以下に、上記(a)～(l)の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0136] 本発明においては、彫刻感度と、レリーフ印刷版原版のレリーフ形成層に適用した際にはレリーフエッジ形状を良好とするといった観点から、(c) 有機過酸化物及び(l) アゾ系化合物がより好ましく、(c) 有機過酸化物が特に好ましい。

[0137] 前記(a) 芳香族ケトン類、(b) オニウム塩化合物、(d) チオ化合物、(e) ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(f) ケトオキシムエステル化合物、(g) ボレート化合物、(h) アジニウム化合物、(i) メタロセン化合物、(j) 活性エステル化合物、及び(k) 炭素ハロゲン結合を有する化合物としては、特開2008-63554号公報の段落0074～0118に挙げられている化合物を好ましく用いることができる。

[0138] また、重合開始剤としては、光重合開始剤と熱重合開始剤とに大別することができる。本発明では、架橋度を向上させる観点から、熱重合開始剤が好ましく用いられる。熱重合開始剤としては、(c) 有機過酸化物及び(l) アゾ系化合物が好ましく用いられる。特に、以下に示す化合物が好ましい。

[0139] (c) 有機過酸化物

本発明に用いることができるラジカル重合開始剤として、好ましい(c) 有機過酸化物としては、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-アミルパー

オキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ (t-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、ジ-tert-ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましい。

[0140] (1) アゾ系化合物

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

[0141] 本発明における重合開始剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用することも可能である。

重合開始剤は、レーザー彫刻用樹脂組成物の全固形分に対し、好ましくは0.01~10重量%、より好ましくは0.1~3重量%の割合で添加する

ことができる。

[0142] <その他の添加剤>

前記レーザー彫刻用樹脂組成物、及び、前記レリーフ印刷版原版のレリーフ層は、前述したもの以外に、公知の添加剤を含有していてもよい。

レーザー彫刻用樹脂組成物は、彫刻感度向上のための添加剤として、ニトロセルロースや高熱伝導性物質、を加えることがより好ましい。ニトロセルロースは自己反応性化合物であるため、レーザー彫刻時、自身が発熱し、共存する親水性ポリマー等のポリマーの熱分解をアシストする。その結果、彫刻感度が向上すると推定される。高熱伝導性物質は、熱伝達を補助する目的で添加され、熱伝導性物質としては、金属粒子等の無機化合物、導電性ポリマー等の有機化合物が挙げられる。金属粒子としては、粒径がマイクロメートルオーダーから数ナノメートルオーダーの、金微粒子、銀微粒子、銅微粒子が好ましい。導電性ポリマーとしては、特に共役ポリマーが好ましく、具体的には、ポリアニリン、ポリチオフェンが挙げられる。

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

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

レーザー彫刻用樹脂組成物の着色を目的として染料若しくは顔料等の着色剤を添加してもよい。これにより、画像部の視認性や、画像濃度測定機適性といった性質を向上させることができる。

さらに、レーザー彫刻用樹脂組成物の硬化皮膜の物性を改良するために充填剤等の公知の添加剤を加えてもよい。

実施例

[0143] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0144] (実施例 1-1 ~ 1-25 及び比較例 1-1 ~ 1-5、並びに、実施例 2-1 ~ 2-27 及び比較例 2-1 : レリーフ印刷版製版用リンス液の作製)

以下の処方例 1 ～ 3 により、表 2 ～ 5 に記載の界面活性剤（W 剤）及び／又は溶剤の種類、添加濃度、及び、pH で、実施例 1-1 ～ 1-25 及び比較例 1-1 ～ 1-5、並びに、実施例 2-1 ～ 2-27 及び比較例 2-1 のレリーフ印刷版製版用リンス液をそれぞれ作製した。

なお、必要に応じて、リンス液の pH のアルカリ性側への調整は水酸化ナトリウムの添加により行った。

また、処方例 1 及び 2 において消泡剤を添加しているのは、主に攪拌時やボトルへの充填時等のリンス液作製時における泡立ちを抑制し、また、リンス処理時におけるブラシ擦りの際の泡立ちを抑制するためである。

[0145] < 処方例 1 >

- ・ 水（主成分、下記記載の成分の残余）
- ・ 水酸化ナトリウム（固形）
- ・ 表 2 ～ 5 に記載の界面活性剤及び／又は溶剤（表 2 ～ 5 に記載の含有量）
- ・ TSA731（0.07 重量%、消泡剤、東レ・ダウコーニング（株）製シリコーン消泡剤）

[0146] < 処方例 2 >

- ・ 水（主成分、下記記載の成分の残余）
- ・ 水酸化カリウム（固形）
- ・ 表 2 ～ 5 に記載の界面活性剤及び／又は溶剤（表 2 ～ 5 に記載の含有量）
- ・ TSA739（0.15 重量%、消泡剤、東レ・ダウコーニング（株）製シリコーン消泡剤）

[0147] < 処方例 3 >

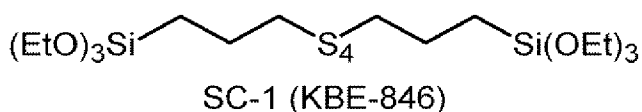
- ・ 水（主成分、下記記載の成分の残余）
- ・ 水酸化ナトリウム（固形）
- ・ 表 2 ～ 5 に記載の界面活性剤及び／又は溶剤（表 2 ～ 5 に記載の含有量）

[0148] <レリーフ印刷版原版 1 の作製>

1. レーザー彫刻用樹脂組成物の調製

攪拌羽及び冷却管をつけた 3 つ口フラスコ中に、特定ポリマーとしてゴーセナル T-215（日本合成化学工業（株）製、水溶性 PVA）50 重量部、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 47 重量部を入れ、攪拌しながら 70℃で 120 分間加熱しポリマーを溶解させた。その後、溶液を 40℃にし、さらに可塑剤としてクエン酸トリブチルを 15 重量部、重合性化合物（単官能体）としてブレンマー LMA（日油（株）製）8 重量部、重合開始剤としてパーブチル Z（日油（株）製）を 1.6 重量部、光熱変換剤としてカーボンブラック（ショウブラック N110、キャボットジャパン（株）製、DBP 吸油量 115 ml / 100 g）を 1 重量部、を添加して 30 分間攪拌した。その後、（A）化合物（I）（SC-1）〔以下に、構造を示す。商品名、KBE-846 として信越化学工業（株）より入手可能〕を 15 重量部、及び、触媒としてリン酸 O₄ 4 重量部を添加し、40℃で 10 分間攪拌した。この操作により、流動性のあるレリーフ形成層用塗布液（レーザー彫刻用樹脂組成物）を得た。

[0149] [化11]



なお、Et はエチル基を表す。

[0150] 2. レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版の作製

PET 基板上に所定厚のスペーサー（枠）を設置し、上記より得られたレリーフ形成層用塗布液をスペーサー（枠）から流出しない程度に静かに流延し、90℃のオーブン中で 3 時間乾燥させて、厚さが約 1 mm のレリーフ形成層を設け、レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版 1 を作製した。

[0151] <レリーフ印刷版原版 2 の作製>

ゴーセナル T-215 をデンカブチラール #3000-2（電気化学工業（株）製、ポリビニルブチラール、M_w = 9 万）に代えた以外は、レリー

フ印刷版原版 1 の作製と同様の方法により、レリーフ形成層用塗布液を作製し、レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版 2 を作製した。

[0152] <レリーフ印刷版原版 3 の作製>

S C - 1 及びリン酸を使用しなかった以外は、レリーフ印刷版原版 2 の作製と同様の方法により、レリーフ形成層用塗布液を作製し、レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版 3 を作製した。

[0153] <レリーフ印刷版原版 4 の作製>

攪拌羽及び冷却管をつけた 3 つ口フラスコ中に、E L A S T O S I L（登録商標：タイプ R 3 0 0 / 3 0 S、W a c k e r 社製シリコンゴム）5 0 重量部、溶媒としてテトラヒドロフラン 4 7 重量部を入れ、攪拌し、ポリマーを溶解させた。その後、光熱変換剤としてカーボンブラック（ショウブラック N 1 1 0、キャボットジャパン（株）製、DBP 吸油量 1 1 5 m l / 1 0 0 g）0. 8 重量部を添加して 3 0 分間攪拌した。この操作により、流動性のあるレリーフ形成層用塗布液（レーザー彫刻用樹脂組成物）を得た。

上記レリーフ形成層用塗布液を使用した以外は、レリーフ印刷版原版 1 の作製と同様の方法により、レリーフ形成層用塗布液を作製し、レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版 4 を作製した。

[0154] <レリーフ印刷版の作製>

得られたレーザー彫刻用レリーフ印刷版原版のレリーフ形成層を 8 0 ° C で 3 時間、さらに 1 0 0 ° C で 3 時間加熱してレリーフ形成層を熱架橋した。

架橋後のレリーフ形成層に対し、炭酸ガスレーザー（C O ₂ レーザー）又はファイバー付き半導体レーザーにより彫刻し、レリーフ印刷版を得た。なお、得られたレリーフ印刷版が有するレリーフ層の厚さは約 1 m m であった。

<炭酸ガスレーザー彫刻>

炭酸ガスレーザー彫刻機として、レーザー照射による彫刻を、高品位 C O ₂ レーザーマーカ M L - 9 1 0 0 シリーズ（（株）キーエンス製）を用いた。レーザー彫刻用印刷版原版 1 から保護フィルムを剥離後、炭酸ガスレーザー彫刻機で、出力：1 2 W、ヘッド速度：2 0 0 m m / 秒、ピッチ設定：2,

400DPIの条件で、1cm四方のベタ部分をラスター彫刻した。

<ファイバー付き半導体レーザー彫刻>

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

[0155] （評価）

表2～5に記載のレリーフ印刷版原版を、前記炭酸ガスレーザー又はファイバー付き半導体レーザーにより彫刻したレリーフ印刷版を使用し、実施例1-1～1-25及び比較例1-1～1-5、並びに、実施例2-1～2-27及び比較例2-1のレリーフ印刷版製版用リンス液について、以下の評価を行った。

[0156] <リンス性評価>

彫刻したレリーフ印刷版にリンス液を約200mL/m²かけ、彫刻部を歯ブラシ（ライオン（株）製、クリニカハブラシ フラット）で縦方向及び横方向に各15回こすった。その後、光学顕微鏡で観察し、レリーフ層のカスがないものを6、ほとんどないものを5、少し残存しているものを3（許容レベル）、カスが除去できていないものを1とし、また、5と3との中間の評価を4、3と1との中間の評価を2とした。

[0157] <レリーフ印刷版（感材）への影響評価>

彫刻していないレリーフ印刷版をリンス液中に浸漬させ、その重量変化を測定した。

重量変化が非常に小さいものは3、重量変化が小さく実用上許容できるものは2、重量変化が大きく実用上許容できないものは1とした。

[0158]

[表2]

	リンス液条件							評価結果					
	界面活性剤(W剤)				pH	処方例	レーザー 印刷版 原版	レリーフ形成層		レーザー彫刻	評価結果		
	構造式	アルキル基R	EO鎖長 (n, m+n, l+m+n)	添加 濃度 (wt%)				バインダー	化合物(I) (SC-1)		リンス性	感材への影響	
実施例1-1	(1-1)	C ₈ H ₁₇	n=4	7	12	1	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	6	3	問題なし
実施例1-2	(1-1)	C ₈ H ₁₇	n=7	7	12	1	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	6	3	問題なし
実施例1-3	(1-1)	C ₁₀ H ₂₁	n=6	7	12	1	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	6	3	問題なし
実施例1-4	(1-1)	C ₁₀ H ₂₁	n=12	7	12	1	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	問題なし
実施例1-5	(1-1)	C ₁₂ H ₂₅	n=20	7	12	1	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	4	3	問題なし
実施例1-6	(1-1)	C ₂₀ H ₄₁	n=15	7	12	1	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	4	3	問題なし
比較例1-1	(1-1)	C ₄ H ₉	n=4	7	12	1	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	2	3	問題なし
比較例1-2	(1-1)	C ₂₄ H ₄₉	n=30	7	12	1	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	1	3	問題なし
実施例1-7	(1-2)	-	n=10	5	12	2	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	問題なし
実施例1-8	(1-2)	-	n=13	5	12	2	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	問題なし
実施例1-9	(1-2)	-	n=18	5	12	2	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	問題なし
実施例1-10	(1-3)	C ₁₂ H ₂₅	m+n=10	7	12	2	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	3	3	問題なし
実施例1-11	(1-3)	C ₁₂ H ₂₅	m+n=20	7	12	2	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	6	3	問題なし
実施例1-12	(1-4)	C ₁₂ H ₂₅	m+n=10	5	12	2	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	6	2	問題なし
実施例1-13	(1-5)	C ₁₂ H ₂₅	n=10	3	12	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	許容

[0159] [表3]

	リンス液条件						レリーフ形成層		レーザ彫刻	評価結果			
	界面活性剤(W剤)			EO鎖長 (n, m+n, l+m+n)	添加濃度 (wt%)	pH	レリーフ 印刷版 原版	ハインダー		化合物(I) (SC-I)	リンシ性	感材へ の影響	泡立ち
	構造式	アルキル基R											
実施例1-14	(1-6)	-		l+m+n=10	7	12	2	PVB	含有	CO ₂ レーザ-	3	3	許容
実施例1-15	(1-1)	C ₈ H ₁₇		n=7	7	13.5	2	PVB	含有	CO ₂ レーザ-	6	3	問題なし
実施例1-16	(1-1)	C ₈ H ₁₇		n=7	7	9.5	2	PVB	含有	CO ₂ レーザ-	5	3	問題なし
実施例1-17	(1-1)	C ₈ H ₁₇		n=7	0.5	12	2	PVB	含有	CO ₂ レーザ-	5	3	問題なし
実施例1-18	(1-1)	C ₈ H ₁₇		n=7	5	8.5	2	PVB	含有	CO ₂ レーザ-	3	3	問題なし
実施例1-19	(1-1)	C ₈ H ₁₇		n=7	0.4	12	2	PVB	含有	CO ₂ レーザ-	3	3	問題なし
実施例1-20	(1-1)	C ₈ H ₁₇		n=7	21	12	2	PVB	含有	CO ₂ レーザ-	6	2	問題なし
実施例1-21	(1-1)	C ₈ H ₁₇		n=7	5	12	2	PVB	含有	CO ₂ レーザ-	6	3	問題なし
	(1-3)	C ₁₂ H ₂₅		m+n=10	2	12							
実施例1-22	(1-1)	C ₈ H ₁₇		n=4	4	12	2	PVB	含有	CO ₂ レーザ-	6	3	問題なし
	(2-6-1)	-		-	3	12							
実施例1-23	(1-1)	C ₈ H ₁₇		n=7	7	12	3	PVB	非含有	CO ₂ レーザ-	4	3	問題なし
実施例1-24	(1-1)	C ₈ H ₁₇		n=7	7	12	1	PVA	含有	CO ₂ レーザ-	5	2	問題なし
実施例1-25	(1-1)	C ₈ H ₁₇		n=7	7	12	2	PVB	含有	ファイバー付き 半導体レーザ-	6	3	問題なし
比較例1-3	(1-1)	C ₈ H ₁₇		n=7	7	12	4	ゴム	含有	CO ₂ レーザ-	1	3	問題なし
比較例1-4	(3-4)	-		-	-	12	2	PVB	含有	CO ₂ レーザ-	2	3	問題なし
比較例1-5	(2-11)	-		-	-	12	2	PVB	含有	CO ₂ レーザ-	2	3	問題なし

[0160] [表4]

	リンス液条件				リーフ 印刷版 原版	レリーフ形成層		レーザー彫刻	評価結果		
	溶剤 又はW剤	添加 濃度 (wt%)	pH	処方例		バインダー	化合物(I) (SC-1)		リンス性	感材へ の影響	泡立ち
実施例2-1	S-1	20	12	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	問題なし
実施例2-2	S-3	20	12	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	問題なし
実施例2-3	S-9	20	12	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	問題なし
実施例2-4	S-10	20	12	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	問題なし
実施例2-5	S-12	20	12	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	問題なし
実施例2-6	S-17	20	12	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	問題なし
実施例2-7	S-28	20	12	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	問題なし
実施例2-8	S-29	20	12	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	問題なし
実施例2-9	S-34	20	12	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	問題なし
実施例2-10	S-39	20	12	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	問題なし
実施例2-11	S-41	20	12	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	問題なし
実施例2-12	S-44	20	12	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	問題なし
実施例2-13	S-22	20	12	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	問題なし
実施例2-14	S-12	40	12	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	問題なし
実施例2-15	S-12	1	12	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	4	3	問題なし
実施例2-16	S-12	50	12	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	2	問題なし
実施例2-17	S-12	0.8	12	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	3	3	問題なし

[0161] [表5]

	リンス液条件				リーフ印刷版 原版	リーフ形成層		レーザー彫刻	評価結果		
	溶剤 又はW剤	添加 濃度 (wt%)	pH	処方例		バインダー	化合物(I) (SC-1)		リンス性	感材への 影響	泡立ち
実施例2-18	S-12	20	13.5	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	5	3	問題なし
実施例2-19	S-12	20	8.5	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	3	3	問題なし
実施例2-20	S-12	20	9.5	3	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	4	3	問題なし
実施例2-21	実施例1-2と 同じW剤	5	12	1	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	6	3	問題なし
	S-12	10									
実施例2-22	実施例1-1と 同じW剤	7	13	1	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	6	3	問題なし
	S-3	5									
実施例2-23	実施例1-10 と同じW剤	3	11.5	2	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	6	3	問題なし
	S-31	15									
実施例2-24	実施例1-7と 同じW剤	10	12.5	2	2	PVB	含有	CO ₂ レーザー	6	3	問題なし
	S-39	3									
実施例2-25	S-12	20	12	3	3	PVB	非含有	CO ₂ レーザー	4	3	問題なし
実施例2-26	S-12	20	12	3	1	PVA	含有	CO ₂ レーザー	5	2	問題なし
実施例2-27	S-12	20	12	3	2	PVB	含有	アライバー付き 半導体レーザー	6	3	問題なし
比較例2-1	S-12	20	12	3	4	ゴム	含有	CO ₂ レーザー	1	3	問題なし

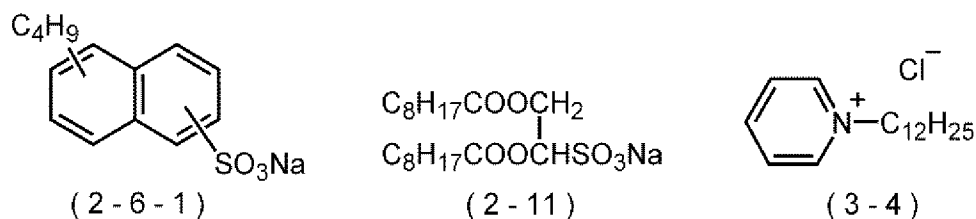
[0162] なお、表 2～5 においてリンス液に含有される界面活性剤として使用したノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、及びノニオン界面活性剤は次の通りである。

ノニオン界面活性剤は、前記式 (1-1)～式 (1-6) で表されるノニオン界面活性剤のうち、所定のアルキル基 R 及び EO 鎖長 (n、m+n、又は l+m+n) を有するものである。これらノニオン界面活性剤におけるアルキル基 R はいずれも直鎖状のものである。

また、アニオン界面活性剤は、以下に示す式 (2-6-1) 及び式 (2-11) で表されるアニオン界面活性剤である。式 (2-6-1) で表されるアニオン界面活性剤におけるアルキル基 C_4H_9 はイソブチル基、式 (2-11) で表されるアニオン界面活性剤における C_8H_{17} は直鎖状のものである。

また、カチオン界面活性剤は、以下に示す式 (3-4) で表されるカチオン界面活性剤である。このカチオン界面活性剤におけるアルキル基 $C_{12}H_{25}$ は直鎖状のものである。

[0163] [化12]



[0164] また、表 4 及び 5 においてリンス液に含有される溶剤として使用したものは、前記溶剤 S-1～S-45 のうちのいずれかである。

[0165] 上記のほか、表 2～5 における略記、表 2～5 で使用したバインダー、及び、化合物 (I) は、以下に示す通りである。

PVA: ゴーセナール T-215 (日本合成化学工業 (株) 製、水溶性 PVA)

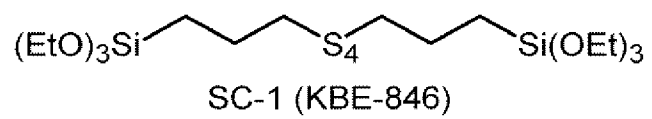
PVB: ポリビニルブチラール (Mw=9.0 万、電気化学工業 (株) 製 デンカブチラール #3000-2)

ゴム: ELASTOSIL (登録商標: タイプ R300/30S, Waco)

k e r 社製、シリコーンゴム)

化合物 (I) : 下記 S C - 1

[0166] [化13]

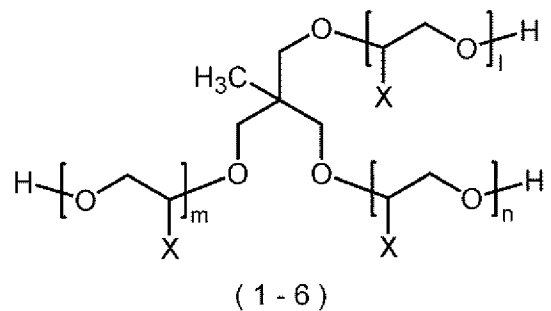
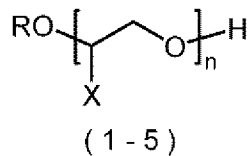
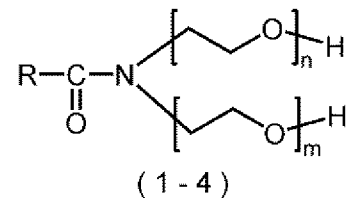
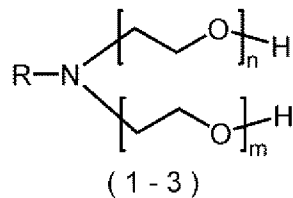
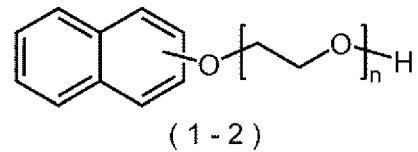
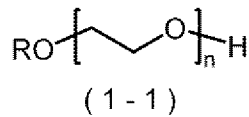


なお、E t はエチル基を表す。

請求の範囲

- [請求項1] 非エラストマーのバインダーポリマー、可塑剤、及び光熱変換剤を含有するレリーフ形成層を支持体上に有するレリーフ印刷版原版を準備する工程、
- 前記レリーフ印刷版原版を、レーザーを用いた露光により彫刻する工程、並びに、
- 彫刻により発生した彫刻カスをレリーフ印刷版製版用リンス液で除去する工程、をこの順で有し、
- 前記レリーフ印刷版製版用リンス液が、ノニオン界面活性剤を含有することを特徴とする
- レリーフ印刷版の製版方法。
- [請求項2] 前記レリーフ印刷版製版用リンス液が、下記式（1－1）～式（1－6）で表される化合物よりなる群から選ばれたノニオン界面活性剤を少なくとも1種含有する請求項1に記載のレリーフ印刷版の製版方法。

[化1]



(式(1-1)、及び式(1-3)～式(1-5)中、Rは炭素数6～23のアルキル基を表し、式(1-1)中、nは3～100の整数を表し、式(1-2)中、nは3～30の整数を表し、式(1-3)及び式(1-4)中、m及びnはそれぞれ、 $3 \leq m+n \leq 50$ を満たし、かつ0以上の整数を表し、式(1-5)及び式(1-6)中、Xは水素原子又はメチル基を表し、式(1-5)中、nは3～50の整数を表し、式(1-6)中、l、m、及びnはそれぞれ独立に、2～30の整数を表す。)

[請求項3]

前記レリーフ印刷版製版用リンス液における前記ノニオン界面活性剤の含有量が、0.1～20重量%である請求項1又は2に記載のレリーフ印刷版の製版方法。

[請求項4]

前記レリーフ印刷版製版用リンス液が、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、グリコール系溶剤、及びグリコールエーテル系溶剤よりなる群から選択された少なくとも1種の溶剤を含有する請求項1～3の

いずれか 1 項に記載のレリーフ印刷版の製版方法。

[請求項5] 非エラストマーのバインダーポリマー、可塑剤、及び光熱変換剤を含有するレリーフ形成層を支持体上に有するレリーフ印刷版原版を準備する工程、

前記レリーフ印刷版原版を、レーザーを用いた露光により彫刻する工程、並びに、

彫刻により発生した彫刻カスをレリーフ印刷版製版用リンス液で除去する工程、をこの順で有し、

前記レリーフ印刷版製版用リンス液が、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、グリコール系溶剤、及びグリコールエーテル系溶剤よりなる群から選択された少なくとも 1 種の溶剤を含有することを特徴とする

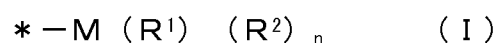
レリーフ印刷版の製版方法。

[請求項6] 前記レリーフ印刷版製版用リンス液における前記溶剤の含有量が、1～40重量%である請求項4又は5に記載のレリーフ印刷版の製版方法。

[請求項7] 前記レリーフ印刷版製版用リンス液のpHが9以上である請求項1～6のいずれか1項に記載のレリーフ印刷版の製版方法。

[請求項8] 前記バインダーポリマーが、ポリビニルブチラール及び／又はその誘導体である請求項1～7のいずれか1項に記載のレリーフ印刷版の製版方法。

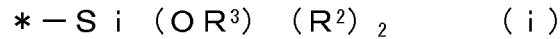
[請求項9] 前記レリーフ形成層が、下記式（I）で表される基を含む化合物を含有する請求項1～8のいずれか1項に記載のレリーフ印刷版の製版方法。



（式（I）中、 R^1 は OR^3 又はハロゲン原子を表し、 M は Si 、 Ti 又は Al を表し、 M が Si であるとき n は2であり、 M が Ti であるとき n は2であり、 M が Al であるとき n は1であり、 n 個ある R

²はそれぞれ独立に炭化水素基、OR³又はハロゲン原子を表し、R³は水素原子又は炭化水素基を表し、*は、他の構造との結合位置を表す。）

[請求項10] 前記レリーフ形成層が、下記式（i）で表される基を含む化合物を含有する請求項9に記載のレリーフ印刷版の製版方法。



（式（i）中、2個あるR²はそれぞれ独立に炭化水素基、OR³又はハロゲン原子を表し、R³は水素原子又は炭化水素基を表し、*は、他の構造との結合位置を表す。）

[請求項11] 前記彫刻する工程が、前記レリーフ印刷版原版を最大波長が700～1,300nmのファイバー付き半導体レーザーを用いて走査露光により露光領域を彫刻する工程である、請求項1～10のいずれか1項に記載のレリーフ印刷版の製版方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/050710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41C1/05(2006.01) i, B41N1/12(2006.01) i, B41N3/06(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)

B41C1/05, B41N1/12, B41N3/06

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.
X Y	JP 2004-144868 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 20 May 2004 (20.05.2004), claims; paragraphs [0014] to [0022], [0025] to [0027], [0047], [0052]; examples (Family: none)	1-6, 11 7-10
X Y	JP 2006-523552 A (XSYS Print Solutions Deutschland GmbH), 19 October 2006 (19.10.2006), claims; paragraphs [0018] to [0030], [0068] to [0071]; examples & US 2005/0115920 A1 & EP 1613484 A & WO 2004/091927 A1 & DE 10318039 A & AT 396057 T	5-7, 11 1, 3, 4, 8-10

☒ 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
01 March, 2011 (01.03.11)

Date of mailing of the international search report
15 March, 2011 (15.03.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/050710

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 463016 A1 (BASF AG.), 02 January 1992 (02.01.1992), examples 1 to 2 & JP 2-267557 A & US 5176986 A & WO 1990/011344 A1 & DE 3908764 A & NO 913642 A & NZ 232931 A & AU 5186690 A & ES 2058895 T & FI 914332 A & DK 463016 T & IE 63882 B & AT 93632 T & AU 632101 B & CA 2050931 A & IE 900990 L	1, 3, 4
Y	JP 2009-262526 A (Fujifilm Corp.), 12 November 2009 (12.11.2009), claims; paragraphs [0017] to [0028]; examples 1 to 7 & US 2009/0246653 A & EP 2106906 A1 & CN 101549597 A	8
Y	WO 03/22594 A1 (Asahi Kasei Corp.), 20 March 2003 (20.03.2003), page 41, line 20 to page 44, line 9 & US 2004/0157162 A1 & EP 1424210 A1 & WO 2003/022594 A1 & DE 60226617 D & CN 1522203 A & AT 395193 T & ES 2301676 T & DK 1424210 T	9, 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/050710

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature of the invention in claim 1 is considered to be relevant to such a point that "a nonionic surfactant" is added to "a rinse liquid usable for plate-making of a relief printing plate".

Meanwhile, the technical feature of the invention in claim 5 is considered to be relevant to such a point that "at least one solvent selected from among a group consisting of an alcohol-based solvent, an ether-based solvent, a glychol-based solvent and a glycolester-based solvent" is added to "a rinse liquid usable for plate-making of a relief printing plate".

Consequently, both the above-said inventions have no same or corresponding special technical feature.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B41C1/05(2006.01)i, B41N1/12(2006.01)i, B41N3/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B41C1/05, B41N1/12, B41N3/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2004-144868 A（旭化成ケミカルズ株式会社）2004.05.20, 【特許請求の範囲】，【0014】 - 【0022】，【0025】 - 【0027】，【0047】，【0052】，実施例（ファミリーなし）	1-6, 11 7-10
X Y	JP 2006-523552 A（イクシス、プリント、ゾルツィオーンズ、ドイチュラント、ゲゼルシャフト、ミット、ベシユレンクテル、ハフツング）2006.10.19, 【特許請求の範囲】，【0018】 - 【0030】，【0068】 - 【0071】，実施例 & US 2005/0115920 A1 & EP 1613484 A & WO 2004/091927 A1 & DE 10318039 A & AT 396057 T	5-7, 11 1, 3, 4, 8-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

石井 裕美子

2 P

3 4 0 2

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	EP 463016 A1 (BASF Aktiengesellschaft) 1992.01.02, 実施例 1-2 & JP 2-267557 A & US 5176986 A & WO 1990/011344 A1 & DE 3908764 A & NO 913642 A & NZ 232931 A & AU 5186690 A & ES 2058895 T & FI 914332 A & DK 463016 T & IE 63882 B & AT 93632 T & AU 632101 B & CA 2050931 A & IE 900990 L	1, 3, 4
Y	JP 2009-262526 A (富士フイルム株式会社) 2009. 11. 12, 【特許請求の範囲】 , 【0017】 - 【0028】 , 実施例 1-7 & US 2009/0246653 A & EP 2106906 A1 & CN 101549597 A	8
Y	WO 03/22594 A1 (旭化成株式会社) 2003. 03. 20, 第 4 1 頁第 2 0 行-第 4 4 頁 第 9 行 & US 2004/0157162 A1 & EP 1424210 A1 & WO 2003/022594 A1 & DE 60226617 D & CN 1522203 A & AT 395193 T & ES 2301676 T & DK 1424210 T	9, 10

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明における特別な技術的特徴は、「レリーフ印刷版製版用リンス液」に、「ノニオン性界面活性剤」を添加する点にあると認められる。

一方で、請求項5に係る発明における特別な技術的特徴は、「レリーフ印刷版製版用リンス液」に、「アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、グリコール系溶剤、及びグリコールエーテル系溶剤よりなる群から選択された少なくとも1種の溶剤」を添加する点にあると認められる。

よって、上記両発明は、それぞれ、同一の又は対応する特別な技術的特徴を有しない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。