(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
2017 年 4 月 6 日(06.04.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/056763 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/037 (2006.01) *G03F 7/095* (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) *G03F 7/11* (2006.01)
G03F 7/035 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/073927

(22) 国際出願日: 2016 年 8 月 16 日(16.08.2016)

(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 2015-189351 2015 年 9 月 28 日(28.09.2015) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目２番８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 芳本　和也 (YOSHIMOTO, Kazuya); 〒7048194 岡山県岡山市東区金岡東町三丁目３番１号　東洋紡株式会社内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 風早　信昭，外 (KAZAHAYA, Nobuaki et al.); 〒5500001 大阪府大阪市西区土佐堀１丁目６番２０号　新栄ビル　６階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: PHOTOSENSITIVE RELIEF PRINTING ORIGINAL PLATE

(54) 発明の名称 : 感光性凸版印刷原版

(57) **Abstract**: Provided is a photosensitive relief printing original plate that is suitable for CTP technology and that makes it possible to obtain a printing plate having excellent water developability, excellent printing durability, and good print quality. At least the following are layered sequentially in this water development-type photosensitive relief printing original plate: a support body (A); a photosensitive resin layer (B); an oxygen-blocking division layer (C); and a water-soluble or water-dispersible photosensitive mask layer (D) containing carbon black. The photosensitive relief printing original plate is characterized in that the photosensitive resin layer (B) contains a synthetic polymer compound, a photopolymerizable unsaturated compound, and a photopolymerization initiator, the synthetic polymer compound contains polyether urea-urethane or a polyamide comprising a tertiary nitrogen atom, and the division layer (C) contains a polyvinyl alcohol having a saponification degree of 60-85 mol% and a degree of polymerization of 200-800.

(57) 要約: 水現像性と耐刷性に優れた印刷品位の良い印刷版を得ることのできるＣＴＰ技術に適した感光性凸版印刷原版を得る。少なくとも（Ａ）支持体、（Ｂ）感光性樹脂層、（Ｃ）酸素遮断性分割層、（Ｄ）カーボンブラックを含有する水溶性または水分散性の感熱マスク層が順次積層されてなる水現像型感光性凸版印刷原版であって、（Ｂ）感光性樹脂層が合成高分子化合物、光重合性不飽和化合物、及び光重合開始剤を含有し、前記合成高分子化合物が三級窒素原子を含有するポリアミド又はポリエーテルウレアウレタンを含有し、かつ、（Ｃ）分割層が鹸化度６０～８５モル%、重合度２００～８００のポリビニルアルコールを含有することを特徴とする。

WO 2017/056763 A1

明　細　書

発明の名称 ： 感光性凸版印刷原版

技術分野

[0001] 本発明は、コンピュータ製版技術により凸版印刷版を製造するために使用される感光性凸版印刷原版に関する。

背景技術

[0002] 近年、凸版印刷やフレキソ印刷の分野において、デジタル画像形成技術として知られるコンピュータ製版技術（ＣＴＰ技術）は、極めて一般的なものになってきている。ＣＴＰ技術は、デジタルデータにより画像マスクを直接印刷版上に形成し、その後、画像マスク側から露光することによってレリーフとなる凹凸パターンを得る方法である。

[0003] ＣＴＰ技術では、重合すべきでない領域を覆うために、従来から用いられているネガフィルムが印刷版内で形成統合されるマスクに取って代えられる。この統合マスクを得る方法として、感光性樹脂層上に化学線に対して不透明な感赤外線層（感熱マスク層）を設け、赤外線レーザーでこの感赤外線層を分解蒸散（アブレーション）することにより画像マスクを形成する方法が広く使用されている（特許文献１参照）。

[0004] ＣＴＰ技術を導入した感光性凸版印刷原版としては、感光性樹脂層、分割層、感熱マスク層から構成される感光性凸版印刷原版が提案されている。この分割層は、二つの重要な機能を持つことが必要である。

[0005] 第一に、感光性樹脂層と感熱マスク層との間の物質移動を最小限にすることが必要である。一般的に低分子量のモノマーや可塑剤は、隣接する層中の成分に対して親和性を有すると、隣接する層への経時的拡散移動が大きくなる。このような物質移動が起こると、感熱マスク層の赤外感度に影響を与える。

[0006] 第二に、大気酸素から感光性樹脂層を保護することが必要である。大気酸素下で露光すると、ラジカル失活により感光性樹脂層は重合阻害を受ける。

その結果、印刷版表面での硬化不足を招き、耐刷性が著しく低下する。

[0007] さらに、露光硬化時に十分な酸素遮断能を発現するには、分割層がレーザー融蝕に耐えうることが必要である。赤外線レーザーにより感熱マスク層をアブレーションすると、隣接する分割層は高温にさらされ、特にレーザー光路の重なり部での熱的ダメージは多大なものとなる。ダメージを受けた分割層は、レーザー光路の重なり部で局所的に融蝕、掘削され、分割層膜厚の不均一化、もしくは分割層の不連続化を招く。その結果、分割層の酸素透過性にバラツキを生じ、感光性樹脂層が露光される際、局所的な重合阻害を与える。不均一な酸素条件下で露光された感光性樹脂版は、版表面に凹凸、うねり、皺などの微細な荒れが生じ、印刷品位の低下を招く。

[0008] ＣＴＰ技術を導入した感光性凸版印刷原版として、特許文献２には、酸素透過性の分割層を有する感光性樹脂凸版印刷原版が提案されている。しかしながら、この分割層は、酸素透過性であるため、酸素による重合阻害の感受性が高い感光性樹脂層を用いる場合には印刷版表面に硬化不足を生じ、耐刷性が劣る場合がある。

[0009] また、特許文献３には、水に溶解または分散可能な樹脂および紫外光により硬化可能なモノマーを含有する感光性樹脂層と、接着力調整層と、水不溶性の感熱マスク層とがこの順に積層され、前記接着力調整層が鹸化度６０モル％以上の部分鹸化ポリ酢酸ビニルを含有する感光性樹脂印刷原版が開示されている。特許文献３では、前述した分割層の第一の機能（すなわち感光性樹脂層と感熱マスク層との間の物質移動を最小限にすること）に関しては、分割層によってではなく、前記感熱マスク層に水不溶性の樹脂を含有することによって実現している。また、特許文献３の接着力調整層には前述した分割層の第二の機能（すなわち酸素遮断性を発現するためにレーザー融蝕に耐えうること）は要求されておらず、従って接着力調整層は分割層とは異なる機能のものであると言える。さらに、この印刷原版の感熱マスク層は、水不溶性であるため、コシの強いブラシで、比較的高温の現像水を用いて現像することが必要である。そのために、現像中にブラシの摩擦や擦れによって版

表面を荒らしたり、レリーフの飛びやカケが生じるといった問題がある。

[0010] 一方、酸素透過の遮断性を向上させた場合には、光硬化不足による耐刷性不足は改善できるが、逆に光硬化を促進するためにマスク層のネガ画像よりも面積が大きくなる問題（太り）が起こり、耐刷性と画像再現性との両者を満足する印刷原版が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特許第２７７３８４７号公報

特許文献2：特許第３４２９６３４号公報

特許文献3：特開２００５－３２６４４２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、かかる従来技術の現状に鑑み創案されたものであり、その目的は、水現像性、耐刷性及び画像再現性のいずれにも優れた印刷品位の良い印刷版を得ることのできる、ＣＴＰ技術に適した感光性凸版印刷原版を得ることにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、かかる目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の鹸化度及び特定の重合度を有するポリビニルアルコールを含有する酸素遮断性分割層を感光性樹脂層と感熱マスク層の間に設けたことによりレーザー許容性、耐刷性及び画像再現性に優れた凸版印刷原版が得られることを見出した。

[0014] 本発明は、かかる知見に基づいて創案されたものであり、以下の（１）～（２）の構成を有するものである。

（１）少なくとも（Ａ）支持体、（Ｂ）感光性樹脂層、（Ｃ）酸素遮断性分割層、（Ｄ）カーボンブラックを含有する水溶性または水分散性の感熱マスク層が順次積層されてなる水現像型感光性凸版印刷原版であって、

（Ｂ）感光性樹脂層が、合成高分子化合物、光重合性不飽和化合物、及び光重合開始剤を含有し、前記合成高分子化合物が、三級窒素原子を含有するポリアミド又はポリエーテルウレアウレタンを含有し、かつ、（Ｃ）酸素遮断性分割層が、鹸化度６０～８５モル％、重合度２００～８００のポリビニルアルコールを含有することを特徴とする感光性凸版印刷原版。

（２）前記（Ｄ）感熱マスク層が、前記（Ｂ）感光性樹脂層が含有する前記合成高分子化合物を含有するものであることを特徴とする（１）に記載の感光性凸版印刷原版。

発明の効果

[0015] 本発明の感光性樹脂凸版印刷原版は、アブレーション時の赤外線レーザー融蝕に耐え、露光時に大気酸素を効果的に遮断することによって酸素阻害を抑制しているため、感光性樹脂層の重合硬化を促進でき、且つレーザー融除したマスク層のネガ画像に対しては太りのない画像再現性を発現させることができる。結果として、露光後の版表面に微細な荒れのない、印刷性、耐刷性及び画像再現性に優れた印刷版を提供することができる。また、本発明の感光性樹脂凸版印刷原版は、水溶性または水分散性の感熱マスク層を有するために現像性に優れ、印刷品位の良い水現像型印刷版を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例３における現像後の版表面の顕微鏡写真である。

[図2]比較例１における現像後の版表面の顕微鏡写真である。

符号の説明

[0017] １：非画像部、すなわちレーザーにより画像形成されておらず、感熱マスク層が残存した部分

２：画像部、すなわちレーザーにより感熱マスク層が除去され、分割層表面が露出した部分

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の感光性凸版印刷原版を詳細に説明する。

[0019] 本発明の凸版印刷原版は、少なくとも（Ａ）支持体、（Ｂ）感光性樹脂層、（Ｃ）酸素遮断性分割層、（Ｄ）水溶性または水分散性の感熱マスク層が順次積層された構成を有し、水現像型である。

[0020] 本発明の凸版印刷原版において水現像型であるとは、水を主成分とする現像液中で未露光である非画像部をブラシで擦ることにより洗い出し、凹凸パターンを得ることができることを指す。

[0021] 本発明の原版に使用される（Ａ）支持体は、可撓性であるが、寸法安定性に優れた材料が好ましく、例えばスチール、アルミニウム、銅、ニッケルなどの金属製支持体、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルムおよびポリカーボネートフィルムなどの熱可塑性樹脂製支持体を挙げることができる。これらの中でも、寸法安定性に優れ、充分に高い粘弾性を有するポリエチレンテレフタレートフイルムが特に好ましい。支持体の厚みは、機械的特性、形状安定性あるいは印刷版製版時の取り扱い性等から５０～３５０μｍ、好ましくは１００～２５０μｍが望ましい。また、必要により、支持体と感光性樹脂層との接着性を向上させるために、それらの間に接着剤層を設けても良い。

[0022] 本発明の原版に使用される（Ｂ）感光性樹脂層は、合成高分子化合物、光重合性不飽和化合物、及び光重合開始剤の必須成分と、可塑剤、熱重合防止剤、染料、顔料、紫外線吸収剤、香料、及び酸化防止剤などの任意の添加剤とから構成される。

[0023] 本発明の（Ｂ）感光性樹脂層を構成する合成高分子化合物は、三級窒素原子を含有するポリアミド又はポリエーテルウレアウレタンである。三級窒素原子を含有するポリアミドとしては、三級窒素含有ポリアミドおよび／またはアンモニウム塩型三級窒素原子含有ポリアミド（例えば特開昭５３－３６５５５号公報参照）を含有するものである。三級窒素原子を含有するポリエーテルウレアウレタンとしては、三級窒素含有ポリエーテルウレアウレタンおよび／またはアンモニウム塩型三級窒素原子含有ポリエーテルウレアウレ

タン（例えば特開平４－９７１５４公報参照）を含有するものである。また、水または水とアルコールの混合物に溶解または分散可能な合成高分子化合物であることが、現像性の面で好ましい。三級窒素原子を含有するポリアミド又はポリエーテルウレアウレタンは、アンモニウム塩型にすることで水現像が容易となり、特に好ましい。

[0024] 本発明の（Ｂ）感光性樹脂層を構成する光重合性不飽和化合物としては、従来公知のものを採用することができるが、例えば多価アルコールのポリグリシジルエーテルとメタアクリル酸およびアクリル酸との開環付加反応生成物が挙げられる。前記多価アルコールとしては、ジペンタエリスリトール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、フタル酸のエチレンオキサイド付加物などが挙げられ、そのなかでもトリメチロールプロパンが好ましい。

[0025] 本発明の（Ｂ）感光性樹脂層を構成する光重合開始剤としては、従来公知のものを採用することができるが、例えばベンゾフェノン類、ベンゾイン類、アセトフェノン類、ベンジル類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルアルキルケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類などが挙げられる。具体的には、ベンゾフェノン、クロロベンゾフェノン、ベンゾイン、アセトフェノン、ベンジル、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、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジイソプロピルケタール、アントラキノン、２－エチルアントラキノン、２－メチルアントラキノン、２－アリルアントラキノン、２－クロロアントラキノン、チオキサントン、２－クロロチオキサントンなどが挙げられる。

[0026] 本発明の原版に使用される（Ｃ）酸素遮断性分割層は、低鹸化度でかつ低重合度のポリビニルアルコールを含有することを特徴とする。本発明で用いられるポリビニルアルコールの鹸化度、重合度は、ＪＩＳ　Ｋ　６７２６（ポリビニルアルコール試験方法）に準拠して測定されるものである。ポリビ

ニルアルコールの鹸化度は６０～８５モル％、重合度は２００～８００であることが必要であり、好ましくは鹸化度６０～８０モル％、重合度２５０～７５０である。上記範囲より鹸化度が高かったり、または重合度が高かったりすると、分割層が赤外線レーザー融蝕による熱的ダメージを受け、版表面に凹凸、うねり、皺などの微細な荒れを生じる。一方、上記範囲より鹸化度が低いと、水溶性に欠け、水現像することができない。上記範囲より重合度が低いと、造膜性に欠け、目的とする膜厚の分割層を得ることができない。又、画像再現性に対しては、鹸化度が低いと、酸素遮断性が不足し、鹸化度が高いと、酸素遮断性効果によって画像が太るために画像再現性が低下する問題が発生する。本発明において画像の太りとは、レーザー融除したマスク層の画像に対する印刷版の再現性を示し、太るとは、マスク層の画像に対して印刷版の画像面積が大きくなっていることを示す。マスク層の画像に対する印刷版の再現性は、画像面積率で９５～１０５％であることが好ましく、特に好ましくは９５～１００％である。画像面積率が上記範囲未満では、画像面積が小さすぎ、上記範囲を超えると、太りの問題が発生するので好ましくない。

[0027] 上述の低鹸化度でかつ低重合度のポリビニルアルコールを含有する（Ｃ）酸素遮断性分割層が優れた特性を示すのは、一般的に高分子材料において、熱伝導率と密度は比例関係にあるが、ポリビニルアルコールを主成分とするフィルムは高鹸化高重合度であるほど、分子間相互作用によりその密度は高くなり、熱伝導率が高くなるため、低鹸化度でかつ低分子量のポリビニルアルコールを使用すると熱伝導率が低くなり、熱安定性が高いことに起因すると考えられる。

[0028] （Ｃ）酸素遮断性分割層には、上述の低鹸化度でかつ低重合度のポリビニルアルコールの他に、所望により塗工性や安定性を調整するための界面活性剤や可塑剤などの添加剤を含有させることができる。

[0029] 上述の低鹸化度でかつ低重合度のポリビニルアルコールの使用量は、（Ｃ）分割層を構成する全固形分に対して５０重量％以上が好ましく、より好ま

しくは６０重量％以上である。この使用量であれば、レーザー融蝕による熱的ダメージに十分に耐えることができる。また、均一な皮膜の形成が可能となるため、感光性樹脂層や感熱マスク層との接着力が十分に得られる。

[0030] （Ｃ）酸素遮断性分割層の厚さは、１５μｍ以下が好ましく、０．１μｍ以上５μｍ以下がより好ましい。厚さが上記範囲を超えると、紫外光を露光した際の該層による光の屈曲や散乱が生じ、シャープなレリーフ画像が得られないおそれがある。また、上記範囲未満では、酸素遮断性が不十分になり、レリーフの版面に荒れが生じるおそれがある。

[0031] 本発明の原版に使用される（Ｄ）感熱マスク層は、本発明の原版が水現像型であるために、水溶性または水分散性であることが必要である。本発明において、（Ｄ）感熱マスク層が水溶性または水分散性であるとは、（Ｄ）感熱マスク層単体が、水を主成分とする現像液中でブラシで擦ることにより溶解または分散する性質を具備することを指す。

[0032] 本発明の原版に使用される（Ｄ）感熱マスク層は、バインダーと、赤外線レーザーを吸収し熱に変換する機能と紫外光を遮断する機能を有するカーボンブラックとから構成される。また、これら以外の任意成分として、顔料分散剤、フィラー、界面活性剤又は塗布助剤などを本発明の効果を損なわない範囲で含有することができる。

[0033] （Ｄ）感熱マスク層は、感光性樹脂層への化学線の到達を阻止するために、化学線に関して２．０以上の光学濃度であることが好ましい。さらに好ましくは２．０～３．０の光学濃度であり、特に好ましくは、２．２～２．５の光学濃度である。

[0034] 上記光学濃度は、以下の式で定義される。

$$光学濃度＝\log_{10}(100／T)＝\log_{10}(I_0／I)$$

（ここで、Ｔは透過率（単位は％）、I_0は透過率測定の際の入射光強度、Ｉは透過光強度である）。

[0035] 光学濃度の測定には、入射光強度を一定にして透過光強度の測定値から算出する方法と、ある透過光強度に達するまでに必要な入射光強度の測定値か

ら算出する方法が知られているが、本発明における光学濃度は前者の透過光強度から算出した値を言う。

[0036] 光学濃度は、例えば白黒透過濃度計ＤＭ－５２０（大日本スクリーン製造（株））を用いることで測定することができる。

[0037] （Ｄ）感熱マスク層の厚さは０．５～５．０μｍが好ましく、１．０～２．０μｍがより好ましい。厚さが上記範囲未満では、高い塗工技術を必要とし、一定以上の光学濃度を得ることが困難になりうる。また、上記範囲を超えると、感熱マスク層の蒸発に高いエネルギーを必要とし、コスト的に不利になりうる。

[0038] （Ｄ）感熱マスク層に使用されるバインダーとしては、特に限定されないが、極性基を持つ共重合ポリアミドが好ましく用いられる。使用されるポリアミドは、従来公知のカチオン性ポリアミド、ノニオン性ポリアミド、アニオン性ポリアミドから適宜選択することが好ましく、例えば、第三級アミノ基含有ポリアミド、第四級アンモニウム塩基含有ポリアミド、エーテル基含有ポリアミド、スルホン酸基含有ポリアミドなどが挙げられる。

[0039] （Ｄ）感熱マスク層に使用されるカーボンブラックは、赤外線吸収機能と化学線遮断機能を有し、前記光学濃度と層厚を達成できる濃度のものが適宜用いられるが、一般的には（Ｄ）感熱マスク層の総重量に対して１～６０重量％、好ましくは１０～５０重量％で使用される。使用量が上記下限未満では、光学濃度が低くなり、赤外線吸収機能と化学線遮断機能を示さなくなるおそれがある。また、上記上限を越えるとバインダーなどの他成分が不足して、皮膜形成性が低下するおそれがある。

[0040] （Ｄ）感熱マスク層上には、剥離可能な可撓性カバーフィルムを設けて印刷原版を保護することが好ましい。好適なカバーフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルムを挙げることができる。しかしながら、このような保護フィルムは絶対に必要というものではない。

[0041] 本発明の凸版印刷原版を製造する方法は、特に限定されないが、一般的に

は以下のようにして製造される。

まず、感熱マスク層を構成するカーボンブラック以外のバインダー等の成分を適当な溶剤に溶解または分散させ、そこにカーボンブラックを分散させて分散液を作製する。次に、このような分散液を感熱マスク層用支持体（例えばＰＥＴフィルム）上に塗布して、溶剤を蒸発させる。続いて、分割層を構成する成分の溶解液または分散液を感熱マスク層上に塗布して溶剤を蒸発させ、一方の積層体を作成する。さらに、これとは別に支持体上に塗工により感光性樹脂層を形成し、他方の積層体を作成する。このようにして得られた二つの積層体を、圧力及び／又は加熱下に、感光性樹脂層が感熱マスク層上の分割層に隣接するように積層する。なお、感熱マスク層用支持体は、印刷原版の完成後は剥離可能な可撓性カバーフィルムとなり、感熱マスク層の表面の保護フィルムとして機能する。

[0042] 本発明の印刷原版から印刷版を製造する方法としては、保護フィルムが存在する場合には、まず保護フィルムを感光性印刷版から除去する。その後、感熱マスク層をＩＲレーザーによりアブレーションして、感光性樹脂層上に画像マスクを形成する。好適なＩＲレーザの例としては、ＮＤ／ＹＡＧレーザー（波長１０６４ｎｍ）又はダイオードレーザー（波長例、８３０ｎｍ）を挙げることができる。これらのレーザーシステムは、市販されており、印刷原版を保持する回転円筒ドラム、ＩＲレーザの照射装置、及びレイアウトコンピュータを含む。画像情報は、レイアウトコンピュータからレーザ装置に直接移される。

[0043] 画像情報を感熱マスク層に書き込んだ後、感光性印刷原版にマスクを介して活性光線を全面照射する。これは版をレーザシリンダに取り付けた状態で行うことも可能であるが、版をレーザ装置から除去し、慣用の平板な照射ユニットで照射する方が規格外の版サイズに対応可能な点で有利であり一般的である。活性光線としては、１５０～５００ｎｍ、特に３００～４００ｎｍの波長を有する紫外線を使用することができる。その光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ

、ジルコニウムランプ、カーボンアーク灯、紫外線用蛍光灯等を使用することができる。その後、照射された版は現像され、印刷版を得る。現像工程は、慣用の現像ユニットで実施することができる。

実施例

[0044] 以下、実施例により本発明の効果を具体的に示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0045] ＜感熱マスク層塗工液の調製＞

ε－カプロラクタム５３重量部、Ｎ，Ｎ’－ビスアミノプロピルピペラジンアジペート３８重量部、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンアジペート９重量部とを重合せしめて、融点１３９℃、比粘度１．９５の三級窒素含有ポリアミドを得た。カーボンブラック分散液（ＡＭＢＫ－８　オリエント化学工業（株）製）と上述のようにして得られた三級窒素含有ポリアミドを固形分重量比でカーボンブラック分散液：三級窒素含有ポリアミド＝６３：３７になるよう、メタノール・エタノール・イソプロピルアルコール混合液に溶解し、感熱マスク層塗工液を調製した。

[0046] ＜分割層塗工液の調製＞

下記のようにして得た各種の鹸化度および重合度を有するポリビニルアルコール（ＰＶＡ５０５、ＰＶＡ４０５、ＰＶＡ４０３、ＰＶＡ２０５、ＰＶＡ－１～７）を水・イソプロピルアルコール混合液に溶解し、分割層塗工液を調製した。

[0047] ポリビニルアルコールＰＶＡ５０５、ＰＶＡ４０５、ＰＶＡ４０３、ＰＶＡ２０５はクラレ（株）製のクラレポバールを使用した。

[0048] ポリビニルアルコールＰＶＡ－１は次のようにして合成した。酢酸ビニル５０重量部、メタノール６０重量部を窒素置換下、６０℃で重合せしめ、重合度が１００に達したところで冷却して重合を停止した。次いで、未反応の酢酸ビニルを除去し、ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を得た。得られた溶液にＮａＯＨメタノール溶液（１０％濃度）を添加して脱酢酸し、鹸化度６３モル％のポリビニルアルコールＰＶＡ－１を得た。

[0049] ポリビニルアルコールＰＶＡ－２～５は次のようにして合成した。ポリビニルアルコールＰＶＡ－１と同様にして酢酸ビニル５０重量部、メタノール６０重量部を窒素置換下、６０℃で重合せしめ、重合度が３００、５００、７００、１０００に達したところで冷却して重合を停止した。次いで、未反応の酢酸ビニルを除去し、ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を得た。得られた溶液にＮａＯＨメタノール溶液（１０％濃度）を添加して脱酢酸し、重合度が３００で鹸化度６３モル％のポリビニルアルコールＰＶＡ－２、重合度が５００で鹸化度６３モル％のポリビニルアルコールＰＶＡ－３、重合度が７００で鹸化度６３モル％のポリビニルアルコールＰＶＡ－４、及び重合度が１０００で鹸化度６３モル％のポリビニルアルコールＰＶＡ－５を得た。

[0050] ポリビニルアルコールＰＶＡ－６は次のようにして合成した。酢酸ビニル５０重量部、メタノール６０重量部を窒素置換下、６０℃で重合せしめ、重合度が７００に達したところで冷却して重合を停止した。次いで、未反応の酢酸ビニルを除去し、ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を得た。得られた溶液にＮａＯＨメタノール溶液（１５％濃度）を添加して脱酢酸し、鹸化度８０モル％のポリビニルアルコールＰＶＡ－６を得た。

[0051] ポリビニルアルコールＰＶＡ－７は次のようにして合成した。酢酸ビニル５０重量部、メタノール６０重量部を窒素置換下、６０℃で重合せしめ、重合度が５００に達したところで冷却して重合を停止した。次いで、未反応の酢酸ビニルを除去し、ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を得た。得られた溶液にＮａＯＨメタノール溶液（７％濃度）を添加して脱酢酸し、鹸化度５０モル％のポリビニルアルコールＰＶＡ－７を得た。

[0052] ＜積層フィルムＸの作製＞

両面に離形処理を施した１００μｍのＰＥＴフィルム上に感熱マスク層塗工液を適切な種類のバーコーターを用いて塗工し、１２０℃で５分間乾燥し、ＰＥＴフィルム上に膜厚１．５μｍの感熱マスク層を積層した。この時の光学濃度は２．３であった。この光学濃度は、白黒透過濃度計ＤＭ－５２０（大日本スクリーン製造（株））によって測定した。

次いで、上記感熱マスク層の上に分割層塗工液を適切な種類のバーコーターを用いて塗工し、１２０℃で５分間乾燥し、ＰＥＴフィルム上に膜厚１．５μｍの感熱マスク層と膜厚３．０μｍの分割層をこの順に積層されている積層フィルムＸを得た。

[0053] ＜感光性樹脂層Ａを有する感光性凸版印刷原版の調製＞

ε－カプロラクタム５３重量部、Ｎ，Ｎ’－ビスアミノプロピルピペラジンアジペート３８重量部、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンアジペート９重量部とを重合せしめて、融点１３９℃、比粘度１．９５の三級窒素含有ポリアミドを得た。得られたポリアミド５５部をメタノール２００重量部、水２４重量部に溶解し、この溶液にメタクリル酸３重量部、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルとアクリル酸３５モル％及び、メタクリル酸６５モル％との反応物３６部、Ｎ－エチル－ｐ－トルエンスルホンアミド５重量部、ハイドロキノンモノメチルエーテル０．１重量部、ベンジルジメチルケタール１重量部を加え、感光性樹脂組成物溶液を得た。この感光性樹脂溶液を濃縮機に送り、１１０℃で濃縮して感光性樹脂組成物Ａを得た。次いで、２５０μｍのＰＥＴフィルムに接着剤を２０μｍコートして得た支持体フィルムの接着剤塗布面側と、前記積層フィルムＸの分割層側との間に感光性樹脂組成物Ａを挟み込み、１１０℃で加熱プレスして、全厚み９５０μｍの感光性凸版印刷原版を作成した。

[0054] ＜感光性樹脂層Ｂを有する感光性凸版印刷原版の調製＞

Ｎ，Ｎ’－ビス（３－アミノプロピル）ピペラジン８０部と２－メチルペンタメチレンジアミン２０部をメタノール１０００部に溶解した後、該ジアミン溶液にポリエチレングリコール（平均分子量６００）６００部とヘキサメチレンジイソシアネート３６９部を反応させて得られた実質的に両末端にイソシアネート基を有するウレタンオリゴマー４５０部を、撹拌下徐々に添加した。両者の反応は約１５分で完了し、比粘度が１．７５の三級窒素含有ポリエーテルウレアウレタンを得た。得られたポリエーテルウレアウレタン５５．０部を、メタノール１００部に６５℃で加熱溶解し、Ｎ－エチルトル

エンスルホン酸アミド５．０部、１，４－ナフトキノン０．０３部、ハイドロキノンモノメチルエーテル０．１部を添加してさらに３０分撹拌溶解させた。その後、乳酸３．６部、グリシジルメタクリレート（ＧＭＡ）２．５部、水１８部、亜硫酸アンモニウム０．３部、シュウ酸０．１部、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール１．０部、２－ヒドロキシ－３－アクリロイルオキシプロピルメタクリレート（日本油脂株式会社製架橋剤ブレンマーＧＡＭ）３２．５部を添加して３０分撹拌溶解させた。この感光性樹脂溶液を濃縮機に送り、１１０℃で濃縮して感光性樹脂組成物Ｂを得た。次いで、２５０μｍのＰＥＴフィルムに接着剤を２０μｍコートして得た支持体フィルムの接着剤塗布面側と、前記積層フィルムＸの分割層側との間に感光性樹脂組成物Ｂを挟み込み、１１０℃で加熱プレスして、全厚み９５０μｍの感光性凸版印刷原版を作成した。

[0055] ＜感光性樹脂層Ｃを有する感光性凸版印刷原版の調製＞

ｎｙｌｏｐｒｉｎｔ（登録商標）ＷＦ９５Ｈ（ＢＡＳＦ社製）のフィルムベース上に配置された水現像可能な市販の凸版印刷板から保護フィルムを剥離した。次いで、混合比９：１のｎ－プロパノールと水の混合物を使用し、保護フィルムを剥離した方の面に前記積層フィルムＸを積層させ、感光性凸版印刷原版を得た。

[0056] ＜感光性樹脂層Ｄを有する感光性凸版印刷原版の調製＞

ＴＯＲＥＬＩＥＦ（登録商標）ＷＦ９５ＤＴ　ＩＶ（東レ社製）のフィルムベース上に配置された水現像可能な市販の凸版印刷板から保護フィルムを剥離した。次いで、混合比１８：１のｎ－プロパノールと水の混合物を使用し、保護フィルムを剥離した方の面に前記積層フィルムＸを積層させ、感光性凸版印刷原版を得た。

[0057] ＜印刷版の作製＞

感光性凸版印刷原版から保護フィルムを剥離した後、外面ドラム型ＩＲレーザ装置にて（Ｃ）感熱マスク層に描画した。ＩＲレーザー装置は、ＣＤＩＳｐａｒｋ２５３０（エスコグラフィックス（株）社）、ＴｈｅｒｍｏＦ

ｌｅｘ　Ｎａｒｒｏｗ（Ｋｏｄａｋ（株）製）を使用した。アブレーション条件は、それぞれのレーザー装置で、上記感感熱マスク層がレーザー照射により実質上分解、蒸散される条件に設定した。描画された原版を活性光線で７５秒（Ｐｈｉｌｉｐｓ１０Ｒ、３６５ｎｍにおける照度８ｍＷ／ｃｍ^2）ＵＶ露光したのち、ブラシ式洗出し機・乾燥機一体型装置（日本電子精機（株）ＪＯＷＡ２　ＳＤ）で２分３０秒洗い出し、６０℃１０分の乾燥を行った。その後に、後露光として７５秒（Ｐｈｉｌｉｐｓ１０Ｒ、３６５ｎｍにおける照度８ｍＷ／ｃｍ^2）ＵＶ露光し、印刷版を得た。

[0058] 実施例１～８、比較例１～７

表１又は表２に記載の条件に従って、上記の方法により実施例１～８及び比較例１～７の各印刷版を得た。そして、得られた各印刷版を以下のようにして評価した。評価結果を表１又は表２に示す。

[0059] レーザー許容性の評価

コンピュータ製版技術に好適なレーザシステムは、印刷原版を保持する回転円筒ドラム、赤外線レーザの照射装置、及びレイアウトコンピュータを含む。アブレーション条件は、感熱マスク層がレーザー照射により実質上分解、蒸散される条件に設定される。アブレーション条件は、具体的には回転円筒ドラムの回転数（レーザー照射時間）と、レーザー照射出力値（レーザーエネルギー）により設定される。好適なレーザシステムとして様々なレーザー装置が市販されているが、そのアブレーション条件や良好なレリーフを与えるアブレーション適正範囲はレーザー装置により異なる。そこで、ＣＤＩＳｐａｒｋ２５３０（エスコグラフィックス（株）社）を用いて様々なアブレーション条件にてマスク描写を行った。マスク描写後の版表面を超深度レーザー微鏡で観察し、凹凸、うねり、皺などの微細な荒れの有無を確認した。判定は以下の通りに行った。

〇：版表面に凹凸、うねり、皺などの荒れなし

△：版表面の一部に軽微な凹凸、うねり、皺があり。

×：版表面に凹凸、うねり、皺などの荒れが生じた

マスク描写後の版表面の状態の例として、実施例３、比較例１における顕微鏡写真を図１、図２に示す。

アブレーション条件：ＣＤＩ　Ｓｐａｒｋ２５３０、２００ｒｐｍ、９Ｗ

超深度レーザー顕微鏡：ＫＥＹＥＮＣＥ　ＶＫ－９５００、観察倍率１００倍

[0060] 画像再現性の評価

レーザーアブレーションによって得られた１５０線１％（直径１９μｍ）のマスク層のネガ画像を用いて、以下の方法でレリーフ表面の面積再現率を計算した。なお、網点面積の測定方法は、レリーフ表面を顕微鏡で５０倍に拡大し、市販の画像解析ソフトを用いて面積を測定した。画像ソフトとしは市販のものが使用できるが、画像解析ソフト　Ａ像くん（旭化成エンジニアリング社製）を用いた画像解析によって網点表面の面積を測定した。

１５０線１％のネガマスク層画像に対するレリーフ面積再現率（％）＝（Ｂ／Ａ）×１００

Ａ：マスク層のネガ画像の網点面積

Ｂ：レリーフの網点面積

[0061] 耐刷性の評価

版の表面が弱い場合、印刷部数を増やしていくと、微細なヒビ割れが発生する。このヒビ割れの発生有無を以下に述べる耐刷加速試験にて評価した。印刷機の運転環境は２０から２５℃、湿度３０から４０％ＲＨで行った。印刷機は、凸輪転印刷機（三條機械Ｐ－２０）を用いて１画像すべてに印圧がかかる状態に印刷版を版胴に配置する。印刷版画像の形状は直径１６ｍｍの星型で行った。印圧は、通常１５０～２５０μｍ印刷物に対して押し込むところを、４５０μｍ押し込んで負荷を過剰に掛けて行った。このときの印刷速度は２０～３０ｍ／分で行った。インキは、ＵＶインキ（Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ　ベストキュアーＵＶカラー藍Ｂ）を使用、反射濃度計（大日本スクリーン製造ＤＭ－８００）で０．６以上２．０以下になるようインキ濃度を調整

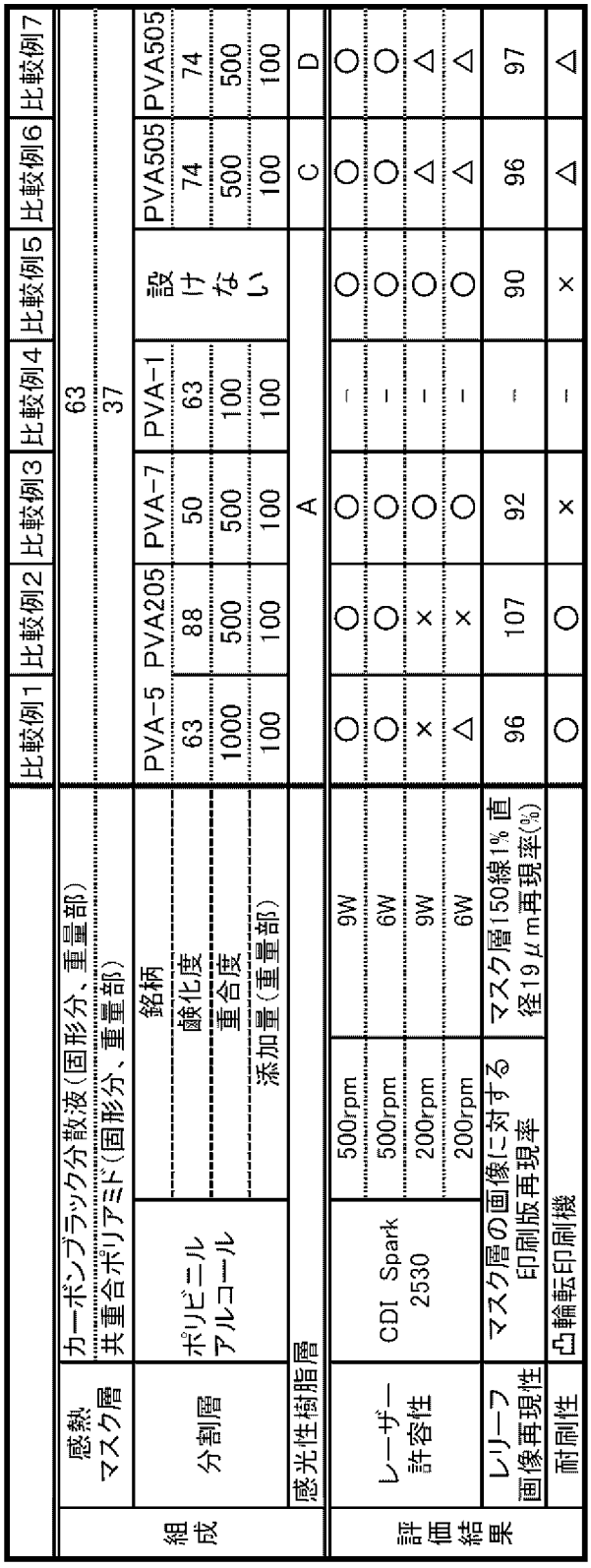
した。印刷用の紙はミラーコートのタック紙（リンテック　グロスＰＷ　８Ｋ）を用いた。印刷は８０００ショットまで行ない、ヒビ割れ発生が生じたものを不可として判定した。ヒビ割れ発生の評価は、印刷物に現れるヒビ跡の有無をルーペで目視観察することで判定した。

[0062]

[表1]

				実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
組成	感熱マスク層	カーボンブラック分散液(固形分、重量部)		63							
		共重合ポリアミド(固形分、重量部)		37							
	分割層	ポリビニルアルコール	銘柄	PVA-2	PVA-3	PVA505	PVA405	PVA403	PVA-6	PVA-4	PVA505
			鹸化度	63	63	74	80	82	80	63	74
			重合度	300	500	500	500	300	700	700	500
			添加量(重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100
	感光性樹脂層			A							B
評価結果	レーザー許容性	CDI Spark 2530	500rpm 9W	○	○	○	○	○	○	○	○
			500rpm 6W	○	○	○	○	○	○	○	○
			200rpm 9W	○	○	○	○	○	○	○	○
			200rpm 6W	○	○	○	○	○	○	○	○
	レリーフ画像再現性	マスク層の画像に対する印刷版再現率	マスク層150線1%の面積再現率(%)	95	95	97	99	103	100	96	96
	耐刷性	凸輪転印刷機		○	○	○	○	○	○	○	○

[0063] [表2]



				比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
組成	感熱マスク層	カーボンブラック分散液(固形分、重量部)		63						
		共重合ポリアミド(固形分、重量部)		37						
	分割層	ポリビニルアルコール	銘柄	PVA-5	PVA205	PVA-7	PVA-1	設けない	PVA505	PVA505
			鹸化度	63	88	50	63		74	74
			重合度	1000	500	500	100		500	500
			添加量(重量部)	100	100	100	100		100	100
	感光性樹脂層			A					C	D
評価結果	レーザー許容性	CDI Spark 2530	500rpm 9W	○	○	○	-	○	○	○
			500rpm 6W	○	○	○	-	○	○	○
			200rpm 9W	×	×	○	-	○	△	△
			200rpm 6W	△	×	○	-	○	△	△
	レリーフ画像再現性	マスク層の画像に対する印刷版再現率	マスク層150線1%直径19μm再現率(%)	96	107	92	---	90	96	97
	耐刷性	凸輪転印刷機		○	○	×	-	×	△	△

[0064] 表1から明らかな通り、感光性樹脂層中の合成高分子化合物が三級窒素原

子を含有するポリアミド又はポリエーテルウレアウレタンを含有し、かつ分割層が本発明の範囲の低鹸化低重合度のポリビニルアルコールからなる実施例１～８は、どのアブレーション条件を用いた場合でも凹凸、うねり、皺などの荒れのない良好な印刷版を与え、レーザー許容性に優れるといえる。

又、画像再現性については、実施例１～８の画像再現率が９５～１０３％と殆ど太りが見られず、特にポリビニルアルコールの鹸化度が６０～８０モル％の範囲では画像再現率が９５～１００％と優れた画像再現性であることが分かる。

[0065] 一方、ポリビニルアルコールの鹸化度が本発明の範囲未満の比較例３では画像再現率が９２％と小さくなりすぎ、またポリビニルアルコールの鹸化度が本発明の範囲超の比較例２では画像再現率が１０７％と大きくなりすぎるために好ましくない。また、ポリビニルアルコールの重合度が本発明の範囲超の比較例１及びポリビニルアルコールの鹸化度が本発明の範囲超の比較例２は、アブレーション条件によって版表面に凹凸、うねり、皺などの荒れを生じた。これらの荒れは製版後のレリーフ上でも観察され、印刷性に影響をきたすものであった。ポリビニルアルコールの鹸化度が本発明の範囲未満の比較例３は、どのアブレーション条件を用いた場合でも凹凸、うねり、皺などの荒れは観察されなかった。ところが、鹸化度が低すぎるために水現像することができず、レリーフを得ることができなかった。ポリビニルアルコールの重合度が本発明の範囲未満の比較例４は、分割層塗工液の造膜性に欠け、分割層を作成することができなかった。従って、評価不可能であった。比較例５は、分割層を有さないので、均一な大気酸素条件下で適度の重合阻害を受けながら感光性樹脂層の硬化反応が進行する。よって、版表面に荒れのない良好な印刷版を与える。ところが、印刷版表面の露光硬化不足のため、印刷時に刷版表面ベタ部にヒビ割れが生じやすく、耐刷性に劣るものであった。また、感光性樹脂層中の合成高分子化合物が三級窒素原子を含有するポリアミド又はポリエーテルウレアウレタンを含有しない比較例６～７は、軽微なものではあるが、アブレーション条件によって版表面に軽微な荒れを生

じた。耐刷性も実施例の評価よりもやや劣るものであった。

産業上の利用可能性

[0066] 本発明の感光性樹脂凸版印刷原版は、アブレーション適正範囲が広いので種々のＣＴＰ製版装置によって製版することができ、露光後の版表面の凹凸、うねり、皺、などの微細な荒れが少なく、印刷品位と耐刷性に優れた印刷版を提供することができる。

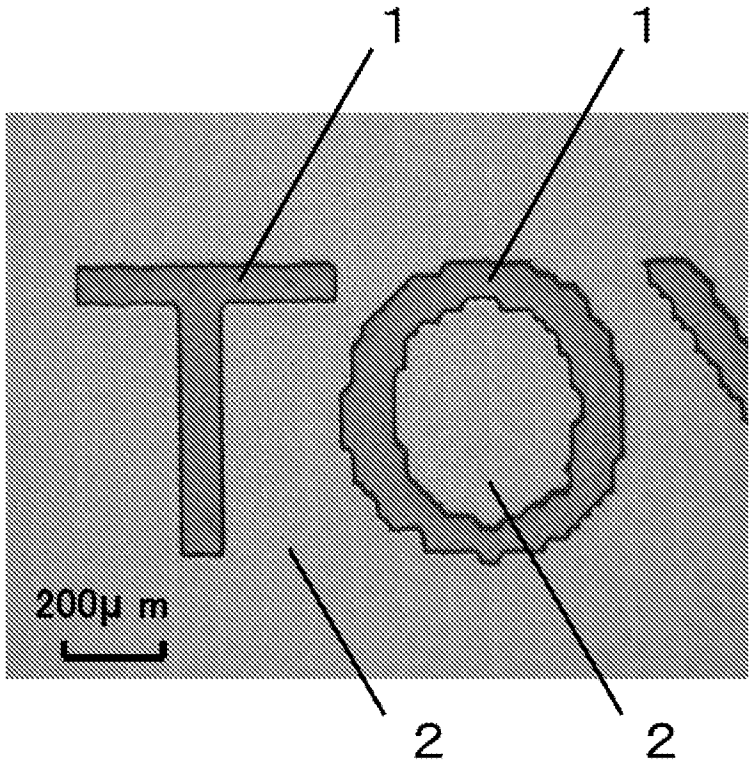
請求の範囲

[請求項1] 少なくとも（Ａ）支持体、（Ｂ）感光性樹脂層、（Ｃ）酸素遮断性分割層、（Ｄ）カーボンブラックを含有する水溶性または水分散性の感熱マスク層が順次積層されてなる水現像型感光性凸版印刷原版であって、

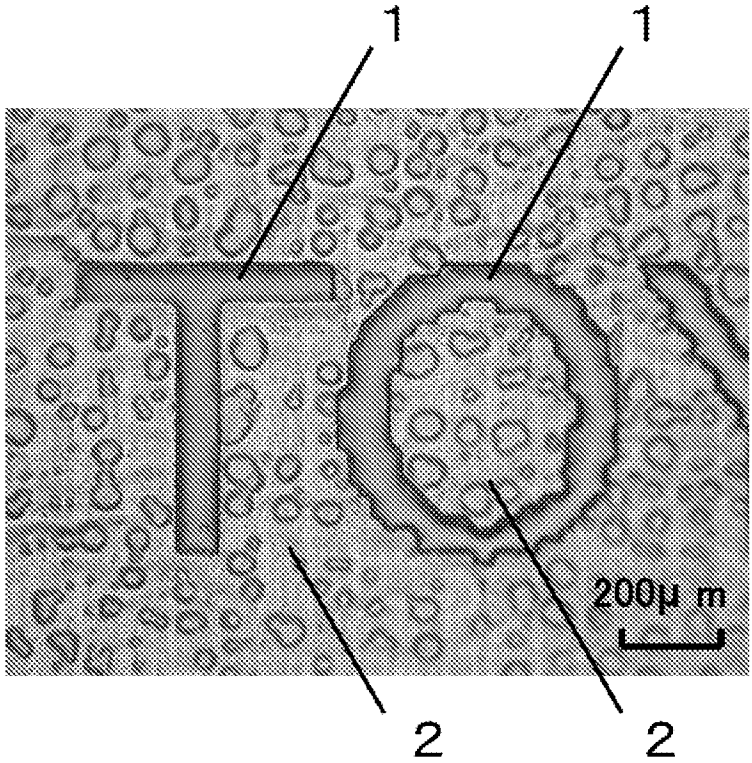
（Ｂ）感光性樹脂層が、合成高分子化合物、光重合性不飽和化合物、及び光重合開始剤を含有し、前記合成高分子化合物が、三級窒素原子を含有するポリアミド又はポリエーテルウレアウレタンを含有し、かつ、（Ｃ）酸素遮断性分割層が、鹸化度６０～８５モル％、重合度２００～８００のポリビニルアルコールを含有することを特徴とする感光性凸版印刷原版。

[請求項2] 前記（Ｄ）感熱マスク層が、前記（Ｂ）感光性樹脂層が含有する前記合成高分子化合物を含有するものであることを特徴とする請求項１に記載の感光性凸版印刷原版。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/073927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/037(2006.01)i, *G03F7/00*(2006.01)i, *G03F7/035*(2006.01)i, *G03F7/095*(2006.01)i, *G03F7/11*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/037, G03F7/00, G03F7/035, G03F7/095, G03F7/11

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-178428 A (Toyobo Co., Ltd.), 09 September 2013 (09.09.2013), paragraphs [0038] to [0050] (Family: none)	1-2
Y	JP 2012-22229 A (Toray Industries, Inc.), 02 February 2012 (02.02.2012), claims 1, 4; paragraphs [0084] to [0115] (Family: none)	1-2
Y	WO 2010/150844 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 29 December 2010 (29.12.2010), claims 1, 2; paragraphs [0035] to [0051] & JP 5625911 B	1-2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 November 2016 (10.11.16)	22 November 2016 (22.11.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/073927

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-114136 A (Toyobo Co., Ltd.), 10 June 2013 (10.06.2013), claim 4; paragraphs [0031], [0032] (Family: none)	1-2
P,A	JP 2016-139130 A (Toray Industries, Inc.), 04 August 2016 (04.08.2016), paragraph [0057] (Family: none)	1-2

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７３９２７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/037(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/035(2006.01)i, G03F7/095(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/037, G03F7/00, G03F7/035, G03F7/095, G03F7/11

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2013-178428 A (東洋紡株式会社) 2013.09.09, [0038]～[0050] (ファミリーなし)	1-2
Y	JP 2012-22229 A (東レ株式会社) 2012.02.02, [請求項１][請求項４][0084]－[0115] (ファミリーなし)	1-2
Y	WO 2010/150844 A1 (東洋紡株式会社) 2010.12.29, [請求項１][請求項２][0035]～[0051] & JP 5625911 B	1-2
Y	JP 2013-114136 A (東洋紡株式会社) 2013.06.10, [請求項４][0031][0032] (ファミリーなし)	1-2

☑ 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	国際調査報告の発送日
１０．１１．２０１６	２２．１１．２０１６

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）　２Ｈ　３８０９
川口　真隆
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

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
P,A	JP 2016-139130 A（東レ株式会社）2016.08.04,［0057］（ファミリーなし）	1-2