

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4196362号
(P4196362)

(45) 発行日 平成20年12月17日(2008.12.17)

(24) 登録日 平成20年10月10日(2008.10.10)

(51) Int. Cl. F 1
B 4 1 N 1/12 (2006.01) B 4 1 N 1/12
B 4 1 N 1/22 (2006.01) B 4 1 N 1/22

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-526703 (P2008-526703)	(73) 特許権者	000003160
(86) (22) 出願日	平成19年11月30日(2007.11.30)		東洋紡績株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/001330		大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(87) 国際公開番号	W02008/075451	(74) 代理人	100103816
(87) 国際公開日	平成20年6月26日(2008.6.26)		弁理士 風早 信昭
審査請求日	平成20年5月29日(2008.5.29)	(74) 代理人	100120927
(31) 優先権主張番号	特願2006-339298 (P2006-339298)		弁理士 浅野 典子
(32) 優先日	平成18年12月18日(2006.12.18)	(72) 発明者	和田 通
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		岡山県岡山市金岡東町3丁目3番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
早期審査対象出願		(72) 発明者	芳本 和也
			岡山県岡山市金岡東町3丁目3番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		審査官	石井 裕美子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザー彫刻可能な印刷原版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 少なくとも一種のラテックス、(B) 光重合性化合物、及び(C) 光重合開始剤を含む樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形し、次いでこの成形物に光を照射して架橋硬化させることによって得られるレーザー彫刻用印刷原版であって、少なくとも一種のラテックスが全体として75%以上の重量平均ゲル化度を有することを特徴とするレーザー彫刻用印刷原版。

【請求項2】

(A) ラテックスがゲル化されたラテックスとゲル化されていないラテックスの混合物からなることを特徴とする請求項1に記載の印刷原版。

【請求項3】

ゲル化されていないラテックスがアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックスであることを特徴とする請求項2に記載の印刷原版。

【請求項4】

(A) ラテックス中のゲル化されていないラテックスの重量割合が20重量%以下であることを特徴とする請求項2または3に記載の印刷原版。

【請求項5】

樹脂組成物中の(A) ラテックス、(B) 光重合性化合物、及び(C) 光重合開始剤の重量比率がそれぞれ、10~80:15~80:0.1~1.0であることを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載の印刷原版。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、像形成材料の主成分として高度にゲル化したラテックスを使用して製造されたレーザー彫刻用印刷原版に関し、特に従来に比べて印刷不良を低減しかつ解像度を向上した印刷版を得ることができるレーザー彫刻用印刷原版に関する。

【背景技術】

【0002】

包装材や建装材などの印刷に使用されるフレキソ印刷用の印刷版は、従来、感光性樹脂からなる印刷原版を像に従って露光して露光部の樹脂を架橋させ、次いで非露光部の未架橋樹脂を洗浄除去することにより製造されていたが、近年、印刷版製造の効率改善のため、レーザーを使って直接印刷原版上にレリーフ画像を形成するレーザー彫刻による印刷版が普及しつつある。レーザー彫刻による印刷版の製造工程では、レーザー光線を像に従って印刷原版に照射して照射部分の像形成材料を分解することにより版表面に凹凸が形成される。この際、レーザー照射部の像形成材料の分解により粘稠性の樹脂カスが生じ、その一部はレーザー非照射部にも飛び散る。これらの樹脂カスは、印刷版に残しておく問題を生じるため、レーザー照射中にレーザー装置近傍に設けた集塵機で吸引することにより及び/又はレーザー照射後に印刷版を洗浄することにより印刷版から除去される。

【0003】

レーザー彫刻用の印刷原版としては、従来、合成ゴムや天然ゴムに光重合性化合物及び光重合開始剤を配合した樹脂組成物からなるものが知られている。しかしながら、この印刷原版はゴムを主成分とするため原版自身の粘着性が高く、レーザー照射により生じた樹脂カスがレーザー照射中の吸引やレーザー照射後の洗浄でも除去されずに版に付着したまま残りやすい。樹脂カスが印刷版のレーザー非照射部分（凸部分）に付着したまま残ると、この部分は印刷時にインクが付与される部分であるので、印刷不良を招くおそれがある。また、樹脂カスが印刷版のレーザー照射部分（凹部分）の底面に付着したまま残ると、網点の深度が低下し、凹部分の側面に付着したまま残ると網点の再現性が低下し、いずれも解像度の低下を招くおそれがある。

【0004】

この問題に対処するため、樹脂組成物にカーボンブラックなどのレーザー吸収性の着色充填剤を配合したり、またはシリカ微粉末などの無色透明の充填剤を配合することにより印刷原版の機械的特性を向上させ、結果として粘着性を低下させる技術が提案されている（特許文献1参照）。しかしながら、カーボンブラックなどのレーザー吸収性の充填剤を配合する方法は、着色した充填剤を使用するため、樹脂組成物が不透明となり、光照射による光硬化を十分に行うことができなくなるという問題があった。また、シリカ微粉末などの充填剤を配合する方法は、無色透明であるためカーボンブラックの配合の場合のような問題は生じないものの、印刷原版の粘着性を十分に低下させるためには多量の充填剤が必要となり、印刷原版の成型性や版物性を著しく損うという問題があった。このように、充填剤を添加すると、印刷原版の成型性や版物性に悪影響を与えるので、充填剤を添加せずに印刷原版の粘着性を低下させることができる方法の開発が求められていた。

【特許文献1】特表2004-533343号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

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、印刷不良を生じずかつ解像度に優れた印刷版を製造できるレーザー彫刻用印刷原版を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、かかる目的を達成するために好適な印刷原版を構成する樹脂組成物の組

10

20

30

40

50

成について鋭意検討した結果、印刷原版の主成分として従来のゴムではなく高度にゲル化されたラテックスを使用することにより印刷原版の粘着性を低下させ、これらの問題を克服することができるを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明によれば、(A)少なくとも一種のラテックス、(B)光重合性化合物、及び(C)光重合開始剤を含む樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形し、次いでこの成形物に光を照射して架橋硬化させることによって得られるレーザー彫刻用印刷原版であって、少なくとも一種のラテックスが全体として75%以上の重量平均ゲル化度を有することを特徴とするレーザー彫刻用印刷原版が提供される。

【0008】

本発明の印刷原版の好ましい態様によれば、(A)ラテックスがゲル化されたラテックスとゲル化されていないラテックスの混合物からなり、ゲル化されていないラテックスがアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックスであり、(A)ラテックス中のゲル化されていないラテックスの重量割合が20重量%以下であり、樹脂組成物中の(A)ラテックス、(B)光重合性化合物、及び(C)光重合開始剤の重量比率がそれぞれ、10~80:15~80:0.1~10である。

発明の効果

【発明の効果】

【0009】

本発明のレーザー彫刻用印刷原版は、従来使用されてきたゴムの代わりに微粒子化されたラテックスを使用しているため、粘着性が低い。しかも、本発明の印刷原版で使用されるラテックスは高度にゲル化されているため、印刷原版製造時の加熱や加圧あるいは溶剤の添加などによってもラテックス微粒子同士が凝集して一体化することがなく、粘着性の低さを印刷原版においても維持することができる。従って、本発明の印刷原版を使用すれば、レーザー照射により生ずる樹脂カスの付着を効果的に抑制することができ、従って印刷不良を生ずることがなく、しかも解像度に優れた印刷版を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の印刷原版は、レーザー彫刻によるフレキシ印刷版用レリーフ画像作成、エンボス加工等の表面加工用パターン形成、タイル等の印刷用レリーフ画像形成に適した印刷原版として使用されるものであり、(A)75%以上の重量平均ゲル化度を有する少なくとも一種のラテックス、(B)光重合性化合物、及び(C)光重合開始剤を含む樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形し、次いでこの成形物に光を照射して架橋硬化させることによって得ることができる。

【0011】

本発明の樹脂組成物を構成する(A)ラテックスは、像形成材料の主成分であり、印刷原版において像に従ったレーザー照射により分解されて凹部分を形成する役割を有する。本発明では、特にラテックスとして75%以上の重量平均ゲル化度を有する少なくとも一種のラテックスを使用することを特徴とする。重量平均ゲル化度が低いラテックスを使用すると、樹脂組成物の状態では粘着性が低くても印刷原版に加工すると粘着性が増大してしまう。これは、樹脂組成物を印刷原版に成形する際の加熱や加圧あるいは溶剤の添加などにより、ラテックス微粒子同士が融着又は凝集し、団塊化又は一体化してもはや微粒子の状態では存在しなくなってしまうからである。従って、印刷原版への成形時のラテックス微粒子同士の凝集及び一体化を阻止して粘着性の低さを印刷原版においても維持するためには、高い重量平均ゲル化度の硬い架橋体のラテックスを使用することが必要である。なお、ラテックスは、天然ゴム、合成ゴムあるいはプラスチックなどの高分子が乳化剤の作用によってコロイド状に水中に分散した乳濁液をいい、生産過程によって、(i)植物の代謝作用による天然の生産物である天然ゴムラテックス、(ii)乳化重合法により合成された合成ゴムラテックス、及び(iii)固形ゴムを水中に乳化分散した人工ラテックスに分類されるが、本発明で使用する(A)ラテックスは上記の(ii)合成ゴムラテ

10

20

30

40

50

ックス及び (i i i) 人工ラテックスのみをいい、 (i) 天然ゴムラテックスは含まない。

【 0 0 1 2 】

本発明で使用する (A) ラテックスは、単一種類のラテックスからなっても複数種類のラテックスの混合物からなってもよいが、 (A) ラテックスの重量平均ゲル化度は、75%以上であることが必要である。 (A) ラテックスの重量平均ゲル化度は好ましくは80%以上であり、さらに好ましくは85%以上、さらに好ましくは90%以上である。ラテックスのゲル化度が上記数値未満では、印刷原版への成形時のラテックス微粒子同士の凝集及び一体化を十分阻止することができず、印刷原版の粘着性を低く維持できないおそれがある。また、高い印刷版の解像度を確保できないおそれがある。一方、ラテックスのゲル化度の上限に制限はなく、ゲル化度が大きいほどラテックス微粒子同士の凝集及び一体化阻止効果が優れる。なお、ラテックスのゲル化度の値はトルエンへの不溶解度によって規定される。具体的には、ラテックスのゲル化度は、厚さ100 μ mのPETフィルム上にラテックス溶液を3g正確に計量し、100で1時間乾燥させた後、25のトルエン溶液に48時間浸漬し、110で2時間乾燥させ、不可溶分の重量%を計算することによって測定される。

10

【 0 0 1 3 】

本発明で使用する (A) ラテックスとしては、従来公知のラテックスの中から一定レベル以上のゲル化度を有するものを適宜選択すればよく、例えばポリブタジエンラテックス、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体ラテックスなどを使用することができる。また、これらのラテックスは所望により (メタ) アクリルやカルボキシなどで変性されていてもよい。なお、ゲル化されたラテックスは多数の様々な合成又は天然ラテックスが市販されているので、そこから適当なものを選択すればよい。

20

【 0 0 1 4 】

また、 (A) ラテックスとしては、ゲル化していないラテックスやゲル化度の低いラテックスも、ラテックス全体の重量平均ゲル化度が75%以上になる限り、使用することができる。ゲル化していないラテックスは、水性インキに対するインキ乗り性やレーザー彫刻後の版表面の樹脂カス除去の点から使用される。ゲル化していないラテックスとしては、従来公知のラテックスの中から適宜選択すればよく、例えばポリブタジエンラテックス、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックスなどを使用することができ、特に上記の点でアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックスを使用することが好ましい。

30

【 0 0 1 5 】

本発明の樹脂組成物を構成する (B) 光重合性化合物は、光照射により重合・架橋し、印刷原版に形状維持のための緻密なネットワークを形成する役割を有する。本発明で使用する (B) 光重合性化合物としては、光重合性オリゴマーが好ましい。ここで、光重合性オリゴマーとは、共役ジエン系重合体の末端および/または側鎖にエチレン性不飽和基が結合した共役ジエン系エチレン性重合体であって、数平均分子量が1000以上、10000以下のものを指す。

40

【 0 0 1 6 】

共役ジエン系エチレン性重合体を構成する共役ジエン系重合体は、共役ジエン不飽和化合物の単独重合体または共役ジエン不飽和化合物とモノエチレン性不飽和化合物との共重合体によって構成される。かかる共役ジエン不飽和化合物の単独重合体または共役ジエン不飽和化合物とモノエチレン性不飽和化合物との共重合体としては、ブタジエン重合体、イソプレン重合体、クロロプレン重合体、スチレン-クロロプレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-イソプレン共重合体、メタクリル酸メチル-イソプレン共重合体、メタクリル酸メチル-クロロプレン共重合体、アクリル酸メチル-ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル-イソプレン共重合体、アクリル酸メチル-クロロプレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロ

50

ニトリル - クロロプレン - スチレン共重合体等が挙げられる。これらのうち、ゴム弾性と光硬化性の点で、ブタジエン重合体、イソプレン重合体、アクリロニトリル - ブタジエン共重合体が好ましく、ブタジエン重合体、イソプレン重合体が特に好ましい。

【0017】

共役ジエン系重合体の末端および/または側鎖にエチレン性不飽和基を導入する方法は特に限定されないが、例えば、(1)過酸化水素を重合開始剤として得られた水酸基末端共役ジエン系重合体の末端の水酸基に(メタ)アクリル酸等のモノエチレン性不飽和カルボン酸を脱水反応によりエステル結合させるか、若しくは、(メタ)アクリル酸メチルや(メタ)アクリル酸エチル等のモノエチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステルをエステル交換反応によりエステル結合させる方法、(2)共役ジエン化合物と少なくとも一部に不飽和カルボン酸(エステル)を含むエチレン性不飽和化合物を共重合して得られた共役ジエン系重合体にアリルアルコール、ビニルアルコール等のエチレン性不飽和アルコールを反応させる方法が挙げられる。

10

【0018】

共役ジエン系エチレン性重合体におけるエチレン性不飽和基の量は、重合体中に0.005~2.0m当量/gであることが好ましく、特に好ましくは0.01~2.0m当量/gである。2.0m当量/gより多いと硬度が高くなりすぎて十分な弾性が得難くなり、印刷時でのベタ部のインキ乗り性が低下する。0.005m当量/gより少ないと、硬度が低くなり過ぎて十分な硬度が得難くなり、印刷でのドットゲインが大きくなり印刷精度が低下する。

20

【0019】

本発明の(B)光重合性化合物は、上記の例示したものに加えて、本発明の効果を阻害しない範囲において、必要に応じて、一般的に用いられるアクリレートやメタクリレートなどの光重合性化合物を使用することができる。

【0020】

本発明の樹脂組成物を構成する(C)光重合開始剤は、(B)光重合性化合物の光重合・架橋反応の触媒としての役割を有する。本発明で使用する(C)光重合開始剤としては、光照射によって重合性の炭素-炭素不飽和基を重合させることができるものであればあらゆるものが使用できるが、特に、光吸収によって、自己分解や水素引き抜きによってラジカルを生成する機能を有するものが好ましく使用される。具体的には、例えば、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、ベンジル類、アセトフェノン類、ジアセチル類などが使用できる。

30

【0021】

本発明の樹脂組成物中の(A)ラテックス、(B)光重合性化合物及び(C)光重合開始剤の重量比率は、10~80:15~80:0.1~10であることが好ましい。

【0022】

(A)ラテックスの重量比率が上記下限未満であると、印刷原版への成形時に融着・凝集する粒子の割合が多くなり、印刷原版の粘着性が増大するおそれがある。また、(A)ラテックスの重量比率が上記上限を超えると、樹脂組成物の流動性が著しく低下してしまい、印刷原版への成型が困難になるおそれがある。また、(B)光重合性化合物の重量比率が上記下限未満であると、光重合後の印刷原版の硬化性が著しく低下したり、印刷原版の機械的特性が著しく低下するおそれがある。また、(B)光重合性化合物の重量比率が上記上限を超えると、組成物が固体状態を維持できず、印刷原版への成型が困難になるおそれがある。また、(C)光重合開始剤の重量比率が上記下限未満であると、光重合後の印刷原版の硬化性が著しく低下したり、印刷原版の機械的特性が著しく低下するおそれがある。また、(C)光重合開始剤の重量比率が上記上限を超えると、印刷原版の厚み方向の硬化性が著しく低下してしまい、原版全体を硬化させることが困難になるおそれがある。

40

【0023】

本発明の樹脂組成物には、上述の三つの成分(A)~(C)以外に親水性重合体、可塑

50

剤、及び/又は重合禁止剤などの任意成分を所望により配合することもできる。

【0024】

親水性重合体は、製造された印刷版を使用してフレキソ印刷を行う際に印刷版と水性インキとの親和性を改善し、印刷性を向上させる効果を有する。本発明の樹脂組成物で使用する親水性重合体は、 $-COOH$ 、 $-COOM$ (M は1価、2価、或いは3価の金属イオンまたは置換または無置換のアンモニウムイオン)、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-SO_3H$ 、リン酸エステル基などの親水基を有するものが好ましく、具体的には、(メタ)アクリル酸またはその塩類の重合体、(メタ)アクリル酸またはその塩類とアルキル(メタ)アクリレートとの共重合体、(メタ)アクリル酸またはその塩類とスチレンとの共重合体、(メタ)アクリル酸またはその塩類と酢酸ビニルとの共重合体、(メタ)アクリル酸またはその塩類とアクリロニトリルとの共重合体、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、 $-COOM$ 基を有するポリウレタン、 $-COOM$ 基を有するポリウレアウレタン、 $-COOM$ 基を有するポリアミド酸およびこれらの塩類または誘導体が挙げられる。これらはそれぞれを単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。本発明の樹脂組成物中の親水性重合体の配合割合は20重量%以下であることが好ましく、15重量%以下であることがさらに好ましい。親水性重合体の配合割合が上記上限を超えると、製造される印刷版の耐水性が低下し、水性インキ耐性が低下するおそれがある。

10

【0025】

可塑剤は、樹脂組成物の流動性を改善する効果、及び製造される印刷原版の硬度を調節する効果を有する。本発明の樹脂組成物で使用する可塑剤は、(A)ラテックスと相溶性が良好なものが好ましく、室温で液状のポリエー化合物やエステル結合を有する化合物であることがより好ましい。室温で液状のポリエー化合物としては、液状のポリブタジエン、ポリイソプレン、さらにそれらの末端基あるいは側鎖を変性したマレイン化物、エポキシ化物などがある。エステル結合を有する化合物としては、フタル酸エステル、リン酸エステル、セバシン酸エステル、アジピン酸エステル、分子量1000~3000のポリエステルが挙げられる。本発明の樹脂組成物中の可塑剤の配合割合は30重量%以下であることが好ましく、20重量%以下であることがさらに好ましい。可塑剤の配合割合が上記上限を超えると、印刷版の機械的特性や溶剤耐性が著しく低下してしまい、耐刷性が低下するおそれがある。

20

30

【0026】

重合禁止剤は、樹脂組成物の熱安定性を増大させる効果を有する。本発明の樹脂組成物で使用する重合禁止剤は従来公知のものであり、例えばフェノール類、ヒドロキノン類、カテコール類などを挙げることができる。本発明の樹脂組成物中の重合禁止剤の配合割合は0.001~3重量%であることが好ましく、0.001~2重量%であることがさらに好ましい。

【0027】

また、これら以外の任意成分として、着色剤、酸化防止剤などを本発明の効果を損わない範囲で添加することもできる。

40

【0028】

本発明の樹脂組成物は、上述の三つの必須成分(A)~(C)及び所望により任意成分を混合することによって調製される。その際、混合を容易にするために所望によりトルエンなどの有機溶媒を添加してもよい。また、混合を完全にするためには、ニーダーを使用して加熱条件下で十分に混練することが望ましい。加熱条件は50~110程度であることが好ましい。また、混合の際に添加された有機溶媒及び成分中に含まれていた水分は、混練後に減圧除去することが好ましい。

【0029】

本発明の印刷原版は、上述のようにして調製された本発明の樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形し、次いでこの成型物に光を照射して架橋硬化させることによって得られる

50

【0030】

本発明の樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形する方法としては、従来公知の樹脂成形方法を使用することができ、例えば本発明の樹脂組成物を適当な支持体上に又は印刷機のシリンダー上に塗布してヒートプレス機などで加圧する方法を挙げることができる。支持体としては、可撓性を有しかつ寸法安定性に優れた材料が好ましく用いられ、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、或いはポリカーボネートを挙げることができる。支持体の厚みは印刷原版の機械的特性、形状安定性等の点から50～250 μm 、好ましくは100～200 μm であることが好ましい。また、必要により、支持体と樹脂層との接着を向上させるために、この種の目的で従来から使用されている公知の接着剤を表面に設けてもよい。加圧条件は20～200 kg/cm^2 程度であることが好ましく、加圧の際の温度条件は室温～150程度であることが好ましい。形成される成形物の厚さは、製造する印刷原版のサイズ、性質などにより適宜決定すれば良く、特に限定されないが、通常は0.1～10 mm 程度である。

10

【0031】

次いで、成形した樹脂組成物に光を照射して樹脂組成物中の(B)光重合性化合物を重合架橋させ、これにより成形物を硬化させて印刷原版とする。硬化に用いられる光源としては高圧水銀灯、超高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ等が挙げられ、その他公知の方法で硬化を行うことができる。硬化に用いる光源は、1種類でも構わないが、波長の異なる2種類以上の光源を用いて硬化させることにより、樹脂の硬化性が向上することがあるので、2種類以上の光源を用いることも差し支えない。

20

【0032】

かくして得られた印刷原版は、レーザー彫刻装置の版装着ドラムの表面に取付けられ、像に従ったレーザー照射により照射部分の原版が分解されて凹部分を形成し、印刷版が製造される。本発明の樹脂組成物から得られる印刷原版は、一定レベル以上のゲル化度を有するラテックスの使用により粘着性が低下されているので、レーザー照射により生ずる樹脂カスが版面に付着しにくく、樹脂カスの付着による印刷不良や解像度の低下が効果的に防止される。

【実施例】

30

【0033】

以下、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】

実施例1

(A)ラテックスとしてカルボキシ変性ブタジエンラテックス(日本エイアンドエル製ナルスターMR171:ゲル化度75%、平均粒子径0.20 μm 、不揮発分48%)80重量部、(B)光重合性化合物としてオリゴブタジエンアクリレート(分子量約2700)30重量部、単官能メタクリレート4重量部、3官能メタクリレート4重量部、(C)光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール1重量部、親水性重合体として共栄社化学(株)製のPFT-3(ウレタンウレア構造を有する分子量約20,000の化合物、不揮発分25%)4.5重量部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.1重量部をトルエン15重量部とともに容器中で混合し、次に加圧ニーダーを用いて105で混練し、その後トルエンと水を減圧除去することにより、樹脂組成物を得た。

40

【0035】

次に、得られた樹脂組成物を厚さ125 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム上にポリエステル系接着層をコーティングしたフィルムと、同じポリエチレンテレフタレートフィルム上に粘着防止層(ポリビニルアルコール)をコーティングしたフィルムで(接着層、粘着防止層が樹脂組成物と接触するように)挟み、ヒートプレス機で105、100 kg/cm^2 の圧力で1分間加圧することにより、厚さ1.7 mm のシート状成形物

50

を得た。次に、このシート状成形物を紫外線露光機（光源：フィリップス社製 10R）により表裏 10 分露光し、架橋硬化させて印刷原版を作製した。

【0036】

実施例 2

（A）ラテックスとしてニトリルーブタジエンラテックス（日本エイアンドエル製サイアテックス NA-11：ゲル化度 90%、平均粒子径 0.14 μm、不揮発分 40%）96 重量部、（B）光重合性化合物としてオリゴブタジエンアクリレート（分子量約 2700）20 重量部、単官能メタクリレート 10 重量部、3 官能メタクリレート 2 重量部、（C）光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール 1 重量部、可塑剤として液状ブタジエンゴム（分子量約 2,000）6 重量部、親水性重合体として共栄社化学（株）製の PFT-3（ウレタンウレア構造を有する分子量約 20,000 の化合物、不揮発分 25%）4.5 重量部、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル 0.1 重量部をトルエン 15 重量部とともに容器中で混合し、次に加圧ニーダーを用いて 105 で混練し、その後トルエンと水を減圧除去することにより、樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、実施例 1 と同様に印刷原版を作製した。

10

【0037】

実施例 3

（A）ラテックスとしてスチレンーブタジエンラテックス（日本エイアンドエル製ナルスター SR-101：ゲル化度 95%、平均粒子径 0.13 μm、不揮発分 46%）84 重量部、（B）光重合性化合物としてオリゴブタジエンアクリレート（分子量約 2700）16 重量部、単官能メタクリレート 10 重量部、3 官能メタクリレート 2 重量部、（C）光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール 1 重量部、可塑剤として液状ブタジエンゴム（分子量約 2,000）10 重量部、親水性重合体として共栄社化学（株）製の PFT-3（ウレタンウレア構造を有する分子量約 20,000 の化合物、不揮発分 25%）4.5 重量部、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル 0.1 重量部をトルエン 15 重量部とともに容器中で混合し、次に加圧ニーダーを用いて 105 で混練し、その後トルエンと水を減圧除去することにより、樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、実施例 1 と同様に印刷原版を作製した。

20

【0038】

実施例 4

（A）ラテックスとしてメチルメタクリレートーブタジエンラテックス（日本エイアンドエル製ナルスター MR-170：ゲル化度 100%、平均粒子径 0.15 μm、不揮発分 45%）82 重量部、（B）光重合性化合物としてオリゴブタジエンアクリレート（分子量約 2700）30 重量部、単官能メタクリレート 5 重量部、3 官能メタクリレート 3 重量部、（C）光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール 1 重量部、親水性重合体として共栄社化学（株）製の PFT-3（ウレタンウレア構造を有する分子量約 20,000 の化合物、不揮発分 25%）4.5 重量部、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル 0.1 重量部をトルエン 15 重量部とともに容器中で混合し、次に加圧ニーダーを用いて 105 で混練し、その後トルエンと水を減圧除去することにより、樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、実施例 1 と同様に印刷原版を作製した。

30

40

【0039】

実施例 5

（A）ラテックスとしてカルボキシ変性スチレンーブタジエンラテックス（日本エイアンドエル製ナルスター SR-101：ゲル化度 95%、平均粒子径 0.24 μm、不揮発分 52%）58 重量部、アクリロニトリルーブタジエンラテックス（日本ゼオン製 Nipol SX1503：ゲル化度 0%、平均粒子径 0.05 μm、不揮発分 43%）18 重量部、（B）光重合性化合物としてオリゴブタジエンアクリレート（分子量約 2700）30 重量部、単官能メタクリレート 4 重量部、3 官能メタクリレート 4 重量部、（C）光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール 1 重量部、可塑剤として液状ブタジエンゴム（分子量約 2,000）4 重量部、親水性重合体として共栄社化学（株）製の PFT-3

50

(ウレタンウレア構造を有する分子量約20,000の化合物、不揮発分25%)4.5重量部、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.1重量部をトルエン15重量部とともに容器中で混合し、次に加圧ニーダーを用いて105で混練し、その後トルエンと水を減圧除去することにより、樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして印刷原版を作製した。

【0040】

実施例6

(A)ラテックスとしてカルボキシ変性スチレン-ブタジエンラテックス(日本エイアンドエル製ナルスターSR-101:ゲル化度95%、平均粒子径0.24 μ m、不揮発分52%)59重量部、ニトリル-ブタジエンラテックス(日本エイアンドエル製サイアテックスNA-105S:ゲル化度35%、平均粒子径0.16 μ m、不揮発分50%)20重量部、(B)光重合性化合物としてオリゴブタジエンアクリレート(分子量約2700)30重量部、単官能メタクリレート4重量部、3官能メタクリレート4重量部、(C)光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール1重量部、可塑剤として液状ブタジエンゴム(分子量約2,000)4重量部、親水性重合体として共栄社化学(株)製のPFT-3(ウレタンウレア構造を有する分子量約20,000の化合物、不揮発分25%)4.5重量部、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.1重量部をトルエン15重量部とともに容器中で混合し、次に加圧ニーダーを用いて105で混練し、その後トルエンと水を減圧除去することにより、樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして印刷原版を作製した。

【0041】

実施例7

(A)ラテックスとしてカルボキシ変性スチレン-ブタジエンラテックス(日本エイアンドエル製ナルスターSR-101:ゲル化度95%、平均粒子径0.24 μ m、不揮発分52%)63重量部、カルボキシ変性メチルメタクリレート-ブタジエンラテックス(日本エイアンドエル製ナルスターMR-171:ゲル化度75%、平均粒子径0.20 μ m、不揮発分48%)20重量部、(B)光重合性化合物としてオリゴブタジエンアクリレート(分子量約2700)30重量部、単官能メタクリレート4重量部、3官能メタクリレート4重量部、(C)光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール1重量部、可塑剤として液状ブタジエンゴム(分子量約2,000)4重量部、親水性重合体として共栄社化学(株)製のPFT-3(ウレタンウレア構造を有する分子量約20,000の化合物、不揮発分25%)4.5重量部、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.1重量部をトルエン15重量部とともに容器中で混合し、次に加圧ニーダーを用いて105で混練し、その後トルエンと水を減圧除去することにより、樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして印刷原版を作製した。

【0042】

比較例1

(A)ニトリル-ブタジエンラテックス(日本エイアンドエル製サイアテックスNA-105S:ゲル化度35%、平均粒子径0.16 μ m、不揮発分50%)77重量部、(B)光重合性化合物としてオリゴブタジエンアクリレート(分子量約2700)30重量部、単官能メタクリレート4重量部、3官能メタクリレート4重量部、(C)光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール1重量部、可塑剤として液状ブタジエンゴム(分子量約2,000)4重量部、親水性重合体として共栄社化学(株)製のPFT-3(ウレタンウレア構造を有する分子量約20,000の化合物、不揮発分25%)4.5重量部、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.1重量部をトルエン15重量部とともに容器中で混合し、次に加圧ニーダーを用いて105で混練し、その後トルエンと水を減圧除去することにより、樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして印刷原版を作製した。

【0043】

比較例2

(A) ラテックスとしてカルボキシ変性スチレン-ブタジエンラテックス(日本エイアンドエル製ナルスターSR-112:ゲル化度70%、平均粒子径0.13 μ m、不揮発分50%)77重量部、(B)光重合性化合物としてオリゴブタジエンアクリレート(分子量約2700)30重量部、単官能メタクリレート4重量部、3官能メタクリレート4重量部、(C)光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール1重量部、可塑剤として液状ブタジエンゴム(分子量約2,000)4重量部、親水性重合体として共栄社化学(株)製のPFT-3(ウレタンウレア構造を有する分子量約20,000の化合物、不揮発分25%)4.5重量部、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.1重量部をトルエン15重量部とともに容器中で混合し、次に加圧ニーダーを用いて105で混練し、その後トルエンと水を減圧除去することにより、樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして印刷原版を作製した。

10

【0044】

比較例3

(A) ラテックスの代わりにブタジエンゴム(日本合成ゴム製BR02:ゲル化度0%、ムーニー粘度100:43)20重量部、ニトリル-ブタジエンゴム(日本合成ゴム製N220SH:ゲル化度0%、ムーニー粘度100:80)32重量部、(B)光重合性化合物としてオリゴブタジエンアクリレート(分子量約2700)35重量部、単官能メタクリレート4重量部、3官能メタクリレート2重量部、(C)光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール1重量部、無機微粒子としてシリカ(平均一次粒子径0.017 μ m)20重量部、親水性重合体として共栄社化学(株)製のPFT-3(ウレタンウレア構造を有する分子量約20,000の化合物、不揮発分25%)14重量部、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.1重量部をトルエン60重量部とともに容器中で混合し、次に加圧ニーダーを用いて105で混練し、その後トルエンを減圧除去することにより、樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして印刷原版を作製した。

20

【0045】

比較例4

(A) ラテックスとしてカルボキシ変性スチレン-ブタジエンラテックス(日本エイアンドエル製ナルスターSR-101:ゲル化度95%、平均粒子径0.24 μ m、不揮発分52%)25重量部、アクリロニトリル-ブタジエンラテックス(日本ゼオン製Nipol SX1503:ゲル化度0%、平均粒子径0.05 μ m、不揮発分43%)65重量部、(B)光重合性化合物としてオリゴブタジエンアクリレート(分子量約2700)30重量部、単官能メタクリレート4重量部、3官能メタクリレート4重量部、(C)光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール1重量部、可塑剤として液状ブタジエンゴム(分子量約2,000)4重量部、親水性重合体として共栄社化学(株)製のPFT-3(ウレタンウレア構造を有する分子量約20,000の化合物、不揮発分25%)4.5重量部、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.1重量部をトルエン15重量部とともに容器中で混合し、次に加圧ニーダーを用いて105で混練し、その後トルエンと水を減圧除去することにより、樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして印刷原版を作製した。

30

40

【0046】

比較例5

(A) ラテックスとしてカルボキシ変性スチレン-ブタジエンラテックス(日本エイアンドエル製ナルスターSR-101:ゲル化度95%、平均粒子径0.24 μ m、不揮発分52%)39重量部、ニトリル-ブタジエンラテックス(日本エイアンドエル製サイアテックスNA-105S:ゲル化度35%、平均粒子径0.16 μ m、不揮発分50%)30重量部、(B)光重合性化合物としてオリゴブタジエンアクリレート(分子量約2700)30重量部、単官能メタクリレート4重量部、3官能メタクリレート4重量部、(C)光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール1重量部、可塑剤として液状ブタジエンゴム(分子量約2,000)4重量部、親水性重合体として共栄社化学(株)製のPF

50

T-3 (ウレタンウレア構造を有する分子量約20,000の化合物、不揮発分25%) 4.5重量部、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.1重量部をトルエン15重量部とともに容器中で混合し、次に加圧ニーダーを用いて105で混練し、その後トルエンと水を減圧除去することにより、樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして印刷原版を作製した。

【0047】

比較例6

(A)ラテックスとしてブタジエンラテックス(日本ゼオン製Nipol LX111NF:ゲル化度86%、平均粒子径0.35 μ m、不揮発分55%)22重量部、アクリロニトリル-ブタジエンラテックス(日本ゼオン製Nipol SX1503:ゲル化度0%、平均粒子径0.05 μ m、不揮発分43%)5重量部、(B)光重合性化合物としてオリゴブタジエンアクリレート(分子量約2700)10重量部、(C)光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール0.45重量部、親水性重合体として共栄社化学(株)製のPFT-3(ウレタンウレア構造を有する分子量約20,000の化合物、不揮発分25%)5重量部、架橋剤としてラウリルメタクリレート3重量部、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート0.9重量部、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.03重量部、その他の添加剤としてカルボン酸系共重合体0.04重量部をトルエン15重量部とともに容器中で混合し、次に加圧ニーダーを用いて105で混練し、その後トルエンと水を減圧除去することにより、樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして印刷原版を作製した。

【0048】

次に、実施例1~7及び比較例1~6で作製した印刷原版をレーザー彫刻装置の版装着ドラムに両面テープで巻き付け、下記の条件でレーザー彫刻を行った。レーザー彫刻開始と同時に、レーザーガン近傍に設置されている集塵機を作動させ、連続的に彫刻した樹脂カスを装置外に排出させた。レーザー彫刻後、装着ドラムから取り外した版を水現像版専用洗出し機(東洋紡積製CRS600で現像液は1%洗濯石鹼水溶液、水温は40)で3分間水洗いして、版表面に付着した少量の樹脂カスを除去し、乾燥して印刷版を得た。

【0049】

レーザー彫刻装置はLuescher Flexo社製の300W炭酸ガスレーザーを搭載したFlexPose! directを用いた。本装置の仕様はレーザー波長10.6 μ m、ビーム直径30 μ m、版装着ドラム直径は300mm、加工速度は1.5時間/0.5m²であった。レーザー彫刻の条件は、以下のとおりである。なお、(1)~(3)は装置固有の条件である。(4)~(7)は任意に条件設定が可能であり、それぞれの条件は本装置の標準条件を採用した。

(1)解像度:2540dpi

(2)レーザーピッチ:10 μ m

(3)ドラム回転数:982cm/秒

(4)トップパワー:9%

(5)ボトムパワー:100%

(6)ショルダー幅:0.30mm

(7)レリーフ深度:0.60mm

(8)評価画像:1501pi、0~100%まで1%刻みの網点

【0050】

得られた印刷版について以下の評価項目を調査した。

(1)印刷版表面への樹脂カスの付着具合

10倍の拡大ルーペを使用して、印刷版表面への樹脂カスの付着具合を目視により検査し、○:ほとんど付着なし、△:少し付着あり、□:かなり付着あり、×:付着激しいの4段階で示した。

(2)1501pi最小網点再現性

10倍の拡大ルーペを使用して、1501pi最小網点再現性を測定した。

(3) 150 lpi、10%網点深度

超深度カラー3D形状測定顕微鏡(キーエンス社製VK-9510)を使用して、150 lpi、10%網点深度を測定した。

評価結果を以下の表1に示す。

【0051】

表1 印刷版の評価結果

	使用したエラストマーとそのゲル化度	エラストマーの重量平均ゲル化度	無機微粒子	印刷版表面への樹脂カス付着具合	150lpi最小網点再現性	150lpi, 10%網点深度(μm)
実施例1	カルボキシ変性ブタジエンラテックス	75	未配合	◎	1%	83
実施例2	ニトリル-ブタジエンラテックス	90	未配合	◎	1%	81
実施例3	スチレン-ブタジエンラテックス	95	未配合	◎	1%	85
実施例4	メチルメタクリレート-ブタジエンラテックス	100	未配合	◎	1%	81
実施例5	カルボキシ変性スチレン-ブタジエンラテックス/アクリロニトリル-ブタジエンラテックス	75, 60	未配合	◎	1%	81
実施例6	カルボキシ変性スチレン-ブタジエンラテックス/ニトリル-ブタジエンラテックス	80, 25	未配合	◎	1%	83
実施例7	カルボキシ変性スチレン-ブタジエンラテックス/カルボキシ変性メチルメタクリレート-ブタジエンラテックス	90, 47	未配合	◎	1%	83
比較例1	ニトリル-ブタジエンラテックス	35	未配合	△	3%	44
比較例2	カルボキシ変性スチレン-ブタジエンラテックス	70	未配合	○	1%	67
比較例3	ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム	0	配合	△	5%	32
比較例4	カルボキシ変性スチレン-ブタジエンラテックス/アクリロニトリル-ブタジエンラテックス	30, 16	未配合	△	3%	41
比較例5	カルボキシ変性スチレン-ブタジエンラテックス/ニトリル-ブタジエンラテックス	69, 49	未配合	○	1%	64
比較例6	ブタジエンラテックス/アクリロニトリル-ブタジエンラテックス	73, 02	未配合	○	1%	69

【0052】

表1の評価結果からゲル化度が75%以上のラテックスを用いた実施例1~7では、印刷版表面への樹脂カスの付着が少なく、微小網点の再現性に優れ、網点深度が80μm以上の印刷版が得られていることがわかる。これに対し、ゲル化度が75%未満のラテックスを用いた比較例1, 2, 4~6では、印刷版の表面に樹脂カスが付着されたまま残っており、微小網点の再現性及び網点深度のいずれかが実施例1~7と比べて劣る。また、エラストマーとしてゴムを用いかつ無機微粒子を配合した比較例3では、樹脂カスの付着量、微小網点の再現性及び網点深度のいずれも実施例1~6に遠く及ばない。以上の結果から、本発明の印刷原版を使用すればレーザー照射により生ずる樹脂カスの付着を効果的に抑制することができ、印刷不良を生ずることがなく、しかも解像度に優れることが明らかである。

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明の印刷原版は、粘着性が低く、印刷版作製の際のレーザー照射により生ずる樹脂カスが版表面に付着したまま残ることがほとんどないので、特にフレキソ印刷の分野のレーザー彫刻のために好適に使用されることができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-206872(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41N 1/00

G03F 7/00

B41C 1/00