

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-2061

(P2006-2061A)

(43) 公開日 平成18年1月5日(2006.1.5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 291/06 (2006.01)	C O 8 F 291/06	2 H 1 1 4
B 4 1 N 1/12 (2006.01)	B 4 1 N 1/12	4 J O 1 1
C O 8 F 2/44 (2006.01)	C O 8 F 2/44 B	4 J O 2 6
C O 8 F 290/04 (2006.01)	C O 8 F 2/44 C	4 J 1 2 7
	C O 8 F 290/04	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2004-180706 (P2004-180706)	(71) 出願人	000003159
(22) 出願日	平成16年6月18日 (2004.6.18)		東レ株式会社
			東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
		(72) 発明者	市川 成彦
			愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株
			式会社岡崎工場内
		(72) 発明者	杉浦 辰夫
			千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レ株
			式会社東京事業場内
		(72) 発明者	田中 真二
			愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株
			式会社岡崎工場内
		Fターム(参考)	2H114 AA01 AA23 BA10 DA25 DA47
			DA51 DA53 DA56 FA02 GA38
			4J011 PA67 PB23 PC02
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザー彫刻用架橋性樹脂組成物、レーザー彫刻用架橋性樹脂印刷版原版、レリーフ印刷版の製造方法およびレリーフ印刷版

(57) 【要約】

【課題】油性インキに適性のある樹脂凸版用途としてだけでなく、弱い印圧で印刷が行われるフレキソ印刷版としても適性を有する、レーザー彫刻によって直接製版が可能な印刷版原版を提案すること。

【解決手段】構成単位としてヒドロキシエチレンを含む親水性ポリマー(A1)、(A1)以外の親水性ポリマー(A2)、エチレン性不飽和モノマー(B)、重合開始剤(C)および可塑剤(D)を含有することを特徴とするレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

構成単位としてヒドロキシエチレンを含む親水性ポリマー（A 1）、（A 1）以外の親水性ポリマー（A 2）、エチレン性不飽和モノマー（B）、重合開始剤（C）および可塑剤（D）を含有することを特徴とするレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物。

【請求項 2】

親水性ポリマー（A 2）が親水性ポリアミドを含有することを特徴とする請求項 1 に記載のレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物。

【請求項 3】

可塑剤（D）が、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、またはこれらの混合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物。 10

【請求項 4】

構成単位としてヒドロキシエチレンを含む親水性ポリマー（A 1）が、部分鹸化ポリビニルアルコール、または水酸基の少なくとも一部をカルボキシル基に変性した部分鹸化ポリビニルアルコールを含有することを特徴とする請求項 1 に記載のレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物。

【請求項 5】

構成単位としてヒドロキシエチレンを含む親水性ポリマー（A 1）が、水酸基の少なくとも一部をカルボキシル基に変性した部分鹸化ポリビニルアルコールとグリシジル基含有エチレン性不飽和モノマーの反応物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物。 20

【請求項 6】

少なくとも支持体と、請求項 1 ～ 5 に記載のレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物からなる架橋性レリーフ層とを積層したレーザー彫刻用架橋性樹脂印刷版原版。

【請求項 7】

少なくとも（1 a）請求項 6 に記載のレーザー彫刻用架橋性樹脂印刷版原版に活性光線を照射して架橋性レリーフ層を架橋する工程、（2）架橋された架橋性レリーフ層をレーザー彫刻する工程を含むレリーフ印刷版の製造方法。

【請求項 8】

少なくとも（1 b）請求項 6 に記載のレーザー彫刻用架橋性樹脂印刷版原版を加熱して架橋性レリーフ層を架橋する工程、（2）架橋された架橋性レリーフ層をレーザー彫刻する工程を含むレリーフ印刷版の製造方法。 30

【請求項 9】

ショア A 硬度が 50 ° ～ 90 ° であることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の方法で製造されたレリーフ印刷版。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、レーザー彫刻に適した架橋性樹脂組成物および架橋性樹脂印刷版原版、これを用いたレリーフ印刷版の製造方法およびレリーフ印刷版に関する。 40

【背景技術】**【0002】**

表面に凹凸を形成してレリーフ版を形成する方法としては、感光性エラストマー組成物あるいは感光性樹脂組成物を用い、原画フィルムを介してこれら組成物を紫外光で露光し、画像部分を選択的に硬化させて、未硬化部を現像液を用いて除去する方法、いわゆる「アナログ製版」が良く知られている。

【0003】

感光性エラストマー組成物は、担体として例えば合成ゴムのようなエラストマー性ポリマーを含有しており、得られるレリーフ版は柔軟であることからフレキソ版と称される。 50

フレキソ版は、ゴムを浸食しないインキビークルを用いた水性インキ、アルコールインキ、エステルインキや無溶媒のUVインキに適性がある。フレキソ版は柔軟であるが故に、表面凹凸の大きい被印刷体や強度の弱い包装材料に印刷適性があるが、応力により変形しやすいので印圧は弱くする必要がある。これに対し、感光性樹脂組成物は、担体として可塑性樹脂（プラスチック）を用いている。得られるレリーフ版は硬質であり、樹脂凸版（レタープレス）と称され、フレキソ版とは区別されている。樹脂凸版として商業的に入手可能なものは、水現像型あるいはアルコール現像型のものであり、それぞれ水溶性樹脂あるいはアルコール可溶性樹脂を含有している。主に使用されるインキは、これら樹脂を浸食しないインキビークルを用いた油性インキあるいは無溶媒のUVインキである。樹脂凸版は硬質であるので、強い印圧をかけることが可能で、インキを厚盛りすることにより明瞭でシャープな印刷ができる。 10

【0004】

アナログ製版は、多くの場合、銀塩材料を用いた原画フィルムを必要とするため、原画フィルムの製造時間およびコストを要する。さらに、原画フィルムの現像に化学的な処理が必要で、かつ現像廃液の処理をも必要とすることから、環境衛生上の不利を伴う。

【0005】

アナログ製版に伴う課題を解決する手法として、感光性エラストマー層あるいは感光性樹脂層上に、その場で（in situ）画像マスク形成可能なレーザー感応式のマスク層要素を設けたフレキソ印刷版原版あるいは樹脂凸版印刷版原版が提案されている（例えば、特許文献1、2参照）。これらの原版の製版方法は、デジタルデバイスで制御された画像データに基づいてレーザー照射を行い、マスク層要素から画像マスクをその場で形成し、その後はアナログ製版と同様に、画像マスクを介して紫外光で露光し、感光性エラストマー層（あるいは感光性樹脂層）および画像マスクを現像除去する製版方法で、フレキソ版や樹脂凸版の業界では「CTP方式」と称されている。CTP方式は、上述した原画フィルムの製造工程に関わる課題を解決しているが、感光性エラストマー層や感光性樹脂層の現像で発生する廃液の処理に関する課題がある。さらにフレキソ版の場合、現像にはトリクロロエチレンなどの塩素系溶媒を用いることが多く、作業衛生面でも不利がある。 20

【0006】

現像工程および現像廃液に関する課題を解決する手段として、感光性エラストマー層を加熱し、未硬化部分を軟化させて除去する、いわゆる「熱現像方式」が提案されている（例えば、特許文献3参照）。この方式では現像液を用いないため、作業環境的に好ましく、さらに、現像廃棄物は特別な分別処理をする必要がなく焼却処理することが可能である。しかし、熱現像方式は溶剤現像方式に比べて現像速度が著しく遅いため作業効率が悪く、複雑で高価な現像設備を必要とするという問題がある。 30

【0007】

現像工程および現像廃液に関する課題を解決する別の手段として、レーザーによる直接彫刻製版、いわゆる「レーザー彫刻」が多く提案されている。レーザー彫刻は、文字通りレーザーで彫刻することにより、レリーフとなる凹凸を形成する方法で、原画フィルムを用いたレリーフ形成と異なり、自由にレリーフ形状を制御することができるという利点がある。例えば、抜き文字部分を印刷物に再現する部位を深く彫刻したり、微細網点を再現する部分では印圧に負けて網点が倒れないようにショルダーをつけた彫刻をすることができる。 40

【0008】

特許文献4～7には、レーザー彫刻可能なフレキソ版原版、あるいはレーザー彫刻によって得られたフレキソ版が開示されている。これら文献では、バインダーとしてエラストマー性のゴムにモノマーを混合し、熱重合機構あるいは光重合機構によりこれら混合物を硬化させた後、レーザー彫刻を行い、フレキソ版を得ている。これらは水性インキやエステルインキに適性のあるフレキソ印刷版であり、油性インキが主に用いられる樹脂凸版用途には適さない。

【0009】

特許文献 8 ～ 10 には、レーザー彫刻可能な樹脂凸版原版、あるいはレーザー彫刻によって得られた樹脂凸版が開示されている。特許文献 8 には、ポリマーとしてポリアミドあるいは部分鹼化ポリビニルアルコールを単独で含有する感光性樹脂組成物が例示されている。実施例に示されている処方によると、光硬化後の印刷版の硬さは、樹脂凸版としては一般的な硬さであるが、フレキシソ版としては明らかに硬く、フレキシソ印刷には不向きである。特許文献 9 および特許文献 10 は明らかに樹脂凸版用途を意図したものであり、同様にフレキシソ印刷に適正がない。

【特許文献 1】特許第 2 7 7 3 8 4 7 号公報（第 3 - 9 頁）

【特許文献 2】特開平 9 - 1 7 1 2 4 7 号公報（第 3 - 7 頁）

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 3 5 7 9 0 7 号公報（第 7 - 1 8 頁）

10

【特許文献 4】特許第 2 8 4 6 9 5 4 号公報（第 1 - 7 頁）

【特許文献 5】特開平 1 1 - 3 3 8 1 3 9 号公報（第 2 - 6 頁）

【特許文献 6】米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 1 8 0 6 3 6 号明細書（第 1 - 9 頁）

【特許文献 7】欧州特許第 1 2 2 8 8 6 4 号明細書（第 2 - 6 頁）

【特許文献 8】特開平 1 1 - 1 7 0 7 1 8 号公報（第 4 頁）

【特許文献 9】特開 2 0 0 0 - 1 6 8 2 5 3 号公報（第 2 - 6 頁）

【特許文献 10】特開 2 0 0 1 - 3 2 8 3 6 5 号公報（第 2 - 9 頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 1 0】

20

本発明の目的は、油性インキに適性のある樹脂凸版用途としてだけでなく、弱い印圧で印刷が行われるフレキシソ印刷版としても適性を有する、レーザー彫刻によって直接製版が可能な印刷版原版を提案することにある。

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 1】

上記課題を解決するため、本発明によれば、主として以下の構成を有する架橋性樹脂印刷版原版が提供される。すなわち、

「構成単位としてヒドロキシエチレンを含む親水性ポリマー（A 1）、（A 1）以外の親水性ポリマー（A 2）、エチレン性不飽和モノマー（B）、重合開始剤（C）および可塑剤（D）を含有することを特徴とするレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物。」である。

30

【0 0 1 2】

さらに、主として以下の構成を有するレリーフ印刷版の製造方法が提供される。すなわち、

「少なくとも（1 a）本発明のレーザー彫刻用架橋性樹脂印刷版原版に活性光線を照射して架橋性レリーフ層を架橋する工程、（2）架橋されたレリーフ層をレーザー彫刻する工程を含むレリーフ印刷版の製造方法。」あるいは「少なくとも（1 b）本発明のレーザー彫刻用架橋性樹脂印刷版原版を加熱して架橋性レリーフ層を架橋する工程、（2）架橋されたレリーフ層をレーザー彫刻する工程を含むレリーフ印刷版の製造方法。」である。

【発明の効果】

【0 0 1 3】

40

本発明によれば、樹脂凸版印刷およびフレキシソ印刷の双方に適性を有するレリーフ印刷版を容易に提供することができる。架橋性の樹脂を用いていれば、凸状レリーフを有する印刷版である樹脂凸版やフレキシソ版だけではなく、凹版、平版、孔版にも応用できるが、その応用範囲がこれらに限定されるものではない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 1 4】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0 0 1 5】

本発明におけるレーザー彫刻用架橋性樹脂印刷版原版は、支持体上に順次、任意で接着層、架橋性レリーフ層、任意でスリップコート層、および任意で保護フィルムを積層した

50

構成を有する。

【0016】

本発明のレーザー彫刻用架橋性樹脂印刷版原版は、架橋性レリーフ層を架橋させることによりレーザー彫刻されるべき印刷版原版となり、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となる。本発明のレリーフ印刷版は、油性インキに適性があり、強い印圧で印刷が行われる樹脂凸版としてだけでなく、柔軟な性質を有し弱い印圧（キスタッチ）で印刷が行われるフレキシ印刷版としても使用できる。本発明のレリーフ印刷版は、担体樹脂として油性溶剤に耐性のあるものを用いることで、樹脂凸版として使用でき（凸版印刷機による印刷が可能）、レリーフ印刷版（特にレリーフ層）に柔軟性を付与することで、フレキシ印刷への適用を可能にするものである。

10

【0017】

本発明における架橋性レリーフ層は、架橋性樹脂組成物からなる。架橋性樹脂組成物とは、活性光線を照射することによって、あるいは加熱することによって、架橋することのできる組成物を意味する。該組成物を架橋することにより、印刷時におけるレリーフ層の摩耗を防ぐことができるし、レーザー彫刻後にシャープな形状を有するレリーフ印刷版を得ることができる。

【0018】

架橋性樹脂組成物は、担体となる親水性ポリマー（A）、エチレン性不飽和モノマー（B）、重合開始剤（C）および可塑剤（D）を含有する。さらに、任意成分として、重合禁止剤、染料、顔料、界面活性剤、紫外線吸収剤、香料、酸化防止剤などを添加してもよい。

20

【0019】

親水性ポリマー（A）は油性インキに耐性のあるものを使用する。親水性ポリマーとは、水に溶解または膨潤するポリマーを意味する。親水性の樹脂は概して油性インキに対して耐性があり、好ましく使用される。このような樹脂として、例えばポリビニルアルコール類、セルロース樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンオキサイドの如き親水性基を導入したポリアミド樹脂などが挙げられる。

【0020】

架橋性樹脂組成物の担体として、これらの親水性ポリマーを単一種で用いると、その水素結合の強さと極性の類似性から、親水性ポリマー間の分子間力は強固となる。このため、得られるレリーフ層は硬くなり、フレキシ版に必要な柔軟性を発現させるのは困難である。鋭意検討した結果、驚くべき事に、複数種の親水性ポリマーを併用することで、レリーフ層を柔軟化することに成功した。具体的には、構成単位としてヒドロキシエチレンを含む親水性ポリマー（A1）、および（A1）以外の親水性ポリマー（A2）を併用することで、レリーフ層の柔軟化を達成できる。極性や構造に有意差のある複数種のポリマーは、互いに可塑剤として作用するのであろう。

30

【0021】

構成単位としてヒドロキシエチレンを含む親水性ポリマー（A1）としては、ポリビニルアルコールおよびビニルアルコール/酢酸ビニル共重合体（部分鹸化ポリビニルアルコール）を例示することができ、これらの変性体もこれに該当する。（A1）として単独のポリマーを用いても良いし、複数種を混合して用いても良い。変性体の例として、水酸基の少なくとも一部をカルボキシル基に変性したポリマー、水酸基の一部を（メタ）アクロイル基に変性したポリマー、水酸基の少なくとも一部をアミノ基に変性したポリマー、側鎖にエチレングリコールやプロピレングリコールおよびこれらの複量体を導入したポリマーなどが挙げられる。

40

【0022】

水酸基の少なくとも一部をカルボキシル基に変性したポリマーは、ポリビニルアルコールあるいは部分鹸化ポリビニルアルコールと、例えばコハク酸、マレイン酸やアジピン酸のような多官能カルボン酸とでエステル化することによって得ることができる。

【0023】

50

水酸基の少なくとも一部を(メタ)アクロイル基に変性したポリマーは、上記カルボキシル基変性ポリマーにグリシジル基含有エチレン性不飽和モノマーを付加することによって、またはポリビニルアルコールあるいは部分鹸化ポリビニルアルコールと(メタ)アクリル酸とでエステル化することによって得ることができる。

【0024】

水酸基の少なくとも一部をアミノ基に変性したポリマーは、ポリビニルアルコールあるいは部分鹸化ポリビニルアルコールと、例えばカルバミン酸のようなアミノ基を含有するカルボン酸とでエステル化することによって得ることができる。

【0025】

側鎖にエチレングリコールやプロピレングリコールおよびこれらの複量体を導入したポリマーは、ポリビニルアルコールあるいは部分鹸化ポリビニルアルコールとグリゴール類を硫酸触媒のもと加熱し、副生成物である水を反応系外に取り除くことによって得ることができる。

【0026】

これらのポリマーの中でも、水酸基の少なくとも一部を(メタ)アクロイル基に変性したポリマーが特に好ましく用いられる。ポリマー成分に未反応の架橋性官能基を直接導入することで、後述するエチレン性不飽和モノマー(B)として多官能モノマーを多量に用いることなく、レリーフ層の強度を高めることができ、レリーフ層の柔軟性と強度とを両立することができるからである。

【0027】

親水性ポリマー(A1)の重量平均分子量(GPC測定によるポリスチレン換算)は1万~50万が好ましい。重量平均分子量が1万以上であれば、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架橋性樹脂組成物を調製するのに好都合である。

【0028】

(A1)以外の親水性ポリマー(A2)とは、構成単位としてヒドロキシエチレンを含まないポリマーであって、かつ(A1)と相溶性を示す程度に極性が近いもの、すなわち、親水性のポリマーを意味する。アジピン酸や1,6-ヘキサンジアミン、 ϵ -カプロラクタムなどの重合によって得られるポリアミドは非水溶性で、(A1)と明らかに極性が異なる。ポリエチレングリコールやピペラジンのような親水性基を導入した親水性ポリアミドは、その親水性基の働きで(A1)との相溶性が発現するため、(A1)以外の親水性ポリマー(A2)として用いるのに好適である。つまり、親水性ポリアミドは(A1)と相溶性があるため、(A1)の分子間に容易に入り込むことができ、親水性ポリアミドの疎水性部分の作用で(A1)と(A2)の両分子間の分子間力が弱められ、結果としてポリマーの柔軟化がなされるのである。 ϵ -カプロラクタムおよび/またはアジピン酸を、両末端アミン変性のポリエチレングリコールと反応させることでポリエチレングリコール単位を有するポリアミドが得られ、ピペラジンと反応させることでピペラジン骨格を有する親水性ポリアミドが得られる。また、親水性ポリアミドのアミド基とグリシジルメタクリレートのエポキシ基とを反応させることで、架橋性の官能基がポリマー中に導入された親水性ポリアミドが得られる。これら親水性ポリマー(A2)は単独で用いても良いし、複数種を混合して用いても良い。

【0029】

エチレン性不飽和モノマー(B)はラジカル重合により架橋可能な化合物であり、レリーフ層に強度を付与する役割を果たす。成分(B)として、例えば次のようなものを挙げることができる。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、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、 α -ヒドロキシ- β -(メタ)アクリロイルオキシエチルフタレートなどの水酸基を有する(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)ア

10

20

30

40

50

クリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートなどのアルキル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどのシクロアルキル（メタ）アクリレート、クロロエチル（メタ）アクリレート、クロロプロピル（メタ）アクリレートなどのハロゲン化アルキル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレートなどのアルコキシアルキル（メタ）アクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチル（メタ）アクリレートなどのフェノキシアルキル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングレコール（メタ）アクリレートなどのアルコキシアルキレングリコール（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、N，N' - メチレンビス（メタ）アクリルアミドのような（メタ）アクリルアミド類、2，2 - ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2，2 - ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N - ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N - ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、などのエチレン性不飽和結合を1個だけ有する化合物、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレートのようなポリエチレングリコールのジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートのようなポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルに不飽和カルボン酸や不飽和アルコールなどのエチレン性不飽和結合と活性水素を持つ化合物を付加反応させて得られる多価（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートなどの不飽和エポキシ化合物とカルボン酸やアミンのような活性水素を有する化合物を付加反応させて得られる多価（メタ）アクリレート、メチレンビス（メタ）アクリルアミドなどの多価（メタ）アクリルアミド、ジビニルベンゼンなどの多価ビニル化合物、などの2つ以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物などが挙げられる。本発明においては、これらを単独で、もしくは2種以上組み合わせる用いることができる。

【0030】

これらエチレン性不飽和モノマー（B）として、2官能以上の多官能モノマーは多量に用いると刷版の硬度が上昇し、フレキソ印刷に必要な柔軟性が得られないので、その含有量はできるだけ低く抑えることが好ましい。単官能モノマーのなかでも比較的高分子のモノマーは刷版の柔軟化に寄与するので好ましく用いられる。これらモノマーの選択は、上述した親水性ポリマー（A）への未反応の架橋性官能基の導入の助けを得て、容易になる。

【0031】

重合開始剤（C）は、エチレン性不飽和モノマー（B）の架橋の開始剤として作用するが、親水性ポリマー（A）に架橋性官能基を導入した場合には、（A）の架橋にも寄与する。このような重合開始剤としては、例えば紫外光のような活性光線を照射することによりラジカルを発生させる光重合開始剤を用いるのが好ましいが、加熱することによりラジカルを発生する熱重合開始剤を用いても良い。

【0032】

光重合開始剤としては、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、1 - ヒドロキシシクロヘキシル - フェニルケトンなどのアセトフェノン系化合物、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾイン系化合物、ベンゾフェノン、o - ベンゾイル安息香酸メチル、4 - ベンゾイル - 4' - メチル - ジフェニルサルファイドなどのベンゾフェノン系化合物、2 - イソプロピルチオキサントン、2，4 - ジエチルチオキサントン、2，4 - ジクロロチオキサントンなどのチオキサントン系化合物、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル、4，4' - ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4，4' - ビスジメチルアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）などの

アミン系化合物や、ベンジルジメチルケタールなどベンジル系、カンファーキノン、2-エチルアンスラキノン、9,10-フェナンスレンキノンなどが好ましく用いられる。これらを単独で、もしくは2種以上組み合わせて用いても良い。

【0033】

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

10

【0034】

可塑剤(D)は、レリーフ層を柔軟化する作用を有するものであり、親水性ポリマー(A)に対して相溶性の良いものである必要がある。一般に、親水性ポリマーに対しては、親水性の高い化合物が相溶性が良好である。親水性の高い化合物の中でも、例えば、直鎖にヘテロ原子を含むエーテル化合物や2級アミンなどの親水性基と疎水性基が交互に続く構造をとるものが好ましく用いられる。-O-や-NH-のような親水性基の存在が親水性ポリマー(A1)との相溶性を発現し、それ以外の疎水性基が親水性ポリマー(A1)の分子間力を弱めて柔軟化に働くためである。また、親水性ポリマー(A1)との間に水素結合を形成しうる水酸基の少ないものが好ましく用いられる。このような化合物に該当するのは、エチレングリコール、プロピレングリコール、およびこれらの二量体、三量体、および四量体以上の単独多量体や共多量体、ジエタノールアミン、ジメチロールアミンのような2級アミン類である。これらの中でも、立体障害が小さく相溶性にすぐれ、毒性が低いエチレングリコール類(単量体、二量体、三量体、多量体)が可塑剤(D)として特に好ましく用いられる。

20

【0035】

エチレングリコール類は、その分子量により3種類に大別される。第一に単量体であるエチレングリコール、第二に二量体であるジエチレングリコールと三量体であるトリエチレングリコール、第三に四量体以上のポリエチレングリコールである。ポリエチレングリコールは、語尾に平均分子量をつけた名称で市販されていることが多く、分子量200~700の液状ポリエチレングリコールと分子量1000以上の固体ポリエチレングリコールに大別される。

30

【0036】

検討の結果、可塑剤の分子量が低分子であるほど、樹脂を柔軟化する効果が高いことが明らかになった。このことから特に好ましく用いられるのは第一のグループであるエチレングリコール、第二のグループであるジエチレングリコールおよびトリエチレングリコール、第三のグループに含まれるテトラエチレングリコール(四量体)であるが、中でも、毒性が低く、樹脂組成物中からの抽出がなく取り扱い性に優れる点で、より好ましく用いられる可塑剤(D)は、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよびテトラエチレングリコールである。また、これらの2種以上の混合物も好ましく用いられる。

40

【0037】

架橋性レリーフ層中の親水性ポリマー(A1)と親水性ポリマー(A2)の合計の含有量は、架橋性レリーフ層の固形分全重量に対し30重量%~80重量%が好ましく、40重量%~70重量%がより好ましい。成分(A1)および(A2)の合計の含有量を30重量%以上とすることで原版のコールドフローを防止することが可能で、80重量%以下とすることで他の成分が不足することがなく、レリーフ印刷版として使用するに足る耐刷性が得られるためである。

【0038】

親水性ポリマー(A1)の含有量は、架橋性レリーフ層の固形分全重量に対し15重量

50

% ~ 79 重量% が好ましく、30 重量% ~ 65 重量% がより好ましい。成分 (A1) の含有量を 15 重量% 以上とすることで、レリーフ印刷版として使用するに足る耐刷性が得られ、79 重量% 以下とすることで、他成分が不足することがなくフレキシソ印刷版として使用するに足る柔軟性が得られるためである。

【0039】

親水性ポリマー (A2) の含有量は、架橋性レリーフ層の固形分全重量に対し 1 重量% ~ 15 重量% が好ましく、3 重量% ~ 10 重量% がより好ましい。成分 (A2) の含有量を 1 重量% 以上とすることで、親水性ポリマー (A1) の柔軟化が効率的になされてフレキシソ版として使用するに足る柔軟性が得られ、かつ成分 (A2) の強靱な特性からレリーフ印刷版として使用するに足る耐刷性が得られ、15 重量% 以下とすることで、成分 (A2) が発生源となる粘着質の彫刻カスの発生量を低減することができる。

10

【0040】

架橋性レリーフ層中のエチレン性不飽和モノマー (B) の含有量は、架橋性レリーフ層の固形分全重量に対し 10 重量% ~ 60 重量% が好ましく、15 重量% ~ 40 重量% がより好ましい。成分 (B) の含有量を 10 重量% 以上とすることでレリーフ印刷版として使用するに足る耐刷性が得られ、60 重量% 以下とすることでフレキシソ印刷版として使用するに足る柔軟性が得られるためである。

【0041】

架橋性レリーフ層中の重合開始剤 (C) の含有量は、架橋性レリーフ層の固形分全重量に対し 0.01 重量% ~ 10 重量% が好ましく、0.1 重量% ~ 3 重量% がより好ましい。成分 (C) の含有量を 0.01 重量% 以上とすることで架橋性レリーフ層の架橋が速やかに行われ、10 重量% 以下とすることで他成分が不足することがなく、レリーフ印刷版として使用するに足る耐刷性が得られるためである。

20

【0042】

架橋性レリーフ層中の可塑剤 (D) の含有量は、架橋性レリーフ層の固形分全重量に対し 5 重量% ~ 40 重量% が好ましく、10 重量% ~ 25 重量% がより好ましい。成分 (D) の含有量を 5 重量% 以上とすることで柔軟なレリーフ印刷版を得ることができ、40 重量% 以下とすることで他成分が不足することがなく、レリーフ印刷版として使用するに足る耐刷性が得られるためである。

【0043】

架橋性レリーフ層は、架橋性樹脂組成物をシート状あるいはスリーブ状に成形することで得ることができる。

30

【0044】

本発明における支持体を使用する素材は特に限定されないが、寸法安定なものが好ましく使用され、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 (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-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。レリーフ印刷版の支持体として、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、架橋性レリーフ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。

40

【0045】

架橋性レリーフ層と支持体の間に、両層間の接着力を強化する目的で接着層を設けても良い。接着層に使用される材料は、架橋性レリーフ層が架橋された後において接着力を強固にするものであれば良く、架橋性レリーフ層が架橋される前も接着力が強固であることが好ましい。ここで、接着力とは支持体 / 接着層間および接着層 / 架橋性レリーフ層間の接着力の両者を意味する。

【0046】

支持体 / 接着層間の接着力は、支持体 / 接着層 / 架橋性レリーフ層からなる積層体から接着層および架橋性レリーフ層を 400 mm / 分の速度で剥離する際、サンプル 1 cm 幅

50

当たりの剥離力が 1.0 N/cm 以上または剥離不能であることが好ましく、 3.0 N/cm 以上または剥離不能であることがより好ましい。

【0047】

接着層／架橋性レリーフ層の接着力は、接着層／架橋性レリーフ層から接着層を 400 mm/分 の速度で剥離する際、サンプル 1 cm 幅当たりの剥離力が 1.0 N/cm 以上または剥離不能であることが好ましく、 3.0 N/cm 以上または剥離不能であることがより好ましい。

【0048】

架橋性レリーフ層は、架橋後レリーフが造形される部分となり、そのレリーフ表面はインキ着肉部として機能する。架橋後のレリーフ層は架橋により強化されているので、レリーフ層表面に印刷に影響を及ぼすほどの傷や凹みが発生することはほとんどない。しかし、架橋前の架橋性レリーフ層は強度が不足している場合が多く、表面に傷や凹みが入りやすい。架橋性レリーフ層表面への傷・凹み防止の目的で、架橋性レリーフ層表面に保護フィルムを設けても良い。

10

【0049】

保護フィルムは、薄すぎると傷・凹み防止の効果が得られず、厚すぎると取り扱いが不便になり、コスト高にもなる。よって、保護フィルムの厚さは $25 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、 $50 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0050】

保護フィルムは、印刷版の保護フィルムとして公知の材質、例えば PET（ポリエチレンテレフタレート）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プレーンでもよいし、マット化されていても良い。

20

【0051】

架橋性レリーフ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。保護フィルムが剥離不可能な場合や、逆に架橋性レリーフ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。

【0052】

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、水に溶解または分散可能で、粘着性の少ない樹脂を主成分とすることが好ましい。これらの中で、粘着性の面から、鹸化度 $60 \sim 99 \text{ mol\%}$ の部分鹸化ポリビニルアルコール、アルキル基の炭素数が $1 \sim 5$ のヒドロシキアルキルセルロースおよびアルキルセルロースが特に好ましく用いられる。

30

【0053】

架橋性レリーフ層（およびスリップコート層）／保護フィルムから保護フィルムを 200 mm/分 の速度で剥離する時、 1 cm 当たりの剥離力が $5 \sim 200 \text{ mN/cm}$ であることが好ましく、 $10 \sim 150 \text{ mN/cm}$ がさらに好ましい。 5 mN/cm 以上であれば、作業中に保護フィルムが剥離することなく作業でき、 200 mN/cm 以下であれば無理なく保護フィルムを剥離することができる。

40

【0054】

次に、レーザー彫刻用架橋性樹脂印刷版原版（つまり、少なくとも支持体と架橋性レリーフ層との積層体）を得る方法について説明する。特に限定されるものではないが、例えば、レーザー彫刻用架橋性樹脂組成物の溶液を調製し、この溶液から溶剤を除去した後に、支持体上に溶融押し出しする方法が挙げられる。あるいはレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物の溶液を、支持体上に流延し、これをオープン中で乾燥して溶液から溶媒を除去する方法でも良い。

【0055】

その後、必要に応じて架橋性レリーフ層の上に保護フィルムをラミネートしても良い。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架橋性レリーフ層を圧着

50

することや、表面に少量の溶媒を含浸させた架橋性レリーフ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。

【0056】

保護フィルムを用いる場合には、先ず保護フィルム上に架橋性レリーフ層を積層し、次いで支持体をラミネートする方法を採っても良い。

【0057】

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。

【0058】

レーザー彫刻用架橋性樹脂組成物の溶液は、例えば、構成単位としてヒドロキシエチレンを含む親水性ポリマー（A1）、（A1）以外の親水性ポリマー（A2）および可塑剤（D）を適当な溶媒に溶解させ、次いでエチレン性不飽和モノマー（B）および重合開始剤（C）を溶解させることによって製造できる。溶剤はポリマー成分とモノマー成分の両者を溶解できるように、水とアルコールの混合溶媒が好ましい。溶媒成分のほとんどは原版を製造する段階で除去する必要があるため、アルコールは揮発しやすい低分子アルコール（例えばエタノール）を用い、かつ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。系を高温にすることで、溶媒の添加量を抑制することができるが、温度が高すぎるとモノマー成分（B）が重合反応し易くなるため、溶液の調製温度は30～80が好ましい。

10

20

【0059】

以上のようにして得られたレーザー彫刻用架橋性樹脂印刷版原版は、下記する工程を順次経て、レリーフ印刷版を製造することができる。

【0060】

第1の例は、（1a）レーザー彫刻用架橋性樹脂印刷版原版に活性光線を照射して架橋性レリーフ層を架橋する工程、（2）架橋された架橋性レリーフ層をレーザー彫刻する工程からなる。

【0061】

第2の例は、（1b）レーザー彫刻用架橋性樹脂印刷版原版を加熱して架橋性レリーフ層を架橋する工程、（2）架橋された架橋性レリーフ層をレーザー彫刻する工程からなる。

30

【0062】

さらに、必要に応じて下記工程を含んでも良い。工程（2）に次いで、（3）水または水を主成分とする液体で彫刻表面をリンスする工程、（4）彫刻された架橋性レリーフ層を乾燥する工程、（5）架橋性レリーフ層をさらに架橋させる工程、である。

【0063】

工程（1）は、レーザー彫刻用架橋性樹脂印刷版原版の架橋性レリーフ層部分を架橋する工程である。本発明の架橋性レリーフ層は、親水性ポリマー（A）、エチレン性不飽和モノマー（B）、重合開始剤（C）および可塑剤（D）からなっており、工程（1）は重合開始剤（C）の作用でエチレン性不飽和モノマー（B）をポリマー化する工程である。重合開始剤（C）はラジカル発生剤であり、ラジカルを発生するきっかけが光か熱によって、光重合開始剤と熱重合開始剤に大別される。

40

【0064】

架橋性レリーフ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架橋性レリーフ層に照射することで、架橋性レリーフ層を架橋することができる。活性光線の照射は、架橋性レリーフ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。架橋性レリーフ層の支持体側を裏面とすれば、表面に活性光線を照射するだけでも良いが、支持体が活性光線を透過する透明なフィルムならば、裏面からも活性光線を照射することが好ましい。表面からの露光は、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良い

50

し、保護フィルムを剥離した後に行っても良い。酸素の存在下では重合阻害が生じるので、架橋性レリーフ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良い。

【0065】

架橋性レリーフ層が熱重合開始剤を含有する場合には、レーザー彫刻用架橋性樹脂印刷版原版を加熱することで、架橋性レリーフ層を架橋することができる。加熱手段としては、原版を熱風オープンや遠赤外オープン内に所定時間静置する方法や、加熱したロールに所定時間接する方法が挙げられる。

【0066】

光を利用する工程(1a)は、活性光線を照射する装置が比較的高価であるものの、原版が高温になる事がないので、原版の素材として材料の制約がほとんどない。熱を利用する工程(1b)には特別高価な装置を必要としない利点があるが、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ので、使用する原材料は厳選する必要がある。

10

【0067】

架橋性レリーフ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。未架橋の架橋性レリーフ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が得られない。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。架橋性レリーフ層を彫刻の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。低分子であるエチレン性不飽和モノマー(B)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。

20

【0068】

架橋後の架橋性レリーフ層のショアA硬度は50°~90°が好ましい。ショアA硬度が50°以上のレリーフ層を用いることで、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事がなく、正常な印刷ができる。ショアA硬度90°以下のレリーフ層を用いることで、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事ができる。

30

【0069】

(2)架橋された架橋性レリーフ層をレーザー彫刻する工程とは、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、架橋性レリーフ層に対して走査照射する工程のことである。赤外レーザーが照射されると、架橋性レリーフ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量が発生し、架橋性レリーフ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。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次元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。

40

【0070】

彫刻表面に彫刻カスが付着している場合は、彫刻表面を水または水を主成分とする液体で彫刻表面をリンスして、彫刻カスを洗い流す工程(3)を追加しても良い。リンスの手段として、高圧水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、彫刻表面を主に水の存在下でブラシ擦りする方法などが挙げられ、彫刻カスのヌメリがとれない場合は、石鹼を添加したリンス液を用いてもよい。

【0071】

50

彫刻表面をリンスする工程（３）を行った場合、彫刻された架橋性レリーフ層を乾燥してリンス液を揮発させる工程（４）を追加することが好ましい。

【００７２】

さらに、必要に応じて架橋性レリーフ層をさらに架橋させる工程（５）を追加しても良い。追加の架橋工程（５）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。

【００７３】

本発明の製造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、フレキソ印刷機によるＵＶインキでの印刷も可能である。

10

【実施例】

【００７４】

以下、本発明を実施例で詳細に説明する。

【００７５】

< 接着層を塗布した支持体の作製 >

“パイロン” ３１ＳＳ（不飽和ポリエステル樹脂のトルエン溶液、東洋紡績（株）製）２６０重量部および“ＰＳ－８Ａ”（ベンゾインエチルエーテル、和光純薬工業（株）製）２重量部の混合物を７０ で２時間加熱後３０ に冷却し、エチレングリコールジグリシジルエーテルジメタクリレート ７重量部を加えて２時間混合した。さらに、“コロネート” ３０１５Ｅ（多価イソシアネート樹脂の酢酸エチル溶液、日本ポリウレタン工業（株）製）２５重量部および“ＥＣ－１３６８”（工業用接着剤、住友スリーエム（株）製）１４重量部を添加し、第１接着層用の塗工液組成物を得た。

20

【００７６】

“ゴーセノール” ＫＨ－１７（鹸化度７８．５％～８１．５％のポリビニルアルコール、日本合成化学工業（株）製）５０重量部を“ソルミックス” Ｈ－１１（アルコール混合物、日本アルコール（株）製）２００重量部および水 ２００重量部の混合溶媒で７０ で２時間溶解させた後、“ブレンマー” Ｇ（グリシジルメタクリレート、日本油脂（株）製）１．５重量部を添加して１時間混合し、さらに（ジメチルアミノエチルメタクリレート）／（２－ヒドロキシエチルメタクリレート）／（メタクリル酸）共重合体（共重合比：６７／３２／１）３重量部、“イルガキュア” ６５１（ベンジルジメチルケタール、チバ・ガイギー（株）製）５重量部、“エポキシエステル” ７０ＰＡ（プロピレングリコールジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物、共栄社化学（株）製）２１重量部およびエチレングリコールジグリシジルエーテルジメタクリレート ２０重量部を添加して９０分間混合し、５０ に冷却後“フロラード” ＴＭ ＦＣ－４３０（住友スリーエム（株）製）０．１重量部添加して３０分間混合して第２接着層用の塗工液組成物を得た。

30

【００７７】

支持体として用いる厚さ２５０μｍの“ルミラー” Ｔ６０（ポリエステルフィルム、東レ（株）製）上に、第１接着層用の塗工液組成物を乾燥後膜厚が４０μｍとなるようバーコーターで塗布し、１８０ のオープン中に３分間入れて溶媒を除去後、その上に第２接着層用の塗工液組成物を乾燥膜厚が３０μｍとなるようバーコーター塗布し、１６０ のオープンで３分間乾燥させ、第２接着層／第１接着層／支持体の積層体を得た。

40

【００７８】

< スリップコート層を塗布した保護フィルムの作製 >

“ゴーセノール” ＡＬ－０６（鹸化度９１％～９４％のポリビニルアルコール、日本合成化学工業（株）製）４重量部を水 ５５重量部、メタノール １４重量部、ｎ－プロパノール １０重量部およびｎ－ブタノール １０重量部の混合溶媒に溶解させ、スリップコート層用の塗工液組成物を得た。

【００７９】

厚さ１００μｍのポリエステルフィルム“ルミラー” Ｓ１０（東レ（株）製）上に、上記スリップコート層用の塗工液組成物をバーコーターを用いて乾燥膜厚が１．０μｍにな

50

るように塗布し、100 で25秒間乾燥し、スリップコート層/保護フィルムの積層体を得た。

【0080】

<親水性ポリアミド樹脂1の合成>

- カプロラクタム 10重量部、N-(2-アミノエチル)ピペラジンとアジピン酸のナイロン塩 90重量部および水 100重量部をステンレス製オートクレーブに入れ、内部の空気を窒素ガスで置換した後に180 で1時間加熱し、次いで水分を除去し、相対粘度(ポリマー1gを抱水クロラル100mlに溶解し、25 で測定した粘度)が2.50の親水性ポリアミド樹脂1を得た。

【0081】

<親水性ポリアミド樹脂2の合成>

数平均分子量600のポリエチレングリコールの両末端にアクリロニトリルを付加し、これを水素還元して得た、-ジアミノポリオキシエチレンとアジピン酸の等モル塩60重量部、-カプロラクタム 20重量部およびヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩 20重量部を熔融重合して、相対粘度(ポリマー1gを抱水クロラル100mlに溶解し、25 で測定した粘度)2.50の親水性ポリアミド樹脂2を得た。

【0082】

<変性ポリビニルアルコールの合成>

冷却管をつけたフラスコ中に、部分鹸化ポリビニルアルコール“ゴーセノール”KL-05”(鹸化度 78.5%~82.0%、日本合成化学工業(株)製)50重量部、無水コハク酸 2重量部およびアセトン 10重量部を入れ、60 で6時間加熱した後、冷却管を外してアセトンを揮発させた。その後、100重量部のアセトンで未反応の無水コハク酸を溶出させる精製工程を2回行った後、60 で減圧乾燥を5時間行い、水酸基にコハク酸がエステル結合した、変性ポリビニルアルコールを得た。

【0083】

<実施例1>

攪拌ヘラおよび冷却管をつけた3口フラスコ中に、親水性ポリマー(A2)として上記の親水性ポリアミド樹脂1を5重量部、ポリマー(A1)として上記の変性ポリビニルアルコールを45重量部、可塑剤(D)としてジエチレングリコール20重量部、溶媒として水35重量部およびエタノール12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。ついで、“ブレンマー”G(グリシジルメタクリレート、日本油脂(株)製)3重量部を添加し、70 で30分間攪拌した。この段階で“ブレンマー”Gのエポキシ基と変性ポリビニルアルコールのカルボキシル基との反応がほぼ完了し、ポリマー側鎖にメタクリル基が付加している。さらにエチレン性不飽和モノマー(B)として“ブレンマー”GMR(グリシジルメタクリレートのメタクリル酸付加物、日本油脂(株)製)を4重量部、“ライトアクリレート”14EG-A(ポリエチレングリコール600のジアクリレート、共栄社化学(株)製)を1重量部、“エポキシエステル”70PA(プロピレングリコールジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物、共栄社化学(株)製)を5重量部、“ブレンマーPE”200(平均分子量200のポリエチレングリコールのメタクリレート、日本油脂(株)製)を15重量部、重合開始剤(C)として“イルガキュア”651(ベンジルジメチルケタール、チバ・ガイギー(株)製)を0.1重量部、“イルガキュア”184(-ヒドロキシケトン、チバ・ガイギー(株)製)を1.5重量部、消泡剤として“フォームスタ”(サンノブコ(株)製)を0.05重量部、および重合禁止剤として“Q-1300”(アンモニウム N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン、和光純薬工業(株)製)を0.005重量部添加して30分間攪拌し、流動性のある架橋性レリーフ層1用のレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物の溶液を得た。

【0084】

<実施例2>

上記実施例1において、可塑剤(D)としてジエチレングリコールの代わりにテトラエチレングリコールを用いた以外は全て同様の手順で調製し、流動性のある架橋性レリーフ

10

20

30

40

50

層 2 用のレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物の溶液を得た。

【 0 0 8 5 】

< 実施例 3 >

上記実施例 1 において、可塑剤 (D) としてジエチレングリコールの代わりに “ P E G # 4 0 0 ” (平均分子量 3 8 0 ~ 4 2 0 のポリエチレングリコール、ライオン (株) 製) を用いた以外は全て同様の手順で調製し、流動性のある架橋性レリーフ層 3 用のレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物の溶液を得た。

【 0 0 8 6 】

< 実施例 4 >

10
 攪拌ヘラおよび冷却管をつけた 3 つ口フラスコ中に、ポリマー (A 2) として上記の親水性ポリアミド樹脂 1 を 5 重量部、ポリマー (A 1) として上記の変性ポリビニルアルコールを 4 8 重量部、可塑剤 (D) としてジエチレングリコール 2 0 重量部、溶媒として水 3 5 重量部およびエタノール 1 2 重量部を入れ、攪拌しながら 7 0 で 1 2 0 分間加熱しポリマーを溶解させた。さらにエチレン性不飽和モノマー (B) として “ プレンマー ” G M R (グリシジルメタクリレートのメタクリル酸付加物、日本油脂 (株) 製) を 4 重量部、 “ ライトアクリレート ” 1 4 E G - A (ポリエチレングリコール 6 0 0 のジアクリレート、共栄社化学 (株) 製) を 1 重量部、 “ エポキシエステル ” 7 0 P A (プロピレングリコールジグリシジリエーテルのアクリル酸付加物、共栄社化学 (株) 製) を 5 重量部、 “ プレンマー ” P E 2 0 0 (平均分子量 2 0 0 のポリエチレングリコールのメタクリレート、日本油脂 (株) 製) を 1 5 重量部、重合開始剤 (C) として “ イルガキュア ” 6 5 1 (20
 ベンジルジメチルケタール、チバ・ガイギー (株) 製) を 0 . 1 重量部、 “ イルガキュア ” 1 8 4 (- ヒドロキシケトン、チバ・ガイギー (株) 製) を 1 . 5 重量部、消泡剤として “ フォーマスタ ” (サンノブコ (株) 製) を 0 . 0 5 重量部、および重合禁止剤として “ Q - 1 3 0 0 ” (アンモニウム N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミン、和光純薬工業 (株) 製) を 0 . 0 0 5 重量部添加して 3 0 分間攪拌し、流動性のある架橋性レリーフ層 4 用のレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物の溶液を得た。

【 0 0 8 7 】

< 実施例 5 >

30
 攪拌ヘラおよび冷却管をつけた 3 つ口フラスコ中に、ポリマー (A 2) として上記の親水性ポリアミド樹脂 1 を 5 重量部、ポリマー (A 1) として上記の変性ポリビニルアルコールを 4 5 重量部、可塑剤 (D) としてジエチレングリコール 2 0 重量部、水 3 5 重量部およびエタノール 2 7 重量部を入れ、攪拌しながら 7 0 で 1 2 0 分間加熱しポリマーを溶解させた。ついで、 “ プレンマー ” G (グリシジルメタクリレート、日本油脂 (株) 製) 3 重量部を添加し、7 0 で 3 0 分間攪拌した。この段階で “ プレンマー ” G のエポキシ基と変性ポリビニルアルコールのカルボキシル基との反応がほぼ完了し、ポリマー側鎖にメタクリル基が付加している。フラスコ温度を 4 0 に冷却した後、エチレン性不飽和モノマー (B) として “ プレンマー ” G M R (グリシジルメタクリレートのメタクリル酸付加物、日本油脂 (株) 製) を 4 重量部、 “ ライトアクリレート ” 1 4 E G - A (ポリエチレングリコール 6 0 0 のジアクリレート) を 1 重量部、 “ エポキシエステル ” 7 0 P A (プロピレングリコールジグリシジリエーテルのアクリル酸付加物、共栄社化学 (株) 製) を 5 重量部、 “ プレンマー ” P E 2 0 0 (平均分子量 2 0 0 のポリエチレングリコールのメタクリレート、日本油脂 (株) 製) を 1 5 重量部、重合開始剤 (C) として “ ナイパー ” B W (過酸化ベンゾイル、日本油脂 (株) 製) を 1 重量部、消泡剤として “ フォーマスタ ” (サンノブコ (株) 製) を 0 . 0 5 重量部、および重合禁止剤として “ Q - 1 3 0 0 ” (アンモニウム N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミン、和光純薬工業 (株) 製) を 0 . 0 0 5 重量部添加して 3 0 分間攪拌し、流動性のある架橋性レリーフ層 5 用のレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物の溶液を得た。

【 0 0 8 8 】

< 比較例 1 >

50
 上記実施例 1 において、ポリマー (A 2) としての親水性ポリアミド樹脂 1 を添加せず

、ポリマー（A 1）である変性ポリビニルアルコールの添加量を45重量部から50重量部に変更した以外は全て同様の手順で調製し、流動性のある架橋性レリーフ層6用のレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物の溶液を得た。

【0089】

<比較例2>

攪拌ヘラおよび冷却管をつけた3つ口フラスコに、ポリマー（A 2）として上記の親水性ポリアミド樹脂2を50重量部、可塑剤（D）としてジエチレングリコールを20重量部、溶媒として水を14重量部およびエタノールを34重量部入れ、攪拌しながら70で120分間加熱し、ポリマーを溶解させた。ついで、“ブレンマー”G3重量部添加し、70で30分間攪拌した。この段階で“ブレンマー”Gのエポキシ基と親水性ポリアミド樹脂2のアミド基中の-NH-との反応が完了し、ポリマーにメタクリル基が付加している。さらにエチレン性不飽和モノマーとして“ブレンマー”GMRを4重量部、“ライトアクリレート”14EG-A（ポリエチレングリコール600のジアクリレート）を1重量部、“エポキシエステル”70PAを5重量部、“ブレンマー”PE200を15重量部、重合開始剤（C）として“イルガキュア”651を0.1重量部、“イルガキュア”184を1.5重量部、消泡剤として“フォームスタ”を0.05重量部、および重合禁止剤として“Q-1300”を0.005重量部添加して30分間攪拌して、流動性のある架橋性レリーフ層7用のレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物の溶液を得た。

10

【0090】

<比較例3>

上記比較例2において、親水性ポリマー（A 2）として親水性ポリアミド樹脂2の代わりに親水性ポリアミド樹脂1を用いた以外は全て同様の手順で調製し、流動性のある架橋性レリーフ層8用のレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物の溶液を得た。

20

【0091】

<実施例6>

上記の接着層を塗布した支持体を接着層側から超高圧水銀灯で1000mJ/cm²露光した後、架橋性レリーフ層1用のレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物の溶液を、接着層が塗布された支持体の接着層側に流延し、60のオープン中で2時間乾燥させて、基板を含めておよそ厚さ1100μmの架橋性レリーフ層1/第2接着層/第1接着層/支持体の積層体である架橋性樹脂シート1を得た。得られた架橋性レリーフ層1の表面は粘着がほとんどなく、取り扱いが容易である。架橋性樹脂シート1の厚さは、第2接着層上に所定厚のスペーサーを設置し、スペーサーからはみ出ている部分の架橋性樹脂組成物を、水平な金尺で掻き出すことによって制御した。

30

【0092】

上記の架橋性樹脂シート1と上記スリップコート層を塗布した保護フィルムの間に、上記の架橋性レリーフ層1用のレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物の溶液を展開し、80に加熱されたカレンダーロールでラミネートを行い、保護フィルム/スリップコート層/架橋性レリーフ層1/第2接着層/第1接着層/支持体の順に積層されたレーザー彫刻用架橋性樹脂印刷版原版1（以下、原版1）を得た。カレンダーロールのクリアランスは、原版1から保護フィルムを剥離した後における積層体の厚みが1140μmになるように調製した。展開された塗工液組成物は、ラミネート後1週間静置させることによって、残存溶媒が拡散移動または自然乾燥し、追加の架橋性レリーフ層1を形成する。

40

【0093】

<実施例7～10、比較例4～5>

上記実施例6において、架橋性レリーフ層1用のレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物の溶液を、それぞれ架橋性レリーフ層2～7用のレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物の溶液に変更した以外は全て同様の手順で、架橋性樹脂シート2～7をそれぞれ得た。得られた架橋性レリーフ層2～7の表面は、粘着がほとんどなく、取り扱いが容易である。ついで、実施例6において、架橋性樹脂シート1の代わりにそれぞれ架橋性樹脂シート2～7を用いた以外は全て同様の手順で、レーザー彫刻性架橋性樹脂印刷版原版2～7（以

50

下、原版 2 ~ 7) をそれぞれ得た。

【 0 0 9 4 】

< 比較例 6 >

上記実施例 6 において、架橋性レリーフ層 1 用のレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物の溶液を、架橋性レリーフ層 8 用のレーザー彫刻用架橋性樹脂組成物の溶液に変更した以外は全て同様の手順で架橋性樹脂シート 8 を作製したが、得られたシート表面の粘着が強く、使用に耐えなかった。これは親水性ポリアミド樹脂 1 が吸湿しやすい性質を有することが原因である。

【 0 0 9 5 】

< 実施例 1 1 ~ 1 5、比較例 7 ~ 8 >

(1 a) 架橋性レリーフ層を光架橋する工程

上記原版 1 ~ 4 および 6 ~ 7 からそれぞれ保護フィルムを剥離した後、紫外領域に光源を有する超高圧水銀灯 (オーク (株) 製) で保護フィルム剥離側から全面露光 (露光量 : $4000\text{ mJ} / \text{cm}^2$) し、架橋性レリーフ層 1 ~ 4 および 6 ~ 7 を光架橋した。

【 0 0 9 6 】

(1 b) 架橋性レリーフ層を熱架橋する工程

上記原版 5 を 1 1 0 に設定した熱風オープン中で 1 0 時間加熱し、架橋性レリーフ層 5 を熱架橋した。その後保護フィルムを剥離した。

【 0 0 9 7 】

(2) 架橋された架橋性レリーフ層をレーザー彫刻する工程

出力 2 5 0 W の炭酸ガスレーザーを備えた彫刻機 “ Zed mini 1000 ” (Luescher ZED Fil exo Ltd. 社製) に、上記の架橋済みの原版 1 ~ 7 を、それらの支持体側が彫刻機の外面ドラムに接するように装着し、解像度 1 5 0 L P I (lines per inch) のレリーフパターン (ベタ部および 1 % ~ 9 9 % 網点部分を有する) を彫刻した。彫刻の設定条件は、ショルダー幅 : 0 . 3 0 mm、T o p P o w e r : 1 0 %、B o t t o m P o w e r : 1 0 0 %、ドラム表面速度 : 3 0 0 c m / s に統一した。何れの版も彫刻カスが版面に付着していた。得られた彫刻版 1 ~ 6 に付着していた彫刻カスは固形状で粘着性がほとんどなかったが、彫刻版 7 に付着していた彫刻カスは液状で粘着が強かった。これは親水性ポリアミドが彫刻によって液状カスを発生する性質を有しているためである。液状の彫刻カスは炭酸ガスレーザーの集光レンズを汚すので、原版 7 を彫刻する場合、集光レンズをこまめに手入れする必要がある。

【 0 0 9 8 】

(3) 水で彫刻表面をリンスする工程

上記彫刻版に付着している彫刻カスを除去するために、彫刻面を水でリンスした。リンスは洗面台で水を流しながら版面を手洗いすることでも事足りるのだが、リンスを均一にかつ素早く行うことと、彫刻カスの下水道への混入防止のため、感光性樹脂凸版用のバッチ式の洗い出し機 “ F T W 4 3 0 I I ” (ナイロンブラシを備えたブラジ式現像機、東レ (株) 製) で 1 0 秒間洗い出しを行った (水温 : 2 5)。この工程で架橋性レリーフ層の上層のスリップコート層が除去される。何れの彫刻版も彫刻カスが除去されていることが確認された。

【 0 0 9 9 】

(4) 彫刻されたレリーフ層を乾燥する工程

上記水リンスされた彫刻版に付着している水を除去するために、6 0 に加熱した熱風オープンで 1 0 分間乾燥した。

【 0 1 0 0 】

上記工程 (1 a) または (1 b) ~ (4) を経て、レリーフ印刷版 1 ~ 7 を得た。これら彫刻版のレリーフ深度は 2 0 0 μm ~ 3 2 0 μm 程度であった。

【 0 1 0 1 】

次に、得られたレリーフ印刷版の特性評価を行った。評価結果を表 1 および表 2 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 2 】

(ショア A 硬度の測定)

レリーフ印刷版 1 ~ 7 のベタ部 (レリーフ層が架橋されていて、かつ彫刻が全くされていない部分) を切り出し、レリーフ印刷版から基板と接着層を剥離して架橋性レリーフ層を単離した。単離された架橋性レリーフ層を 8 枚重ねて、ショア A 硬度計にて硬度を測定した。測定サンプルはデシケーター中に 25 ° で 24 時間保管した後に測定に用いた。可塑剤を中分子量のエチレングリコール 400 から低分子量のジエチレングリコールにすることで、ショア A 硬度が 91 ° であったものが 75 ° に柔軟化されることが判明した (レリーフ印刷版 3 と 1 の比較)。ポリマーとして変性ポリビニルアルコール単体ではなく、変性ポリビニルアルコールと水溶性ポリアミドの混合とすることで、ショア A 硬度が 87 ° であったものが 75 ° に柔軟化されることが分かった (レリーフ印刷版 6 と 1 の比較)。

10

【 0 1 0 3 】

(レリーフ印刷版の耐水性評価)

レリーフ印刷版 1 ~ 7 の網点 50 % レリーフを光学顕微鏡で確認したところ、レリーフ印刷版 4 のレリーフ表面の一部が水に溶解している様子が確認された。これに対して、レリーフ印刷版 1 ~ 3、および 5 ~ 7 では、レリーフがしっかりと形成されており、レリーフ層が水リンスに対して十分な耐性を示すことが確認された。これは水溶性ポリマーである変性ポリビニルアルコール (A 1) や親水性ポリアミド樹脂 (A 2) にモノマーであるグリシジルメタクリレートが付加させたことで、ポリマー (A 1) や (A 2) 自体が架橋性を有し、架橋を行うことでポリマーが水溶性から非水溶性に変化したためである。このポリマー (A) へのモノマー付加は、耐水性の向上だけでなく、レリーフ層の架橋度向上に伴う耐刷性向上にも作用するので、下記する彫刻網点の形成にも寄与する。

20

【 0 1 0 4 】

(彫刻網点の確認)

レリーフ印刷版の網点部分を光学顕微鏡で確認したところ、レリーフ印刷版 1 ~ 3、および 5 ~ 7 では 150 L P I の 3 % 網点が形成されていることを確認したが、レリーフ印刷版 4 においては 3 % 網点が形成されていなかった。これは上記したポリマー (A) へのモノマー付加により、レリーフ層の架橋密度が向上したためである。

【 0 1 0 5 】

30

(印刷適性の評価)

レリーフ印刷版 1 ~ 7 は、単体樹脂が水溶性で、油成分に対し耐性があるので、凸版印刷機による UV インキや油性インキでの印刷が可能である。しかし、レリーフ印刷版 6 はシールラベル紙 10 万刷時点では 150 L P I の 3 % 網点の一部にレリーフ欠けが見られた。これは架橋性レリーフ層のポリマー成分として、(A 1) のみを用いて、強靱な性能を有するポリアミド樹脂 (A 2) を用いていないためである。一方、レリーフ印刷版 1 ~ 7 は、フレキソ印刷で良く用いられる水性インキには、レリーフ層が膨潤、変形してしまうので耐性がないが、実質溶媒を含有しない UV インキによるフレキソ印刷は可能と思われる。そこで、フレキソ印刷機 “ M A - 830 ” (Mark Andy 社製) を用いて、UV インキ “ B e s t C u r e 藍 UV フレキソ S P ” (藍色インキ、(株) T & K T O K A 製) でフレキソ印刷を行った。版胴へのレリーフ印刷版の貼り付けには厚さ 0 . 38 mm のクッションテープを用いた。

40

【 0 1 0 6 】

ショア A 硬度が 80 ° 以下のレリーフ印刷版 1、2、4 および 5 は、ベタ部がかすれることなく良好な印刷物が得られたが、ショア A 硬度 85 ° 以上のレリーフ印刷版 3、6 および 7 はベタ部にややかすれが見られた。これは刷版が硬質であるが故にキスタッチでは刷版が変形しにくく、ベタ部における印刷版面の僅かな厚みバラツキが印刷物にそのまま反映されたためである。版胴やクッションテープに関わる要素が印刷版面のバラツキに影響するため、硬度の高いフレキソ印刷版は、厚み精度の改善だけではベタ部のかすれを解消することは困難である。フレキソ版としては比較的硬質のレリーフ印刷版 3、6 および

50

7 は、印圧を過剰にかけることによってベタ部のかすれを解消することはできた。

【0107】

(印刷物の評価)

上記のフレキソ印刷で得られた印刷物の網点濃度を、ポータブルデジタル網点測定器“PrintDot”(X-Rite社製)で測定を行った。レリーフ印刷版1~6については、ドットの太り度合いを示すドットゲインが0~6%であり、非常にきれいな印刷仕上がりとなっていることが確認できた。レリーフ印刷版7ではドットゲインは3~10%と、ポリマー(A1)成分を多く含有しているレリーフ印刷版1~6に比べてやや太り傾向が強かった。フレキソ版は刷版で再現されている網点より印刷物で再現されるが太る傾向にあるが、この彫刻によって得られた印刷版1~6はほとんど太りがない。レリーフ印刷版1の網点50%(150LPI)部分の網点径を観察し測定したところ、刷版上では42%の網点レリーフが形成されていた(網点径:120μm)。印刷物の網点濃度は52%とほぼ出力した原稿と同等の網点が再現されている(この場合のドットゲインは2%)。つまり、このレリーフ印刷版1は、彫刻の段階で自動的にやや小さめの網点レリーフが彫刻され、フレキソ印刷の段階で凸版印刷版の特徴である「太り」が発生し、印刷物は原稿網点とほぼ同等の刷り上がりが得られている。これに対し、架橋性レリーフ層がポリマー成分(A1)を含有していないレリーフ印刷版7では、刷版上は46%の網点(網点径:130μm)が形成され、印刷物の網点濃度は57%となっており(ドットゲインは7%)、印刷物の仕上がりはやや暗めである。

10

【0108】

<比較例9~15>

上記原版1~7について、(1)架橋性レリーフ層を架橋する工程を経ず、(2)レーザー彫刻する工程、(3)水で彫刻版面をリンスする工程、および(4)リンス水を乾燥する工程を順次行った。架橋性レリーフ層が未架橋なので、工程(3)において架橋性レリーフ層が溶解してしまい、レリーフを形成することができなかった。

20

【0109】

<比較例16~22>

上記原版1~7について、(2)レーザー彫刻する工程、(1)架橋性レリーフ層を架橋する工程、(3)水で彫刻版面をリンスする工程、(4)リンス水を乾燥する工程を順次行った。架橋性レリーフ層が未架橋のままレーザー彫刻したために、得られたレリーフ形状がシャープでなく、かつ一定でなかった。また彫刻カスが版面に残った状態で、架橋工程(1)を行っているため、彫刻カスが版面に付着し、リンス工程(3)で彫刻カスを完全に除去することができなかった。

30

【0110】

<比較例23>

水現像感光性フレキソ印刷版原版“トレフレックス”LT114HR(東レ(株)製)について、(1)“TL”K40W/10R(高輝度ケミカル灯、フィリップス社製)を6本設置した“FTW350LII”(露光ユニット付き現像装置、富士写真フィルム(株)製)で、原版の支持体側から1分間露光した後、原版から保護フィルムを剥離し、剥離面に紫外光透過性のある塩ビシートを載せ、塩ビシートと原版を真空密着させ、塩ビシートを通して原版を15分間露光し、感光性のゴム層(架橋性レリーフ層に該当)を架橋した。(2)実施例11と同様に、架橋済みのゴム層をレーザー彫刻したところ、液状で粘着性の高い彫刻カスが版面に付着していた。(3)彫刻版面を水リンスする工程では、彫刻カスが粘着質であるため、水洗いだけでは除去することができず、石鹼水で版面をブラシ擦りすることで除去することができた。これはLT114HRのポリマー成分である合成ゴムが非水溶性である事に原因がある。(4)彫刻版を乾燥させた後、(5)彫刻面側から上記“FTW350LII”で10分間露光し、感光性のゴム層を追加で架橋させた。さらに、工程(4)と工程(5)の間で、UV-Cに発光領域を有する殺菌灯で10分間露光し、彫刻層表面の粘着性を低下させるデタック処理を行っている。

40

【0111】

50

LT114HRはそのレリーフ層がゴム成分を主体としているので、油性インキに耐性がなく、凸版印刷機には適性がない。その反面、水性インキやUVインキに対して高い耐性を有し、かつ架橋性レリーフ層のショアA硬度が65°と柔軟なので、フレキソ印刷に対して高い適性を示す。

【0112】

実施例11と同様に、彫刻済みのLT114HRをフレキソ印刷機で印刷を行ったところ、ベタ部でかすれのない印刷物が得られた。ポータブルデジタル網点測定器“PrintDot”(X-Rite社製)で印刷物の網点濃度を測定したところ、ドットの太り度合いを示すドットゲインが10~20%であり、実施例11~15に比べて網点が大幅に太っている結果となった。LT114HR彫刻版の網点50%(150LPI)部分の網点径を観察し測定したところ、刷版上でも50%の網点レリーフ(網点径:135μm)が形成されていた。印刷物の網点濃度は66%と印刷の段階で太りが発生している。つまり、LT114HRは、レーザー出力データを忠実に再現した網点レリーフが彫刻されるものの、フレキソ印刷の段階で凸版印刷版の特徴である「太り」が発生し、印刷物は原稿網点に比べてかなり暗い(濃い)刷り上がりとなっている。したがって、レーザー彫刻を制御するデータを補正して、予め過剰に彫刻されるように調整する必要がある。

【0113】

【表 1】

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
印刷版原版		原版1	原版2	原版3	原版4
架橋性樹脂印刷版 原版の構成	保護フィルム	“ルミラー”S10 厚さ 100 μ m			
	スリップコート層	“コーセーノール”AL-06			
	架橋性レリーフ層	架橋性レリーフ層1	架橋性レリーフ層2	架橋性レリーフ層3	架橋性レリーフ層4
	(A1)ポリマー	変性ポリビニルアルコール:45 部 と GMA :3 部の反応物			変性ポリビニル アルコール:48 部
	(A2)ポリマー	親水性ポリアミド樹脂 1:5 部			
	(B)不飽和モノマー	“フレンマー”PE200:15 部、“エポキシエステル”70PA:5 部、 “フレンマー”GMR:4 部、“ライトアクリレート”14EG-A:1 部			
	(C)重合開始剤	“イルガキュア”651:0.1 部、“イルガキュア”184:1.5 部			
	(D)可塑剤	ジエチレングリコール :20 部	テトラエチレングリコール :20 部	ホリエチレングリコール 400:20 部	ジエチレングリコール :20 部
	その他	“フォーマスタ”:0.05 部、“Q-1300”:0.005 部			
	第2接着層	“コーセーノール”KH-17:50 部、GMA:1.5 部、メタクリレート系ポリマー:3 部、 “イルガキュア”651:5 部、“エポキシエステル”70PA:21 部、 エチレングリコールジグリシジルエーテルジメタクリレート:20 部、 “フロラート”TM FC-430:0.1 部			
レリーフ印刷版の 特性	第1接着層	“ハイロン”31SS:260 部、ベンゾインエチルエーテル:2 部、 エチレングリコールジグリシジルエーテルジメタクリレート:7 部、“コロネート”3015E:25 部、 “EC-1368”:14 部			
	支持体	“ルミラー”T60 厚さ 250 μ m			
	印刷版	レリーフ印刷版1	レリーフ印刷版2	レリーフ印刷版3	レリーフ印刷版4
	ショアA硬度	75°	80°	91°	73°
	耐水性評価	○	○	○	溶解
	彫刻 網点	150LPI 3%	網点形成	網点形成	網点形成
		150LPI 10%	網点形成	網点形成	網点形成
	彫刻カス	固形 粘着少ない	固形 粘着少ない	固形 粘着少ない	固形 粘着少ない
印刷 適性	凸版 印刷	UVインキおよび油性インキで印刷可能			
	フレキシ 印刷	UVインキで印刷可能		UVインキで 印刷可能だが、 ややかすれ気味	UVインキで 印刷可能
該当する請求項		1-6, 7, 9	1-6, 7, 9	1, 2, 4-6, 7	1-4, 6, 7, 9

上記表で、GMAはグリシジルメタクリレートの意。

架橋性レリーフ層の各成分添加量の部は重量部を表す。

【表 2】

		実施例15	比較例7	比較例8	
印刷版原版		原版5	原版6	原版7	
架橋性樹脂印刷版 原版の構成	保護フィルム	“ルミラー”S10 厚さ 100 μm			
	スリップコート層	“コーセノール”AL-06			
	架橋性レリーフ層	架橋性レリーフ層6	架橋性レリーフ層7	架橋性レリーフ層8	
	(A1)ポリマー	変性ポリビニルアルコール:45 部 と GMA:3 部の 反応物	変性ポリビニルアルコール:50 部 と GMA :3 部の 反応物	なし	
	(A2)ポリマー	親水性ポリアミド樹脂 1:5 部	なし	親水性ポリアミド樹脂 2:50 部 と GMA:3 部の反 応物	
	(B)不飽和モノマー	“フレンマー”PE200:15 部、“エポキシエステル”70PA:5 部、“フレンマー”GMR:4 部、“ライトアクリレート”14EG-A:1 部			
	(C)重合開始剤	“ナイパー”BW :1 部	“イルカキュア”651:0.1 部、 “イルカキュア”184:1.5 部		
	(D)可塑剤	ジエチレングリコール:20 部			
	その他	“フォーマスタ”:0.05 部、“Q-1300”:0.005 部			
	第2接着層	“コーセノール”KH-17:50 部、GMA:1.5 部、 メタクリレート系ポリマー:3 部、“イルカキュア”651:5 部、 エポキシエステル”70PA:21 部、 エチレングリコールジグリシジルエーテルジメタクリレート:20 部、 “フロラート”TM FC-430:0.1 部			
第1接着層	“バイロン”31SS:260 部、ベンゾインエチルエーテル:2 部、 エチレングリコールジグリシジルエーテルジメタクリレート:7 部、 “コロネート”3015E:25 部、“EC-1368”:14 部				
支持体		“ルミラー”T60 厚さ 250 μm			
レリーフ印刷版の 特性	印刷版		レリーフ印刷版5	レリーフ印刷版6	レリーフ印刷版7
	ショアA硬度		75°	87°	85°
	耐水性評価		○	○	○
	彫刻 網点	150LPI 3%	網点形成	網点形成	網点形成
		150LPI 10%	網点形成	網点形成	網点形成
	彫刻カス		固形 粘着少ない	固形 粘着少ない	液状 粘着強い
	印刷 適性	凸版 印刷	UVインキおよび 油性インキで印 刷可能	10 万刷で欠け発 生	UVインキおよび 油性インキで印刷 可能
		フレキシ 印刷	UVインキで印刷 可能	UVインキで印刷 可能だが、ややか すれ気味	UVインキで印刷 可能だが、ややか すれ気味
該当する請求項		1 - 6, 8, 9	なし	なし	

上記表で、GMAはグリシジルメタクリレートの意。

架橋性レリーフ層の各成分添加量の部は重量部を表す。

10

20

30

40

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J026 AA30 AA50 AC35 BA27 BA28 BA29 BA30 BA32 DB03 DB15
DB36 FA05 GA06
4J127 AA03 BA121 BB041 BB081 BB211 BC031 BC151 BD021 BE31Y BE311
BG01X BG01Y BG01Z BG011 BG10X BG10Y BG10Z BG101 BG16X BG16Y
BG16Z BG161 CB151 CB281 DA17 FA19