

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7028560号
(P7028560)

(45)発行日 令和4年3月2日(2022.3.2)

(24)登録日 令和4年2月21日(2022.2.21)

(51)国際特許分類		F I			
G 0 3 F	7/075(2006.01)	G 0 3 F	7/075	5 2 1	
G 0 3 F	7/00 (2006.01)	G 0 3 F	7/00	5 0 2	
		G 0 3 F	7/075	5 0 1	

請求項の数 3 (全30頁)

(21)出願番号	特願2017-12367(P2017-12367)	(73)特許権者	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22)出願日	平成29年1月26日(2017.1.26)	(74)代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(65)公開番号	特開2018-120131(P2018-120131 A)	(74)代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
(43)公開日	平成30年8月2日(2018.8.2)	(74)代理人	100117189 弁理士 江口 昭彦
審査請求日	令和1年12月27日(2019.12.27)	(74)代理人	100134120 弁理士 内藤 和彦
		(72)発明者	斎藤 秀夫 東京都千代田区神田神保町一丁目105 番地 旭化成株式会社内
		(72)発明者	鈴木 弘治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フレキシソ印刷版

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

フレキシソ印刷原版に由来し、少なくとも支持フィルム上に感光性樹脂層が積層されているフレキシソ印刷版を製造する方法であって、前記フレキシソ印刷原版をパターン形成及び露光後の現像するときに、カルピノール基を有するシリコンオイルを0.01%以上5%以下で含有する現像液中で現像する工程を含む、

表面エネルギーが15～35dyneの範囲であり、凸版印刷レリーフの先端形状が丸みを帯びた弾丸型を有するフレキシソ印刷版の製造方法。

【請求項2】

前記フレキシソ印刷版と、前記フレキシソ印刷原版とのショアA硬度差が、30度以上40度以下である、請求項1に記載のフレキシソ印刷版の製造方法。

【請求項3】

前記フレキシソ印刷版の先端ドット部が、マスク画像に対して、マスク画像のいずれの端から5μm以上小さく形成されている、請求項1又は2に記載のフレキシソ印刷版の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フレキシソ印刷版に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

フレキソ印刷は、凸版印刷の一種であり、印刷版にゴムや合成樹脂等の柔らかい材質を用いていることから、種々の被刷体に適用可能であるという利点を有している。

フレキソ印刷に用いるフレキソ印刷版は、旧来よりネガフィルムを使用して製版する方法と、コンピューター上で処理された情報を印刷版状に直接描画してレリーフを作製するコンピューター製版技術（以下、CTP技術）があり、近年ではCTP技術が主流になりつつある。

【 0 0 0 3 】

フレキソ印刷版の原版は、ネガフィルムを使用する場合とCTP技術を使用する場合とで版構成が異なる。ネガフィルムを使用する場合とCTP技術を使用する場合の両方とも、PET樹脂等の基板上に感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層を備えている点では共通しているが、ネガフィルムを使用する場合とCTP技術を使用する場合とで、感光性樹脂組成物層の上の構成が異なる。CTP技術による製版方法としては、例えば、特許文献1及び2に開示されている。

10

【 0 0 0 4 】

まず、ネガフィルムを用いる場合は、感光性樹脂組成物層の粘着性からネガフィルムを保護するための透明画像担体層があり、使用する前に透明画像担体層上にネガフィルムを密着させ、ネガフィルムの上から感光性樹脂組成物層に紫外線照射し、未硬化部分を除去することでレリーフ像を形成する。

一方、CTP技術を用いる場合は、感光性樹脂組成物層の上に赤外線アブレーション層を積層し、この赤外線アブレーション層に直接レーザー等で描画後、感光層に紫外線を照射し、未硬化部分を除去することでレリーフ像を形成する。

20

【 0 0 0 5 】

最近では、印刷物の高精細化の要求が高く、また明るい印刷物が求められている。明るい印刷物を得るためには、網点を形成する最少ドット径を小さくすることが必要となる。最少ドット径を小さくするためには、CTP技術でマスクを小さくする方法があるが、マスクによるドット形成のみによる手法では小さくすることに限界がある。

また、より高精細化、明るい印刷物を得るためには、印刷版から印刷する基材への転写性が高いことが要求される。転写性が低い場合は、最少ドット径を小さくできた場合であっても、インキにより印刷版が汚れ、最少ドット径よりも大きなドット径として基材へ転写される。

30

【 0 0 0 6 】

フレキソ印刷版を用いた印刷では、長時間印刷を続けると、インキが印刷版の凹部に入り込む版面汚れが起こり、本来の絵柄ではない部分まで印刷されることがある。そこで版面汚れを防止するためにインキの転移性を向上させる方法が提案されている。

例えば、特許文献3には、シリコンをフレキソ印刷版の版面に付着させることによって、印刷時のインキの転移性を上げることが開示されている。また、特許文献3には、シリコンを感光性樹脂組成物層に含有させることによって、版面汚れを防止できることが開示されている。

40

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 文献 】 特開平 8 - 3 0 5 0 3 0 号 公 報

特開平 9 - 1 6 6 8 7 5 号 公 報

特許第 4 3 5 7 9 0 5 号 公 報

国際公開 2 0 0 7 / 1 1 6 9 4 1 パンフレット

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

上述したようにフレキソ印刷版を用いた印刷では、長時間印刷を続けると、インキが印刷

50

版の凹部に入り込む版面汚れが起こり、本来の絵柄ではない部分まで印刷されることがあり、特許文献 3 及び 4 に開示されるような、版面汚れを防止するためのインキの転移性を向上させる方法が行われる。

しかしながら、シリコンをフレキソ印刷版の版面に付着させることや、シリコンを感光性樹脂組成物層に含有させることによる上記のインキの転移性を向上させたフレキソ印刷版は、高いべた濃度を維持しながら、小さい網点でも明るい印刷を得るという点で課題がある。

【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明は、版面汚れを防止でき、小さい網点の明るい印刷を可能とするフレキソ印刷版を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究の結果、特定の表面エネルギーを有し、凸版印刷レリーフが特定の形状であるフレキソ印刷版は、版面汚れを防止でき、小さい網点の明るい印刷を可能とすることを見だし、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1]

フレキソ印刷原版に由来し、少なくとも支持フィルム上に感光性樹脂層が積層されているフレキソ印刷版であって、
表面エネルギーが 1 5 ~ 3 5 d y n e の範囲であり、凸版印刷レリーフの先端形状が丸みを帯びた弾丸型を有する、フレキソ印刷版。

20

[2]

前記フレキソ印刷原版とのショア A 硬度差が、3 0 度以上 4 0 度以下である、[1] に記載のフレキソ印刷版。

[3]

前記感光性樹脂層中にシリコン化合物を 0 . 1 以上 5 % 以下含有する、[1] 又は [2] に記載のフレキソ印刷版。

[4]

前記フレキソ印刷原版をパターン形成及び露光後の現像するときに、シリコン成分を 0 . 0 1 % ~ 5 % 含有する現像液中で現像して得られる、[1] ~ [3] のいずれかに記載のフレキソ印刷版。

30

[5]

前記フレキソ印刷原版をパターン形成し、露光し、現像した後に、シリコン成分及び/又はフッ素系化合物を塗布して得られる、[1] ~ [4] のいずれかに記載のフレキソ印刷版。

[6]

フレキソ印刷版の先端ドット部が、マスク画像に対して、マスク画像のいずれの端から 5 μ m 以上小さく形成されている、[1] ~ [5] のいずれかに記載のフレキソ印刷版。

[7]

前記シリコン化合物が、アミン、ポリエーテル、カルピノールからなる群より選択される一種以上で変性されたシリコンである、[3] から [6] のいずれかに記載のフレキソ印刷版。

40

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、版面汚れを防止でき、小さい網点の明るい印刷を可能とするフレキソ印刷版を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3 】

【図 1】本実施形態のフレキソ印刷版における凸版印刷レリーフの先端形状である丸みを

50

帯びた弾丸型の定義を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本願発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

【0015】

[フレキシソ印刷版]

本実施形態のフレキシソ印刷版は、フレキシソ印刷原版に由来し、少なくとも支持フィルム上に感光性樹脂層が積層されているフレキシソ印刷版であって、
表面エネルギーが15～35 dyneの範囲であり、凸版印刷レリーフの先端形状が丸みを帯びた弾丸型を有する。

10

【0016】

本実施形態におけるフレキシソ印刷原版とは、後述するバック露光、レリーフ露光、未露光部分の除去、後処理露光等の製版に供する前の版を指す。本実施形態のフレキシソ印刷版は、フレキシソ印刷原版を製版することにより得られ、すなわち、フレキシソ印刷原版に由来する。

【0017】

本実施形態における表面エネルギーは、3種類の溶剤を使用した接触各計によって求めることができる。具体的には製版後のレリーフ面に水、エチレングリコール、ジヨードメタンを垂らして接触角を測定し、酸塩基計算式から表面自由エネルギーを求めることができる。表面エネルギーは、具体的には実施例に記載の方法によって測定できる。

20

表面エネルギーは、版面汚れを防止しながら、明るい印刷を得る観点から、15～35 dyneであり、20～35 dyneであることが好ましく、25～33 dyneであることがより好ましい。

表面エネルギーは、感光性樹脂層にシリコン化合物を含有させることや、フレキシソ印刷原版の現像時に現像液中にシリコン化合物を含有させ現像することや、現像後にシリコン成分やフッ素系化合物をフレキシソ印刷版に塗布することによって調整することができる。

【0018】

本実施形態における凸版印刷レリーフの先端形状は、丸みを帯びた弾丸型である。また、本実施形態における凸版印刷レリーフの先端形状は、凸型印刷レリーフのエッジ部分が角部を形成していない。丸みを帯びた弾丸型とは、印刷部と非印刷部の境界が明確に区別されていないことを指し、具体的には、100 μm細線の頂上部エッジのエッジ間距離と、頂上部から高さが10 μm下がる部分のレリーフエッジ間のエッジ距離との差（以下、水平距離差ともいう）で定義することができる（図1参照）。弾丸型における水平距離差は、長いほど丸みを帯びていることを意味する。

30

また、本実施形態における弾丸型の水平距離差の下限値は、版面汚れを防止しながら、明るい印刷を得る観点から、20 μm以上であることが好ましく、25 μm以上であることがより好ましく、30 μm以上であることがさらに好ましい。

40

さらに、本実施形態における弾丸型の水平距離差の上限値は、マスク画像と製版後版の差を小さくするために、100 μm以下であることが好ましく、70 μm以下であることがより好ましく、60 μm以下であることがさらに好ましい。

レリーフが「弾丸型」の場合、印刷部と非印刷部の境界が不明瞭であるために、僅かな印刷圧力の違いで文字印刷性に大きな違いが生じる。

なお、「非弾丸型印刷レリーフ」は、酸素阻害を受けずに感光性樹脂層表面が硬化された印刷レリーフ部を指し、「弾丸型印刷レリーフ」は、酸素阻害を受けて感光性樹脂層表面が硬化された印刷レリーフ部を指す。

【0019】

また、本実施形態のフレキシソ印刷版は、版面汚れを防止しながら、明るい印刷を得る観点

50

から、フレキシ印刷版の先端ドット部が、マスク画像に対して、マスク画像のいずれの端から5 μm以上小さく形成されていることが好ましい。また、フレキシ印刷版の先端ドット部は、マスク画像に対して、マスク画像のいずれの端から10 μm以上小さく形成されていることがより好ましく、マスク画像のいずれの端から20 μm以上小さく形成されていることがさらに好ましい。

また、先端ドット部のマスク画像の端からの距離の上限値は、細文字の再現において、エッジ鮮明な画像を得る観点から、50 μm以下であることが好ましく、40 μm以下であることがより好ましく、30 μm以下であることがより好ましい。

先端ドット部のマスク画像の端からの距離は、具体的には、実施例に記載の方法によって測定することができる。

10

【0020】

凸版印刷レリーフの先端形状や先端ドット部のマスク画像の端からの距離は、例えば、レーザー描画後の露光時の雰囲気により制御することができる。弾丸型印刷レリーフはレーザー描画後の露光時に感光性樹脂層表面が硬化しないようにするために、例えば、空気中等の酸素阻害を受ける雰囲気下で硬化させる。一方、非弾丸型印刷レリーフを形成させるために、露光時の雰囲気中の酸素濃度を制御することによって、感光性樹脂層表面の硬化度合いを制御する。本発明では明るい印刷物を得るため、特に小さい網点領域においてマスク画像よりも小さい網点を得るため、酸素阻害を受けるように露光時の酸素濃度を下げずに、例えば、空気中等の酸素濃度が高い雰囲気下で露光させることが好ましい。

【0021】

20

本実施形態のフレキシ印刷版は、製版前のフレキシ印刷原版とのショアA硬度差が、30度以上40度以下であることが好ましい。上記ショアA硬度差とは、製版前の感光性樹脂層におけるショアA硬度と、製版後のフレキシ印刷版の感光性樹脂層におけるショアA硬度の差を意味する。ショアA硬度差を30度以上40度以下とすることにより、フレキシ印刷版によって、版面汚れを防止しながら、明るい印刷を得ることができる傾向にある。上記ショアA硬度差は、30度以上37度以下であることがより好ましく、30度以上35度以下であることがさらに好ましい。

ショアA硬度差は、樹脂組成物中の(a)熱可塑性エラストマー量、及び(c)光重合性モノマーである(メタ)アクリレート量を調整すること等により制御することができる。ショアA硬度は、具体的には実施例に記載の方法によって測定することができる。

30

【0022】

また、フレキシ印刷版は、印刷中に印刷機上で被印刷体と接触するが、印刷版が柔らかすぎると圧縮による変形により微細な印刷物が得られず、また硬すぎると均一なベタ表面を有する印刷物が得られないことから、厚みが1.14 mm又は1.70 mmの印刷版のショアA硬度は55度以上80度以下の範囲にあることが好ましく、65度以上75度以下の範囲にあることがより好ましく、69度以上73度以下の範囲にあることがさらに好ましい。

この硬度は、例えば、後述の(a)熱可塑性エラストマー、(c)光重合性モノマー、または必要に応じて可塑剤等の量を制御すること等によって調整することができる。

【0023】

40

<感光性樹脂層>

本実施形態のフレキシ印刷版における感光性樹脂層は、支持フィルム上に感光性樹脂組成物を積層することによって形成される。

上記感光性樹脂組成物としては、例えば、(a)熱可塑性エラストマー、(c)光重合性モノマー、(d)光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物を好適に挙げることができる。本実施形態のフレキシ印刷版における感光性樹脂層は、(a)熱可塑性エラストマー、(c)光重合性モノマー、(d)光重合開始剤を含むことが好ましく、現像方法を水系洗浄液で行う場合は、さらに(b)親水性共重合体を含むことが好ましい。

【0024】

((a)熱可塑性エラストマー)

50

(a) 熱可塑性エラストマーとしては、共役ジエンを主体とする少なくとも1個の重合体ブロックと、ビニル芳香族炭化水素を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックとを含有する熱可塑性エラストマーが好ましい。

【0025】

本明細書を通じて用いられる「主体とする」という用語は、重合体ブロック中の60wt%以上であることを意味する。共役ジエンは、重合体ブロック中の80wt%以上であることが好ましく、90wt%以上であることがより好ましい。

【0026】

共役ジエンとしては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロプレンの単量体が挙げられ、中でも1,3-ブタジエンが耐磨耗性の点から好ましい。これらの単量体は、単独でも2種以上の併用でもよい。共役ジエンを主体とする重合体ブロックのブタジエン総量中のビニル含有量、例えば、1,2-ブタジエンや3,4-イソプレンの含有量は、特に限定されない。版形成性の観点から、ビニル含有量は、5mol%~50mol%であることが好ましく、8mol%~50mol%であることがより好ましく、10mol%~40mol%であることがさらに好ましい。

【0027】

共役ジエンを主体とする重合体ブロックの数平均分子量は、耐刷性の観点から、20,000~250,000が好ましく、30,000~200,000がより好ましく、40,000~150,000がさらに好ましい。

【0028】

共役ジエンを主体とする重合体ブロックは、アルキレン単位を含有してもよい。アルキレン単位の導入方法は特に限定されないが、共役ジエンを主体とする重合体ブロックの原料モノマーにエチレンやブチレン等のモノオレフィンを重合する方法か、共役ジエン重合体ブロックを水素添加する方法が挙げられる。中でも入手しやすさから、共役ジエンを主体とする重合体ブロックの水素添加が好ましい。共役ジエンを主体とする重合体ブロック中のアルキレン単位の含有量は、耐溶剤性の観点から、5mol%以上、樹脂組成物の透明性確保の観点から、50mol%以下が好ましい。10mol%から35mol%の範囲がより好ましく、10mol%から25mol%の範囲がさらに好ましい。

【0029】

上記のアルキレン単位はブタジエンを主体とする重合体ブロック中に含有することが好ましい。好ましくは、ブタジエンを主体とする重合体ブロック部を水素添加して、1,4-ブタジエン単位、1,2-ブタジエン(ビニル)単位及びブチレン(アルキレン)単位のすべてを含有するようにすることがより好ましい。より好ましくは、ブタジエンを主体とする重合体ブロック中に、少なくとも、1,4-ブタジエン単位が、25mol%から70mol%、1,2-ブタジエン(ビニル)単位が、0mol%から50mol%、ブチレン単位が、10mol%から50mol%の範囲が好ましい。

【0030】

なお、共役ジエン、共役ジエンのビニル含有量及びビニル芳香族炭化水素の含有量や比率は、核磁気共鳴装置($^1\text{H-NMR}$)を用いて測定することができる。

【0031】

ビニル芳香族炭化水素としては、例えば、スチレン、t-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、N,N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン、p-メチルスチレン、第三級ブチルスチレン、-メチルスチレン、1,1-ジフェニルエチレン等の単量体が挙げられ、中でも感光性樹脂構成体を比較的低温で平滑に成型できることから(以下、高成型性と記す)、スチレンが好ましい。これらの単量体は、単独でも2種以上の併用でもよい。

【0032】

10

20

30

40

50

ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックの数平均分子量は、印刷版に配向性を出さないために100,000以下が好ましく、製版時や印刷時の耐欠け性の観点から、3,000以上が好ましい。ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックの数平均分子量は、5,000から80,000の範囲がより好ましく、5,000から60,000の範囲がさらに好ましい。

【0033】

ブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素の含有量は、感光性樹脂組成物の高成型性、印刷版の凸部の高い耐カケ性及びインキ成分が付着したとき印刷版硬度を高く維持性するために、25wt%以下にすることが好ましい。一方、感光性樹脂構成体の耐コールドフロア性が高い点で、13wt%以上が好ましい。15wt%から24wt%の範囲がより好ましく、16wt%から23wt%の範囲がさらに好ましい。

10

【0034】

共役ジエンを主体とする重合体ブロックは、必要に応じて、第3成分のブロックを含有していてもよい。

【0035】

共役ジエンを主体とする重合体中の第3成分のブロックの数平均分子量は、耐刷性の観点から、10,000より大きいことが好ましく、20,000以上がより好ましい。

【0036】

感光性樹脂層における(a)熱可塑性エラストマーの含有量は、印刷時の耐刷性の観点から、感光性樹脂組成物の全量を100wt%としたとき、15wt%~90wt%であることが好ましい。(a)熱可塑性エラストマーの含有量は、15wt%~80wt%であることがより好ましく、20wt%~75wt%であることがさらに好ましい。

20

【0037】

((b)親水性共重合体)

(b)親水性共重合体とは、親水性の不飽和単量体に由来する単位を含む内部架橋した重合体粒子である。上記重合体粒子としては、例えば、親水性の不飽和単量体、及び、必要に応じてこれと共重合できるその他の単量体を用いて乳化重合して得られた重合体粒子を分散質として水中に分散した水分散ラテックスから、水を取り除いて得られるものが挙げられる。親水性の不飽和単量体に由来する単位は、全単量体中、例えば、0.1~20質量%としてもよいし、0.5~15質量%としてもよいし、1~10質量%としてもよい。

30

【0038】

親水性の不飽和単量体としては、少なくとも一つの親水性基及び不飽和二重結合を含む単量体が好ましい。親水性の不飽和単量体としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基等、及びそれらの塩、並びに、酸無水物基等を含む、不飽和二重結合を含む単量体；水酸基及び不飽和二重結合を含む単量体；アクリルアミド及び不飽和二重結合を含む単量体；反応性の不飽和二重結合を含む界面活性剤(単量体)；等が挙げられる。これらの親水性の不飽和単量体は、1種類のみ用いてもよく、2種類以上を用いてもよい。

【0039】

水分散ラテックスとしては、具体的には、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス、ポリクロロプレンラテックス、ポリイソプレンラテックス、ポリウレタンラテックス、(メタ)アクリレート-ブタジエンラテックス、ビニルピリジン重合体ラテックス、ブチル重合体ラテックス、チオコール重合体ラテックス、アクリレート重合体ラテックス等の水分散ラテックス重合体等が挙げられる。また、これらの水分散ラテックスに(メタ)アクリレートや、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル安息香酸、桂皮酸等のカルボン酸や、スチレンスルホン酸等のスルホン酸等の一塩基酸；イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、ムコン酸等の二塩基酸；等の酸性官能基含有不飽和単量体が1種類以上共重合した水分散ラテックス重合体が好ましい。

40

なお、上記水分散ラテックスには、親水性の不飽和単量体、及び、必要に応じてこれと共重合できるその他の単量体を用いて乳化重合して得られた重合体粒子に加え、さらに、分散質として他の重合体粒子を含んでいてもよい。このような他の重合体としては、例えば

50

、ポリブタジエン、天然ゴム、スチレン - ブタジエン共重合体が挙げられる。

【0040】

これらのうち、耐刷性の観点から、重合体の分子鎖中にブタジエン骨格又はイソプレン骨格を含有している水分散ラテックスが好ましい。具体的には、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、及び/又はこれらの水分散ラテックスに(メタ)アクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等が共重合したものが好ましい。水分散ラテックスとしては、より好ましくは、スチレン - ブタジエン共重合体に、(メタ)アクリル酸エステルや、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等の酸性官能基含有不飽和単量体が1種類以上共重合した共重合体の水分散ラテックスである。

10

【0041】

酸性官能基含有不飽和単量体の使用量は、(b)親水性共重合体の合成に用いられる不飽和単量体全量のうち1~30質量%であることが好ましい。使用量を1質量%以上とすることによって水系現象が容易になる傾向にあり、30質量%以下とすることによって感光性樹脂組成物の吸湿量が増加したり、インキの膨潤量が増加したりして、感光性樹脂組成物の混合時の加工性が悪化するのを防ぐことができる。

【0042】

(b)親水性共重合体の合成に用いることのできる酸性官能基含有不飽和単量体以外の不飽和単量体としては、共役ジエン、芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、水酸基を有するエチレン系モノカルボン酸アルキルエステル単量体、不飽和二塩基酸アルキルエステル、無水マレイン酸、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリルアミド及びその誘導体、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、ハロゲン化ビニル類、アミノ基を有する塩基性単量体、ビニルピリジン、オレフィン、ケイ素含有、 α -エチレン性不飽和単量体、アリル化合物等が挙げられる。

20

【0043】

共役ジエンとしては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、クロロプレン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、シクロペンタジエン等が挙げられる。

芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、エチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、プロモスチレン、ビニルベンジルクロリド、*p*-*t*-ブチルスチレン、クロロスチレン、アルキルスチレン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等が挙げられる。

30

【0044】

(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、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、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*n*-アミル(メタ)アクリレート、イソアミルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エチル-ヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート

40

50

、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、 α -(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、 β -(メタ)アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジ(メタ)アクリロキシプロパン、2,2-ビス[4-(α -(メタ)アクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(α -(メタ)アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(α -(メタ)アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、イソボルニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

【0045】

水酸基を有するエチレン系モノカルボン酸アルキルエステル単量体としては、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸1-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸1-ヒドロキシプロピル、ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

【0046】

不飽和二塩基酸アルキルエステルとしては、例えば、クロトン酸アルキルエステル、イタコン酸アルキルエステル、フマル酸アルキルエステル、マレイン酸アルキルエステル等が挙げられる。

【0047】

シアン化ビニル化合物としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0048】

(メタ)アクリルアミド及びその誘導体としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-アルコキシ(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

30

【0049】

ビニルエステル類としては、例えば、酢酸ビニル、ビニルブチレート、ビニルステアレート、ビニルラウレート、ビニルミリステート、ビニルプロピオネート、パーサチク酸ビニル等が挙げられる。

【0050】

ビニルエーテル類としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、アミルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル等が挙げられる。

【0051】

ハロゲン化ビニル類としては、例えば、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等が挙げられる。

40

【0052】

アミノ基を有する塩基性単量体としては、例えば、アミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0053】

オレフィンとしては、例えば、エチレン等が挙げられる。

【0054】

ケイ素含有 Si - エチレン性不飽和単量体としては、例えば、ビニルトリクロルシラン

50

、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

アリル化合物としては、例えば、アリルエステル、ジアリルフタレート等が挙げられる。その他、トリアリルイソシアヌレート等の3個以上の二重結合を有する単量体も使用できる。

【 0 0 5 6 】

これらの単量体は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。酸性官能基含有不飽和単量体とその他の単量体の質量比は、好ましくは5 / 95から95 / 5であり、より好ましくは50 / 50から90 / 10である。5 / 95から95 / 5を超えるとフレキソ印刷用感光樹脂組成物のゴム弾性を悪化させることがある。

10

【 0 0 5 7 】

(b) 親水性共重合体は、乳化重合で合成された重合体であることが好ましく、この場合、重合時に使用される乳化剤(界面活性剤)としては、反応性乳化剤が好ましい。

【 0 0 5 8 】

反応性乳化剤としては、分子構造中にラジカル重合性の二重結合、親水性官能基及び疎水性基を含み、一般の乳化剤と同様に、乳化、分散、及び湿潤機能を持つ反応性乳化剤が好ましい。また、(b) 親水性共重合体を乳化重合するときに、反応性乳化剤を、該反応性乳化剤を除いた酸性官能基含有不飽和単量体及びその他の単量体100質量部に対して0.1質量部以上用いた場合、平均粒径が5 ~ 500 nmの重合物が合成できる乳化(界面活性)剤が好ましい。

20

【 0 0 5 9 】

反応性乳化剤の分子構造中のラジカル重合性の二重結合の構造例としては、例えば、ビニル基、アクリロイル基、あるいはメタアクリロイル基等が挙げられる。

反応性乳化剤の分子構造中の親水性官能基としては、例えば、硫酸基、硝酸基、リン酸基、ホウ酸基、カルボキシル基等のアニオン性基；アミノ基等のカチオン性基；ポリオキシエチレン、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン等のポリオキシアルキレン鎖構造等；又は水酸基等が挙げられる。

反応性乳化剤の分子構造中の疎水性基としては、例えば、アルキル基、フェニル基等が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

反応性乳化剤は、その構造に含まれる親水性官能基の種類により、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、両性乳化剤等を含む。また、分子構造中のラジカル重合性の二重結合、親水性官能基及び疎水性基は、各々、複数の種類が含まれていてもよい。

30

【 0 0 6 1 】

反応性乳化剤は市販されているものを使用することができ、市販のアニオン界面活性剤としては、特に制限されず、例えば、アデカリアソープSE(旭電化工業社製)、アクアロンHSやBCやKH(第一工業製薬社製)、ラテムルス(花王社製)、アントックスMS(日本乳化剤社製)、アデカリアソープSDXやPP(旭電化工業社製)、ハイテノールA(第一工業製薬社製)、エレミノールRS(三洋化成工業社製)、スピノマー(東洋曹達工業社製)等を挙げることができ、市販の非イオン界面活性剤としては、特に制限されず、例えば、アクアロンRNやノイゲンN(第一工業製薬社製)、アデカリアソープNE(旭電化工業社製)等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

40

【 0 0 6 2 】

反応性乳化剤の使用量は、原料の仕込み量から計算される(b) 親水性共重合体100質量部に対して、1 ~ 20質量部の範囲であることが好ましい。反応性乳化剤の量が1質量部以上であると、得られる印刷版の画像再現性が向上する傾向があり、20質量部以下であると、得られる印刷版の耐印刷性が向上する傾向がある。

【 0 0 6 3 】

50

(b) 親水性共重合体を乳化重合で合成する場合には、必要に応じて、非反応性乳化剤を用いることもできる。

上記非反応性乳化剤としては、例えば、脂肪酸せっけん、ロジン酸せっけん、スルホン酸塩、サルフェート、リン酸エステル、ポリリン酸エステル、サリコジン酸アシル等のアニオン界面活性剤；ニトリル化油脂誘導体、油脂誘導体、脂肪酸誘導体、 α -オレフィン誘導体等のカチオン界面活性剤；アルコールエトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート、プロポキシレート、脂肪族アルカノールアミド、アルキルポリグリコシド、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン界面活性剤が例示される。これらは、単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

10

【0064】

スルホン酸塩としては、例えば、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、スルホン化油脂、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルグリセリルエーテルスルホン酸塩、N-アシルメチルタウリン酸塩等が挙げられる。

【0065】

非反応性乳化剤の他の例としては、「界面活性剤ハンドブック（高橋、難波、小池、小林：工学図書、1972）」に記載されているものが挙げられる。

【0066】

非反応性乳化剤の使用量は、原料の仕込み量から計算される(b)親水性共重合体100質量部に対して、1質量部未満であることが好ましい。非反応性乳化剤の使用量が1質量部未満であることによって、得られる印刷版が適切な水膨潤率を有し、インキ付着時の耐摩耗性の低下及び吸湿後の画像再現性の低下を防ぐことができる。

20

【0067】

(b)親水性共重合体の乳化重合方法としては、重合可能な温度に調製された反応系にあらかじめ所定量の水、乳化剤、その他添加剤を仕込み、この系に重合開始剤及び不飽和単量体、乳化剤、調整剤等を回分操作あるいは連続操作で反応系内に添加するのが一般的である。また必要に応じて反応系には所定量のシードラテックス、開始剤、不飽和単量体、その他の調整剤をあらかじめ仕込んで置くことも通常よく用いられる方法である。

また、不飽和単量体、乳化剤、その他の添加剤、調整剤を反応系へ添加する方法を工夫することによって、合成される親水性共重合体粒子の層構造を段階的に変える事も可能である。

30

この場合、各層の構造を代表する物性としては、親水性、ガラス転移点、分子量、架橋密度等が挙げられる。また、この層構造の段階数は特に制限されない。

【0068】

本実施形態において、(b)親水性共重合体の重合には、既知の連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、硫黄元素を含む連鎖移動剤を好適に用いることができる。硫黄元素を含む連鎖移動剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、等のアルカンチオール；メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール等のチオアルキルアルコール；チオグリコール酸、チオプロピオン酸等のチオアルキルカルボン酸；チオグリコール酸オクチルエステル、チオプロピオン酸オクチルエステル等のチオカルボン酸アルキルエステル；ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド等のスルフィド；が挙げられる。その他に、連鎖移動剤の例としては、ターピノーレン、ジペンテン、t-テルピネン及び四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素を挙げることができる。これらの中で、連鎖移動速度が大きく、また得られる重合物の物性バランスが良いことから、アルカンチオールが好ましい。

40

【0069】

これらの連鎖移動剤は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。これらの連鎖移動剤は単量体に混合して反応系に供給するか、単独で所定の時期に所定量添加される。これらの連鎖移動剤の使用量は、(b)親水性共重合体の重合に用いられる不飽和

50

単量体全量に対して、好ましくは0.1～10質量%である。この範囲以下では感光性樹脂組成物の混合を行うときの加工性が悪化することがあり、この範囲以上では分子量を著しく低下させることがある。

【0070】

(b) 親水性共重合体の重合には、必要に応じて重合反応抑制剤を用いることができる。重合反応抑制剤とは、乳化重合系に添加することにより、ラジカル重合速度を低下させる化合物である。重合反応抑制剤とは、より具体的には、重合速度遅延剤、重合禁止剤、ラジカル再開反応性が低い連鎖移動剤、及びラジカル再開反応性が低い単量体である。重合反応抑制剤は、一般に、重合反応速度の調整及びラテックス物性の調整に用いられる。これらの重合反応抑制剤は回分操作あるいは連続操作で反応系に添加される。重合反応抑制剤を用いた場合、ラテックス被膜の強度が向上し、耐刷性が向上する。反応メカニズムの詳細は不明であるが、重合反応抑制剤はポリマーの立体構造に密接に関与していると思われ、このことによりラテックス被膜の物性の調整に効果があるものと推定される。

10

【0071】

重合反応抑制剤としては、例えば、o-, m-, あるいはp-ベンゾキノンのキノン類；ニトロベンゼン、o-, m-, あるいはp-ジニトロベンゼン等のニトロ化合物；ジフェニルアミンのようなアミン類；第三ブチルカテコールのようなカテコール誘導体；1, 1-ジフェニルエチレンあるいは-メチルスチレン、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等の1, 1-ジ置換ビニル化合物；2, 4-ジフェニル-4-メチル-2-ペンテン、シクロヘキセン等の1, 2-ジ置換ビニル化合物；等が挙げられる。この他にも、「POLYMER HANDBOOK 3rd Ed. (J. Brandrup, E. H. Immergut: John Wiley & Sons, 1989)」、「改訂高分子合成の化学(大津: 化学同人、1979.)」に重合禁止剤あるいは重合抑制剤として記載されている化合物が挙げられる。これらの中でも、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン(-メチルスチレンダイマー)が反応性の点で特に好ましい。これらの重合反応抑制剤は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。これらの重合反応抑制剤の使用量は、(b) 親水性共重合体の重合に用いられる不飽和単量体全量に対して、好ましくは10質量%以下である。10質量%超過では、重合速度を著しく低下させる傾向がある。

20

【0072】

上記ラジカル重合開始剤は、熱又は還元性物質の存在下でラジカル分解して、単量体の付加重合を開始させるものであり、無機系開始剤及び有機系開始剤のいずれも使用できる。上記ラジカル重合開始剤としては、例えば、水溶性又は油溶性のペルオキシ二硫酸塩、過酸化物、アゾビス化合物等が挙げられ、具体的にはペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、過酸化水素、t-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化ベンゾイル、2, 2-アゾビスブチロニトリル、クメンヒドロパーオキシド等が挙げられる。上記ラジカル重合開始剤としては、POLYMER HANDBOOK (3rd edition)、J. Brandrup及びE. H. Immergut著、John Wiley & Sons刊(1989)に記載されている化合物も使用することができる。また、酸性亜硫酸ナトリウム、アスコルビン酸やその塩、エリソルビン酸やその塩、ロンガリットなどの還元剤を重合開始剤に組み合わせて用いる、いわゆるレドックス重合法を採用することもできる。これらの中で、ペルオキシ二硫酸塩が重合開始剤として好適である。

30

40

重合開始剤の使用量は、(b) 親水性共重合体の重合に用いられる不飽和単量体全量に対して、通常0.1～5.0質量%の範囲から、好ましくは0.2～3.0質量%の範囲から選ばれる。重合開始剤の使用量が0.1質量%未満では、(b) 親水性共重合体の合成時の安定性を得られないことがあり、重合開始剤の使用量が5.0質量%超過では感光性樹脂組成物の吸湿量が増加することがある。

【0073】

(b) 親水性共重合体の合成時に、必要に応じ各種重合調整剤を添加することができる。

50

pH調整剤として、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム等のpH調整剤を重合調整剤として添加することができる。また、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム等の各種キレート剤等も重合調整剤として添加することができる。また、その他の添加剤としてはアルカリ感応ラテックス、ヘキサメタリン酸等の減粘剤、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等の水溶性高分子、増粘剤、各種老化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、殺菌剤、消泡剤、ポリアクリル酸ナトリウム等の分散剤、耐水化剤、亜鉛華等の金属酸化物、イソシアネート系化合物、エポキシ化合物等の架橋剤、滑剤、保水剤等の各種添加剤を添加してもよい。これらの添加剤の添加方法は特に制限されず(b)親水性共重合体の合成時、合成後に関わらず添加することができる。

10

【0074】

(b)親水性共重合体を乳化重合する場合における重合温度は、通常60~120の範囲で選ばれる。また、前記レドックス重合法等により、より低い温度で重合を行ってもよい。さらに酸化還元触媒として、金属触媒、例えば、2価の鉄イオン、3価の鉄イオン、銅イオン等を共存させてもよい。

【0075】

(b)親水性共重合体は粒子状であることが好ましく、その平均粒径は、好ましくは500nm以下、より好ましくは100nm以下である。平均粒径が大きすぎると、得られる印刷原版の水系現像性が低下することがある。

【0076】

また、(b)親水性共重合体のトルエンゲル分率は、60~99%であることが好ましい。ゲル分率が60%未満であると、得られる印刷版の強度が低下する傾向にある。ゲル分率が99%超過であると、(b)親水性共重合体と(a)熱可塑性エラストマーとの混合性が著しく低下する傾向にある。

20

ここで、トルエンゲル分率とは、(b)親水性共重合体の約30質量%の分散液を、テフロン(登録商標)シートの上に適量垂らし、130で30分間乾燥させて(b)親水性共重合体を0.5g取り、これを25のトルエン30mlに浸漬させ、振とう器を用いて3時間振とうさせた後に320SUSメッシュで濾過し、不通過分を1301時間乾燥させた後の質量を0.5(g)で割った質量分率(%)をいう。

【0077】

感光性樹脂層における(b)親水性共重合体の含有量は、水系現像液中で現像する場合は、版作製時の現像性の観点から、感光性樹脂組成物の全量を100wt%としたとき、10wt%~70wt%であることが好ましい。(b)親水性共重合体の含有量は、15wt%~60wt%であることがより好ましく、20wt%~50wt%であることがさらに好ましい。

30

【0078】

(c)光重合性モノマー)

光重合性モノマー(c)としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸等の酸のエステル類、アクリルアミドやメタクリルアミドの誘導体、アリルエステル、スチレン及びその誘導体、N置換マレイミド化合物等が挙げられる。

40

【0079】

光重合性モノマー(c)としては、具体的には、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール等のアルカンジオールのジアクリレート及びジメタクリレート、あるいはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ブチレングリコール、ジシクロペンタジエニルのジアクリレート及びジメタクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ペンタエリトリットテトラ(メタ)アクリレート、N,N'-ヘキサメチレンビスアクリルアミド及びメタクリルアミド、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジアクリルフタレート、トリアリ

50

ルシアヌレート、フマル酸ジエチルエステル、フマル酸ジブチルエステル、フマル酸ジオクチルエステル、フマル酸ジステアリルエステル、フマル酸ブチルオクチルエステル、フマル酸ジフェニルエステル、フマル酸ジベンジルエステル、マレイン酸ジブチルエステル、マレイン酸ジオクチルエステル、フマル酸ビス(3-フェニルプロピル)エステル、フマル酸ジラウリルエステル、フマル酸ジベヘニルエステル、N-ラウリルマレイミド等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0080】

印刷版の凸部のさらに高い耐カケ性の点で、メタクリート基を2mol有するモノマーを、樹脂組成物中に2.0wt%以上含有することが好ましい。

10

【0081】

感光性樹脂層における(b)光重合性モノマーの含有量は、明るい印刷を得るために、感光性樹脂組成物の全量を100wt%としたとき、1wt%~25wt%であることが好ましい。(b)光重合性モノマーの含有量は、5wt%~20wt%であることがより好ましく、8wt%~15wt%であることがさらに好ましい。

【0082】

((d)光重合開始剤)

光重合開始剤(d)とは、光のエネルギーを吸収し、ラジカルを発生する化合物であり、公知の各種のものをを用いることができ、各種の有機カルボニル化合物や、特に芳香族カルボニル化合物が好適である。

20

【0083】

具体例としては、ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、t-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2,4-ジエチルチオキサントロン、イソプロピルチオキサントロン、2,4-ジクロロチオキサントロン等のチオキサントロン類；ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシフェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、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、2-メチル-2-ホルホルノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホルノフェニル)-ブタノン等のアセトフェノン類；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等のベンゾインエーテル類；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド類；メチルベンゾイルホルメート；1,7-ビスアクリジニルヘプタン；9-フェニルアクリジン；2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール；等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0084】

感光性樹脂層における(d)光重合開始剤の含有量は、製版時の版形成性を高めること及び明るい印刷を得るために、感光性樹脂組成物の全量を100wt%としたとき、0.1wt%~10.0wt%であることが好ましい。(d)光重合開始剤の含有量は、1.0wt%~8.0wt%であることがより好ましく、1.5wt%~5.0wt%であることがさらに好ましい。

40

【0085】

また、(d)光重合開始剤としては、崩壊型光重合開始剤及び水素引抜き型光重合開始剤を併用してもよい。印刷版の画像再現性や耐摩耗性が高いことから、感光性樹脂組成物中の水素引抜き型光重合開始剤の量は、1.0wt%以下が好ましい。0.5wt%以下がより好ましい。

【0086】

((e)シリコン化合物)

50

本実施形態のフレキシ印刷版は、表面エネルギーを制御する観点から、前記感光性樹脂層中に (e) シリコン化合物を 0 . 1 以上 5 . 0 % 以下含有することが好ましく、 0 . 5 以上 3 . 0 % 以下含有することがより好ましく、 0 . 5 以上 2 . 0 % 以下含有することがさらに好ましい。

【 0 0 8 7 】

(e) シリコン化合物としては、シロキサン単位を含むシリコンオイル (以下単に、シリコンオイルと記す) やシランカップリング剤、シラン化合物、シリコンゴム、シリコン樹脂等が挙げられる。中でも、シリコンオイルは表面に成分が移行しやすく、表面エネルギーを下げる効果が高いため好ましい。

【 0 0 8 8 】

(e) シリコン化合物としては、特に分子構造が限定されないが、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン等のポリアルキルシロキサンを主鎖に有する化合物を好ましい化合物として挙げるができる。また、ポリシロキサン構造を分子中の一部に有する化合物であっても構わない。さらに、ポリシロキサン構造に特定の有機基を導入した化合物を用いることができる。具体的には、ポリシロキサンの側鎖に有機基を導入した化合物、ポリシロキサンの両末端に有機基を導入した化合物、ポリシロキサンの片末端に有機基を導入した化合物、ポリシロキサンの側鎖と末端の両方に有機基を導入した化合物等を用いることができる。

【 0 0 8 9 】

ポリシロキサン構造に導入する有機基の具体例としては、アミノ基、カルボキシル基、カルビノール基、アリアル基、アルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、少なくとも 1 つのアリアル基で置換された直鎖状あるいは分岐状アルキル基、ポリオキシアルキレン基 (以下、ポリエーテル基ともいう) 等を挙げるができる。

上記有機基の中でも、感光性樹脂層の透明性を高くすることができるため、少なくとも、アミノ基、ポリエーテル基、カルビノール基が好ましい。

すなわち、(e) シリコン化合物は、アミン、ポリエーテル、カルビノールからなる群より選択される一種以上で変性されたシリコンであることが好ましい。(e) シリコン化合物としては、ポリシロキサンを主骨格とし、少なくとも一つの末端にアミノ基、ポリエーテル基、カルビノール基からなる群より選択される一種以上の基を有するシリコンオイルがより好ましい。

【 0 0 9 0 】

アミノ基としては、例えば、1 級から第 3 級のモノアミノ基、及びジアミノ基が挙げられる。

ポリエーテル基としては、例えば、主鎖にエーテル結合を有する直鎖状の高分子鎖であり、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のポリアルキレンオキシドやポリフェニレンオキシド等が挙げられる。

【 0 0 9 1 】

シリコンオイル中のアミノ基当量 (g / m o l) が、3 0 0 g / m o l から 1 0 0 0 g / m o l であることが好ましく、3 5 0 g / m o l から 8 0 0 g / m o l であることがより好ましい。

【 0 0 9 2 】

(e) シリコン化合物の数平均分子量は、感光性樹脂組成物の透明性が高く印刷版の画像再現性が高いことから、1 5 , 0 0 0 以下が好ましく、1 0 , 0 0 0 以下がより好ましく、3 , 0 0 0 以下がさらに好ましい。

【 0 0 9 3 】

(e) シリコン化合物は、例えば、信越化学工業株式会社製、旭化成ワッカーシリコン株式会社製、G E 東芝シリコン株式会社製、東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製の各種有機基置換シリコンオイルを用いることができる。

【 0 0 9 4 】

((f) その他の成分)

10

20

30

40

50

本実施形態のフレキソ印刷版は、表面エネルギーを制御する観点から、前記(a)～(e)に加えて、(f)その他の成分として、種々の補助添加成分、例えば、可塑剤、熱重合防止剤、紫外線吸収剤、ハレーション防止剤、光安定剤、光ルミネセンスタグ(外部エネルギー源によって励起され、得られたエネルギーを光及び/又は放射線の形で放出する物質)等を含んでいてもよい。

【0095】

可塑剤としては、ナフテン油、パラフィン油等の炭化水素油；液状アクリルニトリル-ブタジエン共重合体、液状スチレン-ブタジエン共重合体等、液状のジエンを主体とする共役ジエンゴム；数平均分子量2,000以下のポリスチレン、セバチン酸エステル、フタル酸エステル；親水性共重合体等が挙げられる。これらには光重合性の反応基が付与されていても構わない。

10

【0096】

この中でも、印刷版の高い柔軟性や高い画像再現性の点で、30で粘度が2000Pa・s以下、すなわち、液状のジエンを主体とする共役ジエンゴムが好ましい。この粘度は、JIS-K-7117に準拠して測定することができる。

ジエンとしては、入手しやすいことから、イソプレン及び/又はブタジエンが好ましく、ブタジエンがより好ましい。なお、共役ジエンゴムは、2種類以上を併用してもよい。

【0097】

共役ジエンゴムに含まれるジエン総量中のビニル基含有量は、製版時に版再現性を高くできることから、40mol%以上が好ましく、60mol%以上がより好ましく、80mol%以上がさらに好ましい。共役ジエンゴム中のビニル含有量は、前述の¹H-NMR(核磁気共鳴スペクトル)より求めることができる。

20

【0098】

共役ジエンゴムの数平均分子量(Mn)は、特に制限されないが、1,000~50,000であることが好ましく、1,000~30,000であることがより好ましく、1,000~20,000であることがさらに好ましい。

なお、本発明における数平均分子量(Mn)は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算分子量である。

【0099】

共役ジエンゴムとしては、例えば、日本曹達株式会社製や株式会社クラレ製等の市販されているブタジエンホモポリマーを好適に用いることができる。

30

【0100】

感光性樹脂層が(f)その他の成分として可塑剤を含むとき、可塑剤の含有量は、現像時間を短縮できることから、感光性樹脂組成物の全量を100wt%としたとき、5wt%~50wt%であることが好ましい。可塑剤の含有量は、10wt%~40wt%であることがより好ましく、15wt%~35wt%であることがさらに好ましい。

【0101】

[フレキソ印刷原版の製造方法]

以下、本実施形態のフレキソ印刷版に使用するフレキソ印刷原版を作製する方法について説明する。

40

【0102】

上記フレキソ印刷原版は、支持フィルムの上に少なくとも一層の感光性樹脂層を有し、必要に応じて、感光性樹脂層の上に保護層、あるいは、赤外レーザーで切除可能な紫外線遮蔽層等を有していてもよい。

【0103】

支持フィルムとしては、特に制限されないが、例えば、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、並びに、ポリアミドフィルム等が挙げられる。

支持フィルムとしては、厚みが75~300μmの寸法安定なポリエステルフィルムが好ましい。

50

また、支持フィルム上に接着剤層を有することが好ましい。接着剤層としては、例えばポリウレタンやポリアミド、熱可塑性エラストマー等のバインダーポリマーと、イソシアネート化合物やエチレン性不飽和化合物等の接着有効成分を有する組成が挙げられる。さらに、接着剤層には、種々の補助添加成分、例えば、可塑剤、熱重合防止剤、紫外線吸収剤、ハレーション防止剤、光安定剤、光重合開始剤、光重合性モノマー、染料等を添加することができる。また、接着剤層と支持体であるポリエステルフィルムとの間にさらに高い接着力を得るために、少なくとも1層以上の下引き層を設けることがさらに好ましい。

【0104】

感光性樹脂層を構成する感光性樹脂組成物は、通常粘着性を有するので、製版時にその上に重ねられるネガフィルムとの接触性をよくするために、あるいは、ネガフィルムの再使用を可能にするために、感光性樹脂層表面に溶剤可溶性の保護層を設けてもよい。保護層としては、例えば、洗い出し液として用いられる溶剤に可溶性の物質を含み、薄くてたわみ性のあることが好ましい。保護層としては、例えば、結晶性1,2-ポリブタジエンや可溶性のポリアミド、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、セルロースエステル等を含む保護層が挙げられ、中でも可溶性のポリアミドが好ましい。これらの物質は適当な溶剤に溶かしてその溶液を直接感光性樹脂層表面にコーティングしてもよいし、いったんポリエステル、ポリプロピレン等のフィルムにコーティングして、上記物質がコーティングされたフィルムを感光性樹脂層にラミネートして転写させてもよい。

10

【0105】

また、上記保護層は赤外線感受性物質を含む紫外線遮蔽層とし、赤外線レーザーでの直接切除（以下、レーザー描画とも称す）することにより、保護層そのものをネガチップとして用いてもよい。いずれの場合も露光が終了してから未露光部を洗い出しする際に、この保護層も同時に除去される。

20

紫外線遮蔽層は、バインダーポリマー、赤外線感受性物質及び非赤外放射線の遮蔽物質で構成されることが好ましい。バインダーポリマーとしては、例えば、ポリアミド、ポリエステル、及び、モノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンとからなる共重合体等が挙げられる。

中でも、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のモノビニル置換芳香族炭化水素と、1,3-ブタジエン、イソプレン等の共役ジエンとからなる共重合体が好ましい。上記バインダーポリマーを用いて非赤外放射線の遮蔽層を構成した場合は、感光性組成物樹脂との親和性が高く、密着性が良好である。

30

【0106】

また、バインダーポリマーとしてポリエステルを用いる場合は、数平均分子量300以上10,000以下であることが好ましい。

さらに、ポリエステルとしては、例えば、アルカンジオールとアジピン酸とから合成されたもの、アルカンジオールとフタル酸とから合成されたもの、ポリカプロラクトン、及び、これらポリエステルの2つ以上の組み合わせ等を好適に挙げることができる。また、ポリエステルは、その他のバインダーポリマーや赤外線感受性物質や非赤外放射線の遮蔽物質との相溶性を損なわない範囲で、アミノ基、ニトロ基、スルホン酸基、ハロゲン等の各種官能基を含んでもよい。

40

【0107】

赤外線感受性物質としては、例えば、通常750~2000nmの範囲で強い吸収をもつ単体あるいは化合物が好適に使用される。赤外線感受性物質としては、具体的には、カーボンブラック、グラファイト、亜クロム酸銅、及び酸化クロム等の無機顔料；ポリフタロシアニン化合物、シアニン色素、及び金属チオレート色素等の色素類；等が挙げられる。これら赤外線感受性物質は、使用するレーザー光線で切除可能な感度を付与する範囲で添加される。一般的には10~80wt%の添加が効果的である。非赤外放射線の遮蔽物質には、紫外線等の放射線を反射又は吸収する物質を用いることができる。紫外線等の放射線吸収剤やカーボンブラック、グラファイト等はその好例であり、所要の光学濃度が達成できるように添加量を設定する。一般的には2以上、好ましくは3以上の光学濃度となる

50

ように添加することが好ましい。

【0108】

本実施形態のフレキソ印刷原版の製造方法は、特に制限されず、種々の方法で調製することができる。具体的には、以下の方法が挙げられる。

まず、感光性樹脂組成物の原料を適当な溶媒、例えば、クロロホルム、テトラクロルエチレン、メチルエチルケトン、トルエン等の溶剤に溶解させて混合し、型枠の中に流延して溶剤を蒸発させることにより板状にする方法や、溶剤を用いず、ニーダ、ロールミルあるいはスクリュウ押出機で混練後、カレンダーロールやプレス等により所望の厚さに成型する方法を挙げることができる。

【0109】

保護層あるいは紫外線遮蔽層を感光性樹脂層の表面に設けるには、例えば、保護層あるいは紫外線遮蔽層を構成する成分を攪拌羽根によって強制攪拌や超音波攪拌で適当な溶剤に分散あるいは溶解させたり、押し出し機やニーダーを用いて予備混練してから適当な溶剤に分散あるいは溶解した後、その分散液あるいは溶液を直接感光性樹脂層にコーティングしてもよい。さらに、保護層あるいは紫外線遮蔽層の上にポリエステル、ポリプロピレン等からなるカバーシートを設けてもよい。あるいはカバーシートに、保護層あるいは紫外線遮蔽層の溶液をコーティングして保護フィルムとし、その後この保護フィルムを感光層にラミネート又はプレス圧着して保護膜を転写させてもよい。

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

【0110】

[フレキソ印刷版の製造方法]

フレキソ印刷原版からフレキソ印刷版を製版するには、一般的に次のような方法をとるのが一般的である。

まず、フレキソ印刷原版の支持フィルムを通して全面に紫外線露光を施し（バック露光）、感光性樹脂組成物を硬化させて薄い均一な硬化層とする。

次に、感光性樹脂層にネガフィルムをのせ、該ネガフィルムを通して、もしくは、感光性樹脂層上に設けた紫外線遮蔽層をレーザー描画した後、紫外線遮蔽層の上から直接、感光性樹脂層の面に画像露光（レリーフ露光）を行う。

そして、未露光部分を溶剤系現像液又は水系現像液で洗い流すか、あるいは40～200に加熱された未露光部分を吸収可能な吸収層に接触させ、吸収層を除去することで未露光部分を取り除く。

さらに、後処理露光することによってフレキソ印刷版を得る。

【0111】

ネガフィルム側若しくは紫外線遮蔽層側からの露光（レリーフ露光）と支持フィルム側からの露光（バック露光）は、どちらを先に行ってもよく、また両方を同時に行ってもよい。露光光源としては、例えば、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る。

【0112】

レーザー描画には赤外線レーザーを用いることができ、該赤外線レーザーとしては、波長が750～2000nmのものを用いることが好ましい。この波長の赤外線レーザーとしては750～880nmの半導体レーザーや1060nmのNd-YAGレーザーが一般的である。

【0113】

未露光部を溶剤現像する場合、現像溶剤としては、例えば、ヘプチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等のエステル類；石油留分、トルエン、デカリン等の炭化水素類；テトラクロルエチレン等の塩素系有機溶剤にプロパノール、ブタノール、ペンタノール等のアルコール類を混合したもの；水；ポリオキシアルキレンアルキルエーテル等のエーテル類；等を好適に挙げることができる。未露光部の洗い出しは、ノズルからの噴射によ

10

20

30

40

50

って、及び/又はブラシによるブラッシングによって行うことができる。

【0114】

未露光部を水系現像液で現像する場合、水系現像液は、水を主成分とする現像液であり、水そのものであってもよいし、例えば、水に、ノニオン性、アニオン性等の界面活性剤、及び、必要に応じてpH調整剤、洗浄促進剤などを配合してなるものであってもよい。

【0115】

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキル又はアルケニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキル又はアルケニルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキル又はアルケニルアミン、ポリオキシアルキレンアルキル又はアルケニルアミド、エチレンオキシド/プロピレンオキシドブロック附加物等が挙げられる。

10

【0116】

アニオン性界面活性剤としては、例えば、平均炭素数8~16のアルキルを有する直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、平均炭素数10~20の α -オレフィンスルホン酸塩、アルキル基又はアルケニル基の炭素数が4~10のジアルキルスルホコハク酸塩、脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩、平均炭素数10~20のアルキル硫酸塩、平均炭素数10~20の直鎖又は分岐鎖のアルキル基もしくはアルケニル基を有し、平均0.5~8モルのエチレンオキシドを附加したアルキルエーテル硫酸塩、平均炭素数10~22の飽和又は不飽和脂肪酸塩等が挙げられる。

【0117】

また、pH調整剤としては、例えば、ホウ酸ソーダ、炭酸ソーダ、ケイ酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、コハク酸ソーダ、酢酸ソーダ等が挙げられる。上記の中でも、水に溶かしやすいことから、ケイ酸ソーダが好ましい。

20

【0118】

さらに、現像液には洗浄助剤を添加してもよい。洗浄助剤とは、上記界面活性剤とpH調整剤とを併用して用いることにより、現像液の洗浄(現像)能力を高めるものである。洗浄助剤としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド等のアンモニウム塩類、パラフィン系炭化水素等が挙げられる。

【0119】

ノニオン性、アニオン性等の界面活性剤、pH調整剤、洗浄促進剤からなる群より選択される1種以上は、現像液にそれぞれ、0.1~50質量%、好ましくは、1~10質量%の範囲で添加混合して使用することができる。

30

【0120】

現像に際しては、補助的に、超音波等で印刷原版に振動を与えたり、ブラシ等の機械的手段を用いて印刷原版の表面をこすったりしてもよい。

【0121】

また、溶剤系及び/又は水系現像液中に、明るい印刷を得ることができ、インキ絡みやインキ転移性に優れるフレキソ印刷版を得る観点から、シリコン成分を0.01%以上~5%含有する現像液であることが好ましい。

すなわち、本実施形態のフレキソ印刷版は、フレキソ印刷原版をパターン形成及び露光後の現像するときに、シリコン成分を0.01%以上~5%含有する現像液中で現像して得られるフレキソ印刷版であることが好ましい。

40

【0122】

シリコン成分は、感光性樹脂層における前記(e)シリコン化合物と同様のものを使用することができる。前記(e)シリコン化合物の中でも、現像液に含ませるシリコン成分としては、好ましくはアミノ基、ポリエーテル基、カルビノール基等で変性されたシリコンオイルである。

【0123】

熱現像の吸収層としては、例えば、不織布材料、紙素材、繊維織物、連続気泡発泡体、及び多孔質材料等を含む吸収層が挙げられる。吸収層としては、ナイロン、ポリエステル、

50

ポリプロピレン、ポリエチレンを含む不織布材料、及びこれらの不織布材料の組合わせであることが好ましく、ナイロン又はポリエステルの不織布連続ウェブであることがより好ましい。

【0124】

後処理露光としては、表面に波長300nm以下の光を照射する方法が挙げられる。必要に応じて、300nmよりも大きい光も併用してもよい。

【0125】

なお、本実施形態におけるフレキソ印刷原版の感光性樹脂層は、溶剤現像と熱現像の両方に有用であるが、特に印刷版の高画像再現性の点で溶剤現像用に好適に用いることができる。

【0126】

また、本実施形態のフレキソ印刷版の製造方法は、明るい印刷を得ることができ、インキ絡みやインキ転移性に優れるフレキソ印刷版を得る観点から、後処理露光する前に、現像後のフレキソ印刷版にシリコン成分及び/又はフッ素系化合物を塗布することが好ましい。

すなわち、本実施形態のフレキソ印刷版は、フレキソ印刷原版をパターン形成、露光、現像後に、シリコン成分及び/又はフッ素系化合物を塗布して得られるフレキソ印刷版であることが好ましい。

【0127】

塗布されるシリコン成分としては、反応性シリコンでも非反応性シリコンでもよく、例えば、(メタ)アクリル変性シリコンが好適に挙げられる。

塗布されるフッ素系化合物としては、例えば、ポリフッ化エチレン化合物、ポリ(エチレン-フッ化エチレン)化合物、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するアクリル系共重合体、パーフルオロアルキル基を有するウレタン系重合体、パーフルオロアルキル基を有するエステル系重合体あるいはフッ素系のモノマー等が好適に挙げられる。

(メタ)アクリル変性された反応性シリコンオイルやフッ素系化合物は、2種類以上を組合せて用いてもよい。

【0128】

シリコン成分及び/又はフッ素系化合物は、溶媒に溶解して溶液として使用することが好ましい。

溶媒としては、樹脂版の表面に付着し、表面近傍に浸透するものがよい。樹脂版の表面に浸透する溶媒を選択した上で、後露光工程に処することで、一層、(メタ)アクリル変性されたシリコン成分及び/又はフッ素系化合物が樹脂表面(近傍)に強固に固着することができる。

シリコン成分及び/又はフッ素系化合物を含有する溶液におけるシリコン成分及び/又はフッ素系化合物の濃度は、0.05~50wt%が好ましい。

【0129】

溶媒としては、具体的には、炭化水素、酢酸エステル、アルコール、ケトンあるいはグリコールエーテル等の溶剤を用いることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を組合せて用いてもよい。感光性樹脂版の表面に浸透させるために、水に上記溶媒のパラフィンやグリコールエーテルを併用したり、浸透力の高いノニオン系界面活性剤を添加したりすることもできる。

必要に応じて、シリコン成分及び/又はフッ素系化合物を含有する溶液に、消泡剤、酸化防止剤あるいは防腐剤等の添加剤を加えてもよい。

【0130】

感光性樹脂版の版面への塗布方法としては、スプレーによる溶液塗布、はけ塗り、浸漬、布やスポンジで溶液を塗る方法、現像後リンス液に添加し版面に滴下する等が挙げられ、これらの中でもスプレーによる溶液塗布が好ましい。塗布は、後露光前であれば、現像直後に実施しても良いし、現像し乾燥後に実施してもよい。

【実施例】

10

20

30

40

50

【 0 1 3 1 】

以下、本発明を実施例及び比較例を用いてさらに具体的に説明する。本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

【 0 1 3 2 】

(版の表面エネルギー)

版の表面エネルギーは、協和界面科学株式会社製の接触角計AD-31を使用し、製版後のレリーフ面に水、エタノール、ジヨードメタンの3種類の液の接触角を測定し、協和界面科学株式会社製の表面自由エネルギー解析ソフトウェアFAMASの酸塩基法で計算することにより求めた。

【 0 1 3 3 】

(凸版印刷レリーフの先端形状とエッジ距離)

凸版印刷レリーフの先端形状は、製版後の100 μ m細線部分の断面を剃刀で切断し、KEYENCE社製走査型顕微鏡VF-9800を使用して、断面部分を300倍にて観察し、画像解析することにより頂上平坦部のエッジ間の距離(距離A)とエッジ部から10 μ m下がったレリーフエッジ間の距離(距離B)の差を算出し、差が20 μ m以上ある場合は丸みを帯びた弾丸型(以下、単に弾丸型ともいう)、20 μ m未満を非弾丸型とした。フレキソ印刷版における距離A及び距離Bを表す概略図を図1に示す。

【 0 1 3 4 】

(版厚み)

版厚みは、厚み計により測定した。

【 0 1 3 5 】

(ショアA硬度)

ショアA硬度は、Teclock手動硬度計(Shore A GS0719G)を使用し、荷重1kgにて試料台にフレキソ印刷原版、又は、フレキソ印刷版をのせ、硬度計をおろして15秒値を測定した。

【 0 1 3 6 】

(マスク画像からの距離)

マスク画像からの距離は、マスク画像及びフレキソ印刷版を光学顕微鏡で観測し、画像処理装置LUXEを用いてマスク画像及びフレキソ印刷版を重ね合わせ、図1に示されるような印刷版の頂点平坦部の端と、マスク画像との端の距離を求めた。

【 0 1 3 7 】

(1%の光学濃度(明るさ))

1%の光学濃度は、反射濃度計GRETAG D19を用いて、1%の網点及びべた部の光学濃度を測定することにより評価した。

表1中、1%の網点光学濃度が、べた部の光学濃度に対して2%以下であったときを○とし、2%超過3%以下であったときを△、3%超過5%未満であったときを◇、5%以上であったときを×とした。

【 0 1 3 8 】

(インキ絡み)

インキ絡みは、版面汚れ防止効果を表し、得られたフレキソ印刷板を用いて印刷を行うことにより評価した。具体的には、溶剤インキに、プロセスXシアン(東洋インキ製造株式会社製、商品名)を用い、被印刷体には、二軸延伸ポリプロピレン(OPPフィルム)を用いた。また、アニロックスロールに、800lpi(セル容積3.8cm³/m²)を用い、クッションテープに、3M1020(住友スリーエム株式会社製、商品名)を用い、印刷速度は100m/分で、3000m印刷した。印刷後に、フレキソ印刷版の網点部の3%の網点と30%の網点にあるドットやドット間(凹部)をルーペで観察した。観察の結果、ドットのショルダー部の上層にのみにインキが付着している版を○とし、ドットの間中部までインキが流れた版を△とし、ドット間の底部までインキが流れた版は×とした。

【 0 1 3 9 】

(べたの遮蔽性)

べたの遮蔽性は、印刷速度を100m/分で印刷して得られた印刷物のべた部を光学顕微鏡で観察し、画像処理装置Luzexを用いて、面積率を測定することにより評価した。表1中、面積率が90%以上であったときを○とし、面積率が80%以上であったときを△とした。

【0140】

(インキ転移性)

インキ転移性は、ポリプロピレンフィルム(以下、PPフィルムともいう)にCyanインキで印刷したべた部の光学濃度を測定することにより評価した。

表1中、光学濃度が1.6以上であったときを○とし、1.4以上から1.6未満の範囲であったときを△、1.4未満であったときを×とした。

光学濃度の測定は、EXACT濃度計/X-RITE社を用いて行った。

【0141】

[製造例1] 親水性共重合体Aの合成

攪拌装置と温度調節用ジャケットを取り付けた耐圧反応容器に、水125質量部と、反応性乳化剤として(-スルフォ(1-ノニルフェノキシ)メチル-2-(2-プロペニルオキシ)エトキシ-ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)のアンモニウム塩「アデカリアソープ」(旭電化工業製)2質量部を初期仕込みし、内温を80℃に昇温し、スチレン10質量部、ブタジエン60質量部、ブチルアクリレート23質量部、メタアクリル酸5質量部、及び、アクリル酸2質量部からなる単量体混合物とt-ドデシルメルカプタン2質量部の油性混合液と、水28質量部、ペルオキシ二硫酸ナトリウム1.2質量部、水酸化ナトリウム0.2質量部、及び、(-スルフォ(1-ノニルフェノキシ)メチル-2-(2-プロペニルオキシ)エトキシ-ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)のアンモニウム塩2質量部からなる水溶液をそれぞれ5時間及び6時間かけて一定の流速で添加した。

ついで、80℃の温度をそのまま1時間保って、重合反応を完了した後、冷却した。更に、生成した共重合体ラテックスを水酸化ナトリウムでpHを7に調整した後スチームストリップング法により未反応の単量体を除去し、200メッシュの金網で濾過し、最終的にはる液の固形分濃度が40質量%になるように調整して親水性共重合体Aの水分散液を得た。

得られた親水性共重合体の水分散液を50℃の真空乾燥機でドライアップすることにより、水を除去し、親水性共重合体Aを得た。

【0142】

[製造例2] 熱可塑性エラストマーAの製造

ジャケットと攪拌機の付いた10Lステンレス製反応器の内部を充分窒素置換した後、シクロヘキサン7000cc、テトラヒドロフラン1g、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン3.5g、スチレン170gを仕込んだ。このジャケットに温水を通水して内容物を約70℃に設定した。この後、n-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液(純分で1.15g)を添加し、スチレンの重合を開始した。スチレンが完全に重合してから、ブタジエン(1,3-ブタジエン)830gを添加して重合を継続した。ブタジエンの重合が完全に終了4分後、テトラメトキシシラン0.83gを添加し、カップリング反応させた。得られたブロック共重合体溶液の一部をサンプリングし、その後溶媒を加熱除去した。該ポリマーは、スチレン含量が17wt%、ブタジエン重合体ブロック中の1,2-ビニル含有量が5.5mol%であった。また数平均分子量は240,000であった。尚、スチレン含有量は紫外分光分析法(UV)を用いて測定した。また、ビニル含有量は赤外分析法(IR)を用いて測定し、ハンプトン法により算出した。数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算分子量とした。測定装置として、LC-10(島津製作所製、商品名)、カラムに、TSKgelGMHXL(4.6mmID×30cm)2本を使用し、溶媒にはテトラヒドロフラン(1.0ml/min)を用いて、オープン温度40℃で測定を行った。

【0143】

次に、溶媒を除去したブロック共重合体溶液を用いて、ビスシクロペンタジエニルチタニウムクロリドとn-ブチルリチウムを水添触媒として、温度70で水素添加を行った。水素添加率は、供給する水素ガスを流量計で測定し、目標水添率を達成した時点でガスの供給を止めることでコントロールした。その後、水10gを添加して、攪拌後、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを3.0g、2,4-ビス(n-オクチルチオメチル)-O-クレゾールを1.5g添加した。得られた該溶液をスチームストリッピングすることにより、溶媒を除去し、含水クラムを得た。引き続き、この含水クラムを熱ロールにより脱水乾燥させ、ブタジエン重合体ブロック中の1,4-ブタジエン単位が45mol%、1,2-ビニル含有量が35mol%、ブチレン単位が20mol%のブロック共重合体である、熱可塑性エラストマーAを得た。水素添加率は、核磁気共鳴装置(NMR)を用いて確認した。

10

【0144】

[製造例3] ベースフィルム(支持体)の作製

支持フィルムにコートする接着剤層用の溶液としては、スチレンと1,3-ブタジエンのブロック共重合体であるタフブレン912(旭化成株式会社製、商品名)を55質量部、パラフィンオイル(平均炭素数33、平均分子量470、15における密度0.868)を38質量部、1,9-ノナンジオールジアクリレートを2.5質量部、2,2-ジメトキシフェニルアセトフェノン1.5質量部、エポキシエステル3000M(共栄社化学株式会社製、商品名)を3質量部、及びパリファストイエロー3150(オリエン化学工業製、商品名)を1.5質量部の割合で、トルエンに溶解させ固形分25%の溶液を得た、その後、ナイフコーターを用いて厚さ100μmポリエステルフィルムの片側に紫外線透過率10%となるように塗布し、80で1分間乾燥して、接着剤層を有する支持フィルム(支持体ともいう)を得た。支持体のUV透過率は、紫外線露光機AFP-1500(旭化成株式会社製、商品名)を用い、UV照度計MO-2型機(オーク製作所製、商品名、UV-35フィルター)で透過強度を測定し計算した。

20

【0145】

[製造例4] カバーフィルム(赤外線感受層)の作製

まず、スチレンと1,3-ブタジエンのブロック共重合体であるアサフレックス810(旭化成株式会社製、商品名)65wt%と赤外線感受性物質として、カーボンブラック35wt%をニーダーで混練し、ペレット状に断裁した後、このペレット90質量部と1,6-ヘキサジオールアジペート10質量部の割合で、酢酸エチル/酢酸ブチル/プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート=50/30/20の重量比で調製した混合溶剤に超音波を利用して溶解し、固形分12wt%の均一な溶液を調製した。次にこの溶液を100μmの厚みのカバーシートとなるポリエステルフィルム上に、乾燥後の塗布量が4-5g/m²となるようにナイフコーターを用いて塗布し、80で1分間乾燥して、赤外線切除可能な紫外線遮蔽層を有する保護フィルムを得た。この保護フィルムの光学濃度をDM-500(大日本スクリーン製造株式会社製、商品名)で測定したところ、3~4であった。

30

【0146】

[実施例1]

(フレキソ印刷原版の作製)

製造例1で得られた親水性共重合体A 32質量部とスチレン-ブタジエン-スチレン共重合体[D-KX405:クレイトン製]28質量部を、加圧ニーダーを用いて140で混合後、液状ポリブタジエン[LBK-352:クラレ製]32質量部、1,9-ノナンジオールジアクリレート8質量部、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート5質量部、2,2-ジメトキシフェニルアセトフェノン2質量部、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール1質量部、カルピノール変性シリコンオイル[KF-6000:信越化学製]1質量部の液状混合物を15分掛けて少しずつ加えて、加え終えてさらに20分混練し、感光性樹脂組成物を得た。

40

上記組成物を取り出し、製造例3で得られたベースフィルムと、厚さ5μmのポリビニル

50

アルコール（PVA）層がコートされた厚さ100 μ mのPETの間でサンドイッチし、120に加熱したプレス機を用いて厚さ1.14mmの板状に成型し、次いで、PVA層がコートされたPETをはがし、支持体（PET）と感光性樹脂層とを含む積層体を得た。

得られた積層体に、製造例4で得られたカバーフィルムが積層された赤外線アブレーション層を感光層に接するようにラミネートしてフレキソ印刷原版を得た。

【0147】

（フレキソ印刷版の製造）

フレキソ印刷原版の支持体（接着剤がコートされたPET）の側から、硬化後のパターン高さ（RD）が0.6mm程度となるように、紫外線露光機（日本電子精機製JE-A2-SS）を用いて露光した。

10

次に、赤外線アブレーション層のカバーフィルムを剥がし、ESKO製レーザー描画機（CDI）を用いて赤外線アブレーション層に描画した後、赤外線アブレーション層の側から前記露光機を用いて大気雰囲気下で8000mJ露光した。

露光後、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（ニューコール2308：日本乳化剤製）1%、炭酸カリウム1%の水溶液（水系現像液）を調製し、日本電子精機製洗浄機（JOW-A3-P）を用いて、40で洗浄（現像）し、未露光部を除去した。

50で10分間乾燥後、表面のタック性を取るために紫外線殺菌ランプ、紫外線ケミカルランプで後露光して、フレキソ印刷版を得た。

【0148】

20

[実施例2]

（フレキソ印刷版の作製）

フレキソ印刷版の作製において、液状混合物からカルピノール変性シリコンオイルKF-6000を使用しなかったこと以外は、実施例1と同様にして感光性樹脂組成物、及び、フレキソ印刷版を得た。

【0149】

（フレキソ印刷版の製造）

次に、水系現像液をポリオキシアルキレンアルキルエーテル（ニューコール2308：日本乳化剤製）1%、炭酸カリウム1%及びカルピノール変性シリコンオイル（KF-6000）0.1%の水溶液（水系現像液）を用いたこと以外は、実施例1と同様に製版して、フレキソ印刷版を得た。

30

【0150】

[実施例3]

（フレキソ印刷版の作製）

製造例2で得られた熱可塑性エラストマーA 65質量部を、加圧ニーダーを用いて180で、液状ポリブタジエン[B-2000：日本曹達製]25質量部、1,9-ノンジオールジアクリレート6質量部、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート5質量部、2,2-ジメトキシフェニルアセトフェノン2質量部、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール1質量部、カルピノール変性シリコンオイル[KF-6000：信越化学製]1質量部の液状混合物を15分掛けて少しずつ加えて、加え終えてさらに20分混練し、感光性樹脂組成物を得た。

40

上記組成物を取り出し、製造例3で得られたベースフィルムと、厚さ5 μ mのポリビニルアルコール（PVA）層がコートされた厚さ100 μ mのPETの間でサンドイッチし、120に加熱したプレス機を用いて厚さ1.14mmの板状に成型し、次いで、PVA層がコートされたPETをはがし、支持体（PET）と感光性樹脂層とを含む積層体を得た。

得られた積層体に、製造例4で得られたカバーフィルムが積層された赤外線アブレーション層を感光層に接するようにラミネートしてフレキソ印刷原版を得た。

【0151】

（フレキソ印刷版の製造）

50

フレキシソ印刷原版の支持体（接着剤がコートされたPET）の側から、硬化後のパターン高さ（RD）が0.6mm程度となるように、紫外線露光機（日本電子精機製JE-A2-SS）を用いて露光した。

次に、赤外線アブレーション層のカバーフィルムを剥がし、ESKO製レーザー描画機（CDI）を用いて赤外線アブレーション層に描画した後、赤外線アブレーション層の側から前記露光機によって、大気雰囲気下、8000mJ露光した。

次に、芳香族炭化水素系溶剤（SOLVIT（商品名）/エクソン化学製）で、洗浄装置（AFP-1321DP（商品名）/旭化成製）を用いて、第一、第二アブレーションマスク、及び未露光部をブラシにより除去して現像し、その後、乾燥機（AFP-1216D（商品名）/旭化成製）を用いて、60で1時間、乾燥処理を行った。

10

その後、表面の粘着性を除去するため、実施例1と同様にして後処理照射を行い、フレキシソ印刷版を得た。

【0152】

[実施例4]

フレキシソ印刷原版の作製において、カルピノール変性シリコンオイルKF-6000をアミノ変性シリコンオイル（KF-8010：信越化学製）に変更したこと以外は、実施例3と同様にして、フレキシソ印刷版を得た。

【0153】

[実施例5]

フレキシソ印刷原版の作製において、カルピノール変性シリコンオイルKF-6000をポリエーテル変性シリコンオイル（X22-4272：信越化学工業社製）に変更したこと以外は、実施例3と同様にして、フレキシソ印刷版を得た。

20

【0154】

[実施例6]

（フレキシソ印刷原版の製造）

フレキシソ印刷原版の作製において、カルピノール変性シリコンオイルKF-6000を使用しなかったこと以外は、実施例3と同様にして、フレキシソ印刷版を得た。

【0155】

（フレキシソ印刷版の製造）

フレキシソ印刷原版の支持体（接着剤がコートされたPET）の側から、硬化後のパターン高さ（RD）が0.6mm程度となるように、紫外線露光機（日本電子精機製JE-A2-SS）を用いて露光した。

30

次に、赤外線アブレーション層のカバーフィルムを剥がし、ESKO製レーザー描画機（CDI）を用いて赤外線アブレーション層に描画した後、赤外線アブレーション層の側から前記露光機で8000mJ露光した。

次に、芳香族炭化水素系溶剤（SOLVIT（商品名）/エクソン化学製）で、洗浄装置（AFP-1321DP（商品名）/旭化成製）を用いて、第一、第二アブレーションマスク、及び未露光部をブラシにより除去して現像した。その後メタクリル変性シリコンオイル（X-22-164A：信越化学製）の0.5%エタノール溶液をスプレー塗布し、乾燥機（AFP-1216D（商品名）/旭化成製）を用いて、60で1時間、乾燥処理を行った。

40

その後、表面の粘着性を除去するため、実施例1と同様にして後処理照射を行い、フレキシソ印刷版を得た。

【0156】

[実施例7]

フレキシソ印刷版の製造において、メタクリル変性シリコンオイルX-22-164Aのエタノール溶液に替えて、アサヒガードAG-5850をスプレー塗布したこと以外は、実施例6と同様にしてフレキシソ印刷版を得た。

【0157】

[実施例8]

50

フレキシソ印刷原版の作製において、液状混合物におけるカルビノール変性シリコンオイルKF-6000の使用量を変更したこと以外は、実施例1と同様にして感光性樹脂組成物、及び、フレキシソ印刷原版を得た。

【0158】

[比較例1]

フレキシソ印刷版作製時に赤外線アブレーション層の側から露光する際に、紫外線露光機上に設置した置換ボックス内に版を置いて、雰囲気は大気から窒素に置換した。窒素中で8000mJ露光したこと以外は、実施例1と同様にしてフレキシソ印刷版を得た。

【0159】

[比較例2]

フレキシソ印刷版作製時に赤外線アブレーション層の側から露光する際に、紫外線露光機上に設置した置換ボックス内に版を置いて、雰囲気は大気から窒素に置換した。窒素中で8000mJ露光したこと以外は、実施例3と同様にしてフレキシソ印刷版を得た。

【0160】

[比較例3]

フレキシソ印刷原版の製造において、カルビノール変性シリコンオイルKF-6000を使用しなかったこと以外は、実施例3と同様にしてフレキシソ印刷版を得た。

【0161】

実施例1～8、及び比較例1～3のフレキシソ印刷版組成物の組成、製版の際に現像に用いた洗浄液の組成、シリコン及び/又はフッ素系化合物を塗布の方法、版物性、印刷特性を表1に示す。

【0162】

10

20

30

40

50

【表 1】

	実施例										比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3				
組成	親水性共重合体A	32	32					32									
	熱可塑性エラストマーA			65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	D-KX405	28	28					28									
	B-2000			25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	LBR352	32	32	0	0	0	0	0	32	30	0	0	0	0	0	0	0
	1. 9-ノナンジオールジメタクリレート	8	8	6	6	6	6	6	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	1. 6-ヘキサジオールジメタクリレート	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	2. 2-ジメチルキソエニルアセトフェノン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	2. 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	KF-6000	1							0.1								
KF-8010				1													
X22-4272					1												
洗浄液	ポリオキシアルキレンアルキルエーテル	1%	1%										1%				
	炭酸カリウム	1%	1%										1%				
	KF-6000		0.10%														
	水	98.00%	97.90%	100%	100%	100%	100%	100%	98.00%	98.00%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
版付着	ソルビット																
	X-22-T164A																
版物性	アサヒガードAG-5850																
	版の表面エネルギー(dyne)	30	31	31	30	31	31	30	31	31	31	29	35	30	30	30	40
	凸版印刷リリーフの先端形状	弾丸	弾丸	弾丸	弾丸	弾丸	弾丸	弾丸	弾丸	弾丸	弾丸	弾丸	弾丸	非弾丸	非弾丸	非弾丸	非弾丸
	エッジ距離(μm)	21	21	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	21	10	10	16
	版厚み	1.70mm	1.70mm	1.70mm	1.70mm	1.70mm	1.70mm	1.70mm	1.70mm	1.70mm	1.70mm	1.70mm	1.70mm	1.70mm	1.70mm	1.70mm	1.70mm
	マスク画像からの距離(μm)	20	20	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	20	3	2	19
	フレキシ印刷版のShoreA硬度	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	67
	フレキシ印刷版のShoreA硬度	37	37	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	37	37	35	41
	ShoreA硬度差	32	32	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	32	32	34	26
	1%の光学濃度(明るさ)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
インキ縮み	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
ベタの遮蔽性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
インキ転移性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

【0163】

表1中の用語は、以下のとおりである。

- D - K X 4 0 5 : スチレンブタジエンブロック共重合体 (クレイトン製)
- B - 2 0 0 0 : ブタジエンホモポリマー (日本曹達株式会社製)
- L B R 3 5 2 : ブタジエンホモポリマー (株式会社クラレ製)
- K F - 6 0 0 0 : カルピノール変性シリコーンオイル (信越化学工業社製)
- K F - 8 0 1 0 : アミノ変性シリコーンオイル (信越化学工業社製)
- X 2 2 - 4 2 7 2 : ポリエーテル変性シリコーンオイル (信越化学工業社製)
- ソルビット : 芳香族炭化水素系溶剤 (S O L V I T (商品名) / エクソン化学製)

X - 2 2 - 1 6 4 A : メタクリル変性シリコーンオイル (信越化学工業社製)

アサヒガード A G - 5 8 5 0 : フッ素撥水剤 (旭硝子社製)

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 6 4 】

本発明のフレキソ印刷版は、版面汚れを防止や、明るさが要求される印刷の分野において産業上の利用可能性を有する。

10

20

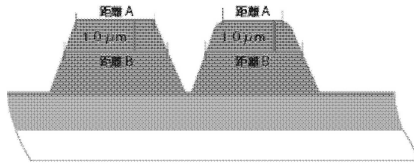
30

40

50

【 図面 】

【 図 1 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内

審査官 塚田 剛士

- (56)参考文献 国際公開第2007/116941(WO, A1)
特開2016-118652(JP, A)
特許第4357905(JP, B2)
国際公開第2011/081084(WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
G03F 7/00 - 7/40