

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014 年 12 月 31 日(31.12.2014)



(10) 国際公開番号  
**WO 2014/208366 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*B41C 1/05* (2006.01) *G03F 7/00* (2006.01)  
*B41N 1/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/065738
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 13 日(13.06.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-136449 2013 年 6 月 28 日(28.06.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 難波 優介(NAMBA Yusuke); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 東 達治(HIGASHI Tatsuji); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 八木 良弘(YAGI Yoshihiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地

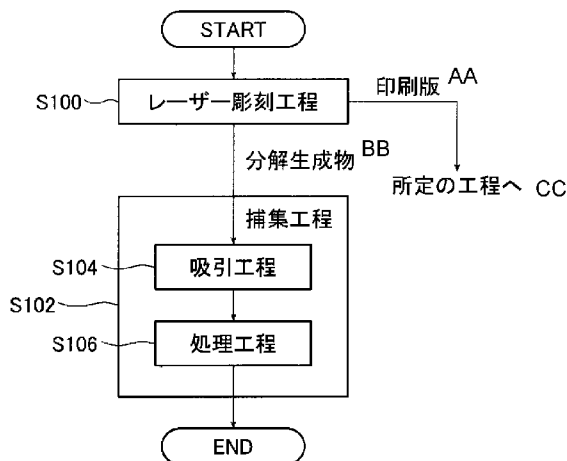
富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 増田 義孝(MASUDA Yoshitaka); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 3 番 3 号 友泉岩本町ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING LASER-ENGRAVED PRINTING PLATE

(54) 発明の名称: レーザー彫刻印刷版の製造方法



- S100 Laser-engraving process  
S102 Collection process  
S104 Suction process  
S106 Treatment process  
AA Printing plate  
BB Degradation product  
CC To specified process

(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing laser-engraved printing plates, the method being capable of efficiently collecting multiple kinds of degradation products, which include solid matter characteristic of the cured layer of laser-engraved printing plates, and of reducing running cost and maintenance load. A method for manufacturing laser-engraved printing plates, the method comprising: a laser-engraving process for laser-engraving the surface of a laser-engraved printing original plate that has at least one layer of a cured film; and a collection process for collecting degradation products generated in the laser-engraving process by being brought into contact with an aqueous alkaline solution of pH 9 or more.

(57) 要約: レーザー彫刻用印刷版の硬化層に特有の固形物を含む多種類の分解生成物を効率よく捕集し、また、ランニングコストおよびメンテナンス負荷を軽減させることができるレーザー彫刻印刷版の製造方法を提供する。1 層以上の硬化膜を有するレーザー彫刻用印刷版原版の表面をレーザー彫刻するレーザー彫刻工程と、レーザー彫刻工程において発生する分解生成物を、pH が 9 以上のアルカリ性水溶液に接触させて捕集する捕集工程と、を有するレーザー彫刻印刷版の製造方法。



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ  
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,  
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,  
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：レーザー彫刻印刷版の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、レーザー彫刻印刷版の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 印刷版原版の硬化層、すなわち、レリーフ形成層をレーザー彫刻により彫刻し、印刷版を製造する方法が多く提案されている。この方式では、レーザーの熱により樹脂が溶融あるいは分解し、レーザーが照射された部位が除去され凹パターンが形成される。その際に、レーザーにより溶融、分解された分解生成物が発生するため、この分解生成物を捕集する必要がある。

[0003] 従来のレーザー彫刻印刷版の製造装置においては、レーザーが照射され加工される部位の近傍に、分解生成物を真空吸引するための吸気口が設置されて集塵機と接続されており、集塵機内の活性炭フィルターやゼオライトを表面に付着させたフィルター等を通して、分解生成物を収集する方法が採用されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、吸込フードからエアとともに吸引した分解生成物をエアから分離するフィルターを有し、フィルターにより分離したエアを排気口から排気させる集塵機を有する、レーザー光を照射することにより版材の表面に凸部を形成する凸版印刷版の製造装置が記載されている。

[0005] また、特許文献2には、多種多様な分解生成物を効率的に除去するために、「レーザー彫刻工程において発生する分解生成物を除去する方法が、分解生成物をオゾン分子に接触させる工程を含む」ことが記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2013-43408号公報

特許文献2：特開2007-144910号公報

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] レーザー彫刻時に発生する分解生成物は、ガスのみならず、固形のカスも多く含む。また、近年、レーザー彫刻される硬化層の材料も多様化しており、活性炭フィルターやゼオライトを表面に付着させたフィルター、あるいは、オゾン分子に接触させる工程では、これらの分解生成物を捕集するには不十分であった。

また、硬化層の材料によっては、分解生成物として液状の粘調物が発生するため、短時間で活性炭フィルターやゼオライトを表面に付着させたフィルターを劣化させる。また、主に活性炭フィルターでガスの捕集を行い、ゼオライトを表面に付着させたフィルターで液状の粘調物を捕集している。そのため、フィルター類の定期交換に伴うランニングコストおよびメンテナンス負荷の増大という問題があった。

[0008] 本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解消し、硬化層をレーザー彫刻する際に発生する、レーザー彫刻用印刷版の硬化層に特有の多種類の分解生成物を効率よく捕集し、また、分解生成物が液状の粘調物であっても好適に捕集でき、ガスと固形物である粘調物とを一度に効率的に捕集でき、ランニングコストおよびメンテナンス負荷を軽減させることができるレーザー彫刻印刷版の製造方法を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、レーザー彫刻工程において発生する分解生成物を、アルカリ性水溶液に接触させて捕集することにより、レーザー彫刻用印刷版の硬化層に特有の多種類の分解生成物を効率よく捕集し、また、分解生成物が液状の粘調物であっても好適に捕集することができ、ガスと粘調物との両方を一度に捕集できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明者は、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0010] (1) 1層以上の硬化層を有するレーザー彫刻用印刷版原版の硬化層を

レーザー彫刻するレーザー彫刻工程と、レーザー彫刻工程において発生する分解生成物を、pHが9以上のアルカリ性水溶液に接触させて捕集する捕集工程と、を有するレーザー彫刻印刷版の製造方法。

[0011] (2) 硬化層が、酸化反応によりカルボキシル基もしくは水酸基が発生する材料をバインダーとして含有する(1)に記載のレーザー彫刻印刷版の製造方法。

[0012] (3) アルカリ水溶液が、界面活性剤を含有する(1)または(2)に記載のレーザー彫刻印刷版の製造方法。

(4) アルカリ水溶液が、消泡剤を含有する(1)～(3)のいずれかに記載のレーザー彫刻印刷版の製造方法。

(5) 捕集工程は、分解生成物とアルカリ性水溶液とを、ノズルを通過させて気液混合させることにより、分解生成物を捕集する(1)～(4)のいずれかに記載のレーザー彫刻印刷版の製造方法。

(6) 捕集工程において、アルカリ水溶液にキャビテーションを発生させる(5)に記載のレーザー彫刻印刷版の製造方法。

## 発明の効果

[0013] 以下に示すように、本発明によれば、多種多様な分解生成物を効率的に捕集することができ、また、分解生成物が液状の粘調物であっても好適に捕集することができ、また、ガスと粘調物とを一度に捕集できるレーザー彫刻印刷版の製造方法を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明に係るレーザー彫刻印刷版の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図2]図1に示すレーザー彫刻印刷版の製造方法を実施する装置の構成の一例を概念的に示す図である。

[図3]図1に示すレーザー彫刻印刷版の製造方法の接触工程を実施する処理装置の構成の一例を概念的に示す図である。

[図4]接触工程を実施する処理装置の構成の他の一例を概念的に示す図である

。

### 発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明に係るレーザー彫刻印刷版の製造方法の好適態様について詳細に説明する。

まず、本発明の特徴点について詳述する。

上述したように、本発明は、レーザー彫刻工程において発生する分解生成物を、pHが9以上のアルカリ性水溶液に接触させて捕集する捕集工程を有することを特徴とする。本発明は、このような構成により、分解生成物をアルカリ水溶液に溶解あるいは微分散させて、分解生成物を捕集することができる。従って、レーザー彫刻印刷版の硬化層、すなわち、レリーフ形成層から発生する、多種多様な分解生成物を捕集することができ、分解生成物が液状の粘調物であっても好適に捕集することができる。

特に、硬化層のバインダーとして酸化反応によりカルボキシル基が発生する材料を用いる場合は、アルカリ性水溶液に接触させると、中和反応により水溶液に溶けるため、容易に捕集できるので好適に用いることができる。また、硬化層のバインダーとして酸化反応により水酸基が発生する材料を用いる場合は、親水的であるため、水溶液中に微分散させることができ、容易に捕集できるためである。

また、硬化層に含有される材料、例えば、可塑剤等によっては、分解生成物が液状の粘調物となる場合がある。分解生成物が液状の粘調物となるレーザー彫刻印刷版を製造する際に、分解生成物をアルカリ性水溶液に接触させることにより、液状の粘調物であっても、容易に捕集することができるので、好適に用いることができる。

[0016] 図1は、本発明のレーザー彫刻印刷版の製造方法の一例を示すフローチャートである。

図1に示すように、本発明の製造方法は、レーザー彫刻用印刷版原版をレーザー彫刻し、レーザー彫刻印刷版を作製するレーザー彫刻工程S100と、レーザー彫刻工程S100で発生する分解生成物を吸引する吸引工程S1

04、および、アルカリ性水溶液に接触させる処理工程S106とにより、分解生成物を捕集する捕集工程S102とを有する。

以下、レーザー彫刻工程S100および捕集工程S102について詳述する。

[0017] [レーザー彫刻工程S100]

レーザー彫刻工程S100は、レーザー彫刻用印刷版原版の硬化層、すなわち、記録層をレーザー彫刻してレリーフ層を形成する工程である。

本発明において、レーザー彫刻用印刷版原版に対して実施されるレーザー彫刻の方法は、特に限定はなく、種々の公知のレーザー彫刻の方法が利用可能である。

一例として、図2に、本発明の製造方法のレーザー彫刻工程S100を実施するレーザー彫刻機の一例の概略図を示す。図2は、レーザー彫刻機110およびレーザー彫刻機110に接続される集塵機100を概念的に示す図である。

[0018] 図2に示すように、レーザー彫刻機110は、円筒状のドラム112と、ドラム112の周面に対面して配置される露光ヘッド114と、露光ヘッド114の近傍に配置される吹付ノズル116と、露光ヘッド114の近傍に、吹付ノズル116に対面して配置される吸込フード118とを有する。露光ヘッド114には、光ファバーを介して半導体レーザーが接続されている。また、露光ヘッド114は、駆動部により副走査方向、すなわち、図2中の紙面に垂直な方向に移動可能に設置されている。なお、半導体レーザーおよび駆動部の図示は省略している。

また、吸込フード118は、配管120を介して、集塵機100の処理装置10のガス入口16に接続されている。

[0019] レーザー彫刻工程S100は、レーザー彫刻機110を用いて、円筒形を有するドラム112の外周面にシート状のレーザー彫刻用印刷版原版Fを巻き付け、ドラム112を図2中の反時計回りの方向、すなわち、主走査方向に回転させるとともに、印刷版原版Fに向けて露光ヘッド114から、印刷

版原版Fに彫刻すべき画像の画像データに応じたレーザー光を射出し、露光ヘッド114を主走査方向と直交する副走査方向、すなわち、図2中の紙面に垂直な方向に所定ピッチで走査させることで、印刷版原版Fの表面に2次元画像を高速で彫刻して記録することにより行われる。以下の説明では、レーザー彫刻用印刷版原版Fを単に「印刷版原版F」ともいう。なお、印刷版原版Fについては後に詳述する。

このように、レーザー彫刻工程S100では、ドラム112の主走査方向の回転及び露光ヘッド114の副走査方向の間欠送りによる露光走査を繰り返すことにより、印刷版原版Fの全面に所望の凸部のレリーフ画像を形成し、レーザー彫刻印刷版を作製する。

また、所望の画像のデジタルデータを元にコンピューターで露光ヘッド114を制御し、レーザーを走査照射することが好ましい。

[0020] レーザー彫刻工程S100において利用されるレーザーの種類については特に限定はないが、赤外線レーザーが好ましく用いられる。赤外線レーザーが照射されると、硬化層中の分子が分子振動し、熱が発生する。赤外線レーザーとして炭酸ガスレーザーやYAGレーザーのような高出力のレーザーを用いると、レーザー照射部分に大量の熱が発生し、硬化層中の分子は分子切断又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、浅く又はショルダーをつけて彫刻することで、印圧でレリーフが転倒しないようにすることができ、細かい抜き文字を印刷する溝の部分は深く彫刻することで、溝にインキが埋まりにくくなり、抜き文字つぶれを抑制することが可能となる。

中でも、光熱変換剤の吸収波長に対応した赤外線レーザーで彫刻する場合には、より高感度で硬化層の選択的な除去が可能となり、シャープな画像を有するレリーフ層が得られる。

[0021] 赤外線レーザーとしては、生産性、コスト等の面から、炭酸ガスレーザー

(CO<sub>2</sub>レーザー)又は半導体レーザーが好ましく、ファイバー付き半導体赤外線レーザー(FCLD)が特に好ましい。一般に、半導体レーザーは、CO<sub>2</sub>レーザーに比べレーザー発振が高効率且つ安価で小型化が可能である。また、小型であるためアレイ化が容易である。更に、ファイバーの処理によりビーム形状を制御できる。

半導体レーザーとしては、波長が700～1,300nmのものが好ましく、800～1,200nmのものがより好ましく、860～1,200nmのものが更に好ましく、900～1,100nmのものが特に好ましい。

また、ファイバー付き半導体レーザーは、更に光ファイバーを取り付けることで効率よくレーザー光を出力できるため、本発明におけるレーザー彫刻工程S100には有効である。更に、ファイバーの処理によりビーム形状を制御できる。例えば、ビームプロファイルはトップハット形状とすることができ、安定に版面にエネルギーを与えることができる。半導体レーザーの詳細は、「レーザーハンドブック第2版」レーザー学会編、「実用レーザー技術」電子通信学会編著等に記載されている。

また、特開2009-172658号公報及び特開2009-214334号公報に詳細に記載されるファイバー付き半導体レーザーを備えた製版装置は、本発明の製造方法に好適に使用することができる。

[0022] レーザー彫刻工程S100で作製されたレーザー彫刻印刷版は、必要に応じて、下記のリンス工程、乾燥工程、後架橋工程等の所定の工程に供されてもよい。

リンス工程：彫刻後のレリーフ層表面を、水又は水を主成分とする液体で彫刻表面をリンスする工程。

乾燥工程：彫刻されたレリーフ層を乾燥する工程。

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

レーザー彫刻工程S100を経た後には、彫刻表面に彫刻カスが付着しているため、水又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

を洗い流すリンス工程を追加してもよい。リンスの手段として、水道水で水洗する方法、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又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、石鹼や界面活性剤を添加したリンス液を用いてもよい。

彫刻表面をリンスするリンス工程を行った場合、彫刻された硬化層を乾燥してリンス液を揮発させる乾燥工程を追加することが好ましい。

更に、必要に応じて彫刻された硬化層を更に架橋させる後架橋工程を追加してもよい。追加の架橋工程である後架橋工程を行うことにより、彫刻によって形成されたレリーフをより強固にすることができる。

[0023] 一方、レーザー彫刻工程 S 1 0 0 で発生する分解生成物は、捕集工程 S 1 0 2 により捕集される。

[0024] [レーザー彫刻用印刷版原版]

本発明で使用されるレーザー彫刻用印刷版原版 F は、レーザー彫刻を行う硬化層を有する公知のフレキソ印刷用の樹脂版又はゴム版であれば特に限定はない。また、印刷版原版 F は、シート状であっても円筒状であってもよい。

印刷版原版 F は、硬化層として、硬化した硬化性樹脂組成物の層を有していることが好ましく、また、硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂組成物であることが好ましい。

さらに、硬化性樹脂組成物は、酸化反応によりカルボキシル基もしくは水酸基が発生する材料をバインダーとして含有することが好ましい。酸化反応によりカルボキシル基が発生する材料は、アルカリ性水溶液に接触させると、中和反応により水溶液に溶けるため、容易に捕集できるためである。一方で、酸化反応により水酸基が発生する材料は、親水的であるため、容易に捕集できるためである。

[0025] また、印刷版原版 F における硬化樹脂組成物の層は、架橋構造を有する層であることが好ましく、熱及び／又は光により架橋させた層であることがよ

り好ましい。

印刷版原版Fを形成する方法としては、特に制限はないが、硬化性樹脂組成物を調製し、必要に応じて、この硬化性樹脂組成物から溶剤を除去した後、基材上に溶融押し出しする方法や、基材上に硬化性樹脂組成物を流延し硬化性樹脂組成物中の溶剤の少なくとも一部を除去し層を形成する方法が好ましく例示でき、基材上に硬化性樹脂組成物を流延し硬化性樹脂組成物中の溶剤の少なくとも一部を除去し層を形成する方法がより好ましく例示できる。また、その後、硬化性樹脂組成物の層に熱及び／又は光を付与し架橋させることが好ましい。

硬化性樹脂組成物は、例えば、架橋剤、バインダーポリマー、及び、任意成分として、光熱変換剤、香料、可塑剤を適当な溶媒に溶解させることによって製造できる。溶媒成分のほとんどは、レリーフ印刷版原版を製造する段階で除去する必要があるので、溶媒としては、揮発しやすい低分子アルコール、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等を用い、かつ温度を調整するなどして溶媒の全添加量をできるだけ少なく抑えることが好ましい。

印刷版原版Fにおける硬化樹脂の層の厚さは、0.05mm以上20mm以下が好ましく、0.5mm以上10mm以下がより好ましく、0.5mm以上7mm以下が更に好ましく、0.5mm以上3mm以下が特に好ましい。

また、印刷版原版Fの厚さは、0.1mm以上20mm以下が好ましく、0.5mm以上10mm以下がより好ましく、0.5mm以上7mm以下が更に好ましく、0.5mm以上3mm以下が特に好ましい。

[0026] また、印刷版原版Fは、硬化樹脂の層以外の層を有していてもよく、例えば、支持体層、接着層、保護層、スリップコート層、クッション層など、印刷版原版が有していてもよい公知の層が例示できる。なお、以下の説明においては、支持体層を単に「支持体」ともいう。

支持体に使用する素材は特に限定されないが、寸法安定性の高いものが好

ましく使用され、例えば、スチール、ステンレス、アルミニウムなどの金属、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PBT（ポリブチレンテレフタレート）、PAN（ポリアクリロニトリル）等のポリエステルやポリ塩化ビニルなどのプラスチック樹脂、スチレンーブタジエンゴムなどの合成ゴム、ガラスファイバーで補強されたエポキシ樹脂やフェノール樹脂などのプラスチック樹脂が挙げられる。支持体としては、PETフィルムやスチール基板が好ましく用いられる。これらの中でも、透明支持体であることが好ましく、PETフィルムであることがより好ましい。

接着層は、公知の接着剤により形成することができる。

接着剤としては、光硬化性接着剤であることが好ましく、水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物、水酸基を有しない（メタ）アクリレート化合物、及び、光重合開始剤を含有する光硬化性接着剤であることがより好ましく、水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物、水酸基を有しない（メタ）アクリレート化合物、及び、光重合開始剤のみからなる光硬化性接着剤であることがより好ましい。光硬化性接着剤としては、特開2011-173295号公報に記載のものを好適に用いることができる。

また、接着層に使用しうる材料、すなわち、接着剤としては、例えば、I. Skeist 編、「Handbook of Adhesives」、第2版（1977）に記載のものをを用いることができる。

保護層の材質は、特に制限はないが、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よい。

また、保護層の厚さは、25～500  $\mu\text{m}$ が好ましく、50～200  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

クッション層の材質については、特に制限はなく、公知の材料により形成すればよい。例えば、スポンジ等の弾性発泡樹脂が例示できる。

また、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、部分鹼化ポリビニルアルコール、ヒドロシキアルキルセルロース、アルキルセルロース、ポリアミド樹脂など、水に溶解又は分散可能で、粘着性の少ない樹脂を主成分とすることが好ましい。

[0027] <硬化性樹脂組成物の層>

本発明の製造方法に用いられる印刷版原版Fは、下記に示すレーザー彫刻用の硬化性樹脂組成物を硬化した層を有することが好ましい。なお、以下の説明では、レーザー彫刻用の硬化性樹脂組成物を、単に「樹脂組成物」ともいう。

また、レーザー彫刻用の硬化性樹脂組成物を硬化した層は、レーザー彫刻可能な層であり、また、本発明において「硬化層」または「記録層」ともいう。

本発明に用いることができる樹脂組成物は、バインダーポリマーを含有することが好ましく、バインダーポリマーと、光熱変換剤とを含有することがより好ましく、バインダーポリマーと、光熱変換剤と、架橋剤とを含有することが更に好ましい。

また、樹脂組成物は、可塑剤を含有してもよい。

以下、樹脂組成物の構成要素について説明する。

[0028] (架橋剤)

樹脂組成物は、記録層中に架橋構造を形成する観点から、これを形成するために、架橋剤を含有することが好ましい。

また、記録層は、架橋構造を有していることが好ましい。

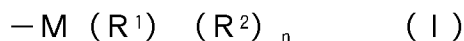
本発明に用いることができる架橋剤は、光や熱に起因した化学反応により高分子化して記録層を硬化可能であるものであれば特に限定されず用いることができる。特に、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物、アルコキシシリル基やハロゲン化シリル基等の反応性シリル基を有する反応性シラン化合物、反応性チタン化合物、反応性アルミニウム化合物等が好ましく用いられ、反応性シラン化合物がより好ましく用いられる。これらの化合物は、前

記バインダーと反応することにより記録層中に架橋構造を形成してもよく、又は、これらの化合物同士で反応することにより架橋構造を形成してもよく、これら両方の反応により架橋構造を形成してもよい。

なお、以下の説明では、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物を、単に「重合性化合物」ともいう。

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

[0029] 樹脂組成物は、下記式(1)で表される基を有する化合物を含有することが好ましい。なお、以下の説明では、下記式(1)で表される基を有する化合物を「化合物(1)」ともいう。



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

[0030] 式(1)中、 $M$ はSi、Ti又はAlを表す。これらの中でも $M$ はSi又はTiであることが好ましく、Siであることが更に好ましい。

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

[0031] 式(1)中、 $R^2$ は炭化水素基、 $OR^4$ 又はハロゲン原子を表す。炭化水素基

としては、炭素数1～30のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数2～30のアルケニル基、炭素数7～37のアラルキル等が例示される。 $R^4$ は上述した $R^3$ と同様であり、好ましい範囲も同様である。

$R^2$ としては、 $OR^4$ 又はハロゲン原子であることが好ましく、 $OR^4$ であることがより好ましい。

[0032]  $M$ が $S_i$ であるとき、 $n$ は2である。 $M$ が $S_i$ であるとき、複数存在する $R^2$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、特に限定されない。

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

$M$ が $A_1$ であるとき、 $n$ は1を表す。

[0033] なお、上記の化合物(1)は、ポリマーとの反応により上記式(1)で表される基をポリマーに導入するものでもよく、反応前から上記式(1)で表される基を有し、ポリマーに上記式(1)で表される基を導入するものでもよい。

[0034] また、本発明において、上記の化合物(1)として、シリカ粒子、酸化チタン粒子、酸化アルミニウム粒子等を使用することもできる。これらの粒子は、後述するポリマーと反応して、ポリマーに、上記式(1)で表される基を導入することができる。例えば、シリカ粒子と、後述するポリマーとが反応することにより、 $-SiOH$ が導入される。

その他、チタンカップリング剤としては、味の素ファインテクノ株式会社製プレナクト、マツモトファインケミカル株式会社製チタンテトライソプロポキシド、日本曹達株式会社製チタニウム- $i$ -プロポキシビス(アセチルアセトナト)チタンが例示され、アルミネート系カップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートが例示される。

[0035] 本発明において、上記の化合物(1)は1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明において、樹脂組成物に含まれる化合物(1)の含有量は、固形分換算で0.1～80重量%であることが好ましく、1～40重量%であるこ

とがより好ましく、5～30重量%であることが更に好ましい。

[0036] また、重合性化合物としては、エチレン性不飽和基を少なくとも1個、好ましくは2個以上、より好ましくは2～6個有する化合物の中から任意に選択することができる。

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

[0037] 以下、重合性化合物として用いられる、エチレン性不飽和基を分子内に1つ有する化合物である単官能モノマー、及び、エチレン性不飽和基を分子内に2個以上有する化合物である多官能モノマーについて説明する。

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

単官能モノマー及び多官能モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。

[0038] 本発明においては、重合性化合物として、彫刻感度向上の観点から、分子内に硫黄原子を有する化合物を用いることが好ましい。

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

[0039] 本発明における含硫黄多官能モノマー中の炭素－硫黄結合を含んだ官能基としては、スルフィド、ジスルフィド、スルホキシド、スルホニル、スルホンアミド、チオカルボニル、チオカルボン酸、ジチオカルボン酸、スルファミン酸、チオアミド、チオカルバメート、ジチオカルバメート、又はチオ尿

素を含む官能基が挙げられる。

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

[0040] また、含硫黄多官能モノマーの分子内に含まれる硫黄原子の数は1つ以上であれば特に制限はなく、目的に応じて、適宜選択することができるが、彫刻感度と塗布溶剤に対する溶解性のバランスの観点から、1個～10個が好ましく、1個～5個がより好ましく、1個～2個が更に好ましい。

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

[0041] 本発明における含硫黄多官能モノマーの分子量としては、形成される膜の柔軟性の観点から、120～3,000であることが好ましく、120～1,500であることがより好ましい。

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

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

[0042] 記録層においては、含硫黄多官能モノマーをはじめとする重合性化合物を用いることにより、膜物性、例えば、脆性、柔軟性などを調整することもできる。

また、樹脂組成物中の含硫黄多官能モノマーをはじめとする重合性化合物

の総含有量は、架橋膜の柔軟性や脆性の観点から、不揮発性成分に対して、10～60重量%が好ましく、15～45重量%の範囲がより好ましい。

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

[0043] (バインダーポリマー)

樹脂組成物は、バインダーポリマーを含有することが好ましい。なお、以下の説明では、バインダーポリマーを単に「バインダー」ともいう。

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

バインダーとしては、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ヒドロキシエチレン単位を含む親水性ポリマー、アクリル樹脂、アセタール樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ゴム、熱可塑性エラストマーなどから選択して用いることができる。

[0044] 例えば、レーザー彫刻感度の観点からは、露光又は加熱により熱分解する部分構造を含むポリマーが好ましい。このようなポリマーは、特開2008-163081号公報の段落0038に記載されているものが好ましく挙げられる。また、例えば、柔軟で可撓性を有する膜形成が目的とされる場合には、軟質樹脂や熱可塑性エラストマーが選択される。特開2008-163081号公報の段落0039～0040に詳述されている。さらに、樹脂組成物の調製の容易性、得られた印刷版における油性インクに対する耐性向上の観点から、親水性又は親アルコール性ポリマーを使用することが好ましい。親水性ポリマーとしては、特開2008-163081号公報の段落00

4 1 に詳述されているものを使用することができる。

[0045] 加えて、加熱や露光により硬化させ、強度を向上させる目的に使用する場合には、分子内に炭素－炭素不飽和結合をもつポリマーが好ましく用いられる。

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

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

[0046] バインダーとしては、水酸基（－OH）を有するポリマーを用いることが特に好ましい。なお、以下の説明では、水酸基を有するポリマーを「特定ポリマー」ともいう。特定ポリマーの骨格としては、特に限定されないが、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ヒドロキシエチレン単位を含む親水性ポリマー、ポリビニルアセタール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂が好ましい。

水酸基を有するアクリル樹脂の合成に用いられるアクリル単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類（メタ）ア

クリルアミド類であって分子内にヒドロキシル基を有するものが好ましい。このような単量体の具体例としては例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらと公知の（メタ）アクリル系モノマーやビニル系モノマーとを重合させた共重合体が好ましく用いることができる。

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

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

[0047] 特定ポリマーとしては、上記の化合物（I）と反応し得る原子及び／又は基を有するポリマーであることが好ましく、上記の化合物（I）と反応し得る原子及び／又は基を有するポリマーであり、水不溶、かつ、炭素数1～4のアルコールに可溶のバインダーポリマーであることがより好ましい。

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

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

[0048] また、上述のとおり、アルカリ性水溶液に対する溶解性の観点からは、バインダーとして、酸化反応によりカルボキシル基もしくは水酸基が発生する材料を用いることが好ましい。

このようなバインダーとしては、例えば、PVB（ポリビニルブチラール）、PVA（ポリビニルアルコール）、が挙げられ、主鎖に二重結合（C=C）を有する材料、例えば、ポリイソプレン、BL（ポリブタジエン）等がより好ましい。

[0049] 本発明に用いることができる特定ポリマーは、本発明において記録層を構成するレーザー彫刻用樹脂組成物の好ましい併用成分である、後述する700～1,300nmの波長の光を吸収可能な光熱変換剤と組み合わせた場合に、ガラス転移温度 $T_g$ が20℃以上のものとすることで、彫刻感度が向上するため、特に好ましい。このようなガラス転移温度を有するポリマーを、以下、非エラストマーと称する。すなわち、エラストマーとは、一般的に、ガラス転移温度が常温以下のポリマーであるとして学術的に定義されている。この点については、「科学大辞典 第2版、編者 国際科学振興財団、発行 丸善株式会社、P154」を参照できる。

従って、非エラストマーとはガラス転移温度が常温を超える温度であるポリマーを指す。特定ポリマーのガラス転移温度の上限には制限はないが、200℃以下であることが取り扱い性の観点から好ましく、25℃以上120℃以下であることがより好ましい。

[0050] ガラス転移温度が室温、すなわち、20℃以上のポリマーを用いる場合、特定ポリマーは常温ではガラス状態をとるが、このためゴム状態をとる場合に比較して、熱的な分子運動はかなり抑制された状態にある。レーザー彫刻においては、レーザー照射時に、赤外線レーザーが付与する熱に加え、所望により併用される光熱変換剤の機能により発生した熱が、周囲に存在する特定ポリマーに伝達され、これが熱分解、消散して、結果的に彫刻されて凹部が形成される。

特定ポリマーを用いた場合、特定ポリマーの熱的な分子運動が抑制された

状態の中に光熱変換剤が存在すると特定ポリマーへの熱伝達と熱分解が効果的に起こるものと考えられ、このような効果によって彫刻感度がさらに増大したものと推定される。

[0051] 本発明において好ましく用いられるバインダーの具体例を、以下に例示する。

[0052] (1) ポリビニルアセタール及びその誘導体

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

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

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

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

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

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

ポリビニルブチラール誘導体の例として、水酸基の少なくとも一部をカル

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

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

[0053] 以下、ポリビニルアセタールの特に好ましい例として、ポリビニルブチラール（PVB）及びその誘導体を挙げて説明するが、これに限定されない。

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

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

[0054] 上記ポリビニルアセタール及びその誘導体のほか、特定ポリマーとしては

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

[0055] 特定ポリマーの中でも、記録層としたときのリンス性及び耐刷性の観点でポリビニルブチラル及びその誘導体が特に好ましい。

特定ポリマーに含まれるヒドロキシル基の含有量は、いずれの態様のポリマーにおいても、 $0.1 \sim 15 \text{ mmol/g}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 7 \text{ mmol/g}$ であることがより好ましい。

樹脂組成物にはバインダーを1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

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

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

バインダーポリマーの含有量は、樹脂組成物の固形分全重量に対し、 $5 \sim 95$ 重量%が好ましく、 $15 \sim 80$ 重量%がより好ましく、 $20 \sim 65$ 重量%が更に好ましい。

バインダーポリマーの含有量を5重量%以上とすることで、得られた印刷版を印刷版として使用するに足る耐刷性が得られ、また、95重量%以下とすることで、他成分が不足することがなく、印刷版をフレキソ印刷版とした際においても印刷版として使用するに足る柔軟性を得ることができる。

## [0056] (溶剤)

本発明において、樹脂組成物を調製する際に用いる溶媒は、化合物(1)と特定ポリマーとの反応を速やかに進行させる観点で、主として非プロトン性の有機溶媒を用いることが好ましい。より具体的には、非プロトン性の有機溶媒／プロトン性有機溶媒＝100／0～50／50の重量比で用いることが好ましい。より好ましくは100／0～70／30、特に好ましくは100／0～90／10である。

非プロトン性の有機溶媒の好ましい具体例は、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシドである。

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

## [0057] (重合開始剤)

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

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

重合開始剤としては、光重合開始剤と熱重合開始剤とに大別することができる。

光重合開始剤としては、前述したものを好適に用いることができる。

[0058] 本発明では、架橋度を向上させる観点から、熱重合開始剤が好ましく用いられる。熱重合開始剤としては、有機過酸化物及びアゾ系化合物が好ましく用いられ、有機過酸化物がより好ましく用いられる。特に、以下に示す化

物が好ましい。

[0059] 本発明に用いることができるラジカル重合開始剤として、好ましい有機過酸化物としては、3, 3' 4, 4' -テトラ (t -ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ (t -アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ (t -ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ (t -オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ (t -オクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' 4, 4' -テトラ (p -イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、ジ- t -ブチルジパーオキシイソフタレート、t -ブチルパーオキシベンゾエートなどの過酸化エステル系が好ましい。

[0060] 本発明に用いることができるラジカル重合開始剤として、好ましいアゾ系化合物としては、2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' -アゾビスプロピオニトリル、1, 1' -アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2' -アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、2, 2' -アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2' -アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、4, 4' -アゾビス (4-シアノ吉草酸)、2, 2' -アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2' -アゾビス (2-メチルプロピオンアミドオキシム)、2, 2' -アゾビス [2- (2-イミダゾリン-2-イル) プロパン]、2, 2' -アゾビス {2-メチル-N- [1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) -2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド}、2, 2' -アゾビス [2-メチル-N- (2-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、2, 2' -アゾビス (N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2' -アゾビス (N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2' -アゾビス [N- (2-プロペニル) -2-メチルプロピオンアミド]、2, 2' -アゾビス (2, 4, 4-トリメチルペンタン) 等を挙げることができる。

[0061] 本発明における重合開始剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を

併用することも可能である。

重合開始剤は、樹脂組成物の全固形分に対し、好ましくは0.01～10重量%、より好ましくは0.1～3重量%の割合で添加することができる。

[0062] (光熱変換剤)

樹脂組成物は、光熱変換剤を含有することが好ましい。

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

[0063] 波長700nm～1,300nmの赤外線を発するレーザー、例えば、YAGレーザー、半導体レーザー、ファイバーレーザー、面発光レーザー等を光源としてレーザー彫刻に用いる場合には、本発明における記録層は、700nm～1,300nmの波長の光を吸収可能な光熱変換剤を含有することが好ましい。

本発明における光熱変換剤としては、種々の染料及び／又は顔料が用いられる。

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

また、光熱変換剤は、顔料であることが好ましい。

[0064] 光熱変換剤のうち、染料としては、市販の染料及び例えば、有機合成化学協会編集、「染料便覧」、昭和45年刊等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、700nm～1,300nmに極大吸収波長を有するものが挙げられ、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノロン染料、アントラキノロン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、ジインモニウム化合物、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。特に、ヘプタメチンシアニン色素等のシアニン系色素、ペンタメチンオキソノール色素等のオキソノール系色素、フタロシアニン系色

素が好ましく用いられる。例えば、特開 2008-63554 号公報の段落 0124~0137 に記載の染料を挙げることができる。

[0065] 本発明において使用される光熱変換剤のうち、顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧や、日本顔料技術協会編、「最新顔料便覧」、1977 年刊や、CMC 出版、「最新顔料応用技術」、1986 年刊や、CMC 出版、「印刷インキ技術」、1984 年刊に記載されている顔料が利用できる。

[0066] 顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノ系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち、好ましいものはカーボンブラックである。

[0067] カーボンブラックは、組成物中における分散性などが安定である限り、ASTM による分類のほか、例えば、カラー用、ゴム用、乾電池用などの用途の如何に拘らずいずれも使用可能である。カーボンブラックには、例えば、ファーンズブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、アセチレンブラックなどが含まれる。なお、カーボンブラックなどの黒色着色剤は、分散を容易にするため、必要に応じて分散剤を用い、予めニトロセルロースやなどに分散させたカラーチップやカラーペーストとして使用することができ、このようなチップやペーストは市販品として容易に入手できる。

本発明においては、比較的低い比表面積及び比較的低い DBP 吸収を有するカーボンブラックや比表面積の大きい微細化されたカーボンブラックまでを使用することも可能である。好適なカーボンブラックの例は、Print

ex（登録商標）U、Printex（登録商標）A、又はSpezial  
schwarz（登録商標）4（Degussa社製）を含む。

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

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

[0068] 記録層、又は、樹脂組成物における光熱変換剤の含有量は、その分子固有の分子吸光係数の大きさにより大きく異なるが、樹脂組成物又は記録層の固形分全重量の $0.01 \sim 20$ 重量%の範囲が好ましく、 $0.05 \sim 10$ 重量%の範囲がより好ましく、 $0.1 \sim 5$ 重量%の範囲が特に好ましい。

[0069] （可塑剤）

また、本発明に用いられるレーザー彫刻用印刷版原版の記録層、および、樹脂組成物は、可塑剤を含有することが好ましい。

可塑剤は、樹脂組成物により形成された膜を柔軟化する作用を有するものであり、可塑剤を添加することにより、作製した印刷版の膜の柔軟性が要求される印刷、例えば、軟包装媒体への印刷等の種々の用途に用いることができる。

[0070] ここで、可塑剤を添加した場合には、レーザー彫刻を行った際に発生する分解生成物は、液状の粘調物となる。

このような粘調物を、従来の活性炭フィルターやゼオライトを表面に付着させたフィルターを用いて捕集を行うと、これらのフィルターを短時間で劣化されてしまう。

これに対して、本発明の製造方法では、発生した分解生成物をアルカリ性水溶液に接触させる。これにより、分解生成物を水溶液中に溶解あるいは微分散させることができ、液状の粘調物であっても、容易に捕集することができるので、好適に用いることができる。

[0071] 可塑剤は、ポリマーに対して相溶性のよいものである必要がある。

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

[0072] （その他の添加剤）

樹脂組成物、及び、レーザー彫刻用印刷版原版の記録層は、上述したもの以外に、公知の添加剤を含有していてもよい。

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

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

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

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

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

[0073] 〔印刷版〕

作製した印刷版が有するレリーフ層、すなわち、硬化層の厚さは、耐磨耗性やインキ転移性のような種々の印刷適性を満たす観点からは、0.05 mm以上10 mm以下が好ましく、0.05 mm以上7 mm以下がより好ましく、0.05 mm以上3 mm以下が特に好ましい。

[0074] また、作製した印刷版が有するレリーフ層のショアA硬度は、50°以上90°以下であることが好ましい。レリーフ層のショアA硬度が50°以上であると、彫刻により形成された微細な網点が凸版印刷機の強い印圧を受けても倒れてつぶれることがなく、正常な印刷ができる。また、レリーフ層のショアA硬度が90°以下であると、印圧がキスタッチのフレキソ印刷でもベタ部での印刷かすれを防止することができる。

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

また、本発明の製造方法で作製した印刷版は、フレキソ印刷機による水性インキでの印刷に特に好適であるが、凸版用印刷機による水性インキ及びUVインキ、いずれのインキを用いた場合でも、印刷が可能であり、また、フレキソ印刷機によるUVインキでの印刷も可能である。

[0075] [捕集工程S102]

捕集工程S102は、レーザー彫刻工程S100でレーザー彫刻を行う際に発生する分解生成物を捕集する工程であり、発生した分解生成物を吸引して収集する吸引工程S104と、収集した分解生成物をアルカリ性水溶液に接触させて処理する処理工程S106とを有する。

[0076] [吸引工程S104]

吸引工程S104は、レーザー彫刻工程S100において発生する分解生成物を吸引して収集し、処理工程S106に供する工程である。

吸引工程S104における分解生成物の吸引・収集方法には、特に限定はなく、種々の公知の吸引方法が利用可能である。

[0077] 一例として、図2に示すレーザー彫刻機110においては、露光ヘッド114の近傍に、露光ヘッド114から出射されるレーザーの光路を挟むように、吹付ノズル116および吸込フード118が配置されている。

[0078] 吹付ノズル116が、レーザー彫刻時に露光ヘッド114から出射されるレーザー光の光軸と直交する方向にエアを吹き付け、エアフローによりレーザー彫刻時に印刷版原版Fから発生するガス、アブレーションカス、粉塵等の分解生成物を吹き飛ばす。

一方、吸込フード118は、エアフローにより吹き飛ばされた分解生成物を、吹付ノズル116から吹き付けられたエアとともに吸引する。吸込フード118は、配管120を介して集塵機100に接続されており、吸引した分解生成物を含む排ガスを集塵機100の処理装置10に供給する。

[0079] なお、吸込フード118の吸引量は、吹付ノズル116からのエアの供給量よりも大きく、数倍であるのが好ましい。

また、吹付ノズル116は、レーザー光の光軸と直交する方向にエアを吹き付けるようにしているが、これに限らず、印刷版原版Fのレーザー光の露光点に向けてエアを吹き付けるようにしてもよい。

[0080] [処理工程S106]

処理工程S106は、吸引工程S104で吸引・収集された排ガスをアルカリ性水溶液に接触させることにより、分解生成物を捕集する工程である。

上述したように、レーザー彫刻を行った際に印刷版原版Fから発生する分解生成物をアルカリ性水溶液に接触させることにより、分解生成物を水溶液中に溶解あるいは微分散させて、分解生成物を容易に捕集することができる。また、水溶液に接触させることにより、ガス成分も捕集することができるので、分解生成物のガス成分と、粘調物、すなわち、固形物とを一度に効率的に捕集することができる。

[0081] 分解生成物とアルカリ性水溶液とを接触させる方法については、特に限定はなく、いわゆるスクラバーといわれる排ガス洗浄装置を用いて行うことができ、充填剤にスプレーノズルを用いてアルカリ性水溶液を噴霧し、吸入し

た排ガスから分解生成物を除去する方式や、単にスプレーノズルを用いてアルカリ性水溶液を噴霧する方式や、アルカリ性水溶液中のノズルから液と共に排ガスを吸引して混合し、その気液界面で分解生成物を吸着する方式や、穴の開いた右ひねりと左ひねりのらせん状の羽根が配置されたダクト内にスプレーノズルを用いてアルカリ性水溶液を噴霧する方式等が利用可能である。

[0082] このような処理工程 S 1 0 6 を実施する処理装置の一例を、図 3 に示す。

図 3 に示す処理装置 1 0 は、中空のスクラバー塔 1 2 と、スクラバー塔 1 2 の鉛直下方に配置される循環タンク 1 4 と、スクラバー塔 1 2 の下部側面に配置されるガス入口 1 6 と、循環タンク 1 4 の鉛直上方の、スクラバー塔 1 2 内に配置されるシャワーノズル 1 8 と、循環タンク 1 4 とシャワーノズル 1 8 とを接続する配管に配置されるポンプ 2 0 と、ガス入口 1 6 の上方の、シャワーノズル 1 8 と循環タンク 1 4 との間の空間に配置される 2 つの充填剤 2 2 と、スクラバー塔 1 2 の上部に配置されるガス出口 2 4 とを有する。充填剤 2 2 は、セラミックス、金属、ゴム、熱可塑性樹脂等の多孔質体である。

[0083] 処理装置 1 0 は、配管 1 2 0 に接続されるガス入口 1 6 から供給される排ガスをスクラバー塔 1 2 上部のガス出口 2 4 を介して集塵機本体 1 0 4 により吸引し、スクラバー塔 1 2 内を上昇させる。また、処理装置 1 0 は、スクラバー塔 1 2 の上部のシャワーノズル 1 8 から、充填剤 2 2 に対してアルカリ性水溶液を散布する。散布されたアルカリ性水溶液は、充填剤 2 2 に滞留し、スクラバー塔 1 2 内を上昇する排ガスと接触する。また、充填剤 2 2 から落下したアルカリ性水溶液は、スクラバー塔 1 2 下部に配置される循環タンク 1 4 内に溜まり、ポンプ 2 0 により再びシャワーノズル 1 8 に循環される。

このように、処理装置 1 0 では、充填剤 2 2 にシャワーノズル 1 8 を用いてアルカリ性水溶液を噴霧し、吸入した排ガスとアルカリ性水溶液を接触させることにより、レーザー彫刻の際に発生する分解生成物を捕集する。

分解生成物が除去された処理済ガスは、集塵機本体１０４に吸引され、必要に応じてさらに所定の処理を施された後に、配管１３０から排気される。

なお、集塵機本体１０４としては特に限定はなく、種々の公知の集塵機本体を用いることができる。

[0084] また、図４に、処理工程Ｓ１０６を実施する処理装置の他の一例を示す。

図４に示す処理装置４０は、ガス入口４２と、ガス入口４２近傍に、鉛直上下方向に延在して配置される案内板４６と、案内板４６の下端部に水平方向に配置されるノズル４８と、ノズル４８の出口側に、案内板４６に略平行に配置される案内板５０と、案内板５０の上方に配置される水切り板５２と、装置上方に配置されるガス出口５４とを有する。

また、処理装置４０の下部には、ノズル４８が浸漬される位置まで、アルカリ性水溶液が貯留されている。

[0085] 処理装置４０は、ガス入口４２から供給される排ガスをガス出口５４から吸引し、ガス入口４２から入った排ガスを案内板４６に沿って、ノズル４８へ導き、液面で狭められたノズル４８を高速で通過させることで、アルカリ性水溶液と共に巻き上げ、案内板４６と案内板５０との間の空間で渦流を形成させて気液混合させることで、排ガスをアルカリ性水溶液と接触させる。巻き上げられた多量の水溶液は、水切り板５２に衝突し落下する。案内板５０と水切り板５２の間を通過した処理済ガスは、ガス出口５４から排出される。

[0086] このように、処理装置４０では、アルカリ性水溶液中のノズルから液と共に排ガスを吸引して混合することにより、レーザー彫刻の際に発生する分解生成物を捕集する。

[0087] ここで、図４に示す処理装置４０においては、ノズル４８の入り口直前で、アルカリ性水溶液にキャビテーションを発生させることが好ましい。キャビテーションを発生させる方法としては、従来公知の超音波発生装置を用いることができる。

キャビテーションを発生させることで、ノズル４８を通過した際の排ガス

の気泡サイズを小さくすることができる。そのため、排ガスとアルカリ性水溶液との接触面積を増加させることができ、分解生成物（固形物、ガス）の捕集効率を向上することができる。

[0088]     （アルカリ性水溶液）

処理工程 S 1 0 6 で用いられるアルカリ性水溶液は、pH が 9 以上であれば特に限定はなく、例えば、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、次亜塩素酸ナトリウム水溶液等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物などを用いることができる。

なお、分解生成物の捕集率の観点から、pH は、10 以上であるのが好ましく、12 以上であるのがより好ましい。

[0089]     また、アルカリ性水溶液には、界面活性剤および／または消泡剤が添加されていることが好ましい。

[0090]     （界面活性剤）

界面活性剤としては、特に限定はなく、種々の公知の界面活性剤が利用可能である。特に、界面活性剤として、ベタイン型、スルホベタイン型、アルキルベタイン型の両性界面活性剤を用いることが好ましい。

アルカリ性水溶液に、界面活性剤を含有させることにより、気泡が発生しやすくなるため、分解生成物とアルカリ性水溶液との接触面積を増加させることができ、分解生成物の固形物の捕集効率を向上することができる。

また、アルカリ性水溶液に界面活性剤を含有させることにより、溶解または微分散した分解生成物を微粒子の状態に保たせて、分散性を高めることができる。

図 3、4 に示す処理装置のようにアルカリ性水溶液は、循環させて利用するので、溶解した分解生成物がアルカリ性水溶液中で凝集し固形化すると、配管等に詰まって循環させることができなくなる等の問題が発生するおそれがある。従って、界面活性剤を添加し、分解生成物の分散性を高めることで、上記問題の発生を抑制して、アルカリ性水溶液を循環させて利用することができる。

[0091] (消泡剤)

消泡剤としては、特に限定はなく、種々の公知の消泡剤が利用可能である。特に、消泡剤として、シリコン系の消泡剤を用いることが好ましい。

界面活性剤を含有するアルカリ性水溶液に、消泡剤を含有させることにより、界面活性分子の秩序性を崩すことで、泡が壊れる。その結果、ガスとアルカリ性水溶液との接触面積が増加し、特に、ガス成分の捕集効率を向上させることができる。

[0092] なお、本発明においては、処理工程 S 1 0 6 によって処理された処理済のガスを、さらに他の集塵システムを用いて処理してもよい。

例えば、捕集方法として、燃焼法、湿式電気集塵法、遠心分離法、吸着法、サイクロン法、フィルター法、オゾン酸化法、生物脱臭法、プラズマ脱臭法、光触媒法などの公知の方法を用いて処理済のガスを処理してもよい。

## 実施例

[0093] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0094] <実施例 1>

[レーザー彫刻用印刷版原版]

まず、実施例 1 で用いたレーザー彫刻用印刷版原版 F について説明する。

(樹脂組成物)

攪拌羽及び冷却管をつけた 3 つ口フラスコ中に、バインダーポリマーとして、デンカブチラル# 3 0 0 0 - 2 : ポリビニルブチラル ( $M_w = 90,000$ 、電気化学工業株式会社製) を、固形分全重量に対し 73 重量%、および、溶剤として P G M E A を入れ、攪拌しながら 70℃ で 180 分間加熱しポリマーを溶解させた。

その後、多官能モノマーとして、H D D A : ヘキサンジオールジアクリレート (新中村化学工業株式会社製) を固形分全重量に対し 10 重量%、重合開始剤として、パーブチル Z : ｵｰブチルパーオキシベンゾエート (日油株式会社製) を固形分全重量に対し 2 重量%、光熱変換剤として、カーボンブ

ラック（商品名：＃４５Ｌ、三菱化学株式会社製）を固形分全重量に対し１５重量％それぞれ添加し、１０分撈拌した。この操作により、流動性のある樹脂層用塗布液を得た。以下、この樹脂層用塗布液を樹脂組成物Ａという。

[0095] （硬化層の成膜）

ＰＥＴ基板上に所定厚のスペーサー枠を設置し、上記により得られた樹脂組成物Ａを静かに流涎し、８０℃のオーブンで３時間、更に１２０℃で３時間加熱して溶剤を除去するとともに、樹脂組成物を熱架橋し、厚さ１．１４ｍｍである硬化層、すなわち、記録層を得た。

[0096] （支持体との貼り合せ）

成膜して得られた硬化層に、下記に記載の接着剤組成物を１２０μｍの厚さで塗設した後、０．２３ｍｍ厚のＰＥＴ支持体をニップローラにて張り合わせ、２０秒後にＰＥＴ支持体側からＵＶ露光機（アイグラフィック社製ＵＶ露光機ＥＣＳ－１５１Ｕ、メタルハライドランプ、１，５００ｍＪ／ｃｍ<sup>２</sup>、１４ｓｅｃ露光）にて露光量１，０００ｍＪ／ｃｍ<sup>２</sup>で接着剤を硬化させ、印刷版原版Ｆを作製した。

接着剤組成物としては、２－ヒドロキシプロピルアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製）５２質量部、トリメチロールプロパントリアクリレート（新中村化学工業株式会社製）４０質量部、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）８質量部を混合したものを用いた。

[0097] 〔レーザー彫刻工程〕

上記のレーザー彫刻用印刷版原版Ｆに対して、炭酸ガスレーザー彫刻機（商標：ＺＥＤ－ｍｉｎｉ－１０００、ＺＥＤ社製、出力２５００Ｗ炭酸ガスレーザー（コーヒレント社製）を搭載）を用いてレーザー彫刻を行った。彫刻は、彫刻深さ０．５０ｍｍとし、ピッチ設定：２，４００ＤＰＩの条件で、５ｍ<sup>２</sup>のベタ部分を彫刻した。

[0098] 〔吸引工程〕

レーザービームが照射されるレーザー彫刻部には空気が吹き付けられ、レ

レーザー彫刻部で発生する分解生成物は、炭酸ガスレーザー彫刻機の外に吸引により排出される。排気ガスの流量は、毎分2立方メートルであった。

[0099]      〔処理工程〕

以下に示すアルカリ性水溶液を50リットルのポリ容器に入れ、管の外径が70mmのパイプを液中に挿入し、このパイプを通じて、吸引工程で吸引した分解生成物をアルカリ性水溶液と接触させて、レーザー彫刻で発生する分解生成物を捕集した。

[0100]      (アルカリ性水溶液)

アルカリ性水溶液は、純水に水酸化ナトリウム(NaOH、和光純薬工業株式会社製)を添加し、pH9の水酸化ナトリウム水溶液とした。

[0101]      〔固形物の捕集率〕

上記のようにして捕集した分解生成物について、粘調物、すなわち、固形物の捕集率を評価した。

具体的には、50mLナスフラスコに、処理工程後のアルカリ性水溶液20mLを測りとり、フラスコを液体窒素の中に浸した。液が十分に凍結した後、0.3 Torr、12hの条件で凍結乾燥を行い、溶媒成分を揮散させた。凍結乾燥後のフラスコの重量から、予め測定していた風袋の重量を引くことで、乾固した固形物の重さを得た。

固形物捕集率は、5.0m<sup>2</sup>彫刻した際の、100%捕集時の固形物量から算出した。

固形物捕集率の評価は、AA:80%以上、A:50%以上、80%未満、B:30%以上、50%未満、C:30%未満、として評価した。その結果、評価はAであった。

[0102]      〔ガスの捕集率〕

処理工程の前後で、ガス中に含まれるアセトアルデヒド濃度を定量し、ガス捕集率を算出した。

処理工程の前後それぞれにおいて、シリンジを用いてサンプルガス1Lを誘導体カートリッジ(Sep-pak DNP-Silica Plus Short Catridge)に通じ

、ガス成分を吸着した。カートリッジにアセトニトリル（和光純薬工業株式会社製）を通じ成分を溶出させた後、メスアップした試料を測定サンプルとし、高速液体クロマトグラフ（株式会社島津製作所製）を用いてアルデヒド濃度を測定した。

ガス捕集率の評価は、（処理工程後のアルデヒド濃度／処理工程前のアルデヒド濃度）が、

AA：20%未満、A：20%以上、50%未満、B：50%以上、70%未満、C：70%以上、として評価した。その結果、評価はAであった。

[0103]     〔分散性〕

処理工程後の液500mLをポリ容器に採取し、経時での液状態から分散性を評価した。

分散性の評価は、サンプル採取から、AA：5日後も沈降無し、A：3日以上、5日未満で一部沈降、B：1日以上、3日未満で一部沈降、C：1日未満で一部沈降、として評価した。その結果、評価はBであった。

[0104] <実施例2>

レーザー彫刻を行うレーザー彫刻用印刷版原版Fの材料である樹脂組成物を以下に記載する樹脂組成物Bに変更した以外は、実施例1と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率はA、ガス捕集率はA、分散性はBであった。

[0105]     （樹脂組成物B）

攪拌羽及び冷却管をつけた3つ口フラスコ中に、バインダーポリマーとして、UBE POL BR150：ポリブタジエン（宇部興産株式会社製）を、固形分全重量に対し73重量%、および、溶剤として、n-ヘプタンを入れ、攪拌しながら70℃で180分間加熱しポリマーを溶解させた。

その後、多官能モノマーとして、HDDA：ヘキサジオールジアクリレート（新中村化学工業株式会社製）を固形分全重量に対し10重量%、重合開始剤として、パーブチルZ：t-ブチルパーオキシベンゾエート（日油株式会社製）を固形分全重量に対し2重量%、光熱変換剤として、カーボンブ

ラック（商品名：＃４５Ｌ、三菱化学株式会社製）を固形分全重量に対し１５重量％それぞれ添加し、１０分撹拌した。この操作により、流動性のある樹脂層用塗布液である樹脂組成物Ｂを得た。

[0106] ＜実施例３＞

レーザー彫刻を行うレーザー彫刻用印刷版原版Ｆの材料である樹脂組成物を以下に記載する樹脂組成物Ｃに変更した以外は、実施例１と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率はＢ、ガス捕集率はＡ、分散性はＢであった。

[0107] （樹脂組成物Ｃ）

撹拌羽及び冷却管をつけた３つ口フラスコ中に、バインダーポリマーとして、Ｄ－１１０２：ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレン（クレイトンポリマー・ジャパン株式会社製）を固形分全重量に対し７３重量％、および、溶剤として、シクロヘキサノンを入れ、撹拌しながら７０℃で１８０分間加熱しポリマーを溶解させた。

その後、多官能モノマーとして、ＨＤＤＡ：ヘキサンジオールジアクリレート（新中村化学工業株式会社製）を固形分全重量に対し１０重量％、重合開始剤として、パーブチルＺ：ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート（日油株式会社製）を固形分全重量に対し２重量％、光熱変換剤として、カーボンブラック（商品名：＃４５Ｌ、三菱化学株式会社製）を固形分全重量に対し１５重量％それぞれ添加し、１０分撹拌した。この操作により、流動性のある樹脂層用塗布液である樹脂組成物Ｃを得た。

[0108] ＜実施例４＞

水酸化ナトリウムの含有量を変更し、アルカリ性水溶液のｐＨを１０とした以外は、実施例１と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率はＡ、ガス捕集率はＡ、分散性はＢであった。

[0109] ＜実施例５＞

水酸化ナトリウムの含有量を変更し、アルカリ性水溶液のｐＨを１２とし

た以外は、実施例 1 と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率は A A、ガス捕集率は A、分散性は B であった。

[0110] <実施例 6>

水酸化ナトリウムの含有量を変更し、アルカリ性水溶液の pH を 12 とした以外は、実施例 2 と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率は A A、ガス捕集率は A、分散性は B であった。

[0111] <実施例 7>

水酸化ナトリウムの含有量を変更し、アルカリ性水溶液の pH を 12 とした以外は、実施例 3 と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率は B、ガス捕集率は A、分散性は B であった。

[0112] <実施例 8>

水酸化ナトリウムの含有量を変更し、アルカリ性水溶液の pH を 14 とした以外は、実施例 1 と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率は A A、ガス捕集率は A、分散性は B であった。

[0113] <実施例 9>

アルカリ性水溶液の種類を変更した以外は、実施例 5 と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率は A A、ガス捕集率は A、分散性は B であった。

[0114] (アルカリ性水溶液)

アルカリ性水溶液は、純水に水酸化カリウム (KOH、和光純薬工業株式会社製) を添加し、pH 12 の水酸化カリウム水溶液とした。

[0115] <実施例 10>

アルカリ性水溶液の種類を変更した以外は、実施例 5 と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の

結果、固形物捕集率はA A、ガス捕集率はA、分散性はBであった。

[0116] (アルカリ性水溶液)

アルカリ性水溶液は、純水に次亜塩素酸ナトリウム (NaClO、和光純薬工業株式会社製) を1重量%添加した。pHは12とした。

[0117] <実施例11>

さらに、界面活性剤：ソフタゾリンLPB-R (川研ファインケミカル株式会社製) を10重量%添加した以外は、実施例5と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率はA A、ガス捕集率はB、分散性はAであった。

[0118] <実施例12>

さらに、界面活性剤：ソフタゾリンLPB-R (川研ファインケミカル株式会社製) を30重量%添加した以外は、実施例5と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率はA A、ガス捕集率はB、分散性はA Aであった。

[0119] <実施例13>

さらに、消泡剤：TSA739 (株式会社タナック製) を1重量%添加した以外は、実施例5と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率はA A、ガス捕集率はA、分散性はBであった。

[0120] <実施例14>

さらに、界面活性剤：ソフタゾリンLPB-R (川研ファインケミカル株式会社製) を30重量%、消泡剤：TSA739 (株式会社タナック製) を1重量%添加した以外は、実施例5と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率はA A、ガス捕集率はA A、分散性はA Aであった。

[0121] <実施例15>

処理工程中に、超音波発生装置 (ブランソン製 投げ込み型超音波振動子、40kHz) を用いて、ポリ容器内のアルカリ性水溶液を加振してキャビ

テーションを発生させた以外は、実施例 5 と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率は A A、ガス捕集率は A A、分散性は B であった。

[0122] <実施例 1 6>

処理工程中に、超音波発生装置（ブランソン製 投げ込み型超音波振動子、40 kHz）を用いて、ポリ容器内のアルカリ性水溶液を加振してキャビテーションを発生させた以外は、実施例 1 2 と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率は A A、ガス捕集率は A A、分散性は A A であった。

[0123] <比較例 1>

処理工程において、アルカリ性水溶液に代えて pH 7 の水を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率は C、ガス捕集率は A、分散性は B であった。

[0124] <比較例 2>

水酸化ナトリウムの含有量を変更し、アルカリ性水溶液の pH を 8 とした以外は、実施例 1 と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率は C、ガス捕集率は A、分散性は B であった。

[0125] <比較例 3>

処理工程において、水酸化ナトリウム水溶液に代えて pH 8 のマイクロゲル水溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率は C、ガス捕集率は A、分散性は B であった。

なお、マイクロゲル水溶液は、マイクロゲル（株式会社カルモア製）を純水で 5 倍に希釈したものをを用いた。

[0126] <比較例 4>

処理工程において、アルカリ性水溶液に代えて、pH 3 の塩酸を用いた以

外は、実施例 1 と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率は C、ガス捕集率は A、分散性は B であった。

なお、塩酸は、純水に、HCl（和光純薬工業株式会社製）を添加し、所定の pH にした。

[0127] <比較例 5>

処理工程において、アルカリ性水溶液に代えて、pH 1 の塩酸を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率は C、ガス捕集率は A、分散性は B であった。

なお、塩酸は、純水に、HCl（和光純薬工業株式会社製）を添加し、所定の pH にした。

[0128] <比較例 6>

処理工程において、アルカリ性水溶液に代えて、エタノール（EtOH、和光純薬工業株式会社製）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率は C、ガス捕集率は C、分散性は C であった。

[0129] <比較例 7>

処理工程において、アルカリ性水溶液に代えて、エタノール（EtOH、和光純薬工業株式会社製）を用いた以外は、実施例 2 と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率は C、ガス捕集率は C、分散性は C であった。

[0130] <比較例 8>

処理工程において、アルカリ性水溶液に代えて、エタノール（EtOH、和光純薬工業株式会社製）を用いた以外は、実施例 3 と同様にして、レーザー彫刻印刷版の製造を行い、捕集率および分散性の評価を行った。評価の結果、固形物捕集率は C、ガス捕集率は C、分散性は C であった。

各実施例および比較例の評価結果を表 1 に示す。

[0131] [表1]

|        | 原版  | 装置<br>超音波 | 液                |    |         |        | 捕集率 |    | 分散性 |
|--------|-----|-----------|------------------|----|---------|--------|-----|----|-----|
|        |     |           | 主成分              | pH | 界面活性剤   | 消泡剤    | 固形物 | ガス |     |
| 実施例 1  | PVB | —         | NaOH aq          | 9  | —       | —      | A   | A  | B   |
| 実施例 2  | BL  | —         | NaOH aq          | 9  | —       | —      | A   | A  | B   |
| 実施例 3  | SBS | —         | NaOH aq          | 9  | —       | —      | B   | A  | B   |
| 実施例 4  | PVB | —         | NaOH aq          | 10 | —       | —      | A   | A  | B   |
| 実施例 5  | PVB | —         | NaOH aq          | 12 | —       | —      | AA  | A  | B   |
| 実施例 6  | BL  | —         | NaOH aq          | 12 | —       | —      | AA  | A  | B   |
| 実施例 7  | SBS | —         | NaOH aq          | 12 | —       | —      | B   | A  | B   |
| 実施例 8  | PVB | —         | NaOH aq          | 14 | —       | —      | AA  | A  | B   |
| 実施例 9  | PVB | —         | KOH aq           | 12 | —       | —      | AA  | A  | B   |
| 実施例 10 | PVB | —         | NaClO aq         | 12 | —       | —      | AA  | A  | B   |
| 実施例 11 | PVB | —         | NaOH aq          | 12 | 10wt. % | —      | AA  | B  | A   |
| 実施例 12 | PVB | —         | NaOH aq          | 12 | 30wt. % | —      | AA  | B  | AA  |
| 実施例 13 | PVB | —         | NaOH aq          | 12 | —       | 1wt. % | AA  | A  | B   |
| 実施例 14 | PVB | —         | NaOH aq          | 12 | 30wt. % | 1wt. % | AA  | AA | AA  |
| 実施例 15 | PVB | 40kHz     | NaOH aq          | 12 | —       | —      | AA  | AA | B   |
| 実施例 16 | PVB | 40kHz     | NaOH aq          | 12 | 30wt. % | —      | AA  | AA | AA  |
| 比較例 1  | PVB | —         | H <sub>2</sub> O | 7  | —       | —      | C   | A  | B   |
| 比較例 2  | PVB | —         | NaOH aq          | 8  | —       | —      | C   | A  | B   |
| 比較例 3  | PVB | —         | マイクロゲル           | 8  | —       | —      | C   | A  | B   |
| 比較例 4  | PVB | —         | HCl aq           | 3  | —       | —      | C   | A  | B   |
| 比較例 5  | PVB | —         | HCl aq           | 1  | —       | —      | C   | A  | B   |
| 比較例 6  | PVB | —         | EtOH             | —  | —       | —      | C   | C  | C   |
| 比較例 7  | BL  | —         | EtOH             | —  | —       | —      | C   | C  | C   |
| 比較例 8  | SBS | —         | EtOH             | —  | —       | —      | C   | C  | C   |

[0132] 第1表に示す結果から、レーザー彫刻において発生する分解生成物を、pHが9以上のアルカリ性水溶液に接触させて捕集する本発明の実施例1～16は、比較例1～8に対して、固形物の捕集率が向上することがわかる。

また、実施例1、4、5、8、9、10の比較から、アルカリ性水溶液のpHが高いほど固形物の捕集率が向上しており、pH10以上が好ましく、12以上がより好ましいことがわかる。

また、実施例1～3、5～7の比較から、ポリビニルブチラール、ポリブタジエン等の酸化反応によりカルボニル基が発生する材料をメインバインダーとする印刷版原版の場合に、固形物の捕集率が高くなり、より好適であることがわかる。

[0133] また、実施例5、11、12、14の比較から、アルカリ性水溶液に界面活性剤を添加することにより、分散性が向上することがわかる。

また、実施例12、14の比較から、アルカリ性水溶液に界面活性剤に加えて消泡剤を添加することにより、ガス捕集率が向上することがわかる。

また、実施例 5, 12, 15, 16 の比較から、アルカリ性水溶液にキャビテーションを発生させることにより、ガス捕集率が向上することがわかる。

以上の結果から本発明の効果は明らかである。

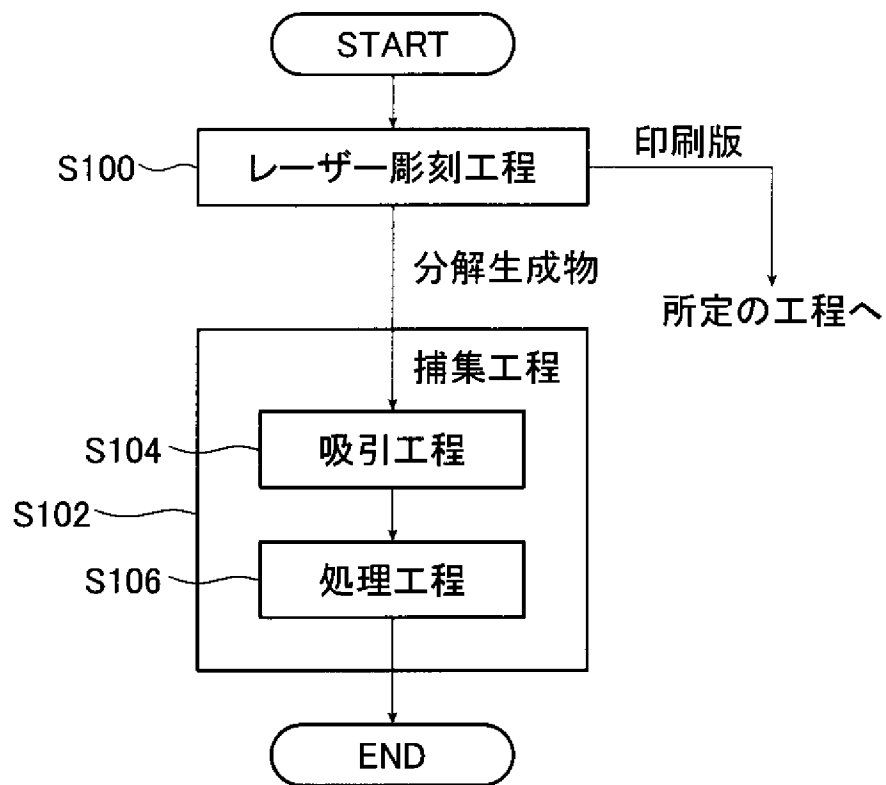
### 符号の説明

|        |         |         |
|--------|---------|---------|
| [0134] | 10、40   | 処理装置    |
|        | 12      | スクラバー塔  |
|        | 14      | 循環タンク   |
|        | 16、42   | ガス入口    |
|        | 18      | シャワーノズル |
|        | 20      | ポンプ     |
|        | 22      | 充填剤     |
|        | 24、54   | ガス出口    |
|        | 46、50   | 案内板     |
|        | 48      | ノズル     |
|        | 52      | 水切り板    |
|        | 100     | 集塵機     |
|        | 104     | 集塵機本体   |
|        | 110     | レーザー彫刻機 |
|        | 112     | ドラム     |
|        | 114     | 露光ヘッド   |
|        | 116     | 吹付ノズル   |
|        | 118     | 吸込フード   |
|        | 120、130 | 配管      |

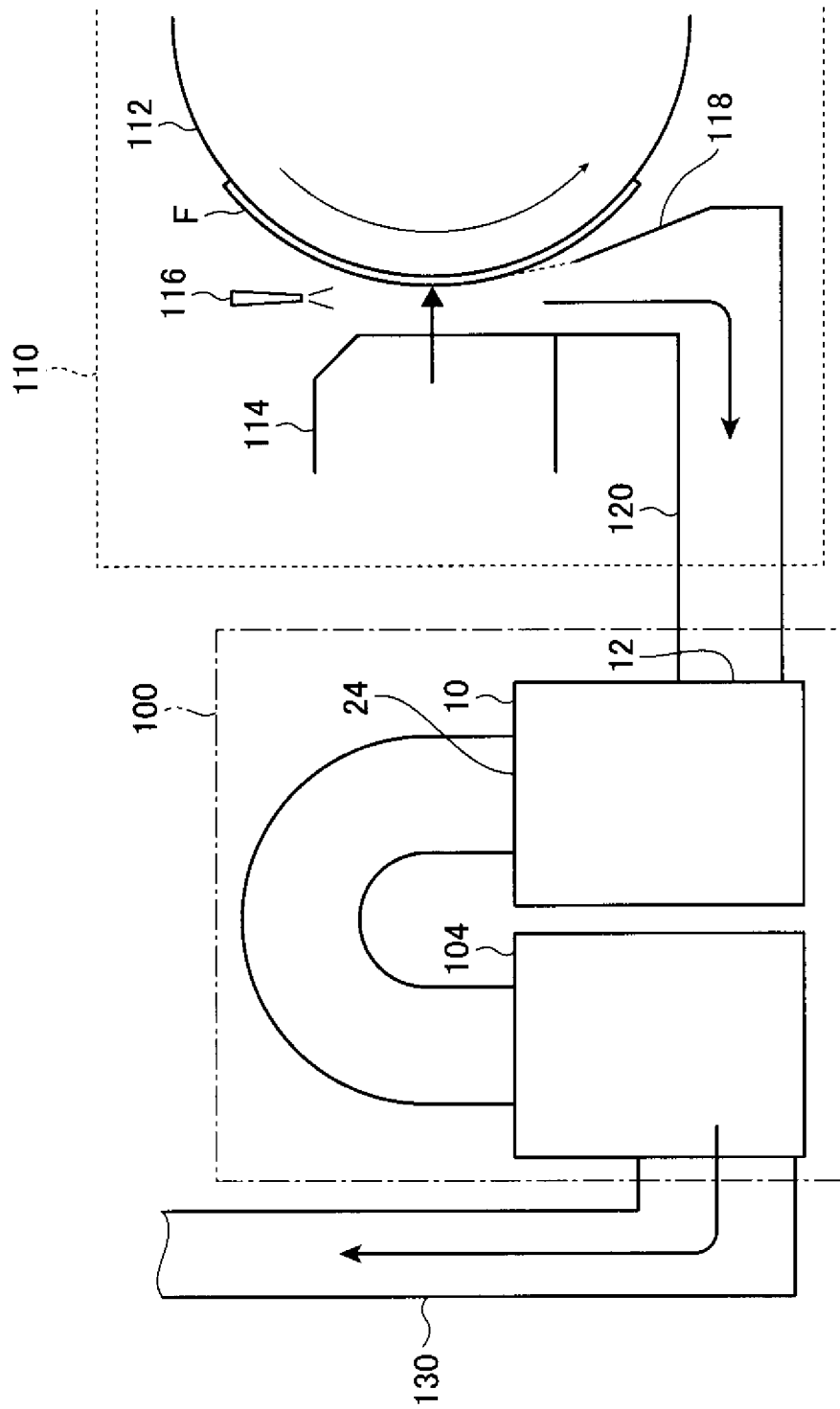
## 請求の範囲

- [請求項1] 1層以上の硬化層を有するレーザー彫刻用印刷版原版の前記硬化層をレーザー彫刻するレーザー彫刻工程と、
- 前記レーザー彫刻工程において発生する分解生成物を、pHが9以上のアルカリ性水溶液に接触させて捕集する捕集工程と、を有することを特徴とするレーザー彫刻印刷版の製造方法。
- [請求項2] 前記硬化層が、酸化反応によりカルボキシル基もしくは水酸基が発生する材料をバインダーとして含有するものである請求項1に記載のレーザー彫刻印刷版の製造方法。
- [請求項3] 前記アルカリ性水溶液が、界面活性剤を含有する請求項1または2に記載のレーザー彫刻印刷版の製造方法。
- [請求項4] 前記アルカリ性水溶液が、消泡剤を含有する請求項1～3のいずれか1項に記載のレーザー彫刻印刷版の製造方法。
- [請求項5] 前記捕集工程は、前記分解生成物と前記アルカリ性水溶液とを、ノズルを通過させて気液混合させることにより、前記分解生成物を捕集する請求項1～4のいずれか1項に記載のレーザー彫刻印刷版の製造方法。
- [請求項6] 前記捕集工程において、前記アルカリ性水溶液にキャビテーションを発生させる請求項5に記載のレーザー彫刻印刷版の製造方法。

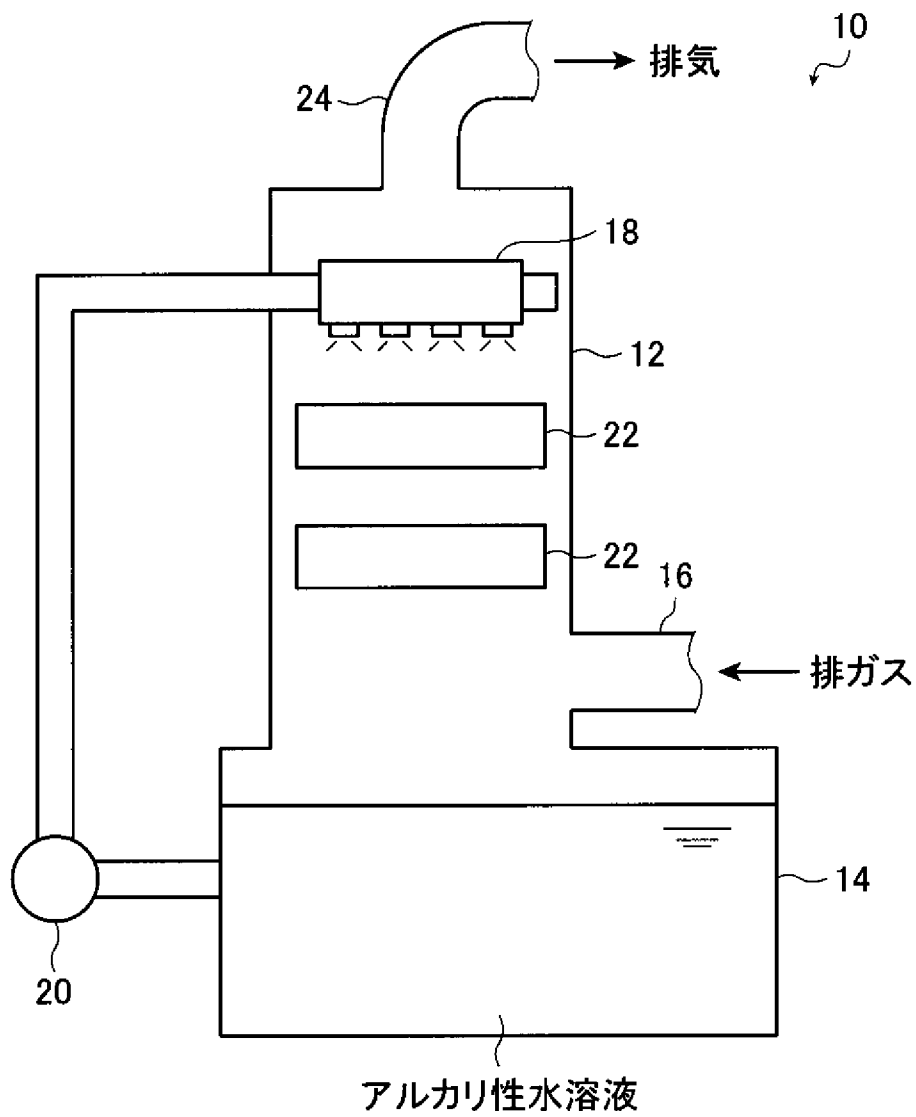
[図1]



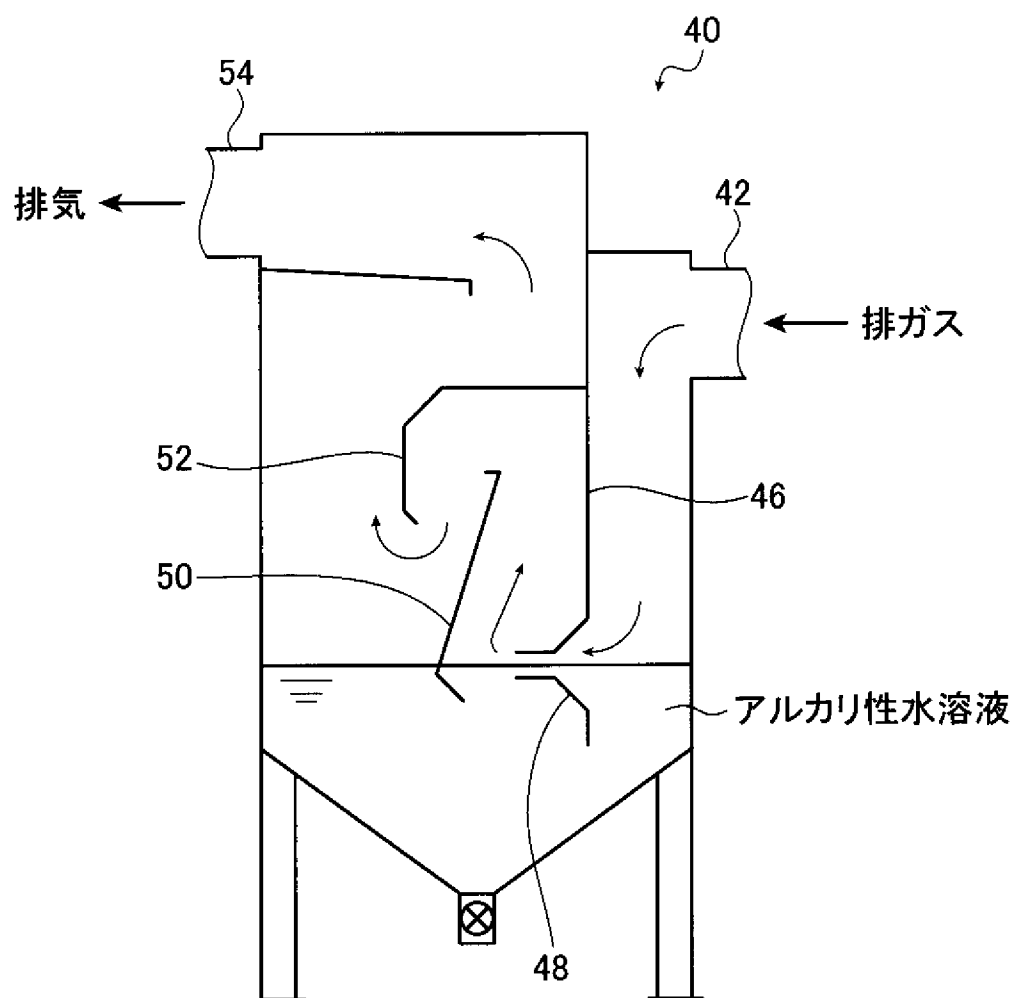
[図2]



[図3]



[図4]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065738

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41C1/05(2006.01)i, B41N1/12(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41C1/05, B41N1/12, G03F7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2012-200892 A (Fujifilm Corp.),<br>22 October 2012 (22.10.2012),<br>claims; paragraphs [0046] to [0058], [0154] to [0157]<br>(Family: none) | 1-3                   |
| X         | JP 2010-155435 A (Asahi Kasei E-materials Corp.),<br>15 July 2010 (15.07.2010),<br>claims; paragraph [0035]<br>(Family: none)                  | 1                     |
| A         | JP 2013-43408 A (Fujifilm Corp.),<br>04 March 2013 (04.03.2013),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)                                | 1-6                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 August, 2014 (20.08.14)

Date of mailing of the international search report  
02 September, 2014 (02.09.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B41C1/05(2006.01)i, B41N1/12(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B41C1/05, B41N1/12, G03F7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2014年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2014年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2014年 |

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

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                         | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2012-200892 A (富士フイルム株式会社) 2012.10.22, 特許請求の範囲, 【0046】-【0058】, 【0154】-【0157】 (ファミリーなし) | 1-3            |
| X               | JP 2010-155435 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2010.07.15, 特許請求の範囲, 【0035】 (ファミリーなし)                  | 1              |
| A               | JP 2013-43408 A (富士フイルム株式会社) 2013.03.04, 全文, 全図 (ファミリーなし)                                 | 1-6            |

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

## \* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

20.08.2014

国際調査報告の発送日

02.09.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

亀田 宏之

2P

9015

電話番号 03-3581-1101 内線 3261