

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-24940

(P2012-24940A)

(43) 公開日 平成24年2月9日(2012.2.9)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)
<b>B 4 1 C</b>	<b>1/05</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 C 1/05	2H084
<b>B 4 1 N</b>	<b>3/06</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 N 3/06	2H114
<b>B 4 1 N</b>	<b>1/12</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 N 1/12	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 39 頁)

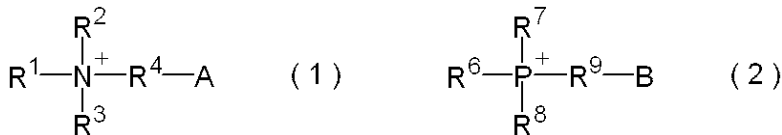
(21) 出願番号	特願2010-162894 (P2010-162894)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成22年7月20日 (2010.7.20)	(74) 代理人	100101719 弁理士 野口 恭弘
		(72) 発明者	長瀬 博幸 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	2H084 AA05 AA32 AA36 AE05 BB04 BB05 CC01 2H114 AA01 AA27 BA10 DA03 DA25 DA46 DA48 DA52 DA55 DA56 DA57 DA60 DA61 DA73 DA77 EA02 EA05 EA06 FA02 FA06 FA17 GA27

(54) 【発明の名称】 レリーフ印刷版の製版方法

(57) 【要約】

【課題】 彫刻時に発生する版上のカスの除去が短時間で可能になり、高精細小点の再現性に優れるレリーフ印刷版の製版方法を提供すること。

【解決手段】 レリーフ形成層を有するレリーフ印刷版原版を準備する準備工程、前記レリーフ印刷版原版をレーザー彫刻しレリーフ印刷版を得る彫刻工程、前記レリーフ印刷版におけるレーザー彫刻により発生した彫刻カスをリンス液で除去するリンス工程、及び、レリーフ印刷版を水により洗浄する水洗工程、をこの順で有し、前記リンス液が水溶液であり、かつ下記式(1)で表される化合物及び/又は下記式(2)で表される化合物を含み、前記リンス工程、及び/又は、前記水洗工程において、超音波処理を実施することを特徴とするレリーフ印刷版の製版方法。



【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

レリーフ形成層を有するレリーフ印刷版原版を準備する準備工程、  
前記レリーフ印刷版原版をレーザー彫刻しレリーフ印刷版を得る彫刻工程、  
前記レリーフ印刷版におけるレーザー彫刻により発生した彫刻カスをリンス液で除去するリンス工程、及び、

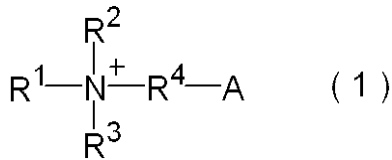
レリーフ印刷版を水により洗浄する水洗工程、をこの順で有し、

前記リンス液が水溶液であり、かつ下記式(1)で表される化合物及び/又は下記式(2)で表される化合物を含み、

前記リンス工程、及び/又は、前記水洗工程において、超音波処理を実施することを特徴とする

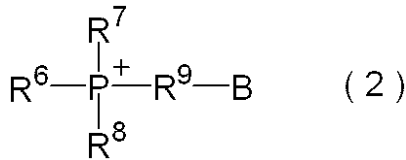
レリーフ印刷版の製版方法。

## 【化 1】



(式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、 $\text{R}^4$ は単結合、又は、二価の連結基を表し、 $\text{A}$ は $\text{PO}(\text{OR}^5)\text{O}^-$ 、 $\text{OPO}(\text{OR}^5)\text{O}^-$ 、 $\text{O}^-$ 、 $\text{COO}^-$ 、又は、 $\text{SO}_3^-$ を表し、 $\text{R}^5$ は、水素原子、又は、一価の有機基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のうち2つ以上の基が互いに結合し環を形成してもよい。)

## 【化 2】



(式(2)中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、 $\text{R}^9$ は単結合、又は、二価の連結基を表し、 $\text{B}$ は $\text{PO}(\text{OR}^{10})\text{O}^-$ 、 $\text{OPO}(\text{OR}^{10})\text{O}^-$ 、 $\text{O}^-$ 、 $\text{COO}^-$ 、又は、 $\text{SO}_3^-$ を表し、 $\text{R}^{10}$ は、水素原子、又は、一価の有機基を表し、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ のうち2つ以上の基が互いに結合し環を形成してもよい。)

## 【請求項 2】

前記式(1)で表される化合物及び式(2)で表される化合物の総含有量が、リンス液の全重量に対し、0.1~20重量%である、請求項1に記載のレリーフ印刷版の製版方法。

## 【請求項 3】

前記式(1)で表される化合物の $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ が、共にメチル基である、請求項1又は2に記載のレリーフ印刷版の製版方法。

## 【請求項 4】

前記レリーフ形成層が、光熱変換剤を含有する、請求項1~3のいずれか1項に記載のレリーフ印刷版の製版方法。

## 【請求項 5】

前記光熱変換剤が、カーボンブラックである、請求項4に記載のレリーフ印刷版の製版方法。

## 【請求項 6】

前記カーボンブラックが、ジブチルフタレート(DBP)吸油量が150ml/100g未満のカーボンブラックである、請求項5に記載のレリーフ印刷版の製版方法。

## 【請求項 7】

前記準備工程が、下記式(1)で表される基をポリマーに導入可能な化合物と、前記化

10

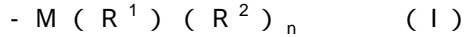
20

30

40

50

合物と反応しうる原子及び／又は基を有するポリマーとを含む樹脂組成物層を形成する工程と、光及び／又は熱により前記ポリマーと前記化合物とを反応させて架橋する工程と、をこの順で含む、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のレリーフ印刷版の製版方法。



(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。)

【請求項 8】

前記彫刻工程が、レリーフ印刷版原版を最大波長が $700 \sim 1,300 \text{ nm}$ のファイバー付き半導体レーザーを用いて走査露光により露光領域を彫刻する工程である、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のレリーフ印刷版の製版方法。

10

【請求項 9】

前記水洗工程において超音波処理を実施する、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のレリーフ印刷版の製版方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レリーフ印刷版の製版方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

支持体表面に積層された感光性樹脂層に凹凸を形成して印刷版を形成する方法としては、感光性組成物を用いて形成したレリーフ形成層に、原画フィルムを介して紫外光により露光し、画像部分を選択的に硬化させて、未硬化部を現像液により除去する方法、いわゆる「アナログ製版」がよく知られている。

【0003】

レリーフ印刷版は、凹凸を有するレリーフ層を有する凸版印刷版であり、このような凹凸を有するレリーフ層は、主成分として、例えば、合成ゴムのようなエラストマー性ポリマー、熱可塑性樹脂などの樹脂、あるいは、樹脂と可塑剤との混合物を含有する感光性組成物を含有するレリーフ形成層をパターンニングし、凹凸を形成することにより得られる。このようなレリーフ印刷版うち、軟質なレリーフ層を有するものをフレキシ版と称することがある。

30

【0004】

レリーフ印刷版をアナログ製版により作製する場合、一般に銀塩材料を用いた原画フィルムを必要とするため、原画フィルムの製造時間及びコストを要する。さらに、原画フィルムの現像に化学的な処理が必要で、かつ現像廃液の処理をも必要とすることから、さらに簡易な版の作製方法、例えば、原画フィルムを用いない方法、現像処理を必要としない方法などが検討されている。

【0005】

近年は、原画フィルムを必要とせず、走査露光によりレリーフ形成層の製版を行う方法が検討されている。

40

原画フィルムを必要としない手法として、レリーフ形成層上に画像マスクを形成可能なレーザー感応式のマスク層要素を設けたレリーフ印刷版原版が提案されている(例えば、特許文献 1、2 参照)。これらの原版の製版方法によれば、画像データに基づいたレーザー照射によりマスク層要素から原画フィルムと同様の機能を有する画像マスクが形成されるため、「マスクCTP方式」と称されており、原画フィルムは必要ではないが、その後の製版処理は、画像マスクを介して紫外光で露光し、未硬化部を現像除去する工程であり、現像処理を必要とする点でなお改良の余地がある。

【0006】

現像工程を必要としない製版方法として、レリーフ形成層をレーザーにより直接彫刻し

50

製版する、いわゆる「直彫りCTP方式」が多く提案されている。直彫りCTP方式は、文字通りレーザーで彫刻することにより、レリーフとなる凹凸を形成する方法で、原画フィルムを用いたレリーフ形成と異なり、自由にレリーフ形状を制御することができるという利点がある。このため、抜き文字の如き画像を形成する場合、その領域を他の領域よりも深く彫刻する、又は、微細網点画像では、印圧に対する抵抗を考慮し、ショルダーをつけた彫刻をする、なども可能である。

これまで直彫りCTP方式で用いられた版材に関して、版材の特性を決定するバインダーとして、疎水性のエラストマー（ゴム）を用いたもの（例えば、特許文献1～5参照）や、親水性のポリビニルアルコール誘導体を用いたもの（例えば、特許文献6参照）などが多数提案されている。

10

#### 【0007】

レリーフ形成層を構成するバインダーポリマーとして疎水性のポリマーやエラストマー（ゴム）を用いると、耐水性が良好であるため、印刷時の水性インキに対する耐性は高いが、疎水性バインダーポリマーを含有するレリーフ形成層をレーザー彫刻すると、彫刻で生じたカスは粘着性のある液状であり、水道水による簡便なリンス作業を困難にすることが多い。

彫刻後のカスのリンス性を向上させる技術として、レリーフ形成層に多孔質無機微粒子を含有させ、該粒子に液状カスを吸着させ、除去性を向上させる技術が提案されている（例えば、特許文献7参照）。

また、フォトリソグラフィ法により形成された凸版の微細なゴミを除去する方法として超音波を用いた方法が提案されている（特許文献8参照）。

20

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0008】

【特許文献1】米国特許第5798202号明細書

【特許文献2】特開2002-3665号公報

【特許文献3】特許第3438404号公報

【特許文献4】特開2004-262135号公報

【特許文献5】特開2001-121833号公報

【特許文献6】特開2006-2061号公報

30

【特許文献7】特開2004-174758号公報

【特許文献8】特開2007-168151号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

本発明の目的は、彫刻時に発生する版上のカスの除去が短時間で可能になり、高精細小点の再現性に優れたレリーフ印刷版の製版方法を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

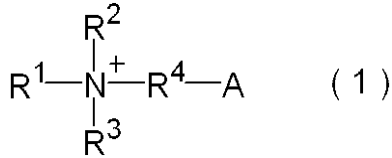
本発明の上記課題は以下の<1>に記載の手段により解決された。好ましい実施態様である<2>～<9>と共に以下に記載する。

40

<1>レリーフ形成層を有するレリーフ印刷版原版を準備する準備工程、前記レリーフ印刷版原版をレーザー彫刻しレリーフ印刷版を得る彫刻工程、前記レリーフ印刷版におけるレーザー彫刻により発生した彫刻カスをリンス液で除去するリンス工程、及び、レリーフ印刷版を水により洗浄する水洗工程、をこの順で有し、前記リンス液が水溶液であり、かつ下記式(1)で表される化合物及び/又は下記式(2)で表される化合物を含み、前記リンス工程、及び/又は、前記水洗工程において、超音波処理を実施することを特徴とするレリーフ印刷版の製版方法、

#### 【0011】

【化1】

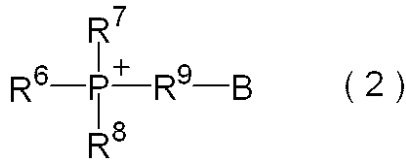


(式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、 $\text{R}^4$ は単結合、又は、二価の連結基を表し、 $\text{A}$ は $\text{PO}(\text{OR}^5)\text{O}^-$ 、 $\text{OPO}(\text{OR}^5)\text{O}^-$ 、 $\text{O}^-$ 、 $\text{COO}^-$ 、又は、 $\text{SO}_3^-$ を表し、 $\text{R}^5$ は、水素原子、又は、一価の有機基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のうち2つ以上の基が互いに結合し環を形成してもよい。)

10

【0012】

【化2】



(式(2)中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、 $\text{R}^9$ は単結合、又は、二価の連結基を表し、 $\text{B}$ は $\text{PO}(\text{OR}^{10})\text{O}^-$ 、 $\text{OPO}(\text{OR}^{10})\text{O}^-$ 、 $\text{O}^-$ 、 $\text{COO}^-$ 、又は、 $\text{SO}_3^-$ を表し、 $\text{R}^{10}$ は、水素原子、又は、一価の有機基を表し、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ のうち2つ以上の基が互いに結合し環を形成してもよい。)

20

【0013】

<2>前記式(1)で表される化合物及び式(2)で表される化合物の総含有量が、リンス液の全重量に対し、0.1~20重量%である、上記<1>に記載のレリーフ印刷版の製版方法、

<3>前記式(1)で表される化合物の $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ が、共にメチル基である、上記<1>又は<2>に記載のレリーフ印刷版の製版方法、

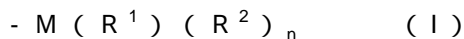
<4>前記レリーフ形成層が、光熱変換剤を含有する、上記<1>~<3>のいずれか1つに記載のレリーフ印刷版の製版方法、

<5>前記光熱変換剤が、カーボンブラックである、上記<4>に記載のレリーフ印刷版の製版方法、

30

<6>前記カーボンブラックが、ジブチルフタレート(DBP)吸油量が150ml/100g未満のカーボンブラックである、上記<5>に記載のレリーフ印刷版の製版方法、

<7>前記準備工程が、下記式(1)で表される基をポリマーに導入可能な化合物と、前記化合物と反応しうる原子及び/又は基を有するポリマーとを含む樹脂組成物層を形成する工程と、光及び/又は熱により前記ポリマーと前記化合物とを反応させて架橋する工程と、をこの順で含む、上記<1>~<6>のいずれか1つに記載のレリーフ印刷版の製版方法、



40

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

<8>前記彫刻工程が、レリーフ印刷版原版を最大波長が700~1,300nmのファイバー付き半導体レーザーを用いて走査露光により露光領域を彫刻する工程である、上記<1>~<7>のいずれか1つに記載のレリーフ印刷版の製版方法、

<9>前記水洗工程において超音波処理を実施する、上記<1>~<8>のいずれか1つに記載のレリーフ印刷版の製版方法。

50

【発明の効果】

## 【 0 0 1 4 】

本発明によれば、彫刻時に発生する版上のカスの除去が短時間で可能になり、高精細小点の再現性に優れたレリーフ印刷版の製版方法を提供することができた。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 5 】

以下、本発明を詳細に説明する。

## 【 0 0 1 6 】

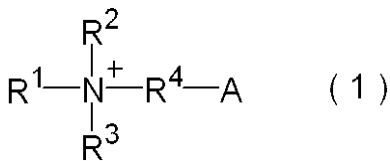
(レリーフ印刷版の製版方法)

本発明のレリーフ印刷版の製版方法は、レリーフ形成層を有するレリーフ印刷版原版を準備する準備工程、前記レリーフ印刷版原版をレーザー彫刻しレリーフ印刷版を得る彫刻工程、前記レリーフ印刷版におけるレーザー彫刻により発生した彫刻カスをリンス液で除去するリンス工程、及び、レリーフ印刷版を水により洗浄する水洗工程、をこの順で有し、前記リンス液が水溶液であり、かつ下記式(1)で表される化合物及び/又は下記式(2)で表される化合物を含み、前記リンス工程、及び/又は、前記水洗工程において、超音波処理を実施することを特徴とする。

10

## 【 0 0 1 7 】

## 【 化 3 】

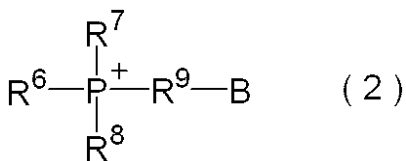


20

(式(1)中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、 $R^4$ は単結合、又は、二価の連結基を表し、 $A$ は $PO(OR^5)O^-$ 、 $OPO(OR^5)O^-$ 、 $O^-$ 、 $COO^-$ 、又は、 $SO_3^-$ を表し、 $R^5$ は、水素原子、又は、一価の有機基を表し、 $R^1 \sim R^3$ のうち2つ以上の基が互いに結合し環を形成してもよい。)

## 【 0 0 1 8 】

## 【 化 4 】



30

(式(2)中、 $R^6 \sim R^8$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、 $R^9$ は単結合、又は、二価の連結基を表し、 $B$ は $PO(OR^{10})O^-$ 、 $OPO(OR^{10})O^-$ 、 $O^-$ 、 $COO^-$ 、又は、 $SO_3^-$ を表し、 $R^{10}$ は、水素原子、又は、一価の有機基を表し、 $R^6 \sim R^8$ のうち2つ以上の基が互いに結合し環を形成してもよい。)

## 【 0 0 1 9 】

< リンス工程 >

本発明のレリーフ印刷版の製版方法は、前記彫刻工程において得られたレリーフ印刷版におけるレーザー彫刻により発生した彫刻カスをリンス液で除去するリンス工程を含み、前記リンス工程、及び/又は、前記水洗工程において、超音波処理を実施する。

40

彫刻された直後のレリーフ印刷版は、表面に彫刻カスが付着している。前記リンス工程においては、リンス液により前記彫刻カスの除去を行う。

前記リンス工程における彫刻カスの除去は、レリーフ印刷版の現像カスの付着している部分を少なくともリンス液に浸漬することにより行うことが好ましく、レリーフ印刷版全体をリンス液に浸漬することより行うことがより好ましい。

前記リンス工程におけるリンス液の使用量は、少なくとも版全体が液で覆われる量を使用することが好ましい。前記リンス液の使用量は、版によっても異なるが、 $10 \text{ cc/m}^2$ 以上であることが好ましく、 $50 \text{ cc/m}^2$ 以上であることがより好ましく、 $70 \text{ cc/m}^2$

50

$m^2$ 以上であることが更に好ましく、処理液量のコストの点から、 $70 \sim 500 \text{ cc} / m^2$ であることが特に好ましい。

#### 【0020】

##### 〔超音波処理〕

本発明のレリーフ印刷版の製版方法は、超音波処理を、前記リンス工程、及び/又は、前記水洗工程で行う。中でも、超音波処理を、前記リンス工程、又は、前記水洗工程で行うことが好ましい。

超音波処理は、リンス液槽中又は前記水洗工程で使用する水洗槽中に配置された超音波発信装置により行われることが好ましい。超音波発信装置をリンス液槽中又は水洗槽中に組み込んで使用することで、リンス時間又は水洗時間を短縮することができ、彫刻された小点部、細線部も擦り等により、折れたりすることがなくなり、所望の解像度、細線部の直線性が良化する。

超音波発信装置としては、振動を生起させるための超音波発信板を備えるものが好ましい。

超音波処理条件としては、画像部（硬化部）へのダメージ低減の観点からは、周波数が  $8 \text{ kHz}$  以上のものが好ましい。この条件により、優れた画質を達成しうる。

より具体的には、超音波処理における超音波の周波数は、 $8 \sim 1,000 \text{ kHz}$  の範囲が好ましく、 $10 \sim 900 \text{ kHz}$  の範囲がより好ましく、 $40 \sim 120 \text{ kHz}$  の範囲が特に好ましい。

超音波発信板を備えた超音波発信装置としては、市販品を使用することができ、例えば、BRANSON社から超音波洗浄用発振器として販売されているもの、（有）ハッケンから販売されているメガヘルツ発振器などを挙げることができる。

#### 【0021】

超音波処理においては、彫刻後のレリーフ印刷版表面に均一に超音波処理の効果を与える観点からは、超音波発信板とレリーフ印刷版表面との距離を、 $3 \sim 30 \text{ cm}$  の範囲であることが好ましく、 $5 \sim 20 \text{ cm}$  とすることがより好ましい。この範囲においては、均一な超音波の効果十分に付与することができ、リンスムラや水洗ムラの発生を抑制することができる。

超音波処理時間は、特に制限はなく、また、レリーフ印刷版の物性により適宜選択されるが、リンス液温度が  $20 \sim 35$  の場合、 $10 \sim 300$  秒であることが好ましく、 $20 \sim 120$  秒であることがより好ましく、 $30 \sim 40$  秒であることが特に好ましい。

#### 【0022】

これらのうち、リンス液槽中を搬送する方式及びリンス液の使い捨て処理方式において、超音波処理を好適に行うことができる。この場合、リンス液槽中に、前記と同様の超音波発信装置を配置して浸漬処理の場合と同様に所定の距離を維持しつつ、超音波を付与することができる。この方式では、超音波処理時間は、搬送方式では、レリーフ印刷版の搬送速度を制御することで、また、使い捨て方式では、現像液槽中への浸漬時間を制御することで、処理時間を上記好ましい範囲に調整することができる。搬送方式に、超音波処理を適用する場合、必ずしもすべての搬送経路において、超音波発信板とレリーフ印刷版表面との距離が前記好ましい範囲に維持されなくても、これら搬送経路の一部で少なくとも  $10 \sim 300$  秒にわたり好ましい距離を維持していればよい。

#### 【0023】

##### 〔リンス液〕

本発明に用いることができるリンス液は、両性界面活性剤として、下記式（1）で表される化合物及び/又は下記式（2）で表される化合物を含む。

#### 【0024】

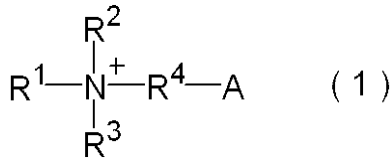
10

20

30

40

【化5】

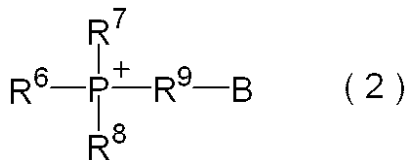


(式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、 $\text{R}^4$ は単結合、又は、二価の連結基を表し、 $\text{A}$ は $\text{PO}(\text{OR}^5)\text{O}^-$ 、 $\text{OPO}(\text{OR}^5)\text{O}^-$ 、 $\text{O}^-$ 、 $\text{COO}^-$ 、又は、 $\text{SO}_3^-$ を表し、 $\text{R}^5$ は、水素原子、又は、一価の有機基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のうち2つ以上の基が互いに結合し環を形成してもよい。)

10

【0025】

【化6】



(式(2)中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表し、 $\text{R}^9$ は単結合、又は、二価の連結基を表し、 $\text{B}$ は $\text{PO}(\text{OR}^{10})\text{O}^-$ 、 $\text{OPO}(\text{OR}^{10})\text{O}^-$ 、 $\text{O}^-$ 、 $\text{COO}^-$ 、又は、 $\text{SO}_3^-$ を表し、 $\text{R}^{10}$ は、水素原子、又は、一価の有機基を表し、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ のうち2つ以上の基が互いに結合し環を形成してもよい。)

20

【0026】

本発明に用いることができるリンス液は、前記式(1)で表される化合物及び/又は前記式(2)で表される化合物を、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよいが、前記式(1)で表される化合物を少なくとも含有することが好ましい。

前記式(1)で表される化合物又は前記式(2)で表される化合物は、カルボキシペタイン化合物、スルホペタイン化合物、ホスホペタイン化合物、アミノオキシド化合物、又は、ホスフィンオキシド化合物であることが好ましい。なお、本発明において、アミノオキシド化合物の $\text{N}=\text{O}$ 、及び、ホスフィンオキシド化合物 $\text{P}=\text{O}$ の構造はそれぞれ、 $\text{N}^+-\text{O}^-$ 、 $\text{P}^+-\text{O}^-$ と見なすものとする。

30

前記式(1)における $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表す。また、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のうち2つ以上の基が互いに結合し環を形成してもよいが、環を形成していないことが好ましい。

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ における一価の有機基としては、特に制限はないが、アルキル基、ヒドロキシ基を有するアルキル基、アルキル鎖中にアミド結合を有するアルキル基、又は、アルキル鎖中にエーテル結合を有するアルキル基であることが好ましく、アルキル基、ヒドロキシ基を有するアルキル基、又は、アルキル鎖中にアミド結合を有するアルキル基であることがより好ましい。

また、前記一価の有機基におけるアルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

40

また、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のうち2つがメチル基である、すなわち、式(1)で表される化合物が $\text{N}$ 、 $\text{N}$ -ジメチル構造を有することが特に好ましい。上記構造であると、特に良好なリンス性を示す。

【0027】

前記式(1)における $\text{R}^4$ は、単結合、又は、二価の連結基を表し、式(1)で表される化合物がアミノオキシド化合物である場合は単結合である。

$\text{R}^4$ における二価の連結基としては、特に制限はないが、アルキレン基、又は、ヒドロキシ基を有するアルキレン基であることが好ましく、炭素数1~8のアルキレン基、又は、ヒドロキシ基を有する炭素数1~8のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数1~3のアルキレン基、又は、ヒドロキシ基を有する炭素数1~3のアルキレン基である

50

ことが更に好ましい。

前記式(1)におけるAは、 $\text{PO}(\text{OR}^5)\text{O}^-$ 、 $\text{OPO}(\text{OR}^5)\text{O}^-$ 、 $\text{O}^-$ 、 $\text{COO}^-$ 、又は、 $\text{SO}_3^-$ を表し、 $\text{O}^-$ 、 $\text{COO}^-$ 、又は、 $\text{SO}_3^-$ であることが好ましく、 $\text{COO}^-$ であることがより好ましい。

A<sup>-</sup>が $\text{O}^-$ である場合、 $\text{R}^4$ は単結合であることが好ましい。

$\text{PO}(\text{OR}^5)\text{O}^-$ 及び $\text{OPO}(\text{OR}^5)\text{O}^-$ における $\text{R}^5$ は、水素原子、又は、一価の有機基を表し、水素原子、又は、1以上の不飽和脂肪酸エステル構造を有するアルキル基であることが好ましい。

また、 $\text{R}^4$ は、 $\text{PO}(\text{OR}^5)\text{O}^-$ 、 $\text{OPO}(\text{OR}^5)\text{O}^-$ 、 $\text{O}^-$ 、 $\text{COO}^-$ 、及び、 $\text{SO}_3^-$ を有していない基であることが好ましい。

10

#### 【0028】

前記式(2)における $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立に、一価の有機基を表す。また、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ のうち2つ以上の基が互いに結合し環を形成してもよいが、環を形成していないことが好ましい。

$\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ における一価の有機基としては、特に制限はないが、アルキル基、アルケニル基、アリール基、又は、ヒドロキシ基であることが好ましく、アルケニル基、アリール基、又は、ヒドロキシ基であることがより好ましい。

また、前記一価の有機基におけるアルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

また、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ のうちの2つがアリール基であることが特に好ましい。

20

#### 【0029】

前記式(2)における $\text{R}^9$ は、単結合、又は、二価の連結基を表し、式(2)で表される化合物がホスフィンオキシド化合物である場合は単結合である。

$\text{R}^9$ における二価の連結基としては、特に制限はないが、アルキレン基、又は、ヒドロキシ基を有するアルキレン基であることが好ましく、炭素数1~8のアルキレン基、又は、ヒドロキシ基を有する炭素数1~8のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数1~3のアルキレン基、又は、ヒドロキシ基を有する炭素数1~3のアルキレン基であることが更に好ましい。

前記式(2)におけるBは、 $\text{PO}(\text{OR}^{10})\text{O}^-$ 、 $\text{OPO}(\text{OR}^{10})\text{O}^-$ 、 $\text{O}^-$ 、 $\text{COO}^-$ 、又は、 $\text{SO}_3^-$ を表し、 $\text{O}^-$ であることが好ましい。

30

B<sup>-</sup>が $\text{O}^-$ である場合、 $\text{R}^9$ は単結合であることが好ましい。

$\text{PO}(\text{OR}^{10})\text{O}^-$ 及び $\text{OPO}(\text{OR}^{10})\text{O}^-$ における $\text{R}^{10}$ は、水素原子、又は、一価の有機基を表し、水素原子、又は、1以上の不飽和脂肪酸エステル構造を有するアルキル基であることが好ましい。

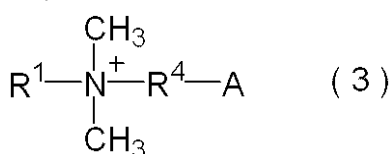
また、 $\text{R}^9$ は、 $\text{PO}(\text{OR}^{10})\text{O}^-$ 、 $\text{OPO}(\text{OR}^{10})\text{O}^-$ 、 $\text{O}^-$ 、 $\text{COO}^-$ 、及び、 $\text{SO}_3^-$ を有していない基であることが好ましい。

#### 【0030】

式(1)で表される化合物としては、下記式(3)で表される化合物であることが好ましい。

#### 【0031】

#### 【化7】



(式(3)中、 $\text{R}^1$ は一価の有機基を表し、 $\text{R}^4$ は単結合、又は、二価の連結基を表し、Aは $\text{PO}(\text{OR}^5)\text{O}^-$ 、 $\text{OPO}(\text{OR}^5)\text{O}^-$ 、 $\text{O}^-$ 、 $\text{COO}^-$ 、又は、 $\text{SO}_3^-$ を表し、 $\text{R}^5$ は、水素原子、又は、一価の有機基を表す。)

#### 【0032】

式(3)における $\text{R}^1$ 、A、及び、 $\text{R}^5$ は、前記式(1)における $\text{R}^1$ 、A、及び、 $\text{R}^5$ と

50

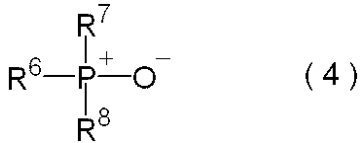
同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0033】

式(2)で表される化合物としては、下記式(4)で表される化合物であることが好ましい。

【0034】

【化8】



10

(式(4)中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、又は、ヒドロキシ基を表す。ただし、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ の全てが同じ基となることはない。)

【0035】

前記式(4)における $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、又は、ヒドロキシ基を表し、アルケニル基、アリール基、又は、ヒドロキシ基であることが好ましい。

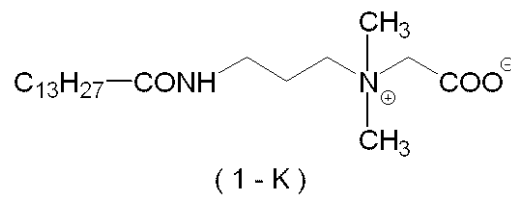
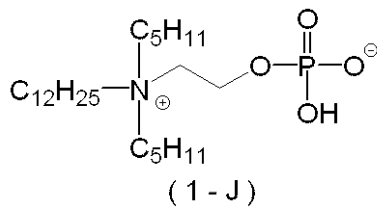
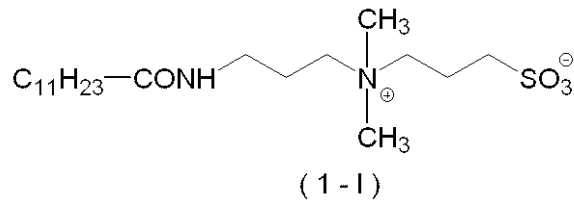
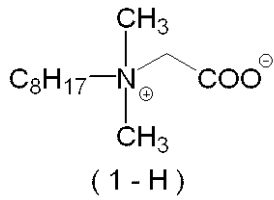
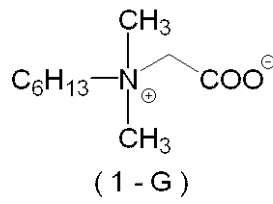
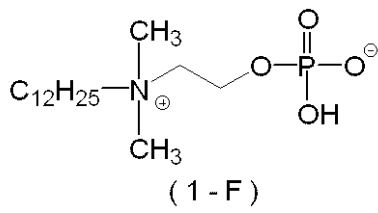
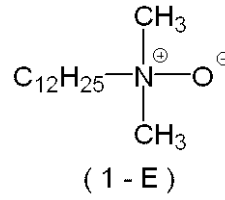
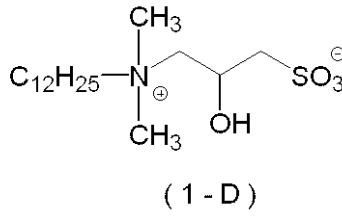
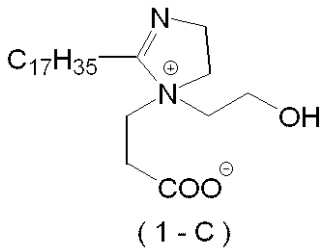
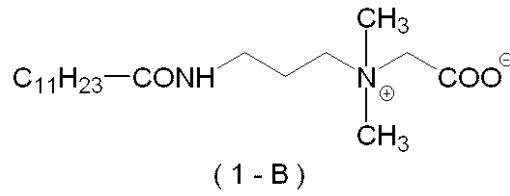
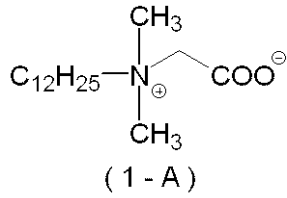
【0036】

式(1)で表される化合物又は式(2)で表される化合物として具体的には、下記の化合物が好ましく例示できる。

【0037】

20

【化 9】



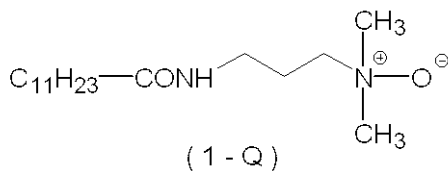
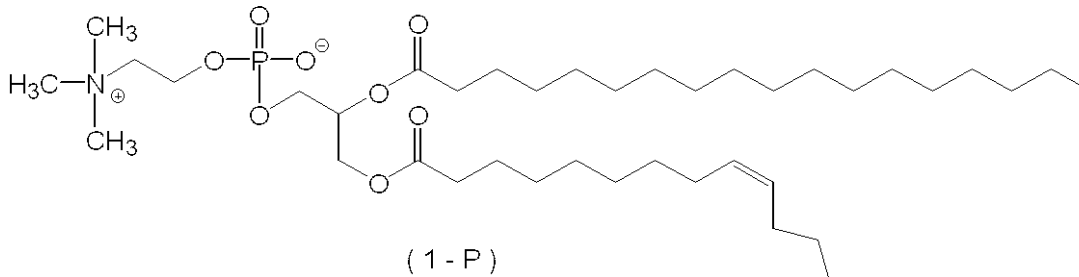
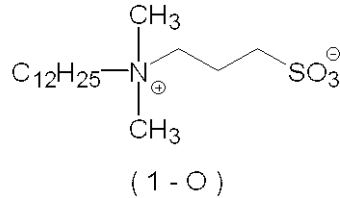
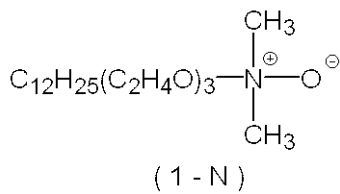
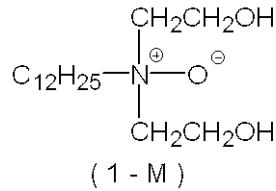
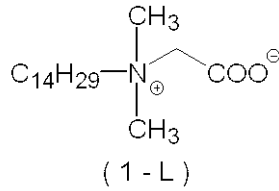
【 0 0 3 8 】

10

20

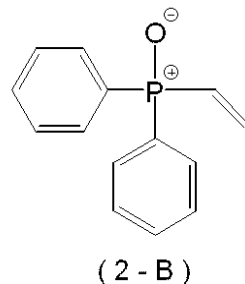
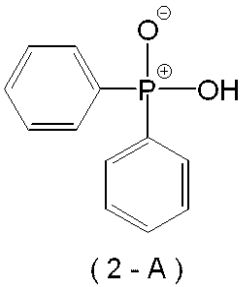
30

## 【化10】



## 【0039】

## 【化11】



## 【0040】

本発明に用いることができるリンス液における式(1)で表される化合物及び/又は式(2)で表される化合物の総含有量は、0.1~20重量%であることが好ましく、0.3~10重量%であることがより好ましく、0.5~7重量%であることが更に好ましい。

## 【0041】

また、本発明に用いることができるリンス液は、式(1)で表される化合物及び式(2)で表される化合物以外の界面活性剤を併用してもよい。

リンス液において、式(1)で表される化合物及び式(2)で表される化合物以外の界面活性剤を使用する場合、その添加量は、式(1)で表される化合物及び式(2)で表される化合物の総重量：式(1)で表される化合物及び式(2)で表される化合物以外の界面活性剤の総重量 = 1 : 1.2 ~ 1 : 0.1であることが好ましく、1 : 1 ~ 1 : 0.1であることがより好ましい。

## 【0042】

10

20

30

40

50

界面活性剤としては、公知のノニオン界面活性剤や公知のカチオン界面活性剤を用いることができる。

ノニオン界面活性剤としては、従来公知のものを用いることができる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N, N - ビス - 2 - ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノオキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体が挙げられる。

10

カチオン界面活性剤としては、従来公知のものを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体が挙げられる。

なお、上記界面活性剤の中で、「ポリオキシエチレン」とあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等の「ポリオキシアルキレン」に読み替えることもでき、本発明においては、それらの界面活性剤も用いることができる。

20

#### 【0043】

本発明に用いることができるリンス液は、主成分として水を含有することが好ましい。

また、本発明に用いることができるリンス液は、水以外の溶媒として、アルコール類、アセトン、テトラヒドロフラン等などの水混和性溶媒を含有していてもよい。

#### 【0044】

本発明に用いることができるリンス液のpHは、9以上であることが好ましく、9~14であることがより好ましく、9~13.2であることが更に好ましい。

本発明に用いることができるリンス液は、塩基性化合物を含有することが好ましく、水溶性の塩基性化合物を含有することがより好ましい。

30

塩基性化合物としては、特に制限はなく、公知の塩基性化合物を用いることができるが、無機の塩基性化合物であることが好ましく、アルカリ金属塩化合物、及び、アルカリ土類金属塩化合物であることがより好ましく、アルカリ金属水酸化物であることが更に好ましい。

塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム、同リチウム、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第三リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム及び同アンモニウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。

#### 【0045】

本発明に用いることができるリンス液には、消泡剤を含有することが好ましい。

消泡剤としては、一般的なシリコン系の自己乳化型タイプ、乳化タイプ、界面活性剤ノニオン系のHLB (Hydrophile-Lipophile Balance) 値の5以下等の化合物を使用することができる。シリコン消泡剤が好ましい。その中で乳化分散型及び可溶化型等がいずれも使用できる。

40

消泡剤として具体的には、例えば、TSA731、TSA739 (以上、東レ・ダウコーニング(株)製)が挙げられる。

消泡剤の含有量は、リンス液中に、0.001~1.0重量%であることが好ましい。

#### 【0046】

本発明に用いることができるリンス液は、必要に応じて、防腐剤、無機酸、キレート剤

50

、及び/又は、溶剤を含有していてもよい。

防腐剤、無機酸、キレート剤、及び、溶剤としては、公知のものを用いることができる。

#### 【0047】

##### <水洗工程>

本発明のレリーフ印刷版の製版方法は、前記リンス工程後、前記レリーフ印刷版を水により洗浄する水洗工程を含む。

前記水洗工程は、前記リンス工程において、リンス後のレリーフ印刷版に付着したリンス液などの残渣を、水洗により除去する工程である。

特に、前記リンス工程で彫刻カスが十分取りきれない場合、水洗工程において超音波処理を行うことが好ましい。

水洗工程における超音波処理は、前記リンス工程における超音波処理と同様に行うことができる。

水洗水の温度は、15～30 程度が好ましく、18～25 の範囲であることがより好ましい。超音波処理時間は、前記リンス工程において説明した処理時間と同様であればよい。

#### 【0048】

水洗工程で超音波処理を行う場合には、前記リンス工程で彫刻カスを完全に除去しきれず、残渣が生じた場合においても、水洗工程において超音波処理されることでこれらを完全に除去することができる。

水洗工程において超音波処理を行う場合、これに先立つ前記リンス工程においては、超音波処理を行ってもよく、行わなくてもよい。

なお、前記リンス工程において、超音波処理の実施が困難であるスポンジや脱脂綿に充分リンス液を含ませ、全体を擦りながら処理する手処理除去を行った場合には、この態様を採ることがを要する。

#### 【0049】

水洗工程で、超音波処理を行わない場合には、リンス液やリンス残渣の除去性を向上させる目的で、脱脂綿やスポンジなどで擦りながら十分に水洗する方法やブラシやモルトンなどの機構がある洗浄装置を用いて水洗する方法などを採ることができるが、レリーフにダメージを与える懸念があり、水洗で超音波処理を行う場合は、リンス液中では単なる浸漬が好ましい。

前記のように、超音波処理は、リンス工程のみで行われても、水洗工程のみで行われてもよく、リンス工程及び水洗工程の双方で行われてもよいが、機器の耐薬品性（耐久性）の観点からは、水洗工程で行われることが好ましい。

#### 【0050】

##### <準備工程>

本発明のレリーフ印刷版の製版方法は、レリーフ形成層を有するレリーフ印刷版原版を準備する準備工程を含む。

本発明のレリーフ印刷版の製版方法に用いることができるレリーフ形成層を有するレリーフ印刷版原版としては、特に制限はないが、レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版であることが好ましい。

本発明において「レリーフ形成層」は、彫刻可能な層をいい、例えば、架橋剤を使用する場合は、光又は熱により架橋された状態の層をいう。また、架橋剤を使用する場合、光又は熱により架橋される前の状態の層は、「未架橋のレリーフ形成層」又は「樹脂組成物層」という。

本発明において「レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版」とは、彫刻可能なレリーフ印刷版原版をいい、例えば、架橋剤を使用する場合は、樹脂組成物からなる架橋性を有するレリーフ形成層が、光又は熱により硬化された状態のものをいう。該印刷版原版をレーザー彫刻することにより「レリーフ印刷版」が作製される。

#### 【0051】

10

20

30

40

50

前記準備工程は、(A)樹脂組成物を支持体上に塗設して未架橋のレリーフ形成層を形成する層形成工程、及び、前記未架橋のレリーフ形成層を光及び熱の少なくとも一方により架橋しレリーフ形成層を有するレリーフ印刷版原版を得る架橋工程、又は、(B)樹脂組成物を膜状に塗設して未架橋のレリーフ形成層を形成する工程、前記未架橋のレリーフ形成層を活性光線の照射及び加熱の少なくとも一方により架橋しレリーフ形成層を有するレリーフ印刷版原版を得る層形成工程、及び、未架橋のレリーフ形成層若しくは架橋後のレリーフ形成層の1つの面を硬化する架橋工程であることが好ましく、(A)樹脂組成物を支持体上に塗設して未架橋のレリーフ形成層を形成する層形成工程、及び、前記未架橋のレリーフ形成層を光及び熱の少なくとも一方により架橋しレリーフ形成層を有するレリーフ印刷版原版を得る架橋工程であることがより好ましい。

10

また、塗設した未架橋のレリーフ形成層は、必要に応じて、乾燥させることが好ましい。なお、本発明において「塗設」とは、塗布して設けることだけでなく、流延して設ける意味も含む。

#### 【0052】

本発明に用いることができるレリーフ印刷版原版は、前述のように、架橋により硬化された状態のレリーフ形成層を有することが好ましい。このようなレリーフ形成層を得るためには、前記準備工程として、レリーフ印刷版原版における未架橋のレリーフ形成層を光及び/又は熱により架橋する工程を含むことが好ましい。

#### 【0053】

光は、レリーフ形成層全面に行うのが一般的である。光(「活性光線」ともいう。)としては可視光、紫外光又は電子線が挙げられるが、紫外光が最も一般的である。レリーフ形成層の支持体側を裏面とすれば、表面に光を照射するだけでもよいが、支持体が活性光線を透過する透明なフィルムならば、更に裏面からも光を照射することが好ましい。表面からの照射は、保護フィルムが存在する場合、これを設けたまま行ってもよいし、保護フィルムを剥離した後に行ってもよい。酸素の存在下では重合阻害が生じる恐れがあるので、レリーフ形成層に塩化ビニルシートを被せて真空引きした上で、活性光線の照射を行ってもよい。

20

#### 【0054】

レリーフ形成層が熱重合開始剤を含有する場合には(上記の光重合開始剤が熱重合開始剤にもなりうる。)、レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版を加熱することで、レリーフ形成層を架橋することができる(熱により架橋する工程)。加熱手段としては、印刷版原版を熱風オープンや遠赤外オープン内で所定時間加熱する方法や、加熱したロールに所定時間接する方法が挙げられる。

30

#### 【0055】

レリーフ形成層の架橋方法としては、レリーフ形成層を表面から内部まで均一に硬化(架橋)可能という観点で、熱による架橋の方が好ましい。

レリーフ形成層を架橋することで、第1にレーザー彫刻後形成されるレリーフがシャープになり、第2にレーザー彫刻の際に発生する彫刻カスの粘着性が抑制されるという利点がある。

#### 【0056】

また、本発明のレリーフ印刷版の製版方法は、前記準備工程が、水酸基(-OH)を有するポリマー及び後述する式(1)で表される基を有する化合物を少なくとも含む樹脂組成物を支持体上に塗設して未架橋のレリーフ形成層を形成する工程、及び、前記未架橋のレリーフ形成層を光及び/又は熱により架橋しレリーフ形成層を有するレリーフ印刷版原版を得る工程であることが特に好ましい。

40

上記工程により、アルコキシシリル基等の式(1)で表される基を有するバインダーを含有するレリーフ形成層を有するレリーフ印刷版原版を容易に得ることができる。

また、前記未架橋のレリーフ形成層を光により架橋する場合は、前記樹脂組成物には、後述する光熱変換剤を含有していることが好ましい。

また、前記樹脂組成物には、耐刷性向上の観点から、後述する重合性化合物を含有して

50

いることが好ましい。

【0057】

レリーフ形成層が光重合開始剤を含有する場合には、光重合開始剤のトリガーとなる活性光線をレリーフ形成層に照射することで、レリーフ形成層を架橋することができる。

活性光線の照射は、レリーフ形成層全面に行うのが一般的である。活性光線としては可視光、紫外光あるいは電子線が挙げられるが、紫外光が最も一般的である。レリーフ形成層の支持体等、レリーフ形成層を固定化するための基材側を裏面とすれば、表面に活性光線を照射するだけでもよいが、用いられる支持体が活性光線を透過する透明なフィルムであれば、さらに裏面からも活性光線を照射することも好ましい。表面からの照射は、保護フィルムが存在する場合、これを設けたまま行ってもよいし、保護フィルムを剥離した後に行ってもよい。酸素の存在下では重合阻害が生じる恐れがあるので、架橋性レリーフ形成層に塩化ビニルシートを被せて真空引きした上で、活性光線の照射を行ってもよい。

10

【0058】

レリーフ形成層が熱重合開始剤を含有する場合には（上記の光重合開始剤が熱重合開始剤にもなりうる。）、レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版を加熱することで、レリーフ形成層を架橋することができる（熱により架橋する工程）。加熱手段としては、印刷版原版を熱風オープンや遠赤外オープン内で所定時間加熱する方法や、加熱したロールに所定時間接する方法が挙げられる。

【0059】

前記架橋工程が、光により架橋する工程である場合は、活性光線を照射する装置が比較的高価であるものの、印刷版原版が高温になることがないので、印刷版原版の原材料の制約がほとんどない。

20

前記架橋工程が、熱により架橋する工程である場合には、特別高価な装置を必要としない利点があるが、印刷版原版が高温になるので、高温で柔軟になる熱可塑性ポリマーは加熱中に変形する可能性がある等、使用する原材料は慎重に選択する必要がある。

熱架橋の際には、熱重合開始剤を加えることができる。熱重合開始剤としては、遊離基重合（free radical polymerization）用の商業的な熱重合開始剤として使用されうる。このような熱重合開始剤としては、例えば、適当な過酸化物、ヒドロペルオキシド又はアゾ基を含む化合物が挙げられる。代表的な加硫剤も架橋用に使用できる。熱架橋性（heat-curable）の樹脂、例えばエポキシ樹脂、を架橋成分として層に加えることにより熱架橋を行ってもよい。

30

【0060】

前記架橋工程におけるレリーフ形成層の架橋方法としては、レリーフ形成層を表面から内部まで均一に硬化（架橋）可能という観点で、熱による架橋の方が好ましい。

レリーフ形成層を架橋することで、第1にレーザー彫刻後形成されるレリーフがシャープになり、第2にレーザー彫刻の際に発生する彫刻カスの粘着性が抑制されるという利点がある。未架橋のレリーフ形成層をレーザー彫刻すると、レーザー照射部の周辺に伝播した余熱により、本来意図していない部分が溶融、変形しやすく、シャープなレリーフ層が得られない場合がある。また、素材の一般的な性質として、低分子なものほど固形ではなく液状になり、すなわち粘着性が強くなる傾向がある。レリーフ形成層を彫刻の際に発生する彫刻カスは、低分子の材料を多く用いるほど粘着性が強くなる傾向がある。低分子である重合性化合物は架橋することで高分子になるため、発生する彫刻カスは粘着性が少なくなる傾向がある。

40

【0061】

< 彫刻工程 >

本発明のレリーフ印刷版の製版方法は、レリーフ印刷版原版をレーザー彫刻しレリーフ印刷版を得る彫刻工程を含む。

前記彫刻工程は、後述する特定のレーザーにより、形成したい画像に対応したレーザー光を照射してレリーフを形成し、印刷用のレリーフ層を形成することが好ましい。

具体的には、架橋されたレリーフ形成層に対して形成したい画像に対応したレーザー光

50

を照射して彫刻を行うことによりレリーフ層を形成する。好ましくは、形成したい画像のデジタルデータを元にコンピューターでレーザーヘッドを制御し、レリーフ形成層に対して走査照射する工程が挙げられる。赤外レーザーが照射されると、レリーフ形成層中の分子が分子振動し、熱が発生する。赤外レーザーとして炭酸ガスレーザーやYAGレーザーのような高出力のレーザーを用いると、レーザー照射部分に大量の熱が発生し、感光層中の分子は分子切断あるいはイオン化されて選択的な除去、すなわち彫刻がなされる。このとき、レリーフ形成層中の光熱変換剤によっても露光領域が発熱するため、この光熱変換剤により発生した熱もまた、この除去性を促進する。

レーザー彫刻の利点は、彫刻深さを任意に設定できるため、構造を3次元的に制御することができる点である。例えば、微細な網点を印刷する部分は浅くあるいはショルダーをつけて彫刻することで、印圧でレリーフが転倒しないようにすることができ、細かい抜き文字を印刷する溝の部分は深く彫刻することで、溝にインキが埋まりにくくなり、抜き文字つぶれを抑制することが可能となる。

中でも、光熱変換剤の極大吸収波長に対応した赤外レーザーで彫刻する場合に、前述の光熱変換剤からの発熱が効率よく行われるために、より高感度かつシャープなレリーフ層が得られる。

彫刻に用いられる赤外レーザーとしては、生産性、コスト等の面から、炭酸ガスレーザー又は半導体レーザーが好ましく用いられ、中でも、以下に詳述するファイバー付き半導体赤外線レーザーが特に好ましく用いられる。

#### 【0062】

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か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。ビーム径の制御は、結像レンズ、特定の光ファイバーを用いて行われる。ファイバー付き半導体レーザーは、さら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画像形成には有効である。さらに、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 電子通信学会等に記載されている。

また、レリーフ印刷版原版を用いたレリーフ印刷版の製造方法に好適に使用しうるファイバー付き半導体レーザーを備えた製版装置は、特開2009-172658号公報及び特開2009-214334号公報に詳細に記載され、これをレリーフ印刷版の製版に使用することができる。

#### 【0063】

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

GaAsのバンドギャップが室温で860nmであるため、860nm未満の領域では、一般的に、活性層がAlGaAs系のものが好ましく用いられる。一方、860nm以上では半導体活性層材料がInGaAs系のものが用いられる。一般にAlは酸化されやすいためInGaAs系材料を活性層に持つ半導体レーザーの方がAlGaAs系より信頼性が高いため860nm~1,200nmが好ましい。

さらに実用的な半導体レーザーとしては、活性層材料のみならずクラッド材料の組成なども考慮すると、InGaAs系材料を活性層に持つ半導体レーザーでは、さらに好ましい態様としては、波長が900nm~1,100nmの範囲において、より高出力で高信頼なものが得られやすい。従って波長900nm~1,100nmのInGaAs系の材料を活性層に持つファイバー付き半導体レーザーを用いることにより、低コスト、高生産性を達成し易い。

安価及び高生産であり、かつ、画質の良好なレーザー彫刻レリーフ印刷システムを実現するためには、後述するようなレーザー彫刻用樹脂組成物を用いたレリーフ形成層を備え

10

20

30

40

50

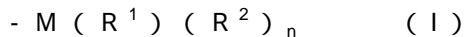
たレリーフ印刷版原版を用いると共に、前記の如き特定波長の半導体レーザーであって、かつ、ファイバー付き半導体レーザーを用いることが好ましい。

【0064】

ファイバー付き半導体レーザーを用いることで、彫刻したい形状の制御において、ファイバー付き半導体レーザーのビーム形状を変化させたり、ビーム形状を変化させずにレーザーに供給するエネルギー量を変化させたりすることで彫刻領域の形状を変化させることが可能となるという利点をも有するものである。

【0065】

本発明のレリーフ印刷版の製版方法は、前記彫刻カスが、下記式(1)で表される基を有するポリマーを含有することが好ましい。すなわち、前記レリーフ形成層を形成するレーザー彫刻用樹脂組成物が下記式(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。



(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。)

前記式(1)で表される基を有するポリマーにおける $R^1 \sim R^3$ 、n及びMは、後述する式(1)で表される基を有する化合物における $R^1 \sim R^3$ 、n及びMと同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0066】

<その他の工程>

本発明のレリーフ印刷版の製版方法は、前記準備工程(層形成工程及び架橋工程を含む。)、彫刻工程、リンス工程及び水洗工程以外のその他の工程を含んでいてもよい。

また、本発明のレリーフ印刷版の製版方法は、必要に応じて、下記乾燥工程、及び/又は、後架橋工程を含んでいてもよい。

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。

本発明のレリーフ印刷版の製版方法は、彫刻されたレリーフ形成層を乾燥してリンス液を揮発させる工程を含むことが好ましい。

本発明のレリーフ印刷版の製版方法は更に、必要に応じて、レリーフ形成層を更に架橋させる工程を含んでいてもよい。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。

また、後架橋工程を含む場合は、使用したレリーフ印刷版原版が、架橋により硬化された状態のレリーフ形成層を有するものであることが好ましい。

【0067】

〔レリーフ印刷版原版〕

本発明に用いることができるレリーフ印刷版原版は、特に制限はなく、公知のレリーフ印刷版原版を用いることができるが、レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版であることが好ましく、レーザー彫刻用樹脂組成物からなるレリーフ形成層を有するものであることがより好ましい。また、前記レリーフ形成層は、架橋構造を有することが好ましく、また、熱及び/又は光により架橋させた層であることが好ましい。

前記レリーフ形成層は、特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、後述するレーザー彫刻用樹脂組成物からなる層、又は、後述するレーザー彫刻用樹脂組成物を硬化した層であることが好ましい。また、レリーフ形成層は、支持体上に設けられることが好ましい。

【0068】

レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版は、必要により更に、支持体とレリーフ形成層との間に接着層を、また、レリーフ形成層上にスリップコート層、保護フィルムを有して

10

20

30

40

50

もよい。

なお、レリーフ形成層は、例えば、塗布液組成物を用い、これをシート状あるいはスリーブ状に成形することで形成することができる。塗布液組成物としては、後述するレーザー彫刻用樹脂組成物が好ましく例示できる。

【0069】

{支持体}

本発明に用いることができるレリーフ印刷版原版は、支持体を有していてもよい。

レリーフ印刷版原版における支持体を使用する素材は、特に限定されないが、寸法安定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、ポリエステル樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリアクリロニトリル（PAN））やポリ塩化ビニルなどのプラスチック樹脂、スチレン-ブタジエンゴムなどの合成ゴム、ガラスファイバーで補強されたプラスチック樹脂（エポキシ樹脂やフェノール樹脂など）が挙げられる。支持体としては、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムやスチール基板が好ましく用いられる。支持体の形態は、レリーフ形成層がシート状であるかスリーブ状であるかによって決定される。

10

また、架橋性のレーザー彫刻用樹脂組成物を塗布し、裏面（レーザー彫刻を行う面と反対面であり、円筒状のものも含む。）から光又は熱などで硬化させて作製されたレーザー彫刻用レリーフ印刷版原版においては、硬化したレーザー彫刻用樹脂組成物の裏面側が支持体として機能するため、必ずしも支持体は必須ではない。

20

【0070】

{接着層}

レリーフ形成層と支持体との間には、両層間の接着力を強化する目的で接着層を設けてもよい。接着層に使用することができる材料（接着剤）としては、例えば、I. Skeist編、「Handbook of Adhesives」、第2版（1977）に記載のものを用いることができる。

【0071】

{保護フィルム、スリップコート層}

レリーフ形成層表面への傷・凹み防止の目的で、レリーフ形成層表面に保護フィルムを設けてもよい。保護フィルムの厚さは、25～500μmが好ましく、50～200μmがより好ましい。保護フィルムは、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、フィルムの表面はマット化されていてもよい。レリーフ形成層上に保護フィルムを設ける場合、保護フィルムは剥離可能でなければならない。

30

【0072】

保護フィルムが剥離不可能な場合や、逆にレリーフ形成層に接着しにくい場合には、両層間にスリップコート層を設けてもよい。スリップコート層に使用される材料は、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、部分鹸化ポリビニルアルコール、ヒドロキシ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。

40

【0073】

- レリーフ印刷版原版の作製方法 -

次に、レリーフ印刷版原版の作製方法について説明する。

レリーフ印刷版原版におけるレリーフ形成層の形成は、特に限定されるものではないが、例えば、レリーフ形成層用塗布液組成物（レーザー彫刻用樹脂組成物を含有）を調製し、このレリーフ形成層用塗布液組成物から溶剤を除去した後に、支持体上に溶融押し出しする方法が挙げられる。あるいはレリーフ形成層用塗布液組成物を、支持体上に流延し、これをオープン中で乾燥して塗布液組成物から溶媒を除去する方法でもよい。

その後、必要に応じてレリーフ形成層の上に保護フィルムをラミネートしてもよい。ラ

50

ミネートは、加熱したカレンダーロールなどで保護フィルムとレリーフ形成層を圧着することや、表面に少量の溶媒を含浸させたレリーフ形成層に保護フィルムを密着させることよって行うことができる。

保護フィルムを用いる場合には、まず保護フィルム上にレリーフ形成層を積層し、次いで支持体をラミネートする方法を採ってもよい。

接着層を設ける場合は、接着層を塗布した支持体を用いることで対応できる。スリップコート層を設ける場合は、スリップコート層を塗布した保護フィルムを用いることで対応できる。

#### 【0074】

レリーフ形成層用塗布液組成物は、例えば、ポリマー、及び、任意成分として、光熱変換剤、可塑剤を適当な溶媒に溶解させ、次いで、重合性化合物及び重合開始剤を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ため、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。

10

#### 【0075】

ここで、本発明において、レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版といった場合、前述のように、レリーフ形成層が架橋された状態までを指す。レリーフ形成層を架橋する方法には、レリーフ形成層を活性光線の照射及び/又は加熱により架橋する工程を行うことが好ましい。

20

また、ここでいう「架橋」とは、ポリマー同士を連結する架橋反応を含む概念であり、また、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物同士の重合反応やポリマーと重合性化合物の反応によるレリーフ形成層の硬化反応をも含む概念である。

#### 【0076】

レリーフ印刷版原版におけるレリーフ形成層の厚さは、0.05mm以上10mm以下が好ましく、0.05mm以上7mm以下がより好ましく、0.05mm以上3mm以下が特に好ましい。

#### 【0077】

また、レリーフ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。

30

レリーフ形成層のショア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、25〜50%RHにおいて、測定対象の表面に圧子（押針又はインデントと呼ばれる）を押し込み変形させ、その変形量（押し込み深さ）を測定して、数値化するデュロメータ（スプリング式ゴム硬度計）により測定した値である。

#### 【0078】

本発明のレリーフ印刷版の製版方法で製造されたレリーフ印刷版は、凸版用印刷機による油性インキやUVインキでの印刷が可能であり、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。

40

#### 【0079】

{レーザー彫刻用樹脂組成物}

本発明に用いることができるレーザー彫刻用樹脂組成物（以下、単に「樹脂組成物」ともいう。）は、バインダーを少なくとも含有することが好ましい。

#### 【0080】

前記樹脂組成物の適用態様として、具体的には、レーザー彫刻により画像形成を行う画像形成材料の画像形成層、凸状のレリーフ形成をレーザー彫刻により行う印刷版原版のレ

50

リーフ形成層、凹版、孔版、スタンプ等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

以下、レーザー彫刻用樹脂組成物の構成要素について説明する。

【0081】

[架橋剤]

前記レーザー彫刻用樹脂組成物は、架橋剤を含有することが好ましい。

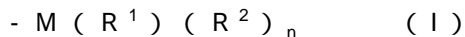
本発明においては、リーフ形成層中に架橋構造を形成する観点から、これを形成するために、リーフ形成層用樹脂組成物には、架橋剤を含有することが好ましい。

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リーフ形成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（以下、「重合性化合物」ともいう。）、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リーフ形成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。

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。

【0082】

前記レーザー彫刻用樹脂組成物は、下記式(1)で表される基を有する化合物（以下、「化合物(1)」ともいう。）を含有することが好ましい。



(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。)

【0083】

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、 $Si$ であることがさらに好ましい。

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、該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さらに好ましく、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。

$R^1$ はアルカリ性のリンス液で処理した時に $-M(R^2)_nO^-$ にイオン化するものであることが好ましい。

【0084】

式(1)中、 $R^2$ は炭化水素基、 $OR^3$ 又はハロゲン原子を表す。 $R^3$ は水素原子又は炭化水素基を表し、 $R^3$ は上述した通りであり、好ましい範囲も同様である。

$R^2$ としては、 $OR^3$ 又はハロゲン原子であることが好ましく、 $OR^3$ であることがより好ましい。

【0085】

$M$ が $Si$ であるとき、 $n$ は2である。 $M$ が $Si$ 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 $Ti$ であるとき、 $n$ は2である。 $M$ が $Ti$ 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A1であるとき、nは1を表す。

【0086】

なお、前記化合物(1)は、ポリマーとの反応により前記式(1)で表される基をポリマーに導入するものでもよく、反応前から前記式(1)で表される基を有し、ポリマーに前記式(1)で表される基を導入するものでもよい。

【0087】

前記化合物(1)としては、特にMがSiである態様が好ましい。

MがSiであるとき、式(1)で表される基を有する化合物(化合物(1))として、シランカップリング剤を使用することも可能である。なお、シランカップリング剤とは、アルコキシシリル基などの基と、メタクリロイル基などの基のように、反応形式の異なる2種以上の基を有するケイ素原子を有する化合物である。なお、チタンカップリング剤、アルミネート系カップリング剤も同様である。

化合物(1)がビニル基、エポキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、メルカプト基、アミノ基等の反応性基を有し、該反応性基でポリマーと反応し、これによりポリマーに式(1)で表される基が導入されることも好ましい。

【0088】

前記シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\text{- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{- グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン}$ 、 $\text{- グリシドキシプロピルトリエトキシシラン}$ 、 $\text{- メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン}$ 、 $\text{- メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{- メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン}$ 、 $\text{- メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン}$ 、 $\text{- アクリロキシプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{N-( - アミノエチル) - - アミノプロピルメチルジメトキシシラン}$ 、 $\text{N-( - アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{N-( - アミノエチル) - - アミノプロピルトリエトキシシラン}$ 、 $\text{- アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{- アミノプロピルトリエトキシシラン}$ 、 $\text{N-フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{- メルカプトプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{- クロロプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $\text{- ウレイドプロピルトリエトキシシラン}$ 等を挙げることができる。

前記化合物(1)としては、式(1)で表される基を複数有する化合物も好ましく用いられる。このような場合、式(1)で表される基の一部とポリマーとが反応することで、ポリマーに式(1)で表される基を導入することができる。例えば、化合物(1)の $\text{R}^1$ 基、及び、場合により $\text{R}^2$ 基が、ポリマー中の該化合物と反応しうる原子及び/又は基(例えば、水酸基( $\text{-OH}$ ))と反応(例えば、アルコール交換反応)する。また、式(1)で表される基の複数がポリマーと結合することにより、化合物(1)は架橋剤としても機能し、架橋構造を形成することができる。

このような化合物(1)としては、式(1)で表される基を複数有する化合物であることが好ましく、2~6個の式(1)で表される基を有する化合物であることがより好ましく、2~3個の式(1)で表される基を有する化合物であることが特に好ましい。

以下に示す化合物が好ましいものとして挙げられるが、本発明はこれらの化合物に制限されるものではない。

【0089】

10

20

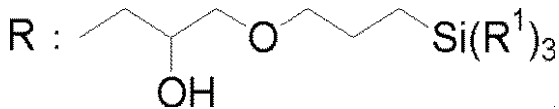
30

40



【0094】

【化15】



【0095】

また、本発明において、前記化合物(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、前記式(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、 $-\text{SiOH}$ が導入される。

10

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)製プレニアクト、マツモトファインケミカル(株)製チタンテトライソプロポキシド、日本曹達(株)製チタニウム-i-プロポキシビス(アセチルアセトナート)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。

【0096】

本発明において、前記化合物(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、レリーフ形成層用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、より好ましくは1~40重量%であり、さらに好ましくは5~30重量%である。

20

【0097】

[バインダー]

前記レーザー彫刻用樹脂組成物は、バインダー(以下、「バインダーポリマー」ともいう。)を含有することが好ましい。

バインダーは、レーザー彫刻用樹脂組成物に含ま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。

30

【0098】

例えば、レーザー彫刻感度の観点からは、露光あるい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。更に、レーザー彫刻用樹脂組成物を、レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版におけるレリーフ形成層に適用する場合であれば、レリーフ形成層用組成物の調製の容易性、得られたレリーフ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0041に詳述されているものを使用することができる。

40

【0099】

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、SB(ポリスチレン-ポリブタジエン)、SBS(ポリスチレン-ポリブタジエ

50

ン・ポリスチレン)、SIS(ポリスチレン・ポリイソブレン・ポリスチレン)、SEBS(ポリスチレン・ポリエチレン/ポリブチレン・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、前記ポリマーの骨格に、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基、ビニルオキシ基のような炭素-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、カルボキシル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。

10

#### 【0100】

バインダーとしては、水酸基(-OH)を有するポリマー(以下、「特定ポリマー」ともいう。)を用いることが特に好ましい。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。

20

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。

30

#### 【0101】

特定ポリマーとしては、前記化合物(1)と反応しうる原子及び/又は基を有するポリマーであることが好ましく、前記化合物(1)と反応しうる原子及び/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。

前記化合物(1)と反応しうる原子及び/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。

#### 【0102】

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。

40

#### 【0103】

本発明に用いることができる特定ポリマーは、本発明においてレリーフ形成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(Tg)が20以上のものであること、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

50

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（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、P 154 参照）。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。

#### 【0104】

ガラス転移温度が室温（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。

#### 【0105】

本発明において好ましく用いられる非エラストマーであるポリマーの具体例を、以下に例示する。

#### 【0106】

(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、ポリビニルアルコール（ポリ酢酸ビニルを鹸化して得られる。）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（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%がさらに好ましい。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。

#### 【0107】

10

20

30

40

50

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）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）製の「デンカブチラール」が好ましい。さらに好ましくは、アルコール溶解性（特にエタノール）の観点で積水化学工業（株）製の「エスレックB」シリーズと電気化学工業（株）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）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）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。

10

PVBを特定ポリマーとして用いてレリーフ形成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。

#### 【0108】

##### (2) アクリル樹脂

特定ポリマーとして用いることができるアクリル樹脂としては、公知のアクリル単量体を用いて得られ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であれば用いることができる。

20

ヒドロキシル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。

#### 【0109】

また、アクリル樹脂としては、上記ヒドロキシル基を有するアクリル単量体以外のアクリル単量体を共重成分として含むこともできる。このようなアクリル単量体としては、（メタ）アクリル酸エステル類としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、アセトキシエチル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-（2-メトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、エチレングリコールとプロピレングリコールとの共重合体のモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、*N*,*N*-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*N*,*N*-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*N*,*N*-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

30

40

更に、ウレタン基やウレア基を有するアクリル単量体を含んで構成される変性アクリル樹脂も好ましく使用することができる。

これらのなかでも、水性インキ耐性の観点で、ラウリル（メタ）アクリレートなどのアルキル（メタ）アクリレート類、*t*-ブチルシクロヘキシルメタクリレートなど脂肪族環

50

状構造を有する(メタ)アクリレート類が特に好ましい。

【0110】

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ができる。

好ましいノボラック樹脂としては、例えばフェノールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、m-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、p-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、o-クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、オクチルフェノールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、m-/p-混合クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, o-又はm-/p-, m-/o-, o-/p-混合のいずれでもよい。)の混合物とホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂などが挙げられる。

これらのノボラック樹脂は、重量平均分子量が800~200,000で、数平均分子量が400~60,000のものが好ましい。

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。好ましい具体例としては、ビスフェノールAとエピクロロヒドリン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。

これらのエポキシ樹脂は、重量平均分子量が800~200,000で、数平均分子量が400~60,000のものが好ましい。

【0111】

特定ポリマーの中でも、レリーフ形成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ール及びその誘導体が特に好ましい。

本発明における特定ポリマーに含まれるヒドロキシル基の含有量は、前記いずれの態様のポリマーにおいても、0.1~15mmol/gであることが好ましく、0.5~7mmol/gであることがより好ましい。

樹脂組成物には特定バインダーポリマーを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、2~95重量%であることが好ましく、より好ましくは5~80重量%、特に好ましくは10~60重量%である。

【0112】

[併用ポリマー]

レーザー彫刻用樹脂組成物には、前記特定ポリマーに加え、ヒドロキシル基を有しないポリマーなど特定ポリマーに包含されない公知のポリマーを併用することができる。以下、このようなポリマーを併用ポリマーともいう。

併用ポリマーは、前記特定ポリマーと共に、レーザー彫刻用樹脂組成物に含有される主成分を構成するものであり、特定ポリマーに包含されない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、レリーフ形成版原版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。

【0113】

併用ポリマーとしては、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、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。

【0114】

例えば、レーザー彫刻感度の観点からは、露光あるい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

10

20

30

40

50

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、レリーフ形成層用組成物の調製の容易性、得られたレリーフ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0041に詳述されているものを使用することができる。

#### 【0115】

また、ポリ乳酸などのヒドロキシ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から成る群から選択されるものが好ましい。

10

#### 【0116】

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。

このようなポリマーとして、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、SB(ポリスチレン-ポリブタジエン)、SBS(ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン)、SIS(ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレン)、SEBS(ポリスチレン-ポリエチレン/ポリブチレン-ポリスチレン)等が挙げられる。

20

#### 【0117】

側鎖に炭素-炭素不飽和結合をもつポリマーとしては、前記バインダーポリマーの骨格に、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基、ビニルオキシ基のような炭素-炭素不飽和結合を側鎖に導入することで得られる。バインダーポリマー側鎖に炭素-炭素不飽和結合を導入する方法は、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、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル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、公知の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。

30

このように、レリーフ印刷版の適用用途に応じた物性を考慮し、目的に応じた併用ポリマーを選択し、当該併用ポリマーの1種を、あるいは、2種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0118】

本発明における併用ポリマーの重量平均分子量(GPC測定によるポリスチレン換算)は、0.5万~50万が好ましい。重量平均分子量が0.5万以上であれば、単体樹脂としての形態保持性に優れ、50万以下であれば、水など溶媒に溶解しやすくレリーフ形成層を調製するのに好都合である。併用ポリマーの重量平均分子量は、より好ましくは1万~40万、特に好ましくは1.5万~30万である。

#### 【0119】

ポリマー(バインダーポリマー)の総含有量(特定ポリマーと併用ポリマーとの合計含有量)は、レーザー彫刻用樹脂組成物の固形分全重量に対し、5~95重量%が好ましく、15~80重量%がより好ましく、20~65重量%が更に好ましい。

40

例えば、レーザー彫刻用樹脂組成物をレリーフ印刷版原版のレリーフ形成層に適用した場合、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、得られたレリーフ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、レリーフ印刷版をフレキシ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。

#### 【0120】

[溶媒]

50

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、非プロトン性有機溶媒/プロトン性有機溶媒 = 100/0 ~ 50/50 (重量比) で用いることが好ましく、100/0 ~ 70/30 で用いることがより好ましく、100/0 ~ 90/10 で用いることが特に好ましい。

非プロトン性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。

#### 【0121】

##### [アルコール交換反応触媒]

樹脂組成物に化合物(1)を使用する場合、化合物(1)と特定ポリマーとの反応を促進するため、アルコール交換反応触媒を含有することが好ましい。

アルコール交換反応触媒は、一般に用いられる反応触媒であれば、限定なく適用できる。

以下、代表的なアルコール交換反応触媒である酸あるいは塩基性触媒、及び、金属錯体触媒について順次説明する。

#### 【0122】

##### - 酸あるいは塩基性触媒 -

触媒としては、酸あるいは塩基性化合物をそのまま用いるか、あるいは水または有機溶剤などの溶媒に溶解させた状態のもの(以下、それぞれ酸性触媒、塩基性触媒と称する。)を用いる。溶媒に溶解させる際の濃度については特に限定はなく、用いる酸あるいは塩基性化合物の特性、触媒の所望の含有量などに応じて適宜選択すればよい。

酸性触媒あるいは塩基性触媒の種類は特に限定されないが、具体的には、酸性触媒としては、塩酸などのハロゲン化水素、硝酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、過酸化水素、炭酸、蟻酸や酢酸などのカルボン酸、そのRCOOHで表される構造式のRを他元素または置換基によって置換した置換カルボン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸、リン酸などが挙げられ、塩基性触媒としては、アンモニア水などのアンモニア性塩基、エチルアミンやアニリンなどのアミン類などが挙げられる。層中でのアルコール交換反応を速やかに進行させる観点で、メタンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、ピリジニウム p - トルエンスルホネート、リン酸、ホスホン酸、酢酸が好ましく、メタンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、リン酸が特に好ましい。

#### 【0123】

##### - 金属錯体触媒 -

本発明においてアルコール交換反応触媒として用いられる金属錯体触媒は、好ましくは、周期律表の2、4、5及び13族よりなる群から選ばれる金属元素と - ジケトン(アセチルアセトンなどが好ましい。)、ケトエステル、ヒドロキシカルボン酸またはそのエステル、アミノアルコール、及び、エノール性活性水素化合物よりなる群から選ばれるオキソまたはヒドロキシ酸素化合物から構成されるものである。

更に、構成金属元素の中では、Mg, Ca, Sr, Baなどの2族元素、Ti, Zrなどの4族元素、並びに、V, Nb及びTaなどの5族元素、Al, Gaなどの13族元素が好ましく、それぞれ触媒効果の優れた錯体を形成する。その中でも、Zr、Al又はTiから得られる錯体が優れており、好ましく、特にオルトチタン酸エチルなどが好ましく例示できる。

これらは水系塗布液での安定性、及び、加熱乾燥時のゾルゲル反応でのゲル化促進効果に優れているが、中でも、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、ジ(アセチルアセトナト)チタニウム錯

10

20

30

40

50

塩、ジルコニウムトリス（エチルアセトアセテート）が特に好ましい。

【0124】

樹脂組成物には、アルコール交換反応触媒を1種のみ用いてもよく、2種以上併用してもよい。樹脂組成物におけるアルコール交換反応触媒の含有量は、水酸基を有するポリマーに対して、0.01～20重量%であることが好ましく、0.1～10重量%であることがより好ましい。

【0125】

[重合性化合物]

本発明においては、レリーフ形成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、レリーフ形成層用塗布液には、重合性化合物を含有することが好ましい。

ここで用いる重合性化合物は、エチレン性不飽和二重結合を少なくとも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。

【0126】

以下、重合性化合物として用いられる、エチレン性不飽和二重結合を分子内に1つ有する単官能モノマー、及び、同結合を分子内に2個以上有する多官能モノマーについて説明する。

レリーフ形成層は、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、不飽和カルボン酸（例えば、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）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。

【0127】

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（以下、適宜、「含硫黄多官能モノマー」ともいう。）を用いることが好ましい。

【0128】

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。

【0129】

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無く、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個がさらに好ましい。

一方、分子内に含まれるエチレン性不飽和部位の数は2つ以上であれば特に制限は無く、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個がさらに好ましい。

【0130】

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

10

20

30

40

50

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エチレン性モノマーとの混合物として用いる態様が好ましく、より好ましくは、含硫黄多官能モノマーと単官能エチレン性モノマーとの混合物として用いる態様である。

#### 【0131】

レリーフ形成層においては、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、レリーフ形成層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重量%～60重量%が好ましく、15重量%～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。

#### 【0132】

##### [重合開始剤]

レーザー彫刻用樹脂組成物は、重合開始剤を含有することが好ましく、重合性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。

#### 【0133】

本発明において、好ましいラジカル重合開始剤としては、(a)芳香族ケトン類、(b)オニウム塩化合物、(c)有機過酸化物、(d)チオ化合物、(e)ヘキサアールピイミダゾール化合物、(f)ケトオキシムエステル化合物、(g)ポレート化合物、(h)アジニウム化合物、(i)メタロセン化合物、(j)活性エステル化合物、(k)炭素ハロゲン結合を有する化合物、(l)アゾ系化合物等が挙げられる。以下に、上記(a)～(l)の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0134】

本発明においては、彫刻感度と、レリーフ印刷版原版のレリーフ形成層に適用した際にはレリーフエッジ形状を良好とするといった観点から、(c)有機過酸化物及び(l)アゾ系化合物がより好ましく、(c)有機過酸化物が特に好ましい。

#### 【0135】

前記(a)芳香族ケトン類、(b)オニウム塩化合物、(d)チオ化合物、(e)ヘキサアールピイミダゾール化合物、(f)ケトオキシムエステル化合物、(g)ポレート化合物、(h)アジニウム化合物、(i)メタロセン化合物、(j)活性エステル化合物、及び(k)炭素ハロゲン結合を有する化合物としては、特開2008-63554号公報の段落0074～0118に挙げられている化合物を好ましく用いることができる。

#### 【0136】

また、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。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、(c)有機過酸化物及び(l)アゾ系化合物が好ましく用いられる。特に、以下に示す化合物が好ましい。

#### 【0137】

##### (c)有機過酸化物

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(c)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

10

20

30

40

50

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 (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などの過酸化エステル系が好ましい。

#### 【0138】

##### (1) アゾ系化合物

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(1)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。

#### 【0139】

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、レーザー彫刻用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。

#### 【0140】

##### [光熱変換剤]

前記レリーフ形成層は、光熱変換剤を含有することが好ましい。

また、前記レーザー彫刻用樹脂組成物は、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、レーザー彫刻用樹脂組成物の硬化物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。

#### 【0141】

波長700nm~1,300nmの赤外線を発するレーザー(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、本発明におけるレリーフ形成層は、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。

前記光熱変換剤は、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、前記光熱変換剤は、顔料であることが好ましい。

#### 【0142】

光熱変換剤のうち、染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、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、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアン染料、カルボニウム染料、ジインモニウム化合物、キノイミン染料、メチン染料、シアン染料、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。

【0143】

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、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【0144】

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、アントラキノン系顔料、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利用できる。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。

【0145】

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、用途(例えば、カラー用、ゴム用、乾電池用など)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る。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。

【0146】

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

【0147】

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、150ml/100g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150m<sup>2</sup>/gである、伝導性カーボンブラックが好ましい。

【0148】

前記レーザー形成層、又は、前記レーザー彫刻用樹脂組成物中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、該樹脂組成物の固形分全重量の0.01~20重量%の範囲が好ましく、0.05~10重量%の範囲がより好ましく、0.1~5重量%の範囲が特に好ましい。

【0149】

<その他の添加剤>

前記レーザー彫刻用樹脂組成物、及び、前記レリーフ印刷版原版のレリーフ層は、前述したもの以外に、公知の添加剤を含有していてもよい。

レーザー彫刻用樹脂組成物は、可塑剤を含有することが好ましい。

可塑剤は、レーザー彫刻用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、ポリマーに対して相溶性のよいものである必要がある。

10

20

30

40

50

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。

レーザー彫刻用樹脂組成物は、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、レーザー彫刻用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。

更に、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望ましい。

レーザー彫刻用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。

更に、レーザー彫刻用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。

#### 【実施例】

##### 【0150】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

##### 【0151】

（実施例1～25及び比較例1～3：リンス液の作製）

以下の処方例により、表1に記載の両性界面活性剤（W剤）の種類、添加濃度、及び、pHで、実施例1～25及び比較例1～3において使用するリンス液をそれぞれ作製した。なお、必要に応じて、リンス液のpHの酸性側への調整は、塩酸の添加により行った。

##### 【0152】

<処方例>

- ・水（主成分）
- ・水酸化ナトリウム10重量%水溶液
- ・表1に記載の両性界面活性剤

##### 【0153】

<レリーフ印刷版原版1の作製>

#### 1. レーザー彫刻用樹脂組成物の調製

攪拌羽及び冷却管をつけた3つ口フラスコ中に、特定ポリマーとしてゴーセナルT-215（日本合成化学工業（株）製、水溶性PVA）50重量部、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート47重量部を入れ、攪拌しながら70℃で120分間加熱しポリマーを溶解させた。その後、溶液を40℃にし、さらに可塑剤としてクエン酸トリブチルを15重量部、重合性化合物（単官能体）としてブレンマーLMA（日油（株）製）8重量部、重合開始剤としてパーブチルZ（日油（株）製）を1.6重量部、光熱変換剤としてカーボンブラック（ショウブラック N110、キャボットジャパン（株）製、DBP吸油量115ml/100g）を1重量部、を添加して30分間攪拌した。その後、（A）化合物（I）（S-15）（以下に、構造を示す。商品名、KBE-846として信越化学工業（株）より入手可能である。）を15重量部、及び、触媒としてリン酸0.4重量部を添加し、40℃で10分間攪拌した。この操作により、流動性の

10

20

30

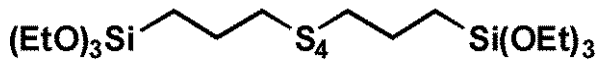
40

50

あるレリーフ形成層用塗布液（レーザー彫刻用樹脂組成物）を得た。

【0154】

【化16】



S-15 (KBE-846)

なお、Etはエチル基を表す。

【0155】

10

## 2. レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版の作製

PET基板上に所定厚のスペーサー（枠）を設置し、上記より得られたレリーフ形成層用塗布液をスペーサー（枠）から流出しない程度に静かに流延し、90°のオープン中で3時間乾燥させて、厚さが約1mmのレリーフ形成層を設け、レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版1を作製した。

【0156】

### <レリーフ印刷版原版2の作製>

ゴーセナルT-215をデンカブチラール#3000-2（電気化学工業（株）製、ポリビニルブチラール、Mw=9万）に代えた以外は、レリーフ印刷版原版1の作製と同様の方法により、レリーフ形成層用塗布液を作製し、レーザー彫刻用レリーフ印刷版原版

20

【0157】

### <レリーフ印刷版の作製>

得られたレーザー彫刻用レリーフ印刷版原版のレリーフ形成層を80°Cで3時間、さらに100°Cで3時間加熱してレリーフ形成層を熱架橋した。

架橋後のレリーフ形成層に対し、以下に示す炭酸ガスレーザー（CO<sub>2</sub>レーザー）又はファイバー付き半導体レーザーにより彫刻し、レリーフ印刷版を得た。なお、得られたレリーフ印刷版が有するレリーフ層の厚さは約1mmであった。

【0158】

### 〔炭酸ガスレーザー彫刻〕

30

炭酸ガスレーザー彫刻機として、レーザー照射による彫刻を、高品位CO<sub>2</sub>レーザーメーカーML-9100シリーズ（（株）キーエンス製）を用いた。レーザー彫刻用印刷版原版1から保護フィルムを剥離後、炭酸ガスレーザー彫刻機で、出力：12W、ヘッド速度：200mm/秒、ピッチ設定：2,400DPIの条件で、1cm四方のベタ部分をラスタ彫刻した。

【0159】

### 〔ファイバー付き半導体レーザー彫刻〕

ファイバー付き半導体レーザー彫刻機として、最大出力8.0Wのファイバー付き半導体レーザー（FC-LD）SDL-6390（JDSU社製、波長915nm）を装備したレーザー記録装置を用いた。半導体レーザー彫刻機でレーザー出力：7.5W、ヘッド

40

【0160】

### （評価）

表1に記載のレリーフ印刷版原版を、前記炭酸ガスレーザー又はファイバー付き半導体レーザーにより彫刻したレリーフ印刷版を使用し、下記リンス工程及び水洗工程を行い、以下の評価を行った。

なお、リンス工程では、表1に記載のリンス液を使用し、レリーフ印刷版全体を、25分前記リンス液で満たされたリンス槽中に40秒間浸漬した。リンス工程において超音波処理を行う場合、前記リンス槽内のリンス液面下に設置された超音波発信板を備えた超

50

音波発信装置（ブランソン（株）製超音波発振装置 S 8 5 4 0 - 1 2（40 kHz））により、超音波発信板とレリーフ印刷版表面との距離が 10 cm であり、表 1 に記載の周波数及び処理時間の条件で、超音波処理を行った。

また、水洗工程で超音波処理を行う際は、レリーフ印刷版全体を、25 の水で満たされた水洗槽中に 40 秒間浸漬した。水洗工程において超音波処理を行う場合、前記水洗槽内の水面下に設置された超音波発信板を備えた超音波発信装置（ブランソン（株）製超音波発振装置 S 8 5 4 0 - 1 2（40 kHz））により、超音波発信板とレリーフ印刷版表面との距離が 10 cm であり、表 1 に記載の周波数及び処理時間の条件で、超音波処理を行った。その後、流水水洗を 1 分を行った。一方、水洗工程で超音波処理を行わない場合は、流水水洗を 1 分を行った。

また、比較例 1 では、前記のようにリンス液で満たされたリンス槽中に 40 秒間浸漬した後、彫刻部を歯ブラシ（ライオン（株）製、クリニカハブラシ フラット）で 10 回こすった。その後、流水水洗を 1 分を行った。

#### 【0161】

<リンス性評価>

リンス工程及び水洗工程を経て得られた各レリーフ印刷版を、光学顕微鏡で観察し、レリーフ層のカスがないものを 7、ほとんどないものを 5、少し残存しているものを 3（許容レベル）、カスが除去できていないものを 1 とし、また、7 と 5 との中間の評価を 6、5 と 3 との中間の評価を 4、3 と 1 との中間の評価を 2 とした。

#### 【0162】

<小点欠け評価（高精細小点再現性評価）>

レリーフ印刷版原版のレリーフ形成層に対し、表 1 に記載のレーザーを使用し、前記彫刻条件により、直径 10  $\mu$ m の円形凸状網点（均一網画像：2 × 2 cm）を描画した。

リンス工程、又は、リンス工程及び水洗工程を行った後、レリーフ印刷版の網点について、100 個あたりの網点欠け個数（小点欠け率）を計測した。

評価結果を表 1 に示す。

#### 【0163】

10

20

【 表 1 】

	界面活性剤			リンス液の pH	リーフ印刷版原紙	使用したレーザーの種類	リンス工程			水洗工程				評価結果		
	種類	総炭素数	添加濃度 (wt%)				超音波処理	周波数 (kHz)	処理時間 (秒)	超音波処理	周波数 (kHz)	処理時間 (秒)	擦り有無	リンシ性	小点欠け率 (個/100個)	
																種類
実施例1	1-A	16	1	12	1	CO <sub>2</sub> レーザー	あり	40	30	なし	—	なし	—	7	0	
実施例2	1-A	16	1	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	あり	40	30	なし	—	なし	—	7	1	
実施例3	1-B	19	1	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	あり	40	30	なし	—	なし	—	7	0	
実施例4	1-C	20	1	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	あり	40	30	なし	—	なし	—	6	3	
実施例5	1-D	17	1	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	あり	40	30	なし	—	なし	—	6	0	
実施例6	1-E	14	1	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	あり	40	30	なし	—	なし	—	6	2	
実施例7	1-F	16	1	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	あり	40	30	なし	—	なし	—	6	0	
実施例8	1-A	16	1	9	2	CO <sub>2</sub> レーザー	あり	40	30	なし	—	なし	—	6	0	
実施例9	1-A	16	1	7	2	CO <sub>2</sub> レーザー	あり	40	30	なし	—	なし	—	5	0	
実施例10	1-A	16	1	4	2	CO <sub>2</sub> レーザー	あり	40	30	なし	—	なし	—	5	0	
実施例11	1-A	16	1	1	2	CO <sub>2</sub> レーザー	あり	40	30	なし	—	なし	—	5	0	
実施例12	1-A	16	1	12	2	アライメント半導体レーザー	あり	40	30	なし	—	なし	—	7	0	
実施例13	1-A	16	1	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	あり	10	30	なし	—	なし	—	7	4	
実施例14	1-A	16	1	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	あり	40	30	なし	—	なし	—	7	3	
実施例15	1-A	16	1	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	あり	120	30	なし	—	なし	—	6	2	
実施例16	1-A	16	1	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	あり	900	30	なし	—	なし	—	5	0	
実施例17	1-A	16	1	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	あり	40	20	なし	—	なし	—	5	0	
実施例18	1-A	16	1	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	あり	40	40	なし	—	なし	—	7	5	
実施例19	1-A	16	1	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	なし	—	—	あり	10	30	なし	7	2	
実施例20	1-A	16	1	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	なし	—	—	あり	40	30	なし	7	0	
実施例21	1-A	16	1	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	なし	—	—	あり	120	30	なし	6	0	
実施例22	1-A	16	1	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	なし	—	—	あり	900	30	なし	6	0	
実施例23	1-A	16	1	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	なし	—	—	あり	40	20	なし	6	0	
実施例24	1-A	16	1	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	なし	—	—	あり	40	40	なし	7	4	
比較例1	1-A	16	1	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	なし	—	—	なし	—	なし	—	あり	5	18
比較例2	NB13 (ノニオン)	—	—	12	2	CO <sub>2</sub> レーザー	あり	40	30	なし	—	なし	—	なし	2	3

10

20

30

40

【 0 1 6 4 】

表1における略記、表1で使用した両性界面活性剤、バインダー、及び、化合物(I)は、以下に示す通りである。

PVA: グーセナルT-215 (日本合成化学工業(株)製、水溶性PVA誘導体)

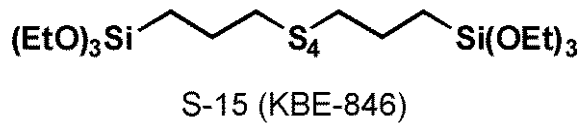
PVB: ポリビニルブチラール (Mw = 9.0万、電気化学工業(株)製デンカブチラール #3000-2)

化合物(I): 下記S-15

【 0 1 6 5 】

50

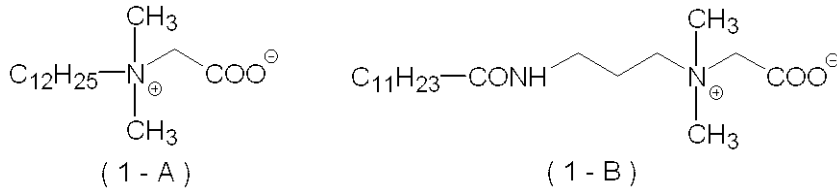
【化 1 7】



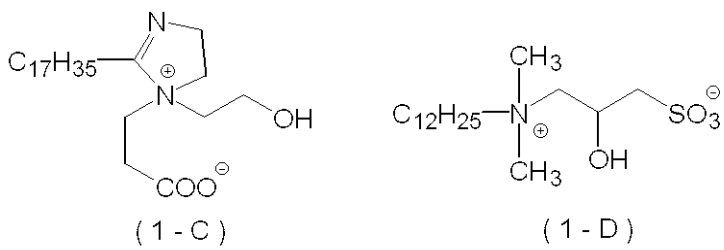
なお、Et はエチル基を表す。

【 0 1 6 6 】

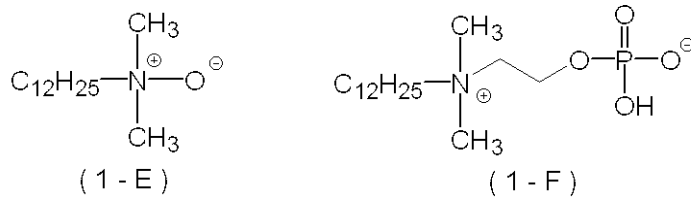
【化 1 8】



10



20



【 0 1 6 7 】

【化 1 9】

30

