

(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
2023年3月2日(02.03.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/026724 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/11 (2006.01) **G03F 7/033** (2006.01)
B41N 1/12 (2006.01) **G03F 7/039** (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) **G03F 7/095** (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/028164

(22) 国際出願日: 2022年7月20日(20.07.2022)

(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 2021-136046 2021年8月24日(24.08.2021) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 油努 (**ABURA, Tsutomu**); 〒4448522 愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社 岡崎工場内 Aichi (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** PHOTSENSITIVE RESIN PRINTING PLATE PRECURSOR

(54) 発明の名称: 感光性樹脂印刷版原版

(57) **Abstract:** The objective of the present invention is to provide a photosensitive resin printing plate precursor in which an infrared-sensitive layer has excellent scratch resistance. The present invention is a photosensitive resin printing plate precursor having, on a support, a photosensitive resin layer, an intermediate layer, and an infrared-sensitive layer in this order, wherein the intermediate layer contains a polyvinyl alcohol having a saponification degree of 60-100 mol % and an average polymerization degree of 1,200-3,000.

(57) 要約: 本発明は、感赤外線層の耐傷性に優れる感光性樹脂印刷版原版を提供することを目的とする。本発明は、支持体上に、感光性樹脂層、中間層および感赤外線層をこの順に有する感光性樹脂印刷版原版であって、中間層が鹸化度60～100モル%、平均重合度1,200～3,000のポリビニルアルコールを含有する感光性樹脂印刷版原版である。



WO 2023/026724 A1

明 細 書

発明の名称：感光性樹脂印刷版原版

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂印刷版原版に関する。

背景技術

[0002] デジタル画像形成技術として知られるCTP (computer to plate) 技術は、凸版印刷やフレキソ印刷の分野において、一般的なものになってきている。CTP技術は、マスク層要素を有する感光性樹脂印刷版原版のマスク層要素に、デジタルデータにより画像マスクを形成した後、画像マスクを介して感光性樹脂層に活性光線を照射し、感光性樹脂層を部分的に光硬化させることによって、レリーフとなる凹凸パターンを形成する方法である。

[0003] このようなCTP技術に適した感光性樹脂印刷版原版として、支持体上に少なくとも、水に溶解または分散可能な樹脂および紫外線により硬化可能なモノマーを含有する感光性樹脂層 (A)、および赤外線吸収物質を含有する水不溶性の感熱マスク層 (C) がこの順に積層されており、感熱マスク層 (C) の水浸透時間が50～400秒であることを特徴とする感光性樹脂印刷版原版 (例えば、特許文献1参照) や、少なくとも (A) 支持体、(B) 感光性樹脂層、(C) 酸素遮断性分割層、(D) カーボンブラックを含有する水溶性または水分散性の感熱マスク層が順次積層されてなる水現像型感光性凸版印刷原版であって、(B) 感光性樹脂層が、合成高分子化合物、光重合性不飽和化合物、及び光重合開始剤を含有し、前記合成高分子化合物が、三級窒素原子を含有するポリアミド又はポリエーテルウレアウレタンを含有し、かつ、(C) 酸素遮断性分割層が、鹼化度60～85モル%、重合度200～800のポリビニルアルコールを含有することを特徴とする感光性凸版印刷原版 (例えば、特許文献2参照) が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開 2 0 1 5 － 1 7 6 0 6 6 号公報

特許文献2：国際公開第 2 0 1 7 ／ 0 5 6 7 6 3 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記の技術における感熱マスク層などの感赤外線層を有する感光性樹脂印刷版原版は、取り扱い時に感赤外線層に傷が入ると、感光性樹脂層に不要な凹凸パターンが形成されることから、感赤外線層には、優れた耐傷性が求められる。

[0006] 本発明は、感赤外線層の耐傷性に優れる感光性樹脂印刷版原版を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、支持体上に、感光性樹脂層、中間層および感赤外線層をこの順に有する感光性樹脂印刷版原版であって、中間層が鹼化度 6 0 ～ 1 0 0 モル %、平均重合度 1 , 2 0 0 ～ 3 , 0 0 0 のポリビニルアルコールを含有する感光性樹脂印刷版原版である。

発明の効果

[0008] 本発明の感光性樹脂印刷版原版は、感赤外線層の耐傷性に優れる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。

[0010] 本発明の感光性樹脂印刷版原版（以下、「印刷版原版」と略記する場合がある）は、支持体上に、感光性樹脂層、中間層および感赤外線層をこの順に有する。支持体は、印刷版原版において感光性樹脂層を保持する作用を有する。感光性樹脂層は、画像マスクを介した活性光線の照射により、画像マスクに対応した凹凸パターン（レリーフ）を構成する作用を有する。感赤外線層は、赤外線により部分的に分解蒸散（アブレーション）することによって画像マスクを形成する作用を有する。中間層は、感光性樹脂層と感赤外線層

を密着させるとともに、感光性樹脂層から感赤外線層への低分子量成分の移行を抑制し、感赤外線層の耐傷性を向上させる作用を有する。ここで、「感赤外線層の耐傷性」とは、特記しない限り、印刷版原版における感赤外線層の耐傷性を意味する。

[0011] 本発明の印刷版原版は、さらに、必要に応じて、支持体と感光性樹脂層との間に易接着層を有してもよく、支持体と感光性樹脂層との接着力を高めることができる。また、感赤外線層上に保護層を有してもよく、外力による感赤外線層の傷付きを抑制し、印刷版原版における感赤外線層の耐傷性をより向上させることができる。

[0012] 本発明の印刷版原版は、中間層に鹼化度 60～100 モル%、平均重合度 1,200～3,000 のポリビニルアルコールを含有することを特徴とする。ここで、本発明におけるポリビニルアルコールの鹼化度および平均重合度は、JIS K 6726-1994（ポリビニルアルコール試験方法）により測定した値である。また、中間層に 2 種以上のポリビニルアルコールを含有する場合、ポリビニルアルコールの鹼化度、平均重合度とは、それぞれ、2 種以上のポリビニルアルコール全体としての鹼化度、平均重合度を意味する。

[0013] 中間層におけるポリビニルアルコールの鹼化度を 60 モル%以上とすることにより、水を主成分とする現像液に対する溶解性を向上させることができる。特に、後述する感赤外線層が水を主成分とする現像液により除去可能である場合、感光性樹脂層、中間層、感赤外線層をあわせて、水を主成分とする現像液により現像することができる。鹼化度は、65 モル%以上が好ましい。一方、中間層におけるポリビニルアルコールの鹼化度は、97 モル%以下が好ましく、感光性樹脂層との密着性を向上させることができる。

[0014] また、中間層におけるポリビニルアルコールの平均重合度が 1,200 未満であると、感光性樹脂層からの低分子量成分の移行により膨潤しやすいことから、中間層が脆化しやすい。中間層が脆化すると、感赤外線層にも低分子量成分が移行し、感赤外線層の耐傷性が低下する。平均重合度は、1,4

0.0以上が好ましい。一方、中間層におけるポリビニルアルコールの平均重合度を3,000以下とすることにより、中間層を容易に形成することができる。

[0015] 中間層の厚みは、0.1～3 μmが好ましい。中間層の厚みを0.1 μmとすることにより、感赤外線層の耐傷性をより向上させることができる。中間層の厚みは、0.3 μm以上がより好ましい。一方、中間層の厚みを3 μm以下とすることにより、凹部画像の深度の深いレリーフを形成することができ、抜き文字画像などの再現性を向上させることができる。中間層の厚みは、2 μm以下がより好ましい。ここで、本発明における中間層の厚みは、透過型電子顕微鏡または走査電子顕微鏡を用いて、印刷版断面を拡大観察することにより測定することができる。また、単位面積当たりの塗布量が既知である場合は、塗布量と比重から算出することもできる。

[0016] 次に、感赤外線層について説明する。感赤外線層は、(1)赤外レーザーを効率よく吸収して、その熱によって該層の一部または全部が蒸発または融除し、レーザーの照射部分と未照射部分の光学濃度に差が生じる、すなわち照射部分の光学濃度の低下が起こる働きと、(2)紫外光を実用上遮断する働きを有する。なお、ここでいう紫外光を実用上遮断するとは、感赤外線層の光学濃度(optical density)が2.0以上であることを指し、2.5以上であることがより好ましい。光学濃度は一般にDで表され、以下の式で定義される。

$$D = \log_{10} (100 / T) = \log_{10} (I_0 / I)$$

ここで、Tは透過率(単位は%)、 I_0 は透過率測定の際の入射光強度、Iは透過光強度である。

[0017] 本発明における光学濃度は、入射光強度を一定にして透過光強度の測定値から算出した値をいう。光学濃度は、オルソクロマチックフィルターを用いて、マクベス透過濃度計「TR-927」(コルモルゲンインスツルメンツ社(Koilmorgen Instruments Corp.)製)により測定することができる。

- [0018] 感赤外線層は、赤外線吸収物質を含有することが好ましい。さらに、ポリビニルアルコールを含有することが好ましい。
- [0019] 赤外線吸収物質としては、波長750nm～20,000nmの範囲に吸収特性を有する物質が好ましく、例えば、カーボンブラック、カーボングラファイト、シアニンブラックなどの黒色顔料、酸化マンガン、酸化鉄、酸化クロム、亜クロム酸銅等の無機顔料や、フタロシアニン、置換フタロシアニン誘導体、シアニン染料、メロシアン染料、ポリメチン染料、金属チオレート染料等の色素類が挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。これらの中でも、アブレーション効率と紫外線吸収性能の観点から、カーボンブラックが好ましい。
- [0020] カーボンブラックは、アニオン性基を有することが好ましい。アニオン性基を有することにより、分散剤を用いることなくカーボンブラックの分散性を高めることができる。アニオン性基としては、スルホ基、カルボキシル基が好ましい。スルホ基は、水中における解離定数が大きく、後述する感赤外線層組成物分散液中におけるカーボンブラックの凝集を抑制する効果が大きい。一方、カルボキシル基は、後述する感赤外線層組成物分散液中に低級アルコールなどの有機溶剤を添加した場合に生じやすいソルベントショックによるカーボンブラックの凝集を抑制し、感赤外線層の塗工欠陥を抑制することができる。
- [0021] アニオン性基としてカルボキシル基を有するカーボンブラックは、ラクトン基を有することが好ましい。カルボキシル基は、水中における解離定数が低く、他の成分の官能基やpHの影響を受けやすい。このため、カルボキシル基を有するカーボンブラックは、凝集しやすい傾向にある。これに対して、親水性を有するが、イオン性を有さない、ラクトン基を有することにより、ラクトン基が他の成分との静電相互作用の立体障害となり、凝集を抑制する効果がある。このため、カルボキシル基とラクトン基を有するカーボンブラックは、ポリビニルアルコール中における分散性により優れ、感赤外線層の塗工欠陥を抑制することができる。

- [0022] 感赤外線層における赤外線吸収物質の含有量は、アブレーション効率を向上させる観点から、全固形分中5質量%以上が好ましい。一方、感赤外線層における赤外線吸収物質の含有量は、感赤外線層の耐傷性をより向上させる観点から、80質量%以下が好ましい。
- [0023] また、本発明における感赤外線層には、紫外線を遮光する紫外線吸収物質を含有することが好ましい。紫外線吸収物質としては、波長300～400nmの範囲に吸収特性を有する物質が好ましく、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、ベンゾフェノン系化合物などが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。
- [0024] 感赤外線層には、ポリビニルアルコールを含有することが好ましく、前述の赤外吸収物質の分散性を高めるとともに、感赤外線層の被膜形成特性を向上させることができる。また、前述の中間層との密着性を向上させることができる。感赤外線層におけるポリビニルアルコールは、鹸化度60～100モル%、平均重合度300～3,500であることが好ましい。感赤外線層におけるポリビニルアルコールの鹸化度および重合度は、中間層と同じく、JIS K 6726-1994（ポリビニルアルコール試験方法）により測定した値である。また、感赤外線層に2種以上のポリビニルアルコールを含有する場合、ポリビニルアルコールの鹸化度、平均重合度とは、それぞれ、2種以上のポリビニルアルコール全体としての鹸化度、重合度を意味する。
- [0025] 感赤外線層におけるポリビニルアルコールの鹸化度を60モル%以上とすることにより、水を主成分とする現像液に対する溶解性を向上させることができ、感光性樹脂層、中間層、感赤外線層をあわせて、水を主成分とする現像液により現像することができる。一方、感赤外線層におけるポリビニルアルコールの鹸化度は、97モル%以下が好ましく、中間層との密着性を向上させることができる。
- [0026] 感赤外線層におけるポリビニルアルコールの鹸化度は、中間層におけるポリビニルアルコールの鹸化度よりも大きいことが好ましい。後述する感光性

樹脂層に含まれる低分子量成分であるエチレン性二重結合を有する化合物は、一般的に脂溶性が大きい。感赤外線層におけるポリビニルアルコールとして、中間層よりも鹼化度が高いポリビニルアルコールを用いることにより、それらの化合物の感赤外線層への移行をより抑制し、感赤外線層の耐傷性をより向上させることができる。感赤外線層におけるポリビニルアルコールの鹼化度と、中間層におけるポリビニルアルコールの鹼化度との差は、1モル%以上が好ましく、3モル%以上がより好ましい。

[0027] また、感赤外線層に含まれるポリビニルアルコールの平均重合度を300以上とすることにより、感赤外線層の被膜強度を向上させ、製造工程における感赤外線層の耐傷性を向上させることができる。ここで、製造工程における感赤外線層の耐傷性とは、印刷版原版の製造における中間体としての感赤外線層（例えば、保護層を有する印刷版原版の場合、保護層／感赤外線層の積層体における感赤外線層）の耐傷性を意味する。かかる特性は、前述の印刷版原版における感赤外線層の耐傷性とは異なり、印刷版原版製造工程における収率向上に寄与する。平均重合度は、1,000以上がより好ましい。一方、平均重合度を3,500以下とすることにより、感赤外線層を容易に形成することができる。平均重合度は、2,500以下がより好ましい。

[0028] 感赤外線層におけるポリビニルアルコールの含有量は、感赤外線層をより容易に形成する観点から、全固形分中10質量%以上が好ましい。一方、感赤外線層におけるポリビニルアルコールの含有量は、アブレーション効率を向上させる観点から、全固形分中80質量%以下が好ましい。

[0029] 感赤外線層は、その他のポリマー、フィラー、界面活性剤、塗布助剤などを、本発明の効果を損なわない範囲で含有してもよい。その他のポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸、ポリエステル、ポリアミドやそれらの誘導体などが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。

[0030] 次に、感光性樹脂層について説明する。感光性樹脂層は、少なくとも、バインダー樹脂、エチレン性二重結合を有する化合物および光重合開始剤を含有することが好ましい。感光性樹脂層に紫外線などの光を画像様に照射する

と、露光部の感光性樹脂層中の光重合開始剤からフリーラジカルが発生する。発生したフリーラジカルは、エチレン性二重結合を有する化合物間のラジカル重合を誘発し、架橋構造により所望の印刷画像を得るためのレリーフを形成することができる。バインダー樹脂がエチレン性二重結合を有する場合は、バインダー樹脂およびエチレン性二重結合を有する化合物の間でもラジカル重合する。これにより、より光硬化を進め、印刷版の画像再現性を向上させることができる。

[0031] バインダー樹脂としては、例えば、スチレンーブタジエン共重合体、ポリブタジエンラテックス、スチレンーブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリルーブタジエン共重合体ラテックス、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体ラテックス、ポリウレタン、セルロース誘導体、ポリエステル、ポリアクリル酸誘導体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアミドなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。被膜形成特性、水による現像性、中間層との密着性の観点から、ポリビニルアルコールが好ましい。

[0032] 感光性樹脂層における含まれるポリビニルアルコールの鹼化度は、60～95モル%が好ましい。感光性樹脂層におけるポリビニルアルコールの鹼化度を60モル%以上とすることにより、水を主成分とする現像液に対する溶解性を向上させることができる。特に、前述の感赤外線層が水を主成分とする現像液により除去可能である場合、感光性樹脂層、中間層、感赤外線層をあわせて、水を主成分とする現像液により現像することができる。一方、感光性樹脂層におけるポリビニルアルコールの鹼化度を95モル%以下とすることにより、感光性樹脂層中における他の成分との相溶性を向上させ、低分子量成分の他の層への移行を抑制することができる。ケン化度は、90モル%以下が好ましい。感光層におけるポリビニルアルコールの鹼化度は、中間層と同じく、JIS K 6726-1994（ポリビニルアルコール試験方法）により測定した値である。また、感光層に2種以上のポリビニルアルコールを含有する場合、ポリビニルアルコールの鹼化度とは、2種以上のポ

リビニルアルコール全体としての鹼化度を意味する。

[0033] ポリビニルアルコールの重量平均分子量は、10,000以上200,000以下が好ましい。ここで、重量平均分子量は、GPC測定により求めることができる。より具体的には、Wyatt Technology製ゲル浸透クロマトグラフー多角度光散乱光度計を用いて、カラム温度：40℃、流速：0.7 mL／分の条件で、標準サンプルとして、ポリエチレンオキサイドおよびポリエチレングリコールを用いて測定することができる。

[0034] 感光性樹脂層におけるポリビニルアルコールは、側鎖にエチレン性二重結合を有することが好ましい。エチレン性二重結合を有する基としては、例えば、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などが挙げられる。これらを2種以上有してもよい。

[0035] ポリビニルアルコールにエチレン性二重結合を導入する方法としては、例えば、(1) ポリビニルアルコールの水酸基と酸無水物とを反応させ、ポリビニルアルコールの水酸基を起点としてカルボキシル基などの反応性基をポリマー側鎖に導入し、その反応性基に不飽和エポキシ化合物を反応させる方法、(2) 酢酸ビニルと、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸塩および／または不飽和カルボン酸エステルとの共重合体を部分ケン化し、このポリマーの有するカルボキシル基と不飽和エポキシ化合物を反応させる方法などが挙げられる。

[0036] ポリビニルアルコールのエチレン性二重結合当量は、1,000 g／eq以上19,000 g／eq以下が好ましい。エチレン性二重結合当量を1,000 g／eq以上とすることにより、印刷版のレリーフ表面の硬度を適度に抑え、印刷再現性をより向上させることができる。一方、エチレン性二重結合当量を19,000 g／eq以下とすることにより、印刷面の光硬化を十分に進め、画像再現性および耐刷性を向上させることができる。ここで、ポリビニルアルコールの構造が既知である場合、理論上の1モル当たり重量を、部分ケン化ポリ酢酸ビニル1分子に含まれるエチレン性二重結合の個数で除することにより、エチレン性二重結合当量を算出することができる。ま

た、 $^1\text{H-NMR}$ により部分ケン化ポリ酢酸ビニル中のエチレン性二重結合のモル数を分析し、分析に使用した試料重量を、検出されたエチレン性二重結合のモル数で除することにより、エチレン性二重結合当量を算出することができる。

[0037] 感光性樹脂層中におけるポリビニルアルコールの含有量は、30～85質量％が好ましい。

[0038] 感光性樹脂層には、前述のポリビニルアルコールとともに、ポリビニルアルコールとの相溶性に優れる、親水性基を有するバインダー樹脂や、ポリマー主鎖が水膨潤性または水溶解性を有するバインダー樹脂を含有してもよい。親水性基としては、例えば、カルボキシル基、アミノ基、水酸基、リン酸基、スルホン酸基やそれらの塩等が挙げられる。親水性基を有するポリマーとしては、例えば、カルボキシル化スチレンブタジエンラテックス、カルボキシル基を有する脂肪族共役ジエンの重合体、リン酸基および／またはカルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物の乳化重合体、スルホン酸基含有ポリウレタンなどが挙げられる。また、ポリマー主鎖自体が水膨潤性または水溶解性を有するポリマーとしては、例えば、ビニルアルコールーアクリル酸ナトリウム共重合体、ビニルアルコールーメタクリル酸ナトリウム共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル含有ポリアミド、3級窒素原子含有ポリアミド、ポリエーテル、セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、でんぷん、でんぷんーポリアクリル酸ナトリウムグラフト化物、でんぷんーポリアクリロニトリルグラフト化物のケン化物、セルロースポリアクリル酸グラフト化物、部分架橋ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール誘導体等が挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。これらの中でも、物理的な強度が高く、耐刷性をより向上させることができる点や、強度と溶媒に対する溶解性とのバランスの点からは、3級窒素原子含有ポリアミドが好ましく用いられる。

[0039] エチレン性二重結合を有する化合物とは、エチレン性二重結合を有する、

分子量が10,000未満であるものを指す。エチレン性二重結合を有する化合物の分子量は、2,000以下が好ましい。

[0040] エチレン性二重結合を有する化合物としては、例えば、国際公開第2017/038970号に記載される(メタ)アクリレートや、グリセロールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物、テトラヒドロフルフルル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。ここで、(メタ)アクリレートとは、アクリレートとメタクリレートの総称であり、(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸とメタクリル酸の総称である。

[0041] 感光性樹脂層中におけるエチレン性二重結合を有する化合物の含有量は、10～60重量%が好ましい。

[0042] 光重合開始剤としては、光吸収によって、自己分解や水素引き抜きによってラジカルを生成する機能を有するものが好ましく用いられる。例えば、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、ベンジル類、アセトフェノン類、ジアセチル類などが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。

[0043] 感光性樹脂層中における光重合開始剤の含有量は、0.1～10質量%が好ましい。

[0044] 感光性樹脂層には、必要に応じて、相溶助剤、撥インキ剤、重合禁止剤、染料、顔料、界面活性剤、消泡剤、紫外線吸収剤、香料などを含有してもよい。

[0045] 感光性樹脂層に相溶助剤を含有することにより、感光性樹脂層を構成する成分の相溶性を高め、低分子量成分のブリードアウトを抑制し、感光性樹脂層の柔軟性を向上させることができる。相溶助剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールやこれらの誘導体などの多価アルコール類が挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。感光性樹脂層中における相溶助剤の含有量は、30質量

%以下が好ましい。

[0046] 感光性樹脂層に撥インキ剤を含有することにより、印刷中にレリーフの凹部にインキが入り込むことを抑制し、再現性を向上させることができる。撥インキ剤としては、例えば、シリコン化合物やフッ素含有化合物などが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。感光性樹脂層中における撥インキ剤の含有量は、5%質量以下が好ましい。

[0047] 感光性樹脂層に重合禁止剤を含有することにより、熱安定性を向上させることができる。重合禁止剤としては、例えば、フェノール類、ヒドロキノン類、カテコール類、ヒドロキシアミン誘導体などが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。感光性樹脂層中における重合禁止剤の含有量は、0.001～5質量%が好ましい。

[0048] 次に、支持体について説明する。支持体としては、例えば、ポリエステルなどからなるプラスチックシート、スチレンブタジエンゴムなどからなる合成ゴムシート、スチール、ステンレス、アルミニウムなどからなる金属板などが挙げられる。支持体の厚さは、取扱性および柔軟性の観点から、100～350 μ mの範囲が好ましい。

[0049] 支持体は、易接着処理されていることが好ましく、レリーフやフロア層との接着性を向上させることができる。易接着処理方法としては、例えば、サンドブラストなどの機械的処理、コロナ放電などの物理的処理、コーティングなどによる化学的処理などが挙げられる。これらの中でも、接着性の観点から、コーティングにより易接着層を設けることが好ましい。

[0050] 本発明の印刷版原版は、必要に応じて、感赤外線層上に保護層を有してもよい。

[0051] 保護層としては、例えば、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどからなるプラスチックシートが挙げられる。保護層の厚さは、取扱性および柔軟性の観点から、10～150 μ mが好ましい。

[0052] 次に、本発明の印刷版原版の製造方法について、支持体上に、感光性樹脂層、中間層、感赤外線層および保護層を有する場合を例に説明する。

- [0053] 例えば、ポリビニルアルコール、エチレン性二重結合を有する化合物成分およびその他添加剤を溶媒に加熱溶解し、感光性樹脂組成物溶液を得る。溶媒としては、水／アルコール混合溶媒などが挙げられる。
- [0054] 必要により易接着層を有する支持体上に、感光性樹脂組成物溶液を流延し、乾燥して感光性樹脂層を形成する。次に、中間層および感赤外線層を形成した保護層を感光性樹脂層上に密着させることにより、印刷版原版を得ることができる。中間層および感赤外線層を形成した保護層は、例えば、保護層上に、前述の感赤外線層の成分を含有する感赤外線層組成物分散液を塗布し、乾燥した後、前述の中間層の成分を含有する中間層組成物溶液を塗布し、乾燥する方法などが挙げられる。
- [0055] 本発明の印刷版原版を用いた印刷版の製造方法について説明する。印刷版原版の感光性樹脂層を部分的に光硬化させる露光工程、感光性樹脂層の未硬化部分を、水を含む液体により除去する現像工程を有することが好ましい。
- [0056] 露光工程においては、保護層を有する場合にはこれを剥離した印刷版原版を、ファイバーレーザーなどの赤外線レーザーを有するデジタルイメージャーに装着し、感赤外線層を分解蒸散（アブレーション）することにより画像マスクを形成する。その後、感赤外線層から形成した画像マスクを介して、波長300～400nmの紫外線を照射し、感光性樹脂層の露光部を光硬化させることが好ましい。露光光源としては、例えば、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノン灯、カーボンアーク灯、ケミカル灯、UV-LEDランプなどが挙げられる。
- [0057] 現像工程においては、水を含む液体により未露光部の感光性樹脂層を除去することが好ましい。現像装置としては、スプレー式現像装置やブラシ式洗い出し機などが挙げられる。
- [0058] さらに、必要に応じて、現像後に紫外線を照射する後露光工程を設けてもよい。後露光工程により、未反応のエチレン性二重結合を有する化合物の反応によって、レリーフをより強固にすることができる。
- [0059] 本発明の印刷版原版およびそれを用いて得られる印刷版は、ラベル印刷用

輪転印刷機や間欠式輪転印刷機などを用いた凸版印刷用途、ドライオフセット印刷用途、フレキソ印刷用途などに用いることができる。これらの中でも、凸版印刷用途、ドライオフセット印刷用途により好適に用いることができる。

実施例

[0060] 以下、本発明を実施例で詳細に説明する。

[0061] <感光性樹脂層用ポリマーの合成>

(合成例 1)

三菱ケミカル（株）製の部分ケン化ポリビニルアルコール“ゴーセノール”（登録商標）KL-05（平均重合度500、ケン化度80モル%、 M_w 38,000）をアセトン中で膨潤させ、“ゴーセノール”KL-05 100質量部に対して、無水コハク酸を4.2質量部添加し、60℃で6時間攪拌して分子鎖にカルボキシル基を付加させた。このポリマーをアセトンで洗浄して未反応の無水コハク酸を除去した後、乾燥した。このポリマー100質量部をエタノール/水=30/70（重量比）の混合溶媒200質量部に80℃で溶解した。ここに、グリシジルメタクリレート（GMA）を6質量部添加して、部分ケン化ポリビニルアルコール中にエチレン性二重結合を導入し、ポリマーAの溶液を得た。得られたポリマーAのエチレン性二重結合当量は5,611 g/eq、重量平均分子量は40,000であった。なお、重量平均分子量は、Wyatt Technology製ゲル浸透クロマトグラフィー-多角度光散乱光度計を用いて、カラム温度：40℃、流速：0.7 mL/分の条件で、標準サンプルとして、ポリエチレンオキサイドおよびポリエチレングリコールを用いて測定した。また、エチレン性二重結合当量は、内標として3-（トリメチルシリル）プロピオン酸ナトリウム-2,2,3,3- d_4 を添加した重水/重メタノール混合溶媒1 mLに、ポリマーAを30 mg溶解し、 1H -NMR測定を行い、エチレン性二重結合のモル数を測定した。分析に使用した試料中のポリマーAを、検出されたエチレン性二重結合のモル数で除することにより、エチレン性二重結合当量を算出した。

[0062] (合成例2)

ϵ -カプロラクタム20質量部、N-(2-アミノエチル)ピペラジンとアジピン酸のナイロン塩80質量部および水100質量部をステンレス製オートクレーブに入れ、内部の空気を窒素ガスで置換した後に、180℃で1時間加熱し、ついで水分を除去して、水溶性ポリアミド樹脂である3級アミノ基を有するポリアミド樹脂(ポリマーB)を得た。得られたポリマーBについて、合成例1と同様に測定した重量平均分子量は72,000であった。

[0063] <易接着層を有する支持体の作製>

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

[0064] 厚さ250 μ mの“ルミラー”(登録商標)T60(ポリエステルフィルム、東レ(株)製)上に、易接着層用塗工液を、バーコーターを用いて、乾燥後膜厚が30 μ mになるように塗布し、180℃のオーブンを用いて3分間加熱して溶媒を除去し、易接着層を有する支持体を得た。

[0065] <感光性樹脂層組成物溶液の調製>

攪拌用ヘラおよび冷却管を取り付けた3つ口フラスコ中に、表1に示すポリマーを添加し、“ソルミックス”(登録商標)H-11(アルコール混合物、日本アルコール(株)製)50質量部および水50質量部の混合溶媒を加え、攪拌しながら90℃で2時間加熱し、ポリマーを溶解させた。得られた混合物を70℃に冷却した後、表1に示すその他の成分を添加して30分間攪拌し、感光性樹脂層組成物の溶液を得た。

[0066] [表1]

【表1】

			感光性樹脂層組成物
配合量 (質量部)	ポリマー	ポリマーA	45
		ポリマーB	5
	エチレン性二重結合を有する化合物	2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート	5
		グリセロールジメタクリレート	15
		ポリアルキレングリコール(PEG200)ジアクリレート	15
	光重合開始剤	2,2-ジメトキシ-1,1-ジフェニルエタン-1-オン	1.3
	可塑剤	ペンタエリスリトールポリオキシエチレンエーテル	10
	重合禁止剤	N-(アンモニウムオキシ)-N-ニトロソフェニルアミン	0.2
	紫外線吸収剤	2,4-ジ-tert-ブチル-6-(5-クロロ-2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール	0.02

[0067] <感赤外線層組成物分散液の調製>

表2に示すポリビニルアルコールの5質量%水溶液とカーボンブラック10質量%の水分散液と、“ソルミックス”(登録商標)H-11(アルコール混合物、日本アルコール(株)製)5質量部を室温にて混合し、感赤外線層組成物1～6の分散液を得た。感赤外線層組成物1～6の分散液中のカーボンブラックの分散性はいずれも良好で、グラインドゲージにより2 μ m以上の凝集物は確認されなかった。

[0068]

[表2]

【表2】		製品名 特性	感赤外線層組成物					
			1	2	3	4	5	6
配合量 (質量部)	ポリビニル アルコール	1	AL-06(三菱ケミカル(株)製、 ケン化度93モル%、平均重合度600)	20	—	—	—	—
		2	JL-18E(日本酢ビ・ポパール(株)製、 ケン化度84モル%、平均重合度1800)	—	20	—	—	—
		3	JL-13Y(日本酢ビ・ポパール(株)製、 ケン化度93モル%、平均重合度1300)	—	—	—	20	—
		4	JL-22E(日本酢ビ・ポパール(株)製、 ケン化度80モル%、平均重合度2200)	—	—	—	—	20
		5	KL-03(三菱ケミカル(株)製、 ケン化度80モル%、平均重合度300)	—	—	—	—	—
	カーボン ブラック	1	BONJET BLACK CW-1(オリエント化学工業(株)製、 カルボキシシル基およびラクトン基含有)	10	10	—	10	10
		2	CAB-O-JET (tm) 200(キヤボットコーポレーション製、 スルホ基含有)	—	—	10	—	—

[0069] 実施例および比較例における評価方法を以下に示す。

[0070] <保護層／感赤外線層積層体における感赤外線層の耐傷性>

各実施例および比較例により得られた中間体である感赤外線層／保護層積層体から25cm×2cmの大きさの試料を切り出した。堅牢度試験機（大栄科学精器製作所製RT-300）の自重500gの摩擦子にカーペット素材の布（#4008、（株）新ニッセン製）を装着し、前述の試料を、20往復擦った後、マイクロスコープ（KEYENCE製 VHX2000 レンズ100倍 透過光）を用いて、試料表面の感赤外線層を拡大観察した。観察視野における各傷面積を算出し、全傷の合計面積が観察視野面積に占める割合を算出し、下記基準により、保護層／感赤外線層積層体における感赤外線層の耐傷性を評価した。

A：傷面積1%未満

B：傷面積1%以上～5%未満

C：傷面積5%以上～10%未満

D：傷面積10%以上。

[0071] ＜保護層／感赤外線層積層体における感赤外線層の欠点の個数＞

各実施例および比較例より得られた中間体である感赤外線層／保護層積層体から30cm×30cmの範囲について、ルーペを用いて拡大観察し、感赤外線層の200μm以上の塗工欠陥（ハジキ欠点）の個数を計数した。個数が少ない方が良好である。

[0072] ＜印刷版原版における感赤外線層の耐傷性＞

各実施例および比較例により得られた印刷版原版から保護層を剥離し、25℃、80RH%の環境下において1時間保管した後、25cm×2cmの大きさの試料を切り出した。堅牢度試験機（大栄科学精器製作所製RT-300）の自重500gの摩擦子にカーペット素材の布（#4008、（株）新ニッセン製）を装着し、前述の試料を、2往復擦った後、マイクロスコープ（KEYENCE製 VHX2000 レンズ100倍 透過光）を用いて、試料表面の感赤外線層を拡大観察した。観察視野における各傷面積を算出し、全傷の合計面積が観察視野面積に占める割合を算出し、下記基準により、印刷版原版における感赤外線層の耐傷性を評価し、C以上を合格と判定

し、C以上を合格と判定した。

A：傷面積1%未満

B：傷面積1%以上5%未満

C：傷面積5%以上～10%未満

D：傷面積10%以上。

[0073] <凹部画像の再現性>

各実施例および比較例により得られた印刷版原版から保護層を剥離し、デジタルイメージャーCDI Spark 2530（エスコグラフィックス（株）製）の回転円筒ドラムに、支持体側が内側となるように装着した。4.0 J/cm²の条件でファイバーレーザーを照射して、感赤外線層のアブレーションにより、線幅300 μmの細線を含む画像マスクを形成し、形成した画像マスクを介して、22 W、360秒間のUV-LED露光を行った。その後、ブラシ式現像装置DX-A3（（株）タカノ機械製作所製）を用いて、25℃から30℃の水により100秒間現像し、60℃で10分間乾燥し、印刷版を得た。

[0074] 得られた印刷版について、超深度カラー3D形状測定顕微鏡VK-9500（（株）キーエンス製）を用いて、線幅300 μmの凹部画像を観察倍率25倍で拡大観察し、各5点について深度を測定し、その平均値を算出した。深度が50 μm以上であれば、凹部画像の再現性に優れると判定した。深度が70 μm以上であれば、より優れる、80 μm以上であれば、極めて優れると判定した。

[0075] [実施例1]

前述の方法により得られた易接着層を有する支持体の易接着層上に、感光性樹脂層組成物溶液を流延し、60℃で2時間乾燥し、厚み650 μmの感光性樹脂層を形成した。感光性樹脂層の厚みは、易接着層を有する支持体上に所定の厚みのスペーサーを置き、はみ出している部分の感光性樹脂層組成物溶液を、水平な金尺で掻き出すことによって調整した。

[0076] 保護層である厚み100 μmの“ルミラー”（登録商標）S10（ポリエ

ステルフィルム、東レ（株）製）上に、バーコーターを用いて、前述の方法により得られた感赤外線層組成物 1 の分散液を塗布し、120℃で30秒間乾燥し、感赤外線層を形成して保護層／感赤外線層積層体を得た。感赤外線層の厚みは、保護層の値をゼロとしたオルソクロマチックフィルターを用いた光学濃度（マクベス透過濃度計「TR-927」（コルモルゲンインスツルメンツ（Kollmorgen Instruments Corp.）社製）の透過モード）が3.0になるように調整した。

[0077] 水45質量部／メタノール20質量部／n-プロパノール20質量部／n-ブタノール10質量部の混合溶媒に、ポリビニルアルコール1（JL-18E（日本酢ビ・ポバール（株）製、鹼化度84モル%、平均重合度1,800））5質量を70℃で溶解させた中間層組成物溶液を、保護層／感赤外線層積層体の感赤外線層上に、バーコーターを用いて、乾燥後膜厚が0.1μmになるように塗布し、120℃で30秒間乾燥し、中間層を形成し、中間層／感赤外線層／保護層積層体を得た。

[0078] 前述の方法により形成した感光性樹脂層上に、水50質量部／エタノール50質量部の混合溶媒を塗布し、中間層／感赤外線層／保護層積層体を、中間層側が感光性樹脂層上になるようにラミネートし、印刷版原版を得た。前述の方法により評価した結果を表3に示す。

[0079] [実施例2～5]

中間層の厚みを表3に示すとおりに変更したこと以外は実施例1と同様に印刷版原版を得た。評価結果を表3に示す。

[0080] [実施例6]

中間層のポリビニルアルコールを表3に示すとおりに変更したこと以外は実施例3と同様に印刷版原版を得た。評価結果を表3に示す。

[0081] [実施例7～9]

感赤外線層を表3に示す感赤外線層組成物により形成したこと以外は実施例2と同様に印刷版原版を得た。評価結果を表3に示す。

[0082] [実施例10]

中間層のポリビニルアルコールを表 3 に示すとおりに変更したこと以外は実施例 9 と同様に印刷版原版を得た。評価結果を表 3 に示す。

[0083] [実施例 1 1]

感赤外線層を表 3 に示す感赤外線層組成物により形成したこと以外は実施例 1 0 と同様に印刷版原版を得た。評価結果を表 3 に示す。

[0084] [実施例 1 2]

感赤外線層を表 3 に示す感赤外線層組成物により形成したこと以外は実施例 1 1 と同様に印刷版原版を得た。評価結果を表 3 に示す。

[0085] [比較例 1]

中間層を形成しなかったこと以外は実施例 9 と同様に印刷版原版を得た。評価結果を表 3 に示す。

[0086] [比較例 2]

中間層のポリビニルアルコールを表 3 に示すとおりに変更したこと以外は実施例 9 と同様に印刷版原版を得た。評価結果を表 3 に示す。

[0087] [比較例 3]

中間層のポリビニルアルコールを表 3 に示すとおりに変更したこと以外は実施例 2 と同様に印刷版原版を得た。評価結果を表 3 に示す。

[0088]

[表3]

		実施例												比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
感赤外線層組成物		1	1	1	1	1	1	2	3	4	4	5	6	4	4	1
中間層	種類※1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	3	3	1	—	4	2
	ポリビニルアルコール	84	84	84	84	84	79	84	84	84	79	79	84	—	72	88
	酸化度／モル％	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800	2,500	1,800	1,800	1,800	2,500	2,500	1,800	—	700	1,000
	平均重合度	0.1	0.5	1.0	3.0	3.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—	3.0	0.5
厚み／μm																
保護層／感熱マスク層積層体における感赤外線層の耐傷性		B	B	B	B	B	B	A	A	A	A	A	C	A	A	B
保護層／感熱マスク層積層体における感赤外線層の欠点の個数		0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0
印刷版原版における感赤外線層の耐傷性		C	B	B	B	B	B	B	B	A	A	B	C	D	D	C
凹部画像の再現性 深度／μm		98	88	75	55	45	80	87	88	90	85	84	89	110	56	84

※1: ポリビニルアルコール1:JL-18E(日本酢ビ・ポパール(株)製、酸化度84モル％、平均重合度1,800)
ポリビニルアルコール2:JP-10(日本酢ビ・ポパール(株)製、酸化度88モル％、平均重合度1,000)
ポリビニルアルコール3:JL-25E(日本酢ビ・ポパール(株)製、酸化度79モル％、平均重合度2,500)
ポリビニルアルコール4:KP-08R(三菱ケミカル(株)製、酸化度72モル％、平均重合度700)

請求の範囲

- [請求項1] 支持体上に、感光性樹脂層、中間層および感赤外線層をこの順に有する感光性樹脂印刷版原版であって、中間層が鹼化度60～100モル%、平均重合度1,200～3,000のポリビニルアルコールを含有する感光性樹脂印刷版原版。
- [請求項2] 前記中間層の厚みが0.1～3 μm である請求項1に記載の感光性樹脂印刷版原版。
- [請求項3] 前記感赤外線層がカルボキシル基および／またはスルホ基を有するカーボンブラックを含有する請求項1または2に記載の感光性樹脂印刷版原版。
- [請求項4] 前記カーボンブラックがカルボキシル基およびラクトン基を有する請求項3に記載の感光性樹脂印刷版原版。
- [請求項5] 前記感赤外線層が、鹼化度60～100モル%、重合度300～3,000のポリビニルアルコールを含有する請求項1～4のいずれかに記載の感光性樹脂印刷版原版。
- [請求項6] 感赤外線層におけるポリビニルアルコールの鹼化度が中間層におけるポリビニルアルコールの鹼化度よりも大きい請求項1～5のいずれかに記載の感光性樹脂印刷版原版。
- [請求項7] 前記感光性樹脂層がポリビニルアルコールおよびエチレン性二重結合を有する化合物を含有する請求項1～6のいずれかに記載の感光性樹脂印刷版原版。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/028164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/11(2006.01)i; **B41N 1/12**(2006.01)i; **G03F 7/00**(2006.01)i; **G03F 7/004**(2006.01)i; **G03F 7/033**(2006.01)i;
G03F 7/039(2006.01)i; **G03F 7/095**(2006.01)i
 FI: G03F7/11; G03F7/095; G03F7/00 502; G03F7/004 505; G03F7/033; G03F7/039; B41N1/12

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)

G03F7/11; B41N1/12; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/033; G03F7/039; G03F7/095

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	WO 2021/039263 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 04 March 2021 (2021-03-04) claims, example 1	1-2
Y		3-7
Y	JP 2014-119594 A (JSR CORP) 30 June 2014 (2014-06-30) paragraph [0061]	3-4
Y	WO 2010/070918 A1 (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORPORATION) 24 June 2010 (2010-06-24) paragraph [0041], example 5	5-7



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

15 August 2022

Date of mailing of the international search report

30 August 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/028164

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/039263	A1	04 March 2021	(Family: none)	
JP	2014-119594	A	30 June 2014	(Family: none)	
WO	2010/070918	A1	24 June 2010	US 2011/0275016 A1	
				paragraph [0100], example 5	
				CN 102257434 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/11(2006.01)i; B41N 1/12(2006.01)i; G03F 7/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/033(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/095(2006.01)i FI: G03F7/11; G03F7/095; G03F7/00 502; G03F7/004 505; G03F7/033; G03F7/039; B41N1/12		
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）） G03F7/11; B41N1/12; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/033; G03F7/039; G03F7/095 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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 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 請求項の番号
X	WO 2021/039263 A1（東洋紡株式会社）04.03.2021（2021-03-04） 請求の範囲、実施例 1	1-2
Y		3-7
Y	JP 2014-119594 A（J S R株式会社）30.06.2014（2014-06-30） [0061]	3-4
Y	WO 2010/070918 A1（旭化成イーマテリアルズ株式会社）24.06.2010（2010-06-24） [0041]、 実施例 5	5-7
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 15.08.2022		国際調査報告の発送日 30.08.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 川口 真隆 2C 3809 電話番号 03-3581-1101 内線 3221

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/028164

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/039263	A1	04.03.2021	(ファミリーなし)	
JP	2014-119594	A	30.06.2014	(ファミリーなし)	
WO	2010/070918	A1	24.06.2010	US 2011/0275016 A1	
				[0100], Example 5	
				CN 102257434 A	