

(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  
2016年10月6日(06.10.2016)



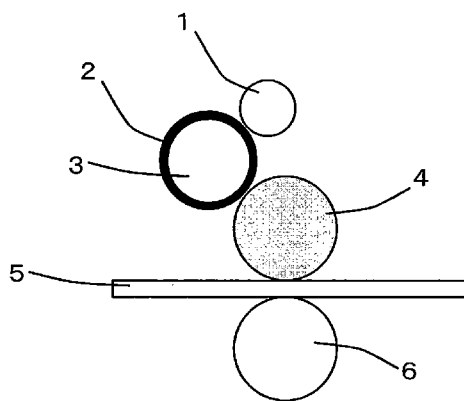
(10) 国際公開番号  
WO 2016/158387 A1

- (51) 国際特許分類:  
G03F 7/11 (2006.01) G03F 7/00 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058159
  - (22) 国際出願日: 2016年3月15日(15.03.2016)
  - (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 2015-066012 2015年3月27日(27.03.2015) 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: 飯原明宏(IIHARA, Akihiro); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 久世康典(KUSE, Yasunori); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 村瀬清一郎(MURASE, Seichiro); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (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, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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))

(54) Title: SILICONE COMPOSITION FOR PRINTING PLATES, LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE MASTER, LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE AND METHOD OF PRODUCING PRINTED MATTER

(54) 発明の名称: 印刷版用シリコン組成物、平版印刷版原版、平版印刷版および印刷物の製造方法

【図1】



(57) Abstract: Provided is a silicone composition for printing plates, the composition including at least a SiH group-containing compound, a compound represented by the following general formula (I), a compound represented by the following general formula (II) and/or a compound represented by the following general formula (III), wherein D in the compound represented by general formula (I), G in the compound represented by general formula (II) and J in the compound represented by general formula (III) are acetoxy groups and/or dialkyloxyimino groups. A-Si-(D)<sub>3</sub> (I) (In general formula (I), A represents a non-hydrolysable functional group that undergoes a hydrosilylation reaction with a SiH group.) E-Si-(G)<sub>3</sub> (II) (In general formula (II), E represents a non-hydrolysable functional group that does not undergo a hydrosilylation reaction with a SiH group.) Si-(J)<sub>4</sub> (III) Provided is a silicone composition for printing plates that is for producing lithographic printing plate masters or lithographic printing plates, that is a rapidly curing silicone rubber layer and also has excellent adhesion with an underlayer, and that has excellent ink-repelling properties and scratch resistance.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/158387 A1



少なくともSiH基含有化合物と、下記一般式(I)で表される化合物と、下記一般式(II)で表される化合物および/または下記一般式(III)で表される化合物とを含む印刷版用シリコン組成物であって、前記一般式(I)で表される化合物のD、前記一般式(II)で表される化合物のGおよび前記一般式(III)で表される化合物のJが、アセトキシ基および/またはジアルキルオキシミノ基である印刷版用シリコン組成物。A-Si-(D)<sub>3</sub> (I) (一般式(I)中、AはSiH基とヒドロシリル化反応する非加水分解性の官能基を表す。) E-Si-(G)<sub>3</sub> (II) (一般式(II)中、EはSiH基とヒドロシリル化反応しない非加水分解性の官能基を表す。) Si-(J)<sub>4</sub> (III) 高速硬化型のシリコンゴム層でありながら下層との接着性にも優れ、さらに、インキ反発性や耐傷性にも優れた平版印刷版原版または平版印刷版を得るための印刷版用シリコン組成物を提供すること。

## 明 細 書

発明の名称：

印刷版用シリコーン組成物、平版印刷版原版、平版印刷版および印刷物の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、印刷版用シリコーン組成物、平版印刷版原版、平版印刷版および印刷物の製造方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] 印刷には、凸版印刷、凹版印刷、孔版（スクリーン）印刷、平版印刷など様々な方式があり、各方式の特徴を活かして印刷が行われている。

[0003] 中でも平版印刷は、精細度の高い印刷物が得られる点や、ランニングコストを含めたトータルコストが安価である点などで他の印刷方式に比べ有利である。

[0004] 平版印刷は、インキ受容性の画線部とインキ反発性の非画線部を印刷版のほぼ同一平面に存在させ、インキ付着性の差異を利用して画線部のみにインキを着肉させた後、紙などの被印刷媒体にインキを転写する印刷方法である。平版印刷のための印刷版（以下、平版印刷版という）には、湿し水の作用によって非画線部をインキ反発性とするものと、湿し水を用いることなく、シリコーンゴムやフッ素樹脂をインキ反発性の非画線部として使用するものとに大別される。

[0005] このようなシリコーンゴムやフッ素樹脂をインキ反発性の非画線部として使用する平版印刷版に関して、これまでに様々な提案がなされてきた。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 例えば、特許文献1には、インキ反発層として縮合反応（湿式硬化）型のシリコーンゴム層を用いる平版印刷版原版が記載されている。

[0007] また、特許文献2には、インキ反発層として付加反応型のシリコーンゴム

層を用いる平版印刷版原版が記載されている。

[0008] さらに、特許文献3には、インキ反発層として付加反応型のシリコーンゴム層を用い、該シリコーンゴム層中に不飽和基を有するシランカップリング剤を含む平版印刷版原版が記載されている。

[0009] 一方、シリコーンゴムやフッ素樹脂をインキ反発性の非画線部として使用する平版印刷版を用いた平版印刷に使用するインキに関してもこれまでに様々な提案がなされてきた。

[0010] 例えば、特許文献4には、紫外光の照射で瞬時に硬化するUVインキが記載されている。

[0011] さらに、特許文献5には、組成中に一定量以上の水を含む水性インキが記載されている。

特許文献1：特開2006-276597号公報（特許請求の範囲）

特許文献2：特開2007-90522号公報（実施例）

特許文献3：特開2000-272266号公報（特許請求の範囲）

特許文献4：特許第5158274号公報（特許請求の範囲）

特許文献5：特開2007-177191号公報（特許請求の範囲）

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

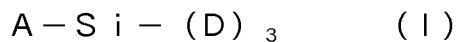
[0012] 前記特許文献1に記載の縮合反応（湿式硬化）型シリコーンゴム層は硬化が遅く、塗布液を塗布乾燥後、直ちに合紙を積層すると合紙が未硬化のシリコーンゴム層に貼り付くことがあるため、塗布液を塗布乾燥後、未硬化のシリコーンゴム層上にカバーフィルムをラミネートする必要があった。このため、現像前にカバーフィルムを除去するための操作や装置が必要であることや、除去したカバーフィルムが廃棄物となる課題を有していた。また、塗布液への水分混入によるゲル化を抑制するため、過剰の架橋剤を添加する必要があり、これに伴いインキ反発性が低下するといった問題も有していた。前記特許文献2に記載の付加反応型シリコーンゴム層は硬化が速く、加熱後直ちに合紙を接触させてもシリコーンゴム層に合紙が貼り付くことがないこと

から、シリコーンゴム層上にカバーフィルムを設ける必要がない。このため、現像前にカバーフィルムを除去するための操作や装置が不要であることや、カバーフィルムに由来する廃棄物が発生しないといったメリットを有する。しかしながら、開示されたシリコーンゴム層はシリコーンゴム層の下にあり直接シリコーンゴム層と接する層（以下、下層という）である光熱変換層に対する接着成分を含まないため光熱変換層との接着が極めて弱く、本来残存すべきシリコーンゴム層が製版工程や印刷工程などで容易に剥がれることがあった。前記特許文献3では付加反応型シリコーンゴム層に下層である感熱層との接着成分である不飽和基を有するシランカップリング剤を含むことが提案されている。不飽和基を有するシランカップリング剤を含むことにより下層である感熱層との接着力は向上するものの、感熱層との十分な接着力を得るためには一定量以上の不飽和基を有するシランカップリング剤を添加する必要がある。シランカップリング剤に含まれる不飽和基は付加反応型シリコーンゴム層の架橋剤として用いられるSi基含有化合物のSiH基との間でヒドロシリル化反応するため、不飽和基を有するシランカップリング剤を一定量以上添加した場合には、シリコーンゴム層の硬化性を確保するためにSiH基含有化合物も多量に添加しなければならず、これによりインキ反発性が低下するといった課題を有しており、付加反応型シリコーンゴム層を用いて対下層接着性とインキ反発性とを両立させることは極めて困難であった。特に、前記特許文献4や5で開示された各種インキは従来の油性インキ（酸化重合方式）に比べ地汚れ耐性が大きく劣っており、前記特許文献1から3などで開示された従来公知の平版印刷版ではインキ反発性が不十分であるために良好な印刷物を得ることができなかった。

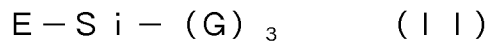
[0013] そこで、本発明の課題は、かかる従来技術の課題を解決し、高速硬化型のシリコーンゴム層でありながら下層との接着性にも優れ、さらにインキ反発性や耐傷性にも優れた平版印刷版原版または平版印刷版を得るための印刷版用シリコーン組成物を提供することである。

**課題を解決するための手段**

[0014] 上記課題を解決するため、本発明の印刷版用シリコーン組成物は、次の3とおりのうちいずれかの構成を有する。すなわち、少なくともSiH基含有化合物、下記一般式(1)で表される化合物および下記一般式(11)で表される化合物を含む印刷版用シリコーン組成物であって、前記一般式(1)で表される化合物のDおよび前記一般式(11)で表される化合物のGが、アセトキシ基および/またはジアルキルオキシミノ基である印刷版用シリコーン組成物、



(一般式(1)中、AはSiH基とヒドロシリル化反応する非加水分解性の官能基を表す。)



(一般式(11)中、EはSiH基とヒドロシリル化反応しない非加水分解性の官能基を表す。)、

または、

少なくともSiH基含有化合物、前記一般式(1)で表される化合物および下記一般式(111)で表される化合物を含む印刷版用シリコーン組成物であって、前記一般式(1)で表される化合物のDおよび前記一般式(111)で表される化合物のJが、アセトキシ基および/またはジアルキルオキシミノ基である印刷版用シリコーン組成物、



または、

少なくともSiH基含有化合物、前記一般式(1)で表される化合物、前記一般式(11)で表される化合物および前記一般式(111)で表される化合物を含む印刷版用シリコーン組成物であって、前記一般式(1)で表される化合物のD、前記一般式(11)で表される化合物のGおよび前記一般式(111)で表される化合物のJが、アセトキシ基および/またはジアルキルオキシミノ基である印刷版用シリコーン組成物、である。

[0015] また、本発明の平版印刷版原版は、次の構成を有する。すなわち、

基板上に少なくともシリコーンゴム層を有する平版印刷版原版であって、前記シリコーンゴム層が上記印刷版用シリコーン組成物を硬化した硬化物である平版印刷版原版、である。

[0016] 本発明の平版印刷版原版の製造方法は、次の構成を有する。すなわち、基板上に少なくともシリコーンゴム層を有する平版印刷版原版を製造する方法であって、上記いずれかの印刷版用シリコーン組成物を加熱下または非加熱下で硬化させることによりシリコーンゴム層を形成する工程を含む平版印刷版原版の製造方法、である。

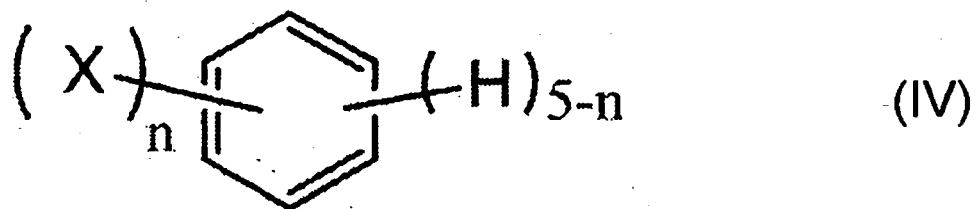
[0017] また、本発明の平版印刷版の製造方法は、次の構成を有する。すなわち、上記平版印刷版原版または上記製造方法により得られた平版印刷版原版を用いた平版印刷版の製造方法、である。

[0018] 本発明の印刷物の製造方法は、次の構成を有する。すなわち、インキと上記製造方法により得られた平版印刷版を用いた印刷物の製造方法、である。

[0019] 本発明の印刷版用シリコーン組成物は、前記一般式 (I) で表される化合物の A がビニル基であることが好ましい。

[0020] 本発明の印刷版用シリコーン組成物は、前記一般式 (II) で表される化合物の E が下記一般式 (IV) で表される官能基であることが好ましい。

[0021] [化1]



[0022] (一般式 (IV) 中、X はハロゲン原子および/または炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状、環状いずれかの飽和炭化水素基を表し、n は 0 ~ 5 の整数を表す。)

本発明の印刷版用シリコーン組成物は、前記印刷版用シリコーン組成物中

に含まれるSiH基数とSiH基とヒドロシリル化反応する官能基数との比（SiH基数／SiH基とヒドロシリル化反応する官能基数）が1以上2以下であることが好ましい。

[0023] 本発明の印刷版用シリコーン組成物は、前記一般式（I）で表される化合物が印刷版用シリコーン組成物全体の0.5～2質量%の範囲内であり、前記一般式（II）で表される化合物および／または前記一般式（III）で表される化合物が印刷版用シリコーン組成物全体の0.5～5.5質量%の範囲内であり、且つ、前記一般式（I）で表される化合物の質量%と前記一般式（II）で表される化合物および／または前記一般式（III）で表される化合物の質量%との合計が2.5～6質量%の範囲内であることが好ましい。

[0024] 本発明の印刷版用シリコーン組成物は、さらに、シラノール基含有シリコーン化合物を含むことが好ましい。

[0025] 本発明の印刷版用シリコーン組成物は、さらに、25℃での表面張力が30mN/m以下の液体を含むことが好ましい。

[0026] 本発明の印刷物の製造方法は、前記インキが活性エネルギー線硬化型インキであることが好ましい。

[0027] 本発明の印刷物の製造方法は、前記インキが水性インキであることが好ましい。

### 発明の効果

[0028] 本発明によれば、高速硬化型のシリコーンゴム層でありながら下層との接着性にも優れ、さらに、インキ反発性や耐傷性にも優れた平版印刷版原版または平版印刷版が得られる。

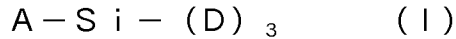
### 図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明の印刷物の製造方法の一例を示す断面図である。

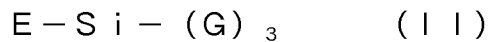
### 発明を実施するための形態

[0030] 本発明の印刷版用シリコーン組成物は、次の3とおりのうちいずれかの態様を有する。すなわち、

少なくともSiH基含有化合物、下記一般式(1)で表される化合物および下記一般式(11)で表される化合物を含む印刷版用シリコーン組成物であって、前記一般式(1)で表される化合物のDおよび前記一般式(11)で表される化合物のGが、アセトキシ基および/またはジアルキルオキシミノ基である印刷版用シリコーン組成物、



(一般式(1)中、AはSiH基とヒドロシリル化反応する非加水分解性の官能基を表す。)



(一般式(11)中、EはSiH基とヒドロシリル化反応しない非加水分解性の官能基を表す。)

または、

少なくともSiH基含有化合物、前記一般式(1)で表される化合物および下記一般式(111)で表される化合物を含む印刷版用シリコーン組成物であって、前記一般式(1)で表される化合物のDおよび前記一般式(111)で表される化合物のJが、アセトキシ基および/またはジアルキルオキシミノ基である印刷版用シリコーン組成物、



または、

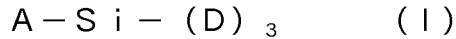
少なくともSiH基含有化合物、前記一般式(1)で表される化合物、前記一般式(11)で表される化合物および前記一般式(111)で表される化合物を含む印刷版用シリコーン組成物であって、前記一般式(1)で表される化合物のD、前記一般式(11)で表される化合物のGおよび前記一般式(111)で表される化合物のJが、アセトキシ基および/またはジアルキルオキシミノ基である印刷版用シリコーン組成物、である。

[0031] 以下、本発明を詳細に説明する。

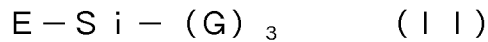
[0032] まず、印刷版用シリコーン組成物について説明する。

[0033] 本発明に用いられる印刷版用シリコーン組成物には、少なくとも、SiH

基含有化合物、下記一般式 (I) で表される化合物、下記一般式 (II) で表される化合物および／または下記一般式 (III) で表される化合物を含む。また、ビニル基含有シリコン化合物および／またはシラノール基含有シリコン化合物、反応触媒を含むことが好ましい。さらに、反応抑制剤を含んでもよい。



(一般式 (I) 中、AはSiH基とヒドロシリル化反応する非加水分解性の官能基を表し、Dはアセトキシ基および／またはジアルキルオキシミノ基を表す。)



(一般式 (II) 中、EはSiH基とヒドロシリル化反応しない非加水分解性の官能基を表し、Gはアセトキシ基および／またはジアルキルオキシミノ基を表す。)



(一般式 (III) 中、Jはアセトキシ基および／またはジアルキルオキシミノ基を表す。)

SiH基含有化合物としては、1分子中に3個以上のSiH基を有する化合物が挙げられる。例えば、オルガノヒドロポリシロキサン、オルガノヒドロシロキサン・ジオルガノシロキサン共重合体、分子中にジオルガノヒドロシロキシ基を3個以上有する化合物が挙げられる。中でも、オルガノヒドロポリシロキサン、オルガノヒドロシロキサン・ジオルガノシロキサン共重合体が好ましい。これらを2種以上含有してもよい。SiH基含有化合物1分子中のSiH基数としては、シリコンゴム層の硬化性を向上させる上で5個以上が好ましく、6個以上がより好ましい。

[0034] オルガノヒドロポリシロキサンやオルガノヒドロシロキサン・ジオルガノシロキサン共重合体は、直鎖状、環状、分岐状、網状の分子構造を有する。また、珪素原子と結合している有機基は同じであっても異なってもよく、それぞれ脂肪族不飽和結合を含まない一価の有機基を示す。脂肪族不

飽和結合を含まない一価の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基などのハロゲン化アルキル基などが挙げられる。

[0035] SiH基含有化合物の含有量としては、印刷版用シリコーン組成物中0.5質量%以上がシリコーンゴム層の硬化性を向上させる上で好ましく、1質量%以上がより好ましい。また、10質量%以下がインキ反発性を向上させる上で好ましく、5質量%以下がより好ましい。

[0036] 前記一般式(1)で表される化合物は、一般式(1)中のAがSiH基とヒドロシリル化反応する非加水分解性の官能基であり、Dがアセトキシ基および/またはジアルキルオキシミノ基である化合物である。Dがアセトキシ基および/またはジアルキルオキシミノ基であることにより下層との接着力向上に重要な対下層反応性を向上させることができる。SiH基とヒドロシリル化反応する非加水分解性の官能基Aとしては、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基などが挙げられる。このような前記一般式(1)で表される化合物の具体例としては、ビニルトリアセトキシシラン、アリルトリアセトキシシラン、アクリロキシメチルトリアセトキシシラン、2-アクリロキシエチルトリアセトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリアセトキシシラン、メタクリロキシメチルトリアセトキシシラン、2-メタクリロキシエチルトリアセトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリアセトキシシラン、ビニルトリス(メチルエチルケトキシミノ)シラン、アリルトリス(メチルエチルケトキシミノ)シラン、アクリロキシメチルトリス(メチルエチルケトキシミノ)シラン、2-アクリロキシエチルトリス(メチルエチルケトキシミノ)シラン、3-アクリロキシプロピルトリス(メチルエチルケトキシミノ)シラン、メタクリロキシメチルトリス(メチルエチルケトキシミノ)シラン、2-メタクリロキシエチルトリス(メチルエチルケト

キシミノ) シラン、3-メタクリロキシプロピルトリス(メチルエチルケトキシミノ) シランなどが挙げられるが、これらに限定されない。中でも、SiH基含有化合物との反応性やインキ反発性を向上させる上でビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリス(メチルエチルケトキシミノ) シランが好ましい。下層にフェノール性水酸基が含まれる場合には、Dがジアルキルケトキシミノ基である化合物を用いることが特に好適であり、少量の添加で高い接着力が得られる。当該化合物が下層に対する高い反応性を有することに加え、ジアルキルケトキシミノ基が弱酸であるフェノール性水酸基との間で塩を形成しやすいことから、シリコーンゴム層と下層との界面に前記一般式(1)で表される化合物が集中しやすいためと考えられる。

[0037] 前記一般式(1)で表される化合物の含有量は、印刷版用シリコーン組成物中0.5質量%以上が対下層接着性を向上させる点で好ましい。また、インキ反発性を向上させる点で、印刷版用シリコーン組成物中2質量%以下が好ましく、1.5質量%以下がより好ましい。

[0038] 前記一般式(11)で表される化合物は、一般式(11)中のEがSiH基とヒドロシリル化反応しない非加水分解性の官能基であり、Gがアセトキシ基および/またはジアルキルオキシミノ基である化合物である。Gがアセトキシ基および/またはジアルキルオキシミノ基であることにより下層との接着力向上に重要な対下層反応性を向上させることができる。SiH基とヒドロシリル化反応しない非加水分解性の官能基Eとしては、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、グリシドキシアルキル基、イソシアナートアルキル基、および前記一般式(1V)で表される官能基などが挙げられる。

[0039] 中でも、下層との接着力向上に重要な対下層反応性を向上させる点で、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、および前記一般式(1V)で表される官能基が好ましい。このような前記一般式(11)で表される化合物の具体例としては、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、クロロメチルトリアセトキシシラン、フルオロメチルトリアセトキシシラン、トリクロロメチルトリアセトキシシラン、トリフルオロメチルトリアセトキ

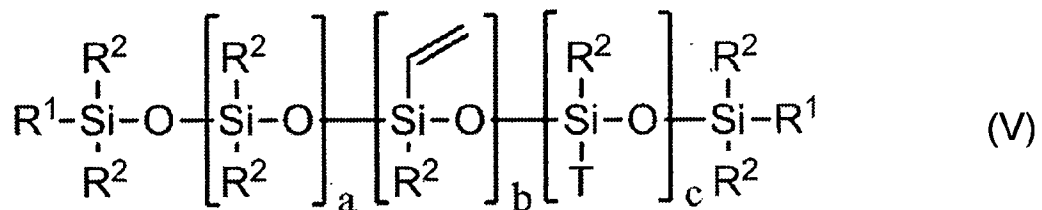
シシラン、3-クロロプロピルトリアセトキシシラン、3-フルオロプロピルトリアセトキシシラン、3,3,3-トリクロロプロピルトリアセトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、トルイルトリアセトキシシラン、キシリルトリアセトキシシラン、メチルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、エチルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、クロロメチルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、フルオロメチルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、トリクロロメチルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、トリフルオロメチルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、3-クロロプロピルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、3-フルオロプロピルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、3,3,3-トリクロロプロピルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、フェニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、トルイルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、キシリルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シランなどが挙げられるが、これらに限定されない。中でも、フェニルトリアセトキシシラン、トルイルトリアセトキシシラン、キシリルトリアセトキシシラン、フェニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、トルイルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、キシリルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シランなどの前記一般式（IV）で表される官能基を有するものがより好ましく、フェニルトリアセトキシシラン、フェニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シランがさらに好ましい。下層にフェノール性水酸基が含まれる場合には、Gがジアルキルケトキシミノ基である化合物を用いることが特に好適であり、少量の添加で高い接着力が得られる。下層に対する高い反応性に加え、ジアルキルケトキシミノ基が弱酸であるフェノール性水酸基との間で塩を形成しやすいことから、シリコーンゴム層と下層との界面に前記一般式（I）で表される化合物が集中しやすいと考えられる。

- [0040] 前記一般式(11)で表される化合物の含有量は、印刷版用シリコーン組成物中0.5質量%以上が対下層接着性を向上させる点で好ましい。また、インキ反発性を向上させる点で、印刷版用シリコーン組成物中5.5質量%以下が好ましく、4.5質量%以下がより好ましい。
- [0041] 前記一般式(111)で表される化合物は、一般式(111)中のJがアセトキシ基および/またはジアルキルオキシミノ基である。Jがアセトキシ基および/またはジアルキルオキシミノ基であることにより下層との接着力向上に重要な対下層反応性を向上させることができる。このような前記一般式(111)で表される化合物の具体例としては、テトラアセトキシシラン、テトラキス(トリフルオロアセトキシ)シラン、テトラキス(メチルエチルケトキシミノ)シラン、テトラキス(メチルイソブチルケトキシミノ)シランなどが挙げられるが、これらに限定されない。下層にフェノール性水酸基が含まれる場合には、Jがジアルキルケトキシミノ基である化合物を用いることが特に好適であり、少量の添加で高い接着力が得られる。下層に対する高い反応性に加え、ジアルキルケトキシミノ基が弱酸であるフェノール性水酸基との間で塩を形成しやすいことから、シリコーンゴム層と下層との界面に前記一般式(111)で表される化合物が集中しやすいためと考えられる。
- [0042] 前記一般式(111)で表される化合物の含有量は、印刷版用シリコーン組成物中0.5質量%以上であると硬化性が良好となるため好ましい。また、印刷版用シリコーン組成物中1.5質量%以下であれば耐傷性が良好となるため好ましい。
- [0043] 前記一般式(11)で表される化合物と前記一般式(111)で表される化合物を併用してもよい。併用する場合の含有量としては、前記一般式(11)で表される化合物と前記一般式(111)で表される化合物の合計の含有量が印刷版用シリコーン組成物中0.5質量%以上であると硬化性が良好となるため好ましい。また、印刷版用シリコーン組成物中1.5質量%以下であれば耐傷性が良好となるため好ましい。

[0044] 対下層接着性とインキ反発性とを両立させる点で、一般式 (I) で表される化合物の質量%と一般式 (II) で表される化合物および/または前記一般式 (III) で表される化合物の質量%の合計が 2.5~6 質量%の範囲内であることが好ましい。

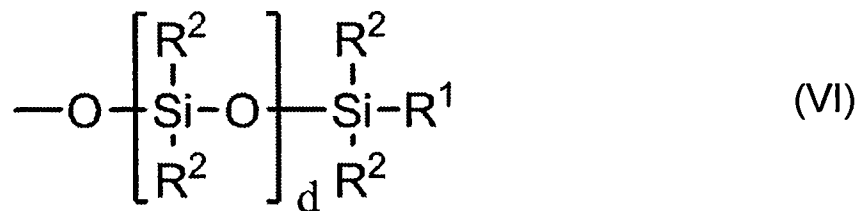
[0045] ビニル基含有シリコン化合物としては、下記一般式 (V) で表される化合物を挙げることができ、分子中に 2 個以上のビニル基を有するシリコン化合物である。中でも分子主鎖の両末端にビニル基を有する化合物がシリコンゴム層の硬化性を向上させる点で好ましい。また、これらを 2 種以上含有してもよい。

[0046] [化2]



[0047] 一般式 (V) 中、T は下記一般式 (VI) で表される官能基である。

[0048] [化3]



[0049] 一般式 (V) および (VI) 中、R<sup>1</sup> はビニル基または脂肪族不飽和結合を含まない一価の有機基のいずれかを示し、R<sup>2</sup> は脂肪族不飽和結合を含まない一価の有機基を示す。脂肪族不飽和結合を含まない一価の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などのアリール基；ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基；クロ

ロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基などのハロゲン化アルキル基などが挙げられる。

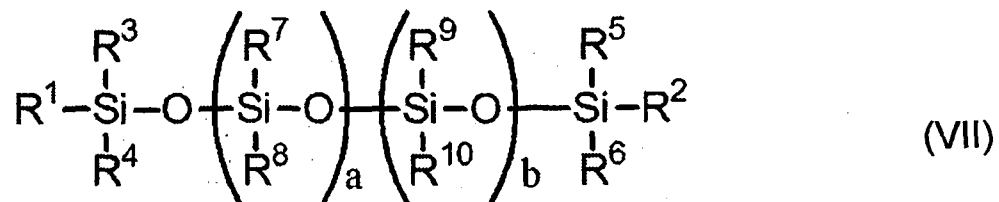
[0050] 前記一般式 (V) および (V I) 中、aは0~4, 000、bは0~5、cは0~2, 000、dは0~4, 000の整数を示す。R<sup>1</sup>が脂肪族不飽和結合を含まない一価の有機基である場合、bは2以上の整数であり、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は独立で、同じであっても異なってもよい。また、少なくともa、b、cのいずれか1つは1以上の整数であり、dは0または1以上の整数である。

[0051] 前記一般式 (V) および (V I) 中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ全体の50モル%以上がメチル基であることが、平版印刷版のインキ反発性の面で好ましい。また、ビニル基含有シリコン化合物の重量平均分子量としては、30, 000以上が耐刷性や耐傷性を向上させる点で好ましく、画像再現性を向上させる点で、300, 000以下が好ましい。

[0052] ビニル基含有シリコン化合物の含有量は、印刷版用シリコン組成物中60質量%以上がシリコンゴム層のインキ反発性を向上させる点で好ましく、70質量%以上がより好ましい。また、シリコンゴム層の硬化性を確保する点で、99質量%以下が好ましい。

[0053] シリコンゴム層の耐傷性向上の観点から、前述のビニル基含有シリコン化合物に換えてシラノール基含有シリコン化合物を用いてもよい。シラノール基含有シリコン化合物としては、例えば、下記一般式 (V I I) で表される構造を有し、分子末端および/または主鎖中にシラノール基を有する化合物を挙げることができる。

[0054] [化4]



[0055] 一般式 (V I I) 中、aおよびbはそれぞれ1以上の整数を示す。R<sup>1</sup>~R

<sup>10</sup>はそれぞれ水酸基、炭素数1～50の置換あるいは非置換のアルキル基、炭素数2～50の置換あるいは非置換のアルケニル基、炭素数4～50の置換あるいは非置換のアリール基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を示し、それぞれ同一であっても異なっても良いが、少なくとも分子中に2個以上のシラノール基を有する。

[0056] 分子中におけるシラノール基の位置については、分子末端に2個以上のシラノール基を含有することが好ましく、中でも分子両末端にそれぞれ1個ずつ、合計2個のシラノール基を含有する化合物が好ましい。

[0057] 前記一般式(VI)中のR<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>は全体の50%以上が、更に好ましくは80%以上がメチル基であることが、印刷版のインキ反発性の面で好ましい。また、取扱い性や得られた印刷版のインキ反発性、耐傷性などの観点から重量平均分子量は1万～60万であることが好ましい。

[0058] 前記一般式(VI)で表される化合物の含有量は、印刷版用シリコーン組成物中60質量%以上であるとシリコーンゴム層の耐傷性を向上させる点で好ましく、70質量%以上がより好ましい。また、シリコーンゴム層の硬化性を確保する点で、99質量%以下が好ましい。

[0059] 本発明の印刷版用シリコーン組成物中のSiH基数とSiH基とヒドロシリル化反応する官能基数の比(SiH基数/SiH基とヒドロシリル化反応する官能基数)は1以上2以下であることが好ましい。SiH基数とSiH基とヒドロシリル化反応する官能基数の比が1以上であれば、シリコーンゴム層の硬化が十分となるため好ましい。また、SiH基数とSiH基とヒドロシリル化反応する官能基数の比が2以下であれば、インキ反発性が良好となるため好ましい。SiH基数とSiH基とヒドロシリル化反応する官能基数の比を1.2～1.8の範囲内とするのがより好ましい。

[0060] 硬化触媒としては、ヒドロシリル化反応触媒として公知のものを用いることができるが、反応性が高い点から白金、ロジウムを含有することが好ましい。具体的には、白金単体、担体(アルミナ、シリカ、カーボンブラック等)に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金

ービニルシラン錯体、白金ービニルシロキサン錯体、白金ーホスフィン錯体、白金ーホスファイト錯体、白金ーアセチルアセトン錯体、白金ーアセト酢酸アルキルエステル錯体、白金ーマロン酸ジアルキルエステル錯体、また、Ashbyらの米国特許第3159601号公報および米国特許第3159662号公報に記載された白金ー炭化水素複合体、並びにLamoreauxらの米国特許第3220972号公報に記載された白金アルコール触媒も挙げられる。また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RhAl_2O_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 等が挙げられる。これらの硬化触媒は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0061] 硬化触媒の含有量としては、印刷版用シリコーン組成物中0.001質量%以上がシリコーンゴム層の硬化性を向上させる点で好ましく、0.01質量%以上がより好ましい。また、印刷版用シリコーン組成物や印刷版用シリコーン組成物希釈液のポットライフを向上させる点で、印刷版用シリコーン組成物中20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。

[0062] 反応抑制剤としては、ヒドロシリル化反応抑制剤または反応遅延剤として公知のものを用いることができる。アミン化合物、アセチレン化合物が好ましく、ピリジン、ピコリン、2,2'-ジピリジル、2-ブタノンオキシムや、アセチレンアルコール、アセチレンシランなどがより好ましく挙げられる。アセチレンアルコールとしては、たとえば2-メチル-3-ブチン-2-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール、1-エチニル-1-ヘキサノール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オールなどが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。これらの反応抑制剤を含有することにより、印刷版用シリコーン組成物や印刷版用シリコーン組成物希釈液のポットライフが向上する。

[0063] 反応抑制剤の含有量は、印刷版用シリコーン組成物中0.01質量%以上が印刷版用シリコーン組成物や印刷版用シリコーン組成物希釈液のポットライフを向上させる点で好ましく、0.1質量%以上がより好ましい。また、

シリコーンゴム層の硬化性を確保する点で、印刷版用シリコーン組成物中20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。

[0064] また、インキ反発性を更に向上させる目的で、印刷版用シリコーン組成物に25℃での表面張力が30mN/m以下の液体を含んでも良い。表面張力が30mN/m以下であれば、シリコーンゴム層表面に前記25℃での表面張力が30mN/m以下の液体が表出し、インキの剥離を助けるためインキ反発性が向上し、地汚れ開始温度を上昇させることができる。前記液体が、25℃での表面張力が22mN/m以下の液体であることがインキ反発性を向上させる上でより好ましく、21mN/m以下であることがさらに好ましい。表面張力は、一般公知の測定方法であるWilhelmy法（プレート法や垂直板法と呼ばれることもある）により測定することができる。

[0065] 25℃での表面張力が30mN/m以下の液体は1気圧環境下において150℃で24時間静置したのちの質量減少が0質量%以上0.5質量%以下であることが好ましい。1気圧環境下において150℃で24時間静置したのちの質量減少が0質量%以上0.5質量%以下であれば、平版印刷版原版の製造時や保管時に揮発しにくく、インキ反発性の効果を失いにくい。

[0066] 25℃での表面張力が30mN/m以下の液体の含有量としては、印刷版用シリコーン組成物中10~25質量%の範囲内が好ましい。10質量%以上であればインキ反発性が顕著に向上し、25質量%以下であればシリコーンゴム層の強度が十分確保できるため、耐刷性を維持することができる。

[0067] 25℃での表面張力が30mN/m以下の液体としては、シリコーン化合物であることが好ましく、シリコーンオイルがより好ましい。本発明で言うシリコーンオイルとは、シリコーンゴム層の架橋に携わらないポリシロキサン成分を指す。具体的には、分子鎖末端がトリメチルシリル基のポリジメチルシロキサン、環状ポリジメチルシロキサン、分子鎖末端がトリメチルシリル基のジメチルシロキサン-メチルフェニルシロキサンコポリマー、分子鎖末端がトリメチルシリル基のジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサンコポリマーなどのジメチルシリコーンオイル類、また、アルキル変性シリコー

ンオイル、フッ素変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、エポキシポリエーテル変性シリコンオイル、フェノール変性シリコンオイル、カルボキシ変性シリコンオイル、メルカプト変性シリコンオイル、アミド変性シリコンオイル、カルバナ変性シリコンオイル、高級脂肪酸変性シリコンオイルなどの分子中のメチル基の一部に各種有機基を導入した変性シリコンオイル類などが挙げられる。

[0068] 25℃での表面張力が30mN/m以下の液体の分子量としては、重量平均分子量で200～100,000の範囲内が好ましい。重量平均分子量が200以上であれば平版印刷版原版の製造時や保管時における前記25℃での表面張力が30mN/m以下の液体の揮発が抑制され、100,000以下であればシリコンゴム層からのブリードアウトが抑制される。

[0069] 本発明の印刷版用シリコン組成物には、塗工性や吐出性の向上を目的に溶剤を含有してもよい。なお、本発明において印刷版用シリコン組成物を溶剤で希釈した液体を印刷版用シリコン組成物希釈液と表記する。

[0070] 溶剤としては、例えば、脂肪族、脂環族、芳香族の炭化水素や、ハロゲン化炭化水素、鎖状または環状のエーテル化合物などが挙げられる。中でも、経済性や安全性を向上させる点で、脂肪族または脂環族の炭化水素が好ましい。また、シリコン組成物の溶解性を向上させる点で、溶剤の溶解度パラメーターは、16.4(MPa)<sup>1/2</sup>以下が好ましく、15.4(MPa)<sup>1/2</sup>以下がより好ましく、14.4(MPa)<sup>1/2</sup>以下がさらに好ましい。また、安全性や取り扱い性を向上させる点で、沸点が60℃以上であることが好ましく、80℃以上であることがより好ましい。一方、塗液の乾燥性を向上させる点で、沸点が150℃以下であることが好ましく、120℃以下であることがより好ましい。このような溶剤の具体例としては、炭素数が6～9の直鎖状または分岐状の脂肪族炭化水素や、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、ト

リメチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素などを挙げることができる。これら溶剤の2種以上を意図的に混合して用いてもよいし、これら溶剤があらかじめ混合された以下に代表されるような市販の溶剤を用いてもよい。

[0071] 分岐状脂肪族炭化水素の混合物：例えば、“マルカゾール” 8（丸善石油化学（株）製）、“アイソパー” C、“アイソパー” E（いずれもエクソンモービルケミカル社製）、“IPソルベント” 1016（出光興産（株）製）、“アイソゾール” 200（JX日鉱日石エネルギー（株）製）が挙げられ、各社から入手可能である。

[0072] 脂環族炭化水素の混合物：例えば、“エクソール” DSP80/100、“エクソール” DSP100/140、“エクソール” D30（いずれもエクソンモービルケミカル社製）、CS揮発油（JX日鉱日石エネルギー（株）製）が挙げられ、各社から入手可能である。

[0073] また、前述の溶剤以外の溶剤を混合して用いることもできるが、印刷版用シリコーン組成物の溶解性を向上させる点で、前述の溶剤が全溶剤中80体積%以上含まれることが好ましく、90体積%以上含まれることがより好ましい。

[0074] また、本発明の印刷版用シリコーン組成物には前述した化合物の他に、ゴム強度を向上させる目的でシリカや、ビニル基、SiH基、シラノール基などの官能基を有するシリコーンレジンなどの公知の補強剤を含有してもよい。

[0075] さらに、本発明の印刷版用シリコーン組成物には、現像後の平版印刷版に検版性を付与する目的で特開2002-244279号公報や、国際公開第2008/056588号に記載されたような有色染料や有色顔料を含有してもよい。

[0076] 以下に、印刷版用シリコーン組成物希釈液の具体的な作製方法を記載するが、これらに限定されない。

[0077] 例えば、容器中に溶剤、ビニル基含有シリコーン化合物、25℃での表面張力が30mN/m以下の液体、SiH基含有化合物を投入し、一般公知のミ

キサーなどによる攪拌を開始する（攪拌は印刷版用シリコーン組成物希釈液完成まで継続する）。次いで、前記一般式（Ⅰ）で表される化合物、前記一般式（ⅠⅠ）および／または（ⅠⅠⅠ）で表される化合物を投入し、成分が均一になるまで攪拌する。次いで、反応抑制剤を投入し、成分が均一になるまで攪拌する。さらに、硬化触媒を投入し、成分が均一になるまで攪拌することで印刷版用シリコーン組成物希釈液を得ることができる。

[0078] また、前記ビニル基含有シリコーン化合物に換えてシラノール基含有シリコーン化合物を用いる場合には、以下のような作製方法により印刷版用シリコーン組成物希釈液を得ることができる。

[0079] 例えば、容器中に溶剤、シラノール基含有シリコーン化合物、25℃での表面張力が30mN/m以下の液体、SiH基含有化合物を投入し、一般公知のミキサーなどによる攪拌を開始する（攪拌は印刷版用シリコーン組成物希釈液完成まで継続する）。次いで、前記一般式（Ⅰ）で表される化合物を投入し、30分以上攪拌する。次いで、前記一般式（ⅠⅠ）および／または（ⅠⅠⅠ）で表される化合物、反応抑制剤を投入し成分が均一になるまで攪拌する。さらに、硬化触媒を投入し、成分が均一になるまで攪拌することで印刷版用シリコーン組成物希釈液を得ることができる。

[0080] 硬化性維持の観点で、硬化触媒は印刷版用シリコーン組成物または印刷版用シリコーン組成物希釈液の塗布直前に投入することが好ましい。

[0081] 次に、基板上に少なくともシリコーンゴム層を有する平版印刷版原版について説明する。ここで、平版印刷版原版とは印刷に使用される平版印刷版を製造するために用いられる平版印刷版の前駆体を指す。

[0082] 基板としては、従来平版印刷版の基板として用いられてきた寸法的に安定な公知の紙、金属、ガラス、フィルムなどを使用することができる。具体的には、紙；プラスチック（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙；アルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、銅などの金属板；ソーダライム、石英などのガラス板；シリコンウエハー；セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、

ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのプラスチックのフィルム；前記金属がラミネートまたは蒸着された紙またはプラスチックフィルムなどが挙げられる。プラスチックフィルムは透明でも不透明でもよいが、不透明のフィルムが検版性を向上させる上で好ましい。

[0083] これら基板のうち、アルミニウム板は寸法的に極めて安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。また、軽印刷用の柔軟な基板としては、ポリエチレンテレフタレートフィルムが特に好ましい。

[0084] 基板の厚みは特に限定されず、印刷に使用される印刷機に対応した厚みを選択すればよい。

[0085] シリコンゴム層は、前述した印刷版用シリコン組成物または印刷版用シリコン組成物希釈液を基板または基板上に設けられた別の層に塗布することで形成できる。

[0086] 本発明の平版印刷版原版において、シリコンゴム層の膜質量は $0.6 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲内であることが好ましい。シリコンゴム層の膜質量を $0.6 \text{ g/m}^2$ 以上とすることで平版印刷版のインキ反発性や耐傷性、耐刷性が十分となり、 $10 \text{ g/m}^2$ 以下とすることで経済的見地から不利とならず、画像再現性、インキマイレージの低下が起こりにくい。 $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲内がより好ましい。

[0087] 本発明の平版印刷版原版には、感熱性や感光性を付与する目的で、基板とシリコンゴム層の間、または後述する断熱層とシリコンゴム層との間に感熱層や感光層を有してもよい。本発明に用いられる感熱層や感光層としては、例えば以下に記載の感熱層や感光層などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0088] <感熱層-1> 熱溶解型感熱層

熱溶解型感熱層は、平版印刷版原版の状態では架橋剤による架橋構造が形成されており、近赤外レーザーの照射により発生する熱で、感熱層とシリコンゴム層間の接着力が低下するタイプの感熱層である。その後の現像処理に

よって、レーザー光を照射した部分のシリコンゴム層が除去される。レーザー照射部の感熱層は現像後も大部分が残存する。熱溶解型感熱層としては、例えば、活性水素を有するポリマー、架橋剤、光熱変換物質を含む組成物や、その希釈液または活性水素を有するポリマー、有機錯化合物、光熱変換物質を含む組成物や、その希釈液を塗布、（加熱）乾燥して得られる層が挙げられる。活性水素を有するポリマーとしては、p-ヒドロキシスチレンの単独重合体もしくは共重合体、ノボラック樹脂、レゾール樹脂などのフェノール性水酸基を有するポリマーが好ましい。架橋剤としては、例えば、有機錯化合物、多官能イソシアネート、多官能ブロックドイソシアネート、多官能エポキシ化合物、多官能（メタ）アクリレート化合物、多官能アルデヒド、多官能メルカプト化合物、多官能アルコキシシリル化合物、多官能アミン化合物、多官能カルボン酸、多官能ビニル化合物、多官能ジアゾニウム塩、多官能アジド化合物、ヒドラジンなどが挙げられる。有機錯化合物としては、Al(III)、Fe(II)、Fe(III)、Ti(IV)、Zr(IV)のアセチルアセトン錯体、アセト酢酸エステル錯体などが挙げられる。光熱変換物質としては、赤外線または近赤外線を吸収する染料や顔料などが挙げられる。熱溶解型感熱層の具体例としては、例えば、特開平11-221977号公報、特開2005-309126号公報、特開2009-014946号公報に記載の感熱層などを挙げるができる。

[0089] <感熱層-2> 熱膨張型感熱層

熱膨張型感熱層の具体例としては、例えば、特開2005-300586号公報、特開2005-331924号公報に記載の気泡を有する感熱層や、国際公開第2010/113989A1号に記載の液泡を有する感熱層などを挙げるができる。

[0090] 感熱層に気泡や液泡を有する高感度の直描型平版印刷版原版（レーザー光を用いて原稿から直接画像を書き込むことができる平版印刷版原版を指す）は、露光後に物理的な力を加えるだけで現像できる。このため、直描型平版印刷版原版を露光して平版印刷版を製造する工程において、露光部のシリコ

ーンゴム層が浮き上がる「火膨れ」と呼ばれる現象が生じる場合がある。「火膨れ」現象が起きた場合、露光後の直描型平版印刷版原版を搬送する際に、浮き上がったシリコンゴム層が露光機や自動現像機内の搬送ローラーに転写する場合がある。搬送ローラーに転写したシリコンゴム層は、次に処理する版の版面へ再転写し、露光阻害や現像阻害などの原因となる。この火膨れの現象は、直描型平版印刷版原版が高感度であるほど、また、露光量が多くなるほど起こりやすくなる。

[0091] このような火膨れ現象を抑制するための熱膨張型感熱層の具体例としては、例えば、特開2012-93728号公報、特開2012-133321号公報、特開2012-133322号公報、国際公開第2012/043282A1号などに記載の非感光性粒子を含む感熱層や、国際公開第2012/099003A1号に記載のノボラック樹脂、ポリウレタンならびに光熱変換物質を少なくとも含有し、かつ、少なくともノボラック樹脂を含む相と、ポリウレタンを含む相とを有する相分離構造を有する感熱層などを挙げることができる。

[0092] <感熱層-3> 熱融除型感熱層

近赤外レーザーの照射により熱融除するタイプの感熱層である。その後の現像処理によって、表面のシリコンゴム層が破壊された感熱層と一緒に除去され画線部となる。例えば、特開平7-314934号公報や特開平9-086065号公報、特開平9-131981号公報、米国特許第5,353,705号明細書に記載の感熱層などを挙げることができる。

[0093] <感熱層-4> 熱分離型感熱層

第1の層およびこれに付着された第2の層を含み、これら第1の層と第2の層がインクおよびインク忌避性液体からなる群より選ばれる少なくとも1つの印刷液体に対して異なる親和性を有する印刷部材を加熱して、前記第2の層を実質的に融除することなしに、前記第1の層を前記第2の層からイメージに関連するパターンでもって不可逆的に分離させる画像形成システムや、第1の層と、この第1の層の下側に付着して配置された第2の層と、この

第2の層の下側に配置された第3の層とを含み、前記第1の層と他の層の少なくとも一方がインクおよびインク忌避性液体からなる群より選ばれる少なくとも1つの印刷液体に対して異なる親和性を有する印刷部材を加熱して、前記第2の層を融除することなしに、前記第1の層を前記第2の層からイメージに関連するパターンでもって不可逆的に分離させる画像形成システムである。前記画像形成システムにおいて、印刷パターンが形成される第2の層が熱分離型感熱層である。例えば、米国特許第6,107,001号明細書に記載の感熱層などを挙げるができる。

[0094] <感熱層-5> 熱硬化型感熱層

近赤外レーザーの照射により発生する熱で熱活性化架橋剤による架橋構造が形成されるタイプの感熱層である。その後の現像処理によって、レーザー光を照射した部分のシリコンゴム層が残存し、未照射部のシリコンゴム層が除去される。レーザー未照射部の感熱層は現像後も残存する。例えば、特開平11-157236号公報や、特開平11-240271号公報に記載の熱硬化型感熱層などを挙げるができる。

[0095] 次に、感光層について説明する。本発明に好ましく用いることができる感光層としては、以下に記載の光分解型感光層、光硬化型感光層などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0096] <感光層-1> 光分解型感光層

紫外光の照射により感光層表面の前処理液に対する溶解性が大きくなるタイプの感光層である。その後の現像処理によって、紫外線を照射した部分のシリコンゴム層が除去され、未照射部のシリコンゴム層が残存する。露光部の感光層は現像後も残存する。例えば、特開平11-352672号公報に記載の感光層などを挙げるができる。

[0097] <感光層-2 光硬化型感光層>

紫外光の照射により発生したラジカルでエチレン性不飽和二重結合含有化合物の重合が起こるタイプの感光層である。その後の現像処理によって、紫外線を照射した部分のシリコンゴム層が残存し、未照射部のシリコンゴ

ム層が除去される。未露光部の感光層は現像後も残存する。例えば特開平6-118629号公報や、特開2007-233346号公報に記載の感光層などを挙げることができる。

[0098] 感熱層または感光層の膜質量としては、平版印刷版の耐刷性や感熱性または感光性を向上させる点で $0.5\text{ g/m}^2$ 以上が好ましい。また、希釈溶剤が揮散しやすく生産性が優れる点で $7\text{ g/m}^2$ 以下が好ましい。

[0099] また、本発明の平版印刷版原版には、接着性の向上や光ハレーションの防止、検版性向上、断熱性向上、耐刷性向上などを目的として、前記基板と前記シリコンゴム層の間、または前記基板と前記感熱層または感光層の間に断熱層を有してもよい。本発明に用いられる断熱層としては、例えば特開2004-199016号公報、特開2004-334025号公報、特開2006-276385号公報などに記載された断熱層が挙げられるが、これらに限定されない。

[0100] 断熱層の膜質量としては、 $1\text{ g/m}^2$ 以上が平版印刷版の耐刷性や断熱性を向上させる点で好ましい。また、希釈溶剤が揮発しやすく生産性が優れる点で、 $15\text{ g/m}^2$ 以下が好ましい。 $2\sim 10\text{ g/m}^2$ の範囲内がより好ましい。

[0101] 本発明の平版印刷版原版は、版面を保護する目的で版面上にカバーフィルムもしくは合紙またはその両方を設けてもよい。

[0102] カバーフィルムとしては、露光光源波長の光を良好に透過する厚み $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下のフィルムが好ましい。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、セロファンなどを挙げることができる。また、露光による原版の感光を防止する目的で、特開平2-063050号公報に記載されたような種々の光吸収剤や光退色性物質、光発色性物質をカバーフィルム上に有していてもよい。

[0103] 合紙としては、秤量 $30\sim 120\text{ g/m}^2$ のものが好ましく、より好ましくは $30\sim 90\text{ g/m}^2$ である。秤量 $30\text{ g/m}^2$ 以上であれば機械的強度が十分であり、 $120\text{ g/m}^2$ 以下であれば経済的に有利であるばかりでなく、平

版印刷版原版と紙の積層体が薄くなり、作業性が有利になる。好ましく用いられる合紙の例として、例えば、情報記録原紙 $40\text{ g/m}^2$ （名古屋パルプ（株）製）、金属合紙 $30\text{ g/m}^2$ （名古屋パルプ（株）製）、未晒しクラフト紙 $50\text{ g/m}^2$ （中越パルプ工業（株）製）、NIP用紙 $52\text{ g/m}^2$ （中越パルプ工業（株）製）、純白ロール紙 $45\text{ g/m}^2$ （王子製紙（株）製）、クルパック $73\text{ g/m}^2$ （王子製紙（株）製）などが挙げられ、各社より入手できるがこれらに限定されるものではない。

[0104] 次に、平版印刷版原版の製造方法について説明する。

[0105] 基板上に断熱層を設ける場合には、基板上に断熱層組成物またはその希釈液を塗布し、加熱下または非加熱下で乾燥、硬化することにより基板上に断熱層を形成する。

[0106] 断熱層組成物またはその希釈液の塗布には、スリットダイコーター、グラビアコーター、ロールコーター、ワイヤーバーコーターなどを用いることができるが、スリットダイコーター好ましい。

[0107] 加熱には熱風乾燥機、赤外線乾燥機などを用いることができ、 $50\sim 250^\circ\text{C}$ の温度で $30\text{ 秒}\sim 5\text{ 分間}$ 乾燥することが好ましい。

[0108] 基板上または断熱層上に感熱層組成物または感光層組成物、またはそれらの希釈液を塗布し、加熱下または非加熱下で乾燥、硬化することにより基板上または断熱層上に感熱層または感光層を形成する。

[0109] 感熱層組成物または感光層組成物、またはそれらの希釈液の塗布には、スリットダイコーター、グラビアコーター、ロールコーター、ワイヤーバーコーターなどを用いることができるが、スリットダイコーター好ましい。

[0110] 加熱には熱風乾燥機、赤外線乾燥機などを用いることができ、 $50\sim 150^\circ\text{C}$ の温度で $30\text{ 秒}\sim 5\text{ 分間}$ 乾燥することが好ましい。

[0111] また、金属などの薄膜を感熱層とする場合には、上記の工程を、基板上または断熱層を設けた基板上に、感熱層組成物を蒸着またはスパッタリングする工程に変更して形成できる。

[0112] 次いで、感熱層または感光層上に印刷版用シリコーン組成物または印刷版

用シリコン組成物希釈液を塗布し、加熱下または非加熱下で乾燥、硬化することによりシリコンゴム層を形成する。

[0113] 印刷版用シリコン組成物または印刷版用シリコン組成物希釈液を塗布する際、感熱層表面に付着した水分を可能な限り除去することが、接着性を向上させる点で好ましい。

[0114] 印刷版用シリコン組成物または印刷版用シリコン組成物希釈液の塗布には、スリットダイコーター、グラビアコーター、ロールコーター、ワイヤーコーターなどを用いることができるが、スリットダイコーター好ましい。

[0115] 加熱には熱風乾燥機、赤外線乾燥機などを用いることができ、50～150℃の温度で30秒～5分間乾燥することが好ましい。

[0116] 平版印刷版原版の版面保護を目的としてシリコンゴム層上にカバーフィルムもしくは合紙またはその両方を設けてもよい。

[0117] 次に、平版印刷版の製造方法について説明する。平版印刷版の製造方法としては、少なくとも前記本発明の平版印刷版原版を露光する工程（露光工程）、露光部または未露光部いずれかのシリコンゴム層を除去する工程（現像工程）を含む方法が挙げられる。

[0118] まず、露光工程について説明する。本発明の平版印刷版原版を露光する方法としては、（1）ポジ用またはネガ用の原画フィルムを平版印刷版原版表面に密着させた後、原画フィルム側から全面に紫外線照射を行う方法と、（2）原画フィルムを用いることなく、デジタルデータに従い、特定発光波長のレーザー光により直描型平版印刷版原版に直接画像を書き込む方法（CTP）とが挙げられる。CTP方式での露光に用いられるレーザー光源としては、発光波長領域が350～1,500nmの範囲にあるものが挙げられる。

[0119] 次に、現像工程について説明する。露光後の平版印刷版原版は、液体の存在下または非存在下で摩擦することにより、露光部または未露光部いずれかのシリコンゴム層が除去される。摩擦処理としては、例えば、（i）液体

の非存在下、現像用パッド、ブラシ、乾燥木綿パッドなどで版面を擦る方法、(i i) 水または界面活性剤を添加した水を含浸した不織布、脱脂綿、布、スポンジなどで版面を拭き取る方法、(i i i) 水または界面活性剤を添加した水を版面に接触させながら回転ブラシで擦る方法、(i v) 高圧の水や温水または水蒸気を版面に噴射する方法などが挙げられる。界面活性剤としては、水溶液にしたときにpHが5~8になるものが好ましく、界面活性剤の含有量としては水溶液の10質量%以下であることが好ましい。このような水溶液は安全性が高く、廃棄コストなどの経済性の点でも好ましい。

[0120] 現像に先立ち、前処理液中に一定時間版を浸漬する前処理を行ってもよい。前処理液としては、例えば、水、水にアルコールやケトン、エステル、カルボン酸などの極性溶媒を添加したもの、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類などの少なくとも1種からなる溶媒に極性溶媒を添加したもの、あるいは極性溶媒が用いられる。中でも、グリコール化合物あるいはグリコールエーテル化合物を主成分として用いた前処理液が好ましい。また、前処理液中にアミン化合物や、前述した界面活性剤などを添加してもよい。

[0121] 前処理液としては、特開昭63-179361号公報、特開平4-163557号公報、特開平4-343360号公報、特開平9-34132号公報、国際公開第1997/017634号に記載された前処理液などを挙げることができる。前処理液の具体例としては、PP-1、PP-3、PP-F、PP-FII、PTS-1、PH-7N、CP-1、NP-1、DP-1、CP-Y(いずれも東レ(株)製)などを挙げることができる。

[0122] また、画線部の視認性や網点の計測精度を高める目的から、水または界面活性剤を添加した水にクリスタルバイオレット、ビクトリアピュアブルー、アストラゾンレッドなどの染料を添加して現像と同時に画線部のインキ受容層の染色を行うこともできる。さらには、現像の後に前記の染料を添加した液によって染色することもできる。

[0123] 前記現像工程の一部または全部は、自動現像機により自動的に行うこともできる。自動現像機としては現像部のみの装置、前処理部および現像部がこ

の順に設けられた装置、前処理部、現像部および後処理部がこの順に設けられた装置、前処理部、現像部、後処理部および水洗部がこの順に設けられた装置などを使用できる。このような自動現像機の具体例としては、TWL-650シリーズ、TWL-860シリーズ、TWL-1160シリーズ（いずれも東レ（株）製）などや、特開平4-2265号公報、特開平5-2272号公報、特開平5-6000号公報などに開示されている自動現像機を挙げることができ、これらを単独または併用して使用することができる。

[0124] また、平版印刷版の他の製造方法としては、前記印刷版用シリコーン組成物または印刷版用シリコーン組成物希釈液を、基板上または基板上に設けられた別の層の上にインクジェットなどを用いて直接パターンニングし、加熱下または非加熱下でシリコーンゴム層を乾燥、硬化する方法が挙げられる。加熱する場合には、熱風乾燥機、赤外線乾燥機などを用いて、50～150℃の温度で、30秒～5分間乾燥することが好ましい。

[0125] 得られた平版印刷版を積み重ねて保管する場合には、版面保護の目的で、版と版の間に合紙を挟んでおくことが好ましい。

[0126] 次に、平版印刷版とインキを用いて印刷物を製造する方法について説明する。本発明の平版印刷版は、湿し水を用いることなくインキのみで印刷を行う水なし印刷に好適に使用することができる。

[0127] 印刷物の製造方法は、少なくともシリコーンゴム層を有する平版印刷版の表面に、インキを付着させる工程と、前記インキを直接またはブランケットを介して被印刷媒体に転写する工程を含む。

[0128] 図1を用いて本発明の印刷物の製造方法の一形態を説明する。なお、以下ではブランケット胴4を使用した例を説明するが、本発明はこれに限定されず、ブランケット胴4を使用せず直接インキローラー1から版胴3に装着された平版印刷版2にインキを付着させた後、インキを直接被印刷媒体に転写しても構わない。また、以下では被印刷媒体5の上方からインキを供給する例を説明するが、被印刷媒体5の下方からインキを供給しても構わない。

[0129] はじめに、インキローラー1にインキを供給する。インキローラー1に供

給されたインキは、版胴3との接点において、版胴3に装着された平版印刷版2に付着する。平版印刷版2に付着したインキはブランケット胴4との接点において、ブランケット胴4の表面に転写する。ブランケット胴4に付着したインキは、圧胴6上に配置された被印刷媒体5との接点において、被印刷媒体5に転写する。被印刷媒体5を必要に応じて乾燥することにより、印刷物が得られる。インキローラーや各胴の回転スピードは特に限定されるものではなく、印刷物に要求される品質、納期、インキの性質に応じて、適宜設定することができる。

[0130] 印刷物の製造に用いられる印刷機としては、例えば、枚葉方式または輪転方式などの一般公知の直刷り印刷機やオフセット印刷機が挙げられるが、印刷時の平版印刷版へのダメージ抑制により多くの印刷物が得られる点から、オフセット印刷機が好ましい。オフセット印刷機は、フィーダー部、印刷部、デリバリー部により構成される。印刷部は、少なくとも、インキ供給部、版胴、ブランケット胴、圧胴を有する。

[0131] オフセット印刷機としては、揺動ローラーおよび／または版胴に冷却機構が備わったオフセット印刷機が耐地汚れ性を向上させる点で好ましい。

[0132] 被印刷媒体としては、薄紙、厚紙、フィルム、ラベル、金属などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0133] 油性インキや水溶性インキ、水性インキを用いた印刷の場合、被印刷媒体に転写されたインキは自然乾燥または加熱処理により乾燥および／または硬化し、印刷物が得られる。UVインキを用いた印刷の場合は、被印刷媒体に転写されたインキは紫外線照射装置からの紫外光により瞬時に硬化し、印刷物が得られる。

[0134] 本発明に好ましく用いることができるインキとしては、以下に記載のインキなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0135] <インキー1> 油性インキ

油性インキとしては、例えば、特開昭48-004107号公報、特開平01-306482号公報などで開示された公知の酸化重合型油性インキが

挙げられる。また、特開2005-336301号公報、特開2005-126579号公報、特開2011-144295号公報、特開2012-224823号公報などで開示された、従来の油性インキ中の溶剤成分を鉱物油（石油）成分から植物油成分に置き換えた、大豆油インキや植物油インキ、ならびにNon-VOCインキなどと称される環境低負荷型のインキも油性インキに含まれる。

[0136] <インキ-2> UVインキ

UVインキとしては、例えば、特許第5158274号公報、特開2012-211230号公報などで開示された公知の紫外線硬化型インキが挙げられる。また、UVインキには省電力（減灯）UV印刷やLED-UV印刷に使用される高感度UVインキも含まれる。

[0137] <インキ-3> 水溶性インキ

水溶性インキとしては、例えば、特開2009-57461号公報、特許第4522094号公報などで開示された水または水系洗浄液で洗浄可能な公知の水溶性インキが挙げられる。

[0138] <インキ-4> 水性インキ

水性インキとしては、例えば、特開2007-177191号公報、特開2009-13344号公報、特開2009-13345号公報、特開2010-59332号公報、2010-59333号公報などで開示された、インキ中に水を含む公知の水溶性インキが挙げられる。

## 実施例

[0139] 以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。また、各実施例・比較例における評価は次の方法で行った。

[0140] <各実施例・比較例における評価方法>

(1) シリコーンゴム層／感熱層間接着性の評価

シリコーンゴム層／感熱層間接着性の指標となるシャドー領域網点の再現性を以下の方法で評価した。

[0141] 平版印刷版原版をレーザー露光機：“PlateRite”8800E（

大日本スクリーン製造（株）製）に装着し、露光量：125 mJ/cm<sup>2</sup>の条件下で網点面積率70.0～99.5%（0.5%刻み）のシャドー網点画像（AM175線（2400 dpi））を露光し、以下現像条件で現像を行った。

[0142] <現像条件>

自動現像機：TWL-1160FII（東レ（株）製）

前処理液：CP-Y（東レ（株）製、液温：45℃）

現像液：水道水（液温：30℃）

後処理液：PA-1（東レ（株）製、液温：30℃）

水洗：水道水（液温：30℃）

現像速度：80 cm/分

得られた平版印刷版において、各網点面積率の再現性を光学顕微鏡（対物レンズ：10～50倍、接眼レンズ：10倍）で観察し、9割以上再現できた網点面積率をシャドー網点再現性とした。

[0143] （2）インキ反発性の評価

前記（1）の評価で得られた平版印刷版を、印刷機：“OLIVER”466SD（（株）桜井グラフィックシステムズ製）に装着し、以下に示す印刷条件、ならびに各種インキを用いて印刷を行った。

[0144] <印刷条件>

インキローラー：トラスト・ゼータ（テクノロール（株）製）

ブランケット：

油性インキ、水溶性インキ印刷時：EX6200（（株）金陽社製）

UVインキ、水性インキ印刷時：MC1300（（株）金陽社製）

版面温度：28℃

印刷速度：8,000枚/時間

被印刷媒体：OK“トップコート”（登録商標）+（王子製紙（株）製）

<インキ>

油性インキ：アクワレスエコーネオHG墨（東洋インキ（株）製）

水溶性インキ：ドライオカラーナチュラルス100W2墨（DICグラフィックス（株）製）

UVインキ：UV171CT墨M-TW（（株）T&K TOKA製）

水性インキ：顔料としてカーボンブラック（カラーインデックス、PBK7）を18質量部、スチレン・アクリル酸・エチルカルビトールアクリレート共重合樹脂（酸価120、重量平均分子量：約22,000）30質量部、イオン交換水47質量部、アクアレン8021N（共栄社化学（株）製）0.1質量部、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル4.9質量部を室温で5時間攪拌混合して得られた水性インキ。

[0145] 得られた印刷物の非画線部の地汚れ程度を目視評価した。地汚れが認められない場合は、印刷速度を6,000枚/時間に落として再度印刷し、地汚れ程度を目視評価した。6,000枚/時間でも地汚れが認められない場合は、印刷速度を4,000枚/時間に落として再度印刷し、地汚れ程度を目視評価した。評点は以下の通りとした。

excellent：印刷速度4,000枚/時間で地汚れなし

good：印刷速度6,000枚/時間で地汚れなし

fair：印刷速度8,000枚/時間で地汚れなし

bad：印刷速度8,000枚/時間でくわえ部に地汚れあり

worse：印刷速度8,000枚/時間で全面に地汚れあり

### （3）耐傷性の評価

未露光の平版印刷版原版を前記（1）と同様の現像条件で現像した。現像後の平版印刷版（6cm×6cm）を連続荷重式摩擦堅牢度試験器に取り付け、2cm×3cmにカットした毛足長さ約5mmの起毛パッド：“カペロン”NS5100（カンボークリエイト（株）製）を用いて荷重100gにて150往復擦過した。擦過後の平版印刷版を0.15mmのアルミ板に貼り付け、“OLIVER”466SDに装着し、以下に示す印刷条件で印刷を行った。

[0146] <印刷条件>

インキローラー：トラスト・ゼータ

ブランケット：MC1300

版面温度：28℃

印刷速度：8,000枚/時間

被印刷媒体：OK “トップコート”（登録商標）＋

インキ：UV171CT墨M-TW

得られた印刷物を目視観察し、以下の評点で耐傷性を評価した。

excellent：傷が全く認められない

good：薄い傷がわずかに認められる

bad：薄い傷が全面に認められる

worse：濃い傷が全面に認められる

[実施例1]

厚さ0.24mmの脱脂したアルミ基板（三菱アルミ（株）製）上に、下記の断熱層組成物希釈液を塗布し、200℃で90秒間乾燥し、膜質量10g/m<sup>2</sup>の断熱層を設けた。

[0147] <断熱層組成物希釈液>

容器中に下記（a）成分を投入し、スリーワンモーターにて攪拌しながら（b）、（c）、（d）、（e）成分を順次ゆっくりと投入し、成分が均一になるまで攪拌混合した。得られた混合液中に（f）、（g）成分を投入して10分間攪拌混合することで断熱層組成物希釈液を得た。

（a）酸化チタン分散液：“タイペーク”（登録商標）CR-50（石原産業（株）製）のN,N-ジメチルホルムアミド分散液（酸化チタン50質量%）：60質量部

（b）エポキシ樹脂：“JER”（登録商標）1010（三菱化学（株）製）：35質量部

（c）ポリウレタン：“サンプルン”（登録商標）LQ-T1331D（三洋化成工業（株）製、固形分濃度：20質量%）：375質量部

（d）N,N-ジメチルホルムアミド：730質量部

(e) メチルエチルケトン：250質量部

(f) アルミキレート：“アルミキレート”ALCH-TR（川研ファインケミカル（株）製）：10質量部

(g) レベリング剤：“ディスパロン”（登録商標）LC951（楠本化成（株）製、固形分：10質量%）：1質量部

＜酸化チタン分散液の作製＞

ジルコニアビーズ：“YTZ”（登録商標）ボール（ $\phi$ 1mm、（株）ニッカトー製）1,600.0gを充填した密閉可能なガラス製規格瓶中に、N,N-ジメチルホルムアミド：700.0g、“JER”（登録商標）1010（三菱化学（株）製）：37.5g、“タイペーク”（登録商標）CR-50（石原産業（株）製）：262.5.0gを投入し、密閉後、小型ボールミル回転架台（アズワン（株）製）にセットし、0.4m/秒の回転速度で7日間分散することで、酸化チタン分散液を得た。

[0148] 次いで、下記の感熱層組成物希釈液を前記断熱層上に塗布し、140℃で90秒間加熱し、膜質量1.4g/m<sup>2</sup>の感熱層を設けた。なお、感熱層組成物希釈液は、下記成分を室温にて攪拌混合することにより得た。

[0149] <感熱層組成物希釈液＞

(a) フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂：“スミライトレジン”（登録商標）PR53195（住友ベークライト（株）製）：45.0質量部

(b) ポリウレタン溶液：“ニッポラン”（登録商標）5196（日本ポリウレタン（株）製、固形分濃度：30質量%）：62.5質量部

(c) 赤外線吸収染料：“PROJET”825LDI（（株）Avecia製）：12.0質量部

(d) チタニウムジ-*n*-ブトキシビス（アセチルアセトネート）溶液：“ナーセム”（登録商標）チタン（日本化学産業（株）製、固形分濃度：73質量%）：28.5質量部

(e) ポリオキシプロピレンジアミン／グリシジルメタクリレート／3-グ

リシドキシプロピルトリメトキシシラン＝1／3／1モルの反応物（固形分濃度：50質量％）：22.5質量部

（f）テトラヒドロフラン：717.0質量部

（g）エタノール：112.5質量部

次いで、下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液－1を前記感熱層上に塗布し、140℃で80秒間加熱し、膜質量2.0g/m<sup>2</sup>のシリコーンゴム層を設けた。

[0150] <印刷版用シリコーン組成物希釈液－1>

容器中に下記（a）、（b）成分を投入し、成分が均一になるまで攪拌混合した。得られた溶液を乾燥窒素で20分間バブリングすることで溶液中の水分を除去した。得られた溶液中に（c）、（d）、（e）成分を投入して10分間攪拌混合したのち、（f）成分を投入してさらに10分間攪拌混合した。塗布直前に（g）成分を投入し攪拌混合することで印刷版用シリコーン組成物希釈液－1を得た。

（a）イソパラフィン系溶剤：“アイソパー”（登録商標）E（エクソンモービルケミカル社製）：894.05質量部

（b）ビニル基含有シリコーン化合物（両末端ジメチルビニルシロキシーポリジメチルシロキサン）：“DMS”－V35（GELEST Inc. 製、重量平均分子量：49,500、分子中のビニル基数：2個）：93.39質量部

（c）SiH基含有化合物（両末端トリメチルシロキシーメチルヒドロシロキサージメチルシロキサンコポリマー）：“HMS”－301（GELEST Inc. 製、重量平均分子量：1,960、SiH基当量：245、分子中のSiH基数：8個）：2.56質量部

（d）一般式（I）で表される化合物：ビニルトリアセトキシシラン：0.74質量部

（e）一般式（II）で表される化合物：メチルトリアセトキシシラン：3.26質量部

(f) 反応抑制剤： $\gamma$ -ピコリン：1.00質量部

(g) 反応触媒（白金混合物）：XC94-C4326（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、固形分濃度：1質量%）：5.00質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比（SiH基数／ビニル基数）は1.5であった。

[0151] [実施例2]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-2に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0152] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-2>

(a) “アイソパー”（登録商標）E：894.05質量部

(b) “DMS”-V35：93.39質量部

(c) “HMS”-301：2.56質量部

(d) ビニルトリアセトキシシラン：0.74質量部

(e) 一般式(11)で表される化合物：エチルトリアセトキシシラン：3.26質量部

(f)  $\gamma$ -ピコリン：1.00質量部

(g) XC94-C4326：5.00質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比（SiH基数／ビニル基数）は1.5であった。

[0153] [実施例3]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-3に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0154] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-3>

(a) “アイソパー”（登録商標）E：894.05質量部

(b) “DMS”-V35：93.39質量部

- (c) “HMS” - 301 : 2.56 質量部
  - (d) ビニルトリアセトキシシラン : 0.74 質量部
  - (e) 一般式 (11) で表される化合物 : フェニルトリアセトキシシラン : 3.26 質量部
  - (f)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00 質量部
  - (g) XC94-C4326 : 5.00 質量部
- シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は1.5であった。

[0155] [実施例4]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-4に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0156] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-4>

- (a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05 質量部
  - (b) “DMS” -V35 : 93.39 質量部
  - (c) “HMS” -301 : 2.56 質量部
  - (d) ビニルトリアセトキシシラン : 0.74 質量部
  - (e) 一般式 (11) で表される化合物 : メチルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 3.26 質量部
  - (f)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00 質量部
  - (g) XC94-C4326 : 5.00 質量部
- シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は1.5であった。

[0157] [実施例5]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-5に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0158] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-5>

- (a) “アイソパー”（登録商標）E：894.05質量部
  - (b) “DMS”－V35：93.39質量部
  - (c) “HMS”－301：2.56質量部
  - (d) ビニルトリアセトキシシラン：0.74質量部
  - (e) 一般式(11)で表される化合物：フェニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン：3.26質量部
  - (f)  $\gamma$ -ピコリン：1.00質量部
  - (g) XC94－C4326：5.00質量部
- シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比（SiH基数／ビニル基数）は1.5であった。

[0159] [実施例6]

印刷版用シリコーン組成物希釈液－1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液－6に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0160] <印刷版用シリコーン組成物希釈液－6>

- (a) “アイソパー”（登録商標）E：894.05質量部
  - (b) “DMS”－V35：93.39質量部
  - (c) “HMS”－301：2.56質量部
  - (d) 一般式(1)で表される化合物：ビニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン：1.00質量部
  - (e) メチルトリアセトキシシラン：3.00質量部
  - (f)  $\gamma$ -ピコリン：1.00質量部
  - (g) XC94－C4326：5.00質量部
- シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比（SiH基数／ビニル基数）は1.5であった。

[0161] [実施例7]

印刷版用シリコーン組成物希釈液－1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液－7に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の

作製、製版、評価を行った。

[0162] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-7>

- (a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05 質量部
- (b) “DMS” -V35 : 93.39 質量部
- (c) “HMS” -301 : 2.56 質量部
- (d) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 1.00 質量部
- (e) エチルトリアセトキシシラン : 3.00 質量部
- (f)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00 質量部
- (g) XC94-C4326 : 5.00 質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は1.5であった。

[0163] [実施例8]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-8に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0164] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-8>

- (a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05 質量部
- (b) “DMS” -V35 : 93.39 質量部
- (c) “HMS” -301 : 2.56 質量部
- (d) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 1.00 質量部
- (e) フェニルトリアセトキシシラン : 3.00 質量部
- (f)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00 質量部
- (g) XC94-C4326 : 5.00 質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は1.5であった。

[0165] [実施例9]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-9に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の

作製、製版、評価を行った。

[0166] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-9>

- (a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05 質量部
- (b) “DMS” -V35 : 93.39 質量部
- (c) “HMS” -301 : 2.56 質量部
- (d) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 1.00 質量部
- (e) メチルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 3.00 質量部
- (f)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00 質量部
- (g) XC94-C4326 : 5.00 質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は1.5であった。

[0167] [実施例10]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-10に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0168] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-10>

- (a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05 質量部
- (b) “DMS” -V35 : 93.39 質量部
- (c) “HMS” -301 : 2.56 質量部
- (d) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 1.00 質量部
- (e) フェニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 3.00 質量部
- (f)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00 質量部
- (g) XC94-C4326 : 5.00 質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は1.5であった。

[0169] [実施例11]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物

希釈液-11に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0170] <印刷版用シリコン組成物希釈液-11>

- (a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05 質量部
- (b) “DMS” -V35 : 93.97 質量部
- (c) “HMS” -301 : 1.98 質量部
- (d) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 0.50 質量部
- (e) フェニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 3.50 質量部
- (f)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00 質量部
- (g) XC94-C4326 : 5.00 質量部

シリコンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は1.5であった。

[0171] [実施例12]

印刷版用シリコン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコン組成物希釈液-12に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0172] <印刷版用シリコン組成物希釈液-12>

- (a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05 質量部
- (b) “DMS” -V35 : 92.81 質量部
- (c) “HMS” -301 : 3.14 質量部
- (d) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 1.50 質量部
- (e) フェニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 2.50 質量部
- (f)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00 質量部
- (g) XC94-C4326 : 5.00 質量部

シリコンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は1.5であった。

## [0173] [実施例 13]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-13に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

## [0174] &lt;印刷版用シリコーン組成物希釈液-13&gt;

- (a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05 質量部
- (b) “DMS” -V35 : 91.66 質量部
- (c) “HMS” -301 : 4.29 質量部
- (d) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 2.50 質量部
- (e) フェニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 1.50 質量部
- (f)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00 質量部
- (g) XC94-C4326 : 5.00 質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は1.5であった。

## [0175] [実施例 14]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-14に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

## [0176] &lt;印刷版用シリコーン組成物希釈液-14&gt;

- (a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05 質量部
- (b) “DMS” -V35 : 90.50 質量部
- (c) “HMS” -301 : 5.45 質量部
- (d) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 3.50 質量部
- (e) フェニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 0.50 質量部
- (f)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00 質量部
- (g) XC94-C4326 : 5.00 質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比（SiH基数／ビニル基数）は1.5であった。

[0177] [実施例15]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-15に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0178] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-15>

(a) “アイソパー”（登録商標）E：894.05質量部

(b) “DMS”-V35：95.36質量部

(c) “HMS”-301：2.59質量部

(d) ビニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン：1.00質量部

(e) フェニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン：1.00質量部

(f)  $\gamma$ -ピコリン：1.00質量部

(g) XC94-C4326：5.00質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比（SiH基数／ビニル基数）は1.5であった。

[0179] [実施例16]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-16に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0180] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-16>

(a) “アイソパー”（登録商標）E：894.05質量部

(b) “DMS”-V35：94.38質量部

(c) “HMS”-301：2.57質量部

(d) ビニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン：1.00質量部

(e) フェニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン：2.00質量部

(f)  $\gamma$ -ピコリン：1.00質量部

(g) XC94-C4326：5.00質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比（SiH基数／ビニル基数）は1.5であった。

[0181] [実施例17]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-17に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0182] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-17>

(a) “アイソパー”（登録商標）E：894.05質量部

(b) “DMS”-V35：92.40質量部

(c) “HMS”-301：2.55質量部

(d) ビニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン：1.00質量部

(e) フェニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン：4.00質量部

(f)  $\gamma$ -ピコリン：1.00質量部

(g) XC94-C4326：5.00質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比（SiH基数／ビニル基数）は1.5であった。

[0183] [実施例18]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-18に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0184] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-18>

(a) “アイソパー”（登録商標）E：894.05質量部

(b) “DMS”-V35：91.42質量部

(c) “HMS”-301：2.53質量部

(d) ビニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン：1.00質量部

(e) フェニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン：5.00質量部

(f)  $\gamma$ -ピコリン：1.00質量部

(g) XC94-C4326：5.00質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比（SiH基数／ビニル基数）は1.5であった。

[0185] [実施例19]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-19に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0186] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-19>

(a) “アイソパー”（登録商標）E：894.05質量部

(b) “DMS”-V35：94.24質量部

(c) “HMS”-301：1.71質量部

(d) ビニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン：1.00質量部

(e) フェニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン：3.00質量部

(f)  $\gamma$ -ピコリン：1.00質量部

(g) XC94-C4326：5.00質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比（SiH基数／ビニル基数）は1.0であった。

[0187] [実施例20]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-20に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0188] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-20>

(a) “アイソパー”（登録商標）E：894.05質量部

(b) “DMS”-V35：92.55質量部

- (c) “HMS” - 301 : 3.40 質量部
  - (d) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 1.00 質量部
  - (e) フェニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 3.00 質量部
  - (f)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00 質量部
  - (g) XC94-C4326 : 5.00 質量部
- シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は2.0であった。

[0189] [実施例21]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-21に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0190] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-21>

- (a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05 質量部
  - (b) “DMS” -V35 : 90.91 質量部
  - (c) “HMS” -301 : 5.04 質量部
  - (d) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 1.00 質量部
  - (e) フェニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 3.00 質量部
  - (f)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00 質量部
  - (g) XC94-C4326 : 5.00 質量部
- シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は3.0であった。

[0191] [実施例22]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-22に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0192] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-22>

容器中に下記 (a)、(b)、(c) 成分を投入し、成分が均一になるまで攪拌混合した。得られた溶液を乾燥窒素で 20 分間バブリングすることで溶液中の水分を除去した。得られた溶液中に (d)、(e)、(f) 成分を投入して 10 分間攪拌混合したのち、(g) 成分を投入してさらに 10 分間攪拌混合した。塗布直前に (h) 成分を投入し攪拌混合することで印刷版用シリコーンゴム層組成物希釈液-22 を得た。

(a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05 質量部

(b) “DMS” -V35 : 83.54 質量部

(c) 25℃での表面張力が 30 mN/m 以下の液体 (両末端トリメチルシロキシーポリジメチルシロキサン) : KF-96-50cs (信越化学工業 (株) 製、粘度平均分子量 : 3,780、25℃での表面張力 : 20.8 mN/m、沸点 : >150℃) : 10.00 質量部

(d) “HMS” -301 : 2.41 質量部

(e) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 1.00 質量部

(f) フェニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 3.00 質量部

(g)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00 質量部

(h) XC94-C4326 : 5.00 質量部

シリコーンゴム層の SiH 基数とビニル基数の比 (SiH 基数 / ビニル基数) は 1.5 であった。

[0193] [実施例 23]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-22 を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-23 に変更したこと以外は実施例 22 と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0194] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-23>

(a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05 質量部

(b) “DMS” -V35 : 73.68 質量部

(c) KF-96-50cs : 20.00 質量部

- (d) “HMS” - 301 : 2.27 質量部
  - (e) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 1.00 質量部
  - (f) フェニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 3.00 質量部
  - (g)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00 質量部
  - (h) XC94-C4326 : 5.00 質量部
- シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は1.5であった。

[0195] [実施例24]

実施例10のシリコーンゴム層の膜質量を1.6 g/m<sup>2</sup>に変更したこと以外は実施例10と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0196] [実施例25]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-24に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0197] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-24>

- (a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05 質量部
  - (b) “DMS” - V35 : 93.39 質量部
  - (c) “HMS” - 301 : 2.56 質量部
  - (d) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 1.00 質量部
  - (e) 一般式 (I I I) で表される化合物 : テトラキス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 3.00 質量部
  - (f)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00 質量部
  - (g) XC94-C4326 : 5.00 質量部
- シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は1.5であった。

[0198] [実施例26]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-25に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0199] 容器中に下記(a)、(b)成分を投入し、成分が均一になるまで攪拌混合した。得られた溶液を乾燥窒素で20分間バブリングすることで溶液中の水分を除去した。得られた溶液中に(c)、(d)、(e)、(f)成分を投入して10分間攪拌混合したのち、(g)成分を投入してさらに10分間攪拌混合した。塗布直前に(h)成分を投入し攪拌混合することで印刷版用シリコーン組成物希釈液-25を得た。

[0200] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-25>

(a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05質量部

(b) “DMS” -V35 : 93.39質量部

(c) “HMS” -301 : 2.56質量部

(d) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 1.00質量部

(e) フェニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 1.50質量部

(f) テトラキス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 1.50質量部

(g)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00質量部

(h) XC94-C4326 : 5.00質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は1.5であった。

[0201] [実施例27]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-23を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-26に変更したこと以外は実施例23と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0202] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-26>

(a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05質量部

(b) ビニル基含有シリコーン化合物 (両末端ジメチルビニルシロキシーポ

リジメチルシロキサン) : “DMS” - V 4 6 ( G E L E S T I n c . 製、重量平均分子量 : 1 1 7 , 0 0 0、分子中のビニル基数 : 2 個 ) : 7 2 . 1 5 質量部

(c) KF - 9 6 - 5 0 c s : 2 0 . 0 0 質量部

(d) “HMS” - 3 0 1 : 2 . 8 0 質量部

(e) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 2 . 0 0 質量部

(f) フェニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 3 . 0 0 質量部

(g)  $\gamma$ -ピコリン : 1 . 0 0 質量部

(h) XC 9 4 - C 4 3 2 6 : 5 . 0 0 質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は 1 . 5 であった。

[0203] [実施例 2 8]

印刷版用シリコーン組成物希釈液 - 2 6 を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液 - 2 7 に変更したこと以外は実施例 2 7 と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0204] 容器中に下記 (a)、(b)、(c)、(d) 成分を投入し、成分が均一になるまで攪拌混合した。得られた溶液を乾燥窒素で 2 0 分間バブリングすることで溶液中の水分を除去した。得られた溶液中に (e) 成分を投入して 3 0 分間攪拌混合したのち、(f)、(g) 成分を投入してさらに 1 0 分間攪拌混合した。塗布直前に (h) 成分を投入し攪拌混合することで印刷版用シリコーン組成物希釈液 - 2 7 を得た。

[0205] <印刷版用シリコーン組成物希釈液 - 2 7 >

(a) “アイソパー” (登録商標) E : 8 9 4 . 0 5 質量部

(b) シラノール基含有シリコーン化合物 (両末端シラノール-ポリジメチルシロキサン) : “DMS” - S 4 5 ( G E L E S T I n c . 製、重量平均分子量 : 1 1 0 , 0 0 0、分子中のシラノール基数 : 2 個 ) : 7 2 . 6 1 質量部

- (c) KF-96-50cs : 20.00質量部
  - (d) “HMS”-301 : 2.34質量部
  - (e) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 2.00質量部
  - (f) フェニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 3.00質量部
  - (g)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00質量部
  - (h) XC94-C4326 : 5.00質量部
- シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は1.5であった。

[0206] [参考例]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-28に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0207] <印刷版用シリコーン組成物希釈液-28>

- (a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05質量部
  - (b) “DMS”-V35 : 95.09質量部
  - (c) “HMS”-301 : 0.86質量部
  - (d) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 1.00質量部
  - (e) フェニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 3.00質量部
  - (f)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00質量部
  - (g) XC94-C4326 : 5.00質量部
- シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は0.5であった。

[0208] [比較例1]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-29に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

## [0209] &lt;印刷版用シリコーン組成物希釈液-29&gt;

容器中に下記 (a)、(b) 成分を投入し、成分が均一になるまで攪拌混合した。得られた溶液を乾燥窒素で20分間バブリングすることで溶液中の水分を除去した。得られた溶液中に (c)、(d) 成分を投入して10分間攪拌混合したのち、(e) 成分を投入してさらに10分間攪拌混合した。塗布直前に (f) 成分を投入し攪拌混合することで印刷版用シリコーンゴム層組成物希釈液-29を得た。

(a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05 質量部

(b) “DMS” -V35 : 88.31 質量部

(c) “HMS” -301 : 7.64 質量部

(d) ビニルトリアセトキシシラン : 4.00 質量部

(e)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00 質量部

(f) XC94-C4326 : 5.00 質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は1.5であった。

## [0210] [比較例2]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-29を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-30に変更したこと以外は比較例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

## [0211] &lt;印刷版用シリコーン組成物希釈液-30&gt;

(a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05 質量部

(b) “DMS” -V35 : 89.92 質量部

(c) “HMS” -301 : 6.03 質量部

(d) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 4.00 質量部

(e)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00 質量部

(f) XC94-C4326 : 5.00 質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は1.5であった。

## [0212] [比較例3]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-29を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-31に変更したこと以外は比較例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

## [0213] &lt;印刷版用シリコーン組成物希釈液-31&gt;

- (a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05質量部
- (b) “DMS” -V35 : 94.21質量部
- (c) “HMS” -301 : 3.74質量部
- (d) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 2.00質量部
- (e)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00質量部
- (f) XC94-C4326 : 5.00質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は1.5であった。

## [0214] [比較例4]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-29を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液-32に変更したこと以外は比較例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

## [0215] &lt;印刷版用シリコーン組成物希釈液-32&gt;

- (a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05質量部
- (b) “DMS” -V35 : 87.78質量部
- (c) “HMS” -301 : 7.17質量部
- (d) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 5.00質量部
- (e)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00質量部
- (f) XC94-C4326 : 5.00質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は1.5であった。

## [0216] [比較例5]

印刷版用シリコーン組成物希釈液-29を下記の印刷版用シリコーン組成

物希釈液－３３に変更したこと以外は比較例１と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0217] <印刷版用シリコン組成物希釈液－３３>

- (a) “アイソパー”（登録商標）E：894.05質量部
- (b) “DMS”－V35：87.96質量部
- (c) “HMS”－301：7.99質量部
- (d) ビニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン：4.00質量部
- (e)  $\gamma$ -ピコリン：1.00質量部
- (f) XC94－C4326：5.00質量部

シリコンゴム層のSiH基数とビニル基数の比（SiH基数／ビニル基数）は2.0であった。

[0218] [比較例6]

比較例2のシリコンゴム層の膜質量を1.6g/m<sup>2</sup>に変更したこと以外は比較例2と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0219] [比較例7]

印刷版用シリコン組成物希釈液－29を下記の印刷版用シリコン組成物希釈液－34に変更したこと以外は比較例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0220] <印刷版用シリコン組成物希釈液－34>

- (a) “アイソパー”（登録商標）E：894.05質量部
- (b) “DMS”－V35：94.55質量部
- (c) “HMS”－301：1.40質量部
- (d) フェニルトリアセトキシシラン：4.00質量部
- (e)  $\gamma$ -ピコリン：1.00質量部
- (f) XC94－C4326：5.00質量部

シリコンゴム層のSiH基数とビニル基数の比（SiH基数／ビニル基数）は1.5であった。

[0221] [比較例8]

印刷版用シリコーン組成物希釈液－２９を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液－３５に変更したこと以外は比較例１と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0222] <印刷版用シリコーン組成物希釈液－３５>

- (a) “アイソパー”（登録商標）E：894.05質量部
- (b) “DMS”－V35：94.55質量部
- (c) “HMS”－301：1.40質量部
- (d) フェニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン：4.00質量部
- (e)  $\gamma$ -ピコリン：1.00質量部
- (f) XC94－C4326：5.00質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比（SiH基数／ビニル基数）は1.5であった。

[0223] [比較例9]

印刷版用シリコーン組成物希釈液－１を下記の印刷版用シリコーン組成物希釈液－３６に変更したこと以外は実施例１と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

[0224] <印刷版用シリコーン組成物希釈液－３６>

- (a) “アイソパー”（登録商標）E：894.05質量部
- (b) “DMS”－V35：93.39質量部
- (c) “HMS”－301：2.56質量部
- (d) ビニルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン：1.00質量部
- (e) 一般式（I1）で表される化合物：3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン：3.00質量部
- (f)  $\gamma$ -ピコリン：1.00質量部
- (g) XC94－C4326：5.00質量部

シリコーンゴム層のSiH基数とビニル基数の比（SiH基数／ビニル基数）は1.5であった。

## [0225] [比較例 10]

印刷版用シリコン組成物希釈液-1を下記の印刷版用シリコン組成物希釈液-37に変更したこと以外は実施例1と同様の方法で平版印刷版原版の作製、製版、評価を行った。

## [0226] &lt;印刷版用シリコン組成物希釈液-37&gt;

(a) “アイソパー” (登録商標) E : 894.05 質量部

(b) “DMS” -V35 : 93.39 質量部

(c) “HMS” -301 : 2.56 質量部

(d) ビニルトリス (メチルエチルケトキシミノ) シラン : 1.00 質量部

(e) 一般式 (11) で表される化合物 : 3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン : 3.00 質量部

(f)  $\gamma$ -ピコリン : 1.00 質量部

(g) XC94-C4326 : 5.00 質量部

シリコンゴム層のSiH基数とビニル基数の比 (SiH基数/ビニル基数) は1.5であった。

[0227] 実施例1~28、参考例および比較例1~10について、印刷版用シリコン組成物希釈液およびシリコンゴム層の条件を表1に、評価結果を表2に示す。

[0228] なお、参考例については平版印刷版原版のシリコンゴム層が硬化していなかったため、シリコンゴム層/感熱層間接着性、インキ反発性、耐傷性のいずれもともに評価はできなかった。(平版印刷版の作製、印刷ともに未実施)

また、比較例7と比較例8については現像後の平版印刷版において、残存すべきシリコンゴム層の大部分が剥がれていたため、インキ反発性、耐傷性の評価はできなかった。(印刷未実施)

[0229]

[表1]

[表1]

	一般式(1)の化合物		一般式(2)および/または一般式(3)の化合物		合計	SH基数 /ピニル基数	シリコーン オイル [質量部]	シリコーン ゴム層厚質量 [g/m <sup>2</sup> ]
	種類	質量部	種類	質量部				
実施例1	ピニルアセトキシシラン	0.74	メチルアセトキシシラン	3.26	4.00	1.5	0	2.0
実施例2	ピニルアセトキシシラン	0.74	エチルアセトキシシラン	3.26	4.00	1.5	0	2.0
実施例3	ピニルアセトキシシラン	0.74	フェニルアセトキシシラン	3.26	4.00	1.5	0	2.0
実施例4	ピニルアセトキシシラン	0.74	メチルエチルケトキシシラン	3.26	4.00	1.5	0	2.0
実施例5	ピニルアセトキシシラン	0.74	フェニルエチルケトキシシラン	3.26	4.00	1.5	0	2.0
実施例6	ピニルアセトキシシラン	1.00	メチルアセトキシシラン	3.00	4.00	1.5	0	2.0
実施例7	ピニルアセトキシシラン	1.00	エチルアセトキシシラン	3.00	4.00	1.5	0	2.0
実施例8	ピニルアセトキシシラン	1.00	フェニルアセトキシシラン	3.00	4.00	1.5	0	2.0
実施例9	ピニルアセトキシシラン	1.00	メチルエチルケトキシシラン	3.00	4.00	1.5	0	2.0
実施例10	ピニルアセトキシシラン	1.00	フェニルエチルケトキシシラン	3.00	4.00	1.5	0	2.0
実施例11	ピニルアセトキシシラン	0.50	フェニルアセトキシシラン	3.50	4.00	1.5	0	2.0
実施例12	ピニルアセトキシシラン	1.50	フェニルアセトキシシラン	2.50	4.00	1.5	0	2.0
実施例13	ピニルアセトキシシラン	2.50	フェニルアセトキシシラン	1.50	4.00	1.5	0	2.0
実施例14	ピニルアセトキシシラン	3.50	フェニルアセトキシシラン	0.50	4.00	1.5	0	2.0
実施例15	ピニルアセトキシシラン	1.00	フェニルアセトキシシラン	1.00	2.00	1.5	0	2.0
実施例16	ピニルアセトキシシラン	1.00	フェニルアセトキシシラン	2.00	3.00	1.5	0	2.0
実施例17	ピニルアセトキシシラン	1.00	フェニルアセトキシシラン	4.00	5.00	1.5	0	2.0
実施例18	ピニルアセトキシシラン	1.00	フェニルアセトキシシラン	5.00	6.00	1.5	0	2.0
実施例19	ピニルアセトキシシラン	1.00	フェニルアセトキシシラン	3.00	4.00	1.0	0	2.0
実施例20	ピニルアセトキシシラン	1.00	フェニルアセトキシシラン	3.00	4.00	2.0	0	2.0
実施例21	ピニルアセトキシシラン	1.00	フェニルアセトキシシラン	3.00	4.00	3.0	0	2.0
実施例22	ピニルアセトキシシラン	1.00	フェニルアセトキシシラン	3.00	4.00	1.5	10	2.0
実施例23	ピニルアセトキシシラン	1.00	フェニルアセトキシシラン	3.00	4.00	1.5	20	2.0
実施例24	ピニルアセトキシシラン	1.00	フェニルアセトキシシラン	3.00	4.00	1.5	0	1.6
実施例25	ピニルアセトキシシラン	1.00	シラキス(メチルエチルケトキシシラン)	3.00	4.00	1.5	0	2.0
実施例26	ピニルアセトキシシラン	1.00	シラキス(メチルエチルケトキシシラン)	1.50	4.00	1.5	0	2.0
実施例27	ピニルアセトキシシラン	2.00	シラキス(メチルエチルケトキシシラン)	1.50	5.00	1.5	20	2.0
実施例28	ピニルアセトキシシラン	2.00	フェニルアセトキシシラン	3.00	5.00	1.5	20	2.0
参考例	ピニルアセトキシシラン	1.00	フェニルアセトキシシラン	3.00	4.00	0.5	0	2.0
比較例1	ピニルアセトキシシラン	4.00	なし	0.00	4.00	1.5	0	2.0
比較例2	ピニルアセトキシシラン	4.00	なし	0.00	4.00	1.5	0	2.0
比較例3	ピニルアセトキシシラン	2.00	なし	0.00	2.00	1.5	0	2.0
比較例4	ピニルアセトキシシラン	5.00	なし	0.00	5.00	1.5	0	2.0
比較例5	ピニルアセトキシシラン	4.00	なし	0.00	4.00	2.0	0	2.0
比較例6	ピニルアセトキシシラン	4.00	なし	0.00	4.00	1.5	0	1.6
比較例7	なし	0.00	フェニルアセトキシシラン	4.00	4.00	1.5	0	2.0
比較例8	なし	0.00	フェニルアセトキシシラン	4.00	4.00	1.5	0	2.0
比較例9	ピニルアセトキシシラン	1.00	3-イソシアナートプロピルアセトキシシラン	3.00	4.00	1.5	0	2.0
比較例10	ピニルアセトキシシラン	1.00	3-イソシアナートプロピルアセトキシシラン	3.00	4.00	1.5	0	2.0

[0230] [表2]

【表2】

	シャドー網点 再現性	インキ反発性										耐傷性
		油性インキ		水溶性インキ		UVインキ		水性インキ		5000枚		
		500枚	5000枚	500枚	5000枚	500枚	5000枚	500枚	5000枚	500枚	5000枚	
実施例1	97.0%	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	good	good	fair	fair	bad
実施例2	96.0%	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	good	good	fair	fair	bad
実施例3	98.0%	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	good	good	fair	fair	good
実施例4	98.0%	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	good	good	fair	fair	good
実施例5	99.0%	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	good	good	fair	fair	excellent
実施例6	98.0%	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	good	good	fair	fair	bad
実施例7	97.0%	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	good	good	fair	fair	bad
実施例8	99.0%	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	good	good	fair	fair	good
実施例9	99.0%	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	good	good	fair	fair	good
実施例10	99.5%	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	good	good	fair	fair	excellent
実施例11	99.0%	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	excellent	excellent	good	good	excellent
実施例12	99.5%	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	fair	fair	excellent
実施例13	99.5%	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	bad	bad	excellent
実施例14	99.5%	good	good	good	good	good	good	bad	bad	worse	worse	excellent
実施例15	95.0%	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	excellent
実施例16	99.0%	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	good	good	fair	fair	excellent
実施例17	99.5%	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	fair	fair	excellent
実施例18	99.5%	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	fair	fair	bad	bad	excellent
実施例19	99.5%	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	excellent
実施例20	99.0%	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	fair	fair	excellent
実施例21	98.0%	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	fair	fair	bad	bad	excellent
実施例22	99.5%	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	excellent
実施例23	99.5%	excellent	good	excellent	good	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	bad
実施例24	99.5%	good	good	good	good	good	good	bad	bad	worse	worse	excellent
実施例25	99.5%	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	fair	fair	bad
実施例26	99.5%	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	fair	fair	good
実施例27	99.5%	excellent	good	excellent	good	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	bad
実施例28	99.5%	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent	excellent
参考例	シリコン層未硬化	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能
比較例1	98.0%	good	good	good	good	good	good	bad	bad	worse	worse	worse
比較例2	99.0%	good	good	good	good	good	good	bad	bad	worse	worse	good
比較例3	95.0%	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	good	good	fair	fair	worse
比較例4	99.5%	fair	fair	fair	fair	worse	worse	worse	worse	worse	worse	good
比較例5	98.0%	fair	fair	fair	fair	worse	worse	worse	worse	worse	worse	bad
比較例6	99.5%	fair	fair	fair	fair	worse	worse	worse	worse	worse	worse	bad
比較例7	シリコン層剥がれ	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能
比較例8	シリコン層剥がれ	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能
比較例9	90.0%	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	good	good	fair	fair	bad
比較例10	90.0%	excellent	excellent	excellent	excellent	good	good	good	good	fair	fair	bad

符号の説明

[0231] 1 インキローラー

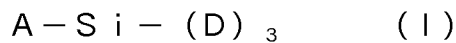
- 2 平版印刷版
- 3 版胴
- 4 ブランケット胴
- 5 被印刷媒体
- 6 圧胴

### 産業上の利用可能性

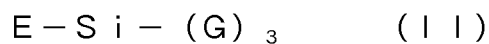
[0232] 本発明は、高速硬化型のシリコーンゴム層でありながら下層との接着性にも優れ、さらにインキ反発性や耐傷性にも優れた平版印刷版原版または平版印刷版を得るための印刷版用シリコーン組成物を提供する。また、この印刷版用シリコーン組成物を用いた平版印刷版原版、その製造方法および平版印刷版の製造方法を提供する。併せて、この平版印刷版を用いた印刷物の製造方法を提供する。

## 請求の範囲

[請求項1] 少なくともSiH基含有化合物、下記一般式(Ⅰ)で表される化合物および下記一般式(ⅠⅠ)で表される化合物を含む印刷版用シリコーン組成物液であって、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物のDおよび前記一般式(ⅠⅠ)で表される化合物のGが、アセトキシ基および／またはジアルキルオキシミノ基である印刷版用シリコーン組成物液。



(一般式(Ⅰ)中、AはSiH基とヒドロシリル化反応する非加水分解性の官能基を表す。)



(一般式(ⅠⅠ)中、EはSiH基とヒドロシリル化反応しない非加水分解性の官能基を表す。)

[請求項2] 少なくともSiH基含有化合物、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物および下記一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物を含む印刷版用シリコーン組成物であって、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物のDおよび前記一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物のJが、アセトキシ基および／またはジアルキルオキシミノ基である印刷版用シリコーン組成物。



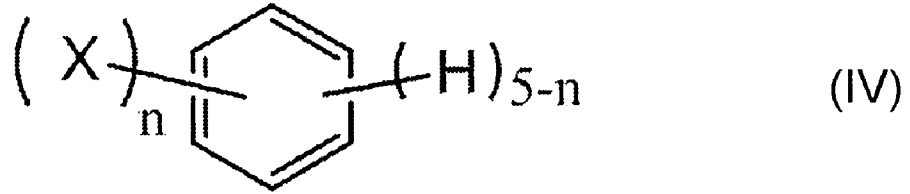
[請求項3] 少なくともSiH基含有化合物、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物、前記一般式(ⅠⅠ)で表される化合物および前記一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物を含む印刷版用シリコーン組成物であって、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物のD、前記一般式(ⅠⅠ)で表される化合物のGおよび前記一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物のJが、アセトキシ基および／またはジアルキルオキシミノ基である印刷版用シリコーン組成物。

[請求項4] 前記一般式(Ⅰ)で表される化合物のAがビニル基である請求項1～3のいずれかに記載の印刷版用シリコーン組成物。

[請求項5] 前記一般式(ⅠⅠ)で表される化合物のEが下記一般式(ⅠⅣ)で表

される官能基である請求項 1 または 3 に記載の印刷版用シリコーン組成物。

[化1]



(一般式 (IV) 中、X はハロゲン原子および／または炭素数 1 ～ 6 の直鎖状、分岐状、環状いずれかの飽和炭化水素基を表し、n は 0 ～ 5 の整数を表す。)

- [請求項6] 前記印刷版用シリコーン組成物中に含まれる SiH 基数と SiH 基とヒドロシリル化反応する官能基数との比 (SiH 基数 / SiH 基とヒドロシリル化反応する官能基数) が 1 以上 2 以下である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の印刷版用シリコーン組成物。
- [請求項7] 前記一般式 (I) で表される化合物が印刷版用シリコーン組成物液全体の 0.5 ～ 2 質量% の範囲内であり、前記一般式 (III) で表される化合物および／または前記一般式 (III) で表される化合物が印刷版用シリコーン組成物液全体の 0.5 ～ 5.5 質量% の範囲内であり、且つ、前記一般式 (I) で表される化合物の質量% と前記一般式 (III) で表される化合物および／または前記一般式 (III) で表される化合物の質量% との合計が 2.5 ～ 6 質量% の範囲内である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の印刷版用シリコーン組成物液。
- [請求項8] さらに、シラノール基含有化合物を含む請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の印刷版用シリコーン組成物液。
- [請求項9] さらに、25℃での表面張力が 30 mN/m 以下の液体を含む請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の印刷版用シリコーン組成物液。
- [請求項10] 基板上に少なくともシリコーンゴム層を有する平版印刷版原版であっ

て、前記シリコーンゴム層が請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の印刷版用シリコーン組成物液を硬化した硬化物である平版印刷版原版。

[請求項11] 基板上に少なくともシリコーンゴム層を有する平版印刷版原版を製造する方法であって、前記シリコーンゴム層が請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の印刷版用シリコーン組成物液を加熱下または非加熱下で硬化して硬化物を得る工程を含む平版印刷版原版の製造方法。

[請求項12] 請求項 10 に記載の平版印刷版原版または請求項 11 に記載の製造方法により得られた平版印刷版原版を用いた平版印刷版の製造方法。

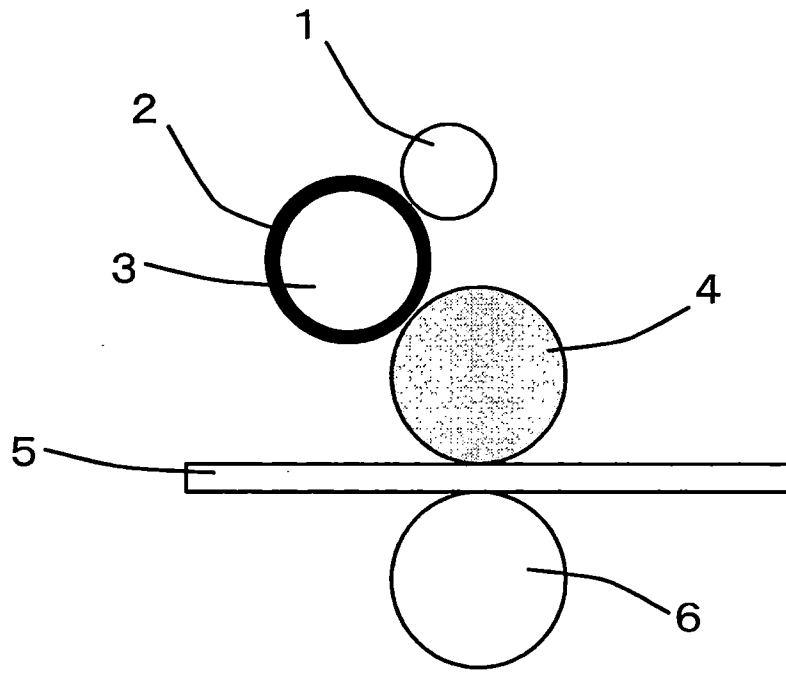
[請求項13] インキと請求項 12 に記載の製造方法により得られた平版印刷版を用いた印刷物の製造方法。

[請求項14] 前記インキが活性エネルギー線硬化型インキである請求項 13 に記載の印刷物の製造方法。

[請求項15] 前記インキが水性インキである請求項 13 に記載の印刷物の製造方法。

[図1]

【図1】



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/058159

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
G03F7/11(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)  
G03F7/11, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 2011-034114 A (Toray Industries, Inc.), 17 February 2011 (17.02.2011), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2007-219358 A (Toray Industries, Inc.), 30 August 2007 (30.08.2007), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2001-026184 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 January 2001 (30.01.2001), entire text (Family: none)	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07 June 2016 (07.06.16)	Date of mailing of the international search report 14 June 2016 (14.06.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/058159

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-307835 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 October 2003 (31.10.2003), entire text & US 2004/0031409 A1	1-15
A	JP 2010-131980 A (Toray Industries, Inc.), 17 June 2010 (17.06.2010), entire text (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/11(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. G03F7/11, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	JP 2011-034114 A (東レ株式会社) 2011.02.17, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2007-219358 A (東レ株式会社) 2007.08.30, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2001-026184 A (富士写真フイルム株式会社) 2001.01.30, 全文 (ファミリーなし)	1-15

☑ 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

07.06.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

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)

倉本 勝利

2H

4463

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 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
A	JP 2003-307835 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 10. 31, 全文 & US 2004/0031409 A1	1-15
A	JP 2010-131980 A (東レ株式会社) 2010. 06. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-15