

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5401840号  
(P5401840)

(45) 発行日 平成26年1月29日(2014.1.29)

(24) 登録日 平成25年11月8日(2013.11.8)

(51) Int.Cl. F 1  
B 4 1 N 1/12 (2006.01) B 4 1 N 1/12

請求項の数 3 (全 12 頁)

|           |                               |                           |  |
|-----------|-------------------------------|---------------------------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2008-157815 (P2008-157815)  | (73) 特許権者                 | 000003160<br>東洋紡株式会社<br>大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号               |
| (22) 出願日  | 平成20年6月17日(2008.6.17)         | (72) 発明者                  | 芳本 和也<br>岡山市金岡東町3丁目3番1号 東洋紡績株式会社 化成開発研究所 西大寺分室内          |
| (65) 公開番号 | 特開2009-298102 (P2009-298102A) | 審査官                       | 外川 敬之  |
| (43) 公開日  | 平成21年12月24日(2009.12.24)       | (56) 参考文献                 | 特開2007-160788 (JP, A)<br>)<br>特開2006-001168 (JP, A)<br>) |
| 審査請求日     | 平成23年6月7日(2011.6.7)           | (58) 調査した分野(Int.Cl., DB名) | B 4 1 N 1/12   |

(54) 【発明の名称】 レーザー彫刻可能なフレキシソ印刷原版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、(A) 20%以上の重量平均ゲル化度を有するラテックス、(B) 光重合性化合物、(C) 光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物を光照射し、架橋硬化させることによって得られる印刷原版であって、(B) 光重合性化合物が分子量1,000以下の1分子中に3つのエチレン性不飽和基を有する多官能モノマー及び1分子中に1つエチレン性不飽和基を有する単官能モノマーを含み、且つ1,000以下の1分子中に3つのエチレン性不飽和基を有する多官能モノマーと単官能モノマーとの比率が85/15~50/50(質量%/質量%)であることを特徴とするレーザー彫刻可能なフレキシソ印刷原版。

【請求項2】

(B) 光重合性化合物中の多官能モノマーの分子量が500以下である請求項1に記載のレーザー彫刻可能なフレキシソ印刷原版。

【請求項3】

(B) 光重合性化合物の多官能モノマーがトリメチロールプロパントリアクレリート、トリメチロールプロパントリメタアクレリート又はペンタエリスリトールトリアクレリートから選ばれる一つ以上の化合物であり、単官能モノマーがラウリルメタクリレート又はステアリルメタアクリレートであることを特徴とする請求項1又は2に記載のレーザー彫刻可能なフレキシソ印刷原版。

【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は印刷不良を生じずかつ解像度に優れた印刷版を製造するためのレーザー彫刻可能なフレキシ印刷原版に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

フレキシ印刷版は、原画フィルムを感光性樹脂層上に置き、露光により露光部の樹脂を架橋させた後、非露光部の未架橋樹脂を現像液で洗浄除去する製版方法（ネガ方式）がこれまで用いられてきた。しかし最近では、コンピューター上で処理された情報を印刷版上に直接出力してレリーフとなる凹凸パターンを得る方法（CTP方式）が普及しつつある。中でも、レーザーによる彫刻製版を行うレーザー彫刻は、原画フィルムを必要とせず、現像工程も不要であるため、極めて効率的であり、また環境に優しい方法（特許文献1参照）であり、実用化の検討がなされている。

10

## 【0003】

レーザー彫刻による印刷版製造工程では、画像データに基づいてレーザー光線を印刷原版に照射して照射部分を分解・除去することにより版表面に凹凸が形成される。この際、レーザー照射部の像形成材料の分解により樹脂カスが生じ、その一部は印刷版全体に飛び散る。これらの樹脂カスは、印刷版に残しておく問題を生じるため、レーザー照射中にレーザー装置近傍に設けた集塵機で吸引することにより及び/又はレーザー照射後に印刷版を洗浄することにより印刷版から除去される。

20

## 【0004】

しかしながら、上記印刷原版は合成ゴムを主成分とするため原版自身の粘着性が高く、レーザー照射により生じた樹脂カスがレーザー照射中の吸引やレーザー照射後の洗浄でも除去されずに版に付着したまま残りやすいという問題をかかえている。樹脂カスが印刷版のレーザー非照射部分（凸部分）に付着したまま残ると、この部分は印刷時にインクが付与される部分であるので、印刷不良を招く。また、樹脂カスが印刷版のレーザー照射部分（凹部分）の底面に付着したまま残ると網点の深度が低下し、凹部分の側面に付着したまま残ると網点の再現性が低下し、いずれも解像度の低下を招くおそれがある。

## 【0005】

上記材料の欠点を克服する方法として、樹脂組成物にシリカ微粉末などの無色透明の充填剤を配合することにより印刷原版の機械的特性を向上させ、結果として粘着性を低下させる技術が提案されている（特許文献2参照）。しかしながら、シリカ微粉末などの充填剤を配合する方法は、印刷原版の粘着性を十分に低下させるためには多量の充填剤が必要となり、印刷原版の成型性や版物性を著しく損なうという問題があった。このように、充填剤を添加すると、印刷原版の成型性や版物性に悪影響を与えるので、充填剤を添加せずに印刷原版の粘着性を低下させることができる方法の開発が求められていた。

30

## 【0006】

そのための方法として、本発明者らは感光性樹脂組成物の主成分としてラテックスを使用することにより、印刷不良を生じずかつ解像度に優れたフレキシ印刷版を製造できる方法を既に提案している（特許文献3参照）。前記特許では、少なくとも2種類以上の水分散ラテックスから得られる疎水性重合体、光重合性オリゴマーを含有することにより彫刻カスの少ない印刷版を提案し、150 lpiの画像形成性を達成している。

40

【特許文献1】特表平07-506780号

【特許文献2】特表2004-533343号

【特許文献3】特開2006-001168号

## 【0007】

しかし最近では、印刷物はさらに高繊細なものが求められるようになり、フレキシ印刷においても、これまでの150 lpiから175 lpiへと一段高い印刷パフォーマンスが必要となってきた。しかしながら、特許文献3では、微細な175 lpiの1~3%のハイライト網点再現性は不十分であり、画像再現性の優れたレーザー彫刻用原版が求めら

50

れていた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、かかる従来技術の現状に鑑み創案されたものであり、その目的は樹脂カスが原因となる印刷不良を生じず、かつ解像度に優れた印刷版を製造できるレーザー彫刻可能な印刷原版を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、かかる目的を達成するために鋭意検討した結果、印刷原版の成分として光重合性化合物が印刷原版の成分としてラテックス成分と同じ骨格構造を含む光重合性オリゴマーを使用せず、分子量1,000以下の1分子中に3つ以上のエチレン性不飽和基を有する多官能モノマーと1分子中に1つエチレン性不飽和基を有する単官能モノマーとの組合せを含む感光性樹脂層からなる印刷原版を使用することにより、レーザー照射により生じる樹脂カスの発生や印刷版への付着を低減でき、これらの問題を克服することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【発明の効果】

【0010】

本発明のレーザー彫刻可能な印刷原版は、光重合性化合物が印刷原版の成分としてラテックス成分と同じ骨格構造を含む光重合性オリゴマーを使用せず、分子量1,000以下の1分子中に3つ以上のエチレン性不飽和基を有する多官能モノマーと1分子中に1つエチレン性不飽和基を有する単官能モノマーとの組合せで含む。分子量が1,000を超える光重合性オリゴマーを含まないため、印刷版製造時のレーザー照射により生じる彫刻カスの版への付着・融着を非常に少なく抑制することができる。本発明から得られる印刷原版を使用すれば、樹脂カスの付着が少ない印刷版を提供することができ、これらが原因となる印刷不良を生じることがなく、しかも解像度に優れた印刷版を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の印刷原版は、(1)少なくとも、(A)20%以上の重量平均ゲル化度を有するラテックス、(B)光重合性化合物、(C)光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物を照射し、架橋硬化させることによって得られる印刷原版であって、(B)光重合性化合物が分子量1,000以下の1分子中に3つのエチレン性不飽和基を有する多官能モノマー及び1分子中に1つエチレン性不飽和基を有する単官能モノマーを含み、且つ1,000以下の1分子中に3つのエチレン性不飽和基を有する多官能モノマーと単官能モノマーとの比率が85/15~50/50(質量%/質量%)であることを特徴とするレーザー彫刻可能なフレキソ印刷原版。(2)(B)光重合性化合物中の他官能モノマーの分子量が500以下である請求項1に記載のレーザー彫刻可能なフレキソ印刷原版。(3)(B)光重合性化合物の多官能モノマーがトリメチロールプロパントリアクレリート、トリメチロールプロパントリメタアクレリート又はペンタエリスリトールトリアクレリートから選ばれる一つ以上の化合物であり、単官能モノマーがラウリルメタクリレート又はステアリル(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項1又は2に記載のレーザー彫刻可能なフレキソ印刷原版である。

【0012】

本発明者らは、(A)成分に対して、(B)成分として分子量1,000以下の1分子中に3つのエチレン性不飽和基を有する多官能モノマー及び1分子中に1つエチレン性不飽和基を有する単官能モノマーを用いることにより、レーザー彫刻性に適した架橋状態(網目)に導くことができ、樹脂カスの粘着が原因となる印刷不良を生じず、かつ解像度に優れた印刷版を製造できることを見出した。

【0013】

10

20

30

40

50

本発明は(B)成分として、1分子中に3つのエチレン性不飽和基を有する多官能モノマーの分子量が1000以下であり、好ましくは500以下である。

(B)成分として、多官能モノマーの分子量が1000を超えた場合にはラテックス成分の網目構造による絡め込みが不十分であるためにレーザー彫刻性に劣る。

【0014】

本発明に用いる(B)成分は全組成物中に25質量%以上50質量%以下であり、好ましくは25質量%以上45質量%以下、さらに好ましくは30質量%以上45質量%以下である。(B)成分の含有率が全組成物中に対して25質量%未満の場合は、ネットワークを作る架橋成分として不十分な量であり、50質量%を超えた場合には組成物をシート状に成形した後の硬さが不十分であるために取扱い性が非常に悪い。

10

一方、(B)成分に用いる分子量1,000以下の1分子中に3つ以上のエチレン性不飽和基を有する多官能モノマーと単官能モノマーとの比率は90/10~50/50(質量%/質量%)であり、好ましくは85/15~50/50(質量%/質量%)、さらに好ましくは80/20~60/40(質量%/質量%)である。前記単官能モノマーが10質量%未満の場合はレーザー彫刻性には優れるが、印刷版として耐刷性やベタ部のインキのりに劣るためにレーザー彫刻性と印刷性の両者を満足するものではない。一方、単官能モノマーが50質量%を超える場合は印刷版として耐刷性やベタ部のインキのりには優れるが、レーザー彫刻性が劣るためにレーザー彫刻性と印刷性の両者を満足するものは得られない。

【0015】

20

本発明の光硬化とは合成ゴム系感光性樹脂組成物をシート状に成形し、このシート状成形物を表面より高さ5cmの距離から8mW/cm<sup>2</sup>の紫外線露光機(光源:フィリップス社製10R)により表裏10分露光し、架橋硬化させるものである。

【0016】

本発明の樹脂組成物を構成する(A)ラテックスは、像形成材料の主成分であり、印刷原版において像に従ったレーザー照射により分解されて凹部分を形成する役割を有する。本発明では、特にラテックスとして一定レベル以上のゲル化度を有するラテックスを使用することを特徴とする。ゲル化されていないラテックスを使用すると、樹脂組成物の状態では粘着性が低くても印刷原版に加工すると粘着性が増大してしまう。これは、樹脂組成物を印刷原版に成形する際の加熱や加圧あるいは溶剤の添加などにより、ラテックス微粒子同士が融着又は凝集し、団塊化又は一体化してもはや微粒子の状態では存在しなくなってしまうからである。従って、印刷原版への成形時のラテックス微粒子同士の凝集及び一体化を阻止して粘着性の低さを印刷原版においても維持するためには、ゲル化された硬い架橋体のラテックスを使用することが必要である。なお、ゴム系ラテックスは、天然ゴム、合成ゴムあるいはプラスチックなどの高分子が乳化剤の作用によってコロイド状に水中に分散した乳濁液をいい、生産過程によって、(i)植物の代謝作用による天然の生産物である天然ゴムラテックス、(ii)乳化重合法により合成された合成ゴムラテックス、及び(iii)固形ゴムを水中に乳化分散した人工ラテックスに分類されるが、本発明で使用する(A)ラテックスは上記の(ii)合成ゴムラテックス及び(iii)人工ラテックスのみをいい、(i)天然ゴムラテックスは含まない。

30

40

本発明に使用するラテックスとしては(ii)乳化重合法により合成された合成ゴムラテックスが好ましい。

【0017】

本発明で使用する(A)ラテックスのゲル化度は、平均20%以上であることが必要である。(A)ラテックスのゲル化度は好ましくは45%以上であり、さらに好ましくは65%以上である。ゲル化度は重量平均ゲル化度であり、単独のラテックスでゲル化度を満足することも可能であるが、ゲル化度0%や異なるゲル化度のラテックスと混合によって目的とする平均ゲル化度を達成することができる。

ラテックスのゲル化度が上記数値未満では、印刷原版への成形時のラテックス微粒子同士の凝集及び一体化を十分阻止することができず、印刷原版の粘着性を低く維持できない

50

おそれがある。一方、ラテックスのゲル化度の上限に制限はなく、ゲル化度が大きいほどラテックス微粒子同士の凝集及び一体化阻止効果が優れる。なお、ラテックスのゲル化度の値はトルエンへの不溶解度によって規定される。具体的には、ラテックスのゲル化度は、厚さ100 $\mu\text{m}$ のPETフィルム上にラテックス溶液を3g正確に計量し、100で1時間乾燥させた後、25のトルエン溶液に48時間浸漬し、110で2時間乾燥させ、不可溶分の重量%を計算することによって測定される。

**【0018】**

本発明で使用する(A)ラテックスとしては、従来公知のラテックスの中から一定レベル以上のゲル化度を有するものを適宜選択すればよい、具体的な例としては、ポリブタジエンラテックス、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体ラテックス、ポリイソブレンラテックスなどが挙げられるが、その中でもポリブタジエンラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体ラテックスが好ましい。また、これらのラテックスは所望により(メタ)アクリルやカルボキシなどで変性されていてもよい。なお、ゲル化されたラテックスは多数の様々な合成又は天然ラテックスが市販されているので、そこから適当なものを選択すればよい。また、ラテックスは単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。2種以上のラテックスを使用する場合、ゲル化度はこれらの重量平均を示すものとする。

**【0019】**

本発明に用いる光重合性化合物とは、紫外線によって架橋可能な化合物であり、分子中に一つ及び三つのエチレン性不飽和基を有するモノマーである。

**【0020】**

(B)成分として、本発明に使用する3つ以上のエチレン性不飽和結合を有するエチレン性不飽和モノマーとしてはトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、多価アルコールのトリグリシジルエーテルに不飽和カルボン酸や不飽和アルコールなどのエチレン性不飽和結合と活性水素を持つ化合物を付加反応させて得られるトリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。その中でもトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートやペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートが好ましい。

一方、本発明に使用する1つのエチレン性不飽和結合を有する化合物としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等のシクロアルキル(メタ)アクリレート、クロロエチル(メタ)アクリレート、クロロプロピル(メタ)アクリレート等のハロゲン化アルキル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレートなどのフェノキシアルキル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングレコール(メタ)アクリレートなどのアルコキシアルキレングリコール(メタ)アクリレート、などが挙げられる。その中でもアルキル(メタ)アクリレートが好ましく、特にラウリル(メタ)アクリレートやステアリル(メタ)アクリレートが好ましい。

**【0021】**

本発明の(C)光重合開始剤は、(B)光重合性化合物の光重合・架橋反応の触媒としての役割を有する。本発明で使用する(C)光重合開始剤としては、光照射によって重合性の炭素-炭素不飽和基を重合させることができるものであればあらゆるものを使用できるが、特に、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

10

20

30

40

50

を有するものが好ましく使用される。具体的には、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使用できる。

【0022】

本発明の樹脂組成物には、上述の三つの成分(A)～(C)以外に親水性重合体、可塑剤、及び/又は重合禁止剤などの任意成分を所望により配合することもできる。

【0023】

親水性重合体は、製造された印刷版を使用してフレキソ印刷を行う際に印刷版と水性インキとの親和性を改善し、印刷性を向上させる効果を有する。本発明の樹脂組成物で使用する親水性重合体は、 $-COOH$ 、 $-COOM$  (Mは1価、2価、或いは3価の金属イオンまたは置換または無置換のアンモニウムイオン)、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-SO_3H$ 、リン酸エステル基などの親水基を有するものが好ましく、具体的には、(メタ)アクリル酸またはその塩類の重合体、(メタ)アクリル酸またはその塩類とアルキル(メタ)アクリレートとの共重合体、(メタ)アクリル酸またはその塩類とスチレンとの共重合体、(メタ)アクリル酸またはその塩類と酢酸ビニルとの共重合体、(メタ)アクリル酸またはその塩類とアクリロニトリルとの共重合体、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、 $-COOM$ 基を有するポリウレタン、 $-COOM$ 基を有するポリウレアウレタン、 $-COOM$ 基を有するポリアミド酸およびこれらの塩類または誘導体が挙げられる。これらはそれぞれを単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。本発明の樹脂組成物中の親水性重合体の配合割合は20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがさらに好ましい。親水性重合体の配合割合が上記上限を超えると、製造される印刷版の耐水性が低下し、水性インキ耐性が低下するおそれがある。

【0024】

可塑剤は、樹脂組成物の流動性を改善する効果、及び製造される印刷原版の硬度を調節する効果を有する。本発明の樹脂組成物で使用する可塑剤は、(A)合成ゴムと相溶性が良好なものが好ましく、室温で液状のポリエン化合物であることがより好ましい。室温で液状のポリエン化合物としては、液状のポリブタジエン、ポリイソプレン、さらにそれらの末端基あるいは側鎖を変性したマレイン化物、エポキシ化物などがある。本発明の樹脂組成物中の可塑剤の配合割合は20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましい。可塑剤の配合割合が上記上限を超えると、印刷版の機械的特性や溶剤耐性が著しく低下してしまい、耐刷性が低下するおそれがある。

【0025】

重合禁止剤は、樹脂組成物の熱安定性を増大させる効果を有する。本発明の樹脂組成物で使用する重合禁止剤は従来公知のものであり、例えばフェノール類、ヒドロキノン類、カテコール類などを挙げることができる。本発明の樹脂組成物中の重合禁止剤の配合割合は0.001～3質量%であることが好ましく、0.001～2質量%であることがさらに好ましい。

【0026】

また、これら以外の任意成分として、着色剤、酸化防止剤などを本発明の効果を損わない範囲で添加することもできる。

【0027】

本発明の樹脂組成物は、上述の三つの必須成分(A)～(C)及び所望により任意成分を混合することによって調製される。その際、混合を容易にするために所望によりトルエンなどの有機溶媒を添加してもよい。また、混合を完全にするためには、ニーダーを使用して加熱条件下で十分に混練することが望ましい。加熱条件は50～110程度であることが好ましい。また、混合の際に添加された有機溶媒及び成分中に含まれていた水分は、混練後に減圧除去することが好ましい。

【0028】

次に、本発明のレーザー彫刻可能な印刷原版について説明する。本発明の印刷原版は、上述のようにして調製された本発明の樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形し、次いでこの成型物に光を照射して架橋硬化させることによって得られるものである。

**【0029】**

本発明の樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形する方法としては、従来公知の樹脂成形方法を使用することができ、例えば本発明の樹脂組成物を適当な支持体上に又は印刷機のシリンダー上に塗布してヒートプレス機などで加圧する方法を挙げることができる。支持体としては、可撓性を有しかつ寸法安定性に優れた材料が好ましく用いられ、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、或いはポリカーボネートを挙げることができる。支持体の厚みは印刷原版の機械的特性、形状安定性等の点から50～250 $\mu\text{m}$ 、好ましくは100～200 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、必要により、支持体と樹脂層との接着を向上させるために、この種の目的で従来から使用されている公知の接着剤を表面に設けてもよい。加圧条件は20～200 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度であることが好ましく、加圧の際の温度条件は室温～150程度であることが好ましい。形成される成形物の厚さは、製造する印刷原版のサイズ、性質などにより適宜決定すれば良く、特に限定されないが、通常は0.1～10 $\text{mm}$ 程度である。

**【0030】**

次いで、成形した樹脂組成物に光を照射して樹脂組成物中の(B)光重合性化合物を重合架橋させ、これにより成形物を硬化させて印刷原版とする。硬化に用いられる光源としては高圧水銀灯、超高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ等が挙げられ、その他公知の方法で硬化を行うことができる。硬化に用いる光源は、1種類でも構わないが、波長の異なる2種類以上の光源を用いて硬化させることにより、樹脂の硬化性が向上することがあるので、2種類以上の光源を用いることも差し支えない。

**【0031】**

かくして得られた印刷原版は、レーザー彫刻装置の版装着ドラムの表面に取付けられ、像に従ったレーザー照射により照射部分の原版が分解されて凹部分を形成し、印刷版が製造される。本発明の樹脂組成物から得られる印刷原版は、一定範囲内の膨潤率を有する印刷原版の使用により、樹脂カスの発生や付着を抑制することができ、印刷不良がなく、解像度に優れた印刷版を提供することができる。

**【実施例】****【0032】**

以下、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

**【0033】****〔実施例1〕**

(A)成分ラテックスとして、NBRラテックス(日本エイアンドエル製サイアツテックスNA20:ゲル化度70%、不揮発分:不揮発分45%)111質量部(固形分として50質量部)、(B)光重合性化合物として、トリメチロールプロパントリアクリレート(分子量296)25質量部、ラウリルメタクリレート14質量部、(C)光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール1.0質量部、その他、親水性重合体として共栄社化学製のPFT-3(ウレタンウレア構造を有する分子量約20,000の化合物、不揮発分25%)20質量部、重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.1質量部、可塑剤として液状ブタジエンゴム(分子量約2,000)5質量部をトルエン5質量部とともに容器中で混合してから、加圧ニーダーを用いて105で混練し、その後トルエンと水を減圧除去して樹脂組成物を得た。

**【0034】****〔実施例2〕**

実施例1の(A)成分ラテックスをNBRラテックス(日本エイアンドエル製サイアツテックスNA20:ゲル化度70%、不揮発分:不揮発分45%)42質量部(固形分とし

10

20

30

40

50

て19質量部)、NBRラテックス(日本ゼオン製、SX1503A:ゲル化度0%、不揮発分不揮発分42%)74質量部(固形分として31質量部)に変更し、重量平均ゲル化度が28%のラテックスとした以外は実施例1と全て同様にして樹脂組成物を得た。

【0035】

〔実施例3〕

実施例1の(A)成分ラテックスをNBRラテックス(日本エイアンドエル製サイアックスNA20:ゲル化度70%、不揮発分:不揮発分45%)58質量部(固形分として26質量部)、NBRラテックス(日本ゼオン製、SX1503A:ゲル化度0%、不揮発分不揮発分42%)57質量部(固形分として24質量部)に変更し、重量平均ゲル化度が36%のラテックスとした以外は実施例1と全て同様にして樹脂組成物を得た。

10

【0036】

〔実施例4〕

実施例1の(A)成分ラテックスをNBRラテックス(日本エイアンドエル製サイアックスNA20:ゲル化度70%、不揮発分:不揮発分45%)76質量部(固形分として34質量部)、NBRラテックス(日本ゼオン製、SX1503A:ゲル化度0%、不揮発分不揮発分42%)38質量部(固形分として16質量部)に変更し、重量平均ゲル化度が49%のラテックスとした以外は実施例1と全て同様にして樹脂組成物を得た。

【0037】

〔実施例5〕

実施例1の(A)成分ラテックスをNBRラテックス(日本エイアンドエル製サイアックスNA20:ゲル化度70%、不揮発分:不揮発分45%)107質量部(固形分として48質量部)、NBRラテックス(日本ゼオン製、SX1503A:ゲル化度0%、不揮発分不揮発分42%)5質量部(固形分として2質量部)に変更し、重量平均ゲル化度が67%のラテックスとした以外は実施例1と全て同様にして樹脂組成物を得た。

20

【0038】

〔実施例6〕

実施例1の(A)成分ラテックスをBRラテックス(日本ゼオン製、LX111NF:ゲル化度86%、不揮発分:不揮発分55%)78質量部(固形分として43質量部)、NBRラテックス(日本ゼオン製、SX1503A:ゲル化度0%、不揮発分不揮発分42%)17質量部(固形分として7質量部)に変更し、重量平均ゲル化度が76%のラテックスとした以外は実施例1と全て同様にして樹脂組成物を得た。

30

【0039】

〔実施例7〕

実施例1の(A)成分ラテックスをBRラテックス(日本ゼオン製、LX111NF:ゲル化度86%、不揮発分55%)91質量部(固形分として50質量部)に変更し、重量平均ゲル化度が86%のラテックスとした以外は実施例1と全て同様にして樹脂組成物を得た。

【0040】

〔実施例8〕

実施例1の(A)成分ラテックスをメチルメタクリレート-ブタジエンラテックス(日本エイアンドエル製ナルスターMR174:ゲル化度95%:不揮発分50%)100質量部に変更し、重量平均ゲル化度が95%のラテックスとした以外は実施例1と全て同様にして樹脂組成物を得た。

40

【0041】

〔実施例9〕

実施例1の(B)光重合性化合物の感光性樹脂組成物中の含有率39質量%を30質量%に変更した以外は実施例1と全て同様にして樹脂組成物を得た。

【0042】

〔実施例10及び11〕

実施例1の(B)光重合性化合物の単官能モノマーをステアリルメタクリレート及び2

50

- エチルヘキシル(メタ)アクリレートに変更した以外は実施例1と全て同様にして樹脂組成物を得た。

【0043】

〔実施例12～14〕

実施例1の(B)光重合性化合物中の単官能モノマー比率を変更した以外は実施例1と全て同様にして樹脂組成物を得た。

【0044】

〔実施例15及16〕

実施例15では、実施例1の(B)光重合性化合物をトリメチロールプロパントリメタアクリレート(分子量310)に変更し、実施例16ではペンタエリエリスリトールトリ  
10

【0045】

〔比較例1及び2〕

比較例1では実施例1の(B)光重合性化合物中の多官能モノマーを光重合性オリゴマー(共栄社化学製 分子量2700のオリゴブタジエンジアクリレート)に変更し、比較例2ではトリシクロデカンジアクリレートに変更した以外は実施例1と全て同様にして樹脂組成物を得た。

【0046】

〔比較例3及び4〕

比較例3では実施例1の(A)ラテックス成分の重量平均ゲル化度を15%まで下げ、比較例4ではラテックスを用いずに重量平均ゲル化度を0%に変更した以外は実施例1と全て同様にして樹脂組成物を得た。

【0047】

〔比較例5〕

実施例1の(B)光重合性化合物として用いたトリメチロールプロパンメタアクリレートの組成物中の含有率を10%に下げて光重合性オリゴマー(共栄社化学製 分子量2700のオリゴブタジエンジアクリレート)との組み合わせに変更した以外は実施例1と全て同様にして樹脂組成物を得た。

【0048】

〔比較例6〕

実施例1の(B)光重合性化合物として光重合性オリゴマー(共栄社化学製 分子量2700のオリゴブタジエンジアクリレート)を主成分として用い、二官能モノマー及び単官能モノマーと組み合わせに変更した以外は実施例1と全て同様にして樹脂組成物を得た。

【0049】

〔比較例7〕

比較例7では実施例1の(B)光重合性化合物中の多官能モノマーを新中村化学(株)製 トリメチロールプロパンの9EO付加物のアクリレート(ATMPT-9EO、分子量692)に変更した以外は実施例1と全て同様にして樹脂組成物を得た。  
40

【0050】

次にレーザー彫刻用印刷原版の作成について説明する。

実施例1～16及び比較例1～6で得られた樹脂組成物を厚さ125 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上にポリエステル系接着層をコーティングしたフィルムと、同じポリエチレンテレフタレートフィルム上に粘着防止層(ポリビニルアルコール)をコーティングしたフィルムで(接着層、粘着防止層が樹脂組成物と接触するように)挟み、ヒートプレス機で105、100kg/cm<sup>2</sup>の圧力で1分間加圧することにより、厚さ1.7mmのシート状成形物を得た。次に、このシート状成形物を表面より高さ5cmの距離から8mW/cm<sup>2</sup>の紫外線露光機(光源:フィリップス社製10R)により表裏10分露光し、光硬化させてレーザー彫刻用印刷原版を作製した。  
50

## 【 0 0 5 1 】

上記の手法で作成した実施例 1 ~ 1 6 及び比較例 1 ~ 7 の印刷原版をレーザー彫刻装置の版装着ドラムに両面テープで巻き付け、下記の条件でレーザー彫刻を行った。レーザー彫刻開始と同時に、レーザーガン近傍に設置されている集塵機を作動させ、連続的に彫刻した樹脂カスを装置外に排出させた。レーザー彫刻後、装着ドラムから取り外した版を水現像版専用洗出し機（東洋紡積製 C R S 6 0 0 で現像液は 1 % 洗濯石鹼水溶液、水温は 4 0 ）で 3 分間水洗いして、版表面に付着した少量の樹脂カスを除去し、乾燥して印刷版を得た。

## 【 0 0 5 2 】

レーザー彫刻装置は L u e s c h e r F l e x o 社製の 3 0 0 W 炭酸ガスレーザーを搭載した F l e x P o s e ! d i r e c t を用いた。本装置の仕様はレーザー波長 1 0 . 6 μ m、ビーム直径 3 0 μ m、版装着ドラム直径は 3 0 0 m m、加工速度は 1 . 5 時間 / 0 . 5 m<sup>2</sup> であった。レーザー彫刻の条件は、以下のとおりである。なお、( 1 ) ~ ( 3 ) は装置固有の条件である。( 4 ) ~ ( 7 ) は任意に条件設定が可能であり、それぞれの条件は本装置の標準条件を採用した。

( 1 ) 解像度 : 2 5 4 0 d p i

( 2 ) レーザーピッチ : 1 0 μ m

( 3 ) ドラム回転数 : 9 8 2 c m / 秒

( 4 ) トップパワー : 9 %

( 5 ) ボトムパワー : 1 0 0 %

( 6 ) ショルダー幅 : 0 . 3 0 m m

( 7 ) レリーフ深度 : 0 . 6 0 m m

( 8 ) 評価画像 : 1 7 5 l p i、1 ~ 1 0 0 % まで 1 % 刻みの網点

## 【 0 0 5 3 】

得られた印刷版について以下の評価項目を調査した。評価結果を表 1 に示す。

( 1 ) 樹脂カスの付着具合

1 0 0 倍の顕微鏡を使用して、印刷版表面への樹脂カスの付着具合を目視により検査し、以下の 4 段階で示した。

○ : ほとんど付着なし    △ : 少し付着あり    □ : かなり付着あり    × : 付着激しい

( 2 ) 網点の形状

1 0 0 倍の顕微鏡を用いて 1 7 5 l p i での 1 0 % 網点形状を顕微鏡で観察した。網点の形状はカケや凹みのない円錐状のもので、網点トップの直径が 4 . 0 ~ 4 . 5 μ であり、深度が 0 . 6 m m 以上であるものが印刷適正、印刷耐性に優れる。

○ : 円錐状    △ : 一部不鮮明    × : 不鮮明

( 3 ) 網点形成性

1 0 0 倍の顕微鏡を使用して、1 7 5 l p i 最小網点形成性を測定した。

( 4 ) 印刷性評価

フレキソ印刷機を用いて一万部の印刷を実施し、印刷物のインキのり性を目視により観察した。また、得られた印刷物の微小画像再現性 ( 1 7 5 l p i、1 ~ 5 % 網点 ) を 1 0 0 倍の顕微鏡を使用して目視により確認した。耐刷性については、一万部印刷した後のレリーフにクラックが発生しているかについて 2 0 倍のルーペを用いて目視判定した。

インキのり性 ; ○ : 良好    △ : 色ムラ少しあり    × : 全体に色ムラあり

微小画像印刷性 ; ○ : 良好    △ : 網点のムラ少しあり    × : 網点のムラ大

耐刷性 ; ○ : クラックなし    △ : 一部にあり    × : 全面にあり

## 【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

10 20 30 40 50

|                           |               | 実施例 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |    |  |
|---------------------------|---------------|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|----|--|
|                           |               | 1   | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 | 12 | 13 | 14  | 15  | 16 |  |
| 感光性樹脂層成分(質量%)             | MBRラテックス      | 1   | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 | 12 | 13 | 14  | 15  | 16 |  |
|                           | BRラテックス       |     |    |    |    |    |    |    | 50 |    |    |    |    |    |     |     |    |  |
|                           | BRラテックス(A)    | 50  | 19 | 26 | 34 | 48 | 44 | 50 |    | 50 | 44 | 44 | 44 | 44 | 44  | 44  | 44 |  |
|                           | MBRラテックス(B)   |     | 31 | 24 | 16 | 2  | 6  |    |    | 9  | 6  | 6  | 6  | 6  | 6   | 6   | 6  |  |
|                           | ナタジエンゴム       |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |    |  |
|                           | ニトリル・ナタジエンゴム  |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |    |  |
|                           | 平均ゲル化度        | 70  | 27 | 36 | 48 | 57 | 76 | 86 | 95 | 73 | 76 | 76 | 76 | 76 | 76  | 76  | 76 |  |
|                           | 親水性ポリマー(PFT)  | 5   | 5  | 5  | 5  | 5  | 5  | 5  | 5  | 5  | 5  | 5  | 5  | 5  | 5   | 5   | 5  |  |
|                           | トリメチロールアクリレート | 25  | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 19 | 25 | 25 | 29 | 34 | 21  |     | 25 |  |
|                           | トリメチロールアクリレート |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |    |  |
| ペンタエリエリトールトリアクリレート        |               |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |    |  |
| ラウリルメタクリレート               | 14            | 14  | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 11 | 14 |    | 10 | 5  | 18 | 14  | 14  |    |  |
| ステアリルメタクリレート              |               |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |    |  |
| 2-エチルヘキシルメタクリレート          |               |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 14 |    |    |     |     |    |  |
| ジメチロールトリメチロキサクリレート        |               |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |    |  |
| オリゴナタジエンアクリレート            |               |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |    |  |
| 単官能モノマー比率(質量%)            | 36            | 36  | 36 | 36 | 36 | 36 | 36 | 36 | 37 | 36 | 36 | 26 | 13 | 46 | 100 | 100 |    |  |
| 樹脂カス付着異合性                 | ◎             | ○   | ○  | ○  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ◎  | ○  | ◎   | ◎   |    |  |
| 175Ip網点の形状                | ○             | ○   | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○   | ○   |    |  |
| 175Ip <sub>1</sub> 、網点形成性 | 1%            | 2%  | 2% | 1% | 1% | 1% | 1% | 1% | 1% | 1% | 2% | 1% | 1% | 2% | 1%  | 1%  |    |  |
| 微小画像の印刷性                  | ○             | ○   | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○   | ○   |    |  |
| 印刷性                       | ○             | ○   | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | △  | ○  | ○  | △  | ○   | ○   |    |  |
| インキのリ                     | ○             | ○   | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | △  | ○  | ○   | ○   |    |  |

MBRラテックス:日本エイアソビエル製ナルスタ-MR174:ゲル化度95%  
 BRラテックス:日本セオツ製、LX111NF:ゲル化度86%  
 NBRラテックス(A):日本エイアソビエル製、サイアツテクスNA20:ゲル化度70%  
 NBRラテックス(B):日本セオツ製、SX1503A:ゲル化度0%  
 オリゴナタジエンアクリレート:共栄社化学製 ABU-2S

