

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6000576号  
(P6000576)

(45) 発行日 平成28年9月28日(2016.9.28)

(24) 登録日 平成28年9月9日(2016.9.9)

(51) Int.Cl. F 1  
**G03F 7/11 (2006.01)** G03F 7/11 503  
**G03F 7/00 (2006.01)** G03F 7/00 502  
**G03F 7/033 (2006.01)** G03F 7/033

請求項の数 8 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2012-50245 (P2012-50245)	(73) 特許権者	000000033
(22) 出願日	平成24年3月7日(2012.3.7)		旭化成株式会社
(65) 公開番号	特開2013-186237 (P2013-186237A)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(43) 公開日	平成25年9月19日(2013.9.19)	(74) 代理人	100079108
審査請求日	平成27年3月3日(2015.3.3)		弁理士 稲葉 良幸
		(74) 代理人	100109346
			弁理士 大貫 敏史
		(74) 代理人	100117189
			弁理士 江口 昭彦
		(74) 代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦
		(72) 発明者	松本 政樹
			静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成イー マテリアルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 印刷原版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステルフィルム(A)上に、少なくとも接着剤層(B)及び感光性樹脂層(C)が順に積層されてなる凸版印刷に用いられる印刷原版であって、

接着剤層(B)が、少なくとも1種類以上のモノビニル置換芳香族炭化水素と少なくとも1種類以上の共役ジエンからなる少なくとも1種類以上の熱可塑性エラストマー(b-1)、及び少なくとも1種類以上のシリカ粒子(b-2)を含有する、印刷原版。

【請求項2】

シリカ粒子(b-2)が、疎水処理されている、請求項1に記載の印刷原版。

【請求項3】

シリカ粒子(b-2)の平均粒子径が、1~10µmである、請求項1又は2に記載の印刷原版。

【請求項4】

接着剤層(B)が、少なくとも1種類以上のポリエステル樹脂をさらに含有する、請求項1~3のいずれか一項に記載の印刷原版

【請求項5】

熱可塑性エラストマー(b-1)が、スチレン-ブタジエンブロック共重合体及び/又はスチレン-イソプレンブロック共重合体を含む、請求項1~4のいずれか一項に記載の印刷原版。

【請求項6】

10

20

ポリエステルフィルム(A)が、接着剤層(B)を積層する面に少なくとも下引き層(D)を有する、請求項1~5のいずれか一項に記載の印刷原版。

【請求項7】

感光性樹脂層(C)が、少なくとも1種類以上のモノビニル置換芳香族炭化水素と少なくとも1種類以上の共役ジエンからなる少なくとも1種類以上の熱可塑性エラストマー、少なくとも1種類以上のエチレン性不飽和化合物、及び少なくとも1種類以上の光重合開始剤を含有する、請求項1~6のいずれか一項に記載の印刷原版。

【請求項8】

ポリエステルフィルム(A)上に、接着剤層(B)が積層された凸版印刷に用いられる印刷原版的な支持基材であって、

接着剤層(B)が、少なくとも1種類以上のモノビニル置換芳香族炭化水素と少なくとも1種類以上の共役ジエンからなる少なくとも1種類以上の熱可塑性エラストマー(b-1)、及び少なくとも1種類以上のシリカ粒子(b-2)を含有する、印刷原版的な支持基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、印刷原版に関する。また、本発明は、印刷原版的な支持基材にも関する。

【背景技術】

【0002】

印刷方式には、印刷版に三次元形状を施して印刷する方式である凸版印刷や凹版印刷が知られている。凸版印刷では印刷版の凸部にインキが付着されることで印刷され、凹版印刷では印刷版の凹部にインキが付着されることで印刷される。

【0003】

凸版印刷に用いられる印刷版では、中でも特に、凸版印刷の一種であるフレキソ印刷に使用されるフレキソ印刷版では、一般的に、支持体としてのポリエステルフィルムの上に感光性樹脂層が積層されている。

感光性樹脂層を用いて感光性樹脂版を製版し、フレキソ印刷版を得る方法は、以下の通りである。

まずポリエステルフィルムを通して感光性樹脂層の全面に紫外線露光を行い(バック露光)、薄い均一な硬化層を設ける。次いで、感光性樹脂層上にネガフィルムを配置し、ネガフィルムを通して感光性樹脂層に画像露光(レリーフ露光)を行い、透明画像担体のパターンに応じて感光性樹脂層を光硬化させる。その後、感光性樹脂層における露光されていない部分(すなわち、光硬化されていない部分)を現像液で洗浄し、所望の画像、すなわちレリーフ画像を形成して感光性樹脂版として製版し、印刷版を得る。

【0004】

上記のようにして得られた印刷版は、印刷機の版胴に両面テープ等で固定されて使用される。しかしながら、印刷機の版胴と圧胴の間に印刷版を通過させる際にせん断応力がかかることにより、感光性樹脂層がポリエステルフィルムから剥がれてしまい、印刷を中断しなければならない場合があった。また、印刷終了時に、版胴から印刷版を取り外す際には、感光性樹脂層とポリエステルフィルムとが剥離してしまい、印刷版が破損し再使用することができなくなる場合があった。

これらの観点からポリエステルフィルムと感光性樹脂層は強固に接着している必要があり、その接着力は180°の剥離角度で、ポリエステルフィルムと感光性樹脂層を強制剥離させた場合、5.9N/cm以上であることが好ましい。

【0005】

上記の現状に鑑み、感光性樹脂層とポリエステルフィルムが強固に接着し、両者が容易に剥離しない印刷版が要求されている。しかしながら、感光性樹脂層とポリエステルフィルムは、極性等の性質が大きく異なるため、強固に接着することは困難であった。

また、感光性樹脂層とポリエステルフィルムとが、接着剤層を介して積層された積層体

10

20

30

40

50

である印刷版においては、感光性樹脂層の組成が接着剤層の接着性へ影響を及ぼすことがある。

【0006】

例えば、特許文献1及び特許文献2には、特定の感光性樹脂組成からなる感光性樹脂層とポリエステル構造及び/又はポリウレタン構造を持つポリオールと多官能イソシアネートとの反応物を含有する接着剤層を組み合わせることが開示されている。

【0007】

特許文献3には、酢酸ビニルの含有量が11～50質量%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体からなる下地層が開示されている。また、特許文献4には、感光性樹脂層と支持体とを接着させる接着剤層が開示されている。

【0008】

特許文献5には、基材上に光重合性接着剤を介して合成ゴム系感光性樹脂層を設けた感光性樹脂版材が開示されている。また、特許文献6及び特許文献7には、複層からなる感光性樹脂版の支持体が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2000-155410号公報

【特許文献2】特開2001-264959号公報

【特許文献3】特開2004-109443号公報

【特許文献4】国際公開第2004/104701号パンフレット

【特許文献5】特開2008-191638号公報

【特許文献6】特開平1-283557号公報

【特許文献7】特開平5-313377号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、特許文献1及び2には、感光性樹脂組成物中に特定のエチレン性不飽和化合物を含まない感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層に、良好な接着力を示す接着剤組成は述べられていない。

特許文献3及び4には、接着剤層のタック性に関する記述はない。

また、特許文献5においては、光重合性接着剤が用いられているため、接着剤層を塗布した基材(支持体)の取り扱いが煩雑になるとの問題があった。更にはシリカ粒子に関する記述はない。

特許文献6及び7には、接着剤層に熱可塑性エラストマーを用いることに関する記述はない。また、特許文献6には接着剤層に粉末シリカを添加することが述べられているが、シリカ粒子と接着力に関する記述はない。更には特許文献7においても、ブロッキング防止剤として、接着剤へのシリカを添加することが述べられているが、接着剤成分に熱可塑性エラストマーを用いること、シリカと接着力に関する記述はない。

【0011】

本発明が解決しようとする課題は、ポリエステルフィルムと感光性樹脂層とが強固に接着し、また、接着剤層にゴミの付着を抑止できる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】

【0012】

本発明者らは、上記課題を解決するため、ポリエステルフィルム上に塗布する接着剤層の組成を鋭意研究を重ねた結果、驚くべきことに、タック性を低減させる効果が公知であったシリカ粒子を、粘着性を向上させるためにはタック性を上げることが技術常識である接着剤層に添加することで、タック性低減と接着力の向上という相反する効果を見出すことで、また、さらに接着剤層へのゴミ付着を軽減することができることを見出すことにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明に到達した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 3 】

すなわち、本発明は、下記の通りである。

## [ 1 ]

ポリエステルフィルム ( A ) 上に、少なくとも接着剤層 ( B ) 及び感光性樹脂層 ( C ) が順に積層されてなる印刷原版であって、

接着剤層 ( B ) が、少なくとも 1 種類以上のモノビニル置換芳香族炭化水素と少なくとも 1 種類以上の共役ジエンからなる少なくとも 1 種類以上の熱可塑性エラストマー ( b - 1 )、及び少なくとも 1 種類以上のシリカ粒子 ( b - 2 ) を含有する、印刷原版。

## [ 2 ]

シリカ粒子 ( b - 2 ) が、疎水処理されている、[ 1 ] に記載の印刷原版。

10

## [ 3 ]

シリカ粒子 ( b - 2 ) の平均粒子径が、1 ~ 1 0 μ m である、[ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の印刷原版。

## [ 4 ]

接着剤層 ( B ) が、少なくとも 1 種類以上のポリエステル樹脂をさらに含有する、[ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の印刷原版

## [ 5 ]

熱可塑性エラストマー ( b - 1 ) が、スチレン - ブタジエンブロック共重合体及び / 又はスチレン - イソプレンブロック共重合体を含む、[ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかに記載の印刷原版。

20

## [ 6 ]

ポリエステルフィルム ( A ) が、接着剤層 ( B ) を積層する面に少なくとも下引き層 ( D ) を有する、[ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかに記載の印刷原版。

## [ 7 ]

感光性樹脂層 ( C ) が、少なくとも 1 種類以上のモノビニル置換芳香族炭化水素と少なくとも 1 種類以上の共役ジエンからなる少なくとも 1 種類以上の熱可塑性エラストマー、少なくとも 1 種類以上のエチレン性不飽和化合物、及び少なくとも 1 種類以上の光重合開始剤を含有する、[ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかに記載の印刷原版。

## [ 8 ]

ポリエステルフィルム ( A ) 上に、接着剤層 ( B ) が積層された印刷原版用の支持基材であって、

30

接着剤層 ( B ) が、少なくとも 1 種類以上のモノビニル置換芳香族炭化水素と少なくとも 1 種類以上の共役ジエンからなる少なくとも 1 種類以上の熱可塑性エラストマー ( b - 1 )、及び少なくとも 1 種類以上のシリカ粒子 ( b - 2 ) を含有する、印刷原版用の支持基材。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 4 】

本発明によれば、ポリエステルフィルムと感光性樹脂層とが強固に接着し、また、接着剤層にゴミの付着を抑止できる印刷原版を提供することができる。

## 【発明を実施するための形態】

40

## 【 0 0 1 5 】

以下、本発明を実施するための形態 ( 以下、本実施形態という。 ) について以下詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

## 【 0 0 1 6 】

本実施形態における印刷原版は、ポリエステルフィルム ( A ) 上に、少なくとも接着剤層 ( B ) 及び感光性樹脂層 ( C ) が順に積層されてなり、接着剤層 ( B ) が、少なくとも 1 種類以上のモノビニル置換芳香族炭化水素と少なくとも 1 種類以上の共役ジエンからなる少なくとも 1 種類以上の熱可塑性エラストマー ( b - 1 )、及び少なくとも 1 種類以上のシリカ粒子 ( b - 2 ) を含有する。

50

本実施形態の印刷原版は、三次元形状を施すことで印刷が可能な印刷版として用いることができる。また、シリカ粒子（b - 2）を少なくとも1種類以上、接着剤層中に含有することにより、ポリエステルフィルムと感光性樹脂層とを強固に接着するものであるが、感光性樹脂層の本来の性質も損なうことがない点で好適である。

【0017】

（ポリエステルフィルム（A））

ポリエステルフィルム（A）を形成するためのポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等が挙げられる。中でも、機械特性や加工特性、及びコスト等の観点から、ポリエチレンテレフタレートが好ましい。

10

ポリエステルフィルム（A）は、必要に応じて、フィルム表面にコロナ処理、プラズマ処理、火炎処理、又はアルカリによる化学的処理等が施されていてもよい。

【0018】

ポリエステルフィルム（A）には接着性を向上させる目的で塗布される層（以下、単に「下引き層」と記載する場合がある）があり、この下引き層は通常0.001～1μm程度の厚みで塗布により設けられる。下引き層を有するポリエステルフィルムは二軸延伸フィルムを製造する工程で下引き層を塗布する、いわゆるインライン工程で製造されることが好ましい。

これら下引き層の有無については赤外線吸収スペクトル測定や電子分光法による測定等の公知技術によって調べることができる。更にはポリエステルフィルムにイオンビームを照射し、ポリエステルフィルム表面を分解し、その分解物を調べることも下引き層の有無を調べることができる。

20

より良好な接着力を得るという観点から、下引き層を構成する主成分としては、（メタ）アクリレートの重合物が好ましい。このような重合物としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート等の重合物やその共重合物等が挙げられる。また、必要に応じて、これらの（共）重合物は（メタ）アクリル酸やスチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル等との共重合物として使用することもできる。

【0019】

下引き層のその他の成分としては、ウレタン結合を有する化合物が好ましく、1つ以上の芳香環を有するイソシアネート化合物から得られるウレタン結合を有する化合物がより好ましい。このような化合物としては、例えば、活性水素を有する化合物と芳香環を有するイソシアネート化合物との反応物等が挙げられる。

30

活性水素を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、それらのポリエーテルからなるポリエーテルジオール等のジオール類等が挙げられる。また、活性水素を有する化合物として、ポリエステル化合物等を用いることもできる。ポリエステル化合物としては、例えば、ジカルボン酸成分として、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸等、アルコール成分として、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、それらのポリエーテルポリオール化合物等の縮

40

合物等が挙げられる。芳香環を有するイソシアネート化合物としては、例えば、トルエンジイソシアネート、4,4-ジフェニレンメタンジイソシアネート等が挙げられる。

【0020】

ポリエステルフィルム（A）の厚みは、好ましくは30～300μmであり、より好ましくは75～200μmである。

厚みが、30μm以上であることにより印刷原版における支持体として必要な強度を付与することができ、300μm以下であることにより印刷版として柔軟性を付与することができると共に、コストの観点からも好適である。

【0021】

50

( 接着剤層 ( B ) )

ポリエステルフィルム ( A ) 上に積層される接着剤層 ( B ) は、少なくとも 1 種類以上の熱可塑性エラストマー ( b - 1 ) 及び少なくとも 1 種類以上のシリカ粒子 ( b - 2 ) を含有するものであり、熱可塑性エラストマー ( b - 1 ) は、少なくとも 1 種類以上のモノビニル置換芳香族炭化水素と少なくとも 1 種類以上の共役ジエンからなる熱可塑性エラストマーである。

本実施形態において、「少なくとも 1 種類以上含有する」とは、当該含有される成分を 1 種類は含むことを意味し、1 種類含んでいてもよく、2 種類以上含んでいてもよい。

【 0 0 2 2 】

熱可塑性エラストマー ( b - 1 ) を構成するモノビニル置換芳香族炭化水素としては、例えば、スチレン、*t*-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルスチレン、*N*, *N*-ジメチル-*p*-アミノエチルスチレン、*N*, *N*-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、第三級ブチルスチレン、*n*-メチルスチレン、1, 1-ジフェニルエチレン等が挙げられる。中でも、接着剤層の積層性の観点から、スチレンが好ましい。

モノビニル置換芳香族炭化水素は単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

【 0 0 2 3 】

熱可塑性エラストマー ( b - 1 ) を構成する共役ジエンとしては、例えば、ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロプレン等が挙げられる。

共役ジエンは単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

【 0 0 2 4 】

熱可塑性エラストマー ( b - 1 ) としては、例えば、少なくとも 1 つのモノビニル芳香族炭化水素単位を主体とする第 1 の重合体ブロックと、少なくとも 1 つの共役ジエン単位を主体とする第 2 の重合体ブロックと、を含むブロック共重合体等が挙げられ、具体的には、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンプロック共重合体、スチレン-エチレン/プロピレンプロック共重合体、スチレン-エチレン/ブチレンプロック共重合体等が挙げられ、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンプロック共重合体 ( スチレン-ブタジエンブロックコポリマー、スチレン-イソプレンプロックコポリマー ) が好ましい。

熱可塑性エラストマー ( b - 1 ) は単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

共役ジエン単位は、水素添加された共役ジエン水素添加物単位であってもよく、共役ジエン単位が完全に水素添加されたスチレン-エチレン/ブチレンプロック共重合体、スチレン-エチレン/プロピレンプロック共重合体等を用いても、併用してもよい。

【 0 0 2 5 】

本実施形態において、「主体とする」とは、共重合体ブロック中に 50 質量% 以上含有されていることを意味し、好ましくは 80 質量% 以上であり、より好ましくは 90 質量% 以上である。

共重合体ブロック中のモノビニル芳香族炭化水素単位は、均一に分布していてもよく、不均一 ( 例えばテーパー状 ) に分布していてもよい。均一に分布した部分及び/又は不均一に分布した部分は、各共重合体ブロック中において複数個共存していてもよい。

【 0 0 2 6 】

モノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンからなるブロック共重合体として、例えば、下記の一般式群 ( I ) で表される直鎖状ブロック共重合体、又は下記の一般式群 ( I I ) で表される直鎖状ブロック共重合体若しくはラジアルブロック共重合体を包含するものである。

( A - B )<sub>n</sub>、A - ( B - A )<sub>n</sub>、A - ( B - A )<sub>n</sub> - B、B - ( A - B )<sub>n</sub>・( I )

10

20

30

40

50

$[(A-B)_k]_m-X$ 、 $[(A-B)_k-A]_m-X$ 、 $[(B-A)_k]_m-X$ 、 $[(B-A)_k-B]_m-X$ ・・・(II)

上記一般式群において、Aは、モノビニル置換芳香族炭化水素単位を主体とする重合体ブロックを示し、Bは、共役ジエン単位又は共役ジエン水素添加物単位を主体とする重合体ブロックを示す。

Xは、m個の基であって、例えば、四塩化ケイ素、四塩化スズ、エポキシ化大豆油、ポリハロゲン化炭化水素化合物、カルボン酸エステル化合物、ポリビニル化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、アルコキシシラン化合物、ハロゲン化シラン化合物、エステル系化合物等のカップリング剤の残基又は多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。

n、k及びmは、1以上の整数を示し、例えば1～5である。

#### 【0027】

共役ジエン単位を主体とする重合体ブロックの、共役ジエン総量中のビニル含有量、例えば、1、2-ブタジエンや3、4-イソプレンの含有量は、特に限定されない。

また、共役ジエン単位の水素添加の方法については特に限定されない。

#### 【0028】

熱可塑性エラストマー(b-1)において、モノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合比率(質量比:モノビニル置換芳香族炭化水素/共役ジエン)は、接着剤層の接着性の観点から、好ましくは20/80～80/20であり、より好ましくは30/70～80/20である。

モノビニル置換芳香族炭化水素の質量比が、20以上であることによりポリエステルフィルムとの接着性を高めることができ、80以下であることにより感光性樹脂層との接着性を高めることができる。

#### 【0029】

熱可塑性エラストマー(b-1)には、必要に応じて、他の官能基が導入されていたり、水素添加等の化学修飾がなされていたり、他の成分が共重合されていたりしてもよい。

#### 【0030】

熱可塑性エラストマー(b-1)の数平均分子量(Mn)は、常温における粘潤性の観点から、好ましくは2万～30万であり、より好ましくは5万～20万である。

数平均分子量(Mn)は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算分子量である。

#### 【0031】

接着剤層(B)における熱可塑性エラストマー(b-1)の含有量は、接着力の観点から、接着剤層(B)全体に対して、好ましくは10～90質量%であり、より好ましくは30～80質量%である。

#### 【0032】

接着剤層には、熱可塑性エラストマーとして、熱可塑性エラストマー(b-1)以外のポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマー、シリコン系熱可塑性エラストマー等が用いられてもよい。

これらの熱可塑性エラストマーは単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0033】

シリカ粒子(b-2)とは、二酸化ケイ素( $SiO_2$ )、及び、二酸化ケイ素の水和物( $SiO_2 \cdot nH_2O$ )を主成分とする粒子を意味する。主成分とは $SiO_2$ 、及び $SiO_2 \cdot nH_2O$ が粒子中80質量%以上であることを意味する。

シリカ粒子はケイ砂を原料として製造され、ケイ酸ナトリウムと酸を反応させる湿式法や、四塩化ケイ素を過熱分解する乾式方法によって得ることができる。シリカ粒子(b-1)として、市販のシリカ粒子を用いることができる。

シリカ粒子(b-2)は単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

10

20

30

40

50

## 【0034】

シリカ粒子を有機化合物と接触させることで、有機化合物を不可逆的に吸着させ、表面処理することができる。また、湿式法で得られた沈殿ケイ酸をヘンシェルミキサーに入れ、オイルを噴霧し、混合することで、表面処理されたシリカを得ることができる。このようにして得られる表面処理されたシリカ粒子は接着力の観点から好ましい。

表面処理に用いられる有機化合物としては、例えば、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、エーテル、アセタール、ケトン、アルデヒド、エステル、多価アルコール、多価アルコール誘導体、カルボン酸、カルボン酸無水物、フェノール、含窒素化合物、フッ素化合物、有機ケイ素化合物等が挙げられる。

吸着させる有機化合物は単独で、又は二種以上組み合わせる用いることができる。

10

また、表面処理に用いられる有機化合物としては、シリコンオイル等のシリコン化合物を用いることもできる。

本実施形態において、シリカ粒子への有機化合物による表面処理を「疎水処理」という。

疎水処理に用いられるシリコンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジエンシリコンオイル等が挙げられる。

シリコンオイルは単独で、又は二種以上組み合わせる用いることができる。

## 【0035】

疎水処理されたシリカ粒子としては、具体的には、サイロホービックグレード（富士シリシア化学社製）、Nipsil SSシリーズ、Sシリーズ（東ソー・シリカ社製）、サンスフェア ETシリーズ（AGCエスアイテック社製）、AEROSIL Rシリーズ（日本アエロジル社製）等が挙げられる。

20

疎水処理されたシリカ粒子は単独で、又は二種以上組み合わせる用いることができる。

## 【0036】

シリカ粒子（b-2）の平均粒子径は、接着性の観点及び均一性の観点から、好ましくは1～10 μm以下であり、より好ましくは2～5 μmである。

平均粒子径の測定方法としては公知の方法を用いることができるが、例えば、レーザー解析法、遠心沈殿法が挙げられ、本実施形態における平均粒子径とは湿式レーザー回折法により測定した平均粒子径を意味する。

## 【0037】

30

シリカ粒子（b-2）の含有量は、接着力の観点から、接着剤層（B）全体に対して、好ましくは10～90質量%であり、より好ましくは20～70質量%である。

シリカ粒子（b-2）を上記範囲で使用するにより、接着剤表面のタックが少ない取り扱いに優れた接着剤層となり、接着剤層を塗工後、感光性樹脂層に張り合わせるときに接着剤層へのゴミ付着を防ぐことができ、不良品率の低減が可能になる。

## 【0038】

接着剤層（B）には、本実施形態における効果を損なわない範囲で必要に応じて、補助添加成分が含有されていてもよい。

補助添加成分としては、例えば、架橋剤、可塑剤、重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、染料、顔料剤等が挙げられる。中でも、インキに用いられる溶剤への耐性という観点から、架橋剤が好ましい。

40

補助添加成分は単独で、又は二種以上組み合わせる用いることができる。

## 【0039】

架橋剤としては、例えば、ポリイソシアネートとポリオールや、光重合開始剤とエチレン性不飽和化合物等が挙げられる。架橋剤を加えることで、接着剤層の強度が増し、接着剤層内での破壊が無くなり好ましい。

## 【0040】

ポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

50

ポリイソシアネートとして、ポリイソシアネートが官能基当量的に過剰な条件で、ペンタエリストール、トリメチロールプロパン等の多官能アルコールと付加反応させてできた化合物を用いることもできる。

ポリイソシアネートは単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0041】

ポリオールとしては、例えば、脂肪族グリコール、脂環族グリコール、エーテル結合含有グリコール、分子内に水酸基を有する液状ゴムオリゴマー、ポリエステル樹脂（ポリエステルポリオール）、カーボネートポリオール、カプロラクトンポリオール等が挙げられる。中でも、ポリエステルフィルムとの接着性をより高めるために、ポリエステル樹脂を添加することが好ましい。

10

ポリオールは単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0042】

ポリエステル樹脂としては、ガラス転移温度が、好ましくは35～150であり、より好ましくは60～120である。ガラス転移温度が、35以上であることによりポリエステルフィルムとの接着性を高めることができ、ガラス転移温度が150以下であることにより、感光性樹脂層との張り合わせによる接着性を高めることができる

ガラス転移温度は、示峻走査熱量測定法により求められる。

#### 【0043】

ポリエステル樹脂のポリエステル構造は、多価アルコール成分過剰の下での多塩基酸との重縮合反応で構成される構造であり、酸価が5以下であるポリエステルポリオールが好ましい。

20

#### 【0044】

多塩基酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；シュウ酸、（無水）コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、水添ダイマー酸等の飽和ジカルボン酸、フマル酸、（無水）マレイン酸、（無水）イタコン酸、（無水）シトラコン酸、ダイマー酸等の不飽和ジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸；1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルネンジカルボン酸、テトラヒドロジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸等が挙げられる。

30

さらに、必要に応じて5-ナトリウムスルホイソフタル酸や5-ヒドロキシイソフタル酸等を用いることができる。

多塩基酸は単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0045】

多価アルコールとしては、例えば、炭素数2～12の脂肪族グリコール、炭素数6～12の脂環族グリコール、エーテル結合含有グリコール等が挙げられる。

多価アルコールは単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0046】

炭素数2～12の脂肪族グリコールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール等が挙げられる。

40

炭素数6～12の脂環族グリコールとしては、例えば、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,2-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。

エーテル結合含有グリコールとしては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノール類のフェノール性水酸基にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドをそれぞれ付加して得られるグリコール類、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等が挙げられる。ポリエ

50

チレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等も必要に応じて用いることができる。

【 0 0 4 7 】

ポリエステル樹脂としては、具体的には、ケミット K 1 2 9 4、K - 1 0 8 9（東レ・ファインケミカル社製）、ニチゴーポリエステル TP シリーズ、LP シリーズ（日本合成化学工業社製）、バイロン 2 4 0、G K 3 6 0（東洋紡社製）、エスペル 9 9 4 0（日立化成工業社製）等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

ポリエステル樹脂の含有量は、感光性樹脂層との接着力の観点で、接着剤層（B）全体に対して、50質量%以下が好ましい。

【 0 0 4 9 】

エチレン性不飽和化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、ビニルトルエン、スチレン、ジビニルベンゼン等のオレフィン類；アセチレン類；（メタ）アクリル酸及び／又はその誘導体；ハロオレフィン類；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；（メタ）アクリルアミド及び／又はその誘導体；無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸及びその誘導体；酢酸ビニル類；N - ビニルピロリドン；N - ビニルカルバゾール；N - 置換マレイミド化合物等が挙げられる。中でも、種類の豊富さの観点から、（メタ）アクリル酸及び／又はその誘導体が好ましい。

エチレン性不飽和化合物は単独で、又は二種以上組み合わせる用いることができる。

【 0 0 5 0 】

上記誘導体としては、例えば、シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基等を有する脂環族化合物、ベンジル基、フェニル基、フェノキシ基、ナフタレン骨格、アントラセン骨格、ピフェニル骨格、フェナントレン骨格、フルオレン骨格等を有する芳香族化合物、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アミノアルキル基、グリシジル基等を有する化合物、アルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールやトリメチロールプロパン等の多価アルコールとのエステル化合物、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン等のポリシロキサン構造を有する化合物等が挙げられる。また、窒素、硫黄等の元素を含有した複素芳香族化合物であってもよい。

【 0 0 5 1 】

（メタ）アクリル酸及び／又はその誘導体としては、例えば、ヘキサンジオール、ノナンジオール等のアルカンジオールのジ（メタ）アクリレート；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ブチレングリコールのジ（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート；ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート；イソボロニル（メタ）アクリレート；フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート；ペンタエリトリットテトラ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

エチレン性不飽和化合物はその分子中に水酸基を有していてもよく、（メタ）アクリル酸の誘導体として、例えば、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル（メタ）アクリレート（下記式 1 で示されるモノマー）、2 - （メタ）アクリロイロキシエチル - フタル酸、2 - （メタ）アクリロイロキシエチル - 2 - ヒドロキシエチル - フタル酸、2 - （メタ）アクリロイロキシエチル - 2 - ヒドロキシプロピルフタレート、グリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸の付加物等が挙げられる。また、エチレン性不飽和化合物は分子内にビスフェノール骨格を有していてもよく、（メタ）アクリル酸の誘導体として、例えば、ビスフェノール A プロピレンオキシド付加物ジグリシジルエーテル（メタ）アクリル酸付加物、ビスフェノール A エチレンオキシド付加物ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル（メタ）アクリル酸付加物、ビスフェノール F エチレンオキシド変性ジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

（メタ）アクリル酸及び／又はその誘導体は単独で、又は二種以上組み合わせる用いることができる。

## 【 0 0 5 2 】

光重合開始剤としては、樹脂材料又はゴム材料の分野において通常使用されるものを用いることができるが、例えば、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-ベンゾフェノントトラカルボン酸無水物、3,3',4,4'-テトラメトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；t-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン等のアントラキノン類；2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類；ミヒラーケトン；ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノ-プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン、トリクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド類；メチルベンゾイルホルメート；1,7-ビスアクリジニルヘプタン；9-フェニルアクリジン；アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾニウム化合物、テトラゼン化合物等のアゾ化合物類が挙げられる。

10

20

光重合開始剤は単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

## 【 0 0 5 3 】

可塑剤としては、樹脂材料又はゴム材料の分野において通常使用されるものを用いることができるが、例えば、液状ポリブタジエンゴム、液状イソプレンゴム等の液状ゴム；ナフテンオイル、パラフィンオイル等の炭化水素油；液状アクリルニトリル-ブタジエン共重合体、液状スチレン-ブタジエン共重合体等のジエンを主体とする液状の共役ジエンゴム；数平均分子量2000以下のポリスチレン；セバチン酸エステル、フタル酸エステル等が挙げられ、末端にヒドロキシル基やカルボキシル基を有していてもよい。これらには(メタ)アクリロイル基等の光重合性の反応基が付与されていてもよい。

30

可塑剤は単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

## 【 0 0 5 4 】

重合禁止剤(酸化防止剤)としては、樹脂材料又はゴム材料の分野において通常使用されるものを用いることができるが、例えば、フェノール系、ホスファイト系の材料が挙げられる。

フェノール系の材料としては、例えば、ビタミンE、テトラキス-(メチレン-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、4,4'-チオビス-(6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-チオビス-(6-t-ブチルフェノール)、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,6-ジ-(t-ブチル)-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス-(6-t-ブチル-p-クレゾール)、1,3,5-トリス(3,5-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン、2,6-ジ-t-ブチル-4-(4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール等が挙げられる。

40

50

ホスファイト系の材料としては、例えば、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリスデシルホスファイト、トリス(トリデシル)ホスファイト、ジフェニルモノ(2-エチルヘキシル)ホスファイト、ジフェニルモノデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジフェニルモノ(トリデシル)ホスファイト、ジラウリルハイドロジェンホスファイト、ジフェニルハイドロゲンホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、テトラフェニルテトラ(トリデシル)ペンタエリスリトールテトラホスファイト、テトラ(トリデシル)-4, 4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、水添ビスフェノールA・ペンタエリスリトールホスファイトポリマー、ビス(2, 4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-t-ブチル-3-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。

10

重合禁止剤、酸化防止剤は単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0055】

紫外線吸収剤としては、樹脂材料又はゴム材料の分野において通常使用されるものを用いることができ、ベンゾフェノン系、サルチレート系、ベンゾトリアゾール系、アクリロニトリル系、金属錯塩系、ヒンダートアミン系の化合物等が挙げられ、例えば、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス( , -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5)-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-エトキシ-2'-エチルオキサリリックアシッドビスアニリド、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等が挙げられる。

20

紫外線吸収剤は単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0056】

染料としては、樹脂材料又はゴム材料の分野において通常使用されるものを用いることができるが、例えば、水溶性である塩基性染料、酸性染料、直接染料等が挙げられ、非水溶性である硫化染料、油溶染料、分散染料等が挙げられる。中でも、アントラキノン系、インジゴイド系、アゾ系構造の染料が好ましく、アゾ系油溶染料がより好ましい。

30

染料は単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0057】

顔料としては、樹脂材料又はゴム材料の分野において通常使用されるものを用いることができるが、例えば、天然顔料、合成無機顔料、合成有機顔料等が挙げられ、合成有機顔料としては、アゾ系、トリフェニルメタン系、キノリン系、アントラキノン系、フタロシアン系構造の顔料が挙げられる。

顔料は単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0058】

接着剤層の厚みは、好ましくは1~500 μmであり、より好ましくは10~100 μmである。

40

厚みが、1 μm以上であることにより十分な接着力を付与することができ、500 μm以下であることがコストの観点から好ましい。

#### 【0059】

接着剤層(B)をポリエステルフィルム(A)上に積層する方法としては、特に制限されず、一般的なコーティング方法により塗布して行う方法が挙げられる。

具体的には、接着剤層の各成分を、トルエン、メチルエチルケトン等の溶剤に混合して溶解・分散させ、パーコーター、グラビアコーター、ダイコーター等の輪転式塗工機を用いて、ポリエステルフィルム(A)に塗工する。その後、80~100 で数十秒から数分間乾燥して、接着剤層(B)を形成する。

溶剤は単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

50

接着剤層（Ｂ）中に、架橋剤としてポリイソシアネートを使用する場合、ポリイソシアネートと多官能アルコールとのウレタン形成反応をより進めるため、４０～５０で数日間放置することが好ましい。

【００６０】

本実施形態においては、ポリエステルフィルム（Ａ）上に、接着剤層（Ｂ）が積層された印刷原版的の支持基材が提供される。

さらに、接着剤層（Ｂ）上に、感光性樹脂層（Ｃ）を積層することにより、積層体としての印刷原版とすることができる。

【００６１】

（感光性樹脂層（Ｃ））

感光性樹脂層（Ｃ）は、画像露光（レリーフ露光）を行い、ネガフィルムのパターンに応じて感光性樹脂層を光硬化され、感光性樹脂層における露光されていない部分（すなわち、光硬化されていない部分）が現像液で洗浄されることにより、所望の画像、すなわちレリーフ画像が形成される層である。

感光性樹脂層（Ｃ）は、画像露光（レリーフ露光）され得る感光性樹脂からなる。

【００６２】

感光性樹脂は、少なくとも１種類以上のモノビニル置換芳香族炭化水素と少なくとも１種類以上の共役ジエンからなる少なくとも１種類以上の熱可塑性エラストマー、少なくとも１種類以上のエチレン性不飽和化合物、及び少なくとも１種類以上の光重合開始剤を含有する。

【００６３】

感光性樹脂中の熱可塑性エラストマーとしては、上記熱可塑性エラストマー（ｂ－１）として記載する熱可塑性エラストマーを用いることができる。

また、感光性樹脂には、熱可塑性エラストマーとして、熱可塑性エラストマー（ｂ－１）以外のポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマー、シリコン系熱可塑性エラストマー等が用いられてもよい。

これらの熱可塑性エラストマーは単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

接着剤層（Ｂ）に用いられる熱可塑性エラストマー（ｂ－１）と、感光性樹脂層（Ｃ）に用いられる熱可塑性エラストマーとは、同一であってもよく、異なってもよい。

【００６４】

感光性樹脂に用いられる熱可塑性エラストマーとしては、印刷原版を比較的低温で平滑に成型できる観点から、モノビニル置換芳香族炭化水素として、スチレンが好ましく、最終的に得られる印刷版の耐摩耗性の観点から、共役ジエンがブタジエンであることが好ましい。

【００６５】

熱可塑性エラストマーの数平均分子量（ $M_n$ ）は、樹脂凸版印刷原版的の耐コールドフロー性を確保する観点から、好ましくは２万～２５万であり、より好ましくは３万～２０万であり、さらに好ましくは４万～１５万である。

数平均分子量（ $M_n$ ）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算分子量である。

【００６６】

熱可塑性エラストマーの含有量は、印刷版の耐刷性の観点から、感光性樹脂全体に対して、すなわち、全体量を１００質量％としたとき、好ましくは４０質量％～９０質量％であり、より好ましくは５０質量％～７５質量％である。

【００６７】

エチレン性不飽和化合物としては、上記接着剤層（Ｂ）中の成分として記載するエチレン性不飽和化合物を用いることができる。

これらのエチレン性不飽和化合物は単独で、又は二種以上組み合わせて用いることがで

10

20

30

40

50

きる。

接着剤層（B）に用いられるエチレン性不飽和化合物と、感光性樹脂層（C）に用いられるエチレン性不飽和化合物とは、同一であってもよく、異なってもよい。

【0068】

エチレン性不飽和化合物の数平均分子量（ $M_n$ ）は、不揮発性確保の観点から、好ましくは100以上であり、ポリマー等の他成分との相溶性の観点から、好ましくは1000未満であり、より好ましくは200以上800以下である。また、エチレン性不飽和化合物は、重合性不飽和基を有する有機化合物であることが好ましい。

数平均分子量（ $M_n$ ）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算分子量である。

10

【0069】

エチレン性不飽和化合物の含有量は、印刷版の耐刷性の観点から、感光性樹脂全体量を100質量%としたとき、好ましくは2質量%～50質量%であり、より好ましくは2質量%～30質量%である。

【0070】

光重合開始剤とは、光のエネルギーを吸収し、ラジカルを発生する化合物であり、崩壊型光重合開始剤、水素引抜き型光重合開始剤、水素引き抜き型光重合開始剤として機能する部位と崩壊型光重合開始剤として機能する部位を同一分子内に有する化合物等が挙げられる。光重合開始剤としては、カルボニル基を有する化合物が好ましく、中でも、芳香族カルボニル化合物がより好ましい。

20

光重合開始剤としては、上記接着剤層中の成分として記載する光重合開始剤を用いることができる。

光重合開始剤は単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

接着剤層（B）に用いられる光重合開始剤と、感光性樹脂層（C）に用いられる光重合開始剤とは、同一であってもよく、異なってもよい。

【0071】

光重合開始剤の含有量は、印刷版の耐刷性の観点から、感光性樹脂全体量を100質量%としたとき、好ましくは0.1質量%～10質量%であり、より好ましくは0.5質量%～5質量%である。

【0072】

感光性樹脂層（C）には、本実施形態における効果を損なわない範囲で必要に応じて、補助添加成分が含有されていてもよい。

30

補助添加成分としては、例えば、極性基含有ポリマー、可塑剤、重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、視認性向上のための着色手段として染料、顔料等が挙げられる。

感光性樹脂（C）に用いられる補助添加成分としては、上記接着剤層（B）に用いられる各成分を用いることができる。

補助添加成分は単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

接着剤層（B）に用いられる補助添加成分と、感光性樹脂層（C）に用いられる補助添加成分とは、同一であってもよく、異なってもよい。

【0073】

40

上記接着剤層（B）に用いられる各成分とは異なる補助添加成分について説明すると、極性基含有ポリマーとしては、例えば、カルボキシル基、アミノ基、水酸基、リン酸基、スルホン酸基等の親水性基、それらの塩等の極性基を有する水溶性又は水分散性共重合体が挙げられる。

極性基含有ポリマーとしては、具体的には、カルボキシル基含有NBR（ニトリルゴム）、カルボキシル基含有SBR（スチレンブタジエンゴム）、カルボキシル基を有する脂肪族共役ジエンの重合体、リン酸基又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、カルボキシル基含有ブタジエンラテックス等が挙げられる。

目的とする印刷版において高い解像度を得る観点から、カルボキシル基含有ブタジエン

50

ラテックスが好ましい。

極性基含有ポリマーは単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

【0074】

補助添加成分全成分の添加量は、感光性樹脂全体量を100質量%としたとき、好ましくは0質量%～50質量%であり、より好ましくは15質量%～50質量%である。

【0075】

感光性樹脂層(C)は、種々の方法で調製することができる。例えば、感光性樹脂層の原料となる各成分を適当な溶媒、例えば、クロロホルム、テトラクロロエチレン、メチルエチルケトン、トルエン等の溶剤に混合して溶解・分散させ、型枠の中に流延して溶剤を蒸発させ、そのまま板状の感光性樹脂層(C)とすることができる。また、溶剤を用いず

10

に、ニーダー又はロールミルで混練し、押し出し機、射出成形機、プレス等により所望の厚さの板状に成型して感光性樹脂層(C)とすることもできる。  
感光性樹脂層(C)は、その組成によっては、常温で粘着性を有する場合がある。従って、必要に応じて、製版時にその上に重ねられる透明画像担体との接触性を良好にし、同時に透明画像担体の剥離性を良好にするために、感光性樹脂層(C)の表面に、薄いフィルム(カバーシート)がラミネートされていてもよい。このカバーシートは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン等から得られる。なお、カバーシートは、透明画像担体を貼り付ける前に除去されてもよく、その場合、下記保護層を設けることがより好適である。

【0076】

20

透明画像担体との接触性を向上させるために、上記の代わりに、溶剤可溶性の薄いたわみ性の保護層(以下、単に「保護層」と記載する場合がある)を設けてもよい(例えば、特公平5-13305号公報)。

保護層は、例えば、以下のようにして設けられる。

溶剤可溶性のポリアミド、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、セルロースエステル等を、トルエンやイソプロピルアルコール等の溶剤に溶かし、得られた溶液を、直接感光性樹脂層(C)の表面にコーティングして、保護層を形成する。

【0077】

また、得られた溶液をポリエステルフィルムやポリプロピレンフィルム等のカバーシート上にコーティングして保護層を形成し、この後、保護層が具備されたカバーシートを感光性樹脂層の表面にラミネート又はプレス圧着して、保護層を転写させてもよい。該保護層は、透明画像担体を保護層の上に貼り付けて露光し、その後、感光性樹脂の未露光部を洗い出しする際に溶解等により同時に除去される。

30

【0078】

上記保護層の代わりに、赤外線感受性物質を含む紫外線遮蔽層とし、赤外線レーザーでの直接描画により、この紫外線遮蔽層を透明画像担体として用いてもよい。この場合も露光が終了して、未露光部分を洗い出しする際に、紫外線遮蔽層が同時に除去される。

【0079】

ポリエステルフィルム(A)に積層された接着剤層(B)上に、すなわち、支持基材上に、感光性樹脂層(C)を形成した後、ロール等を用いてラミネート加工することにより、ポリエステルフィルム(A)に感光性樹脂層(C)が接着剤層(B)を介して密着され、印刷原版が形成される。ラミネート加工後、さらに加熱プレスすることにより、より厚み精度の良い印刷原版を得ることができる。

40

【0080】

得られた印刷原版を用いて印刷版を製版することができる。以下に、製版方法の一例を示す。

印刷原版のポリエステルフィルム(A)を通して露光を行って、感光性樹脂層(C)を光硬化させ、薄い均一な硬化層を設ける(バック露光)。次いで、感光性樹脂層(C)上に、ポリエステル等の透明画像担体を部分的に形成し、透明画像担体を通して感光性樹脂層(C)に画像露光を行い、透明画像担体のパターンに応じて感光性樹脂を硬化する(レ

50

リーフ露光)。その後、感光性樹脂層(C)における露光されていない部分(すなわち、光硬化されていない部分)を現像用液で洗浄し、所望の画像、すなわちレリーフ画像を形成し、印刷版を得ることができる。

【0081】

感光性樹脂層(C)を光硬化させるため用いられる光源としては、例えば、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、太陽光等が挙げられる。

【0082】

露光の際には、ポリエステルフィルム(A)を感光性樹脂層(C)との接着をより強固なものにするため、又は未露光部分の洗い出し時の応力に対してレリーフ像をより安定なものにするために、ポリエステルフィルム(A)の側からバック露光することが好ましい

10

。透明画像担体からの露光と、ポリエステルフィルム(A)側からの露光は、どちらを先に行ってもよいが、画像再現性の観点からは、ポリエステルフィルム(A)側からの露光を先に行うことが好ましい。

【0083】

感光性樹脂層(C)に透明画像担体を通して露光し、画像を形成させた後、未露光部を洗い出す際に用いる現像用液としては、例えば、1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロルエチレン等の塩素系有機溶剤；ヘプチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等のエステル系溶剤；石油留分、トルエン、デカリン等の炭化水素系溶剤等が挙げられる。

20

現像用液としては、上記溶剤に加え、さらに、プロパノール、ブタノール、ペンタノールのアルコール系溶剤を混合した混合溶液を用いることができる。

現像用液としては、水系現像液も用いることができ、水系現像液としては、例えば、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、両性の界面活性剤の水/アルコール溶液が挙げられる。

界面活性剤は単独で、又は二種以上組み合わせて用いることができる。

【0084】

アニオン系界面活性剤としては、例えば、平均炭素数8~16のアルキルを有する直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、平均炭素数10~20の $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、アルキル基又はアルケニル基の炭素数が4~10のジアルキルスルホコハク酸塩、脂肪酸低級アルキルエステルのスルホン酸塩、平均炭素数10~20のアルキル硫酸塩、平均炭素数10~20の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を有し、平均0.5~8モルのエチレンオキシドを付加したアルキルエーテル硫酸塩、平均炭素数10~22の飽和又は不飽和脂肪酸塩等が挙げられる。

30

カチオン系界面活性剤としては、例えば、アルキルアミン塩、アルキルアミンエチレンオキシド付加物、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、サパミン型第4級アンモニウム塩、ピリジウム塩等が挙げられる。

ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリエチレングリコール型の高級アルコールアルキレンオキシド付加物、アルキルフェノールアルキレンオキシド付加物、脂肪酸アルキレンオキシド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキシド付加物、高級アルキルアミンアルキレンオキシド付加物、脂肪酸アミドアルキレンオキシド付加物、油脂のアルキレンオキシド付加物、及びポリプロピレングリコールアルキレンオキシド付加物、多価アルコール型のグリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトールとソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル及びアルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられる。

40

。両性界面活性剤としては、例えば、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウムやラウリルジメチルベタイン等が挙げられる。

【0085】

現像用液中の界面活性剤の濃度については、特に限定されるものではないが、現像用液

50

全量に対して、好ましくは0.5～10質量%である。

【0086】

水系現像液には、界面活性剤のほかに、必要に応じて、現像促進剤やpH調整剤等の現像助剤を配合してもよい。

未露光部の洗い出しは、ノズルからの噴射によって、又はブラシによるブラッシングによって行うことができる。洗い出し後、リンス洗浄、乾燥の工程を経て、後露光を行ってもよい。

【実施例】

【0087】

以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに具体的に説明する。なお、実施例及び比較例の評価に用いた測定法は次の通りである。

【0088】

[接着力の測定]

印刷版を幅1cm、長さ15cmに切り取り、温度23℃、相対湿度50%の恒温恒湿室内に一日放置した。その後、5cm長程度強制的に片方の端から、感光性樹脂層とポリエステルフィルムを剥離した。剥離させたポリエステルフィルムの反対側と金属板とを、両面テープ(3M社製、「スコッチST-416」)を用いて貼り付け、オートグラフ(島津製作所社製、「オートグラフAG-X」)にセットし、180°で50mm/minの速度で強制的に剥離した部分から剥離試験を行って、接着力を測定した。

【0089】

[接着剤層のゴミ付着]

得られた印刷版を30cm×30cmにカットして、目視検査を行って、長辺が1mm以上ある繊維くずやホコリをゴミとして、接着剤層のゴミ付着を確認した。

【0090】

(実施例1)

(1-1)感光性樹脂層の調製

表1に示す組成にてニーダーにて混練することにより、感光性樹脂1及び感光性樹脂2を得た。

得られた感光性樹脂1又は2を、シリコン処理されたポリエステルフィルムとポリアミド膜を有するポリエチレンテレフタレートフィルムとで挟み、1.5mmのスペーサーを用いて130℃の条件で4分間、 $1.96 \times 10^7$  Paの圧力をかけて加圧成型を行った。得られた感光性樹脂層の厚みを測定したところ、1.5mmであった。

(1-2)支持基材の調製

攪拌機を備えたステンレス製200L反応槽に、水118Lとケイ酸ナトリウム水溶液(2.5mol/L、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.3\text{SiO}_2$ )500mLを添加し、攪拌しながら90℃に加熱した。得られた水溶液を90℃に維持しながら、ケイ酸ナトリウム水溶液を500mL/分の流量で、硫酸(18mol/L)を20mL/分の流量で滴下した。120分で滴下を停止し、このときの反応溶液中の $\text{SiO}_2$ 濃度は50g/Lであった。

続いて、硫酸のみを同一の流量でpH2.5まで滴下を行い、沈殿ケイ酸スラリーを得た。得られた沈殿ケイ酸スラリーを水洗し、その後、水分が5%になるまで乾燥を行い、ミルで粉碎し、分級機を通して、平均粒子径2.5μmのシリカ粒子を得た。このようにして得られたシリカ粒子をヘンシェルミキサーに1kg入れ、ジメチルシリコンオイル50gを噴霧して、5分間混合した。この混合物をネストヒーターに入れ、280℃で3時間加熱処理を行って、疎水処理されたシリカ粒子1を得た。

接着剤層として、スチレン-ブタジエンコポリマー(旭化成ケミカルズ社製、「タフブレン(登録商標)912」)18質量部、スチレン-イソプレンコポリマー(クレイトンポリマー・ジャパン社製、「KRATON(登録商標)D1112」)53質量部、シリカ粒子1 14.5質量部を、トルエン/メチルエチルケトン(体積比 1/1)の混合溶液400質量部に分散させた。また、ポリブタジエングリコール(日本曹達社製、「NISSO PB(登録商標)G-1000」)7.0質量部、トリメチロールプロパン(

10

20

30

40

50

1 mol) のトリレンジイソシアネート (3 mol) 付加物 8.5 質量部をさらに混合して溶解させた。

この固形分 20% 溶液を、ナイフコーターを用いて下引き層を有するポリエステルフィルムに厚さ 20  $\mu\text{m}$  となるように塗布し、接着剤層とし、40 の条件下で 72 時間放置し、ポリエステルフィルム上に接着剤層を有する支持基材 1 を得た。

#### (1-3) 印刷原版の調製

シリコン処理されたポリエステルフィルムを感光性樹脂層から剥がし、130 に加熱されたステンレス板に載せ、感光性樹脂 1 又は 2 からなるそれぞれの感光性樹脂層を加熱した。加熱した感光性樹脂層に支持基材 1 の接着剤層が接するように、積層し、感光性樹脂 1 を用いた印刷原版 1-1、感光性樹脂 2 を用いた印刷原版 1-2 を得た。

10

#### (1-4) 印刷版の調製

得られた印刷原版 1-1 又は 1-2 を「AFP (登録商標) - 1500」(旭化成イマテリアルズ社製) 上で、370 nm を中心波長とする紫外線蛍光灯を用いて、ポリエステルフィルム側から 100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  のバック露光を行い、透明画像担体を通して 6000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  の画像露光を行った。このとき、露光強度を UV 照度計 (オーク製作所社製、「MO-2 型」) で UV-35 フィルターを用いて測定した。次いで、テトラクロロエチレン/n-ブタノール (体積比 3/1) の混合溶液を現像用液として、「AFP (登録商標) - 1500」(旭化成イマテリアルズ社製) にて現像し、60 2 時間乾燥後、後露光を行って、3次元形状を有する印刷版 1-1、印刷版 1-2 をそれぞれ得た。

20

使用した透明画像担体がネガ型であったため、凸部にインキが付着する凸版型の印刷版を得た。

#### 【0091】

得られた印刷版において、接着力を測定したところ、感光性樹脂 1 及び 2 のいずれを用いた場合であっても、表 2 に示す通り、5.9  $\text{N}/\text{cm}$  以上であった。

また、得られたいずれの印刷版の接着剤層にゴミの付着はなく、良好な印刷版を得ることができた。

得られた印刷版を用いて、酢酸エステルを約 25 体積% 含むインキを用いて、ポリエチレンフィルム上への印刷を行ったところ、版胴と圧胴の煎断応力により、ポリエステルフィルムと感光性樹脂層が剥離することもなく、更に印刷が終了して両面テープで固定された印刷版を版胴から取り外すために、感光性樹脂層部分を持って引き剥がそうとして、感光性樹脂層に大きな力が加わった場合でも、感光性樹脂層は、ポリエステルフィルムとしっかりと密着していて、印刷版は破損しなかった。

30

#### 【0092】

##### (実施例 2)

#### (2-1) 支持基材の調製

接着剤層として、スチレン-ブタジエンコポリマー (旭化成ケミカルズ社製、「タフブレン (登録商標) 912」) 36 質量部、スチレン-イソブレンコポリマー (クレイトンポリマー・ジャパン社製、「KRATON (登録商標) D1112」) 53 質量部、疎水処理されたシリカ粒子 (東ソー・シリカ社製、「Nipsil (登録商標) SS-50G」、平均粒子径 1.3  $\mu\text{m}$ ) 13.5 質量部、飽和共重合ポリエステル樹脂 (東レ・ファインケミカル社製、「ケミット (登録商標) K1294」) 35 質量部を、トルエン/メチルエチルケトン (体積比 1:1) の混合溶液 400 質量部に分散させた。ポリブタジエングリコール (日本曹達社製、「NISSO PB (登録商標) G-1000」) 6.7 質量部、トリメチロールプロパン (1 mol) のトリレンジイソシアネート (3 mol) 付加物 8.5 質量部をさらに混合して溶解させた。

40

この固形分 20% 溶液を、ナイフコーターを用いて下引き層を有するポリエステルフィルムに厚さ 20  $\mu\text{m}$  となるように塗布し、接着剤層とし、40 の条件下で 72 時間放置し、支持基材 2 を得た。

#### (2-2) 印刷版の調製

50

支持基材 2 を用いた以外は実施例 1 と同様な方法で、感光性樹脂 1 を積層した印刷原版 2 - 1、感光性樹脂 2 を積層した印刷原版 2 - 2 を得た。

続いて、実施例 1 と同様な方法で、印刷版 2 - 1 及び 2 - 2 を得た。

#### 【 0 0 9 3 】

得られた印刷版において、接着力を測定すべく、強制的に剥離させようとしたが、感光性樹脂 1 及び 2 のいずれを用いた場合であっても、表 2 に示す通り、感光性樹脂層は印刷版から剥離しなかった。

また、得られたいずれの印刷版の接着剤層にゴミの付着はなく、良好な印刷版を得ることができた。

得られた印刷版を用いて、酢酸エステルを約 2 5 体積% 含むインキを用いて、ポリエチレンフィルム上への印刷を行ったところ、版胴と圧胴の煎断応力により、ポリエステルフィルムと感光性樹脂層が剥離することもなく、更に印刷が終了して両面テープで固定された印刷版を版胴から取り外すために、感光性樹脂層部分を持って引き剥がそうとして、感光性樹脂層に大きな力が加わった場合でも、感光性樹脂層は、ポリエステルフィルムとしっかりと密着して、印刷版は破損しなかった。

#### 【 0 0 9 4 】

( 実施例 3 )

##### ( 3 - 1 ) 支持基材の調製

接着剤層として、スチレン - ブタジエンコポリマー ( 旭化成ケミカルズ社製、**「タフレン ( 登録商標 ) A」** ) 3 6 質量部、疎水処理されていないシリカ粒子 ( 富士シリシア社製、**「サイリシア 3 5 0」**、平均粒子径 3 . 9  $\mu\text{m}$  ) 1 3 . 5 質量部、飽和ポリエステル樹脂 ( 日本合成化学工業社製、**「ポリエステル ( 登録商標 ) T P 2 2 0」** ) 3 5 質量部を、トルエン / メチルエチルケトン ( 体積比 1 / 1 ) の混合溶液 4 0 0 質量部に分散させた。 、 ポリブタジエングリコール ( 日本曹達社製、商標 **「N I S S O P B ( 登録商標 ) G - 1 0 0 0」** ) 6 . 7 質量部、トリメチロールプロパン ( 1 m o l ) のトリレンジソシアネート ( 3 m o l ) 付加物 8 . 5 質量部をさらに混合して溶解させた。

この固形分 2 0 % 溶液を、ナイフコーターを用いてコロナ処理を施されたポリエステルフィルムに厚さ 2 0  $\mu\text{m}$  となるように塗布し、接着剤層とし、4 0 の条件下で 7 2 時間放置し、支持基材 3 を得た。

##### ( 3 - 2 ) 印刷版の調製

支持基材 3 を用いた以外は実施例 1 と同様な方法で、感光性樹脂 1 を積層した印刷原版 3 - 1、感光性樹脂 2 を積層した印刷原版 3 - 2 を得た。

続いて、実施例 1 と同様な方法で、印刷版 3 - 1 及び 3 - 2 を得た。

#### 【 0 0 9 5 】

得られた印刷版において、接着力を測定したところ、感光性樹脂 1 及び 2 のいずれを用いた場合であっても、表 2 に示す通り、5 . 9 N / c m 以上であった。

また、得られたいずれの印刷版の接着剤層にゴミの付着はなく、良好な印刷版を得ることができた。

得られた印刷版を用いて、酢酸エステルを約 2 5 体積% 含むインキを用いて、ポリエチレンフィルム上への印刷を行ったところ、版胴と圧胴の煎断応力により、ポリエステルフィルムと感光性樹脂層が剥離することもなく、更に印刷が終了して両面テープで固定された印刷版を版胴から取り外すために、感光性樹脂層部分を持って引き剥がそうとして、感光性樹脂層に大きな力が加わった場合でも、感光性樹脂層は、ポリエステルフィルムとしっかりと密着して、印刷版は破損しなかった。

#### 【 0 0 9 6 】

( 実施例 4 )

##### ( 4 - 1 ) 接着剤層の調製

接着剤層として、スチレン - ブタジエンコポリマー ( 旭化成ケミカルズ社製、**「アサフクレックス 8 1 0」** ) 3 6 質量部、疎水処理されたシリカ粒子 ( 富士シリシア社製、**「サイロホービック ( 登録商標 ) 2 0 0」** ) 1 3 . 5 質量部、飽和共重合ポリエステル樹脂 (

10

20

30

40

50

東レ・ファインケミカル社製、「ケミット（登録商標）K1294」）35質量部を、トルエン/メチルエチルケトン（体積比 1/1）の混合溶液400質量部に分散させた。

、ポリブタジエングリコール（日本曹達社製、「NISSO PB（登録商標）G-1000」）6.7質量部、トリメチロールプロパン（1mol）のトリレンジイソシアネート（3mol）付加物8.5質量部をさらに混合して溶解させた。

この固形分20%溶液を、ナイフコーターを用いて下引き層を有するポリエステルフィルムに厚さ20 $\mu$ mとなるように塗布し、接着剤層とし、40の条件下で72時間放置し、支持基材4を得た。

（4-2）印刷版の調製

支持基材4を用いた以外は実施例1と同様な方法で、感光性樹脂1を積層した印刷原版4-1、感光性樹脂2を積層した印刷原版4-2を得た。

続いて、実施例1と同様な方法で、印刷版4-1及び4-2を得た。

【0097】

得られた印刷版において、接着力を測定すべく強制的に剥離させようとしたが、感光性樹脂1及び2のいずれを用いた場合であっても、表2に示す通り、感光性樹脂層は印刷版から剥離しなかった。

また、得られたいずれの印刷版の接着剤層にゴミの付着はなく、良好な印刷版を得ることができた。

得られた印刷版を用いて、酢酸エステルを約25体積%含むインキを用いて、ポリエチレンフィルム上への印刷を行ったところ、版胴と圧胴の煎断応力により、ポリエステルフィルムと感光性樹脂層が剥離することもなく、更に印刷が終了して両面テープで固定された印刷版を版胴から取り外すために、感光性樹脂層部分を持って引き剥がそうとして、感光性樹脂層に大きな力が加わった場合でも、感光性樹脂層は、ポリエステルフィルムとしっかりと密着していて、印刷版は破損しなかった。

【0098】

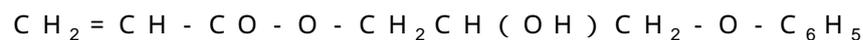
（実施例5）

（5-1）接着剤層の調製

接着剤層として、スチレン-ブタジエンコポリマー（旭化成ケミカルズ社製、「タフレン（登録商標）912」）55質量部、パラフィンオイル（平均炭素数33、平均分子量470、15における密度0.868）28質量部、1,9-ノナンジオールジアクリレート2.5質量部、2,2-ジメトキシ-フェニルアセトフェノン1.5質量部、下記式1で示されるモノマー3質量部、及び疎水処理されていないシリカ粒子（富士シリシア社製、「サイリシア350」、平均粒子径3.9 $\mu$ m）10質量部をトルエンに溶解させ、固形分25%溶液とした。

この固形分25%溶液を、ナイフコーターを用いて下引き層を有するポリエステルフィルムに厚さ25 $\mu$ mになるように塗布し、支持基材5を得た。

式1：



（5-2）印刷版の調製

支持基材5を用いた以外は実施例1と同様な方法で、感光性樹脂1を積層した印刷原版5-1、感光性樹脂2を積層した印刷原版5-2を得た。

続いて、実施例1と同様な方法で、印刷版5-1及び5-2を得た。

【0099】

得られた印刷版において、接着力を測定したところ、感光性樹脂1及び2のいずれを用いた場合であっても、表2に示す通り、5.9N/cm以上であった。

また、得られたいずれの印刷版の接着剤層にゴミの付着はなく、良好な印刷版を得ることができた。

得られた印刷版を用いて、酢酸エステルを約25体積%含むインキを用いて、ポリエチレンフィルム上への印刷を行ったところ、版胴と圧胴の煎断応力により、ポリエステルフィルムと感光性樹脂層が剥離することもなく、更に印刷が終了して両面テープで固定され

10

20

30

40

50

た印刷版を版胴から取り外すために、感光性樹脂層部分を持って引き剥がそうとして、感光性樹脂層に大きな力が加わった場合でも、感光性樹脂層は、ポリエステルフィルムとしっかりと密着して、印刷版は破損しなかった。

#### 【0100】

(比較例1)

(6-1) 支持基材の調製

接着剤層として、スチレン-ブタジエンコポリマー(旭化成ケミカルズ製、「アサフレックス810」)43質量部、飽和共重合ポリエステル樹脂(東レ・ファインケミカル社製、「ケミット(登録商標)K1294」)40質量部を、トルエン/メチルエチルケトン(体積比 1/1)の混合溶液400質量部に分散させた。 、 ポリブタジエングリコール(日本曹達社製、「NISSO PB(登録商標)G-1000」)7質量部、トリメチロールプロパン(1mol)のトリレンジイソシアネート(3mol)付加物10質量部をさらに混合して溶解させた。

10

この固形分20%溶液を、ナイフコーターを用いて下引き層を有するポリエステルフィルムに厚さ20 $\mu$ mとなるように塗布し、接着剤層とし、40 $^{\circ}$ Cの条件下で72時間放置し、支持基材6を得た。

(6-2) 印刷版の調製

支持基材6を用いた以外は実施例1と同様な方法で、感光性樹脂1を積層した印刷原版6-1、感光性樹脂2を積層した印刷原版6-2を得た。

続いて、実施例1と同様な方法で、印刷版6-1及び6-2を得た。

20

#### 【0101】

得られた印刷版において、接着力を測定したところ、表2に示す通り、感光性樹脂1及び2のいずれを用いた場合であっても、5.9N/cm未満であった。

また、得られた印刷版の接着剤層に0.1mm $\times$ 3mmの繊維状のゴミが印刷版6-1に3個、印刷版6-2に2個付着していることが分かり、その部分は感光性樹脂において凹み部分となっていた。

得られた印刷版を用いて、酢酸エステルを約25体積%含むインキを用いて、ポリエチレンフィルム上への印刷を行ったところ、版胴と圧胴の煎断応力により、ポリエステルフィルムと感光性樹脂層が剥離することもなかったが、更に印刷が終了して両面テープで固定された印刷版を版胴から取り外すために、硬化樹脂層部分を持って引き剥がそうとしたところ、感光性樹脂がポリエステルフィルムから剥離したため、次の印刷には使用できなかった。また、接着剤層にゴミが付着した部分に着目して印刷物を観察したところ、凹み部分が印刷され、良好な印刷物を得ることができなかった。

30

#### 【0102】

(比較例2)

(7-1) 支持基材の調製

接着剤層として、疎水処理されたシリカ粒子(東ソー・シリカ社製、「Nipsil(登録商標)SS-50G」)13.5質量部、飽和共重合ポリエステル樹脂(東レ・ファインケミカル社製、「ケミット(登録商標)K1294」)71質量部を、トルエン/メチルエチルケトン(体積比 1/1)の混合溶液400質量部に分散させた。 、 ポリブタジエングリコール(日本曹達製、「NISSO PB(登録商標)G-1000」)を6.7質量部、トリメチロールプロパン(1mol)のトリレンジイソシアネート(3mol)付加物8.8質量部をさらに混合して溶解させた。

40

この固形分20%溶液を、ナイフコーターを用いて下引き層を有するポリエステルフィルムに厚さ20 $\mu$ mとなるように塗布し、接着剤層とし、40 $^{\circ}$ Cの条件下で72時間放置し、支持基材7を得た。

(7-2) 印刷版の調製

支持基材7を用いた以外は実施例1と同様な方法で、感光性樹脂1を積層した印刷原版7-1、感光性樹脂2を積層した印刷原版7-2を得た。

続いて、実施例1と同様な方法で、印刷版7-1及び7-2を得た。

50

## 【0103】

得られた印刷版において、接着力を測定したところ、感光性樹脂1及び2のいずれを用いた場合であっても、表2に示す通り、5.9N/cm未満であった。

得られた印刷版の接着剤層にゴミの付着はなかった。

得られた印刷版を用いて、酢酸エステルを約25体積%含むインキを用いて、ポリエチレンフィルム上への印刷を行ったところ、版胴と圧胴の煎断応力により、ポリエステルフィルムと感光性樹脂層が剥離することもなかったが、更に印刷が終了して両面テープで固定された印刷版を版胴から取り外すために、感光性樹脂層部分を持って引き剥がそうとしたところ、感光性樹脂層がポリエステルフィルムから剥離したため、次の印刷には使用できなかった。

10

## 【0104】

(比較例3)

(8-1) 接着剤層の調製

接着剤層として、スチレン-ブタジエンコポリマー(旭化成ケミカルズ社製、「タフブレン912」)55質量部、パラフィンオイル(平均炭素数33、平均分子量470、15における密度0.868)38質量部、1,9-ノナンジオールジアクリレート2.5質量部、2,2-ジメトキシ-フェニルアセトフェノン1.5質量部、及び上記式1で示されるモノマー3質量部をトルエンに溶解させ、固形分25%溶液とした。

ナイフコーターを用いて、(1-2)で用いたポリエステルフィルムに厚さ25µmになるように塗布し、支持基材8を得た。

20

(8-2) 印刷版の調製

支持基材8を用いた以外は実施例1と同様な方法で、感光性樹脂1を積層した印刷原版8-1、感光性樹脂2を積層した印刷原版8-2を得た。

続いて、実施例1と同様な方法で、印刷版8-1、印刷版8-2を得た。

## 【0105】

【表 1】

感光性樹脂の成分	感光性樹脂 1 (質量部)	感光性樹脂 2 (質量部)
スチレン-ブタジエン共重合体 (旭化成ケミカルズ社製、タフブレンA)	60	60
液状ポリブタエジン (日本石油化学製、B-2000)	30	30
1, 9-ノナンジオールジアクリレート	7	-
ジオクチルフマレート	-	5
ラウリルマレイミド	-	2
2, 2-ジメトキシフェニルアセトフェノン	2	2
2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	1	1

【0106】

10

20

30

## 【 表 2 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
熱可塑性エラストマー	○	○	○	○	○	○	×	○
シリカ粒子	○	○	○	○	○	×	○	×
疎水処理の有無	有	有	無	有	無	—	無	—
感光性樹脂 1 との接着力 (N / c m)	10.0	剥離せず	6.2	剥離せず	6.1	1.0	1.3	6.0
感光性樹脂 2 との接着力 (N / c m)	12.3	剥離せず	6.0	剥離せず	6.1	4.0	2.0	6.2
接着層へのゴミ付着 (感光性樹脂 1)	0	0	0	0	0	3	0	4
接着層へのゴミ付着 (感光性樹脂 2)	0	0	0	0	0	2	0	4

○:あり、×:なし

## 【 0 1 0 7 】

得られた印刷版において、接着力を測定したところ、表 2 に示す通り、感光性樹脂 1 及び 2 のいずれを用いた場合であっても、 $5.9 \text{ N / c m}$ 以上であった。

また、得られた印刷版の接着剤層に  $0.1 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  の繊維状のゴミが、印刷版 8 - 1 に 4 個、印刷版 8 - 2 に 4 個付着していることが分かり、その部分は感光性樹脂において凹み部分となっていた。

得られた印刷版を用いて、酢酸エステルを約 25 体積%含むインキを用いて、ポリエチ

10

20

30

40

50

レンフィルム上への印刷を行ったところ、版胴と圧胴の煎断応力により、ポリエステルフィルムと感光性樹脂層が剥離することもなく、更に印刷が終了して両面テープで固定された印刷版を版胴から取り外すために、感光性樹脂層部分を持って引き剥がそうとして、感光性樹脂層に大きな力が加わった場合でも、感光性樹脂層は、ポリエステルフィルムとしっかりと密着していて、印刷版は破損しなかった。しかしながら、接着剤層にゴミが付着した部分に着目して印刷物を観察したところ、凹み部分が印刷され、良好な印刷物を得ることができなかった。

【産業上の利用可能性】

【0108】

本発明の印刷原版は、ポリエステルフィルムと感光性樹脂層とが強固に接着し、また、接着剤層にゴミの付着を抑止することができるため、フレキソ印刷において有効に利用することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 富田 陽子  
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成イーマテリアルズ株式会社内

審査官 高橋 純平

(56)参考文献 特開2005-202341(JP,A)  
特開2000-275847(JP,A)  
特開平05-313377(JP,A)  
特開平07-234515(JP,A)  
特開2004-226592(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F 7/00 - 7/42