

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-224093  
(P2007-224093A)

(43) 公開日 平成19年9月6日(2007.9.6)

| (51) Int. Cl.         | F I           | テーマコード (参考) |
|-----------------------|---------------|-------------|
| C09J 201/02 (2006.01) | C09J 201/02   | 2H025       |
| G03F 7/11 (2006.01)   | G03F 7/11 503 | 2H096       |
| G03F 7/00 (2006.01)   | G03F 7/00 502 | 4J040       |
| C09J 4/00 (2006.01)   | C09J 4/00     |             |

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 12 頁)

|           |                            |          |   |
|-----------|----------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2006-44480 (P2006-44480) | (71) 出願人 | 000220239<br>東京応化工業株式会社<br>神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 |
| (22) 出願日  | 平成18年2月21日 (2006.2.21)     | (74) 代理人 | 100106002<br>弁理士 正林 真之                        |
|           |                            | (72) 発明者 | 片寄 良章<br>神奈川県川崎市中原区中丸子150番地<br>東京応化工業株式会社内    |
|           |                            | (72) 発明者 | 平井 隆昭<br>神奈川県川崎市中原区中丸子150番地<br>東京応化工業株式会社内    |
|           |                            | (72) 発明者 | 中里 俊二<br>神奈川県川崎市中原区中丸子150番地<br>東京応化工業株式会社内    |

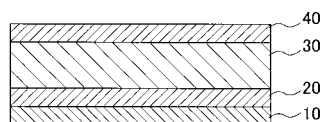
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着層形成用組成物、及びこれを用いた凸版印刷版、並びに凸版印刷版の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基材及び感光性樹脂層との接着力が強く、構成成分が基板へ移行することのない接着層形成用組成物、及びこれを用いた凸版印刷版、並びに凸版印刷版の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の接着層形成用組成物は、(a)カルボキシル基含有ポリマー、及び(b)オキサゾリン基含有ポリマーを含有する接着層形成用組成物である。本発明の接着層形成用組成物を用いて形成された接着層20は、凸版印刷版における基材10と感光性樹脂層30とを接着する接着層として好ましく用いることができる。



【選択図】 図1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

( a ) カルボキシル基含有ポリマー、及び ( b ) オキサゾリン基含有ポリマーを含有してなる接着層形成用組成物。

## 【請求項 2】

前記接着層が、凸版印刷版における基材と感光性樹脂層とを接着する接着層である請求項 1 に記載の接着層形成用組成物。

## 【請求項 3】

さらに、( c ) カルボキシル基含有光重合性モノマーを含有してなる請求項 1 又は 2 に記載の接着層形成用組成物。

## 【請求項 4】

前記 ( b ) オキサゾリン基含有ポリマーのオキサゾリン基が、前記 ( a ) カルボキシル基含有ポリマーのカルボキシル基と前記 ( c ) カルボキシル基含有光重合性モノマーのカルボキシル基との合計数の 1 . 1 から 1 0 倍である請求項 3 に記載の接着層形成用組成物。

## 【請求項 5】

前記 ( b ) オキサゾリン基含有ポリマーが、アクリル系ポリマー、及びスチレン系ポリマーの中から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の接着層形成用組成物。

## 【請求項 6】

前記 ( a ) カルボキシル基含有ポリマーが、アクリル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、及びウレタン系ポリマーの中から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の接着層形成用組成物。

## 【請求項 7】

接着層を介して基材と感光性樹脂層とが積層されている凸版印刷版であって、前記接着層を構成する組成物が、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の接着層形成用組成物である凸版印刷版。

## 【請求項 8】

前記基材がカルボキシル基含有ポリマーを含む請求項 7 に記載の凸版印刷版。

## 【請求項 9】

前記基材がポリエチレンテレフタレートである請求項 8 に記載の凸版印刷版。

## 【請求項 10】

請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の接着層形成用組成物を用いて基材上に接着層を形成する接着層形成工程と、

前記接着層を加熱して当該接着層の硬化を行う接着層硬化工程と、

前記接着層上に感光性樹脂層を形成する感光性樹脂積層工程と、を有する凸版印刷版の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、凸版印刷版用の接着層形成用組成物に関する。より詳しくは、基材及び感光性樹脂層との層間に設けられる接着層形成用組成物、及びこれを用いた凸版印刷版、並びに凸版印刷版の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

フレキソ印刷版を始めとする凸版印刷の製版は、一般的に、感光性樹脂が用いられており、この感光性樹脂は、一般にエラストマー性のバインダーと、少なくとも一つの光重合性モノマー及び光重合開始剤とから構成されている。この感光性樹脂を用いた印刷版は、支持体の上に少なくとも感光性樹脂層が設けられた板状部材である。

## 【0003】

10

20

30

40

50

得られた印刷版は、印刷機の版胴に、両面テープや真空引きなどで固定されて印刷に供されるが、印刷中の版胴と圧胴の間の煎断応力により、又は終了後の保管中に、支持体と感光性樹脂層とが剥離しないようにしなければならない。

【0004】

そのため、粘着性を向上させるために、基材と感光性樹脂との間に易接着フィルムを設ける方法が開示されている（特許文献1参照）。この易接着フィルムとして、アクリレートまたはメタアクリレートの重合体などを主成分とした構成が提案されていた。

【特許文献1】特開2003-280186号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

しかし、このような構成の易接着フィルムを形成するだけでは、基材と感光性樹脂との接着力が十分ではなかった。

【0006】

本発明は、以上のような課題に鑑みてなされたものであり、基材と感光性樹脂層との接着力が強く、かつ接着層を構成する成分が基材へ移行することのない接着層形成用組成物、及びこれらを用いた凸版印刷版、並びに凸版印刷版の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは上記課題を解決するため、接着層の接着力を向上させる必要があることに着目して、鋭意研究を重ねた。その結果、接着層を構成する成分として、基材と反応する置換基を含有するポリマーを含ませることにより、場合によって光重合可能なモノマーを含ませることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のようなものを提供する。

20

【0008】

(a)カルボキシル基含有ポリマー、及び(b)オキサゾリン基含有ポリマーを含有してなる接着層形成用組成物を提供する。

【0009】

さらに、前記接着層形成用組成物を用いて形成された接着層を介して基材と感光性樹脂層とが積層された凸版印刷版を提供する。

30

【0010】

さらに、接着層形成用組成物を基材上に塗布して接着層を形成する接着層形成工程と、前記接着層を加熱して当該接着層の硬化を行う接着層硬化工程と、前記接着層上に感光性樹脂層を形成する感光性樹脂積層工程と、を有する凸版印刷版の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の接着層形成用組成物によれば、基材と接着層との接着力が向上し、接着層の耐水性、耐溶剤性を向上させることができ、さらには接着層の強度も向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0012】

以下、本発明の実施形態について説明する。

【0013】

[A]凸版印刷版

図1に本発明の凸版印刷版の全体構成の概略を示す。本発明の凸版印刷版は、基材10と、この基材10上に形成された本発明の接着層形成用組成物からなる接着層20、さらにその上に感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層30とを有する積層体である。さらに、感光性樹脂層の上に、カバーフィルム40を積層することもできる。

【0014】

[B]基材

50

本発明の凸版印刷版を構成する基材としては、用いる印刷条件に必要とされる機械的強度などの物理性能を満たすものであれば特に限定されない。例えば、通常のフレキソ印刷版に用いられる公知の金属、プラスチックフィルム、及びこれらの複合化された形態のすべての基材を使用することができる。これらには付加重合ポリマー及び線状縮合ポリマーにより形成されるようなポリマー性フィルム、透明なフォーム及び織物、不織布、例えばガラス繊維織物、及びスチール、アルミニウムなどの金属が含まれる。基材はバック露光が容易なように露光光に対して透明であることが好ましく、さらには表面にコロナ処理を施した基材であっても良い。より好適な基材としては、カルボキシル基含有ポリマーを含む基材が好ましく用いられる。カルボキシル基含有ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等を挙げることができる。このように基材をカルボキシル基含有ポリマーとすることで、接着層形成用組成物中に含まれるオキサゾリン基含有ポリマーと反応させ、接着層と基材との密着性を向上させることができる。

10

【0015】

[C] 接着層形成用組成物

本発明接着層形成用組成物は、(a)カルボキシル基含有ポリマー、及び(b)オキサゾリン基含有ポリマーを含有してなる。

【0016】

(a)カルボキシル基含有ポリマー

(a)カルボキシル基含有ポリマーは、加熱により高分子化するため、接着層の膜強度の向上に寄与する成分であり、このようなカルボキシル基含有ポリマーとしては、カルボキシル基を有するポリマーであれば特に制限されない。カルボキシル基含有ポリマーとしては、アクリル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、及びウレタン系ポリマーの中から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。

20

【0017】

具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル等を重合したポリマーを用いることができる。

【0018】

このようなカルボキシル基含有ポリマーを用いることにより、加熱時間の調整により膜強度の調整が可能であり、耐水性、耐溶剤性の向上が可能になるという利点が得られる。

【0019】

また、カルボキシル基含有ポリマーの分子量は1,000~500,000であることが好ましく、より好ましくは1,500~300,000である。

30

【0020】

(b)オキサゾリン基含有ポリマー

(b)オキサゾリン基含有ポリマーは、接着層と基材との接着力の向上に効果を有するものであり、オキサゾリン基含有ポリマーとしては、オキサゾリン基を有するポリマーであれば特に限定されないが、アクリル系ポリマー、及びスチレン系ポリマーの中から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。具体的には、オキサゾリン基含有ポリマーとしては、その原料モノマーの少なくとも一つとしてオキサゾリン骨格を含むモノマーを使用して合成することができる。オキサゾリン骨格を含むモノマーとしては、2-ビニル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、4,4-ジメチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、4,4-ジメチル-2-ビニル-5,6-ジヒドロ-4H-1-オキサジン、4,4,6-トリメチル-2-ビニル-5,6-ジヒドロ-4H-1,3-オキサジン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、4,4-ジメチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、4-アクリロイル-オキシメチル-2,4-ジメチル-2-オキサゾリン、4-メタクリロイル-オキシメチル-2,4-ジメチル-2-オキサゾリン、4-メタクリロイル-オキシメチル-2-フェニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-(4-ビニルフェニル)-4,4-ジメチル-2-オキサゾリン、4-エチル-4-ヒドロキシメチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、4-エチル-4-カルボエトキシメチル-2-イソプロペニル-2-オキサゾリン等が挙げられる。

40

50

## 【0021】

また、オキサゾリン価は10～2000g・solid/eqであることが好ましく、より好ましくは50～1800g・solid/eqの範囲とすることが好ましい。

## 【0022】

(c)カルボキシル基含有光重合性モノマー

また、本発明接着層形成用組成物には、必要に応じて(c)カルボキシル基含有光重合性モノマーを配合することができる。

## 【0023】

この(c)カルボキシル基含有光重合性モノマーを配合することにより、さらに感光性樹脂層と接着層との接着力を向上せしめることができるもので、このようなカルボキシル基含有光重合性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル等を使用することができる。

10

## 【0024】

また、前記(b)オキサゾリン基含有ポリマーは、オキサゾリン基含有ポリマーのオキサゾリン基の数が、(a)カルボキシル基含有ポリマーのカルボキシル基と、必要に応じて配合される(c)カルボキシル基含有光重合性モノマーのカルボキシル基との合計数の1.1倍から10倍であることが好ましい。この範囲内で接着層形成用組成物を製造することでオキサゾリン基が余剰になり、基材のカルボキシル基とも反応し基材との接着性をさらに高めることができる。

## 【0025】

さらに本発明では、接着層形成用組成物を、前記(a)及び(b)成分を必須の構成とすることにより、前記(a)カルボキシル基含有ポリマーのカルボキシル基が、(b)オキサゾリン基含有ポリマーのオキサゾリン基と反応するため、接着層形成用組成物中の成分が感光性樹脂層側へ移行することを防止することができる。

20

## 【0026】

さらに本発明接着層形成用組成物には、必要に応じてリン酸エステル系化合物等の反応触媒を配合しても良い。このような触媒の配合により、オキサゾリン基とカルボキシル基の反応性をより一層向上させることができる。

## 【0027】

[D]感光性樹脂組成物

本発明に用いることができる感光性樹脂組成物としては、従来公知のものが使用でき特に限定されないが、例えば、下記の(D-1)感光性樹脂、(D-2)光重合性モノマー、(D-3)光重合開始剤、を含む組成物が挙げられる。

30

## 【0028】

(D-1)感光性樹脂

感光性樹脂としては、光照射によって架橋可能な重合性の不飽和基を有していればよく、具体的には、後述する(D-3)光重合開始剤により、(D-2)光重合性モノマーと架橋する樹脂が好ましく用いられる。このような樹脂としてはエラストマー樹脂が好ましく用いられる。

## 【0029】

エラストマー樹脂は、単一の重合体、共重合体またはそれらの混合物であって、エラストマー性を有し、かつ水性または有機溶剤の現像液に可溶、膨潤または分散し、洗浄除去可能な重合体が挙げられる。これらのバインダーとしては、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリジオレフィン、ビニル芳香族化合物/ジオレフィンの共重合体及びブロック共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/イソプレン共重合体、ジオレフィン/アクリロニトリル共重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/プロピレン/ジオレフィン共重合体、エチレン/アクリル酸共重合体、ジオレフィン/アクリル酸共重合体、ジオレフィン/アクリレート/アクリル酸共重合体、エチレン/(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリレート共重合体、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール/ポリエチレングリコールのグラフト共重合体、両性インターポリマー

40

50

、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ニトロセルロースなどのセルロース類、エチレン/ビニルアセテート共重合体、セルロースアセテートブチレート、ポリブチラール、環状ゴム、スチレン/アクリル酸共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンとビニルアセテートとの共重合体、クロロプレン重合体、スチレン-クロロプレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-イソプレン共重合体、アクリロニトリル-クロロプレン共重合体、メタクリル酸メチル-ブタジエン共重合体、メタクリル酸メチル-イソプレン共重合体、メタクリル酸メチル-クロロプレン共重合体、アクリル酸メチル-ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル-イソプレン共重合体、アクリル酸メチル-クロロプレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-イソプレン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-クロロプレン-スチレン共重合体、エピクロルヒドリン重合体、エピクロルヒドリン-エチレンオキシド共重合体、エピクロルヒドリン-プロピレンオキシド共重合体、エピクロルヒドリンゴム、塩素化ポリエチレン、塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン共重合体、塩素化ポリプロピレン、塩素化エチレン-プロピレンゴム、アクリル酸エチル-アクリロニトリル共重合体、テルペン共重合体、アクリル酸ブチル-アクリロニトリル共重合体、メタクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸ブチル-スチレン-アクリロニトリル共重合体が挙げられる。前記重合体は単独でもまた組み合わせて用いてもよい。その他、水性現像液に可溶または分散可能なバインダーである、米国特許第3,458,311号、同第4,442,302号、同第4,361,640号、同第3,794,494号、同第4,177,074号、同第4,431,723号、同第4,517,279号等の明細書に開示されている樹脂や、有機溶剤現像液に可溶、膨潤または分散可能である米国特許第4,323,636号、同第4,430,417号、同第4,045,231号等の明細書に開示されている樹脂も挙げる事ができる。

10

20

30

40

50

#### 【0030】

エラストマー樹脂としては、スチレン/イソプレン共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体を用いることが好ましい。このようなエラストマー樹脂を用いることで、露光パターンを形成するために必要とされる透明性を確保できるとともに、印刷液(インキ)に対する耐性を一層向上させることができる。

#### 【0031】

エラストマー樹脂の配合量は、感光性樹脂層用組成物の総和100質量部に対し、エラストマー樹脂が10~99質量部、好ましくは30~90質量部である。

#### 【0032】

##### (D-2) 光重合性モノマー

感光性樹脂層に含まれる1種類以上のモノマーとしては、透明なくもりのない感光性樹脂層が形成できるよう、上記バインダーと相溶性を有するモノマーを用いる必要がある。前記モノマーとしては、上記バインダーを構成するモノマーの他、例えば、ポリブタジエンジアクリレート、ポリブタジエンジメタクリレート、ポリイソブレンジアクリレート、ポリイソブレンジメタクリレートや、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレンなどの芳香族ビニル単量体；アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどの、*o*-エチレン性不飽和ニトリル化合物；メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレートなどの炭素数1~23のアルキルアルコールのアクリレート類及び対応するメタクリレート類；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートなどのヒドロキシアルキルアルコールのアクリレート類及び対応するメタクリレート類；メトキシエチレングリコール、メトキシプロピレングリコールなどのアルコキシアルキレングリコールのアクリレート類及びメタクリレート類；マレイン酸モノエチル、フマル酸モノメチル、イタコン酸モノエチルなどの不飽和多価カルボン酸のモノエステル類；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、イタコン酸ジオクチルなどのジエステル類；

アクリルアミド、メタクリルアミド、N, N - メチレンビスアクリルアミド、N, N - ヘキサメチレンビスアクリルアミドなどのアクリルアミド類及び対応するメタクリルアミド類；エチレングリコールジアクリレート、ポリアルキレングリコール（アルキレングリコール単位 2 ~ 23 個）のグリコールのジアクリレート類及び対応するメタクリレート類；グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールアルカン、テトラメチロールアルカン（アルカンとしてはメタン、エタン、プロパン）などの三価以上の多価アルコール類のジアクリレート、トリアクリレート、テトラアクリレート、オリゴアクリレート類及び対応するメタクリレート類；2 - アクリロイルオキシエチルコハク酸、2 - アクリロイルエチルヘキサヒドロフタル酸、2 - アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートなどの酸性官能基をもつアクリレート類及び対応するメタクリレート類；等が挙げられる。これらの光重合性エチレン性不飽和単量体は 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。また、米国特許第 4, 323, 636 号、同第 4, 753, 865 号、同第 4, 726, 877 号、同第 4, 894, 315 号の各明細書中に記載のモノマーを挙げるができる。光重合性モノマーは単独でもまた組合せて使用してもよい。

10

20

30

40

50

### 【0033】

上記モノマーは、エラストマー樹脂の総和を 100 質量部とすると、5 ~ 30 質量部、好ましくは 10 ~ 20 質量部の範囲がよい。モノマーの含有量が前記範囲未満では露光硬化後の被膜の耐摩耗性や耐薬品性が低下し、前記範囲を超えると、感光性樹脂層のエラストマー性が低下し、フレキソ印刷版として好ましくない。

### 【0034】

#### (D-3) 光重合開始剤

光重合開始剤としては、一般に知られているものを用いることができる。このような開始剤の一例として、ベンゾフェノンのような芳香族ケトン類；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、 $\alpha$ -メチロールベンゾインメチルエーテル、 $\alpha$ -メトキシベンゾインメチルエーテル、2, 2 - ジエトキシフェニルアセトフェノン等のベンゾインエーテル類；置換及び非置換の多核キノン類；1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタン - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、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、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - ジメチルチオキサントン、3, 3 - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、ベンゾフェノン、1 - クロロ - 4 - プロポキシチオキサントン、1 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - ドデシルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジメチルスルフィド、4 - ジメチルアミノ安息香酸、4 - ジメチルアミノ安息香酸メチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸 - 2 - エチルヘキシル、4 - ジメチルアミノ安息香酸 - 2 - イソアミル、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル -  $\alpha$ -メトキシエチルアセタール、o - ベンゾイル安息香酸メチル、ビス(4 - ジメチルアミノフェニル)ケトン、4, 4' - ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジクロロベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、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 - n - ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、p - ジメチルアミノアセトフェノン、p - tert - ブチルトリクロロアセトフェノン、p - tert - ブチルジクロロアセトフェノン、2 - (o - クロロフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体、チオキサントン、2 - メチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスベロン、 $\alpha$  - ジクロロ - 4 - フェノキシア

セトフェノン、ペンチル - 4 - ジメチルアミノベンゾエート、9 - フェニルアクリジン、1, 7 - ビス - (9 - アクリジニル) ヘプタン、1, 5 - ビス - (9 - アクリジニル) ペンタン、1, 3 - ビス - (9 - アクリジニル) プロパンなどが挙げられる。その他米国特許第 4, 460, 675 号及び同第 4, 894, 315 号の明細書に開示されている開始剤などが挙げられる。前記開始剤は単独でもまた組合せて使用してもよい。

【0035】

さらに、本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、染料、顔料、重合禁止剤、酸化防止剤、光劣化防止剤などが添加され、その性能の改善を図ることもできる。

【0036】

[E] カバーフィルム

本発明においては、必要に応じて、感光性樹脂層 30 の上にカバーフィルム 40 を設けてもよい。カバーフィルムとしては、厚さ 15 ~ 125  $\mu\text{m}$  程度のポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルムなどが好適である。このカバーフィルムは貯蔵、搬送、及び取り扱いを容易にするため、一時的に貼着されるものであり、印刷版製造時には、この保護層を剥離して感光性樹脂層を表面に露出させ、パターン光が照射されることになる。このカバーフィルムは、また、必要に応じて、感光性樹脂層との間を薄い粘着防止層で被覆されていてもよい。この粘着防止層としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、セルロース誘導体、ポリアミド樹脂類が挙げられる。

10

【0037】

かかる構成の本発明凸版印刷版によれば、基材と感光性樹脂層とが剥離し難い凸版印刷版が得られる。

20

【0038】

[F] 凸版印刷版の製造方法

本発明の凸版印刷版の製造方法は、接着層形成用組成物を基材上に塗布して接着層を形成する接着層形成工程と、接着層を加熱して接着層の硬化を行う接着層硬化工程と、接着層上に感光性樹脂層を形成する感光性樹脂積層工程とからなる。さらに、露光・現像工程を行うことにより、感光性樹脂層に印刷用パターンを形成することができる。

【0039】

(F-1) 接着層形成工程

本発明の接着層形成工程については、特に制限はなく、基材上に接着層を積層するのに慣用されている方法の中から任意に選ぶことができる。例えば、(a) カルボキシル基含有ポリマー、及び (b) オキサゾリン基含有ポリマーを混合して調整した接着層形成用組成物を塗布し塗膜を形成する。

30

【0040】

(F-2) 接着層硬化工程

次に、加熱処理により塗膜を硬化し、接着層を形成する。加熱の方法としては、特に制限はなく、例えば、80 ~ 150 で、1 ~ 120 分加熱して接着層を形成する。

【0041】

接着層を形成する際、基材がカルボキシル基を含有する場合、加熱することにより、接着層を構成するオキサゾリン基含有ポリマーのオキサゾリン基と基材のカルボキシル基が反応し密着性が向上すると予想される。また、接着層形成用組成物は、加熱により高分子化するため、膜の強度が向上し、膜自体の耐水性、耐溶剤性を向上させることができ、さらに、接着層形成用組成物中の成分が感光性樹脂層へ移行することを防ぐことができる。

40

【0042】

また、オキサゾリン基との反応は、加熱で反応が進むため、接着層を硬化すると同時に、容易に基材との接着力を向上させることができる。また、オキサゾリン基は加熱による不純物の発生も少ないため、表面に不純物が少なく、良好な凸版印刷版を製造することができる。

【0043】

50



## (F-3) 感光性樹脂積層工程

接着層硬化工程の後、接着層の上に感光性樹脂層を形成する。感光性樹脂積層工程においても、特に制限はなく、感光性樹脂を積層するのに慣用されている方法の中から任意に選ぶことができる。具体的には、上述した接着層形成工程と同様の方法により形成することができる。

## 【0044】

この凸版印刷版の厚さとしては、0.1～7.5mmとすることが好ましく、より好ましくは1.14～7.5mmである。

## 【0045】

## (F-4) 露光・現像工程

マスク材層を介して、感光性樹脂層に対して露光光を照射することにより、感光性樹脂層にパターンを転写し、続いて石油系の現像液等を用いて現像処理を行うことにより凸版印刷版を製造する。

## 【0046】

また、この露光処理により、感光性樹脂層中に含まれているモノマーと接着層内のカルボキシル基含有光重合性モノマーの重合により、接着層と感光性樹脂層との接着性を向上させることができ、さらに、当該部分のカルボキシル基含有光重合性モノマー同士が重合し、当該部分の接着層の強度がさらに向上し、さらに接着層の耐水性、耐溶剤性が向上する。

## 【0047】

マスク材層の一部を露光光が透過するようパターン化したマスク画像層を形成する方法としては、マスク材層として赤外線感受性材料からなる赤外線アブレーション層を設け、この赤外線アブレーション層を赤外線レーザーで選択的にアブレーションする（焼きとばす）ことによってネガパターンを形成する方法が主流である。赤外線アブレーション層については、例えば、特許第2916408号公報、特開2003-35954号公報、特開2003-35955号公報、特開平11-153865号公報、特開平9-166875号公報、特開2001-324815号公報、特許第2773981号公報の記載を参照することができる。

## 【0048】

本発明の製造方法により得られた凸版印刷版は、例えば、段ボール印刷、軟包装印刷、ラベル・シール印刷、レタープレス、表示体、電子材料の印刷用版材などの用途に用いることができる。

## 【実施例】

## 【0049】

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0050】

## &lt;実施例1&gt;

オキサゾリン基含有ポリマー（商品名：WS500、（株）日本触媒社製）（オキサゾリン当量220g・solid/eq.、樹脂濃度40%）40質量%、カルボキシル基含有光重合性モノマー（商品名：HOA-HH、新中村化学工業（株）社製）（酸価208）20質量%、カルボキシル基含有ポリマー（商品名：CBB3098、綜研化学（株）社製）（酸価98）40質量%の混合物を固形分40%となるようにメタノール溶液に溶解した。この溶液を、パーコーターを用いてPETフィルム（厚さ125μm）上に膜厚10μmとなるように塗布し、100℃で1時間、乾燥、反応させた。その後、感光性樹脂層に圧着により積層し印刷版とした。次に、この印刷版を3000mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で主露光を行い、石油系の現像液で2分間現像を行い、50℃にて50分間乾燥を行った後、後露光を行った。

## 【0051】

## &lt;実施例2、3、比較例1、2&gt;

10

20

30

40

50

実施例 2、3、比較例 1、2 については、表 1 に示す組成で接着層用組成物を製造した  
以外は実施例 1 と同様の方法により製造した。

【0052】

製造後の実施例 1 から 3、比較例 1、2 について接着力を確認した。結果を表 1 に示す。  
なお、表中の接着力については、下記の記号で示す。

○：接着が強固であり、40 1ヶ月後の保管強度も良好である。

△：凝集破壊がみられる。

×：各層間で剥離がみられる。

【0053】

【表 1】

|       | 組成比 (質量%)          |                   |                            | 接着力 |        |     |
|-------|--------------------|-------------------|----------------------------|-----|--------|-----|
|       | カルボキシシル基<br>含有ポリマー | オキサゾリン基<br>含有ポリマー | カルボキシシル基<br>含有光重合性<br>モノマー | 基材側 | 感光性樹脂側 | 膜強度 |
| 実施例 1 | 40                 | 40                | 20                         | ○   | ○      | ○   |
| 実施例 2 | 26                 | 61                | 13                         | ○   | ○      | ○   |
| 実施例 3 | 30                 | 40                | 30                         | ○   | ○      | ○   |
| 比較例 1 | 0                  | 60                | 40                         | ○   | ○      | △   |
| 比較例 2 | 50                 | 0                 | 50                         | ×   | ○      | ○   |

10

20

30

40

50

## 【0054】

実施例1から3については、基材と感光性樹脂との密着性は強固であった。また、製版後40、1ヶ月保管後の接着強度も良好であった。

## 【0055】

カルボキシル基含有ポリマーを添加しなかった比較例1については、接着層の凝集破壊がおき、接着力の低下がみられた。また、オキサゾリン基含有ポリマーを添加しなかった比較例2においては、基材側の接着力の低下が見られた。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0056】

【図1】本発明の凸版印刷版の全体構成の概略図を示す。

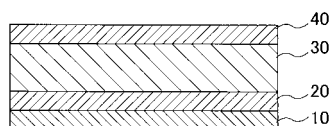
10

## 【符号の説明】

## 【0057】

- 10 基材
- 20 接着層
- 30 感光性樹脂層
- 40 カバーフィルム

## 【図1】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA12 AA14 AB02 AC01 AD01 BC13 BC42 CA00 DA35 EA08  
FA15  
2H096 AA03 BA05 CA05 CA16 EA02 GA03  
4J040 DF011 DG001 DG011 DG021 FA091 GA07 GA19 KA13