

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4342373号  
(P4342373)

(45) 発行日 平成21年10月14日(2009.10.14)

(24) 登録日 平成21年7月17日(2009.7.17)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>G03F</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/00	502
<b>B41J</b>	<b>2/01</b>	<b>(2006.01)</b>	B41J	3/04	101Y
<b>G03F</b>	<b>7/11</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/11	501

請求項の数 7 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2004-136720 (P2004-136720)	(73) 特許権者	000220239 東京応化工業株式会社
(22) 出願日	平成16年4月30日 (2004.4.30)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(65) 公開番号	特開2005-316325 (P2005-316325A)	(73) 特許権者	000004086 日本化薬株式会社
(43) 公開日	平成17年11月10日 (2005.11.10)		東京都千代田区富士見1丁目11番2号
審査請求日	平成18年2月22日 (2006.2.22)	(74) 代理人	100106002 弁理士 正林 真之
		(72) 発明者	高木 利哉 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	藤本 隆史 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 凸版印刷用感光性印刷原版、凸版印刷版の製造方法、および該製造方法用遮光インク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体(A)上に所定の波長域の光に感光性を有する感光性樹脂層(B)が積層され、該感光性樹脂層(B)上に、水溶性染料を含有する遮光インクの浸透により層中に遮光パターンが形成されたインク受理層(C)が直接積層されてなる凸版印刷用感光性積層構造体であって、

前記遮光インクが波長300nm~450nmの光を吸収する特性を有し、

前記水溶性染料を水により5000倍に希釈したときの前記遮光インクの波長300nm~400nmの光に対する吸光度(光路長10mm)の積分値が45nm×Abs.以上であることを特徴とする凸版印刷用感光性積層構造体。

10

【請求項2】

前記インク受理層(C)が0.5μm~15μmの厚みに形成されていることを特徴とする請求項1に記載の凸版印刷用感光性積層構造体。

【請求項3】

前記インク受理層(C)が水溶性組成物から形成されていることを特徴とする請求項1または2に記載の凸版印刷用感光性積層構造体。

【請求項4】

前記水溶性組成物が水溶性もしくは水溶性有機溶媒に可溶な、あるいはこれら溶媒により膨潤または分散する樹脂を含有していることを特徴とする請求項3に記載の凸版印刷用感光性積層構造体。

20

## 【請求項 5】

前記水溶性染料の水に対する溶解度が、pH値が中性からアルカリ性の範囲において7質量%以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の凸版印刷用感光性積層構造体。

## 【請求項 6】

請求項1～5のいずれか1項に記載の凸版印刷用感光性積層構造体のインク受理層(C)に形成された遮光パターンをマスクとして、感光性樹脂層(B)に対して波長300nm～450nmの光を照射する露光工程と、

前記波長300nm～450nmの光が照射されずに未硬化状態にある前記感光性樹脂層(B)の非照射領域を現像液により除去して、支持体(A)上に印刷用の凸状パターンを有する樹脂層を形成する現像工程と、  
を有する凸版印刷版の製造方法。

10

## 【請求項 7】

前記遮光パターンが、インクジェット記録装置を用いた前記インク受理層(C)へのパターン印刷により形成されたものであることを特徴とする請求項6に記載の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、フレキソ印刷版等の凸版印刷版を形成するための感光性原版、凸版印刷版の製造方法および該製造方法用遮蔽インクに関するものである。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

周知のように、近年のフレキソ印刷原版には、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、少なくとも一つのモノマーおよび光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原版は、支持体の上に少なくとも前記感光性樹脂層が設けられた板状部材である。

## 【0003】

この印刷原版を用いたフレキソ印刷版の製造では、まず、この印刷原版の感光性樹脂層の上に、印刷しようとする文字や画像などのイメージのネガパターンを有するフィルム(マスク)を置き、このマスクを介して、化学線を前記感光性樹脂層に照射する。化学線の照射を受けた部分は、光重合反応が生じて硬化する。その後、未硬化部分を現像液にて洗い流すと、前記イメージに対応した凸状パターンが残留する。その結果、フレキソ印刷版が出来上がる。フレキソ印刷では、前記凸状パターンの先端部分にインクを付着させて、紙などの印刷媒体に押しつけることで、印刷物を得る。

30

## 【0004】

前記ネガマスクとして用いるネガフィルムは、慣用の写真技術、すなわち、ハロゲン化銀を用いた光化学反応を用いて製造されるため、その製造には、コストがかかり、かつ製造工程が煩雑である。これに対して、より簡易かつ安価に製造することのできるネガフィルムに代替可能なネガマスクが提案されている(特許文献1)。このネガマスクは、ポリエステルフィルムなどの透明支持体の表面にインク受理層というインク定着層を設け、このインク定着層に紫外線吸収性のインクを用いてインクジェットプリンターによりネガパターンを印刷することにより、形成される。

40

## 【0005】

このネガマスクは、簡易かつ安価に製造でき、十分に従来のネガフィルムの代替品として使用可能であるが、次のような従来のネガフィルムと同様の改良すべき問題点を抱えている。

(i) ネガマスクは、プラスチックフィルムから構成されているので、温度と湿度の変化により寸法に変化を来しやすい。そのため、同一ネガマスクを使用しても、感光性樹脂層の露光および現像からなるパターン形成工程を、別の時期に行ったり、別の環境で行う

50

と、同一精度の印刷版を得ることができなくなる場合が生じる。

(ii) パターン形成工程において、ネガマスクと感光性樹脂層との間に埃などの光入射障害物質が入りやすく、入ってしまった場合は、露光および現像処理後に得られるパターンイメージに乱れが生じ、印刷版の印刷品質を低下させることになる。

【0006】

かかる問題点を解決するために、感光性樹脂層の表面に直接的に紫外線吸収性のインク組成物を用いてインクジェットプリンターやレーザープリンターなどの印刷装置によりネガパターンを印刷する技術が提案されている(特許文献2, 3)。

【0007】

【特許文献1】特開2003-330158号公報

【特許文献2】特開平5-11445号公報

【特許文献3】特開平10-10709号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

前記特許文献2, 3に記載の凸版印刷原版では、感光性樹脂層をパターン露光するためのマスクとして、感光性樹脂層の表面に直接的に印刷装置を用いて印刷したインク組成物の印刷パターンが用いられる。そのため、従来のネガフィルムをマスクとして用いた場合や、その代替品を用いた場合に生じる問題点は解消できる。

【0009】

しかしながら、この技術では、インク組成物は、感光性樹脂層の表面に直接印刷されるので、印刷部分にしみやはじきが生じて鮮明な印刷パターンが得られないという新たな問題が発生してしまう。

【0010】

また、この技術では、感光性樹脂層は、積層後から露光および現像工程が終了するまでの間、大気に露出しており、部分的にインク組成物に覆われている状態に置かれることになる。インク組成物の酸素遮断性は十分に考慮されているとは言えず、ましてインク組成物で覆われていない露出部分は、大気に含まれる酸素に直接的に接することになる。露光および現像時に酸素が直接感光性樹脂層に接触すると、露光および現像に障害が生じる。すなわち、露光光に対する感受性が抑制され、その結果、現像によって得られるパターン形状が不鮮明になりやすくなる。

【0011】

本発明は、凸版印刷において、従来のネガフィルムおよびその代替品を用いた場合の問題点と、感光性樹脂層表面に直接インク組成物によりマスクパターンを形成する場合の問題点とを同時に解決することのできる凸版印刷用原版と、該凸版印刷用原版を用い凸版印刷版の製造方法を提供することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

前記課題を解決するために、本発明に係る凸版印刷用原版は、支持体(A)上に所定の波長域の光に感光性を有する感光性樹脂層(B)と遮光インクにより層中に遮光パターンが形成されるインク受理層(C)とが少なくとも積層されてなる凸版印刷用原版であって、前記インク受理層(C)が前記所定の波長域の光に対して実質的に透明であり、かつ前記遮光インクを保持する特性を有していることを特徴とする。

【0013】

また、本発明に係る凸版印刷版の製造方法は、支持体(A)上に所定の波長域の光に感光性を有する感光性樹脂層(B)とインク受理層(C)とが少なくとも積層されてなる感光性積層体を凸版印刷用原版として用い、前記インク受理層(C)の層中に前記所定の波長域の光を吸収する特性を有する遮光インクを用いて凸版印刷用のイメージパターンに応じた遮光パターンを形成し、該パターン形成によってそのパターン部分が前記所定の波長域の光を遮断するマスク画像層に変化させるマスク画像層形成工程と、前記マスク画像層

10

20

30

40

50

をマスクとして前記感光性樹脂層に前記所定の波長域の光を照射する露光工程と、前記所定の波長域の光が照射されずに未硬化状態にある前記感光性樹脂層の非照射領域を現像液により除去して、前記支持体上に印刷用の凸状パターンを有する樹脂層を形成する現像工程と、を有することを特徴とする。

【0014】

また、本発明に係る凸版印刷版製造用遮蔽インクは、前記本発明の凸版印刷版の製造方法に用いる遮光インクであって、水溶性染料を含有し、該水溶性染料が水で希釈された状態で300nm～450nmの波長域の光に対して高い吸収性を有することを特徴とする。

【発明の効果】

10

【0015】

前記構成によれば、感光性樹脂層表面に形成されたインク受理層によって遮光インクが滲みやはじきを伴うことなく保持されて輪郭の明瞭なマスクパターンが感光性樹脂層上に一体的に形成される。そして、インク受理層によって感光性樹脂への酸素による減感作用を防止することができ、さらにインク受理層によって感光性樹脂表面への酸素到達割合（酸素透過係数）を適度に制御することもでき、それにより露光・現像によって得られる感光性樹脂層のパターン形状を所望の形状に制御することもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の凸版印刷原版の構成要素について、フレキソ印刷原版の場合を例に、さらに詳しく説明する。

20

【0017】

（支持体層（A））

本発明のフレキソ印刷原版を構成する支持体層としては、フレキソ印刷版として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、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、紙およびこれらの複合化された形態のすべての支持体が使用できる。これらには付加重合ポリマーおよ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、透明なフォームおよび織物、不織布、例えばガラス繊維織物、およびスチール、アルミニウムなどの金属が含まれる。支持体はバック露光が容易なように非赤外線に対して透明であることが好ましい。より好適な支持体としては、

30

【0018】

（感光性樹脂層（B））

本発明のフレキソ印刷原版に用いる感光性樹脂層は、エラストマー性バインダーと、1種類以上のモノマーおよび光重合開始剤とを含有する感光性樹脂組成物で形成され、通常フレキソ印刷に適するすべての感光性樹脂組成物が使用できる。前記エラストマー性バインダーとしては、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、ポリイソブレン、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およ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/イソブレン共重合体、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

40

50

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、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、クロロブレン重合体、スチレン-クロロブレン共重合体、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-クロロブレン共重合体、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-クロロブレン共重合体、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-クロロブレン共重合体、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-クロロブレン-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、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

#### 【0019】

本発明に用いる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、透明で、くもりのない感光性樹脂層が形成できるように上記バインダーと相溶性である必要がある。前記モノマーとしては、例えば、*m*-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、*n*-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およ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およ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およ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およ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およ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およ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および対応するメタクリレート類；等が挙げ

30

40

50

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。その他として、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ことができる。

【0020】

上記モノマーは、感光性樹脂層のバインダーを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非赤外放射線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。

【0021】

また、光重合開始剤としては公知のものであれば特に限定されないが、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；置換およ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号および同第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。

【0022】

上記開始剤は、感光性樹脂層の全質量に対して0.001～10質量%の範囲で含有するのがよい。

【0023】

さらに、感光性樹脂層を形成する感光性樹脂組成物には要求される特性に応じて増感剤、熱重合禁止剤、可塑剤、発色剤等の添加剤を用いることができる。この感光性樹脂組成物の調製法としては様々な方法が使用できるが、例えば、配合される原料を適当な溶剤、

10

20

30

40

50

例えば、クロロホルム、テトラクロロエチレン等の炭化水素類、ジブチルエーテル、イソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルプロピルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸 n - プロピル、酢酸 n - ブチル等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、等の溶剤（これら有機溶剤は、単独でもまた混合しても用いることができる）に溶解させて混合し、型枠の中に流延して溶剤を蒸発させ、そのまま板とすることも、また、溶剤を用いず、ニーダーあるいはロールミルで混練し、押出機、射出成形機、プレスなどにより所望の厚さの板に成形することもできる。

#### 【0024】

本発明に用いるインク受理層（C）は、前記感光性樹脂層（B）上に直接積層されることによって機能する被覆層である。そのため、感光性樹脂層（B）と相溶性や反応性を持たない成分から構成することが必要である。

また、インク受理層（C）の特性として、イメージパターンに従った遮光パターンを形成する印刷インクを滲みやはじきを伴うことなく保持し、かつ感光性樹脂層（B）へ酸素が不必要に作用することがないように酸素透過を抑制するという少なくとも二つの特性を有する。

#### 【0025】

前記インクの滲みやはじきを伴うことなく保持するための一つの要因として適度な厚みを持つことが重要であり、その厚みとしては、 $0.5 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ である。 $0.5 \mu\text{m}$ 以下となると保持されるインク量が遮光性を十分に発揮するには不足してしまうので、好ましくない。また、 $15 \mu\text{m}$ を超えた場合は、遮光性については、既に充分であるが、露光後の現像工程における除去が面倒になる厚みとなってしまふので、好ましくない。

#### 【0026】

このインク受理層（C）を構成する成分としてはインク保持能を持ち、水溶性もしくは水溶性有機溶媒に可溶もしくは分散可能な、あるいはこれら溶媒により膨潤する樹脂が好適であり、かかる水溶性樹脂としては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、メチルセルロース、ナトリウムカルボキシメチルセルロース、ナトリウムカルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、水溶性のエチルヒドロキシエチルセルロース、硫酸セルロース、ポリビニルアルコール、ビニルアルコール共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド/アクリル酸共重合体、スチレン/アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ビニルメチルエーテル/マレイン酸共重合体、ポリ（2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸）、ポリ（ジエチレントリアミン-アジピン酸共重合体）、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、ポリウレタン、メラミン樹脂、ゼラチン、カラジーン（カラゲニン）、デキストラン、アラビアゴム、カゼイン、ペクチン、アルブミン、澱粉、コラーゲン誘導体、コロジオンおよび寒天を挙げることができる。これらのなかでも、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、ポリビニルアルコールが好ましい。

#### 【0027】

本発明におけるインク受理層（C）の酸素透過係数は、酸素によって感光性樹脂層（B）のパターンプロフィールが劣化しない範囲であれば、特に限定されるものではない。そのような酸素透過係数の好適範囲は、 $1 \times 10^{-17} \sim 9 \times 10^{-5} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ である。酸素の透過をほぼ遮断する程に酸素透過係数を下げても良いが、少量の酸素の透過を許す程度に酸素透過係数を制御することによって、感光性樹脂層（B）の露光・現像によるパターンプロフィールを制御することも可能である。例えば、 $1 \times 10^{-14} \sim 9 \times 10^{-10} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg})$ の

10

20

30

40

50

範囲に設定すれば、感光性樹脂層(B)の露光時に感光性樹脂層(B)の表面に少量の酸素を存在させることになる。その結果、露光、現像後の、感光性樹脂層(B)のパターンプロフィールは、末広りのテーパ状となり、印刷のドットとなるパターン先端が細ることになる。その結果、パターン先端の印刷面(インク付着部分)が小面積化して、印刷の鮮明さを向上させることができることになる。

#### 【0028】

前記インク受理層を形成する樹脂組成物の調製において、インク受理層を構成する成分を有機溶剤に溶解し、前記感光性樹脂層上に塗布後、有機溶剤を揮発させ、マスク材層を形成するのがよい。前記有機溶剤としては、例えば、ジブチルエーテル、イソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルプロピルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、などが挙げられる。これら有機溶剤は、単独でもまた混合しても用いることができる。

10

#### 【0029】

本発明のフレキソ印刷原版は、前記インク受理層(C)の保護のため、その上にカバーシートを設けることができる。このカバーシートは、通常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、紙およびこれらの複合化された形態のすべてのカバーシートが使用できる。これらには、付加重合ポリマーおよ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、透明なフォームおよび織物、不織布、例えばガラス繊維不織布、およびスチール、アルミニウムなどの金属が含まれる。好ましくは、ポリエチレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、あるいは、これらのフィルムを積層したものが用いられる、このカバーシートとしては、フィルムが好適であり、その厚みは、20~200μmが好ましい。また、このカバーシートとマスク材層の間を剥離層で被覆していてもよい。

20

#### 【0030】

本発明のインク受理層(C)にインク印刷パターンを形成するために好適な遮光インクとしては、前記感光性樹脂層(B)をパターンングするために用いる露光光を吸収して透過を遮断できる特性を有し、インク受理層(C)への定着が良好なものであれば、特に限定されない。好適な具体例としては、300nm~450nmの波長域の光に高い吸収性を持つ水溶性染料を含有するインクを挙げることができる。

30

#### 【0031】

前記水溶性染料は、水中での吸収スペクトルが300nmから450nmの範囲に高い吸収があり、かつ水に対する溶解度は通常5質量%以上、好ましくは7質量%以上であるものを適宜選択すればよい。このような色素の具体例として、水溶性の銅フタロシアニン染料、黄色染料、褐色染料などが挙げられ、これらの水溶性染料を2種以上併用してもよい。

#### 【0032】

前記水溶性の銅フタロシアニン染料としては、例えば、C.I.ダイレクトブルー86, 87, 199、C.I.アシッドブルー249等が挙げられ、好ましくはC.I.ダイレクトブルー86, 199である。

40

また、前記水溶性の黄色染料としては、例えば、C.I.アシッドイエロー17, 19, 23, 25, 39, 40, 42, 44, 49, 50, 61, 64, 76, 79, 110, 127, 135, 143, 151, 159, 169, 174, 190, 195, 196, 197, 199, 218, 219, 220, 227、C.I.ダイレクトイエロー1, 8, 11, 12, 24, 26, 27, 33, 39, 44, 50, 58, 85, 86, 87, 88, 89, 98, 110, 132, 142, 144等が挙げられ、好ましくはダイレクトイエロー132, 142である。

また、前記水溶性の褐色染料としては、例えば、C.I.ダイレクト ブラウン 1, 2, 6, 25, 27, 33, 37, 39, 59, 60, 62, 95, 99, 100, 10

50

4、106、112、113、115、167、169、175、195、210等が挙げられ、好ましくはC.I.ダイレクト ブラウン 195である。

【0033】

前記水溶性の銅フタロシアニン染料は、通常550～650nmおよび300～400nmに吸収極大を有し、前記水溶性の黄色染料または褐色染料は、通常350～450nmに吸収極大を有する。

本発明の凸版印刷板の製造方法に用い得る光源の波長としては、通常300～400nmであるため、照射された光を効率よく吸収し、遮光するために、前記水溶性の銅フタロシアニン染料と、水溶性の黄色染料および/または褐色染料を併用することが好ましい。

【0034】

本発明に用いる遮光インクは、前記水溶性染料を含有し、水を媒体として調製されるが、前記水溶性染料に含まれる $\text{Cl}^-$ および $\text{SO}_4^{2-}$ 等の陰イオンの含有量は少ないものが好ましく、その含有量の目安は、フタロシアニン色素中で $\text{Cl}^-$ および $\text{SO}_4^{2-}$ の総含量として5質量%以下、好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下であり、インク中に1質量%以下である。 $\text{Cl}^-$ および $\text{SO}_4^{2-}$ の少ない水溶性染料を製造するには、例えば、逆浸透膜による通常の方法または水溶性染料の乾燥品あるいはウェットケーキをアルコールおよび水の混合溶媒中で攪拌し、濾過、乾燥する等の方法で脱塩処理すればよい。用いるアルコールは、炭素数1～4の低級アルコール、好ましくは炭素数1～3のアルコール、さらに好ましくはメタノール、エタノールまたは2-プロパノールである。また、アルコールでの脱塩処理の際に、使用するアルコールの沸点近くまで加熱後、冷却して脱塩する方法も採用し得る。 $\text{Cl}^-$ および $\text{SO}_4^{2-}$ の含有量は例えばイオンクロマトグラフ法で測定される。

【0035】

本発明に用いる遮光インクは、それに用いる水溶性染料に含まれる亜鉛、鉄等の重金属(イオン)、カルシウム、シリカ等の金属(陽イオン)等の含有量が少ないものを用いるのが好ましい(色素構造に骨格に含有される金属、例えばフタロシアニン骨格における銅を除く)。その含有量の目安は、例えば、色素の精製乾燥品中に、亜鉛、鉄等の重金属(イオン)、カルシウム、シリカ等の金属(陽イオン)について各々500ppm以下程度である。重金属(イオン)および金属(陽イオン)の含有量は、イオンクロマトグラフ法、原子吸光法、またはICP(Inductively Coupled Plasma)発光分析法にて測定される。

【0036】

前記水溶性染料は、遮光インク中に5～20質量%、好ましくは5～15質量%含有される。

【0037】

本発明に用いる遮光インクは、水を媒体として調製される。この遮光インク中に、上記のようにして得られた前記特性の水溶性染料は、5～20質量%含有される。この遮光インクには、さらに必要に応じて、水溶性有機溶剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。この水溶性有機溶剤は、染料溶解剤、乾燥防止剤(湿潤剤)、粘度調整剤、浸透促進剤、表面張力調整剤、消泡剤等として使用される。その他インク調製剤としては、例えば、防腐防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、紫外線吸収剤、粘度調整剤、染料溶解剤、表面張力調整剤、消泡剤、分散剤、等の公知の添加剤が挙げられる。かかる水溶性有機溶剤の含有量は、インク全体に対して0～60質量%、好ましくは10～50質量%用い、インク調製剤は、インク全体に対して0～25質量%、好ましくは0～20質量%用いるのが良い。上記以外の残部は水である。

【0038】

この遮光インクに用い得る水溶性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC1～C4アルカノール、N,N-ジメチルホルムアミドまたはN,N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド、2-ピロリドン、N-メチル-2

10

20

30

40

50

- ピロリドン、1, 3 - ジメチルイミダゾリジン - 2 - オンまたは1, 3 - ジメチルヘキサヒドロピリミド - 2 - オン等の複素環式ケトン、アセトン、メチルエチルケトン、2 - メチル - 2 - ヒドロキシペンタン - 4 - オン等のケトンまたはケトアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキササン等の環状エーテル、エチレングリコール、1, 2 - または1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - または1, 4 - ブチレングリコール、1, 6 - ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の(C<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub>)アルキレン単位を有するモノマー、オリゴマーまたはポリアルキレングリコールまたはチオグリコール、グリセリン、ヘキサ - 1, 2, 6 - トリオール等のポリオール(トリオール)、エチレングリコールモノメチルエーテルまたはエチレングリコールモノエチルエーテルまたはエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルまたはジエチレングリコールモノエチルエーテルまたはジエチレングリコールモノブチルエーテルまたはトリエチレングリコールモノメチルエーテルまたはトリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>)アルキルエーテル、 $\epsilon$ -ブチロラクトンまたはジメチルスルホキシド等が挙げられる。

10

## 【0039】

該遮光インクに用いる水溶性有機溶剤として好ましいものは、炭素数3 ~ 8のモノまたは多価アルコールおよび炭素数1 ~ 3のアルキル置換を有しても良い2 - ピロリドンなどが挙げられ、多価アルコールとしてはヒドロキシ基を2 ~ 3有するものが好ましい。具体的にはイソプロパノール、グリセリン、モノ、ジまたはトリエチレングリコール、モノ、ジまたはトリプロピレングリコール、平均分子量が200から1000のポリエチレングリコール、平均分子量が200から700のポリプロピレングリコール、2 - ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン、ブタノール等であり、より好ましくはイソプロパノール、グリセリン、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、平均分子量が200から600のポリエチレングリコール、平均分子量が200から400のポリプロピレングリコール、2 - ピロリドンである。これらの水溶性有機溶剤は、単独もしくは混合して用いられる。

20

## 【0040】

前記防腐防黴剤としては、例えば、有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系、ハロアシルスルホン系、ヨードプロパギル系、N - ハロアルキルチオ系、ニトチリル系、ピリジン系、8 - オキシキノリン系、ベンズチアゾール系、イソチアゾリン系、ジチオール系、ピリジンオシキド系、ニトロプロパン系、有機スズ系、フェノール系、第4アンモニウム塩系、トリアジン系、チアジアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイト系、プロム化インダノン系、ベンジルプロムアセテート系、無機塩系等の化合物が挙げられる。有機ハロゲン系化合物としては、例えばペンタクロロフェノールナトリウムが挙げられ、ピリジンオシキド系化合物としては、例えば2 - ピリジンチオール - 1 - オキサイドナトリウムが挙げられ、無機塩系化合物としては、例えば無水酢酸ソーダが挙げられ、イソチアゾリン系化合物としては、例えば1, 2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オン、2 - n - オクチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンマグネシウムクロライド、5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンカルシウムクロライド、2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンカルシウムクロライド等が挙げられる。その他の防腐防黴剤としてソルビン酸ソーダ安息香酸ナトリウム、等(例えば、アベシア社製プロクセルGXL(S)、プロクセルXL-2(S)等)が挙げられる。

30

40

## 【0041】

前記pH調整剤は、インクの保存安定性を向上させる目的で、インクのpHを6.0 ~ 11.0の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン

50

などのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。

【0042】

前記キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどが挙げられる。防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト、トリルトリアゾールなどが挙げられる。

10

【0043】

前記紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、桂皮酸系化合物、トリアジン系化合物、スチルベン系化合物、またはベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0044】

前記粘度調整剤としては、水溶性有機溶剤の他に、水溶性高分子化合物が挙げられ、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等が挙げられる。

【0045】

前記染料溶解剤としては、例えば、尿素、 $\epsilon$ -カプロラクタム、エチレンカーボネート等が挙げられる。

20

【0046】

前記表面張力調整剤としては、界面活性剤が挙げられ、例えば、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤などが挙げられる。アニオン界面活性剤としてはアルキルスリホカルボン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、N-アシルアミノ酸およびその塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸塩、ロジン酸石鹸、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、アルキルフェノール型燐酸エステル、アルキル型燐酸エステル、アルキルアリルスルホン塩酸、ジエチルスルホ琥珀酸塩、ジエチルヘキシルスルホ琥珀酸ジオクチルスルホ琥珀酸塩などが挙げられる。カチオン界面活性剤としては2-ビニルピリジン誘導体、ポリ4-ビニルピリジン誘導体などがある。両性界面活性剤としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンその他イミダゾリン誘導体などがある。ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアリルアルキルエーテル等のエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3オール、などのアセチレングリコール系（例えば、日信化学社製サーフィノール104、82、465、オルフィンSTG等）、等が挙げられる。これらのインク調製剤は、単独もしくは混合して用いられる。

30

40

なお、本発明に用いる遮光インクの表面張力は通常25～70mN/m、より好ましく

50

は25～50 mN/mである。また、この遮光インクの粘度は30 mPa・s以下が好ましい。さらに20 mPa・s以下に調整することがより好ましい。

【0047】

前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物が必要に応じて用いられる。

【0048】

この遮光インクを製造するにあたり、各薬剤を溶解させる順序には特に制限はない。インクを調製するにあたり、用いる水はイオン交換水または蒸留水など不純物が少ない物が好ましい。さらに、必要に応じメンブランフィルターなどを用いて精密濾過を行って夾雑物を除いてもよく、インクジェットプリンター用のインクとして使用する場合は精密濾過を行うことが好ましい。精密濾過を行うフィルターの孔径は通常1ミクロン～0.1ミクロン、好ましくは、0.8ミクロン～0.2ミクロンである。

10

【0049】

この遮光インクを用いて、前記インク受理層(C)にイメージパターンを記録するには、この遮光インクを含有する容器をインクジェットプリンターの所定位置にセットし、インクジェットプリンターを用いた通常の方法で、インク受理層(C)に記録すればよい。インクジェットプリンターとしては、例えば、機械的振動を利用したピエゾ方式のプリンターや、加熱によりインク中に気泡が発生する際の圧力を利用したバブルジェット(登録商標)方式のプリンター等が挙げられる。

【0050】

この遮光インクは貯蔵中に沈澱、分離することがない。したがって、この遮光インクをインクジェットプリンターにおいて使用した場合、インクジェット記録ヘッドの吐出口を閉塞することもない。本発明に用いる遮光インクは連続式インクジェットプリンターによる比較的長い時間一定の再循環下またはオンデマンド式インクジェットプリンターによる断続的な使用においても、物理的性質の変化を起こさない。

20

【0051】

この遮光インクは、350 nmを中心として波長域の光に対して幅広く、高い吸収を持つため、凸版印刷版の製造に使用される露光光を遮光することができる。この遮光インクに好適に用いられる色素は、水性溶剤に対する溶解度が高いため、色素濃度が高くすることができ、それにより遮光能の高いマスクパターンをインク受理層(C)に形成することができる。また、色素の結晶物が析出することがなく、インクジェットの噴射経路が曲がったり、吐出口に目詰まりを起こすことがないため、インクジェットシステムを用いて高精細なマスクパターンを形成することができる。

30

【0052】

次に、本発明のフレキソ印刷原版の製造方法の具体例を示す。まず、エラストマー性インダー、モノマー、開始剤およびその他の成分を混合して調製した感光性樹脂組成物をホットメルトに成形し、これを所望の厚さとなるようにカレンダー掛けする、または押出機を利用して感光性樹脂組成物を溶融、混合、脱気および濾過した後、支持体と一時的なカバーシートとの間に押し出し、カレンダー掛けして所望の厚さとする。あるいは金型中に支持体とカバーシート(D)を置き、両者の間に感光性樹脂組成物を射出する、等の方法で、支持体層(A)の上に感光性樹脂層(B)を形成する。次に、前述のインク受理層形成成分からなる組成物を前記感光性樹脂層(B)上に直接塗布し、乾燥してインク受理層(C)を得る。または、カバーシート(D)上に前記組成物(インク受理層材料)を塗布・乾燥してインク受理層とし、このインク受理層を前記感光性樹脂層(B)上に圧着する。そして、圧着したインク受理層(C)上の一時的なカバーシート(D)を除いて、あるいは除かずに、支持体層(A)上に形成した感光性樹脂層(B)と熱および/または圧力でラミネートして、フレキソ印刷原版とする。前記製造において、カバーシート(D)上に、インク受理層(C)、感光性樹脂層(B)および支持体層(A)を、順次ラミネートすることによっても、製造できる。

40

【0053】

前記製造方法で得られたフレキソ印刷原版のインク受理層(C)に、前記遮光インクと

50

インクジェットプリンターとを用いて、マスクパターンを記録する。この場合、遮光インクによるマスクパターンは、インク受理層（C）の表面に形成されるのではなく、遮光インクがインク受理層（C）中に浸透することによって、層中に形成される。これによって、インク受理層（C）はマスク層となる。

このようにして感光性樹脂層（B）上にマスク層が形成された印刷原版に対して、に300nm～700nmの波長域の光を照射し、この光がインクパターンに遮られて照射されずに未硬化状態にある前記感光性樹脂層（B）の非照射領域を現像液により除去し、印刷版材画像に形成することで、フレキソ印刷版が製造される。

#### 【0054】

前記感光性樹脂層に照射する化学放射線としては、赤外線より波長が短い電磁波、好ましくは可視光線と紫外線領域の電磁波、さらに好ましくは300～700nmの電磁波がよく、より好ましくは300nm～400nmである。この化学放射線の光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、重水素ランプ、タングステンランプ（タングステンヨウ素ランプ、WIランプ、WI<sub>2</sub>ランプ）キセノンランプ、エキシマレーザなどが挙げられる。また、現像処理で使用する現像液としては、感光性樹脂層を溶解する性質を持つものであれば、有機溶液、水、水性または半水性溶液のいずれであってもよく、現像液の選択は、除去されるべき樹脂の化学的性質に依存する。適当な有機溶媒現像液としては芳香族もしくは脂肪族炭化水素および脂肪族もしくは芳香族八口炭化水素溶媒またはそれらの溶媒と適当なアルコールとの混合物が挙げられる。また、半水性現像液としては、水または水に混和し得る有機溶媒およびアルカリ性材料を含有している。該水性現像液としては、水と、例えば、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類、石油留分、トルエン、デカリン等の炭化水素類、テトラクロロエチレンなどの塩素系溶剤、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の水溶液が挙げられる。また、これらの溶剤にプロパノール、ブタノール、ペンタノール等のアルコール類を混合したものをを用いることも可能であり、洗い出しは浸漬、ノズルからの噴射、ブラシによるブラッシング等任意の方法が採用できる。

#### 【0055】

本発明の凸版印刷版の製造方法に好適に用いることのできる印刷装置としては、インクジェットプリンターが好適である。インクジェットプリンターによる印刷は、インクをノズルから紙などの記録材料に噴射させて、文字や画像を形成させるものである。インクの噴射方法により、この印刷方法としては、主に、圧電素子を用いてインクに機械的振動を与えて噴射させるピエゾ法、インクを加熱し発砲させて発生した圧力を利用してインクを噴射させる方法に大別することができる。

先に述べたように、本発明において、インク受理層（C）に上記遮光インクを付与して記録を行うための方法は、好ましくはインクジェット記録方法であり、該方法は、インクをノズルより効果的に離脱させて、射程体である記録媒体にインクを付与し得る方式であればいかなる方式でもよい。特に、特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが発泡により急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は有効に使用することができる。

#### 【実施例】

#### 【0056】

以下、本発明を実施例によって、さらに詳細に説明するが、以下の実施例は、本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。

なお、以下の説明において、「部」および「%」とあるのは、特別の記載のない限り質量基準である。また、遮蔽インク製造例1～6で使用した水溶性染料は、逆浸透膜による脱塩処理を行ったのちに80にて乾燥したものをを用いた。

#### 【0057】

（遮光インク製造例1）

10

20

30

40

50

C . I . ダイレクト ブルー 199 (商品名 : カヤフェクト ターコイズ RN リキッド150、日本化薬製) を5部、C . I . ダイレクト イエロー 132 (商品名 : カルタゾールイエロー3GFリキッド、クラリアント社製) を5部、エチレングリコール15部、サーフィノール104PG50 (日信化学工業社製) 0 . 05部、イオン交換水74 . 95部からなる液を攪拌し、また、インクのpHが8 . 0から9 . 5になるように苛性ソーダを加えた。さらに0 . 45  $\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過をし、本発明に用いて好適な遮光インク(1)を得た。

【0058】

(遮光インク製造例2)

C . I . ダイレクト ブルー 199 を5部、C . I . ダイレクト イエロー 142 (商品名 : カヤラスイエローPG、日本化薬製) を5部、エチレングリコール15部、サーフィノール104PG50 (日信化学工業社製) 0 . 05部、イオン交換水74 . 95部からなる液を攪拌し、また、インクのpHが8 . 0から9 . 5になるように苛性ソーダを加えた。さらに0 . 45  $\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過をし、本発明に用いて好適な遮光インク(2)を得た。

【0059】

(遮光インク製造例3)

C . I . ダイレクト ブルー 199 を5部、C . I . ダイレクト ブラウン 195 (商品名 : カヤラスブラウンGL125、日本化薬製) を8部、エチレングリコール15部、サーフィノール104PG50 (日信化学工業社製) 0 . 05部、イオン交換水71 . 95部からなる液を攪拌し、また、インクのpHが8 . 0から9 . 5になるように苛性ソーダを加えた。さらに0 . 45  $\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過をし、本発明に用いて好適な遮光インク(3)を得た。

【0060】

(遮光インク製造例4)

C . I . ダイレクト ブルー 86 (商品名 : カヤラスターコイズブルーGL、日本化薬製) を5部、C . I . ダイレクト イエロー 132 を5部、エチレングリコール15部、サーフィノール104PG50 (日信化学工業社製) 0 . 05部、イオン交換水74 . 95部からなる液を攪拌し、また、インクのpHが8 . 0から9 . 5になるように苛性ソーダを加えた。さらに0 . 45  $\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過をし、本発明に用いて好適な遮光インク(4)を得た。

【0061】

(遮光インク製造例5)

C . I . ダイレクト ブルー 86 を5部、C . I . ダイレクト イエロー 142 を5部、エチレングリコール15部、サーフィノール104PG50 (日信化学工業社製) 0 . 05部、イオン交換水74 . 95部からなる液を攪拌し、また、インクのpHが8 . 0から9 . 5になるように苛性ソーダを加えた。さらに0 . 45  $\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過をし、本発明に用いて好適な遮光インク(5)を得た。

【0062】

(遮光インク製造例6)

C . I . ダイレクト ブルー 86 を5部、C . I . ダイレクト ブラウン 195 を8部、エチレングリコール15部、サーフィノール104PG50 (日信化学工業社製) 0 . 05部、イオン交換水71 . 95部からなる液を攪拌し、また、インクのpHが8 . 0から9 . 5になるように苛性ソーダを加えた。さらに0 . 45  $\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過をし、本発明に用いて好適な遮光インク(6)を得た。

【0063】

図1に前記遮光インク製造例1で得られた遮光インク(1)の吸光度曲線のチャートを示した。吸光度曲線の積分値は、ODまたは面積値とも言われ、一定の波長間の吸光度の積算値である。この図において、斜線で示した部分が、300nm~400nmまでの吸光度の積分値である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 4 】

300 nm ~ 400 nmの吸光度の積分値は、例えば、次のようにして測定することができる。

(測定方法)

インク1.0 gをイオン交換水で5000倍に希釈した水溶液を、25、光源(200 nm ~ 360 nmは重水素(D<sub>2</sub>)ランプ、360 nmから400 nmはタングステン(WI)ランプを光源として使用)、スリット幅2.0 nm、透過光路長10 mmの条件の分光光度計を用いて、吸光度を測定し、300 nm ~ 400 nmまでの吸光度曲線の積分値(nm × Abs.)を算出する。

## 【 0 0 6 5 】

前記遮光インク製造例1の遮光インク(1)2.0 gをイオン交換水で500 mLのメスフラスコで500 mLに希釈し、さらにその希釈液5 mLのホールピペットで採取したのち、100 mLのメスフラスコにてイオン交換水を用いて100 mLに希釈することで、5000倍のインク希釈液を調整した。図1は、この5000倍に希釈したインクを、25、光源(200 nm ~ 360 nmは重水素(D<sub>2</sub>)ランプ、360 nm ~ 400 nmはタングステン(WI)ランプを光源として使用)、スリット幅2.0 nm、透過光路長10 mmの条件の分光光度計(島津製作所製、UV-2550)で700 nmから250 nmの吸光度曲線を測定したものである。このときの300 nm ~ 400 nmまでの吸光度の積分値(nm × Abs.)は、55.3475であった。

## 【 0 0 6 6 】

(実施例1)

以下の実施例で示す光学的濃度は、分光光度計(商品名U-2000、日立製作所製)を用いて測定した。

バーコーターを用いてポリビニルブチラール(商品名:エスレックKW-3、積水化学社製)5%の水溶液を厚み100 μmのカバーシート(D)となるPETフィルムに乾燥後の塗付膜厚2 μmとなるように塗布し、100で5分間乾燥した後、さらに前記遮光インク(1)にて良好なイメージ記録が可能なインク受理層(C)を形成した。このインク受理層(C)の370 nm波長光に対する光学的濃度を測定したところ0.0であった。

## 【 0 0 6 7 】

一方、平均分子量240,000のスチレンブタジエン共重合体(商品名D-1155、JSRシェルエラストマー社製)100質量部、平均分子量1,000の液状1,2-ポリブタジエン(商品名ニッソ-PB-1000、日本曹達社製)70質量部、トリメチロールプロパントリアクリレート10質量部、メトキシフェニルアセトフェノン3質量部、2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン0.05質量部、オイルブルー#503(オリエント化学社製)0.002質量部をテトラヒドロフラン0.2質量部からなる溶剤に溶解して感光性樹脂組成物を調製し、それを高粘度用ポンプにて押出機に圧入し、押出機内で混練しながら2.84 mmの厚に、ポリエチレンテレフタレートシートからなる(A)層上に押し出して、感光性樹脂層(B)を得た。

## 【 0 0 6 8 】

上述のようにして得た感光性樹脂層(B)層とインク受理層(C)の面を合わせて圧着ローラーを用いてラミネートし、基板層(A)-感光性樹脂層(B)-インク受理層(C)-カバーシート(D)が順次積層一体化された多層感光性構成体(フレキソ印刷原版)を得た。

## 【 0 0 6 9 】

得られたフレキソ印刷版用感光性構成体のカバーシート(D)を剥離し、ローランド・ディー・ジー製フラットベットインクジェットプリンターを用い、300 nm ~ 400 nm波長域の光に対する吸収特性を有する色素を含む水溶性染料インク(前記遮光インク(1))を所定のパターンに従ってインク受理層(C)上に噴射して、インク受理層(C)に所定のマスクパターンを形成した。このインク受理層(C)に形成したマスクパターン

10

20

30

40

50

は、文字や絵柄などのイメージであるが、本実施例では、文字パターンを形成した。この遮光インクによるマスクパターン領域の370nm波長光に対する光学的濃度を測定したところ3.0であった。

【0070】

次に、370nmに中心波長を有する紫外線を(A)層側から照射することにより75mJ/cm<sup>2</sup>のバック露光を行い、引き続いて画像層側から2500mJ/cm<sup>2</sup>のメイン露光を行った。その後、芳香族炭化水素系現像液(商品名FDO-S2、東京応化工業製)を現像液として、液温25℃で4分間現像を行った。得られた版面には現像残渣などの再付着が認められなかった。現像処理後、55℃で50分間乾燥した後、250nmに中心波長を有する紫外線蛍光灯ランプを用いて後処理を行い、さらに、370nmに中心波長を有する紫外線を用いて3000mJ/cm<sup>2</sup>の後露光を行い、フレキソ印刷板を得た。このフレキソ印刷板を用いて印刷したところ鮮明な文字を有する印刷物が刷り上がった。

10

【0071】

(実施例2)

インク受理層(C)の膜厚が8μmになるようにポリビニルブチラール5(商品名:エスレックKS-3、積水化学社製、酸素透過係数 $4 \times 10^{-11}$ )%水溶液を塗布する以外は実施例1に記載した方法と同様の方法にてフレキソ印刷版を作成した。作製されたフレキソ印刷板を用いて印刷したところ鮮明な文字を有する印刷物が刷り上がった。

【0072】

(実施例3)

インク受理層(C)にポリビニルピロリドン(商品名ルビスコールK90、BASF社製を用いた以外は実施例1に記載した方法と同様の方法にてフレキソ印刷版を作成した。作製されたフレキソ印刷板を用いて印刷したところ鮮明な文字を有する印刷物が刷り上がった。

20

【0073】

(実施例4)

インク受理層(C)の膜厚を0.8μmにした以外は実施例1に記載した方法と同様の方法にてフレキソ印刷版を作成した。作製されたフレキソ印刷板を用いて印刷したところ鮮明な文字を有する印刷物が刷り上がった。

30

【0074】

(比較例)

インク受理層(C)の膜厚のみを変更(0μm, 0.3μm, 17μm)し、実施例1と同様な方法でフレキソ印刷版を作成した。作製されたフレキソ印刷板を用いて印刷試験を行った。その結果を下記の評価基準によりランク分けして表1に示した。

【0075】

(評価基準)

・・・印刷に適したレリーフ形状を有するフレキソ印刷板が得られ、鮮明な文字を有する印刷物が刷り上がった。

・・・印刷に適したレリーフ形状を有するフレキソ印刷板は得られず、文字の鮮明度は低いものの、品質的には実用使用範囲内の印刷物が刷り上がった。

40

・・・印刷に適したレリーフ形状を有するフレキソ印刷板を得られるが、感光性樹脂層(C)の膜物性の低下により膜にシワが発生する場合があります、印刷に対して適当でない。

×・・・印刷に適したレリーフ形状を有するフレキソ印刷用版材を得られず、文字のつぶれ、実用使用範囲外の印刷物が刷り上がった。

【0076】

【表 1】

(表 1)

(C)層の膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	0 (C)無し	0.3	0.8	2	8	17
製版、印刷結果	×	×	△	○	○	▲

## 【0077】

インク受理層(C)の膜厚 $8\mu\text{m}$ 以上では、放射線遮蔽効果がほとんど変化せず、膜厚による効果は得られなかった。

10

## 【産業上の利用可能性】

## 【0078】

以上説明したように、本発明の特徴は、支持体(A)上に所定の波長域の光に感光性を有する感光性樹脂層(B)と遮光インクにより層中にパターンが形成されるインク受理層(C)とが少なくとも積層されてなり、前記インク受理層(C)が前記所定の波長域の光に対して実質的に透明であり、かつ前記遮光インクを保持する特性を有していることを特徴とする感光性積層体を凸版印刷用感光性積層印刷原版として用いることにある。

## 【0079】

前記特徴構成を有する本発明においては、インク受理層は感光性樹脂層に直接に形成されており、このインク受理層の層中に遮光インクによってマスクパターンが形成される。従って、従来のマスクフィルムやその代替品を用いた場合に生じた問題点や、感光性樹脂層に直接インク組成物によりマスクパターンを形成する場合に生じたインクのしみやはじきによるパターンの乱れを防止することができる。その結果、本発明によれば、マスク層を、その下層の感光性樹脂層の表面を荒らすことなく、かつ優れたコントラストを持って、形成することのできる凸版印刷原版と、該凸版印刷原版を用いた凸版印刷版の製造方法を提供することができる。

20

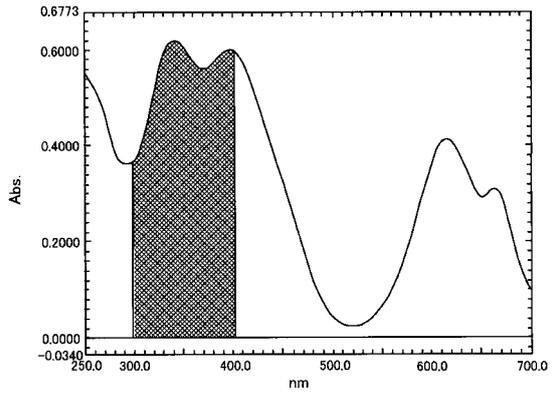
## 【図面の簡単な説明】

## 【0080】

【図1】本発明に用いて好適な遮光インクの吸光度曲線を示す図である。

30

【 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 田部 忠彦  
東京都北区志茂3丁目4番19号 日本化薬株式会社内

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開2002-156746(JP,A)  
特開2001-356491(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F 7/00  
B41J 2/01  
G03F 7/11