



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104661822 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 27

(21) 申请号 201380050041. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 09. 27

*B41C 1/05*(2006. 01)

(30) 优先权数据

*B41N 1/12*(2006. 01)

2012-215223 2012. 09. 27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 03. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/076208 2013. 09. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/051028 JA 2014. 04. 03

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 有村启佑

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 蒋亭

权利要求书1页 说明书26页

(54) 发明名称

圆筒状印刷原版的制造方法、及圆筒状印刷版的制版方法

(57) 摘要

本发明的目的在于,提供一种可以厚度精度优异、简便地制作圆筒状印刷原版的制造方法。本发明的圆筒状印刷原版的制造方法的特征在于,依次包含:(i)准备片状树脂的准备工序、(ii)在圆筒状支承体的外周配置将上述片状树脂的两端部接合而形成圆筒状的圆筒状树脂的配置工序、及(iii)使上述圆筒状树脂收缩而使之与上述圆筒状支承体密合的收缩工序。另外,上述配置工序中的两端部的结合优选利用热熔接进行。

1. 一种圆筒状印刷原版的制造方法,其特征在于,依次包含:
  - (i) 准备片状树脂的准备工序、
  - (ii) 在圆筒状支承体的外周配置将所述片状树脂的两端部接合而形成圆筒状的圆筒状树脂的配置工序、及
  - (iii) 使所述圆筒状树脂收缩而使之与所述圆筒状支承体密合的收缩工序。
2. 根据权利要求 1 所述的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,利用热熔接进行所述配置工序中的两端部的接合。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,所述收缩工序中的圆筒状树脂的收缩率以圆筒的周长计为 0.1%以上且 10%以下。
4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,所述片状树脂及所述圆筒状树脂含有热塑性弹性体。
5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,所述片状树脂含有热熔接粒子。
6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,所述收缩工序中的圆筒状树脂含有溶剂,所述收缩是由溶剂的除去引起的收缩。
7. 根据权利要求 6 所述的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,所述圆筒状树脂中的溶剂的含量相对于圆筒状树脂的全部固体成分量为 1 ~ 30 质量%。
8. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,所述收缩工序中的圆筒状树脂含有烯属不饱和化合物、及自由基聚合引发剂,所述收缩是由自由基聚合引起的体积收缩。
9. 根据权利要求 8 所述的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,所述烯属不饱和化合物含有多官能烯属不饱和化合物。
10. 根据权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,所述片状树脂及所述圆筒状树脂的厚度为 0.05mm 以上且 10mm 以下。
11. 根据权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,所述片状树脂及所述圆筒状树脂含有光热转换剂。
12. 根据权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,所述圆筒状印刷原版为激光雕刻用圆筒状印刷原版。
13. 根据权利要求 1 ~ 12 中任一项所述的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,所述圆筒状印刷原版为圆筒状柔版印刷原版。
14. 一种圆筒状印刷版的制版方法,包括对利用权利要求 1 ~ 13 中任一项所述的方法制造的圆筒状印刷原版中的所述圆筒状树脂进行激光雕刻、形成凸版层的雕刻工序。

## 圆筒状印刷原版的制造方法、及圆筒状印刷版的制版方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及圆筒状印刷原版的制造方法、及圆筒状印刷版的制版方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,在制造柔版印刷、干式胶版印刷、及凸版印刷这样的树脂凸版的情况下、或进行压花加工等表面加工的情况下,提出过很多利用激光对凸版形成层进行直接雕刻而制版的所谓“直接雕刻 CTP 方式”。该方式中,向柔版原版直接照射激光,利用光热转换产生热分解及挥发,形成凹部。直接雕刻 CTP 方式与使用了原画膜的凸版形成不同,可以自由地控制凸版形状。由此,在形成像空心文字那样的图像的情况下,可以较其他区域更深地雕刻该区域,或者在微细网点图像中,可以考虑到对于印刷压力的阻力,进行带肩的雕刻等。该方式中所用的激光器通常使用高输出功率的二氧化碳激光器。在二氧化碳激光器的情况下,所有的有机化合物都可以吸收照射能量而转换为热。另一方面,虽然开发出了廉价且小型的半导体激光器,然而由于它们是可见光及近红外光,因此需要吸收上述激光而转换为热。

[0003] 一般而言凸版印刷版被以片的形态使用,然而在以连续的圆筒形态使用凸版印刷版时,具有特定的用途及优点。由于连续圆筒状印刷版可以没有平版接缝的透印地简单地印刷其设计图案,因此适于壁纸、装饰及礼物用的包装纸、以及套准严格的条件等情况下的连续的设计图案的柔版印刷。此外,此种连续印刷元件还适合安装于激光曝光设备中,可以更换转鼓、或安装于借助激光的曝光用的转鼓上而实现准确的套准。另外,对于多色图像的套准,通过在印刷机上安装圆筒状印刷版而精度大幅提高,并且变得容易。

[0004] 对于没有接缝的连续圆筒状印刷版的形成,例如在专利文献 1 中,记载有一种印刷用无缝套筒体的制造方法,其特征是,包含 (a) 向旋转的滚筒外周面供给规定量的液状感光性树脂的涂布工序、(b) 在实施所述被涂布的液状感光性树脂的涂布厚度的均匀化的同时使之光固化的曝光工序、(c) 除去残存于所述被光固化了的无缝套筒状树脂体表面的未固化液状感光性树脂的后处理工序的印刷用无缝套筒体的制造方法,至少分为 2 次以上地实施所述曝光工序 (b)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1 :日本特开 2003-241397 号公报

### 发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 专利文献 1 中记载的方法中,在向旋转着的圆筒状物上以均匀的厚度涂布液体的情况下,液体容易因重力、旋转离心力而流动,难以保持形状,存在有无法以精度高且均匀的厚度涂布的问题。

[0010] 本发明所要解决的问题在于,提供一种可以厚度精度优异、简便地制作圆筒状印

刷原版的制造方法。

[0011] 用于解决问题的方法

[0012] 鉴于上述情况,本发明人为了解决上述问题进行了深入研究,结果发现,利用如下的圆筒状印刷原版的制造方法,其特征在于,依次包含:(i)准备片状树脂的准备工序、(ii)在圆筒状支承体的外周配置将上述片状树脂的两端部接合而形成圆筒状的圆筒状树脂的配置工序、及(iii)使上述圆筒状树脂收缩而使之与上述圆筒状支承体密合的收缩工序,可以解决上述问题,从而完成了本发明。

[0013] 即,本发明的上述问题可以利用以下的<1>或<14>中记载的方法解决。与作为优选的实施方式的<2>~<13>一起记载如下。

[0014] <1>一种圆筒状印刷原版的制造方法,其特征在于,依次包含:(i)准备片状树脂的准备工序、(ii)在圆筒状支承体的外周配置将上述片状树脂的两端部接合而形成圆筒状的圆筒状树脂的配置工序、及(iii)使上述圆筒状树脂收缩而使之与上述圆筒状支承体密合的收缩工序;

[0015] <2>根据<1>中记载的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,利用热熔接进行上述配置工序中的两端部的接合;

[0016] <3>根据<1>或<2>中记载的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,上述收缩工序中的圆筒状树脂的收缩率以圆筒的周长计为0.1%以上且10%以下;

[0017] <4>根据<1>~<3>中任一项记载的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,上述片状树脂及上述圆筒状树脂含有热塑性弹性体;

[0018] <5>根据<1>~<4>中任一项记载的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,上述片状树脂含有热熔接粒子;

[0019] <6>根据<1>~<5>中任一项记载的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,上述收缩工序中的圆筒状树脂含有溶剂,上述收缩是由溶剂的除去引起的收缩;

[0020] <7>根据<6>中记载的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,上述圆筒状树脂中的溶剂的含量相对于圆筒状树脂的全部固体成分量为1~30质量%;

[0021] <8>根据<1>~<5>中任一项记载的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,上述收缩工序中的圆筒状树脂含有烯属不饱和化合物、及自由基聚合引发剂,上述收缩是由自由基聚合引起的体积收缩;

[0022] <9>根据<8>中记载的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,上述烯属不饱和化合物包含多官能烯属不饱和化合物;

[0023] <10>根据<1>~<9>中任一项记载的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,上述片状树脂及上述圆筒状树脂的厚度为0.05mm以上且10mm以下;

[0024] <11>根据<1>~<10>中任一项记载的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,上述片状树脂及上述圆筒状树脂含有光热转换剂;

[0025] <12>根据<1>~<11>中任一项记载的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,上述圆筒状印刷原版为激光雕刻用圆筒状印刷原版;

[0026] <13>根据<1>~<12>中任一项记载的圆筒状印刷原版的制造方法,其中,上述圆筒状印刷原版为圆筒状柔版印刷原版;

[0027] <14>一种圆筒状印刷版的制版方法,包括对利用<1>~<13>中任一项记载的方法

制造的圆筒状印刷原版的上述圆筒状树脂进行激光雕刻、形成凸版层的雕刻工序。

### 具体实施方式

[0028] 以下,对本发明进行详细说明。而且,本发明并不限于于以下的实施方式,可以在其主旨的范围内进行各种变形后实施。

[0029] 而且,本说明书中,“xx ~ yy”的记载表示包括 xx 及 yy 的数值范围。

[0030] “(甲基)丙烯酸酯”等与“丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯”等同义,以下相同。

[0031] 另外,本发明中,“质量%”与“重量%”同义,“质量份”与“重量份”同义。

[0032] 在以下的说明中,优选的方式与优选的方式的组合是更优选的方式。

[0033] (圆筒状印刷原版的制造方法)

[0034] 本发明的圆筒状印刷原版的制造方法的特征在于,依次包括:(i) 准备片状树脂的准备工序、(ii) 在圆筒状支承体的外周配置将上述片状树脂的两端部接合而形成圆筒状的圆筒状树脂的配置工序、及 (iii) 使上述圆筒状树脂收缩而使之与上述圆筒状支承体密合的收缩工序。

[0035] 另外,本发明的圆筒状印刷原版(也称作“圆筒状印刷版原版”。)是利用本发明的圆筒状印刷原版的制造方法得到的圆筒状印刷基材。

[0036] 上述圆筒状印刷原版优选为圆筒状柔版印刷原版。

[0037] 另外,上述圆筒状印刷原版优选为激光雕刻用圆筒状印刷原版。

[0038] 作为本发明的圆筒状印刷原版的应用方式,可以举出凸版、凹版、孔版、平版等,然而优选举出作为凸版的激光雕刻用圆筒状印刷原版。

[0039] <准备工序>

[0040] 本发明的圆筒状印刷原版的制造方法包括 (i) 准备片状树脂的准备工序。

[0041] 作为上述片状树脂,只要是至少含有树脂成分(粘合剂聚合物)、在后述的收缩工序中可以使之收缩的树脂,就没有特别限制,然而优选利用含有下述所示的任意成分的树脂组合物形成。

[0042] 另外,上述树脂组合物优选为激光雕刻用树脂组合物。

[0043] 作为片状树脂的形成方法,可以优选例示出如下的方法,即,制备树脂组合物,根据需从该树脂组合物中除去溶剂后,向支承体上熔融挤出;或者制备树脂组合物,将上述树脂组物流延到支承体上,将其在烘箱中干燥而除去溶剂。

[0044] 本发明中所用的树脂组合物例如可以通过在作为必需成分的粘合剂聚合物中,将作为任意成分的填充剂、烯属不饱和化合物、香料、增塑剂等溶解或分散于适当的溶剂中,然后,使同样作为任意成分的交联剂、聚合引发剂、交联促进剂等溶解而制造。从片状树脂的形成的容易度、所得的圆筒状印刷原版的厚度精度、及片状树脂及圆筒状树脂的处置的观点考虑,需要将溶剂成分的至少一部分在制造圆筒状印刷原版的阶段中除去,因此作为溶剂优选容易挥发的有机溶剂。

[0045] 以下,对片状树脂、圆筒状树脂、及适用于本发明的树脂组合物中的各成分进行详细说明。

[0046] (粘合剂聚合物)

[0047] 上述片状树脂及上述圆筒状树脂含有粘合剂聚合物。

[0048] 本发明中所用的树脂组合物含有粘合剂聚合物。

[0049] 粘合剂聚合物（以下也称作“粘合剂”。）的重均分子量优选为 1,000 ~ 3,000,000。本发明中，粘合剂可以单独使用 1 种，或并用 2 种以上。特别是在将树脂组合物用于激光雕刻用圆筒状印刷原版的凸版形成层中时，优选考虑激光雕刻灵敏度、墨液接收性、雕刻渣滓分散性等各种性能地选择粘合剂。本发明中，只要可以获得印刷所希望的特性，就可以将单一弹性体材料、或材料的组合用于树脂组合物中。弹性体材料的例子记载于 *Plastics Technology Handbook*, Chanda et al., Ed., (1987) 中。大多数情况下，在对弹性体层进行配方时优选使用热塑性弹性体材料。

[0050] 本发明中，粘合剂聚合物的重均分子量优选为 1,000 ~ 3,000,000，更优选为 2,000 ~ 500,000，进一步优选为 3,000 ~ 100,000，特别优选为 5,000 ~ 50,000。

[0051] 而且，重均分子量可以使用 GPC（凝胶渗透色谱）法测定，使用标准聚苯乙烯的校准线求出。而且，重均分子量是借助 GPC 测定得到的聚苯乙烯换算的值。

[0052] 本发明中，作为粘合剂聚合物，可以例示出聚苯乙烯树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚脲树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚酰亚胺树脂、聚碳酸酯树脂、包含羟基乙烯单元的亲水性聚合物、丙烯酸树脂、缩醛树脂、环氧树脂、聚碳酸酯树脂、共轭二烯烃树脂等。其中，特别优选举出共轭二烯烃树脂、聚氨酯树脂、或缩醛树脂。

[0053] 另外，作为粘合剂聚合物，可以优选举出热塑性弹性体。如果是上述方式，则圆筒状印刷原版的厚度精度更加优异，另外，可以作为激光雕刻用圆筒状印刷原版合适地使用。

[0054] 而且，本发明中所谓“热塑性弹性体”，是具有如下性质的材料，即，在施加外力时，会随着该外力瞬间地变形，并且在除去外力时，在短时间内恢复原来的形状。

[0055] 本发明中，热塑性弹性体是指如下的聚合物，即，基于 JIS K 6262-1997 的拉伸永久变形试验，在 20°C 下可以在拉伸试验中拉伸为 I 字形试验片的拉伸前的标线间距离的 2 倍，并且在伸长为拉伸前的标线间距离的 2 倍后保持 5 分钟后，除去拉伸外力 5 分钟后拉伸永久变形为 30% 以下。

[0056] 此外，本发明的热塑性弹性体的聚合物的玻璃化温度 (T<sub>g</sub>) 优选小于 20°C。在具有 2 个以上的 T<sub>g</sub> 的聚合物的情况下，至少 1 个 T<sub>g</sub> 优选小于 20°C。

[0057] 作为热塑性弹性体，可以举出氯代聚乙烯系热塑性弹性体、间规 -1,2- 聚丁二烯、单纯混合型烯烃系热塑性弹性体、聚合型烯烃系热塑性弹性体、交联型烯烃系热塑性弹性体、聚氯乙烯系热塑性弹性体、聚氨酯系热塑性弹性体、聚酯系热塑性弹性体、聚酰胺系热塑性弹性体、氟系热塑性弹性体、苯乙烯 - 共轭二烯系嵌段共聚物、氢化苯乙烯系热塑性弹性体等。

[0058] 它们当中，作为热塑性弹性体，可以优选举出苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物。

[0059] 以下，对共轭二烯烃树脂、聚氨酯树脂、及缩醛树脂进行说明。

[0060] （共轭二烯烃树脂）

[0061] 作为共轭二烯烃树脂，可以举出以聚异戊二烯、1,2- 聚丁二烯、1,4- 聚丁二烯、丁二烯 / 丙烯腈及二烯 / 苯乙烯热塑性 - 弹性体嵌段共聚物为首的共轭二烯烃的天然或合成聚合物。在某个实施方式中，是 A-B-A 型的嵌段共聚物的弹性体嵌段共聚物，A 表示非弹性体嵌段，B 表示弹性体嵌段。非弹性体嵌段 A 例如可以设为聚苯乙烯等乙烯基聚合物。作

为弹性体嵌段 B,可以例示出聚丁二烯及聚异戊二烯。特别优选丁二烯与苯乙烯的共聚物、异戊二烯与苯乙烯的共聚物、苯乙烯-二烯-苯乙烯三嵌段共聚物等弹性体材料。粘合剂可以采用水性、半水性、在水或有机溶剂清洗溶液中可溶、溶胀或分散性的物质。总之,适合于清洗显影的弹性体粘合剂也适用于光聚合性层的未聚合区域在加热时软化、熔融或流动的热处理。

[0062] (聚氨酯树脂)

[0063] 本发明中所用的树脂组合物更优选作为粘合剂聚合物含有聚氨酯树脂。

[0064] 聚氨酯树脂优选为作为以下式 (1) 表示的二醇化合物的至少 1 种与以下式 (2) 表示的二异氰酸酯化合物的至少 1 种的反应产物的、具有氨基甲酸酯键的树脂。为了获得聚氨酯树脂,可以使用公知的借助聚加成的合成方法。例如,可以举出日本特开 2011-136430 号公报的实施例 1 ~ 7 中记载的合成方法。

[0065]  $\text{HO-X}^0\text{-OH}$  (1)

[0066]  $\text{OCN-Y}^0\text{-NCO}$  (2)

[0067] 式 (1) 及式 (2) 中,  $\text{X}^0$  及  $\text{Y}^0$  各自独立地表示 2 价的有机基。

[0068] 以下,对上述二醇化合物、及二异氰酸酯化合物进行说明。

[0069] - 二醇化合物 -

[0070] 本发明中,作为二醇化合物,可以优选举出下述的直链脂肪族二醇、支链脂肪族二醇、及环式脂肪族二醇。

[0071] 作为直链脂肪族二醇,例如可以举出 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,16-十六烷二醇、1,20-二十烷二醇等碳数 2 ~ 50 的直链脂肪族二醇等。

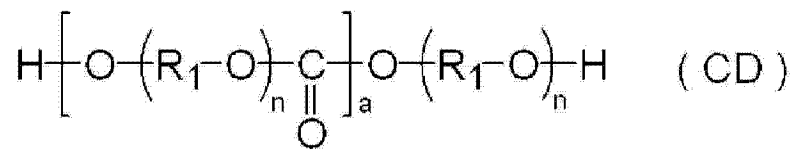
[0072] 作为支链脂肪族二醇,例如可以举出 2-甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、新戊二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2,2-二丁基-1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、2-乙基-1,4-丁二醇、2-异丙基-1,4-丁二醇、2,3-二甲基-1,4-丁二醇、2,3-二乙基-1,4-丁二醇、3,3-二甲基-1,2-丁二醇、频那醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、2,3-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,5-戊二醇、3-乙基-1,5-戊二醇、2-异丙基-1,5-戊二醇、3-异丙基-1,5-戊二醇、2,4-二甲基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、2,3-二甲基-1,5-戊二醇、2,2,3-三甲基-1,3-戊二醇、1,2-己二醇、1,3-己二醇、1,4-己二醇、2,5-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-异丙基-1,6-己二醇、2,4-二乙基-1,6-己二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、2-乙基-1,8-辛二醇、2,6-二甲基-1,8-辛二醇、1,2-癸二醇、8,13-二甲基-1,20-二十烷二醇等碳数 2 ~ 30 的支链脂肪族二醇等。

[0073] 作为环式的脂肪族二醇,例如可以举出 1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、间二甲苯- $\alpha, \alpha'$ -二醇、对二甲苯- $\alpha, \alpha'$ -二醇、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、二聚物二醇等碳数 2 ~ 30 的环式的脂肪族二醇等。

[0074] 其中,本发明中,作为二醇化合物,优选以下述式 (CD) 表示的聚碳酸酯二醇化合物。

[0075] [化 1]

[0076]



[0077] 式 (CD) 中,  $\text{R}_1$ 各自独立地表示可以在碳骨架中含有氧原子等(选自氮原子、硫原子及氧原子中的至少 1 种原子)的、碳数 2 ~ 50 的直链、支链、和 / 或环式的 2 价的烃基,  $\text{R}_1$ 既可以是单一成分也可以由多个成分构成。n 优选为 1 ~ 500 的整数, a 优选为 1 以上的整数。

[0078] 其中,  $\text{R}_1$ 优选为碳数 2 ~ 6 的 2 价的亚烷基, 更优选为二亚甲基、三亚甲基、四亚甲基或六亚甲基, n 优选为 1 ~ 5。

[0079]  $\text{R}_1$ 中, “烃基”是饱和或不饱和的烃基。

[0080]  $\text{R}_1$ 中, 所谓“碳骨架”, 是指构成烃基的碳数 3 ~ 50 的结构部分, 所谓“也可以在碳骨架中含有氧原子等”, 是指也可以是在主链或侧链的碳 - 碳键间插入了氧原子等的结构。另外, 也可以是具有与主链或侧链的碳原子键合的氧原子等的取代基。本发明中, 所谓“主链”, 表示构成低聚物或聚合物的高分子化合物的分子中相对最长的键合链, 所谓“侧链”, 表示从主链中分支的碳链。

[0081] 式 (CD) 的聚碳酸酯二醇中的  $\text{R}_1$ 可以优选从作为合成聚碳酸酯二醇的原料优选使用的二醇化合物导入。

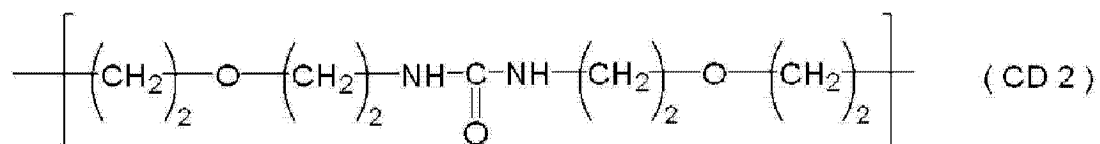
[0082] 作为上述二醇化合物, 优选举出前述的直链脂肪族二醇、支链脂肪族二醇、及环式脂肪族二醇。

[0083] 另外, 对于为了作为  $\text{R}_1$ 导入包含选自氮原子、硫原子及氧原子中的至少 1 种原子的烃基而优选使用的多元醇, 优选举出二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙三醇、1, 2, 6- 己三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二羟基丙酮、1, 4 : 3, 6- 二脱水葡萄糖醇、二乙醇胺、N- 甲基二乙醇胺、二羟基乙基乙酰胺、2, 2' - 二硫代二乙醇、2, 5- 二羟基 - 1, 4- 二噻烷等。

[0084] 对于作为上述包含选自氮原子、硫原子及氧原子中的至少 1 种原子的烃基的  $\text{R}_1$ , 从耐溶剂性的观点考虑, 优选  $\text{R}_1$ 包含至少一个醚键, 从耐溶剂性及耐久性的观点考虑, 更优选  $\text{R}_1$ 为来自于二甘醇的基团(以  $-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ 表示的基团)。作为  $\text{R}_1$ , 优选举出以下述式 (CD2) 表示的基团等。

[0085] [化 2]

[0086]



[0087] 聚碳酸酯二醇例如可以利用像日本特公平 5-29648 号公报中记载的那样以往公知的方法来制造, 具体而言, 可以利用二醇与碳酸酯的酯交换反应制造。

[0088] 作为聚碳酸酯二醇的市售品, 例如可以举出商品名“PLACCEL CD205PL”、商品名“PLACCEL CD210PL”、商品名“PLACCEL CD220PL”(以上为 Daicel 化学工业(株)制)、“PCDL T5652”、“PCDL L4672”(以上为旭化成(株)制)、“UM-CARB90(1/1)”(宇部兴产(株)制)



等。

[0089] 本发明中,聚碳酸酯二醇可以根据目的使用 1 种或并用 2 种以上,然而优选使用 1 种聚碳酸酯二醇。

[0090] 这些聚碳酸酯二醇的重均分子量优选为 1,000 ~ 200,000 的范围内,优选为 1,500 ~ 10,000 的范围内,进一步优选为 2,000 ~ 8,000 的范围内。

[0091] 通过使以式 (2) 表示的二异氰酸酯化合物的异氰酰基与这些聚碳酸酯二醇的羟基进行聚加成反应,就可以得到具有碳酸酯键的聚氨酯树脂。

[0092] - 二异氰酸酯化合物 -

[0093] 下面,对以式 (2) 表示的二异氰酸酯化合物进行说明。

[0094] 上述式 (2) 中, Y<sup>0</sup> 优选为可以具有取代基的 2 价的脂肪族或芳香族烃基。根据需要, Y<sup>0</sup> 可以具有不与异氰酰基反应的其他的官能团,例如酯键、氨基甲酸酯键、酰胺键、脲键。

[0095] 作为二异氰酸酯化合物,可以例示出脂肪族二异氰酸酯化合物、脂环式二异氰酸酯化合物、芳香脂肪族二异氰酸酯化合物及芳香族二异氰酸酯化合物。

[0096] 作为脂肪族二异氰酸酯化合物,可以举出 1,3- 三亚甲基二异氰酸酯、1,4- 四亚甲基二异氰酸酯、1,3- 五亚甲基二异氰酸酯、1,5- 五亚甲基二异氰酸酯、1,6- 六亚甲基二异氰酸酯、1,2- 亚丙基二异氰酸酯、1,2- 亚丁基二异氰酸酯、2,3- 亚丁基二异氰酸酯、1,3- 亚丁基二异氰酸酯、2- 甲基 -1,5- 五亚甲基二异氰酸酯、3- 甲基 -1,5- 五亚甲基二异氰酸酯、2,4,4- 三甲基 -1,6- 六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4- 三甲基 -1,6- 六亚甲基二异氰酸酯、2,6- 二异氰酸酯甲基己酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等。

[0097] 作为脂环式二异氰酸酯化合物,可以举出 1,3- 环戊烷二异氰酸酯、1,4- 环己烷二异氰酸酯、1,3- 环己烷二异氰酸酯、3- 异氰酰基甲基 -3,5,5- 三甲基环己基异氰酸酯、4,4'- 亚甲基双(环己基异氰酸酯)、甲基 -2,4- 环己烷二异氰酸酯、甲基 -2,6- 环己烷二异氰酸酯、1,3- 双(异氰酰基甲基)环己烷、1,4- 双(异氰酰基甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯等。

[0098] 作为芳香脂肪族二异氰酸酯化合物,可以举出间亚二甲苯二异氰酸酯、对亚二甲苯二异氰酸酯、 $\omega, \omega'$ - 二异氰酸酯 -1,4- 二乙基苯、1,3- 双(1- 异氰酰基 -1- 甲基乙基)苯、1,4- 双(1- 异氰酰基 -1- 甲基乙基)苯、1,3- 双( $\alpha, \alpha$ - 二甲基异氰酰基甲基)苯等。

[0099] 作为芳香族二异氰酸酯化合物没有特别限制,然而可以举出间苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、2,4- 甲苯二异氰酸酯、2,6- 甲苯二异氰酸酯、萘 -1,4- 二异氰酸酯、1,5- 萘二异氰酸酯、4,4'- 二苯基二异氰酸酯、4,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'- 二苯基醚二异氰酸酯、2- 硝基二苯基 -4,4'- 二异氰酸酯、2,2'- 二苯基丙烷 -4,4'- 二异氰酸酯、3,3'- 二甲基二苯基甲烷 -4,4'- 二异氰酸酯、4,4'- 二苯基丙烷二异氰酸酯、3,3'- 二甲氧基二苯基 -4,4'- 二异氰酸酯等。

[0100] 它们当中,更优选举出 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯、1,3- 双(异氰酰基甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'- 亚甲基双(环己基异氰酸酯)、2,4- 甲苯二异氰酸酯。

[0101] 本发明中所用的聚氨酯树脂优选在聚合物主链的末端或侧链中具有烯属不饱和基。主链的末端的烯属不饱和基也可以仅在一方的末端具有,然而优选在两个末端具有。

[0102] 作为烯属不饱和基的例子,可以举出丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丙烯酰胺基、甲基

丙烯酰胺基、邻苯二甲酰亚胺基等以不饱和羧酸作为原料的基团及苯乙烯基、乙烯基、烯丙基等自由基聚合性基。其中,优选丙烯酰基、甲基丙烯酰基。

[0103] 对于向聚氨酯树脂的主链末端导入烯属不饱和基的方法,可以在聚氨酯树脂的合成中所用的聚加成反应中,使所得的聚氨酯树脂的主链末端中残存羟基或异氰酰基,通过使之与具有与上述羟基或异氰酰基反应的官能团及烯属不饱和基的化合物反应而合成。作为具有此种官能团的化合物,更优选相对于末端的羟基具有异氰酰基的化合物、或相对于末端的异氰酰基具有羟基的化合物。

[0104] 作为具有与聚氨酯树脂的主链末端的羟基反应的官能团及烯属不饱和基的化合物的具体例,作为市售品,可以举出 2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯 (Karenz MOI (注册商标))、2-丙烯酰氧基乙基异氰酸酯 (Karenz AOI (注册商标))、1,1-(二丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯 (Karenz BEI (注册商标))(以上为昭和电工(株)制)等。

[0105] 作为具有与聚氨酯树脂的主链末端的异氰酰基反应的官能团及烯属不饱和基的化合物的具体例,可以举出丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯、甲基丙烯酸 2-羟基丙酯等。

[0106] 向聚氨酯树脂的侧链中导入烯属不饱和基的方法例如可以举出如下的方法,即,在聚氨酯树脂的合成中所用的聚加成反应中,在作为原料使用的二醇化合物或二异氰酸酯化合物中使用预先具有烯属不饱和基的化合物。另外,还可以举出如下的方法等,即,在利用具有羧基、羟基、氨基等反应性基团的原材料单体得到聚氨酯树脂后,使之与具有与其侧链中具有上述羧基、羟基、氨基等反应性基团反应的、环氧基、异氰酰基等官能团和烯属不饱和基的化合物反应,向侧链中导入烯属不饱和基。

[0107] 本发明中所用的聚氨酯树脂也可以含有如下的有机基,即,除了氨基甲酸酯键以外,作为官能团还包含选自醚键、酰胺键、脲键、酯键、缩二脲键及脲基甲酸酯键中的至少一种键。

[0108] (缩醛树脂)

[0109] 本发明中所用的树脂组合物优选作为粘合剂聚合物含有缩醛树脂。作为缩醛树脂,优选聚乙烯醇缩醛及其衍生物。

[0110] 本说明书中,以下也将聚乙烯醇缩醛及其衍生物简称为聚乙烯醇缩醛衍生物。即,本说明书中的聚乙烯醇缩醛衍生物以包含聚乙烯醇缩醛及其衍生物的概念使用,表示通过对将聚乙酸乙烯酯皂化而得的聚乙烯醇进行环状缩醛化而得的化合物的总称。

[0111] 聚乙烯醇缩醛衍生物中的缩醛含量(将原料的乙酸乙烯酯单体的总摩尔数设为 100%,是被缩醛化的乙烯醇单元的摩尔%)优选为 30~90%,更优选为 50~85%,特别优选为 55~78%。

[0112] 作为聚乙烯醇缩醛衍生物中的乙烯醇单元,相对于原料的乙酸乙烯酯单体的总摩尔数,优选为 10~70 摩尔%,更优选为 15~50 摩尔%,特别优选为 22~45 摩尔%。

[0113] 另外,聚乙烯醇缩醛衍生物也可以作为其他的成分具有乙酸乙烯酯单元,作为其含量优选为 0.01~20 摩尔%,更优选为 0.1~10 摩尔%。聚乙烯醇缩醛衍生物也可以还具有其他的共聚单元。

[0114] 作为聚乙烯醇缩醛衍生物,可以举出聚乙烯醇缩丁醛衍生物、聚乙烯醇缩丙醛衍生物、聚乙烯醇缩乙醛衍生物、聚乙烯醇缩甲醛衍生物等,其中特别优选聚乙烯醇缩丁醛衍

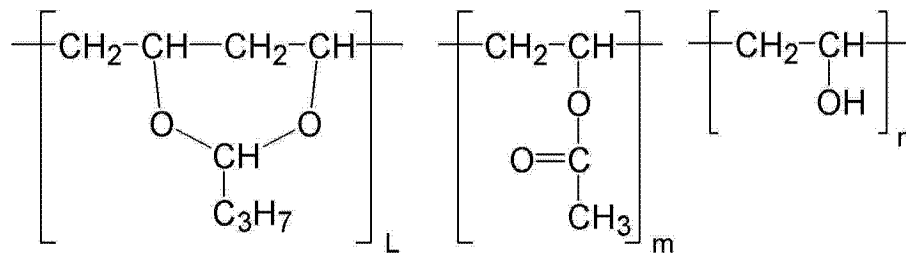
生物（以下也称作“PVB 衍生物”。）。而且，在这些记载中也是，例如，所谓聚乙烯醇缩丁醛衍生物，在本说明书中，是以包含聚乙烯醇缩丁醛及其衍生物的意思使用，对于其他的聚乙烯醇缩醛衍生物类也相同。

[0115] 以下，作为聚乙烯醇缩醛衍生物的特别优选的例子，举出聚乙烯醇缩丁醛衍生物进行说明，然而并不限于此。

[0116] 聚乙烯醇缩丁醛衍生物的结构的一例如下所示，是以任意的比例包含这些的各构成单元而构成，而 L 优选为 50 摩尔%以上。

[0117] [化 3]

[0118]



[0119] 式中，L、m、及 n 表示各个构成单元的摩尔含有率（%）。

[0120] 作为 PVB 衍生物，也可以作为市售品获得，作为其优选的具体例，从醇溶解性（特别是乙醇）的观点考虑，优选积水化学工业（株）制的“S-REC B”系列、“S-REC K(KS)”系列、电气化学工业（株）制的“DENKA BUTYRAL”，从醇溶解性（特别是乙醇）的观点考虑，更优选积水化学工业（株）制的“S-REC B”系列、电气化学工业（株）制的“DENKA BUTYRAL”。

[0121] 将它们当中特别优选的市售品与上述式中的 L、m、及 n 的值和分子量一起表示如下。积水化学工业（株）制的“S-REC B”系列中，可以举出“BL-1”（L = 61、m = 3、n = 36、重均分子量 1.9 万）、“BL-1H”（L = 67、m = 3、n = 30、重均分子量 2.0 万）、“BL-2”（L = 61、m = 3、n = 36、重均分子量约 2.7 万）、“BL-5”（L = 75、m = 4、n = 21、重均分子量 3.2 万）、“BL-S”（L = 74、m = 4、n = 22、重均分子量 2.3 万）、“BM-S”（L = 73、m = 5、n = 22、重均分子量 5.3 万）、“BH-S”（L = 73、m = 5、n = 22、重均分子量 6.6 万），另外，电气化学工业（株）制的“DENKA BUTYRAL”系列中，可以举出“#3000-1”（L = 71、m = 1、n = 28、重均分子量 7.4 万）、“#3000-2”（L = 71、m = 1、n = 28、重均分子量 9.0 万）、“#3000-4”（L = 71、m = 1、n = 28、重均分子量 11.7 万）、“#4000-2”（L = 71、m = 1、n = 28、重均分子量 15.2 万）、“#6000-C”（L = 64、m = 1、n = 35、重均分子量 30.8 万）、“#6000-EP”（L = 56、m = 15、n = 29、重均分子量 38.1 万）、“#6000-CS”（L = 74、m = 1、n = 25、重均分子量 32.2 万）、“#6000-AS”（L = 73、m = 1、n = 26、重均分子量 24.2 万），另外，（株）Kuraray 制的“MOWITAL”系列中，可以举出“B60H”（L = 71、m = 1、n = 28、重均分子量 14.0 万）、“B60HH”（L = 80、m = 1、n = 19、重均分子量 19 万）、“B30HH”（L = 80、m = 1、n = 19、重均分子量 13 万）。

[0122] 在使用 PVB 衍生物将凸版形成层制膜时，从膜表面的平滑性的观点考虑，优选浇注溶解于溶剂中的溶液并使之干燥的方法。

[0123] 对于上述片状树脂及上述圆筒状树脂中的粘合剂聚合物的含量，相对于除去溶剂等挥发成分的固体成分全部质量，优选为 2 ~ 95 质量%，更优选为 30 ~ 80 质量%。

[0124] 另外，对于本发明中所用的树脂组合物中的粘合剂聚合物的含量，相对于除去溶

剂等挥发成分的固体成分全部质量,优选为 2 ~ 95 质量%,更优选为 30 ~ 80 质量%。

[0125] 如果粘合剂聚合物的含量处于上述范围内,则柔版印刷原版的粘性优异。

[0126] (热熔接粒子)

[0127] 上述片状树脂及上述圆筒状树脂优选含有热熔接粒子。

[0128] 本发明中所用的树脂组合物优选含有热熔接粒子。

[0129] 热熔接粒子的平均粒径优选为 45 ~ 1,000nm,更优选为 45 ~ 500nm,进一步优选为 45 ~ 300nm,特别优选为 45 ~ 100nm,最优选为 48 ~ 52nm。

[0130] 本说明书中,粒径被定义为利用光子相关光谱分析 (Photon Correlation Spectrometry) 测定的粒子直径,所述光子相关光谱分析也作为准弹性 (Quasi-Elastic) 或动力学的光散射 (Dynamic Light-Scattering) 为人所知。该方法是用于测定粒径的便利的方法,所测定的粒径的值与 2000 年 5 月 15 日的 Technical Note-002B 中的 Calibration of Spherical Particles by Light Scattering(借助光散射的球形粒径的校准)中由 Stanley D. Duke 等公开的(根据在 1/3/2000 在 Particulate Science and Technology 7, p. 223-228(1989) 中发表的论文修订)利用透射型电子显微镜 (TEM) 测定的粒径十分一致。

[0131] 对于上述片状树脂及上述圆筒状树脂中的热熔接粒子的含量,相对于固体成分全部质量,优选为 1 ~ 30 质量%,更优选为 1 ~ 15 质量%,进一步优选为 5 ~ 10 质量%。

[0132] 另外,对于存在于树脂组合物中的热熔接粒子的量,相对于固体成分全部质量,优选为 1 ~ 30 质量%,更优选为 1 ~ 15 质量%,进一步优选为 5 ~ 10 质量%。

[0133] 热熔接粒子优选为聚乙烯、聚氯乙烯、聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸乙酯、聚偏二氯乙烯、聚(甲基)丙烯腈、聚乙烯基吡啶、聚苯乙烯或它们的共聚物,更优选为含有聚苯乙烯或其衍生物、聚苯乙烯及聚(甲基)丙烯腈或它们的衍生物的混合物、或者含有聚苯乙烯及聚(甲基)丙烯腈或它们的衍生物的共聚物。后者的共聚物优选含有至少 50 质量%的聚苯乙烯,更优选含有至少 65 质量%的聚苯乙烯。

[0134] 为了获得对印刷版清洗剂中所使用的烃之类的有机化学药品的充分的抵抗性,热熔接粒子优选含有至少 5 质量%的、欧州专利第 1,219,416 号说明书中记载的那样的含有氮原子的单体单元,更优选含有至少 30 质量%的来自于(甲基)丙烯腈的单体单元那样的含有氮原子的单体单元。

[0135] 它们当中,作为热熔接粒子的材质,特别优选为苯乙烯-丙烯腈共聚物。另外,苯乙烯-丙烯腈共聚物的共聚比优选为 1 : 1 ~ 5 : 1(苯乙烯:丙烯腈)的质量比。

[0136] 作为热熔接粒子的材质使用的树脂的重均分子量优选为 5,000 ~ 1,000,000。

[0137] (溶剂)

[0138] 上述片状树脂及上述圆筒状树脂优选含有溶剂,在上述收缩工序中,在进行由溶剂的除去引起的收缩的情况下,特别优选含有溶剂。

[0139] 本发明的树脂组合物优选含有溶剂,在上述收缩工序中,在进行由溶剂的除去引起的收缩的情况下,特别优选含有溶剂。

[0140] 作为溶剂,优选使用有机溶剂。

[0141] 非质子性有机溶剂的优选的具体例可以举出乙腈、四氢呋喃、二噁烷、甲苯、丙二醇单甲醚乙酸酯、甲乙酮、丙酮、甲基异丁基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜。

[0142] 质子性有机溶剂的优选的具体例可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、乙二醇、二甘醇、1,3-丙二醇。

[0143] 它们当中,作为溶剂,可以特别优选地例示出丙二醇单甲醚乙酸酯。

[0144] 对于上述圆筒状树脂中的溶剂的含量相对于全部固体分量,优选为 1~30 质量%,更优选为 1~20 质量%,进一步优选为 3~10 质量%。如果是上述方式,则圆筒状树脂的处置容易,另外,在上述收缩工序中,在进行由溶剂的除去引起的收缩的情况下,厚度精度更加优异。

[0145] 另外,上述片状树脂中的溶剂的含量既可以与上述圆筒状树脂中的溶剂的含量相同,也可以不同。例如,本发明的圆筒状印刷原版的制造方法也可以在上述准备工序与上述收缩工序之间,包含将溶剂部分除去的工序、或将片状树脂热交联的工序,在进行这些工序的情况下,片状树脂中所含的溶剂的量减少。

[0146] 对于上述片状树脂中的溶剂的含量,相对于全部固体分量,优选为 1~50 质量%,更优选为 1~30 质量%,进一步优选为 3~20 质量%,特别优选为 3~10 质量%。

[0147] 对于上述树脂组合物中的溶剂的含量,相对于全部固体分量,优选为 1~50 质量%,更优选为 1~30 质量%,进一步优选为 3~20 质量%。

[0148] (交联剂)

[0149] 从形成交联结构、获得适于印刷版的物性的观点考虑,上述片状树脂及上述圆筒状树脂优选含有交联剂。

[0150] 另外,本发明中,从形成交联结构、获得适于作为印刷版的物性的观点考虑,树脂组合物优选含有交联剂。

[0151] 可以在本发明中使用的交联剂只要是可以利用由热引起的化学反应(自由基聚合反应、或以酸·碱作为引发种的交联反应等)高分子化而使凸版形成层固化的物质,就可以没有特别限定地使用。特别是优选使用(1)具有烯属不饱和基的化合物(以下也称作“聚合性化合物”或“烯属不饱和化合物”。)、(2)具有 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ ( $\text{R}^1\sim\text{R}^3$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子、或一价的有机基。其中, $\text{R}^1\sim\text{R}^3$ 当中的至少 1 个是烷基、芳基、烷氧基、羟基、或卤素原子。)的交联剂等。

[0152] 这些化合物既可以通过与上述粘合剂反应而在凸版形成层中形成交联结构,也可以通过在这些化合物之间反应而形成交联结构,还可以利用它们双方的反应形成交联结构。

[0153] 这些交联剂的分子量没有特别限定,然而优选为 50~3,000,更优选为 70~2,500,进一步优选为 100~2,000。

[0154] 本发明中所用的树脂组合物中,对于交联剂的总含量,从交联膜的柔软性及脆性的观点考虑,相对于树脂组合物中的固体成分全部质量,优选为 10~60 质量%的范围,更优选为 15~45 质量%的范围。

[0155] 对于上述片状树脂及上述圆筒状树脂中的交联剂的总含量,从交联膜的柔软性及脆性的观点考虑,相对于树脂组合物中的固体成分全部质量,优选为 10~60 质量%的范围,更优选为 15~45 质量%的范围。

[0156] 另外,本发明中所用的树脂组合物中,对于交联剂的总含量,从交联膜的柔软性及脆性的观点考虑,相对于树脂组合物中的固体成分全部质量,优选为 10~60 质量%的范

围,更优选为 15 ~ 45 质量%的范围。

[0157] - 烯属不饱和化合物 -

[0158] 上述片状树脂及上述圆筒状树脂为了利用体积收缩进行上述收缩工序的收缩,优选含有烯属不饱和化合物,更优选含有烯属不饱和化合物、及后述的自由基聚合引发剂。

[0159] 另外,本发明中所用的树脂组合物为了利用体积收缩进行上述收缩工序的收缩,优选含有烯属不饱和化合物,更优选含有烯属不饱和化合物、及后述的自由基聚合引发剂。

[0160] 而且,本发明中的所谓“聚合性化合物”,是指具有至少 1 个烯属不饱和基的化合物。作为烯属不饱和基,没有特别限定,然而优选使用(甲基)丙烯酰基、乙烯基、烯丙基等,特别优选使用(甲基)丙烯酰基。

[0161] 作为仅具有 1 个烯属不饱和基的单官能聚合性化合物,可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸等不饱和羧酸类及它们的盐、具有烯属不饱和基的酸酐类、(甲基)丙烯酸酯类、(甲基)丙烯酰胺类、(甲基)丙烯腈类、苯乙烯类、以及各种不饱和聚酯树脂、不饱和聚醚树脂、不饱和聚酰胺树脂、不饱和聚氨酯树脂等聚合性化合物。

[0162] 此外,作为单官能聚合性化合物,优选使用(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、卡必醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、环氧(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸衍生物、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺等 N-乙烯基化合物类、烯丙基缩水甘油醚、邻苯二甲酸二烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯等烯丙基化合物的衍生物。

[0163] 作为多官能聚合性化合物,可以举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二衣康酸酯、季戊四醇二巴豆酸酯、山梨醇四马来酸酯、亚甲基双甲基丙烯酰胺、1,6-六亚甲基双(甲基)丙烯酰胺等多元醇化合物或多元胺化合物与不饱和羧酸的酯化合物或酰胺化合物、日本特开昭 51-37193 号公报中记载的那样的氨基甲酸酯丙烯酸酯类、日本特开昭 48-64183 号、日本特公昭 49-43191 号、日本特公昭 52-30490 号的各公报中记载的那样的聚酯丙烯酸酯类、及使环氧树脂与(甲基)丙烯酸反应而得的环氧丙烯酸酯类等多官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。此外,还可以使用日本粘接协会志 Vol. 20、No. 7、300 ~ 308 页(1984 年);山下晋三编、《交联剂手册》、(1981 年、(株)大成社);加藤清视编、《UV·EB 固化手册(原料篇)》(1985 年、高分子刊行会);RadTech 研究会编、《UV·EB 固化技术的应用和市场》、79 页、(1989 年、(株)CMC 出版);泷山荣一郎著、“聚酯树脂手册”、(1988 年、(株)日刊工业新闻社)等中记载的市售品或业界公知的自由基聚合性或交联性的单体、低聚物。

[0164] 作为烯属不饱和化合物,从更多地形成交联结构、或仅利用交联剂也形成交联结构的观点考虑,优选含有多官能烯属不饱和化合物。

[0165] 对于上述片状树脂及上述圆筒状树脂中的烯属不饱和化合物的总含量,从交联膜的柔软性及脆性的观点考虑,相对于固体成分全部质量,优选为 10 ~ 60 质量%的范围,更优选为 15 ~ 45 质量%的范围。

[0166] 另外,在本发明中所用的树脂组合物中,对于烯属不饱和化合物的总含量,从交联膜的柔软性及脆性的观点考虑,相对于树脂组合物中的固体成分全部质量,优选为 10 ~ 60

质量%的范围,更优选为 15 ~ 45 质量%的范围。

[0167] 在将聚合性化合物作为交联剂使用的情况下,作为粘合剂聚合物,优选使用在分子内具有烯属不饱和基的聚合物,也可以使用其他的粘合剂聚合物。

[0168] - 具有  $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  的交联剂 -

[0169] 作为可以在本发明中使用的交联剂,优选举出作为交联性基至少具有  $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  的交联剂,更优选具有具有 2 个以上的  $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  的交联剂。

[0170]  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  各自独立地表示氢原子、卤素原子、或一价的有机基。其中,  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  当中的至少 1 个是烷基、烷氧基、羟基、或卤素原子。

[0171]  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  当中的至少 2 个优选为烷氧基或卤素原子,特别优选  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  各自独立地为烷氧基或卤素原子。另外,从化合物的处置容易度的观点考虑,优选  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  当中的至少 2 个为烷氧基。

[0172] 作为上述  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  中的烷氧基,从冲洗性和耐印刷性的观点考虑,优选为碳数 1 ~ 30 的烷氧基,更优选为碳数 1 ~ 15 的烷氧基,进一步优选为碳数 1 ~ 5 的烷氧基。

[0173] 另外,作为上述  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  中的卤素原子,可以举出 F 原子、Cl 原子、Br 原子、I 原子,从合成的容易度及稳定性的观点考虑,优选举出 Cl 原子及 Br 原子,更优选举出 Cl 原子。

[0174] 它们当中,优选  $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  全部为甲氧基或乙氧基。

[0175] 也优选使用具有 2 个以上的  $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  的交联剂。优选使用具有 2 ~ 6 个  $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  的交联剂。作为将具有 2 个以上的  $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  的交联剂中的 2 个以上的  $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  连结的基团,可以举出二价以上的有机基,从雕刻灵敏度高的观点考虑,优选为含有杂原子 (N、S、O) 的二价以上的有机基,更优选为含有 S 原子的二价以上的有机基。

[0176] 作为至少具有  $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  的交联剂,适合为如下的化合物,即,在分子内具有 2 个在 Si 原子上键合有甲氧基或乙氧基的基团,并且这些 Si 原子夹隔着包含杂原子、特别优选包含 S 原子的亚烷基而键合。

[0177] 作为具有  $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  的交联剂,可以举出乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-( $\beta$ -氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氯丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -脲基丙基三乙氧基硅烷等。

[0178] 作为可以在本发明中使用的具有  $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  的交联剂的具体例,还可以举出日本特开 2011-136455 号公报的 0073 ~ 0084 段中记载的化合物。

[0179] 对于上述片状树脂及上述圆筒状树脂中的烯属不饱和化合物的总含量,从交联膜的柔软性及脆性的观点考虑,相对于固体成分全部质量,优选为 10 ~ 60 质量%的范围,更优选为 15 ~ 45 质量%的范围。

[0180] 另外,在本发明中所用的树脂组合物中,对于具有  $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  的交联剂的含量,从交

联膜的柔软性及脆性的观点考虑,相对于树脂组合物中的固体成分全部质量,优选为 10 ~ 60 质量%的范围,更优选为 15 ~ 45 质量%的范围。

[0181] 在将具有  $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  的化合物作为交联剂使用的情况下,优选使用具有能够与之反应的官能团、例如羟基等的粘合剂聚合物(前述的聚乙烯醇缩醛衍生物等),然而也可以使用其他的粘合剂聚合物。

[0182] (聚合引发剂)

[0183] 在上述片状树脂及上述圆筒状树脂中,在作为交联剂含有聚合性化合物的情况下,优选含有聚合引发剂,更优选含有自由基聚合引发剂。

[0184] 另外,在本发明中所用的树脂组合物中,在作为交联剂使用聚合性化合物的情况下,优选含有聚合引发剂,更优选含有自由基聚合引发剂。

[0185] 聚合引发剂可以没有限制地使用本领域技术人员间公知的物质。以下,对作为优选的聚合引发剂的自由基聚合引发剂进行详述,然而本发明并不受这些记述的限制。

[0186] 本发明中,作为优选的自由基聚合引发剂,可以举出(a)芳香族酮类、(b)鎇盐化合物、(c)有机过氧化物、(d)硫代化合物、(e)六芳基二咪唑化合物、(f)酮肟酯化合物、(g)硼酸酯化合物、(h)吡嗪鎇化合物、(i)金属茂化合物、(j)活性酯化合物、(k)具有碳卤键的化合物、(l)偶氮系化合物等。以下举出上述(a)~(l)的具体例,然而本发明并不限于它们。

[0187] 作为上述(a)芳香族酮类、(b)鎇盐化合物、(d)硫代化合物、(e)六芳基二咪唑化合物、(f)酮肟酯化合物、(g)硼酸酯化合物、(h)吡嗪鎇化合物、(i)金属茂化合物、(j)活性酯化合物、及(k)具有碳卤键的化合物,可以优选使用日本特开 2008-63554 号公报的 0074 ~ 0118 段中举出的化合物。

[0188] 作为聚合引发剂,可以大致上分为光聚合引发剂和热聚合引发剂。

[0189] 在应用于激光雕刻用柔版印刷原版的凸版形成层中时,从使得凸版边缘形状良好、以及耐印刷性提高的观点考虑,作为自由基聚合引发剂,更优选作为热聚合引发剂的(c)有机过氧化物及(l)偶氮系化合物。

[0190] 对于(c)有机过氧化物及(l)偶氮系化合物说明如下。

[0191] (c)有机过氧化物

[0192] 作为可以在本发明中使用的(c)有机过氧化物,优选 3,3',4,4'-四(叔丁基过氧化羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔戊基过氧化羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔己基过氧化羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔辛基过氧化羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(枯基过氧化羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(对异丙基枯基过氧化羰基)二苯甲酮、二过氧化间苯二甲酸二叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化-3-甲基苯甲酸叔丁酯、过氧化月桂酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧化新庚酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化乙酸叔丁酯等过氧化酯系、 $\alpha, \alpha'$ -二(叔丁基过氧化)二异丙基苯、叔丁基枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、叔丁基过氧化异丙基单碳酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己基单碳酸酯。

[0193] (l)偶氮系化合物

[0194] 作为可以在本发明中使用的(l)偶氮系化合物,可以优选举出 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二丙腈、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、



2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酰胺肟)、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺}、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]、2,2'-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺)、2,2'-偶氮双(N-环己基-2-甲基丙酰胺)、2,2'-偶氮双[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙酰胺]、2,2'-偶氮双(2,4,4-三甲基戊烷)等。

[0195] 本发明的聚合引发剂既可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0196] 对于上述片状树脂及上述圆筒状树脂中的聚合引发剂的含量,相对于固体成分全部质量,优选为0.01~10质量%,更优选为0.1~3质量%。

[0197] 另外,对于本发明中所用的树脂组合物中的聚合引发剂的含量,相对于树脂组合物中的固体成分全部质量,优选为0.01~10质量%,更优选为0.1~3质量%。

[0198] (交联促进剂)

[0199] 在上述片状树脂及上述圆筒状树脂中,在作为交联剂使用上述的“具有 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 的化合物”的情况下,为了促进其交联反应,优选含有交联促进剂(以下也称作“催化剂”)。

[0200] 另外,在本发明中所用的树脂组合物中,在作为交联剂使用上述的“具有 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 的化合物”的情况下,为了促进其交联反应,优选含有交联促进剂。

[0201] 可以在本发明中使用的交联促进剂只要是促进“具有 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 的化合物”的交联反应的化合物,就没有特别限制,然而可以使用(1)酸性催化剂或碱性催化剂、(2)金属络合物催化剂。

[0202] 作为交联促进剂,优选(1)酸性催化剂或碱性催化剂。另外,在羟基参与反应的情况下,从羟基的交联速度的观点考虑,特别优选碱性催化剂。

[0203] (1)酸性催化剂或碱性催化剂

[0204] 作为催化剂,直接使用酸性化合物或碱性化合物,或者使用溶解于水或有机溶剂等溶剂中的状态的物质(以下也分别称作酸性催化剂、碱性催化剂)。对于溶解于溶剂中的浓度没有特别限定,只要根据所用的酸性化合物或碱性化合物的特性、催化剂的所希望的含量等适当地选择即可。

[0205] 酸性催化剂或碱性催化剂的种类没有特别限定。具体而言,作为酸性催化剂,可以举出盐酸等卤化氢、硝酸、硫酸、亚硫酸、硫化氢、高氯酸、过氧化氢、碳酸、甲酸或乙酸等羧酸、将其以 $\text{RCOOH}$ 表示的结构式的R用其他元素或取代基取代了的取代羧酸、苯磺酸等磺酸、磷酸、杂多酸、无机固体酸等。作为碱性催化剂,可以举出氨水等氨性碱、乙胺或苯胺等胺类、碱金属氢氧化物、碱金属醇盐、碱土类氧化物、季铵盐化合物、季磷盐化合物等。从使硅烷化合物的缩合反应快速地进行观点考虑,优选甲磺酸、对甲苯磺酸、对甲苯磺酸吡啶鎓盐、磷酸、膦酸、乙酸、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、六亚甲基四胺,更优选甲磺酸、对甲苯磺酸、磷酸、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、六亚甲基四胺,进一步优选1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、磷酸。

[0206] (2)金属络合物催化剂

[0207] 可以在本发明中使用的金属络合物催化剂优选为由选自周期表的2、4、5及13族中的金属元素、和选自 $\beta$ -二酮、酮酯、羟基羧酸及其酯、氨基醇、以及烯醇性活性氢化合物中的氧代或含有羟基氧的化合物构成的金属络合物催化剂。

[0208] 此外,在构成金属元素当中,优选 Mg、Ca、Sr、Ba 等 2 族元素、Ti、Zr 等 4 族元素、V、Nb、Ta 等 5 族元素、及 Al、Ga 等 13 族元素,分别形成催化剂效果优异的络合物。其中,由 Zr、Al 及 Ti 得到的络合物(正钛酸乙酯等)优异,因此优选。

[0209] 本发明中,交联促进剂既可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。

[0210] 对于上述片状树脂及上述圆筒状树脂中的交联促进剂的含量,相对于固体成分全部质量,优选为 0.01 ~ 20 质量%,更优选为 0.1 ~ 15 质量%。

[0211] 另外,对于本发明中所用的树脂组合物中的交联促进剂的含量,相对于树脂组合物中的固体成分全部质量,优选为 0.01 ~ 20 质量%,更优选为 0.1 ~ 15 质量%。

[0212] (填充剂)

[0213] 上述片状树脂及上述圆筒状树脂优选含有填充剂。

[0214] 本发明中所用的树脂组合物优选含有填充剂。

[0215] 本发明的填充剂只要是不会在上述片状树脂、上述圆筒状树脂或树脂组合物中发生分子分散、以固体的状态分散的填充剂,就没有特别限定。

[0216] 作为可以在本发明中使用的填充剂,可以举出有机填充剂及无机填充剂,其中,由于还适于作为后述的光热转换剂发挥作用,因此特别优选炭黑。

[0217] 作为有机填充剂,可以举出低密度聚乙烯粒子、高密度聚乙烯粒子、聚苯乙烯粒子、各种有机颜料、微球、尿素-福尔马林填充剂、聚酯颗粒、纤维素填充剂、有机金属等。

[0218] 作为上述有机颜料,可以举出公知的有机颜料,可以使用靛蓝系颜料、喹吡啶酮系颜料、二噁嗪系颜料、异吡啶酮系颜料、喹啉酮系颜料、染色色淀颜料、吡嗪颜料、亚硝基颜料、硝基颜料、天然颜料、荧光颜料、炭黑等。另外,也可以含有无机颜料。

[0219] 它们当中,作为有机填充剂,特别优选炭黑。

[0220] 炭黑只要在树脂组合物中的分散稳定性等方面没有问题,即使是由 ASTM 分类的规格的产品以外,也可以使用着色用、橡胶用、干电池用等各种用途中通常使用的任何一种炭黑。

[0221] 此处所说的炭黑中,例如也包含炉法炭黑、热解炭黑、槽法炭黑、灯黑、乙炔黑等。

[0222] 本发明中,也可以使用具有较低的比表面积及较低的 DBP(邻苯二甲酸二丁酯)吸收的炭黑、及比表面积大的被微细化了的炭黑。

[0223] 作为合适的炭黑的市售品的例子,可以举出 PrintexU(注册商标)、PrintexA(注册商标)、或 Spezialschwarz4(注册商标)(都是 Degussa 公司制)、SEAST 600ISAF-LS(东海 Carbon(株)制)、旭 #70(N-300)(旭 Carbon(株)制)、科琴黑 EC600JD(Lion(株)制)等。

[0224] 对于此种炭黑的选择,例如可以参考“炭黑便览”炭黑协会编。

[0225] 另外,作为炭黑的平均一次粒径,优选为大于 20nm 且小于 80nm,更优选为大于 25nm 且小于 70nm。如果是上述范围,则可以抑制凝聚,分散性优异。

[0226] 作为无机填充剂,可以举出氧化铝、二氧化钛、氧化锆、高岭土、煅烧高岭土、滑石、叶蜡石、硅藻土、碳酸钙、氢氧化铝、氢氧化镁、氧化锌、立德粉、非晶质二氧化硅、胶态二氧化硅、煅烧石膏、二氧化硅、碳酸镁、氧化钛、氧化铝、碳酸钡、硫酸钡、云母等。

[0227] 它们当中,优选二氧化硅、或氧化铝,更优选二氧化硅,特别优选球状二氧化硅粒子。

[0228] 作为可以在本发明中使用的填充剂的形状,没有特别限制,然而可以举出球状、层状、纤维状、空心球的形状。它们当中,优选为球状、或层状,更优选为球状。

[0229] 可以在本发明中使用的填充剂的平均粒径(平均一次粒径)优选为 10nm 以上且 10  $\mu$ m 以下,更优选为 10nm 以上且 5  $\mu$ m 以下,特别优选为 50nm 以上且 3  $\mu$ m 以下。如果是上述范围,则树脂组合物的稳定性良好,另外,可以抑制雕刻后的粒状的膜脱落的发生,画质优异。

[0230] 作为可以在本发明中使用的球状二氧化硅粒子,可以优选例示出以下所示的市售品。而且,括号内的数值表示平均粒径。

[0231] 作为日本 Aerosil(株)制,可以例示出 AEROSILRM50(40nm)、R711(12nm)、R7200(12nm)、AEROSILOX50(40nm)、50(30nm)、90G(20nm)、130(16nm)、150(14nm)、200(12nm)、200CF(12nm)、300(7nm)、380(7nm)。

[0232] 作为 AGC Si-Tech(株)制,可以例示出 SUNSPHERE H-31(3  $\mu$ m)、H-51(5  $\mu$ m)、H-121(12  $\mu$ m)、H-201(20  $\mu$ m)、SUNSPHERE L-31(3  $\mu$ m)、L-51(5  $\mu$ m)、SUNSPHERE NP-30(4  $\mu$ m)、NP-100(10  $\mu$ m)、NP-200(20  $\mu$ m)。

[0233] 作为日产化学工业(株)制,可以例示出甲醇硅胶(10 ~ 20nm)、MA-ST-M(10 ~ 20nm)、IPA-ST(10 ~ 20nm)、EG-ST(10 ~ 20nm)、EG-ST-ZL(70 ~ 100nm)、NPC-ST(10 ~ 20nm)、DMAC-ST(10 ~ 20nm)、MEK-ST(10 ~ 20nm)、XBA-ST(10 ~ 20nm)、MIBK-ST(10 ~ 20nm)。

[0234] 另外,无机填充剂优选为多孔粒子、或无孔粒子。

[0235] 上述所谓多孔粒子,定义为在粒子中具有细孔容积为 0.1ml/g 以上的微小细孔的粒子、或具有微小的空隙的粒子。

[0236] 上述多孔粒子优选比表面积为 10m<sup>2</sup>/g 以上且 1,500m<sup>2</sup>/g 以下,平均细孔直径为 1nm 以上且 1,000nm 以下,细孔容积为 0.1ml/g 以上且 10ml/g 以下,吸油量为 10ml/100g 以上且 2,000ml/100g 以下。比表面积根据 -196℃ 的氮的吸附等温线基于 BET 式求出。另外,在细孔容积及平均细孔直径的测定中,优选使用氮吸附法。吸油量的测定可以利用 JIS-K5101 合适地进行。

[0237] 多孔粒子的数均粒径优选为 0.01  $\mu$ m 以上 10  $\mu$ m 以下,更优选为 0.5  $\mu$ m 以上 8  $\mu$ m 以下,进一步优选为 1  $\mu$ m 以上 5  $\mu$ m 以下。

[0238] 多孔粒子的形状没有特别限定,可以使用球状、扁平状、针状、无定形、或在表面具有突起的粒子等。

[0239] 另外,也可以使用粒子的内部为空洞的粒子、二氧化硅海绵等具有均匀的细孔直径的球状颗粒体等。虽然没有特别限定,然而例如可以举出多孔二氧化硅、中孔二氧化硅、二氧化硅-氧化锆多孔凝胶、多孔氧化铝、多孔玻璃等。另外,对于像层状粘土化合物那样在层间存在有数 nm 到数百 nm 的空隙的材料,无法定义细孔直径,因此在本实施方式中将存在于层间的空隙的间隔定义为细孔直径。

[0240] 此外也可以使用将多孔粒子的表面用硅烷偶联剂、钛偶联剂、其他的有机化合物被覆而进行表面改性处理、进一步亲水性化或疏水性化的粒子。这些多孔粒子可以选择 1 种或 2 种以上的粒子。

[0241] 上述所谓无孔粒子,定义为细孔容积小于 0.1ml/g 的粒子。无孔粒子的数均粒径

是以 1 次粒子作为对象的数均粒径,优选为 10nm 以上且 500nm 以下,更优选为 10nm 以上且 100nm 以下。

[0242] 对于上述片状树脂及上述圆筒状树脂中的填充剂的添加量,相对于全部固体分量(除去溶剂等挥发成分以外的量),优选为 0.5 ~ 20 质量%,更优选为 1 ~ 15 质量%,特别优选为 3 ~ 10 质量%。

[0243] 另外,对于本发明中所用的树脂组合物中的填充剂的添加量,相对于树脂组合物的全部固体分量,优选为 0.5 ~ 20 质量%,更优选为 1 ~ 15 质量%,特别优选为 3 ~ 10 质量%。

[0244] 另外,在使用聚合物等分散剂的情况下,优选填充剂与分散剂的总量落入上述的添加量的范围内。

[0245] (光热转换剂)

[0246] 上述片状树脂及上述圆筒状树脂优选含有光热转换剂。

[0247] 另外,本发明中所用的树脂组合物优选含有光热转换剂。

[0248] 光热转换剂被认为通过吸收激光器的光并发热而促进激光雕刻时的固化物的热分解。由此,优选选择吸收雕刻中所用的激光波长的光的光热转换剂。

[0249] 而且,前述的填充剂中的炭黑、各种颜料、染料也包含作为光热转换剂发挥作用的

材料。  
[0250] 在将本发明的圆筒状印刷原版以发出 700 ~ 1,300nm 的红外线的激光器(YAG 激光器、半导体激光器、光纤激光器、面发光激光器等)作为光源进行激光雕刻的情况下,作为光热转换剂,优选使用可以吸收 700 ~ 1,300nm 的波长的光的化合物。

[0251] 本发明中,作为可以吸收 700 ~ 1,300nm 的波长的光的光热转换剂,可以使用各种染料或颜料。

[0252] 作为可以吸收 700 ~ 1,300nm 的波长的光的光热转换剂当中的染料,可以利用市售的染料及例如《染料便览》(有机合成化学协会编著、昭和 45 年刊)等文献中记载的公知的染料。具体而言,可以举出在 700 ~ 1,300nm 具有极大吸收波长的染料,可以优选举出偶氮染料、金属络盐偶氮染料、吡唑啉酮偶氮染料、萘醌染料、蒽醌染料、酞菁染料、碳鎗染料、二亚铵化合物、醌亚胺染料、次甲基染料、花青染料、方酸鎗色素、吡喃鎗盐、金属硫醇盐络合物等染料。作为本发明中优选使用的染料,可以举出七甲川花青色素等花青系色素、五甲川氧醇色素等氧醇系色素、酞菁系色素及日本特开 2008-63554 号公报的段落 0124 ~ 0137 中记载的染料。

[0253] 作为本发明中使用的光热转换剂当中的颜料,可以利用市售的颜料及染料索引(C. I.) 便览、《最新颜料便览》(日本颜料技术协会编、1977 年刊)、《最新颜料应用技术》(CMC 出版、1986 年刊)、《印刷油墨技术》CMC 出版、1984 年刊)中记载的颜料。另外,作为颜料,可以例示出日本特开 2009-178869 号公报的 0122 ~ 0125 段中记载的颜料。

[0254] 这些颜料当中优选的颜料是炭黑。

[0255] 炭黑不仅具有作为前述的填充剂的功能,还具有作为可以吸收 700 ~ 1,300nm 的波长的光的光热转换剂的功能,优选用于本发明中。另外,作为炭黑,可以例示出日本特开 2009-178869 号公报的 0130 ~ 0134 段中记载的炭黑,另外,可以优选使用作为填充剂在前面叙述的炭黑。

[0256] 本发明中,光热转换剂既可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。

[0257] 上述片状树脂及上述圆筒状树脂中的光热转换剂的含量虽然根据其分子固有的分子吸光系数的大小而大不相同,然而优选为固体成分全部质量的 0.01 ~ 30 质量%,更优选为 0.05 ~ 20 质量%,特别优选为 0.1 ~ 10 质量%。

[0258] 另外,在本发明中所用的树脂组合物中,光热转换剂的含量虽然根据其分子固有的分子吸光系数的大小而大不相同,然而优选为树脂组合物中的固体成分全部质量的 0.01 ~ 30 质量%,更优选为 0.05 ~ 20 质量%,特别优选为 0.1 ~ 10 质量%。

[0259] (增塑剂)

[0260] 上述片状树脂及上述圆筒状树脂也可以含有增塑剂。

[0261] 另外,本发明的树脂组合物也可以含有增塑剂。

[0262] 增塑剂具有将利用上述片状树脂、上述圆筒状树脂、或树脂组合物形成的膜柔软化的作用,需要相对于粘合剂聚合物的相溶性好。

[0263] 作为增塑剂,例如优选使用邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸双十二酯、己二酸二丁氧基乙酯等、或聚乙二醇类、聚丙二醇(单醇型或二醇型)等。

[0264] 本发明的树脂组合物中的增塑剂既可以仅使用 1 种,也可以并用 2 种以上。

[0265] 对于上述片状树脂及上述圆筒状树脂中的增塑剂的含量,从保持柔软的膜物性的观点考虑,优选为全部固体成分量的 50 质量%以下,更优选为 30 质量%以下,进一步优选为 10 质量%以下,特别优选不添加。

[0266] 另外,对于本发明的树脂组合物中的增塑剂的含量,从保持柔软的膜物性的观点考虑,优选为全部固体成分量的 50 质量%以下,更优选为 30 质量%以下,进一步优选为 10 质量%以下,特别优选不添加。

[0267] (其他的添加剂)

[0268] 上述片状树脂及上述圆筒状树脂可以在不妨碍本发明的效果的范围内适当地配合各种添加剂。

[0269] 另外,在本发明中所用的树脂组合物中,可以在不妨碍本发明的效果的范围内适当地配合各种添加剂。例如可以举出石蜡、金属氧化物、防臭氧分解剂、抗老化剂、热聚合防止剂、着色剂、香料等,它们既可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。

[0270] <配置工序>

[0271] 本发明的圆筒状印刷原版的制造方法包括(ii)在圆筒状支承体的外周配置将上述片状树脂的两端部接合而形成圆筒状的圆筒状树脂的配置工序。

[0272] 上述配置工序中,无论先进行片状树脂的两端部的接合和向圆筒状支承体的外周的配置的哪一个都可以。例如,上述配置工序中,既可以在将片状树脂配置于圆筒状支承体的外周后将端部之间接合,也可以向将端部之间接合而以圆筒状形成的圆筒状树脂的内部插入圆筒状支承体后配置于圆筒状支承体的外周。另外,上述配置工序中,在圆筒状支承体与配置于其外周的圆筒状树脂之间,既可以具有间隙,也可以不具有间隙,然而从厚度精度的观点考虑,优选至少在一部分具有间隙。另外,上述配置工序中的圆筒状支承体与配置于其外周的圆筒状树脂也可以不接触,还可以至少一部分接触。

[0273] 作为上述接合方法,可以优选例示出加热后熔接的方法(热熔接)、或使用粘接剂粘接的方法。另外,在利用热熔接进行接合的情况下,优选使用前述的热熔接粒子。

[0274] 片状树脂及圆筒状树脂的厚度优选为 0.05mm 以上且 10mm 以下,更优选为 0.05mm 以上且 7mm 以下,进一步优选为 0.05mm 以上且 3mm 以下。

[0275] 圆筒状支承体只要可以安装在印刷滚筒上,对于所使用的材料及结构就没有特别限定。可以举出金属制、橡胶制或塑料制的滚筒、及金属制、塑料制或纤维强化塑料制的套筒等中空圆筒状支承体等,从重量、处置性的观点考虑,优选为中空圆筒状支承体。

[0276] 作为构成金属制滚筒或金属制套筒的材料,可以举出铝、镍、铁、及含有它们的合金等材料。

[0277] 作为构成塑料制滚筒或塑料制套筒的材料,可以举出聚酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚苯醚、聚苯硫醚、聚砜及环氧树脂等材料。

[0278] 作为构成纤维强化塑料制套筒的纤维材料,可以举出聚酯纤维、聚酰亚胺纤维、聚酰胺纤维、聚氨酯纤维、纤维素纤维、玻璃纤维、金属纤维、陶瓷纤维及碳纤维等材料。

[0279] 作为构成橡胶制滚筒的材料,可以举出乙烯-丙烯-二烯 (EPDM) 橡胶、氟橡胶、硅酮橡胶、苯乙烯-丁二烯 (SB) 橡胶及聚氨酯橡胶等材料。

[0280] 在圆筒状支承体为中空圆筒状支承体的情况下,中空圆筒状支承体的厚度优选为 0.2mm 以上且 2mm 以下,更优选为 0.3mm 以上且 1.5mm 以下,进一步优选为 0.4mm 以上且 1mm 以下。如果中空圆筒状支承体的厚度处于上述范围内,则容易向气胀式滚筒上安装,不会弯折或破裂,可以充分地确保机械强度。

[0281] 可以任意选择在片状树脂与圆筒状支承体之间,为了在后述的收缩工序后形成粘接剂层,而在片状树脂或圆筒状树脂和 / 或圆筒状支承体上涂布粘接剂。粘接剂既可以与片状树脂组成相同,也可以不同。

[0282] 对于圆筒状支承体的外面,也可以为了促进圆筒状支承体与片状树脂之间的粘接而进行物理的和 / 或化学的处理。作为物理的处理方法,可以举出喷沙法、喷射含有粒子的液体的湿式喷沙法、电晕放电处理法、等离子体处理法、及紫外线或真空紫外线照射法等。作为化学的处理方法,可以举出强酸·强碱处理法、氧化剂处理法、及偶联剂处理法等。

[0283] < 收缩工序 >

[0284] 本发明的圆筒状印刷原版的制造方法包括 (iii) 使上述圆筒状树脂收缩而使之与上述圆筒状支承体密合的收缩工序。

[0285] 上述收缩工序中,优选在将以圆筒状形成的圆筒状树脂配置于圆筒状支承体的外周后,进行加热而使之收缩。通过使之收缩可以使树脂组合物与圆筒状支承体密合。

[0286] 上述收缩工序中的收缩优选为借助圆筒状树脂中的残留溶剂的除去的收缩、或由自由基聚合引起的体积收缩。

[0287] 作为除去圆筒状树脂中的残留溶剂的方法,优选举出减压而使溶剂挥发的方法、加热而除去溶剂的方法,然而从装置的简便性考虑,更优选加热而除去溶剂的方法。

[0288] 作为加热而使之收缩的方法,可以举出吹送热风的方法、在烘箱等加热了的气氛中保持的方法、照射红外线等热射线的方法、及与加热的滚筒、平版接触的方法等。

[0289] 加热而使之收缩时的温度优选为 50℃ 以上且 120℃ 以下,更优选为 60℃ 以上且 100℃ 以下,最优选为 65℃ 以上且 85℃ 以下。

[0290] 作为基于自由基聚合的收缩方法,适合使用借助加热的方法、借助光照射的方法。对于加热中所用的装置、方法,适合使用与前述的借助加热的溶剂除去相同的方法。作为光

照射中所用的光源,可以举出高压汞灯、超高压汞灯、紫外线荧光灯、杀菌灯、碳弧灯、氙灯、及金属卤化物灯等。向树脂组合物照射的光优选具有 200 ~ 400nm 的波长的光。脱氢型光聚合引发剂由于很多在该波长区域具有强的光吸收,因此在具有 200 ~ 400nm 的波长的光的情况下,可以充分地确保树脂固化物的表面的固化性。光固化中所用的光源也可以是 1 种,然而通过使用波长不同的 2 种以上的光源使之固化,树脂的固化性就会提高,因此也优选使用 2 种以上的光源。

[0291] 上述收缩工序中的圆筒状树脂的收缩率以圆筒的周长计优选为 0.1% 以上且 10% 以下,更优选为 0.5% 以上且 5% 以下,最优选为 1% 以上且 3% 以下。如果是上述范围,则圆筒状树脂与圆筒状支承体的密合力充分,另外,可以抑制收缩时的圆筒状树脂的断裂的产生。

[0292] 另外,收缩工序后的圆筒状树脂的厚度优选为 0.05mm 以上且 10mm 以下,更优选为 0.05mm 以上且 7mm 以下,进一步优选为 0.05mm 以上且 3mm 以下。

[0293] < 交联工序 >

[0294] 本发明的圆筒状印刷原版的制造方法优选包含将上述片状树脂或上述圆筒状树脂热交联而在上述片状树脂或上述圆筒状树脂中形成交联结构的交联工序,更优选包含将上述片状树脂热交联而在上述片状树脂中形成交联结构的交联工序。如果在圆筒状印刷原版的树脂层(凸版形成层)中具有交联结构,则圆筒状印刷原版的处置容易,所得的圆筒状印刷版的耐印刷性优异,另外,激光雕刻后形成的凸版变得锐利,而且还可以抑制激光雕刻时产生的雕刻渣滓的粘附性。

[0295] 作为上述交联工序的加热方法,可以举出在热风烘箱或远红外烘箱内加热规定时间的方法、或与加热的了辊接触规定时间的方法。

[0296] 对于上述交联工序后的片状树脂中的溶剂的含量,相对于全部固体分量,优选为 1 ~ 30 质量%,更优选为 1 ~ 20 质量%,进一步优选为 3 ~ 10 质量%。如果是上述范围,则收缩工序中的收缩充分,与圆筒状支承体的密合力优异,另外,片状树脂或圆筒状树脂具有足够的强度,因此可以抑制变形,可以以高厚度精度制作圆筒状印刷版。

[0297] 另外,本发明的圆筒状印刷原版的制造方法也可以包含前述的以外的公知的工序。

[0298] 例如,可以举出向片状树脂或圆筒状树脂和 / 或圆筒状支承体上涂布粘接剂的工序等。

[0299] (圆筒状印刷版及其制版方法)

[0300] 本发明的圆筒状印刷版的制版方法包含制作本发明的圆筒状印刷原版、或利用本发明的圆筒状印刷原版的制造方法得到的圆筒状印刷原版的制版工序,上述制版工序优选为对本发明的圆筒状印刷原版、或利用本发明的圆筒状印刷原版的制造方法得到的圆筒状印刷原版进行激光雕刻、形成凸版层的雕刻工序。

[0301] 本发明的圆筒状印刷版是本发明的圆筒状印刷原版、或由利用本发明的圆筒状印刷原版的制造方法得到的圆筒状印刷原版得到的圆筒状印刷版,优选为对本发明的圆筒状印刷原版、或利用本发明的圆筒状印刷原版的制造方法得到的圆筒状印刷原版进行激光雕刻而得的圆筒状印刷版。

[0302] < 雕刻工序 >

[0303] 本发明的圆筒状印刷版的制版方法优选包含对本发明的圆筒状印刷原版、或利用本发明的圆筒状印刷原版的制造方法得到的圆筒状印刷原版进行激光雕刻、形成凸版层的雕刻工序。

[0304] 雕刻工序是对圆筒状印刷原版的树脂层（凸版形成层）进行激光雕刻而形成凸版层的工序。具体而言，优选通过针对凸版形成层照射与所需的图像对应的激光来进行雕刻而形成凸版层。另外，优选举出以所需的图像的数字数据为基础使用计算机控制激光头对凸版形成层进行扫描照射的工序。另外，凸版形成层优选具有交联结构。

[0305] 上述雕刻工序中，优选使用红外线激光器。当照射红外线激光器时，交联凸版形成层中的分子就会进行分子振动，产生热。如果作为红外线激光器使用二氧化碳激光器及YAG激光器之类的高输出功率的激光器，就会在激光器照射部分产生大量的热，交联凸版形成层中的分子被进行分子切断或离子化而进行选择性的除去、即雕刻。激光雕刻的优点在于，由于可以任意地设定雕刻深度，因此可以三维地控制结构。例如，印刷微细的网点的部分可以通过浅浅地或带有肩部地雕刻，而使得凸版不会因印刷压力而倒塌，印刷细小的空心文字的槽的部分可以通过深深地雕刻，而使墨液难以阻塞槽中，从而可以抑制空心文字破碎。

[0306] 其中，如果在树脂组合物中含有炭黑等在红外线波长区域具有光吸收的光热转换剂，则在使用红外线激光器进行雕刻的情况下，可以以更高的灵敏度实现交联凸版形成层的选择性除去，可以得到具有锐利的图像的凸版层。

[0307] 作为雕刻工序中所用的红外线激光器，从生产性、成本等方面考虑，优选二氧化碳激光器（CO<sub>2</sub>激光器）或半导体激光器。特别是优选使用带有光纤的半导体红外线激光器（FC-LD）。一般而言，半导体激光器与CO<sub>2</sub>激光器相比激光振荡效率高并且廉价和可以小型化。另外，由于小型，因此容易阵列化。此外，可以利用光纤的处理控制光束形状。

[0308] 作为半导体激光器，优选波长为700～1,300nm的激光器，更优选800～1,200nm的激光器，进一步优选860～1,200nm的激光器，特别优选900～1,100nm的激光器。

[0309] 另外，带有光纤的半导体激光器还可以通过安装光纤而有效地输出激光，因此对于本发明的雕刻工序有效。此外，可以利用光纤的处理来控制光束形状。例如，束剖面可以设为平顶形状，可以稳定地对版面提供能量。半导体激光器的详情记载于《激光手册第2版》激光学会编、《实用激光技术》电子通信学会编等中。

[0310] 另外，具备可以适用于本发明的圆筒状印刷版的制版方法的带有光纤的半导体激光器的制版装置详细记载于日本特开2009-172658号公报及日本特开2009-214334号公报中，可以将其用于本发明中。

[0311] 本发明的圆筒状印刷版的制版方法中，也可以继雕刻工序之后，还根据需要包含下述冲洗工序、干燥工序、和/或后交联工序。

[0312] • 冲洗工序：对于雕刻后的凸版层表面，用水或以水作为主成分的液体冲洗雕刻表面的工序。

[0313] • 干燥工序：将被雕刻了的凸版层干燥的工序。

[0314] • 后交联工序：对雕刻后的凸版层提供能量，使凸版层进一步交联的工序。

[0315] 经过上述工序后，由于在雕刻表面附着有雕刻渣滓，因此也可以追加用水或以水作为主成分的液体冲洗雕刻表面、洗掉雕刻渣滓的冲洗工序。作为冲洗的方法，可以举出用自来水进行水洗的方法、喷射高压水的方法、使用作为感光性树脂凸版的显影机公知的间



歇式或搬送式的刷子式清洗机,主要在水的存在下对雕刻表面进行刷洗的方法等,在无法去掉雕刻渣滓的粘液的情况下,也可以使用添加了肥皂或表面活性剂的冲洗液。

[0316] 在进行冲洗雕刻表面的冲洗工序的情况下,优选追加将被雕刻了的凸版形成层干燥而使冲洗液挥发的干燥工序。

[0317] 此外,也可以根据需要追加使凸版形成层进一步交联的后交联工序。通过进行作为追加的交联工序的后交联工序,可以使得利用雕刻形成的凸版更加牢固。

[0318] 可以在本发明中使用的冲洗液的pH优选为9以上,更优选为10以上,进一步优选为11以上。另外,冲洗液的pH优选为14以下,更优选为13.2以下,进一步优选为13以下,特别优选为12.5以下。如果是上述范围,则处置容易。

[0319] 为了将冲洗液设为上述的pH范围,只要适当地使用酸和/或碱调整pH即可,所使用的酸及碱没有特别限定。

[0320] 可以在本发明中使用的冲洗液优选作为主成分含有水。

[0321] 另外,冲洗液也可以作为水以外的溶剂,含有醇类、丙酮、四氢呋喃等水混和性溶剂。

[0322] 冲洗液也可以含有表面活性剂。

[0323] 作为可以在本发明中使用的表面活性剂,从雕刻渣滓的除去性、及减少对柔版印刷版的影响的观点考虑,优选举出羧基甜菜碱化合物、硫代甜菜碱化合物、磷酸酯甜菜碱化合物、氧化胺化合物、或氧化膦化合物等甜菜碱化合物(两性表面活性剂)。

[0324] 另外,作为表面活性剂,还可以举出公知的阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂等。此外,也可以同样地使用氟系、硅酮系的非离子表面活性剂。

[0325] 表面活性剂既可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0326] 另外,可以优选使用日本特开2011-063013号公报及日本特开2011-152719号公报中记载的表面活性剂。

[0327] 表面活性剂的使用量不需要特别限定,然而相对于冲洗液的全部质量,优选为0.01~20质量%,更优选为0.05~10质量%。

[0328] 实施例

[0329] 以下,利用实施例对本发明进行更详细的说明,然而本发明并不限于以下的实施例。

[0330] (实施例1)

[0331] 向装有搅拌叶片及冷凝管的3颈烧瓶中,加入作为聚合物的“DENKA BUTYRAL#3000-2”(电气化学工业(株)制、聚乙烯醇缩丁醛衍生物、 $M_w = 9$ 万)50质量份、作为溶剂的丙二醇单甲醚乙酸酯47质量份,一边搅拌一边在70°C加热120分钟而使聚合物溶解。其后,将溶液设为40°C,再添加作为聚合性化合物的NK Ester DCP(三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯、新中村化学工业(株)制)33质量份、作为聚合引发剂的过氧化苯甲酸叔丁酯(商品名:Perbutyl Z、日油(株)制)1.6质量份、作为光热转换剂的科琴黑EC600JD(炭黑、Lion(株)制)1质量份并搅拌30分钟。其后,添加KBE-846(信越化学工业(株)制)15质量份、及作为醇交换反应催化剂的二偶氮双环十一烯0.4质量份,在40°C搅拌10分钟。利用该操作,得到具有流动性的交联性凸版形成层用涂布液1(激光雕刻用

交联性树脂组合物)。

[0332] 在PET基板上设置规定厚度的垫片(框),将利用上述操作得到的交联性凸版形成层用涂布液1以不从垫片(框)中流出的程度静静地流延,在70℃的烘箱中干燥3小时,制作出厚度约为1mm的片状树脂1(准备工序)。

[0333] 采集片状树脂1的一部分,由在120℃加热1小时后的质量减少量算出的残留溶剂量相对于全部固体成分量为7质量%。

[0334] 将片状树脂1切成宽180mm、长725mm,卷绕在内径226.12mm、厚0.45mm、宽200mm的纤维强化塑料制套筒(德国、AKL公司制)上,向端部之间填充涂布液1,对填充部位吹送70℃的温风3小时后,依次使用100号、400号、1000号的砂纸,研磨至利用目视看不到接缝为止,得到圆筒状印刷原版前体1(配置工序)。圆筒状印刷原版前体1的残留溶剂量与上述片状树脂1的残留溶剂量相同。将圆筒状印刷原版前体1在75℃的烘箱中加热6小时,除去溶剂而使之收缩(收缩工序),由此得到圆筒状印刷原版1。

[0335] 在所得的圆筒状印刷原版1的表面,使用装备有最大输出功率8.0W的带有光纤的半导体激光器(FC-LD)SDL-6390(JDSU公司制、波长915nm)的激光记录装置在扫描速度:1,300mm/秒、间距设定:2,400DPI的条件下,在1cm见方中以100μm间隔雕刻了宽100μm的凹线、凸线。

[0336] (实施例2)

[0337] 将数均分子量约为10万的聚碳酸酯聚氨酯(大日精化工业(株)制、“Resamine(注册商标)P890”、热塑性弹性体)70质量份、甲基丙烯酸苯氧基乙酯30质量份及三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯1质量份、作为无机粒子的多孔性微粉二氧化硅(富士Silysia化学(株)制、“Sylosphere(注册商标)C-1504”、数均粒径4.5μm、比表面积520m<sup>2</sup>/g、平均细孔直径12nm、细孔容积1.5mL/g、灼热减量2.5质量%、吸油量290mL/100g)5质量份、作为光聚合引发剂的二苯甲酮0.5质量份及2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮0.6质量份、作为稳定剂的2,6-二叔丁基苯乙酮0.5质量份用捏合机((株)Moriyama制、“D1-5”)在温度130℃下混合,制备出树脂组合物2。将所得的树脂组合物使用双轴挤出装置((株)Technovel制、“KZW-TW”)向PET上以厚度0.4mm挤出,形成片状树脂2(准备工序)。

[0338] 将片状树脂2切成宽180mm、长720mm,卷绕在内径226.12mm、厚0.45mm、宽200mm的纤维强化塑料制套筒(德国、AKL公司制)上,将两个端部在130℃热熔接并研磨,由此得到圆筒状印刷原版前体2(配置工序)。在一边使圆筒状印刷原版前体2旋转,一边在使用在350nm具有灵敏度的中心波长的光量测定器((株)ORC制作所制、“M02+UV35”)测定的情况下,在金属卤化物灯(Fusion公司制、“F450V型UV灯”)的光为4,000mJ/cm<sup>2</sup>的条件下曝光,使感光性树脂组合物光固化,进行了借助固化及自由基聚合的体积收缩(收缩工序)。

[0339] 在所得的圆筒状印刷原版的表面,使用二氧化碳激光器雕刻机(英国、ZED公司制、ZED-mini-1000;搭载美国Coherent公司制、输出功率250W二氧化碳激光器,激光器的振荡波长为10.6μm)形成凹凸图案,用于柔版印刷中。

[0340] 而且,通过形成网点(120行/英寸、面积率10%)图案而实施雕刻。

[0341] (实施例3)

[0342] 将Kraton(注册商标)D1102(Kraton Polymer公司制、聚苯乙烯-聚丁二烯-聚

苯乙烯嵌段共聚物、热塑性弹性体)58.3 质量份、NissoPB-1000(日本曹达(株)制、1,2-聚丁二烯)13.9 质量份、Polyoil 130(Evonik 公司制液体聚丁二烯油)14.6 质量份、1,6-己二醇二丙烯酸酯 10.0 质量份、丁基羟基甲苯 1.0 质量份、IRGACURE(注册商标)651(Ciba-Geigy 公司制苯基苯乙酮)2.0 质量份、甲基丙烯酸羟基乙酯 0.234 质量份、RedDye346(BASF 公司制)0.006 质量份用加热混合装置在 150℃混合 15 分钟后,使用双轴挤出装置((株)Technovel 制、“KZW-TW”),向 PET 上将上述熔融物以厚度 0.4mm 挤出,形成了片状树脂 3(准备工序)。

[0343] 将片状树脂 3 切成宽 180mm、长 720mm,卷绕在内径 226.12mm、厚 0.45mm、宽 200mm 的纤维强化塑料制套筒(德国、AKL 公司制)上,将两个端部在 150℃热熔接并研磨,由此得到圆筒状印刷原版前体 3(配置工序)。在一边使圆筒状印刷原版前体 3 旋转一边在使用在 350nm 具有灵敏度的中心波长的光量测定器((株)ORC 制作所制、“M02+UV35”)测定的情况下,在金属卤化物灯(Fusion 公司制、“F450V 型 UV 灯”)的光为 4,000mJ/cm<sup>2</sup>的条件下曝光,使感光性树脂组合物光固化,进行了借助固化及自由基聚合的体积收缩(收缩工序)。

[0344] 在所得的圆筒状印刷原版的表面,与实施例 2 相同地使用二氧化碳激光器雕刻机形成凹凸图案,用于柔版印刷中。

[0345] (实施例 4)

[0346] 除了向上述涂布液 1 中添加苯乙烯/丙烯腈质量比 60/40 的共聚物的粒子(平均粒径 50nm、热熔接粒子)7.5 质量份以外,与实施例 1 相同地得到片状树脂 4(准备工序)。

[0347] 将片状树脂 4 切成宽 180mm、长 720mm,卷绕在内径 226.12mm、厚 0.45mm、宽 200mm 的纤维强化塑料制套筒(德国、AKL 公司制)上,将端部之间在 150℃熔接并研磨,由此得到圆筒状印刷原版前体 4(配置工序)。将圆筒状印刷原版前体 4 在 75℃的烘箱中加热 6 小时,除去溶剂而使之收缩(收缩工序),由此得到圆筒状印刷原版 4。

[0348] 在所得的圆筒状印刷原版 4 的表面,使用装备有最大输出功率 8.0W 的带有光纤的半导体激光器(FC-LD)SDL-6390(JDSU 公司制、波长 915nm)的激光记录装置在扫描速度:1,300mm/秒、间距设定:2,400DPI 的条件下,在 1cm 见方中以 100 μm 间隔雕刻了宽 100 μm 的凹线、凸线。

[0349] (比较例 1)

[0350] 通过将片状树脂 1 以片形状直接在 75℃的烘箱中加热 6 小时,而得到片状树脂 5(准备工序)。将片状树脂 5 切成宽 180mm、长 710mm,卷绕在内径 226.12mm、厚 0.45mm、宽 200mm 的纤维强化塑料制套筒(德国、AKL 公司制)上,向端部之间填充涂布液 1,在吹送 90℃的温风 3 小时后研磨,得到圆筒状印刷原版 5(仅为配置工序)。

[0351] 对所得的圆筒状印刷原版 5 的表面与实施例 1 相同地利用装备有带有光纤的半导体激光器的激光记录装置进行了雕刻。

[0352] (实施例 5)

[0353] 除了在 60℃进行了 3 小时片状树脂 1 形成时的干燥以外,与实施例 1 相同地进行,得到片状树脂 6(准备工序)。残留溶剂量为 12 质量%。将片状树脂 6 切成宽 180mm、长 745mm,卷绕在内径 226.12mm、厚 0.45mm、宽 200mm 的纤维强化塑料制套筒(德国、AKL 公司制)上,向端部之间填充涂布液 1,吹送 70℃的温风 3 小时后研磨,得到圆筒状印刷原版前体 6(配置工序)。圆筒状印刷原版前体 6 的残留溶剂量与上述片状树脂 6 的残留溶剂量相

同。将圆筒状印刷原版前体 6 在 75℃ 的烘箱中加热 6 小时，除去溶剂而使之收缩（收缩工序），由此得到圆筒状印刷原版 6。

[0354] 对所得的圆筒状印刷原版 6 的表面与实施例 1 相同地利用装备有带有光纤的半导体激光器的激光记录装置进行了雕刻。

[0355] （实施例 6）

[0356] 除了在片状树脂 1 的形成中，将聚合性化合物变更为 NK Ester A-DPH（二季戊四醇六丙烯酸酯、新中村化学工业（株）制）以外，全都与实施例 1 相同，得到交联性凸版形成层用涂布液 4 及片状树脂 7（准备工序）。将片状树脂 7 切成宽 180mm、长 745mm，卷绕在内径 226.12mm、厚 0.45mm、宽 200mm 的纤维强化塑料制套筒（德国、AKL 公司制）上，向端部之间填充涂布液 4 并吹送 70℃ 的温风 3 小时后研磨，得到圆筒状印刷原版前体 7（配置工序）。将圆筒状印刷原版前体 7 在 75℃ 的烘箱中加热 6 小时，除去溶剂而使之收缩（收缩工序），由此得到圆筒状印刷原版 7。

[0357] 对所得的圆筒状印刷原版 7 的表面与实施例 1 相同地利用装备有带有光纤的半导体激光器的激光记录装置进行了雕刻。

[0358] < 厚度精度的评价 >

[0359] 对于所得的圆筒状印刷原版的外径，通过使用激光测长仪（（株）Keyence 制、“LS-5120”），在同一圆周上针对 5 处，在长轴方向针对 5 处，测定最大直径与最小直径的差，由此进行了厚度精度的评价。将评价结果集中表示于表 1 中。

[0360] [表 1]

[0361]

	厚度精度
实施例 1	40 μ m
实施例 2	40 μ m
实施例 3	40 μ m

[0362]

实施例 4	40 μ m
实施例 5	70 μ m
实施例 6	70 μ m
比较例 1	200 μ m