



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 G03F 7/027	A1	(11) 国際公開番号 WO 93/03423 (43) 国際公開日 1993年2月18日(18.02.1993)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP92/01028</p> <p>(22) 国際出願日 1992年8月7日(07. 08. 92)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平3/224546 1991年8月9日(09. 08. 91) JP</p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 東洋インキ製造株式会社 (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.)(JP/JP) 〒104 東京都中央区京橋2丁目3番13号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者;および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 八柳好美(YATSUYANAGI, Yoshimi)(JP/JP) 〒104 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 小林正明(KOBAYASHI, Masaharu) 〒169 東京都新宿区高田馬場2丁目19番7号 タックイレブンビル1006 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 DE(欧州特許), GB(欧州特許), NL(欧州特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>		
<p>(54) Title : PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PRODUCTION THEREOF, AND FLEXOGRAPHIC PLATE MATERIAL</p> <p>(54) 発明の名称 感光性樹脂組成物、その製造方法およびフレキソ版材</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A photosensitive resin composition particularly suitable for preparing a flexographic original plate, comprising (1) a photosensitive microgel prepared by the reaction of fine microgel particles, prepared by the emulsion polymerization of an α,β-ethylenically unsaturated compound in the presence of an emulsifying agent comprising a tertiary ammonium salt compound, with a compound having an epoxy group which reacts with a tertiary ammonium salt and at least one ethylenically unsaturated double bond in its molecule, (2) an α,β-ethylenically unsaturated compound, and (3) a rubber or a thermoplastic elastomer.</p>		

(57) 要約

フレキシ印刷用原版の作製に特に適した感光性樹脂組成物、その製造方法、および該組成物を使用したフレキシ印刷用原版である。この感光性樹脂組成物は、 α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物（a）を、第3級アンモニウム塩含有化合物（b）を乳化剤として用いて乳化重合により製造したマイクロゲル微粒子（A）と、1分子中に第3級アンモニウム塩と反応するエポキシ基および少なくとも一つの α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物（B）とを反応させてなる感光性マイクロゲル（1）、 α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物（2）、およびゴムもしくは熱可塑エラストマー（3）を含んでいる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FI	フィンランド	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GA	ガボン	NL	オランダ
BE	ベルギー	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	NZ	ニュー・ジーランド
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	PT	ポルトガル
BR	ブラジル	IE	アイルランド	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	RU	ロシア連邦
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SD	スーダン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CH	スイス	KR	大韓民国	SK	スロヴァキア共和国
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	SN	セネガル
CM	カメルーン	LK	スリランカ	SU	ソヴィエト連邦
CS	チェコスロヴァキア	LU	ルクセンブルグ	TD	チャード
CZ	チェッコ共和国	MC	モナコ	TG	トーゴ
DE	ドイツ	MG	マダガスカル	UA	ウクライナ
DK	デンマーク	ML	マリ	US	米国
ES	スペイン	MN	モンゴル		

明細書

感光性樹脂組成物、その製造方法およびフレキシソ版材

技術分野

本発明は、水現像可能な感光性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、ゲル粒子の表面に α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する感光性マイクロゲル、 α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物、およびゴムもしくは熱可塑性エラストマーを含有する、ゴム弾性を有する感光性樹脂組成物、および該組成物を用いて得られるフレキシソ印刷用原版に関する。

背景技術

近年、パッケージングの近代化に伴いフレキシソ印刷が脚光を浴びるようになってきた。しかし、従来のフレキシソ版の製造方法においては（イ）金属版の作成、（ロ）型取り、（ハ）生ゴム加硫の最低3工程が必要である。このため、熟練した技術と長い時間を要する、製造コストがかなり高いものとなるという欠点があった。これらの欠点を解決するものとして溶剤現像型の感光性樹脂版が開発され、簡単にフレキシソ版が製版できるようになった。しかし、これらの版はポリブタジエンなどのジエン系ゴムを基材としているため、現像する際に現像液としてトリクレン、パークレン等ハロゲン系溶剤を使用しなければならない。ところが、最近では環境問題やハロゲン系溶剤の人体に対する毒性の問題などから、ハロゲン系溶剤は規制される方向に有る。

そこで人体に無毒な水によって現像でき、かつフレキシソ印刷で使用される水系インキに対する耐性を有するフレキシソ版の登場が待ち望まれて

いた。しかし、従来の技術では水現像性と耐水性・耐アルコール性という相反する要求を満たすことが困難であった。そこで本願出願人が先に提案した（特開平02-263805）感光性マイクロゲルの新規な合成法により得られたマイクロゲルのフレキソ版への応用を検討してきたが、ゴム弾性等の物性面で必ずしも満足のいくものが得られなかった。

また、本発明者は、感光性マイクロゲルの水分散体を用いて、

（ア）キャスト→乾燥→キャストを繰り返す、あるいは

（イ）厚膜物を室温付近で徐々に乾燥する、

方法でフレキソ版用の厚い樹脂版を作成してきたが、いずれの方法においてもきわめて時間及び手間がかかるばかりでなく、使用される他の成分や開始剤が水系に限られるといった問題があった。

発明の開示

本発明は、 α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物（a）を、第3級アンモニウム塩含有化合物（b）を乳化剤として用いて乳化重合により合成したマイクロゲル微粒子（A）と、1分子中に第3級アンモニウム塩と反応するエポキシ基および少なくとも一つの α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物（B）とを反応させてなる感光性マイクロゲル（1）、 α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物（2）、およびゴムもしくは熱可塑エラストマー（3）を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物、その製造方法、さらにはこれを用いたフレキソ印刷版用原版を提供する。

本発明者は、水現像ができると共にフレキソ版に要求される特性を持つ感光性樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた。フレキソ版に要求される特性としては、例えば、感光性、解像度、現像性、耐水性、耐イソプロピルアルコール性、強度・伸び、低ゴム硬度・高反撓弾性等が挙

3

げられる。その結果、表面に α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する感光性マイクロゲルに第二の成分として1分子中に少なくとも1つの α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物(2)、および第三の成分としてゴムもしくは熱可塑エラストマー(3)を加えた場合に、耐水性・耐アルコール性、ゴム弾性等の上記フレキシソ版に要求される諸物性を満足することを見だし、本発明に至った。そして特に、感光性マイクロゲルの内部(コア)に1分子中に少なくとも一つの α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有するウレタン化合物および/または末端あるいは側鎖に α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有するポリジエン類(以下炭素炭素二重結合を有するポリジエン類と略す)、あるいはこれらの化合物と α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する他の化合物との混合物を使用し、さらに第二の成分としても1分子中に少なくとも一つの α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有するウレタン化合物やポリジエン類を使用した場合に、上記諸物性がさらに優れていることを見出した。

また、感光性マイクロゲル(1)を乾燥し、次に水系に限定されない第二成分である α 、 β -エチレン性不飽和炭二重結合を有する化合物(2)およびゴムもしくは熱可塑性エラストマー(3)を添加・混合して得られる感光性樹脂組成物を加圧成型加工することによって、迅速かつ簡単に所定の厚さのシートが作成され、フレキシソ印刷版としての物性も飛躍的に向上されることを見出した。

当初、微粒子化したマイクロゲルを一度乾燥し不連続膜の状態にすると、その後の加工で連続膜(シート)を得ることは無理ではないかと考えていた。しかしながら、感光性マイクロゲル(1)単独でも乾燥後十分にシート化でき、第二、第三成分を混合することでさらに強靱な連続膜(シート)を得ることができた。感光性マイクロゲル(1)に、感光

4

性の第二成分(2)を加えることによって、微粒子である感光性マイクロゲル(1)の間隙をこの第二成分が埋め、微粒子同士を効率よく硬化・架橋することができるようになり、さらに第三成分の特徴を生かして強度や伸び等を著しく向上できたものと考えられる。

(1)、(2)、(3)の三成分系にすることで(1)、(2)の二成分系の時より特にゴム弾性、ゴム硬度が向上し、また(1)、(3)の二成分の場合に比べると、架橋密度が大きくなるためと思われるが、耐水性、強度が向上する。またその理由はつまびらかではないが、現像性も向上した。

マイクロゲル微粒子(A)を合成する際に使用される α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物(a)のうち、単官能のものとしては、

(1) (メタ)アクリル化合物としては(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル等の(メタ)アクリル酸の $C_1 \sim C_{18}$ のアルキルエステル：グリシジル(メタ)アクリレート：アリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の $C_2 \sim C_8$ のアルケニルエステル：ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の $C_2 \sim C_8$ のヒドロキシアルキルエステル：アリルオキシエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の $C_3 \sim C_{19}$ のアルケニルオキシアルキルエステル：(メタ)アクリル酸など、

(2) ビニル芳香族化合物としてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-クロロスチレンなど、

(3) その他アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルイソプロ

ペニルケトン：酢酸ビニル、ビニルプロピオネート、ビニルピバレートなど、が挙げられる。

また、マイクロゲル微粒子（A）の内部を3次元架橋させるための、2つ以上の α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を持つ多官能モノマー、オリゴマーとしては、

（1）（メタ）アクリレート系としては、トリメチロールプロパンのトリ（メタ）アクリル酸エステル、グリコール類のジ（メタ）アクリル酸エステル、ポリオールのパリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリエステル類のジ（メタ）アクリル酸エステルなど、

（2）ポリオレフィン系化合物としてはブタジエン、イソプレン、クロロプレン、ジビニルベンゼン、フタル酸ジアリルなど、

（3）少なくとも2つ以上の重合性不飽和二重結合を持つオリゴマー、が挙げられる。

α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有するウレタン化合物は、ジオール化合物、ジイソシアネート化合物、水酸基と α 、 β -エチレン性不飽和二重結合とを有する化合物とから製造できる。

ジオール化合物としては、各種ラクトン、例えば β -プロピオラクトン及びその置換体、 δ -バレロラクトン及びその置換体、 ϵ -カプロラクトン等4員環、6員環、7員環あるいはそれ以上のラクトンを触媒下あるいは無触媒下エチレングリコール等の存在下に開環重合したものや、グリコール成分過剰の条件下で、グリコール成分と2塩基酸等とを縮合したもの、例えばポリエチレンアジペート、ポリプロピレンアジペート、ポリエチレンサクシネート、ポリヘキサメチレンアジペート等の末端に水酸基を有するものやポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエピクロルヒドリン等を挙げることができる。

ジイソシアネート化合物としては、トルイレンジイソシアネート、ジ

6

フェニルメタン-4, 4ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等がある。

水酸基と α , β -エチレン性不飽和二重結合とを有する化合物としてはヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、アリルアルコール等を挙げることができる。

α , β -エチレン性不飽和二重結合を有するポリジエン類は、末端や側鎖にエポキシ基や酸無水物基などを有するポリブタジエンやポリイソプレンなどにこれらの基と反応するような官能基と α , β -エチレン性不飽和二重結合とを有する化合物、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の $C_2 \sim C_{20}$ のヒドロキシアルキルエステルや、アリルアルコール、アリルアミン等を反応させることによって得られる。あるいは末端や側鎖の水酸基に過量のジイソシアネート基を反応させ、残ったイソシアネート基とヒドロキシアルキルエステルやアリルアルコールとを反応させることによって得られる。

これらの α , β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物は所望の物性に依じて適宜選択され、単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

フレキソ印刷用原版として要求される各種の耐性や特性を満足させるためには、マイクロゲル微粒子(A)の内部(コア)を3次元架橋させることが望ましく、そのためにはコアに2つ以上の α , β -エチレン性不飽和二重結合を有するもの、即ち多官能性モノマーや多官能オリゴマー、多官能プレポリマーを一種以上用いることが望ましい。

α , β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物(a)を乳化する際に用いられる第3級アンモニウム塩含有化合物(b)は、乳化剤として効果のあるものであり、通常3級アミノ基を有する化合物を酸により

中和して第3級塩化したものである。

そのような乳化剤のうち低い分子量のものとしては、ジメチルラウリルアミン、ジメチルミリスチルアミン、ジメチルパルミチルアミン、ジメチルステアリルアミン、ジエチルラウリルアミン、ジエチルミリスチルアミン、ジエチルパルミチルアミン、ジエチルステアリルアミン等の $C_6 \sim C_{20}$ のアルキル及びアルケニル3級アミン、2,2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2,2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基を持つ反応性モノマーの3級アミンの塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、(メタ)アクリル酸等の酸との反応物がある。

また、高分子乳化剤としては、2,2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2,2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基を持つ反応性モノマーと他の反応性モノマー、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル等の(メタ)アクリル酸の $C_1 \sim C_{18}$ のアルキルエステル；アリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の $C_2 \sim C_8$ のアルケニルエステル；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、等の(メタ)アクリル酸の $C_2 \sim C_8$ ヒドロキシアルキルエステル；アリルオキシエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の $C_3 \sim C_{19}$ のアルケニルオキシアルキルエステル；(メタ)アクリル酸等の中から選ばれたビニルモノマー1種以上とを共重合させその後酸により中和することにより得られるものを挙げることができる。

さらに、キトサンなどの天然高分子やポリエチレンイミンなどの合成

8

高分子といったアミノ基を含むポリマーを酸により中和したのもも挙げることができる。

上記の高分子乳化剤はそのまま、または3級アンモニウム塩の1部をグリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基と α , β -エチレン性不飽和二重結合とを含む化合物と反応させることにより α , β -エチレン性不飽和二重結合を導入して反応性乳化剤として使用することもできる。反応性乳化剤とすることによって、マイクロゲル微粒子(A)の内部(コア)を3次元架橋する際に、乳化剤自体を内部(コア)に固定することが可能になる。マイクロゲル微粒子(A)の内部(コア)に乳化剤(シエル)を固定することによって、感光性マイクロゲルを用いたフレキソ印刷用原版の強度、伸び、硬度、耐水性、耐摩耗性等の各種の耐性が向上できる。

高分子乳化剤は、 α , β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物(a)に対して0.1~80重量%、望ましくは3~50重量%用いられる。また、下記の低分子界面活性剤と併用する場合には0.1~50重量%、好ましくは3~20重量%用いられる。

上記の高分子乳化剤と併用される低分子界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤もしくはカチオン系界面活性剤が挙げられる。

ノニオン系界面活性剤としては、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ステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、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ノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン誘導體、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレート等のソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エ

ステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等が挙げられる。

カチオン系界面活性剤としては、モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノステアリルアミン等の1級アミンの塩酸塩、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジステアリルアミン等の2級アミンの塩酸塩、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ステアリルジメチルアミン等の3級アミンの塩酸塩、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エタノールアミン類の塩酸塩、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等のポリエチレンポリアミン類の塩酸塩、ピリジン、モルホリン、ヒドラジン等のアミン類の塩酸塩等が挙げられる。

上記低分子界面活性剤は、 α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物(a)に対して0.1~50重量%、好ましくは0.1~20重量%用いられる。

乳化重合の温度は50~95℃、好ましくは65~80℃である。乳化重合は、 α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物(a)と乳化剤を合わせた固形分率が10~50重量%望ましくは15~30重量%で行う。本発明において、乳化重合によって生成したマイクロゲルの粒径は通常、光散乱法による測定で0.02~20 μ mである。

このようにして生成したマイクロゲル粒子(A)の表面に存在する第3級アンモニウム塩と、1分子中にエポキシ基および少なくとも一つの α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物(B)とを反応させ、マイクロゲル微粒子の表面に α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を導入する。

化合物(B)としては、グリシジル(メタ)アクリレート、N-グリシジル(メタ)アクリルアミド、グリシジルアリルエーテル、1,2-エポキシ-5-ヘキセン等の重合性不飽和二重結合を有するエポキシ化合物等が挙げられる。これらの化合物(B)は所望の物性に応じて適宜選択され

、単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。化合物(B)は、マイクロゲル粒子表面の第3級アンモニウム塩に対し1~100モル%まで自由な割合で反応させることができる。反応は、マイクロゲルのエマルジョンに化合物(B)を混合し30~90℃、望ましくは60~80℃の温度で2時間程度攪拌するだけで終了する。

α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物(2)としては、モノマー、オリゴマー、プレポリマーの1種以上が使用できる。この例としては、前述の感光性マイクロゲルのコアの材料である α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物(a)と同様のものが挙げられる。好ましくはオリゴマー、プレポリマーである。この中でも架橋・硬化後の状態で、可撓性・柔軟性・韌性・ゴム弾性等を有する化合物が好ましく、例えば α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有するウレタン化合物、末端や側鎖に α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有するポリジエン類、すなわちウレタンアクリレート、ポリブタジエンアクリレートなどが挙げられる。

ゴム弾性を補う目的で加えるゴムもしくは熱可塑性エラストマー(3)は、ジエン系、スチレン系、オレフィン系、ウレタン系、ビニル系、ポリアミド系、フッ素系、ポリエステル系から選ばれる1種または2種以上である。

ゴムもしくは熱可塑性エラストマーとしては、合成物または天然物(ゴム)いずれも使用でき、生ゴムまたはラテックスの状態でも自由に使用できる。ゴムで例示すれば、SBR(スチレンブタジエン共重合物)、BR(ブタジエン重合物)、IR(イソプレン重合物)、NBR(アクリロニトリルブタジエン共重合物)、CR(クロロプレン重合物)、IIR(イソブチレンジエン共重合物)、EPM(エチレンプロピレン共重合物)、AU(ポリエステルイソシアナート縮合物)、EU(ポリ

エーテルイソシアナート縮合物)またはACM(アクリル酸エステル重合体)等の合成ゴムや生ゴムあるいはラテックスから自由に選ばれる。

本発明の感光性樹脂組成物は、感光性マイクロゲル(1)10~90重量部、好ましくは30~80重量部、 α , β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物(2)1~50重量部、好ましくは1~40重量部、およびゴムもしくは熱可塑性エラストマー(3)1~60重量部、好ましくは10~50重量部の配合比からなる。

α , β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物(2)、ゴムもしくは熱可塑性エラストマー(3)を感光性マイクロゲルに加える方法としては、次のような各種方法が例示される。

(I) 添加・混合→乾燥

感光性マイクロゲル水分散体に α , β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物(2)およびゴムもしくは熱可塑性エラストマー(3)を加え、乾燥する。(2)および(3)が感光性マイクロゲル水分散体に均一に分散あるいは溶解する場合には、乾燥物をすぐに加圧成型できる。一方、あまり均一にはならない場合には、乾燥後、加圧成型に先立ち十分に分散する必要があることは言うまでもない。

この方法はゴムもしくは熱可塑性エラストマー(3)のうち主にラテックスに対して用いられ、特にカチオン系、ノニオン系のラテックスに対して適用される。

アニオン系のラテックスは水系で感光性マイクロゲル(1)水分散体と混合すると凝集し、版にしたときの水現像性が低下してしまうので、この場合には以下の(II)に示すように乾燥物同士を混合するとよい。

(II) 乾燥→混合

感光性マイクロゲル水分散体を乾燥した後に、 α , β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物(2)およびゴムもしくは熱可塑性エラス

1 2

トマー（3）を加え二本ロール、三本ロール、ニーダー、プラストミル、エクストルーダールなどで混合（分散、練肉）し、均一分散体とした後に加圧成型する。もちろん、分散・混合工程とシート化する工程が一連のものであっても差し支えない。むしろ一連のものの方が作業工程上は望ましい。

(III) (I) と (II) の併用

感光性マイクロゲル水分散体に α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物（2）およびゴムもしくは熱可塑性エラストマー（3）を添加・乾燥し、さらにこれに（2）、（3）を加え混合（分散・練肉）し、均一分散体とした後に加圧成型する。

感光性マイクロゲルまたは感光性マイクロゲルを含む感光性樹脂組成物を乾燥させる方法としては、真空乾燥、凍結乾燥、スプレードライなど特に限定されない。当然、従来のキャスト法による薄膜、厚膜もその対象になる。また（2）、（3）が水性の場合には感光性マイクロゲルと同様に種々の方法で予め乾燥しておく必要がある。

感光性樹脂組成物には、必要に応じて開始剤、増感剤、充填剤、その他の添加剤や樹脂等を加えることができる。これら開始剤、増感剤等を加える方法としては、前記（2）および（3）と同様にして加えればよい。

放射線による架橋は光重合開始剤無しでも生起するが、紫外線照射の場合には適切な光重合開始剤の添加により架橋効率が増進される。光重合開始剤としてはベンゾフェノン、2-ヒドロキシ2-メチル-1-フェニルプロパン1-オン、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、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]2-ホルリノプロパノン-1等があげられる。光重合開始剤は、感光性樹脂組成物 100重量部に対して0.1～10重量部の範囲で用いられる。

水現像性を向上させるために、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、デンプン、ポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリルアミド、キトサン、第4級アンモニウム塩含有ポリマー等の水系樹脂やN,N-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、1,2-ジ(メタ)アクリルアミドエチレングリコール、N,N-オキシメチレンビスアクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート等の親水性モノマーを加えてもよい。また、本発明の感光性樹脂組成物には、各種の機能を付与するために、必要に応じて着色剤、体質顔料、滑剤、可塑剤、安定剤、難燃剤、消泡剤、酸化防止剤、殺菌剤、導電材料、磁性体等の添加剤を含有させることもできる。

以上のようにして製造される感光性マイクロゲル(1)、1分子中に少なくとも一つの α , β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物(2)およびゴムもしくは熱可塑性エラストマー(3)を含む感光成樹脂組成物を押し出し成型機、プレス機等を用いて、原版用の膜(シート)とする。この原版に紫外線・電子線等の放射線を照射することによって照射部を架橋・硬化させ、未硬化部分を水で洗い流して所望の版が得られる。

発明を実施するための最良の形態

本発明を実施例に基づいてさらに詳しく説明する。実施例ではまず感光性樹脂組成物の主成分の一つである感光性マイクロゲルの製造方法を説明し、ついでこれと第二、第三成分の混合例を示し、最後にこの感光性樹脂組成物を用いたシートの光硬化後の耐水性・耐IPA性・ゴム硬度

14

・破断強度・破断伸度等を評価した。実施例中「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

a. カチオン性高分子乳化剤の合成

ラウリルメタクリレート140部、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート60部、2-プロパノール200部を2リットル反応容器中で攪拌下、窒素雰囲気中で80℃に加熱した。アゾビスイソブチロニトリル（以後AIBNと記す）を1.6部添加し2時間保持し、ついでAIBN0.4部添加しその後4時間反応混合物を80℃保持して重合を完結した。室温に冷却後、酢酸38.2部と水1000部の混合物を加え、加熱して共沸蒸留により2-プロパノール及び水を除去した。その後グリシジルメタクリレート9.0部加え空気雰囲気中で70℃に加熱し2時間保持することによりメタクリル基のペンダントされたカチオン性高分子乳化剤を得た。

b. ウレタンメタクリレートの合成

ブタンジオールおよびアジピン酸からなる分子量約1000のポリエステルジオール100部、ジフェニルメタンジイソシアネート75部およびジブチルスズラウレート0.1部を混合して50℃で30分、90℃で2時間反応させた後70℃に冷却し、2-ヒドロキシエチルメタクリレート26部を加えてさらに3時間反応を継続してウレタンジメタクリレートを得た。

(感光性マイクロゲル合成例1)

2-エチルヘキシルアクリレート36部、エチレングリコールジメタクリレート4部、aで合成した反応性カチオン性高分子乳化剤水溶液50部（固形分20%）、脱イオン水160部を500ml反応容器中で攪拌下、窒素雰囲気中で80℃に加熱した。3%アゾビスアミジノプロパン2塩酸塩（以後AAPDと記す）水溶液を8部添加し2時間保持し、ついで3%AAPD水溶液2部添加した。添加終了後反応混合物を80℃に4時間保持して重合を完結し、マイクロゲル水性分散液を得た。粒径の光散乱法による測定結果は

15

約50nmであった。マイクロゲル水性分散液を一晩放置した後、グリシジルメタクリレート 2.7部を加え空気雰囲気中で70℃に加熱し 2時間保持することにより反応を完結した。

(感光性マイクロゲル合成例2)

bで合成したウレタンジメタクリレート40部、aで合成した反応性カチオン性高分子乳化剤水溶液 100部(固形分20%)、脱イオン水 160部を 500ml反応容器中で攪拌下、窒素雰囲気中で80℃に加熱した。3%AAPD水溶液を 8部添加し 2時間保持し、ついで3%AAPD水溶液 2部添加した。添加終了後反応混合物を80℃に 4時間保持して重合を完結し、マイクロゲル水性分散液を得た。粒径の光散乱法による測定結果は約 4 μ mであった。マイクロゲル水性分散液を一晩放置した後、グリシジルメタクリレート 2.7部を加え空気雰囲気中で70℃に加熱し 2時間保持することにより反応を完結した。

(感光性マイクロゲル合成例3)

M-1000-80(日本石油(株)製ポリブタジエンのアクリレート化物)40部、aで合成した反応性カチオン性高分子乳化剤水溶液(固形分20%)100部、エマルゲン420(花王(株)製ポリオキシエチレンオレイルエーテル)2.5部、イオン交換水 160部を 500ml反応容器中で攪拌下、窒素雰囲気中で80℃に加熱した。3%AAPD水溶液を 8部添加し2時間保持し、ついで3%AAPD水溶液 2部を添加した。添加終了後反応混合物を80℃に4時間保持して重合を完結し、マイクロゲル水分散液を得た。光散乱法による粒径の測定結果は約 5 μ mであった。マイクロゲル水分散液を一晩放置した後、グリシジルメタクリレート 2.1部を加え空気雰囲気中で70℃に加熱し2時間保持することにより反応を完結した。

(感光性マイクロゲル合成例4)

R-45ACR-LC(出光石油化学(株)製ポリブタジエンのジアクリレート化

16

物) 50部、aで合成した反応性カチオン性高分子乳化剤水溶液(固形分20%)25部、エマルゲン810(花王(株)製ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル)2部、イオン交換水160部を500ml反応容器中で攪拌下、窒素雰囲気中で80℃に加熱した。3%AAPD水溶液を8部添加し2時間保持し、ついで3%AAPD水溶液を2部添加した。添加終了後反応混合物を80℃に4時間保持して重合を完結し、マイクロゲル水分散液を得た。光散乱法による粒径の測定結果は約5 μ mであった。マイクロゲル水分散体液を一晩放置した後、グリシジルメタクリレート2.1部を加え空気雰囲気中で70℃に加熱し2時間放置することにより反応を完結した。

(実施例1、2、3、4)

合成例1、2、3、4で得た感光性マイクロゲル水分散体(固形分25%)各200部をエバポレーターにて流動性がなくなるまで水を留去し、その後バットに移し真空乾燥機中でさらに乾燥し、4種の粉体を得た。この間分散液から粉体を得るまでの所用時間は約3時間であった。

得られた4種の粉体7部に、それぞれbで合成したウレタンジメタクリレート1.5部、ポリブタジエンゴム(日本合成ゴム(株)製、商品名JSR BR02L)1.5部、ダロキュア2959(メルク社製)0.5部を加えて二本ロールで分散した(実施例1、4)。

実施例2および3ではBR02Lの代わりにそれぞれスチレン・イソブチレン・スチレンブロックコポリマー(シェル化学(株)製、商品名クレイトンD1320X、実施例2)、ポリブタジエンゴム(日本合成ゴム(株)製、商品名JSR SL599、実施例3)を用いた。

(実施例5、6)

実施例1、2で得た2種の粉体7部に、それぞれM-1000-80(日本石油(株)製ポリブタジエンのアクリレート化物)1.5部、ポリブタジエンゴム(日本合成ゴム(株)製、商品名JSR BR02L)1.5部、ダロキュ

ア2959（メルク社製）0.5部を加えて二本ロールで分散した。

（実施例7）

実施例3で得た粉体7部に、ポリブタジエンのアクリレート化物（日本石油（株）製、商品名M-1000-80）1.5部、スチレン・イソブチレン・スチレンブロックコポリマー（シェル化学（株）製、商品名クレイトンD1320X）1.5部、ダロキュア2959（メルク（株）製）0.5部を加えて二本ロールで分散した。

（実施例8）

実施例4で得た粉体7部に、ポリブタジエンのジアクリレート化物（出光石油化学（株）製、商品名R-45ACR-LC）1.5部、スチレン・ブタジエンゴム（日本合成ゴム（株）製、商品名JSR SL599）1.5部、ダロキュア2959（メルク（株）製）0.5部を加えて二本ロールで分散した。

（比較例1、2、3、4）

合成例1、2、3および4で得た感光性マイクロゲル水性分散液（固形分25%）各200部にダロキュア2959（メルク社製）2.5部を加え、エバポレーターにて流動性がなくなるまで水を留去し、その後バットに移し真空乾燥機中で更に乾燥し、4種の粉体を得た。この間分散液から粉体を得るまでの所要時間は約3時間であった。

（比較例5、6）

実施例1、2で得た2種の粉体7部に、それぞれbで合成したウレタンジメタクリレート3部、ダロキュア2959（メルク社製）0.5部を加えて二本ロールで分散した。

（比較例7、8）

実施例3および4で得た2種の粉体7部に、それぞれポリブタジエンのアクリレート化物（日本石油（株）製、商品名M-1000-80、比較例7）3部、ダロキュア2959（メルク社製）0.5部を加えて二本ロールで分散

18

した。比較例8はポリブタジエンのアクリレート化物に代えてポリブタジエンのジアクリレート化物（出光石油化学(株)製、商品名R-45ACR-LC）1.5部を加えた他は比較例7と同様に操作した。

（比較例9、10）

実施例1および2で得た2種の粉体7部に、それぞれポリブタジエンゴム（日本合成ゴム(株)製、商品名JSR BR02L）3部、ダロキュア2959（メルク社製）0.5部を加えて二本ロールで分散した。

（比較例11、12）

実施例3および4で得た2種の粉体7部に、それぞれスチレンブタジエンゴム（日本合成ゴム(株)製、商品名JSR SL599）3部、ダロキュア2959（メルク(株)製）0.5部を加えて二本ロールで分散した。

（膜の作成）

実施例1～8で得た感光性樹脂組成物および比較例1～12で得た粉体約10部をそれぞれプレス機で加圧し、約3mmの均一な膜にした。プレス条件は50℃、100 kg/cm²、15分。

（物性評価）

上記のようにして作成した膜に紫外線を4000mJ/cm²照射し、硬化膜とした。この硬化膜の破断強度、破断伸度、ゴム硬度、耐水性、耐アルカリ性、耐IPA性を室温（25℃）にて測定した。耐水性、耐アルカリ性、耐IPA性は、イオン交換水、炭酸ナトリウム水溶液（pH=9）、イソプロピルアルコール（IPA）に24時間漬けて重量増加率を測ることで評価した。表1にその結果を示す。

破断強度：引っ張り試験機にて測定

破断伸度 試料サイズ：10×20×3（mm）

試験条件：引っ張り速度 50mm/min

ゴム硬度：JIS-K6301 に準じて測定した。

19

重量増加率： $((24\text{時間浸漬後の重量} / \text{浸漬前の重量}) - 1) \times 100$

解像度：膜に種々の線幅のパターンを有するマスクフィルムを重ね上記紫外線を照射し、水で現像し得られるもっとも細い線幅を解像度とした。

20

表1

実施例	感光性マイ クロゲル	(1) / (2) / (3)	硬度	破断強度
1	合成例 1	7 / 1.5 / 1.5	35	30
2	2	7 / 1.5 / 1.5	38	32
3	3	7 / 1.5 / 1.5	36	40
4	4	7 / 1.5 / 1.5	35	34
5	1	7 / 1.5 / 1.5	35	32
6	2	7 / 1.5 / 1.5	37	35
7	3	7 / 1.5 / 1.5	36	38
8	4	7 / 1.5 / 1.5	36	38
比較例				
1	合成例 1	10 / 0 / 0	45	11
2	2	10 / 0 / 0	55	17
3	3	10 / 0 / 0	60	16
4	4	10 / 0 / 0	57	20
5	1	7 / 3 / 0	40	25
6	2	7 / 3 / 0	43	29
7	3	7 / 3 / 0	55	21
8	4	7 / 3 / 0	53	21
9	1	7 / 0 / 3	40	23
10	2	7 / 0 / 3	40	27
11	3	7 / 0 / 3	50	25
12	4	7 / 0 / 3	47	28

21

表1 (続)

実施例	破断伸度 (%)	重量増加率 (%)			解像度 (μm)
		水	Mg ₂ CO ₃	I P A	
1	325	4	5	11	50
2	280	4	4	11	50
3	320	3	4	11	50
4	330	4	5	12	50
5	330	4	5	12	50
6	310	4	5	12	50
7	350	4	5	12	50
8	350	4	5	12	50
比較例					
1	250	7	6	15	50
2	100	6	6	13	50
3	110	6	6	13	50
4	150	6	6	13	50
5	280	4	6	13	50
6	269	3	5	13	50
7	270	4	5	12	50
8	272	4	5	12	50
9	300	6	6	13	50
10	285	6	6	14	50
11	269	6	6	13	50
12	307	6	6	13	50

注：(1)は感光性マイクロゲル、(2)は α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物即ち第2成分、(3)はゴムもしくは熱可塑性

エラストマー即ち第3成分、破断強度の単位は kg/cm^2 を示す。

産業上の利用可能性

本発明の感光性樹脂組成物により、破断強度、破断伸度、ゴム硬度等が飛躍的に向上し、水現像可能な優れたフレキソ版を製造できるようになった。

23

請求の範囲

1. α , β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物 (a) を、第3級アンモニウム塩含有化合物 (b) を乳化剤として用いて乳化重合により製造したマイクロゲル微粒子 (A) と、1分子中に第3級アンモニウム塩と反応するエポキシ基および少なくとも一つの α , β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物 (B) とを反応させてなる感光性マイクロゲル (1)、 α , β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物 (2)、およびゴムもしくは熱可塑エラストマー (3) を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。
2. α , β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物 (a) が、 α , β -エチレン性不飽和二重結合を有するウレタン化合物、末端あるいは側鎖に α , β -エチレン性不飽和二重結合を有するポリジエン類、および該ウレタン化合物および/または該ポリジエン類と α , β -エチレン性不飽和二重結合を有する該ウレタン化合物以外の化合物との混合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の感光性樹脂組成物。
3. 第3級アンモニウム塩含有化合物 (b) が、 α , β -エチレン性不飽和二重結合を有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の感光性樹脂組成物。
4. マイクロゲル微粒子 (A) が、乳化重合の際に、低分子界面活性剤を併用することを特徴とする請求の範囲第1項記載の感光性樹脂組成物。
5. 低分子界面活性剤が、ノニオン系界面活性剤またはカチオン系活性剤であることを特徴とする請求の範囲第4項記載の感光性樹脂組成物。
6. α , β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物 (2) が、 α

24

、 β -エチレン性不飽和二重結合を有するウレタン化合物、末端あるいは側鎖に α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有するポリジエン類、および該ウレタン化合物および/または該ポリジエン類と α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する該ウレタン化合物以外の化合物との混合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の感光性樹脂組成物。

7. ゴムもしくは熱可塑エラストマー(3)が、ジエン系、スチレン系、オレフィン系、ウレタン系、ビニル系、ポリアミド系、フッ素系、ポリエステル系からなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の感光性樹脂組成物。

8. ゴム(3)が、スチレンブタジエン共重合体、ブタジエン重合体、イソプレン重合体、アクリロニトリルブタジエン共重合体、クロロプレン重合体、イソブチレンジエン共重合体、エチレンプロピレン共重合体、ポリエステルイソシアナート縮合物、ポリエーテルイソシアナート縮合物およびアクリル酸エステル重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の感光性樹脂組成物。

9. 感光性マイクロゲル(1)の水分散体を乾燥し、ついで α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物(2)およびゴムもしくは熱可塑性エラストマー(3)を混合することを特徴とする請求の範囲第1項記載の感光性樹脂組成物の製造方法。

10. 請求の範囲第1項記載の感光性樹脂組成物を含むことを特徴とするフレキシソ印刷用原版。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/01028

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int. Cl ⁵ G03F7/027				
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched ⁷				
Classification System	Classification Symbols			
IPC	G03F7/027			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸				
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹				
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³		
Y	JP, B1, 50-017882 (Teijin Ltd.), June 25, 1975 (25. 06. 75), (Family: none)	1-10		
Y	JP, A, 50-078401 (Toyobo Co., Ltd.), June 26, 1975 (26. 06. 75), & US, A, 4187112	1-10		
Y	JP, A, 52-116301 (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), September 29, 1977 (29. 09. 77), (Family: none)	1-10		
Y	JP, A, 62-173455 (E. I. DuPont de Nemours and Co.), July 30, 1987 (30. 07. 87), & EP, A, 230936	1-10		
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
October 15, 1992 (15. 10. 92)	November 2, 1992 (02. 11. 92)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
Japanese Patent Office				

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP 92/ 01028

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl.⁸ G03F7/027		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	G03F7/027	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP, B1, 50-017882 (帝人株式会社), 25. 6月. 1975 (25. 06. 75), (ファミリーなし)	1-10
Y	JP, A, 50-078401 (東洋紡績株式会社), 26. 6月. 1975 (26. 06. 75), &US, A, 4187112	1-10
Y	JP, A, 52-116301 (三井東圧化学株式会社), 29. 9月. 1977 (29. 09. 77), (ファミリーなし)	1-10
Y	JP, A, 62-173455 (イー・アイ・デュボン・ド・ ネモアース・アンド・コンパニー), 30. 7月. 1987 (30. 07. 87), &EP, A, 230936	1-10
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	15. 10. 92	国際調査報告の発送日
		02.11.92
国際調査機関	権限のある職員	2 H 9 0 1 9
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	深 津 弘