



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, 7/004	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/23341 (43) 国際公開日 1994年10月13日(13.10.94)
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/00425 (22) 国際出願日 1993年3月31日(31. 03. 93) (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 東京都中央区京橋二丁目3番13号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 長谷川達也(HASEGAWA, Tatsuya)(JP/JP) 菅野宣盛(KANNO, Nobumori)(JP/JP) 〒104 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内 Tokyo, (JP) (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) (81) 指定国 DE(欧州特許), GB(欧州特許), NL(欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書		
(54) Title : REACTIVE MICROGEL, PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME, AND FLEXOGRAPHIC PLATE MATERIAL (54) 発明の名称 反応性マイクロゲル、該マイクロゲルを含む感光性樹脂組成物およびフレキソ印刷用版材 (57) Abstract <p>A reactive microgel prepared by the reaction of fine microgel particles (A) prepared by the emulsion polymerization of an α,β-ethylenically unsaturated compound in the presence of a carboxylated compound as the emulsifying agent with an epoxy compound (B) having at least one α,β-ethylenically unsaturated double bond; a photosensitive resin composition comprising the microgel, an α,β-ethylenically unsaturated compound and a rubber or a thermoplastic elastomer; and a flexographic plate material made from the composition and developable with water alone.</p>		

(57) 要約

α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物を、カルボキシル基含有化合物を乳化剤として乳化重合により合成したマイクロゲル微粒子(A)と、エポキシ基及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反応性マイクロゲル、該反応性マイクロゲル、 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エラストマーからなる感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いて得られた水単独で現像できるフレキソ印刷用版材が提供される。

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パンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュー・ジーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TT	トリニダードトバゴ
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム

明細書

反応性マイクロゲル、該マイクロゲルを含む感光性樹脂組成物およびフレキシソ印刷用版材

技術分野

本発明は、 α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する反応性マイクロゲル(1)、該反応性マイクロゲル(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)を含む感光性樹脂組成物、および該感光性樹脂組成物を用いてなるフレキシソ印刷用版材に関する。

背景技術

マイクロゲルは、通常直径が0.001 ~ 10 μm 、一般には1 μm 以下の、コロイドとほぼ等しい大きさを有する、ゲル化または架橋された、重合体粒子であり、多くは乳化重合法により合成される。このマイクロゲルは、近年注目を集めている新しい高分子材料である。しかし、マイクロゲルの表面に反応性基がないものは単なるフィラーとしての役目しか果たさないため、材料の強度向上といった目的のためにしか使用されなかった。

マイクロゲルの表面に反応性基を有する反応性マイクロゲルは、1975年にドイツのフンケによって発表された。フンケの合成したマイクロゲルは、 α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を2つ以上持つモノマーを非常に緩やかな条件で乳化重合し、表面に反応せずに残っている α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を他の試薬によって修飾し、各種反応性基に変換するものであった。例えば、過酸化物を用いてエポキシ基に、ボランを用いて水酸基に、ハロゲン化水素を用いてハロゲン基に、オゾンを用いてカルボキシル基に変換する等の方法である。しかし各種反応性基に変換する反応は、全て水が存在する系中では起こらないため、マイクロゲルを水性分散液から分離、精製し、再び有機溶剤中に分散させなければならず、コスト、手間等の面から工業用材料として使用するには制限があった。

また、山崎らは水酸基、エポキシ基及び α 、 β -エチレン性不飽和二重結合基等を持つ多官能モノマーを乳化共重合させることにより1段階で反応性マイクロゲルを合成する方法を提案した(山崎、服部、表面1987,25,86)。しかし、この方法で導入できる官能基は非常に限られ、特に α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を持つ官能基は乳化重合時にラジカルによる攻撃を受け反応してしまうため、表面に α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する反応性マイクロゲルの合成は困難であった。

一方、近年パッケージングの近代化に伴いフレキソ印刷が脚光を浴びるようになってきたが、従来のフレキソ版の製造方法においては(イ)金属版の作成、(ロ)型取り、(ハ)生ゴムの加硫の最低3工程を必要とし、熟練した技術と長い時間を要するため、そのコストがかなり高いものとなるのを免れ得なかった。

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。

そこで本発明者等は鋭意研究した結果、水中でも起こる付加反応を発見した。この付加反応を利用することにより、マイクロゲルを水性分散液から単離することなく α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を定量的に付与した反応性マイクロゲルを製造できることを見出し、本発明に至った。また、該反応性マイクロゲルの水現像型フレキソ版への応用を検討した結果、該反応性マイクロゲル(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)を含む感光性樹脂組成物を用いてなるフレキソ印刷用原版は、従来のフレキソ版と異なり画像部を露光後、水単独で現像可能で、耐水性、耐アルコール性等に優れ、ゴム弾性に富むことを見出した。

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を、カルボキシル基含有化合物を乳化剤として乳化重合により合成したマイクロゲル微粒子(A)と、エポキシ基及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反応性マイクロゲル(1)を提供する。

さらに本発明は、該反応性マイクロゲル(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)を含む感光性樹脂組成物を提供する。本発明はさらに、該感光性樹脂組成物を用いてなるフレキソ印刷用版材を提供する。

以下、本発明の反応性マイクロゲル(1)について詳細に説明する。

α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物のうち1官能のものとしては、次の(a)、(b)および(c)が例示される。

(a) (メタ)アクリレート系化合物：(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 $C_1 \sim C_{18}$ 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 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニルエステル：ヒドロキシルエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシルエチル(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、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 $C_2 \sim C_{20}$ ヒドロキシルアルキルエステル：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 $C_3 \sim C_{19}$ アルケニルオキシアルキルエステル：(メタ)アクリル酸等、および

グリコール類をジイソシアネートで変性し、これを2-ヒドロキシアクリレート、2-ヒドロキシメタクリレート等の1個のOHを有するアクリルモノマーと反応させて得られるウレタン化合物。グリコール類としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタングリコール、ペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ブタジエングリコール、イソプレングリコール等が例示される。

(b) ビニル芳香族化合物：スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-クロロスチレン等が例示される。

(c) 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等が例示される。

次に、マイクロゲル粒子の内部を3次元架橋させるための2つ以上の官能基を持つ多官能の化合物としては、トリメチロールプロパントリ(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、ポリオールのジ(メタ)アクリル酸エステル、ポリエステルジ(メタ)アクリル酸エステル等の(メタ)アクリレート系化合物が例示される。

また、グリコール類をジイソシアネートで変性して分子両末端をイソシアネート基とし、これを1個のOHを有するアクリルモノマーと反応させて得られるウレタン化合物が挙げられる。グリコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタングリコール、ペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ブタジエングリコール、イソプレングリコール等が例示される。

さらに、末端や側鎖にエポキシ基や酸無水物基等を有するポリブタジエンやポリイソプレン等に、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を反応させることによってえられるポリジエン類や、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ポリジエン類を挙げることができる。上記 α 、 β -エチレン性不飽和二重結合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)アクリレート等の $C_2 \sim C_{20}$ のヒドロキシアルキルエステル、アリルアルコール、アリルアミン等が例示される。

これらの化合物は所望の物性に応じて適宜選択され、それぞれ単独で用いてもよく、あるいは2種またはそれ以上組み合わせて使用することができる。

但し、1官能の化合物を用いる際は、単独では三次元架橋しないため、多官能の化合物との併用もしくは後に示す乳化剤に多官能の反応性乳化剤を使用することが必要となる。

また、得られる反応性マイクロゲルをフレキソ印刷用版材に用いる場合には、ウレタン化合物や、ポリジエン類を用いることが望ましい。

カルボキシル基含有化合物としては、乳化剤としての効果のあるものであり、通常カルボキシル基含有化合物中のカルボキシル基をアルカリ金属、アミン類またはアンモニウム等で中和しカルボン酸塩としたものが用いられる。

このような乳化剤のうち、低分子乳化剤としては、反応性モノマーとアルカリ金属、アミン類、アンモニウム等との反応物がある。この反応性モノマーとしては、カプリル酸、ラウリン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸類、あるいはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等が例示される。

また、高分子乳化剤としては、カルボキシル基を持つ反応性モノマーとアルカリ金属、アミン類またはアンモニウム等との反応物の単独重合物が挙げられる。このカルボキシル基を持つ反応性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等が例示される。あるいは上記カルボキシル基を持つ反応性モノマーとアルカリ金属、アミン類またはアンモニウム等との反応物と他の反応性モノマーの一種以上とを共重合させたものを選ぶこともできる。他の反応性モノマーとしては、(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)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル

酸ヘキシル等の(メタ)アクリル酸のC₁～C₁₈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C₂～C₈アルケニルエステル:ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のC₂～C₈ヒドロキシアルキルエステル:アリルオキシエチルアクリレート等の(メタ)アクリル酸のC₃～C₁₈アルケニルオキシアルキルエステル等のビニルモノマーが例示される。

高分子乳化剤とする場合、カルボキシル基を持つ反応性モノマーとアルカリ金属、アミン類あるいはアンモニア等との反応を、上記に示すように、単独重合あるいは他のビニルモノマーとの共重合の前に行なっても良く、また単独重合、他のビニルモノマーとの共重合の後に行なっても良い。

これらの乳化剤を中和するのに用いられるアルカリ金属としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等が挙げられ、アミン類としては、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、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルドデシルアミン等が挙げられる。

これらの乳化剤はそのまま、またはグリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基と、カルボキシル基の一部とを反応させることにより α , β -エチレン性不飽和二重結合が導入された反応性乳化剤としても使用することができる。

上記高分子乳化剤は水溶性の程度を制御できるため、耐水性の要求される用途においては好ましい乳化剤である。また、乳化を助ける目的で、アニオン系、ノニオン系の低分子界面活性剤を耐水性等の物性を損なわない範囲で上記高分子乳化剤と併用しても良い。

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アルキルアリルエーテル:ポリオキシエチレン誘導体: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。

アニオン系界面活性剤としては、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム等の脂肪酸塩：ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸エステル類：アルキルベンゼンスルホン酸塩：アルキルナフタレンスルホン酸塩：アルキルスルホコハク酸塩：アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩：アルキルリン酸塩：ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等が挙げられる。

これらの乳化剤は α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物に対して0.1~50重量%、望ましくは0.1~20重量%用いられ、乳化重合の温度は50~95℃、望ましくは65~80℃である。

乳化重合時の α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物と乳化剤を合わせた固形分は、10~50重量%望ましくは10~35重量%である。

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0.01~200 μm である。

このようにして得られたマイクロゲル微粒子(A)は、表面にカルボキシル基を有する。本発明の反応性マイクロゲルは、この表面のカルボキシル基と、エポキシ基及び少なくとも α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物(B)のエポキシ基とを反応させてなるものである。

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 α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有するエポキシ化合物が挙げられる。これらの化合物(B)は所望の物性に応じて適宜選択され、それぞれ単独、あるいは2種またはそれ以上組み合わせて使用することができ、マイクロゲル表面のカルボキシル基に対して1~100モル%まで自由な割合で反応させることができる。

この反応は、マイクロゲル水性分散体にエポキシ化合物を混合し、30~90℃、望ましくは60~80℃の温度で2時間以上攪拌するだけで終了する。このように、

本発明の反応性マイクロゲルは、水性分散液中でも製造できるという利点がある。

本発明の反応性マイクロゲルは、水性分散液のまま、またはこれを芳香族炭化水素、アルコール類、ケトン類等の溶剤などと混合し、共沸により水を一部又は全部除いた有機溶剤分散液として提供される。また、乾燥状態で用いたい場合には、通常の乾燥方法、好ましくは水性分散液を凝固後、凝固物を洗浄、乾燥して微粉化する方法、真空乾燥、凍結乾燥、またはスプレー乾燥法等によって得ることができる。

反応性マイクロゲル(1)100重量部に対して、 α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物(2)を1~200重量部、ゴムもしくは熱可塑エラストマー(3)を1~200重量部の範囲(固形分換算)で混合することにより、本発明の感光性樹脂組成物が得られる。より好ましくは、反応性マイクロゲル100重量部に対して、 α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物(2)を1~100重量部、ゴムもしくは熱可塑エラストマー(3)を1~100重量部の範囲で混合する。

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。例えば、前述の反応性マイクロゲルのコアの材料、即ちマイクロゲル微粒子の材料である 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い。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等が挙げられる。

ゴム弾性を補う目的で加えるゴムもしくは熱可塑エラストマー(3)としては、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソプレングム、スチレン-イソプレングム、ネオプレングム、アクリロニトリルブタジエンゴム、クロロプレングム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、生ゴム、ウレタンエラスト

マー等が挙げられ、これらのうちから1種または2種以上のゴムもしくは熱可塑エラストマーを任意に選択して用いることができる。

反応性マイクロゲルの粉末を用いる場合には、ニーダー、2本ロール、エクストルーダー等により、これらの材料を混合する。また、反応性マイクロゲルの水性分散体を使用する場合は、上記のスチレン-ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ウレタンゴム等の水分散体と混合するとよい。

本発明の感光性樹脂組成物には、熱重合禁止剤、光開始剤、酸化防止剤を必要に応じて混合してもよいし、着色剤、体質顔料、滑剤、消泡剤等を本来の性質を損なわない程度に添加してもよい。

本発明の感光性樹脂組成物をフレキシソ印刷用版材として用いる場合には、熱プレスや押し出し成型機等を用いて1～8mm程度の厚さのシートにし、必要に応じてこのシートの両面にベースフィルムとカバーフィルムを設ける。その後、シートに原稿のネガフィルムを密着させ、一定時間紫外線を照射しシート中の樹脂を硬化させる。ネガフィルムをはがしシートの未硬化部分を水中でブラシで洗い流すと十分なゴム弾性を有するフレキシソ印刷用刷版が得られる。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例中「部」および「%」とあるのは、それぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

(実施例1)

(a) 非反応性高分子乳化剤の合成

アクリル酸90部(水酸化ナトリウムで70モル%中和)、ブチルアクリレート10部、脱イオン水400部を1リットル反応容器中で攪拌下、窒素雰囲気中で80℃に加温した。5%アゾビスアミジノプロパン二塩酸塩(以後AAPDと記す)水溶液を16部添加し2時間保持し、ついで5%AAPD水溶液を4部添加し、添加終了後反応混合液を80℃に4時間保持して重合を完結し、非反応性高分子乳化剤を得た。

(b) 反応性マイクロゲルの合成

スチレン95部、ジビニルベンゼン5部、(a)で合成した非反応性高分子乳化剤250部(固形分を20%に調整)、脱イオン水250部を1リットル反応容器中で攪拌下、窒素雰囲気中で80℃に加温した。5%AAPD水溶液を16部添加し2時間保持し、ついで5%AAPD水溶液を4部添加し、添加終了後反応混合液を80℃に4時間保持して重合を完結し、非反応性マイクロゲル水性分散液を得た。この分散液中のマイクロゲル粒子径の光散乱法による測定結果は約80nmであった。

得られた非反応性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17.8部を添加し、空気雰囲気中で80℃に加温し、4時間攪拌を行なうことによりマイクロゲルの表面に α , β -エチレン性不飽和二重結合を有する反応性マイクロゲル水性分散液を得た。

(実施例2)

(c) 反応性高分子乳化剤の合成

実施例1(a)で得られた非反応性高分子乳化剤100部およびグリシジルメタクリレート(以下GMAという)14.6部を容積1リットルの反応容器中で攪拌しながら80℃に加温し、4時間攪拌を継続して反応性高分子乳化剤を得た。

(d) 反応性マイクロゲルの合成

ポリブタジエンのジアクリレート変性物(商品名R-45ACR-LC、出光石油化学(株)製)100部、ノニオン系界面活性剤(商品名エマルゲン810、花王(株)製)10部、(c)で合成した反応性高分子乳化剤100部(固形分を20%に調整)、脱イオン水290部を1リットル反応容器中で攪拌下、窒素雰囲気中で80℃に加温した。5%AAPD水溶液を16部添加し2時間保持し、ついで5%AAPD水溶液を4部添加し、添加終了後反応混合液を80℃に4時間保持して重合を完結し、非反応性マイクロゲル水性分散液を得た。この分散液中のマイクロゲル粒子径の光散乱法による測定結果は約200nmであった。

得られた非反応性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7.1部を添加し、空気雰囲気中で80℃に加温し、4時間攪拌を行なう

ことによりマイクロゲルの表面に α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する反応性マイクロゲル水性分散液を得た。

(比較例1)

実施例1においてグリシジルメタクリレートを添加していない非反応性マイクロゲル水性分散液を比較例1とする。

(比較例2)

実施例2においてグリシジルメタクリレートを添加していない非反応性マイクロゲル水性分散液を比較例2とする。

(反応性マイクロゲルの物性評価)

アクリル樹脂の物性改良手段としての反応性マイクロゲルの評価、すなわち反応性マイクロゲルの感光性樹脂としての特性評価を以下のように行った。

実施例1～2、比較例1～2の反応性マイクロゲル水性分散液、非反応性マイクロゲル水性分散液をそれぞれ感光性アクリル樹脂水溶液及び非感光性アクリル樹脂水溶液に対し50% (固形分比) 添加し、更に光重合開始剤としてダロキュア2959 (商品名、メルク社製) を総固形分に対して5% 添加した。非感光性アクリル樹脂としては実施例1(a)で合成した高分子乳化剤を用いた。また感光性アクリル樹脂としては実施例2で合成した反応性高分子乳化剤を用いた。

この混合溶液を用いて、キャスト法により厚さ約200 μ mのフィルムを作製し、その後200mJの紫外線を照射して硬化させた。

紫外線照射後のフィルムを幅10mmの短冊状に切断し、フィルムの引っ張り強度を引っ張り試験機を用いて引っ張り速度30mm/minの条件下で測定を行なった。結果を表1に示す。

表1

試料		引っ張り強度
マイクロゲル	アクリル樹脂	(kg/cm ²)
実施例1	感光性アクリル樹脂	78.9
1	非感光性アクリル樹脂	31.2
2	感光性アクリル樹脂	92.5
2	非感光性アクリル樹脂	38.6
比較例1	感光性アクリル樹脂	32.1
1	非感光性アクリル樹脂	9.2
2	感光性アクリル樹脂	44.7
2	非感光性アクリル樹脂	15.0

(実施例3)

(e) 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の重縮合反応により得られた分子量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部およびオクテン酸スズ 0.1部を混合してフラスコにて60℃で30分間反応させ、その後80℃で4時間反応させた後、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを26部加えさらに80℃で3時間反応させてウレタンメタクリレートを得た。

実施例1で合成した反応性マイクロゲル水性分散液をバットに入れ50℃のオーブンにて1日間乾燥して得られたマイクロゲル粉体60部、(e)で合成したウレタンメタクリレート20部、ポリブタジエンゴム(商品名JSR BR02LL、日本合成ゴム(株)製)20部、ダロキュア-2959(商品名、メルク社製)を5部加えて2本ロールで分散し、マイクロゲル混合物を得た。このようにして得られたマイクロゲル混合物をプレス機で50℃、100Kg/cm²の条件で厚さ約3mmの均一な膜にした。

(実施例4)

反応性マイクロゲル水性分散液を実施例2で作成したものをを用いた以外は、実施例3と同様に操作して厚さ約3mmの均一な膜を得た。

(実施例5)

ウレタンメタクリレート(e)の代わりにポリブタジエンジアクリレート(商品名M-1000-80、日本石油(株)製)を用いた以外は、実施例3と同様に操作して厚さ約3mmの均一な膜を得た。

(実施例6)

ウレタンメタクリレート(e)の代わりにM-1000-80を用いた以外は、実施例4と同様に操作して厚さ約3mmの均一な膜を得た。

(実施例7)

ポリブタジエンゴムの代わりにスチレン・イソプレン・スチレンブロックコポリマー(商品名クレイトンD1320X、シェル化学(株)製)を用いた以外は、実施例3と同様に操作して厚さ約3mmの均一な膜を得た。

(実施例8)

ポリブタジエンの代わりにクレイトンD1320Xを用いた以外は、実施例4と同様に操作して厚さ約3mmの均一な膜を得た。

(比較例3)

実施例1で合成した反応性マイクロゲル水性分散液の代わりに、比較例1で合成した非反応性マイクロゲル水性分散液を用いた以外は、実施例3と同様に操作して厚さ約3mmの均一な膜を得た。

(比較例4)

実施例1で合成した反応性マイクロゲル水性分散液の代わりに、比較例2で合成した非反応性マイクロゲル水性分散液を用いた以外は、実施例3と同様に操作して厚さ約3mmの均一な膜を得た。

(比較例5)

ウレタンメタクリレート(e)の代わりにM-1000-80を用いた以外は、比較例4と同様に操作して厚さ約3mmの均一な膜を得た。

(比較例6)

ポリブタジエンの代わりにクレイトンD1320Xを用いた以外は、比較例4と同様に操作して厚さ約3mmの均一な膜を得た。

(フレキソ印刷用版材の物性評価)

実施例3～8および比較例3～5で得られた膜に、紫外線4000mJ/cm²を照射し硬化膜を得た。この硬化膜の引っ張り強度、伸び、ゴム硬度、耐水性、耐IPA(イソプロピルアルコール)性を25℃で測定した結果を表2に示す。

引っ張り強度 : 幅10mmに切断し、引っ張り試験機で引っ張り速度50mm/min
伸 び の条件で測定した。

ゴム硬度 : JIS-K6301に準じて測定した。

耐水性 : 各々イオン交換水およびIPAに24時間浸漬してその膨潤
耐IPA性 率を測定することで評価した。

$$\text{膨潤率} = ((24\text{時間浸漬後の重量} / \text{浸漬前の重量}) - 1) \times 100$$

解像度 : 膜に種々の線幅のパターンを有するマスク用フィルムを重ね上記の紫外線を照射し、水で現像して得られる最も細い線幅を解像度とした。

15

表2

	引張強度 (kg/cm ²)	伸び (%)	ゴム硬度	水膨潤率 (%)	IPA膨潤率 (%)	解像度 (μ m)
実施例3	38	150	70	3	11	50
実施例4	35	330	50	3	12	50
実施例5	33	160	68	4	13	50
実施例6	36	330	51	3	11	50
実施例7	37	140	69	4	12	50
実施例8	35	340	48	3	12	50
比較例3	22	140	68	4	14	100
比較例4	20	300	69	4	13	100
比較例5	24	310	51	3	15	100
比較例6	23	310	52	3	13	100

産業上の利用可能性

本発明によれば、表面に効率よく、かつ定量的に親水基と二重結合を有する反応性マイクロゲルが提供される。さらに本発明によれば、該反応性マイクロゲル、 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エラストマーを含む感光性樹脂組成物が提供される。本発明によればさらに、該感光性樹脂組成物を用いることにより、破断強度、破断伸度、ゴム硬度および耐水性に優れ、かつ未硬化部分を水単独で現像できるフレキソ印刷用版材が提供される。

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を、カルボキシル基含有化合物を乳化剤として乳化重合により合成したマイクロゲル微粒子(A)と、エポキシ基及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ことを特徴とする反応性マイクロゲル。

2. マイクロゲル微粒子(A)を乳化重合する際に、ノニオン系界面活性剤もしくはアニオン系界面活性剤を乳化剤としてのカルボキシル基含有化合物と併用することを特徴とする請求の範囲1項記載の反応性マイクロゲル。

3. 乳化剤としてのカルボキシル基含有化合物および界面活性剤が、 α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物に対して0.1~50重量%の範囲で添加されることを特徴とする請求の範囲1項記載の反応性マイクロゲル。

4. 請求の範囲1項記載の反応性マイクロゲル(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。

5. 反応性マイクロゲル(1)100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)1~200重量部、ゴムもしくは熱可塑エラストマー(3)1~200重量部からなる請求の範囲4項記載の感光性樹脂組成物。

6. 請求の範囲4項記載の感光性樹脂組成物を用いてなることを特徴とするフレキソ印刷用版材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/00425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ G03F7/027, G03F7/004

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ G03F7/027, G03F7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 52-116301 (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), September 29, 1977 (29. 09. 77), (Family: none)	1-6
Y	JP, A, 62-173455 (E.I. Du Pont de Nemours and Co.), July 30, 1987 (30. 07. 87), & EP, A, 230936	1-6
A	JP, A, 61-246742 (Napp System (U.S.A.) Inc.), November 4, 1986 (04. 11. 86), (Family: none)	1-6
A	JP, A, 53-10648 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), January 31, 1978 (31. 01. 78), & US, A, 4275142	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C.

 See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 7, 1993 (07. 06. 93)

Date of mailing of the international search report

July 6, 1993 (06. 07. 93)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ G03F7/027, G03F7/004		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ G03F7/027, G03F7/004		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
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	関連する 請求の範囲の番号
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)	1-6
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	1-6
A	JP, A, 61-246742 (ナップ・システムズ (ユー・エス・	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「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日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日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文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
07. 06. 93	06.07.93	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 深津 弘 ㊟ 電話番号 03-3581-1101 内線	2H 9019

C (続き). 関連すると認められる文献

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	関連する 請求の範囲の番号
A	エイ)インコーポレイテッド) 4. 11月. 1986 (04. 11. 86) (ファミリーなし) JP, A, 53-10648 (日本合成ゴム株式会社) 31. 1月. 1978 (31. 01. 78) &US, A, 4275142	1-6