

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3627394号
(P3627394)

(45) 発行日 平成17年3月9日(2005.3.9)

(24) 登録日 平成16年12月17日(2004.12.17)

(51) Int. Cl.⁷

F I

G03F 7/00
G03F 7/027
G03F 7/031

G03F 7/00 502
G03F 7/027 501
G03F 7/031

請求項の数 4 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-213937 (22) 出願日 平成8年8月13日(1996.8.13) (65) 公開番号 特開平10-62967 (43) 公開日 平成10年3月6日(1998.3.6) 審査請求日 平成14年4月26日(2002.4.26)</p>	<p>(73) 特許権者 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 (72) 発明者 櫻尾 重虎 愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内 (72) 発明者 足立 民雄 愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内 (72) 発明者 玉田 洋 愛知県岡崎市矢作町字出口1番地 東レ株式会社岡崎工場内 審査官 中澤 俊彦</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂凸版材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 基体樹脂、(B) エチレン性二重結合を有する光重合性不飽和化合物、(C) 光開始剤を必須成分として含有する感光性樹脂組成物から形成された厚さ0.1~2.0mmの感光層を有する感光性樹脂凸版材において、(C) 光開始剤が(C1) 水酸基を有するアセトフェノン化合物およびベンゾフェノン化合物からなる群より選ばれた第一成分と(C2) 水酸基を有しないアセトフェノン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、ベンジル類およびジアセチル類からなる群より選ばれた第二成分とを含み、該感光層の紫外線透過率が20~60%(365μmの波長での測定値)にあることを特徴とする感光性樹脂凸版材。

【請求項2】

基体樹脂が可溶性ポリアミドまたは鹼化ポリ酢酸ビニルを必須成分とする請求項1記載の感光性樹脂凸版材。

【請求項3】

(C1) 水酸基を有するアセトフェノン化合物およびベンゾフェノン化合物からなる群より選ばれた第一成分が、分子量が300以下で且つ分子内に水酸基を有するアセトフェノン化合物を含有するものである請求項1または2記載の感光性樹脂凸版材。

【請求項4】

基体樹脂

100重量部

エチレン性二重結合を有する光重合性不飽和化合物

20~200重量部

光開始剤 0.1 ~ 10 重量部の量の関係にある請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の感光性樹脂凸版材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高度の画像再現性および印刷適性と良好な水現像性を有する印刷用版材の製造材料として好適な印刷用感光性樹脂凸版材に関するものである。

【0002】

【従来技術】

金属またはプラスチックの基材上に光重合性の感光性樹脂組成層を設けた構造をもつ凸版印刷用の感光性樹脂版材が、従来の金属版に変わって印刷分野での主流を成している。これらの版材は、透明部分を持つネガティブ、またはポジティブの原図フィルムを感光性樹脂層に密着させた後に、活性光線を照射して原図フィルムの透明部分に対応する感光性樹脂層に光重合を起し、ついで未重合部分を適当な溶剤に溶出することによって基材上にレリーフを形成するものである。

【0003】

このように光重合反応を利用した感光性樹脂組成物は印刷版を初めとして各種の用途に用いられている。なかでも中性水で未重合部分を溶出させて現像できるポリマ-として、可溶性ポリアミド、完全鹼化、または部分鹼化ポリ酢酸ビニルを基体樹脂として使用する系が提案されている。この既知例は大別して3つの系統に区別することができる。第1の系統は、可溶性ポリアミド、部分鹼化ポリ酢酸ビニルにエチレン性不飽和結合を有する光重合性モノマ-を配合することによって、感光性を付与するものである。このような既知例としては、特公昭46-39401号公報、特公昭50-30903号公報、特開昭50-27602号公報、特開昭48-87903号公報、特開昭57-124730号公報、特開昭57-212217号公報、特公昭59-50051号公報、特開昭59-172644号公報、特開昭60-51833号公報が挙げられる。

【0004】

第2の系統は、可溶性ポリアミド、部分鹼化ポリ酢酸ビニルの持つ水酸基に不飽和基を導入することである。このような公知例としては、特公昭48-66151号公報、特公昭63-37369号公報、特開昭48-66151号公報、特開昭50-45087号公報、特開昭54-13890号公報、特開昭58-21736号公報、特開昭59-176303号公報、特開昭59-185332号公報、特開平1-60133号公報があげられる。

【0005】

また第3の系統は、特開平3-3274458号公報、特開平4-4283749号公報に見られるように、部分鹼化ポリ酢酸ビニル側鎖にカルボキシル基を付加させ、ポリマ自体に反応性を持たせ、さらにはこのカルボキシル基に不飽和エポキシ化合物を系内で反応せしめポリマに二重結合を導入することによって光反応性を高め、ている。

【0006】

しかしながら、印刷物の高精細化に対する要求は年々高まり、凸版における高精細版材の開発が急務である。一方凸版版材をPS版および水なし平版に代表される平版と比較した場合、版材の解像度および画像再現性は平版に比べ数段劣るといわざるを得ない。

【0007】

感光性樹脂凸版は、レリーフ深度が一般的に0.1 ~ 2.0 mmと厚いのであるが、そのためレリーフパターンがサイドエッチングされる現象や、現像中に画線部が欠落するなどのトラブルを発生しやすい。特に高精細化されたネガフィルムを原図として用いた場合、50 ~ 100 μの独立点や10 ~ 30 μ細線の再現性には厳しいものがあつた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで感光性樹脂凸版を用いた印刷において、水現像性と画

10

20

30

40

50

像再現性に優れ、且強靱なレリ - フを有する印刷版材として有用な印刷用感光性樹脂凸版材を提供することを課題とする。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の優れた特徴を有する印刷用感光性樹脂凸版材を開発するために鋭意研究を重ね、特定の感光性樹脂組成物から構成される感光層を形成することによって感光層の紫外線透過率が特定の範囲にある感光性樹脂凸版材がその目的に適合し得ることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 0 】

すなわち本発明は、

1. 「(A) 基体樹脂、(B) エチレン性二重結合を有する光重合性不飽和化合物、(C) 光開始剤を必須成分として含有する感光性樹脂組成物から形成された厚さ0.1~2.0mmの感光層を有する感光性樹脂凸版材において、(C) 光開始剤が(C1) 水酸基を有するアセトフェノン化合物およびベンゾフェノン化合物からなる群より選ばれた第一成分と(C2) 水酸基を有しないアセトフェノン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、ベンジル類およびアセチル類からなる群より選ばれた第二成分とを含み、該感光層の紫外線透過率が20~60%(365μmの波長での測定値)にあることを特徴とする感光性樹脂凸版材。」であり、好ましくは2.「基体樹脂が可溶性ポリアミドまたは鹼化ポリ酢酸ビニルを必須成分とする前記1記載の感光性樹脂凸版材。」、3.「(C1) 水酸基を有するアセトフェノン化合物およびベンゾフェノン化合物からなる群より選ばれた第一成分が分子量が300以下で且つ分子内に水酸基を有するアセトフェノン化合物を含有するものである前記いずれかに記載の感光性樹脂凸版材。」からなるものである。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

本発明のA成分の基体樹脂としては、可溶性ポリアミド、望ましくは部分鹼化のポリ酢酸ビニルが例示される。可溶性とは、溶媒に溶解や分散可能なことをいい、可溶性ポリアミドとしては、分子鎖中に数平均分子量が150~3000であるポリオキシプロピレンセグメントまたはポリ(オキシエチレン/オキシプロピレン)共重合セグメントを10~70重量%含有するもの(たとえば特公昭59-500051号公報に記載)、塩基性窒素を含有するポリアミド(たとえば特開昭50-7605号公報に記載)およびアンモニウム塩型窒素原子を有するポリアミド(たとえば特開昭53-76602号公報に記載)などがある。

【 0 0 1 2 】

また、部分鹼化ポリ酢酸ビニルとしては、鹼化度60~99モル%、数平均重合度300~2000を有するポリマが好ましく使用される。

【 0 0 1 3 】

また、部分鹼化ポリ酢酸ビニルの一部に重合性の不飽和結合を導入したのも使用できる。例えば、部分鹼化ポリ酢酸ビニル(すなわち酢酸ビニル/ビニルアルコール共重合体)とジカルボン酸無水物を反応させ側鎖にカルボキシル基を付加せしめた変性ポリビニルアルコールである。具体的な製造方法としては、鹼化度60~99モル%、数平均重合度300~2000を有する部分鹼化ポリ酢酸ビニルに主として酸無水物を付加反応させる方法である。酸無水物としては、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水グルタル酸、水添フタル酸無水物、ナフタリンジカルボン無水物などが使用できる。本発明の目的に対して、前述の酸無水物残基の含有量は、酢酸ビニル単位および反応前のビニルアルコール単位の和に対して、0.1~15モル%の範囲が好ましい。含有量が0.1モル%未満では画像再現性や耐水性、印刷時の耐久性などが未変性の完全鹼化または部分鹼化ポリ酢酸ビニルを使用した場合と大差なくなり、一方15モル%を越えるとポリマの水溶解性が著しく低下する。部分鹼化ポリ酢酸ビニルと酸無水物とを反応させ、ポリマ側鎖にカルボキシル基を導入させる方法としては

10

20

30

40

50

、溶媒に部分鹼化ポリ酢酸ビニルを溶解させ触媒中で酸無水物を反応させた後、再沈 - 乾燥を繰返して変性ポリビニルアルコールを製造する方法や、アセトンやN, N - ジメチルホルムアミド (DMF) 等のように、部分鹼化ポリ酢酸ビニルを溶解できなくとも膨潤可能な有機溶媒中に部分鹼化酢酸ビニルを膨潤させて、触媒添加のもとで酸無水物を反応させた後、乾燥させて変性ポリビニルアルコールを得る方法がある。

【0014】

微小部分の画像再現性をさらに向上させるために、基体樹脂として、上記樹脂に対して不飽和結合、好ましくは不飽和エポキシ化合物を導入したものが好ましく使用される。このような不飽和エポキシ化合物としては、分子内に1個以上のエポキシ基と1個以上のアクリル基またはビニル基を有する化合物が挙げられ、グリシジルアクリレート、グリシジメタクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルアクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメタクリレートが代表的な化合物であるが、分子内に1個以上の活性水素を有する不飽和化合物と分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物を付加反応させて得られるような不飽和エポキシ化合物も使用できる。

10

【0015】

先に基体樹脂として示した可溶性ポリアミドの末端または側鎖にあるカルボキシル基またはアミノ基、変性ポリビニルアルコールのカルボキシル基、あるいは部分鹼化ポリ酢酸ビニルと酸無水物との反応によってポリマ側鎖に付加されたカルボキシル基に、さらに不飽和エポキシ化合物を反応することによってポリマ自体に不飽和基を導入することができ、光反応性を著しく向上せしめる効果をもたらすことになる。この反応は、別工程において変性ポリビニルアルコールと不飽和エポキシ化合物を反応させてもよいし、また感光性樹脂組成物を調製する工程において、ポリマ - 中のカルボキシル基に不飽和エポキシ化合物を付加反応によって導入することも可能である。

20

【0016】

不飽和エポキシ化合物によって基体樹脂に重合性不飽和結合を導入する場合には、重合性不飽和結合が未導入である基体樹脂100重量部に対して不飽和エポキシ化合物0.1 ~ 10重量部の範囲が好ましい。多いとポリマや光重合性モノマ - との相溶バランスがくずれて版表面にしみだしや析出を生じたり、光重合によって生成する架橋構造の密度が過剰となるために、製版されたレリ - フが非常に硬く、脆くなってそのため印刷中にクラックが入る場合がある。

30

【0017】

本発明のB成分として使用される光重合性モノマ - としては、通常付加重合性のものでは任意に使用できるが、A成分と一定程度以上の相溶性のあるものが好ましく使用される。具体的には、次のようなものが挙げられる。2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、2 - ヒドロキシブチルアクリレート、2 - ヒドロキシブチルメタクリレート、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレートなどの水酸基を有するモノアクリレートおよびモノメタクリレート。エチレングリコールなどの多価アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸などの不飽和カルボン酸の反応によって得られる多価アクリレートおよび多価メタクリレート。エチレングリコールジグリシジルエ - テルなどの多価グリシジルエ - テルとアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸の反応によって合成されるものの水酸基を有する多価アクリレートおよび多価メタクリレート。グリシジメタクリレートなどの不飽和エポキシ化合物とアクリル酸またはメタクリル酸などの不飽和カルボン酸の反応によって合成されるものの水酸基を有する多価アクリレートおよび多価メタクリレート。アクリルアミド、メタクリルアミド、N - メチロ - ルアクリルアミド、N - メチロ - ルメタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、N - メチロ - ルアクリルアミドまたはN - メチロ - ルメタクリルアミドと多価アルコールの縮合反応によって得られる多価アクリルアミドおよび多価メタクリルアミドなどアクリルアミド系の光重合性モノマ - などであり、好ましくは水酸基を有するアクリルまたはメタクリ

40

50

ル酸エステル類およびアクリルまたはメタクリルアミド類である。

【0018】

感光性樹脂凸版材におけるB成分の含有量としては、A成分の基体樹脂100重量部に20～200部、好ましくは50～150重量部の範囲が好ましい。少ないと未満であると、光重合によって生成する架橋構造の密度が不足するために十分な画像再現性が得られない。また高品質な画像再現性得るために架橋性のより高いモノマ-を使用すると印刷版材の刷版硬度が高くなり印刷用途によってはインキ着肉性が低下し良好な印刷物ができなくなる。逆に多いと光重合によって生成する架橋構造の密度が過剰となるために、製版されたレリ-フが非常に脆くなり、そのため印刷中にレリ-フにクラックが入るなどの問題が発生する。

10

【0019】

本発明の感光性樹脂凸版材ではの感光層の波長365nmにおける紫外線透過率が重要であり、パターン露光の前において20～60%であることが必要である。その範囲を外れると、所望の画像再現性を得ることができない。

【0020】

本発明の版材で感光層の厚さは0.1～2.0mmの範囲である。この範囲内であると本発明で特定される紫外線透過率で画像再現性が良好なものとなる。

【0021】

本発明におけるC成分の光開始剤とは、光を吸収することによって、B成分の光重合性不飽和化合物の重合を開始させる機能を有するものであり、通常はラジカル重合開始性のも
20
ものが好ましく使用される。このような光開始剤としては一般にベンゾインアルキルエ-テル類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、ベンジル類、アセトフェノン類、ジアセチル類などが用いられるが、これらは大別して2種類に分類される。一つはベンゾインメチルエ-テルやベンゾインイソプロピルエ-テルに代表されるベンゾインアルキルエ-テル化合物であり、二つ目としては、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、ベンジル類、アセトフェノン類である。

20

【0022】

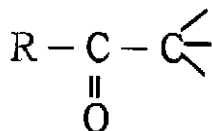
感光層の特定の紫外線透過率を達成し、かつさらに感度良好で画像再現性が良好な刷版を得るため、光開始剤として、(C1)水酸基を有するアセトフェノン化合物またはベンゾフェノン化合物を用いる。これらの化合物は紫外線透過性に優れていること、そのために
30
低感度でも感光層底部の光架橋度が高く、微小点、微細線を再現することができるという特徴がある。

30

【0023】

本発明でいうアセトフェノン化合物とは下記化学構造の骨格を有するものをいう。

【化1】

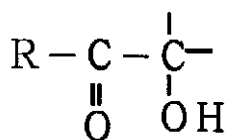


(Rは芳香族基)

40

上記、アセトフェノン化合物としては、基体樹脂との相溶性との関係から水酸基を有することが好ましく、下記化学構造の骨格を有するものが好ましく使用される。

【化2】



(Rは芳香族基)

さらに、光開始効率の観点から、分子量300以下のものが好ましく使用される。このような化合物としては、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン1-オン、1-
10
-(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、4-
-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-
ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトンなどがある。

【0024】

本発明においては、これらの化合物を単独でも2種以上組み合わせて使用しても効果を疎外することはない。また本発明においては、上記化合物と(C2)水酸基を有しないアセトフェノン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、ベンジル類およびジアセチル類からなる群より選ばれる第二成分とを混合する。

【0025】

C成分の使用量がA成分の基体樹脂100重量部に対して0.01~10重量部の範囲で
20
使用できる。

【0026】

但し、分子量300以下で且つ分子内に水酸基を有するアセトフェノン化合物とベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、ベンジル類、ジアセチル類と組み合わせて使用する場合は、後者の添加量は分子量300以下で且つ分子内に水酸基を有するアセトフェノン化合物に対して30重量%以下が好適である。添加量が30重量%を越えると、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、ベンジル類、ジアセチル類の影響によって、組成物の保存安定性の低下や感光層の紫外線透過性の低下による画像再現性が低下する傾向がある。

【0027】

本発明の感光性組成物にA成分の基体樹脂とB成分の光重合性モノマ-との相溶助剤としての目的で、エチレングリコ-ル、ジエチレングリコ-ル、トリエチレングリコ-ル、グリセリン、トリメチロ-ルプロパン、トリメチロ-ルエタン多価アルコ-ル類、p-トルエンスルホンアミド、N-ブチルベンゼンスルホンアミドなどのスルホンアミド類を添加することも可能である。これらの多価アルコ-ル類、スルホンアミド類は、光重合部分の柔軟性をより高めてレリ-フクラックの発生を防止する効果が認められる。このような多価アルコ-ル、スルホンアミドは、感光性樹脂凸版材の感光層部分に対して30重量%以下の範囲が好ましい。

【0028】

本発明の感光性樹脂組成物の熱安定性、保存安定性を増すために、重合禁止剤を使用することが
40
できる。好ましい熱重合禁止剤としては、フェノ-ル類、ハイドロキノン類、カテコ-ル類などが挙げられる。これらの熱重合禁止剤は凸版材に対して0.001~5重量%の範囲で使用することができる。また、染料、顔料、界面活性剤、消泡剤、紫外線吸収剤、香料などを添加することができる。

【0029】

本発明の凸版材を製造する方法としては、以下の方法が例示される。
A成分の基体樹脂を水/アルコ-ル混合溶媒などの溶媒に加熱溶解した後に、必要に応じて、不飽和エポキシ化合物を添加して付加反応せしめる。ついでB成分の光重合性モノマ-、C成分の光開始剤および熱安定剤を添加し、攪拌して十分に混合する。このようにして感光性樹脂組成物の溶液が得られる。

上記の混合溶液から感光層を形成せしめるには、たとえば溶剤の大部分を留出した後に加熱して熔融状態にして支持体上に押し出して成形することができる。

また別の方法として、乾式製膜法で感光性シートを作り、このシートを支持体上に接着して、感光層を形成することもできる。さらに、支持体上に直接に乾式製膜して感光層を得ることもできる。

【0030】

支持体としては、スチール、ステンレス、アルミニウム、銅などの金属板、ポリエステルフィルムなどのプラスチックシート、スチレン-ブタジエン共重合体などの合成ゴムシートが使用できる。感光層は、0.1 ~ 2.0 mmの厚さに形成する。

【0031】

本発明の感光性樹脂組成物を用いて印刷用レリ-フ像を形成するには、上記のようにして作成した感光層上にネガティブまたはポジティブの原図フィルムを密着し通常300 ~ 400 nmの波長を中心とする高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノン灯、カ-ボンア-ク灯、ケミカル灯からの紫外線を照射し、光重合によって不溶化を行わせる。

【0032】

次いで未重合部分を中性水使用のスプレ-式現像装置またはブラシ式現像装置で水中に溶出させることによりレリ-フが支持体上に形成され、刷版となる。

【0033】

本発明の感光性樹脂組成物は、良好な水現像性を有し高度の画像再現性と印刷時の耐久性を持った印刷版材を与える。

【0034】

これは基体樹脂、光反応性モノマ-から構成される感光性樹脂組成物の成形体である感光層の紫外線透過性が従来のものに比較して高く、この事によって感光層底部にまで均一に反応が進み、レリ-フの網目構造がより高密度に形成され微小点や微小細線を再現させるからと推察される。

本発明においては好ましい基体樹脂として、不飽和エポキシ化合物との反応物が使用されるが、ポリマ-自体が光重合性を有するために、B成分との光重合反応によって、作られるレリ-フの網目構造がより高密度に形成され、得られるレリ-フは良好な耐水性を有し高度の画像再現性を保持することができ、且レリ-フが強靱であるために印刷中にクラック発生などの問題を防止することができる。

本発明では、分子量300以下で且つ分子内に水酸基を有するアセトフェノン化合物を主体とした光開始剤が好ましく使用されるが、この使用によって感光層の紫外線透過性が特異的に向上する理由として、この開始剤が水酸基を有することによって、感光層に占める割合の多い基体樹脂および水、アルコールに親和性のある光反応性モノマ-を多用しているために、これら成分との相溶性が向上したこと、およびこれらの光開始剤の350 ~ 400 nmにおける吸光度が他の開始剤に比べて比較的小さいことがあげられる。

【0035】

本発明の感光性樹脂組成物は、凸版印刷版材として用いられるときに最もその効果を発揮するが平版印刷材、凹版印刷材、孔版印刷材、フォトレジストとして使用することも可能である。

【0036】

【実施例】

以下に実施例で本発明をさらに詳しく説明する。

【0037】

実施例 1

重合度650、鹼化度75モル%の部分鹼化ポリ酢酸ビニルに無水コハク酸1モル%を反応させてカルボキシル基を付加反応させた。この変性ポリビニルアルコールの酸価を測定したところ酸価は10であった。この様にして得られた基体樹脂100重量部をエタノ-ル/水=30/70(重量比)の混合溶媒200重量部と80 に加温して溶解した。次

10

20

30

40

50

いで、グリシジルメタクリレ - ト 5 重量部を添加して十分に攪拌しポリマへの不飽和基導入反応を行った。電位差滴定法による分析結果から変性ポリビニルアルコール側鎖に付加したカルボキシル基が消失し、グリシジルメタクリレ - トのエポキシ基と反応して、ポリマ - 側鎖に不飽和結合が導入されたことがわかった。次に光重合性不飽和化合物としてプロピレングリコ - ルジグリシジエ - テル 1 モルとアクリル酸 2 モルの付加反応によって得られた不飽和エポキシエステル化合物 3 5 重量部と 2 - ヒドロキシブチルメタクリレ - ト 3 5 重量部を添加して十分に攪拌した。さらにグリセリン 1 0 重量部、光開始剤として 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 2 重量部、ジメチルベンジルケタ - ル 0 . 2 重量部、熱安定剤にヒドロキノンモノメチルエ - テル 0 . 1 重量部を加え十分に攪拌混合した。この様にして得られた感光性樹脂溶液をあらかじめポリエステル系接着剤を塗布してある厚さ 2 0 0 μm のポリエステルフィルム上に乾燥後の厚さが 9 5 0 μm となるように流延し、6 0 の熱風オーブンに 5 時間入れて溶媒を完全に除去した。この様にして得られた感光層をベ - スフィルムから剥離し、感光層の 3 6 5 nm における透過率を分光光度計を用いて測定したところ、3 5 % を示した。

10

【 0 0 3 8 】

さらに、この感光層表面にエタノール / 水 = 5 0 / 5 0 (重量比) の溶媒を薄く塗付した後に、ケミカルエッチングでマット化された厚さ 1 0 0 μm のポリエステルフィルムを圧着してカバ - フィルムを装着した。この版材を 1 0 日間暗所に保管した。版材のカバ - フィルムを剥離し、感度測定用グレイスケ - ルネガフィルムおよび画像再現性評価ネガフィルム (1 5 0 線、1 %、3 %、5 % 網点、直径 1 0 0 μm および 2 0 0 μm の独立点、幅 3 0 μm および 5 0 μm の細線あり) を真空密着させ、高圧水銀灯で 1 分間露光した。次いで 3 0 の中和水を入れたスプレ - 式現像装置を使用して、水圧 3 k g / c m ² の条件で現像を行ったところ 4 分間で非画線部が完全に水中に溶出してレリ - フ像を得ることができた。得られたレリ - フを評価した結果、グレイスケ - ルは 1 7 ステップまで残っており非常に高感度であることがわかった。画線部は 1 % 網点、1 0 0 μm 独立点、3 0 μm 細線などこの様にして得られた版材で印刷テストを行ったところ画線の太りもなくシャ - プな刷り上がりの印刷物が得られた。また、3 0 万枚通しまで印刷を行ったがレリ - フ剥がれ、クラック発生などの問題はまったく発生しなかった。

20

【 0 0 3 9 】

比較例 1

実施例 1 において使用した光開始剤として 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを除き、ジメチルベンジルケタ - ル 2 重量部とし、その他は全く同一の手法で感光性樹脂版材を作成した。得られた版材の感光層の紫外線透過率を測定したところ 7 . 5 % を示し、実施例 1 に比べて大幅に低下していることがわかった。さらにこの版材について実施例 1 と同じ条件で露光、現像した。現像時間は実施例 1 と同じ時間で現像できた。しかしながら、しかしながら感度は 1 5 ステップまでしか残らず、実施例 1 よりも低感度化していることが明らかになった。画線部は 1 5 0 線の評価用ネガフィルムを用いて 1 % 網点、1 0 0 μm 独立点、3 0 μm 細線などの微細な部分を再現することができず、3 % 網点、2 0 0 μm 独立点、5 0 μm 細線までの再現が限界であった。

30

【 0 0 4 0 】

実施例 2

数平均重合度 6 5 0、鹼化度 8 0 モル % の部分鹼化ポリ酢酸ビニルを D M F 中で 1 1 0 に加温しポリマ表面を膨潤させた。この溶液に無水フタル酸 1 . 5 モル % を加えポリマ側鎖にカルボキシル基を導入した。次に熱風乾燥機でポリマ中の D M F 量が 1 % 以下になるように乾燥し粉末状のポリマを得る事ができた。このポリマの酸価は 1 5 であった。この様にして得られた基体樹脂 1 0 0 重量部をエタノール / 水 = 5 0 / 5 0 (重量比) の混合溶媒 2 0 0 重量部と 8 0 に加温して溶解した。次いでグリシジルメタクリレ - ト 3 重量部とトリエタノールアミン 0 . 5 重量部を溶液中に添加して約 1 時間反応させた。ついで、光重合性不飽和化合物として、2 - アクリロイルオキシエチル - 2 - ヒドロキシエチルフタル酸 5 0 重量部とフェノキシポリエチレングリコ - ルアクリレ - ト 2 0 重量部を

40

50

添加して十分に攪拌混合した。さらにジエチレングリコ-ル10重量部、光開始剤として4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン3重量部とベンゾフェノン0.3重量部、熱安定剤としてハイドロキノン0.01重量部を加え十分に攪拌混合した。

【0041】

この様にして得られた感光性樹脂溶液をあらかじめ、エポキシ系接着剤を塗布してある厚さ250 μ のスチ-ル板上に乾燥後の厚さが1300 μ となるように流延し60の熱風オーブンに6時間入れて溶媒を完全に除去した。この様にして得られた感光層を基板から剥離し、感光層の紫外線透過率を測定したところ、25%の値が得られた。

【0042】

さらに感光層表面にエタノ-ル/水=50/50(重量比)の溶媒を薄く塗布した後に、ケミカルエッチングでマット化された厚さ100 μ mのポリエステルフィルムを圧着してカバ-フィルムを装着した。

【0043】

この様にして得られた版材を実施例1で使用した感度測定用グレイスケ-ルネガフィルムおよび画像再現性評価用ネガフィルム真空密着させ超高压水銀灯で1分間露光した。次いで25の中性水を入れたブラシ式現像装置を用いて現像を行ったところ2分間で非画線部が完全に水中に溶出してレリ-フ像を得ることができた。得られたレリ-フを評価した結果、グレイスケ-ルは17ステップまで残っており、高感度化されていることがわかった。画線部は1%網点、100 μ 独立点、30 μ m細線などの微細部分までシャ-プに再現していることが確認された。

【0044】

この様にして得られた版材で印刷テストを行ったところ、画線の太りもなくシャ-プな刷り上がりの印刷物が得られた。また30万枚通しまで印刷を行ったが、レリ-フ欠け、クラック発生などの問題は全く発生しなかった。

【0045】

比較例 2

実施例2において使用した開始剤をベンゾフェノン単独系にし3重量部添加し、その他は全く同一組成、同一手法で感光層を成形し、紫外線透過率を測定した。透過率5%となり実施例2に比較し低くなっていることがわかった。

【0046】

さらに実施例2と同じ方法で感光性樹脂版材を試作した。得られた版材を実施例2と同じ条件で露光、現像した。画像再現性は版材の紫外線透過性や架橋性が低いこと、レリ-フの耐水性が十分でないことが起因して200 μ m独立点や、50 μ m細線はレリ-フ底部がサイドエッチングされて再現できなかった。またグレイスケ-ルは15ステップまでしか上がらず実施例2に比べ低感度であった。

【0047】

比較例 3

基体樹脂として、重合度700、鹼化度80モル%の部分鹼化ポリ酢酸ビニル100重量部をエタノ-ル/水=30/70(重量比)の混合溶媒200重量部に80で加温溶解した。次いでグリシジルメタクリレート1重量部添加して、80で1時間反応させた。電位差滴定法による分析結果から変性ポリビニルアルコール末端のカルボキシル基が消失し、グリシジルメタクリレートのエポキシ基と反応してポリマー側鎖に不飽和結合が導入されたことがわかった。次いで光重合性モノマーとして、ポリエチレングリコールジアクリレート30重量部、グリシジルメタクリレートとアクリル酸の付加反応でえられる不飽和化合物40重量部を添加し、相溶助剤としてトリメチロールプロパン10重量部、光開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン1-オン5重量部と熱安定剤としてt-ブチルカテコール0.1重量部を加えて十分に攪拌混合した。このようにして得られた感光性樹脂溶液を、あらかじめポリエステル系接着剤を塗布し、熱および光で硬化した185 μ mのポリエステルフィルム基板上に乾燥後の厚さ(基板を含)が6

10

20

30

40

50

00 μmとなるように流延した。これを60 の熱風オーブンに2時間入れて溶媒を完全に除去した。この感光層の紫外線透過率は45%であった。この様にして得られた版材を実施例1と同じネガフィルムを使用し、ケミカル灯で4分間露光した後に水温30 の中性水スプレー式現像装置で水圧3 kg/cm²の条件で現像した。現像時間は4分間を要した。また得られたレリーフを調べたところ、グレイスケールは16ステップまで残っており、1%網点、30 μm細線も問題なく再現されており高精細化していることがわかった。

【0048】

比較例 4

比較例3において使用した開始剤をベンジルジメチルケタール単独系にし5重量部添加し、その他は全く同一組成、同一手法で感光層を成形し、紫外線透過率を測定した。透過率は15%であった。さらに比較例3と同じ方法で感光性樹脂版材を試作した。得られた版材を比較例3と同じ条件で露光、現像した。画像再現性は版材の紫外線透過性や架橋性が低いこと、レリーフの耐水性が十分でないことが起因して100 μm独立点や、30 μm細線はレリーフ底部がサイドエッチングされて再現できなかった。またグレイスケールは16ステップであった。

10

【0049】

実施例 3

ポリアミドとして -カプロラクタム/アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの塩/ポリエチレングリコールジアミン = 30 / 35 / 35 (重量比)の共重合ナイロンを選び、この基体樹脂100重量部とエタノール/水 = 70 / 30 (重量比)の混合溶媒300重量部を80 で加温溶解し、次いでグリシジルメタクリレートを2部添加しポリマー末端に不飽和基を導入するために80、0.5時間の反応を行った。

20

【0050】

この溶液に光重合性不飽和化合物として、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート50重量部、N-メチル-ルアクリルアミド10重量部、エチレングリコールジアクリレート40重量部添加した。

【0051】

次いで光開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3重量部、ジメチルベンジルケタール0.1重量部、熱安定剤としてフェノチアジンを0.01重量部添加し十分に攪拌混合した。この様にして得られた感光性樹脂溶液をエポキシ系接着剤を塗布したアルミニウム基板上に乾燥後の厚さが750 μmになるように流延し、60 の熱風オーブンに1時間入れて溶媒を除去した。このようにして得られた乾燥シートをアルミ基板から剥離して感光層の紫外線透過率を測定した。その結果、30%の値を示した。

30

【0052】

得られた版材を実施例1と同じ条件で露光、乾燥した。現像はブラシ式現像装置を使用し約1.5分で未露光部分が完全に除去された。得られたレリーフを調べたところ、グレイスケールは17ステップまで残っており高感度を保持していた。またレリーフはシャープであり150線で1%網点、100 μm独立点、30 μm細線とも完全に再現し、印刷テストにおいても100万枚通しでレリーフ剥がれ、クラック発生などの問題はなかった。

40

【0053】

比較例 5

実施例3において使用した開始剤をジメチルベンジルケタール単独系にし3重量部添加し、その他は全く同一組成、同一手法で感光層を成形し、感光層の紫外線透過率を測定した。紫外線透過率は3%となり、著しく実施例3に比較して低いことがわかった。得られた版材を実施例1と同じ条件で露光、乾燥した。現像時間はほとんど同じ値を示した。得られたレリーフを調べたところ、グレイスケールは15ステップまでが残り、実施例3に比べて低く、画像再現性も150線で3%網点、200 μm独立点、50 μm細線の再現がやっとなり、高精細化はできなかった。

【0054】

50

【発明の効果】

本発明は上述のごとく構成したので、水現像性と画像再現性に優れ、特に感光層の紫外線透過性を向上させたことによって、高度な画像再現性に優れ、水現像性で、且つ強靱なレリ-フを有し、印刷耐性の良好な印刷用感光性樹脂凸版が与えられる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭63-146045(JP,A)
特開平03-236956(JP,A)
特開平02-146043(JP,A)
特開平06-282070(JP,A)
特開昭62-104817(JP,A)
特開昭61-061168(JP,A)
特開平07-028229(JP,A)
特開平08-334890(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

G03F 7/00 502
G03F 7/027 501
G03F 7/031