

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3984701号

(P3984701)

(45) 発行日 平成19年10月3日(2007.10.3)

(24) 登録日 平成19年7月13日(2007.7.13)

(51) Int. Cl.

F I

**G03F 7/021 (2006.01)**  
**G03F 7/00 (2006.01)**

G03F 7/021  
 G03F 7/00 503

請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平10-114836	(73) 特許権者	390026435
(22) 出願日	平成10年4月24日(1998.4.24)		岡本化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開平11-305428		埼玉県蕨市中央2丁目6番4号
(43) 公開日	平成11年11月5日(1999.11.5)	(74) 代理人	100060069
審査請求日	平成17年2月15日(2005.2.15)		弁理士 奥山 尚男
		(74) 代理人	100077713
			弁理士 武田 正男
		(74) 代理人	100072143
			弁理士 秋山 暢利
		(74) 代理人	100096769
			弁理士 有原 幸一
		(74) 代理人	100099623
			弁理士 奥山 尚一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版用感光性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルカリ可溶性ジアゾ樹脂又はその塩とアルカリ可溶性高分子化合物とを含有し、有機溶剤を含まないアルカリ水溶液で現像される平版印刷版用感光性組成物であって、上記アルカリ可溶性高分子化合物が、(a) p-イソプロペニルフェノール及び/又はN-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド5~55重量%と、(b) アクリロニトリル5~35重量%と、(c) モノ(2-メタクリロキシエチル)ヘキサヒドロフタレートと、不飽和カルボン酸とからなる一群の化合物から選ばれた一以上の化合物3~20重量%と、(d) 脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステルと脂肪族水酸基を有するメタクリル酸エステルとからなる一群の化合物から選ばれた一以上の化合物5~50重量%と、(e) アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルとからなる一群の化合物から選ばれた一以上の化合物5~50重量%と、(f) カルボン酸基含有ウレタンジアクリレートオリゴマーとカルボン酸基含有ウレタンジメタクリレートオリゴマーとからなる一群のオリゴマーから選ばれた一以上のオリゴマー1~50重量%とを、共重合して得られる共重合体であることを特徴とする平版印刷版用感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷版用感光性組成物に関するものであり、特に耐刷性、アンダー現像性に優れたネガ型平版印刷版用感光性組成物に関するものである。

## 【 0 0 0 2 】

## 【 従来 の 技 術 】

平版印刷版は、一般に、アルミニウム板などの支持体に溶剤等に溶解した感光性組成物を塗布し、乾燥して形成された感光層に、陰画などを通して紫外線などの活性光線を照射し、光が照射された部分を重合あるいは架橋させることにより現像液に不溶化させ、光の非照射部分を現像液に溶出させ、それぞれの部分を、水に反発して油性インキを受容する画像部と、水を受容して油性インキを反発する非画像部にすることにより得られる。本発明で言う感光性組成物とは、感光液組成と違って溶剤を含まない組成物を称し、感光層とはほぼ同じ組成であることを意味する。

## 【 0 0 0 3 】

この場合における感光性組成物としては、p - ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物などのジアゾ樹脂が広く用いられている。

## 【 0 0 0 4 】

これらのジアゾ樹脂を用いた感光性組成物を塗布してなる感光性平版印刷版を露光後、現像する際に用いられる水性アルカリ現像液組成物としては、例えば、特開昭51 - 77401号に示されている、アニオン型界面活性剤、ベンジルアルコール、アルカリ剤及び水からなる現像液組成物、特開昭54 - 86328号に示されている、フェニルグリコールなどの有機溶剤を含む現像液組成物、特開昭55 - 155355号に示されている、水に対する溶解度が10重量%以下である有機溶剤とアルカリ剤と水を含む現像液組成物などが挙げられる。

## 【 0 0 0 5 】

これらの水性アルカリ現像液組成物は、いずれも有機溶剤を含有している。一般に有機溶剤は毒性及び臭気があり、また火災に対する危険性を持っており、さらに廃液においてもBOD規制を受けるなどの多くの欠点を有し、コストも高くなる。

## 【 0 0 0 6 】

これらを改善するため、有機溶剤を使用しないアルカリ水溶液で現像できる感光性組成物として、例えば特開平3 - 77949号、特開平3 - 87830号、特開平5 - 313368号、特開平6 - 118641号、特開平6 - 342210号、特開平7 - 5684号などに開示されている。

しかしながら、これらの感光性組成物は、特に耐刷性及び現像液が疲労したような場合のアンダー現像性において、満足できるものではなかった。

## 【 0 0 0 7 】

## 【 発明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

従って、本発明の目的は、耐刷性及び現像液が疲労したような場合のアンダー現像性において優れ、有機溶剤を使用しないアルカリ水溶液で現像できる感光性組成物を提供することである。さらに、他の目的は、耐薬品性に強く、光カブリも少なく、取り扱い作業性に優れた感光性組成物を提供することである。

## 【 0 0 0 8 】

## 【 課 題 を 解 決 し よ う と す る 手 段 】

本発明者らは、上記目的を達成すべく、鋭意検討した結果、本発明をなすに至ったものである。本発明は、アルカリ可溶性ジアゾ樹脂又はその塩とアルカリ可溶性高分子化合物とを含有し、有機溶剤を含まないアルカリ水溶液で現像される平版印刷版用感光性組成物であって、上記アルカリ可溶性高分子化合物が、(a) p - イソプロペニルフェノール及び/又はN - (4 - ヒドロキシフェニル)マレイミド5 ~ 55重量%、(b) アクリロニトリル5 ~ 35重量%、(c) モノ(2 - メタクリロキシエチル)ヘキサヒドロフタレートと、不飽和カルボン酸とからなる一群の化合物から選ばれた一以上の化合物3 ~ 20重量%、(d) 脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステルと脂肪族水酸基を有するメタクリル酸エステルとからなる一群の化合物から選ばれた一以上の化合物5 ~ 50重量%、(e) アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルとからなる一群の化合物から選ばれた一以上の化合物5 ~ 50重量%、(f) カルボン酸基含有ウレタンジアクリレートオリゴマ

10

20

30

40

50

ーとカルボン酸基含有ウレタンジメタクリレートオリゴマーとからなる一群のオリゴマーから選ばれた一以上のオリゴマー1～50重量%を共重合して得られる共重合体であることを特徴とする平版印刷版用感光性組成物を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明で使用されるアルカリ可溶性ジアゾ樹脂は、芳香族ジアゾニウム化合物とアルカリ可溶性基を有する芳香族化合物とアルデヒド類とを共縮合させる。

なお、生成されるジアゾ樹脂をアルカリ可溶性とするためには、ジアゾ樹脂のアルカリ可溶性の部分の一定の範囲にする必要がある。芳香族ジアゾ化合物とアルカリ可溶性基を有する芳香族化合物の仕込みモル比は、好ましくは1:1～1:0.1、より好ましくは1:0.7～1:0.2である。該モル比が1:1より高い場合はアルカリ水現像液に溶け易くなりすぎて、画像が膨潤するので好ましくなく、また、1:0.1より低い場合はアルカリ水現像液で現像しづらくなり、印刷時に汚れやすくなるので好ましくない。

前記芳香族ジアゾ化合物とアルカリ可溶性基を有する芳香族化合物の合計とアルデヒド類の仕込みモル比は、好ましくは1:0.7～1:1.5、より好ましくは1:0.8～1:1.4である。該モル比が1:0.7より低い場合は、縮合度が低く感度が遅くなり、1:1.5より高い場合には、縮合度が高くなり感度が早くなる反面、アルカリ水現像液に溶けにくくなり非画線部が汚れやすくなるので好ましくない。

【0010】

上記芳香族ジアゾニウム化合物の具体例としては、例えば、4-ジアゾジフェニルアミン、4-ヒドロキシ-4-ジアゾジフェニルアミン、4-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン、4-エトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン、3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン、3-エトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン、3-メチル-4-ジアゾジフェニルアミン、3-エチル-4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾジフェニルエーテル、4-メトキシ-4-ジアゾジフェニルエーテル、4-カルボキシ-4-ジアゾジフェニルエーテル、4-メチル-4-ジアゾジフェニルスルフィド、4-メチル-4-ジアゾジフェニルスルフィドなどを挙げることができる。このうち、特に好ましい芳香族ジアゾニウム化合物は、4-ジアゾジフェニルアミン又は3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミンである。

【0011】

アルカリ可溶性基とは、アルカリ水溶液に溶解するために必要な官能基を意味するものであって、具体的には、カルボキシル基、フェノール性水酸基等の基が挙げられる。

【0012】

上記アルカリ可溶性基を有する芳香族化合物の具体例としては、例えば、安息香酸、サリチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、p-メトキシ安息香酸、p-フェノキシ安息香酸、ケイ皮酸、4-ヒドロキシケイ皮酸、4-ヒドロキシケイ皮酸メチル、4-ヒドロキシケイ皮酸エチル、4-ニトロケイ皮酸、4-メトキシケイ皮酸、シンナミリデン酢酸、4-ヒドロキシシンナミリデン酢酸、シンナミリデン酢酸メチル、4-ヒドロキシシンナミリデン酢酸メチル、4-ヒドロキシシンナミリデン酢酸エチル、4-ニトロシンナミリデン酢酸、4-メトキシシンナミリデン酢酸などを挙げることができる。このうち、特に好ましいアルカリ可溶性基を有する芳香族化合物は、安息香酸、サリチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、ケイ皮酸、シンナミリデン酢酸である。

【0013】

アルデヒドとしては、具体的には、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒドが挙げられる。特に好ましいアルデヒドは、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドである。

【0014】

本発明で用いるアルカリ可溶性ジアゾ樹脂は、有機塩又は無機塩の形態で用いることが最も好ましい。

アルカリ可溶性ジアゾ樹脂と反応して有機塩を形成する有機化合物の例としては、ベンゼ

10

20

30

40

50

ンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、2,5-キシレンスルホン酸、直鎖又は分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸、メタニルエロー、2-クロルトルエン-4-スルホン酸、及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。

アルカリ可溶性ジアゾ樹脂と反応して無機塩を形成する無機化合物の例としては、ホウフッ化水素酸、ヘキサフルオロリン酸、リンタングステン酸、チオシアン酸、及びこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。

#### 【0015】

本発明に用いるアルカリ可溶性ジアゾ樹脂又はその塩は、感光性組成物中、1~60重量%であり、より好ましくは、5~40重量%である。該ジアゾ樹脂塩の含有割合が1重量%未満の場合には、光硬化しずらく、現像安定性が悪くなり、逆に60重量%をこえると、感度が遅くなり、アルカリ水現像液で現像しずらくなり、印刷時に汚れやすくなるので好ましくない。

10

#### 【0016】

次に、本発明に用いるアルカリ可溶性高分子化合物は、(a)p-イソプロペニルフェノール及び/又はN-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、(b)アクリロニトリル、(c)モノ(2-メタクリロキシエチル)ヘキサヒドロフタレートと、不飽和カルボン酸とからなる一群の化合物から選ばれた一以上の化合物、(d)脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステルと脂肪族水酸基を有するメタクリル酸エステルとからなる一群の化合物から選ばれた一以上の化合物、(e)アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルとからなる一群の化合物からなる一以上の化合物、(f)カルボン酸基含有ウレタンジアクリレートオリゴマーとカルボン酸基含有ウレタンジメタクリレートオリゴマーとからなる一群のオリゴマーから選ばれた一以上のオリゴマーに、公知の重合触媒及び場合によっては重合減速剤を加え、適当な溶媒中で共重合させたものである。

20

#### 【0017】

上記アルカリ可溶性高分子化合物における(a)p-イソプロペニルフェノール及び/又はN-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミドの含有割合は、5~55重量%であり、好ましくは10~50重量%である。5重量%未満の場合には、現像性が悪くなり、また55重量%をこえると現像ラチチュードが悪くなるので好ましくない。ここで、含有割合とは、p-イソプロペニルフェノール又はN-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミドのいずれか一方を用いる場合はその含有割合であり、p-イソプロペニルフェノール及びN-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミドの両方を用いる場合は、その合計の含有割合である。

30

#### 【0018】

上記アルカリ可溶性高分子化合物における(b)アクリロニトリルの含有割合は、5~35重量%であり、好ましくは10~30重量%である。5重量%未満の場合には、着肉性が悪くなり、また35重量%をこえると現像性が悪く、感光層が現像液に溶解しずらくなるので好ましくない。

#### 【0019】

上記アルカリ可溶性高分子化合物における(c)モノ(2-メタクリロキシエチル)ヘキサヒドロフタレート及び、不飽和カルボン酸からなる一群の化合物から選ばれた一以上の化合物の含有割合は、3~20重量%であり、好ましくは5~15重量%である、3重量%未満の場合には、着肉性が悪くなり、また20重量%をこえると現像性が悪くなるので好ましくない。

40

、不飽和カルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、ソルビン酸などが挙げられる。

#### 【0020】

上記アルカリ可溶性高分子化合物における(d)脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル及び脂肪族水酸基を有するメタクリル酸エステルからなる一群の化合物から選ばれた一以上の化合物の含有割合は、5~50重量%であり、好ましくは10~45重量%である

50

。5重量%未満の場合には、現像性が悪くなり、また50重量%をこえると現像性が悪くなるので好ましくない。

脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル又は脂肪族水酸基を有するメタクリル酸エステルの具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシペンチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、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メタクリレート、2-ヒドロキシペンチルメタクリレートなどが挙げられる。

#### 【0021】

上記アルカリ可溶性高分子化合物における(e)アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる一群の化合物から選ばれた一以上の化合物の含有割合は、5~50重量%であり、好ましくは10~45重量%である。5重量%未満の場合には、耐刷性が悪くなり、また50重量%をこえると現像性が悪くなるので好ましくない。

10

#### 【0022】

上記アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オクチル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソオクチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、イソアミルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボニルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、n-ステアリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどが挙げられる。

20

30

#### 【0023】

上記アルカリ可溶性高分子化合物における(f)カルボン酸基含有ウレタンジアクリレートオリゴマー及びカルボン酸基含有ウレタンジメタクリレートオリゴマー(以下、この両化合物を「カルボン酸基含有ウレタンジ(メタ)アクリレートオリゴマー」とする。)からなる一群のオリゴマーから選ばれた一以上のオリゴマーの含有割合は、1~50重量%であり、好ましくは3~45重量%である。1重量%未満の場合には、耐刷性や耐薬品性が悪くなり、また50重量%をこえると重合中ゲル化しやすくなるので好ましくない。

#### 【0024】

上記(f)のカルボン酸基含有ウレタンジ(メタ)アクリレートオリゴマーは、カルボン酸基含有ポリオール及び必要に応じてその他のポリオール、ジイソシアネート、水酸基含有(メタ)アクリレート及び/又はイソシアネート基含有(メタ)アクリレートを反応させて得ることができる。

40

例えば、カルボン酸基含有ポリオールよりもやや過剰にジイソシアネートを反応させて、両末端にイソシアネート酸残基が残るようにオリゴマーを合成させ、その両末端のイソシアネート基に対して水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基を反応させるか、あるいはカルボン酸基含有ポリオールよりもやや少なめにジイソシアネートを反応させて両末端に水酸基残基が残るようにオリゴマーを合成させ、その両末端の水酸基に対してイソシアネート基含有(メタ)アクリレートのイソシアネート基を反応させる。なお、(メタ)アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

#### 【0025】

50

カルボン酸基含有ウレタンジ(メタ)アクリレートオリゴマーを合成するにあたり、上記カルボン酸含有ポリオールとして、例えば2,2 -ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、3,5 -ジヒドロキシ安息香酸、2,2 -ビス(ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2,2 - (3 -ヒドロキシプロピルプロピオン酸)、2,2 -ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス - (4 -ヒドロキシフェニル)酢酸、4,4 -ビス - (4 -ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸などが挙げられる。

【0026】

必要に応じて使用されるその他のポリオールとして、例えば、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加ジオール、ビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加ジオール、水添ビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加ジオール、ハイドロキノンのアルキレンオキサイド付加ジオール、ナフトキノンのアルキレンオキサイド付加ジオール、アントラヒドロキノンのアルキレンオキサイド付加ジオール、1,4 -ブタンジオール、1,4 -シクロヘキサンジオール及びそのアルキレンオキサイド付加ジオール、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロペンタデカンジオール、ペンダシクロペンタデカンジメタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール{市販品として、武田薬品工業社製商品名アクトコールP - 400 (MW400)、アクトコールP - 460 (MW460)と日本油脂社製商品名ユニオールD - 700 (MW700)等がある。}、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,6 -ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、3 -メチル - 1,5 -ペンタンジオール、1,9 -ノナンジオール、2 -メチル - 1,8 -オクタンジオールなどが挙げられる。

【0027】

また、上記ポリオール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸などの多塩基酸を反応させて得られるポリエステルポリオール、あるいは、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネイトポリオール、ポリカプロラクタムポリオールなども使用することができる。

【0028】

上記ジイソシアネートとして、例えば、2,4 -トリレンジイソシアネート、2,6 -トリレンジイソシアネート、1,3 -キシリレンジイソシアネート、1,4 -キシリレンジイソシアネート、1,5 -ナフタレンジイソシアネート、2,4 -トルエンジイソシアネート、2,6 -トルエンジイソシアネート、m -フェニレンジイソシアネート、p -フェニレンジイソシアネート、3,3 -ジメチル - 4,4 -ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4 -ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3 -ジメチルフェニレンジイソシアネート、4,4 -ピフェニレンジイソシアネート、1,6 -ヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(4 -シクロヘキシルジイソシアネート)、2,2,4 -トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2 -イソシアネートエチル)フマレート、6 -イソプロピル - 1,3 -フェニルイソシアネート、4 -ジフェニルプロパンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0029】

上記水酸基含有(メタ)アクリレートの例としては、2 -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2 -ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2 -ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2 -ヒドロキシ - 3 -フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4 -ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2 -ヒドロキシアルキル(メタ)アクリロイルフォスフェート、4 -ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、1,6 -ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0030】

上記イソシアネート含有(メタ)アクリレートの例としては、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(昭和電工社製商品名カレンズMOI)などが挙げられる。

## 【0031】

本発明のカルボン酸基含有ウレタンジ(メタ)アクリレートオリゴマーを合成する場合、カルボン酸基含有ポリオール及び必要に応じて加えられるその他のポリオール、ジイソシアネート、そして水酸基含有(メタ)アクリレートの配合割合は、カルボン酸基含有ポリオールやその他のポリオールに含まれる水酸基1当量に対してジイソシアネート基が1.1当量以上反応させた後、末端のイソシアネート残基2当量に対して水酸基含有(メタ)アクリレートを2当量以上反応させるのが好ましい。

## 【0032】

また、別な合成方法として、カルボン酸基含有ポリオールやその他のポリオールに含まれる水酸基1当量に対してジイソシアネート基が0.9当量以下反応させた後、末端の水酸残基2当量に対してイソシアネート含有(メタ)アクリレートを2当量以上反応させるのが好ましい。

10

## 【0033】

上記反応は、ジラウリル酸ブチル-n-ブチル錫などを0.01~1重量%、触媒として使用し、反応温度は、通常10~90、好ましくは50~80にて行う。

## 【0034】

本発明の上記カルボン酸基含有ウレタンジ(メタ)アクリレートオリゴマーの平均分子量は3,000~40,000の範囲が好ましく、より好ましくは5,000~35,000である。平均分子量が3,000未満の場合には、このカルボン酸基含有ウレタンジ(メタ)アクリレートオリゴマーを用いて合成した共重合体の強さが無くなり、その結果、印刷版としての耐刷性が悪くなり、また平均分子量が40,000をこえるような場合には、合成しづらくなるので好ましくない。

20

## 【0035】

上記カルボン酸基含有ウレタンジ(メタ)アクリレートオリゴマーは、市販品として入手することもできる。例えば、日本合成化学工業社より、商品名紫光UV-9510EA、ダイセル・ユーシービー社より、商品名KRM-7222として販売されている。

## 【0036】

本発明のアルカリ可溶性高分子化合物は、上記(a)~(e)の化合物(モノマー)を先に重合させた後、上記(f)のカルボン酸基含有ウレタンジ(メタ)アクリレートオリゴマーを反応させるか、又は上記(a)~(f)の化合物を始めから混合して合成する方法がある。

30

共重合の種類に関しては、ランダム共重合、ブロック共重合等が挙げられる。

## 【0037】

本発明に用いられる上記アルカリ可溶性高分子化合物の感光性組成物中における含有割合は5~95重量%であり、より好ましくは、10~90重量%である。該アルカリ可溶性高分子化合物の含有割合が5重量%未満の場合には、耐刷性や着内性が悪くなり、逆に95重量%をこえると、光硬化が悪く、現像ラチチュードがなくなるので好ましくない。

## 【0038】

本発明の感光性組成物には、以上のほか、必要に応じて更にその他のバインダー樹脂、染料、光酸発生剤、保存安定剤、可塑剤、界面活性剤、感脂化剤、現像促進剤などを添加することもできる。

40

## 【0039】

上記バインダー樹脂としては、フェノール又はクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、アルカリ可溶性ポリウレタン樹脂、スチレン-無水マレイン酸樹脂及びその部分エステル化物、ポリビニルフェノール樹脂、t-ブチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂、(メタ)アクリル共重合体、t-ブチル直換ポリビニルフェノール樹脂などを挙げる事ができる。上記バインダー樹脂の感光性組成物中の含有割合は、好ましくは50重量%以下が望ましい。

## 【0040】

感光性組成物の着色を目的として添加する好適な染料としては、油溶性染料及び塩基性染

50

料がある。これらの染料の具体的な例としては、クリスタルバイオレット、クリスタルブルー、マラカイトグリーン、ピクトリアブルー、メチレンブルー、メチルバイオレット、エチルバイオレット、ピクトリアピュアブルーBOH（保土谷化学工業社製）、オイルブルー613（オリエント化学工業社製）などを挙げるができる。

上記染料の感光性組成物中の含有割合は、好ましくは0.1～5.0重量%、より好ましくは0.5～4.0重量%である。該染料の含有割合が0.1重量%未満の場合には、着色性が悪くなり、逆に5.0重量%をこえると、画像部以外に染料残りが生じるので好ましくない。

#### 【0041】

本発明で使用できる保存安定剤としては、リン酸、シュウ酸、リンゴ酸、酒石酸、マンデル酸、5-スルホサリチル酸、ベンゾフェノン誘導体などが挙げられる。これら保存安定剤の含有割合は、ジアゾ樹脂塩に対して、好ましくは2.0～40重量%、より好ましくは5～30重量%である。該保存安定剤の含有割合が2.0重量%未満の場合には、保存性が悪くなり、逆に40重量%をこえると、感度が遅くなるので好ましくない。

10

#### 【0042】

本発明の感光性組成物は適当な有機溶媒に溶解し、親水性表面を有する支持体に乾燥塗布重量が0.2～10g/m<sup>2</sup>となるように塗布され、感光性平版印刷版を得ることができる。塗布する際の感光性組成物の濃度は、1.0～50重量%の範囲とすることが望ましい。使用される塗布溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチレンクロライド、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジエチレングリコールジメチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチルなどを挙げるができる。

20

#### 【0043】

本発明の感光性組成物を塗布する支持体としては、紙、プラスチック、金属など種々なものが使用されるが、感光性平版印刷版に使用する場合には、特に親水化処理されたアルミニウム板が好ましい。アルミニウム板の表面は、研磨粒子のスラリーを注ぎながらナイロンブラシで粗面化するブラシグレイニング、ボールグレイニング等の機械的方法や、硝酸又は塩酸を電解液とする電解グレイニングやこれらの粗面化方法を組み合わせた方法により表面を砂目立てした後、必要に応じて硫酸、リン酸、リン酸、クロム酸、ホウ酸又はこれらの混酸中で直流又は交流電源にて陽極酸化を行う。

30

#### 【0044】

このような処理をしたアルミニウム板は、さらに必要に応じてケイ酸アルカリ、リン酸ソーダ、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、アルキルチタネートなどの単独液又は混合液による表面処理や、ペーマイト処理あるいは酢酸ストロンチウム、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、安息香酸カルシウムなどの水溶液による被覆処理、ポリビニルピロリドン、ポリビニルホスホン酸、ポリアクリル酸などによる被覆処理を後処理として行う場合もある、

#### 【0045】

本発明において、フィルムとの真空密着を良くさせたり、感光性平版印刷版どうしのスベリ性を良くさせる目的で、感光層上にマット層を設けたり、感光性組成物中に、有機溶剤不溶性のマット剤あるいは有機溶剤不溶性高分子化合物を含ませることができる。

40

#### 【0046】

支持体上に塗布された本発明の感光性組成物は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通して露光し、次いで水性アルカリ現像液で現像することにより画像を得ることができる。露光に好適な光源としては、カーボンアーク灯、水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、レーザー光線などが挙げられる。

#### 【0047】

本発明に係わる感光性平版印刷版の現像処理に用いられる現像液は公知のいずれであっても良く、現像液中に含有されるアルカリ剤としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム

50



、メタケイ酸ナトリウム、オルトケイ酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第二又は第三リン酸のナトリウム又はカリウム塩、オクタン酸ナトリウム、モノ、ジ、又はトリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドなどが挙げられる。

【0048】

上記アルカリ性現像液には、必要に応じて陰イオン又は両性界面活性剤あるいは亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸マグネシウムなどの水溶性亜硫酸塩などを添加することができる。

【0049】

【実施例】

以下に、本発明を合成例と実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

カルボン酸含有ウレタンジ(メタ)アクリレートオリゴマーの合成例 1

(U A O - 1 の合成)

市販品のポリプロピレングリコール(武田薬品工業社製商品名アクトコール P - 400 (分子量 400)) 40 g、2,2 - ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸 13.4 g、ジラウリル酸ジ - n - ブチル錫(触媒) 0.2 g を 90 で混合攪拌しながら 4,4 - ジフェニルメタンジイソシアネート 50 g を滴下し、その後 4 時間反応させた。さらに反応温度を 10 以下にして 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 23.6 g を 1 時間かけ滴下し、次いで 50 ~ 60 で 5 時間攪拌反応させて、カルボン酸基含有ウレタンジメタクリレートオリゴマー(U A O - 1) を合成した、このものの重量平均分子量は 11,000 で酸価 80 (mg KOH / g) であった。

【0050】

カルボン酸含有ウレタンジ(メタ)アクリレートオリゴマーの合成例 2

(U A O - 2 の合成)

市販品のポリプロピレングリコール(日本油脂社製商品名ユニオール D - 700 (分子量 700)) 56 g、2,2 - ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸 2.7 g、ジラウリル酸ジ - n - ブチル錫(触媒) 0.2 g を 90 で混合攪拌しながら 4,4 - ジフェニルメタンジイソシアネート 50 g を滴下し、その後 4 時間反応させた。さらに反応温度を 10 以下にして 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 23.6 g を 1 時間かけ滴下し、次いで 50 ~ 60 で 5 時間攪拌反応させて、カルボン酸基含有ウレタンジメタクリレートオリゴマー(U A O - 2) を合成した、このものの重量平均分子量は 18,000 で酸価 15 (mg KOH / g) であった。

【0051】

高分子化合物の合成例 1

(U A P - 1 の合成)

攪拌機、冷却管、窒素導入管を備えた 1 リットルのフラスコに反応溶剤としてエチレングリコールモノメチルエーテル 200 g、反応モノマーとして P - イソプロペニルフェノール 30 g、アクリロニトリル 20 g、モノ(2 - メタクリロキシエチル)ヘキサフタレート 5 g、メタクリル酸 5 g、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 20 g、エチルメタクリレート 10 g を投入した後、窒素置換しながら、触媒である 2,2 - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル) 0.4 g を加えて 90 で 5 時間反応させる。次に上記合成例 1 で合成したカルボン酸基含有ウレタンジメタクリレートオリゴマー(U A O - 1) 10 g、2,2 - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル) 0.4 g を加えて 3 時間反応させる。反応終了後、内容物を水中に注ぎ、得られた重合体を沈殿分離し、洗浄乾燥したところ、約 117 g の白色樹脂を得た。このものを GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) により分子量を測定したところ、ポリエチレン換算で、重量平均分子量は約 80,000 であった、

【0052】

高分子化合物の合成例 2

10

20

30

40

50

## (UAP - 2の合成)

反応モノマーとして、P - イソプロペニルフェノール 20 g、アクリロニトリル 15 g、メタクリル酸 5 g、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 30 g、エチルメタクリレート 20 g 及び上記合成例 2 で合成したカルボン酸基含有ウレタンジメタクリレートオリゴマー (UAO - 2) 10 g を用いた以外は、上記高分子化合物の合成例 1 と同様の操作により、分子量 11 万の白色樹脂 108 g を得た。

## 【0053】

## 高分子化合物の合成例 3

## (UAP - 3の合成)

反応モノマーとして、N - (4 - ヒドロキシフェニル) マレイミド 30 g、アクリロニトリル 15 g、モノ (2 - メタクリロキシエチル) ヘキサフタレート 15 g、メタクリル酸 5 g、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 20 g、エチルメタクリレート 10 g 及び市販されているカルボン酸基含有ウレタンジメタクリレートオリゴマー (日本合成化学社製「紫光 UT - 9510EA」) 5 g を用いた以外は、上記高分子化合物の合成例 1 と同様の操作により、分子量 68,000 の白色樹脂 103 g を得た。

10

## 【0054】

## 高分子化合物の合成例 4

## (UAP - 4の合成)

反応モノマーとして、P - イソプロペニルフェノール 25 g、アクリロニトリル 20 g、メタクリル酸 10 g、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 20 g、エチルメタクリレート 10 g 及び市販されているカルボン酸基含有ウレタンジメタクリレートオリゴマー (ダイセル・ユージービー社製「KRM7222」) 15 g を用いた以外は、上記高分子化合物の合成例 1 と同様の操作により、分子量 72,000 の白色樹脂 112 g を得た。

20

## 【0055】

## 高分子化合物の合成例 5

## (UAP - 5の合成)

攪拌機、冷却管、窒素導入管を備えた 1 リットルのフラスコに反応溶剤としてエチレングリコールモノメチルエーテル 200 g、反応モノマーとして P - イソプロペニルフェノール 20 g、アクリロニトリル 25 g、メタクリル酸 5 g、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 30 g、エチルメタクリレート 10 g 及び合成例 1 で合成したカルボン酸基含有ウレタンジメタクリレートオリゴマー (UAO - 1) 10 g を投入した後、窒素置換しながら、触媒である 2,2 - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル) 0.6 g を加えて 90 で 8 時間反応させる。反応終了後、内容物を水中に注ぎ、得られた重合体を沈殿分離し、洗浄乾燥したところ、約 98 g の白色樹脂を得た。このものを GPC (ゲルパーメーションクロマトグラフィー) により分子量を測定したところ、ポリエチレン換算で、重量平均分子量は約 60,000 であった。

30

## 【0056】

## 比較用樹脂の合成 1

## (P - 1の合成)

攪拌機、冷却管、窒素導入管を備えた 1 リットルのフラスコに反応溶剤としてエチレングリコールモノメチルエーテル 200 g、反応モノマーとして P - イソプロペニルフェノール 30 g、アクリロニトリル 20 g、モノ (2 - メタクリロキシエチル) ヘキサフタレート 5 g、メタクリル酸 5 g、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 25 g、メタアクリル酸エチル 15 g を投入した後、窒素置換しながら、触媒である 2,2 - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル) 0.4 g を加えて 90 で 5 時間反応させる。反応終了後、内容物を水中に注ぎ、得られた重合体を沈殿分離し、洗浄乾燥したところ、約 97 g の白色樹脂を得た。このものを GPC (ゲルパーメーションクロマトグラフィー) により分子量を測定したところ、ポリエチレン換算で、重量平均分子量は約 40,000 であった。

40

## 【0057】

## アルカリ可溶性ジアゾ樹脂の合成例 1

50

( N - 1 の合成 )

P - ジアゾジフェニルアミン硫酸塩 70 g、及び P - ヒドロキシ安息香酸 20 g を濃硫酸 400 ミリリットルに溶解し、氷冷下でパラホルムアルデヒド 9.2 g を反応温度が 10 を超えないように少量ずつ添加した。その後、30 で 3 時間攪拌を続けた。反応混合物を冷却したエタノール 4 リットル中に注入して沈殿物を得た。生じた沈殿物をろ過した後エタノールで洗浄し、これを水 2 リットル中に溶解した。この溶液に分岐型ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 50 g を溶解した濃縮水溶液を加えた。生じた沈殿物をろ別水洗した後、室温で乾燥してアルカリ可溶性ジアゾ樹脂 N - 1 を得た。

【 0058 】

アルカリ可溶性ジアゾ樹脂の合成例 2

10

( N - 2 の合成 )

P - ジアゾジフェニルアミン硫酸塩 70 g、及び P - ヒドロキシ安息香酸 20 g を濃硫酸 400 ml に溶解し、氷冷下でパラホルムアルデヒド 9.2 g を反応温度が 10 を超えないように少量ずつ添加した。その後、30 で 3 時間攪拌を続けた。反応混合物を冷却したエタノール 4 リットル中に注入して沈殿物を得た。生じた沈殿物をろ過した後エタノールで洗浄し、これを水 2 リットル中に溶解した。この溶液に 2 - メトキシ - 4 - ヒドロキシ - 5 - ベンゾイルベンゼンスルホン酸ソーダ 98 g を溶解した濃縮水溶液を加えた。生じた沈殿物をろ別水洗した後、室温で乾燥してアルカリ可溶性ジアゾ樹脂 N - 2 を得た。

【 0059 】

実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 2

20

厚さ 0.24 mm のアルミニウム板の両面をよく脱脂した後、ナイロンブラシとパーミストンの水懸濁液を用いてその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。15 重量% 水酸化ナトリウムに 70 で 10 秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後、1 N 塩酸浴中で 200 クーロン /  $\text{dm}^2$  で電解粗面化処理を行った。ひきつづいて水洗した後、15 重量% 水酸化ナトリウム水溶液で表面を再度エッチングし、水洗を行った後、20 重量% の硫酸水溶液に浸漬して、デスマットした。次いで、15 重量% の硫酸水溶液中で表面に 1.8  $\text{g} / \text{m}^2$  の陽極酸化皮膜を設ける処理を行い、裏表両面をよく水洗した、次いで J I S 3 号ケイ酸ナトリウム 5 重量% を含む水溶液で、70 , 15 秒間浸漬処理し、水洗乾燥した。このように得られたアルミニウム板上に、次に示す組成の感光液を塗布し、乾燥して、実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 2 の感光性平版印刷版を得た。これらの感光性平版印刷版の感光層の重量は 1.8  $\text{g} / \text{m}^2$  であった。なお、実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 2 に用いたアルカリ可溶性高分子化合物及びアルカリ可溶性ジアゾ樹脂は表 1 に示す。

30

【 0060 】

【表 1】

	アルカリ可溶性 高分子化合物	アルカリ可溶性 ジアゾ樹脂
実施例 1	UAP-1	N-1
実施例 2	UAP-2	N-1
実施例 3	UAP-3	N-1
実施例 4	UAP-4	N-1
実施例 5	UAP-5	N-1
実施例 6	UAP-3	N-2
比較例 1	P-1	N-1
比較例 2	P-1	N-2

40

【 0061 】

( 感光液組成 )

アルカリ可溶性高分子化合物

3 g

50

アルカリ可溶性ジアゾ樹脂	0.3 g
オイルブルー 613	0.06 g
シュウ酸	0.04 g
メチルセロソルブ	60 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	30 g
N, N - ジメチルホルムアミド	10 g

## 【0062】

このようにして作られた感光性平版印刷版に、ネガフィルム及びコダック社製ステップタレット No. 2 を真空密着し、3 KW メタルハライドランプを用いて、距離 1 m で 40 秒露光した。

10

## 【0063】

次に、下記組成を有する 25 の現像液に 30 秒間浸漬して現像し、平版印刷版試料を得た。

## 現像液組成

JIS 3号ケイ酸ナトリウム	25 g
水酸化カリウム	15 g
両性界面活性剤	1 g
水	1 kg

## 【0064】

続いて以下の性能評価を行い、その結果を表 2 に示す。

20

## (1) 感度評価

上記ステップタレットのベタ段数を読む。

## (2) 耐刷性の評価

各印刷版をオフセット印刷機にかけ、画像ベタ部がかすれてきて、印刷物上の濃度に異常が現れるまでの刷り枚数を調べた。

## (3) 耐薬品性の評価

画像部にウルトラプレートクリーナー（大日精化社製）を垂らし、20分後に洗い落とし、セロテープで画像の剥離テストを行う。

**評価基準** ○：画像部に剥がれもなく良好である。

△：画像部に僅かな剥がれの部分が出る。

×：画像部に剥がれの部分が多く出る。

30

## 【0065】

## 光カブリの評価

上記実施例 1～6 及び比較例 1 で作製した感光性印刷版を、室内作業場約 800 ルックスの照明下に 5 分放置した後、上記現像方法にて現像し、水洗の後インキングして、現像された非画像部が汚れるかどうかを調べる。その結果を表 2 に示す。

**評価基準** ○：汚れが全くない

△：僅かなインキの付着が見られるが、プレートクリーナーで拭いて汚れなくなる。

×：インキが全面的に付着して汚れプレートクリーナーで拭いても回復できない。

40

## 【0066】

## アンダー現像性の評価

上記実施例 1～6 及び比較例 1 で作製した感光性印刷版を、上記現像液 3 倍希釈液で現像し、水洗の後インキングして、現像された非画像部が汚れるかどうかを調べる。その結果

50

を表 2 に示す。

評価基準 ○：汚れが全くない。

△：点々状に僅かにインキ付着が見られる。

×：インキがベタ状に付着して全面的に汚れる。

【 0 0 6 7 】

【表 2】

	感 度	耐刷性	耐薬品性	光カブリ	アンダー現像性
実施例 1	3	7万	○	○	○
実施例 2	3	7万	○	○	○
実施例 3	4	8万	○	○	○
実施例 4	4	8万	○	○	○
実施例 5	3	7万	○	△	○
実施例 6	3	7万	△	△	△
比較例 1	2	5万	×	×	△
比較例 2	2	5万	×	×	×

10

20

【 0 0 6 8 】

【発明の効果】

以上の結果より、本発明の平版印刷版用感光性組成物は、有機溶剤を含まないアルカリ水溶液で現像でき、印刷版に使用した場合には、耐刷性、耐薬品性、アンダー現像性に優れ、しかも光カブリも少なく、取扱い作業性においても優れている。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 松葉 優子  
埼玉県蕨市中央2丁目6番4号 岡本化学工業株式会社内
- (72)発明者 中塚 雅郎  
埼玉県蕨市中央2丁目6番4号 岡本化学工業株式会社内

審査官 外川 敬之

- (56)参考文献 特開平07-159987(JP,A)  
特開平05-281718(JP,A)  
特開平05-313368(JP,A)  
特開平05-142765(JP,A)  
特開平10-031305(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |       |
|------|-------|
| G03F | 7/021 |
| G03F | 7/00  |