

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5111159号
(P5111159)

(45) 発行日 平成24年12月26日(2012.12.26)

(24) 登録日 平成24年10月19日(2012.10.19)

(51) Int. Cl. F 1
CO8G 18/67 (2006.01) CO8G 18/67
CO8G 18/81 (2006.01) CO8G 18/81
CO8F 290/06 (2006.01) CO8F 290/06
B41N 1/12 (2006.01) B41N 1/12

請求項の数 13 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2008-47527 (P2008-47527)	(73) 特許権者	309002329 旭化成イーマテリアルズ株式会社 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(22) 出願日	平成20年2月28日(2008.2.28)	(74) 代理人	100151965 弁理士 松井 佳章
(65) 公開番号	特開2009-203363 (P2009-203363A)	(74) 代理人	100103436 弁理士 武井 英夫
(43) 公開日	平成21年9月10日(2009.9.10)	(74) 代理人	100108693 弁理士 鳴井 義夫
審査請求日	平成23年2月8日(2011.2.8)	(72) 発明者	長門 康浩 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

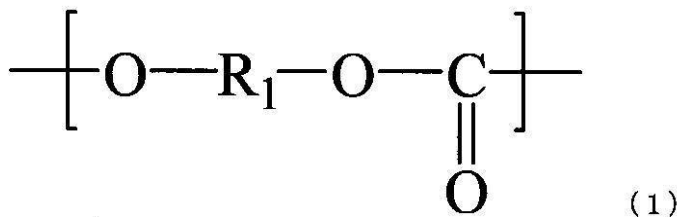
(54) 【発明の名称】 印刷原版に適したポリマーと印刷原版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される繰り返し単位からなる数平均分子量300~50000のポリカーボネートジオールがウレタン結合を介して重合しており、かつ末端に重合性不飽和基を有してなる数平均分子量1,000~100,000のポリマー。

【化1】



10

(式中、R1は、ジエチレングリコール、ジエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール由来の基を表す。)

【請求項2】

重合性不飽和基が二重結合である請求項1に記載のポリマー。

20

【請求項 3】

末端にイソシアナトアルキル(メタ)アクリレートが結合した請求項 1 又は 2 に記載のポリマー。

【請求項 4】

末端にヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが結合した請求項 1 又は 2 に記載のポリマー。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリマーと、重合性不飽和基を有する有機化合物とを含有する印刷原版用樹脂組成物。

【請求項 6】

光重合開始剤を更に含有する請求項 5 に記載の印刷原版用樹脂組成物。

【請求項 7】

無機系微粒子をさらに含有する請求項 5 又は 6 に記載の印刷原版用樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物より得られうる印刷原版。

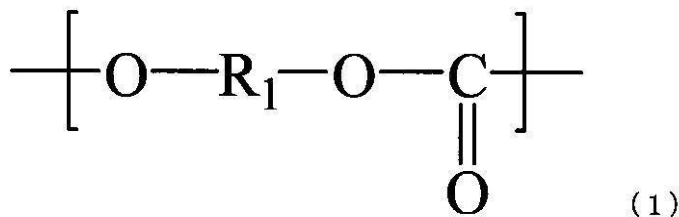
【請求項 9】

請求項 8 に記載の印刷原版表面に凹凸形状を形成することにより得られうる印刷版。

【請求項 10】

下記式(1)で表される繰り返し単位からなる数平均分子量 300 ~ 50,000 のポリカーボネートジオールを、その末端水酸基の当量未満のイソシアナト基当量のポリイソシアナト化合物を反応させ、ウレタン結合を介してポリカーボネートジオールを重合させのち、ポリカーボネートジオールの残存する末端水酸基と、イソシアナトアルキル(メタ)アクリレートを反応させることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリマーの製造方法。

【化 3】

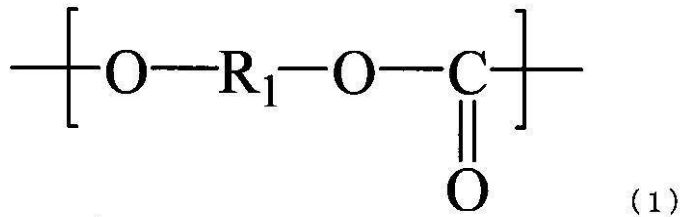


(式中、R1は、ジエチレングリコール、ジエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール由来の基を表す。)

【請求項 11】

下記式(1)で表される繰り返し単位からなる数平均分子量 300 ~ 50,000 のポリカーボネートジオールを、その末端水酸基の当量を超えるイソシアナト基当量のポリイソシアナト化合物を反応させ、ウレタン結合を介してポリカーボネートジオールを重合させのち、残存する末端イソシアナト基と、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを反応させることを特徴とする請求項 1、2 および 4 のいずれか 1 項に記載のポリマーの製造方法。

【化 4】



10

(式中、R₁は、ジエチレングリコール、ジエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール由来の基を表す。)

【請求項 1 2】

ポリイソシアナート化合物が、ジイソシアナート化合物である請求項 1 0 又は 1 1 に記載のポリマーの製造方法。

【請求項 1 3】

ポリイソシアナート化合物が、芳香族ジイソシアナート化合物である請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載のポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明はポリカーボネートジオールを原料とするポリマーと、該ポリマーを樹脂成分として用いた印刷原版および印刷版に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、印刷分野では、樹脂製の印刷版がよく用いられている。特に、柔軟な印刷版を用いることを特徴とし、各種印刷方式の中でその比重を高めつつあるフレキソ印刷では、専ら樹脂製の印刷版が用いられる。したがって、フレキソ印刷は凹凸を有する被印刷体及び/又は変形、破壊し易い被印刷体、例えば段ボールや包装紙、ポリマーフィルム、各種ラミネーションフィルムなどへの印刷に適している。

30

ところで、ポリカーボネートジオールから製造されたポリマーが印刷原版用樹脂組成物に応用可能であることは既に知られている。例えば、特許文献 1 には、ポリカーボネートジオールより製造される樹脂と無機系微粒子よりなるレーザー彫刻可能な印刷原版用樹脂組成物および印刷原版が例示されている。

【特許文献 1】国際公開第 0 3 / 0 2 2 5 9 4 パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 3】

特許文献 1 に開示される技術は、レーザー彫刻における課題の解決を目的としたものであり、インクに含有される各種溶剤に対する耐溶剤性に関する記載や示唆はない。そして、実施例において使用されているポリカーボネートジオールは、いずれも、本願の式(1)において R₁ が炭素、水素以外の原子を含まない炭素数 4 または 6 の炭化水素基である場合に相当する繰り返し単位を含むものであり、その耐溶剤性は十分に優れているとは言えない。

40

以上のように、従来技術によりポリカーボネートジオールを用いて製造された印刷版や印刷原版の耐溶剤性はいまだ十分ではなかった。

すなわち本発明の目的は、耐溶剤性に優れ、特にフレキソ印刷に好適な印刷版又は印刷原版を提供すること、それに適した樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

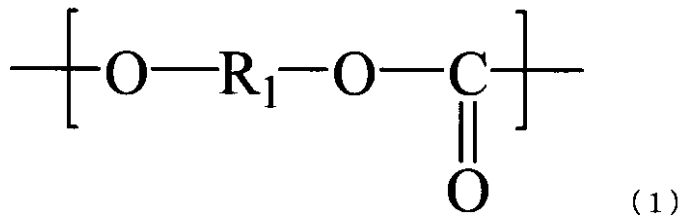
【 0 0 0 4 】

本発明者らは、上記課題を解決するためにポリカーボネートジオールについて鋭意検討した結果、特定の構造を有するポリカーボネートジオールや、このポリカーボネートジオールから製造されたポリマーを含む樹脂組成物から製造された印刷版又は印刷原版がインク等に用いられる各種溶剤に対して優れた耐久性を示すことを見出し、本発明を完成した。すなわち本発明は、以下のとおりである。

1. 下記式(1)で表される繰り返し単位からなる数平均分子量300~50000のポリカーボネートジオールがウレタン結合を介して重合しており、かつ末端に重合性不飽和基を有してなる数平均分子量1,000~100,000のポリマー。

【 0 0 0 5 】

【化1】



【 0 0 0 6 】

(式中、 R_1 は、窒素、硫黄、酸素原子からなる群より選ばれる少なくとも一つの原子を主鎖および/又は側鎖に含む炭素数3~50の直鎖又は分岐した炭化水素基を表す。)

2. 前記式(1)で、 R_1 がジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、ジヒドロキシアセトン、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4:3,6-ジアンヒドログルシトール、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジヒドロキシエチルアセトアミド、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2,2-ジチオジエタノール、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ジチアン、5-メルカプトピリミジン-2,4-ジオール、3-(メチルチオ)-1,2-プロパンジオール、3-エチルチオ-1,2-プロパンジオール、3-チア-1,6-ヘキサンジオール、4-メチル-2-チアペンタン-1,5-ジオール、グルタミジオール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,6-ピリジンジオール、1-(ジメチルアミノ)-1,3-プロパンジオール、3-オキサ-6-チアオクタン-1,8-ジオール、5-メチル-3-チアヘキサン-1,6-ジオール、2,2-(エチレンビスチオ)ジエタノール、3,9-ジチア-6-オキサノナン-1,9-ジオール、2-アミノ-1,3-ヘキサンジオール、3-メトキシ-1,2-プロパンジオール又は2-メトキシ-1,3-プロパンジオール由来の基である前項1に記載のポリマー。

3. 重合性不飽和基が二重結合である前項1又は2に記載のポリマー。

4. 末端にイソシアナトアルキル(メタ)アクリレートが結合した前項1~3のいずれか1項に記載のポリマー。

5. 末端にヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが結合した前項1~3のいずれか1項に記載のポリマー。

6. 前項1~5のいずれか1項に記載のポリマーと、重合性不飽和基を有する有機化合物とを含有する印刷原版用樹脂組成物。

7. 光重合開始剤を更に含有する前項6に記載の印刷原版用樹脂組成物。

8. 無機系微粒子をさらに含有する前項6又は7に記載の印刷原版用樹脂組成物。

9. 前項6~8のいずれか1項に記載の樹脂組成物より得られうる印刷原版。

10. 前項9に記載の印刷原版表面に凹凸形状を形成することにより得られうる印刷版。

10

20

30

40

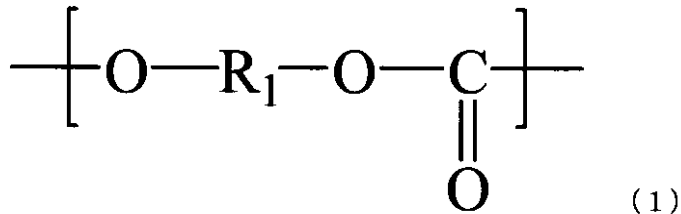
50

【0008】

11. 下記式(1)で表される繰り返し単位からなる数平均分子量300~50,000のポリカーボネートジオールを、その末端水酸基の当量未満のイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物を反応させ、ウレタン結合を介してポリカーボネートジオールを重合させのち、ポリカーボネートジオールの残存する末端水酸基と、イソシアナートアルキル(メタ)アクリレートとを反応させることを特徴とする前項1~4のいずれかに記載のポリマーの製造方法。

【0009】

【化3】



10

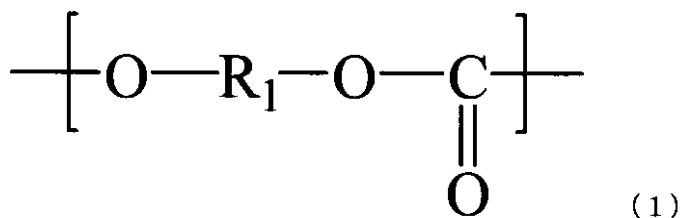
【0010】

(式中、 R_1 は、窒素、硫黄、酸素原子からなる群より選ばれる少なくとも一つの原子を主鎖および/又は側鎖に含む炭素数3~50の直鎖又は分岐した炭化水素基を表す。)

12. 下記式(1)で表される繰り返し単位からなる数平均分子量300~50,000のポリカーボネートジオールを、その末端水酸基の当量を超えるイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物を反応させ、ウレタン結合を介してポリカーボネートジオールを重合させのち、残存する末端イソシアナート基と、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとを反応させることを特徴とする前項1、2、3および5のいずれか1項に記載のポリマーの製造方法。

【0011】

【化4】



20

30

【0012】

(式中、 R_1 は、窒素、硫黄、酸素原子からなる群より選ばれる少なくとも一つの原子を主鎖および/又は側鎖に含む炭素数3~50の直鎖又は分岐した炭化水素基を表す。)

13. ポリイソシアナート化合物が、ジイソシアナート化合物である前項11又は12に記載のポリマーの製造方法。

14. ポリイソシアナート化合物が、芳香族ジイソシアナート化合物である前項11~13のいずれか1項に記載のポリマーの製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば耐溶剤性に優れた印刷原版および印刷版、また該印刷原版及び印刷版の

40

50

製造に適したポリマーおよび樹脂組成物および該ポリマーの製造に用いるポリカーボネートジオールの提供を可能にする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

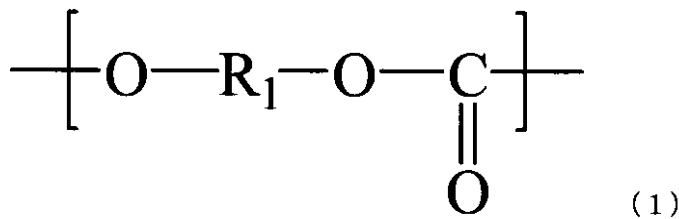
以下、本発明を実施するための最良の形態（以下、本実施の形態）について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[ポリカーボネートジオール]

ポリマーは、下記式（1）で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールを原料とすることが必須要件である。

【0015】

【化5】



【0016】

当該要件を満足しないと、耐溶剤性に優れた印刷版や印刷原版を得ることは困難である。前記式（1）において、 R_1 は得られる印刷版の耐溶剤性の点から、炭素骨格中に窒素、硫黄、及び酸素原子からなる群より選ばれる原子を主鎖および/又は側鎖に1つ以上含む炭素数3～50、好ましくは4～30の直鎖又は分岐した炭化水素基である。 R_1 の炭素数は、ポリカーボネートジオールの安定性の点から3以上であり、好ましくは4以上である。ポリカーボネートジオールの工業的製造の点から50以下であり、好ましくは30以下である R_1 は単一成分であっても複数の成分からなっても構わない。本明細書において、「炭化水素基」とは、飽和若しくは不飽和の非環式であってもよいし、飽和若しくは不飽和の環式であってもよい。

【0017】

前記式（1）-O-R₁-O-に該当する成分として、 R_1 が炭素骨格中に窒素、硫黄、および酸素原子からなる群より選ばれる原子を1つ以上有する炭化水素基であるものとしては例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、ジヒドロキシアセトン、2-アミノ-2メチル-1,3-プロパンジオール、1,4:3,6-ジアンヒドログルシトール、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジヒドロキシエチルアセトアミド、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2,2-ジチオジエタノール、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ジチアン、5-メルカプトピリミジン-2,4-ジオール、3-(メチルチオ)-1,2-プロパンジオール、3-エチルチオ-1,2-プロパンジオール、3-チア-1,6-ヘキサジオール、4-メチル-2-チアペンタン-1,5-ジオール、グルタミジオール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,6-ピリジンジオール、1-(ジメチルアミノ)-1,3-プロパンジオール、3-オキサ-6-チアオクタン-1,8-ジオール、5-メチル-3-チアヘキサン-1,6-ジオール、2,2-(エチレンビスチオ)ジエタノール、3,9-ジチア-6-オキサノナン-1,9-ジオール、2-アミノ-1,3-ヘキサジオール、3-メトキシ-1,2-プロパンジオール、2-メトキシ-1,3-プロパンジオール、などを挙げることができるが、この限りではない。

【0018】

前記ポリカーボネートジオールは、数平均分子量が300～50,000であることが好ましい。数平均分子量が300以上であることが、耐溶剤性の観点から好ましい。数平均分子量が50,000以下であることにより、ポリカーボネートジオールの工業的製造を良好に行うことができる。

上記のようなポリカーボネートジオールは、対応するジオールより、公知の方法（例えば、特公平5-29648号公報）により製造することができる。

本実施の形態において、数平均分子量（ M_n ）とは、末端基濃度から算出される分子量を意味し、ポリカーボネートジオールのOH価（ $[OHV]$ ）から、下記実施例中に記載した計算式により算出することができる。

【0019】

10

[ポリマー]

次に、前記ポリカーボネートジオールを原料とするポリマーについて説明する。

本実施の形態のポリマーは、前記ポリカーボネートジオールの末端水酸基と他の化合物との間でウレタン結合を介して重合しており、かつ印刷原版に用いる樹脂成分となるポリマーが様々な分子と連結しうるために末端に重合性不飽和基を有してなるポリマーである。重合性不飽和基としては、好ましくはラジカル重合又は付加重合に關与し得る二重結合であり、より好ましくは末端にイソシアナトアルキル（メタ）アクリレート又はヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが結合することで得られる（メタ）アクリレート基である。

【0020】

20

前記ポリマーは、数平均分子量が1,000～100,000であることが好ましい。耐溶剤性の観点から数平均分子量が1,000以上であることが好ましく、製造の簡便性の観点から数平均分子量が100,000以下であることが好ましい。

ポリマーの好ましい第1の例は、前記式（1）で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールと、その末端水酸基の当量未満のイソシアナト基当量のポリイソシアナト化合物と、がウレタン結合により重合され、末端にイソシアナトアルキル（メタ）アクリレートが結合されたポリマーが挙げられる。

前記第1の例のポリマーは、前記ポリカーボネートジオールと、その末端水酸基の当量未満のイソシアナト基当量のポリイソシアナト化合物を反応させ、ウレタン結合を介してポリカーボネートジオールを重合させたのち、重合されたポリマーの残存する末端水酸基と、イソシアナトアルキル（メタ）アクリレートを反応させることにより製造される。

30

【0021】

本実施の形態におけるポリイソシアナト化合物としては、1分子中にイソシアナト基を2個以上有する化合物であれば制限はないが、例えば、ジイソシアナト化合物を例示すると、芳香族ジイソシアナトとしては、ジフェニルメタンジイソシアナト、トリレンジイソシアナト、テトラメチルキシリレンジイソシアナト、キシリレンジイソシアナト、ナフチレンジイソシアナト、トリジンジイソシアナト、p-フェニレンジイソシアナトなど；脂肪族又は脂環式ジイソシアナトとしては、ヘキサメチレンジイソシアナト、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナト、イソホロンジイソシアナト、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナト、シクロヘキシレンジイソシアナト、水素化キシリレンジイソシアナトなどが挙げられる。トリイソシアナト化合物を例示すると、トリフェニルメタントリイソシアナト、トリ（イソシアナトフェニル）トリホスフェートなどが挙げられ、多官能ポリイソシアナト化合物を例示すると、ポリメリック（ジフェニルメタンジイソシアナト）などが挙げられる。印刷原版の耐溶剤性の観点から、ジイソシアナト化合物が好ましく、芳香族ジイソシアナトがより好ましく、トリレンジイソシアナトがさらに好ましい。

40

【0022】

ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量未満のイソシアナト基当量とは、ポリイソシアナト化合物のイソシアナト基の当量（mol）が、ポリカーボネートジオー

50

ルの末端水酸基の当量 (mol) 未満であることを意味する。該イソシアナート基当量としては、ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量未満であれば制限はされないが、ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量の 50 ~ 95 % 当量であることが好ましく、60 ~ 90 % 当量であることがより好ましい。

イソシアナートアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、該アクリレート化合物中のアルキル部分が炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基などである化合物が好ましく、炭素数 2 又は 3 のアルキレン基などである化合物がより好ましい。イソシアナートアルキル(メタ)アクリレートの具体例としては、イソシアナートエチル(メタ)アクリレート、イソシアナートプロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0023】

ポリマーの好ましい第 2 の例は、前記式 (1) で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールと、その末端水酸基の当量のポリイソシアナート化合物と、がウレタン結合により重合され、末端にヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが結合されたポリマーが挙げられる。

前記第 2 の例のポリマーは、前記ポリカーボネートジオールの末端水酸基と、当該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量を超えるイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物とをウレタン結合を介して重合したのち、重合されたポリマーの末端に残存するイソシアナート基とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとを反応させることにより製造される。

【0024】

本実施の形態におけるポリイソシアナート化合物としては、1 分子中にイソシアナート基を 2 個以上有する化合物であれば制限はないが、例えば、ジイソシアナート化合物を例示すると、芳香族ジイソシアナートとしては、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、テトラメチルキシリレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ナフチレンジイソシアナート、トリジンジイソシアナート、p - フェレンジイソシアナートなど；脂肪族又は脂環式ジイソシアナートとしては、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、シクロヘキシレンジイソシアナート、水素化キシリレンジイソシアナートなどが挙げられる。トリイソシアナート化合物を例示すると、トリフェニルメタントリイソシアナート、トリ(イソシアナトフェニル)トリホスフェートなどが挙げられ、多官能ポリイソシアナート化合物を例示すると、ポリメリック(ジフェニルメタンジイソシアナート)などが挙げられる。印刷版又は印刷原版の耐溶性の観点から、ジイソシアナート化合物が好ましく、芳香族ジイソシアナートがより好ましく、トリレンジイソシアナートがさらに好ましい。

【0025】

ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量を超えるイソシアナート基当量とは、ポリイソシアナート化合物のイソシアナート基の当量 (mol) が、ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量 (mol) を超えることを意味する。該イソシアナート基当量としては、ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量を超えていれば制限はされないが、ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量の 105 ~ 150 % 当量であることが好ましく、110 ~ 140 % 当量であることがより好ましい。

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、該アクリレート化合物中のアルキル部分が炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基などである化合物が好ましく、炭素数 2 又は 3 のアルキレン基などである化合物がより好ましい。ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの具体例としては、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)アクリレートなどが挙げられる。

【0026】

[ポリマーの製造方法]

ポリマーの製造方法としては、特に制限はされないが、例えば、以下の方法などによりポリマーを製造することができる。

10

20

30

40

50

前記ポリカーボネートジオールと、該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量未満のイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物と、ウレタン化触媒とを50～90で1～5時間反応させた後、イソシアナートアルキル(メタ)アクリレートとウレタン化触媒とを加え、50～90で1～5時間反応させることにより、ポリマーを製造することができる。

また、前記ポリカーボネートジオールと、該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量を超えるイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物と、ウレタン化触媒とを50～90で1～5時間反応させた後、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとウレタン化触媒とを加え、50～90で1～5時間反応させることにより、ポリマーを製造することができる。

10

【0027】

ウレタン化触媒としては特に制限されないが、一般にウレタン化触媒として知られているものを使用することが出来る。例えば、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルプロパン - 1, 3 - ジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルヘキセン - 1, 6 - ジアミン、N, N, N', N'', N'' - ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N - ジシクロヘキシルメチルアミン、ビス(N, N - ジメチルアミノエチルピペラジル)エタン、N, N', N'' トリス(ジエチルアミノプロピル)ヘキサヒドロトリアジン等の第3級アミンおよび、ジ - n - ブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート等が単独で、または2種以上を併用して使用できる。また安定剤として、置換ベンゾトリアゾール類等の紫外線に対する安定剤、フェノール誘導体等の熱酸化に対する安定剤として2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール等を添加して反応させることができる。

20

【0028】

[樹脂組成物]

次に、本実施の形態の樹脂組成物について説明する。

本実施の形態の樹脂組成物は、卓越した耐溶剤性を発現させるために、前記ポリカーボネートジオールから製造される前記ポリマーと重合性不飽和基を有する有機化合物を含む樹脂組成物であり、該樹脂組成物は光重合開始剤および/又は無機系微粒子を含むことが好ましい。該樹脂組成物は印刷版又は印刷原版の製造に用いることができる。樹脂組成物は特に制限はされないが、印刷原版又は印刷版の耐溶剤性の観点から、重合性不飽和基を有する有機化合物を前記ポリマー100質量部に対して5～200質量部含有することが好ましく、10～180質量部含有することがより好ましい。また、印刷原版の製造効率の観点から、光重合開始剤を前記ポリマー100質量部に対して1～100質量部含有することが好ましく、1～80質量部含有することがより好ましい。また、印刷原版の彫刻性の観点から、無機系微粒子を前記ポリマー100質量部に対して1～100質量部含有することが好ましく、1～80質量部含有することがより好ましい。

30

さらに樹脂組成物には、用途や目的に応じて重合禁止剤、紫外線吸収剤、染料、滑剤、界面活性剤、可塑剤、香料などを添加することができる。その総添加量は樹脂組成物100質量部に対して10質量部以下の範囲であることが好ましい。

【0029】

[有機化合物]

本実施の形態の樹脂組成物は、重合性不飽和基を有する有機化合物を含む。また特に限定はされないが、印刷原版の耐溶剤性の観点から数平均分子量が5,000未満であることが好ましい。

本実施の形態における重合性不飽和基とは、ラジカル重合又は付加重合反応に関与する不飽和基を意味する。ラジカル重合反応に関与する重合性不飽和基としては、例えば、アクリル基、メタクリル基が好ましく、付加重合反応に関与する重合性不飽和基としては、例えば、エポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基が好ましい。

有機化合物の具体例としては、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼンなどのオレフィン類；(メタ)アクリル酸及びその誘導体；ハロオレフィン類；アクリルニ

40

50

トリルなどの不飽和ニトリル類；（メタ）アクリルアミド及びその誘導体；アリルアルコール、アリルイソシアナートなどのアリル化合物；無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸及びその誘導体；酢酸ビニル類；N - ビニルピロリドン；N - ビニルカルバゾールなどが挙げられる。

有機化合物として、目的に応じて1種又は2種以上の有機化合物を併用して用いることができる。

【0030】

有機化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸又はその誘導体が好ましい。（メタ）アクリル酸の誘導体の例としては、例えば、以下のアルコール性水酸基を有する化合物などとのエステルなどが挙げられる。該化合物としては、シクロアルキルアルコール、ピシクロアルキルアルコール、シクロアルケニルアルコール、ピシクロアルケニルアルコールなどの脂環式の骨格を有する化合物；ベンジルアルコール、フェノール、フルオレニルアルコールなどの芳香族の骨格を有する化合物；アルキルアルコール、ハロゲン化アルキルアルコール、アルコキシアルキルアルコール、フェノキシアルキルアルコール、ヒドロキシアルキルアルコール、アミノアルキルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、アリルアルコールなどが挙げられる。また、（メタ）アクリル酸の誘導体の例としては、グリシドール、アルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、（アルキル/アリルオキシ）ポリアルキレングリコールやトリメチロールプロパンなどの多価アルコールなどとのエステルなども挙げられる。また、（メタ）アクリル酸の誘導体が芳香族の骨格を有する化合物とのエステルである化合物の場合には、窒素、硫黄などをヘテロ原子として含有した複素芳香族化合物とのエステルなどである有機化合物も挙げられる。

【0031】

有機化合物の具体例として、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールブチルエーテル（メタ）アクリレート、エチレングリコールフェニルエーテル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

有機化合物として、開環付加重合反応するエポキシ基を有する化合物が好ましい。開環付加反応するエポキシ基を有する化合物としては、種々のジオールやトリオールなどのポリオールにエピクロルヒドリンを反応させて得られる化合物、分子中のエチレン結合に過酸を反応させて得られるエポキシ化合物などが挙げられる。

【0032】

具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、

グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSプロピレンオキサイドジグリシジルエーテル、水添化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAにエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドが付加した化合物のジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ（プロピレングリコールアジペート）ジオールジグリシジルエーテル、ポリ（エチレングリコールアジペート）ジオールジグリシジルエーテル、ポリ（カプロラクトン）ジオールジグリシジルエーテル、3,4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3',4' - エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、1 - メチル - 3,4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 1' - メチル - 3',4' - エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、アジピン酸ビス[1 - メチル - 3,4 - エポキシシクロヘキシル]エステル、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ポリブタジエンやポリイソプレンなどのポリジエンに過酢酸を反応させて得られるポリエポキシ化合物、エポキシ化大豆油などが挙げられる。

【0033】

[光重合開始剤]

本実施の形態における樹脂組成物は、光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤は公知のものから適宜選択すればよく、例えば、高分子学会編「高分子データ・ハンドブック - 基礎編」(1986年、培風館発行)に例示されているラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合などの重合開始剤などを使用することができる。

光重合開始剤を用いて光重合により樹脂組成物の硬化を行うことは、貯蔵安定性を保ちながら、生産性よく印刷原版又は印刷版を製造する方法として有用である。

光重合開始剤として使用することのできる公知の重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル類；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノン類；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-1-オン、フェニルグリオキシル酸メチル、ベンゾフェノン、ベンジル、ジアセチル、ジフェニルスルフィド、エオシン、チオニン、アントラキノン類などの光ラジカル重合開始剤；光を吸収して酸を発生する芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩などの光カチオン重合開始剤；光を吸収して塩基を発生する光アニオン重合開始剤などを例示することができる。

【 0034 】

[無機系微粒子]

本実施の形態における樹脂組成物は、印刷原版又は印刷版とした場合、レーザーで直接レリーフ画像を形成する手法において重要な特性である、レーザー彫刻性に優れるという特徴を併せ持つ。レーザー彫刻性をより向上させるためには、樹脂組成物が、さらに無機系微粒子を含有することが好ましい。無機系微粒子の材質、形態などに制限はされないが、粒子中に微小細孔又は微小な空隙を有するものがより好ましい。無機系微粒子には、印刷原版がレーザーによって分解されて発生する液状ガスを効果的に吸収除去する働きがあるので、樹脂組成物に無機系微粒子を含有させることにより、レーザー彫刻によるレリーフ画像の精度が向上するのみならず、レーザー彫刻後の洗浄操作が極めて簡便になる。

無機系微粒子の大きさに制限はされないが、平均粒子径が0.01~100 μm であることが好ましく、より好ましくは0.1~20 μm であり、さらに好ましくは1~10 μm である。無機系微粒子の平均細孔径に制限はされないが、1~1,000nmであり、より好ましくは2~200nmであり、さらに好ましくは2~50nmである。無機系微粒子の細孔容積に制限はされないが、0.01~10ml/gが好ましく、より好ましくは0.1~5ml/gである。無機系微粒子の比表面積に制限はされないが、1~1,500 m^2/g が好ましく、より好ましくは10~800 m^2/g である。

【 0035 】

無機系微粒子の形状に制限はされないが、球状、扁平状、針状、無定形、又は表面に突起のある粒子などを使用することができる。また、粒子の内部が空洞になっている粒子、シリカスポンジなどの均一な細孔径を有する球状顆粒体なども使用することができる。無機系微粒子としては、多孔質無機微粒子、無孔質無機微粒子のいずれも使用することができる、例えば、多孔質シリカ、メソポーラスシリカ、シリカ-ジルコニア多孔質ゲル、メソポーラスモレキュラーシーブ、ポーラスアルミナ、多孔質ガラス、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン、窒化ケイ素、窒化ホウ素、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化バナジウム、酸化錫、酸化ビスマス、酸化ゲルマニウム、ホウ素酸アルミニウム、酸化ニッケル、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化鉄、酸化セリウムなどを用いることができる。また、層状粘土化合物などのように、層間に数nm~100nmの空隙が存在するものも無機系微粒子として用いることができる。

【 0036 】

[印刷原版及び印刷版]

次に、本実施の形態の印刷原版及び印刷版について説明する。

本実施の形態の印刷原版及び印刷版は、前記ポリカーボネートジオールから製造される前記ポリマーおよび重合性不飽和基を有する有機化合物を含む樹脂組成物より得られるものであれば制限はないが、光重合開始剤、無機系微粒子をさらに含む樹脂組成物から得られるものであることが好ましい。

印刷版を得る方法としては、例えば、支持体上に該樹脂組成物をシート状又は円筒状に形成し、非印刷面側から支持体を通して紫外線露光を施し（バック露光）、薄い均一な硬化層を設け印刷原版とし、次いでネガフィルムを通して樹脂組成物層の面に画像露光（レリーフ露光）をおこない、未露光部を現像溶剤で洗い流して所望の凹凸形状、すなわちレリーフ像を得て印刷版とする方法がある。また、ネガフィルムを用いず、デジタル化された画像情報を直接描画する方法としては、非赤外感光層である前記樹脂組成物上に赤外線感受層を設け印刷原版とし、コンピューターで処理されたデジタル情報に基づいて、赤外線レーザーで選択的に該赤外線感受層を切除することによって、マスクとなる画像を描画し、次いで形成したマスクを通して樹脂組成物層の面に画像露光（レリーフ露光）をおこない、未露光部を現像溶剤で洗い流して所望の凹凸形状、すなわちレリーフ像を得て印刷版とする方法がある。

【0037】

より好ましい例としては、前記ポリマーを含有する樹脂組成物を支持体上にシート状又は円筒状に形成し、光又は電子線の照射により全面硬化せしめることで印刷原版を製造し、該印刷原版をレーザーで直接彫刻することで所望の凹凸形状を形成し、印刷版を得る方法である。レーザーで直接彫刻する方法は現像溶剤が不要でありプロセスの簡易性、保存容易性の観点から好ましい。

本実施の形態の樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形する方法に制限はなく、既存の樹脂の成形方法を用いることができる。例えば、ポンプや押し出し機などの機械で樹脂をノズルやダイスから押し出し、ブレードで厚みを合わせる方法（注型法）；ロールによりカレンダー加工して厚みを合わせる方法などが例示できる。樹脂の性能を落とさない範囲で加熱しながら成形を行うことも可能である。また、必要に応じて圧延処理、研削処理などを施してもよい。通常は、PET（ポリエチレンテレフタレート）やニッケルなどの素材からなるバックフィルムといわれる下敷きの上に樹脂組成物を成形するが、印刷機のシリンダー上に直接成形することもできる。その場合、継ぎ目のないシームレススリーブを成形することができる。また、スリーブ成形・彫刻装置（液状の樹脂組成物を円筒状支持体上に塗布し、光を照射して液状樹脂組成物を硬化させる装置内に、レーザー彫刻用のレーザー光源を組み込んだもの）を用いて印刷原版を成形することもできる。このような装置を用いた場合、レーザーで直接彫刻する方法において、スリーブを成形した後に直ちにレーザー彫刻して印刷版を成形することができるので、短時間加工が実現可能となる。

【0038】

[レーザー彫刻]

レーザー彫刻においては、形成したい画像をデジタル型のデータとし、コンピューターを利用してレーザー装置を操作して原版上にレリーフ画像を作成する。レーザー彫刻に用いるレーザーは、原版が吸収を有する波長を含むものであればどのようなものを用いてもよい。彫刻を高速度で行なうためには出力の高いものが望ましく、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー、半導体レーザー、ファイバーレーザー等の赤外線あるいは近赤外線領域に発振波長を有するレーザーが好ましい。また、紫外線領域に発振波長を有する紫外線レーザー、例えばエキシマレーザー、第3あるいは第4高調波へ波長変換したYAGレーザー、銅蒸気レーザー等は、有機分子の結合を切断するアブレーション加工が可能であり、微細加工に適している。フェムト秒レーザーなどの極めて高い尖頭出力を有するレーザーを用いることもできる。また、レーザーは連続照射でも、パルス照射でも良い。一般に樹脂は10 μm近傍の波長に吸収を持つため、10 μm近傍に発振波長を有する炭酸ガスレーザーを使用する場合には、特にレーザー光の吸収を助けるような成分の添加は必要ではない。しかし、YAGレーザー、半導体レーザー、ファイバーレーザーは1 μm近辺に発振

10

20

30

40

50

波長を有するが、この波長領域に光吸収を有する有機物はあまり無いので、光吸収を助ける成分である染料や顔料の添加が必要となる。このような染料の例としては、ポリ（置換）フタロシアニン化合物および金属含有フタロシアニン化合物；シアニン化合物；スクアリリウム染料；カルコゲノピリロアリリデン染料；クロロニウム染料；金属チオレート染料；ビス（カルコゲノピリロ）ポリメチン染料；オキシインドリジン染料；ビス（アミノアリール）ポリメチン染料；メロシアニン染料及びキノイド染料などが挙げられる。顔料の例としてはカーボンブラック、グラファイト、亜クロム酸銅、酸化クロム、コバルトクロムアルミネート、酸化鉄等の暗色の無機顔料や鉄、アルミニウム、銅、亜鉛のような金属粉およびこれら金属にS i、M g、P、C o、N i、Y等をドーブしたものが挙げられる。これら染料、顔料は単独で使用しても良いし、複数を組み合わせて使用しても良いし、複層構造にするなどのあらゆる形態で組み合わせても良い。

10

【0039】

〔耐溶性〕

本実施の形態において、インクに含まれる各種溶剤に対する耐溶性に関しては下記式で定義される質量変化率により評価した。質量変化率が低いほど版に溶剤が侵食しにくいことを意味し、印刷耐久性が優れていると評価する。印刷耐久性の観点から、印刷原版の各種溶剤に対する質量変化率は50%以下である事が好ましく、更に好ましくは40%以下である事が好ましい。これらの好適な範囲では印刷時に版の膨潤が抑えられ、数十万本のロングラン印刷でも文字の太りが無いなど優れた印刷品質を再現できる。

質量変化率は試験片の大きさが幅1cm、長さ2cm、厚さ0.3mmの試験片をトルエン溶剤に温度20℃、24時間浸漬前後の質量増加分として下記式で定義する。

20

質量変化率(%) = { (浸漬後の重量 - 浸漬前の重量) / 浸漬前の重量 } × 100

〔用途〕

本実施の形態の印刷版の様式に制限はなく、フレキソ版、樹脂凸版、又はオフセット、ドライオフセット、反転オフセット又はグラビアオフセットに用いるブランケットなどあらゆる印刷版として使用可能であるが、とくにフレキソ版として好適に用いられる。

【実施例】

【0040】

本実施の形態を更に詳細に説明するために、以下に、実施例および比較例を示すが、これらの実施例は本実施の形態の説明およびそれによって得られる効果などを具体的に示すものであって、本実施の形態を何ら制限するものではない。なお、以下の実施例及び比較例における諸特性は、下記の方法に従って測定した。

30

<測定方法>

1. ポリカーボネートジオールのOH価

無水酢酸12.5gをピリジンで50mlにメスアップしアセチル化試薬を調製した。100mlナスフラスコに、サンプルを1.0g精秤した。アセチル化試薬2mlとトルエン4mlをホールピペットで添加後、冷却管を取り付けて、100℃で1時間加熱した。蒸留水1mlをホールピペットで添加、さらに10分間加熱した。

【0041】

2~3分間冷却後、エタノールを5ml添加し、指示薬として1%フェノールフタレイン/エタノール溶液を2~3滴入れた後に、0.5mol/lエタノール性水酸化カリウムで滴定した。

40

ブランク試験としてアセチル化試薬2ml、トルエン4ml、蒸留水1mlを100mlナスフラスコに入れ、10分間加熱した後、同様に滴定を行った。この結果をもとに、下記数式(i)を用いてOH価を計算した。

$$\text{OH 価 (mg - KOH / g)} = \{ (b - a) \cdot 28.05 \cdot f \} / e \quad (i)$$

a : サンプルの滴定量 (ml)

b : 空試験の滴定量 (ml)

e : サンプル重量 (g)

f : 滴定液のファクター

50

【 0 0 4 2 】

2. ポリカーボネートジオールの分子量

実施例、比較例中のポリカーボネートジオールの末端は、 ^{13}C -NMR (270 MHz) の測定により、実質的に全てがヒドロキシル基であった。また、ポリカーボネートジオール中の酸価を KOH による滴定により測定したところ、実施例、比較例の全てが 0.01 以下であった。

そこで、得られたポリマーの数平均分子量を下式 (i i) により求めた。

$$\text{数平均分子量 } M_n = 2 / (\text{OH 価} = 10^{-3} / 56.11) \quad (\text{i i})$$

3. ポリマーの数平均分子量

東ソー社製の高速 GPC 装置「HLC-8220GPC」(商標)と東ソー社製のポリスチレン充填カラム「TSKgel GMHXL」(商標)を用い、テトラヒドロフラン (THF) で展開して測定した。カラムの温度は 40 に設定した。GPC 装置に注入する試料としては樹脂濃度が 1 wt % の THF 溶液を調製し、注入量を 10 μl とした。また、検出器としては、示差屈折率検出器を使用した。

【 0 0 4 3 】

4. 印刷原版の硬度

株式会社テクロック社製のデュロメータ タイプ A 「GS-719G」(商標)及び株式会社テクロック社製のデュロメータ用定圧荷重器「GS-710」(商標)を用い、加圧面が版に密着してから 15 秒後の値を測定した。3 cm \times 5 cm の印刷原版について 3ヶ所につきそれぞれ 3 回測定し、それらの平均値を硬度とした。

5. 印刷原版の質量変化率

各種溶剤に対する質量変化率については、印刷原版を 1 cm \times 2 cm に切り、常温の各溶剤中に 24 hr 浸漬させ、下記計算式 (i i i) を用いて求めた。

$$\text{質量変化率 (\%)} = \{ (\text{浸漬後の重量} - \text{浸漬前の重量}) / \text{浸漬前の重量} \} \times 100$$

(i i i)

6. 印刷原版のレーザー彫刻性

GCC 社製の炭酸ガスレーザー彫刻機「Laser Pro Venus」(出力 12 ワット) (商標)を用いて印刷原版のレーザー彫刻を行った。彫刻は、200 μm 幅の凸線による線画を含むパターンを作成して実施した。彫刻深さは 0.7 mm とした。レーザー彫刻による粘稠性液状カス発生の有無及び線画の鮮明性を目視判定した。

【 0 0 4 4 】

< 印刷原版の製造方法 >

15 \times 14 \times 0.3 cm のガラス板にジエチレングリコールを薄く塗布した後、PET フィルムを乗せ、ヘラでこすり密着させた。そのフィルム上に両面シールにより固定させたスポンジ枠で作成した 1 辺 10 cm の四角枠と、その枠外の四隅に厚さ 3 mm のアルミスペーサーを置いた。この作成した治具を約 90 $^{\circ}$ C のホットプレート上に置いた。

治具の枠内に樹脂組成物を注いだ後、ジエチレングリコールを塗布し PET フィルムを乗せたガラス板を、PET フィルム面が樹脂組成物に接触するようににかぶせた。その後上下のガラス板をクリップで挟み固定した。

この治具についてセンエンジニアリング株式会社製の高圧水銀灯「HC-98」(商標)を用い、350 nm の波長において 500 mJ / cm^2 (照度 33.7 mW / cm^2 、時間 14.8 秒) 露光した後、治具面を逆にし、更に 500 mJ / cm^2 露光した。これを両面もう一度ずつ行い、トータルで 2000 mJ / cm^2 露光して印刷原版を作成した。

【 0 0 4 5 】

[製造例 1 (1)]

規則充填物ヘリパックパッキン No. 3 を充填した、充填高さ 300 mm、内径 30 mm の蒸留塔、及び分留頭を備えた 500 ml 四口フラスコに、ジエチレングリコール 21.4 g (2.01 mol)、エチレンカーボネート 18.6 g (2.12 mol) を仕込み、70 で攪拌溶解し、系内を窒素置換した後、触媒としてテトラブトキシチタンを 0.1

10

20

30

40

50

77 gを加えた。このフラスコを、フラスコの内温が145～150、圧力が2.5～3.5 kPaとなるように、分留頭から還流液の一部を抜き出しながら、オイルバスで加熱し、22時間反応した。その後、充填式蒸留塔を外して、単蒸留装置に取り替え、フラスコの内温170に上げ、圧力を0.2 kPaまで落として、フラスコ内に残った、ジエチレングリコール、エチレンカーボネートを1時間かけて留去した。その後、フラスコの内温170、圧力0.1 kPaでさらに5時間反応した。この反応により、室温で粘稠な液状のポリカーボネートジオール(1)が174 g得られた。得られたポリカーボネートジオールのOH価は60.9(数平均分子量Mn=1843)であった。

【0046】

[製造例2(2)]

規則充填物ヘリパックパッキンNo.3を充填した、充填高さ300 mm、内径30 mmの蒸留塔、及び分留頭を備えた500 ml四口フラスコに、ジエタノールアミン210 g(2.00 mol)、エチレンカーボネート184 g(2.10 mol)を仕込み、70で攪拌溶解し、系内を窒素置換した後、触媒としてテトラブトキシチタンを0.175 gを加えた。このフラスコを、フラスコの内温が145～150、圧力が2.5～3.5 kPaとなるように、分留頭から還流液の一部を抜き出しながら、オイルバスで加熱し、22時間反応した。その後、充填式蒸留塔を外して、単蒸留装置に取り替え、フラスコの内温170に上げ、圧力を0.2 kPaまで落として、フラスコ内に残った、ジエタノールアミン、エチレンカーボネートを1時間かけて留去した。その後、フラスコの内温170、圧力0.1 kPaでさらに5時間反応した。この反応により、室温で粘稠な液状のポリカーボネートジオール(2)が152 g得られた。得られたポリカーボネートジオールのOH価は57.0(数平均分子量Mn=1968)であった。

【0047】

[製造例3(3)]

規則充填物ヘリパックパッキンNo.3を充填した、充填高さ300 mm、内径30 mmの蒸留塔、及び分留頭を備えた500 ml四口フラスコに、2-(2-アミノエトキシ)エタノール215 g(2.04 mol)、エチレンカーボネート186 g(2.12 mol)を仕込み、70で攪拌溶解し、系内を窒素置換した後、触媒としてテトラブトキシチタンを0.177 gを加えた。このフラスコを、フラスコの内温が145～150、圧力が2.5～3.5 kPaとなるように、分留頭から還流液の一部を抜き出しながら、オイルバスで加熱し、22時間反応した。その後、充填式蒸留塔を外して、単蒸留装置に取り替え、フラスコの内温170に上げ、圧力を0.2 kPaまで落として、フラスコ内に残った、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、エチレンカーボネートを1時間かけて留去した。その後、フラスコの内温170、圧力0.1 kPaでさらに5時間反応した。この反応により、室温で粘稠な液状のポリカーボネートジオール(3)が149 g得られた。得られたポリカーボネートジオールのOH価は51.5(数平均分子量Mn=2179)であった。

【0048】

[製造例4(1)]

規則充填物ヘリパックパッキンNo.3を充填した、充填高さ300 mm、内径30 mmの蒸留塔、及び分留頭を備えた500 ml四口フラスコに、1,4-ブタンジオール197.4 g(2.19 mol)、エチレンカーボネート202.6 g(2.30 mol)を仕込み、80で攪拌溶解し、系内を窒素置換した後、触媒としてテトラブトキシチタンを0.033 gを加えた。このフラスコを、フラスコの内温が139～145、圧力が2～3 kPaとなるように、分留頭から還流液の一部を抜き出しながらオイルバスで加熱し、計23時間反応した。その後、充填式蒸留塔を外して、単蒸留装置に取り替え、フラスコの内温145、圧力を1.5 kPaにして、フラスコ内に残った、1,4-ブタンジオール、エチレンカーボネートを1時間かけて留去した。その後、フラスコの内温145～185、圧力0.08～0.3 kPaで、さらに7.5時間反応した。この反応により、室温で固体状のポリカーボネートジオール(1)が128 g得られた。得られ

10

20

30

40

50

たポリカーボネートジオールのOH価は45.0(平均数分子量 $M_n = 2493$)であった。

【0049】

[実施例1]

攪拌機を備えた300mlのセパラブルフラスコにこのポリカーボネートジオール(1)65.0g、リン酸モノブチル0.05gを入れ、80で3時間攪拌することにより、テトラブトキシチタンを失活させた。その後、トリレンジイソシアネート4.63g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.07g、アジピン酸0.01g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001gを加えて、乾燥空気雰囲気で80で3時間攪拌した。その後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート2.77g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001gを加えて、乾燥空気雰囲気で80で2時間攪拌した。この段階で、ポリカーボネートジオールの末端水酸基がウレタン結合により連結され、且つ二重結合を有するポリマーが得られたことを、赤外分光分析により確認した。

10

その後、得られたポリマー100質量部に対し、エチレングリコールフェニルエーテルメタクリレート33質量部、ジエチレングリコールブチルエーテルメタクリレート10質量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート0.2質量部、富士シリシア化学株式会社製シリカゲル「C-1504」(商標)7.7質量部、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン1質量部、ベンゾフェノン1.7質量部、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール1質量部を加えて80で攪拌しながら、13kPaに減圧して脱泡し、室温で粘稠な液体状の樹脂組成物(A1)を得た。

20

【0050】

[実施例2]

攪拌機を備えた300mlのセパラブルフラスコにこのポリカーボネートジオール(2)65.0g、トリレンジイソシアネート3.91g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.08gおよびアジピン酸0.01g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001gを加えて、40°Cの乾燥空気雰囲気で30分間、さらに80°Cで3時間攪拌した。その後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート2.75g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.002gを加えて、80°Cの乾燥空気雰囲気で2時間攪拌した。この段階で、ポリカーボネートジオールの末端水酸基がウレタン結合により連結され、且つ二重結合を有するポリマーが得られたことを、赤外分光分析により確認した。

30

その後、実施例1と同様にして、室温で粘稠な液体状の樹脂組成物(A2)を得た。

【0051】

[実施例3]

攪拌機を備えた300mlのセパラブルフラスコにこのポリカーボネートジオール(3)65.5g、トリレンジイソシアネート3.91g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.08g、アジピン酸0.01g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001gを加えて、40°Cの乾燥空気雰囲気で30分間、さらに80°Cで3時間攪拌した。その後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート2.75g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.002gを加えて、80°Cの乾燥空気雰囲気で2時間攪拌した。この段階で、ポリカーボネートジオールの末端水酸基がウレタン結合により連結され、且つ二重結合を有するポリマーが得られたことを、赤外分光分析により確認した。

40

その後、実施例1と同様にして、室温で粘稠な液体状の樹脂組成物(A3)を得た。

【0052】

[実施例4]

富士シリシア化学株式会社製シリカゲル「C-1504」(商標)を加えなかった以外は実施例3と同様にして室温で粘稠な液体状の樹脂組成物(A4)を得た。

【0053】

50

〔比較例 1〕

攪拌機を備えた 300 ml のセパラブルフラスコにこのポリカーボネートジオール (1) 50.2 g、リン酸モノブチル 0.009 g を入れ、80 で 3 時間攪拌することにより、テトラプトキシチタンを失活させた。その後、トリレンジイソシアネート 2.36 g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 0.05 g、アジピン酸 0.01 g、ジ-n-ブチルスズジラウレート 0.001 g を加えて、乾燥空気雰囲気中で 80 で 3 時間攪拌した。この段階で、ポリカーボネートジオールの末端水酸基がウレタン結合により連結され、且つ二重結合を有するポリマーが得られたことを、赤外分光分析により確認した。

その後、実施例 1 と同様にして室温で固体状の樹脂組成物 (B1) を得た。

10

【0054】

〔比較例 2〕

攪拌機を備えた 300 ml のセパラブルフラスコに旭化成ケミカルズ社製ポリカーボネートジオール「T6002」(OH価 = 56、数平均分子量 Mn = 2004) (商標) 61.67 g、トリレンジイソシアネート 3.93 g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 0.07 g、アジピン酸 0.01 g、ジ-n-ブチルスズジラウレート 0.001 g を加えて、乾燥空気雰囲気中で 80 で 3 時間攪拌した。その後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 2.61 g、ジ-n-ブチルスズジラウレート 0.001 g を加えて、乾燥空気雰囲気中で 80 で 2 時間攪拌した。この段階で、ポリカーボネートジオールの末端水酸基がウレタン結合により連結され、且つ二重結合を有するポリマーが得られたことを、赤外分光分析により確認した。

20

その後、実施例 1 と同様にして、室温で固体状の樹脂組成物 (B2) を得た。

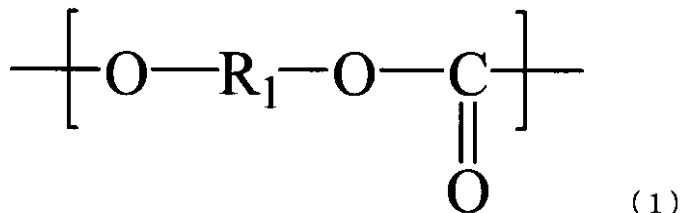
実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 2 で得られた樹脂組成物の各々を用いて、印刷原版を作製し、得られた印刷原版について、硬度、レーザー彫刻性および質量変化率を測定した結果を表 1 に示す。

表 1 より、下記式 (1) で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールがウレタン結合を介して重合し、かつ末端に重合性不飽和基を有してなる数平均分子量 1,000 ~ 100,000 のポリマー (1 ~ 3) と重合性不飽和基を有する有機化合物とを含有する樹脂組成物 (A1 ~ 4) を用いて製造された印刷原版はいずれもレーザー彫刻による凹凸形成が可能であり、各種溶剤に対していずれも質量変化率 40% 以下であり、比較例よりも優れた耐溶剤性を有していることがわかる。

30

【0055】

【化 6】



40

【0056】

(式中、R₁ は、窒素、硫黄、酸素原子からなる群より選ばれる少なくとも一つの原子を主鎖および / 又は側鎖に含む炭素数 3 ~ 50 の直鎖又は分岐した炭化水素基を表す。)

【0057】

【表 1】

	ポリカーボネートジオール		印刷原版の特性					
	主な繰り返し単位	数平均分子量	硬度	レーザー彫刻性		質量変化率(%)		
				液状カス	線画の鮮明度	酢酸ブチル	酢酸エチル	トルエン
実施例 1	$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right]_2$	1,843	37	少ない	良好	10	30	18
実施例 2	$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right]_2$	1,968	53	少ない	良好	5	25	15
実施例 3	$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O} \right]_2$	2,179	48	少ない	良好	3	20	12
実施例 4	$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O} \right]_2$	2,179	40	やや発生	良好	5	26	15
比較例 1	$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right]_2$	2,493	49	少ない	良好	24	80	39
比較例 2	$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right]_2$	2,004	54	少ない	良好	20	66	31

【 0 0 5 8 】

本発明によれば、新規なポリカーボネートジオール、これから製造されたポリマー、このポリマーを含む樹脂組成物を提供できる。そして、このポリカーボネートジオール、これから製造されたポリマー、このポリマーを含む樹脂組成物を用いることにより、インクに含有される各種溶剤に対し卓越した耐久性を有し、印刷精度や印刷耐久性が大幅に向上した印刷原版や印刷版を提供することが可能となる。また、該印刷原版はレーザーによる彫刻により直接凹凸パターンを形成して印刷版を形成することも可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 目島 壮一
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開2007-314768(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/67

B41N 1/12

C08F 290/06

C08G 18/81