

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4808416号
(P4808416)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月26日(2011.8.26)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 12/34	(2006.01)	C08F 12/34
C07C 321/16	(2006.01)	C07C 321/16 C S P
G03F 7/00	(2006.01)	G03F 7/00 503
G03F 7/004	(2006.01)	G03F 7/004 505
G03F 7/027	(2006.01)	G03F 7/027

請求項の数 3 (全 22 頁)

(21) 出願番号

特願2005-25727 (P2005-25727)

(22) 出願日

平成17年2月1日(2005.2.1)

(65) 公開番号

特開2006-111843 (P2006-111843A)

(43) 公開日

平成18年4月27日(2006.4.27)

審査請求日

平成19年9月20日(2007.9.20)

(31) 優先権主張番号

特願2004-271306 (P2004-271306)

(32) 優先日

平成16年9月17日(2004.9.17)

(33) 優先権主張国

日本国(JP)

(73) 特許権者 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 住岡 孝一

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

審査官 川上 智昭

(56) 参考文献 特開2001-290271 (JP, A)
)

特開平02-268170 (JP, A)

最終頁に続く

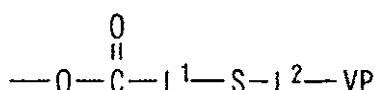
(54) 【発明の名称】新規な重合性モノマー及びこれを含んでなる感光性組成物及び平版印刷版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子内に下記化1で表される単位構造を3~6つ有することを特徴とする重合性モノマー。

【化1】



10

式中、VPはビニル基が置換したフェニル基を表し、L¹はエチレンまたはメチル基が置換していても良いメチレンであり、L²はメチレンである。

【請求項 2】

前記請求項1に記載の重合性モノマー、バインダー樹脂、光重合開始剤または光酸発生剤、可視光から赤外光の波長領域に吸収を有し光重合開始剤または光酸発生剤を増感する増感剤を含有することを特徴とする感光性組成物。

【請求項 3】

前記請求項2に記載の感光性組成物を利用した平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は新規な重合性モノマーに関し、またこれを利用したネガ型の感光性組成物に関する。用途としては、感光性樹脂、印刷版、インキ、塗料、接着剤、架橋剤、光学レンズ材料、光ファイバーコーティング、三次元造形、ホログラフィー記録材料、プリント配線板やIC等の電子材料に利用可能な感光性組成物に関する。更に、レーザー等の走査露光による画像形成が可能な前記感光性組成物に関する。更に、前記感光性組成物を利用した平版印刷版に関する。

【背景技術】

【0002】

放射線に感応し、照射部に於いて架橋反応が進行する光架橋システムは、その機構から大別して光ラジカル系と光カチオン系に分けられる。光ラジカル系としては主にアクリレート類と光ラジカル発生剤との組み合わせによる系が主流であり、室温硬化性が良好で、硬化速度が速いことが特徴の一つであるが、一方で、十分な光照射を行っても重合反応率が100%に達せず、残存するアクリレートモノマーによる硬化物物性への悪影響や、硬化物からのアクリレートモノマーのブリード、及び強アルカリ条件での硬化物の加水分解による劣化などの種々の問題を抱えている。10

【0003】

これに対して光カチオン系に於いては、ヨードニウム塩やスルホニウム塩等のオニウム塩系光カチオン発生剤等を利用して、エポキシ系化合物のカチオン開環重合あるいはビニルエーテル類のカチオン重合を利用する等の方法で同様な光架橋システムが構築されている。この場合の最大の利点は酸素による重合阻害を受けない点であり、空気中の硬化反応を利用されている。欠点としては、硬化速度が低い場合が多く、また架橋反応を進行させるために放射線照射後に加熱処理（ポストキュア）が必要であることや、塩基性物質が存在すると重合阻害を受けること等の問題があった。20

【0004】

更に、半導体レーザーの著しい進歩によって700～1300nmの近赤外レーザー光源を容易に利用出来るようになった事に伴い、該レーザー光に対応する感光性材料及び感光性平版印刷版が注目されている。

【0005】

上記可視光～近赤外光に感光性を有する光重合性組成物として、特開平9-13400号公報にはエチレン性不飽和結合を有するラジカル重合可能な化合物と400～500nmに吸収ピークを持つ光増感色素と重合開始剤とを含有する平版印刷版材料が開示され、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平5-5988号、特開平5-194619号、特開平5-197069号、特開2000-98603号公報等には、有機ホウ素アニオンと色素との組み合わせが開示され、特開平4-31863号、同平6-43633号公報には色素とs-トリアジン系化合物との組み合わせが開示され、特開平7-20629号、特開平7-271029号公報にはレゾール樹脂、ノボラック樹脂、赤外線吸収剤及び光酸発生剤の組み合わせが開示され、特開平11-212252号、特開平11-231535号公報には特定の重合体と光酸発生剤と近赤外増感色素の組み合わせが開示されている。3040

【0006】

また、ビニルフェニル基を2個以上有する重合性モノマー及びそれを用いた感光性組成物が知られており、例えば、特開平2-53783号公報（特許文献1）、特開2001-290271号公報（特許文献2）、特開2003-26744号公報（特許文献3）に記載されている。

【0007】

また、重合性モノマーとして、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルアセトアミド、ビニルピリジン等の含窒素不飽和モノマーを光硬化性組成物に用いることが、特開平11-106413号公報（特許文献4）に記載されている。また、エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物としてN-ビニルピロリドンを用いることが、50

特開平 8 - 297364 号公報（特許文献 5）に記載されている。

【0008】

上述した感光性組成物は、光が照射された部分が硬化し、現像処理によって未露光部（非硬化部）が溶解除去されてレリーフ画像が形成されるが、感光性組成物の皮膜強度を高くすると現像処理時の溶出性が低下し、皮膜強度と溶出性を同時に満足することは難しかった。

【特許文献 1】特開平 2 - 53783 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 290271 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 26744 号公報

【特許文献 4】特開平 11 - 106413 号公報（段落番号「0056」）

10

【特許文献 5】特開平 8 - 297364 号公報（段落番号「0037」）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、光重合性が高く、高感度である新規な光重合性モノマーを見出すことを課題とし、また皮膜強度が十分でかつ現像時の溶出性が良好な感光性組成物を見出すことを課題とする。特に可視光から赤外光のレーザーによる走査露光に於いても十分高感度で、画像部の強度に優れたネガ型感光性組成物、及びこれを利用した平版印刷版を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

20

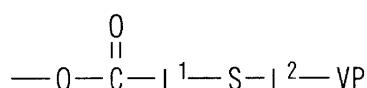
【0010】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、以下に記載の重合性モノマーを用いることによって上記課題を基本的には解決できることを見出した。

1) 分子内に下記化 1 で表される単位構造を 3 ~ 6 つ 有することを特徴とする重合性モノマー（以下、本発明の重合性モノマーと略す）。

【0011】

【化 1】



30

【0012】

式中、 VP はビニル基が置換したフェニル基を表し、 L¹ はエチレンまたはメチル基が置換していても良いメチレンであり、 L² はメチレンである。

【0013】

2) 上記 1) に記載の 重合性モノマー、バインダー樹脂、光重合開始剤または光酸発生剤、可視光から赤外光の波長領域に吸収を有し光重合開始剤または光酸発生剤を増感する増感剤を含有すること を特徴とする感光性組成物。

3) 上記 2) に記載の感光性組成物を利用した平版印刷版。

【発明の効果】

40

【0014】

本発明により、光重合性が高く、高感度である光重合性モノマーを提供することができる。更には、本発明の重合性モノマーを用いることによって、皮膜強度が十分でかつ現像時の溶出性が良好な感光性組成物を提供することができる。そして特に可視光から赤外光のレーザーによる走査露光に於いても十分高感度で、画像部の強度に優れたネガ型感光性組成物、及びこれを利用した平版印刷版を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

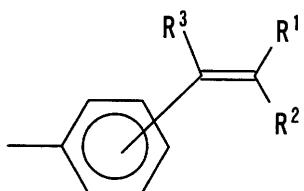
【0015】

上記化 1 の式中、 VP で表されるビニル基が置換したフェニル基とは、具体的には下記化 2 で表される。

50

【0016】

【化2】



【0017】

10

化2の式中、R¹、R²及びR³は、同じであっても異なっていても良く、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基から選ばれる基を表し、これらの基を構成するアルキル基及びアリール基は、ハロゲン原子、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等で置換されていても良い。これらの基の中でも、R¹及びR²が水素原子であり、R³が水素原子もしくは炭素数4以下の低級アルキル基（例えばメチル基、エチル基等）であるものが特に好ましい。

【0018】

20

更に化2のベンゼン環には、他の置換基を有していても良い。その例としては、ハロゲン原子、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などから選ばれる基を表し、さらにこれらの基を構成するアルキル基及びアリール基は、ハロゲン原子、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等で置換されていても良い。

30

【0019】

前記化1の式中、L¹、L²で表される2価の連結基とは、具体的には炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子などから選ばれる原子、またはそれらに更に水素原子を加えた原子群からなる基であり、中でも、アルキレンやアリーレンなどの炭化水素系の連結基が好ましい。そして特に、L¹、L²の総炭素数が6以下のアルキレン基が好ましい。なおこれらの基は可能であるならば、更なる置換基を有していても良い。

40

【0020】

上述したL¹、L²が置換基を有する場合、その例としては、ハロゲン原子、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等が挙げられる。

【0021】

本発明の重合性モノマーにおいては、以上述べたような化1で表わされる単位構造を、

50

単一分子中に3つ以上有しているものが好ましく、そして中でも单一分子中に3~6つ有しているものが特に好ましい。

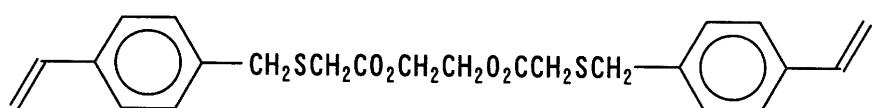
【0022】

本発明の重合性モノマーの具体例を以下に示すが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0023】

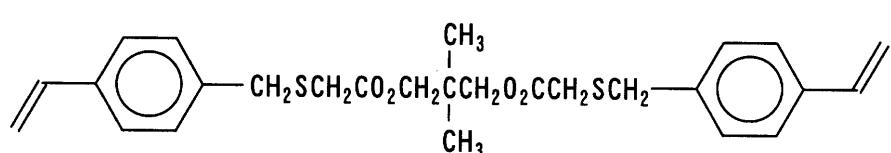
【化3】

M-1



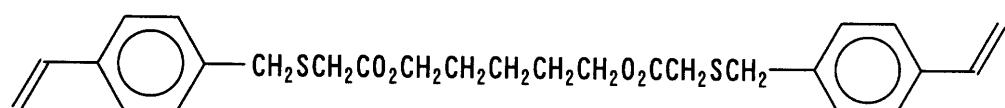
10

M-2



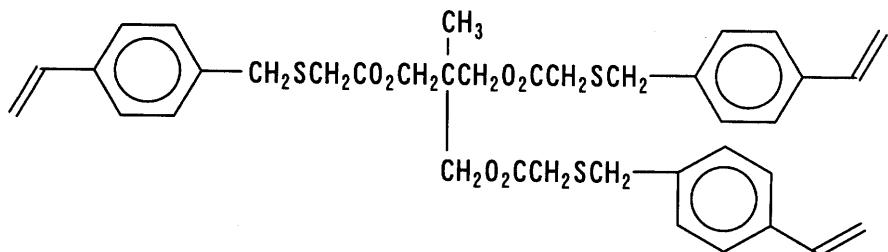
20

M-3



30

M-4

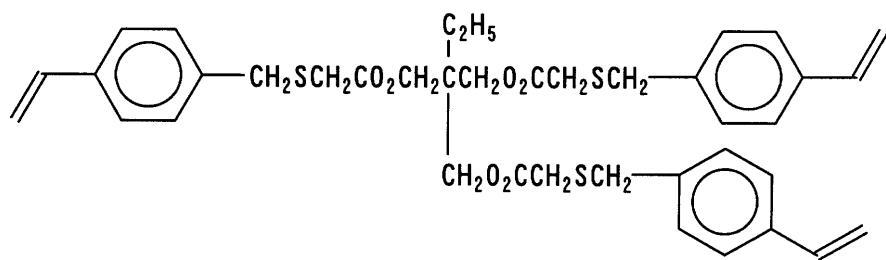


40

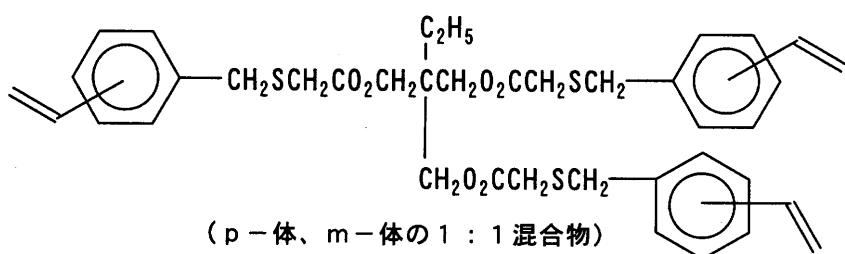
【0024】

【化4】

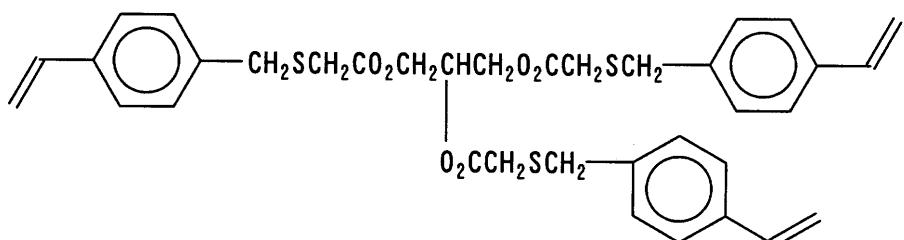
M-5



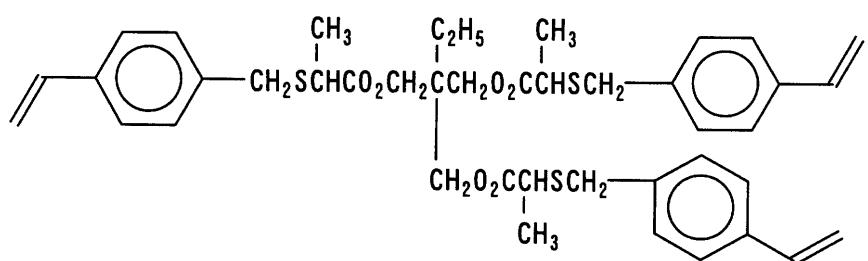
M-6



M-7



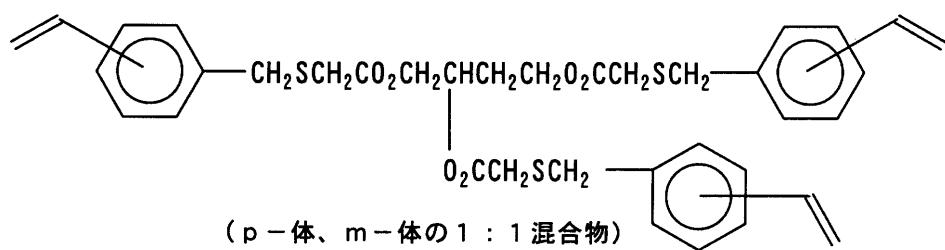
M-8



【0025】

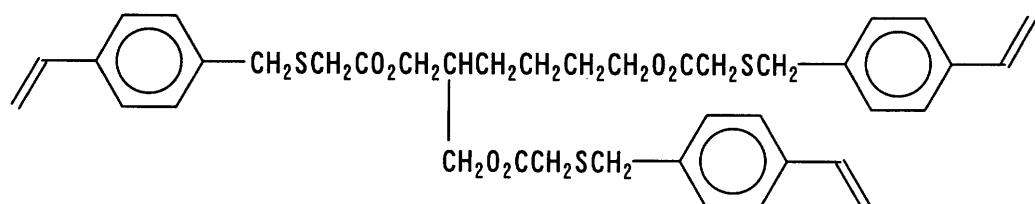
【化5】

M-9



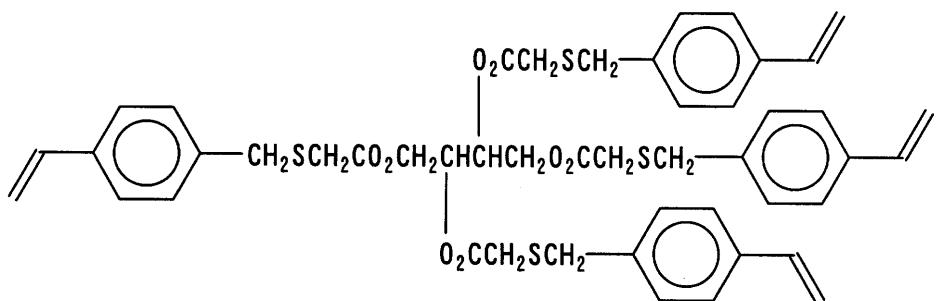
10

M-10



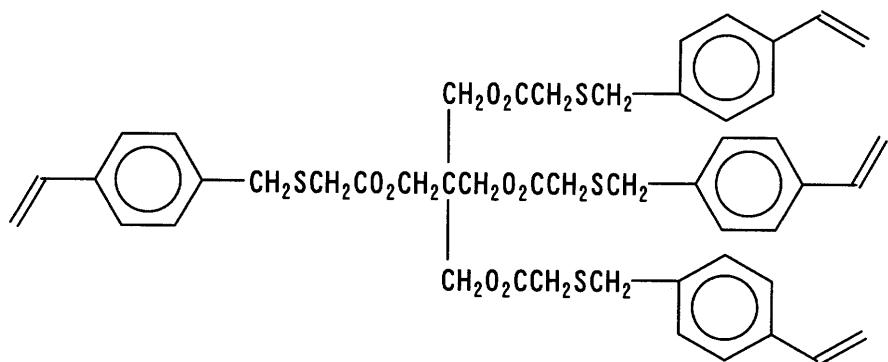
20

M-11



30

M-12

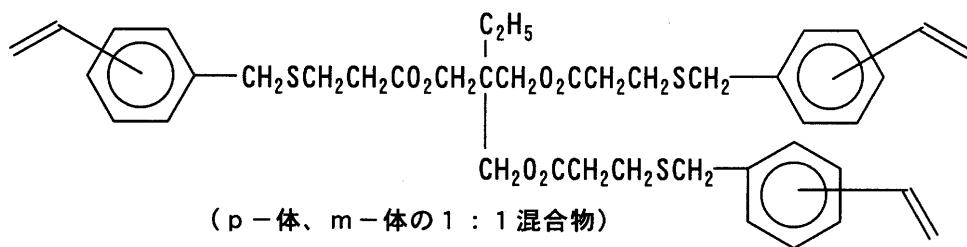


40

【0026】

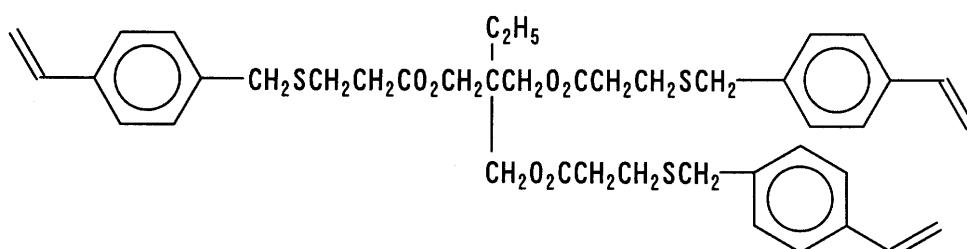
【化6】

M-13



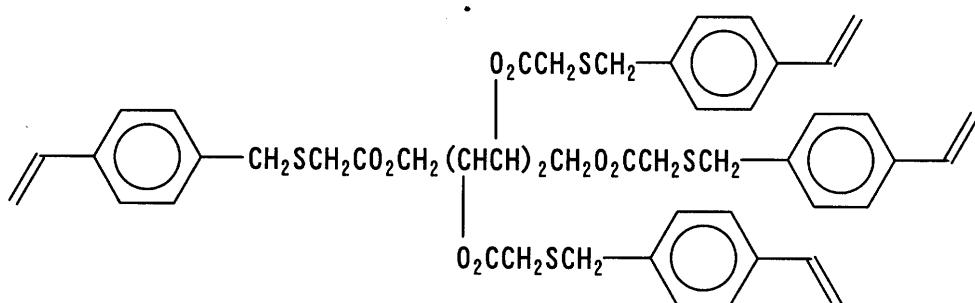
10

M-14



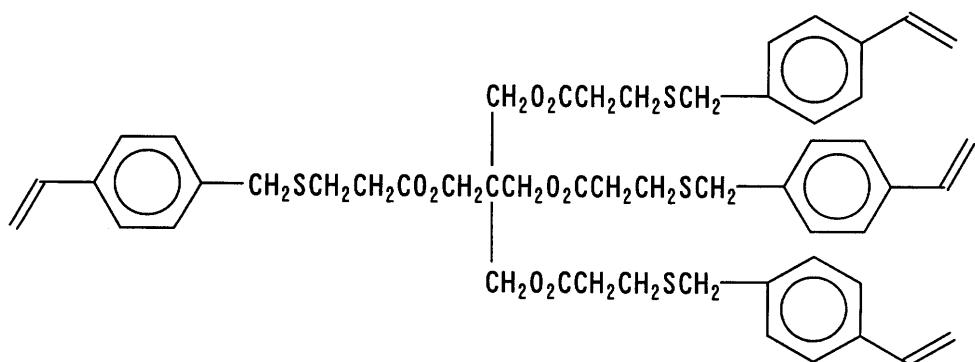
20

M-15



30

M-16

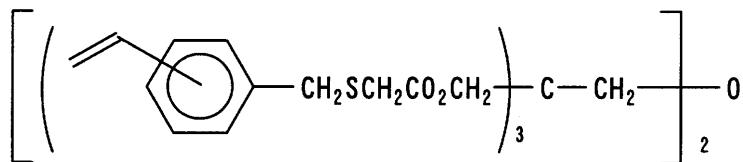


40

【0027】

【化7】

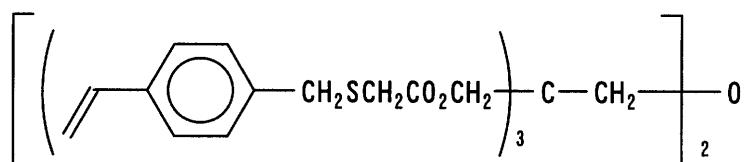
M-17



(p-体、m-体の1:1混合物)

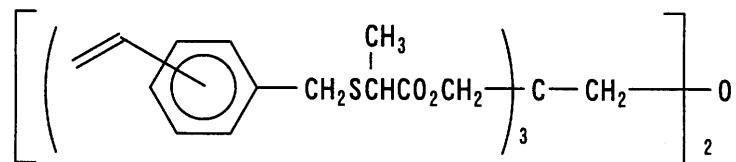
10

M-18



20

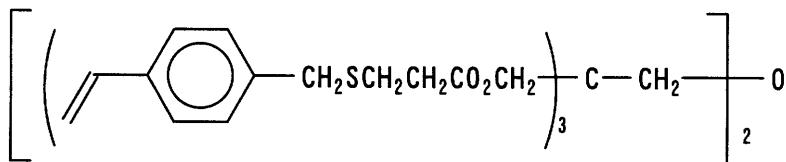
M-19



30

(p-体、m-体の1:1混合物)

M-20



40

【0028】

本発明の重合性モノマーの製造方法としては、従来公知の化学反応を用いて合成することができる。更に具体的には、後述する実施例に詳述するが、これらに限定されるものではない。

【0029】

本発明の重合性モノマーを光学レンズ等の光学材料に用いる場合には、本発明の重合性モノマーは全重合性モノマー組成中に20~80質量%の割合で含有されることが好ましく、30~70質量%の割合で含有された場合に、硬度、耐候性等に優れた樹脂が得られ

50

るため特に好ましい。本発明の重合性モノマーを用いて光学材料樹脂を得る重合方法としては、特に制限されず、特開平2-268170号公報等に記載の従来公知の方法を採用することができる。

【0030】

本発明の重合性モノマーを感光性組成物に用いる場合には、バインダー樹脂及び、光重合開始剤または光酸発生剤と共に用いられる。更に可視光から赤外光の各種光源に対応できるように、可視光から赤外光の波長領域に吸収を有し、前述の光重合開始剤または光酸発生剤を増感する増感剤を併せて含有することも好ましく行われる。本発明の重合性モノマーは、バインダー樹脂に対して1~1000質量%の割合で含有されることが好ましく、更に5~100質量%の割合で含有されることが特に好ましい。

10

【0031】

本発明の重合性モノマーを含有する感光性組成物に用いられるバインダー樹脂としては、特に制限されず、特開2001-290271号公報に記載の全てのバインダー樹脂及びその他の公知のバインダー樹脂を用いることができる。これらバインダー樹脂の中でも、特開2001-290271号公報等に記載のアルカリ可溶性樹脂や特開2003-215801号公報に記載の水溶性樹脂を用いることが好ましく、更に平版印刷版用途としては、前記化2で表される側鎖にビニル基が置換したフェニル基を有するアルカリ可溶性樹脂や水溶性樹脂を用いることが特に好ましい。バインダー樹脂の分子量は、質量平均分子量で1000~100万の範囲にあることが好ましく、1万~30万の範囲にあることが特に好ましい。バインダー樹脂は1種のみの単独で用いても良いし、任意の2種以上を混合して用いても良い。

20

【0032】

本発明の重合性モノマーを含有する感光性組成物に用いられる光重合開始剤または光酸発生剤としては、特に制限されず、光または電子線の照射によりラジカルまたは酸を発生し得る化合物であれば任意の化合物を用いることができる。そのような光重合開始剤または光酸発生剤の例としては、特開2001-290271号公報等に例示された化合物を使用することができ、具体的には、芳香族ケトン類、芳香族オニウム塩化合物、有機過酸化物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、アジニウム化合物、活性エステル化合物、メタロセン化合物、トリハロアルキル置換化合物、有機ホウ素化合物、芳香族ジアゾニウム塩化合物、o-ニトロベンジルエステル類、スルホン酸エステル誘導体、スルホン類、リン酸エステル誘導体及びスルホニルジアゾメタン化合物等を挙げることができる。

30

【0033】

上記光重合開始剤及び光酸発生剤は単独で用いても良いし、任意の2種以上の組み合わせで用いても良い。また、任意の光重合開始剤と任意の光酸発生剤を組み合わせて用いることもできる。特に、トリハロアルキル置換化合物と有機ホウ素塩化合物を組み合わせて用いた場合には、感度が大幅に向上するために好ましい。光重合開始剤及び光酸発生剤は、重合性モノマーに対して、10~150質量%の範囲が好ましく、更に20~100質量%の範囲が特に好ましい。

【0034】

40

本発明の重合性モノマーを含有する感光性組成物に用いられる増感剤としては、各種増感色素が好ましく用いられる。このような増感色素として、シアニン、フタロシアニン、メロシアニン、クマリン、ポルフィリン、スピロ化合物、フェロセン、フルオレン、フルギド、イミダゾール、ペリレン、フェナジン、フェノチアジン、ポリエン、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ポリメチルアクリジン、クマリン、ケトクマリン、キナクリドン、インジゴ、スチリル、スクアリリウム化合物、ピリリウム化合物、チオピリリウム化合物が挙げられ、更に、欧州特許第0,568,993号、米国特許第4,508,811号、同5,227,227号公報等に記載の化合物も用いることができる。

【0035】

50

これらの増感剤の中でも、近年開発された、400～430 nmに発振波長を有する青色半導体レーザーに対応する増感剤としては、ピリリウム化合物またはチオピリリウム化合物が好ましい。また、近赤外から赤外光、即ち700 nm以上、更には750～1100 nmの波長領域のレーザー光を用いた走査露光に対応する増感剤としては、シアニン色素、ポリメチン色素、スクワリリウム色素が好ましい。これらの増感剤は光重合開始剤または光酸発生剤に対して、1～100質量%の割合で含有されることが好ましく、10～50質量%の割合で含有されることが特に好ましい。

【0036】

本発明の重合性モノマーを含有する感光性組成物は、上述した要素以外にも種々の目的で他の要素を添加しても良い。

10

【0037】

感光性組成物を構成する他の要素として、本発明の重合性モノマー以外の分子内に重合性不飽和結合基を有する重合性モノマー或いは重合性オリゴマーを挙げることができる。特に、分子内に重合性不飽和結合基を2つ以上有する多官能重合性モノマー或いはオリゴマーを使用することが好ましい。このような重合性モノマーの例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の多官能(メタ)アクリレート系モノマー、1,4-ジビニルベンゼン、1,4-ビス(4-ビニルベンジルオキシ)ベンゼン、1,1,2,2-テトラキス[4-(4-ビニルベンジルオキシ)フェニル]エタン等の多官能スチレン誘導体、イタコン酸エステル系モノマー、クロトン酸エステル系モノマー、マレイン酸エステル系モノマー等が挙げられる。

20

【0038】

上記したような重合性モノマー或いは重合性オリゴマーと、本発明の重合性モノマーを併用する場合には、本発明の重合性モノマーを、重合性モノマーの総量に対して20質量%以上含有することが好ましく、30質量%以上含有することが特に好ましい。重合性モノマーの総和は、バインダー樹脂に対して1～1000質量%の割合で含有されることが好ましく、更に5～100質量%の割合で含有されることが特に好ましい。

【0039】

感光性組成物を構成する他の要素として、重合性不飽和結合基の熱重合或いは熱架橋を防止し、長期にわたる保存性を向上させる目的で、種々の重合禁止剤を添加することが好ましく行われる。この場合の重合禁止剤としては、ハイドロキノン類、カテコール類、ナフトール類、クレゾール類等の各種フェノール性水酸基を有する化合物やキノン類化合物等が好ましく使用され、特にハイドロキノンが好ましく使用される。この場合の重合禁止剤の添加量としては、重合性モノマーに対して1～60質量%の範囲で使用することが好ましく、5～30質量%の範囲で使用することが特に好ましい。

30

【0040】

感光性組成物を構成する他の要素として、着色剤の添加も好ましく行うことができる。着色剤としては、露光及び現像処理後に於いて、画像部の視認性を高める目的で使用されるものであり、カーボンブラック、フタロシアニン系色素、トリアリールメタン系色素、アントラキノン系色素、アゾ系色素等の各種の色素及び顔料を使用することができ、バインダー樹脂に対して0.5～50質量%の範囲で使用することが好ましい。

40

【0041】

感光性組成物を構成する要素については、上述の要素以外にも種々の目的で他の要素を追加して添加することもできる。例えば、感光性組成物のブロッキングを防止する目的もしくは現像後の画像のシャープネス性を向上させる等の目的で無機物微粒子或いは有機物微粒子を添加することも好ましく行われる。

【0042】

感光層は上述した要素から構成される感光性組成物の塗液を、支持体上に塗布、乾燥して作製される。塗布方法としては、公知の種々の方法を用いることができ、例えば、バーコーター塗布、カーテン塗布、ブレード塗布、エアーナイフ塗布、ロール塗布、回転塗布

50

、ディップ塗布等を挙げることができる。平版印刷版として使用する場合の感光層自体の厚みに関しては、支持体上に $0.5 \mu\text{m}$ から $10 \mu\text{m}$ の範囲の乾燥厚みで形成することができるが好ましく、更に $1 \mu\text{m}$ から $5 \mu\text{m}$ の範囲であることが耐刷性を大幅に向上させるために好ましい。

【0043】

上記感光性組成物の塗液が塗布される支持体については、公知の種々の支持体を使用することができる。例えば、紙、ポリエチレン被覆紙、フィルム、金属板等を挙げることができる。特に平版印刷版として使用する場合には、未露光部の支持体表面が非画像部となるため、親水性表面を有する支持体が使用される。このための支持体としては、粗面化処理され、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板が特に好ましく用いられる。

10

【0044】

平版印刷版の支持体として用いられる好適なアルミニウム板は、感光層との接着性を良好にし、非画像部に保水性を与える目的で、機械的粗面化、化学的粗面化、電気化学的粗面化等によって粗面化され、続いて陽極酸化処理が施される。また必要に応じて各種親水化処理や封孔処理等が施され、そのような親水化処理の例としては、アルカリ金属のケイ酸塩水溶液を用いたシリケート処理、フッ化ジルコン酸カリウムによる処理、ポリビニルホスホン酸による処理等が挙げられる。

【0045】

上記のようにして支持体上に形成された感光層を有する感光性組成物は、密着露光或いはレーザー走査露光を行った後、現像液により未露光部を除去することでパターン形成が行われる。露光された部分は架橋することで現像液に対する溶解性が低下し、画像部が形成される。

20

【0046】

以下、実施例により本発明の重合性モノマーの代表的な合成例を挙げるが、他の例示化合物も同様の方法により合成することができる。また、その効果はもとより本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0047】

重合性モノマー（M-5）の合成

トリメチロールプロパントリスメルカプトアセテート [和光純薬工業（株）製] 100 . 2 g、4 - クロロメチルスチレン [セイミケミカル（株）製、CMS - 14] 130 . 1 g、N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミン・アルミニウム塩 [和光純薬工業（株）製] 0 . 5 g、アセトニトリル 1000 ml を混合し、氷水冷却・攪拌下にトリエチルアミン [ナカライトスク（株）製] 96 . 0 g を 10 分間かけて滴下した。滴下終了後、氷水冷却下で 30 分間、その後室温に戻し更に 2 時間攪拌した。ついでこの反応混合液から溶媒を浴温 40 以下で減圧溜去し、残査にメタノール 600 ml を加え、室温にて 10 分間攪拌を行ない、静置後に上澄液をデカンテーションにより除去した。以下この洗浄操作を 2 回繰り返し、最後に、N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミン・アルミニウム塩 [和光純薬工業（株）製] 0 . 2 g を加え、浴温 35 以下で、残存溶媒を減圧溜去し、125 g の M - 5（淡黄色油状物）を得た。¹H - NMR (TMS / CDCl₃) : 0 . 9 ppm (3H, t)、1 . 52 ppm (2H, q)、3 . 09 ppm (6H, s)、3 . 78 ppm (6H, s)、4 . 11 ppm (6H, s)、5 . 20 - 5 . 26 ppm (3H, multi)、5 . 68 - 5 . 77 ppm (3H, multi)、6 . 61 - 6 . 76 ppm (3H, multi)、7 . 24 - 7 . 38 ppm (12H, multi)

30

40

【実施例2】

【0048】

重合性モノマー（M-10）の合成

1 , 2 , 6 - ヘキサントリオール [東京化成工業（株）製] 4 . 0 g、チオグリコール酸 [東京化成工業（株）製] 8 . 3 g、p - トルエンスルホン酸一水和物 [ナカライトスク（株）製] 0 . 5 g、トルエン 100 ml とを混合し、副生する水分を共沸除去しなが

50

ら、3時間加熱還流を行なった。ついでトルエンを減圧溜去し、残査に4-クロロメチルスチレン[セイミケミカル(株)製、CMS-14]13.7g、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン・アルミニウム塩[和光純薬工業(株)製]0.1g、アセトニトリル100mlを加え、更に氷水冷却・攪拌下にトリエチルアミン[ナカライトスク(株)製]12.0gを10分間かけて滴下した。滴下終了後、氷水冷却下で30分間、その後室温に戻し更に2時間攪拌した。ついでこの反応混合液から溶媒を浴温40以下で減圧溜去し、残査にメタノール60mlを加え、室温にて10分間攪拌を行ない、静置後に上澄液をデカンテーションにより除去した。以下この洗浄操作を2回繰り返し、最後に、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン・アルミニウム塩[和光純薬工業(株)製]0.05gを加え、浴温35以下で、残存溶媒を減圧溜去し、10.5gのM-10(淡黄色油状物)を得た。¹H-NMR(TMS/CDCl₃)：1.35-1.79ppm(6H,multi)、3.06ppm(6H,s)、3.79ppm(6H,s)、4.05-4.35ppm(4H,multi)、5.10-5.26ppm(4H,multi)、5.68-5.77ppm(3H,multi)、6.61-6.76ppm(3H,multi)、7.25-7.39ppm(12H,multi)

【実施例3】

【0049】

重合性モノマー(M-13)の合成

トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)[和光純薬工業(株)製]10.0g、クロロメチルスチレン[セイミケミカル(株)製、CMS-P]11.4g、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン・アルミニウム塩[和光純薬工業(株)製]0.1g、アセトニトリル100mlを混合し、室温攪拌下にトリエチルアミン[ナカライトスク(株)製]8.3gを10分間かけて滴下した。滴下終了後、室温にて更に4時間攪拌した。ついでこの反応混合液から溶媒を浴温40以下で減圧溜去し、残査にメタノール80mlを加え、室温にて10分間攪拌を行ない、静置後に上澄液をデカンテーションにより除去した。以下この洗浄操作を2回繰り返し、最後に、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン・アルミニウム塩[和光純薬工業(株)製]0.05gを加え、浴温35以下で、残存溶媒を減圧溜去し、9.2gのM-13(淡黄色油状物)を得た。¹H-NMR(TMS/CDCl₃)：0.80-0.95ppm(3H,multi)、1.30-1.51ppm(2H,multi)、2.45-2.80ppm(12H,multi)、3.70ppm(6H,d)、4.03ppm(6H,d)、5.19-5.27ppm(3H,multi)、5.67-5.79ppm(3H,multi)、6.62-6.76ppm(3H,multi)、7.20-7.38ppm(12H,multi)

【実施例4】

【0050】

重合性モノマー(M-17)の合成

ジペンタエリスリトール[東京化成工業(株)製]25.4g、チオグリコール酸[東京化成工業(株)製]55.3g、p-トルエンスルホン酸一水和物[ナカライトスク(株)製]1.5g、トルエン300mlとを混合し、副生する水分を共沸除去しながら、8時間加熱還流を行なった。ついでトルエンを減圧溜去し、残査にクロロメチルスチレン[セイミケミカル(株)製、CMS-P]91.6g、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン・アルミニウム塩[和光純薬工業(株)製]0.5g、アセトニトリル500mlを加え、更に氷水冷却・攪拌下にトリエチルアミン[ナカライトスク(株)製]66.8gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、氷水冷却下で30分間、その後室温に戻し更に2時間攪拌した。ついでこの反応混合液から溶媒を浴温40以下で減圧溜去し、残査にメタノール500mlを加え、室温にて10分間攪拌を行ない、静置後に上澄液をデカンテーションにより除去した。以下この洗浄操作を4回繰り返し、最後に、N-ニトロ

10

20

30

40

50

ソフェニルヒドロキシルアミン・アルミニウム塩 [和光純薬工業(株) 製] 0.1 g を加え、浴温 35 以下で、残存溶媒を減圧溜去し、115.5 g の M - 17 (淡黄色油状物) を得た。¹H - NMR (TMS / CDCl₃) : 3.06 ppm (12H, d)、3.42 ppm (4H, d)、3.76 ppm (12H, d)、4.18 ppm (12H, d)、5.10 - 5.26 ppm (6H, multi)、5.66 - 5.78 ppm (6H, multi)、6.59 - 6.78 ppm (6H, multi)、7.21 - 7.39 ppm (24H, multi)

【実施例 5】

【0051】

下記組成の感光性組成物の塗液を作製した。次いで、該塗液を、厚みが 0.10 mm のゼラチン下引き層を有するポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に、乾燥厚みが 2.0 μm になるよう塗布、75 で 5 分間乾燥して試料を作製した。 10

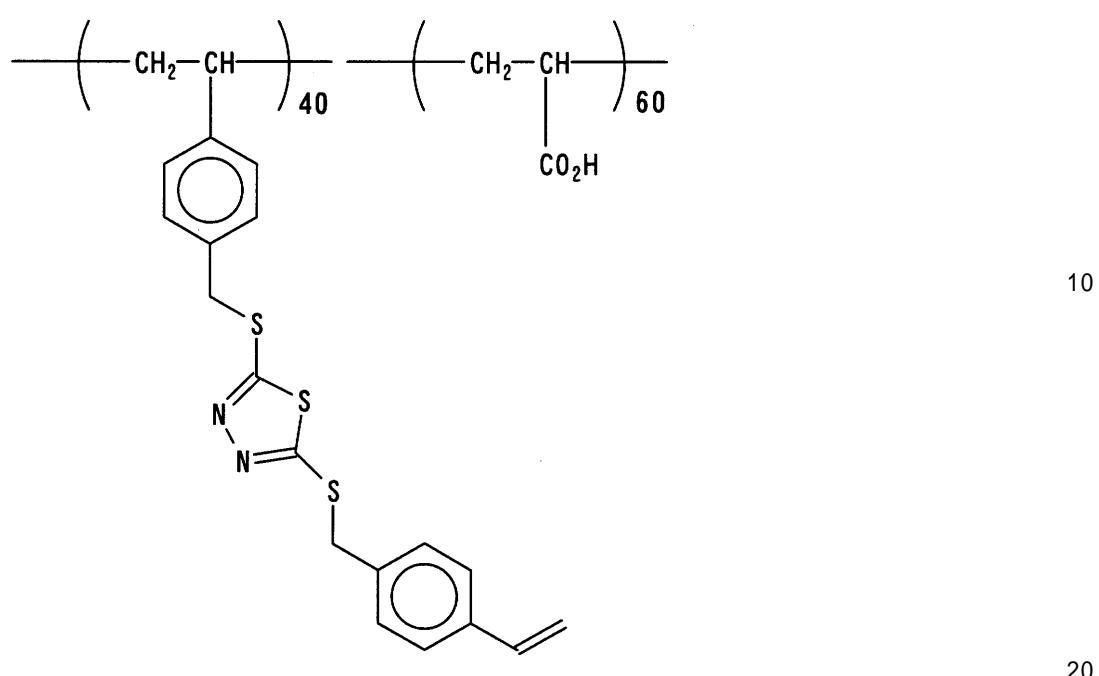
< 塗液 >

バインダー樹脂 (下記 BP - 1 : 質量平均分子量約 5 万)	3.5 質量部
光重合開始剤 (下記 PI - 1)	0.8 質量部
本発明の重合性モノマー (下表 1)	1.2 質量部
ベーシックブルー 7	0.1 質量部
1, 3 - ジオキソラン	50.0 質量部

【0052】

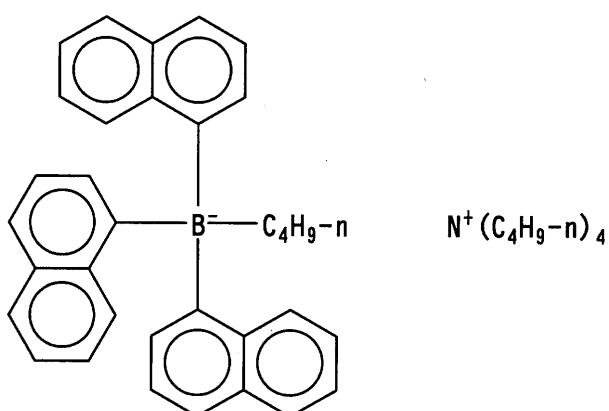
【化 8】

BP-1



PI-1

30



【0053】

上記バインダー樹脂（BP-1）及び後述するバインダー樹脂（BP-2）の構造式中の添え数字は、バインダー樹脂の総量に対する各繰り返し単位の質量%を表す。

【0054】

(比較例1)

本発明の重合性モノマーを使用せずに、実施例5と同様に試料を作製した。

【0055】

得られた試料を、高圧水銀ランプを光源とし、光量が20mW/cm²になるように光

50

量を調整し、濃度差 0 . 15 間隔のステップウェッジを有するコントロールウェッジ [富士写真フィルム (株) 製] を介して、15 秒間密着露光を行った。露光後、メタ珪酸ナトリウムを 0 . 7 質量 % 含有する水溶液を現像液として使用し、30 で 20 秒間現像を行ったところ、未露光部が溶出され、鮮明なステップウェッジパターンを得た。このステップウェッジパターンに於いて、画像として残る最大のステップ段数を感度として求めた。このステップ段数の数字が大きいほど感度が高いことを表す。結果を表 1 に示した。

【 0056 】

【表 1 】

試料番号	重合性モノマー	感度 (ステップウェッジ段数)
4-1 (本発明)	M-4	9
4-2 (")	M-5	9
4-3 (")	M-6	9
4-4 (")	M-9	10
4-5 (")	M-11	10
4-6 (")	M-12	9
4-7 (")	M-17	9
4-8 (比較例 1)	ブランク	3

10

20

【実施例 6 】

【 0057 】

下記組成の感光性組成物の塗液を作製した。次いで該塗液を、厚みが 0 . 24 mm の砂目立て処理及び陽極酸化処理を施したアルミニウム板上に、乾燥厚みが 2 . 0 μm になるよう塗布し、75 で 5 分間乾燥を行い、試料を作製した。

< 塗液 >

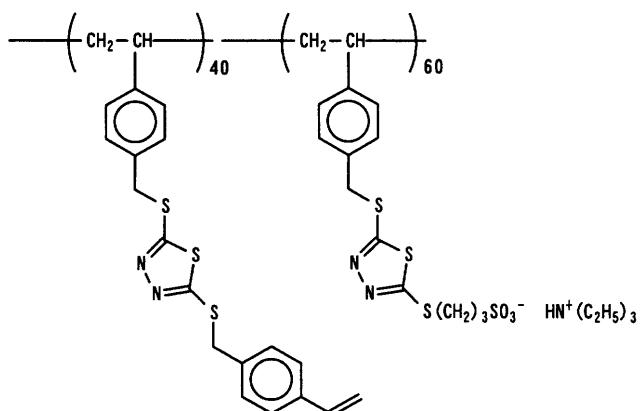
バインダー樹脂 (下記 B P - 2 : 質量平均分子量約 5 万)	6 . 0 質量部
光重合開始剤 (上記 P I - 1)	0 . 8 質量部
光重合開始剤 (下記 P I - 2)	0 . 6 質量部
本発明の重合性モノマー (下表 2)	1 . 2 質量部
増感剤 (下記 S D - 1)	0 . 4 質量部
ベーシックブルー 7	0 . 1 質量部
メタノール	20 . 0 質量部
1 , 4 - ジオキサン	30 . 0 質量部

30

【 0058 】

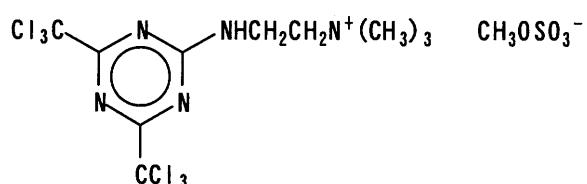
【化9】

BP-2



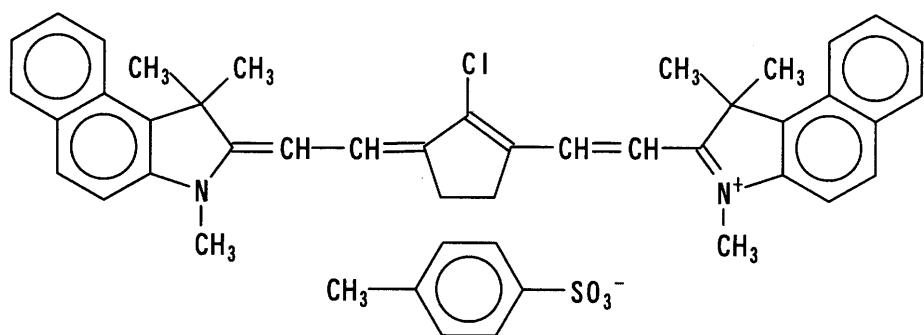
10

PI-2



20

SD-1



30

【0059】

(比較例2)

本発明の重合性モノマーを使用せずに、実施例6と同様に試料を作製した。

【0060】

得られた試料を次のようにして露光を行った。即ち、タンクステンランプを光源とする密着露光機 [三菱製紙(株)製; ヒシラコピープリンター] を使用して、780 nm 以下の光を遮断するフィルターを通して 3 mW / cm² の光量で 780 nm 以上の波長の光を通過させ、このフィルター上に濃度差 0.15 間隔のコントロールウェッジ [富士写真フィルム(株)製] を通過して 30 秒間露光を行った。露光後、30℃ に温度調整を行った水道水を使用して、30 秒間現像を行った。現像処理後に、アルミニウム板上に形成されたステップウェッジのパターンに於いて、画像として残る最大のステップ段数を感度として求めた。結果を表2に示した。

40

【0061】

【表2】

試料番号	重合性モノマー	感度 (ステップウェッジ段数)
5-1 (本発明)	M-5	8
5-2 (")	M-6	8
5-3 (")	M-9	9
5-4 (")	M-10	9
5-5 (")	M-11	9
5-6 (")	M-13	9
5-7 (")	M-17	9
5-8 (比較例2)	ブランク	3

10

【実施例7】

【0062】

下記組成の感光性組成物の塗液を作製した。次いで該塗液を、厚みが0.24mmの砂目立て処理及び陽極酸化処理を施したアルミニウム板上に、乾燥厚みが2.0μmになるよう塗布し、75℃で5分間乾燥を行い、試料を作製した。

20

<塗液>

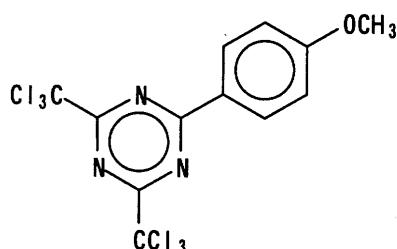
バインダー樹脂（上記BP-1：質量平均分子量約5万）	3.5 質量部
光重合開始剤（上記PI-1）	1.0 質量部
光重合開始剤（下記PI-3）	0.5 質量部
重合性モノマー（下表3）	1.2 質量部
増感剤（上記SD-1）	0.4 質量部
ベーシックブルー7	0.1 質量部
1,3-ジオキソラン	45.0 質量部

【0063】

30

【化10】

PI-3



40

【0064】

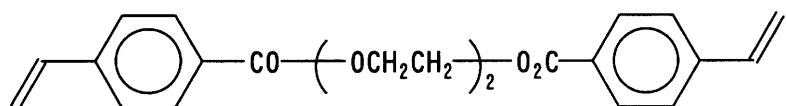
(比較例3～5)

本発明の重合性モノマーの代わりに、下記CM-1、CM-2、CM-3を使用して実施例7と同様に試料を作製した。

【0065】

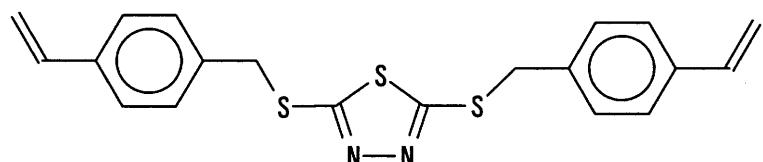
【化11】

CM-1

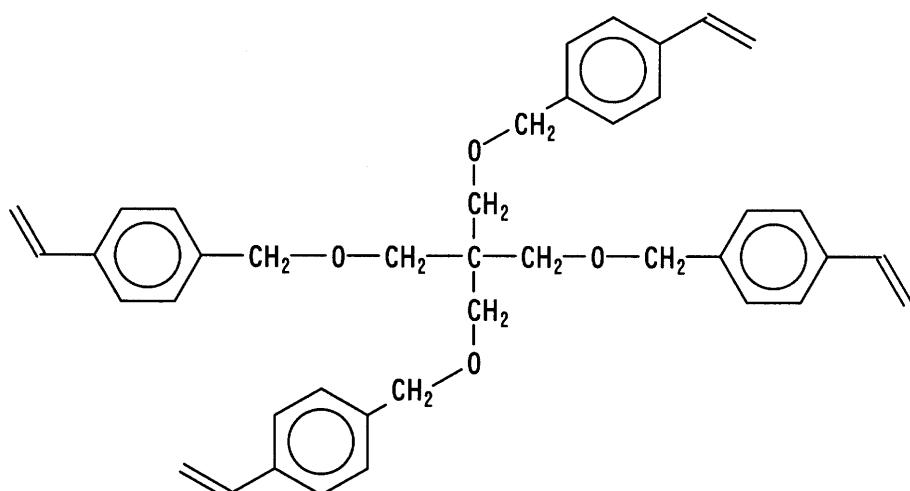


CM-2

10



CM-3



20

30

【0066】

上記のようにして作製した試料を、38°で相対湿度65%に調節された加温庫に入れ、2週間経時させた。実施例6と同様に露光し、メタ珪酸ナトリウムを0.7質量%含有する水溶液を現像液として30°で現像を行い、非画像部の溶出時間及び感度を比較した。結果を表3に示した。

【0067】

【表3】

試料番号	重合性モノマー	加温前		加温後	
		溶出時間	感度	溶出時間	感度
6-1 (本発明)	M-4	2秒	8	2秒	9
6-2 ("")	M-5	2秒	8	2秒	8
6-3 ("")	M-6	2秒	8	2秒	8
6-4 ("")	M-10	3秒	9	3秒	10
6-5 ("")	M-11	3秒	9	4秒	10
6-6 ("")	M-13	4秒	9	5秒	10
6-7 ("")	M-17	3秒	9	4秒	10
6-8 (比較例3)	CM-1	2秒	2	2秒	3
6-9 (比較例4)	CM-2	5秒	6	溶出不能	-
6-10 (比較例5)	CM-3	7秒	9	溶出不能	-

【実施例8】

【0068】

上記実施例6で得られた試料の平版印刷版としての印刷性能を評価した。実施例7と同条件での加温前及び加温後の試料を、830 nmに発光する半導体レーザーを搭載したイメージセッター [大日本スクリーン製造(株)製、PTR-4000] を使用して、2400 dpi、ドラム回転速度1000 rpm、版面露光エネルギー70 mJ/cm²で露光を行った。露光後、実施例7と同様の現像処理を行い、オフセット印刷機 [リヨービ(株)製； Ryobi 560] に取り付け、インキ [大日本インキ化学工業(株)製； Fine INK ニューチャンピオン墨(N)] 及び湿し水 [(株)日研化学研究所製；アストロマークIIIの1%水溶液] を用いて印刷を行った。その結果を表4に示す。なお表4における耐刷性とは、20万枚以上：○、~20万枚：△、~7万枚：◎、3万枚以下：×の4段階評価である。また比較例4、5については、実施例7で述べたように加温後の現像処理が不可能であるため、加温後試料の印刷評価は出来なかった。

【0069】

【表4】

試料番号	重合性モノマー	耐刷性 (加温前)	耐刷性 (加温後)
6-1 (本発明)	M-4	○	○
6-2 ("")	M-5	○	○
6-3 ("")	M-6	○	○
6-4 ("")	M-10	○	○
6-5 ("")	M-11	○	○
6-6 ("")	M-13	○	○
6-7 ("")	M-17	◎	◎
6-8 (比較例3)	CM-1	×	×
6-9 (比較例4)	CM-2	△	試験不能
6-10 (比較例5)	CM-3	○	試験不能

10

20

30

40

50

【実施例 9】

【0070】

下記組成の感光性組成物の塗液を作製した。次いで、該塗液を、厚みが0.24mmの砂目立て処理及び陽極酸化処理を施したアルミニウム板上に、乾燥厚みが2.0μmになるよう塗布し、75℃で5分間乾燥を行って、平版印刷版を作製した。

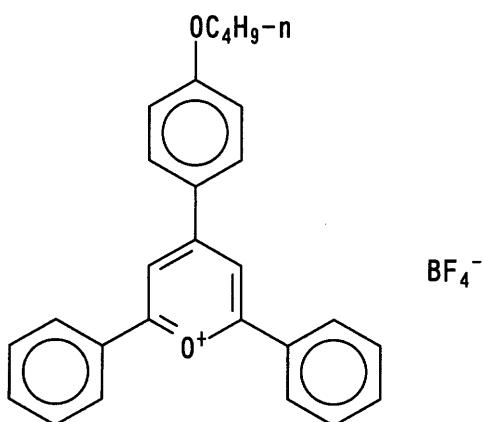
<塗液>

バインダー樹脂（上記BP-1：質量平均分子量約5万）	3.5 質量部	
光重合開始剤（上記PI-1）	1.0 質量部	
光重合開始剤（上記PI-3）	0.5 質量部	
重合性モノマー（M-6）	1.2 質量部	10
増感剤（下記SD-2）	0.6 質量部	
ベーシックブルー7	0.1 質量部	
1,3-ジオキソラン	45.0 質量部	

【0071】

【化12】

SD-2



【0072】

30

上記のようにして作製した平版印刷版を、青色半導体レーザー搭載出力機；E S C H E R G R A D 社製イメージセッターCobalt8CTP（発振波長410nm、出力30mW）を使用して露光試験を行った。露光後、メタ珪酸ナトリウムを0.7質量%含有する水溶液を現像液として30℃で現像を行い20秒間現像を行ったところ、未露光部が溶出され、鮮明な画像パターンを得た。また、オフセット印刷機[リヨービ(株)製；Ryobi 560]、インキ[大日本インキ化学工業(株)製；FINE INK ニューチャンピオン墨(N)]及び湿し水[(株)日研化学研究所製；アストロマークIIIの1%水溶液]を用いて印刷版としての性能を評価した結果、10万枚まで鮮明な印刷物が得られた。

【0073】

40

上記実施例5～9の結果より明らかなように、本発明の重合性モノマーを含む感光性組成物は、高感度で保存安定性にも優れていることが分かる。また該感光性組成物を平版印刷版として使用した場合には、レーザーによる走査露光に対しても十分高感度であり、また耐刷性良好で、かつ現像時の溶出性も良好な感光性組成物が得られることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0074】

本発明の活用例としては、感光性樹脂、印刷版、インキ、塗料、接着剤、架橋剤、光学レンズ材料、光ファイバコーティング、三次元造形、ホログラフィー記録材料、プリント配線板やIC等の電子材料への応用が挙げられる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 F 12 / 34 , C 08 F 29 0 / 00 ,
C A / R E G I S T R Y (S T N)
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I)
J S T P a t M