

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

日本 1997年11月5日 特願平9-319102 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 1 )

## 技術領域

本發明係關於一種感光性樹脂組成物，更詳而言之，係關於一種適用於水性橡皮版印刷用感光性樹脂版之感光性樹脂組成物及使用該感光性樹脂組成物之橡皮版印刷用樹脂版。

## 背景技術

以往，形成橡皮版印刷用感光性樹脂版之感光性樹脂層的感光性樹脂組成物，係使用一由具有適度回跳彈性之熱可塑性彈性體、光聚合性不飽和單體及光聚合起始劑所構成之感光性樹脂組成物。前述熱可塑性彈性體乃使用例如苯乙烯/異戊間二烯/苯乙烯、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯等之苯乙烯系樹脂，但此熱可塑性彈性體為疏水性，不溶於水或水系之溶劑，專門使用氯仿、三氯乙烷、三氯乙烯/四氯乙烯等氯系有機溶劑。但，如此氯系之有機溶劑無引火性而容易處理，而且安定性高，但，對人體之毒性高，且不僅衛生上有問題，從作業環境之觀點而言不佳。

為解決習知感光性樹脂組成物之缺點，乃提出以聚乙烯醇或水性耐隆作為樹脂成分之水溶性感光性樹脂組成物，但因回跳彈性低，作為印刷厚紙板等較厚之印刷材料的印刷版材材料，不適宜而且有不能使用水性油墨之缺點。於是，本案發明人等於特開平8-36263號公報中提出一種具有水顯像性、且回跳彈性高之感光性樹脂組成物，其係含有如下三種：使酸價為30 mg KOH/g以上且玻璃轉移溫度為30°C以上之具有羧基的聚合體、以一分子中具有2個異

## 五、發明說明( 2 )

氰酸酯基之化合物及一分子中具有2個羥基之化合物作為必須成分而反應所得到之樹脂；光聚合不飽和單體；光聚合起始劑。前述感光性樹脂組成物具有水顯像性且回跳彈性優，但形成印刷版材線圖案部之硬化部分的耐水性很差，而且耐油墨性低、更且耐刷性亦差。

然而，上述特開平8-36263號公報記載之感光性樹脂組成物具有水顯像性、回跳彈性高等習知感光性樹脂組成物優之特性，改質前述公報記載之感光性樹脂組成物，可得到優異之感光性樹脂組成物。本發明人等累積專心研究結果，發現感光性樹脂組成物之樹脂成分宜使用：使酸價為30 mg KOH/g以上且玻璃轉移溫度為30°C以上之具有羧基的聚合體、一分子中具有2個異氰酸酯基之化合物、一分子中具有2個羥基之化合物及一分子中具有一個羥基之光聚合性不飽和單體反應而得到之樹脂，終完成本發明。

亦即，本發明之目的在於提供一種水顯像性、感度高之感光性樹脂組成物。

又，本發明之目的在於提供一種回跳彈性優、且線圖案部之耐水性、耐油墨性、耐刷性優之橡皮版印刷用樹脂版。

發明之揭示

達成上述目的之本發明係記載於以下①~④者。

①. 一種感光性樹脂組成物，其特徵在於含有使(A)酸價為30 mg KOH/g以上且玻璃轉移溫度為30°C以上之具有羧基的聚合體、(B)一分子中具有2個異氰酸酯基之化合

## 五、發明說明 ( 3 )

物、(C)一分子中具有2個羥基之化合物、(D)一分子中具有1個羥基之光聚合性不飽和單體，反應而得到之氨基甲酸酯樹脂、以及光聚合起始劑。

②. 一種感光性樹脂組成物，其特徵在於含有使(A)酸價為30 mg KOH/g以上且玻璃轉移溫度為30°C以上之具有羧基的聚合體、(B)一分子中具有2個異氰酸酯基之化合物、(C)一分子中具有2個羥基之化合物、(D)一分子中具有1個羥基之光聚合性不飽和單體，反應而得到之氨基甲酸酯樹脂、以及光聚合性不飽和單體及光聚合起始劑。

③. 一種感光性樹脂組成物，其特徵在於含有由(A)酸價為30 mg KOH/g以上且玻璃轉移溫度為30°C以上之具有羧基的聚合體、(B)一分子中具有2個異氰酸酯基之化合物、(C)一分子中具有2個羥基之化合物、(D)一分子中具有1個羥基之光聚合性不飽和單體，之各成分所構成的構造單元之氨基甲酸酯樹脂、以及光聚合起始劑。

④. 記載於上述第①項乃至第③項中任一者之感光性樹脂組成物，其中，氨基甲酸酯樹脂乃使(B)成分、(C)成分、(D)成分及(A)成分以此順序反應所得到之樹脂。

⑤. 記載於上述第①項乃至第④項中任一者之感光性樹脂組成物，其中，(A)成分為丙烯酸系聚合物。

⑥. 記載於上述第①項乃至第④項中任一者之感光性樹脂組成物，其中，(B)成分為己二異氰酸酯。

⑦. 記載於上述第①項乃至第⑤項中任一者之感光性樹脂組成物，其中，(C)成分為聚醚二醇類。

## 五、發明說明 ( 4 )

⑧. 記載於上述第①項乃至第④項中任一者之感光性樹脂組成物，其中，(D)成分為含有羥基之不飽和丙烯酸酯系單體。

⑨. 記載於上述第⑧項之感光性樹脂組成物，其中，含有羥基之不飽和丙烯酸酯系單體為丙烯酸2-羥基乙酯。

⑩. 一種橡皮版印刷用樹脂版，係使用記載於上述第①項乃至第⑨項中任一者之感光性樹脂組成物。

⑪. 一種橡皮版印刷用樹脂版，係使用記載於上述第[]項乃至第⑨項中任一者之感光性樹脂組成物，依據該樹脂版之感光樹脂層的JIS K6301-11之回跳彈性為30%以上。

用以實施發明之最佳形態

在本發明之感光性樹脂組成物中所使用的(A)成分，只要是酸價為30 mg KOH/g以上、玻璃轉移溫度為30°C以上、且具有羧基之聚合體即可，並無特別限定，又，其製造方法並無特別限制，可以習知公知之任意方法來製造，例如，使具有羧基之單體與不飽和單體共聚合之方法。具有前述羧基之單體具體上可舉例：丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、馬來酸單酯、反丁烯二酸、反丁烯二酸單酯、烏頭二酸、烏頭二酸單酯、桂皮酸等。具有前述羧基之單體可單獨亦可組合2種以上使用。

與具有羧基之單體共聚合的不飽和單體，可舉例甲基丙烯酸酯單體、芳香族乙烯基系單體及可與此等單體共聚合之其他乙烯基系單體。使用前述不飽和單體形成(A)成分之玻璃轉移點為30°C以上。尤其若僅使用甲基丙烯酸酯系

## 五、發明說明 ( 5 )

單體、芳香族乙烯基系單體，進行感光性樹脂組成物之感光時，可得回跳彈性高之印刷樹脂版則較佳。其中，若使用丙烯酸系聚合物，可得到回跳彈性高度及透明性高之印刷樹脂版而適宜。前述甲基丙烯酸酯系單體具體上可舉例：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸硬脂酯等之甲基丙烯酸烷酯類；甲基丙烯酸苯甲酯等之甲基丙烯酸芳酯；甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸2-胺基酯等之甲基丙烯酸含有取代基烷酯類；甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸之環氧乙烷加成物等之甲基丙烯酸衍生物類；甲基丙烯酸全氟甲酯、甲基丙烯酸全氟乙酯、甲基丙烯酸全氟丙酯、甲基丙烯酸全氟丁酯、甲基丙烯酸全氟辛酯、甲基丙烯酸2-全氟乙基乙酯、甲基丙烯酸2-全氟甲基-2-全氟乙基甲酯、甲基丙烯酸三全氟甲基甲酯、甲基丙烯酸2-全氟乙基-2-全氟丁基乙酯、甲基丙烯酸2-全氟己基乙酯、甲基丙烯酸2-全氟癸基乙酯、甲基丙烯酸2-全氟十六烷基乙酯等之含氟甲基丙烯酸酯類；甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯、甲基丙烯酸3-羥基丙酯、聚乙二醇之單甲基丙烯酸酯、聚丙二醇之單甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-羥基乙基之聚己內酯變性物(ダイセル化學工業(股)製：商品名「プラクセルF系列」)等之含有羥基加成聚合性單體等。前述甲基丙烯酸酯系單體可單獨亦可組合2種以上使用。

## 五、發明說明 ( 6 )

又，芳香族乙烯系單體宜為習知公知之芳香族乙烯基單體，並無特別限制，但，具體上可舉例：苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、氯苯乙烯、苯乙烯磺酸及其鈉鹽。芳香族乙烯基系單體可單獨亦可組合2種以上使用。

除上述甲基丙烯酸酯系單體、芳香族乙烯基系單體外，亦可使用與具有羧基之單體共聚合的其他乙烯基系單體，但其他之乙烯基系單體具體上可舉例：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯等之丙烯酸系單體；丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸2-羥丙酯、丙烯酸3-羥丙酯、聚乙二醇之單丙烯酸酯、丙二醇之單丙烯酸酯、丙烯酸2-羥乙酯之聚己內酯變性物(ダイセル化學工業(股)製：商品名「プラクセルF系列」)等之含羥基加成聚合性單體；(甲基)丙烯酸醇4-羥基甲基苯乙烯等之含羥基加成聚合性單體；馬來酸酐、馬來酸之二烷酯；反丁烯二酸之二烷酯；全氟乙烯、全氟丙烯、氟化亞乙烯等之含氟乙烯基系單體；乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷等之含有乙烯基烷基氧甲矽烷基之乙烯基系單體；馬來醯亞胺、甲基馬來醯亞胺、乙基馬來醯亞胺、丙基馬來醯亞胺、丁基馬來醯亞胺、辛基馬來醯亞胺、十二烷基馬來醯亞胺、硬脂基馬來醯亞胺、苯基馬來醯亞胺、環己基馬來醯亞胺等之馬來醯亞胺衍生物；丙烯腈、甲基丙烯腈等之含有腈基之乙烯基系單體；丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺等之含有醯胺基的乙烯基系單體；醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、特戊酸

## 五、發明說明 ( 7 )

乙烯酯、安息香酸乙烯酯、桂皮酸乙烯酯等之乙烯基酯類；乙烯、丙烯等之烯類；丁二烯、異戊間二烯等之二烯類；氯化乙烯、氯化亞乙烯、丙烯醯基氯等。前述之其他乙烯基系單體可單獨亦或組合2種以上使用。

又，(A)成分其酸價必須為30 mg KOH/g以上，宜為80 mg KOH/g以上，更佳為90 mg KOH/g以上，更進一步為100 mg KOH/g以上，最佳為120 mg KOH/g以上，300 mg KOH/g以下。繼而，為賦予其酸價，除具有上述羧基之單體外，亦可使用具有酸性官能基之酸性單體。前述酸性單體可舉例：苯乙烯磺酸、2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸、2-甲基丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸、甲基丙烯酸2-磺乙酯、丙烯酸2-磺乙酯、乙烯基磺酸、丙烯醯磺酸、甲基丙烯醯磺酸等。前述酸性單體可單獨亦可組合2種以上使用。

本發明之(A)成分以習知之例如自由基聚合、陰離子聚合、陽離子聚合等的聚合方法使上述各成分聚合而製造。尤其與具有羧基之單體共聚合的不飽和單體，當使用甲基丙烯酸酯系單體或芳香族乙烯基系單體時，以自由基聚合或陰離子聚合為適宜。在前述自由基聚合法中使用之自由基聚合起始劑，並無特別限制，可舉例過氧化異丁烷、異丙基苯過氧化新癸烷酸酯、二異丙基氧二碳酸酯、二正丙基過氧化二碳酸酯、二(2-乙氧基乙基)過氧化二碳酸酯、二(2-乙基己基)過氧化二碳酸酯、第三己基過氧化新癸烷酸酯、第三丁基過氧化新癸烷酸酯、第三己基過氧化特戊

## 五、發明說明 ( 8 )

酸酯、第三丁基過氧化特戊酸酯、過氧化3,5,5-三甲基己醯、過氧化癸醯、過氧化月桂醯、異丙基苯過氧化辛酸酯、過氧化琥珀酸、過氧化乙醯、第三丁基過氧化(2-乙基己酸酯)、過氧化鄰甲苯、過氧化苯甲醯、第三丁基過氧化異丁酸酯、1,1-雙(第三丁基過氧基)環己烷、第三丁基過氧化馬來酸、第三丁基過氧化月桂酸酯、過氧化環己酮、第三丁基過氧化異丙基碳酸酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧化己烷)、第三丁基過氧化乙酸酯、2,2-雙(第三丁基過氧基)丁烷、第三丁基過氧化苯甲酸酯、正丁基-4,4-雙(第三丁基過氧基)特戊酸酯、二第三丁基過氧化異酞酸酯、過氧化甲乙酮、過氧化二異丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、 $\alpha, \alpha'$ -雙(第三丁基過氧基-鄰異丙基)苯、過氧化第三丁基異丙基苯、二異丁基苯過氧化氫、過氧化二第三丁基、對-蓋烷過氧化氫、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烯-3,1,1,3,3-四甲基丁基過氧化氫、異丙基苯過氧化氫、第三丁基過氧化氫等之有機過氧化物；過氧化氫、過氧化鉀、過氧化鈉、過硫酸銨等之無機過氧化物；2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-環丙基丙腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2-(氮甲醯基偶氮)異丁腈、2-苯基偶氮-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、2,2'-偶氮雙(2-脒基丙烷)二氫氣、2,2'-偶氮雙(N,N'-二亞甲基異丁基脒)、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥乙基)丙醯胺]、2,2'-偶氮雙(異

## 五、發明說明 ( 9 )

丁基醯胺)二氫酸酯、4,4'-偶氮雙(4-氰戊酸)、2,2'-偶氮雙(2-氰丙醇)等之偶氮化合物；過氧化氫-Fe(II)鹽、過硫酸鹽-亞硫酸氫鈉、異丙基苯過氧化氫-Fe(II)鹽、過氧化苯甲醯基-二甲基苯胺等之氧化還原系起始劑；其他可舉例二乙醯基、二苯甲基、乙醯苯等之光增感劑。

聚合樣式可舉例團塊聚合、溶液聚合、懸浮聚合、乳化聚合、及固相聚合。又，可將原料之單體及自由基聚合起始劑一起饋入，亦可將各成分隨時供給至聚合容器同時並進行聚合。進一步，亦可將溶劑之一部分預先饋入聚合容器後，將原料之單體及自由基聚合起始劑供給至聚合容器中。

上述各成分聚合而得到之(A)成分，其玻璃轉移溫度為30°C以上，宜為60°C以上，180°C以下，更宜為90°C以上，最宜為100°C以上150°C以下者。玻璃轉移溫度在30°C以下，樹脂之硬段部會減少，回跳彈性差。本發明之A成分即使係由硬成分與軟成分之2種以上團塊構造所構成的丙烯酸系的團塊聚合物亦宜使用。在此情形下，如同上述般，具有較佳的玻璃轉移溫度範圍。具體上，使用來自軟成分之團塊構造部分的 $T_g$ 為30°C以上之團塊聚合物，就維持回跳彈性與其他物性之均衡而言頗佳。此時，即使在硬段，較佳係 $T_g$ 為30°C以上，進一步為60°C以上，更進一步為90°C以上。 $T_g$ 之上限為150°C。又，(A)成分之數目平均分子量為1,000~150,000，宜為2,000~50,000，最宜為10,000~30,000。數目平均分子量不足1,000，樹脂之水溶

## 五、發明說明 ( 10 )

性及鹼可溶性部分相當少，水顯像性會降低，同時樹脂之硬段部亦降低，回跳彈性會變差。數目平均分子量若超過150,000，聚合體之硬段部會變得過大，回跳彈性變差。

本發明中使用之(B)成分只要為異氰酸酯化合物即可，並無特別限定，但具體上可舉例：二亞甲基二異氰酸酯、三亞甲基二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、七亞甲基二異氰酸酯、2,2-二甲基戊烷-1,5-二異氰酸酯、八亞甲基二異氰酸酯、2,5-二甲基己烷-1,6-二異氰酸酯、2,2,4-三甲基戊烷-1,5-二異氰酸酯、九亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基己烷二異氰酸酯、十亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、1,4-亞苯基二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸酯-3,3'-二甲基苯基、二苯基二甲烷-4,4'-二異氰酸酯、三氯乙烯二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、亞萘-1,5-二異氰酸酯等之脂肪族、脂環式或芳香族之二異氰酸酯化合物、此等之寡聚物及聚合物。此等可單獨或組合2種以上使用之。其中，六亞甲基二異氰酸酯可得到柔軟性、回跳彈性、耐刷性優異之光硬化性，而適宜。

本發明中使用之(C)成分，係只要為一分子中具有2個羥基的化合物即可，並無特別限定，但，若具有親水性基，可提高水顯像性，故適宜。前述(C)成分具體上可舉例：乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-庚二醇、1,6-己二醇、三亞甲基二醇、二丙二醇、三丙二醇、新戊二醇、2-甲基-2,4-

## 五、發明說明 ( 11 )

戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,8-辛二醇等之脂肪族二醇；環己烷-1,4-二醇、1,4-環己二醇、加氫雙酚A等之脂環式二醇；二甲苯基二醇、1,4-二羥基乙基苯、雙酚A之環氧乙烷加成物等的芳香族二醇；二硫二乙醇、硫二乙二醇等之含有硫原子的二醇；此等之寡聚物及聚合物等。前述寡聚物及聚合物的例子具體上可舉出：聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇與聚丙二醇之團塊聚合物、聚丁二醇等之聚醚二醇類；三菱化學社製之聚醚、クラレ製之兩末端含羥基的加氫聚異戊間二烯、出光石油製之エポール等の聚烯烴二醇類；B. F. Goodrich社製之OH基末端HTBN等の聚丁二烯二醇；クラレ製之クラポール等の聚酯二醇類；聚碳酸酯二醇類；聚氨基甲酸酯二醇類；聚有機矽氧烷二醇類、記載於特開平5-262808號公報之兩末端具有羥基的丙烯酸系聚合體等之聚丙烯酸二醇類等。其中，聚醚二醇類乃柔軟性、回跳性優，為適宜者。前述(C)成分可單獨或組合2種以上使用之。

本發明中使用之(D)成分，係只要為一分子中具有1個羥基之光聚合性不飽和單體即可，並無特別限制，但，具體上可舉出：(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-7羥丙基酯、(甲基)丙烯酸3-羥丙基酯、2-羥甲基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸4-羥丁酯、聚乙二醇之單(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇之單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羥乙酯之聚己內酯變性物(ダイセル化學工業(股)製：商品名「プラクセルF系列」)、(甲基)烯丙基醚4-羥甲基苯乙烯等

## 五、發明說明 ( 12 )

之含有羥基加成聚合性單體等。具體上以使用上述含有羥基之不飽和丙烯酸酯系單體為佳。前述(D)成分可單獨亦可組合兩種以上使用之，但，其中，丙烯酸2-羥乙基酯乃感度優，為適宜。

如此，使用一分子中具有一個羥基之光聚合性不飽和單體，本發明之氨基甲酸酯樹脂成為(B)成分與(C)成分進行反應而成之構造部分中導入光聚合性的雙鍵。亦即，至少於(B)成分與(C)成分進行反應而形成的構造部分中，(D)成分會反應，前述構造部分導入光聚合性之雙鍵，可得到良好的氨基甲酸酯樹脂。

本發明之氨基甲酸酯樹脂係具有從上述(A)~(D)之各成分所得到的構造單元之樹脂，較佳係使(B)成分與(C)成分反應而得到的生成物中，使(D)反應，然後使(A)成分反應而得到氨基甲酸酯樹脂。藉由使用此氨基甲酸酯樹脂，可得到耐油墨性或耐刷性優之感光性樹脂組成物。前述(B)成分與(C)成分之調配比例，就(B)成分之NCO基與(C)成分之羥基的當量比(NCO基/羥基)為1.1~10.0，宜為1.1~5.0，更宜為1.2~2.5。以前述反應所得到之化合物，其玻璃轉移溫度為0°C以下，宜為-30°C以下，更宜為-50°C以下，且為水溶性或親水性。於前述反應中亦可使用觸媒，但該觸媒可舉出：二正丁基錫二月桂酸鹽、辛酸亞錫、三乙二胺、二乙二胺、三乙胺、環烷酸金屬鹽、辛酸鉛等之辛酸金屬鹽等。亦可使用溶劑，該溶劑可舉出：丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮、環己酮等之酮類；甲苯、二

## 五、發明說明 ( 13 )

甲苯等之芳香族烴類；氯苯、三氯乙烯、全氯乙烯等之鹵化烴類；四氫呋喃、二噁烷等之醚類；溶纖劑乙酸酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等之酯類。

對於上述((B)+(C))生成物之(D)成分的調配比例，[(B)+(C)]生成物每1莫耳，(D)成分為0.25~1.95莫耳。又，[(B)+(C)+(D)]生成物相對於(A)成分100重量份，[(B)+(C)+(D)]生成物宜為30~250重量份。所得到之氨基甲酸酯樹脂在本發明之感光性樹脂組成物中可調配40~99.9重量%。

本發明之感光性樹脂組成物進一步可含有光聚合起始劑，但前述光聚合起始劑具體上可舉例：1-羥基環己基苯基酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲基硫)苯基]-2-嗎啡啉基丙烷-1-酮、2-苯甲基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啡啉基苯基)-丁烷-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦化氧、1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2,4-二乙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、2,4-二甲基噻噸酮、3,3-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、二苯甲酮、1-氯-4-丙氧基噻噸酮、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-十二烷基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、4-苯甲醯基-4'-甲基二甲基硫醚、4-二甲基胺基安息香酸、4-二甲基胺基安息香酸甲酯、4-二甲基胺基安息香酸乙酯、4-二甲基胺基安息香酸丁酯、4-二甲基胺基安息香酸-2-乙基己酯、4-二甲基胺基安息香酸-2-異戊基酯、2,2-二乙氧基乙醯苯、苯甲

## 五、發明說明 ( 14 )

基二甲基縮酮、苯甲基- $\beta$ -甲氧基乙基乙醛；1-苯基-1,2-丙烷二酮-2-(*o*-乙氧基羰基)肟、*o*-苯甲醯基安息香酸甲酯、雙(4-二甲基胺基苯基)酮、4,4'-雙二乙基胺基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、苯甲基、安息香、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香異丙基醚、安息香-正丁基醚、安息香異丁基醚、*p*-二甲基胺基乙醯苯、*p*-第三丁基三氯乙醯苯、*p*-第三丁基二氯乙醯苯、噻噸酮、2-甲基噻噸酮、2-異丙基噻噸酮、二苯並環庚酮、 $\alpha, \alpha$ -二氯-4-苯氧基乙醯苯、戊基-4-二甲基胺基苯甲酸酯等。前述光聚合起始劑可單獨亦或混合2種以上使用之。前述光聚合起始劑係以所慣用之範圍來使用，但一般相對於感光性樹脂組成物可使用0.1~10重量%。

本發明之感光性樹脂組成物為防止顯像時之膜減少或膨脹，宜含有光聚合性不飽和單體。前述光聚合性不飽和單體可舉出：丙烯酸及其鹽；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等之(甲基)丙烯酸烷基酯類；(甲基)丙烯酸苯甲基酯等之(甲基)丙烯酸芳烷基酯類；(甲基)丙烯酸縮水甘油基酯、(甲基)丙烯酸2-氨基酯等之(甲基)丙烯酸含取代基烷基酯類；(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸之環氧乙烷加成物等之(甲基)丙烯酸衍生物類；(甲基)丙烯酸全氟甲酯、(甲基)丙烯酸全氟乙

## 五、發明說明 ( 15 )

酯、(甲基)丙烯酸全氟丙酯、(甲基)丙烯酸全氟丁酯、(甲基)丙烯酸全氟辛酯、(甲基)丙烯酸2-全氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸2-全氟甲基-2-全氟乙基甲酯、(甲基)丙烯酸三全氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸2-三全氟甲基乙酯、(甲基)丙烯酸二全氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙基-2-全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟甲基-2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙基-2-全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟己基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟癸基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟十六烷基乙酯等之含有氟的(甲基)丙烯酸酯類； $\gamma$ -(甲基丙烯醯基氧丙基)三甲氧基矽烷等之含有矽的(甲基)丙烯酸酯系單體；無水馬來酸、馬來酸、馬來酸之鹽、馬來酸之單烷基酯及二烷基酯；反丁烯二酸、反丁烯二酸之單烷基酯及二烷基酯；苯乙烯、烏頭二酸、烏頭二酸之單烷基酯及二烷基酯；(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丙酯、2-羥甲基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸四亞甲基二醇、聚乙二醇之單(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇之單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯之聚己內酯變性物(ダイセル化學工業(股)製：商品名「プラクセルF系列」)等之含有的加成聚合性單體；苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、間-甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、氯苯乙烯、苯乙烯磺酸及其鈉鹽等之芳香族乙烯基系單體類；馬來醯亞胺、乙基馬來醯亞胺、丙基馬來醯亞胺、丁基馬來醯亞胺、辛基馬來醯亞胺、十二

## 五、發明說明 ( 16 )

烷基馬來醯亞氨、硬脂基馬來醯亞氨、苯基馬來醯亞氨、環己基馬來醯亞氨等之馬來醯亞氨衍生物類；丙烯腈、甲基丙烯腈等之含有腈基的乙烯基系單體類；丙烯醯氨、甲基丙烯醯氨、亞甲基雙(甲基)丙烯醯氨、亞乙基雙(甲基)丙烯醯氨、1,6-六亞甲基雙(甲基)丙烯醯氨、二亞乙基三氨三(甲基)丙烯醯氨、N-(羥甲基)(甲基)丙烯醯氨、N,N'-雙( $\beta$ -羥乙基)(甲基)丙烯醯氨等之含有醯氨基的乙烯基系單體類；(甲基)丙烯酸苯氧基聚乙二醇、二(甲基)丙烯酸乙二醇、二(甲基)丙烯酸二乙二醇、二(甲基)丙烯酸三乙二醇、烏頭二酸二烯丙基酯、二(甲基)丙烯酸甘油、三(甲基)丙烯酸甘油、三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷、三(甲基)丙烯酸季戊四醇、三(甲基)丙烯酸甘油聚丙二醇、二(甲基)丙烯酸1,3-丙二醇、二(甲基)丙烯酸1,4-環己烷二醇、三(甲基)丙烯酸1,2,4-丁烷三醇、三(甲基)丙烯酸甘油聚丙二醇、二(甲基)丙烯酸1,4-苯二醇、四(甲基)丙烯酸季戊四醇、二(甲基)丙烯酸四亞甲基二醇、二(甲基)丙烯酸1,5-戊烷二醇、二(甲基)丙烯酸1,6-己烷二醇、二乙基己二酸酯、二乙基酞酸酯、丙烯基化或甲基丙烯基化氨基甲酸酯等。前述光聚合性不飽和單體可單獨亦或組合2種以上使用之。其中，以具有水溶性單體及交聯性之單體為佳。前述水溶性單體可舉出-：例如(甲基)丙烯酸及此等之鹽、聚乙二醇之單(甲基)丙烯酸酯、2-羥甲基丙烯酸甲酯、2-羥甲基丙烯酸乙酯、2-羥甲基丙烯酸丁酯、馬來酸及此等之鹽。又，具有交聯性之單體只要為一分子內具

## 五、發明說明 ( 17 )

有2個以上之雙鍵的單體即可，並無特別限定。前述光聚合性不飽和單體相對於感光性樹脂組成物可以0~50重量%來調配。

進一步，本發明之感光性樹脂組成物依需要亦可添加染料、顏料、聚合抑制劑、氧化抑制劑、光劣化抑制劑等，以謀求改善其性能。

本發明之感光性樹脂組成物進一步依希望可加入所使用之各種添加成分，而依公知的方法，即溶解於有機溶劑中，直接成形呈薄膜狀或板狀後，除去溶劑，或，以輥混合器混合本發明之感光性樹脂組成物後，以熱押壓機成形呈薄膜狀或板狀而形成橡皮版浮雕製造用感光性樹脂層等之方法。在前述橡皮版浮雕製造用感光性樹脂層的表面，為防止由大氣中之氧所引起的減感作用或黏接，宜塗佈由聚乙烯醇、纖維素衍生物、聚醯胺類或聚醯亞胺類等所構成之水溶性或醇可溶性樹脂1~50  $\mu\text{m}$ 厚，以形成被膜。

如上述般所得到之感光性樹脂層，係壓接於聚對酞酸乙二酯(以下稱PET)、聚乙烯、聚丙烯等之樹脂薄膜或薄片、鐵、鋁、銅等之金屬板等，依需要預備進行曝光後，介由負光罩而選擇性地照射活性光線，進行畫像曝光，未曝光部分以顯像液洗出，再進行乾燥，製造成具有橡膠彈性之橡皮版印刷用浮雕版。對前述畫像曝光係使用超高壓水銀燈、化學燈等之光源照射2~20分。曝光後進行顯像處理，但所使用之顯像液可釋出：水、鋰、鈉、鉀等鹼金屬之氫氧化物、碳酸鹽、重碳酸鹽、磷酸鹽、焦磷酸鹽、

## 五、發明說明 ( 18 )

苯甲胺、丁胺等之第1級胺、二甲胺、二苯甲胺、二乙醇胺等之第2級胺、三甲胺、三乙胺、三乙醇胺等之第3級胺、嗎啉、哌嗪、吡啶等之環狀胺、乙二胺、己二胺等之多元胺、氫氧化四乙基銨、氫氧化三甲基苯甲基銨、氫氧化三甲基苯基苯甲基銨等之氫氧化銨類、氫氧化三甲基硫鎘、氫氧化二乙基甲基硫脲、氫氧化二甲基苯甲基硫脲等之氫氧化硫脲類、其他膽鹼等之稀水溶液。藉前述顯像處理除去未曝光部分，僅殘留所曝光之圖案。使用顯像液之顯像方法可使用塗刷顯像、噴塗顯像等之習知方法。

使用本發明感光性樹脂組成物之橡皮版印刷用樹脂版的感光性樹脂層，具有優越之水顯像性，及回跳彈性亦優。該樹脂層顯示之感度，係以 $2000 \text{ mJ/cm}^2$ 照射 $300\sim 400 \text{ nm}$ 之波長時，於柯達公司製21 step dowblet之硬化段數所示之感度可為9以上，宜為11以上，更宜為13以上，最宜為14以上。又，橡皮版印刷用樹脂版的樹脂層宜符合以JIS反回跳彈性試驗機所測定之回跳彈性，可為30%以上，宜為32%以上，更宜為34%以上，更進一步宜為40%以上，最宜為45%以上。

## 五、發明說明 ( 19 )

## (實施例)

以下依據實施例及比較例具體地說明，但本發明不限於此。又，實施例及比較例中之數目平均分子量係使用凝膠滲透色層分析(GPC)，依標準聚苯乙烯之檢量線所求得之值。

## 製造例1

於具有攪拌機、溫度計、冷卻器、滴下漏斗及氮氣導入管之四口燒瓶中饋入甲乙酮100重量份、昇溫至75°C再吹入氮氣同時並注入偶氮-2-甲基丁腈之20重量%甲乙酮溶液2.5重量份，其次，以二小時將預先調製之丙烯酸5.1重量份、甲基丙烯酸甲酯54.8重量份、丙烯酸乙酯40.1重量份所構成之單體混合物滴下，滴下中之鍋內溫度保持在甲乙酮之回流溫度。滴下終止後亦保持在相同溫度二小時後，注入偶氮-2-甲基丁腈之20重量%甲乙酮溶液5重量份，攪拌二小時而使反應終止。然後冷卻，得到數目平均分子量49,000、酸價39 mg KOH/g、玻璃轉移溫度38°C之丙烯酸系聚合物(聚合體A)。

## 製造例2

於具有攪拌機、溫度計、冷卻器、滴下漏斗及氮氣導入管之四口燒瓶中饋入甲乙酮100重量份、昇溫至75°C再吹入氮氣同時並注入偶氮-2-甲基丁腈之20重量%甲乙酮溶液6.25重量份，其次，以二小時將預先調製之丙烯酸11.5重量份、甲基丙烯酸甲酯62.4重量份、丙烯酸乙酯26.1重量份所構成之單體混合物滴下，滴下中之鍋內溫度保持在

## 五、發明說明 ( 20 )

甲乙酮之回流溫度。滴下終止後亦保持在相同溫度二小時後，注入偶氮-2-甲基丁腈之20重量%甲乙酮溶液5重量份，攪拌二小時而使反應終止。然後冷卻，得到數目平均分子量18,000、酸價90 mg KOH/g、玻璃轉移溫度63°C之丙烯酸系聚合物(聚合體B)。

## 製造例3

於具有攪拌機、溫度計、冷卻器、滴下漏斗及氮氣導入管之四口燒瓶中饋入甲乙酮100重量份、昇溫至75°C再吹入氮氣同時並注入偶氮-2-甲基丁腈之20重量%甲乙酮溶液1重量份，其次，以二小時將預先調製之丙烯酸13.5重量份、甲基丙烯酸甲酯83.8重量份、丙烯酸乙酯2.7重量份所構成之單體混合物滴下，滴下中之鍋內溫度保持在甲乙酮之回流溫度。滴下終止後亦保持在相同溫度二小時後，注入偶氮-2-甲基丁腈之20重量%甲乙酮溶液5重量份，攪拌二小時而使反應終止。然後冷卻，得到數目平均分子量25,000、酸價105 mg KOH/g、玻璃轉移溫度100°C之丙烯酸系聚合物(聚合體C)。

## 製造例4

於具有攪拌機、溫度計、冷卻器、滴下漏斗及氮氣導入管之四口燒瓶中饋入甲乙酮100重量份、昇溫至75°C再吹入氮氣同時並注入偶氮-2-甲基丁腈之20重量%甲乙酮溶液1重量份，其次，以二小時將預先調製之丙烯酸11.5重量份、甲基丙烯酸甲酯62.4重量份、丙烯酸乙酯26.1重量份所構成之單體混合物滴下，滴下中之鍋內溫度保持在甲

## 五、發明說明 ( 21 )

乙酮之回流溫度。滴下終止後亦保持在相同溫度二小時後，注入偶氮-2-甲基丁腈之20重量%甲乙酮溶液5重量份，攪拌二小時而使反應終止。然後冷卻，得到數目平均分子量120,000、酸價92 mg KOH/g、玻璃轉移溫度61°C之丙烯酸系聚合物(聚合體D)。

## 製造例5

於具有攪拌機、溫度計、冷卻器、滴下漏斗及氮氣導管之四口燒瓶中饋入甲乙酮100重量份、甲基丙烯酸甲酯88.6重量份、丙烯酸19.4重量份，昇溫至75°C再吹入氮氣同時並注入偶氮-2-甲基丁腈之20重量%甲乙酮溶液1重量份，其次，以二小時將預先調製之起始劑溶液即季戊四醇四硫乙二醇酯1重量份、偶氮-2-甲基丁腈0.3重量份、甲乙酮5重份溶液之50重量度，開始反應。反應中之鍋內溫度保持在甲乙酮之回流溫度。反應開始50分後與70分後置入開始劑溶液之25重量%，確認單體之轉化率70%以上後，以二小時將預先調製之丙烯酸9.4重量份、甲基丙烯酸乙酯62.6重量份、甲乙酮66重量份滴下。滴下終止後亦保持在相同溫度二小時後，注入偶氮-2-甲基丁腈之0.2重量份，繼續攪拌二小時。然後冷卻，得到數目平均分子量20,000、酸價125 mg KOH/g、硬成份之玻璃轉移溫度95°C、軟成份之玻璃轉移溫度30°C、硬成分/軟成分=6/4之丙烯酸系聚合物(聚合體E)。

## 比較製造例1

於具有攪拌機、溫度計、冷卻器、滴下漏斗及氮氣導入

## 五、發明說明 ( 22 )

管之四口燒瓶中饋入甲乙酮100重量份、昇溫至75°C再吹入氮氣同時並注入偶氮-2-甲基丁腈之20重量%甲乙酮溶液6.25重量份，其次，以二小時將預先調製之丙烯酸5.1重量份、甲基丙烯酸甲酯38.9重量份、丙烯酸乙酯56重量份所構成之單體混合物滴下，滴下中之鍋內溫度保持在甲乙酮之回流溫度。滴下終止後亦保持在相同溫度二小時後，注入偶氮-2-甲基丁腈之20重量%甲乙酮溶液5重量份，攪拌二小時而使反應終止。然後冷卻，得到數目平均分子量20,000、酸價39 mg KOH/g、玻璃轉移溫度18°C之丙烯酸系聚合物(聚合體E)。

## 比較製造例2

於具有攪拌機、溫度計、冷卻器、滴下漏斗及氮氣導入管之四口燒瓶中饋入甲乙酮100重量份、昇溫至75°C再吹入氮氣同時並注入偶氮-2-甲基丁腈之20重量%甲乙酮溶液6.25重量份，其次，以二小時將預先調製之丙烯酸2.6重量份、甲基丙烯酸甲酯71.3重量份、丙烯酸乙酯26.1重量份所構成之單體混合物滴下，滴下中之鍋內溫度保持在甲乙酮之回流溫度。滴下終止後亦保持在相同溫度二小時後，注入偶氮-2-甲基丁腈之20重量%甲乙酮溶液5重量份，攪拌二小時而使反應終止。然後冷卻，得到數目平均分子量18,000、酸價19 mg KOH/g、玻璃轉移溫度63°C之丙烯酸系聚合物(聚合體G)。

## 比較製造例3

於具有攪拌機、溫度計、冷卻器、滴下漏斗及氮氣導入

## 五、發明說明 ( 23 )

管之四口燒瓶中饋入甲乙酮100重量份、昇溫至75°C再吹入氮氣同時並注入偶氮-2-甲基丁腈之20重量%甲乙酮溶液60重量份，其次，以二小時將預先調製之丙烯酸11.5重量份、甲基丙烯酸甲酯62.4重量份、丙烯酸乙酯26.1重量份所構成之單體混合物滴下，滴下中之鍋內溫度保持在甲乙酮之回流溫度。滴下終止後亦保持在相同溫度二小時後，注入偶氮-2-甲基丁腈之20重量%甲乙酮溶液5重量份，攪拌二小時而使反應終止。然後冷卻，得到數目平均分子量800、酸價90 mg KOH/g、玻璃轉移溫度17°C之丙烯酸系聚合物(聚合體H)。

## 合成例1

於具有攪拌機、溫度計、回流冷卻器及空氣導入管之四口燒瓶中饋入甲乙酮120重量份、環氧乙烷環氧丙烷共聚物即プルロニツクL61(商品名，旭電化工業社製)100重量份、聚碳酸酯二醇即ニッポラン980(商品名，日本氨基甲酸酯工業社製)20重量份，昇溫至60°C，再攪拌溶解。然後冷卻至40°C，吹入空氣同時並注入己二異氰酸酯14.1重量份、二月桂酸二正丁基錫0.05重量份，攪拌30分鐘後，昇溫至75°C，攪拌2.5小時進行反應。繼而投入丙烯酸2-羥基乙酯7.1重量份、甲基氫醌0.05重量份，攪拌二小時進行反應後，冷卻至40°C，得到聚合物A。

## 合成例2

於具有攪拌機、溫度計、回流冷卻器及空氣導入管之四口燒瓶中饋入甲乙酮100重量份、環氧乙烷環氧丙烷共聚

## 五、發明說明 ( 24 )

物即プルロニツクL61 (商品名, 旭電化工業社製) 60重量份、聚碳酸酯二醇即ニッポラン980 (商品名, 日本氨基甲酸酯工業社製) 15重量份、聚酯多元醇即P-2010 (商品名, クラレ社製) 25重量份, 昇溫至40°C, 再攪拌混合30分鐘。然後吹入空氣同時並注入己二異氰酸酯13.4重量份、二月桂酸二正丁基錫0.05重量份, 攪拌30分鐘後, 昇溫至75°C, 攪拌2.5小時進行反應。繼而投入己二異氰酸酯3.6重量份、丙烯酸2-羥基乙酯7.1重量份、甲基氫醌0.05重量份, 攪拌二小時進行反應後, 冷卻至40°C, 得到聚合物B。

## 合成例3

於合成例1中, 除使用亞甲基-雙-(4-苯基異氰酸酯) 21重量份取代己二異氰酸酯14.1重量份外, 其餘同於合成例1進行反應, 得到聚合物C。

## 比較合成例1

於合成例1中, 使用己二異氰酸酯10.1重量份, 攪拌2.5小時進行反應後, 不投入丙烯酸2-羥基乙酯冷卻至40°C得到聚合物D。

## 比較合成例2

於具有攪拌機、溫度計、回流冷卻器及空氣導入管之四口燒瓶中饋入甲乙酮50重量份、己二異氰酸酯14.2重量份、丙烯酸2-羥基乙酯15.6重量份、二月桂酸二正丁基錫0.02重量份、甲基氫醌0.03重量份、攪拌30分鐘後, 昇溫至75°C, 再攪拌2.5小時進行反應後, 冷卻至40°C, 得到

## 五、發明說明 ( 25 )

聚合物E。

## 實施例1

於具有攪拌機、溫度計、回流冷卻器及空氣導入管之四口燒瓶中饋入合成例1所得到之聚合物A 85.7重量份、製造例1所得到之聚合體A 200重量份，吹入空氣同時並在40°C下攪拌混合30分鐘後，昇溫至75°C，攪拌3小時進行反應。反應後，投入丙烯酸氨基甲酸酯即IRR213（商品名，グイセル・ユーシービー社製）20重量份、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮2重量份及甲基氫醌0.05重量份，攪拌混合後，得到感光性樹脂溶液。繼而，此溶液以2軸押出機減壓去溶劑，押出1.6 mm厚，以塗覆聚乙烯醇之PET膜與設有接著層之PET膜積層，得到感光性樹脂版。

使用化學燈FL-40BL（東芝社製，化學燈），照射活性光線，以使上述感光性樹脂版從設有接著層之PET膜側硬化0.6 mm，繼而剝離相反側之PET膜，使底片真空密接，照射10分鐘而曝光。曝光後，使用2.38重量%之氫氧化四甲基銨於30°C顯像，然後以60°C乾燥15分鐘，進一步使用化學燈，5分鐘之後曝光，得到橡皮版印刷樹脂版，調查製版特性及硬化後之物性。以所得到之製版物作為橡皮版印刷樹脂版而對硬質紙進行印刷（使用水性油墨：DF-040紅，DF-260黑，DF-140藍，任一均為サカタインク社製），調查耐性油墨性及耐刷性。其評估結果表示於表1。

## 實例2

於實施例1中，除使用合成例1所得到之聚合物A 171.4

## 五、發明說明 ( 26 )

重量份及製造例2所得到之聚合體B 211.4重量份外，其餘相同於實施例1之操作，使用所得到之感光性樹脂版而製作橡皮版印刷樹脂版，對其之評估結果表示於表1。

## 實例3

於實施例1中，除使用合成例1所得到之聚合物A 257.1重量份及製造例3所得到之聚合體C 206.2重量份外，其餘相同於實施例1之操作，使用所得到之感光性樹脂版而製作橡皮版印刷樹脂版，對其之評估結果表示於表1。

## 實例4

於實施例1中，除使用合成例2所得到之聚合物B 210.7重量份及製造例3所得到之聚合體C 206.2重量份外，其餘相同於實施例1之操作，使用所得到之感光性樹脂版而製作橡皮版印刷樹脂版，對其之評估結果表示於表1。

## 實例5

於實施例1中，除使用合成例3所得到之聚合物C 264重量份及製造例3所得到之聚合體C 206.2重量份外，其餘相同於實施例1之操作，使用所得到之感光性樹脂版而製作橡皮版印刷樹脂版，對其之評估結果表示於表1。

## 實例6

於實施例1中，除使用合成例1所得到之聚合物A 171.4重量份及製造例4所得到之聚合體D 206.2重量份外，其餘相同於實施例1之操作，使用所得到之感光性樹脂版而製作橡皮版印刷樹脂版，對其之評估結果表示於表1。

## 五、發明說明 ( 27 )

## 實例 7

於實施例 1 中，除使用合成例 1 所得到之聚合物 A 257.1 重量份及製造例 5 所得到之聚合體 E 193.4 重量份外，其餘相同於實施例 1 之操作，使用所得到之感光性樹脂版而製作橡皮版印刷樹脂版，對其之評估結果表示於表 1。

## 比較例 1

於實施例 1 中，除使用比較製造例 1 所得到之聚合體 F 211.4 重量份取代聚合體 A 重量份外，其餘相同於實施例 1 之操作，使用所得到之感光性樹脂版而製作橡皮版印刷樹脂版，對其之評估結果表示於表 1。

## 比較例 2

於實施例 1 中，除使用比較製造例 2 所得到之聚合體 G 211.4 重量份取代聚合體 A 重量份外，其餘相同於實施例 1 之操作，使用所得到之感光性樹脂版而製作橡皮版印刷樹脂版，對其之評估結果表示於表 1。

## 比較例 3

於實施例 1 中，除使用比較製造例 3 所得到之聚合體 H 259.7 重量份取代聚合體 A 重量份外，其餘相同於實施例 1 之操作，使用所得到之感光性樹脂版而製作橡皮版印刷樹脂版，對其之評估結果表示於表 1。

## 比較例 4

於實施例 1 中，除使用比較合成例 1 所得到之聚合體 D 250.1 重量份及製造例 3 所得到之聚合體 C 206.2 重量份外，其餘相同於實施例 1 之操作，使用所得到之感光性樹

## 五、發明說明 ( 28 )

脂版而製作橡皮版印刷樹脂版，對其之評估結果表示於表1。

## 比較例5

於實施例1中，除使用比較合成例2所得到之聚合體E 79.9重量份及製造例3所得到之聚合體C 206.2重量份，反應後投入之丙烯酸氨基甲酸酯即IRR213 (商品名，グイセル・ユーシービー社製)改為50重量份外，其餘相同於實施例1之操作，使用所得到之感光性樹脂版而製作橡皮版印刷樹脂版，對其之評估結果表示於表1。

## 比較例6

於比較例4中，進一步加入丙烯酸2-羥基乙酯7.1重量份，使用此，相同於實施例1之操作，製作橡皮印刷樹脂版，其評估結果表示於表1。所製作之橡皮版印刷樹脂版係因丙烯酸2-羥基乙酯未反應，故性能不充分。

(表1)

	顯像時間(分)	感度	回跳彈性(%)	耐油墨性	耐刷性	綜合評估
實施例1	20	9	32	○	△	○
實施例2	18	11	36	○	○	○
實施例3	13	13	41	○	○	◎
實施例4	15	14	45	◎	◎	◎
實施例5	13	13	30	○	○	○
實施例6	25	12	34	○	◎	○
實施例7	13	13	47	◎	○	◎
比較例1	20	9	18	○	△	×
比較例2	30	8	29	◎	△	×
比較例3	25	8	13	△	×	×
比較例4	13	6.5	33	×	△	△
比較例5	10	7	10以下	○	○	×
比較例6	13	7	31	×	△	△

## 五、發明說明 ( 29 )

表中，感度係以柯達公司製21 step doublet之硬化段數表示，回跳彈性係使用JIS回跳彈性試驗機((股)上島製作所製)並依據JISK6301-11所測定之值，耐油墨性係以膨脹引起之印刷不良所造成之印刷份數表示，◎為50萬以上，○為10萬以上50萬以下，△為5萬以上10萬以下，×為5萬以下，耐印刷性係以摩耗及切割所引起之印刷不良造成之印刷份數表示，◎為50萬以上，○為20萬以上50萬以下，△為5萬以上20萬以下，×為5萬以下。綜合評估係◎乃實用性特別高者，○乃具實用性者，△雖可使用但實用上有問題者，×乃實用上無法使用者。

從上述表1可知，本發明之感光性樹脂組成物為高感度且回跳彈性高、耐印刷性及耐油墨性優。尤其，使用己二異氰酸酯作為1分子中具有二個異氰酸酯基之化合物時，如實施例1~4、6、7所示般回跳彈性高，使用聚醚二醇作為1分子中具有二個羥基之化合物時，柔軟性及回跳彈性增加。進一步，使用丙烯酸2-羥基乙酯作為1分子中具有一個羥基之光聚合性不飽和單體時，可提高感度。

## 產業上之利用可能性

本發明之感光性樹脂組成物在水或稀鹼性水溶液中可很容易顯像，尚且感度、回跳彈性高、以此作成之印刷版材其耐印刷性及耐油墨性優、作為紙箱等較厚之印刷版材佳。

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：感光性樹脂組合物及橡皮版印刷用樹脂版)

本發明係關於一種感光性樹脂組成物及使用該感光性樹脂組成物之橡皮版印刷用樹脂版，該感光性樹脂組成物係含有使(A)酸價為30 mg KOH/g以上且玻璃轉移溫度為30°C以上之具有羧基的聚合體、(B)一分子中具有2個異氰酸酯基之化合物、(C)一分子中具有2個羥基之化合物、(D)使一分子中具有1個羥基之光聚合性不飽和單體反應而得到之氨基甲酸酯樹脂，以及光聚合起始劑。藉此，可提供一種感光性樹脂組成物及使用該感光性樹脂組成物之橡皮版印刷用樹脂版，該感光性樹脂組成物係水顯像性，感度、回跳彈性高，且形成印刷版材之線圖案部之硬化部分的耐水性、耐油墨性、耐刷性均優異。

## 英文發明摘要(發明之名稱：感光性樹脂組成物及びフレキシソ印刷用樹脂版)

(A) 酸価が30 mg KOH/g以上でガラス転移温度が30°C以上であるカルボキシル基を有する重合体、(B) 1分子中に2つのイソシアネート基を有する化合物、(C) 1分子中に2つの水酸基を有する化合物及び(D) 1分子中に1つの水酸基を有する光重合性不飽和単量体を反応させて得たウレタン樹脂、並びに光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物及び該感光性樹脂組成物を用いたフレキシソ印刷用樹脂版である。これにより、水現像性で、感度、反発弾性が高く、かつ印刷版材のラインパターン部となる硬化部分の耐水性、耐インキ性、耐刷性に優れた感光性樹脂組成物及び該感光性樹脂組成物を用いたフレキシソ印刷用樹脂版を提供できる。

## 六、申請專利範圍

(D)成分之調配比例為0.25~1.95莫耳，對於上述(A)成分每100重量份，上述(B)成分、(C)成分及(D)成分之生成物之調配比例為30~250重量份，且上述氨基甲酸酯樹脂在上述感光性樹脂組成物中之含量為40~99.9重量%。

3. 一種感光性樹脂組成物，其特徵在於含有由(A)酸價為30 mg KOH/g以上且玻璃轉移溫度為30°C以上之丙烯酸系聚合物、(B)一分子中具有2個異氰酸酯基之化合物、(C)由聚醚二醇類、聚酯二醇類及碳酸酯二醇類中所選出至少一種之一分子中具有2個羥基之化合物、(D)一分子中具有1個羥基之光聚合性不飽和單體之各成分所構成的構造單元，以(B)成分、(C)成分、(D)成分及(A)成分之順序予以反應而得之氨基甲酸酯樹脂，以及光聚合起始劑。
4. 根據申請專利範圍第1項至第3項中任一項之感光性樹脂組成物，其中，(B)成分為己二異氰酸酯。
5. 根據申請專利範圍第1項至第3項中任一項之感光性樹脂組成物，其中，(D)成分為含有羥基之不飽和丙烯酸酯系單體。
6. 根據申請專利範圍第5項之感光性樹脂組成物，其中，含有羥基之不飽和丙烯酸酯系單體為丙烯酸2-羥基乙酯。
7. 一種橡皮版印刷用樹脂版，係使用根據申請專利範圍第1項至第6項中任一項之感光性樹脂組成物。

## 六、申請專利範圍

8. 一種橡皮版印刷用樹脂版，係使用根據申請專利範圍第1項至第6項中任一項之感光性樹脂組成物，該樹脂版之感光樹脂層的依據JIS K6301-11之回跳彈性為30%以上。

裝

訂

線

# 公告本

修正  
補充  
年 月 日

申請日期	89.11.5
案 號	89118420
類 別	G03F 7/029, 7/00, 2026259

91.1.28

A4  
C4

523638

(以上各欄由本局填註)

中文說明書修正本(91年1月)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型 名 稱	中 文	感光性樹脂組合物及橡皮版印刷用樹脂版
	日 文	感光性樹脂組成物及びフレキソ印刷用樹脂版
二、發明 創 作 人	姓 名	1.高木 利哉 2.青山 俊身 3.加原 浩二 4.小林 信弘 5.吉田 雅年
	國 籍	均日本
三、申請人	住、居所	1.日本國神奈川縣藤澤市善行園地7-2-502 2.日本國神奈川縣藤澤市遠藤930-8 3.日本國大阪府吹田市中之島町4-52川面寮B104 4.日本國大阪府高槻市西町5-1-204 5.日本國奈良縣奈良市學園北2-11-17
	姓 名 (名稱)	1.日商東京應化工業股份有限公司 2.日商日本觸媒股份有限公司
	國 籍	均日本
	住、居所 (事務所)	1.日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子150番地 2.日本國大阪府大阪市中央區高麗橋4丁目1番1號
	代 表 人 名 姓	1.中根 久 2.會田 健二

裝  
訂  
線

## 六、申請專利範圍

1. 一種感光性樹脂組成物，其特徵在於含有使(A)酸價為30 mg KOH/g以上且玻璃轉移溫度為30°C以上之丙烯酸系聚合物、(B)一分子中具有2個異氰酸酯基之化合物、(C)由聚醚二醇類、聚酯二醇類及碳酸酯二醇類中所選出至少一種之一分子中具有2個羥基之化合物、(D)一分子中具有1個羥基之光聚合性不飽和單體，以(B)成分、(C)成分、(D)成分及(A)成分之順序予以反應而得到之氨基甲酸酯樹脂，以及光聚合起始劑，

其中對於上述(B)成分及(C)成分之生成物每1莫耳，(D)成分之調配比例為0.25~1.95莫耳，對於上述(A)成分每100重量份，上述(B)成分、(C)成分及(D)成分之生成物之調配比例為30~250重量份，且上述氨基甲酸酯樹脂在上述感光性樹脂組成物中之含量為40~99.9重量%。

2. 一種感光性樹脂組成物，其特徵在於含有使(A)酸價為30 mg KOH/g以上且玻璃轉移溫度為30°C以上之丙烯酸系聚合物、(B)一分子中具有2個異氰酸酯基之化合物、(C)由聚醚二醇類、聚酯二醇類及碳酸酯二醇類中所選出至少一種之一分子中具有2個羥基之化合物、(D)一分子中具有1個羥基之光聚合性不飽和單體，以(B)成分、(C)成分、(D)成分及(A)成分之順序予以反應而得到之氨基甲酸酯樹脂，以及光聚合性不飽和單體及光聚合起始劑，

其中對於上述(B)成分及(C)成分之生成物每1莫耳，