

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 4 区分

【発行日】平成 23 年 7 月 14 日 (2011.7.14)

【公表番号】特表 2009-502590 (P2009-502590A)

【公表日】平成 21 年 1 月 29 日 (2009.1.29)

【年通号数】公開・登録公報 2009-004

【出願番号】特願 2008-525011 (P2008-525011)

【国際特許分類】

B 4 1 N 1/14 (2006.01)

G 0 3 F 7/027 (2006.01)

G 0 3 F 7/033 (2006.01)

G 0 3 F 7/028 (2006.01)

G 0 3 F 7/004 (2006.01)

G 0 3 F 7/00 (2006.01)

【 F I 】

B 4 1 N 1/14

G 0 3 F 7/027 5 1 3

G 0 3 F 7/033

G 0 3 F 7/028

G 0 3 F 7/004 5 0 5

G 0 3 F 7/00 5 0 3

【手続補正書】

【提出日】平成 23 年 5 月 27 日 (2011.5.27)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 3 3 】

本発明に有用な特定のラジカル重合性化合物は、特に有用な調製方法とともに、以下、実施例の前に記載したラジカル重合性成分 A - Eである。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 0 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 0 4 】

以下のラジカル重合性成分を調製し、以下の例で使用した。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 0 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 0 5 】

ラジカル重合性成分 A の合成

メチルエチルケトン (66 . 6 g)、Desmodur (登録商標) N 1 0 0 (95 . 5 g、0 . 5 当量)、ヒドロキシエチルアクリレート (16 . 2 g、0 . 135 当量)、ペンタエリトリートリアクリレート (87 . 91 g、0 . 213 当量、Viscoa

t - 300、日本、Osaka Chemicalから入手可能)、ヒドロキノン(0.0455 g)、ジメチルアセトアミド(29.07 g)およびヒドロキシ安息香酸(22.70 g、0.165当量)を、加熱マントル、温度コントローラ、メカニカルスターラー、コンデンサーおよび窒素の入口を備えた四つ首500mlフラスコに入れた。室温で10分間攪拌後、反応混合物を40℃に加熱し、ジブチルスズジラウレート(0.1 g)を加えると反応混合物は60℃に発熱した。処理の間、ジブチルスズジラウレート(0.8 g)を2回に分けて加えた。反応の終了は、 2275 cm^{-1} でのイソシアネート赤外吸収バンドの消失により決定した。得られた透明な溶液は、不揮発分60%で「F」の動粘度($G \cdot H^{-1} 33$)を有し、得られたラジカル重合性成分Aは、ラジカル重合性成分A 1グラム当たり41.5 mg KOHの酸価を有していた。MEK/DMAcの比は80:20であった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0106

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0106】

ラジカル重合性成分Bの合成

メチルエチルケトン(53.75 g)、Desmodur(登録商標)N100(95.5 g、0.5当量)、ヒドロキシエチルアクリレート(30.6 g、0.255当量)、ペンタエリトリトールトリアクリレート(88.7 g、0.215当量、Viscoat-300、日本、Osaka Chemicalから入手可能)およびヒドロキノン(0.043 g)を、加熱マントル、温度コントローラ、メカニカルスターラー、コンデンサーおよび窒素の入口を備えた四つ首500mlフラスコに入れた。室温で10分間攪拌後、反応混合物を40℃に加熱し、ジブチルスズジラウレート(0.14 g)を加えると反応混合物は63℃に発熱した。4時間後、滴定法により求められたNCOパーセントは理論どおりであった。その後、MEK(64.6 g)、ジメチルアセトアミド(29.6 g)およびヒドロキシ安息香酸(6.9 g、0.0499当量)を加えた。処理の間、ジブチルスズジラウレート(0.34 g)を2回に分けて加え、反応混合物を70℃に加熱した。反応の終了は、 2275 cm^{-1} でのイソシアネート赤外吸収バンドの消失により決定した。得られた透明な溶液は、不揮発分60%で「B」の動粘度($G \cdot H^{-1} 33$)を有し、得られたラジカル重合性成分Bは、ラジカル重合性成分B 1グラム当たり12.6 mg KOHの酸価を有していた。MEK/DMAcの比は80:20であった。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0107

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0107】

ラジカル重合性成分Cの合成

メチルエチルケトン(115.4 g)、Desmodur(登録商標)N100(95.5 g、0.5当量)、ヒドロキシエチルアクリレート(17.4 g、0.145当量)、ペンタエリトリトールトリアクリレート(83.73 g、0.203当量、Viscoat-300、日本、Osaka Chemicalから入手可能)、ヒドロキノン(0.0445 g)、ジメチルアセトアミド(24.24 g)およびグリコール酸(12.54 g、0.165当量)を、加熱マントル、温度コントローラ、メカニカルスターラー、コンデンサーおよび窒素の入口を備えた四つ首500mlフラスコに入れた。室温で10分間攪拌後、反応混合物を40℃に加熱し、ジブチルスズジラウレート(0.1 g)を加えると反応混合物は60℃に発熱した。処理の間、ジブチルスズジラウレート(0.6 g)を2回に分けて加えた。反応の終了は、 2275 cm^{-1} でのイソシアネート赤外吸収バ

ンドの消失により決定した。得られた透明な溶液は、不揮発分60%で「H⁻」の動粘度（G・H⁻33）を有し、得られたラジカル重合性成分Cは、ラジカル重合性成分C1グラム当たり44.2mg KOHの酸価を有していた。MEK/DMACの比は83:17であった。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0108

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0108】

ラジカル重合性成分Dの合成

メチルエチルケトン（148.7g）、Desmodur（登録商標）N100（95.5g、0.5当量）、ヒドロキシエチルアクリレート（16.2g、0.135当量）、ペンタエリトリートリアクリレート（87.91g、0.213当量、Viscoat-300、日本、Osaka Chemicalから入手可能）およびヒドロキノ（0.0445g）を、加熱マントル、温度コントローラ、メカニカルスターラー、コンデンサーおよび窒素の入口を備えた四つ首500mlフラスコに入れた。室温で10分間攪拌後、反応混合物を40℃に加熱し、ジブチルスズジラウレート（0.13g）を加えると反応混合物は60℃に発熱した。2時間後、滴定法により求められたNCOパーセントは理論どおりであった。反応混合物を30℃に冷却し、ジメチルアセトアミド（33.4g）およびp-アミノ安息香酸（22.62g、0.0499当量）を加えた。処理の間、ジブチルスズジラウレート（0.2g）を2回に分けて加え、反応混合物を35℃に加熱した。反応の終了は、2275cm⁻¹でのイソシアネート赤外吸収バンドの消失により決定した。得られた透明な溶液は、不揮発分60%で「J⁺」の動粘度（G・H⁺33）を有し、得られたラジカル重合性成分Dは、ラジカル重合性成分D1グラム当たり41.5mg KOHの酸価を有していた。MEK/DMACの比は82:18であった。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0109

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0109】

ラジカル重合性成分Eの合成

メチルエチルケトン（116.0g）、Desmodur（登録商標）N100（95.5g、0.5当量）、ヒドロキシエチルアクリレート（30g、0.25当量）、ペンタエリトリートリアクリレート（86.6g、0.21当量、Viscoat-300、日本、Osaka Chemicalから市販）およびヒドロキノ（0.043g）を、加熱マントル、温度コントローラ、メカニカルスターラー、コンデンサーおよび窒素の入口を備えた四つ首500mlフラスコに入れた。室温で10分間攪拌後、反応混合物を40℃に加熱し、ジブチルスズジラウレート（0.14g）を加えると反応混合物は60℃に発熱した。2時間後、滴定法により求められたNCOパーセントは理論どおりであった。反応混合物を35℃に冷却し、ジメチルアセトアミド（29.2g）およびp-アミノ安息香酸（6.86g、0.05当量）を加えた。処理の間、ジブチルスズジラウレート（0.8g）を2回に分けて加え、反応混合物を45℃に加熱した。反応の終了は、2275cm⁻¹でのイソシアネート赤外吸収バンドの消失により決定した。得られた透明な溶液は、不揮発分60%で「B⁺」の動粘度（G・H⁺33）を有し、得られたラジカル重合性成分Eは、ラジカル重合性成分E1グラム当たり12.8mg KOHの酸価を有していた。MEK/DMACの比は80:20であった。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 1 1 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 1 1 】

実施例 1 および 2

以下の表 1 に示す輻射線感受性組成物を、処理済みアルミニウム基材に適用し、ラジカル重合性成分 E（実施例 1）または B（実施例 2）を含む 1.0 g/m^2 または 1.5 g/m^2 の乾燥コーティング重量を与えた。巻き線ロッドを使用して組成物を適用し、次いで、90 に設定したコンベヤーオープン中でおよそ 45 秒の滞留時間乾燥した。アルミニウム基材はブラシ砂目立てし、リン酸陽極酸化し、ポリ（アクリル酸）で後処理されたものであった。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 1 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 1 2 】

【表 1】

表 1

成分	重量部%
<u>ラジカル重合性成分 E</u> （実施例 1）および <u>ラジカル重合性成分 B</u> （実施例 2） ¹	1.93
Sartomer 399	1.45
グラフトコポリマー	4.83
Irgacure（登録商標）250	0.30
IR 吸収染料 I	0.19
メルカプト-3-トリアゾール	0.13
Byk（登録商標）336	0.42
Klucel（登録商標）M	4.63
ELVACITE 4026	2.32
n-プロパノール	54.03
2-ブタノン	15.97
水	13.81

¹ ラジカル重合性成分 E および B は、MEK/DMAC 80:20 中の 60 質量%であり、ラジカル重合性成分 E の酸価は 12.8 mg KOH/g であり、ラジカル重合性成分 B の酸価は 12.6 mg KOH/g であった。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 1 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 1 4 】

ラジカル重合性成分 B および E を含む得られた印刷版は両方とも連続した摩耗（solid wear）が観察される前に 40,000 部の良質な印刷を与えた。これらの印刷版の両方を印刷シート 1 により現像した。48 または 38 / 80 % 相対湿度で 5 日間

印刷版を処理した後、新品の印刷版に比べて、現像に変化は見られなかった。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 5】

粘性評価では、ラジカル重合性成分 E（実施例 1）を含む乾燥コーティング重量 1.5 g / cm^2 を有する印刷版前駆体は、テーブルに落ちる前に 1 インチ（ 2.54 cm ）未満上がった。ラジカル重合性成分 B（実施例 2）を含む乾燥コーティング重量 1.5 g / cm^2 を有する印刷版前駆体は、テーブルに落ちる前に 4 インチ（ 10.2 cm ）上がった。乾燥コーティング重量が 1.0 g / cm^2 で ラジカル重合性成分 E または B を含む印刷版前駆体は、テーブルに落ちる前に 1 インチ（ 2.54 cm ）未満上がった。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 7】

実施例 3

以下の表 2 に示す輻射線感受性組成物を、処理済みアルミニウム基材に適用し、ラジカル重合性成分 D を含む 1.0 g / m^2 の乾燥コーティング重量を与えた。巻き線ロッドを使用して組成物を適用し、次いで、90 に設定した R a n a r コンベヤーオープン中でおおよそ 45 秒の滞留時間乾燥した。アルミニウム基材は電気化学的砂目立てし、硫酸陽極酸化し、ポリ（ビニルホスホン酸）で後処理されたものであった。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 8】

【表 2】

表 2

成分	重量部%
ラジカル重合性成分 D ¹	1.60
Sartomer 355	0.88
グラフトコポリマー	8.66
Irgacure (登録商標) 250	0.28
IR吸収染料 II	0.09
メルカプト-3-トリアゾール	0.12
Byk (登録商標) 336	0.40
Klucel (登録商標) M	4.41
n-プロパノール	51.72
2-ブタノン	18.40
水	13.44

¹ ラジカル重合性成分 D は、MEK/DMAC 82/18 の 55 質量% 溶液であり、41.5 mg KOH/g の酸価を有していた。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0122

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0122】

実施例 4 および 5

以下の表 3 に示す輻射線感受性組成物を、処理済みアルミニウム基材に適用し、ラジカル重合性成分 A (実施例 4) または ラジカル重合性成分 C (実施例 5) を含む 1.0 g/m² の乾燥コーティング重量を与えた。巻き線ロッドを使用して組成物を適用し、次いで、90 に設定した Ranan コンベヤーオープン中でおおよそ 45 秒の滞留時間乾燥した。アルミニウム基材は電気化学的砂目立てし、硫酸陽極酸化し、ポリ(ビニルホスホン酸)で後処理されたものであった。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0123

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0123】

【表 3】

表 3

成分	重量部%
ラジカル重合性成分 A (実施例 4) および ラジカル重合性成分 C (実施例 5) ¹	1. 6 0
Sartomer 355	0. 8 8
グラフトコポリマー	8. 6 6
Irgacure (登録商標) 250	0. 2 8
IR 吸収染料 II	0. 0 9
メルカプト-3-トリアゾール	0. 1 2
Byk (登録商標) 336	0. 4 0
Klucel (登録商標) M	4. 4 1
n-プロパノール	51. 7 2
2-ブタノン	18. 4 0
水	13. 4 4

¹ ラジカル重合性成分 A は MEK/DMAC が 80:20 の 60 質量% 溶液であり、ラジカル重合性成分 C は MEK/DMAC が 83:17 の 60 質量% 溶液であった。ラジカル重合性成分 A の酸価は、ラジカル重合性成分 A 1 グラム当たり 41.5 mg KOH であり、ラジカル重合性成分 C ではラジカル重合性成分 C 1 グラム当たり 44.2 mg KOH であった。