

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4507026号
(P4507026)

(45) 発行日 平成22年7月21日(2010.7.21)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int. Cl.		F 1			
G03F	7/11	(2006.01)	G03F	7/11	503
C08K	5/00	(2006.01)	C08K	5/00	

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平11-99259	(73) 特許権者	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成11年4月6日(1999.4.6)	(72) 発明者	小木 浩二 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
(65) 公開番号	特開2000-292930(P2000-292930A)	(72) 発明者	高橋 敏 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
(43) 公開日	平成12年10月20日(2000.10.20)	(72) 発明者	田口 祐二 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内
審査請求日	平成18年4月3日(2006.4.3)	審査官	古妻 泰一

最終頁に続く

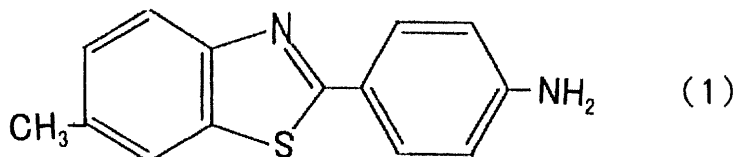
(54) 【発明の名称】 ハレーション防止用組成物およびそれを用いた感光性樹脂積層体

(57) 【特許請求の範囲】

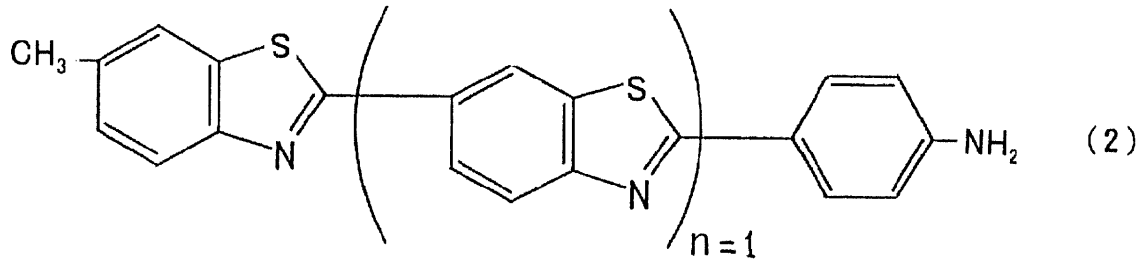
【請求項1】

下記一般式(1)及び一般式(2)で示される化合物を含有し、且つ接着層を設けた支持体が360nmでの吸光度を0.60以上、また380~400nmでの吸光度0.27以上、さらに450nm以上での吸光度が0.10以下を満足することを特徴とするハレーション防止用組成物。

【化1】



【化 2】



【請求項 2】

少なくとも支持体、接着層および感光性樹脂層を有する感光性樹脂積層体において、前記接着層中に、請求項 1 に記載のハレーション防止用組成物が含有されていることを特徴とする感光性樹脂積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明はハレーション防止機能を有する組成物および該組成物を接着層中に含有した感光性樹脂積層体に関するものであり、特にハレーション防止機能のみならず、着色が少なく経時安定性にも優れるとともに、スリット深度や網点深度を十分に有するものである。

【0002】

【従来の技術】

通常、感光性樹脂積層体（以下感光性樹脂版ともいう）を用いて印刷用レリーフを作成する際、感光性樹脂層の上にネガフィルムを重ね、該フィルムの上から活性光線を照射して、露光部の樹脂を光硬化させ、未露光部を溶媒で洗浄除去することにより印刷用レリーフを得ている。

【0003】

このようにして得られたレリーフは原理的には樹脂層の頂面から支持体の表面にかけて垂直に切り立つように形成されるべきものであるが、実際には未露光部側にかけてなだらかな裾広がり状の断面を形成することが多く、通常「ショルダー角が広がる」と称している。このような裾広がり部は支持体に対するレリーフの固着強度を高めるものであって、レリーフ強度という面から見れば必要なこととされている。しかし、ショルダー角が大きくなり過ぎると印刷段階で大きな印圧がかかった場合に画像部や網点部が太り、あるいはスリット部や非画像部に汚れが発生するといった問題があった。

【0004】

上記のように本来、未露光部であるべき部位の光硬化性樹脂が光硬化し、レリーフのショルダー角が大きくなったり、あるいはレリーフ間深度が浅くなったりするという事態が発生する原因については、露光部分に隣接している未露光部に斜め方向から散乱光線が入射して硬化反応を引き起こすということと、その他にハレーションの問題が挙げられる。即ち、光硬化性樹脂の上方から入射される平行活性光線が支持体との界面でハレーションを起こすと共に、支持体が透明である場合には活性光線がこれを通過して露光機表面（支持体の裏側）でハレーションを起こすが、これらのハレーションに伴う反射・散乱光が光硬化性樹脂層の下方から上方に向けて再入射することは避けられず、該再入射光が本来未露光部であるべき部位を露光して部分的な硬化反応を起こし、前述のような事態を招くことになる。

【0005】

このような理由から、感光性樹脂版にハレーション防止機能を与えることは不可欠な要素とされており、例えば感光性樹脂層と支持体との間に設けられる接着剤層中にハレーション防止機能を与える方法や、感光性樹脂層と支持体の間に、ハレーション防止剤層と接着剤層を幾層にも交互に形成する方法等が実用化されている。ところが、360nm付近まで吸収を持つ一般のUV吸収剤を添加した接着層を有する感光性樹脂版を用いて、ケミカ

10

20

30

40

50

ルランプなどの露光ランプで製版した場合には、スリット深度や網点深度がまだ浅く、ハレーション防止効果が小さいという問題があった。

【0006】

また、450nm以降にも吸収を持つ化合物についてもハレーション防止効果があることが確認されたが、このような化合物をハレーション防止剤として用いると着色度が大きくなり、製版検査時に見にくい、また、目が疲れやすい等検版性が悪くなるといった問題点が出てくる。

【0007】

さらに、生版（未露光版）の保存期間中にハレーション防止剤が光硬化性樹脂層内へ拡散移行して生版を経時変化させてしまうという問題があり、細線（細線状レリーフ）のよじれや、独立点（小さな点状レリーフ）の欠けなどを引き起こしてしまう問題点がある。

10

【0008】

したがって、ハレーション防止効果がある理想的なUV吸収剤としてはmaxが360nmで、UV吸収端が400nm付近まで有し、かつ経時による感光性樹脂層中への抽出を防ぐため、接着層中のイソシアネートと反応する官能基（-NH₂、-OH等）を有する化合物をハレーション防止剤として添加すれば良いのだが、このような化合物は数が少なく、また、これらは製造コストや安全性等の理由から使用できないものだった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、着色が少なく、ハレーション防止効果を有し、経時安定性にも優れるとともに、スリット深度や網点深度を十分に有するレリーフ版となる感光性樹脂積層体を得ることを課題とするものである。

20

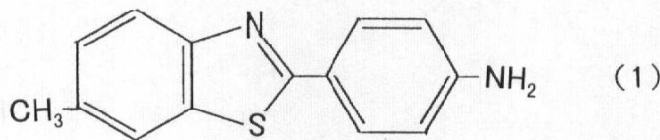
【0010】

【課題を解決するための手段】

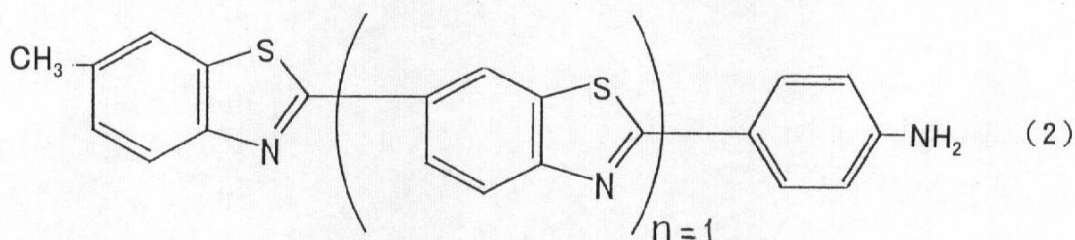
本発明者らは前記課題を解決するために鋭意、研究、検討した結果、下記の化合物群から構成される組成を用いることにより本発明を完成するに到った。即ち本発明は、下記一般式(1)及びは一般式(2)で示される化合物を含有し、且つ接着層を設けた支持体が360nmでの吸光度を0.60以上、また380~400nmでの吸光度0.25以上、さらに450nm以上での吸光度が0.10以下を満足することを特徴とするハレーション防止用組成物。

30

【化1】



【化2】



40

【0015】

少なくとも支持体、接着層および感光性樹脂層を有する感光性樹脂積層体において、前記接着層中に、請求項1に記載のハレーション防止用組成物が含有されていることを特徴とする感光性樹脂積層体。

50

【0019】

なお、これらを溶解させる溶剤としては、ベンゼンやトルエンなどのベンゼン系有機溶剤、メチルエチルケトン、アセトンなどのケトン系有機溶剤、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、エチレングリコール系溶剤、ジメチルアミノホルムアルデヒド、ジメチルアミノアセトアミドなどの有機溶剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0020】

次に、本発明感光性樹脂積層体は、少なくとも支持体、接着層および感光性樹脂層を有し、接着層中に、前記一般式(1)および(2)で示される化合物が含有されていることを特徴とするものであり、前記化合物の添加量は接着層組成物中の含有量で、好ましくは0.1重量%以上20重量%以下、さらに好ましくは0.2重量%以上5重量%以下で添加すると良い。0.1%未満ではハレーション防止効果は小さく、20重量%を超えると着色の問題や、コート液の硬化反応が阻害されて、接着力の低下や耐溶剤性が悪くなるので、好ましくない。

10

【0021】

本発明における感光性樹脂積層体を構成する感光性樹脂層としては特に限定されるものではないが、感光性樹脂層を構成する成分として、ベースポリマー、光架橋剤、光増感剤、重合禁止剤、その他の添加剤等が含有され、その主成分であるベースポリマーの種類によって、例えばポリアミド系、ポリウレタン系、ポリビニルアルコール系、ポリエステル系、ポリ酢酸ビニル系などと称されている。本発明は公知のいずれの感光層へ適応しても良く、特に制限はない。

20

なお、本発明において、その他の要素、例えば各層の厚みや保護層の有無などの要件については一切制限するものではない。

【0022】

本発明における支持体としては、スチール、アルミニウム、プラスチックフィルム、ガラス等任意のものが使用できるが、本発明においては、プラスチックフィルム、とくにポリエステルフィルムが好ましい。

【0023】

本発明における接着層を構成する成分としては、特に限定されるものではなく、支持体(ポリエステルフィルムの場合)と接着層と360nmでの吸光度0.6以上、好ましくは、0.80以上、特に0.85以上が望ましい。また380~400nmでの吸光度0.3以上、好ましくは、0.40以上、特に0.45以上が望ましい。さらに450nm以上での吸光度が0.1以下、好ましくは、0.08以下、特に0.05以下が望ましい。

30

なお、360nmでの吸光度が0.6未満あるいは、380~400nmでの吸光度が0.3未満の場合は、白抜け深度が浅くなってしまい、ハレーション防止効果が発現しない等の問題がある。さらに450nm以上での吸光度が0.1を超えると、着色度が大きくなり、製版検査時に見にくい、また目が疲れやすい、検版性が悪くなる等の問題があるので好ましくない。

【0024】

前記条件を満足する接着層の成分としては、例えば、バインダーポリマー、ハレーション防止剤(または、UV吸収剤)、イソシアネート化合物、重合禁止剤、その他の添加剤からなり、主成分であるバインダーポリマーとして、イソシアネート基と反応し得る官能基を有しているポリマーが好ましく、具体的には、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、メルカプト基などが挙げられ、それらを主鎖(末端基も含む)あるいは側鎖に有するオリゴマーまたはポリマーとして、具体的にはテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバチン酸などの酸成分とエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、4,4'-ジ(2-ヒドロキシエトキシフェニル)2,2'-プロパンなどのグリコール成分とから、あるいはカプロラクトンから得られるポリエステル、2量化した乾性油脂脂肪酸(ダイマー酸など)とジアミンまたはポリアミンとの反応物、メトキシメチル-6,6-ナイロン、メトキシメチル-6-ナイロン、ナイロン6/ナイロン6,6/ナイロン6,10などのポリアミド、ポリ酢酸ビニルのケン化物、アクリル変性ポリオ-

40

50

ル(ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートなど)、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物などのビニル系ポリマー、ビスフェノール型、*o*-クレゾール・ノボラック型、トリス(エポキシプロピル)イソシアヌレート型などのエポキシ樹脂あるいはそれらアミン変性したポリオール、アジピン酸とトリオールおよび/またはブチレングリコールよりなるポリエステルポリオールと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートあるいはトリイソシアネートなどの各種イソシアネートよりなるウレタン結合を有するオリゴマーまたはポリマー、尿素とホルマリンとより得られる、あるいはジメチロール尿素縮合体などの尿素系樹脂、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどのホルマール樹脂、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、酢酸セルロース、カルボキシメチルセルロース、プロピルセルロース、ニトロセルロースなどのセルロース誘導体、フェノールとホルムアルデヒドよりなるレゾール樹脂またはノボラック樹脂、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテル1,6-ヘキサジオールとエチレンカーボとより得られるポリカーボネートジオール、末端に水酸基あるいはアミノ基を有する液状ポリブタジエンなどの共役ジオレフィン系ポリマー、フォスフェート系、フォスフォネート系、あるいはフォスフォオアミデート系含リンポリオールなどが挙げられ、本発明においてハレーション防止層が接着層を兼ねる方が好ましいので、前記バインダーポリマーが接着性能を有するものの方が好ましい。

10

【0025】

また接着層中のイソシアネート化合物としては、イソシアネート基を2個以上有する化合物であり、例えば、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-または2,6-シクロヘキサジイソシアネート-1-メチル、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、1,4-テトラメチレ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、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、*m*-または*p*-キシリレンジイソシアネート、1,3-または1,4-シクロヘキサジメチルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマラート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニルジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、トリス(4-フェニルイソシアネート)チオフォスフェート、ジフェニルエーテル2,4,4'-トリイソシアネート、2,4'-トリレンジイソシアネートの3量体、トリレンジイソシアネートと多官能アルコールの反応物から得られるオリゴイソシアネート(例えばトリメチロールプロパン-1-メチル-2-イソシアノ-4-カルバメートなど)、トリフェニルメタン*p*,*p'*,*p''*トリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートの2量体、3量体(例えばDESMODUR-N[BAYER社商標]、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、3-ヒドロキシメチルペンタン-2,4-ジオールとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応物、あるいは前記イソシアネート類のオキシム、フェノールなどのブロックイソシアネート類などが挙げられる。

20

30

【0026】

【実施例】

以下、本発明を以下の実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

40

なお本発明の評価は以下の方法により測定した。

1) 360nm、380~400nm、450nmでの吸光度：基板を日立製作所株式会社製U-3210形自記分光光度計により測定した。

2) 版性能：未露光の感光性樹脂積層体(製造後50で1週間保存した生版、3ヶ月保存した生版)を検査ネガを用いて、ケミカルランプ付き露光機で4分間露光、現像してレリーフを作って評価した。

3) 白抜け深度(スリット深度)：ネガにおける細線(600μm巾、300μm巾)が、レリーフにおいて何μmの深さとなって現れるかを評価するものであり、これはレリー

50

フ同士が接近した網点や白抜き文字等のレリーフ間の深さの評価となり、深いほどシャープな印刷物が得られる。

【0027】

実施例 1

一般式(1)のデヒドロチオ-p-トルイジン0.8重量部、一般式(2)で $n=1$ のビスデヒドロチオ-p-トルイジン0.6重量部をジメチルアミノアセトアミド2.2重量部に溶解させて、ポリエステル樹脂溶液として"バイロン30SS"(東洋紡績(株)製品、固形分濃度30%、分子量20000~25000)100重量部、アミン塩触媒として"U-CAT SA102"0.2重量部をジオキサン0.7重量部に溶解して調合した。次に多官能イソシアネートとして"コロネートL"(日本ポリウレタン工業(株)製品)10.2重量部を酢酸エチル1.4重量部で溶解させて調合し、接着剤組成物溶液1を得た。この溶液を125 μ m厚みの透明ポリエステルフィルム(支持体)に均一に塗布し、120 $^{\circ}$ C熱風乾燥機で1分間乾燥して塗膜約20 μ mの透明な接着剤層を有する支持体1を得た。

10

【0028】

比較例 1

一般式(1)のデヒドロチオ-p-トルイジン0.5重量部をジメチルアミノアセトアミド3.6重量部に溶解させて、ポリエステル樹脂溶液として"バイロン30SS"(東洋紡績(株)製品、固形分濃度30%、分子量20000~25000)100重量部、アミン塩触媒として"U-CAT SA102"0.2重量部をジオキサン0.7重量部に溶解して調合した。次に多官能イソシアネートとして"コロネートL"(日本ポリウレタン工業(株)製品)10.2重量部を酢酸エチル1.4重量部で溶解させて調合し、接着剤組成物溶液2を得た。この溶液を125 μ m厚みの透明ポリエステルフィルム(支持体)に均一に塗布し、120 $^{\circ}$ C熱風乾燥機で1分間乾燥して塗膜約20 μ mの透明な接着剤層を有する支持体2を得た。

20

【0029】

前記実施例1、比較例1で得られた接着剤層を有する支持体1、2の上にそれぞれ水現像可能な感光性樹脂版"プリンタイト"EFタイプ及びKFタイプ(商標、東洋紡績(株)製)に相当する感光性樹脂組成物を約300 μ m程度の層厚になるように、それぞれ塗布した後で125 μ mのポリエステルフィルムをラミネートし、感光性樹脂積層体(生版)1、2を得た。

30

製造後50 $^{\circ}$ Cで1週間保存した生版と3ヶ月保存した生版を用いて、それぞれケミカルランプ付き露光機で4分間露光、現像してレリーフを作って評価した。その結果を下記表1に示す。

【0030】

【表1】

接着剤組成		コートフィルムのUV吸収(吸光度)			600 μ m白抜け深度 (単位: μ m)		300 μ m白抜け深度 (単位: μ m)	
		360nm	400nm	450nm	50 $^{\circ}$ C 1週間 保存品	50 $^{\circ}$ C 3ヶ月 保存品	50 $^{\circ}$ C 1週間 保存品	50 $^{\circ}$ C 3ヶ月 保存品
実施例1	支持体1	0.72	0.27	0.01	246	240	68	72
比較例1	支持体2	0.82	0.04	0.01	60	72	21	20

40

【0031】

【発明の効果】

本発明感光性樹脂積層体は、表1からも明らかなように、ハレーション防止効果および解像性も優れ、且つ経時安定性にも優れているので、産業界に寄与すること大である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 153290 (JP, A)
特開昭60 - 260948 (JP, A)
特開平03 - 064753 (JP, A)
特開平02 - 089055 (JP, A)
特開昭63 - 014886 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/11
C08K 5/00
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)