

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4163903号
(P4163903)

(45) 発行日 平成20年10月8日(2008.10.8)

(24) 登録日 平成20年8月1日(2008.8.1)

(51) Int.Cl.

F 1

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/039

G03F 7/00 (2006.01)

G03F 7/00 503

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/004 503Z

請求項の数 5 (全 18 頁)

(21) 出願番号

特願2002-171476 (P2002-171476)

(22) 出願日

平成14年6月12日 (2002.6.12)

(65) 公開番号

特開2003-76021 (P2003-76021A)

(43) 公開日

平成15年3月14日 (2003.3.14)

審査請求日

平成17年4月21日 (2005.4.21)

(31) 優先権主張番号

01000211.1

(32) 優先日

平成13年6月13日 (2001.6.13)

(33) 優先権主張国

欧洲特許庁 (EP)

(73) 特許権者 593194476

アグファーゲヴエルト、ナームローゼ・フ
エンノートシヤツプ
ベルギー・ビー2640モルトセル・セブ
テストラート27

(74) 代理人 110000741

特許業務法人小田島特許事務所

(74) 代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉

(72) 発明者 マルク・バン・ダメ
ベルギー・ビー2640モルトセル・セブ
テストラート27・アグファーゲヴエルト
・ナームローゼ・フエンノートシヤツプ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版を製造するための感紫外線像形成要素

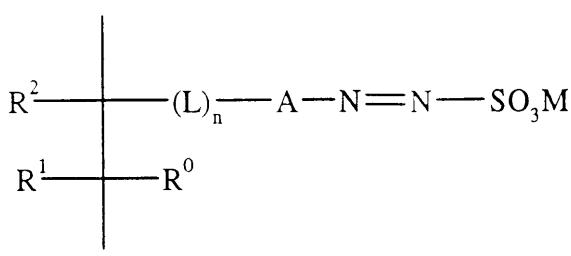
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平版支持体と、

(i) アリールジアゾスルホン酸塩_{单量体}単位および/またはアリールトリアゼニルスルホン酸塩_{单量体}単位を有する重合体、並びに(ii) 紫外光への露出によりラジカルおよび/または酸を発生可能な化合物を含んでなる像形成層とを含んでなる平版印刷版を製造するための像形成要素であって、該アリールジアゾスルホン酸塩_{单量体}単位が下記の式(I)：

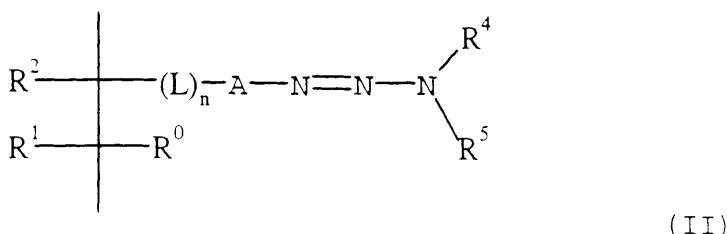
【化1】



[式中、R⁰, R¹, R²は各々独立して水素、アルキル基、ニトリル基またはハロゲン基を表し、Lは2価の結合基を表し、nは0または1を表し、Aはアリール基を表し、そしてMはカチオンを表す]

に相当し、該アリールトリアゼニルスルホン酸塩単量体単位が下記の式(II)：

【化2】



[式中、R⁰、¹、²、L、A、nは上記で定義したと同じであり、そしてR⁴およびR⁵は独立してありそして水素、複素環式基、脂肪族基、芳香族基または脂環式基を表し、そしてR⁴およびR⁵の少なくとも1つはスルホン酸塩の基で置換されている] 10
に相当する像形成要素。

【請求項2】

紫外光への露出によりラジカルを発生可能な該化合物がトリアジン類、チオキサントン類、イミダゾール類またはメルカプトベンゾキサゾール類よりなる群から選択される請求項1に記載の像形成要素。

【請求項3】

1. 請求項1又は2に記載の像形成要素を準備し、
2. 該像形成要素を紫外光に像通りに露出し、
3. 像形成要素を印刷機械上に設置し、
4. 水または水溶液を適用することにより像形成要素を現像する段階を含んでなる平版印刷版の製造方法。

20

【請求項4】

1. 請求項1又は2に記載の像形成要素を準備し、
2. 像形成要素を印刷機械上に設置し、
3. 該像形成要素を紫外光に像通りに露出し、
4. 水または水溶液を適用することにより像形成要素を現像する段階を含んでなる平版印刷版の製造方法。

30

【請求項5】

1. 請求項1又は2に記載の像形成要素を準備し、
 2. 該像形成要素を紫外光に像通りに露出し、
 3. 水または水溶液を適用することにより像形成要素を現像し、
 4. 像形成要素を印刷機械上に設置する
- 段階を含んでなる平版印刷版の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は平版印刷版を製造するための像形成要素に関する。

【0002】

より具体的には、本発明は印刷機械上でまたは外で現像することができ感紫外線像形成要素に関する。

40

【0003】

【従来の技術】

平版印刷用の印刷機械は、印刷機械の胴上に設置されるいわゆる印刷マスター、例えば印刷版、を使用する。マスターはその表面上に平版像を担持しそしてインキを該像に適用しそして次にインキをマスターから典型的には紙である受容材料の上に転写することにより印刷物が得られる。在来型の(いわゆる「湿式」)平版印刷では、インキ並びに湿し水(湿し液とも称する)が、親油性(または疎水性、すなわちインキ-受容性、水-反撥性)領域並びに親水性(または疎油性、すなわち水-受容性、インキ-反撥性)領域よりなる

50

平版像に供給される。いわゆるドリオグラフィー印刷では、平版像はインキ - 受容性およびインキ - 付着阻止性(ink-abhesive) (インキ - 反撥性) 領域よりなりそしてドリオグラフィー印刷中にはインキだけがマスターに供給される。

【 0 0 0 4 】

印刷マスターは一般的にはいわゆるコンピューター - ツ - フィルム(computer-to-film)方法により得られ、そこでは例えば活字書体選択、走査、色分離、スクリーンニング、トラッピング、レイアウトおよび組み付けの如き種々の印刷機械前段階がデジタル方式で行われそして各色の選択がイメージ - セッターを用いて製版用フィルムに転写される。処理後に、このフィルムを版前駆体と称する像形成材料の露出用マスクとして使用することができ、そして版処理後に、マスターとして使用できる印刷版が得られる。

10

【 0 0 0 5 】

最近の数年間に、いわゆるコンピューター - ツ - プレート(computer-to-plate)方法が大いに興味がもたれてきた。ダイレクト - ツ - プレート(direct-to-plate)方法とも称するこの方法は、デジタル文書がいわゆるプレート - セッター(plate-setter)により版前駆体に直接転写されるため、フィルムの生成を回避する。具体的なタイプのコンピューター - ツ - プレート方法は、印刷機械中に一体化されているイメージ - セッターにより印刷機械の版胴上に設置されたままの版前駆体の露出を包含する。この方法はしばしば「コンピューター - ツ - プレス」(' computer-to-press ')と称されそして一体化されたプレート - セッターを有する印刷機械は時にはデジタル印刷機械と称される。デジタル印刷機械の概観は Proceedings of the Imaging Science & Technology's 1997 International Conference on Digital Printing Technologies (Non-Impact Printing 13) に示されている。コンピューター - ツ - プレス方法は、例えば、E P - A 7 7 0 4 9 5、E P - A 7 7 0 4 9 6、W O 9 4 0 0 1 2 8 0、E P - A 5 8 0 3 9 4 およびE P - A 7 7 4 3 6 4 に記載されていた。ほとんどのコンピューター - ツ - プレス方法では、いわゆる熱的なまたは熱 - 方式の材料、すなわち吸収された光を熱に転化する化合物を含んでなる版前駆体または印刷機械上でコーティング可能な組成物が使用される。像通りの露出で発生する熱が(物理 -)化学工程、例えば融除、重合、重合体の架橋結合による不溶性化、分解、または熱可塑性重合体の粒子凝固を引き起こし、そして場合により行われる処理後に、平版像が得られる。

20

【 0 0 0 6 】

コンピューター - ツ - プレート方法で使用される代表的な版材料は融除(ablation)に基いている。融除版に伴う問題は除去が難しく且つ印刷工程を妨害するかもしれないまたは一体化されたイメージ - セッターの露出光学素子を汚染するかもしれない屑の発生である。他の方法は、一体化されたイメージ - セッターおよび印刷機械の他の装置の電子工学および光学素子を損傷または汚染するかもしれない化学物質を用いる湿潤処理を必要とする。従って、コンピューター - ツ - プレス方法は通常は、融除性でなく且つ湿潤処理を必要としない版材料の使用を必要とする。そのような非融除性のプロセス版材料の既知の例はいわゆる「交換可能な」像 - 記録層、例えばインキまたはインキ - 付着阻止性流体に対する層の親和性が像通りの露出である状態から反対の状態に、例えば、親水性から親油性にまたはインキ - 受容性からインキ - 付着阻止性に転化されうる層を含有する。そのような材料は、

30

- 疎水性状態から親水性状態に (W O 9 2 / 0 9 9 3 4、E P 6 5 2 4 8 3) または逆に (U S - P 4 0 8 1 5 7 2、E P - A 2 0 0 4 8 8、E P - A 9 2 4 0 6 5) 像通りに転化されうる交換可能な重合体 (例えばE P - A 9 2 4 1 0 2) 、
- 架橋結合された結合剤中の熱可塑性重合体粒子の熱で誘発される凝結 (U S - P 3 4 7 6 9 3 7、E P - A 8 8 2 5 8 3、Reserch Disclosure no. 33303) 、
- マイクロカプセルの熱的に誘発される破壊およびその後のマイクロカプセル化された親油性化合物と架橋結合された親水性結合剤上の官能基との反応 (U S - P 5 5 6 9 5 7 3、E P - A 6 4 6 4 7 6、E P - A 9 4 9 0 8 8) を基にしている。

40

50

【0007】

湿し水およびインキで処理されうる非融除版は E P - B 7 7 0 4 9 4 に記載されている。後者の特許明細書は、親水性結合剤の像記録層、光を熱に転化させうる化合物および疎水性熱可塑性重合体粒子を含んでなる像形成材料が像通りに露出され、それにより露出された領域を疎水性状態に転化させ、それが印刷マスターの印刷領域を規定するような方法を開示している。層は印刷機械の運転中に胴に供給される湿し水およびインキとの相互作用により処理されるため、露出直後に追加処理なしに印刷機械の運転を開始することができる。そのため、これらの材料の湿潤化学処理は使用者に「隠され」そして印刷機械の最初の運転中に行われる。

【0008】

10

E P - A 3 3 9 3 9 3 および E P - A 5 0 7 0 0 8 は、平版印刷版を製造するための像形成要素の感光層中のアリールジアゾスルホン酸塩樹脂の使用を開示している。これらの開示によると、像形成要素はそれらを淡水ですぐことにより現像されうる。しかしながら、これらのシステムの紫外線に対する感度は低い。

【0009】

印刷版の像通りの露出のための紫外光の使用は紫外線コンタクトフレーム（アナログ露出）およびデジタルミラー装置、ライトバルブなどを有する紫外線レーザーまたは紫外線ランプを用いるデジタル方式で調整される紫外線源による紫外光でのダイレクト（デジタル）露出用の出現技術(emerging technologies)の広範囲の利用可能性の観点で有利である。

20

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、印刷機械上でまたは外で水溶液で現像することができる紫外光に対する改良された感度を有する平版印刷版を製造するための像形成要素を提供することである。上記の目的は、請求項 1 で定義された具体的な特徴を有する像形成要素により実現される。

【0011】

本発明の別の目的は、請求項 1 で定義された像形成要素を用いる平版印刷版の製造方法を提供することである。この目的は請求項 5 の方法により実現される。

【0012】

30

請求項 1 で定義された像形成要素は、アリールジアゾスルホン酸塩単位またはアリールトリニアゼニルスルホン酸塩単位を有する重合体を含んでなる。紫外光に対する露出によりラジカルおよび / または酸を発生可能な化合物の添加が紫外光に対する像形成要素の感度を高める。

【0013】

本発明の好ましい態様に関する具体的な特徴は従属請求項に開示されている。

【0014】

本発明の別の利点および態様は以下の記述から明らかになるであろう。

【0015】

40

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、平版印刷版を製造するための像形成要素は、(i) アリールジアゾスルホン酸塩単位および / またはアリールトリニアゼニルスルホン酸塩単位を有する重合体並びに(ii) 典型的には 1 0 0 n m ~ 4 0 0 n m の間の波長範囲である紫外光への露出によりラジカルおよび / または酸を発生可能な化合物を含んでなる像形成層を含んでなる。

【0016】

本発明によれば、紫外光に対する露出によりラジカルおよび / または酸を発生可能な化合物の添加が像形成要素の感度を高める。本発明で使用できるラジカルおよび / または酸発生化合物は紫外光の範囲内の感度を有する。これらの化合物はしばしばフリーラジカルおよびカチオン重合のための光開始剤として使用される。本発明で有用な化合物の詳細な記載は、'Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and

50

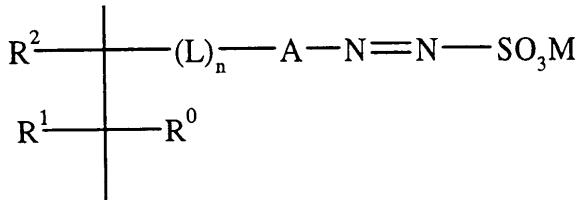
Paints, volume 3, Photoinitiators for free radical and cationic polymerization' ed. K.K. Dietliker に見い出すことができる。そのような化合物の具体的な例は、炭素-ハロゲン結合を有する化合物、芳香族オニウム塩、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリールビスイミダゾールまたはケトキシムエステルよりなる群から選択することができる。そのような化合物のより具体的な例は U S - P - 5 0 4 9 4 8 1 に見い出すことができる。好ましくは、ハロメチル-s-トリアジン類、チオキサントン類、ヘキサアリールビスイミダゾール類および/またはメルカプトベンゾキサゾール類が使用される。

【0017】

アリールジアゾスルホン酸塩単位を有する重合体は、好ましくは、下記の式：

【0018】

【化3】



【0019】

[式中、 $R^0, 1, 2$ は各々独立して水素、アルキル基、ニトリル基またはハロゲン基を表し、 L は2価の結合基を表し、 n は0または1を表し、 A はアリール基を表し、そして M はカチオンを表す]

に相当するアリールジアゾスルホン酸塩単位を有する重合体である。

【0020】

L は好ましくは $- (X)_t - CONR^3 -$ 、 $- (X)_t - COO -$ 、 $- X -$ および $- (X)_t - CO -$ よりなる群から選択される2価の結合基を表し、ここで t は0または1を表し、 R^3 は水素、アルキル基またはアリール基を表し、 X はアルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、アリーレンオキシ基、アルキレンチオ基、アリーレンチオ基、アルキレンアミノ基、アリーレンアミノ基、酸素、硫黄またはアミノ基を表す。

【0021】

A は好ましくは未置換のアリール基、例えば未置換のフェニル基、または1個もしくはそれ以上のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基もしくはアミノ基で置換されたアリール基、例えばフェニル、を表す。

【0022】

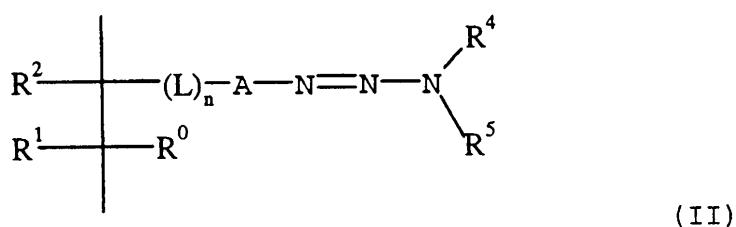
M は好ましくはカチオン、例えば NH_4^+ 、または金属イオン、例えば Al 、 Cu 、 Zn 、アルカリ土類金属もしくはアルカリ金属のカチオンを表す。

【0023】

アリールトリアゼニルスルホン酸塩単位を有する重合体は、好ましくは、下記の式：

【0024】

【化4】



【0025】

[式中、 $R^0, 1, 2$ 、 L 、 A 、 n は以上で定義したと同じでありそして R^4 および R^5 は独立しておりそして水素、複素環式基、脂肪族基、芳香族基または脂環式基を表し、そして R^4 および R^5 の少なくとも1つはスルホン酸塩の基で置換されている]

に相当する。

【0026】

アリールジアゾスルホン酸塩単位またはアリールトリアゼニルスルホン酸塩単位を有する重合体は好ましくは、アリールジアゾスルホン酸塩またはアリールトリアゼニルスルホン酸塩懸垂基を有する対応する単量体または単量体の混合物のラジカル重合により得られる。本発明に従う使用に適する単量体は、スチレン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、ビニルエーテル類、アリルエーテル類、ビニルエステル類、アクリロイン類、(メタ)アクリルアミド類、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類、ビニルハライド類、ビニルチオエステル類、ビニルニトリル類、ビニルアルコール、ビニルケトン類、イタコン酸、クロトン酸、イタコン酸エステル類、クロトン酸エステル類、オレフィン類、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール、ビニルアセトアミド、ビニルキノリン、ビニルホルムアミド、マレイミド類のアリールジアゾスルホン酸塩 - 置換誘導体またはアリールトリアゼニルスルホン酸塩 - 置換誘導体である。

【0027】

上記の単量体は、非スルホン酸塩 - 置換単量体、例えばビニル単量体、例えば(メタ)アクリル酸もしくはそのエステル類、(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、アルファ-メチルスチレンなどとホモ重合されたまたは共重合されうる。しかしながら、共重合体の場合には、重合体の水溶解度を損なわないように注意を払うべきである。好ましくは、本発明に関連する重合体中のアリールジアゾスルホン酸塩の量は10モル% ~ 60モル%の間である。

【0028】

本発明に関連する別の態様によると、アリールジアゾスルホン酸塩を含有する重合体は例えば酸基もしくは酸ハライド基を有する重合体をアミノもしくはヒドロキシ置換アリールジアゾスルホン酸塩またはアリールジアゾスルホン酸塩と反応させることにより製造できる。この工程に関するさらなる詳細事項はEP-A 507008に見ることができる。

【0029】

さらに、像形成層は追加の化合物、例えば着色剤、界面活性剤または結合剤、を含んでなることもできる。好ましくは、アニオン性着色剤が使用される。そのような着色剤の適当な例は、パテント・ブラウV(Patent Blau V)、プロモクレゾールグリーン、アシドブラック1、クロロフェノールレッドである。これらの着色剤は露出後に、活性線への露出で、または紫外線に対する露出によりラジカルおよび/または酸を発生可能な露出された化合物からの生成物との接触で、色または色調を変化させることにより可視像を与える。適当な着色剤はロイコ染料、例えばアシル保護されたチアジン類、ジアジン類およびオキサジン類、ヒドロール類(例えばミヒラーヒドロール)、インドリネン類およびトリアリールメタンラクトン類(例えばクリスタル・バイオレット・ラクトン(Crystal Violet Lactone))を包含するが、それらに限定されない。好ましくは、染料は置換されたトリアリールメタンタイプのロイコ染料を包含する。染料は好ましくは露出されたおよび露出されない領域の間の所望するコントラストを得るのに充分な、例えば像形成層の0%と10%の間の量で存在する。

【0030】

本発明によると、平版ベースは陽極酸化されたアルミニウムでありうる。好ましい平版ベースは、電気化学的に砂目かけされそして陽極酸化されたアルミニウム支持体である。本発明によると、陽極酸化されたアルミニウム支持体を処理してその表面の親水性を改良することができる。例えば、アルミニウム支持体の表面を高められた温度、例えば95において珪酸ナトリウム溶液で処理することにより、アルミニウム支持体を珪酸化することができる。或いは、酸化アルミニウム表面をさらに無機弗化物を含有してもよい磷酸塩溶液で処理することを包含する磷酸塩処理を適用してもよい。さらに、酸化アルミニウム表面をクエン酸またはクエン塩溶液ですすいでもよい。この処理は室温で行ってもよくまたは約30~50のわずかに高められた温度において行うこともできる。別の興味ある処

10

20

30

40

50

理は、炭酸水素塩溶液による酸化アルミニウム表面のすすぎを包含する。1種もしくはそれ以上のこれらの後処理は単独でまたは組み合わせて行えることも自明である。

【0031】

本発明に関連する別の態様によると、平版ベースは架橋結合された親水性結合剤を含んでなる親水性層が付与された柔軟な支持体、例えば紙またはプラスチックフィルムを含んでなる。特に適する親水性層は、架橋結合剤、例えばホルムアルデヒド、グリオキサル、ポリイソシアナートまたは加水分解されたオルト珪酸テトラアルキル、で架橋結合された親水性結合剤から得ることができる。後者が特に好ましい。

【0032】

親水性結合剤としては、親水性(共)重合体、例えば、ビニルアルコール、アクリルアミド、メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチルのホモ重合体および共重合体、または無水マレイン酸/ビニルメチルエーテル共重合体を使用することができる。使用される(共)重合体または(共)重合体混合物の親水性は好ましくは少なくとも60重量%、好ましくは80重量%の程度まで加水分解されたポリ酢酸ビニルの親水性と同じまたはそれより高い。

【0033】

架橋結合剤、特にオルト珪酸テトラアルキルの量は好ましくは1重量部の親水性結合剤当たり少なくとも0.2重量部、好ましくは0.5~5重量部の間、より好ましくは1.0重量部~3重量部の間である。

【0034】

本発明で使用される像形成要素の露出は紫外線を用いて既知の紫外線露出装置により行われる。使用できる例は、高もしくは中圧ハロゲン水銀蒸気ランプ、または紫外線波長範囲で発光するレーザーである。紫外線への露出は、紫外線-コンタクトフレームによるアナログ露出またはデジタルミラー装置、ライトバルブなどを有する紫外線レーザーもしくは紫外線ランプを用いるデジタル方式で調整された紫外線源によるダイレクトデジタル露出でありうる。

【0035】

像通りの露出後に、印刷機械外でまたは上で水または水溶液を適用することにより像形成要素が現像される。好ましくは、水溶液は湿し水である。さらに、現像中にインキを供給することもできる。インキは湿し水と一緒に供給することもでき、または最初に湿し水をそして引き続きインキを供給することもできる。

【0036】

あるいは、像形成要素を最初に印刷機械上に設置する。像通りの露出および現像は印刷機械上で行われる。

【0037】

露出で像形成層は水中または水溶液中に不溶性となり、その結果として現像段階中にはもはや溶解されることはない。

【0038】

現像後に、像形成要素が全体的に紫外線に露出されて像を硬膜化しそして印刷版の運転期間を長くする。

【0039】

本発明を次に下記の実施例により説明するが、本発明をそれらに限定しようとするものではない。全ての部数および百分率は断らない限り重量による。

【0040】

【実施例】

成分

- パテント・ブラウV: ヘキスト(Hoechst)から入手可能なコントラスト染料

- s - トリアジン: P C A S から入手可能な光開始剤

- アルドリッヒ(Aldrich)から入手可能なビス-4,4'-(ジエチルアミノ)ベンゾフェ

10

20

30

40

50

ノン(B D E A B P)

- ホドガヤ・ケミカルズ(Hodogaya Chemicals)から入手可能なオルト・クロロヘキサアリールビスイミダゾール(H A B I)
- アルドリッヒから入手可能な 2 - メルカブトベンゾキサゾール(M B O)
- P C A S から入手可能なトリアジン p
- アルドリッヒから入手可能なロイコ・クリスタル・バイオレット(Leuco Crystal Violet t)

メタクリロイルアミノフェニルジアズルホン酸ナトリウム単量体の製造

合成工程は以下で示される 3 段階に分割することができる :

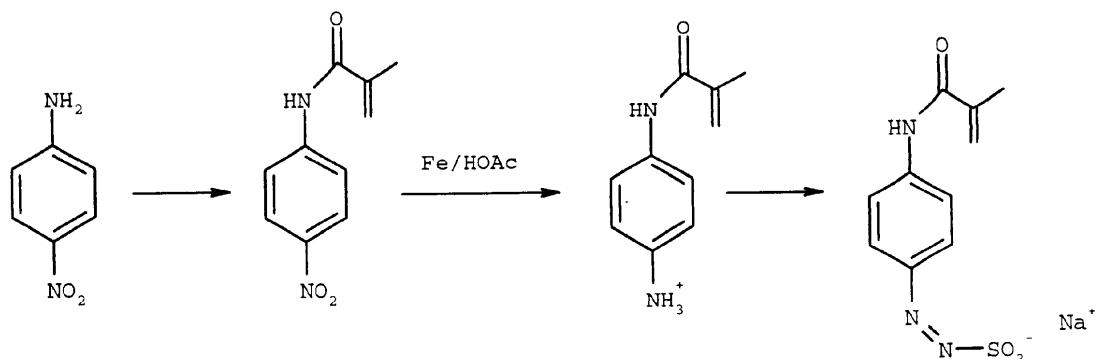
1. 塩化メタクリロイルを用いるニトロアニリンのアシル化 10

2. 鉄 / 酢酸を用いる化学的還元

3. ジアゾ化および亜硫酸ナトリウムを用いる処理。

【0041】

【化5】

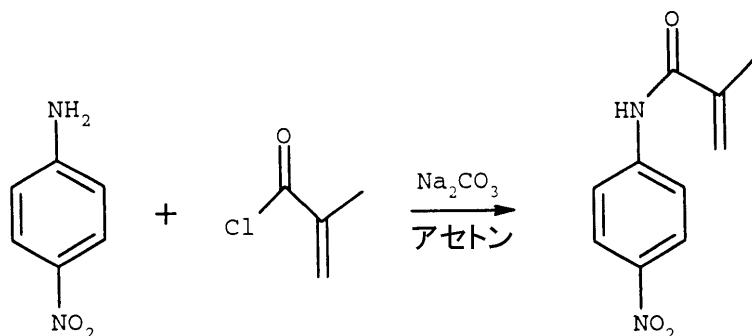


【0042】

1. 2 - メチル - N - (4 - ニトロフェニル) アクリルアミドの合成

【0043】

【化6】



【0044】

345 g の 4 - ニトロアニリン(= 2.5 モル) および 290 g の Na_2CO_3 (= 2.75 モル = 1.1 当量) の 2.5 L アセトン中懸濁液に 275 ml の 塩化メタクリロイル(= 2.75 モル = 1.1 当量) を静かに冷却しながら滴下した。

【0045】

添加が完了した後に、攪拌を 30 において 30 分間にわたり続けた。

【0046】

TLC 検査後に、反応混合物を 15 L の氷水中に攪拌しながら注いだ。沈澱を吸引濾過して 2.5 L の脱塩水で 3 回洗浄した。50 で乾燥した後に、476.5 g の 2 - メチル - N - (4 - ニトロ - フェニル) アクリルアミドが得られた(すなわち 515 g の理論値に対する 92.5 %)。

10

20

30

40

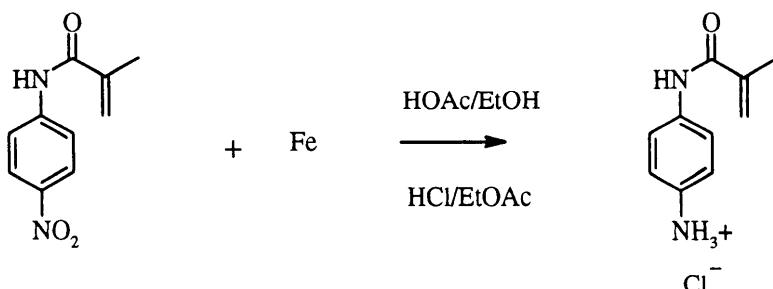
50

【0047】

2. N - (4 - アミノフェニル) - 2 - メチルアクリルアミド塩酸塩の合成

【0048】

【化7】



10

【0049】

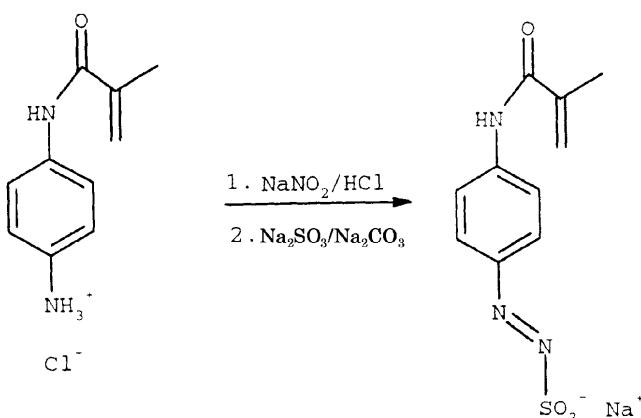
114 g の 2 - メチル - N - (4 - ニトロフェニル) アクリルアミド (= 0.55 モル) および 92.6 g の Fe 粉末 (= 1.65 モル = 3 モル当量) の 420 ml のエタノール中混合物を還流させた。還流下で 400 ml の酢酸 (= 6.6 モル = 1.2 モル当量) を加えた。適切な冷却および安全な気体分離を確保した。最初の反応段階中に非常に強い発熱性気体の放出が起きた。酢酸添加の完了後に、還流しながらの攪拌を 60 分間にわたり続けた。TLC 検査後に、300 ml の酢酸エチルを加えそして Fe 塩類を吸引濾過した。塩類を次に 1.9 L の酢酸エチルで洗浄した。攪拌しながら、138 ml の濃 HCl (1.65 モル = 3 当量) を濾液に加えた。混合物を攪拌しながら 5 に冷却した。沈澱を吸引濾過しそして酢酸エチルで洗浄した。40 で乾燥した後に、85 g の N - (4 - アミノフェニル) - 2 - メチルアクリルアミド塩酸塩が得られた (すなわち理論値の 117 g に対する 72 %)。

20

3. 4 - メタクリロイルアミノフェニルジアゾスルホン酸ナトリウムの合成

【0050】

【式8】



30

【0051】

268 g の N - (4 - アミノフェニル) - 2 - メチルアクリルアミド塩酸塩 (= 1.26 モル) の 1260 ml の脱塩水中懸濁液を 10 に冷却した。290 ml の濃 HCl (= 2.75 当量) を添加した後に、5 への冷却を続けた。次に、91.5 g の亜硝酸ナトリウム (= 1.05 当量) の 180 ml の H2O 中溶液を滴下した。5 において 30 分間にわたり攪拌した後に、得られた溶液を 318 g の亜硫酸ナトリウム (= 2.52 モル = 2.0 当量) および 410 g の Na2CO3 (= 3.0 当量) の 1900 ml の脱塩水中溶液に加えた。5 において 2 時間にわたり攪拌した後に、反応混合物を 500 ml のエタノール中に注いだ。塩類を吸引濾過しそして濾液を蒸発により濃縮した。残渣を 4100 ml のエタノールと 1260 ml の脱塩水との混合物の中で攪拌した。吸引濾過した生成物は

40

50

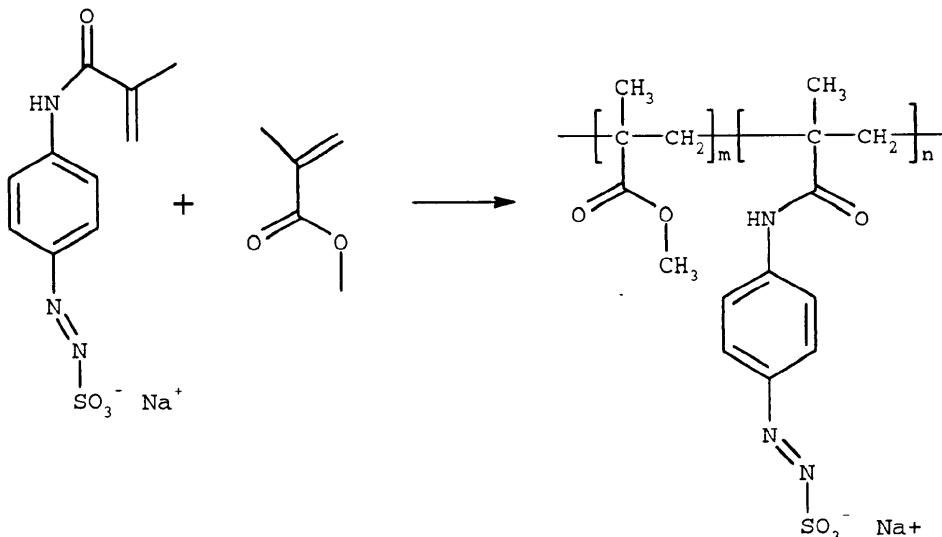
依然として塩類の一部を含有していた。沈澱を吸引濾過しそしてエタノール(500ml)で洗浄した。収量164gの4-メタクリロイルアミノフェニルジアゾスルホン酸ナトリウム(すなわち理論値の373gに対する44%)。

アリールジアゾスルホン酸塩共重合体の製造

記載された共重合体は、以下のスキームにより示されるように、メタクリル酸メチル(MMA)およびメタクリロイルアミノフェニルジアゾスルホン酸ナトリウムの86/16モル比の共重合体である：

【0052】

【化9】



10

20

30

【0053】

感光性アリールジアゾスルホン酸塩単位の早期分解を防止するために、重合は暗室で黄色光線を用いて行われる。482.6グラム(4.82モル)のMMA、267.4グラム(0.92モル)の4-メタクリロイルアミノフェニルジアゾスルホン酸ナトリウム、2521グラムのイソプロパノールおよび2825.5グラムの水を5リットルの二重-被覆反応器に加えた。被覆されたコイル還流コンデンサーおよび磁気スタラーを設置しそして反応フラスコに窒素を流す。10分後に、630グラムの4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)ナトリウム塩の5重量%水溶液を加えそして反応器を70の重合温度に加熱する。より高い単量体転化率を与えるために、6時間後に再び270グラムの4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)ナトリウム塩の5重量%水溶液を加える。重合を一晩にわたり続けそして24時間の合計反応時間後に反応混合物を室温に冷却する。重合体溶液は重合から得られたままで、さらなる精製なしに、使用される。得られた共重合体溶液の最終濃度は32.3mPasの粘度を有する17.5重量%である。アゾ基を含有する物質は、例えば部屋を暗くするかまたはフラスコをアルミニウム箔で覆うことにより、光線から保護すべきである。

メタクリルアミド-2-(3-フェニル-1-メチル-2-トリアゼニル)エタンスルホン酸ナトリウム単量体の製造

40

1. 塩化メタクリロイルを用いるニトロアニリンのアシル化

2. 鉄/酢酸を用いる化学的還元

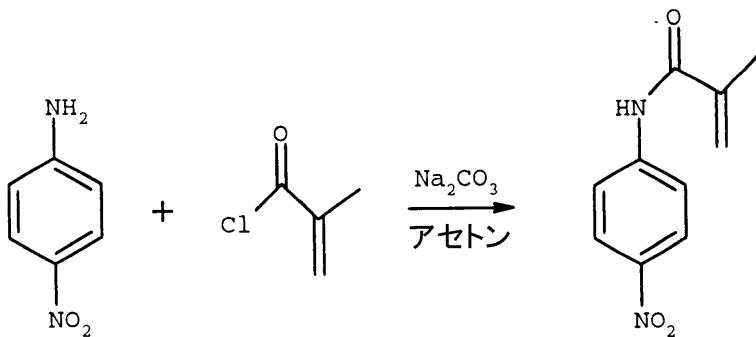
3. ジアゾ化および亜硫酸ナトリウムを用いる処理。

【0054】

1. 2-メチル-N-(4-ニトロフェニル)アクリルアミドの合成

【0055】

【化10】



10

【0056】

345 g の 4 - ニトロアニリン (= 2.5 モル) および 290 g の Na_2CO_3 (= 2.75 モル = 1.1 当量) の 2.5 L アセトン中懸濁液に 275 ml の 塩化メタクリロイル (= 2.75 モル = 1.1 当量) を静かに冷却しながら滴下した。

【0057】

添加が完了した後に、攪拌を 30 において 30 分間にわたり続けた。

【0058】

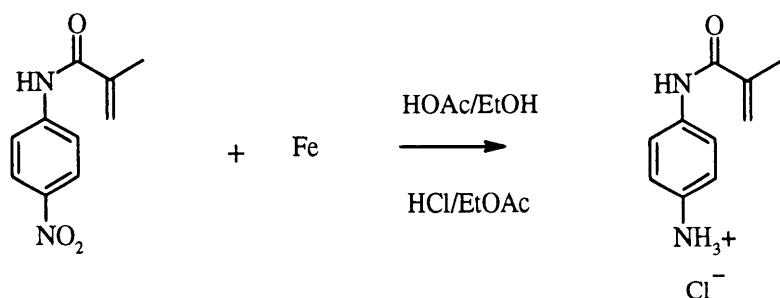
TLC 検査後に、反応混合物を 1.5 L の氷水中に攪拌しながら注いだ。沈澱を吸引濾過しそして 2.5 L の脱塩水で 3 回洗浄した。50 で乾燥した後に、476.5 g の 2 - メチル - N - (4 - ニトロ - フェニル) アクリルアミドが得られた (すなわち 515 g の理論値に対する 92.5 %)。 20

【0059】

2 - N - (4 - アミノフェニル) - 2 - メチルアクリルアミド塩酸塩の合成

【0060】

【化11】



30

【0061】

114 g の 2 - メチル - N - (4 - ニトロフェニル) アクリルアミド (= 0.55 モル) および 92.6 g の Fe 粉末 (= 1.65 モル = 3 モル当量) の 420 ml のエタノール中混合物を還流させた。還流下で 400 ml の酢酸 (= 6.6 モル = 1.2 モル当量) を加えた。適切な冷却および安全な気体分離を確保した。最初の反応段階中に非常に強い発熱性気体の放出が起きた。酢酸添加の完了後に、還流しながらの攪拌を 60 分間にわたり続けた。TLC 検査後に、300 ml の酢酸エチルを加えそして Fe 塩類を吸引濾過した。塩類を次に 1.9 L の酢酸エチルで洗浄した。攪拌しながら、138 ml の濃 HCl (1.65 モル = 3 当量) を濾液に加えた。混合物を攪拌しながら 5 に冷却した。沈澱を吸引濾過しそして酢酸エチルで洗浄した。40 で乾燥した後に、85 g の N - (4 - アミノフェニル) - 2 - メチルアクリルアミド塩酸塩が得られた (すなわち理論値の 117 g に対する 72 %)。 40

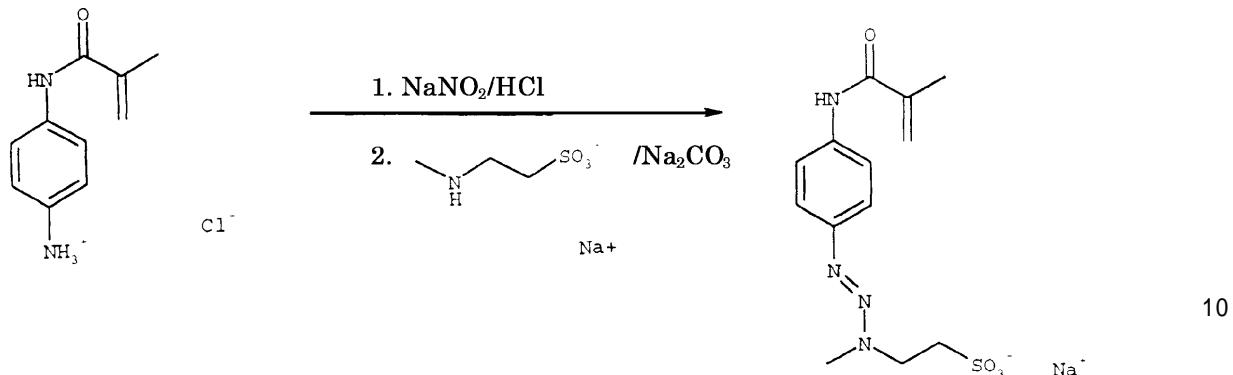
【0062】

3 . メタクリロイルアミド - 2 - (3 - フェニル - 1 - メチル - 2 - トリアゼニル) エタンスルホン酸ナトリウムの合成

【0063】

50

【化12】



【0064】

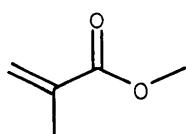
8 g の N - (4 - アミノフェニル) - 2 - メチルアクリルアミド塩酸塩 (= 37.6 モル) の 38 ml の脱塩水中懸濁液を 10 に冷却した。8.6 ml の濃 HCl (= 2.75 当量) を添加した後に、5 への冷却を続けた。次に、2.7 g の亜硝酸ナトリウム (= 1.05 当量) の 5 ml の H₂O 中溶液を滴下した。5 において 20 分間にわたり攪拌した後に、得られた溶液を 6.7 g のナトリウムメチルタウリン (= 40 ミリモル = 1.1 当量) および 12 g の Na₂CO₃ (= 3.0 当量) の 50 ml の脱塩水中溶液に加えた。5 において 1 時間にわたり攪拌した後に、反応混合物を 400 ml のエタノール中に注いだ。塩類を吸引濾過しそして濾液を蒸発により濃縮した。残渣を 300 ml のイソプロパノールの混合物中で攪拌した。吸引濾過した生成物は依然として塩類の一部を含有していた。乾燥後に、得られた沈澱を 1 時間にわたり 350 ml の MeOH 中で 50 において 1 時間にわたり攪拌した。暖かい混合物を濾過しそして濾液を蒸発により濃縮した。得られた残渣を EtOAc 中で攪拌し、沈澱を濾過し、EtOAc で洗浄しそして 25 で乾燥した。収量 5.7 g のメタクリロイルアミド - 2 - (3 - フェニル - 1 - メチル - 2 - トリアゼニル) エタンスルホン酸ナトリウム (すなわち理論値の 13.1 g に対する 43 %)。

トリアゼニルスルホン酸塩重合体の製造

記載された共重合体は、メタクリル酸メチル (I) およびメタクリロイルアミド - 2 - (3 - フェニル - 1 - メチル - 2 - トリアゼニル) エタンスルホン酸ナトリウム (II) の共重合体である :

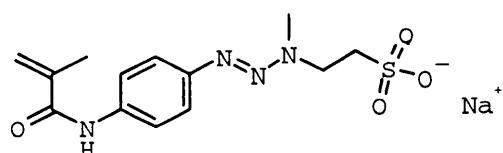
【0065】

【化13】



(I)

40



(II)

50

【0066】

78モル%のメタクリル酸メチルおよび22モル%のメタクリルアミド-2-(3-フェニル-1-メチル-2-トリアゼニル)エタンスルホン酸ナトリウムから構成される共重合体の製造が示される。共重合は、磁気スタラー、冷却器、および窒素入り口を装備した100m13首丸底フラスコの中で行われる。感光性トリアゼン単位の早期分解を防止するため、重合は暗室中で黄色光線を用いて行われる。共重合は水/イソプロパノールの40/60比混合物の中で、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸,ナトリウム塩)を開始剤として用いて、24時間にわたり70℃の重合温度において行われる。反応は15重量%の固体含有量を基準として行われた。合計単量体重量を基準として、合計6(重量)%のアゾ開始剤が使用され、その70%が重合の開示時に加えられそして30%が6時間後に加えられた。メタクリルアミド-2-(3-フェニル-1-メチル-2-トリアゼニル)エタンスルホン酸ナトリウム(1.86グラム、5.34ミリモル)、3.15グラムの5%開始剤水溶液および少量の追加の水(4.13グラム)を丸底フラスコ中で一緒にしそして引き続き室温において溶解させる。引き続き、メタクリル酸メチル(1.89グラム、18.87ミリモル)およびイソプロパノール(12.60グラム)を水溶液に加える。フラスコに窒素を流し、その後に丸底フラスコを70℃まで加熱する。6時間の反応時間後に、開始剤の第二部分(1.35グラムの5重量%開始剤水溶液)を加えそして単量体の完全な転化を得るために重合を一晩にわたり続ける。24時間の合計反応時間後に反応フラスコを室温に冷却する。重合溶液は重合から得られたままで、さらなる精製なしに、使用される。得られた溶液の最終濃度は27.9mPasの粘度を有する15.4重量%である。

実施例1

下記の成分を混合することによりコーティング溶液を製造した:

水	3.81g
イソプロパノール	5.71g
メチルエチルケトン	3.92g
アリールジアゾスルホン酸塩共重合体の水/イソプロ	
パノール(40/60)の混合物中16.3%溶液	3.18g
パテント・ブラウVのメチルエチルケトン中1%溶液	5.63g
s-トリアジンのメチルエチルケトン中1%溶液	1.50g
BDEABPのメチルエチルケトン中1%溶液	1.25g

この溶液のpHをHCl(1N)を用いてpH=3に調節した。コーティング溶液を電気化学的に砂目かけしそして陽極酸化されたアルミニウム基質上に20μmの湿潤コーティング厚さまでコーティングして、表1に従う乾燥コーティング組成物を与えた。

【0067】

次に版を紫外線コンタクトフレーム(アグファ(Agfa)からのプリントン(Printon)CDL1502i紫外線コンタクトフレーム)にウグラ-オフセット-テストカイル(URGA-Offs et-Testkeil)1982階段ウエッジ(ウグラ(UGRA)から入手可能)を通して600単位の露出時間用いてレベル3で露出した。紫外線感度は4mW/cm²(インターナショナル・ライト・インコーポレーテッド(International Light Inc.)からのCB97セル-MUG2フィルターを装備したIL1440紫外線強度計を用いて測定された)であった。

【0068】

処理後に、版をハイデルベルゲル(Heidelberger)GTO52印刷機械上にインキとしてK+E800スキネックス・ブラック(Skinnex Black)(BASFから入手可能)をインキとしてそしてロタマチック(Rotamatic)(ユニグラフィカGmbH(Unigrafica GmbH)から入手可能)を湿し水として用いて設置した。最初に、湿し水ローラーを落下させて版を湿らせた。10回転後に、インキローラーを落下させそして印刷を開始した。

【0069】

印刷物上のソリッドブラックステップ(solid black steps)の数を基準として感度を計算した。結果を表2にまとめる。

10

20

30

40

50

実施例 2

下記の成分を混合することによりコーティング溶液を製造した：

水	3.28 g	
イソプロパノール	6.25 g	
メチルエチルケトン	7.24 g	
アリールジアゾスルホン酸塩共重合体の水 / イソプロ		
パノール (40 / 60) の混合物中 16.3% 溶液	3.18 g	
パテント・ブラウ V のメチルエチルケトン中 1% 溶液	0.06 g	
HABI のメチルエチルケトン中 1% 溶液	4.61 g	
BDEABP のメチルエチルケトン中 1% 溶液	0.26 g	10
MBQ のメチルエチルケトン中 1% 溶液	0.16 g	

この溶液の pH を HC1 (1N) を用いて pH = 3 に調節した。コーティング溶液を電気化学的に砂目かけしそして陽極酸化されたアルミニウム基質上に 20 μm の湿潤コーティング厚さまでコーティングして、表 1 に従う乾燥コーティング組成物を与えた。

【0070】

次に版を紫外線コンタクトフレーム (アグファからのプリントン CDL 1502i 紫外線コンタクトフレーム) にウグラ - オフセット - テストカイル 1982 階段ウエッジ (ウグラから入手可能) を通して 600 単位の露出時間を用いてレベル 3 で露出した。紫外線感度は 4 mW / cm² (インターナショナル・ライト・インコーポレーテッドからの C B 9 7 セル - MUG 2 フィルターを装備した IL 1440 紫外線強度計を用いて測定された) 20 であった。

【0071】

処理後に、版をハイデルベルゲル GTO 52 印刷機械上にインキとして K+E 800 スキンエックス・ブラック (BASF から入手可能) をインキとしてそしてロタマチック (ユニグラフィカ GmbH から入手可能) を湿し水として用いて設置した。最初に、湿し水ローラーを落下させて版を湿らせた。10 回転後に、インキローラーを落下させそして印刷を開始した。

【0072】

印刷物上のソリッドブラックステップの数を基準として感度を計算した。結果を表 2 にまとめる。

30

実施例 3

下記の成分を混合することによりコーティング溶液を製造した：

水	1.31 g	
イソプロパノール	1.96 g	
メチルエチルケトン	8.58 g	
アリールジアゾスルホン酸塩共重合体の水 / イソプロ		
パノール (40 / 60) の混合物中 16.3% 溶液	2.45 g	
パテント・ブラウ V のメチルエチルケトン中 1% 溶液	4.50 g	
トリアジン P のメチルエチルケトン中 2.5% 溶液	1.20 g	
この溶液の pH を HC1 (1N) を用いて pH = 3 に調節した。コーティング溶液を電気化学的に砂目かけしそして陽極酸化されたアルミニウム基質上に 20 μm の湿潤コーティング厚さまでコーティングして、表 1 に従う乾燥コーティング組成物を与えた。		40

【0073】

次に版を紫外線コンタクトフレーム (アグファからのプリントン CDL 1502i 紫外線コンタクトフレーム) にウグラ - オフセット - テストカイル 1982 階段ウエッジ (ウグラから入手可能) を通して 600 単位の露出時間を用いてレベル 3 で露出した。紫外線感度は 4 mW / cm² (インターナショナル・ライト・インコーポレーテッドからの C B 9 7 セル - MUG 2 フィルターを装備した IL 1440 紫外線強度計を用いて測定された) であった。

【0074】

50

処理後に、版をハイデルベルゲルG T O 5 2印刷機械上にインキとしてK + E 8 0 0スキネックス・ブラック(B A S Fから入手可能)をインキとしてそしてロタマチック(ユニグラフィカG m b Hから入手可能)を湿し水として用いて設置した。最初に、湿し水ローラーを落下させて版を湿らせた。10回転後に、インキローラーを落下させそして印刷を開始した。

【0075】

印刷物上のソリッドブラックステップの数を基準として感度を計算した。結果を表2にまとめる。

実施例4

下記の成分を混合することによりコーティング溶液を製造した：

10

水	3.34 g
イソプロパノール	5.01 g
メチルエチルケトン	9.51 g
トリアゼニルスルホン酸塩共重合体の水 / イソプロ	
パノール(40 / 60)の混合物中 17.3% 溶液	3.15 g
パテント・ブラウVのメチルエチルケトン中 1% 溶液	1.25 g
トリアジンPのメチルエチルケトン中 2.5% 溶液	1.50 g
ロイコ・クリスタル・バイオレットの 2.5% 溶液	1.25 g

コーティング溶液を電気化学的に砂目かけそして陽極酸化されたアルミニウム基質上に20 μmの湿潤コーティング厚さまでコーティングした。

20

【0076】

次に版を紫外線コンタクトフレーム(アグファからのプリントンC D L 1 5 0 2 i紫外線コンタクトフレーム)にウグラ-オフセット-テストカイル1982階段ウェッジ(ウグラから入手可能)を通して1200単位の露出時間を用いてレベル3で露出した。紫外線感度は4 mW / cm²(インターナショナル・ライト・インコーポレーテッドからのC B 97セル-M U G 2フィルターを装備したI L 1 4 4 0紫外線強度計を用いて測定された)であった。

【0077】

処理後に、版をハイデルベルゲルG T O 5 2印刷機械上にインキとしてK + E 8 0 0スキネックス・ブラック(B A S Fから入手可能)をインキとしてそしてロタマチック(ユニグラフィカG m b Hから入手可能)を湿し水として用いて設置した。最初に、湿し水ローラーを落下させて版を湿らせた。10回転後に、インキローラーを落下させそして印刷を開始した。優れた印刷物が得られた。

30

比較例

下記の成分を混合することによりコーティング溶液を製造した：

水	3.71 g
イソプロパノール	5.56 g
メチルエチルケトン	6.62 g

アリールジアゾスルホン酸塩共重合体の水 / イソプロ

パノール(40 / 60)の混合物中 16.3% 溶液	3.49 g
パテント・ブラウVのメチルエチルケトン中 1% 溶液	5.63 g

40

この溶液のpHをH C 1(1N)を用いてpH = 3に調節した。コーティング溶液を電気化学的に砂目かけそして陽極酸化されたアルミニウム基質上に20 μmの湿潤コーティング厚さまでコーティングして、表1に従う乾燥コーティング組成物を与えた。

【0078】

次に版を紫外線コンタクトフレーム(アグファからのプリントンC D L 1 5 0 2 i紫外線コンタクトフレーム)にウグラ-オフセット-テストカイル1982階段ウェッジ(ウグラから入手可能)を通して600単位の露出時間を用いてレベル3で露出した。紫外線感度は4 mW / cm²(インターナショナル・ライト・インコーポレーテッドからのC B 97セル-M U G 2フィルターを装備したI L 1 4 4 0紫外線強度計を用いて測定された)

50

であった。

【0079】

処理後に、版をハイデルベルゲルGTO52印刷機械上にインキとしてK+E800スキネックス・ブラック（BASFから入手可能）をインキとしてそしてロタマチック（ユニグラフィカGmbHから入手可能）を湿し水として用いて設置した。最初に、湿し水ローラーを落下させて版を湿らせた。10回転後に、インキローラーを落下させそして印刷を開始した。

【0080】

印刷物上のソリッドブラックステップの数を基準として感度を計算した。結果を表2にまとめる。

10

参考例

市販の感紫外線予備 - 増感印刷板であるアルカリ性処理を必要とするジアゾニウム塩類をベースとしたアグファ - ゲバルト(Agfa-Gevaert)からのN71を紫外線コンタクトフレーム（アグファからのプリントンCDL1502i紫外線コンタクトフレーム）にウグラ - オフセット - テストカイル1982階段ウェッジ（ウグラから入手可能）を通して600単位の露出時間を用いてレベル3で露出した。紫外線感度は4mW/cm²（インターナショナル・ライト・インコーポレーテッドからのCB97セル - MUG2フィルターを装備したIL1440紫外線強度計を用いて測定された）であった。

【0081】

次に、版をオザソル(Ozasol)VA-88E-Pプロセッサー（アグファから入手可能）（25において1m/分）の中でオザソルEN223（アグファから入手可能）を現像剤（アルカリ性溶液）として用いて処理した。

20

【0082】

処理後に、版をハイデルベルゲルGTO52印刷機械上にインキとしてK+E800スキネックス・ブラック（BASFから入手可能）をインキとしてそしてロタマチック（ユニグラフィカGmbHから入手可能）を湿し水として用いて設置した。最初に、湿し水ローラーを落下させて版を湿らせた。10回転後に、インキローラーを落下させそして印刷を開始した。

【0083】

印刷物上のソリッドブラックステップの数を基準として感度を計算した。結果を表2にまとめる。

30

【0084】

【表1】

表1：コーティングの組成（重量%）

	ADS-重合体	パテント・ブラウ	s-トリアジン	HABI	BDEABP	MBO	トリアジンP
比較例	91	9	-	-	-	-	-
実施例1	83	9	6	-	2	-	-
実施例2	87	9	-	4.0	0.2	0.1	-
実施例3	85	9	-	-	-	-	6

【0085】

【表2】

40

表2：

	感度
比較例	480mJ/cm ²
実施例1	240mJ/cm ²
実施例2	240mJ/cm ²
実施例3	240mJ/cm ²
参考例	240mJ/cm ²

【0086】

これらの実施例から、ラジカル発生化合物の添加がアリールジアゾスルホン酸塩の光化学の感度増加をもたらし且つ在来型のネガ版に匹敵する最終的な版感度を与えることが明らかである。

フロントページの続き

(72)発明者 ペーター・ヘンドリクス

ベルギー・ビー-2640モルトセル・セプテストラート27・アグファ-ゲヴエルト・ナームロー
ゼ・フエンノートシャツ内

(72)発明者 フープ・バン・アエルト

ベルギー・ビー-2640モルトセル・セプテストラート27・アグファ-ゲヴエルト・ナームロー
ゼ・フエンノートシャツ内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 英国特許出願公開第01600871(GB, A)

特開平09-136395(JP, A)

特開平06-180504(JP, A)

特開平02-014204(JP, A)

特開2000-225677(JP, A)

特開2000-218954(JP, A)

特開2000-056449(JP, A)

特開2000-052669(JP, A)

D. Franzke et al. , Wavelength-dependent photolysis of 3-vinyl-phenyl-azosulphonate , Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry , Elsevier Sequoia , 1992年 , Vol 168, No.2, p.205-212

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

G03F 7/00-7/18,

CAplus(STN),

REGISTRY(STN)