

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4610707号  
(P4610707)

(45) 発行日 平成23年1月12日 (2011. 1. 12)

(24) 登録日 平成22年10月22日 (2010. 10. 22)

(51) Int. Cl.

F I

G03F 7/11 (2006.01)

G03F 7/11 501

G03F 7/00 (2006.01)

G03F 7/00 503

請求項の数 5 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2000-278116 (P2000-278116)  
 (22) 出願日 平成12年9月13日 (2000. 9. 13)  
 (65) 公開番号 特開2001-109159 (P2001-109159A)  
 (43) 公開日 平成13年4月20日 (2001. 4. 20)  
 審査請求日 平成19年8月28日 (2007. 8. 28)  
 (31) 優先権主張番号 19944073.5  
 (32) 優先日 平成11年9月14日 (1999. 9. 14)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 507253473  
 アグファ・グラフィクス・ナームローゼ・  
 フェンノートシャツプ  
 ベルギー・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  
 (72) 発明者 トマス・ライヒゼンリング  
 ドイツ・デー55129マインツ・グロ  
 スゲバン24  
 (72) 発明者 トルステン・リフカ  
 ドイツ・デー65326アールベルゲン  
 ・ハインリヒ・ハイネーシュトラッセ2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カバー層が設けられた感光性記録材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ベース、光重合性層及びカバー層を含んでなり、カバー層が少なくとも1種の水溶性もしくは少なくとも水 - 分散性のポリマー及び少なくとも1種の添加剤の混合物を含有し、添加剤がアルコキシル化アルキレンジアミン及びホスホン酸 ( $C_1 - C_{15}$ ) アルキルエステルより成る群から選ばれ、添加剤の量がカバー層の非 - 揮発性成分の合計重量に対して 0.001 ~ 10.0 重量%の範囲内にあることを特徴とする感光性記録材料。

【請求項 2】

添加剤の量がカバー層の非 - 揮発性成分の合計重量に対して 0.01 ~ 1.0 重量%の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 に従う感光性記録材料。

【請求項 3】

水溶性もしくは水 - 分散性ポリマーがポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ビニルアルコール及び/又は酢酸ビニル及びビニルピロリドンの単位を含有するコポリマー、ビニルアルコール、アクリル酸、ビニルアルキルアミン及び/又はビニルシクロアルキルアミンの単位を含有するコポリマー、ポリアクリルアミド、アクリルアミド誘導体もしくはビニルホスホン酸の単位を含有するコポリマー、ポリエチレングリコール、アラビアゴム、デキストリンならびにそれらの2つもしくはそれより多くの混合物より成る群から選ばれることを特徴とする請求項 1 又は 2 に従う感光性記録材料。

【請求項 4】

カバー層が 0.5 ~ 5.0 g / m<sup>2</sup> の重量を有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のい

10

20

ずれか 1 項に従う感光性記録材料。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に定義された感光性記録材料を画像通りに露出し、続いて現像することを特徴とする印刷版の作製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明はベース、光重合性層及びその上に化学線に対して透明なカバー層を含んでなる感光性記録材料に関する。本発明はこの記録材料を用いるオフセット印刷版の作製法にも関する。

【0002】

この種の記録材料は既知である。例えば US - A 3 458 311 は、化学線に対して透明な比較的薄いカバー層（「オーバーコート」）が設けられた記録材料を開示している。カバー層は水 - 透過性であるが、（大気）酸素に対してわずかにしか透過性でない。層は約 0.2 ~ 3 g / m<sup>2</sup> の重量を有し、通常の水性 - アルカリ性現像液中に可溶性のポリマー性材料から作られる。しかしながら、カバー層は、単にそれを剥がすことによって容易に除去され得ない。その本質的機能として、カバー層は光重合反応に阻害効果を有する大気酸素を光重合性層から遠ざける。カバー層はポリマー性材料の水溶液を光重合性層の上に適用し、それを乾燥することにより調製される。そのために用いられる溶液は 20

で水中又は水と水 - 混和性有機溶媒の混合物中に可溶性である少なくとも 1 種のポリマーを含有する。好ましいポリマーはポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アラビアゴム、メチルビニルエーテルと無水マレイン酸のコポリマー及びポリエチレングリコールである。カバー層はさらに湿潤剤、特にアルキル硫酸ナトリウム、N - セチルもしくは C - セチルベタイン、アルキルアミノカルボキシレートもしくは - ジカルボキシレート又は 400 未満の平均分子量を有するポリエチレングリコールを含むことができる。湿潤剤はコーティング性に強く影響する。US - A 3 458 311 に記載されているカバー層は、剥がすことができるオーバーコートより薄く、もっと均一にフォトポリマー層に付着するが、酸素に対する透過性がより低い。

【0003】

この記録材料から作製される印刷フォーム（printing forms）は向上したコントラスト及び感度を有し、剥がすことができるオーバーコートが設けられている同等の記録材料から作製される印刷版より長い印刷運転を可能にする。

【0004】

十分に類似の種類の記録材料が US - A 4 072 527 及び US - A 4 072 528 に記載されている。これらの記録材料は酸素に対して実質的に完全に非透過性であり、0.2 ~ 25 µm で変化する厚さを有し、この場合も機械的に剥がすことはできないが水性現像液を用いて除去可能であるカバー層を含んでなる。カバー層はさらに水 - 不溶性アクリル性もしくはアルカクリル性（コ）ポリマー又はビニルピロリドンと酢酸ビニルの水 - 不溶性コポリマー（US - A 4 072 527）あるいは水 - 不溶性塩素化ビニルポリマー又はビニルコポリマー（US - A 4 072 528）から成る少なくとも 0.05 µm の直径を有する固体粒子を含有する。より均一なコーティングを達成するために、添加剤としてアニオン性もしくは非 - イオン性界面活性剤が薦められている。しかしながら、カチオン性界面活性剤は反対に帯電した分散粒子の望ましくない凝集を引き起こすので、それは避けられねばならない。カバー層は記録材料を温度又は大気湿度の変化に敏感でなくし、それに加えて感光度及び解像度を向上させねばならない。

【0005】

EP - A 275 147 は、ブラノグラフィ又はフレキシソグラフィ印刷版の作製のための記録材料を開示している。この記録材料は、下の光重合性層から大気酸素を遠ざけるカバー層を含む。カバー層は化学線に対して透明なポリマー（好ましくはポリビニルアルコール）及び両性化合物を含有する。両性化合物は塩基性基と酸性基の両方を含む化合物と理解されるべきである。適した両性化合物は、例えば N - 置換されていることができるア

10

20

30

40

50

ミノ酸である。両性化合物はポリマー又はコポリマーの形態であることもできる。好ましい両性コポリマーはアクリルアミド、アミノアルキルアクリレート又は類似のモノマーの単位及びビニルホスホン酸又は(メタ)アクリル酸のような酸基-含有モノマーの単位を含むコポリマーである。上記の性質の両性化合物は、カバー層の調製に用いられるコーティング溶液中でしばしば濁り又は凝集を引き起こす。コーティング溶液上で起こり得る発泡も考慮されねばならない。

【0006】

EP-A 352 630は、層ベース、光重合性層ならびに大気酸素に対して低い透過度を有する水溶性ポリマー(例えばポリビニルアルコール)及び大気酸素に結合する水溶性ポリマー(例えばポリアルキレンイミン)を含有するカバー層を含んでなる記録材料を開示している。この方法でも、 $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の厚さを有する比較的薄いカバー層は酸素に対する有効なバリアー効果を保証することができるであろう。しかしながら、酸素の完全な排除は記録材料の保存安定性を悪化させ、それは限定された酸素濃度が暗反応において熱的に製造されるラジカルを掃去するために実際に必要であり、該ラジカルは感光層の制御されない架橋を誘導するからである(J. Streeter in "Photopolymer Plate Technology Developments and Trends", 2nd Annual CtP Technology Conference Orlando, Florida 31, 1, 1997を参照されたい)。さらに、ポリアルキレンイミンはコーティング溶液の粘度を上昇させ、高度に安定な発泡を確実に起こさせる。発泡はコーティングの問題を生ぜしめ、カバー層中の気泡及びコーティングプロセスにおける欠陥に導く。

【0007】

EP-A 403 096は光重合性記録材料を記載しており、そのカバー層は光開始剤及び場合により増感剤も含有している。この場合もカバー層は酸素バリアー層として働き、かくして記録材料の感度及び保存安定性を改善する。パラ-位においても同時に置換されているN, N-ジ置換アニリン化合物の光重合性層への添加は保存安定性のさらなる向上を与える。カバー層は光重合性層と同じ光開始剤又は別の光開始剤を含有することができる。カバー層のコーティング重量は一般に $0.5 \sim 3.3 \text{ g/m}^2$ の範囲である。好ましい光開始剤は芳香族ヨードニウム塩、トリクロロメチル-s-トリアジン及び他のハロゲン化炭化水素化合物である。カバー層中のポリマーは好ましくはポリビニルアルコール又はカルボキシメチルセルロースである。この性質のカバー層の使用により記録材料の保存安定性は向上するが、感度は一般に21-段階Stouffer露出ゲージ上において最高で2ウェッジ段階低下する。2段階の損失は感度が半分低下するという意味を包含することに注意しなければならない。

【0008】

EP-A 487 343は平版印刷版の作製法に関する。出発材料は、その感光層がカルボキシシル基、フェノール性ヒドロキシシル基、スルホン基、スルフィン基及び/又はリンオキシ酸基を含有する芳香族ジアゾニウム化合物を含む記録材料である。この感光層に別の段階において溶解-コーティング又は噴霧コーティングにより艶消層をコーティングする。この方法は既知のフローイング(flowing)法又はロールコーティング法による層の適用の場合に出会う気泡の問題を解決するが、上記の均一な層の形成はまだ保証されない。

【0009】

EP-A 509 514は、ベース、光重合性層及び大気酸素に対して透過性の保護層を含んでなる記録材料を記載している。保護層は $10 \sim 13 \text{ cm}^2/\text{秒}$ に含まれるかもしくはそれより高い酸素透過係数を有し、好ましくはヒドロキシアルキルセルロース及び/又はポリエチレングリコールから作られる。光に対して透明であるが酸素に対して弱くしか透過性でない材料を含む画像層がインキ-ジェット印刷により保護層にコーティングされる。この層は $0.2 \sim 15$ 重量%の水溶性もしくは水-分散性ポリマー(好ましくはポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン又はセルロース誘導体)、 $0.5 \sim 40$ 重量

10

20

30

40

50

%の多価アルコール（好ましくはグリコール）及び0.1～5重量%の界面活性剤（好ましくはポリエチレングリコールラウリルエーテル、ポリエチレングリコールノニルフェノールエーテル又は脂肪族酸ジエタノールアミド）を含有する。続く全体的露出の間に、上にあるインキ・ジェット印刷された画像層により大気酸素が遠ざけられている領域のみで光重合性層における重合が起こる。他の領域では、酸素が実質的に完全に重合反応を妨げ、続く現像段階の間にこれらの領域を除去することができる。この方法はインキ・ジェットプリンターを用いて画像層を適用すると、下の層が部分的に溶解するという点において欠点を示す。さらに、インキ・ジェット印刷に用いられる組成物は発泡する傾向に悩まされる。

【0010】

DE-A 38 34 960は、オフセット版の作製のための光重合性層を含んでなる記録材料を記載しており、その材料では感光層がポリビニルアルコール及び酸セルロースから作られる保護層を有している。保護層の唯一の仕事は、光重合性層を大気酸素の透過から保護することである。実際に、大気酸素は露出の後に起こる光重合に阻害効果を有するであろう。

【0011】

EP-A 716 346は、感光層及び現像液中に可溶性のカバー層を含んでなる記録材料に関する。カバー層は水分・抵抗性成分及び酸素バリアー成分を、場合により粒子状材料及び/又は抗凝集剤と組み合わせて含む。酸素バリアー成分は最高で10～14 cm<sup>2</sup>/秒の酸素透過率を示す。好ましい酸素バリアー成分はポリビニルアルコールであり、水分・抵抗性成分としてアクリル（コ）ポリマー、スチレンアクリレート樹脂、ポリウレタン又はポリエステルが好ましい。一般に好ましいのは150～250の酸価を有する水分・抵抗性成分である。

両成分を別の層中に埋め込むこともできる。

【0012】

カバー層において用いられる選ばれたポリマーの酸素透過に関する詳細は、J. Appl. Polym. Sci. 25 [1980], p. 879-886のK. Petrak及びE. Pittsの文献中で見いだすことができる。

【0013】

光重合性層及びそれに適用される酸素バリアー層がコーティングされた記録材料はEP-A 738 929にも記載されている。保護層はa) ポリビニルアルコール又はポリビニルアルコール誘導体及びb) ポリビニルピロリドン又はビニルピロリドンコポリマーを含んでなり、ここで重量比a:bは1:3～3:1の範囲内であり、それは高い感度及び光重合性層への十分な付着の両方を達成可能にしている。

【0014】

ビニルアルコール、ビニルカルボキシレート及びビニルアミン単位を含んでなる水溶性ターポリマーから作られる酸素バリアーカバー層がDE-A 196 39 897に開示されている。カバー層は光重合性層に特に十分に付着して感光性記録材料の向上した保存安定性を達成しなければならない。

【0015】

最後に、ブラノグラフィ印刷版の作製のための記録材料がWO 98/22852にも開示されている。それは光重合性層及びポリホスフェート・含有力カバー層を含んでなる。カバー層は材料の粘着性の低下及び大気湿度への抵抗性の向上を保証する。カバー層はポリホスフェートの他にフィルム・形成性親水性ポリマー（例えばポリビニルアルコール、アラビアゴム、ポリメタクリル酸、ポリビニルスルホン酸又はポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド）も含有する。それは同様にさらに別の成分、特にさらに別の水溶性ポリマー又は界面活性剤を含有することができる。これは画像通りに露出された記録材料のための別の現像段階の必要を取り除き、かくして印刷機上でそれを直接現像することを可能にする（オン・プレス現像）。しかしながら、大量（major amounts）の可溶性塩を含有するオーバーコートは、それが現像液中で急速な凝集を引き起こし、従って

10

20

30

40

50

管の目詰まりを引き起こすので、自動プロセッサに適していない。  
これは時間のかかる現像システムのクリーニングを必要とする。

【0016】

WO 99/06890に記載されている水溶性1-ビニルイミダゾールポリマーもしくはコポリマーは、その優れた酸素バリアー能の他に、カバー層において用いられる時に有機基質への付着性の向上を示し、そこにおいて、さらに処理されると劣ったインキ受容性を有する比較的親水性の層を残すポリアルキレンイミン含有層と異なり、印刷性の向上が達成される。

【0017】

近代的写真平版系は通常、画像形成の後に水性-アルカリ性溶液中で現像される。ネガティブ-作用性写真平版記録材料は通常、場合により予備-処理され且つ光硬膜可能な層を含有していることができるベースを含む。光硬膜可能な層がフォトポリマー層の場合、それは一般にカバー層(「オーバーコート」)を有している。カバー層の組成及び厚さはフォトポリマー系の感度及び保存安定性に決定的な影響を有する。画像通りに露出された記録材料を現像すると、このカバー層は現像液により、又は別の浴中に含有されるリンス-オフ溶液(rinse-off solution)により完全に除去される。これらの浴の能力は溶解される層の化学的組成及び浴中の層成分の濃度に決定的に依存する。

【0018】

薄くて場合により感光性であることができる層の調製における重要なパラメーターは、中でも、用いられる乾燥機的能力及び乾燥前のコーティング重量(「湿潤コーティング重量」)、コーティング液の流動学的性質ならびに泡を形成するその傾向である。

【0019】

本発明の目的は、保存安定性の向上を示す上記の型の記録材料を提供することである。本発明のさらなる目的は、カバー層の重量を可能な限り減少させ、この方法で現像液負荷量を減少させるが、カバー層の酸素バリアー機能を損なわないことである。さらに、カバー層は高速でコーティング可能でなければならず、泡-形成の傾向の低下を示さねばならず、これまでに利用できたコーティング液と違い、処理の間に引き起こす発泡が可能な限り少なくなければならず、現像液の能力の向上を与えなければならない。カバー層溶液の保存安定性は実質的に向上しなければならない。

【0020】

これらの目的は、水溶性ポリマー及び特殊な低分子量添加剤を含有する混合物から作られ、添加剤が好ましくは界面活性剤の特性を示し、コーティング液の性質を決定的な程度まで向上させるカバー層を含む記録材料を提供することにより達成される。

【0021】

本発明に従えば、ベース、光重合性層及びカバー層を含んでなり、カバー層が少なくとも1種の水溶性もしくは少なくとも水-分散性のポリマー及び少なくとも1種の添加剤の混合物を含有し、添加剤がアルコキシル化アルキレンジアミン、アルコキシル化( $C_{10}-C_{25}$ )アルカノール、リン酸( $C_1-C_{15}$ )アルキルエステル及びホスホン酸( $C_1-C_{15}$ )アルキルエステルより成る群から選ばれ、添加剤の量がカバー層の非-揮発性成分の合計重量に対して0.001~10.0重量%の範囲内にあることを特徴とする感光性記録材料が提供される。添加剤は低分子量を有し、すなわち一般に3,000以下の平均分子量 $M_w$ を示すが、カバー層の水溶性もしくは水-分散性ポリマーは5,000~1,000,000、好ましくは10,000~500,000の範囲の平均分子量 $M_w$ を有する。

【0022】

好ましい(それが商業的に入手可能であるために)のはアルコキシル化アルキレンジアミンであり、それは例えばエチレンジアミン、プロピレン-1,2-ジアミン又はプロピレン-1,3-ジアミン、ブタン-1,2-ジイルジアミン、ブタン-1,3-ジイルジアミン又はブタン-1,4-ジイルジアミンあるいはもっと高級のアルキレンジアミンをエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを用いて転換することによりそれを得ることができるからである。アルコキシル化( $C_{10}-C_{25}$ )アルカノールは直鎖状もしくは分

10

20

30

40

50

枝鎖状アルカノールから、例えばデカノール、ドデカノール、トリデカノール、ヘキサデカノール、オクタデカノール、9 - メチルデカノール、10 - エチルドデカノールなどから誘導され得る。典型的な例は、6 ~ 13 個のエチレンオキシド及び / 又はプロピレンオキシド単位を含有するエトキシ化及び / 又はプロポキシ化 ( $C_{10} - C_{15}$ ) アルキルアルコールである。商業的に入手可能な製品は多くの場合に種々の炭素数を有するアルコキシ化アルカノールの混合物である (例えばエトキシ化 ( $C_{10} - C_{12}$ ) アルカノール又は ( $C_{13} - C_{15}$ ) アルカノール)。リン酸アルキルエステルはリン酸モノ - 、ジ - もしくはトリ - ( $C_1 - C_{15}$ ) - アルキルエステルであり、リン酸トリアルキルが好ましい。最後に、好ましいホスホン酸エステルはアルキル、アリアル又はアラルキルホスホン酸 ( $C_1 - C_{15}$ ) アルキルエステルである。

10

**【0023】**

水溶性又は水 - 分散性ポリマーは好ましくはポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ビニルアルコール及び / 又は酢酸ビニル及びビニルピロリドンの単位を含有するコポリマー、ビニルアルコール、アクリル酸、ビニルアルキルアミン及び / 又はビニルシクロアルキルアミンの単位を含有するコポリマー、ポリアクリルアミド、アクリルアミド誘導体もしくはビニルホスホン酸の単位を含有するコポリマー、ポリエチレングリコール、アラビアゴム、デキストリンあるいは他の水溶性もしくは水 - 分散性ポリマーあるいは又、2 種もしくはそれより多いそれらの混合物である。一般に、水溶性もしくは水 - 分散性ポリマーの量は、カバー層の非 - 揮発性成分の合計重量に対して 0.1 ~ 90 重量%、好ましくは 10 ~ 80 重量%である。

20

**【0024】**

カバー層は上記で挙げた成分を含有する水溶液もしくは水性分散液を適用し、続いて乾燥することにより調製される。本発明の目的のために用いられるコーティング溶液もしくは分散液は優れた保存安定性を有し、濃厚液として保存することさえできる。コーティング溶液又は分散液中の固体含有率は一般に 0.5 ~ 9 重量%、好ましくは 2.0 ~ 8.0 重量%の範囲であり、濃厚液中の固体含有率は 10 ~ 40 重量%、好ましくは 10 ~ 30 重量%である。

**【0025】**

カバー層は比較的薄い。乾燥状態で、カバー層は一般に 0.5 ~ 5.0 g / m<sup>2</sup>、好ましくは 1.0 ~ 2.6 g / m<sup>2</sup>の重量を有する。

30

**【0026】**

コーティング組成物は主に、ラジカル的もしくはイオンの光重合性の層の場合に特にそうであるように、酸素に対して反応性の感度を示し、かくして (大気) 酸素から保護されねばならない少なくとも 1 つの感光層を含む記録材料におけるカバー層の調製のために計画されている。そのような層は一般に少なくとも 1 種の重合性のエチレン性不飽和モノマー及び少なくとも 1 種の光重合開始剤を含有している。しかしながら原則的にコーティング組成物を他の感光性記録材料におけるカバー層の調製に用いることができる。これらの材料は例えばジアゾニウム化合物 (特にジアゾニウム塩重縮合生成物)、キノンジアジド化合物 (特にオルト - キノンジアジド) 又は化学線照射されると酸を生成する酸 - 開裂性化合物の組合わせに基づく感光層を含む。上記で挙げた記録材料はベース、好ましくはアルミニウムもしくはアルミニウム合金から作られるベース、特に機械的及び / 又は化学的及び / 又は電気化学的に予備 - 処理され、ならびに / あるいは親水化されたものにポジティブ - 作用性もしくはネガティブ - 作用性再現層又は反転法再現層をコーティングし、かくして得られる要素を画像通りに露出し、続いて現像液を用いてそれを処理することにより製造される。本発明のカバー層を硬膜性印刷インキ又は硬膜性インキ - ジェットインキを含有する層上に適用することもできる。最後に、カバー層を層転移材料及び電子写真記録材料において用いることもできる。

40

**【0027】**

感光層、特に光重合性層は通常さらにポリマー結合剤を含有し、場合により可塑剤、増感色素、他の染料及び / 又は顔料、調節剤 (controlling agents)、放

50

射線指示薬、界面活性剤及び／又は湿潤剤も含有することができる。カバー層は感光層に適用され、それと直接接している。

#### 【 0 0 2 8 】

感光層中で用いるための有用な結合剤には特に、水中で不溶性であるが、他方、有機溶媒及び水性 - アルカリ性溶液中で可溶性であるか、又は少なくとも膨潤性であるポリマーが含まれる。特に有用なのは、側鎖カルボキシル基を有するポリマー、例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸もしくはマレイン酸半 - エステルの単位を含むコポリマーあるいはそのいくつか又は全部が環状ジカルボン酸無水物を用いて転換されているヒドロキシル基を含有するポリマーである。ポリマー結合剤は一般に 500 ~ 1,000, 000、特に 1,000 ~ 200,000 の分子量  $M_w$  及び 10 ~ 250、好ましくは 20 ~ 200 の範囲内の酸価を有する。好ましい結合剤は(メタ)アクリル酸、クロトン酸及びビニル酢酸のコポリマー及び混合ポリマーである。モノマーはアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、アリール(メタ)アクリレート及び／又は(メタ)アクリロニトリルである。さらに別の適した結合剤は無水マレイン酸及び場合により置換されていることができるスチレン、不飽和炭化水素、不飽和エーテル又はエステルのコポリマーである。その中に存在する無水物基はエステル化されていることもできる。感光性混合物中の結合剤の量は一般に、感光層の非 - 揮発性成分の合計重量に対して 20 ~ 90 重量%、好ましくは 40 ~ 80 重量%の範囲である。

#### 【 0 0 2 9 】

光重合性混合物中のモノマーは一般にエチレン性不飽和化合物、特に 2 価もしくは多価アルコールのアクリルエステル又はメタクリルエステルである。特定の例にはエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ジペンタエリトリール及び多価脂環式アルコールの(メタ)アクリレートが含まれる。多価アルコールの部分エステルを含有するモノ - もしくはジイソシアナートの転換生成物も有利に用いることができる。最後に、さらに光酸化性基及び又場合によりウレタン基を含有する重合性化合物も適している。光酸化性基は一般にアミノ、ウレアもしくはチオ基であり、それは複素環式環の成分であることもできる。特に適した光酸化性基はトリエタノールアミノ、トリフェニルアミノ、チオウレア、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、アセチルアセトニル、N - フェニルグリシン及びアスコルビン酸基である。これらの重合性化合物の中で、第 1 級、第 2 級、第 3 級アミノ基を含有するものが好ましいが、特に第 3 級アミノ基を含有するものが好ましい。

#### 【 0 0 3 0 】

光開始剤は、ある範囲の物質の種類から選ばれることができる。特に適しているのはベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンジル、フルオレノン、チオキサントン、アクリジン又はキナゾリンならびに多核キノンの誘導体である。トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - ハロメチル - 5 - ビニル - [ 1, 3, 4 ] オキサジアゾール誘導体、トリクロロメチル基で置換されたハロゲンオキサゾール及びトリハロメチル基を含有するカルボニルメチレン複素環 (DE - A 33 33 450) も挙げる価値がある。最後に、アルキル - ビス - アシル - ホスフィンオキシド、アルキルアリール - ビス - アシル - ホスフィンオキシド、チタノセン、フェロセン、アジドスルホニルフェニルフタルイミド、ケトキシムエーテル及びオニウム化合物(特にジアリールヨードニウム、ジアゾニウム又はスルホニウム化合物)も適している。

#### 【 0 0 3 1 】

感光層中で用いるための特定の増感色素は光還元性キサンテン、フルオレン、ベンゾキサンテン、ベンゾチオキサンテン、チアジン、オキサジン、クマリン、ピロニン、ポルフィリン、アクリジン、アゾ、ジスアゾ、シアニン、メロシアニン、ジアリールメチル、トリアリールメチル、アントラキノン、フェニレシンジアミン、ベンズイミダゾール、フルオロクロム、キノリン、テトラゾール、ナフトール、ベンジジン、ローダミン、インジゴ、スピロボラン及び／又はインダントレン色素である。増感色素の量は一般に感光層の非 -

揮発性成分の重量に対して 0.01 ~ 15 重量%、好ましくは 0.05 ~ 5 重量%の範囲である。

#### 【0032】

層内に補助開始剤 (coinitiators) を埋め込むことにより、感光層の感度をさらに向上させることができる。周知の例はチタノセンとトリクロロメチル-s-トリアジン、チタノセンとケトキシムエーテルならびにアクリジンとトリクロロメチル-s-トリアジンの組合わせである。ジベンジリデンアセトン又はアミノ酸誘導体の添加により、感度をさらに向上させることができる。単数もしくは複数の開始剤又は補助開始剤の量は一般に感光層の非-揮発性成分の重量に対して 0.01 ~ 20 重量%、好ましくは 0.05 ~ 10 重量%の範囲である。

10

#### 【0033】

染料もしくは顔料を用いて感光層を着色することができる。その目的に有用なのはフタロシアニン、ローダミン、トリアリールメタン、アゾ、ジスアゾ、アントラキノン、ナフトール、インダントロン又はフェニレンジアミン染料あるいは又無機着色顔料である。これらの着色顔料は溶解された形態もしくは分散された形態でコーティング溶液に加えられる。

#### 【0034】

特定の性質を設定するために、感光層はさらに阻害剤及び調節剤 (controlling agent) を含有することができる。これらにはベンゾフェノン化合物、リン化合物、環状アセタール、キノン類、キノリン類、ナフトキノン類、アントラキノン類、エーテル類、立体障害アミン類 (sterically hindered amines)、ベンゾチアゾール類、チウラム類、チオカルバメート類、フェノール類、ナフトール類、ベンズイミダゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類及びフェニレンジアミン類が含まれる。阻害剤及び/又は調節剤の量は一般に感光層の非-揮発性成分の重量に対して 0.001 ~ 10 重量%、好ましくは 0.005 ~ 5 重量%の範囲である。

20

#### 【0035】

該印刷版における層ベースは好ましくは金属、特にアルミニウム、スチール、亜鉛、銅又は金属合金、プラスチック、特にポリエチレンテレフタレート (PET)、酢酸セルロース又はポリアミド (PA) から成る。スクリーン印刷ステンシルのために用いられるベースは特にパーロン (Perlon) ガーゼから成る。フォトレジストの場合、通常シリコンウェハーがベースとして用いられる。

30

#### 【0036】

ベースの表面は多くの場合に予備-処理される。アルミニウムベースは多くの場合、機械的及び/又は化学的及び/又は電気化学的に粗面化され、陽極酸化され、及び/又は親水化される。予備-処理は特に、基質への再現層のより良い付着性をもたらす、ベースの平版性-特にその水受容性及び保水能-の向上あるいは画像通りに適用される放射線の化学線の領域内においてベースによって生ずる反射能の低下 (ハレーション防止) に導く。例えば結合剤、顔料及び場合により添加剤を含む特別な層をベースにコーティングすることによって同じ効果が達成される。

#### 【0037】

当該技術分野における熟練者に既知の方法に従って感光性記録材料の製造を行うことができる。一般に、感光層の成分を有機溶媒又は溶媒混合物中に溶解するか、もしくは分散させ、溶液もしくは分散液をカーテンコーティング、噴霧コーティング、浸漬コーティング、ロールコーティングにより、又は類似の方法で、与えられたベースに適用し、続く乾燥段階の間に溶媒を除去する。

40

#### 【0038】

画像通りの露出は、蛍光管、パルスキセノンランプ (pulsed xenon lamps) 又はキセノンアークランプ、ハロゲン化金属がドーピングされた高圧水銀蒸気ランプ又はカーボンアークランプを用いて行われる。さらに金属フィラメントランプの光の下での通常の映写機及び引伸ばし機における露出及び通常のタングステン白熱電球を用いる

50



接触露出が可能である。レーザーのコヒーレント光を用いて画像通りの露出を行うこともできる。その目的のための適したレーザーは、特に250～1100nm、好ましくは400～700nmの波長領域内で発光する適した出力のレーザー、例えばアルゴンイオンレーザー、クリプトンイオンレーザー、色素レーザー、固体レーザー、ヘリウム-カドミウムレーザー及びヘリウム-ネオンレーザーである。あらかじめプログラミングされた線様式 (line wise) もしくはハーフトーン様式 (half tone wise) の走査移動 (scanning movements) により、レーザービームを制御することができる。

#### 【0039】

本発明は印刷フォームの作製にも関し、その作製においては、本発明に従う記録材料を画像通りに露出し、続いて現像する。一般に現像は水性-アルカリ性溶液を用いて行われる。現像プロセスをブラシ又は他の機械的装置により補助する (support) ことができる。

#### 【0040】

以下の実施例は本発明を例示するものであるが、本発明を実施例に制限するものではない。(wt)という指示は「重量部」を示し、(vp)という指示は「容量部」(g/ml)を示す。パーセントは重量パーセントであり、量の比率は重量による比率である。

#### 【0041】

##### 【実施例】

表1に記載する組成を用いてコーティング溶液を調製し、それを次いで粗面化され、陽極酸化され、親水化剤で予備-処理されたアルミニウムベースに適用する。平版印刷版の乾燥コーティング重量は約1.6g/m<sup>2</sup>である。

#### 【0042】

##### 【表1】

表1:

成分	光重合性層		
	A	B	C
	wt	wt	wt
結合剤1	13		
結合剤2		13	13
分散液ブルー	1.0	1.0	1.0
モノマー1*	10	10	7
モノマー2**			0.9
Irgacure 784	0.2	0.2	0.2
トリアジン***	0.02	0.02	0.02
エチルオキシ	0.2	0.2	0.2
メキシプロパノール	35.58	35.58	37.68
%における全固体	8.033	8.033	8.367

★ EP-A 447 930に従うモノマー、メチルメタクリレート中の30%の溶液

★★ ポリエチレン glycol メタクリレート

★★★ビス(トリクロロメチル)フェニルスチレン-s-トリアジン

#### 【0043】

結合剤1:

この結合剤の製造のために、7.8 g のメタクリル酸、7.8 g のヒドロキシエチルメタクリレート及び44.4 g のアリルメタクリレートを540 g のメチルエチルケトン (MEK) 中に溶解した。次いで溶液を70℃に加熱し、0.82 g のアゾ - ビス - イソブチロニトリル (AIBN) を等量に分けて4時間の間隔で2回加えた。溶液全体を窒素雰囲気下に、この温度で8時間攪拌し、それから10%溶液を攪拌しながら室温に冷却した。

結合剤 2 :

7.91 g のメタクリル酸及び52.09 g のメチルメタクリレートを540 g のメチルエチルケトン (MEK) 中に溶解し、溶液を次いで80℃に加熱した。次いで加熱された溶液に1.01 g のアゾ - ビス - イソブチロニトリル (AIBN) を等量に分けて2時間の間隔で2回加えた。窒素雰囲気下で合計で5時間攪拌した後、10%溶液を攪拌しながら室温に冷却した。

10

結合剤 3 :

51 g のポリビニルブチラール (<sup>R</sup>Mowital B30T, Clariant GmbH) 及び13.5 g のトリメリト酸無水物を269 mg のMEK中に溶解し、1.8 g のトリエチルアミンの存在下に、80℃で5時間反応させた。次いで反応溶液を約50℃に冷却し、165 g のε - ブチロラクトンを加えた。次いでそれを攪拌しながらさらに室温に冷却した。溶液は13%の結合剤3を含有する。

分散液ブルー :

125 wt の結合剤溶液2、125 wt の結合剤溶液3、25 wt の<sup>R</sup>Helio gen Blue D 7490 (BASFからの顔料色素) 及び279 wt のメトキシプロパノールをタービン攪拌機又は溶解機中で3,000 rpmにおいて30分間攪拌し、それからガラスボール (直径が約1 mm) を用いて4時間粉碎する。

20

【0044】

【表2】

表2:

オ-パ <sup>®</sup> -コート溶液												
wtにおける成分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
先行技術及び本発明	US 3458311	EP 352 630	EP 403 096	EP 275 147	EP 738 929	濃厚液	濃厚液/ 本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明
ホ <sup>®</sup> リビ <sup>®</sup> ニルアルコール 1 ) <sup>1</sup>	3.0	3.5		2.5	2.5	16.4	16.4	1.64	1.64	1.64	1.64	2.5
ホ <sup>®</sup> リビ <sup>®</sup> ニルアルコール 2 ) <sup>2</sup>			5					1.64	1.64	1.64	1.64	
ホ <sup>®</sup> リビ <sup>®</sup> ニル <sup>®</sup> ロイド <sup>®</sup>		1.5				8.2	8.2	1.64	1.64	1.64	1.64	
ホ <sup>®</sup> リエチレンイミン		0.1				0.4			0.04			
グ <sup>®</sup> リシン				2.5								
PVA-コ-PVP ) <sup>5</sup>					2.5							2.5
ジ <sup>®</sup> フェニエ <sup>®</sup> ド <sup>®</sup> ニウム			0.25									
ヘキサアルオロホスファイト												
エチレンジ <sup>®</sup> アミンアルコール ) <sup>7</sup>							0.2	0.04	0.04			0.04
リン酸アルキルエステル) <sup>6</sup>										0.04		
アルキルアルコール (C <sub>13</sub> -C <sub>15</sub> ) エトキシレート (11EO) ) <sup>3</sup>											0.04	
水	97	95	95	95	95	75	75	95	95	95	95	95
アルキルアルコール (C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub> ) エトキシレート (7EO) ) <sup>3</sup>		0.1	0.03			0.02	0.02	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
ノニルフェノール エトキシレート (15EO) ) <sup>4</sup>	0.1											
水で希釈						400	400					

参照：次頁を参照されたい。

【 0 0 4 5 】

- )<sup>1</sup> R Polyviol G08 / 140 (Wacker Chemie)  
 )<sup>2</sup> R Polyviol G04 / 20 (Wacker Chemie)  
 )<sup>3</sup> R Lutensol A7又はA07 (BASF)  
 )<sup>4</sup> R Arkopal N - 150 (Clariant)  
 )<sup>5</sup> R Luviskol VA 37 HM (BASF)

)<sup>6</sup> <sup>R</sup>D e g r e s s a l S D 4 0 ( B A S F )

)<sup>7</sup> <sup>R</sup>Q u a d r o l L ( B A S F )

平版印刷版の保存安定性：

調製された  $2.1 \text{ g/m}^2$  のコーティング厚さを有するフォトリソ層 A ~ C にオーバーコート溶液をコーティングし、80℃において最高で8時間、促進老化試験に供した。乾燥層厚さは  $2.5 \text{ g/m}^2$  であった。保存された試料の露出には、タングステンフィラメントランプを含有する500W露出源を用いて10秒間かかった。ウェッジ段階が  $D = 0.15$  の濃度増分を有するステップウェッジを含有する原稿を露出することにより、感度を評価した。

【 0 0 4 6 】

【表3】

表3A:

比較実施例番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
表1に従う層	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
表2に従う層の番号	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5
時における保存時間	80°Cでの%における感度損失														
0	0	0	0	0	0	0	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	0	0
8	55	31	25	55	65	55	n.d.	n.d.	n.d.	12	25	12	50	37	37

n.d. = 現像不可能

【 0 0 4 7 】

【 表 4 】

10

20

30

40

表3B:

本発明の実施例番号	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
表1に従う層	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
表2に従う層の番号	8	8	8	9	9	9	10	10	10	11	11	11	12	12	12
時における保存時間	80℃での%における感度損失														
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	25	25	25	25	30	33	12	12	25	12	37	12	25	12	25

【 0 0 4 8 】

層厚さの事例：

フォトリソ層Cに関し、表2のオーバーコート溶液1～5及び8～13を適用した。乾燥コーティング厚さはそれぞれ0.5 g/m<sup>2</sup>、2.5 g/m<sup>2</sup>及び5 g/m<sup>2</sup>であった。層Cも80において促進老化試験に供した。露出は本明細書前記に記載した方法で行われた。

【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 4A:

比較実施例番号	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
表2のオーバーコート層の番号	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5
g/m <sup>2</sup>	0.5	2.5	5.0	0.5	2.5	5.0	0.5	2.5	5.0	0.5	2.5	5.0	0.5	2.5	5.0
%における感度 (新しい)	100	100	200	88	125	150	200	n.d.	n.d.	100	150	200	125	150	200
時における保存時間	80°Cでの%における感度損失														
0	0	0	0	0	0	0	0	n.d.	n.d.	0	0	0	0	0	0
8	50	25	63	25	55	75	25	n.d.	n.d.	17	12	50	25	37	63

n.d. = 現像不可能

【 0 0 5 0 】

【表 6】

10

20

30

40

表4B:

本発明の実施例番号	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
表2のオーバーコート層の番号	8	8	8	9	9	9	10	10	10	11	11	11	12	12	12
g/m <sup>2</sup>	0.5	2.5	5.0	0.5	2.5	5.0	0.5	2.5	5.0	0.5	2.5	5.0	0.5	2.5	5.0
%における感度 (新しい)	150	200	300	200	200	250	200	250	300	175	175	200	175	200	250
80°Cでの%における感度損失															
時における保存時間	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	25	25	25	25	25	33	12	12	25	6	12	12	12	25	25

【 0 0 5 1 】

粘度：

粘度はフローコーティングシステムにおけるコーティング性の評価のための尺度である。本発明のコーティング組成物の粘度は添加剤の作用により変更されてはならないか、あるいはわずかにしか変更されてはならない。表2のオーバーコート溶液2及び9番のポリエチレンイミン濃度を800%に増加させ、溶液を水を用いて3%に希釈した。Fa. S c h o t t G l a s w e r k e G m b H M a i n zからのU b b e l o h d e粘度計を

10

20

30

40

50



用いて粘度を測定した。基本の溶液のポリエチレンイミンの濃度は 1 0 0 % に等しい。

【 0 0 5 2 】

【表 7】

表5:

実施例	比較				本発明			
番号	61	62	63	64	65	66	67	68
表2のオーバーコートの番号	2	2	2	2	9	9	9	9
%におけるポリエチレンイミン	100	200	400	800	100	200	400	800
mm <sup>2</sup> /秒における粘度	3.70	4.09	4.45	4.91	3.11	3.09	3.40	3.40

10

【 0 0 5 3 】

(大気)酸素

水性の系中に溶解される空気はコーティングプロセスの間に重度の妨害及びコーティング欠陥に導き得る。酸素濃度の測定は空気濃度の評価を可能にする。ポリエチレンイミンを用いて、及び用いずに ( 9 ) 調製された溶液 9 を、ある温度分布で比較した。測定は測定装置 ECM Multi 及び Fa. Dr. Bruno Lange GmbH, Duesseldorf からの酸素プローブを用いて行われた。

20

【 0 0 5 4 】

【表 8】

表6:

実施例	比較				本発明			
番号	69				70			
表2のオーバーコートの番号	9,しかし ポリエチレンイミンなし				9			
°Cにおける温度	26	28	30	32	26	28	30	32
mg/lにおける酸素濃度	7.1	7.6	7.4	6.9	6.1	6.5	6.3	6.3

30

40

【 0 0 5 5 】

発泡 :

オーバーコート溶液の発泡挙動は、溶液中における気泡の安定性及びその脱泡挙動に関する知識を与える。急速な脱泡及び限られた発泡は望ましい性質である。そのオーバーコートを濯ぎ落とさねばならない印刷版の処理のためにも、発泡性が弱い溶液が好ましく、それはオーバーフローする泡が処理装置において操作的な欠陥を引き起こし得るからである。それぞれ 2 0 m l のオーバーコート溶液の試料を、ストッパーが備えられた 1 0 0 - m l の測定グラス ( measuring glass ) 中で 2 5 において 5 回攪拌し、泡の高さを m l 目盛りから読み取った。

【 0 0 5 6 】

50

【表 9】

表7A:

比較実施例番号	71	72	73	74	75	76	77
表2に従うオーバーコート	1	2	2	2	2	4	5
%におけるホリフェンミン	100	100	200	400	800	100	100
0分後のmlにおける泡	28	28	29	29	26	36	35
2分後のmlにおける泡	23	26	27	27	25	34	31

10

【0057】

【表 10】

表7B:

本発明の実施例番号	78	79	80	81	82	83	84	85
表2に従うオーバーコート	6	7	9	9	9	9	10	12
%におけるホリフェンミン	100	100	100	200	400	800	100	100
0分後のmlにおける泡	26	20	20	20	19	18	10	18
2分後のmlにおける泡	23	19	18	18	19	18	7	16

20

30

【0058】

現像液消耗試験:

実施例の溶液がコーティングされたオフセット印刷版を現像試験に供した。コーティング溶液に由来する現像液 - 不溶性残留物が集合してより大きな粒子になり、ブラシ及びローラーにより版上に逆転移されたら（再付着）、用いられた現像液が消耗されたとみなした。現像試験のために、同じ感度を有するが、そのオーバーコート層の配合及びオーバーコートコーティング重量に関して互いに異なるオフセット印刷版を選んだ。脱泡剤、<sup>R</sup>Ozaso1 RC31 (Agfa - Gevaert) を用いることにより泡の形成を抑制した。脱泡剤の量は同時に、オーバーコートが負荷された現像液の発泡の傾向に関する尺度である。

40

【0059】

以下の組成を有する現像液を用いた:

1. 0 wt のクエン酸三ナトリウム  $\times 2 H_2O$ 

50

2 . 0 w t の 1 - アミノ - プロパノール - 2  
 1 . 4 w t のベンジルアルコール  
 1 . 5 w t のクメンスルホン酸ナトリウム  
 0 . 0 4 w t のメタケイ酸ナトリウム  $\times 5 \text{ H}_2\text{O}$   
 0 . 0 2 w t の脂肪族アルコールポリグリコールエーテル  
 0 . 0 3 w t のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム  
 9 4 . 0 4 w t の水

印刷版の処理は Glunz and Jensen からの VSO 85 プロセッサで行った。このプロセッサに現像液を加え、印刷版の表面上にノズルを用いてポンプ供給し、振動ブラシにより分配した。印刷版の可溶性領域をこすり出した。それぞれの場合に  $20 \text{ m}^2$  の未露出印刷版材料の後、露出された版を処理して現像プロセスの再現性を調べた。  $30 \text{ ml} / \text{m}^2$  の速度で現像液を補充した。

【 0 0 6 0 】

【表 1 1】

表8:

現像液消費までに処理された印刷版の $\text{m}^2$									
実施例番号	86	87	88	89	90	91	92	93	94
層 $2.1 \text{ g}/\text{m}^2$	A	A	A	B	B	B	C	C	C
オーバーコート番号	4	9	10	4	9	10	4	9	10
$\text{g}/\text{m}^2$ における オーバーコート	5.0	0.5	0.5	5.0	0.5	0.5	5.0	0.5	0.5
消費までの $\text{m}^2$	55	140	150	75	170	185	90	230	240
mL における脱泡剤	65	30	0	85	35	5	80	30	10

【 0 0 6 1 】

オーバーコート濃厚液：

オーバーコート濃厚液の調製はコーティングの調製に多数の利点を与える。濃縮の程度に依存して、50% より多くの作業時間、エネルギー及び冷却水を節約することができる。静電的混合装置 (static mixing devices) を用いるコーティング装置における「その場」希釈は、コーティング前の濃厚液の大容量予備 - 希釈を避けることさえ可能にする。比較のオーバーコートの場合を除いて、オーバーコート濃厚液を 30 で保存した。コーティング前に表 2 に従う濃厚液 6 及び 7 を希釈した。

【 0 0 6 2 】

【表 1 2】

表9:

オパコート濃厚液の保存									
実施例番号	95	96	97	98	99	100	101	102	103
オパコート番号	2	2	2	6	6	6	7	7	7
日における30℃での保存	0	14	84	0	14	84	0	14	84
濃厚液, 水を用いる希釈なし		+	+		+	+		+	+
層2.1 g/m <sup>2</sup>	C	C	C	C	C	C	C	C	C
%における感度	100	75	38	110	95	75	105	110	105

---

フロントページの続き

(72)発明者 マリオ・ボックスホルン

ドイツ・デー - 5 5 1 2 7 マインツ・アムアルテンベーク 2 1

審査官 石附 直弥

(56)参考文献 特開昭 6 2 - 0 7 9 4 4 0 ( J P , A )

特開平 0 4 - 3 5 9 2 5 6 ( J P , A )

特開 2 0 0 1 - 0 2 2 0 7 9 ( J P , A )

特開 2 0 0 1 - 0 2 2 0 7 8 ( J P , A )

特開平 0 1 - 1 5 4 1 3 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/00-7/18