

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5238292号
(P5238292)

(45) 発行日 平成25年7月17日(2013.7.17)

(24) 登録日 平成25年4月5日(2013.4.5)

(51) Int. Cl.		F I	
G03F	7/11	(2006.01)	G03F 7/11 503
G03F	7/00	(2006.01)	G03F 7/00 503
G03F	7/038	(2006.01)	G03F 7/038 501
B41N	1/14	(2006.01)	B41N 1/14

請求項の数 3 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2008-48927 (P2008-48927)	(73) 特許権者	000005980
(22) 出願日	平成20年2月29日 (2008.2.29)		三菱製紙株式会社
(65) 公開番号	特開2008-265297 (P2008-265297A)		東京都墨田区両国二丁目10番14号
(43) 公開日	平成20年11月6日 (2008.11.6)	(72) 発明者	古川 彰
審査請求日	平成22年10月22日 (2010.10.22)		東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2007-77357 (P2007-77357)	審査官	倉持 俊輔
(32) 優先日	平成19年3月23日 (2007.3.23)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水現像可能な感光性平版印刷版材料

(57) 【特許請求の範囲】

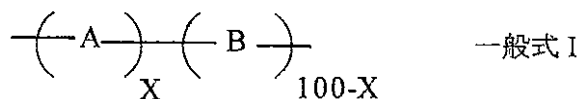
【請求項1】

支持体上に、水溶性ポリマーと該水溶性ポリマーを架橋する架橋剤とコロイダルシリカを含有し、該水溶性ポリマーとコロイダルシリカを質量比で1:1~1:3の範囲で含んでなる親水性層を設け、さらにその上に、スルホン酸基を側鎖に有し、ビニル基が結合したフェニル基をヘテロ環を介して側鎖に有する重合体、光重合開始剤および光重合開始剤を増感する化合物を含んでなる光硬化性感光層を有する積層構造からなることを特徴とする水現像可能な感光性平版印刷版材料。

【請求項2】

該水溶性ポリマーが下記一般式Iで示されるポリマーである請求項1に記載の水現像可能な感光性平版印刷版材料。

【化1】



(上式に於いて、Xは共重合体組成中に占める繰り返し単位の質量%を表し、1から40までの任意の数値を表す。繰り返し単位Aは反応性基としてカルボキシル基、アミノ基、水酸基、アセトアセトキシ基から選ばれる基を有する繰り返し単位を表す。繰り返し単位Bは共重合体を水溶性にするために必要な親水性基を有する繰り返し単位である。)

【請求項3】

該架橋剤が水溶性エポキシ化合物である請求項1または2に記載の水現像可能な感光性平版印刷版材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は水により現像が可能な感光性平版印刷版材料に関し、特にコンピューター・トゥー・プレート（CTP）方式により画像形成が可能な感光性平版印刷版材料に関する。更に詳しくは、830nmもしくは405nm付近の波長に発光する半導体レーザー等の光源を利用する走査露光装置を用いて水現像により画像形成可能な感光性平版印刷版材料に関する。また、印刷機上で湿し水により機上現像が可能である感光性平版印刷版材料に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、コンピューター上で作製したデジタルデータをもとにフィルム上に出力せずに直接印刷版上に出力するコンピュータートゥープレート（CTP）技術が開発され、出力機として種々のレーザーを搭載した各種プレートセッターとこれらに適合する感光性平版印刷版の開発が盛んに行われている。CTP方式の普及と共にクローズアップされてきた重要な問題点或いは要望として、現像処理に関わる諸点が挙げられる。通常方式のCTPでは、印刷版材料をレーザー画像露光した後、アルカリ性現像液により非画像部を溶出し、水洗およびガム引き工程を経て印刷に供される。CTP方式は露光に関しては完全にデジタル方式であり、印刷データは印刷版材料表面に正確に記録されるが、現像処理はアナログ的に作用し、結果として得られる平版印刷版材料の特性が必ずしも一義的に決定されず、製版工程の種々の変動要因により著しく左右されることがある。例えば、現像処理液のpH変動や現像液中の感光層成分の蓄積による現像性の低下等による処理条件の変動により網点面積率や線幅が変動し、更には印刷時の地汚れや耐刷不良を引き起こすこともある。こうした現像処理に関わるアナログ的な変動因子を回避し、如何に安定して製版物を作製するかが大きな問題である。更には、処理液に関わるコストダウン要望および近年の環境負荷低減の要請からアルカリ現像廃液の問題もクローズアップされてきており、こうした現像工程を不要にするいわゆるプロセスレス印刷版への期待がますます高まってきている。

20

30

【0003】

近年、プロセスレス印刷版として、印刷機上で現像を行う機上現像方式の印刷版と、厳密な意味ではプロセスレスとは言いがたいが、水により現像を行うケミカルフリーの印刷版が検討され、一部市場に出て実用化されている。機上現像方式は印刷機上で湿し水とインキの供給により感光層の除去を行うもので、湿し水は感光層を膨潤させインキによる除去を容易にするものである。水現像タイプは、感光層を水により除去するもので、印刷に先立って水洗工程により版面の画像を確認しやすいため好ましい。後者は、湿し水によっても容易に感光層が除去できるため、水現像を経ず機上現像方式として利用することも可能である。

40

【0004】

現在までのところ、プロセスレス印刷版としては、インクジェット方式或いは熱転写方式を利用するもの、およびレーザー光を利用する方式として、アブレーション方式を利用するもの、熱融着タイプのもの、マイクロカプセル型のもの、および剥離タイプのものが知られている。インクジェット方式或いは熱転写方式を利用する例としては、特開2004-167973号公報および特開平9-99662号公報等に記載される系が挙げられる。これらは、下記に述べるレーザー光を利用する方式に比べて画質的に劣る問題がある。レーザー光を利用する方式として、アブレーション方式に関しては、例えば、特開平8-507727号公報、特開平6-186750号公報、特開平6-199064号公報、特開平7-314934号公報、特開平10-58636号公報、特開平10-244

50

773号公報等に記載されているものが挙げられる。アブレーション方式の問題点は、アブレーションにより発生するカスによる光学系の汚染や、アブレーションカスを除去するためのクリーニング機構を特別に装置に設ける必要性があり、汎用性に欠ける問題、更には、低感度であり、露光に時間がかかるため生産性に劣ることなどが挙げられる。熱融着タイプは、例えば、特許2938397号公報、特開2001-88458号公報、特開2001-39047号公報、特開2004-50616号公報および特開2004-237592号公報などに記載される熱により熱融着性微粒子を融着させる方式を利用するものが挙げられるが、問題点として、低感度であることおよび支持体との接着に劣り、耐刷性において問題が発生することなどが挙げられる。マイクロカプセル型に関しては、特開2002-29162号公報、特開2002-46361号公報、特開2002-137562号公報、特開2004-66482号公報等に見られるような、マイクロカプセル
10
或いは微粒子に光重合性機能を付与した素材を使用し、光重合によりこれらを硬化させるタイプのものである。高感度光重合系を利用するため、感度に関しては良好であるが、機上現像に際して湿し水を版面全体に行き渡らせた後にインキをつけ、感光層を除去することが必要である。しかしながら、種々の印刷機の給湿機構において必ずしも感光層の除去が簡便に行われるわけではなく、印刷機の種類によっては感光層の除去が困難で地汚れが発生し問題になる場合があった。

【0005】

剥離タイプに属する系としては、例えば特開平7-191457号公報、特開平7-325394号公報、特開平10-3166号公報等に記載されるように、親水性層の上に
20
光重合性感光層を設け、露光後に受容体シートを密着させて未露光部を受容体シート上に転写させることで親水性層の上に硬化した感光層からなる画像を形成する方法などが挙げられる。この方式では、微細なシャドー部網点部分などの除去が困難であると考えられ、また親水性層上の感光層の除去が不十分になり地汚れが発生しやすいことが欠点としてあげられる。

【0006】

上記のようなレーザー光を利用するプロセスレス印刷版は画像形成に関し一般に高エネルギーを必要とするため、露光用光源としては近赤外半導体レーザーを使用する。また、支持体としてアルミニウム板を使用するものが大部分である。これに対して、フィルム支持体上に親水性層を形成し、この上に熱融解性微粒子(ワックス等)層を設けたプロセス
30
レス印刷版が、例えば特開2004-50616号公報および特開2004-237592号公報(特許文献1)などに記載されている。印刷材料としてフィルムを使用することで版材がロール状に収納されるため露光装置が小型でコンパクトに構成され、版材の取り扱い性やコストが大幅に改善される利点を有している。しかしながら、品質性能面では種々問題があり、これら公開特許公報によると、親水性層はコロイダルシリカやモンモリロナイトなどの親水性微粒子から構成され、画像は熱融着したワックスであるため、ワックスと親水性層の界面の接着性が十分でないため耐刷性に劣る問題と比較的低感度である問題があった。

【0007】

更に、特開2004-167973号公報(特許文献2)および特開平9-99662号公報(特許文献3)等に記載されるシリカを主たる構成成分とする多孔質層を親水性層として用いる場合、シリカ粒子間隙に印刷時のインキが埋没することで地汚れが発生したり、或いは材料を長期間保存した後に使用しようとした場合に、画像形成層が同様に粒子間隙に埋没或いは吸着することで残膜の発生を引き起こし、結果として地汚れの発生に繋がることもあり問題であった。
40

【0008】

特開2000-158839号公報(特許文献4)には、ポリアクリル酸等のカルボキシル基を有する水溶性ポリマーとコロイダルシリカを特定の比率で含む親水性層をフィルム支持体上に形成し、インキ脱離性の良好な結果を示している。しかしながら、ポリアクリル酸などの水溶性ポリマーは印刷中に徐々に給湿液中に溶解し、親水性層が膨潤するこ
50

とで印刷条件によっては親水性層が剥離したり、画像部が剥離するなどの問題があった。更に、PS版の印刷性能と比較した場合、明らかに保水性に劣るものであった。

【0009】

上記の近赤外半導体レーザーを利用したCTP方式印刷版と並んで、400～430nmの波長域に発光する青紫色半導体レーザーを利用したCTP方式印刷版も好ましく利用されている。例えば、InGaN系の材料を用い、400～430nmの波長域で連続発振可能な青紫色半導体レーザーが実用化されている。こうした青紫色半導体レーザーを用いた走査露光システムは、半導体レーザーが構造上安価に製造できるため、十分な出力を有しながら、経済的かつ生産性の高いCTPシステムを構築できるといった長所を有する。更に、従来のFD-YAGやArレーザーを使用するシステムと比較して、より明るいセーフライト下(500nm以下の光をカットした黄色灯下)での作業が可能な感光材料が使用できるという長所を有する。こうした特に青紫色半導体レーザーを光源として用いる光重合性組成物には高感度である光重合開始剤(系)が用いられる。先行技術として、例えばチタノセンを光重合開始剤として利用する系として特開平8-272096号公報、特開平10-101719号公報、特開2000-147763号公報、特開2001-42524号公報、特開2002-278066号公報、特開2003-221517号公報、特開2005-241926号公報などが挙げられる。同様に、トリハロメチル置換トリアジン誘導体を用いた系としては、特昭61-9621号公報、特開2002-116540号公報等に記載される。ヘキサアリアルピイミダゾール系化合物を用いた系としては、特開2006-293024号公報等に記載される。更に、ホウ素塩化合物を利用する系として特開2001-290271号公報などが挙げられる。

【0010】

従来の上記のような光重合性組成物を利用した青紫色半導体レーザーを用いるCTPシステムに適用される感光性平版印刷版の例としては特開2004-125836号公報、特開2005-241926号公報、特開2005-309388号公報等に記載の系を挙げることができる。これらの例はいずれもアルカリ性現像液を使用して印刷版を形成する方式であり、青紫色半導体レーザーを利用したプロセスレスもしくはケミカルフリーの印刷版を与えるものではないため、これらの実現が期待されるのが現状である。

【0011】

特開2003-215801号公報(特許文献5)には、水現像可能な感光性組成物として、側鎖にフェニル基を介してビニル基が結合したカチオン性もしくはアニオン性の水溶性ポリマーを用いる系が開示されており、更にこれを親水性表面を有する基板上に形成することで水現像可能な印刷版が作製できることを開示している。この場合、親水性表面を有する基板として、シリケート処理されたアルミニウム板や親水性下引き層を設けたフィルム支持体が例示されているが、いずれの組み合わせにおいても種々の印刷条件に於いて地汚れ防止と耐刷性の両方の性質を同時に満足させることが困難であり、更なる最適化のための素材検討および構成に関する検討が必要であった。本発明は、特許文献5に基づいて、更なる検討を実施し、地汚れ防止と耐刷性の両立を達成するための最適な系を見出すことを目的とするものである。

【特許文献1】特開2004-237592号公報

【特許文献2】特開2004-167973号公報

【特許文献3】特開平9-99662号公報

【特許文献4】特開2000-158839号公報

【特許文献5】特開2003-215801号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、CTP方式に利用できる高感度な感光性平版印刷版でありかつ印刷機上で現像が可能であり、または/および水により現像が可能な、印刷性に優れた感光性平版印刷版材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の上記目的は、支持体上に、水溶性ポリマーと該水溶性ポリマーを架橋する架橋剤とコロイダルシリカを含有し、該水溶性ポリマーとコロイダルシリカを質量比で1：1～1：3の範囲で含んでなる親水性層を設け、更にその上に、スルホン酸基を側鎖に有し、ビニル基が結合したフェニル基をヘテロ環を介して側鎖に有する重合体、光重合開始剤および光重合開始剤を増感する化合物を含んでなる光硬化性感光層を有する積層構造からなることを特徴とする水現像可能な感光性平版印刷版材料を用いることで達成される。

【発明の効果】

【0014】

本発明により、水による現像が可能な、或いは印刷機上で現像可能な感光性平版印刷版が与えられ、更に地汚れの発生がなく、耐刷性に優れた感光性平版印刷版が与えられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明に関わる印刷版は支持体上に水溶性ポリマーと該水溶性ポリマーを架橋する架橋剤とコロイダルシリカを含有し、該水溶性ポリマーとコロイダルシリカを質量比で1：1～1：3の範囲で含んでなる親水性層を設け、更にその上に、スルホン酸基を側鎖に有し、ビニル基が結合したフェニル基をヘテロ環を介して側鎖に有する重合体、光重合開始剤およびそれを増感する化合物を含んでなる光硬化性感光層を有する積層構造からなることを特徴とする。支持体としては、後述するように従来から用いられるフィルムおよびアルミニウム支持体が好ましく用いられる。

【0016】

本発明で用いられる親水性層について説明する。本発明の親水性層が含有するコロイダルシリカとは、光散乱方式粒度分布計で計測される平均粒子径が好ましくは5～200nmである球状、針状、不定形或いは、球状粒子が連なってできるネックレス状などの種々の形状、粒子径のシリカ粒子であり、水中に安定的に分散したシリカゾルが好ましく用いられる。こうした素材は、例えば日産化学工業(株)からスノーテックスの商品名で各種のコロイダルシリカが提供されており、球状のシリカゾルとしてスノーテックスXS(粒子径4～6nm)、スノーテックスS(粒子径8～11nm)、スノーテックス20(粒子径10～20nm)、スノーテックスXL(粒子径40～60nm)、スノーテックスYL(粒子径50～80nm)、スノーテックスZL(粒子径70～100nm)、スノーテックスMP-2040(粒子径200nm)および表面のナトリウム塩を除去した酸性タイプのシリカゾルとしてスノーテックスOX S、OS等が好ましく使用できる。針状或いは不定形のシリカゾルとして、例えばスノーテックスUP、OUPや触媒化成工業(株)から出されているファインカタロイドF-120等が挙げられる。ネックレス状のシリカゾルとして、スノーテックスPS-S(粒子径80～120nm)、PS-M(粒子径80～150nm)およびこれらの酸性タイプであるPS-SOおよびPS-MO等が挙げられる。これらの内でも特にネックレス状シリカゾルが好ましく、後述する感光層との接着性が良好で耐刷性が向上し、かつ地汚れの発生を防止する効果があり極めて好ましく使用することができる。

【0017】

親水性層に含まれるこうしたコロイダルシリカは、各々の種類のコロイダルシリカを単独で使用しても良いが、異なる種類のコロイダルシリカを種々の割合で混合して用いても良い。特に、上記のネックレス状シリカやこれと組み合わせて種々の粒子径の球状コロイダルシリカを使用することで、親水性層の塗膜強度を高め、印刷条件において非画像部の地汚れを防止するために効果的であり好ましい系が得られる。

【0018】

親水性層の乾燥固形分塗布量に関しては好ましい範囲が存在し、支持体上に乾燥質量で1平方メートルあたり0.5gから20gの範囲で形成することが好ましく、この範囲より少ない場合には印刷時に地汚れが発生しやすくなり、また1平方メートルあたり20g

10

20

30

40

50

を超えて塗設した場合には、塗膜にひび割れが発生しやすくなる場合がある。最も好ましい範囲は1平方メートルあたり1gから10gの範囲である。親水性層は公知の種々の塗布方式を用いて支持体上に塗布、乾燥される。

【0019】

親水性層には上記のコロイダルシリカ以外に他の無機微粒子を添加することも好ましく行われる。粒子径が μm サイズの多孔質シリカ微粒子として例えば、富士シリシア化学(株)から得られる各種グレードのサイリシアの添加により親水性の向上や親水性層のブロッキング防止などの好ましい効果が得られる。或いは、ゼオライトとして知られる結晶性アルミノケイ酸塩、層状粘土鉱物微粒子としてスメクタイト(モンモリロナイト等)やタルク等を添加することによっても同様な好ましい効果が得られる。これらの多孔質シリカ微粒子やゼオライト或いは層状粘土鉱物微粒子を添加して用いる場合には、コロイダルシリカとの好ましい比率が存在し、コロイダルシリカ100質量部に対し1から10質量部である。これ未満の添加量では効果が認めがたく、また10質量部を超えて添加した場合には、塗膜の平滑性が損なわれて画質が低下するため好ましくない場合がある。

【0020】

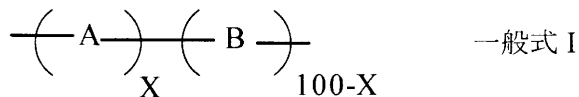
本発明に於いては、親水性層には、水溶性ポリマーと架橋剤を含むことが必要である。水溶性ポリマーとしては、上記の種々のコロイダルシリカと混合した際に、コロイダルシリカの凝集を引き起こさず、均一な分散状態を保つ系を形成するものが好ましく、更には、塗膜を形成した際にも、コロイダルシリカと該水溶性ポリマーが相分離を起こさず、均一な皮膜を形成し、多孔質構造を生起しない系を形成するものが最も好ましい。このことを実現するためには、コロイダルシリカと該水溶性ポリマーのみからなる塗布物は外観上透明もしくはやや白濁した半透明であることが好ましく、相分離して白濁した不透明な親水性層は本発明に於いては好ましくない。更に、表面形状に於いても均一であることが好ましく、粗面化を引き起こすようなコロイダルシリカと水溶性ポリマーの組み合わせは好ましくない。水溶性ポリマーはコロイダルシリカによる多孔質構造の形成を防止し、粒子間隙を埋めることで印刷中のインキの進入を防止する働きを示すことが本質的に重要で、こうした機能を有する限りは任意の水溶性ポリマーを使用することができる。

【0021】

本発明に於いて使用できる水溶性ポリマーの例としては、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、変性澱粉、変性セルロース等を用いることができる。更には、最も好ましい水溶性ポリマーとしては、下記一般式Iで示されるポリマーが挙げられる。

【0022】

【化1】



【0023】

上式に於いて、Xは共重合体組成中に占める繰り返し単位の質量%を表し、1から40までの任意の数値を表す。繰り返し単位Aは反応性基としてカルボキシル基、アミノ基、水酸基、アセトアセトキシ基から選ばれる基を有する繰り返し単位を表す。繰り返し単位Bは共重合体を水溶性にするために必要な親水性基を有する繰り返し単位を表す。

【0024】

上記一般式Iで示される水溶性ポリマーは後述する架橋剤との間で効率的に架橋反応が進行するための反応性基を分子内に含むことが重要である。こうした反応性基として特に好ましい例は、カルボキシル基、アミノ基、水酸基、アセトアセトキシ基が挙げられる。これらの反応性基を分子内に有する水溶性ポリマーを得るには、反応性基を有する各種モノマーを共重合する形で組み込むことが好ましく行われる。前記一般式Iで示す繰り返し

単位Aに対応するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、2-カルボキシエチルアクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、桂皮酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、4-カルボキシスチレン、アクリルアミド-N-グリコール酸等のカルボキシル基含有モノマーおよびこれらの塩、アリルアミン、ジアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジエチルアミノエチルアクリレート、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート、3-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、3-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、4-アミノスチレン、4-アミノメチルスチレン、N,N-ジメチル-N-(4-ビニルベンジル)アミン、N,N-ジエチル-N-(4-ビニルベンジル)アミン等のアミノ基含有モノマー、4-10
 ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール等の含窒素複素環含有モノマー、N-メチロールアクリルアミド、4-ヒドロキシフェニルアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリセロールモノメタクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類およびアセトアセトキシエチルメタクリレート等が挙げられるが、これらの例に限定されるものではない。

【0025】

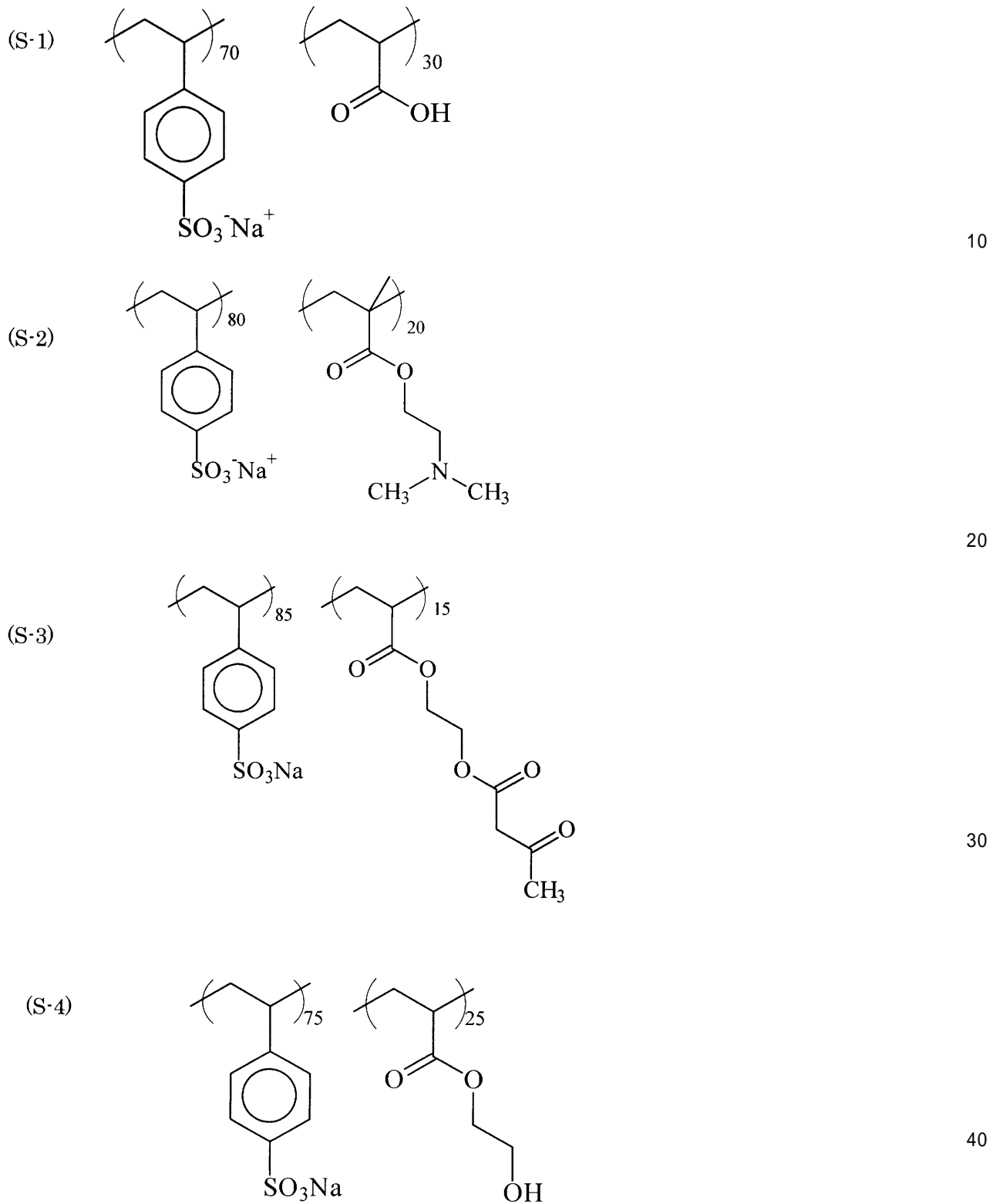
上記一般式Iにおいて、繰り返し単位Aの共重合体中に於ける割合であるXは1から40までの範囲にあることが好ましく、この範囲未満では架橋反応が進行しても耐水性が発揮できず、この範囲を超えれば、下記の水溶性を付与するための繰り返し単位Bの導入による効果が薄れ、親水性層の水に対する親和性が低下する場合がある。20

【0026】

更に、一般式Iにおける繰り返し単位Bを与えるためのモノマーとしては、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-スルホエチルメタクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホ基含有モノマーおよびこれらの塩、ビニルホスホン酸等のリン酸基含有モノマーおよびこれらの塩、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド、アクリル酸2-(トリメチルアンモニウムクロライド)エチルエステル、メタクリル酸2-(トリメチルアンモニウムクロライド)エチルエステル、アクリル酸2-(トリエチルアンモニウムクロライド)エチルエステル、メタクリル酸2-(トリエチルアンモニウムクロライド)エチルエステル、(3-アクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロライド、N,N,N-トリメチル-N-(4-ビニルベンジル)アンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類、メタクリル酸メトキシジエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸ポリプロピレングリコールモノエステル等のアルキレンオキシ基含有(メタ)アクリレート類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これら水溶性モノマーは繰り返し単位Aを構成するために1種で用いても良いし、任意の2種類以上を用いても良い。本発明に於ける好ましい水溶性ポリマーの例を下記に示す。40

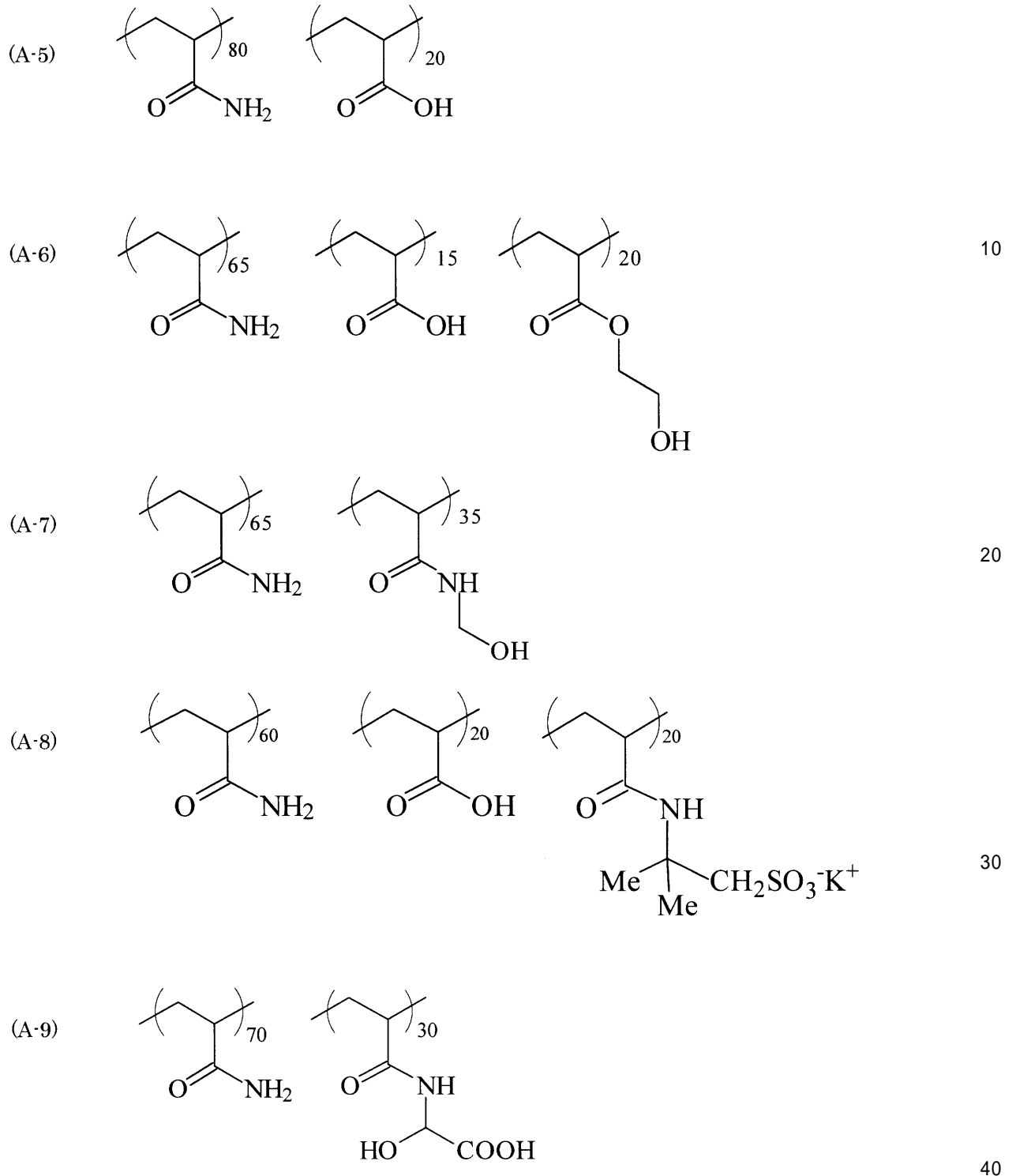
【0027】

【化 2】



【 0 0 2 8 】

【化3】



【0029】

こうした水溶性ポリマーを用いる場合には、コロイダルシリカとの好ましい比率が存在し、水溶性ポリマーとコロイダルシリカの質量比は1:1~1:3の範囲である。水溶性ポリマーがコロイダルシリカより1:1の比率を超えて親水性層に含まれる場合、後述する光硬化性感光層との接着性が低下し、印刷時に於いて耐刷性が低下する場合がある。また、水溶性ポリマーがコロイダルシリカとの比率で1:3より少ない場合には、光硬化性感光層との接着性は良好で耐刷性も十分であるが、コロイダルシリカ粒子間隙に感光層成分が吸着することで残膜が発生しやすくなり、地汚れが発生しやすくなる場合がある。また、印刷時に於いても印刷条件によっては地汚れが問題になることがある。水溶性ポリマ

ーは後述する架橋剤により架橋耐水化されていることが本発明の特徴であるが、仮に架橋剤を添加しない場合では、上記の範囲で該水溶性ポリマーを含んだ場合、親水性層の耐水性が劣り、印刷中に剥離する場合がある。耐水架橋された該水溶性ポリマーを上記の割合で含むことで初めて良好な地汚れ防止が達成されるものである。

【 0 0 3 0 】

本発明に関わる親水性層に添加し、上記水溶性ポリマーを架橋するための架橋剤としては、公知の種々の化合物が挙げられる。具体的にはエポキシ化合物、アジリジン化合物、オキサゾリン化合物、イソシアネート化合物およびその誘導体、ホルマリン等のアルデヒド化合物およびメチロール化合物、ヒドラジド化合物などが好ましい例として挙げられる。以下、こうした架橋剤の具体的な例を化学式を添えて説明する。これらの内で特にエポキシ化合物が好ましい例として挙げられる。

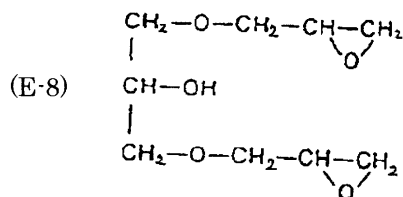
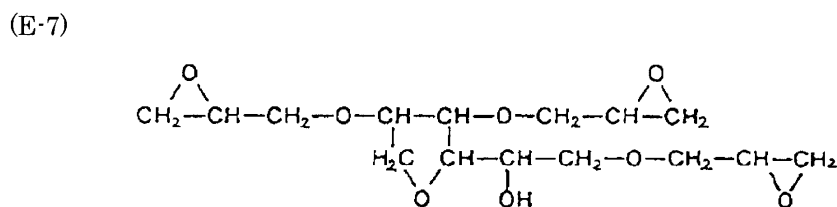
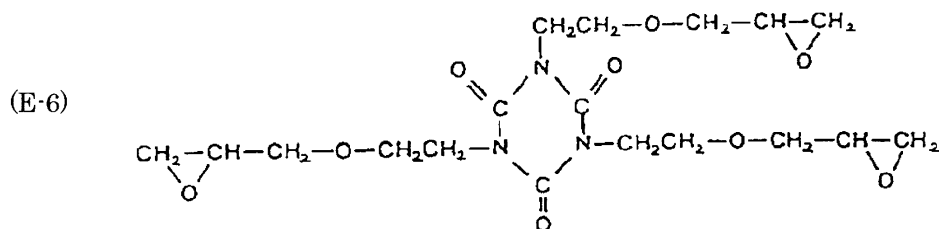
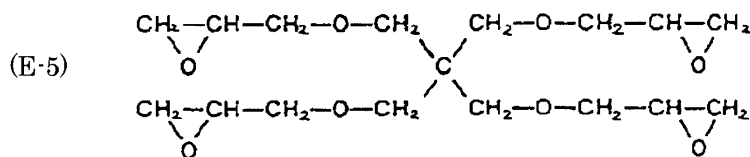
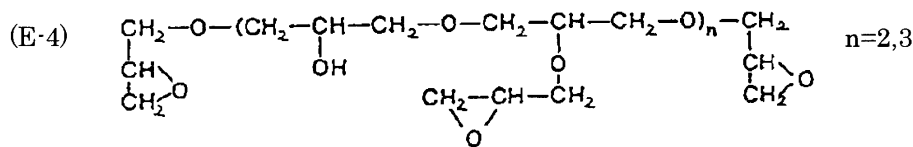
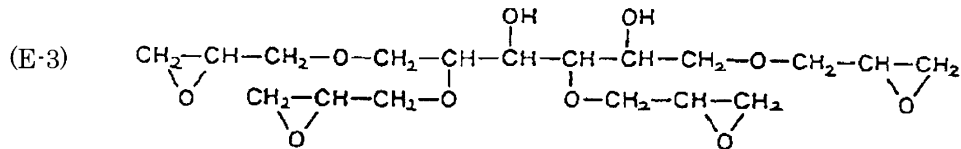
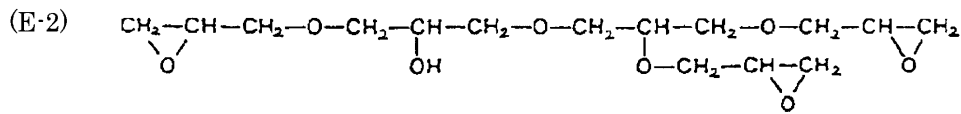
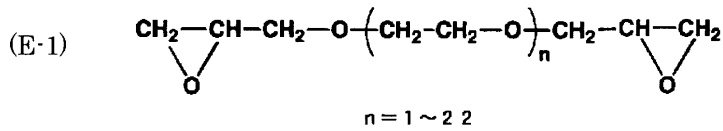
10

【 0 0 3 1 】

エポキシ化合物としては分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物で、水溶性であるものが好ましく使用される。こうしたエポキシ化合物は中性から弱酸性条件では水中でも比較的安定であり、親水性層を形成するための塗工液を作製した場合に、塗液寿命が長く連続した生産において極めて有利であり好ましい。好ましいエポキシ化合物の例を下記に示す。

【 0 0 3 2 】

【化4】



【0033】

上記のようなエポキシ化合物と該水溶性ポリマーとの間で効率的に架橋反応が進行するためには、該水溶性ポリマー中に含まれる反応性基としては、カルボキシル基やアミノ基が特に好ましい。

【0034】

アジリジン化合物として好ましい化合物の例を下記に示す。こうしたアジリジン化合物

10

20

30

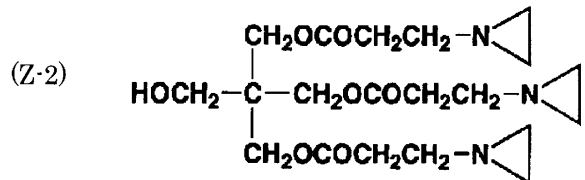
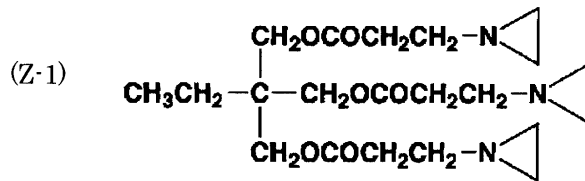
40

50

と該水溶性ポリマーとの間で効率的に架橋反応が進行するためには、該水溶性ポリマー中に含まれる反応性基としては、カルボキシル基が特に好ましい。

【 0 0 3 5 】

【化 5】

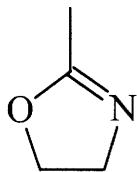


【 0 0 3 6 】

オキサゾリン化合物としては、置換基として下記一般式で示す基を分子内に 2 個以上含む化合物が好ましく、市販される各種化合物として例えば、(株)日本触媒からエポクロスの商品名で提供される各種グレードの化合物が好ましく使用される。こうしたオキサゾリン化合物と該水溶性ポリマーとの間で効率的に架橋反応が進行するためには、該水溶性ポリマー中に含まれる反応性基としては、カルボキシル基が特に好ましい。

【 0 0 3 7 】

【化 6】



【 0 0 3 8 】

イソシアネート化合物としては、水中で安定である化合物が好ましく、いわゆる自己乳化性イソシアネート化合物や、ブロックイソシアネート化合物が好ましく使用される。自己乳化性イソシアネート化合物としては、例えば、特公昭 55 - 7472 号公報 (米国特許第 3, 996, 154 号明細書)、特開平 5 - 222150 号公報 (米国特許第 5, 252, 696 号明細書)、特開平 9 - 71720 号公報、特開平 9 - 328654 号公報、特開平 10 - 60073 号公報等に記載されるような自己乳化性イソシアネートを指す。具体的には、例えば、脂肪族或いは脂環族ジイソシアネートから形成される環状三量体骨格のイソシアヌレート構造を分子内に有するポリイソシアネートや、ビュレット構造、ウレタン構造等を分子内に有するポリイソシアネートをベースポリイソシアネートとし、これに片末端エーテル化したポリエチレングリコール等をポリイソシアネート基の内一部のみに付加させて得られる構造のポリイソシアネート化合物が極めて好ましい例として挙げられる。こうした構造のイソシアネート化合物の合成法については上記の明細書中に記載されている。こうしたイソシアネート化合物の具体的な例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート等を出発原料とした環状三量体によるポリイソシアネートをベースポリイソシアネートとしたものが市販されており、例えば、旭化成工業株式会社からデュラネート WB 40 或いは WX 1741 等の名称で入手可能である。ブロックイソシアネート化合

10

20

30

40

50

物としては、例えば特開平4 - 184335号公報、特開平6 - 175252号公報等に見られるように、重亜硫酸塩、アルコール類、ラクタム類、オキシム類、活性メチレン類などでブロックされたブロックイソシアネートが好ましく用いられる。こうしたイソシアネート化合物と該水溶性ポリマーとの間で効率的に架橋反応が進行するためには、該水溶性ポリマー中に含まれる反応性基としては、水酸基やアミノ基が特に好ましい。

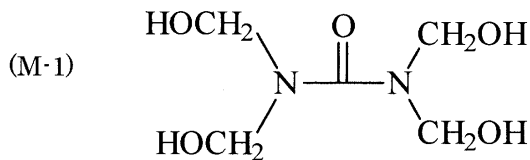
【0039】

ホルマリン等のアルデヒド化合物およびメチロール化合物の例としては、ホルマリン、グリオキザール、および下記に示すような種々のN - メチロール化合物を例示することができる。こうした化合物と該水溶性ポリマーとの間で効率的に架橋反応が進行するためには、該水溶性ポリマー中に含まれる反応性基としては、水酸基やアミノ基が特に好ましい

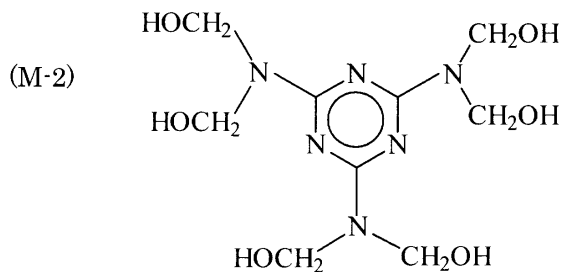
10

【0040】

【化7】



20



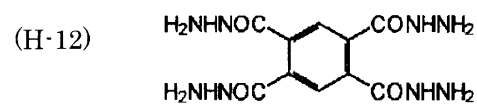
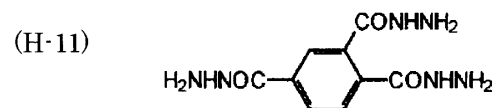
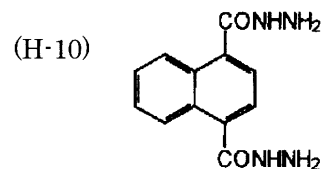
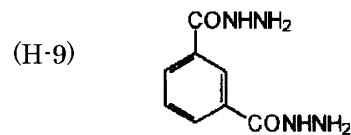
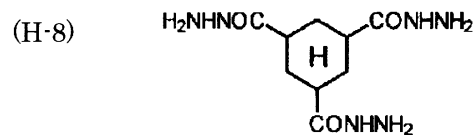
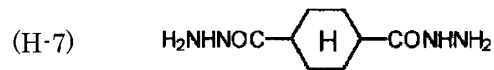
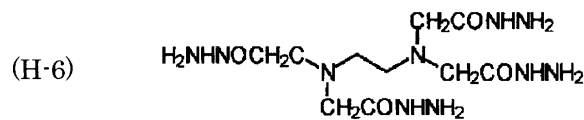
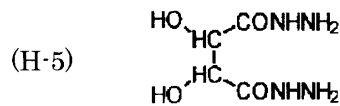
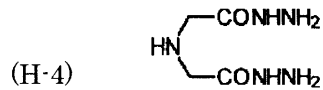
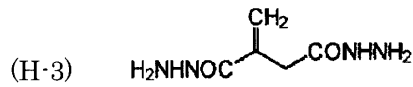
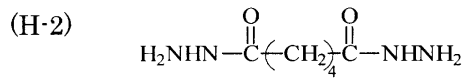
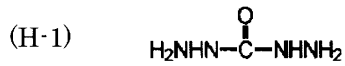
【0041】

ヒドラジド化合物として好ましく使用できる化合物の例を下記に示す。こうしたヒドラジド化合物と該水溶性ポリマーとの間で効率的に架橋反応が進行するためには、該水溶性ポリマー中に含まれる反応性基としては、アセトアセトキシ基のような活性メチレン基が特に好ましい。

30

【0042】

【化 8】



10

20

30

40

【 0 0 4 3 】

上記のような種々の架橋剤と該水溶性ポリマーとの比率に関しては好ましい範囲が存在する。該水溶性ポリマー 100 質量部に対して架橋剤は 1 ~ 40 質量部の範囲で用いることが好ましく、1 質量部未満では架橋耐水化が不十分であり、印刷中に親水性層の剥離が生じる場合がある。逆に 40 質量部を超えて用いた場合には、親水性層の水に対する親和性が低下し、地汚れの原因となることがある。

50

【 0 0 4 4 】

親水性層を形成する支持体としては各種プラスチックフィルムおよびアルミニウム板が挙げられる。プラスチックフィルム支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、硝酸セルロースなどが代表的に挙げられ、特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましく用いられる。これらのフィルムは親水性層を設ける前に、表面に親水化加工が施されていることが好ましく、こうした親水化加工としては、コロナ放電処理、火炎処理、プラズマ処理、紫外線照射処理等が挙げられる。更なる親水化加工として基材上に設ける親水性層との接着性を高めるため基材上に下引き層を設けても良い。下引き層としては、親水性樹脂を主成分とする層が有効である。親水性樹脂としては、ゼラチン、ゼラチン誘導体（例えば、フタル化ゼラチン）、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、キサンタン、カチオン性ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等の水溶性樹脂が好ましい。特に好ましくは、ゼラチン、ポリビニルアルコールが挙げられる。こうした下引き層を介してフィルム支持体と親水性層を形成することで、多部数にわたるロングラン印刷条件での耐刷性が向上するため好ましく利用される。

10

【 0 0 4 5 】

支持体としてアルミニウム板を使用する場合には、親水性層との接着性を良好にする目的で、粗面化処理され、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板が好ましく用いられる。更に、表面をシリケート処理したアルミニウム板も好ましく用いることができるが、印刷時に於ける親水性は本発明で得られる親水性層で発現されるため、アルミニウム表面の親水化処理としてのシリケート加工は特に必要としない。

20

【 0 0 4 6 】

先行する従来技術との比較において重要な点は、上記のような本発明で得られる親水性層を支持体上に形成することで、後述する光硬化性感光層との接着が極めて良好となり、結果として高い耐刷性を示すと共に、良好な保水性、即ち地汚れの発生防止がなされる点が挙げられる。例えば、特公昭49-2286号公報に記載のヒドロキシアルキル基を有する(メタ)アクリレート系ポリマーによる親水性樹脂層、特公昭56-2938号公報に記載の尿素樹脂と顔料から構成される親水性層、特開昭48-83902号公報に記載のアクリルアミド系ポリマーをアルデヒド類で硬化させて得られる親水性層、特開昭62-280766号公報に記載の水溶性メラミン樹脂、ポリビニルアルコール、水不溶性無機粉体を含有する組成物を硬化させて得られる親水性層、特開平8-184967号公報に記載の側鎖にアミノ基を有する繰り返し単位を含む水溶性ポリマーを硬化して得られる親水性層、特開平8-272087号公報に記載の親水性(共)重合体を含有し、加水分解されたテトラアルキルオルソシリケートで硬化された親水性層、特開平10-296895号公報に記載のオニウム基を有する親水性層、特開平11-311861号公報に記載のルイス塩基部分を有する架橋親水性ポリマーを多価金属イオンとの相互作用によって三次元架橋させて得られる親水性層、特開2000-122269号公報に記載の親水性樹脂および水分散性フィラーを含有する親水性層等を利用しようとした場合、後述する光硬化性感光層との接着性が十分でなく、本発明で見出されたコロイダルシリカを含む親水性層の存在で初めて十分な接着性が発現することを見出したものであり、後述する実施例の中でも具体的事例を示す。

30

40

【 0 0 4 7 】

特に前述の特許文献5(特開2003-215801号公報)においては、シリケート処理を施したアルミニウム支持体および水溶性ポリマーからなる親水性層を設けたフィルム支持体の両方において、本発明に係る光硬化性感光層を適用した場合に良好な印刷性が見出されていたが、印刷機上での停機後の地汚れ発生防止やインキ脱離性或いは長期

50

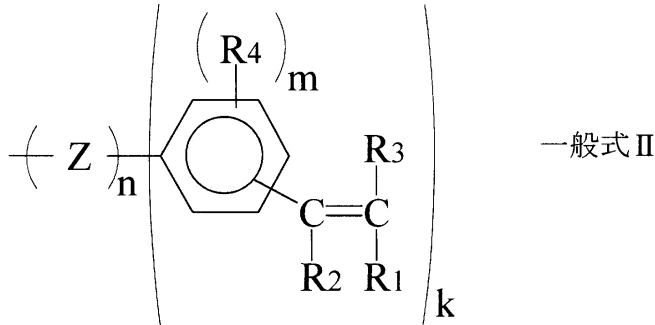
の置き版性など種々の条件での地汚れ防止と耐刷性を両立することは困難であった。本発明は以下に述べる特定の光硬化性感光層と、コロイダルシリカを含む親水性層との組み合わせに於いて初めて十分な印刷性能を発現することを見出した点に特徴がある。

【0048】

本発明に関わる光硬化性感光層にはスルホン酸基を側鎖に有し、ビニル基が結合したフェニル基をヘテロ環を含む連結基を介して側鎖に有する重合体を含む。ヘテロ環を含む連結基を介して重合体の側鎖に有するビニル基が結合したフェニル基とは、下記一般式IIで表される基を重合体の側鎖に有するものである。

【0049】

【化9】



10

20

【0050】

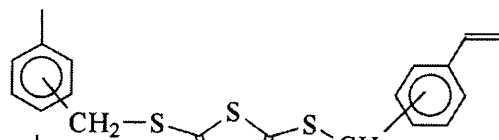
式中、Zはヘテロ環を有する連結基を表し、 R_1 、 R_2 、および R_3 は、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等であり、更にこれらの基は、アルキル基、アミノ基、アリール基、アルケニル基、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基等で置換されていても良い。 R_4 は水素原子と置換可能な基または原子を表す。 n は0または1を表し、 m は0~4の整数を表し、 k は1~4の整数を表す。上記ヘテロ環基としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、イソオキサゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズセレナゾール環、ベンゾチアジアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環等の含窒素複素環、フラン環、チオフェン環等が挙げられ、更にこれらの複素環には置換基が結合していても良い。一般式IIで表される基の例を以下に示すが、これらの例に限定されるものではない。

【0051】

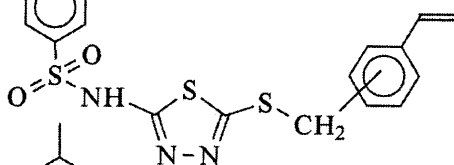
30

【化10】

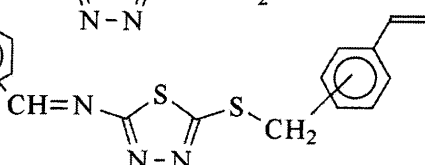
(K-1)



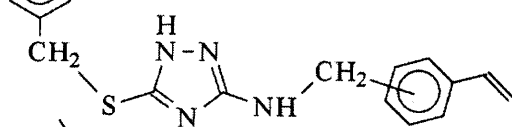
(K-2)



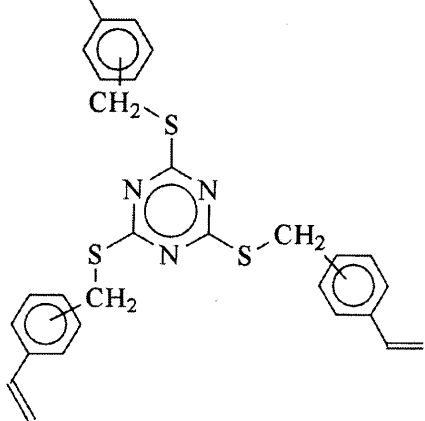
(K-3)



(K-4)



(K-5)



10

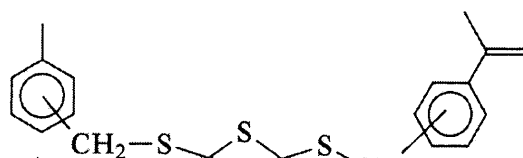
20

30

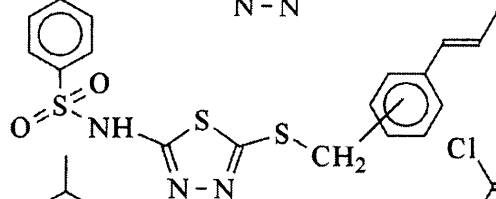
【0052】

【化11】

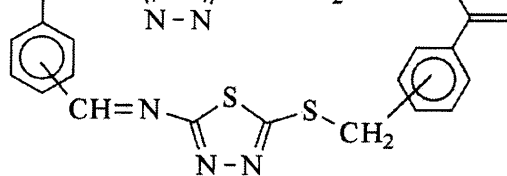
(K-6)



(K-7)



(K-8)



40

【0053】

上記一般式IIで表される基の中には好ましいものが存在する。即ち、 R_1 および R_2 が水

50

素原子でR₃が水素原子もしくは炭素数4以下の低級アルキル基（メチル基、エチル基等）であるものが好ましい。更に、連結基としてはチアジアゾール環を含む連結基が好ましく、kは1または2であるものが好ましい。

【0054】

該重合体組成中に同時に含まれるスルホン酸基とは下記一般式IIIに示すように連結基を介して主鎖にスルホン酸基が結合したものであり、スルホン酸基は任意の塩基により中和され、塩の形になっているものが好ましい。

【0055】

【化12】



10

【0056】

上記一般式IIIにおいて、連結基Lは主鎖とスルホン酸基を連結する任意の原子、基を表し、アルキレン基、アリーレン基などが好ましい。スルホン酸基と塩を形成する塩基B⁺としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの無機塩基や各種アミン類および水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、コリンなどの4級アンモニウム塩基などが好ましく用いられる。

【0057】

本発明において光硬化性感光層に含まれる該重合体は水現像が可能であるため水溶性であることが特徴である。該重合体組成中におけるスルホン酸基と、ヘテロ環を介してビニル基が結合したフェニル基の割合については好ましい範囲が存在する。スルホン酸基を有する繰り返し単位は重合体組成中に於いて40質量%から90質量%の範囲が好ましく、これ未満の場合には重合体が水に不溶となり、水現像或いは印刷機上での現像性が低下する場合がある。また、90質量%を超える場合には、十分な耐刷性が得られない場合がある。本発明に於いて、先に述べたコロイダルシリカを含む親水性層上に上記のような重合体を含む光硬化性感光層を設けることで、特異的に地汚れ防止と耐刷性の両立が可能となることを見出したことが特徴である。機構としては、特に重合体中のスルホン酸基とコロイダルシリカ表面のシラノール基（特にナトリウム塩）間のイオンの相互作用を考えているが定かではない。

20

【0058】

上記のスルホン酸基を中和するための塩基として更に好ましい塩基が存在する。それは、水酸基を有する3級アミンであり、具体的にはジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、トリエタノールアミン、n-ブチルジエタノールアミン、t-ブチルジエタノールアミンが更に好ましい例として挙げられる。これらの塩基を用いて該スルホン酸基を中和した重合体を用いることで、重合体の水現像性或いは機上現像性が極めて良好となり、地汚れの発生を防止する上で極めて好ましい。

30

【0059】

上記重合体の分子量に関しては好ましい範囲が存在し、重量平均分子量で5000から20万の範囲が好ましく、これ未満の分子量では耐刷性が不十分となる場合があり、また20万を超える分子量では塗布する際の塗液粘度が高くなりすぎ、均一な塗布が困難になる場合がある。最も好ましい分子量範囲は数万から10万の間である。

40

【0060】

上記重合体組成中には、目的に応じて上記のスルホン酸基およびビニル基を有する繰り返し単位以外にも種々の繰り返し単位を導入することができる。例えば、親水性モノマーとして、アクリル酸、メタクリル酸、2-カルボキシエチルアクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、桂皮酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、4-カルボキシスチレン、アクリルアミド-N-グリコール酸等のカルボキシル基含有モノマーおよびこれらの

50

塩、ビニルホスホン酸等のリン酸基含有モノマーおよびこれらの塩、アリルアミン、ジアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジエチルアミノエチルアクリレート、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート、3-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、3-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、4-アミノスチレン、4-アミノメチルスチレン、N,N-ジメチル-N-(4-ビニルベンジル)アミン、N,N-ジエチル-N-(4-ビニルベンジル)アミン等のアミノ基含有モノマーおよびこれらの4級アンモニウム塩、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール等の含窒素複素環含有モノマーおよびこれらの4級アンモニウム塩、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、4-ヒドロキシフェニルアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリセロールモノメタクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、メタクリル酸メトキシジエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸ポリプロピレングリコールモノエステル等のアルキレンオキシ基含有(メタ)アクリレート類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これら水溶性モノマーは1種で用いても良いし、任意の2種類以上を用いても良い。

10

20

【0061】

或いは、疎水性モノマーとして、スチレン、4-メチルスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-アセトキシスチレン、4-クロロメチルスチレン、4-メトキシスチレン等のスチレン誘導体、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルメタクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のアリール(メタ)アクリレート類またはアリールアルキル(メタ)アクリレート類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フェニルマレイミド、ヒドロキシフェニルマレイミド、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、その他、アクリロイルモルホリン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルアルコール、ビニルトリメトキシシラン、グリシジルメタクリレート等各種モノマーを挙げることができる。これらの任意の組み合わせで構成される、該スルホン酸基とビニル基を同時に繰り返し単位に含む共重合体を本発明における重合体として使用することができる。こうした該スルホン酸基とビニル基以外の繰り返し単位を該重合体に含む場合、該重合体中に於ける割合は全体の50質量%以下に留めることが好ましく、これを超える割合で導入した場合には本発明の目的とする地汚れ防止と耐刷性の両立に支障を来す場合があり好ましくない。

30

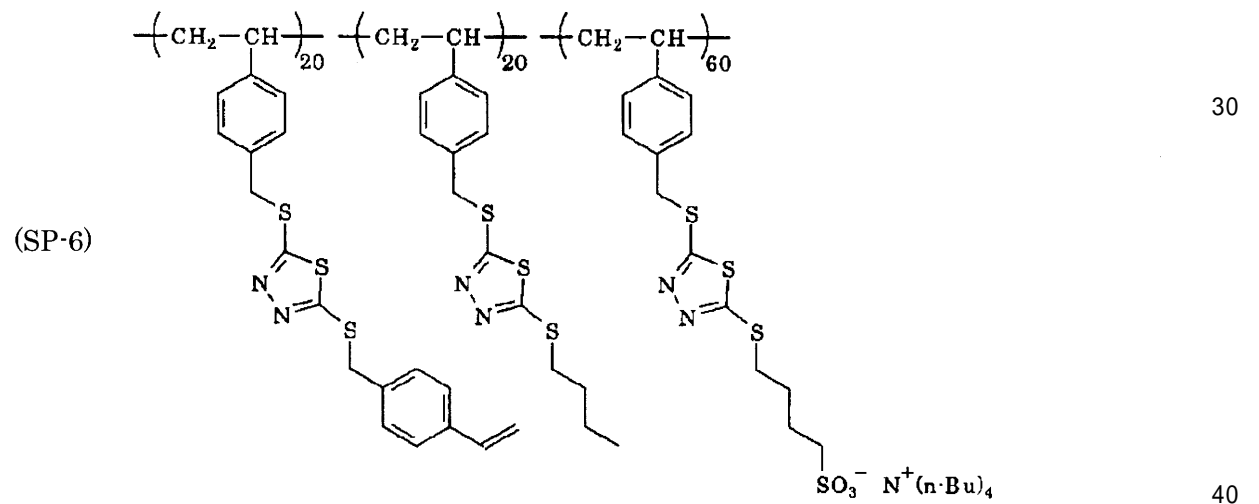
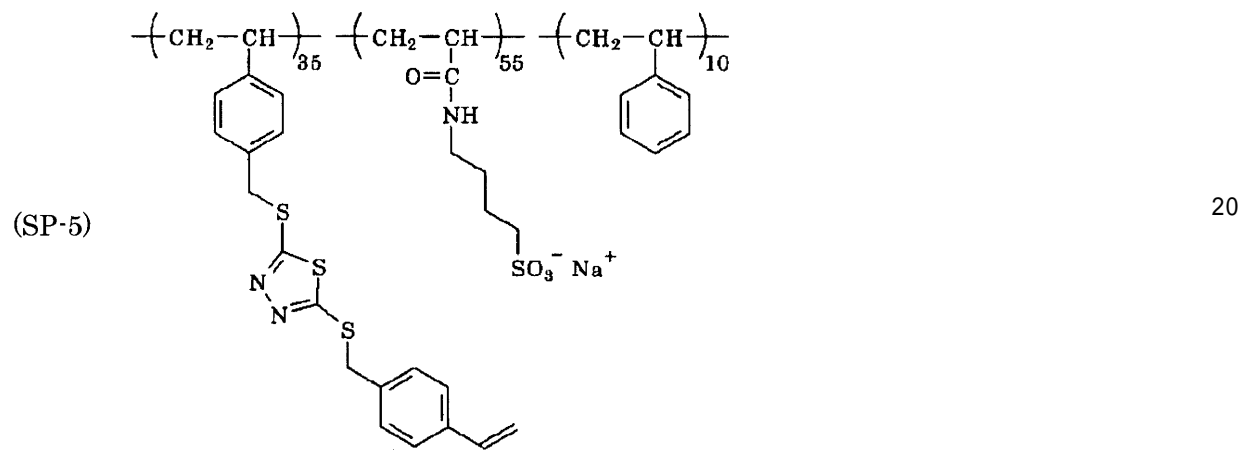
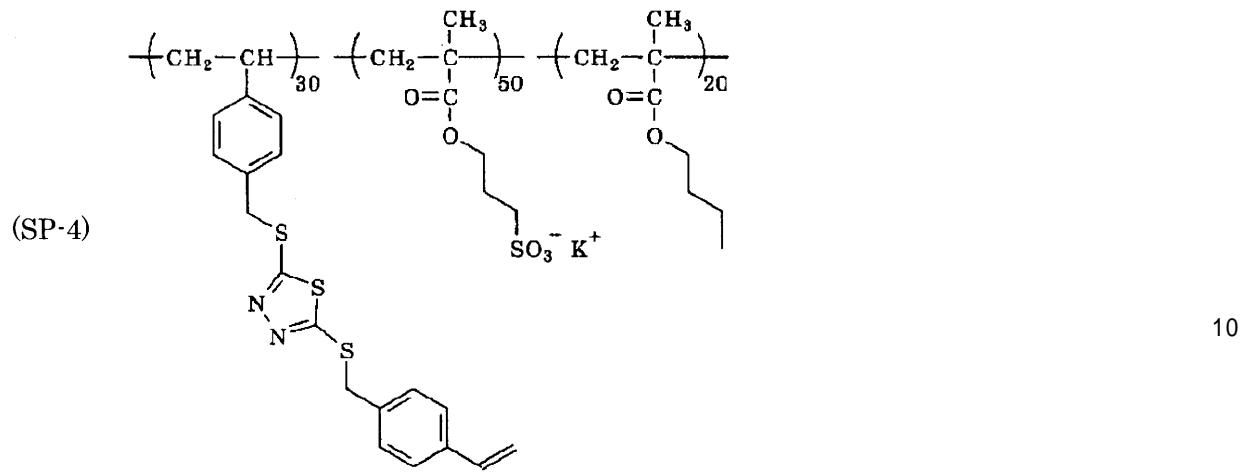
【0062】

本発明に於ける好ましい重合体の例を以下に示すが、これらの例に限定されるものではない。式中、数字は各繰り返し単位の重合体中に於ける質量%を表す。これらの重合体の合成方法に関しては、例えば特開2003-215801号公報中に記載される合成例と同様な方法により容易に合成される。

40

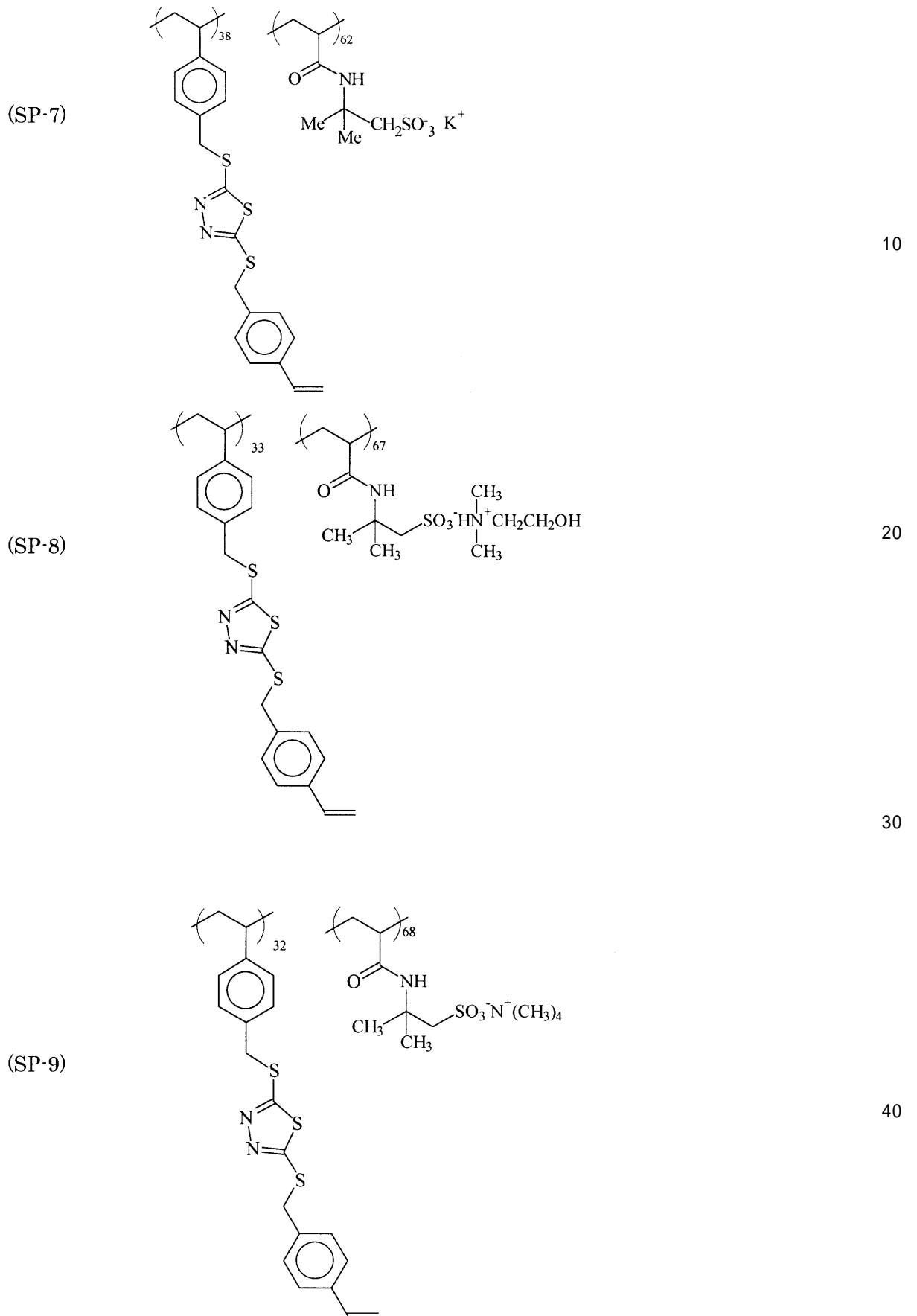
【0063】

【化 1 4】



【 0 0 6 5 】

【化 1 5】



【 0 0 6 6 】

本発明に関わる該光硬化性感光層には、該重合体と併せて、光重合開始剤を含有する。
本発明に用いられる光重合開始剤としては、光または電子線の照射によりラジカルを発生

し得る化合物であれば任意の化合物を用いることができる。

【0067】

本発明に用いることのできる光重合開始剤の例としては (a) 芳香族ケトン類、(b) 芳香族オニウム塩化合物、(c) 有機過酸化物、(d) ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、(e) ケトオキシムエステル化合物、(f) アジニウム化合物、(g) 活性エステル化合物、(h) メタロセン化合物、(i) トリハロアルキル置換化合物、および (j) 有機ホウ素化合物等が挙げられる。

【0068】

(a) 芳香族ケトン類の好ましい例としては、"RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY" J.P.FOUASSIER, J.F.RABEK(1993)、P.77~P.177に記載のベンゾフェノン骨格、或いはチオキサントン骨格を有する化合物、特公昭47-6416号公報に記載の -チオベンゾフェノン化合物、特公昭47-3981号公報に記載のベンゾインエーテル化合物、特公昭47-22326号公報に記載の -置換ベンゾイン化合物、特公昭47-23664号公報に記載のベンゾイン誘導体、特開昭57-30704号公報に記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭60-26483号公報に記載のジアルコキシベンゾフェノン類、特公昭60-26403号公報、特開昭62-81345号公報に記載のベンゾインエーテル類、特開平2-211452号公報に記載の p-ジ(ジメチルアミノベンゾイル)ベンゼン、特開昭61-194062号公報に記載のチオ置換芳香族ケトン、特公平2-9597号公報に記載のアシルホスフィンスルフィド、特公平2-9596号公報に記載のアシルホスフィン類、特公昭63-61950号公報に記載のチオキサントン類、特公昭59-42864号公報に記載のクマリン類を挙げる事ができる。

【0069】

(b) 芳香族オニウム塩の例としては、N、P、As、Sb、Bi、O、S、Se、Te または I の芳香族オニウム塩が含まれる。このような芳香族オニウム塩は、特公昭52-14277号公報、特公昭52-14278号公報、特公昭52-14279号公報等に例示されている化合物を挙げる事ができる。

【0070】

(c) 有機過酸化物の例としては、分子中に酸素-酸素結合を一個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、例えば、3,3,4,4-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3,4,4-テトラ(tert-アミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3,4,4-テトラ(tert-ヘキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3,4,4-テトラ(tert-オクチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3,4,4-テトラ(クミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3,4,4-テトラ(p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、ジ-tert-ブチルジパーオキシソフタレート等の過酸化エステル系が好ましい。

【0071】

(d) ヘキサアリアルピイミダゾールの例としては、特公昭45-37377号公報、特公昭44-86516号公報に記載のロフィンダイマー類、例えば2,2-ビス(o-クロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルピイミダゾール、2,2-ビス(o-プロモフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルピイミダゾール、2,2-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルピイミダゾール、2,2-ビス(o-クロロフェニル)-4,4,5,5-テトラ(m-メトキシフェニル)ピイミダゾール、2,2-ビス(o,o-ジクロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルピイミダゾール、2,2-ビス(o-ニトロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルピイミダゾール、2,2-ビス(o-メチルフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルピイミダゾール、2,2-ビス(o-トリフルオロメチルフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルピイミダゾール等が挙げられる。

【0072】

10

20

30

40

50

(e) ケトオキシムエステルの例としては、3 - ベンゾイロキシイミノブタン - 2 - オン、3 - アセトキシイミノブタン - 2 - オン、3 - プロピオニルオキシイミノブタン - 2 - オン、2 - アセトキシイミノペンタン - 3 - オン、2 - アセトキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、2 - ベンゾイロキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、3 - p - トルエンシルホニルオキシイミノブタン - 2 - オン、2 - エトキシカルボニルオキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン等が挙げられる。

【0073】

(f) アジニウム塩化合物の例としては、特開昭63 - 138345号公報、特開昭63 - 142345号公報、特開昭63 - 142346号公報、特開昭63 - 143537号公報、特公昭46 - 42363号公報等に記載のN - O結合を有する化合物群を挙げる

10

【0074】

(g) 活性エステル化合物の例としては特公昭62 - 6223号公報等に記載のイミドスルホネート化合物、特公昭63 - 14340号公報、特開昭59 - 174831号公報等に記載の活性スルホネート類を挙げる

【0075】

(h) メタロセン化合物の例としては、特開昭59 - 152396号公報、特開昭61 - 151197号公報、特開昭63 - 41484号公報、特開平2 - 249号公報、特開平2 - 4705号公報等に記載のチタノセン化合物ならびに、特開平1 - 304453号公報、特開平1 - 152109号公報等に記載の鉄 - アレーン錯体等を挙げる

20

具体的なチタノセン化合物としては、例えば、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ジ - クロライド、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - フェニル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4, 6 - トリフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - 2, 6 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 6 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 6 - ジフルオロ - 3 - (ピル - 1 - イル) - フェニ - 1 - イル等を挙げる

30

【0076】

(i) トリハロアルキル置換化合物の例としては、具体的にはトリクロロメチル基、トリブromoメチル基等のトリハロアルキル基を分子内に少なくとも一個以上有する化合物であり、米国特許第3, 954, 475号明細書、米国特許第3, 987, 037号明細書、米国特許第4, 189, 323号明細書、特開昭61 - 151644号公報、特開昭63 - 298339号公報、特開平4 - 69661号公報、特開平11 - 153859号公報等に記載のトリハロメチル - s - トリアジン化合物、特開昭54 - 74728号公報、特開昭55 - 77742号公報、特開昭60 - 138539号公報、特開昭61 - 143748号公報、特開平4 - 362644号公報、特開平11 - 84649号公報等に記載

40

の2 - トリハロメチル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。また、該トリハロアルキル基がスルホニル基を介して芳香族環或いは含窒素複素環に結合した、特開2001 - 290271号公報等に記載のトリハロアルキルスルホニル化合物が挙げられる。

【0077】

(j) 有機ホウ素塩化合物の例としては、特開平8 - 217813号公報、特開平9 - 106242号公報、特開平9 - 188685号公報、特開平9 - 188686号公報、特開平9 - 188710号公報等に記載の有機ホウ素アンモニウム化合物、特開平6 - 175561号公報、特開平6 - 175564号公報、特開平6 - 157623号公報等に記載の有機ホウ素スルホニウム化合物および有機ホウ素オキソスルホニウム化合物、特開

50

平6-175553号公報、特開平6-175554号公報等に記載の有機ホウ素ヨードニウム化合物、特開平9-188710号公報等に記載の有機ホウ素ホスホニウム化合物、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-292014号公報、特開平7-306527号公報等に記載の有機ホウ素遷移金属配位錯体化合物等が挙げられる。また、特開昭62-143044号公報、特開平5-194619号公報等に記載の対アニオンとして有機ホウ素アニオンを含有するカチオン性色素が挙げられる。

【0078】

また、本発明の光硬化性感光層を、400～430nmの波長域の青紫色光による露光に対応させる場合には、(d)ヘキサアリールピイミダゾール、(h)メタロセン化合物、(i)トリハロアルキル置換化合物、(j)有機ホウ素塩化合物が特に好ましい。

10

【0079】

また、本発明の光硬化性感光層を750nm以上の波長の近赤外～赤外光による露光に対応させる場合には(i)トリハロアルキル置換化合物、(j)有機ホウ素塩化合物が特に好ましい。

【0080】

上記光重合開始剤は単独で用いても良いし、任意の2種以上の組み合わせで用いても良い。特に、(i)トリハロアルキル置換化合物と(j)有機ホウ素塩化合物を組み合わせで用いた場合には、感度が大幅に向上するために好ましい。光重合開始剤の光硬化性感光層中に占める含有量は、前記重合体に対して、1～100質量%の範囲が好ましく、更に1～40質量%の範囲が特に好ましい。

20

【0081】

本発明に関わる光重合開始剤については特に有機ホウ素塩が好ましく用いられる。更に好ましくは、有機ホウ素塩とトリハロアルキル置換化合物(例えばトリハロアルキル置換された含窒素複素環化合物としてs-トリアジン化合物およびオキサジアゾール誘導体、トリハロアルキルスルホニル化合物)を組み合わせで用いることである。

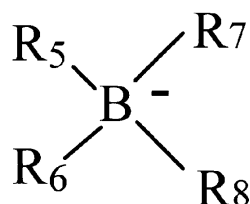
【0082】

有機ホウ素塩を構成する有機ホウ素アニオンは、下記一般式IVで表される。

【0083】

【化16】

30



一般式IV

【0084】

式中、R₅、R₆、R₇およびR₈は各々同じであっても異なっても良く、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、複素環基を表す。これらの内で、R₅、R₆、R₇およびR₈の内の一つがアルキル基であり、他の置換基がアリール基である場合が特に好ましい。

40

【0085】

上記の有機ホウ素アニオンは、これと塩を形成するカチオンが同時に存在する。この場合のカチオンとしては、アルカリ金属イオン、オニウムイオンおよびカチオン性増感色素が挙げられる。オニウム塩としては、アンモニウム、スルホニウム、ヨードニウムおよびホスホニウム化合物が挙げられる。アルカリ金属イオンまたはオニウム化合物と有機ホウ素アニオンとの塩を用いる場合には、別に増感色素を添加することで色素が吸収する光の波長範囲での感光性を付与することが行われる。また、カチオン性増感色素の対アニオンとして有機ホウ素アニオンを含有する場合は、該増感色素の吸収波長に応じて感光性が付

50

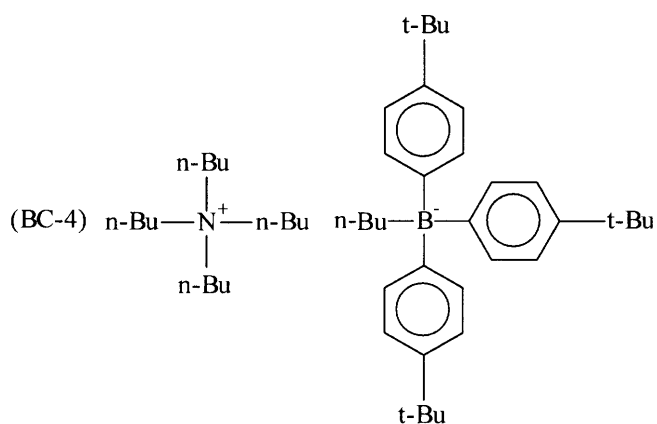
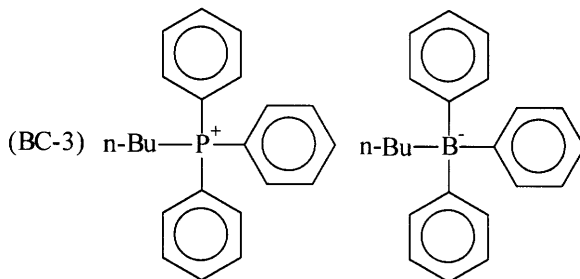
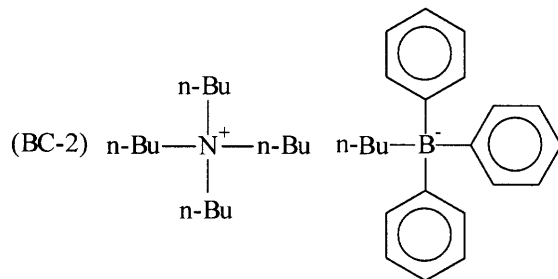
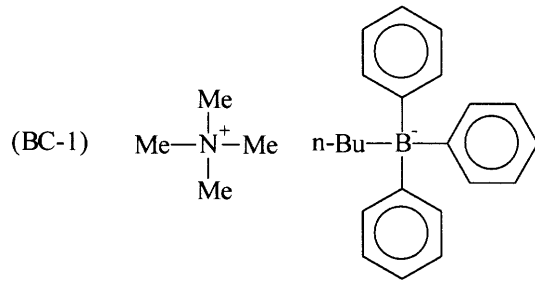
与される。しかし、後者の場合は更にアルカリ金属もしくはオニウム塩の対アニオンとして有機ホウ素アニオンを併せて含有するのが好ましい。

【0086】

本発明に用いられる有機ホウ素塩としては、先に示した一般式IVで表される有機ホウ素アニオンを含む塩であり、塩を形成するカチオンとしてはアルカリ金属イオンおよびオニウム化合物が好ましく使用される。特に好ましい例は、有機ホウ素アニオンとのオニウム塩として、テトラアルキルアンモニウム塩等のアンモニウム塩、トリアリールスルホニウム塩等のスルホニウム塩、トリアリールアルキルホスホニウム塩等のホスホニウム塩が挙げられる。特に好ましい有機ホウ素塩の例を下記に示す。

【0087】

【化17】



【0088】

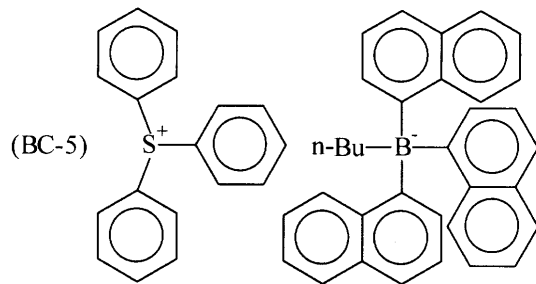
10

20

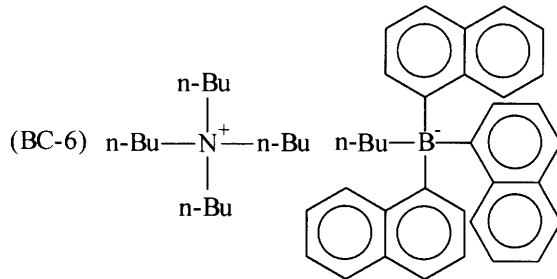
30

40

【化 1 8】



10



【 0 0 8 9 】

20

本発明において、有機ホウ素塩とともに用いることで更に高感度化、硬調化が具現される光重合開始剤としてトリハロアルキル置換化合物が挙げられる。上記トリハロアルキル置換化合物とは、具体的にはトリクロロメチル基、トリブromoメチル基等のトリハロアルキル基を分子内に少なくとも一個以上有する化合物であり、好ましい例としては、該トリハロアルキル基が含窒素複素環基に結合した化合物としてs - トリアジン誘導体およびオキサジアゾール誘導体が挙げられ、或いは、該トリハロアルキル基がスルホニル基を介して芳香族環或いは含窒素複素環に結合したトリハロアルキルスルホニル化合物が挙げられる。

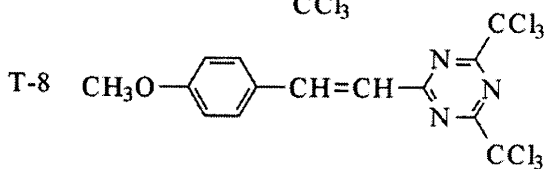
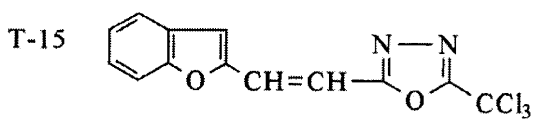
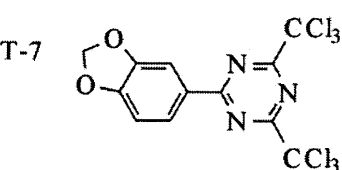
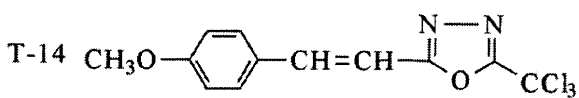
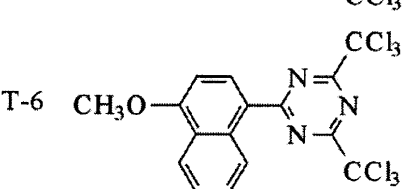
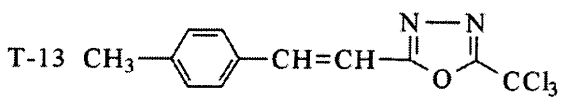
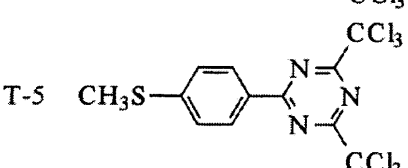
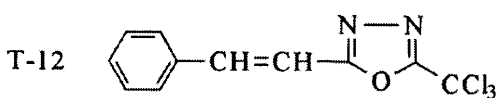
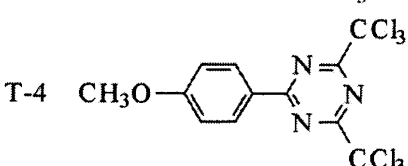
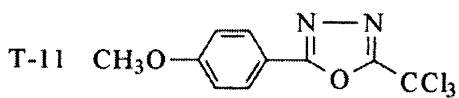
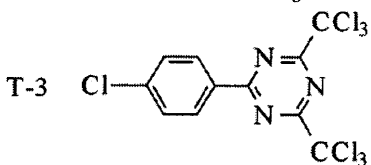
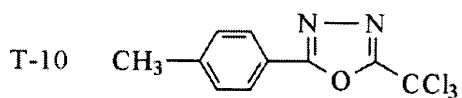
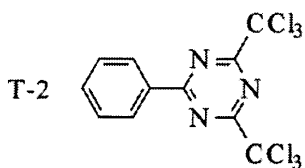
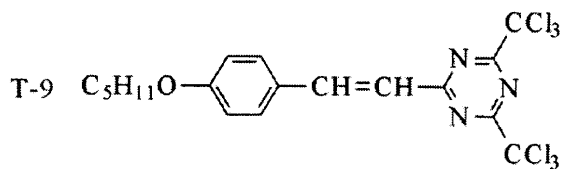
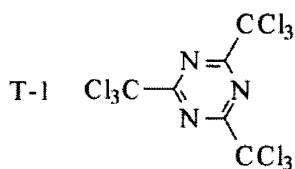
【 0 0 9 0 】

トリハロアルキル置換した含窒素複素環化合物やトリハロアルキルスルホニル化合物の特に好ましい例を下記に示す。

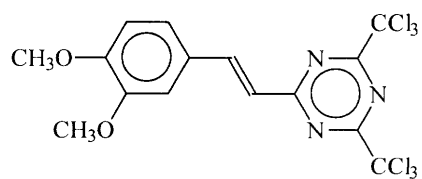
30

【 0 0 9 1 】

【化 19】



T-16



【 0 0 9 2 】

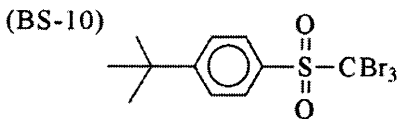
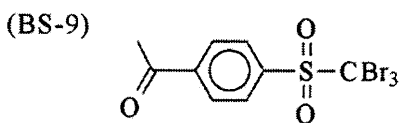
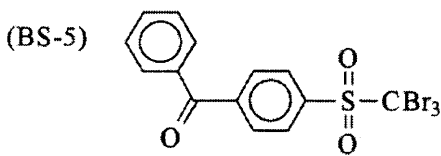
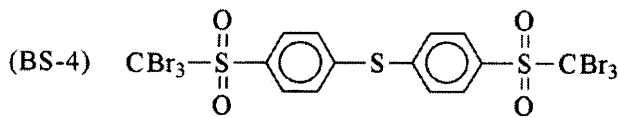
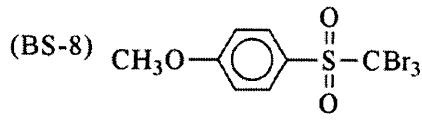
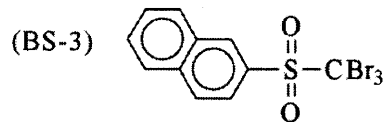
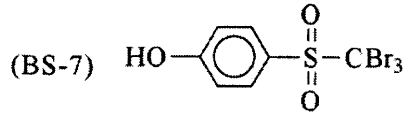
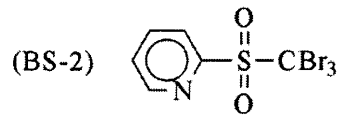
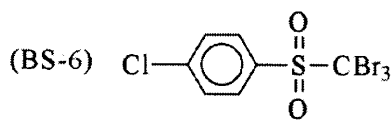
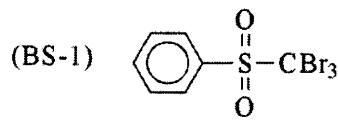
10

20

30

40

【化20】



【0093】

本発明に関わる光硬化性感光層中には、光波長域が400～430nmもしくは750nm～1100nmに感度のピークを有し、この波長領域に吸収を有し、前述の光重合開始剤を増感する化合物を併せて含有することが好ましい。400～430nmの波長域の感度を増大される化合物としてシアニン系色素、特開平7-271284号公報、特開平8-29973号公報等に記載されるクマリン系化合物、特開平9-230913号公報、特開2001-42524号公報等に記載されるカルバゾール系化合物や、特開平8-262715号公報、特開平8-272096号公報、特開平9-328505号公報等に記載されるカルボメロシアニン系色素、特開平4-194857号公報、特開平6-295061号公報、特開平7-84863号公報、特開平8-220755号公報、特開平9-80750号公報、特開平9-236913号公報等に記載されるアミノベンジリデンケトン系色素、特開平4-184344号公報、特開平6-301208号公報、特開平7-225474号公報、特開平7-5685号公報、特開平7-281434号公報、特開平8-6245号公報などに記載されるピロメチン系色素、特開平9-80751号公報などに記載されるスチリル系色素、或いは(チオ)ピリリウム系化合物等が挙げられる。これらの内、シアニン系色素またはクマリン系化合物或いは(チオ)ピリリウム系化合物が好ましい。好ましく用いることのできるシアニン系色素の例を下記に示す。

【0094】

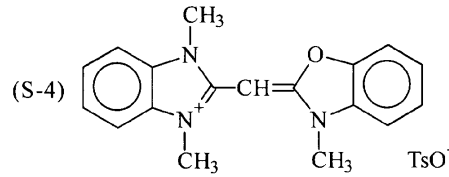
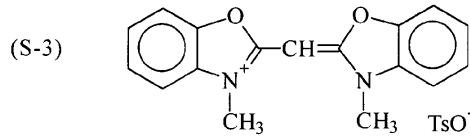
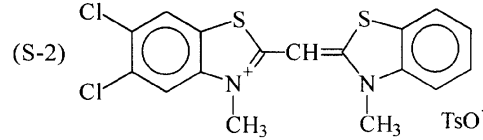
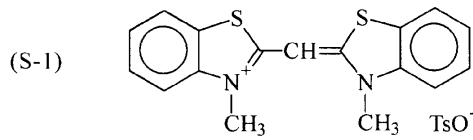
10

20

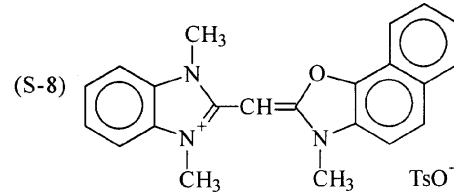
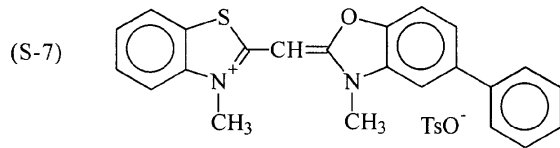
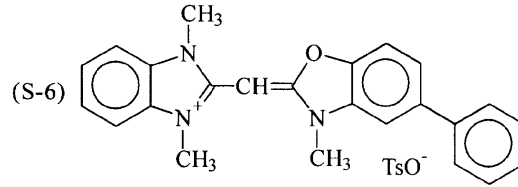
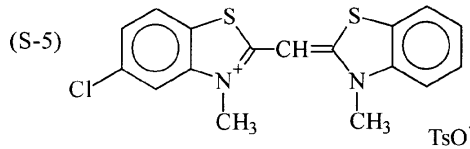
30

40

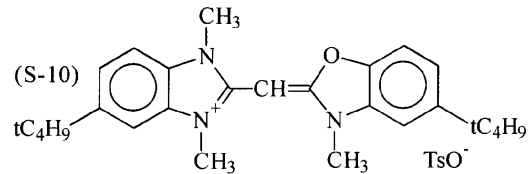
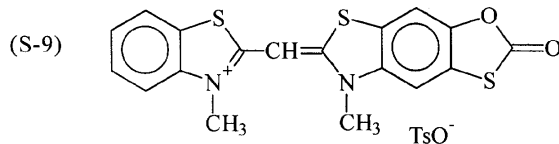
【化 2 1】



10



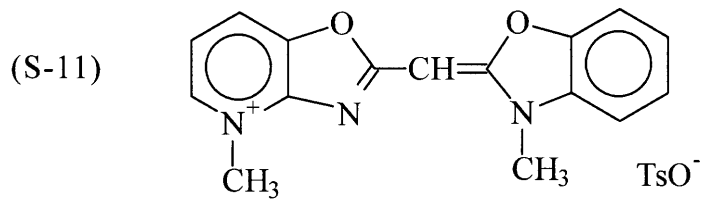
20



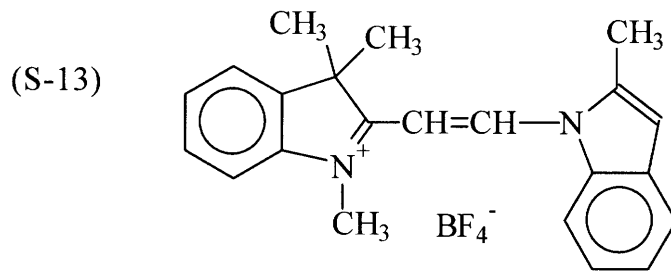
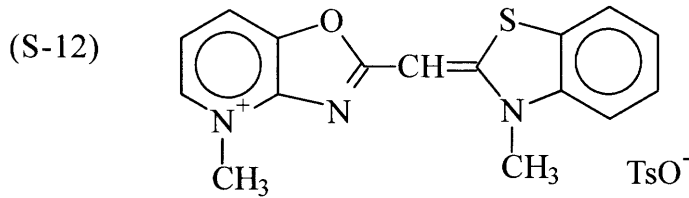
【 0 0 9 5 】

30

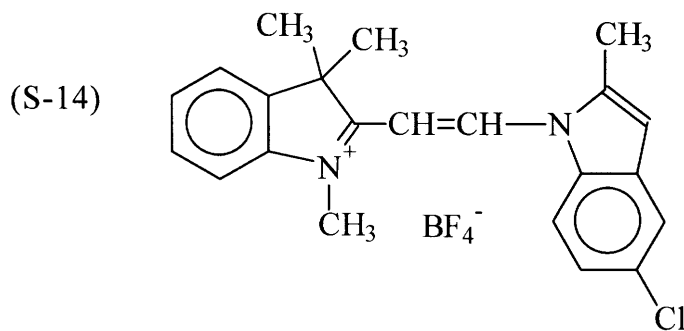
【化 2 2】



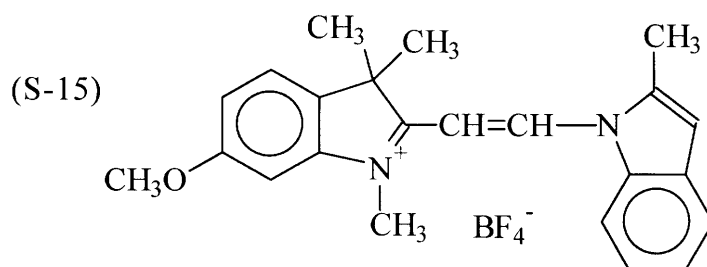
10



20



30



40

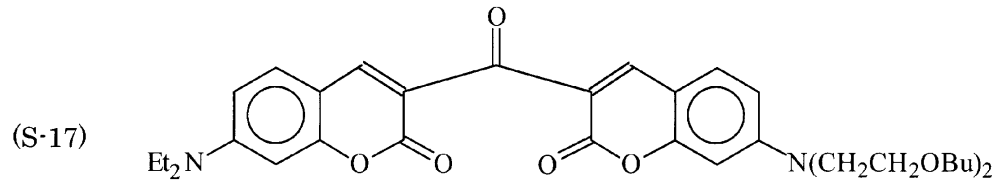
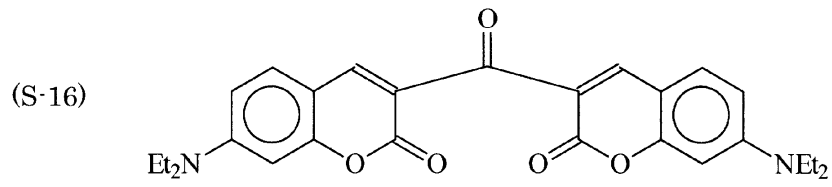
【 0 0 9 6 】

400 ~ 430 nmの波長域の感度を増大されるために用いることのできる好ましいクマリン系化合物としての例を下記に示す。

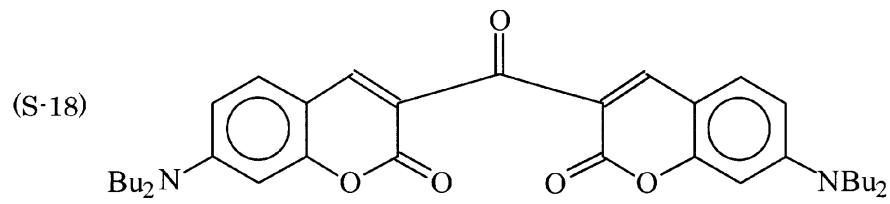
50

【 0 0 9 7 】

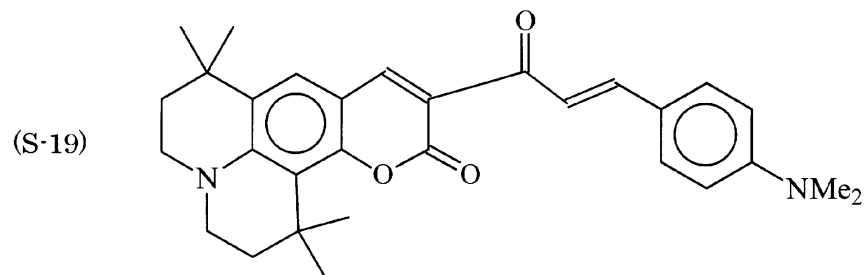
【 化 2 3 】



10



20

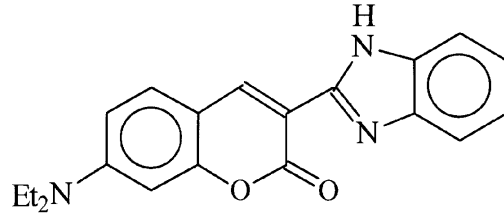


30

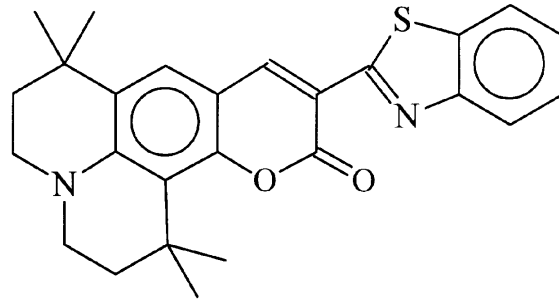
【 0 0 9 8 】

【化 2 4】

(S-20)

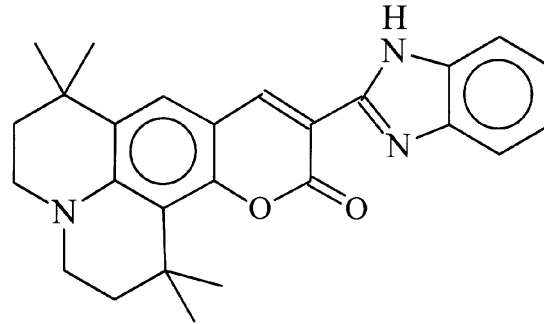


(S-21)



10

(S-22)

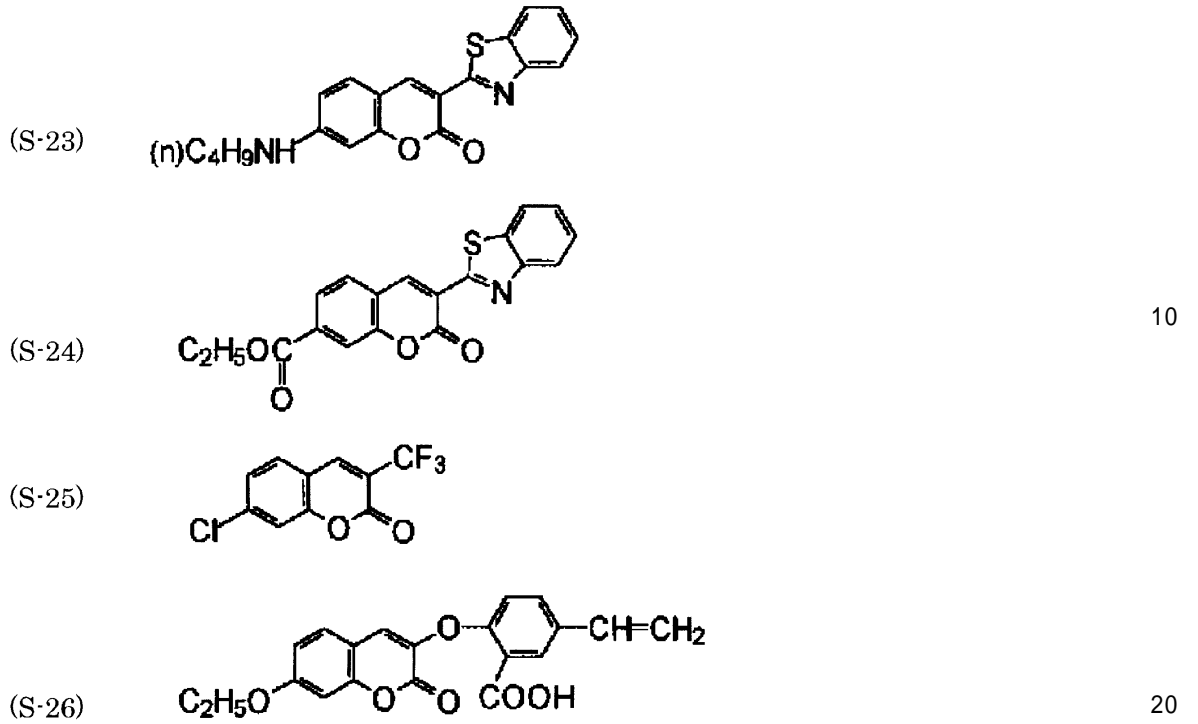


20

【 0 0 9 9 】

30

【化25】



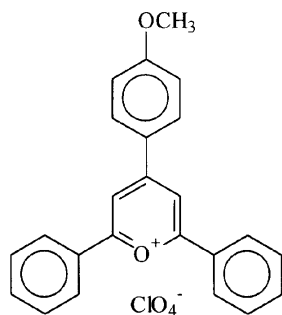
【0100】

400 ~ 430 nmの波長域の感度を増大されるために用いることのできる好ましい(チオ)ピリリウム系化合物としての例を下記に示す。

【0101】

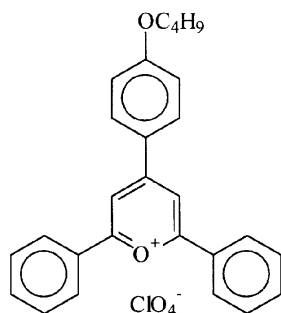
【化 2 6】

(S-27)



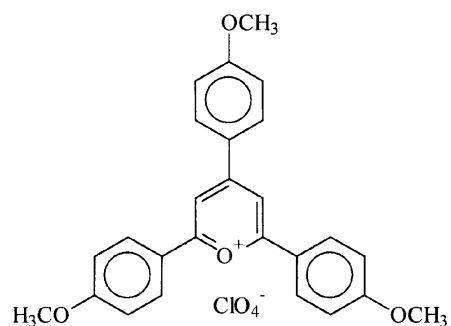
10

(S-28)



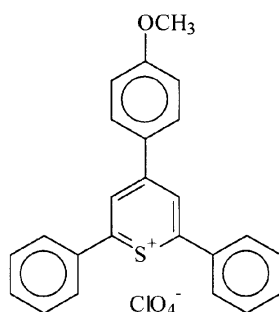
20

(S-29)



30

(S-30)



40

【 0 1 0 2】

750 ~ 1100 nmの波長域における増感色素として、シアニン系色素、ポリフィリン、スピロ化合物、フェロセン、フルオレン、フルギド、イミダゾール、ペリレン、フェナジン、フェノチアジン、ポリエチン、アゾ系化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ポリメチンアクリジン、クマリン、ケトクマリン、キナクリドン、インジゴ、スチリル、スクアリリウム系化合物、(チオ)ピリリウム系化合物が挙げられ、更に、欧州特許第568, 993号明細書、米国特許第4, 508, 811号明細書、米国特許第5, 227, 227号明細書に記載の化合物も用いることができる。

【 0 1 0 3】

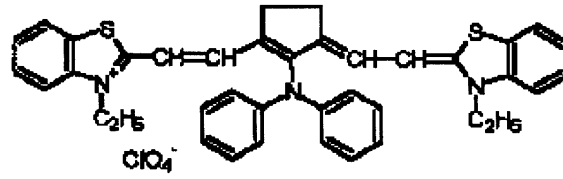
50

750 ~ 1100 nmの波長域の近赤外光に対応する好ましい増感色素の例を下記に示す。

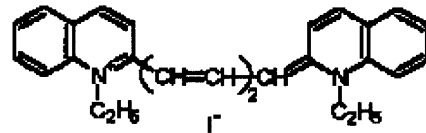
【0104】

【化27】

S-31

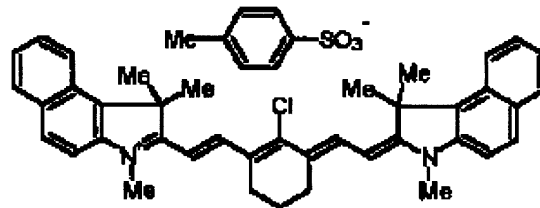


S-32



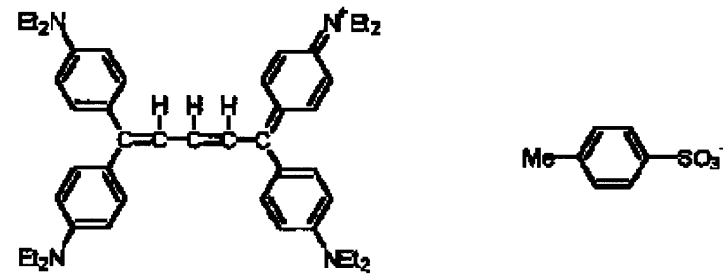
10

S-33



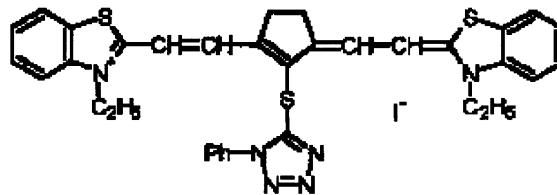
20

S-34



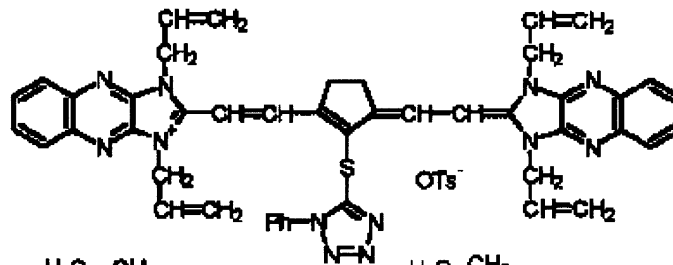
30

S-35

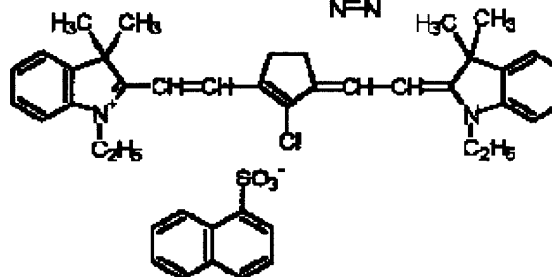


40

S-36

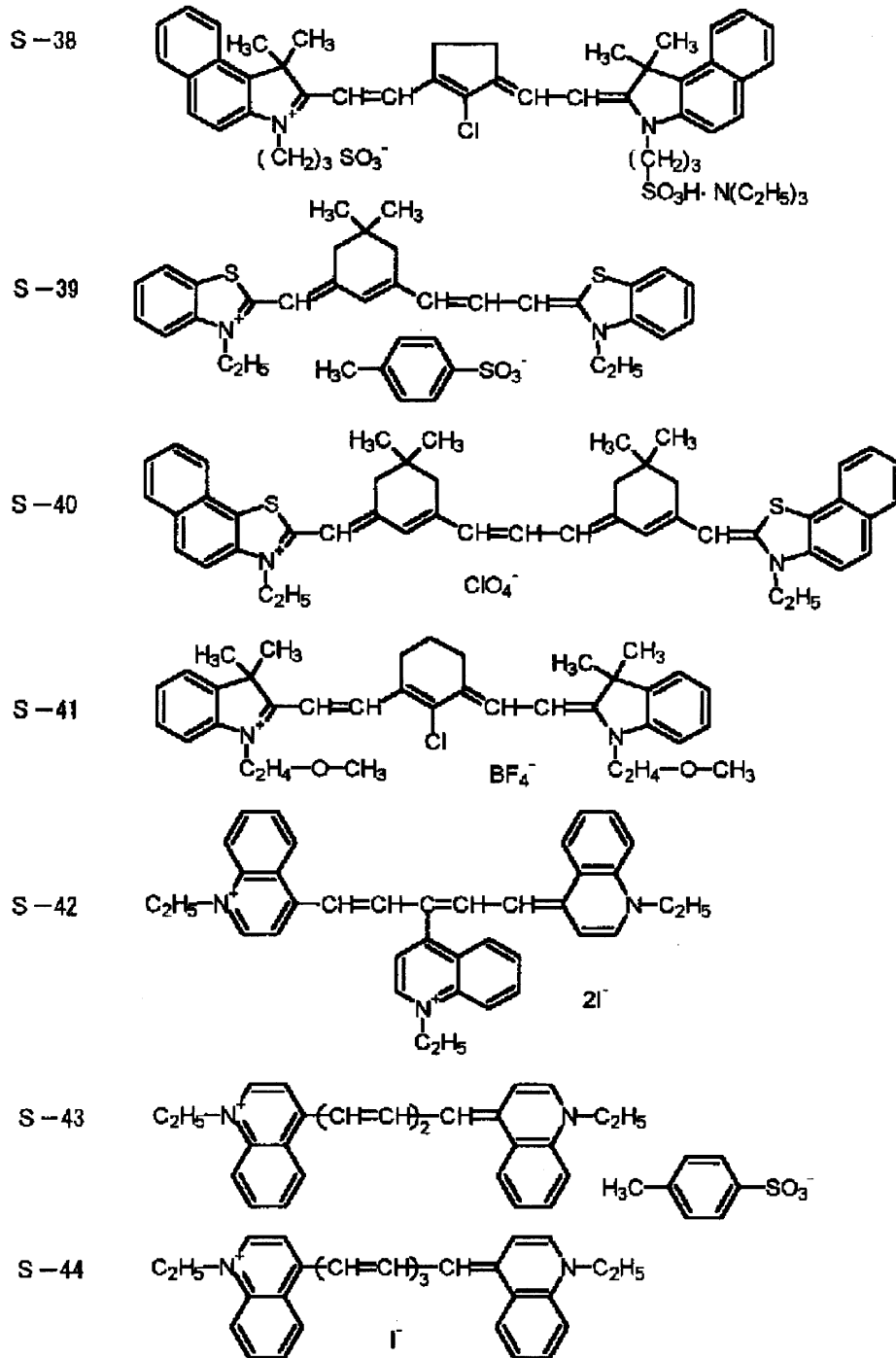


S-37



【0105】

【化 2 8】



10

20

30

【0106】

本発明は、光硬化性感光層中に多官能性モノマーを含有することもできる。こうした多官能性モノマーの例としては、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の多官能性アクリル系モノマー、或いは、アクリロイル基、メタクリロイル基を導入した各種重合体としてポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート等も同様に使用される。

40

【0107】

光硬化性感光層を構成する要素として、他に、画像の視認性を高める目的で種々の染料

50

、顔料を添加することや、感光性組成物のブロッキングを防止する目的等が無機物微粒子
或いは有機物微粒子を添加することも好ましく行われる。

【0108】

光硬化性感光層中には、更に長期にわたる保存に関して、熱重合による暗所での硬化反
応を防止するために重合禁止剤を添加することが好ましく行われる。こうした目的で好ま
しく使用される重合禁止剤としては、公知の各種フェノール化合物等が使用できる。

【0109】

感光性平版印刷版材料として使用する場合の光硬化性感光層自体の乾燥固形分塗布量に
関しては、親水性層上に乾燥質量で1平方メートルあたり0.3gから10gの範囲の乾
燥固形分塗布量で形成することが好ましく、更に0.5gから3gの範囲であることが良
好な解像度を発揮し、かつ耐刷性を大幅に向上させるために極めて好ましい。光硬化性感
光層は上述の種々の要素を混合した溶液を作製し、公知の種々の塗布方式を用いて親水性
層上に塗布、乾燥される。

10

【0110】

本発明の感光性平版印刷版においては、光重合性組成物からなる光硬化性感光層の上
に、更に保護層を設けることも好ましく行われる。保護層は、感光層中で露光により生じる
画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の感光層へ
の混入を防止し、大気中での露光感度を更に向上させる好ましい効果を有する。更には感
光層表面を傷から防止する効果も併せて期待される。従って、このような保護層に望まれ
る特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低く力学的強度に優れ、更に、露光に用いる
光の透過は実質阻害せず、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除
去できることが望ましい。本発明の水現像可能な感光性平版印刷版材料においては、水現
像の過程においてこうした保護層と光硬化性感光層の未露光部の除去が同時に行うことも
可能であるため、特に保護層の除去工程を設ける必要がないことが特徴である。更に、先
に述べたような光硬化性感光層に含まれる該重合体が水溶性であるが故に大気中の水分を
吸湿しブロッキングを引き起こしたり、保存中に感度変化等の問題を生じる場合があるが
、保護層を光硬化性感光層の上部に設けることでこうしたブロッキングや感度変化の問題
を解消することが可能である。加えて、特に400~430nmの波長域の青紫色半導体
レーザーを使用して記録を行う場合、一般的にはレーザー出力が近赤外半導体レーザーと
比較して低いため、特に高感度である感光層が要求される。こうした場合に、保護層を設
けることで更に感度が上昇するため特に好ましく適用することができる。

20

30

【0111】

この様な、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第3,458,311
号明細書、特開昭55-49729号公報等に詳しく記載されている。保護層に使用
できる材料としては例えば、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることが良く
、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラ
チン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られているが、こ
れらの内、ポリビニルアルコールを主成分として用いることが、酸素遮断性、現像除去性
といった基本特性的に最も良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコール
は、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための未置換ビニルアルコール単位を含有する限
り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていても良い。また、同様
に一部が他の共重合成分を有していても良い。こうした保護層を適用する際の乾燥固形分
塗布量に関しては好ましい範囲が存在し、感光層上に乾燥質量で1平方メートルあたり0
.1gから10gの範囲の乾燥固形分塗布量で形成することが好ましく、更には0.2g
から2gの範囲が好ましい。保護層は、公知の種々の塗布方式を用いて光硬化性感光層上
に塗布、乾燥される。

40

【0112】

上記のようにして支持体上に形成された光硬化性感光層と親水性層を有する材料を印刷
版として使用するためには、これに密着露光或いはレーザー走査露光を行い、露光された
部分が架橋することで水に対する溶解性が低下することから、水により未露光部を溶出す

50

ることでパターン形成が行われる。

【0113】

本発明において、水現像に使用される水とは、純水もしくはこれに各種無機、有機イオン性化合物が含まれても良く、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムイオンなどが含まれる水であっても良い。また、印刷機上で湿し水を機上現像用に用いる場合には、各種市販の湿し水が使用でき、pHは4～10程度の範囲内で用いることが好ましい。また、水には各種アルコール類として、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、メトキシエタノール、ポリエチレングリコールなどの溶剤が含まれていても良い。或いは、市販される各種ガム液を使用して現像することも、版面を指紋汚れ等から保護する目的で好ましく用いることができる。

10

【0114】

以下実施例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部数や百分率は質量基準である。

【実施例】

【0115】

(実施例1～9)

【0116】

(親水性層)

塩化ビニリデンとゼラチンをこの順に積層した下引き層を有する厚み100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを使用して、この上に下記の処方で見られる親水性層を形成した。親水性層の塗布量は乾燥質量で1平方メートル当たり2gになるようにワイヤーバーを使用して塗布を行った。乾燥は80の乾燥機で20分間加熱して乾燥を行った。試料は更に40の乾燥機内で3日間加熱を行った後、引き続き光硬化性感光層の塗布に給した。

20

(親水性層塗液処方)

水溶性ポリマー(表1)溶液(10%濃度)	10g
コロイダルシリカ(日産化学工業(株)製スノーテックスPS-S)	
(20%濃度)	10g
架橋剤(表1)	0.2g
純水	10g

30

【0117】

【表1】

実施例	水溶性ポリマー	架橋剤
1	ポリアクリルアミド	化7中(M-2)
2	ヒドロキシプロピルセルロース	化7中(M-2)
3	化2中(S-1)	化4中(E-3)
4	化2中(S-2)	化4中(E-3)
5	化2中(S-3)	化8中(H-2)
6	化2中(S-4)	自己乳化性イソシアネート (デュラネートWB40)
7	化3中(A-5)	化4中(E-3)
8	化3中(A-6)	化4中(E-4)
9	化3中(A-8)	化4中(E-7)

40

【0118】

(光硬化性感光層)

上記のように作製した親水性層の上に、下記光硬化性感光層塗液処方の塗布液を塗布し

50

、光硬化性感光層を形成した。光硬化性感光層の塗布量は乾燥質量で1平方メートル当たり1gになるようにワイヤーバーを使用して塗布を行った。乾燥は80の乾燥機で10分間加熱して乾燥を行った。

(光硬化性感光層塗液処方)

ポリマー (SP - 8) 溶液 (25%濃度)	4 g	
光重合開始剤 (BC - 6)	0.1 g	
光重合開始剤 (T - 8)	0.05 g	
増感色素 (S - 38)	0.03 g	
ピクトリアブルー (着色用染料)	0.02 g	
ジオキサン	9 g	10
エタノール	1 g	

【0119】

(露光試験)

上記のようにして作製した光硬化性感光層および親水性層を設けた感光性平版印刷版材料を以下のようにして露光試験を行った。露光はアルミニウム印刷版に用いられる光波長が830nmのレーザーを搭載したPT-R4000(大日本スクリーン製造(株)製)を使用し、この装置を用いて描画を行うために、0.24mmのアルミニウム板上に上記の感光性平版印刷版材料をセロハンテープを用いて感光層が表面になるように張り合わせた。露光エネルギーは、フィルム表面上で100mJ/cm²程度になるように設定し、ドラム回転数1000rpmで描画を行った。テスト用画像として、2400dpi、175線相当の網点階調パターンと10~100μm細線を出力し、後述する解像度の評価を行った。

【0120】

(水現像性試験)

上記で描画を行った各感光性平版印刷版を20に調節した水中に10秒間浸け、スポンジで軽く表面を擦ることで未露光部を除去した。この際、現像性評価として、未露光部が完全に除去された場合を○とし、感光層残りが僅かに認められた場合を△とし、現像性が悪く明らかに残膜もしくは現像不良を生じた場合を×とした。更に、現像性評価で△である場合についてのみ、解像度の評価を行い、10μm細線および1%網点が明瞭に再現されている場合を○とし、これらが部分的に欠落しているが、20μm以上の細線および2%以上の網点が明瞭に再現されている場合を△、これ以下の再現性である場合を×とした。

【0121】

(印刷性試験)

印刷機として、オフセット枚葉印刷機リョービ560を使用し、印刷インキは大日本インキ化学工業(株)製ニューチャンピオンFグロス85墨Fを使用し、湿し水は東邦精機(株)製トーホーエッチ液を1%に希釈して使用した。印刷枚数は3万枚まで実施し、印刷評価項目として、耐刷性についてテスト画像中の微小網点および細線が欠落し始めるまでの刷り枚数を以て評価を行った。保水性は印刷を通して地汚れがない場合を○とし、印刷初期或いは後期に地汚れが発生した場合を△、終始地汚れが認められた場合を×とした。インキ脱離性として、印刷開始時に、給湿液を絞り全面をインキで覆った状態から刷り始め、湿し水の水送りダイヤルを正常値に戻した時点からのインキ脱離性を評価した。この際、刷り枚数50枚以下で地汚れが消失した場合を○とし、51枚以上100枚以下であった場合を△、101枚以上であった場合を×とした。

【0122】

(印刷機上現像性試験)

上記の印刷評価とは別に、同じ版で未露光部を除去していない感光性平版印刷版を用いて、同じ印刷機、インキおよび湿し水を使用して、印刷開始時にインキ供給をゼロに設定し、湿し水を版面に十分に供給した状態から印刷を開始し、印刷物上で地汚れのない正常な印刷物が刷り初めから100枚以下で得られた場合に○とし、101枚以上200枚以

10

20

30

40

50

下である場合を、201枚以上であった場合を×とした。

【0123】

以上の様にして評価を行った結果を表2にまとめた。

【0124】

【表2】

実施例	水現像性	解像度	耐刷性	保水性	インキ脱離性	機上現像性
1	○	○	21000	○	○	○
2	○	○	20000	○	○	○
3	○	○	30000	○	○	○
4	○	○	30000	○	○	○
5	○	○	26000	○	○	○
6	○	○	25000	○	○	○
7	○	○	30000	○	○	○
8	○	○	30000	○	○	○
9	○	○	30000	○	○	○

10

【0125】

表2に見られるように、いずれの実施例においても2万枚から3万枚の良好な耐刷性を示すと共に、良好な保水性および機上現像性を示す結果であった。

20

【0126】

(比較例1~6)

【0127】

(親水性層)

実施例1~9と同様にして塩化ビニリデンとゼラチンをこの順に積層した下引き層を有する厚み100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを使用して、この上に下記の処方で見られる親水性層を形成した。親水性層の塗布量は乾燥質量で1平方メートル当たり2gになるようにワイヤーバーを使用して塗布を行った。乾燥は80の乾燥機で20分間加熱して乾燥を行った。試料は更に40の乾燥機内で3日間加熱を行った後、引き続き光硬化性感光層の塗布に給した。

30

(親水性層塗液処方)

水溶性ポリマー(表3)溶液(10%濃度) 表3中の量

コロイダルシリカ(日産化学工業(株)製スノーテックスS:球状シリカ)
(20%濃度) 10g

架橋剤(表3) 表3中の量

純水 10g

【0128】

【表3】

比較例	水溶性ポリマー	添加量(g)	架橋剤	添加量(g)
1	ポリアクリルアミド	10	無し	—
2	ポリビニルアルコール (クラレ製PVA235)	4	グルタル アルデヒド	0.1
3	化2中(S-1)	40	無し	—
4	化2中(S-1)	40	化4中(E-3)	0.8
5	化2中(S-1)	4	化4中(E-3)	0.08
6	ポリアクリル酸	20	無し	—

40

【0129】

50

上記のようにして作製した比較用親水性層の上に、実施例 1 ~ 9 と同様にして同一の光硬化性感光層塗液を塗布、乾燥することで比較感光性平版印刷版材料 1 ~ 6 を作製した。実施例 1 ~ 9 と全く同様にして各種評価を行い、表 4 に示す結果を得た。

【 0 1 3 0 】

【表 4】

比較例	水現像性	解像度	耐刷性	保水性	インキ脱離性	機上現像性
1	○	×	1000	△	△	△
2	○	△	10000	△	△	△
3	○	×	5000	×	△	×
4	○	△	15000	○	△	○
5	○	△	10000	△	△	△
6	○	×	5000	×	×	△

10

【 0 1 3 1 】

表 4 の結果から、いずれの比較感光性平版印刷版においても解像度、耐刷性および保水性、機上現像性等において満足すべき結果は得られなかった。

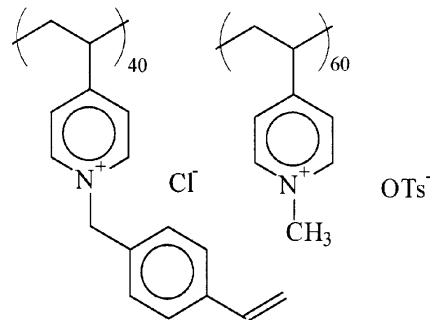
【 0 1 3 2 】

(比較例 7 ~ 9)

実施例 1 で作製した親水性層の上に、光硬化性感光層塗布液中のポリマーを実施例 1 ~ 9 で使用したポリマーに替えて下記に示すポリマーをそれぞれ使用した以外は全く同様にして感光層を塗布し、比較感光性平版印刷版材料 7 ~ 9 を作製した。これらについて同様に評価を行った結果を表 5 に示した。下記化学式中に於ける数値はポリマー中に於ける各繰り返し単位の質量比を表す。

【 0 1 3 3 】

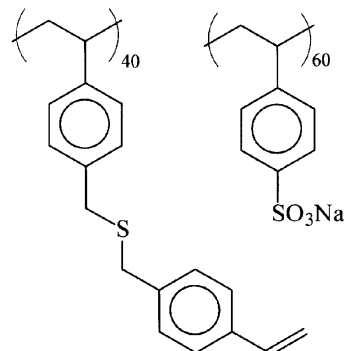
【化 2 9】



30

【 0 1 3 4 】

【化 3 0】

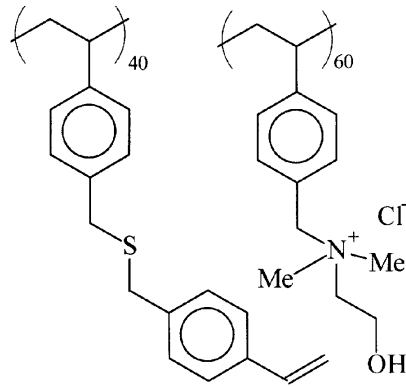


40

【 0 1 3 5 】

50

【化 3 1】



10

【 0 1 3 6 】

【表 5】

比較例	水現像性	解像度	耐刷性	保水性	インキ脱離性	機上現像性
7	△	×	10000	△	△	△
8	○	△	10000	○	○	○
9	○	×	10000	○	○	○

20

【 0 1 3 7 】

表 5 の結果から、いずれの比較感光性平版印刷版においても解像度、耐刷性および保水性、機上現像性等において全てを満足する結果は得られなかった。

【 0 1 3 8 】

(実施例 10 ~ 13 および比較例 10 ~ 12)

下記親水性層塗液処方において、コロイダルシリカと水溶性ポリマーの比率およびコロイダルシリカの種類を変えて同様に試験を行った。

(親水性層塗液処方)

水溶性ポリマー (S - 1) 溶液 (10% 濃度) 表 6 中 X (g)

コロイダルシリカ (日産化学工業 (株) 製スノーテックス)

(20% 濃度) 表 6 中 Y (g)

架橋剤 (E - 3)

X / 10 (g)

純水

10 g

評価結果を表 7 に示した。実施例 10 ~ 13 は全て良好な結果を与えたが、比較例 10 ~ 12 ではいずれも耐刷性、保水性に劣る結果であった。

【 0 1 3 9 】

【表 6】

	X (g)	Y (g)	コロイダルシリカの種類
実施例 10	10	5	PS-S (ネックレス状)
実施例 11	10	15	PS-S (ネックレス状)
実施例 12	10	5	S (球状)
実施例 13	10	15	S (球状)
比較例 10	10	3	PS-S (ネックレス状)
比較例 11	10	20	PS-S (ネックレス状)
比較例 12	10	0	無し

40

【 0 1 4 0 】

【表 7】

	水現像性	解像度	耐刷性	保水性	インキ脱離性	機上現像性
実施例 1 0	○	○	25000	○	○	○
実施例 1 1	○	○	25000	○	○	○
実施例 1 2	○	○	20000	○	○	○
実施例 1 3	○	○	22000	○	○	○
比較例 1 0	○	△	10000	△	△	△
比較例 1 1	○	△	15000	△	△	△
比較例 1 2	○	×	1000	×	×	×

10

【 0 1 4 1 】

(実施例 1 4 ~ 2 2)

【 0 1 4 2 】

実施例 1 ~ 9 において、印刷版用支持体として、粗面化され陽極酸化皮膜を設けたオフセット印刷用アルミニウム板を用いた以外は実施例 1 ~ 9 と同様にして感光性平版印刷版材料を得た。これらを用いて P T - R 4 0 0 0 にそのまま装填し、同様に描画を行って、先の実施例と同様に水現像性試験および印刷性試験（刷り枚数は 1 0 万枚まで実施した）、印刷機上現像性試験を行った。結果を表 8 にまとめた。

【 0 1 4 3 】

20

【表 8】

実施例	水現像性	解像度	耐刷性	保水性	インキ脱離性	機上現像性
1 4	○	○	50000	○	○	○
1 5	○	○	50000	○	○	○
1 6	○	○	10 万以上	○	○	○
1 7	○	○	10 万以上	○	○	○
1 8	○	○	10 万以上	○	○	○
1 9	○	○	10 万以上	○	○	○
2 0	○	○	10 万以上	○	○	○
2 1	○	○	10 万以上	○	○	○
2 2	○	○	10 万以上	○	○	○

30

【 0 1 4 4 】

表 8 に見られるように、いずれの実施例においても 5 万枚以上の良好な耐刷性を示すと共に、良好な保水性および機上現像性を示す結果であった。

【 0 1 4 5 】

(比較例 1 3)

【 0 1 4 6 】

40

印刷版用支持体として、粗面化され陽極酸化皮膜を設けたオフセット印刷用アルミニウム板を用い、親水性層を設けずにアルミニウム板表面に直接実施例 1 ~ 9 で使用した光硬化性感光層塗液を塗布し、実施例 1 ~ 9 と同様にして評価を行ったところ、印刷評価に於いて地汚れが著しく正常な印刷物が得られなかった。

【 0 1 4 7 】

(実施例 2 3 ~ 3 2)

【 0 1 4 8 】

実施例 3 で作製した親水性層の上に、光硬化性感光層塗布液として、増感色素を実施例 1 ~ 9 で使用したものから、表 9 に示す化合物に替えた以外は全く同様にして光硬化性感光層を塗布し、各々の感光性平版印刷版材料を作製した。感光層の感度を評価するため、

50

405 nmの波長光のみを透過する干渉フィルターを通して超高圧紫外線ランプからの紫外光を感光性平版印刷版材料に照射し、濃度差0.15のステップウェッジを用いることで感光層が硬化し水不溶性となる最小量の露光エネルギーを求めた。即ち、現像は、露光後に30に調節した水浴中に10秒間感光性平版印刷版を浸し、その後水道水で洗い流しながら表面をスポンジで擦り現像を行った。更に現像後の感光性平版印刷版を乾燥し、露光部の画像濃度を反射濃度計を使用して測定を行い、残膜が生じる最小の露光量を検出し、この値を感度とした。このようにして求めた感度に関する結果を同じく表9に示した。更に、各々の感光性平版印刷版材料の最上部にオーバー層としてポリビニルアルコール（株）クラレ製PVA-105）の10%濃度水溶液を乾燥塗布量で1平方メートル当たり0.7gになるよう塗布、乾燥を行った感光性平版印刷版材料も作製し、この場合の感度も表9に示した。表9に見られるように、シアニン系色素、クマリン系化合物および（チオ）ピリリウム系化合物は405 nm光に高い感度を付与すると共に、オーバー層を設けることで更に高感度化が達成されることが明らかとなった。更に、強制保存性試験として各々の感光性平版印刷版材料を80の乾燥機内に9時間放置した後の感度を同様に評価した。その結果、オーバー層を設けた全ての感光性平版印刷版材料について感度変化は認められなかったが、オーバー層を設けない試料ではいずれも約20%程度の感度低下を認めた。

【0149】

【表9】

実施例	増感剤	感度($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	オーバー層を設けた場合の感度($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)
23	S-1	250	120
24	S-3	250	120
25	S-6	280	140
26	S-10	250	120
27	S-16	150	80
28	S-18	150	80
29	S-21	200	100
30	S-22	180	100
31	S-27	150	80
32	S-30	150	80

【0150】

(実施例33)

【0151】

実施例23、27および31で作製したオーバー層を設けた感光性平版印刷版材料を用いて、露光装置として、405 nmに発光する青紫色半導体レーザー（出力80 mW）を用いて各々、版面露光エネルギー $120 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ に設定してテストパターンを描画した。その後、実施例1~9と同様にして水現像性評価および印刷性評価を行い、いずれの感光性平版印刷版材料も良好な水現像性を示し、印刷評価においても3万枚の良好な耐刷性を示すと共に、良好な保水性を示す結果であった。

【0152】

(実施例34)

【0153】

実施例23で作製したオーバー層を設けた感光性平版印刷版材料と、同じくオーバー層を設けない同一の感光層を有する感光性平版印刷版材料を用いて高湿雰囲気下での保存性試験を実施した。即ち各々の材料を10枚ずつ重ね合わせた状態で温度35、相対湿度85%の雰囲気下で1ヶ月間保存を行った後にブロッキングの有無および感度変化を測定した結果、オーバー層を設けない感光性平版印刷版材料では軽度のブロッキングの発生と

20%の感度低下を認めたが、オーバー層を設けた感光性平版印刷版材料ではブロッキングの発生もなく、感度変化も皆無であった。

【産業上の利用可能性】

【0154】

近赤外領域(750~1100nm)に発光するレーザーもしくは、400~430nmの波長域に発光するレーザーを使用する走査型露光装置を用いるCTP方式印刷版において、印刷機上で現像可能であるか、或いは水による現像が可能なプラスチックフィルムベース印刷版およびアルミニウムベース印刷版が与えられる。更に、プリント配線基板作製用レジスタや、カラーフィルター、蛍光体パターン形成等に好適な感光性組成物が与えられる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 275195 (JP, A)
特開昭60 - 023097 (JP, A)
特開2003 - 215801 (JP, A)
特開2000 - 229485 (JP, A)
特開2000 - 158839 (JP, A)
特開2000 - 122269 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00 - 7/18,
B41N 1/14