

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-275223

(P2005-275223A)

(43) 公開日 平成17年10月6日(2005.10.6)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G03F 7/029

G03F 7/00

F 1

G03F 7/029

G03F 7/00 503

テーマコード(参考)

2H025

2H096

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 43 頁)

(21) 出願番号

特願2004-91303 (P2004-91303)

(22) 出願日

平成16年3月26日 (2004.3.26)

(71) 出願人 303000420

コニカミノルタエムジー株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 松村 智之

東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタエムジー株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA11 AB03 AC08 AD01  
BC13 BC42 CA14 CA39 CB42  
FA10 FA17  
2H096 AA06 BA05 EA04 GA08

(54) 【発明の名称】 平版印刷版の作製方法

## (57) 【要約】

**【課題】** 本発明の目的は、セーフライト性に優れ、紫外線に対する感度が高く、また平版印刷版としたときに、版材の洗浄等において用いる薬剤等に対して耐薬品性が高い、耐刷性に優れた平版印刷版を与えることのできる感光性平版印刷版を用いる平版印刷版の製造方法を得ることにある。

**【解決手段】** 親水性支持体上に(A)(a-1)鉄アレーン錯体化合物、(a-2)トリプロモアセチル化合物から選ばれる少なくとも一種の重合開始剤、(B)エチレン性不飽和重合性化合物、(C)アルカリ可溶性樹脂バインダーを含む画像形成層を設置してなる感光性平版印刷版に、紫外レーザーを用いて画像記録を行い、その後未露光部の画像形成層を、アルカリ性水溶液により除去して平版印刷版を製版することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

親水性支持体上に (A) (a-1) 鉄アレーン錯体化合物、(a-2) トリプロモアセチル化合物から選ばれる少なくとも一種の重合開始剤、(B) エチレン性不飽和重合性化合物、(C) アルカリ可溶性樹脂バインダーを含む画像形成層を設置してなる感光性平版印刷版に、紫外レーザーを用いて画像記録を行い、その後未露光部の画像形成層を、アルカリ性水溶液により除去して平版印刷版を製版することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、感光性平版印刷版に、紫外レーザーを用いて画像記録を行い製版を行う平版印刷版の作製方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

従来、写真製版では、フィルム画像を密着露光により感光性平版に記録する方法が一般的であったが、近年、レーザー光源を用いてデジタル画像を直接感光性平版に記録するコンピューター・トゥ・プレート(以下 CTP と略す)システムが普及してきている。しかしながら、レーザー光源による走査画像露光を、短時間に行う為には、高出力のレーザーが必要な上、従来の密着露光用感光性平版印刷版の約 1000 ~ 10000 倍の感度を有する CTP 用プレートが求められている。これらの高感度 CTP 用プレートは、コストが高くなる上、長期間の保存において感度変動が起こる事、白色または黄色の高照度安全光下では取り扱えず、赤色や橙色の低照度安全光下を使用する必要がある、などの問題もあった。

**【0003】**

近年、紫外レーザーを光源として、デジタル信号を感光性平版印刷版に走査露光記録する方法が提案されている。この方法では、紫外線に感度を有する、従来の密着露光用感光性平版印刷版を使用できる上で、コスト面での大きなメリットがあった。しかしながら、記録時間は従来の密着露光の数倍を要する等、問題があった。そこで、紫外域に感度を有する高感度の感光性平版が求められている。

**【0004】**

特許文献 1 では、蛍光増白剤を増感剤に使用する方法で、紫外域の感度を高める方法が開示されている。しかしながら、これらの版は、耐薬品性が弱く、印刷時に版面がインキで汚れた際に、プレートクリーナーと呼ばれる薬品で非画像部のインキを洗浄する作業において、画増部、特に小点が侵され、消失しやすいという問題があった。

**【特許文献 1】特開 2003-295426 号公報****【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

従って、本発明の目的は、セーフライト性に優れ、紫外線に対する感度が高く、また平版印刷版としたときに、版材の洗浄等に用いる薬剤に対して耐薬品性が高い、耐刷性に優れた平版印刷版を与えることのできる感光性平版印刷版を用いる平版印刷版の製造方法を得ることにある。

**【課題を解決するための手段】****【0006】**

本発明の上記課題は、以下の手段により達成される。

**【0007】****(請求項 1)**

親水性支持体上に (A) (a-1) 鉄アレーン錯体化合物、(a-2) トリプロモアセチル化合物から選ばれる少なくとも一種の重合開始剤、(B) エチレン性不飽和重合性化合

10

20

30

40

50

物、(C)アルカリ可溶性樹脂バインダーを含む画像形成層を設置してなる感光性平版印刷版に、紫外レーザーを用いて画像記録を行い、その後未露光部の画像形成層を、アルカリ性水溶液により除去して平版印刷版を製版することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

【発明の効果】

【0008】

紫外レーザーを用いたCTPシステムにおいて、短時間の画像記録が可能であり、かつ耐刷力、耐薬品性、セーフライト性に優れる平版印刷版の提供が可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

次に本発明を実施するための最良の形態について説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0010】

以下本発明に係わる平版印刷版の製造方法における各構成要件について説明する。

【0011】

(紫外レーザー)

本発明において用いられる紫外レーザーとしては、200~380nmの範囲の紫外領域に発光を有するもの、また、それ以上の、例えば350~450nmの範囲まで青色光を含む領域に発光を有するものも含むものとする。例えば、波長400nm以下の紫外領域に発光するレーザーとして、KrFエキシマレーザー(248nm)、YAG四次高調波(266nm)、YAG三次高調波(366nm)等の他に、波長可変のTi:サファイアの二次高調波(350~450nm)等が知られており、本発明においては、これらのレーザーを用いることができるほか、近年は350nmから450nmの間で発光する、安価な窒化ガリウム半導体レーザーが開発され、日亜化学工業社や、Tulip Optics社等から発売されているが、これらのレーザーを搭載し、従来の密着露光用感光性平版印刷版を使用できるCTP用記録システムも開発され、alf-a-Quest社等から販売されており、本発明に係わる紫外レーザーとして用いることができる。

【0012】

(重合開始剤)

本発明に用いられる感光性平版印刷版の画像形成層には、鉄アレーン錯体化合物、およびトリブロモアセチル化合物から選ばれる少なくとも一種の重合開始剤が含まれる。

【0013】

(a-1)鉄アレーン錯体化合物

鉄アレーン錯体化合物としては、特開昭59-219307号に記載される化合物等挙げられるが、更に好ましい具体例としては、-ベンゼン-(シクロペニタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェート、-クメン-(シクロペニタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェート、-フルオレン-(シクロペニタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェート、-ナフタレン-(シクロペニタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェート、-キシレン-(シクロペニタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェート、-ベンゼン-(シクロペニタジエニル)鉄テトラフルオロボレート等が挙げられる。

【0014】

(a-2)トリブロモアセチル化合物

トリブロモアセチル化合物としては、トリブロモアセトアルデヒド、トリブロモ酢酸、トリブロモアセトフェノン、2-トリブロモアセチルチオフェン等のアルデヒド、カルボン酸、ケトン類の他に、トリブロモアセチルクロリドと、アルコール化合物を反応させて得られるトリブロモアセチルエステル化合物、アミン化合物を反応させて得られるトリブロモアセチルアミド化合物等を挙げる事が出来る。

【0015】

具体的には下記のような化合物を挙げることが出来る。

10

20

30

40

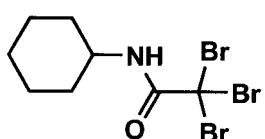
50

【 0 0 1 6 】  
【 化 1 】

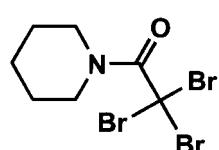
BR1



BR2

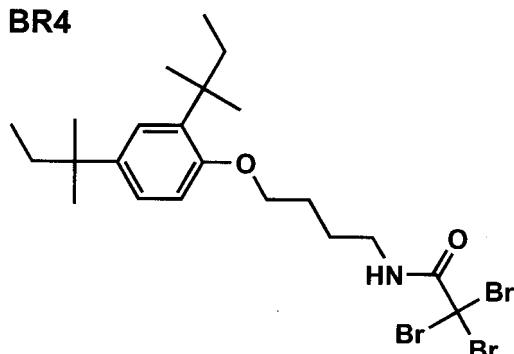


BR3

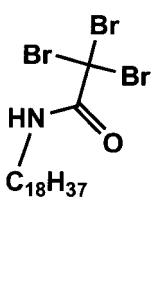


10

BR4

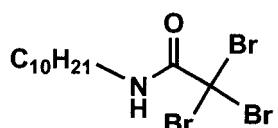


BR5

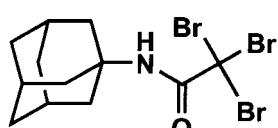


20

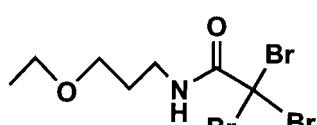
BR6



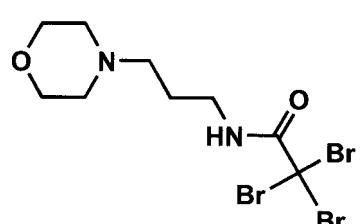
BR7



BR8

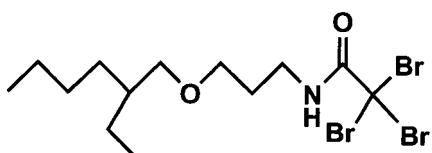


BR9

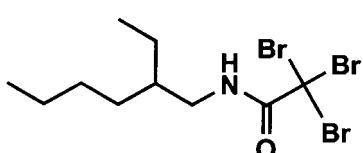


30

BR10

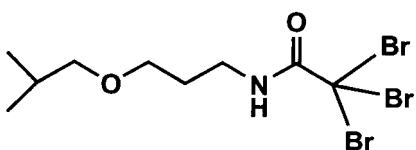


BR11



40

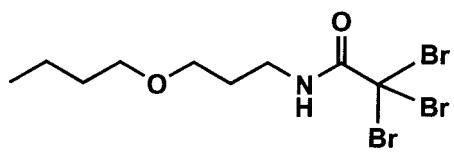
BR12



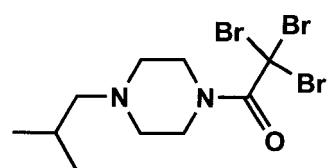
【 0 0 1 7 】

【化2】

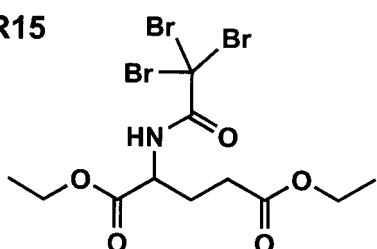
BR13



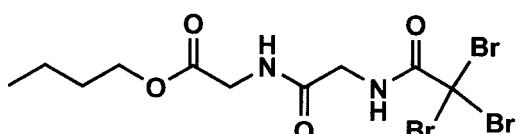
BR14



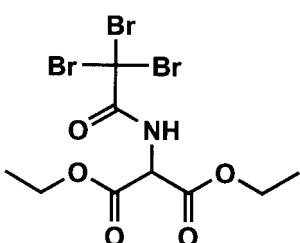
BR15



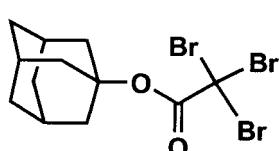
BR16



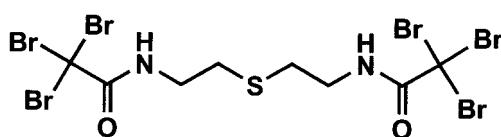
BR17



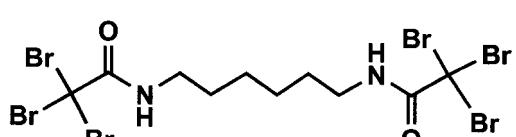
BR18



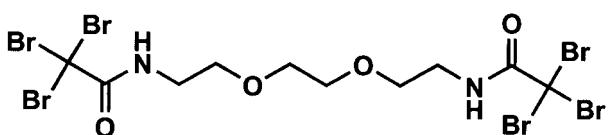
BR19



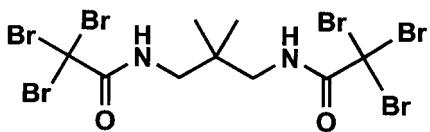
BR20



BR21



BR22



10

20

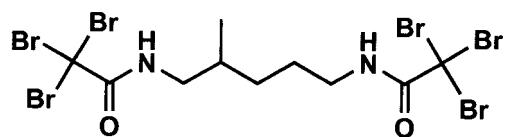
30

40

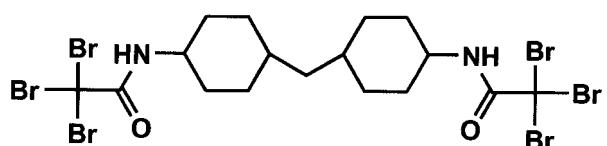
【0018】

【化3】

BR23

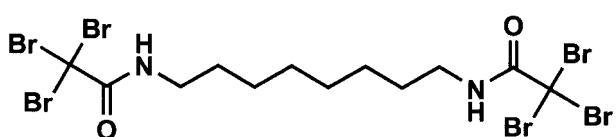


BR24



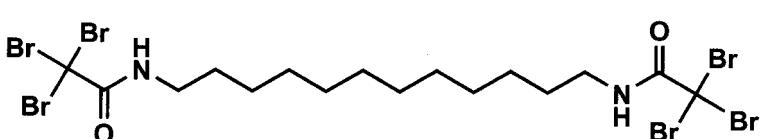
10

BR25



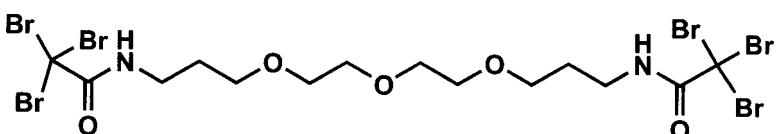
20

BR26



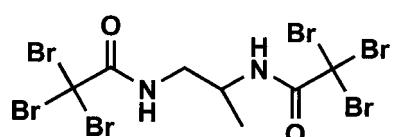
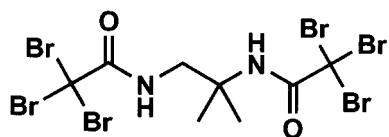
30

BR27

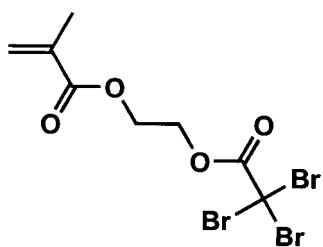


BR28

BR29



BR30

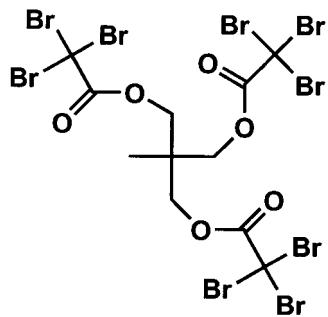


40

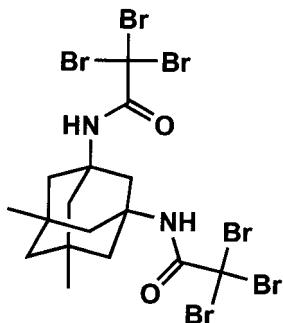
【0019】

【化4】

BR31

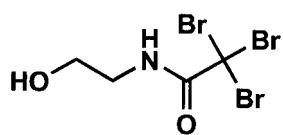


BR32

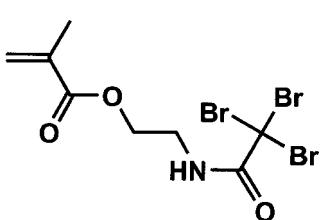


10

BR33

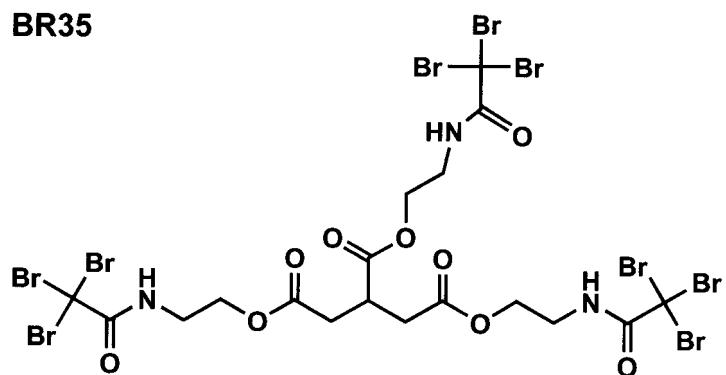


BR34



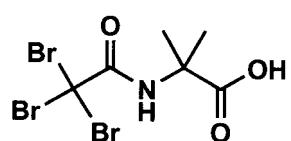
20

BR35

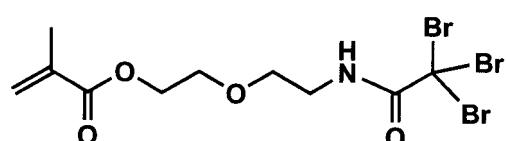


30

BR36



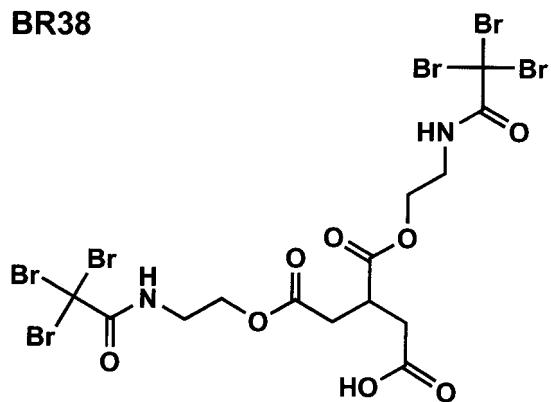
BR37



【0020】

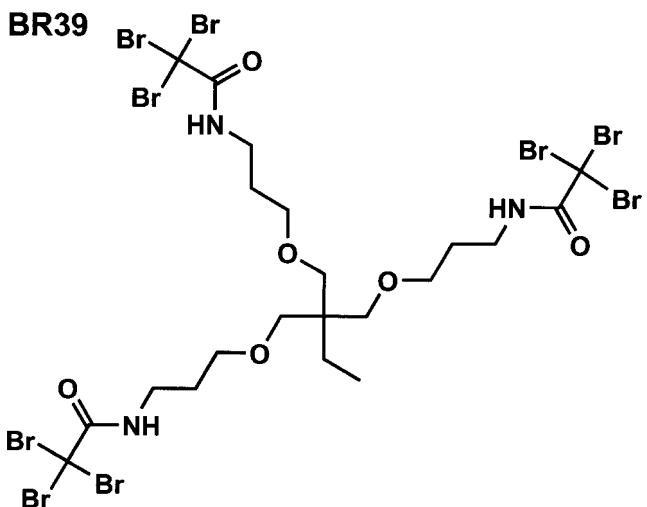
【化5】

BR38



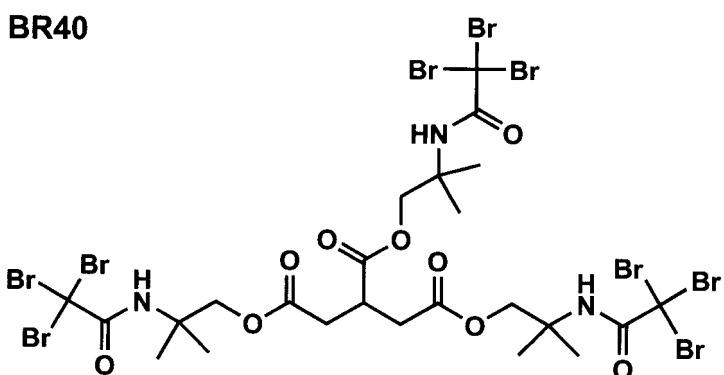
10

BR39



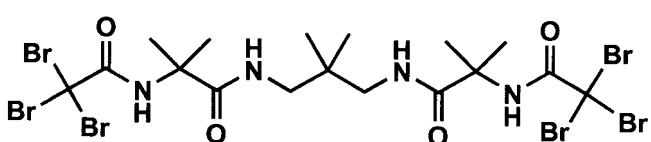
20

BR40



30

BR41

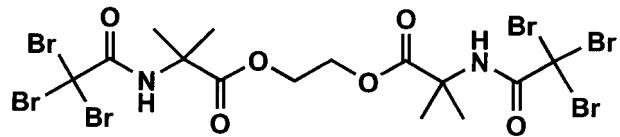


40

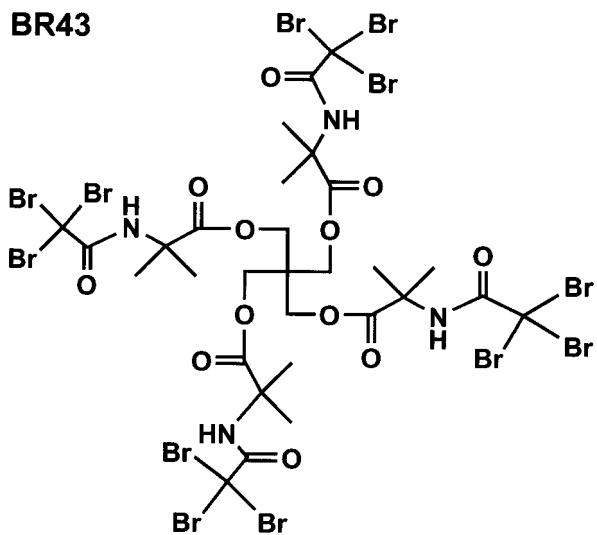
【0021】

【化6】

BR42

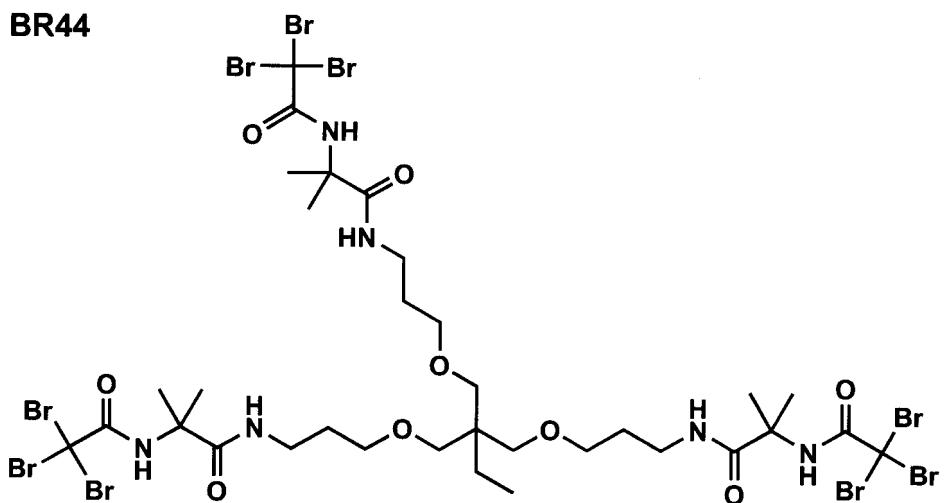


BR43



10

BR44

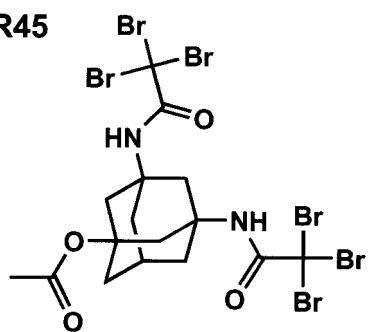


30

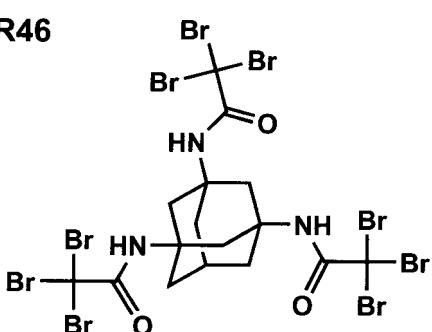
【0022】

## 【化7】

BR45

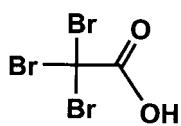


BR46

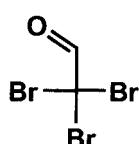


10

BR47



BR48



20

## 【0023】

上記の(a-1)鉄アレーン錯体化合物、及び(a-2)トリブロモアセチル化合物から選ばれる少なくとも一種の重合開始剤は、好ましくは、画像形成層組成物中において、1から20質量%含有することが出来る。これらの重合開始剤は、複数を併用することが出来るが、複数併用の場合には一種につき、1から20質量%を含有することが好ましい。

## 【0024】

## (その他の重合開始剤)

発明に用いられる感光性平版印刷版の画像形成層には、上記(a-1)から(a-2)の重合開始剤のほかに、任意の重合開始剤を併用せしめることが出来る。

## 【0025】

併用可能な重合開始剤の例としては、特表2002-537419記載のラジカルを生成可能な化合物、特開2001-175006、特開2002-278057、特開2003-5363記載の重合開始剤等を用いることができる他、特開2003-76010記載の、一分子中にカチオン部を二個以上有するオニウム塩、特開2001-133966のN-ニトロソアミン系化合物、特開2001-343742の熱によりラジカルを発生する化合物、特開2002-6482の熱により酸又はラジカルを発生する化合物、特開2002-116539のボレート化合物、特開2002-148790の熱により酸又はラジカルを発生する化合物、特開2002-207293の重合性の不飽和基を有する光又は熱重合開始剤、特開2002-268217の2価以上のアニオンを対イオンとして有するオニウム塩、特開2002-328465の特定構造スルホニルスルホン化合物、特開2002-341519の熱によりラジカルを発生する化合物、等の化合物も必要に応じて使用できる。これら、本発明の化合物と共に併用可能な重合開始剤として好ましくは、ヘキサアリールビスイミダゾール化合物、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールヨードニウム化合物、チタノセン化合物、トリハロメチルトリアジン化合物、アシルホスフィンオキシド化合物、ベンゾイン誘導体、N-フェニルグリシン誘導体等が挙げられるが、これに限定するものではない。

30

40

## 【0026】

また、ジアゾ樹脂も光重合開始剤として好ましく含有せしめる事が出来る。好ましいジアゾ樹脂としては、特開平10-31307号に記載されているものが挙げられる。

## 【0027】

50

上記の、(a-1)または(a-2)の重合開始剤と併用可能な重合開始剤の、画像記録層中の添加量は任意だが、好ましくは、画像記録層の構成成分中、0.1から20質量%の範囲が好ましい。さらに、好ましくは0.8から15質量%である。

【0028】

(増感色素)

本発明に用いられる感光性平版印刷版の画像形成層には、重合開始剤を増感する為に、増感色素を添加することができる。記録光源として、紫外領域の光を用いる為、その領域の波長に吸収を有する色素が好ましい。具体的には、350nmから450nmに吸収極大を有する色素が好ましく、350から410nmに吸収極大を有する色素がさらに好ましい。

10

【0029】

色素の構造は特に限定は無いが、特開2003-295426記載の光学増白色素類、特開2003-21901の増感色素、特開2003-21895の一般式(I)で表される構造を有する化合物、特開2003-21894の一般式(I)で表される構造を有する化合物、特開2002-351072の特定構造を有する増感色素、特開2002-351071の特定構造を有する増感色素、特開2002-351065の特定構造(ピロピロピロール環)を有する増感色素、特開2002-268239の増感色素、特開2002-268238の増感色素、特開2002-268204の増感色素、特開2002-221790の一般式(I)で表される構造を有する化合物、特開2002-202598の一般式(I)で表される構造を有する化合物、特開2001-042524のカルバゾール系増感色素、特開2000-309724の増感色素、特開2000-258910の増感色素、特開2000-206690のナフト[1,8-bc]フラン-5-オニン誘導体、特開2000-147763のメロシアニン系色素、特開2000-098605のカルボニル化合物等が挙げられる。

20

【0030】

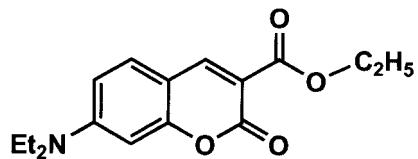
その他、増感色素の好ましい例として、Dye01からDye08に示すようなクマリン化合物類、Dye09からDye11に示すようなメロシアニン色素類、Dye12からDye14に示すようなホウ素化合物類、Dye15からDye16に示すようなスチリル色素類、Dye17からDye18に示すようなピリリウム塩化合物類、Dye19からDye24に示すようなシアニン色素類も挙げることが出来る。なお、使用可能な増感色素は、これらの具体例に限定されない。

30

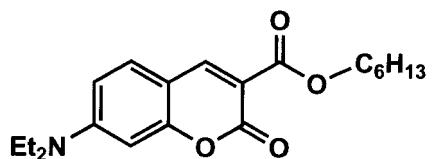
【0031】

【化8】

Dye01

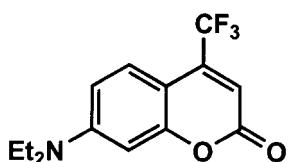


Dye02

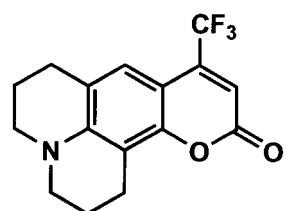


10

Dye03

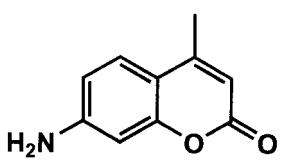


Dye04

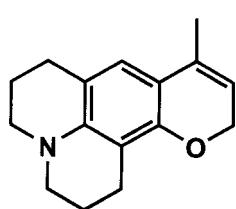


20

Dye05

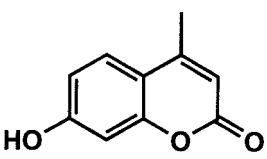


Dye06

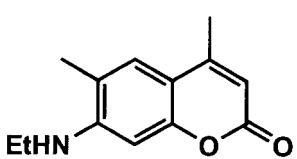


30

Dye07



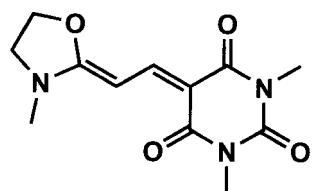
Dye08



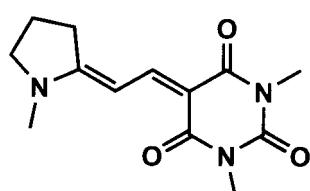
【0032】

【化9】

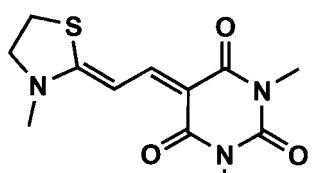
Dye09



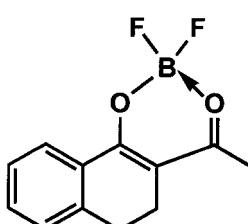
Dye10



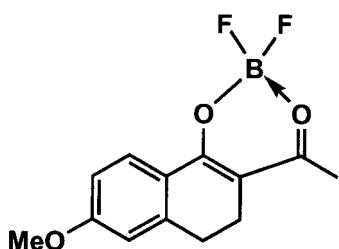
Dye11



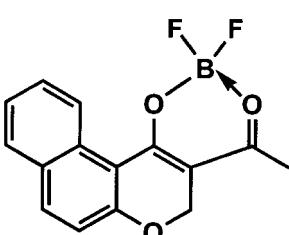
Dye12



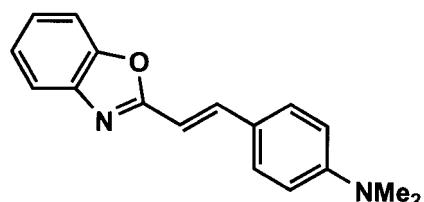
Dye13



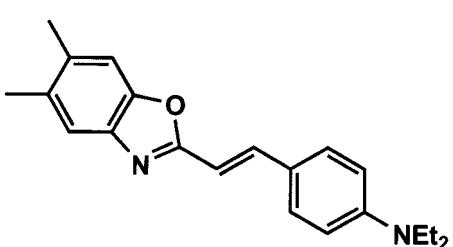
Dye14



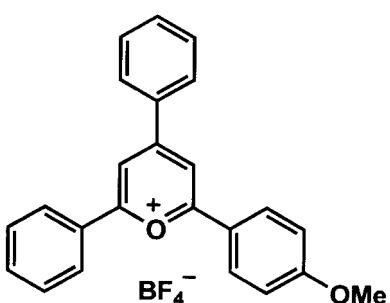
Dye15



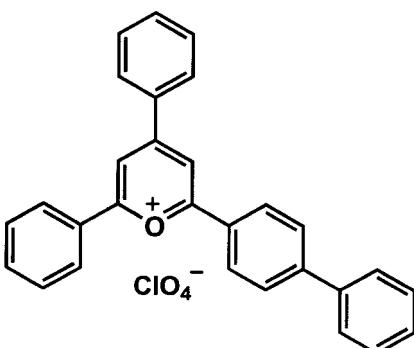
Dye16



Dye17



Dye18



10

20

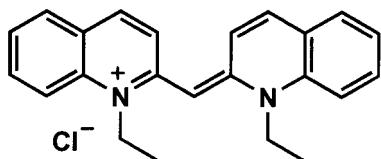
30

40

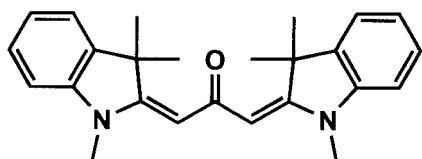
【0033】

## 【化10】

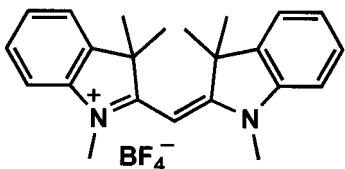
Dye19



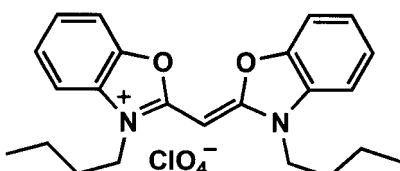
Dye20



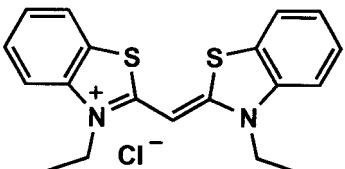
Dye21



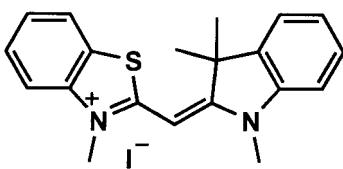
Dye22



Dye23



Dye24



10

20

30

40

50

## 【0034】

上記の増感色素の、画像形成層中の添加量は任意だが、好ましくは、画像形成層の構成成分中、0.1から20質量%の範囲が好ましい。さらに、好ましくは0.8から15質量%である。さらに詳しくは、感光性平版印刷版の構成とした際に、積分球を用いた反射スペクトルの吸光度が、0.2から2.0の範囲である添加量が好ましい。さらに好ましくは、0.3から1.2の吸光度となる添加量である。

## 【0035】

また、これらの色素は、単独で用いても、複数種類を混合し併用しても構わない。

## 【0036】

## (エチレン性不飽和重合性化合物)

本発明に用いられる感光性平版印刷版の画像形成層には、エチレン性不飽和重合性化合物、所謂モノマー類、及び多官能オリゴマー類が含まれる。これらモノマー類、及び多官能オリゴマー類の含有率は、画像記録層中70質量%以下の範囲であることが好ましい。更に好ましくは、20から60質量%の範囲である。

## 【0037】

これらモノマー類、及び多官能オリゴマー類には、一般的なラジカル重合性のモノマー類、紫外線硬化樹脂に一般的に用いられる分子内に付加重合可能なエチレン性二重結合を複数有する多官能モノマー類や、多官能オリゴマー類を用いることができる。該化合物に限定は無いが、好ましいものとして、例えば、2-エチルヘキシリーエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、1,3-ジオキサンアルコールの-カプロラクトン付加物のアクリレート、1,3-ジオキソランアクリレート等の单官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代

えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングルコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ハイドロキノンジアクリレート、レゾルシンジアクリレート、ヘキサン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、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートのジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの - カプロラクトン付加物のジアクリレート、2 - ( 2 - ヒドロキシ - 1 , 1 - ジメチルエチル ) - 5 - ヒドロキシメチル - 5 - エチル - 1 , 3 - ジオキサンジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレートの - カプロラクトン付加物、1 , 6 - ヘキサンジオールのジグリジルエーテルのジアクリレート等の 2 官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、トリメチロールエタ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、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの - カプロラクトン付加物、ピロガロールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ヒドロキシピバリルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル酸、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル等を挙げることができる。

## 【0038】

また、プレポリマーも上記同様に使用することができる。プレポリマーとしては、後述する様な化合物等が挙げることができ、また、適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸、又はメタクリル酸を導入し、光重合性を付与したプレポリマーも好適に使用できる。これらプレポリマーは、1種又は2種以上を併用してもよいし、上述の単量体及びノ又はオリゴマーと混合して用いてもよい。

## 【0039】

プレポリマーとしては、例えばアジピン酸、トリメリット酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、ハイミック酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、イタコン酸、ピロメリット酸、フマル酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒドロフタル酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレンオキサイド、1 , 4 - ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 2 , 6 - ヘキサントリオール等の多価のアルコールの結合で得られるポリエステルに(メタ)アクリル酸を導入したポリエステルアクリレート類、例えば、ビスフェノールA・エピクロルヒドリン・(メタ)アクリル酸、フェノールノボラック・エピクロルヒドリン・(メタ)アクリル酸のようにエポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したエポキシアクリレート類、例えば、エチレングリコール・アジピン酸・トリレンジイソシアネート・2 - ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール・トリレンジイソシアネート・2 - ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルフタリルメタクリレート・キシレンジイソシアネート、1 , 2 - ポリブタジエングリコール・トリレンジイソシアネート・2 - ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパン・プロピレングリコール・トリレンジイソシアネート・2 - ヒドロキシエチルアクリレートのように、ウレタン樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したウレタンアクリレート、例えば、ポリシロキサンアクリレート、ポリシロキサン・ジイソシアネート・2 - ヒドロキシエチルアクリレート等のシリコーン樹脂アクリレート類、その他、油変性アルキッド樹脂に(メタ)アクリロイル基を導入

10

20

30

40

50

したアルキッド変性アクリレート類、スピラン樹脂アクリレート類等のプレポリマーが挙げられる。

【0040】

本発明の感光性組成物には、ホスファゼンモノマー、トリエチレングリコール、イソシアヌール酸EO(エチレンオキシド)変性ジアクリレート、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、アルキレングリコールタイプアクリル酸変性、ウレタン変性アクリレート等の単量体及び該単量体から形成される構成単位を有する付加重合性のオリゴマー及びプレポリマーを含有することができる。

【0041】

更に、本発明に併用可能なエチレン性単量体として、少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基を含有するリン酸エステル化合物が挙げられる。該化合物は、リン酸の水酸基の少なくとも一部がエステル化された化合物であり、しかも、(メタ)アクリロイル基を有する限り特に限定はされない。

【0042】

その他に、特開昭58-212994号、同61-6649号、同62-46688号、同62-48589号、同62-173295号、同62-187092号、同63-67189号、特開平1-244891号公報等に記載の化合物を挙げることができ、更に「11290の化学商品」化学工業日報社、p.286~p.294に記載の化合物、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」高分子刊行会、p.11~65に記載の化合物なども本発明においては好適に用いることができる。これらの中で、分子内に2以上のアクリル基又はメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、更に分子量が10,000以下、より好ましくは5,000以下のものが好ましい。

【0043】

また本発明では、分子内に三級アミノ基を含有する付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体を使用することが好ましい。構造上の限定は特に無いが、水酸基を有する三級アミン化合物を、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸クロリド、アクリル酸クロリド等で変性したものが好ましく用いられる。具体的には、特開平1-165613号、公開平1-203413号、公開平1-197213号記載の集合可能な化合物等が好ましく用いられる。

【0044】

さらに本発明では、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物、および分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物を使用することが好ましい。

【0045】

ここでいう、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコールとしては、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-tert.-ブチルジエタノールアミン、N,N-ジ(ヒドロキシエチル)アニリン、N,N,N,N-テトラ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、p-トリルジエタノールアミン、N,N,N,N-テトラ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アニリン、アリルジエタノールアミン、3-(ジメチルアミノ)-1,2-プロパンジオール、3-ジエチルアミノ-1,2-プロパンジオール、N,N-ジ(n-プロピル)アミノ-2,3-プロパンジオール、N,N-ジ(iso-プロピル)アミノ-2,3-プロパンジオール、3-(N-メチル-N-ベンジルアミノ)-1,2-プロパンジオール等が挙げられるが、これに限定されない。

【0046】

ジイソシアネート化合物としては、ブタン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサン-1,6-ジイソシアネート、2-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、オクタン-1,8-ジイソシアネート、1,3-ジイソシアネートメチル-シクロヘキサンノン、2,

10

20

30

40

50

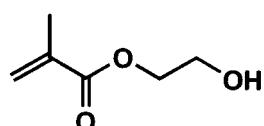
2,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,1,2-フェニレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、トリレン-2,4-ジイソシアネート、トリレン-2,5-ジイソシアネート、トリレン-2,6-ジイソシアネート、1,3-ジ(イソシアナートメチル)ベンゼン、1,3-ビス(1-イソシアナート-1-メチルエチル)ベンゼン等が挙げられるが、これに限定されない。分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物としては、下記 MH-1 から MH-13 等の化合物等が挙げられるが、これに限定されない。

【0047】

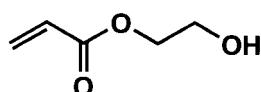
【化11】

10

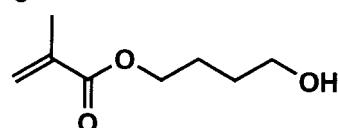
MH-1



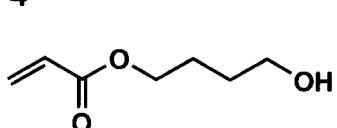
MH-2



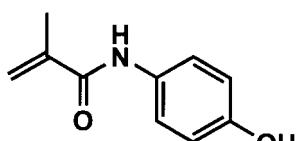
MH-3



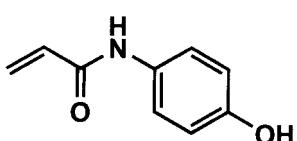
MH-4



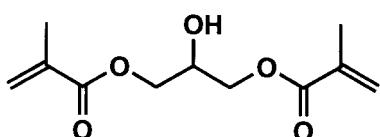
MH-5



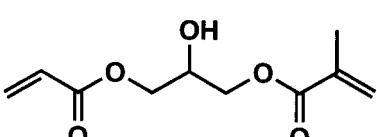
MH-6



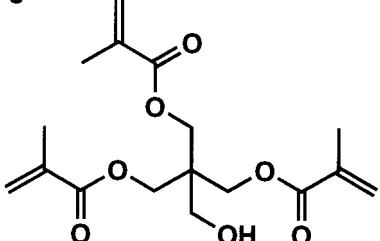
MH-7



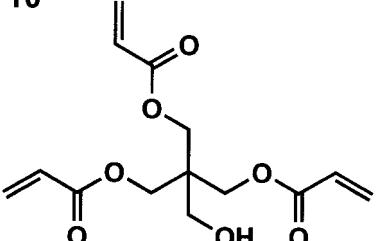
MH-8



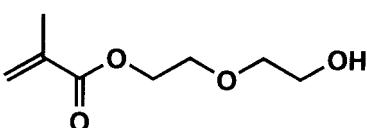
MH-9



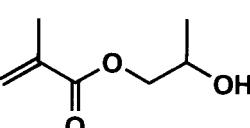
MH-10



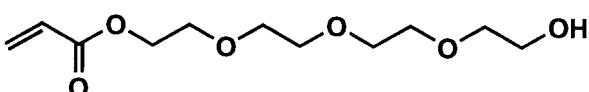
MH-11



MH-12



MH-13



20

30

40

50

## 【0048】

好ましくは、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピレン-1、3-ジメタクリレート、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート等が挙げられる。

## 【0049】

これらの反応は、通常のジオール化合物、ジイソシアネート化合物、ヒドロキシル基含有アクリレート化合物の反応で、ウレタンアクリレートを合成する方法と同様に行うことが出来る。

## 【0050】

また、これらの分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物、および分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物において具体例を以下に示す。

## 【0051】

(多官能オリゴマーの具体例)

M-1：トリエタノールアミン(1モル)、ヘキサン-1,6-ジイソシアネート(3モル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(3モル)の反応生成物

M-2：トリエタノールアミン(1モル)、イソホロンジイソシアネート(3モル)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(3モル)の反応生成物

M-3：N-n-ブチルジエタノールアミン(1モル)、1,3-ビス(1-イソシアナート-1-メチルエチル)ベンゼン(2モル)、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート(2モル)の反応生成物

M-4：N-n-ブチルジエタノールアミン(1モル)、1,3-ジ(イソシアナートメチル)ベンゼン(2モル)、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート(2モル)の反応生成物

M-5：N-メチルジエタノールアミン(1モル)、トリレン-2,4-ジイソシアネート(2モル)、2-ヒドロキシプロピレン-1,3-ジメタクリレート(2モル)の反応生成物

M-6：トリエタノールアミン(1モル)、1,3-ビス(1-イソシアナート-1-メチルエチル)ベンゼン(3モル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(3モル)の反応生成物

M-7：エチレンジアミンテトラエタノール(1モル)、1,3-ビス(1-イソシアナート-1-メチルエチル)ベンゼン(4モル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(4モル)の反応生成物

M-8：ブチルジエタノールアミン(1モル)、1,3-ビス(1-イソシアナート-1-メチルエチル)ベンゼン(2モル)、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルメタクリレート(2モル)の反応生成物

この他にも、特開平1-105238、特開平2-127404記載の、アクリレートまたはアルキルアクリレートが用いることが出来る。

## 【0052】

(アルカリ可溶性樹脂バインダー)

本発明に用いられる感光性平版印刷版の画像形成層には、高分子結合材として、アルカリ可溶性樹脂バインダーが含まれる。

## 【0053】

例としては、アクリル系重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、その他の天然樹脂等が使用出来る。また、これらを2種以上併用してもかまわない。

## 【0054】

好ましくはアクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合体が好まし

10

20

30

40

50

い。さらに、共重合組成として、(a)カルボキシル基含有モノマー、(b)メタクリル酸アルキルエステル、またはアクリル酸アルキルエステルの共重合体であることが好ましい。

【0055】

カルボキシル基含有モノマーの具体例としては、-, -不飽和カルボン酸類、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。その他、フタル酸と2-ヒドロキシメタクリレートのハーフエステル等のカルボン酸も好ましい。

【0056】

メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等の無置換アルキルエステルの他、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル等の環状アルキルエステルや、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等の置換アルキルエステルも挙げられる。

【0057】

さらに、本発明に係わるアルカリ可溶性樹脂バインダーには、他の共重合モノマーとして、下記(1)~(14)に記載のモノマー等を用いる事が出来る。

【0058】

(1)芳香族水酸基を有するモノマー、例えばo-(又はp-,m-)ヒドロキシスチレン、o-(又はp-,m-)ヒドロキシフェニルアクリレート等。

【0059】

(2)脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば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、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等。

【0060】

(3)アミノスルホニル基を有するモノマー、例えばm-(又はp-)アミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-(又はp-)アミノスルホニルフェニルアクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等。

【0061】

(4)スルホンアミド基を有するモノマー、例えばN-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド等。

【0062】

(5)アクリルアミド又はメタクリルアミド類、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ニトロフェニル)アクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド等。

【0063】

10

20

30

40

50

(6) 弗化アルキル基を含有するモノマー、例えばトリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、N-ブチル-N-(2-アクリロキシエチル)ヘプタデカフルオロオクチルスルホニアミド等。

## 【0064】

(7) ビニルエーテル類、例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等。

## 【0065】

(8) ビニルエステル類、例えばビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等。

## 【0066】

(9) スチレン類、例えばスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等。

## 【0067】

(10) ビニルケトン類、例えばメチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等。

## 【0068】

(11) オレフィン類、例えばエチレン、プロピレン、i-ブチレン、ブタジエン、イソブレン等。

## 【0069】

(12) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等。

## 【0070】

(13) シアノ基を有するモノマー、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、o-(又はm-, p-)シアノスチレン等。

## 【0071】

(14) アミノ基を有するモノマー、例えばN,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリブタジエンウレタンアクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-i-ブロピルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド等。

## 【0072】

さらにこれらのモノマーと共に重合し得る他のモノマーを共重合してもよい。

## 【0073】

上記ビニル系共重合体は、通常の溶液重合により製造することができる。また、塊状重合または懸濁重合等によっても製造することができる。製造時に用いる重合開始剤としては、特に限定されないが、アゾビス系のラジカル発生剤が挙げられ、例えば、2,2-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)等が挙げられる。また、これらの重合開始剤の使用量は、共重合体を形成するのに使用されるモノマー全体100質量部に対し、通常0.05~10.0質量部(好ましくは0.1~5質量部)である。また、溶液重合を行う際に使用される溶媒としては、ケトン系、エステル系、芳香族系の有機溶媒が挙げられ、なかでもトルエン、酢酸エチル、ベンゼン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン等の一般にアクリル系ポリマーの良溶媒が挙げられ、なかでも沸点60~120の溶媒が好ましい。溶液重合の場合、上記溶媒を使用し、反応温度として通常40~120(好ましくは60~110)、反応時間として通常3~10時間(好ましくは5~8時間)の条件で行うことができる。反応終了後、溶媒を除去して共重合体を得る。また、溶媒を除去せずに引き続き後記の二重結合の導入反応を行うこともできる。

## 【0074】

10

20

30

40

50

得られる共重合体の分子量は、使用される溶媒および反応温度を調整することによって調節することができる。目的とする分子量の共重合体を得るために使用される溶媒および反応温度等は、使用されるモノマーによって適宜決定することができる。また、特定の溶媒を上記溶媒に混合することによって得られる共重合体の分子量を調節することができる。このような溶媒としては、例えば、メルカプタン系（例えば、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、メルカブトエタノール等）、四塩化炭素系（例えば、四塩化炭素、塩化ブチル、塩化プロピレン等）等が挙げられる。これらの溶媒を上記反応に使用する溶媒に混合する割合は、反応に使用するモノマー、溶媒、反応条件等によって適宜決定することができる。

## 【0075】

10

さらに、本発明の高分子結合材であるアルカリ可溶性樹脂バインダーは、側鎖にカルボキシル基および重合性二重結合を有するビニル系重合体であることが好ましい。例えば、上記ビニル系共重合体の分子内に存在するカルボキシル基に、分子内に（メタ）アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物を付加反応させる事によって得られる、不飽和結合含有ビニル系共重合体も高分子結合材として好ましい。分子内に不飽和結合とエポキシ基を共に含有する化合物としては、具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、特開平11-271969号に記載のあるエポキシ基含有不飽和化合物等が挙げられる。また、上記ビニル系重合体の分子内に存在する水酸基に、分子内に（メタ）アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物を付加反応させる事によって得られる、不飽和結合含有ビニル系共重合体も高分子結合材として好ましい。分子内に不飽和結合とイソシアネート基を共に有する化合物としては、ビニルイソシアネート、（メタ）アクリルイソシアネート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、m-またはp-イソプロペニル-，-ジメチルベンジルイソシアネートが好ましく、（メタ）アクリルイソシアネート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート等が挙げられる。

20

## 【0076】

30

ビニル系共重合体の分子内に存在するカルボキシル基に、分子内に（メタ）アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物を付加反応させる方法は公知の方法で出来る。例えば、反応温度として20～100、好ましくは40～80、特に好ましくは使用する溶媒の沸点下（還流下）にて、反応時間として2～10時間、好ましくは3～6時間で行うことができる。使用する溶媒としては、上記ビニル系共重合体の重合反応において使用する溶媒が挙げられる。また、重合反応後、溶媒を除去せずにその溶媒をそのまま脂環式エポキシ基含有不飽和化合物の導入反応に使用することができる。また、反応は必要に応じて触媒および重合禁止剤の存在下で行うことができる。ここで、触媒としてはアミン系または塩化アンモニウム系の物質が好ましく、具体的には、アミン系の物質としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、ブチルアミン、アリルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシリジン、ベンジルアミン等が挙げられ、塩化アンモニウム系の物質としては、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等が挙げられる。これらを触媒として使用する場合、使用する脂環式エポキシ基含有不飽和化合物に対して、0.01～20.0質量%の範囲で添加すればよい。また、重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロモノメチルエーテル、2,6-ジ-t-ブチルハイドロトルエン等が挙げられ、その使用量は、使用する脂環式エポキシ基含有不飽和化合物に対して、0.01～5.0質量%である。なお、なお、反応の進行状況は反応系の酸価を測定し、酸価が0になった時点で反応を停止させればよい。

40

## 【0077】

50

ビニル系重合体の分子内に存在する水酸基に、分子内に（メタ）アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物を付加反応させる方法は公知の方法で出来る。例えば、反応温度として通常20～100、好ましくは40～80、特に好ましくは使用する溶媒

の沸点下（還流下）にて、反応時間として通常 2 ~ 10 時間、好ましくは 3 ~ 6 時間で行うことができる。使用する溶媒としては、上記高分子共重合体の重合反応において使用する溶媒が挙げられる。また、重合反応後、溶媒を除去せずにその溶媒をそのままイソシアネート基含有不飽和化合物の導入反応に使用することができる。また、反応は必要に応じて触媒および重合禁止剤の存在下で行うことができる。ここで、触媒としてはスズ系またはアミン系の物質が好ましく、具体的には、ジブチルスズラウレート、トリエチルアミン等が挙げられる。触媒は使用する二重結合を有する化合物に対して、0.01 ~ 20.0 質量% の範囲で添加することが好ましい。また、重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロモノメチルエーテル、2,6-ジ-t-ブチルハイドロトルエン等が挙げられ、その使用量は、使用するイソシアネート基含有不飽和化合物に対して、通常 0.01 ~ 5.0 質量% である。なお、反応の進行状況は反応系のイソシアネート基の有無を赤外吸収スペクトル（IR）で判定し、吸収が無くなった時点で反応を停止させればよい。

10

## 【0078】

上記した本発明に用いられるカルボキシル基および重合性二重結合を有するビニル系重合体は、全高分子結合剤において、50 ~ 100 質量% であることが好ましく、100 質量% であることがより好ましい。

## 【0079】

画像形成層を塗布により形成する組成物中における高分子結合剤の含有量は、10 ~ 90 質量% の範囲が好ましく、15 ~ 70 質量% の範囲が更に好ましく、20 ~ 50 質量% の範囲で使用することが感度の面から特に好ましい。

20

## 【0080】

また、本発明に係わる画像形成層中に、着色剤も使用することができ、着色剤としては市販のものを含め従来公知の顔料が好適に使用できる。例えば、改訂新版「顔料便覧」、日本顔料技術協会編（誠文堂新光社）、カラーインデックス便覧等に述べられているものが挙げられる。

## 【0081】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、赤色顔料、褐色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料等が挙げられる。具体的には、無機顔料（二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化亜鉛、ブルシアンブルー、硫化カドミウム、酸化鉄、ならびに鉛、亜鉛、バリウム及びカルシウムのクロム酸塩等）及び有機顔料（アゾ系、チオインジゴ系、アントラキノン系、アントアンスロン系、トリフェンジオキサジン系の顔料、バット染料顔料、フタロシアニン顔料及びその誘導体、キナクリドン顔料等）が挙げられる。

30

## 【0082】

これらの中でも、使用する露光レーザーに対応した分光増感色素の吸収波長域に実質的に吸収をもたない顔料を選択して使用することが好ましく、この場合、使用するレーザー波長での積分球を用いた顔料の反射吸収が 0.05 以下であることが好ましい。又、顔料の添加量としては、上記組成物の固形分に対し 0.1 ~ 1.0 質量% が好ましく、より好ましくは 0.2 ~ 5 質量% である。

40

## 【0083】

本発明においては、画像形成層中に、連鎖移動剤としてメルカプト化合物を含有させることができる。メルカプト化合物として好ましくは、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾジアゾールが挙げられる。また、その他の連鎖移動剤として、「ラジカル重合ハンドブック」（（株）エヌ・ティー・エス発行、蒲池幹治、遠藤剛監修）38 ~ 48 ページに記載のある化合物が挙げられる。連鎖移動剤の添加量は、好ましくは画像形成層中 0.2 から 1.0 質量%、さらに好ましくは 0.5 から 5 質量% である。

## 【0084】

本発明においては、また、画像形成層中に、重合反応の抑制剤を含有させることができる。抑制剤としては、一般的に酸化防止剤として使用されるものを用いることが出来る。

50

## 【0085】

酸化防止剤としては、「高分子添加剤の開発技術」((株)シーエムシー発行、大勝靖一監修)の37~56ページに記載のフェノール系酸化防止剤、57~70ページ記載のリン・硫黄系酸化防止剤が挙げられる。好ましい酸化防止剤の具体例としては、同書41ページに記載のあるフェノール系酸化防止剤が挙げられる。

## 【0086】

また、HALS(ヒンダードアミンライトスタビライザー)と呼ばれるアミン類も、同様に抑制剤として用いることが出来る。HALSとしては「高分子添加剤の開発技術」((株)シーエムシー発行、大勝靖一監修)の15~36ページに記載の化合物が挙げられる。

10

## 【0087】

また、画像形成層は本発明の性能をそこなわない範囲で、界面活性剤を塗布性改良剤として含有することができる。その中でも好ましいのはフッ素系界面活性剤である。

## 【0088】

また、硬化皮膜の物性を改良するために、無機充填剤やジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤等の添加剤を加えてもよい。これらの添加量は全固形分の10%以下が好ましい。

## 【0089】

更に、本発明に係わる画像形成層中には、下記一般式(I)で表される化合物又はその縮合物から選ばれる少なくとも一種を含有することができる。これにより、より高感度で、耐刷性が高い感光性感光性平版印刷版を得ることができる。

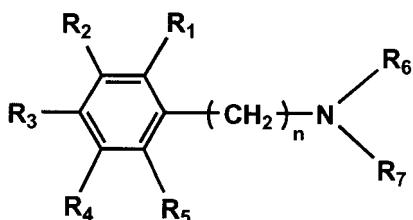
20

## 【0090】

## 【化12】

30

## 一般式(I)



## 【0091】

式中、nは1~10の整数を表し、R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ホルミル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、もしくは、各々置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、芳香族複素環基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルケニル基、アリールオキシ基、アクリロイルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、フェニルスルホニル基、アミノ基、またはアミド基を表す。

40

## 【0092】

R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、あるいは、各々置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、芳香族複素環基、アルケニル基、またはアクリロイル基を表す。

## 【0093】

一般式(I)において、nは1~10の整数を表すが、好ましいnとしては、1~5が挙げられる。より好ましくは1~3が挙げられる。

## 【0094】

R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>としては、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ホルミル基

50

、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、又は、各々置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、芳香族複素環基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルケニル基、アリールオキシ基、アクリロイルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、フェニルスルホニル基、アミノ基、またはアミド基を表す。

## 【0095】

好みしい  $R_1 \sim R_5$  としては、水素原子、水酸基、置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基が挙げられる。より好みしくは、水素原子、水酸基、置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又は置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基が挙げられる。

10

## 【0096】

$R_6$ 、 $R_7$  は、それぞれ独立して、水素原子、あるいは、各々置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、芳香族複素環基、アルケニル基、またはアクリロイル基を表す。

## 【0097】

$R_6$  及び  $R_7$  は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いアリール基、置換基を有していても良い芳香族複素環基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアクリロイル基を表す。

## 【0098】

好みしい  $R_6$  および  $R_7$  としては、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、置換基を有していても良い炭素数 6 ~ 10 のアリール基、置換基を有していても良い炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、置換基を有していても良いアクリロイル基が挙げられる。更に好みしい  $R_6$  および  $R_7$  としては、水素原子、置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 10 、特に好みしくは 1 ~ 5 のアルキル基が挙げられる。

20

## 【0099】

$R_1 \sim R_7$  で定義された基が有していても良い置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アシル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルケニル基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、アクリロイル基、アクリロイルオキシ基、アルケニルオキシカルボニル基、芳香族複素環基、水酸基が挙げられ、これらの置換基もさらに置換されていても良い。これら置換基の中でも好みしくは、アルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基及び水酸基である。

30

## 【0100】

又、一般式 (I) で示される化合物の縮合物としては、一般式 (I) で示される複数の化合物が、 $R_1 \sim R_7$  の位置で、直接又は接合基を介して結合した化合物が挙げられる。接合基としては 2 価以上の連結基であれば特に限定されるものではなく、通常、2 ~ 5 量体が挙げられる。

40

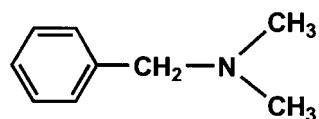
## 【0101】

以下に、一般式 (I) の化合物及びその縮合物の具体例を示すが、本発明は、これらの具体例に限定されるものではない。

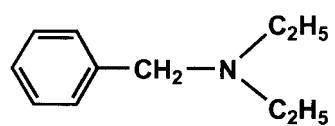
## 【0102】

【化13】

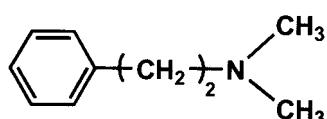
I-1



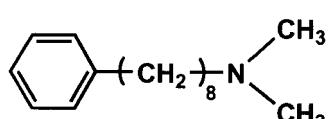
I-2



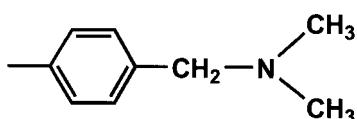
I-3



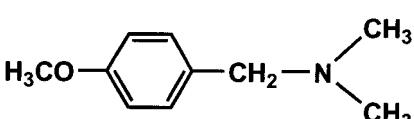
I-4



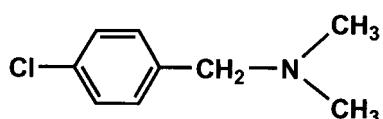
I-5



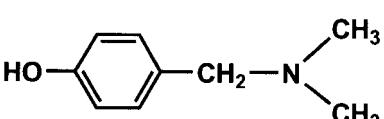
I-6



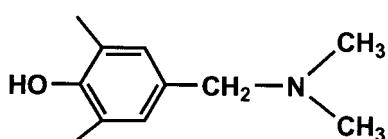
I-7



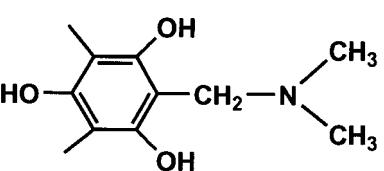
I-8



I-9



I-10



10

20

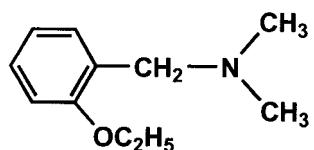
30

40

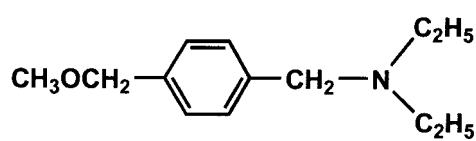
【0103】

【化14】

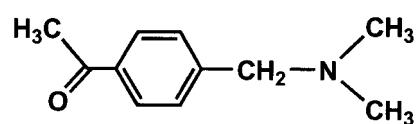
I-11



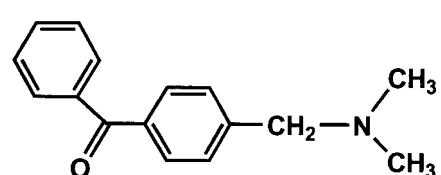
I-12



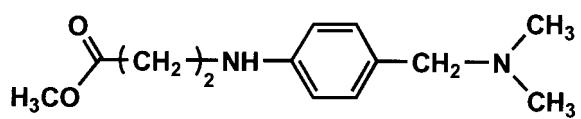
I-13



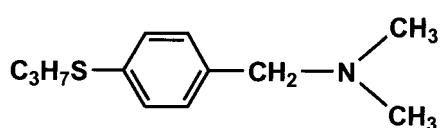
I-14



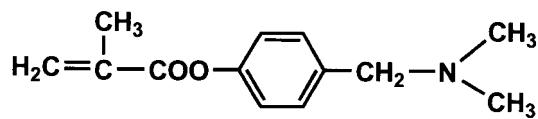
I-15



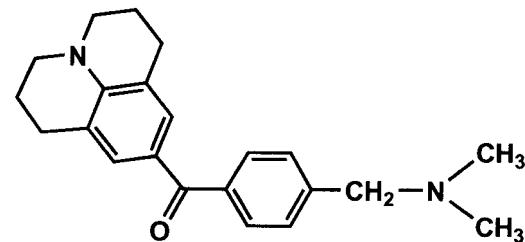
I-16



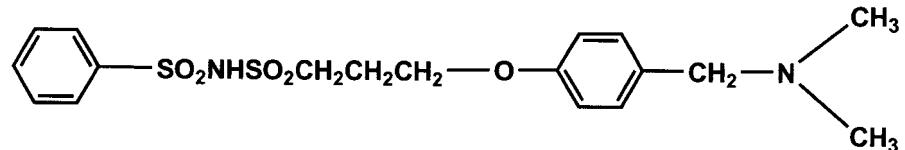
I-17



I-18



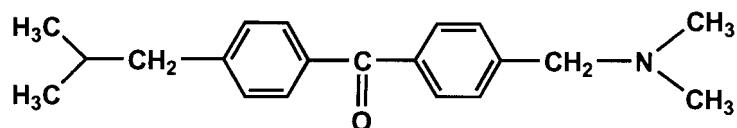
I-19



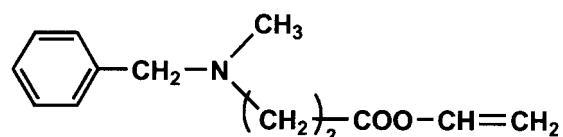
【0104】

【化15】

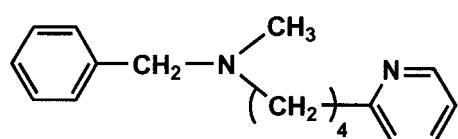
I-20



I-21

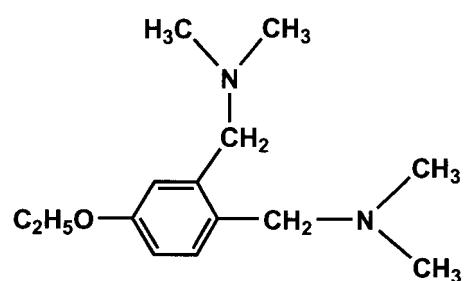


I-22

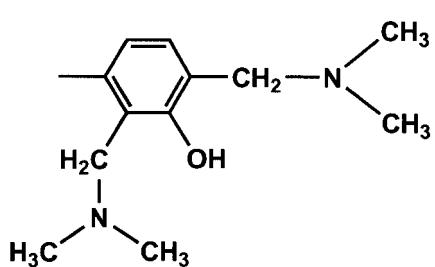


10

I-23

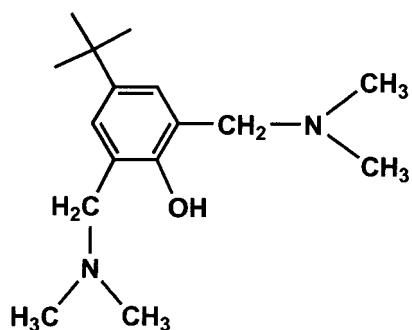


I-24



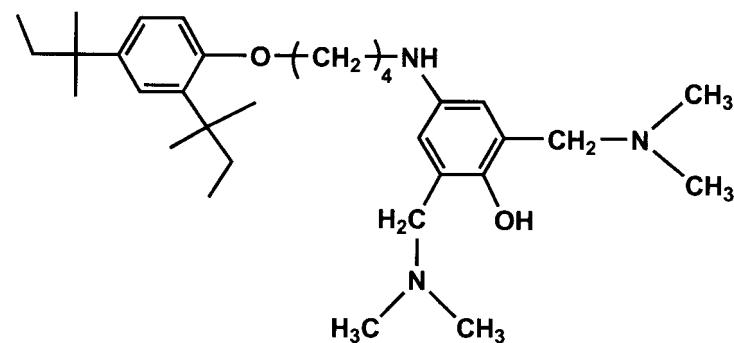
20

I-25



30

I-26



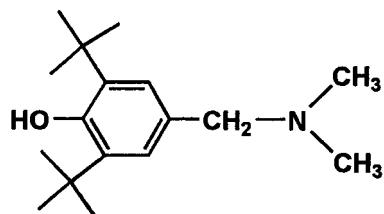
40

【0105】

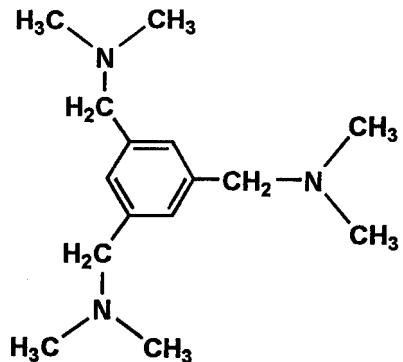
50

【化16】

I-27

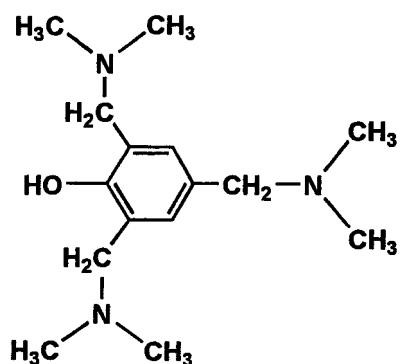


I-28

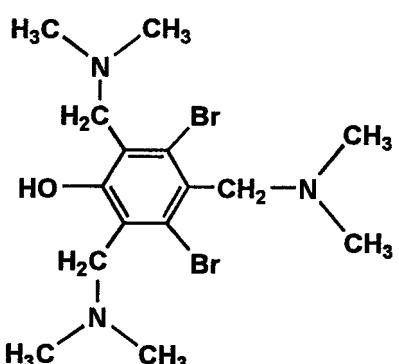


10

I-29

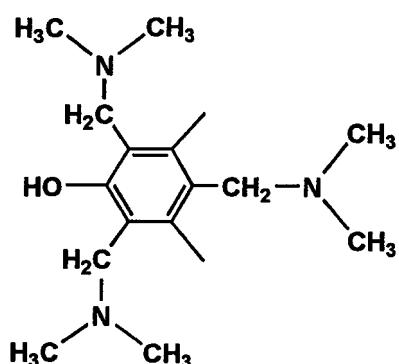


I-30

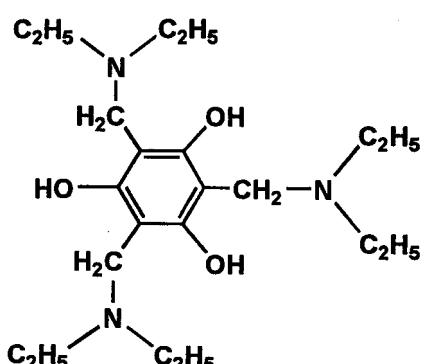


20

I-31



I-32



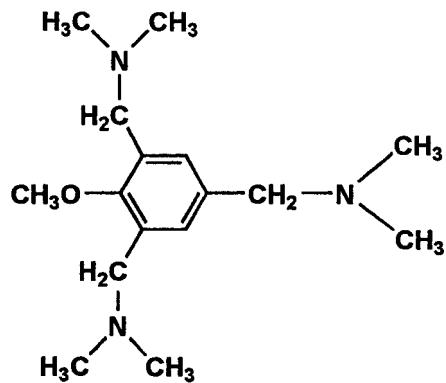
30

40

【0106】

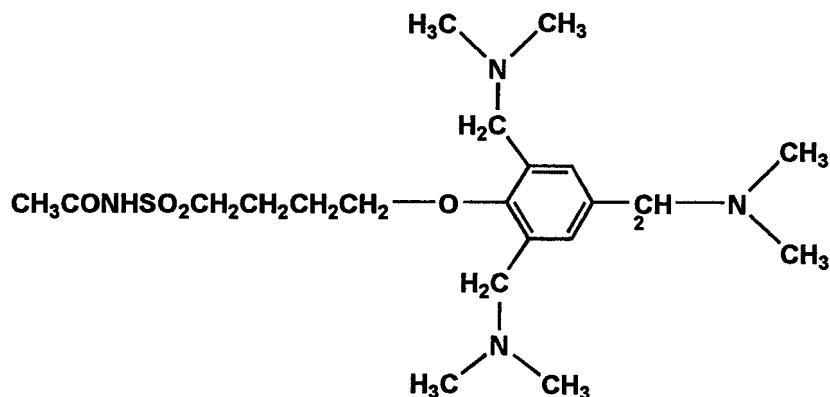
【化17】

I-33



10

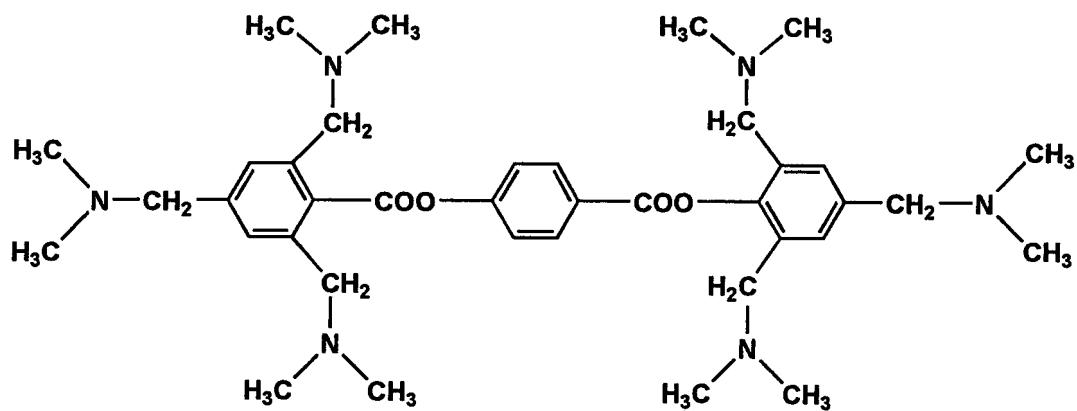
I-34



20

30

I-35

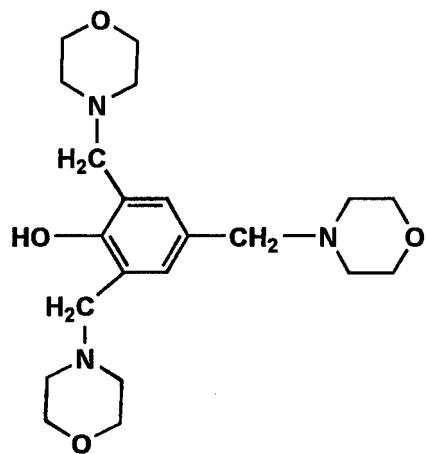


40

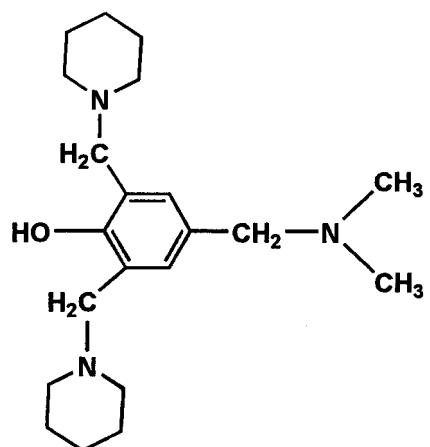
【0107】

【化18】

I-36

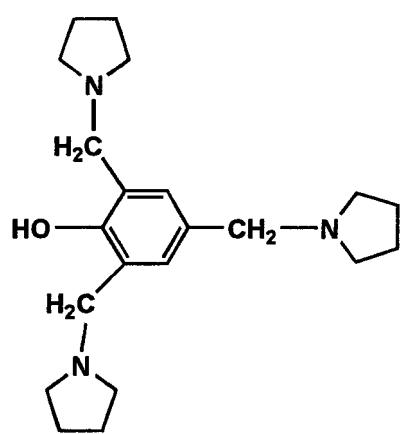


I-37



10

I-38



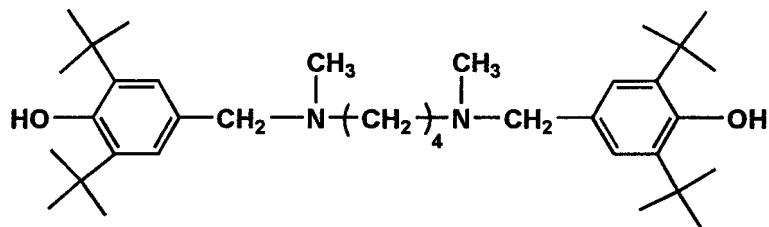
20

30

【0108】

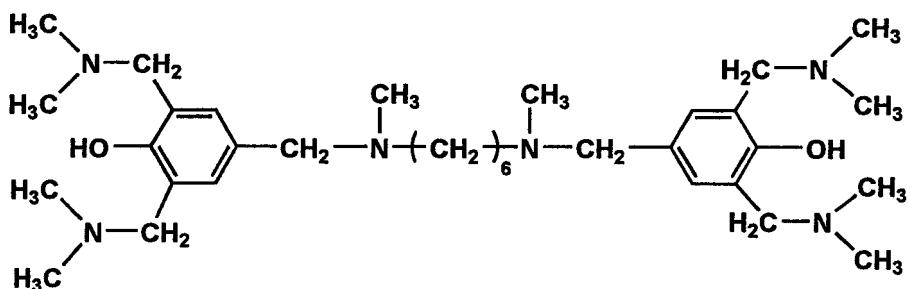
【化19】

I-39



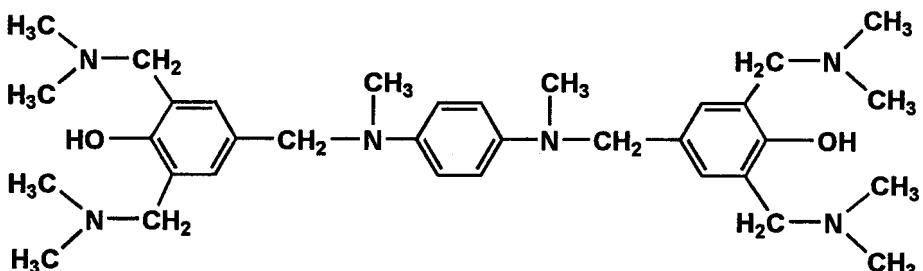
10

I-40



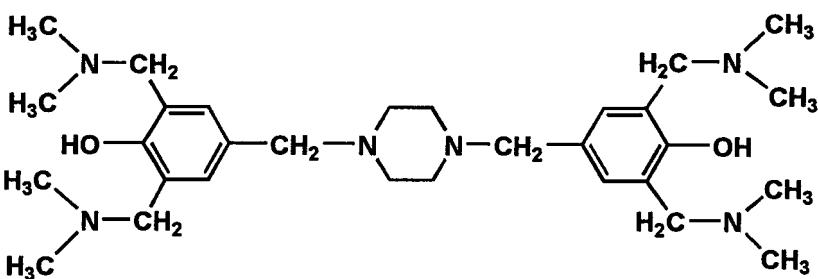
20

I-41



30

I-42

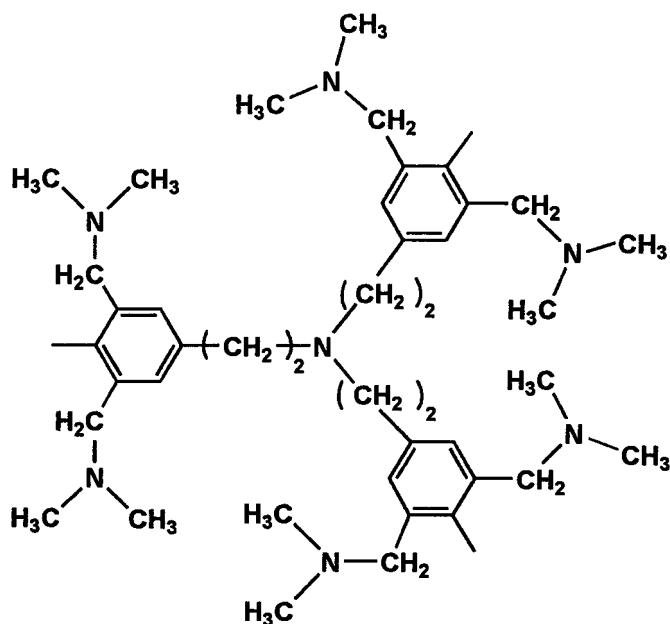


40

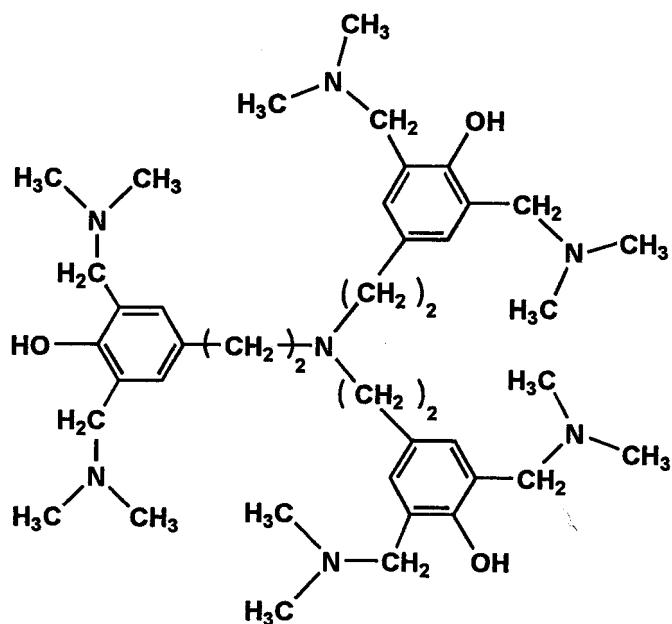
【0109】

【化20】

I-43



I-44



【0110】

これら一般式(I)で表される化合物の画像形成層中における添加量は、全固形分質量に対して好ましくは0.1~10質量%、特に好ましいのは0.5~5質量%の範囲である。一般式(I)で表される化合物及びその縮合物は、二種以上併用しても良い。

【0111】

50

本発明に係る画像形成層を調製する際に使用する溶剤としては、例えば、アルコール：多価アルコールの誘導体類では、sec-ブタノール、イソブタノール、n-ヘキサノール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、又エーテル類：プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル、トリブロピレングリコールモノメチルエーテル、又ケトン類、アルデヒド類：ジアセトンアルコール、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、又エステル類：乳酸エチル、乳酸ブチル、シウ酸ジエチル、安息香酸メチル等が好ましく挙げられる。

## 【0112】

また、本発明の画像形成層を形成する塗布液組成物中には更に目的に応じて、その他の染料、有機及び無機顔料、ホスフィン、ホスホネート、ホスファイト等の酸素除去剤や還元剤、カブリ防止剤、退色防止剤、ハレーション防止剤、蛍光増白剤、界面活性剤、着色剤、增量剤、可塑剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、発泡剤、防カビ剤、電防止剤、磁性体やその他種々の特性を付与する添加剤また、希釈溶剤等を混合して使用しても良もよい。

## 【0113】

また、前記画像形成層の上側には、保護層（オーバーコート層）を設けることが好ましい。該保護層（酸素遮断層）は、現像液（一般にはアルカリ水溶液）への溶解性が高いことが好ましく、具体的には、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンを挙げることができる。ポリビニルアルコールは酸素の透過を抑制する効果を有し、またポリビニルピロリドンは隣接する画像形成層との接着性を確保する効果を有する。

## 【0114】

上記2種のポリマーの他に、必要に応じポリサッカライド、ポリエチレングリコール、ゼラチン、膠、カゼイン、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、ヒドロキシエチル澱粉、アラビアゴム、サクローズオクタアセテート、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアミン、ポリエチレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリル酸、水溶性ポリアミド等の水溶性ポリマーを併用することもできる。

## 【0115】

本発明に係る平版印刷版材料では、画像形成層と保護層間の剥離力が35mN/mm以上であることが好ましく、より好ましくは50mN/mm以上、更に好ましくは75mN/mm以上である。好ましい保護層の組成としては、特開平10-10742号公報に記載されるものが挙げられる。剥離力は保護層上に十分大きい粘着力を有する所定幅の粘着テープを貼り、それを平版印刷版材料の平面に対して90度の角度で保護層と共に剥離する時の力を測定することにより求めることができる。

## 【0116】

保護層には、更に必要に応じて界面活性剤、マット剤等を含有することができる。上記保護層組成物を適当な溶剤に溶解し画像形成層上に塗布・乾燥して保護層を形成する。塗布溶剤の主成分は水、あるいはメタノール、エタノール、i-プロパノール等のアルコール類であることが特に好ましい。

## 【0117】

保護層の厚みは0.1~5.0μmが好ましく、特に好ましくは0.5~3.0μmである。

## 【0118】

## (支持体)

本発明に於いて、前記画像形成層、また保護層等は、親水性表面を有する支持体、例えば、アルミニウム、ステンレス、クロム、ニッケル等の金属板、またポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等のプラスチックフィルムに前述の金属薄膜をラミネートまたは蒸着したもの等が使用でき、また、ポリエステルフィルム、塩化ビニルフィルム、ナイロンフィルム等の表面に親水化処理を施したもの等が使用でき

10

20

30

40

50

るが、アルミニウム支持体が好ましく使用され、この場合、純アルミニウムまたはアルミニウム合金であっても構わない。支持体のアルミニウム合金としては、種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。

【0119】

本発明に係る支持体は、粗面化（砂目立て処理）するに先立って表面の圧延油を除去するため脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクロレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。又、脱脂処理には、苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬しデスマット処理を施すことが好ましい。粗面化の方法としては、例えば、機械的方法、電解によりエッティングする方法が挙げられる。

【0120】

用いられる機械的粗面化法は特に限定されるものではないが、ブラシ研磨法、ホーニング研磨法が好ましい。ブラシ研磨法による粗面化は、例えば、直径 $0.2 \sim 0.8\text{ mm}$ のブラシ毛を使用した回転ブラシを回転し、支持体表面に、例えば、粒径 $10 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の火山灰の粒子を水に均一に分散させたスラリーを供給しながら、ブラシを押し付けて行うことができる。ホーニング研磨による粗面化は、例えば、粒径 $10 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の火山灰の粒子を水に均一に分散させ、ノズルより圧力をかけ射出し、支持体表面に斜めから衝突させて粗面化を行うことができる。又、例えば、支持体表面に粒径 $10 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の研磨剤粒子を $100 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ の間隔で、 $2.5 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ 個/ $\text{cm}^2$ の密度で存在するように塗布したシートを張り合わせ、圧力をかけてシートの粗面パターンを転写することにより粗面化を行うこともできる。

【0121】

上記の機械的粗面化法で粗面化した後、支持体の表面に食い込んだ研磨剤、形成されたアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、磷酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でも、水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.5 \sim 5\text{ g/m}^2$ が好ましい。アルカリ水溶液で浸漬処理を行った後、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【0122】

電気化学的粗面化法も特に限定されるものではないが、酸性電解液中で電気化学的に粗面化を行う方法が好ましい。酸性電解液は電気化学的粗面化法に通常用いられる酸性電解液を使用することができるが、塩酸系または硝酸系電解液を用いるのが好ましい。電気化学的粗面化方法については、例えば、特公昭48-28123号公報、英国特許第896,563号明細書、特開昭53-67507号公報に記載されている方法を用いることができる。この粗面化法は、一般には1~50ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、10~30ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は $10 \sim 200\text{ A/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $50 \sim 150\text{ A/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は $100 \sim 5000\text{ C/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2000\text{ C/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。この粗面化法を行う温度は $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。

【0123】

電解液として硝酸系電解液を用いて電気化学的粗面化を行う場合、一般には1~50ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、10~30ボルトの範囲

10

20

30

40

50

から選ぶのが好ましい。電流密度は  $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$  の範囲を用いることができるが、 $20 \sim 100 \text{ A/dm}^2$  の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は  $100 \sim 5000 \text{ C/dm}^2$  の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2,000 \text{ C/dm}^2$  の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は  $10 \sim 50$  の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45$  の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における硝酸濃度は  $0.1 \sim 5$  質量%が好ましい。電解液には、必要に応じて硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、燐酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、しゅう酸等を加えることができる。

#### 【0124】

電解液として塩酸系電解液を用いる場合、一般には  $1 \sim 50$  ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、 $2 \sim 30$  ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は  $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$  の範囲を用いることができるが、 $50 \sim 150 \text{ A/dm}^2$  の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は  $100 \sim 5,000 \text{ C/dm}^2$  の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2,000 \text{ C/dm}^2$ 、更には  $200 \sim 1,000 \text{ C/dm}^2$  の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は  $10 \sim 50$  の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45$  の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における塩酸濃度は  $0.1 \sim 5$  質量%が好ましい。

#### 【0125】

上記の電気化学的粗面化法で粗面化した後、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$  が好ましい。又、アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

#### 【0126】

機械的粗面化処理法、電気化学的粗面化法はそれぞれ単独で用いて粗面化してもよいし、又、機械的粗面化処理法に次いで電気化学的粗面化法を行って粗面化してもよい。

#### 【0127】

粗面化処理の次には、陽極酸化処理を行うことができる。本発明において用いることができる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理を行うことにより、支持体上には酸化皮膜が形成される。該陽極酸化処理には、硫酸及び/又は燐酸等を  $10 \sim 50\%$  の濃度で含む水溶液を電解液として、電流密度  $1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$  で電解する方法が好ましく用いられるが、他に米国特許第 1,412,768 号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で電解する方法や、同 3,511,661 号明細書に記載されている燐酸を用いて電解する方法、クロム酸、シウ酸、マロン酸等を一種又は二種以上含む溶液を用いる方法等が挙げられる。形成された陽極酸化被覆量は  $1 \sim 50 \text{ mg/dm}^2$  が適当であり、好ましくは  $10 \sim 40 \text{ mg/dm}^2$  である。陽極酸化被覆量は、例えば、アルミニウム板を燐酸クロム酸溶液（燐酸 85% 液 : 35 ml、酸化クロム(IV) : 20 g を 1 L の水に溶解して作製）に浸漬し、酸化被膜を溶解し、板の被覆溶解前後の質量変化測定等から求められる。

#### 【0128】

陽極酸化処理された支持体は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。

#### 【0129】

更に、これらの処理を行った後に、水溶性の樹脂、例えば、ポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩（例えば、ホウ酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたものも好適である。更に、特開平 5-304358 号公報に開示されているようなラジカルによって付加反応を起し得る官能基を共有結合させたゾル・ゲル処理基板も好適に用いられる。

10

20

30

40

50

## 【0130】

前記画像形成層を構成する各成分により調製された塗布液を、従来公知の方法で支持体上に塗布し、乾燥することにより、本発明に係わる感光性平版印刷版を作製することができる。塗布液の塗布方法としては、例えば、エアドクタコーダ法、ブレードコーダ法、ワイヤバー法、ナイフコーダ法、ディップコーダ法、リバースロールコーダ法、グラビヤコーダ法、キャストコーティング法、カーテンコーダ法及び押し出しコーダ法等を挙げることができる。

## 【0131】

## (画像記録方法)

形成された感光性平版印刷版は、本発明においては、前記のごとき紫外レーザーを光源として用いた走査(画像)露光により、目的とする重合物や硬化物を得ることができる。レーザー光源を用いて直接感光性平版印刷版材料にデジタル画像を記録するコンピューター・トウ・プレート(以下、CTPと略す)システムにおいて、レーザー光源による走査(画像)露光を短時間に行う為には、光学効率を大幅に低下させることなく、又焦点において数 $\mu\text{m}$ ~数十 $\mu\text{m}$ に絞り込み易いものを用いることが好ましい。複数の発光素子を集積したアレイとして使用しやすい半導体レーザーが好ましい。光源の発光波長として250~450nmの範囲ものが求められる。従って、半導体レーザー又はYAGレーザーと非線形光学効果を有する素子を組合せて、波長変換することも可能である。

## 【0132】

レーザーの走査方法としては、円筒外面走査、円筒内面走査、平面走査などがある。円筒外面走査では、記録材料を外面に巻き付けたドラムを回転させながらレーザー露光を行い、ドラムの回転を主走査としレーザー光の移動を副走査とする。円筒内面走査では、ドラムの内面に記録材料を固定し、レーザービームを内側から照射し、光学系の一部又は全部を回転させることにより円周方向に主走査を行ない、光学系の一部又は全部をドラムの軸に平行に直線移動させることにより軸方向に副走査を行なう。平面走査では、ポリゴンミラー・ガルバノミラーとfレンズ等を組み合わせてレーザー光の主走査を行い、記録媒体の移動により副走査を行う。円筒外面走査及び円筒内面走査の方が光学系の精度を高め易く、高密度記録には適している。円筒外面走査の場合、ドラムの回転速度を上げることにより走査速度を上げることは容易であるが、回転速度の上昇は記録材料に帯電を生じ易く、これによって埃が吸い寄せられ画像欠陥が発生する。複数の発光素子を同時に使用する、いわゆるマルチチャンネル露光の場合、円筒外面走査が最も適している。

## 【0133】

## (現像液)

画像露光した画像形成層は露光部が硬化する。これをアルカリ現像液で現像処理することにより、未露光部が除去され画像形成が可能となる。この様な現像液としては、従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；第二磷酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；重炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；ホウ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；水酸化ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム及び同リチウム等の無機アルカリ剤を使用するアルカリ現像液が挙げられる。

## 【0134】

また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノ-i-プロピルアミン、ジ-i-プロピルアミン、トリ-i-プロピルアミン、ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノ-i-プロパノールアミン、ジ-i-プロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ビリジン等の有機アルカリ剤も用いることができる。

## 【0135】

これらのアルカリ剤は、単独または2種以上組合せて用いられる。また、該現像液には

10

20

30

40

50

、必要に応じてアニオン性界面活性剤、両性活性剤やアルコール等の有機溶媒を加えることができる。

【0136】

(プレヒート)

本発明においては、感光性平版印刷版に画像を露光した後、現像処理する前または現像処理しながら感光性平版印刷版材料を加熱処理してもよい。この様に加熱処理することで、感光層と支持体の接着性が向上し、本発明に係る発明の効果を向上させることができる。

【0137】

本発明に係るプレヒートは、例えば、感光性平版印刷版材料を現像処理する自動現像装置において、現像処理時に搬走される感光性平版印刷版を現像前に所定の温度範囲に加熱するプレヒートローラによる加熱する方法を挙げることができる。例えば、プレヒートローラは、内部に加熱手段を有する少なくとも1つのローラを含む1対のローラからなり、加熱手段を有するローラとしては、熱伝導率の高い金属(例えば、アルミニウム、鉄等)からなる中空パイプの内部に発熱体としてニクロム線等を埋設し、該金属パイプの外側面をポリエチレン、ポリスチレン、テフロン(R)等のプラスチックシートで被覆したものを使用することができる。また、こうしたプレヒートローラの詳細については、特開昭64-80962号公報を参照することができる。本発明における当該プレヒートは、70~180で、3~120秒程度行なうことが好ましい。

【実施例】

【0138】

以下に、合成例、支持体作製例、実施例を具体的に示し、本発明を説明するが、本発明の実施態様は、これ等に限定されるものでない。尚、実施例における「部」は、特に断りない限り「質量部」を表す。

【0139】

実施例1

バインダー1の合成

窒素気流下の三ツロフラスコに、メタクリル酸30部、メタクリル酸メチル50部、メタクリル酸エチル20部、イソプロピルアルコール250部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート250部、及び、-アゾビスイソブチロニトリル3部を入れ、窒素気流中80のオイルバスで6時間反応させた。その後、イソプロピルアルコールの沸点で1時間還流を行った後、トリエチルアンモニウムクロライド3部及びグリジルメタクリレート25部を加えて3時間反応させ、最終的に固形分濃度が20質量部になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて、バインダー1溶液を得た。GPCを用いて測定した重量平均分子量は約35,000、DSC(示差熱分析法)を用いて測定したガラス転移温度(Tg)は約85であった。また酸価は70であった。

【0140】

支持体の作製

厚さ0.3mmのアルミニウム板(材質1050,調質H16)を65に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1分間の脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂アルミニウム板を、25に保たれた10%塩酸水溶液中に1分間浸漬して中和した後、水洗した。次いで、このアルミニウム板を、0.3質量%の硝酸水溶液中で、25、電流密度100A/dm<sup>2</sup>の条件下に交流電流により60秒間、電解粗面化を行った後、60に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間のデスマット処理を行った。デスマット処理を行った粗面化アルミニウム板を、15%硫酸溶液中で、25、電流密度10A/dm<sup>2</sup>、電圧15Vの条件下に1分間陽極酸化処理を行い、更に1%ポリビニルホスホン酸で75で親水化処理を行って支持体1を作製した。この時、支持体の表面の中心線平均粗さ(Ra)は0.65μmであった。

【0141】

10

20

30

40

50

## (中心線平均粗さ Ra 値)

中心線平均粗さ Ra 値は、日本工業規格 J I S の B 0 6 0 1 により求めることができる。W Y K O 社製の R S T plus を用いて、サンプルは測定表面に白金 - ロジウム蒸着膜を 2 nm 厚蒸着させて、測定を行った。測定された断面曲線からその中心線の方向に測定長さ l の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線を X 軸、縦倍率の方向を Y 軸とし、粗さ曲線を  $y = f(x)$  で表したとき、中心線平均粗さ Ra 値は、マイクロメートル単位で表し、数式 1 によって計算することができる。

【0142】

【数 1】

10

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx$$

【0143】

## 感光性平版印刷版の作製

上記支持体 1 に、下記組成の画像記録層塗工液 1 を乾燥時 2.0 g / m<sup>2</sup> になるようワイヤーバーで塗布し、95 で 1.5 分間乾燥し、続いて酸素遮断層塗工液 1 を乾燥時 1.5 g / m<sup>2</sup> になるようワイヤーバーで塗布し、75 で 1.5 分間乾燥し、感光性平版印刷版試料 1 を得た。 20

【0144】

## (画像記録層塗工液 1)

- クメン - ( - シクロペンタジエニル ) 鉄 ヘキサフルオロホスフェート

3.0 部

増感色素 Dye 03	4.0 部	
バインダー 1 溶液	45.0 部 ( 固形分換算 )	
多官能オリゴマー M-8	30.0 部	
テトラエチレングリコールジメタクリレート	5.0 部	
フタロシアニン顔料 30% 分散液 ( M H I 454 : 御国色素社製 )	10.0 部	30
2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) -4-		
メチルフェニルアクリレート (スミライザー GS : 住友 3M 社製)	0.5 部	
弗素系界面活性剤 ( F-178K ; 大日本インキ社製 )	0.5 部	
メチルエチルケトン	8.0 部	
シクロヘキサン	82.0 部	

## (酸素遮断層塗工液 1)

ポリビニルアルコール (ゴーセノール AL-05 : 日本合成化学工業 (株) 製)	85.0 部	
ポリビニルビロリドン (ルビテック K-30 : BASF 製)	15.0 部	
サーフィノール 465 (エアープロダクツ社製)	0.2 部	40
水	900 部	

## 平版印刷版原版の評価

## (感度)

作製した感光性平版印刷版試料 1 に対して、UV レーザー露光装置 ( FastRACK CTP / C, alfaQuest 社製 ) を用いて、画像露光した。露光パターンは、100% 画像部と、175 LPI (1 インチ (2.54 cm)あたりの線数を表す) 50% のスクエアードットを使用した。次いで、下記組成の現像液を充填した現像部、版面に付着した現像液を取り除く水洗部、画線部保護のためのガム液 (GW-3 : 三菱化学社製を 2 倍希釈したもの) 処理部を備えた CTP 自動現像機 (Raptor Thermal : G1unz & Jensen 社製) で現像処理を行い、平版印刷版を得た。平版印刷版の版 50

面に記録された 100% 画像部において、膜減りが観察されない最低量の露光エネルギー量を記録エネルギーとし、感度の指標とした。記録エネルギーが小さい程高感度であることを表す。結果は表 1 に示す。

## 【0145】

(現像液組成(下記添加剤を含有する水溶液))

A ケイ酸カリ	8.0 質量%
ニューコール B - 13SN : 日本乳化剤(株)製	3.0 質量%

苛性カリ

pH = 12.3 となる添加量

(耐刷性)

175 線の画像を  $200 \mu J / cm^2$  で露光、現像して作製した平版印刷版を、印刷機(三菱重工業(株)製 DAIYA 1F-1)で、コート紙、印刷インキ(大日本インキ化学工業社製の、大豆油インキ "ナチュラリス 100")及び湿し水(東京インク(株)製 H 液 SG-51 濃度 1.5%)を用いて印刷を行い、ハイライト部の点細りの発生する印刷枚数を耐刷性の指標とした。結果は表 1 に示す。

10

## 【0146】

(耐薬品性)

175 線の画像を  $200 \mu J / cm^2$  で露光、現像して作製した平版印刷版を、印刷機(ハイデルベルグ社製 GTO)で、上質紙、印刷インキ(大日本インキ化学工業社製の、大豆油インキ "ナチュラリス 100")及び湿し水(東京インク(株)製 H 液 SG-51 濃度 1.5%)を用いて印刷を行い、印刷 500 枚毎に、ウルトラプレートクリーナー(大日精化社販売)を含ませたスポンジで版面を拭き、三分間放置した後に、印刷を再開する工程を繰り返した。ハイライト部の点細りの発生する、ウルトラプレートクリーナー処理回数を、耐薬品性の指標とした。結果は表 1 に示す。

20

## 【0147】

(セーフライト性)

カットオフ波長 500 nm の黄色蛍光灯(ナショナル FLR 40S-Y-F/M・P 半導体工場用、松下電器産業社製)を使用し、照度 300 LX の条件下で、作製した感光性平版印刷版試料を 2 分おきに 30 分まで放置し、感度評価と同様の現像を行った。現像後の版上に、画像形成層の残渣が残留し始める時間(分)をセーフライト時間とし、セーフライト性の指標とした。結果は表 1 に示す。

30

## 【0148】

## 実施例 2

## 感光性平版印刷版の作製

上記支持体 1 上に、下記組成の画像記録層塗工液 2 を乾燥時  $2.0 g / m^2$  になるようワイヤーバーで塗布し、95°で 1.5 分間乾燥し、続いて酸素遮断層塗工液 1 を乾燥時  $1.5 g / m^2$  になるようワイヤーバーで塗布し、75°で 1.5 分間乾燥し、感光性平版印刷版試料 2 を得た。

30

## 【0149】

(画像記録層塗工液 2)

- ベンゼン - (- シクロペントジエニル) 鉄 ヘキサフルオロホスフェート	40
	3.0 部
増感色素 Dye 15	4.0 部
バインダー 1 溶液	45.0 部 ( 固形分換算 )
多官能オリゴマー M-8	30.0 部
テトラエチレンジリコールジメタクリレート	5.0 部
フタロシアニン顔料 30% 分散液 (MHI 454 : 御国色素社製)	10.0 部
2-メルカプトベンゾチアゾール	1.5 部
ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート	
(サノール L S 770 : 三共ライフテック社製)	0.2 部
2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール	1.5 部

40

50

フロロ系界面活性剤 (F-178K ; 大日本インキ社製)	0.5部
メチルエチルケトン	80部
シクロヘキサン	820部

## 平版印刷版原版の評価

感度、耐刷性、耐薬品性、セーフライト性の評価を、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

## 【0150】

## 実施例3

## 感光性平版印刷版の作製

上記支持体1上に、下記組成の画像記録層塗工液3を乾燥時2.0g/m<sup>2</sup>になるよう10  
ワイヤーバーで塗布し、95で1.5分間乾燥し、続いて酸素遮断層塗工液1を乾燥時  
1.5g/m<sup>2</sup>になるようワイヤーバーで塗布し、75で1.5分間乾燥し、感光性平  
版印刷版試料3を得た。

## 【0151】

## (画像記録層塗工液3)

トリプロモアセチル化合物BR22	7.0部
増感色素Dye01	4.0部
バインダー1溶液	45.0部(固形分換算)
多官能オリゴマーM-8	30.0部
テトラエチレングリコールジメタクリレート	5.0部
フタロシアニン顔料30%分散液(MHI454:御国色素社製)	10.0部
ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート	
(サノールLS770:三共ライフケック社製)	0.2部
2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール	1.5部
フロロ系界面活性剤(F-178K;大日本インキ社製)	0.5部
メチルエチルケトン	80部
シクロヘキサン	820部

## 平版印刷版原版の評価

感度、耐刷性、耐薬品性、セーフライト性の評価を、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

## 【0152】

## 実施例4

## 感光性平版印刷版の作製

上記支持体1上に、下記組成の画像記録層塗工液4を乾燥時2.0g/m<sup>2</sup>になるよう10  
ワイヤーバーで塗布し、95で1.5分間乾燥し、続いて酸素遮断層塗工液1を乾燥時  
1.5g/m<sup>2</sup>になるようワイヤーバーで塗布し、75で1.5分間乾燥し、感光性平  
版印刷版試料4を得た。

## 【0153】

## (画像記録層塗工液4)

-クメン-(-シクロペニタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェート	40 3.0部
トリプロモアセチル化合物BR22	1.5部
増感色素Dye06	4.0部
バインダー1溶液	45.0部(固形分換算)
多官能オリゴマーM-8	30.0部
テトラエチレングリコールジメタクリレート	5.0部
フタロシアニン顔料30%分散液(MHI454:御国色素社製)	10.0部
ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート	
(サノールLS770:三共ライフケック社製)	0.2部
2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール	1.5部

フロロ系界面活性剤 (F-178K ; 大日本インキ社製)	0.5部
メチルエチルケトン	80部
シクロヘキサン	820部

## 平版印刷版原版の評価

感度、耐刷性、耐薬品性、セーフライト性の評価を、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

## 【0154】

## 実施例5

## 感光性平版印刷版の作製

上記支持体1上に、下記組成の画像記録層塗工液5を乾燥時2.0g/m<sup>2</sup>になるよう10  
ワイヤーバーで塗布し、95で1.5分間乾燥し、続いて酸素遮断層塗工液1を乾燥時  
1.5g/m<sup>2</sup>になるようワイヤーバーで塗布し、75で1.5分間乾燥し、感光性平  
版印刷版試料5を得た。

## 【0155】

## (画像記録層塗工液5)

トリプロモアセチル化合物BR22	1.5部
2,2-ビス(2-クロロフェニル)-4,5,4,5-テトラフェニルビスイミダゾール	12.0部
増感色素Dye06	4.0部
バインダー1溶液	30.0部(固形分換算)
多官能オリゴマーM-8	40.0部
テトラエチレングリコールジメタクリレート	10.0部
2-メルカブトベンゾチアゾール	1.5部
フタロシアニン顔料30%分散液(MHI454:御国色素社製)	10.0部
ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ペリジル)セバケート (サノールLS770:三共ライフテック社製)	0.2部
2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール	1.5部
フロロ系界面活性剤(F-178K ; 大日本インキ社製)	0.5部
メチルエチルケトン	80部
シクロヘキサン	820部

## 平版印刷版原版の評価

感度、耐刷性、耐薬品性、セーフライト性の評価を、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

## 【0156】

## 実施例6

## 支持体の作製

上記支持体1の親水化処理を、1%ポリビニルホスホン酸に変えて、Aケイ酸ソーダ1  
.5%水溶液で75で親水化処理を行って支持体2を作製した。

## 【0157】

## 感光性平版印刷版の作製

上記支持体2上に、下記組成の画像記録層塗工液6を乾燥時2.0g/m<sup>2</sup>になるよう40  
ワイヤーバーで塗布し、95で1.5分間乾燥し、続いて酸素遮断層塗工液1を乾燥時  
1.5g/m<sup>2</sup>になるようワイヤーバーで塗布し、75で1.5分間乾燥し、感光性平  
版印刷版試料6を得た。

## 【0158】

## (画像記録層塗工液6)

ジアゾ樹脂-1(4-ジアゾニウム-3-メトキシジフェニルアミンヘキサフルオロホス フェートとホルムアルデヒドの重縮合体)	7.0部
トリプロモアセチル化合物BR22	1.5部
-クメン-(シクロペンタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェート	50

増感色素 D y e 0 6	3 . 0 部
バインダー 1 溶液	2 . 0 部
多官能オリゴマー M - 8	4 5 . 0 部 ( 固形分換算 )
テトラエチレングリコールジメタクリレート	3 0 . 0 部
2 - メルカプトベンゾチアゾール	5 . 0 部
フタロシアニン顔料 3 0 % 分散液 ( M H I 4 5 4 : 御国色素社製 )	1 0 . 0 部
ビス ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) セバケート ( サノール L S 7 7 0 : 三共ライフテック社製 )	0 . 2 部
2 , 4 , 6 - トリス ( ジメチルアミノメチル ) フェノール	1 . 5 部
弗素系界面活性剤 ( F - 1 7 8 K ; 大日本インキ社製 )	0 . 5 部
メチルエチルケトン	8 0 部
シクロヘキサン	8 2 0 部

## 平版印刷版原版の評価

感度、耐刷性、耐薬品性、セーフライト性の評価を、実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 5 9 】

## 実施例 7

## 感光性平版印刷版の作製

実施例 6 において、画像記録層塗工液 6 を塗布、乾燥後に、酸素遮断層塗工液 1 を塗布せずに、他は実施例 6 と同様にして感光性平版印刷版試料 7 を得た。 20

## 【 0 1 6 0 】

## 平版印刷版原版の評価

感度、耐刷性、耐薬品性、セーフライト性の評価を、実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 6 1 】

## 比較例 1

実施例 7 の画像記録層から、 - クメン - ( - シクロペンタジエニル ) 鉄 ヘキサフルオロホスフェートと、トリブロモアセチル化合物 B R 2 2 を除いた他は、実施例 7 と同様にし、比較感光性平版印刷版試料 1 を作製、評価した。結果を表 1 に示す。 30

## 【 0 1 6 2 】

## 比較例 2

実施例 1 の画像記録層から、 - クメン - ( - シクロペンタジエニル ) 鉄 ヘキサフルオロホスフェートを除き、チタノセン化合物、ビス ( - シクロペンタジエニル ) - ビス ( 2 , 6 - ジフルオロ - 3 - ( 1 H - ピロール - 1 - イル ) フェニル ) チタニウム ( I R G A C U R E 7 8 4 、チバスペシャルティケミカルズ社製 ) 3 . 0 質量部を用いた他は、実施例 1 と同様にし、比較感光性平版印刷版試料 2 を作製、評価した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 6 3 】

【表1】

実施例／比較例 の別	試料名	感度 ( $\mu$ J/cm <sup>2</sup> )	耐刷性	耐薬品性	セーフライト性
実施例1	感光性平版印刷版試料1	50	40万枚	55回	30分
実施例2	感光性平版印刷版試料2	80	40万枚	55回	30分
実施例3	感光性平版印刷版試料3	110	30万枚	50回	30分
実施例4	感光性平版印刷版試料4	50	35万枚	50回	30分
実施例5	感光性平版印刷版試料5	60	40万枚	45回	30分
実施例6	感光性平版印刷版試料6	25	40万枚	50回	30分
実施例7	感光性平版印刷版試料7	120	40万枚	50回	30分
比較例1	比較感光性平版印刷版試料1	200	7万枚	5回	30分
比較例2	比較感光性平版印刷版試料2	70	20万枚	30回	2分

## 【0164】

本発明に係わる感光性平版印刷版は、感度と共にセーフライト性に優れ、得られた平版印刷版の耐刷性、耐薬品性も優れていることが判る。