(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2008 年9 月4 日 (04.09.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/105239 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) *G03F 7/095* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/052419

(22) 国際出願日: 2008 年2 月14 日 (14.02.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2007-045357 2007 年2 月26 日 (26.02.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタエムジー株式会社 (KONICA MINOLTA MEDICAL & GRAPHIC, INC.) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町１番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三好 正紀 (MIYOSHI, Masaki) [JP/JP]; 〒1918511 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 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) **Title:** POSITIVE PHOTOSENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE MATERIAL

(54) 発明の名称: ポジ型感光性平版印刷版材料

(57) **Abstract:** A positive photosensitive lithographic printing plate material which comprises: an aluminum support; a lower layer formed on the support and comprising a first alkali-soluble resin, an acid-decomposable compound, and an acid generator; and an upper layer formed on the lower layer and comprising a second alkali-soluble resin. It is characterized in that the lower layer contains a compound represented by the following general formula (1) as the acid generator and contains, as the first alkali-soluble resin, a copolymer containing 10-50 mol% units derived from a monomer selected among acrylamides having a phenolic hydroxy group, methacrylamides having a phenolic hydroxy group, and hydroxystyrene. The material has high sensitivity and is excellent in printing durability and light-room handleability. General formula (1) R^1-$C(X)_2$-(C=O)-R^2

(57) 要約: 本発明は、アルミニウム支持体上に、第一のアルカリ可溶性樹脂、酸分解化合物および酸発生剤を含む下層を有し、該下層上に第二のアルカリ可溶性樹脂を含む上層を有するポジ型感光性平版印刷版材料であって、該下層が、該酸発生剤として下記一般式（１）で表される化合物を含有し、該第一のアルカリ可溶性樹脂としてフェノール性水酸基を有するアクリルアミド、フェノール性水酸基を有するメタクリルアミドおよびヒドロキシスチレンから選ばれるモノマー単位を１０モル%以上５０モル%以下含有する共重合体を含有することを特徴とし、高感度であり、耐刷性、明室取り扱い性に優れたポジ型感光性平版印刷版材料が提供できる。 一般式（１）
R^1－Ｃ（Ｘ）$_2$－（Ｃ＝Ｏ）－R^2

WO 2008/105239 A1

明 細 書

ポジ型感光性平版印刷版材料

技術分野

[0001] 本発明はいわゆるコンピューター・トゥ・プレート(computer－to－plate:以下において、「CTP」という。)システムに用いられるポジ型の画像形成層を有する平版印刷版材料に関し、更に詳しくは近赤外線レーザーの露光で画像形成可能である、ポジ型感光性平版印刷版材料に関する。

背景技術

[0002] 近年、オフセット印刷用の印刷版の作製技術において、画像のデジタルデータに基づきレーザー光源で平版印刷版原版に直接画像露光を行い、画像記録するCTPシステムが数多く開発され、実用化が進んでいる。

[0003] 特に、近赤外領域に発光波長を有する固体レーザー、半導体レーザーの高出力化、小型化、低価格化などに伴い、近赤外光により記録するCTPシステム、いわゆるサーマルCTPシステムの発展と普及はめざましい。

[0004] 赤外線レーザー用の平版印刷版材料として、国際公開第97／39894号パンフレットに記載の(A)クレゾールノボラック樹脂等のフェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂および(B)赤外線吸収剤を含有する記録層を有するポジ型平版印刷版原版が知られている。

[0005] このポジ型平版印刷用原版は、露光部において赤外線吸収剤により発生した熱の作用でクレゾールノボラック樹脂の会合状態が変化して、非露光部と溶解性の差(溶解速度差)が生じ、それを利用して現像を行い画像形成する。しかしながら、その溶解速度差が小さいために、現像ラチチュードが狭いという問題があった。

[0006] 上記問題に対し、特許第3644002号公報、特開平7－285275号公報に記載の、赤外線吸収剤と、発生した熱により活性化されて分解し酸を生成する化合物、例えばオニウム塩、キノンジアジド化合物、トリアジン化合物類と、酸により分解する化合物、例えばケタール基を有する酸により分解する化合物等とを共存させる技術を利用した平版印刷版材料が提案されている。

[0007] また、光を吸収して熱を発生する化合物を用い、感光層を2層設けた平版印刷版材料が知られている(特許文献1参照)。

[0008] しかしながら、これらの平版印刷版材料においては、まだ感度、耐刷性が不充分な場合がある、明室で長時間取り扱うことが困難な場合があるなどの問題があった。

特許文献1:特開平11－218914号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、高感度であり、耐刷性、明室取り扱い性に優れたポジ型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

[0010] 本発明の上記目的は、下記構成により達成される。

1. アルミニウム支持体上に、第一のアルカリ可溶性樹脂、酸分解化合物および酸発生剤を含む下層を有し、該下層上に第二のアルカリ可溶性樹脂を含む上層を有するポジ型感光性平版印刷版材料であって、該下層が、該酸発生剤として下記一般式(1)で表される化合物を含有し、該第一のアルカリ可溶性樹脂としてフェノール性水酸基を有するアクリルアミド、フェノール性水酸基を有するメタクリルアミドおよびヒドロキシスチレンから選ばれる少なくとも1つのモノマー単位を10モル%以上50モル%以下含有する共重合体を含有することを特徴とするポジ型感光性平版印刷版材料。

[0011] 一般式(1) $R^1-C(X)_2-(C=O)-R^2$

〔式中、R^1は臭素原子、塩素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、イミノスルホニル基またはシアノ基を表す。R^2は水素原子または一価の有機置換基を表す。R^1とR^2が結合して環を形成してもよい。Xは、臭素原子または塩素原子を表す。〕

2. 前記一般式(1)の$-R^2$が$-(Y)-R^3$であることを特徴とする1に記載のポジ型感光性平版印刷版材料。

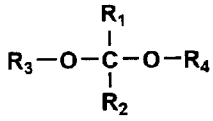
〔Yは、酸素原子または$-NR^4-$を表す。R^4は、水素原子またはアルキル基を表す。R^3は水素原子または一価の有機置換基を表す。〕

3. 前記酸分解化合物が、下記一般式(ADC－1)で表される化合物または一般式(

ADC－2)で表される構造単位を有する化合物であることを特徴とする1または2に記載のポジ型感光性平版印刷版材料。

[0012] [化1]

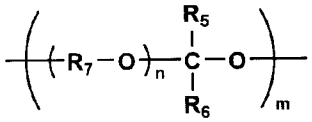
一般式(ADC－1)



[0013] (式中、R_1、R_2、R_3、R_4は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、互いに結合して環状となっていてもよい。)

[0014] [化2]

一般式(ADC－2)



[0015] (式中、R_5、R_6は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、互いに結合して環状となっていてもよい。また、R_7はアルキレン基、シクロアルキレン基またはアリーレン基を表し、n、mは1以上の整数である。)

4. 前記第二のアルカリ可溶性樹脂が、フェノール性水酸基を有する樹脂、アセタール樹脂またはウレタン樹脂であることを特徴とする1～3のいずれか1項に記載のポジ型感光性平版印刷版材料。

5. 前記第二のアルカリ可溶性樹脂が、フェノール性水酸基を有する樹脂であることを特徴とする4に記載のポジ型感光性平版印刷版材料。

6. 前記フェノール性水酸基を有する樹脂が、ノボラック樹脂であることを特徴とする5に記載のポジ型感光性平版印刷版材料。

7. 前記上層または前記下層がさらに赤外線吸収色素を含有することを特徴とする1～6のいずれか1項に記載のポジ型感光性平版印刷版材料。

8. 前記下層が、前記第一のアルカリ可溶性樹脂を下層に対して60質量%以上、前

記酸分解化合物を下層に対して0．5～50質量％、前記酸発生剤を下層に対して0．1から30質量％含有することを特徴とする1～7のいずれか1項に記載のポジ型感光性平版印刷版材料。

発明の効果

[0016] 本発明の上記構成により、高感度であり、耐刷性、明室取り扱い性に優れたポジ型感光性平版印刷版材料が提供できる。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、本発明を更に詳細に説明する。

[0018] 本発明は、ポジ型感光性平版印刷版材料であって、アルミニウム支持体上に、第一のアルカリ可溶性樹脂、酸分解化合物および酸発生剤を含む下層を有し、該下層上に第二のアルカリ可溶性樹脂を含む上層を有するポジ型感光性平版印刷版材料であって、該下層が、該酸発生剤として上記一般式(1)で表される化合物を含有し、該第一のアルカリ可溶性樹脂としてフェノール性水酸基を有するアクリルアミド、フェノール性水酸基を有するメタクリルアミドおよびヒドロキシスチレンから選ばれるモノマー単位を10モル％以上50モル％以下含有する共重合体を含有することを特徴とする。

[0019] 本発明は、上記特定の酸発生剤と上記特定のアルカリ可溶性樹脂とを組み合わせ含有する感光層を用いることにより、高感度であり、耐刷性、明室取り扱い性に優れたポジ型感光性平版印刷版材料が提供できる。

[0020] （アルミニウム支持体）

本発明に係るアルミニウム支持体は、純アルミニウム板またはアルミニウム合金板である。

[0021] 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、各種圧延方法により製造されたアルミニウム板が使用できる。また、近年普及しつつあるスクラップ材およびリサイクル材などの再生アルミニウム地金を圧延した再生アルミニウム板も使用できる。

[0022] 本発明に係るアルミニウム支持体は、印刷に用いられる際の保水性を高めるため、

その表面は、粗面化されていることが好ましい。

[0023] 本発明に係るアルミニウム支持体は粗面化（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に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、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デスマット処理を施すことが好ましい。

[0024] 次いで粗面化処理が施される。粗面化の方法としては、例えば、機械的方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。本発明では、塩酸を主体とする電解液中での交流電解粗面化処理が好ましいが、それに先立ち、機械的粗面化処理および硝酸を主体とする電解粗面化処理を施しても良い。

[0025] 機械的粗面化方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0．2～0．8mm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10～100μm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10～100μm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10～100μmの研磨剤粒子を、100～200μmの間隔で、$2．5\times10^{3}$～10×10^{3}個／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。

[0026] 上記の機械的粗面化法で粗面化した後は、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、酸また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、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、0．5～5g／m^2が好ましい。アルカリ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。

[0027] 硝酸を主体とする電解粗面化処理は、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、10～200A／dm^2の範囲を用いることができるが、20～100A／dm^2の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、100～5000c／dm^2の範囲を用いることができるが、100～2000c／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、10～50℃の範囲を用いることができるが、15～45℃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0．1～5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、アルミニウムイオン等を加えることができる。

[0028] 上記の硝酸を主体とする電解粗面化処理後は、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸また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、0．5～5g／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。

[0029] 塩酸を主体とする電解液中での交流電解粗面化処理は、塩酸濃度は5～20g／lであり、好ましくは6～15g／lである。電流密度は15～120A／dm^2であり、好ましくは20～90A／dm^2である。電気量は400～2000C／dm^2であり、好ましくは500～1200C／dm^2である。周波数は40～150Hzの範囲で行うことが好ましい。電解液の温度は、10～50℃の範囲を用いることができるが、15～45℃の範囲から選ぶのが好ましい。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、アルミニウムイオン等を加えることができる。

[0030] 上記の塩酸を主体とする電解液中で電解粗面化処理を施した後は、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸また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、0．5～2g／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。

[0031] 得られるアルミニウム支持体の感光層側の表面の算術平均粗さ(Ra)は0．4～0．6μmが好ましく、粗面化処理での塩酸濃度、電流密度、電気量の組み合わせで制御することが出来る。

[0032] 粗面化処理の次には、陽極酸化処理を行い、陽極酸化皮膜を形成する。本発明に係る陽極酸化処理の方法は、電解液として硫酸または硫酸を主体とする電解液を用いて行うのが好ましい。硫酸の濃度は、5～50質量%が好ましく、10～35質量%が特に好ましい。温度は10～50℃が好ましい。処理電圧は18V以上であることが好ましく、20V以上であることが更に好ましい。電流密度は1～30A／dm^2が好ましい。電気量は200～600C／dm^2が好ましい。

[0033] 形成される陽極酸化被覆量は、2～6g／m^2が好ましく、好ましくは3～5g／m^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:35ml、酸化クロム(IV):20gを1L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。陽極酸化皮膜にはマイクロポアが生成されるが、マイクロポアの密度は、400～700個／μm^2が好ましく、400～600個／μm^2が更に好ましい。

[0034] 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。

[0035] ＜親水化処理＞

アルミニウム支持体は、これらの処理を行った後に、親水化処理を施されることが、

感度などの面から好ましい。

[0036] 親水化処理は特に限定されないが、水溶性の樹脂、たとえばポリビニルホスホン酸、ポリビニルアルコール及びその誘導体、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2－アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、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が使用できる。

[0037] 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ーゲル処理基板も用いられる。好適なのは、ポリビニルホスホン酸を含有する水溶液による親水化処理を行うことである。

[0038] 処理としては、塗布式、スプレー式、ディップ式等限定されないが、設備を安価にするにはディップ式が好適である。ディップ式の場合には、ポリビニルホスホン酸を0．05～3％の水溶液で処理することが好ましい。処理温度は20～90℃、処理時間は10～180秒が好ましい。処理後、過剰に積層したポリビニルホスホン酸を除去するため、スキージ処理または水洗処理を行うことが好ましい。更に乾燥処理を行うことが好ましい。

[0039] 乾燥温度としては、40～180℃が好ましく、更に好ましくは50～150℃である。乾燥処理することで下層との接着性、断熱層としての機能が向上し、耐薬品性、感度が向上するので、好ましい。

[0040] 親水性処理層の膜厚は、接着性、断熱性、感度の面から0．002～0．1μが好ましく、更に好ましくは0．005～0．05μである。

[0041] （下層）

本発明に係る下層は、上記アルミニウム支持体上に設けられた層であり、第一のアルカリ可溶性樹脂、酸分解化合物および酸発生剤を含む。

[0042] （第一のアルカリ可溶性樹脂）

本発明に係る第一のアルカリ可溶性樹脂とは、25℃において、pH13を有する水酸化カリウム水溶液に0．1g／l以上溶解する樹脂である。

[0043] 本発明に係る下層は、第一のアルカリ可溶性樹脂として、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、フェノール性水酸基を有するメタクリルアミドおよびヒドロキシスチ

レンから選ばれるモノマー単位を10モル%以上50モル%以下含有する共重合体(本発明の共重合体とも称する)を含有する。

[0044] フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミドとしては、4－ヒドロキシフェニルアクリルアミド、4－ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、3－ヒドロキシフェニルアクリルアミド、3－ヒドロキシフェニルメタクリルアミドなどが挙げられる。またヒドロキシスチレンとしては、4－ヒドロキシスチレン、3－ヒドロキシスチレンなどが挙げられる。

[0045] 本発明に係る共重合体は、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、フェノール性水酸基を有するメタクリルアミドおよびヒドロキシスチレンから選ばれるモノマー単位を10モル%以上50モル%以下含有する必要があるが、特に20モル%以上50モル%含有することが好ましい。

[0046] 本発明に係る共重合体の他の共重合成分としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン酸イミド、ラクトン類、等の公知のモノマー成分が挙げられる。

[0047] 用いることのできるアクリル酸エステル類の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、(n－またはi－)プロピルアクリレート、(n－、i－、sec－またはt－)ブチルアクリレート、アミルアクリレート、2－エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、クロロエチルアクリレート、2－ヒドロキシ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、5－ヒドロキシペンチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、アリルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、クロロベンジルアクリレート、2－(p－ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、クロロフェニルアクリレート、スルファモイルフェニルアクリレート、が挙げられる。

[0048] メタクリル酸エステル類の具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、(n－またはi－)プロピルメタクリレート、(n－、i－、sec－またはt－)ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、2－エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート、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

ルメタクリレート、５－ヒドロキシペンチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、メトキシベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、２－（ｐ－ヒドロキシフェニル）エチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、クロロフェニルメタクリレート、スルファモイルフェニルメタクリレート等が挙げられる。

[0049] アクリルアミド類の具体例としては、アクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ－プロピルアクリルアミド、Ｎ－ブチルアクリルアミド、Ｎ－ベンジルアクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチルアクリルアミド、Ｎ－フェニルアクリルアミド、Ｎ－トリルアクリルアミド、Ｎ－（ｐ－ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、Ｎ－（スルファモイルフェニル）アクリルアミド、Ｎ－（フェニルスルホニル）アクリルアミド、Ｎ－（トリルスルホニル）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－フェニルアクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチル－Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－（ｐ－トルエンスルホニル）アクリルアミド等が挙げられる。

[0050] メタクリルアミド類の具体例としては、メタクリルアミド、Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－エチルメタクリルアミド、Ｎ－プロピルメタクリルアミド、Ｎ－ブチルメタクリルアミド、Ｎ－ベンジルメタクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチルメタクリルアミド、Ｎ－フェニルメタクリルアミド、Ｎ－トリルメタクリルアミド、Ｎ－（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、Ｎ－（スルファモイルフェニル）メタクリルアミド、Ｎ－（フェニルスルホニル）メタクリルアミド、Ｎ－（トリルスルホニル）メタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルメタクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－フェニルメタクリルアミド、Ｎ－（ｐ－トルエンスルホニル）メタクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチル－Ｎ－メチルメタクリルアミド等が挙げられる。

[0051] ラクトン類の具体例としては、パントイルラクトン（メタ）アクリレート、α－（メタ）アクリロイル－γ－ブチロラクトン、β－（メタ）アクリロイル－γ－ブチロラクトンが挙げられる。

[0052] マレイン酸イミド類の具体例としては，マレイミド、Ｎ－アクリロイルアクリルアミド、Ｎ－アセチルメタクリルアミド、Ｎ－プロピオニルメタクリルアミド、Ｎ－（ｐ－クロロベンゾイル）メタクリルアミド等が挙げられる。

[0053] ビニルエステル類の具体例としては、ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルベンゾエート等が挙げられる。

[0054] スチレン類の具体例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、プロピルスチレン、シクロヘキシルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、ジメトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、カルボキシスチレン等が挙げられる。

[0055] アクリルニトリル類の具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

[0056] これらのモノマー成分のうち特に好適に使用されるのは、炭素数20以下のアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル類、マレイン酸イミド類などが挙げられる。

[0057] これらのうちでも特に、アクリロニトリルおよびメタクリル酸エステル類を含む共重合体が好ましく用いられる。

[0058] 下層に対する本発明に係る共重合体の含有量としては、感度、現像ラチチュードの面から60質量%以上が好ましく、さらに65質量%以上が好ましく、特に70質量%以上が好ましい。

[0059] 本発明に係る共重合体の分子量は、好ましくは感度、現像ラチチュードの面から質量平均分子量(Mw)で2000以上であり、更に好ましくは0．5万～10万の範囲であり、特に好ましくは1万～5万である。

[0060] 本発明に係る共重合体は、単独で用いてもあるいは2種類以上を混合して用いてもよい。

[0061] 本発明に係る共重合体は、一般的な、ラジカル反応重合により得ることができる。即ち、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、フェノール性水酸基を有するメタクリルアミドおよびヒドロキシスチレンから選ばれるモノマー単位と、他の共重合成分と、アゾビスイソブチルニトリルなどのラジカル重合開始剤とを反応溶媒中に存在させ、加熱して重合反応を行うことにより得ることができる。

[0062] アルカリ可溶性樹脂としては、本発明の共重合体の他に、本発明の効果を損なわ

ない範囲で、他のアルカリ可溶性樹脂を併用してもよい。

[0063] 他のアルカリ可溶性樹脂としては、フェノール性水酸基を有する樹脂、アクリル樹脂、アセタール樹脂が挙げられる。

[0064] (酸発生剤)

本発明に係る酸発生剤は、画像露光により酸を発生する化合物である。下層は、酸発生剤として、上記一般式(1)で表される化合物を含む。

[0065] 一般式(1)中、R^1は、臭素原子、塩素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、イミノスルホニル基またはシアノ基を表す。R^2は水素原子または一価の有機置換基を表す。R^1とR^2が結合して環を形成してもよい。Xは、臭素原子または塩素原子を表す。

[0066] 一般式(1)で表される化合物のうち、R^1が臭素原子または塩素原子であるものが感度の面から好ましく用いられる。

[0067] 又R^2が表す一価の有機置換基は、特に制限はないが、$-R^2$が$-O-R^3$または$-NR^4-R^3$(R^3は水素原子または一価の有機置換基を表し、R^4は、水素原子またはアルキル基を表す)のものが好ましく用いられる。

[0068] 又、この場合も特に、R^1が臭素原子または塩素原子であるものが感度の観点より、好ましく用いられる。

[0069] さらにこれらの化合物のうち、分子内にトリブロモアセチル基、ジブロモアセチル基、トリクロロアセチル基及びジクロロアセチル基から選ばれる少なくとも一つのアセチル基を有する化合物が好ましい。また、合成上の観点から、一価もしくは多価のアルコールと該当する酸塩化物との反応により得られる、トリブロモアセトキシ基、ジブロモアセトキシ基、トリクロロアセトキシ基及びジクロロアセトキシ基から選ばれる少なくとも一つのアセトキシ基を有する化合物や、同様に一価もしくは多価の1級アミンと、該当する酸塩化物との反応により得られる、トリブロモアセチルアミド基、ジブロモアセチルアミド基、トリクロロアセチルアミド基及びジクロロアセチルアミド基から選ばれるすくなくとも一つのアセチルアミド基を有する化合物は特に好ましい。又、これらのアセチル基、アセトキシ基、アセトアミド基を複数有する化合物も好ましく用いられる。

[0070] これらの化合物は、通常のエステル化もしくはアミド化反応の条件により、容易に合

成可能である。

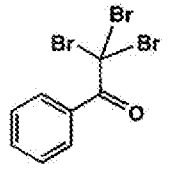
[0071] 一般式(1)で表される本発明の重合開始剤の代表的な合成方法は、各構造に対応した、トリブロモ酢酸クロリド、ジブロモ酢酸クロリド、トリクロロ酢酸クロリド、ジクロロ酢酸クロリド等の酸クロライドを用いて、アルコール、フェノール、アミン等の誘導体を、エステル化もしくはアミド化する反応である。

[0072] 上記反応で用いられるアルコール類、フェノール類、アミン類は任意であるが、例えば、エタノール、2－ブタノール、1－アダマンタノール等の一価のアルコール類、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等の多価アルコール類フェノール、ピロガロール、ナフトール等のフェノール類、モルホリン、アニリン、1－アミノデカン等の一価のアミン類2，2－ジメチルプロピレンジアミン、1，12－ドデカンジアミン等の多価アミン類等が挙げられる。

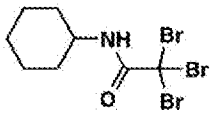
[0073] 一般式(1)表される化合物の例を下記に挙げる。

[0074] [化3]

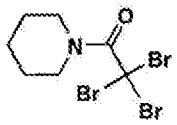
BR1



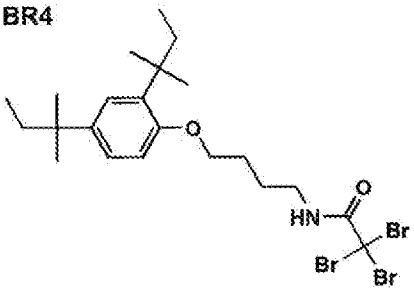
BR2



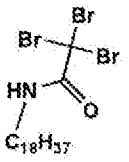
BR3



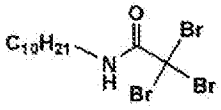
BR4



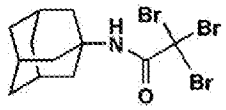
BR5



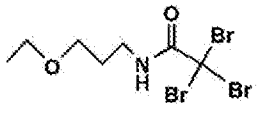
BR6



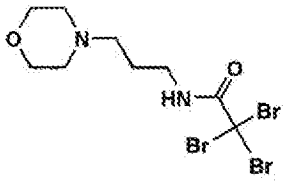
BR7



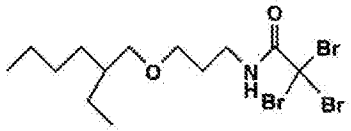
BR8



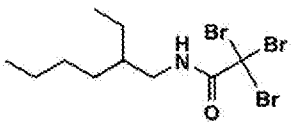
BR9



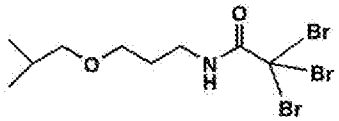
BR10



BR11

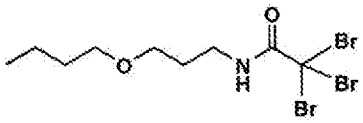


BR12

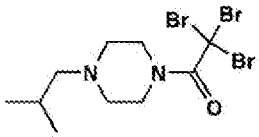


[0075] [化4]

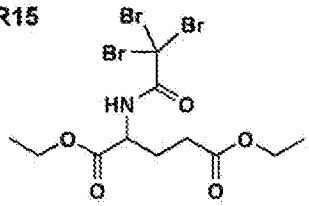
BR13



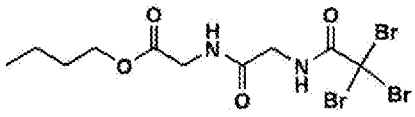
BR14



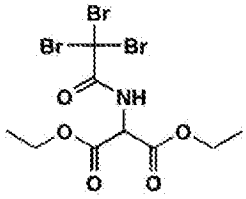
BR15



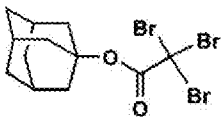
BR16



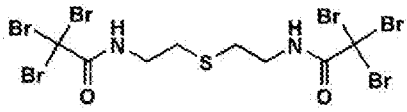
BR17



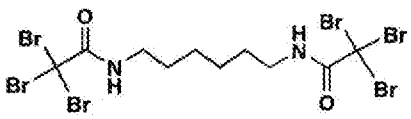
BR18



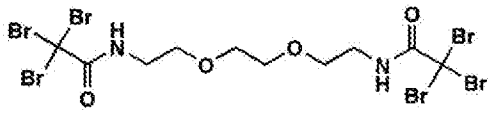
BR19



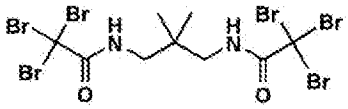
BR20



BR21

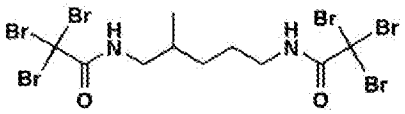


BR22

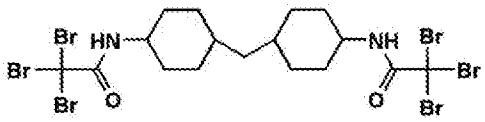


[0076] [化5]

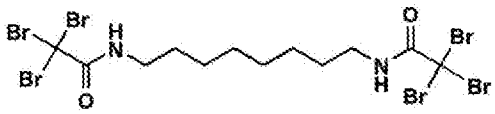
BR23



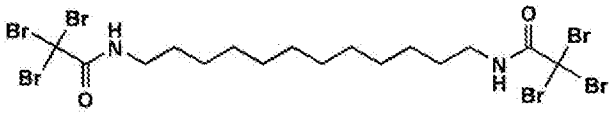
BR24



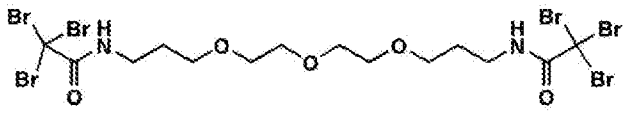
BR25



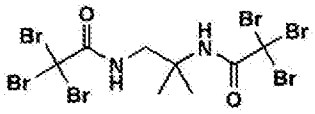
BR26



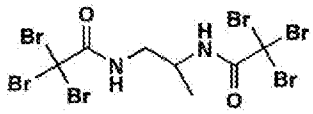
BR27



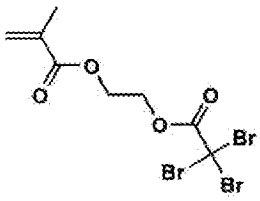
BR28



BR29

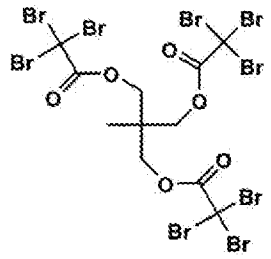


BR30

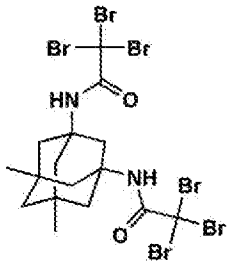


[0077] [化6]

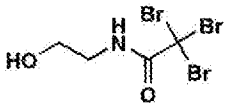
BR31



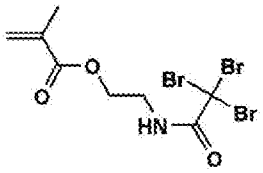
BR32



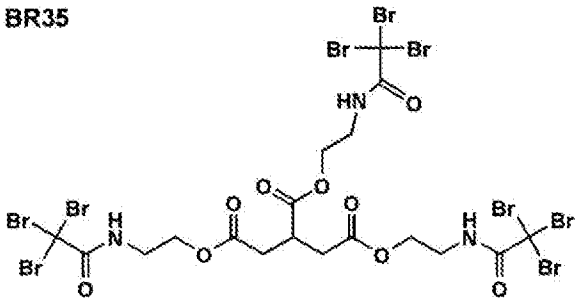
BR33



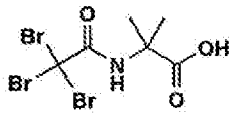
BR34



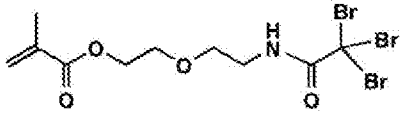
BR35



BR36

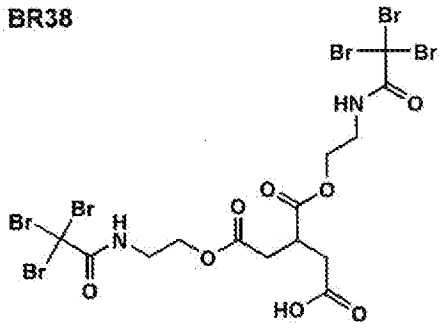


BR37

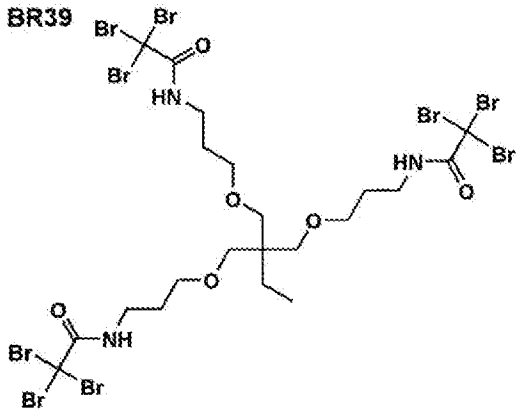


[0078] [化7]

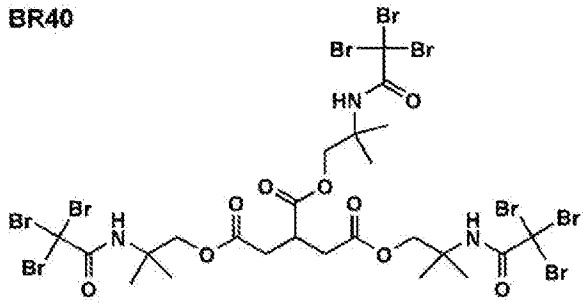
BR38



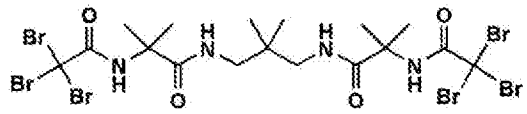
BR39



BR40

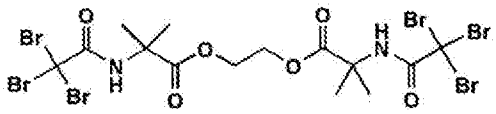


BR41

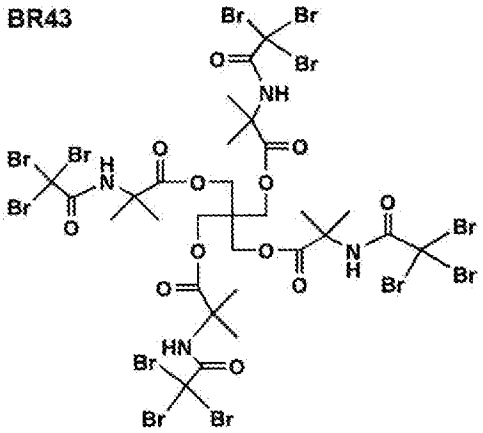


[0079] [化8]

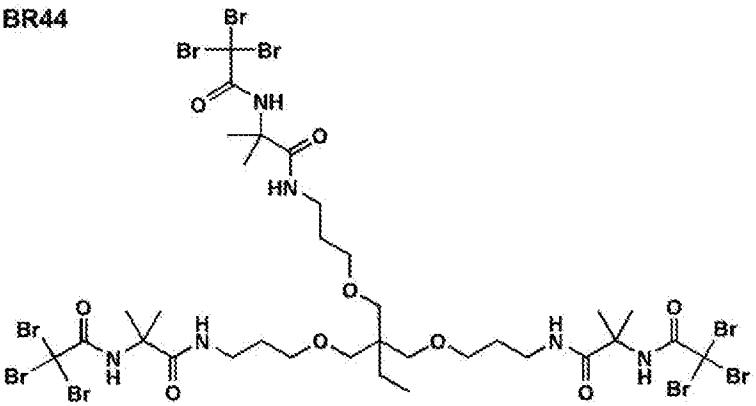
BR42



BR43

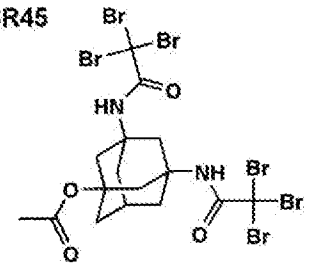


BR44

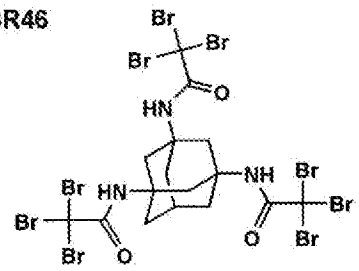


[0080] [化9]

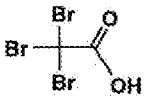
BR45



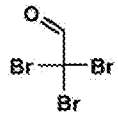
BR46



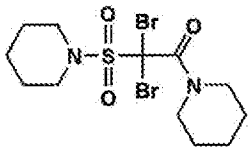
BR47



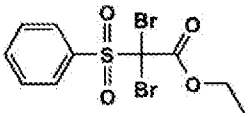
BR48



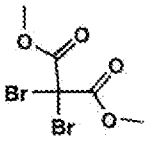
BR49



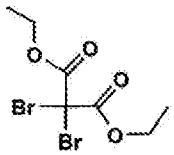
BR50



BR51



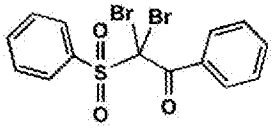
BR52



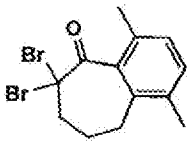
BR53



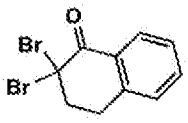
BR54



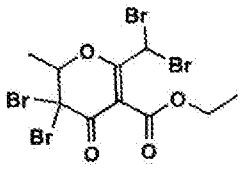
BR55



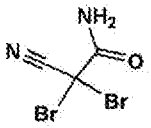
BR56



BR57

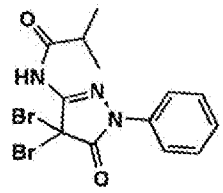


BR58

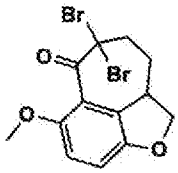


[0081] [化10]

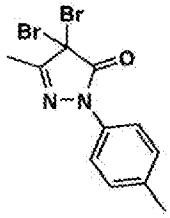
BR59



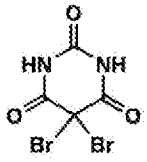
BR60



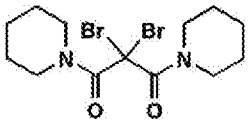
BR61



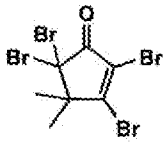
BR62



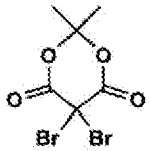
BR63



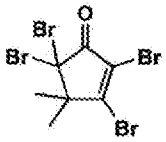
BR64



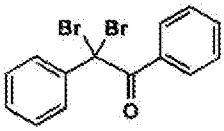
BR65



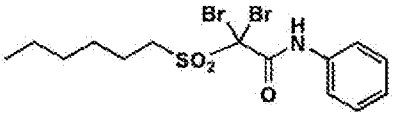
BR66



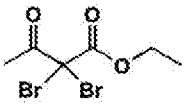
BR67



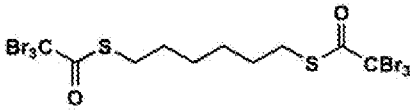
BR68



BR69

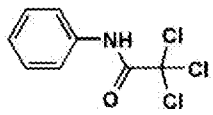


BR70

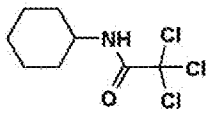


[0082] [化11]

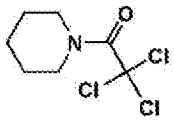
CL1



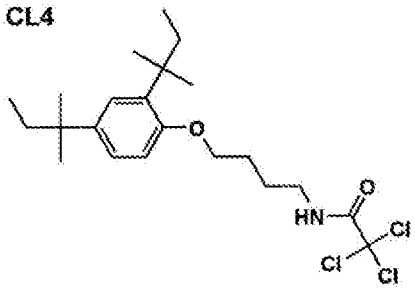
CL2



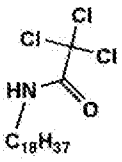
CL3



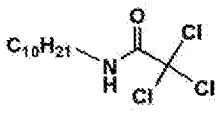
CL4



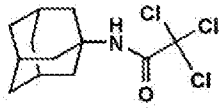
CL5



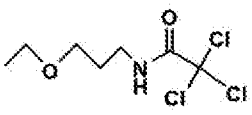
CL6



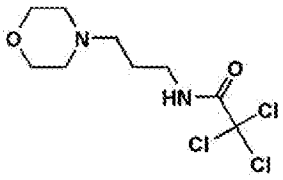
CL7



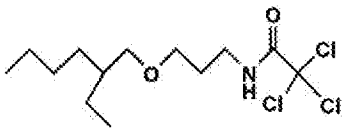
CL8



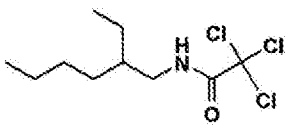
CL9



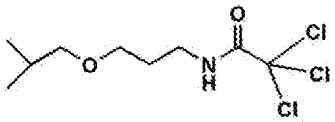
CL10



CL11

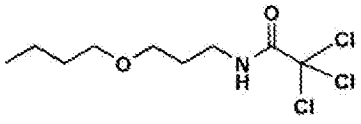


CL12

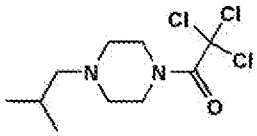


[0083] [化12]

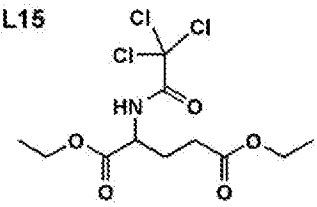
CL13



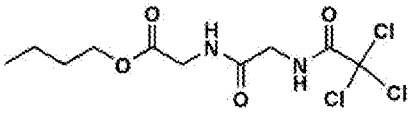
CL14



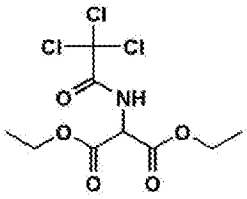
CL15



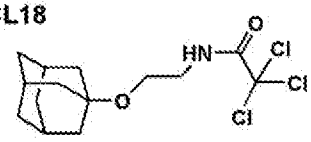
CL16



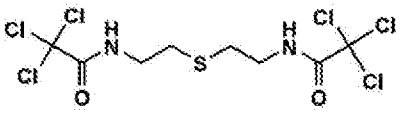
CL17



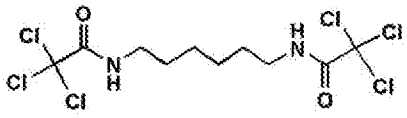
CL18



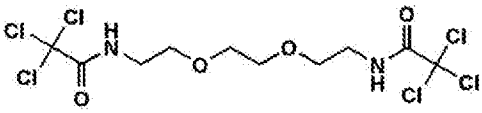
CL19



CL20



CL21

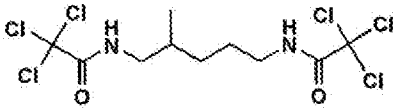


CL22

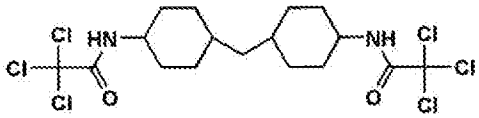


[0084] [化13]

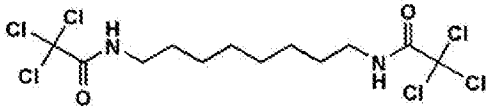
CL23



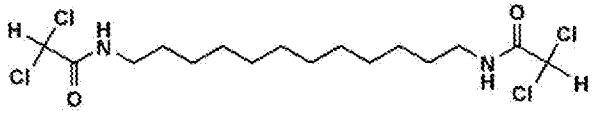
CL24



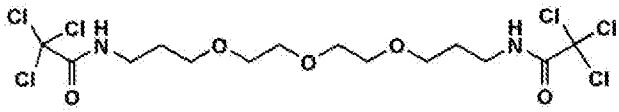
CL25



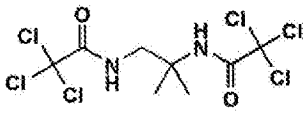
CL26



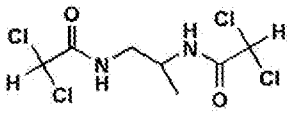
CL27



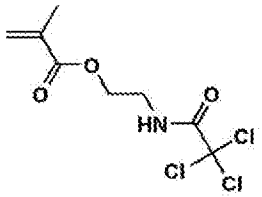
CL28



CL29

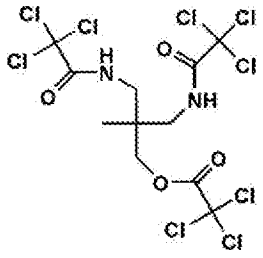


CL30

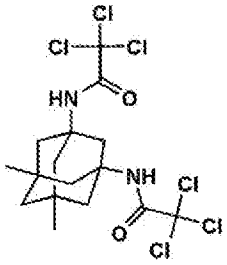


[0085] [化14]

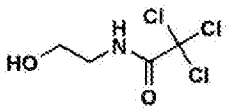
CL31



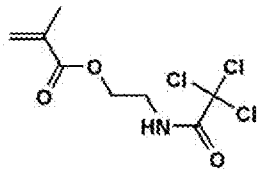
CL32



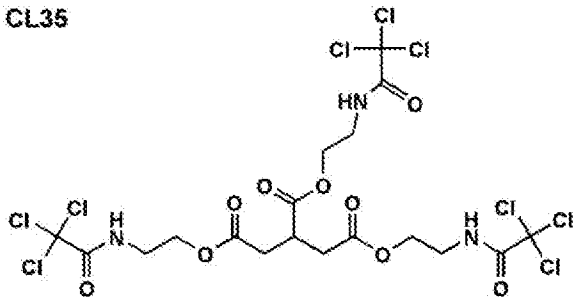
CL33



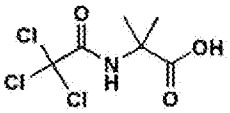
CL34



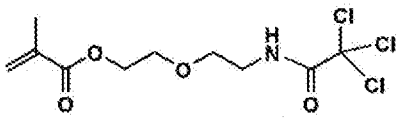
CL35



CL36

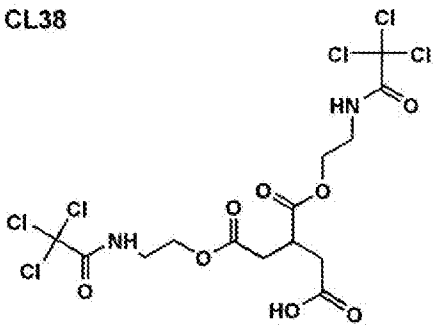


CL37

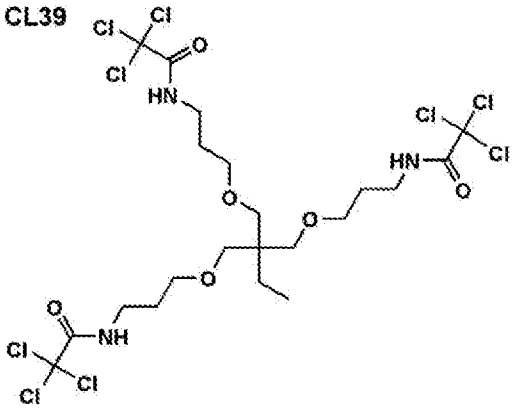


[0086] [化15]

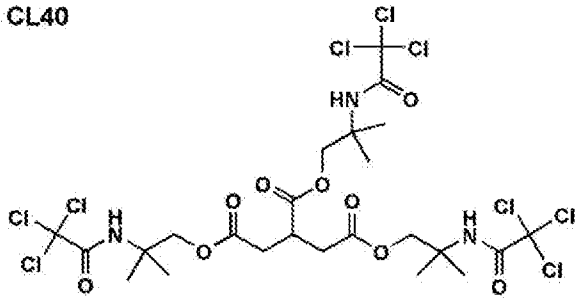
CL38



CL39



CL40

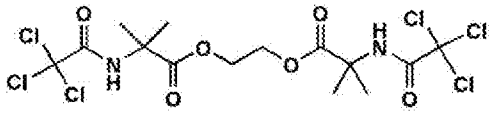


CL41

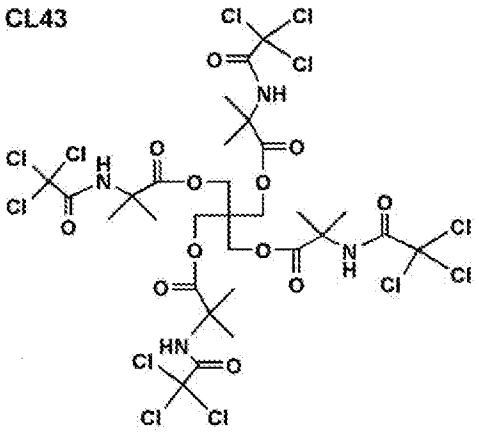


[0087] [化16]

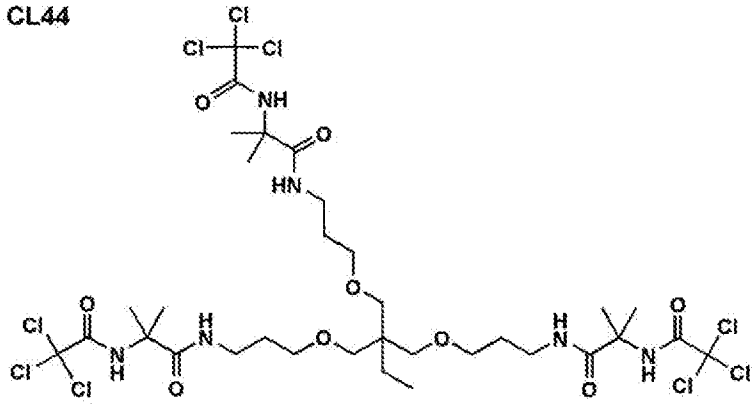
CL42



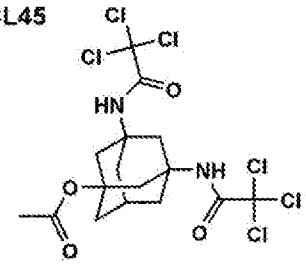
CL43



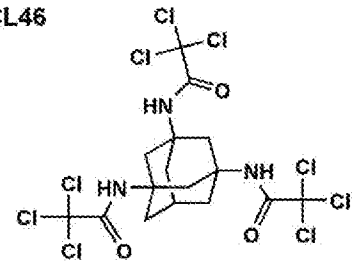
CL44



CL45

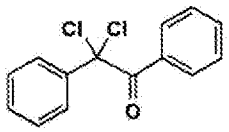


CL46

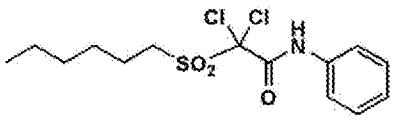


[0088] [化17]

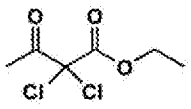
CL47



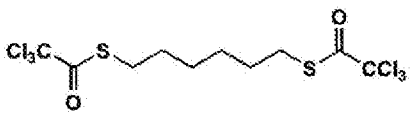
CL48



CL49



CL50



[0089] 本発明に係る、一般式(1)で表される化合物の含有量としては、感度、明室での取り扱い性の面から、下層に対して、0.1質量%～30質量%が好ましく、特に1質量%～15質量%が好ましい。

[0090] 本発明に係る下層は、酸発生剤として、一般式(1)で表される化合物以外の他の酸発生剤を含んでもよい。

[0091] 他の酸発生剤としては、例えばジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム、及びヨードニウムのBF_4^-、PF_6^-、SbF_6^-、SiF_6^{2-}、ClO_4^-などの塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノン－ジアジドスルホニルクロリドなどが挙げられる。

[0092] (酸分解化合物)

本発明に係る酸分解化合物は、画像露光により酸発生剤が発生した酸により、下層中で分解し得る化合物である。

[0093] 具体的には、例えば、特開昭48－89003号、同51－120714号、同53－133429号、同55－12995号、同55－126236号、同56－17345号の明細書中に記載されているC－O－C結合を有する化合物、特開昭60－37549号、同60－121446号の明細書中に記載されているSi－O－C結合を有する化合物、特開昭60－3625号、同60－10247号の明細書中に記載されているその他の酸分解化合物が挙げられる。

[0094] さらにまた特開昭62－222246号の明細書中に記載されているSi－N結合を有する化合物、特開昭62－251743号の明細書中に記載されている炭酸エステル、特開昭62－209451号の明細書中に記載されているオルト炭酸エステル、特開昭62－280841号の明細書中に記載されているオルトチタン酸エステル、特開昭62－28

0842号の明細書中に記載されているオルトケイ酸エステル、特開2000－221676号の明細書中に記載されているアセタール及びケタール、特開昭62－244038号の明細書中に記載されているC－S結合を有する化合物、特開2005－91802号に記載のフェノールフタレイン、クレゾールフタレイン、フェノールスルホフタレインを熱または酸分解基で保護した化合物などが挙げられる。

[0095] 上記の中でも酸との反応効率、すなわち感度及び現像ラチテュード向上の点から、アセタール、ケタール基を少なくとも一つ以上有する化合物が好ましい。

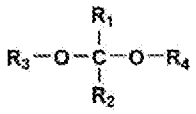
[0096] また感度及び現像性のバランスの点から、－(CH$_2$CH$_2$O)n－基(nは2～5の整数を表す)を有する化合物が挙げられる。特に上記化合物のうちエチレンオキシ基の連鎖数nが3または4の化合物が好ましい。

[0097] 上記－(CH$_2$CH$_2$O)n－基を有する化合物の具体例としてはジメトキシシクロヘキサン、ベンズアルデヒド及びそれらの置換誘導体と、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及びペンタエチレングリコールの何れかとの縮合生成物が挙げられる。

[0098] 本発明に係る酸分解化合物の好ましい化合物としては下記一般式(ADC－1)で表される化合物を挙げることができる。

[0099] [化18]

一般式(ADC－1)

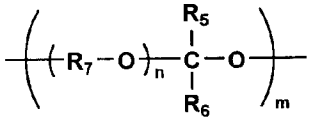


[0100] (式中、R$_1$、R$_2$、R$_3$、R$_4$は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基で互いに結合して環状となっていてもよい。)

更に好ましいものとしては、下記一般式(ADC－2)で表される構造単位を有する化合物がある。

[0101] [化19]

一般式(ADC－2)



[0102] (式中、R_5、R_6は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基で互いに結合して環状となっていてもよい。また、R_7はアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基であり、n、mは1以上の整数である。)

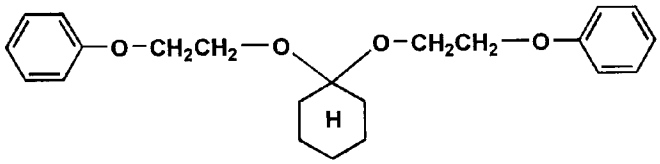
本発明において、酸分解化合物の含有量は、感度、耐刷性の面から、下層を形成する組成物の全固形分に対し、0．5～50質量%が好ましく、特に好ましくは1～30質量%である。

[0103] 酸分解化合物は1種を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。また本発明の酸分解化合物は、上層に使用してもよい。

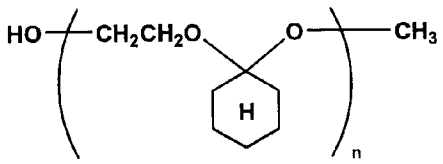
[0104] 以下に具体例をあげるが本発明はこれらに限定されるものでは無い。

[0105] [化20]

酸分解化合物A

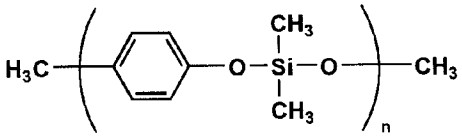


酸分解化合物B



n：1～30の整数

酸分解化合物C



n：1～30の整数

[0106] （上層）

本発明に係る上層は、第二のアルカリ可溶性樹脂を含む。第二のアルカリ可溶性樹脂とは、pH13を有する水酸化カリウム水溶液に0．1g／l以上溶解する樹脂である。

[0107] 上層に含まれる、第二のアルカリ可溶性樹脂としては、フェノール性水酸基を有する樹脂、アセタール樹脂、ウレタン樹脂など用いることができる。

[0108] フェノール性水酸基を有する樹脂としては、本発明に係る共重合体、ノボラック樹脂、などがあげられる。

[0109] これらの中でも、上層に用いられる樹脂としては、ノボラック樹脂、上記の本発明に係る共重合体が好ましく、特にノボラック樹脂が好ましい。

[0110] （ノボラック樹脂）

ノボラック樹脂は、フェノール類をアルデヒド類で縮合してなる樹脂である。本発明に用いることができるノボラック樹脂の合成に用いられるフェノール類として、フェノー

ル、m－クレゾール、p－クレゾール、m－／p－混合クレゾール、フェノールとクレゾール(m－、p－、またはm－／p－混合のいずれでもよい)の混合物、ピロガロールなどのフェノール類、イソプロピルフェノール、t－ブチルフェノール、t－アミルフェノール、ヘキシルフェノール、シクロヘキシルフェノール、3－メチル－4－クロロ－6－t－ブチルフェノール、イソプロピルクレゾール、t－ブチルクレゾール、t－アミルクレゾールなどの置換フェノール類が挙げられる。

[0111] 一方、アルデヒド類の例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド等の脂肪族及び芳香族アルデヒドが挙げられる。好ましくは、ホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドであり、特にホルムアルデヒドであることが最も好ましい。

[0112] 上記組み合わせの中で好ましくは、フェノール－ホルムアルデヒド、m－クレゾール－ホルムアルデヒド、p－クレゾール－ホルムアルデヒド、m－／p－混合クレゾール－ホルムアルデヒド、フェノール／クレゾール(m－、p－、o－、m－／p－混合、m－／o－混合およびo－／p－混合のいずれでもよい。)混合－ホルムアルデヒドである。

[0113] 特にクレゾール(m－、p－混合)－ホルムアルデヒドであることが好ましい。

[0114] これらのノボラック樹脂としては、重量平均分子量は1，000以上、数平均分子量が200以上のものが好ましい。更に好ましくは、重量平均分子量が1500～300，000で、数平均分子量が300～250，000であり、分散度(重量平均分子量／数平均分子量)が1．1～10のものである。特に好ましくは、重量平均分子量が2，000～10，000で、数平均分子量が500～10，000であり、分散度(重量平均分子量／数平均分子量)が1．1～5のものである。

[0115] ノボラック樹脂の製造方法としては、例えば、「新実験化学講座[19] 高分子化学[I]」(1993年、丸善出版)、第300項に記載の如く、フェノール及び置換フェノール類(例えば、キシレノール、クレゾール類など)を溶媒中、酸を触媒として、ホルムアルデヒド水溶液と共に反応させて、フェノールと、置換フェノール成分におけるo－位またはp－位と、ホルムアルデヒドとを、脱水縮合する。こうして得たノボラック樹脂を有機極性溶媒に溶解させたのち、無極性溶媒を適量加え、数時間放置すると、ノボラック

樹脂溶液は2層に分離する。分離した溶液の下層のみを濃縮することにより分子量が集約したノボラック樹脂が製造できる。

[0116] ノボラック樹脂は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。2種以上組み合わせることにより、膜強度、アルカリ溶解性、薬品に対する溶解性、光熱変換物質との相互作用性等の異なる特性を有効利用することができるので、好ましい。

[0117] (アセタール樹脂)

本発明で使用できるアセタール樹脂は、ポリビニルアルコールをアルデヒドによりアセタール化し、さらにその残存ヒドロキシ基と酸無水物とを反応させる方法で合成することができる。

[0118] ここで用いられるアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ペンチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、グリオキシル酸、N, N－ジメチルホルムアミドジ－n－ブチルアセタール、ブロモアセトアルデヒド、クロルアセトアルデヒド、3－ヒドロキシ－n－ブチルアルデヒド、3－メトキシ－n－ブチルアルデヒド、3－(ジメチルアミノ)－2, 2－ジメチルプロピオンアルデヒド、シアノアセトアルデヒド等が挙げられる。

[0119] (ポリウレタン樹脂)

本発明で使用できるポリウレタン樹脂としては、特開平5－281718号公報及び特開平11－352691号公報に記載のカルボキシル基を0. 4meq／g以上含有するアルカリ現像液可溶性のポリウレタン樹脂が挙げられる。

[0120] 具体的には、ジイソシアネート化合物とカルボキシル基を有するジオール化合物との反応生成物で表される構造単位を基本骨格とするポリウレタン樹脂である。ジオール化合物としては、カルボキシル基含有量の調整やポリマー物性のコントロールのため、カルボキシル基をもたないジオール化合物を併用することが好ましい。

[0121] 本発明に係る上層の膜厚としては、0. 01μm～3. 0μmが好ましく、特に0. 05μm～2. 0μmが好ましい。

[0122] (赤外線吸収色素)

本発明に係る上層または下層は、赤外線吸収色素を含むことが好ましい。

[0123] 赤外吸収色素としては、例えば、シアニン系色素、クロコニウム系色素、ポリメチン

系色素、アズレニウム系色素、スクワリウム系色素、チオピリリウム系色素、ナフトキノン系色素、アントラキノン系色素などの有機化合物、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、アゾ系、チオアミド系、ジチオール系、インドアニリン系の有機金属錯体などが挙げられる。

具体的には、特開昭63－139191号、特開平1－33547号、同1－160683号、同1－280750号、同1－293342号、同2－2074号、同3－26593号、同3－30991号、同3－34891号、同3－36093号、同3－36094号、同3－36095号、同3－42281号、同3－97589号、同3－103476号、同7－43851号、同7－102179号、特開2001－117201号の各公報等に記載の化合物が挙げられる。これらは一種または二種以上を組み合わせて用いることができる。

[0124] 本発明において、本発明に係る上層または下層中の赤外吸収色素の含有量は、1～20質量％であり、3～15質量％であることが好ましく、5～12質量％であることが、より好ましい。

[0125] （可視画剤）

本発明に係る上層および下層は、可視画剤として、着色剤を含むことが好ましい。着色剤としては、塩形成性有機染料を含めて、油溶性染料と塩基性染料を挙げることができる。

[0126] 特にフリーラジカルまたは酸と反応して色調が変化するものが好ましく使用できる。「色調が変化する」とは、無色から有色の色調への変化、有色から無色或いは異なる有色の色調への変化の何れをも包含する。好ましい色素は酸と塩を形成して色調を変化するものである。

[0127] 例えば、ビクトリアピュアブルーBOH（保土谷化学社製）、オイルブルー＃603（オリエント化学工業社製）、パテントピュアブルー（住友三国化学社製）、クリスタルバイオレット、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルバイオレット、メチルグリーン、エリスロシンB、ベイシックフクシン、マラカイトグリーン、オイルレッド、m－クレゾールパープル、ローダミンB、オーラミン、4－p－ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、シアノ－p－ジエチルアミノフェニルアセトアニリド等に代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサンテン系、イミノナフトキノン系、アゾメ

チン系またはアントラキノン系の色素が有色から無色或いは異なる有色の色調へ変化する変色剤の例として挙げられる。

[0128] 一方、無色から有色に変化する変色剤としては、ロイコ色素及び例えば、トリフェニルアミン、ジフェニルアミン、o－クロロアニリン、1，2，3－トリフェニルグアニジン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、p，p′－ビス－ジメチルアミノジフェニルアミン、1，2－ジアニリノエチレン、p，p′，p″－トリス－ジメチルアミノトリフェニルメタン、p，p′－ビス－ジメチルアミノジフェニルメチルイミン、p，p′，p″－トリアミノ－o－メチルトリフェニルメタン、p，p′－ビス－ジメチルアミノジフェニル－4－アニリノナフチルメタン、p，p′，p″－トリアミノトリフェニルメタンに代表される第1級または第2級アリールアミン系色素が挙げられる。これらの化合物は、単独或いは2種以上混合して使用できる。尚、特に好ましい色素はビクトリアピュアブルーBOH、オイルブルー＃603である。

[0129] 上層の着色剤としては、800nm未満、特に600nm未満に吸収極大波長を有する染料を使用するのが好ましい。

[0130] これらの染料は、上層または下層の全固形分に対し、0．01～10質量％、好ましくは0．1～3質量％の割合で印刷版材料中に添加することができる。

[0131] （現像促進剤）

本発明に係る下層または上層には、必要に応じて溶解性を向上させる目的で低分子量の酸性基を有する化合物を含んでもよい。

[0132] 酸性基としては、チオール基、フェノール性水酸基、スルホンアミド基、活性メチレン基等のpKa値が7～11までの酸性基を挙げることができる。添加量として好ましいのは、下層に対して0．05～5質量％、より好ましくは0．1～3質量％である。

[0133] （現像抑制剤）

本発明に係る下層または上層には、溶解性を調節する目的で種々の溶解抑制剤を含んでもよい。溶解抑制剤としては、特開平11－119418号公報に示されるようなジスルホン化合物またはスルホン化合物が好適に用いられ、具体例として、4，4′－ビスヒドロキシフェニルスルホンを用いることが好ましい。添加量として好ましいのは、各層に対して、0．05～20質量％、より好ましくは0．5～10質量％である。

[0134] また溶解抑制能を高める目的で、現像抑制剤を含有することができる。本発明に係る現像抑制剤としては、前記アルカリ可溶性樹脂と相互作用を形成し、未露光部においては該アルカリ可溶性樹脂の現像液に対する溶解性を実質的に低下させ、且つ、露光部においては該相互作用が弱まり、現像液に対して可溶となり得るものであれば特に限定はされないが、特に4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール系化合物等が好ましく用いられる。

[0135] 4級アンモニウム塩としては、特に限定されないが、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルアリールアンモニウム塩、ジアルキルジアリールアンモニウム塩、アルキルトリアリールアンモニウム塩、テトラアリールアンモニウム塩、環状アンモニウム塩、二環状アンモニウム塩が挙げられる。

[0136] 4級アンモニウム塩の添加量は上層全固形分に対して、現像抑制効果、製膜性の面から、0．1～50質量％であることが好ましく、1～30質量％であることがより好ましい。

[0137] （感度向上剤）

本発明に係る上層および下層は、感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を含有してもよい。

[0138] 環状酸無水物としては米国特許第4，115，128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3，6－エンドオキシ－Δ4－テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、α－フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。

[0139] フェノール類としては、ビスフェノールA、p－ニトロフェノール、p－エトキシフェノール、2，4，4′－トリヒドロキシベンゾフェノン、2，3，4－トリヒドロキシベンゾフェノン、4－ヒドロキシベンゾフェノン、4，4′，4″－トリヒドロキシトリフェニルメタン、4，4′，3″，4″－テトラヒドロキシ－3，5，3′，5′－テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

[0140] 更に、有機酸類としては、特開昭60－88942号公報、特開平2－96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類

、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、p－トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、p－トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p－トルイル酸、3，4－ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4－シクロヘキセン－1，2－ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n－ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の組成物中に占める割合は、0．05～20質量％が好ましく、より好ましくは0．1～15質量％、特に好ましくは0．1～10質量％である。

[0141] また特開2005－99298号に記載のトリフルオロメチル基が少なくとも1つα位に置換したアルコール化合物も使用できる。この化合物は、トリフルオロメチル基の電子吸引効果により、α位の水酸基の酸性度が向上し、アルカリ現像液に対する溶解性を向上させる作用を示す。

[0142] （バックコート層）

本発明の印刷版材料は、支持体の裏面に、現像処理でのアルミニウムの陽極酸化皮膜の溶出を抑えるために、バックコート層を設けてもよい。バックコート層を設置することにより、現像スラッジが抑えられ、現像液交換期間が短くなったり、補充液量が少なくなったりするので好ましい。好ましいバックコート層の態様は、(a)有機金属化合物または無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物、(b)コロイダルシリカゾル、(c)有機高分子化合物を含むものである。

[0143] バックコート層に用いられる(a)金属酸化物としては、シリカ（酸化ケイ素）、酸化チタン、酸化ホウ素、酸化アルミニウムや酸化ジルコニウム及びそれらの複合体などが挙げられる。本発明で用いられるバックコート層中の金属酸化物は、有機金属化合物あるいは無機金属化合物を水および有機溶媒中で、酸、またはアルカリなどの触媒で加水分解、及び縮重合反応を起こさせたいわゆるゾルーゲル反応液を支持体の裏面に塗布、乾燥することにより得られる。ここで用いる有機金属化合物あるいは無機金属化合物としては、例えば、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、金属酢酸塩、金属シュウ酸塩、金属硝酸塩、金属硫酸塩、金属炭酸塩、金属オキシ塩化物、金属塩化物およびこれらを部分加水分解してオリゴマー化した縮合物が挙げられ

る。

[0144] （塗布乾燥）

本発明の平版印刷版材料の上層および下層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、支持体上に順次塗布することにより形成することができる。ここで使用する溶媒としては下記の塗布溶剤が使用できる。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。

[0145] （塗布溶剤）

例えばn－プロパノール、イソプロピルアルコール、n－ブタノール、sec－ブタノール、イソブタノール、2－メチル－1－ブタノール、3－メチル－1－ブタノール、2－メチル－2－ブタノール、2－エチル－1－ブタノール、1－ペンタノール、2－ペンタノール、3－ペンタノール、n－ヘキサノール、2－ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、1－ヘプタノール、2－ヘプタノール、3－ヘプタノール、1－オクタノール、4－メチル－2－ペンタノール、2－ヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、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、1，3－プロパンジオール、1，5－ペンタングリコール、ジメチルトリグリコール、フリフリルアルコール、ヘキシレングリコール、ヘキシルエーテル、3－メトキシ－1－ブタノール、3－メトキシ－3－メチルブタノール、ブチルフェニルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルカルビトール、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトニルアセトン、イソホロン、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、炭酸プロピレン、酢酸フェニル、酢酸－sec－ブチル、酢酸シ

クロヘキシル、シュウ酸ジエチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、γ－ブチルラクトン、3－メトキシ－1－ブタノール、4－メトキシ－1－ブタノール、3－エトキシ－1－ブタノール、3－メトキシ－3－メチル－1－ブタノール、3－メトキシ－3－エチル－1－ペンタノール、4－エトキシ－1－ペンタノール、5－メトキシ－1－ヘキサノール、3－ヒドロキシ－2－ブタノン、4－ヒドロキシ－2－ブタノン、4－ヒドロキシ－2－ペンタノン、5－ヒドロキシ－2－ペンタノン、4－ヒドロキシ－3－ペンタノン、6－ヒドロキシ－2－ペンタノン、4－ヒドロキシ－3－ペンタノン、6－ヒロドキシ－2－ヘキサノン、3－メチル－3－ヒドロキシ－2－ペンタノン、メチルセルソルブ（MC）、エチルセルソルブ（EC）等が挙げられる。

[0146] 塗布に用いる溶剤としては、上層に用いるアルカリ可溶性高分子と下層に用いるアルカリ可溶性高分子に対して溶解性の異なるものを選ぶことが好ましい。つまり、下層を塗布した後、それに隣接して上層である感熱層を塗布する際、最上層の塗布溶剤として下層のアルカリ可溶性高分子を溶解させうる溶剤を用いると、層界面での混合が無視できなくなり、極端な場合、重層にならず均一な単一層になってしまう場合がある。このように、隣接する2つの層の界面で混合が生じたり、互いに相溶して均一層の如き挙動を示す場合、2層を有することによる本発明の効果が損なわれる虞があり、好ましくない。このため、上部の感熱層を塗布するのに用いる溶剤は、下層に含まれるアルカリ可溶性高分子に対する貧溶剤であることが望ましい。

[0147] 上下層の層界面での混合を抑制するために、ウェブの走行方向に対してほぼ直角に設置したスリットノズルより高圧エアーを吹きつけることや、蒸気等の加熱媒体を内部に供給されたロール（加熱ロール）よりウェブの下面から伝導熱として熱エネルギーを与えること、あるいはそれらを組み合わせること等により、二層目を塗布後に極めて速く溶剤を乾燥させる方法を使用できる。

[0148] 2つの層が本発明の効果を十分に発揮するレベルにおいて層間を部分的に相溶させる方法としては、上記溶剤溶解性の差を利用する方法、2層目を塗布後に極めて速く溶剤を乾燥させる方法何れにおいても、その程度を調整することができる。

[0149] 各層を塗布する場合の溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50質量％である。

[0150] 調製された塗布組成物(画像形成層塗布液)は、従来公知の方法で支持体上に塗布し、乾燥し、光重合性感光性平版印刷版材料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タ法、ブレードコータ法、ワイヤバー法、ナイフコータ法、ディップコータ法、リバースロールコータ法、グラビヤコータ法、キャストコーティング法、カーテンコータ法及び押し出しコータ法等を挙げることができる。

[0151] 感光性層の乾燥温度は、60～160℃の範囲が好ましく、より好ましくは80～140℃、特に好ましくは90～120℃の範囲である。また乾燥装置に赤外線放射装置を設置し、乾燥効率の向上を図ることもできる。

[0152] 支持体上に前記感光層を塗布、乾燥した後、性能を安定させるためにエージング処理を行っても良い。エージング処理は、乾燥ゾーンと連続して実施されてもよく、分けて実施されてもよい。上記エージング処理は、特開2005－17599号に記載の上層の表面に対してOH基を有する化合物を接触させる工程として使用しても良い。エージング工程においては、形成された感光層の表面から水に代表される極性基を有する化合物を浸透、拡散させることで、感光層中において水を仲立ちとした相互作用性の向上が生じるとともに、加熱による凝集力の向上を図ることができ、感光層の特性を改良することができる。

[0153] エージング工程における温度条件は、拡散すべき化合物が一定量以上気化するように設定することが望ましく、浸透、拡散させる物質としては、水が代表的なものであるが、分子内に極性基、例えば、水酸基、カルボキシル基、ケトン基、アルデヒド基、エステル基などを有する化合物であれば同様に好適に用いることができる。このような化合物としては、好ましくは沸点が200℃以下の化合物であり、更に好ましくは沸点が150℃以下の化合物であり、また、好ましくは沸点が50度以上、更に好ましくは沸点が70度以上である。分子量は150以下が好ましく、100以下が更に好ましい。

[0154] (活性剤)

本発明において、上層および下層には、塗布性を良化するため、また、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62－251740号公報や特開平3－208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59－121044号公報、特開平4－13149号公報に記載されているような両性界面活性剤、EP9505

17公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開昭62－170950号公報、特開平11－288093号公報、特願2001－247351号に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。

[0155] 非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両性活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2－アルキル－N－カルボキシエチル－N－ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN－テトラデシル－N, N－ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」:第一工業(株)製)等が挙げられる。

[0156] シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、具体例として、(株)チッソ社製、DBE－224、DBE－621、DBE－712、DBP－732、DBP－534、独Tego社製、Tego Glide100等のポリアルキレンオキシド変性シリコーンを挙げることができる。上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の下層或いは上層の全固形分に占める割合は、0.01～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%、更に好ましくは0.05～0.5質量%である。

[0157] ＜露光現像＞

上記のようにして作製された平版印刷版材料は、通常、像露光、現像処理を施され、平版印刷版として用いられる。

[0158] 像露光に用いられる光線の光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。像露光は市販のCTP用セッターを用い、デジタル変換されたデータに基づいて、赤外線レーザー(830nm)で露光した後、現像等の処理をすることにより、アルミニウム板支持体表面に画像を形成し、平版印刷版として供することができる。

[0159] 製版方法に用いられる露光装置としてはレーザービーム方式であれば特に限定されず、円筒外面(アウタードラム)走査方式、円筒内面(インナードラム)走査方式、平面(フラットベッド)走査方式の何れも用いることができるが、低照度長時間露光による

生産性を上げるためにマルチビーム化しやすいアウタードラム方式が好ましく用いられ、特にGLV変調素子を備えたアウタードラム方式の露光装置が好ましい。

[0160] 露光工程において、GLV変調素子を備えたレーザー露光記録装置を用いてマルチチャンネル化することが平版印刷版の生産性を向上させる上で好ましい。GLV変調素子としては、レーザービームを200チャンネル以上に分割できるものが好ましく、500チャンネル以上に分割できるものが更に好ましい。また、レーザービーム径は、15μm以下が好ましく、10μm以下が更に好ましい。レーザー出力は10～100Wが好ましく、20～80Wが更に好ましい。ドラム回転数は、20～300rpmが好ましく、30～200rpmが更に好ましい。

[0161] (現像液)

本発明の平版印刷版材料材料に適用できる現像液及び補充液は、pHが9．0～14．0の範囲、好ましくは12．0～13．5の範囲にあるものである。

[0162] 現像液(以下、補充液も含めて現像液と呼ぶ)には、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、塩基としては水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムが好適に用いられる。これらのアルカリ剤は、単独もしくは二種以上を組み合わせて用いられる。その他として、例えば、珪酸カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウム、メタ珪酸カリウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸リチウム、メタ珪酸アンモニウム、燐酸三カリウム、燐酸三ナトリウム、燐酸三リチウム、燐酸三アンモニウム、燐酸二カリウム、燐酸二ナトリウム、燐酸二リチウム、燐酸二アンモニウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素アンモニウム、硼酸カリウム、硼酸ナトリウム、硼酸リチウム、硼酸アンモニウム等があげられ、予め形成された塩の形で加えられてもよい。この場合も、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムをpH調整に加えることができる。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、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n－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、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ

剤も組み合わせて用いられる。もっとも好ましいものとして珪酸カリウム及び珪酸ナトリウムがあげられる。珪酸塩の濃度は、SiO_2濃度換算で2～4質量%である。また、SiO_2とアルカリ金属Mのmol比(SiO_2／M)が、0．25～2の範囲であることがより好ましい。

[0163] 尚、本発明でいう現像液とは、現像のスタート時に使用される未使用の液だけでなく、赤外レーザー感熱性平版印刷版材の処理によって低下する液の活性度を補正するために補充液が補充され、活性度が保たれた液(いわゆるランニング液)を含む。

[0164] 現像液及び補充液には、現像性の促進や現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

[0165] 現像液及び補充液には、現像性を高めるために前記の他に以下のような添加剤を加えることができ、例えば、特開昭58－75152号公報記載のNaCl、KCl、KBr等の中性塩、特開昭59－121336号公報記載の$[Co(NH_3)_6]Cl_3$等の錯体、特開昭56－142258号公報記載のビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリル酸ナトリウムの共重合体等の両性高分子電解質、特開昭59－75255号公報記載のSi、Ti等を含む有機金属界面活性剤、特開昭59－84241号公報記載の有機硼素化合物等が挙げられる。

[0166] 現像液及び補充液には、更に必要に応じて防腐剤、着色剤、増粘剤、消泡剤及び硬水軟化剤などを含有させることもできる。

[0167] また、現像液及び補充液は、使用時よりも水の含有量を少なくした濃縮液としておき、使用時に水で希釈するようにしておくことが運搬上有利である。この場合の濃縮度は、各成分が分離や析出を起こさない程度が適当であるが、必要により可溶化剤を加えることが好ましい。可溶化剤としては、特開平6－32081号公報記載のトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸及びそれらのアルカリ金属塩等のいわゆるヒドロトロープ剤が好ましく用いられる。

[0168] (ノンシリケート現像液)

本発明の平版印刷版版材料の現像に適用するのには、ケイ酸アルカリを含有せず、非還元糖と塩基とを含有したいわゆる「ノンシリケート現像液」を使用することもでき

る。この現像液を用いて、平版印刷版原版の現像処理を行うと、記録層の表面を劣化させることがなく、かつ記録層の着肉性を良好な状態に維持することができる。また、平版印刷版原版は、一般には現像ラチチュードが狭く、現像液pHによる画線幅等の変化が大きいが、ノンシリケート現像液にはpHの変動を抑える緩衝性を有する非還元糖が含まれているため、シリケートを含む現像処理液を用いた場合に比べて有利である。更に、非還元糖は、シリケートに比べて液活性度を制御するための電導度センサーやpHセンサー等を汚染し難いため、この点でも、ノンシリケート現像液は有利である。また、ディスクリミネーション向上効果が顕著である。

[0169] 前記非還元糖とは、遊離のアルデヒド基やケトン基を持たず、還元性を示さない糖類であり、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体、及び糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類され、何れも本発明において好適に用いることができる。なお、本発明においては、特開平8－305039号公報に記載された非還元糖を好適に使用することができる。

[0170] これらの非還元糖は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。前記非還元糖の前記ノンシリケート現像液中における含有量としては、高濃縮化の促進、及び入手性の観点から、0．1～30質量％が好ましく、1～20質量％がより好ましい。

[0171] （処理方法）

本発明の平版印刷版材料のから印刷版を作製する製版方法としては、自動現像機を用いることが好ましい。

[0172] 本発明で用いる自動現像機は、現像浴に自動的に補充液を必要量補充する機構が付与されていることが好ましい。

[0173] 自動現像機は、現像工程の前に前処理液に版を浸漬させる前処理部を有してもよい。この前処理部は、好ましくは版面に前処理液をスプレーする機構が付与されており、好ましくは前処理液の温度を25℃～55℃の任意の温度に制御する機構が付与されており、好ましくは版面をローラー状のブラシにより擦る機構が付与されている。またこの前処理液としては、水などが用いられる。

[0174] 上述の組成からなる現像液で現像処理されたポジ型平版印刷版材料は水洗水、

界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を主成分とするフィニッシャーや保護ガム液で後処理を施される。本発明のポジ型平版印刷版材料の後処理には、これらの処理を種々組み合わせて用いることができ、例えば、現像後－水洗－界面活性剤を含有するリンス液処理や現像－水洗－フィニッシャー液による処理が、リンス液やフィニッシャー液の疲労が少なく好ましい。

[0175] 更に、リンス液やフィニッシャー液を用いた多段向流処理も好ましい態様である。これらの後処理は、一般に現像部と後処理部とからなる自動現像機を用いて行われる。後処理液は、スプレーノズルから吹き付ける方法、処理液が満たされた処理槽中を浸漬搬送する方法が用いられる。また、現像後一定量の少量の水洗水を版面に供給して水洗し、その廃液を現像液原液の希釈水として再利用する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じてそれぞれの補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の後処理液で処理する、いわゆる使い捨て処理方式も適用できる。このような処理によって得られた平版印刷版材料は、オフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

[0176] （バーニング処理）

製版され得られた印刷版は、より一層の高耐刷力平版印刷版としたい場合には、所望によりバーニング処理が施される。

[0177] 平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61－2518号、同55－28062号、特開昭62－31859号、同61－159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

[0178] その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

[0179] 整面液の塗布量は、一般に0．03～0．8g／m^2（乾燥質量）が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサー（たとえば富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサー：「BP－1

300」）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

[0180] バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行われている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

[0181] この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

[0182] （包材－合紙）

本発明の平版印刷版材料は、表面層を塗布乾燥後に、保存中の機械的な衝撃を防ぐために、あるいは搬送中における無用な衝撃を軽減するために、印刷版間に合紙が挿入し、保存、保管、運搬などが行われることが好ましい。合紙については各種合紙を適宜選択して用いることができる。

[0183] 合紙には、一般に、材料コストを抑制するために、低コストの原料が選択されることが多く、例えば、木材パルプを100％使用した紙や、木材パルプとともに合成パルプを混合使用した紙、及びこれらの表面に低密度または高密度ポリエチレン層を設けた紙等を使用することができる。特に合成パルプやポリエチレン層を使用しない紙では材料コストが低くなるので、低コストで合紙を製造することができる。

[0184] 上記した合紙の仕様の中でも、好ましい仕様としては、坪量が30～60g／m^2、平滑度が、JIS8119に規定されたベックの平滑度測定方法で10～100秒、水分量がJIS8127に規定された含水率測定方法で4～8％、密度が0．7～0．9g／cm^3のものである。また、残留溶剤の吸収のため、少なくとも感光層と接触する面がポリマーなどでラミネートされていないものが好ましい。

[0185] （印刷）

印刷は、一般的な平版印刷機を用いて行うことができる。

[0186] 近年印刷業界においても環境保全が叫ばれ、印刷インキにおいては石油系の揮発性有機化合物（VOC）を使用しないインキが開発されその普及が進みつつあるが、本発明の効果はこのような環境対応の印刷インキを使用した場合に特に顕著であ

る。環境対応の印刷インキとしては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”、東洋インキ社製のVOCゼロインキ“TKハイエコーNV”、東京インキ社製のプロセスインキ“ソイセルボ”等があげられる。

実施例

[0187] 以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。なお、実施例における「部」は、特に断りない限り「質量部」を表す。

[0188] (アルミニウム支持体の作製)

厚さ0．24mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を、50℃の5質量％水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、溶解量が2g／m^2になるように溶解処理を行い水洗した後、25℃の10質量％硝酸水溶液中に30秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。

[0189] 次いで、このアルミニウム板を塩酸10g／L、アルミ0．5g／L含有する電解液により、正弦波の交流を用いて、電流密度が60A／dm^2の条件で電解粗面化処理を行った。

[0190] この際の電極と試料表面との距離は10mmとした。電解粗面化処理は12回に分割して行い、一回の処理電気量(陽極時)を80C／dm^2とし、合計で960C／dm^2の処理電気量(陽極時)とした。また各回の粗面化処理の間に1秒間の休止時間を設けた。

[0191] 電解粗面化後は50℃に保たれた10質量％燐酸水溶液中に浸漬して、粗面化された面のスマット含めた溶解量が1．2g／m^2になるようにエッチングし、水洗した。

[0192] 次いで20％硫酸水溶液中で、20Vの定電圧条件で電気量が250C／dm^2となるように陽極酸化処理を行い、更に水洗した。次いで水洗後の表面水をスクィーズした後、85℃に保たれた2質量％の3号珪酸ソーダ水溶液に30秒間浸漬し、水洗を行った後に、0．4質量％のポリビニルホスホン酸60℃で30秒間浸漬し、水洗した。表面をスクィーズして、直ちに130℃で50秒間熱処理を行い、アルミニウム支持体を得た。

[0193] アルミニウム支持体の平均粗さは、SE1700α(小坂研究所(株))を用いて測定したところ、0．55μmであった。また基材のセル径は、SEMで10万倍で観察したところ、40nmであった．ポリビニルホスホン酸の膜厚は0．01μであった。

[0194] （塗布乾燥）

上記のアルミニウム支持体上に、下記組成の下層塗布液を乾燥時1．0g／m^2になるようワイヤーバーで塗布し、120℃で1．0分間乾燥した。その後、下記組成の上層塗布液を乾燥時0．4g／m^2になるようワイヤーバーで塗布し、120℃で1．5分間乾燥した。さらに670mm×560mmのサイズに断裁した後、作製した感光性平版印刷版を合紙Pをはさんで200枚積み上げた。この状態で、45℃、絶対湿度0．037kg／kgの条件下で24時間エージング処理を行った。

[0195] （合紙P）

漂白クラフトパルプを叩解し、4％の濃度に希釈した紙料にロジン系サイズ剤を0．4質量％加え、硫酸アルミニウムをpH＝5になるように加えた。この紙料に澱粉を主成分とする紙力剤を5．0質量％塗布し、抄紙して水分5％の40g／m^2の合紙Pを作製した。

[0196] （下層塗布液）

表1に示す共重合体 78．0質量部

ビクトリアピュアブルー染料（保土谷化学製） 2．8質量部

赤外線吸収色素（下記） 6．0質量部

酸分解化合物（下記） 5．0質量部

酸発生剤：表1に記載 2．0質量部

フッソ系界面活性剤；メガファックF－178K（大日本インキ化学工業製）

0．8質量部

溶剤：γ－ブチロラクトン／メチルエチルケトン／1－メトキシ－2－プロパノール（1／2／1） 908．9質量部

（上層塗布液）

ノボラック樹脂KNC－1（m／p＝6／4，分子量4880：住友ベークライト社製）

65．0質量部

共重合体1 23．0質量部

赤外線吸収色素 6．0質量部

フッソ系界面活性剤；メガファック F－178K（大日本インキ化学工業製）

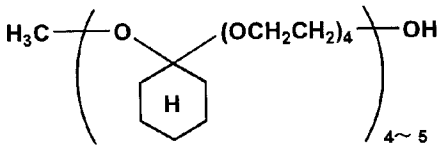
1．0質量部

溶剤:メチルエチルケトン／1－メトキシ－2－プロパノール(1／2)

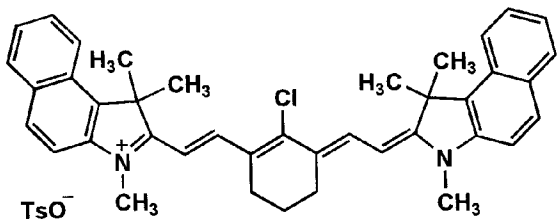
903．0質量部

[0197] [化21]

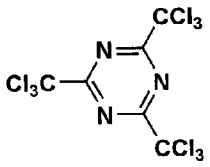
酸分解化合物



赤外線吸収色素



酸発生剤A



[0198] 上記塗布液を混合し、5分間ホモジナイザーで混合攪拌することで、下層、上層塗布液を得た。表1に示す共重合体1～8を用い、平版印刷版材料1～25を作製した。

[0199] (共重合体の合成)

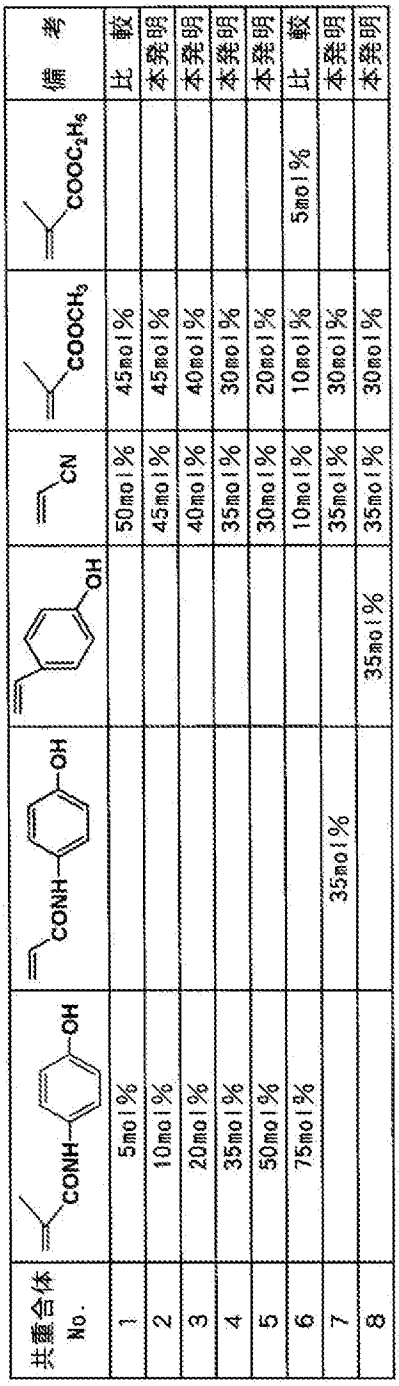
表1に示す共重合体は、下記のように合成した。

[0200] (共重合体1～8の合成法)

攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた100ml三ツ口フラスコに、表1記載のモノマーを、合計9gとなるよう、表1記載のmol比率になるように入れ、N，N－ジメチルアセトアミド20gを入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V－65(2，2′ －アゾビス(2，4ジメチルバレロニトリル))」(和光純薬(株)製)

0．15gを加え65℃に保ちながら窒素気流下2時間混合物を攪拌した。この反応混合物にさらに同様のモノマーを上記同量と、N，N－ジメチルアセトアミド20g及び「V－65」0．15gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに65℃で2時間得られた混合物を攪拌した。反応終了後メタノール40gを混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水2リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより、共重合体である白色固体を得た。

[0201] [表1]



共重合体 No.							備考
1	5mol%			50mol%	45mol%		比較
2	10mol%			45mol%	45mol%		本発明
3	20mol%			40mol%	40mol%		本発明
4	35mol%			35mol%	30mol%		本発明
5	50mol%			30mol%	20mol%		本発明
6	75mol%			10mol%	10mol%	5mol%	比較
7		35mol%		35mol%	30mol%		本発明
8			35mol%	35mol%	30mol%		本発明

[0202] （露光、現像）

大日本スクリーン製造株式会社製 PTR－4300を用い、ドラム回転数1000rpm、レーザー出力30～100%に変化させて、解像度2400dpi(dpiとは、2．54cm当たりのドット数を表す)で175線相当の網点画像露光を行った。

[0203] 露光後の版は、自動現像機(Raptor 85 Thermal GLUNZ & JENSEN社

製)、およびPD－1(コダックポリクローム)の現像液を用いて30℃で15秒間、現像処理を行った。

[0204] ＜評価＞

(感度)

レーザの露光エネルギーを変化させながら、100％ベタ画像露光後、現像した画像の各エネルギーの濃度を濃度計〔D196:GRETAG社製〕で測定する。現像後の濃度が、未塗布部の支持体濃度＋0．01となるエネルギー量を測定し感度の指標とした。

[0205] (耐刷性(膜べり))

平版印刷版材料の、(現像後の未露光部シアン濃度)／(現像前の未露光部シアン濃度)の比率(膜べり)を測定し、耐刷性の指標とした。膜べりが1に近いほど耐刷性が良好である。

[0206] (明室取り扱い性)

各印刷板材料を、300ルクスの白色蛍光灯下に静置し、現像処理したときに、膜べりが見られる静置時間を測定し、明室取り扱い性の指標とした。

[0207] 結果を表2に示した。表2から、本発明の感光性平版印刷版材料は、高い感度を維持して、耐刷性、明室取り扱い性に優れることが分かる。

[0208] [表2]

	共重合体 No.	酸発生剤	感度 (mJ)	膜べり	明室取り扱い性 (分)	備　考
1	1	BR22	200	0.5	3	比　較
2	2	BR22	80	1	3	本発明
3	3	BR22	70	1	3	本発明
4	4	BR22	70	1	3	本発明
5	5	BR22	70	1	3	本発明
6	6	BR22	70	0.2	3	比　較
7	7	BR22	80	1	3	本発明
8	8	BR22	80	1	3	本発明
9	4	未添加	150	0.95	5	比　較
10	4	酸発生剤A	70	1	15	比　較
11	4	BR18	80	1	3	本発明
12	4	BR19	75	1	3	本発明
13	4	BR20	70	1	3	本発明
14	4	BR21	70	1	3	本発明
15	4	BR23	70	1	3	本発明
16	4	BR31	70	1	3	本発明
17	4	BR54	85	1	3	本発明
18	4	BR56	85	1	3	本発明
19	4	BR58	75	1	3	本発明
20	4	BR64	85	1	3	本発明
21	4	BR67	85	1	3	本発明
22	4	BR68	75	1	3	本発明
23	4	BR69	75	1	3	本発明
24	4	CL22	75	1	3	本発明
25	4	CL29	75	1	3	本発明

請求の範囲

[1] アルミニウム支持体上に、第一のアルカリ可溶性樹脂、酸分解化合物および酸発生剤を含む下層を有し、該下層上に第二のアルカリ可溶性樹脂を含む上層を有するポジ型感光性平版印刷版材料であって、該下層が、該酸発生剤として下記一般式(1)で表される化合物を含有し、該第一のアルカリ可溶性樹脂としてフェノール性水酸基を有するアクリルアミド、フェノール性水酸基を有するメタクリルアミドおよびヒドロキシスチレンから選ばれる少なくとも1つのモノマー単位を10モル%以上50モル%以下含有する共重合体を含有することを特徴とするポジ型感光性平版印刷版材料。

一般式(1) $R^1-C(X)_2-(C=O)-R^2$

〔式中、R^1は臭素原子、塩素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、イミノスルホニル基またはシアノ基を表す。R^2は水素原子または一価の有機置換基を表す。R^1とR^2が結合して環を形成してもよい。Xは、臭素原子または塩素原子を表す。〕

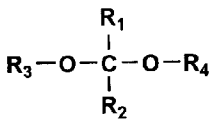
[2] 前記一般式(1)の$-R^2$が$-(Y)-R^3$であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のポジ型感光性平版印刷版材料。

〔Yは、酸素原子または$-NR^4-$を表す。R^4は、水素原子またはアルキル基を表す。R^3は水素原子または一価の有機置換基を表す。〕

[3] 前記酸分解化合物が、下記一般式(ADC－1)で表される化合物または一般式(ADC－2)で表される構造単位を有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のポジ型感光性平版印刷版材料。

[化1]

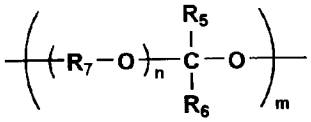
一般式(ADC－1)



(式中、R_1、R_2、R_3、R_4は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、互いに結合して環状となっていてもよい。)

[化2]

一般式(ADC－2)



（式中、R_5、R_6は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、互いに結合して環状となっていてもよい。また、R_7はアルキレン基、シクロアルキレン基またはアリーレン基を表し、n、mは1以上の整数である。）

[4] 前記第二のアルカリ可溶性樹脂が、フェノール性水酸基を有する樹脂、アセタール樹脂またはウレタン樹脂であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載のポジ型感光性平版印刷版材料。

[5] 前記第二のアルカリ可溶性樹脂が、フェノール性水酸基を有する樹脂であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載のポジ型感光性平版印刷版材料。

[6] 前記フェノール性水酸基を有する樹脂が、ノボラック樹脂であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載のポジ型感光性平版印刷版材料。

[7] 前記上層または前記下層がさらに赤外線吸収色素を含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載のポジ型感光性平版印刷版材料。

[8] 前記下層が、前記第一のアルカリ可溶性樹脂を下層に対して60質量%以上、前記酸分解化合物を下層に対して0．5～50質量%、前記酸発生剤を下層に対して0．1から30質量%含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれか1項に記載のポジ型感光性平版印刷版材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/052419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/004(2006.01)i, *G03F7/00*(2006.01)i, *G03F7/039*(2006.01)i, *G03F7/095*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/004, G03F7/00, G03F7/039, G03F7/095

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-56563 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 27 February, 2001 (27.02.01), Claims; Par. Nos. [0155] to [0171] (Family: none)	1-6,8 7
Y A	JP 2006-243464 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 14 September, 2006 (14.09.06), Claims; Par. Nos. [0045] to [0052], [0142] to [0143], [0147] (Family: none)	1-6,8 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 03 March, 2008 (03.03.08)	Date of mailing of the international search report 11 March, 2008 (11.03.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０５２４１９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/095(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004, G03F7/00, G03F7/039, G03F7/095

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y A	JP 2001-56563 A (富士写真フイルム株式会社) 2001.02.27,【特許請求の範囲】,【０１５５】－【０１７１】 (ファミリーなし)	1-6,8 7
Y A	JP 2006-243464 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2006.09.14,【特許請求の範囲】,【００４５】－【００５２】, 【０１４２】－【０１４３】,【０１４７】 (ファミリーなし)	1-6,8 7

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０３．０３．２００８	国際調査報告の発送日 １１．０３．２００８
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　2H　３２０９ 倉持　俊輔 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１