

(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2005-292772

(P2005-292772A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.⁷

F 1

テーマコード(参考)

G03F 7/038

G03F 7/038

501

2H025

G03F 7/00

G03F 7/00

503

2H096

G03F 7/004

G03F 7/004

504

G03F 7/027

G03F 7/004

505

G03F 7/027

513

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号

特願2004-293967 (P2004-293967)

(22) 出願日

平成16年10月6日 (2004.10.6)

(31) 優先権主張番号

特願2004-64182 (P2004-64182)

(32) 優先日

平成16年3月8日 (2004.3.8)

(33) 優先権主張国

日本国 (JP)

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 砂川 智英

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内F ターム(参考) 2H025 AA01 AA04 AB03 AC08 AD01
BC13 BC42 BC53 BC66 BC85
CA00 CC04 CC11 CC13
2H096 AA06 BA06 EA04

(54) 【発明の名称】感光性平版印刷版材料

(57) 【要約】

【課題】ピンホール、乾燥ムラのない膜厚の均一な感光層を有し、経時保存性に優れたオーバー層を必要としない感光性平版印刷版材料を提供することである。

【解決手段】側鎖にエチレン性不飽和二重結合を有し、かつカルボキシル基含有モノマーを共重合成分として有するポリマーを主として構成される感光性組成物にフッ素系界面活性剤を含有することを特徴とする感光性平版印刷版材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

側鎖にエチレン性不飽和二重結合を有し、かつカルボキシル基含有モノマーを共重合成分として有するポリマーを主として構成される感光性組成物にフッ素系界面活性剤を含有することを特徴とする感光性平版印刷版材料。

【請求項 2】

該感光性組成物が更に750 nm以上 の波長領域に吸収を有する色素ならびに有機ホウ酸塩を含有する請求項1に記載の感光性平版印刷版材料。

【請求項 3】

該フッ素系界面活性剤が分子内に(ポリ)グリセリン骨格とエチレンオキシ基を4~2
10
0個含有するノニオン性のである請求項1に記載の感光性平版印刷版材料。

【請求項 4】

該感光性組成物が更に分子内にウレタン結合と重合性二重結合とを有する化合物を含有する請求項1に記載の感光性平版印刷版材料。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、感光性平版印刷版材料に関し、さらに詳しくは、各種レーザーを用いて画像を形成する走査露光用の感光性平版印刷版材料に関する。また、特に750 nm以上の近赤外光から赤外光の波長範囲にある光に感度を有するネガ型の感光性平版印刷版材料に関する。
20

【背景技術】**【0002】**

紫外光露光により感光し、画像形成を行う従来からの平版印刷版に加えて、可視光領域の光に対する感度を大幅に向上させた高感度の感光性樹脂系が開発され、アルゴンイオンレーザー(488 nm)やFD-YAG(532 nm)等の光源を利用し、これらレーザーによる直接描画、製版が可能な系が実用化されている。これらは、光重合開始剤と色素増感剤および重合性化合物を有し、色素増感剤が吸収した光エネルギーを光重合開始剤のラジカル開裂に利用し、発生するラジカルによる重合性化合物の重合を利用するものである。
30

【0003】

上記のような直描型の感光性平版印刷版を製造するには、感光性組成物を溶媒に溶解または分散させた塗布液を支持体上に塗工し、温風を吹き付けて溶媒を蒸発させ、乾燥させる。特に溶媒に溶剤を使用している場合には、乾燥工程でのムラが発生しやすい。ムラによる感光層膜厚の不均一さは性能の不安定さの原因となりうるため好ましくない。また、ピンホールは製品歩留まり低下に直結する。すでに本出願人はオーバーコートを必要としない感光性平版印刷版材料を見いだしているが(特許文献1)、単層塗布においてはこの問題が発生しやすく、改良が望まれていた。

【0004】

また、上記のような感光性平版印刷版の共通問題として、高感度化と経時保存性の問題が挙げられる。すなわち、記録速度を上げるために感光材料の高感度化が望まれるが、一方で感光材料の経時保存中に感度が低下する問題や熱的にかぶりが生じたり、経時により非画像部が現像時に溶出不良を生じる等の問題があった。
40

【0005】

経時保存性の対策として感光層上部に酸素バリア性を高めるとともに表面の傷防止等を目的としたポリビニルアルコール等からなるオーバー層を設けることが通常行われている。しかし、このようなオーバー層の存在によりレーザー露光の際に光の散乱等による画質の低下の問題や、現像の際に、アルカリ現像に先立ってオーバー層除去のためのプレ水洗工程が必要となること、および製造にあたって感光層塗布後に更にオーバー層を塗布する工程が必要である等の問題があった。
50

【0006】

この様な問題に対し、例えば特開2001-290271号公報にバインダー樹脂、光ラジカル発生剤、ビフェニル基を有するモノマーを含有する感光性組成物の技術が開示されている（特許文献2）。しかし、これらの平版印刷版は、高い感度を有しているものの、経時安定性が不十分であった。

【特許文献1】特開2003-29408号公報

【特許文献2】特開2003-290271号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、ピンホール、乾燥ムラがなく感光層厚さが均一であり、かつ、経時安定性に優れたオーバーコートを必要としない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】

【0008】

本発明の上記目的は、以下の発明によって達成された。

1) 側鎖にエチレン性不飽和二重結合を有し、かつカルボキシル基含有モノマーを共重合成分として有するポリマーを主として構成される感光性組成物にフッ素系界面活性剤を含有することを特徴とする感光性平版印刷版材料。

2) 該感光性組成物が更に750nm以上 の波長領域に吸収を有する色素ならびに有機ホウ酸塩を含有する上記1)に記載の感光性平版印刷版材料。

3) 該該フッ素系界面活性剤が分子内に（ポリ）グリセリン骨格とエチレンオキシ基を4～20個含有するノニオン性である上記1)に記載の感光性平版印刷版材料。

4) 該感光性組成物が更に分子内にウレタン結合と重合性二重結合とを有する化合物を含有する上記1)に記載の感光性平版印刷版材料。

【発明の効果】

【0009】

本発明により、ピンホール、乾燥ムラのない均一な膜面を有し、かつ、経時安定性に優れた感光性平版印刷版材料が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明で使用されるフッ素系界面活性剤は、例えば、パーフルオロアルキル基含有カルボン酸塩、パーフルオロアルキル基含有スルホン酸塩、パーフルオロアルキル基含有硫酸エステル塩、パーフルオロアルキル基含有燐酸塩等のアニオン性フッ素系界面活性剤、パーフルオロアルキル基含有アミン塩、パーフルオロアルキル基含有4級アンモニウム塩等のカチオン性フッ素系界面活性剤、パーフルオロアルキル基含有カルボキシルベタイン、パーフルオロアルキル基含有アミノカルボン酸塩等の両性フッ素系界面活性剤、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル、パーフルオロアルケニルポリオキシエチレンエーテル、その他パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基含有ポリマー、パーフルオロアルキル基含有ポリマーエステル、パーフルオロアルキル基含有スルホニアミドポリエチレングリコール付加物等が挙げられる。好ましくは、パーフルオロアルケニルポリオキシエチレンエーテル、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基含有ポリマー、パーフルオロアルキル基含有ポリマーエステルのノニオン性のものである。より好ましくは、分子内にエチレンオキシ基を4～20個含有するノニオン性のフッ素系界面活性剤であり、更に好ましくは、分子内にエチレンオキシ基を4～20個とパーフルオロアルケニル基を有するノニオン性のフッ素系界面活性剤（パーフルオロアルケニルポリオキシエチレンエーテル）である。

【0011】

パーフルオロアルケニルポリオキシエチレンエーテルの具体例を以下に示す。この中でR_fはパーフルオロアルケニル基であり、エチレンオキシ基の片末端あるいは両末端に結

10

20

30

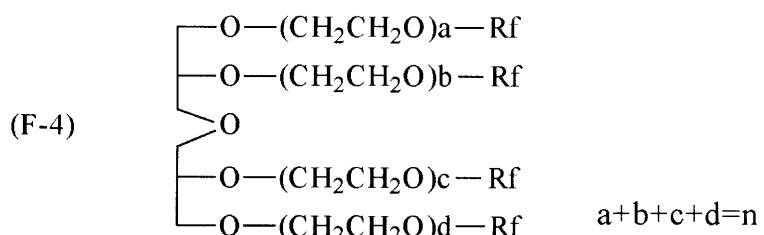
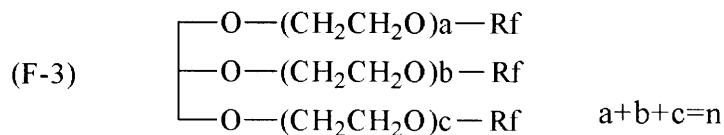
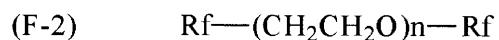
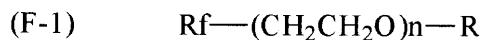
40

50

合したもの、あるいは(ポリ)グリセリン骨格になっているもの等が挙げられる。より好ましくは(ポリ)グリセリン骨格のもので、分子内のエチレンオキシ基の個数nが4~20個のものである。

【0 0 1 2】

【化1】



10

20

30

40

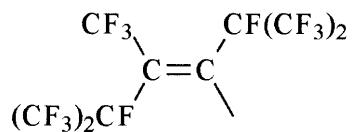
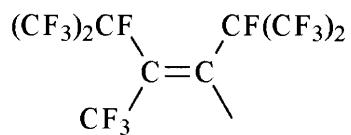
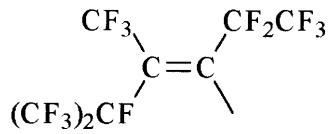
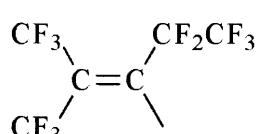
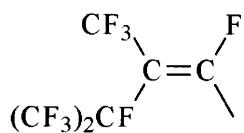
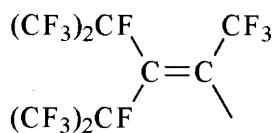
50

【0 0 1 3】

R_f の具体例の一部を次に示す。

【0 0 1 4】

【化2】



【0 0 1 5】

上記パーカルオロアルケニルポリオキシエチレンエーテルは、(株)ネオス社より、(F-1)片末端タイプはFTX-212M(エチレンオキシ12個)、(F-2)両末端

タイプは FTX-209F (エチレンオキシ9個)、213F (エチレンオキシ13個)、(F-3)グリセリンタイプはFTX-208G (エチレンオキシ8個)、218G (エチレンオキシ18個)、(F-4)ジグリセリンタイプはFTX-204D (エチレンオキシ4個)、FTX-208D (エチレンオキシ8個)、FTX-212D (エチレンオキシ12個)、FTX-218D (エチレンオキシ18個)として入手することができる。

【0016】

フッ素系界面活性剤の含有量については、感光性組成物の全固形分に対して0.001~0.5質量%が好ましく、0.01~0.2質量%がより好ましい。

【0017】

本発明に使用される、側鎖にエチレン性不飽和二重結合を有しかつカルボキシル基含有モノマーを共重合成分として有するポリマーについて説明する。カルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸-2-カルボキシエチルエステル、メタクリル酸-2-カルボキシエチルエステル、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、4-カルボキシスチレン等のような例が挙げられる。

【0018】

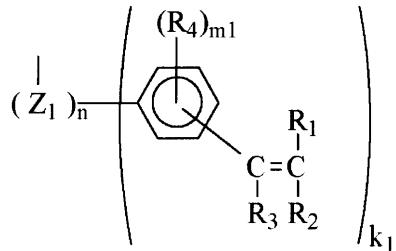
上記のポリマー側鎖にエチレン性不飽和二重結合を導入する場合のモノマーとしては、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ビニルアクリレート、ビニルメタクリレート、1-プロペニル-アクリレート、1-プロペニル-メタクリレート、-フェニル-ビニル-メタクリレート、-フェニル-ビニル-アクリレート、ビニルメタクリルアミド、ビニルアクリルアミド、-クロロ-ビニル-メタクリレート、-クロロ-ビニル-アクリレート、-メトキシ-ビニル-メタクリレート、-メトキシ-ビニル-アクリレート、ビニル-チオ-アクリレート、ビニル-チオ-メタクリレート等が挙げられる。

【0019】

本発明に用いられるポリマーとして特に好ましくは、エチレン性不飽和二重結合としてビニル基が置換したフェニル基を側鎖に有し、かつカルボキシ基含有モノマーを共重合成分として有するポリマーである。ビニル基が置換したフェニル基は直接もしくは連結基を介して主鎖と結合したものであり、連結基としては特に限定されず、任意の基、原子またはそれらの複合した基が挙げられる。また、前記フェニル基は置換可能な基もしくは原子で置換されていても良く、また、前記ビニル基はハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等で置換されていても良い。上記した側鎖にビニル基が置換したフェニル基を有する重合体とは、更に詳細には、下記化3で表される基を側鎖に有するものである。

【0020】

【化3】



【0021】

式中、 Z_1 は連結基を表し、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等であり、更にこれらの基は、アルキル基、アミノ基、

10

20

30

40

50

アリール基、アルケニル基、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基等で置換されていても良い。R₄は置換可能な基または原子を表す。n₁は0または1を表し、m₁は0～4の整数を表し、k₁は1～4の整数を表す。

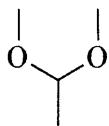
【0022】

上記一般式について更に詳細に説明する。Z₁の連結基としては、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-N(R₅)-、-C(O)-O-、-C(R₆)=N-、-C(O)-、スルホニル基、複素環基、及び下記化4で表される基等の単独もしくは2以上が複合した基が挙げられる。ここでR₅及びR₆は、水素原子、アルキル基、アリール基等を表す。更に、上記した連結基には、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等の置換基を有してもよい。

10

【0023】

【化4】



【0024】

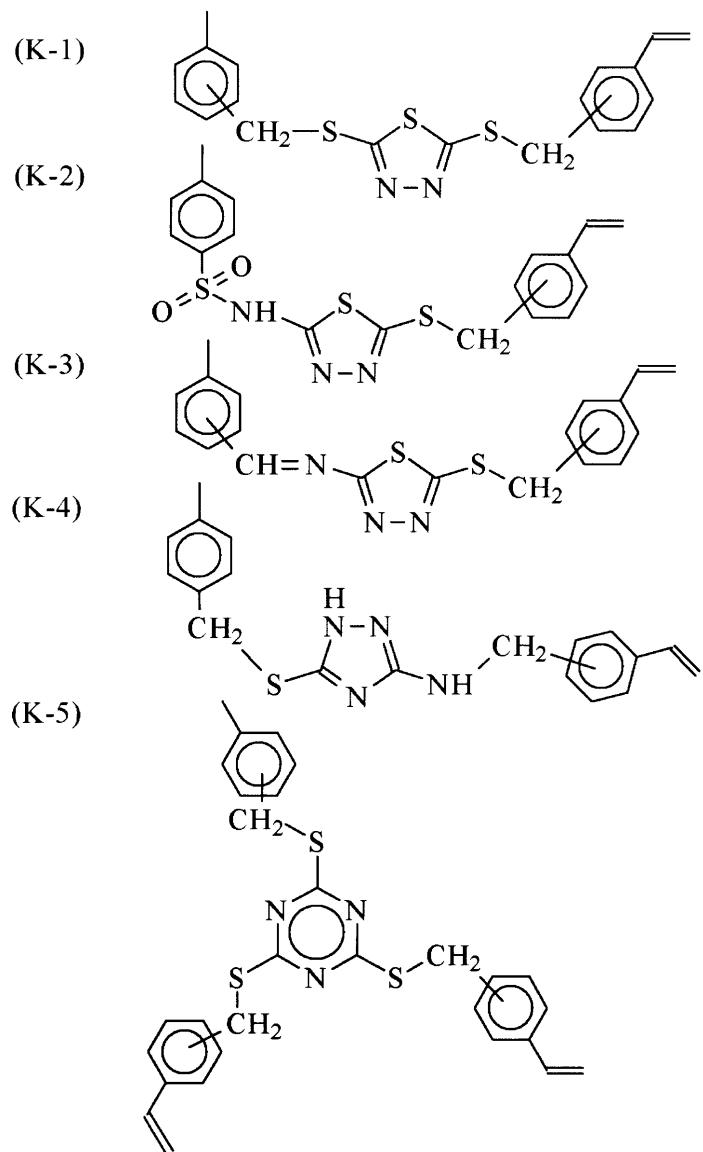
上記複素環基としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、イソオキサゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズセレナゾール環、ベンゾチアジアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環等の含窒素複素環、フラン環、チオフェン環等が挙げられ、更にこれらの複素環には置換基が結合していても良い。

20

化3で表される基の例を以下に示すが、これらの例に限定されるものではない。

【0025】

【化5】



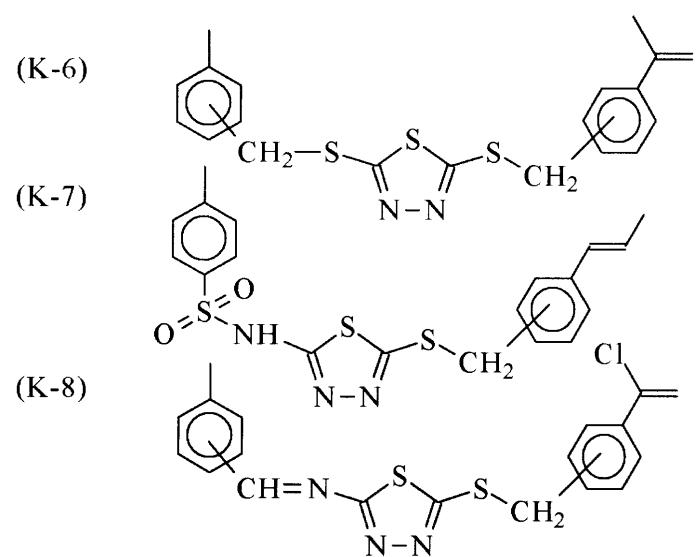
10

20

30

【0026】

【化6】

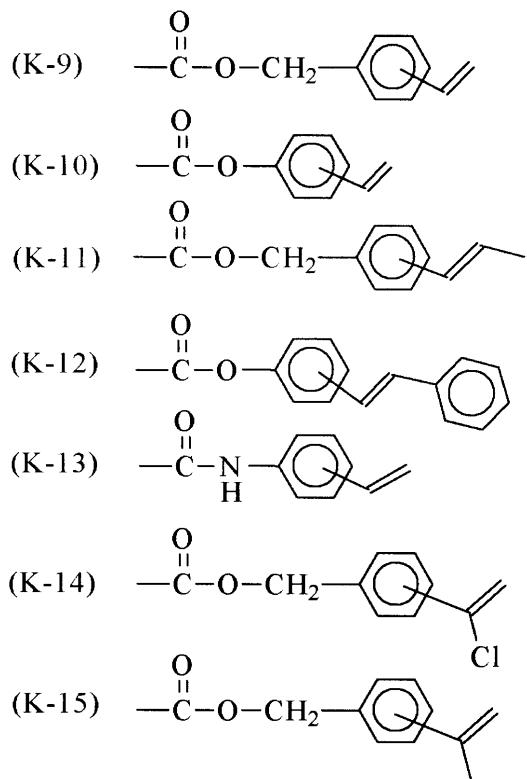


40

50

【 0 0 2 7 】

【 化 7 】



10

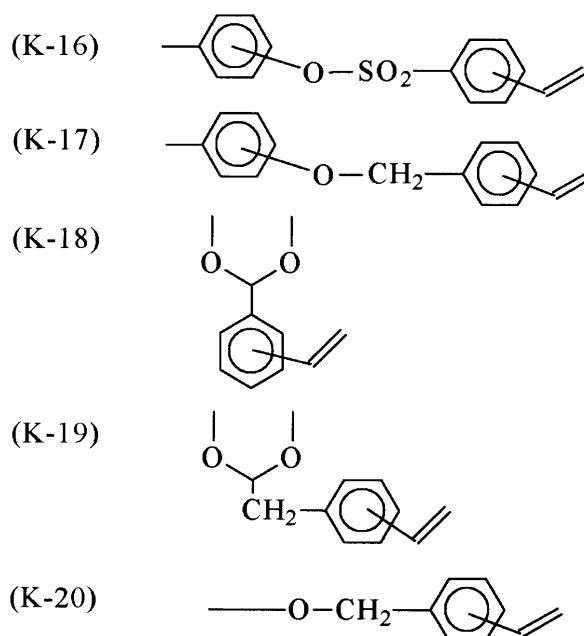
20

30

40

【 0 0 2 8 】

【 化 8 】



【 0 0 2 9 】

上記化 3 で表される基の中には好ましいもののが存在する。即ち、R₁ 及び R₂ が水素原子で R₃ が水素原子もしくは炭素数 4 以下の低級アルキル基（メチル基、エチル基等）であるものが好ましい。更に、Z₁ の連結基としては複素環を含むものが好ましく、k₁ は 1 または 2 であるものが好ましい。

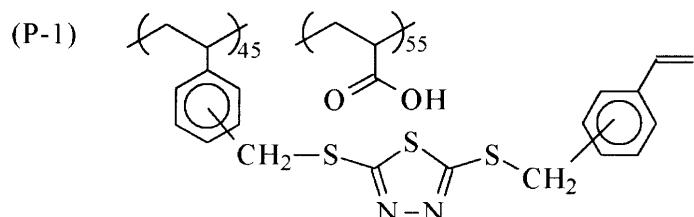
【 0 0 3 0 】

50

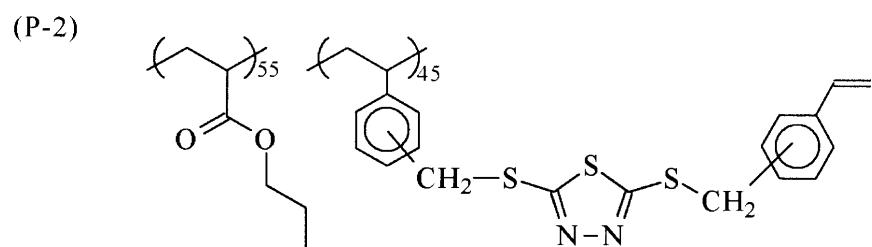
化3で示される基を有し、かつカルボキシ基含有モノマーを共重合成分として有するポリマーの例を下記に示す。式中、数字は共重合体トータル組成100質量%中に於ける各繰り返し単位の質量%を表す。

【0031】

【化9】

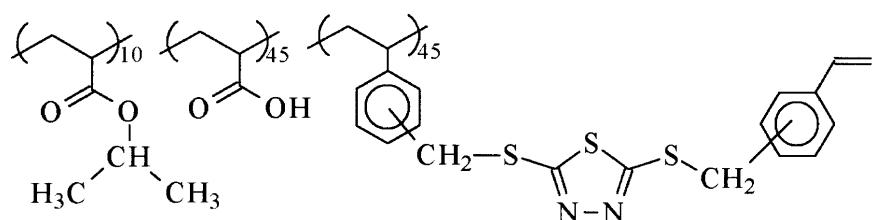


10



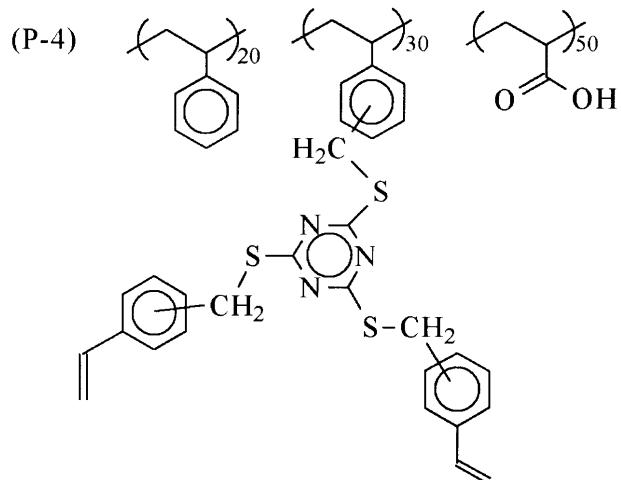
(P-3)

20

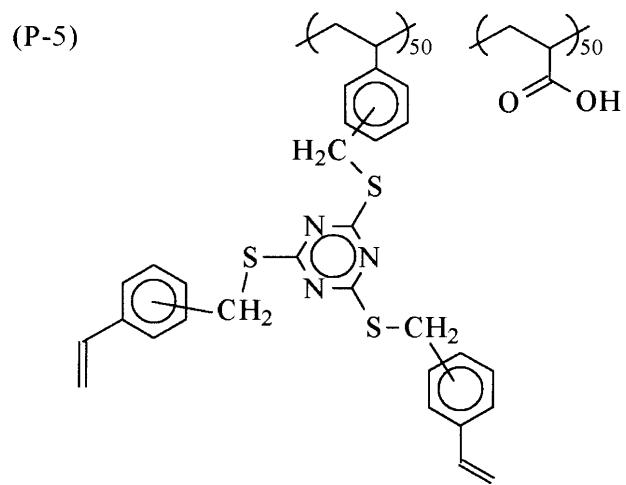


【0032】

【化10】



10



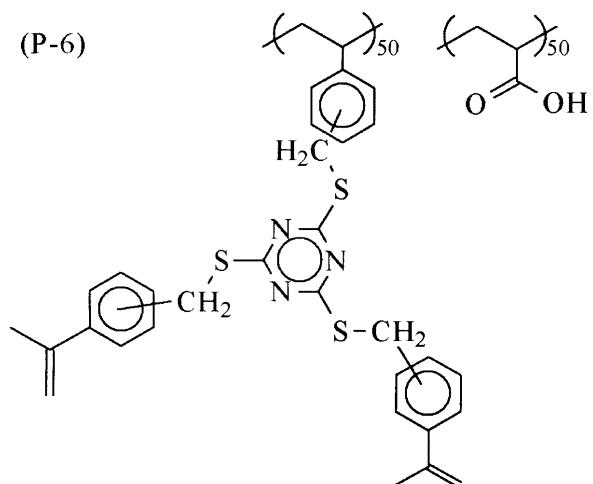
20

【0033】

30

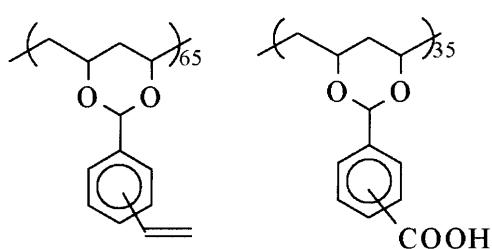
【化 1 1】

(P-6)



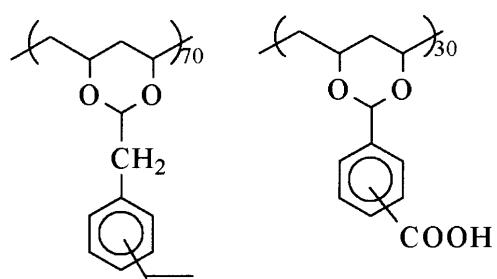
10

(P-7)



20

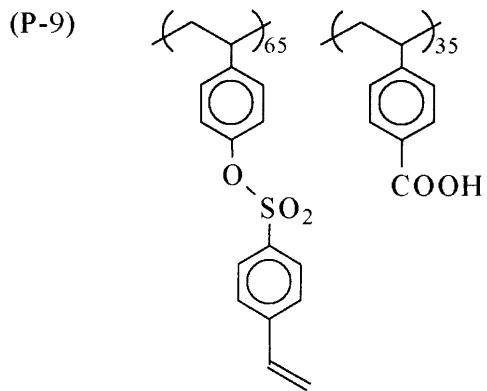
(P-8)



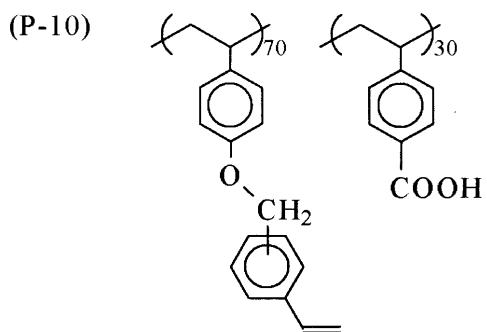
30

【 0 0 3 4 】

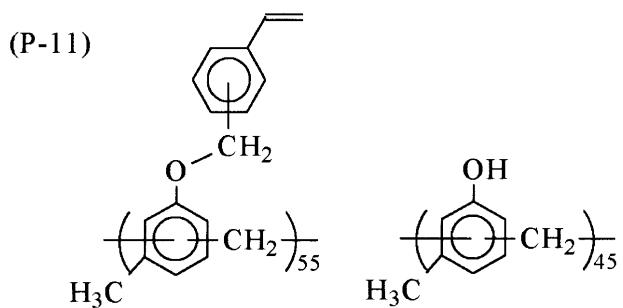
【化12】



10



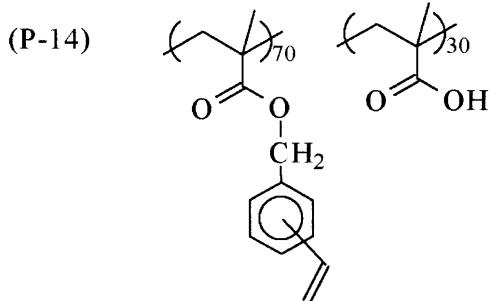
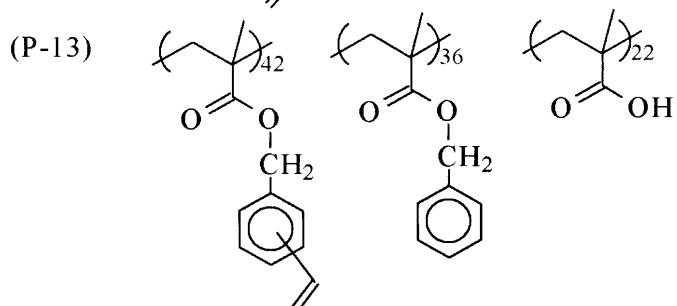
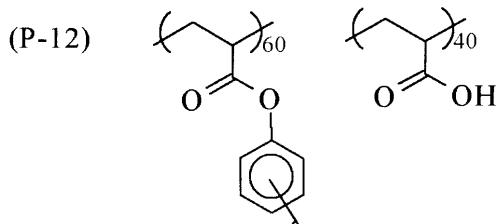
20



30

【0035】

【化13】



10

20

30

40

50

【0036】

本発明のポリマーは、更に他のモノマーを共重合体成分として含んでもよい。他のモノマーとしては、スチレン、4-メチルスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-アセトキシスチレン、4-カルボキシスチレン、4-アミノスチレン、クロロメチルスチレン、4-メトキシスチレン等のスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸アリールエステル或いはアルキルアリールエステル類、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸メトキシジエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸ポリプロピレングリコールモノエステル等のアルキレンオキシ基を有するメタクリル酸エステル類、メタクリル酸-2-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸-2-ジエチルアミノエチル等のアミノ基含有メタクリル酸エステル類、或いはアクリル酸エステルとしてこれら対応するメタクリル酸エステルと同様の例、或いは、リン酸基を有するモノマーとしてビニルホスホン酸等、或いは、アリルアミン、ジアリルアミン等のアミノ基含有モノマー類、或いは、ビニルスルホン酸およびその塩、アリルスルホン酸およびその塩、メタリルスルホン酸およびその塩、スチレンスルホン酸およびその塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩等のスルホン酸基を有するモノマー類、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール等の含窒素複素環を有するモノマー類、或いは4級アンモニウム塩基を有するモノマーとして4-ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライドによる4級化物、N-ビニルイミダゾールのメチルクロライドによる4級化物、4-ビニルベンジルピリジニウムクロライ

ド等、或いはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、またアクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシエチルアクリルアミド、4-ヒドロキシフェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド誘導体、さらにはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、フェニルマレイミド、ヒドロキシフェニルマレイミド、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、またメチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、その他、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルアルコール、ビニルトリメトキシシラン、グリシジルメタクリレート等各種モノマー、が挙げられる。

10

【0037】

本発明に係わるポリマーの分子量については好ましい範囲が存在し、質量平均分子量として1000から100万の範囲にあることが好ましく、さらに5000から50万の範囲にあることがさらに好ましい。

【0038】

本発明の感光性組成物は、更に光重合開始剤を含有するのが好ましい。光重合開始剤としては公知の化合物を用いることができる。例えば、有機ホウ素塩、トリハロアルキル置換された化合物（例えばトリハロアルキル置換された含窒素複素環化合物としてs-トリアジン化合物およびオキサジアゾール誘導体、トリハロアルキルスルホニル化合物）、ヘキサアリールビスイミダゾール、チタノセン化合物、ケトオキシム化合物、チオ化合物、有機過酸化物、オニウム塩（特開2003-114532号公報に記載のヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩）等が挙げられる。これらの光重合開始剤の中でも、特に有機ホウ素塩、トリハロアルキル置換化合物が好ましく用いられる。更に好ましくは、有機ホウ素塩とトリハロアルキル置換化合物を組み合わせて用いることである。

20

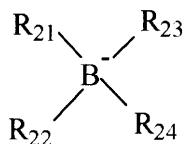
【0039】

本発明に用いられる有機ホウ素塩としては、下記一般式で示される有機ホウ素アニオンを有する化合物を用いることが好ましい。

【0040】

【化14】

30



【0041】

式中、R₂₁、R₂₂、R₂₃およびR₂₄は各々同じであっても異なっていても良く、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、複素環基を表す。これらの内で、R₂₁、R₂₂、R₂₃およびR₂₄の内の一つがアルキル基であり、他の置換基がアリール基である場合が特に好ましい。

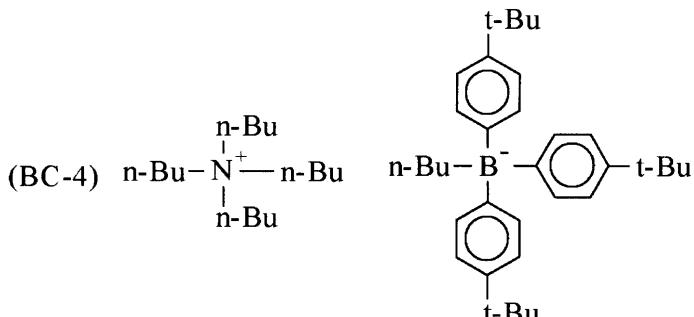
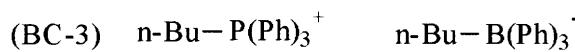
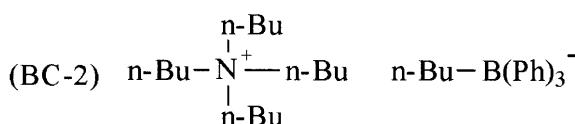
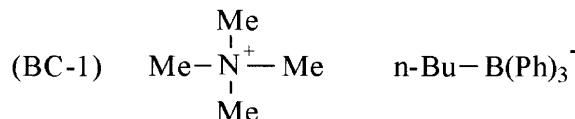
40

【0042】

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

【0043】

【化15】

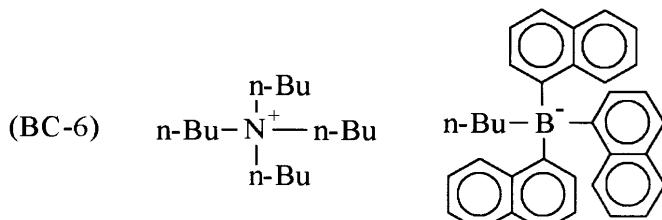
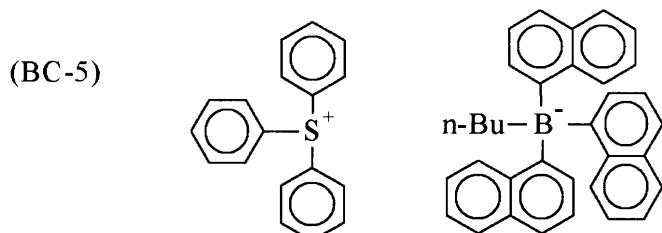


10

20

【0044】

【化16】



30

40

【0045】

感光性組成物中に於ける有機ホウ素塩の割合については好ましい範囲が存在し、感光性組成物トータル100質量部において該有機ホウ素塩は0.1質量部から50質量部の範囲で含まれていることが好ましい。

【0046】

本発明において、有機ホウ素塩と併用し使用する、好ましい光重合開始剤としてトリハロアルキル置換化合物が挙げられる。ここで言うトリハロアルキル置換化合物とは、具体的にはトリクロロメチル基、トリブロモメチル基等のトリハロアルキル基を分子内に少なくとも一個以上有する化合物であり、好ましい例としては、該トリハロアルキル基が含窒素複素環基に結合した化合物としてs-トリアジン誘導体およびオキサジアゾール誘導体が挙げられ、或いは、該トリハロアルキル基がスルホニル基を介して芳香族環或いは含窒素複素環に結合したトリハロアルキルスルホニル化合物が挙げられる。

【0047】

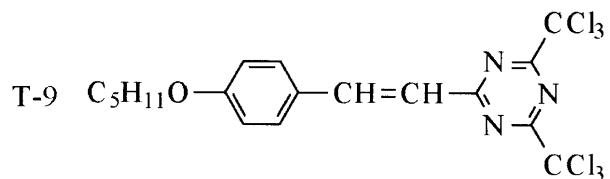
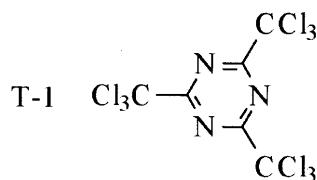
トリハロアルキル置換した含窒素複素環化合物やトリハロアルキルスルホニル化合物の

50

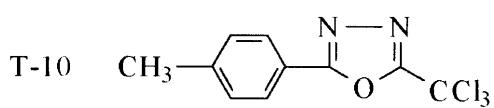
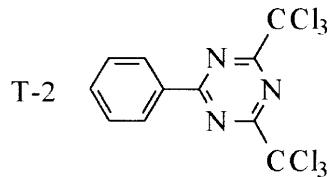
特に好ましい例を以下に示す。

【0048】

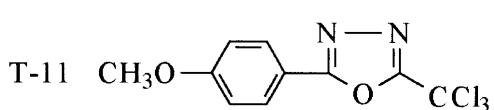
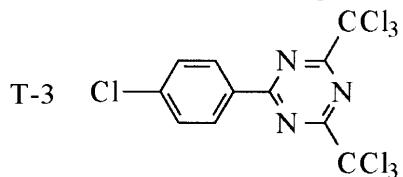
【化17】



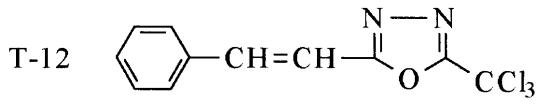
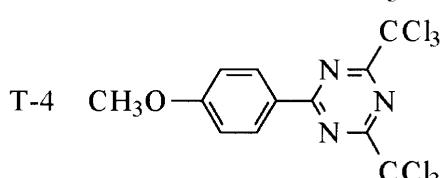
10



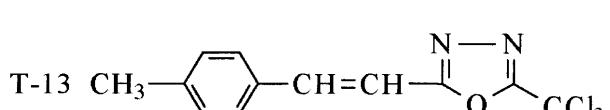
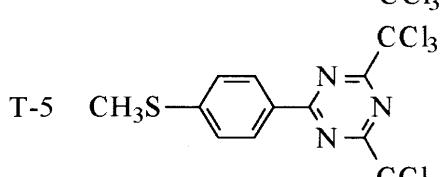
10



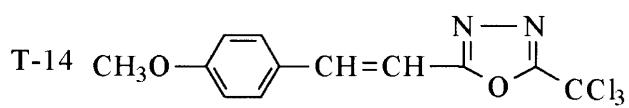
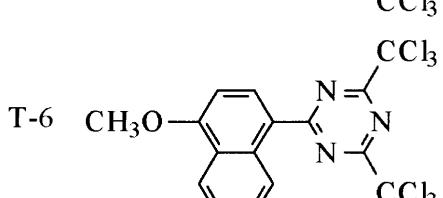
20



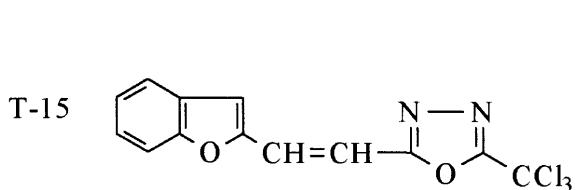
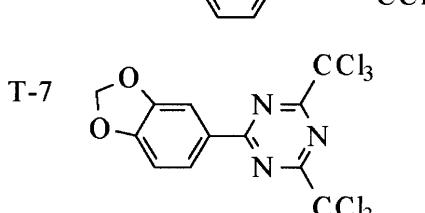
20



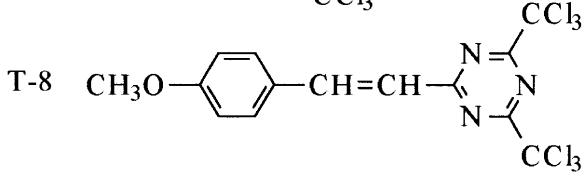
30



30

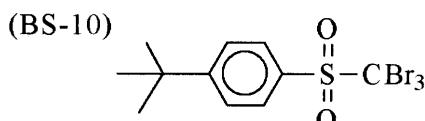
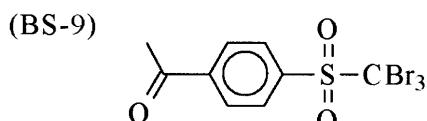
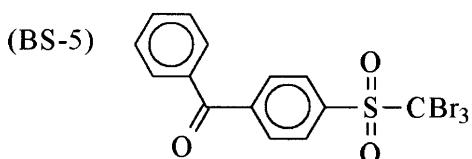
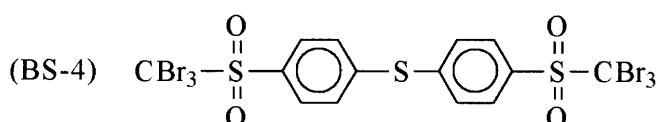
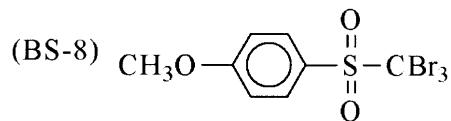
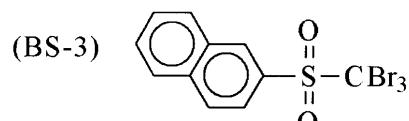
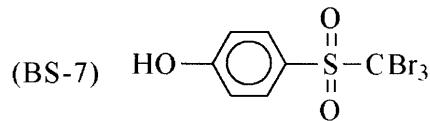
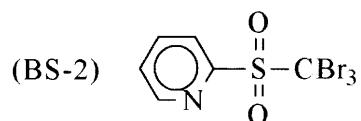
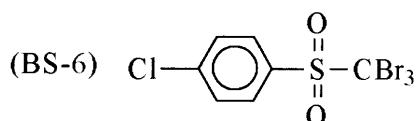
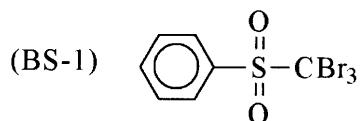


40



【0049】

【化18】



10

20

30

40

【0050】

トリハロアルキル置換化合物を用いる場合に於いて、その感光性平版印刷版の感光性組成物中に於ける好ましい範囲が存在し、感光性組成物トータル100質量部中に於ける割合として0.1質量部から50質量部の範囲で含まれることが好ましい。さらに、これらは前述した有機ホウ素塩とともに感光性組成物中に含まれている場合において特に感度が向上するため好ましく、この場合有機ホウ素塩に対する割合としては、有機ホウ素塩1質量部に対してトリハロアルキル置換化合物は0.1質量部から50質量部の範囲で含まれていることが好ましい。

【0051】

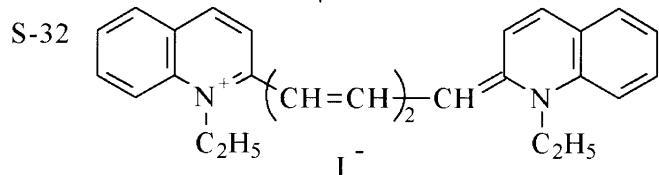
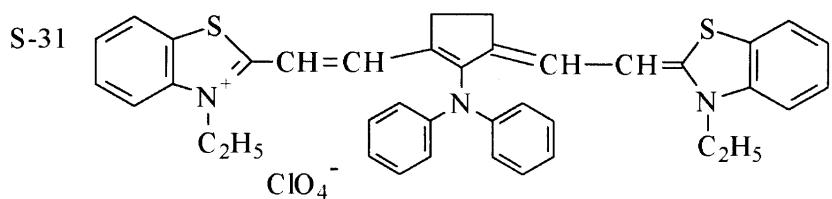
本発明の感光性組成物は、可視光から赤外光の各種光源に対応できるように、可視光から赤外光の波長領域に吸収を有し、前述の光重合開始剤を分光増感する増感色素を併せて含有することが好ましい。このような増感色素として、シアニン、フタロシアニン、メロシアニン、クマリン、ポリフィリン、スピロ化合物、フェロセン、フルオレン、フルギド、イミダゾール、ペリレン、フェナジン、フェノチアジン、ポリエン、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ポリメチルアクリジン、クマリン、ケトクマリン、キナクリドン、インジゴ、スチリル、スクアリリウム化合物、ピリリウム化合物が挙げられ、更に、欧州特許第0,568,993号、米国特許第4,508,811号、同5,227,227号に記載の化合物も用いることができる。

【0052】

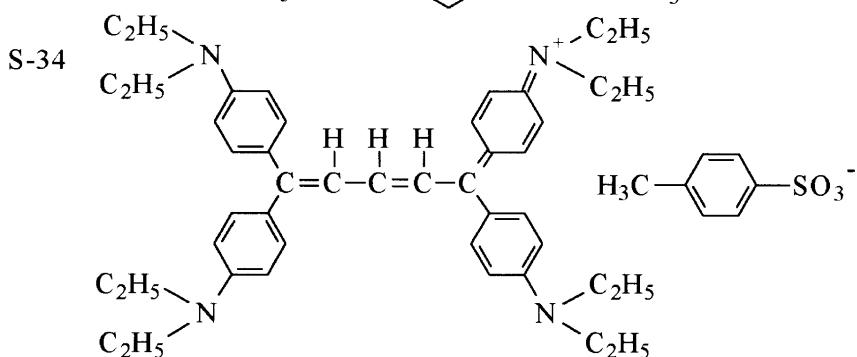
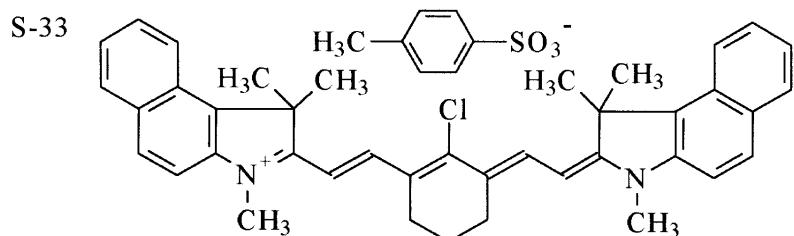
特に、感光性組成物を近赤外（即ち700nm以上、更には750~1100nmの波長領域）のレーザー光を用いた走査露光に対応させることによって、明室下（紫外線をカットした蛍光灯の下）での取り扱いが可能となる。感光性組成物をこのような近赤外に増感するために用いられる増感色素の具体例を以下に示す。

【0053】

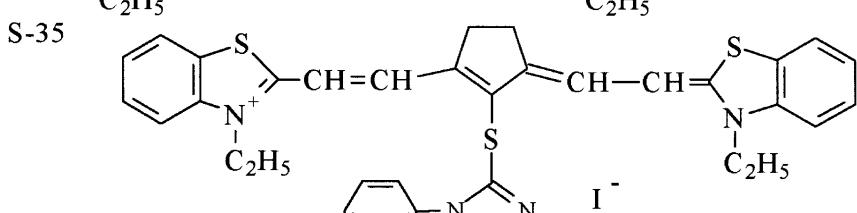
【化19】



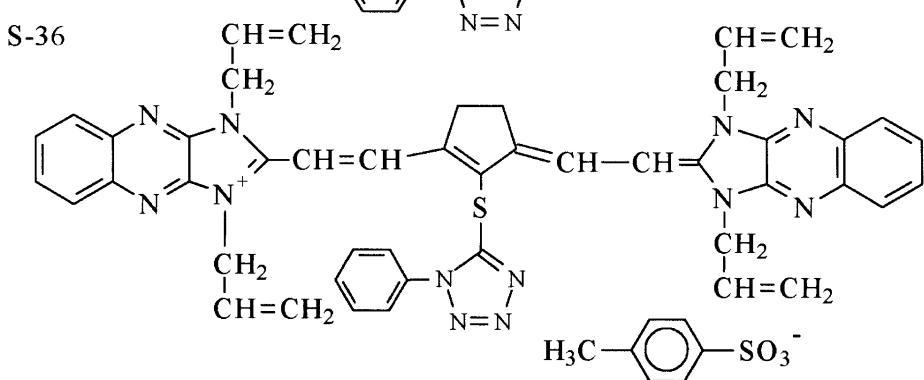
10



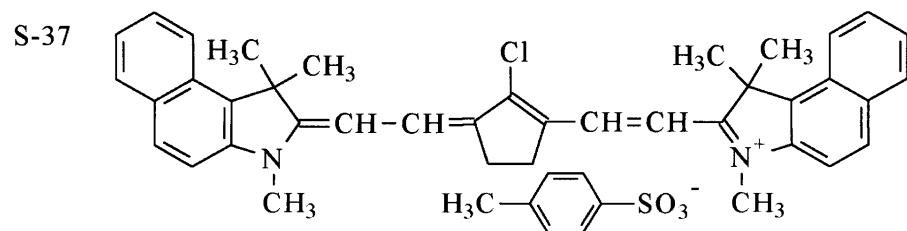
20



30



40

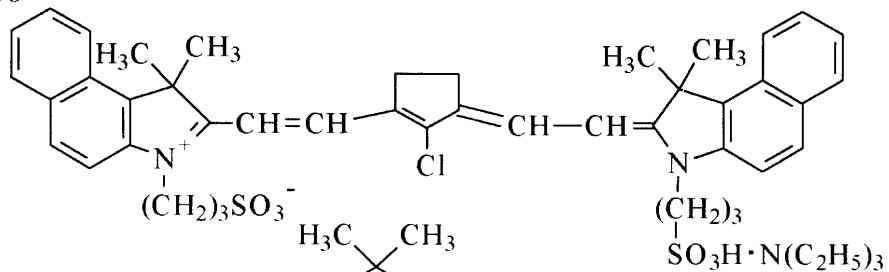


【0054】

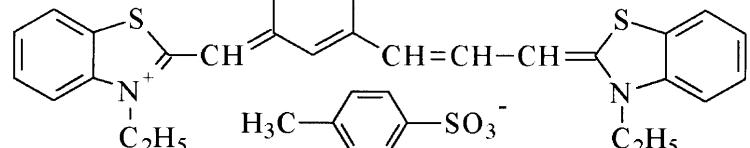
50

【化20】

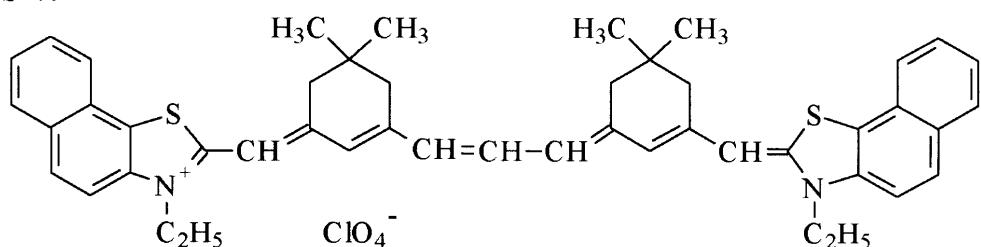
S-38



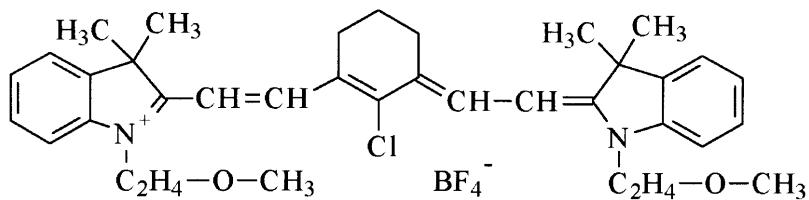
S-39



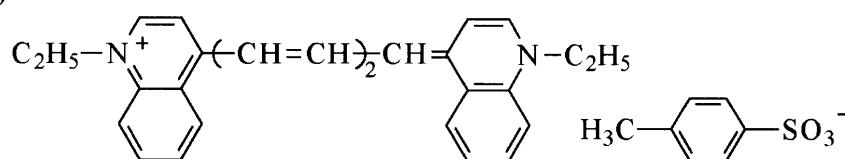
S-40



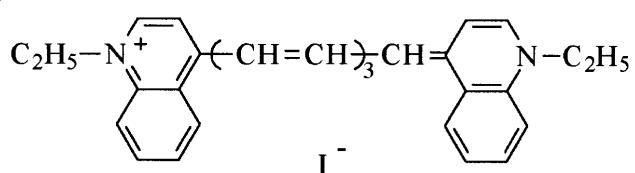
S-41



S-43



S-44



10

20

30

40

【0055】

また、近年、400～430 nmに発振波長を有する青色半導体レーザーを搭載した出力機が普及している。この出力機は、最大露光エネルギー量が数十 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 程度で、用いられる感光材料も高感度が要求される。本発明の感光性組成物は、このような波長領

50

域に対して高感度が得られるように、ピリリウム系化合物またはチオピリリウム系化合物を含有することができる。

【0056】

上記のような増感色素と光重合開始剤との量的な比率に於いて好ましい範囲が存在する。増感色素1質量部に対して光重合開始剤は0.01質量部から100質量部の範囲で用いることが好ましく、更に好ましくは光重合開始剤は0.1質量部から50質量部の範囲で使用することが好ましい。

【0057】

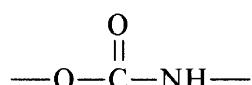
本発明において、感光性組成物には、更に分子内にウレタン結合と重合性二重結合を有する化合物（以降、ウレタン化合物と称す）を含有するのが好ましい。フッ素系界面活性剤とウレタン化合物とを組み合わせることによって、非画像部の溶出性が更に向上了し、非画像部の地汚れが改良する。

【0058】

本発明に用いられるウレタン化合物は、分子内に下記構造式で示されるウレタン結合を少なくとも1個有する。また、重合性二重結合としては、アクリロイル基やメタクリロイル基等が挙げられ、これらの重合性二重結合を2個以上有するのが好ましい。更に、ウレタン結合が2～6個でかつ重合性二重結合が4～10個有するウレタン化合物が好ましい。

【0059】

【化21】



【0060】

上記したウレタン化合物の具体例を以下に示す。

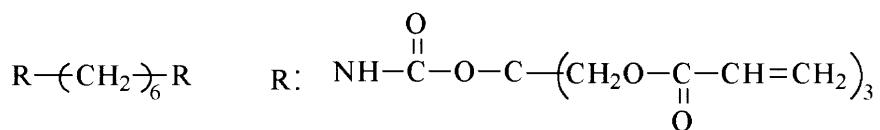
【0061】

10

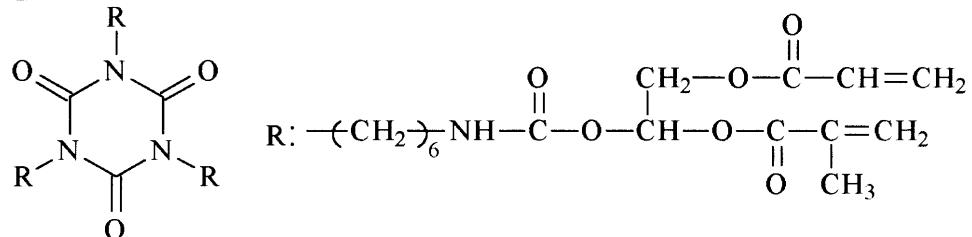
20

【化22】

U-1

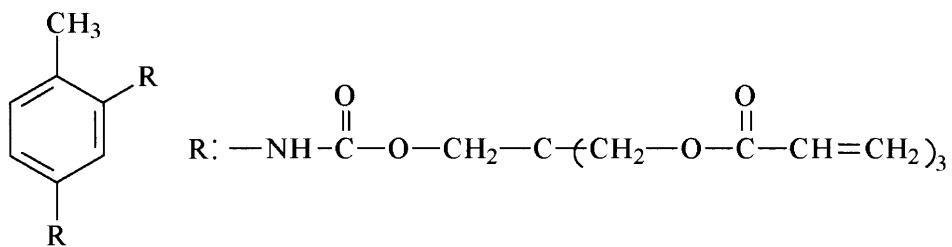


U-2



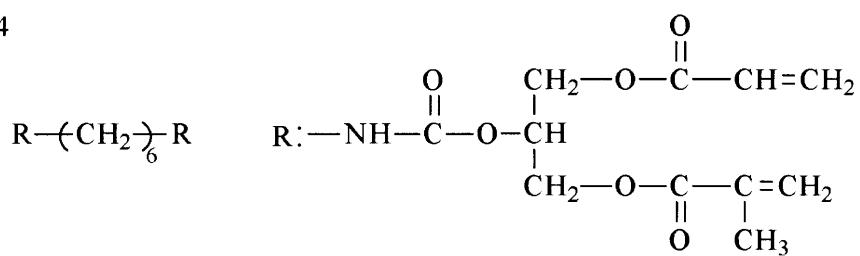
10

U-3



20

U-4

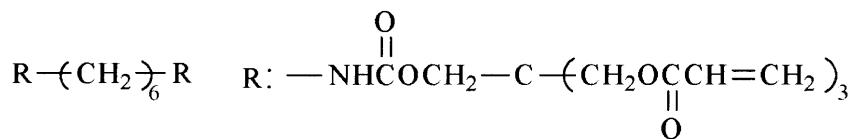


30

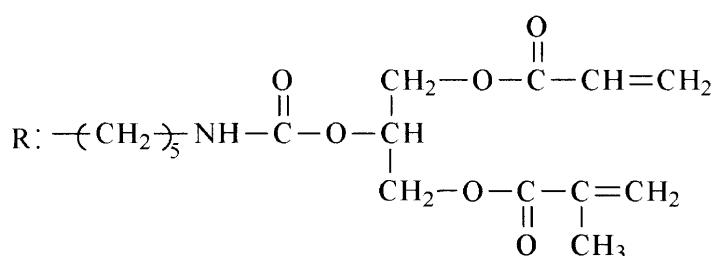
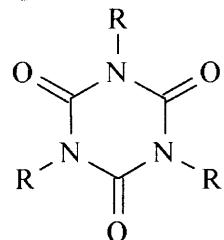
【0062】

【化23】

U-5

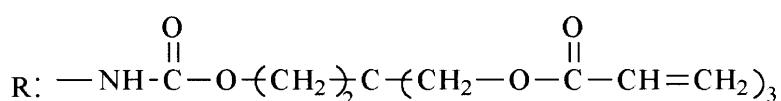
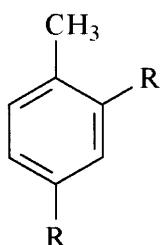


U-6



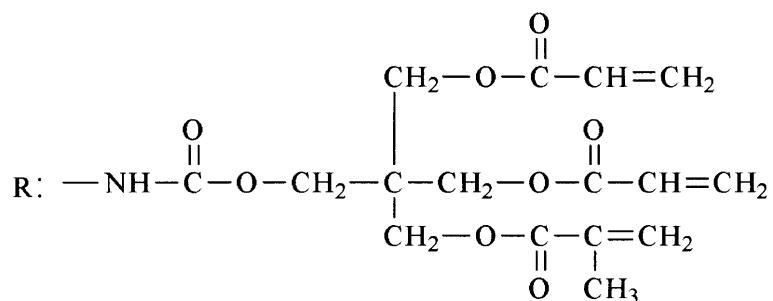
10

U-7



20

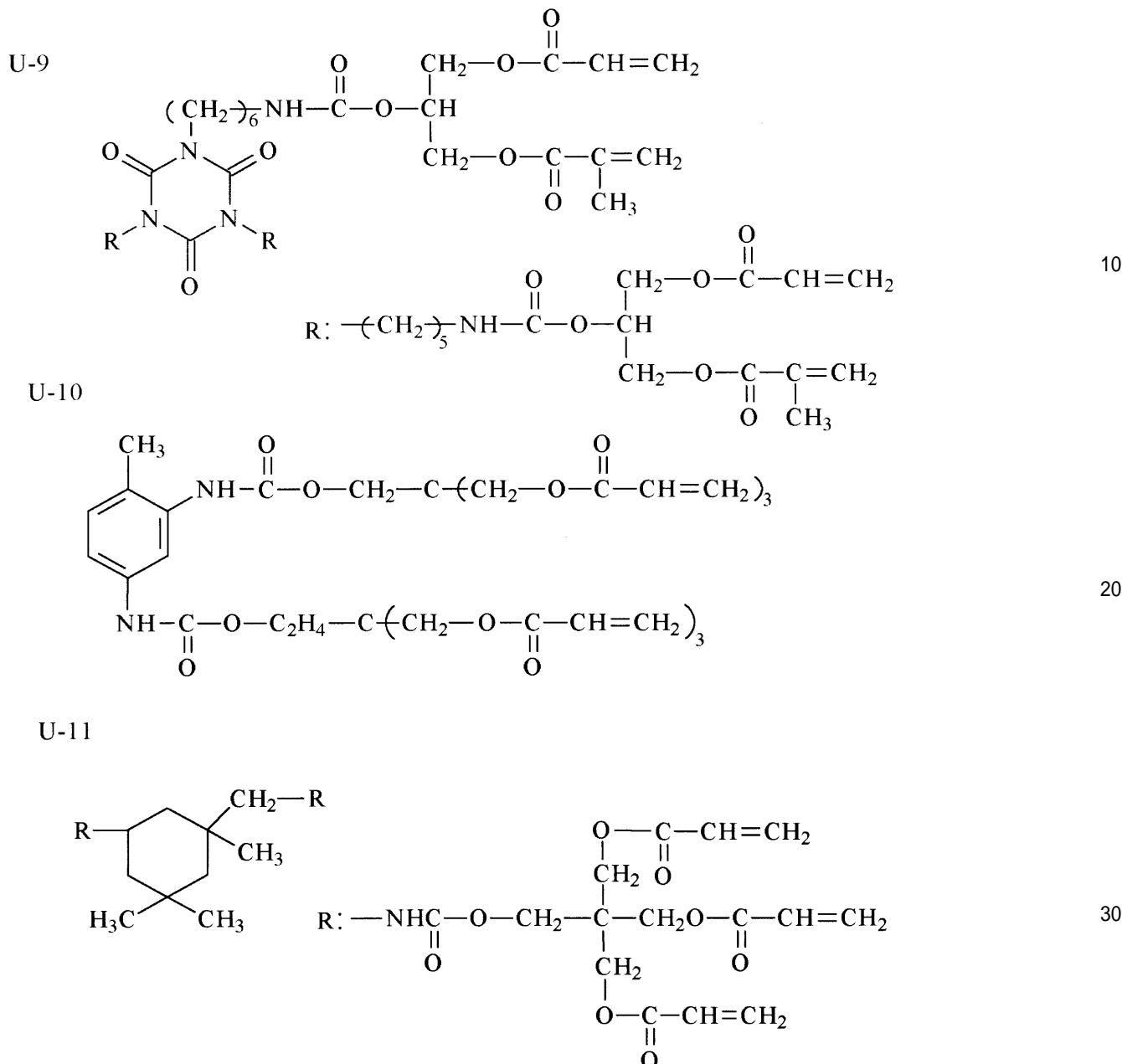
U-8



30

【0063】

【化24】



【0064】

本発明において、上記ウレタン化合物の含有量は、前述したポリマーに対して5~60質量%の範囲で含有するのが好ましく、特に10~50質量%の範囲が好ましい。

【0065】

本発明の感光性組成物は、更にエチレン性不飽和化合物を含有するのが好ましい。これを組み合わせることによって更に高感度が実現でき、また印刷性能に優れた平版印刷版を得ることができる。

【0066】

本発明に用いることができるエチレン性不飽和化合物としては、分子内に2個以上の重合性二重結合を有する重合性化合物が挙げられる。好ましいエチレン性不飽和化合物の例としては、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサ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、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールセロールトリアクリレート、グリセロールエポキ

シトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の多官能アクリル系モノマーが挙げられる。

【0067】

或いは、上記の重合性化合物に代えてラジカル重合性を有するオリゴマーも好ましく使用され、アクリロイル基、メタクリロイル基を導入した各種オリゴマーとしてポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート等も同様に使用されるが、これらもエチレン性不飽和化合物として同様に好ましく用いることができる。

【0068】

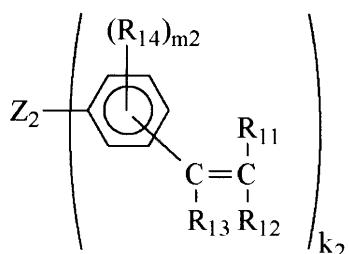
エチレン性不飽和化合物として、更に好ましい態様は、分子内にビニル基が置換したフェニル基を2個以上を有する重合性化合物が挙げられる。該化合物を使用した場合に於いて、発生するラジカルにより生成するスチリルラジカル同士の再結合により効果的に架橋を行うため、高感度の感光性平版印刷版を作成する上で極めて好ましい。

【0069】

分子内にビニル基が置換したフェニル基を2個以上有する重合性化合物は、代表的には下記一般式で表される。

【0070】

【化25】



【0071】

式中、 Z_2 は連結基を表し、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等であり、更にこれらの基は、アルキル基、アミノ基、アリール基、アルケニル基、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基等で置換されていても良い。 R_{14} は置換可能な基または原子を表す。 m_2 は0～4の整数を表し、 k_2 は2以上の整数を表す。

【0072】

更に詳細に説明する。 Z_2 の連結基としては、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-N(R_{15})-、-C(O)-O-、-C(R_{16})=N-、-C(O)-、スルホニル基、複素環基等の単独もしくは2以上が複合した基が挙げられる。ここで R_{15} 及び R_{16} は、水素原子、アルキル基、アリール基等を表す。更に、上記した連結基には、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

【0073】

上記複素環基としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、イソオキサゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズセレナゾール環、ベンゾチアジアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環等の含窒素複素環、フラン環、チオフェン環等が挙げられ、これらには置換基が結合しても良い。

10

20

30

40

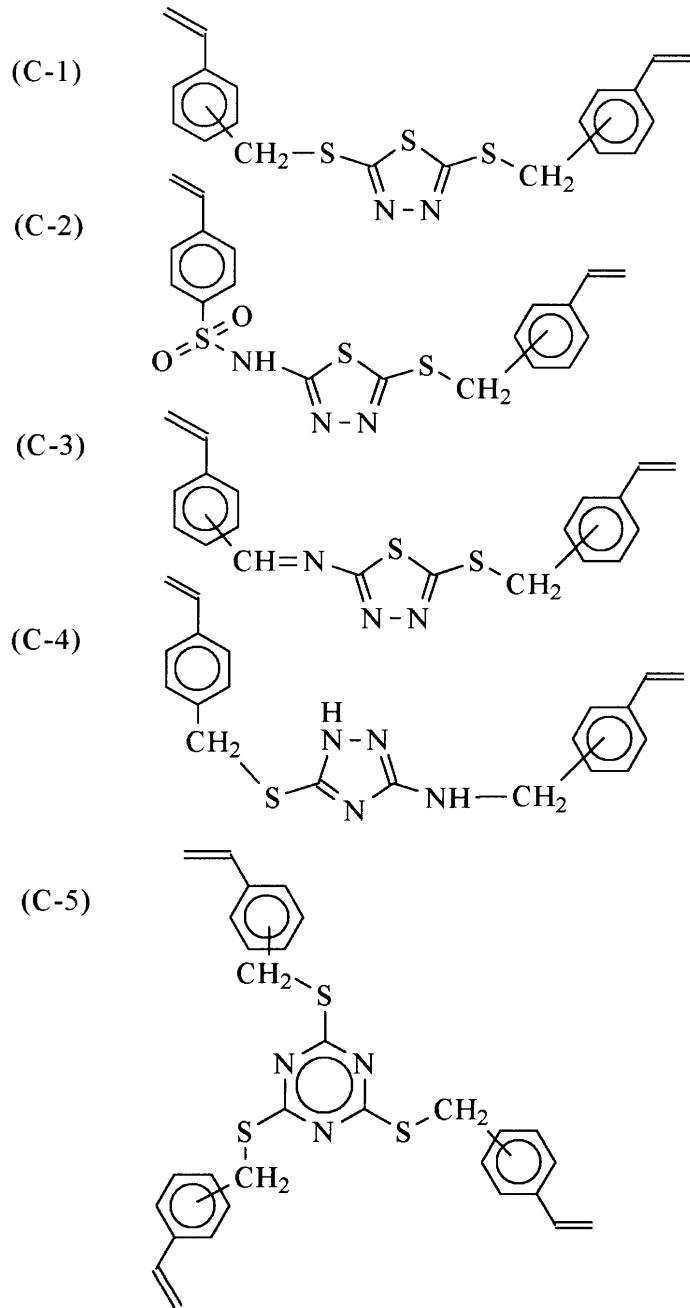
50

【 0 0 7 4 】

上記一般式で表される化合物の中でも好ましい化合物が存在する。即ち、R₁₁及びR₁₂は水素原子でR₁₃は水素原子もしくは炭素数4以下の低級アルキル基(メチル基、エチル基等)で、k₂は2~10の化合物が好ましい。以下にビニルフェニル基を有するエチレン性不飽和化合物の具体例を示すが、これらの例に限定されるものではない。

【 0 0 7 5 】

【 化 2 6 】



10

20

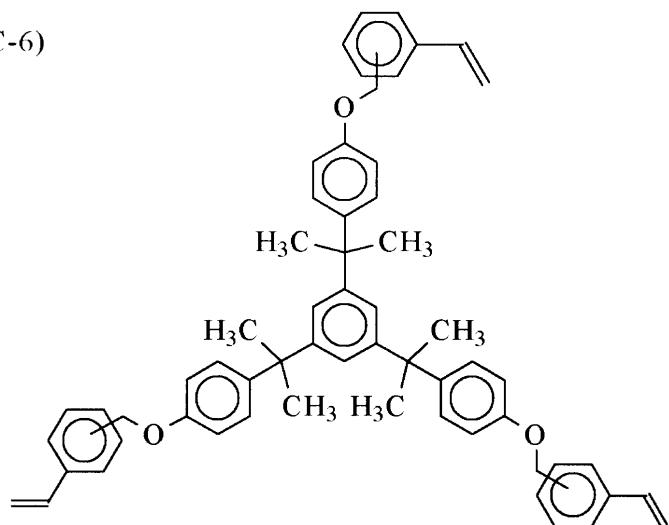
30

40

【 0 0 7 6 】

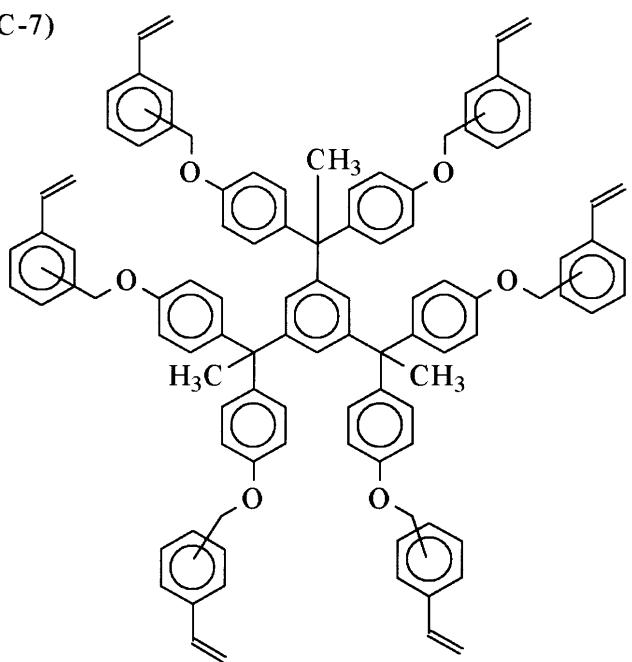
【化27】

(C-6)



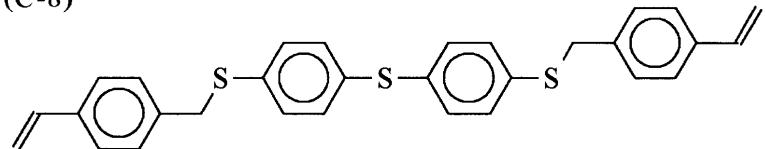
10

(C-7)



20

(C-8)

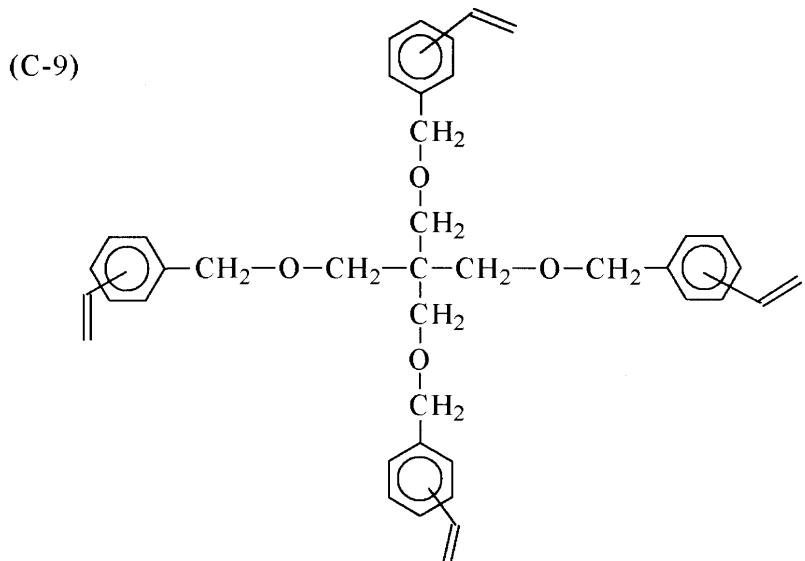


30

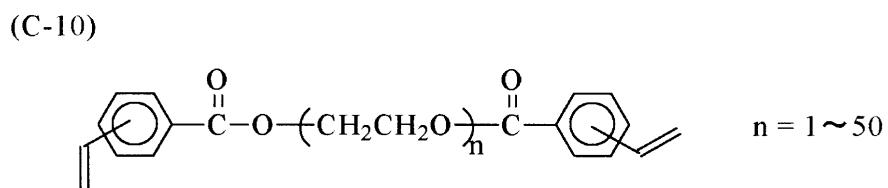
40

【0077】

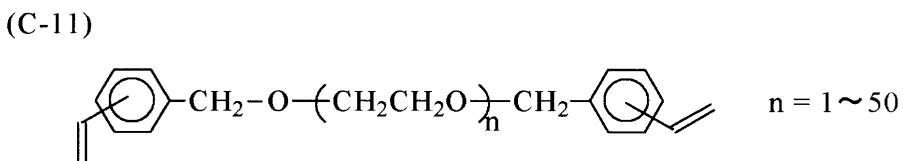
【化 2 8】



10



20



【 0 0 7 8 】

上記のようなエチレン性不飽和化合物が、感光性平版印刷版の感光性組成物中に占める割合に関しては好ましい範囲が存在し、感光性組成物トータル100質量部中においてエチレン性不飽和化合物は1質量部から60質量部の範囲で含まれることが好ましく、さらに5質量部から50質量部の範囲で含まれることが特に好ましい。

30

(0 0 7 9)

本発明の感光性組成物は、更に単官能重合性モノマーを含有することができる。かかる化合物としては、例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン等のビニルモノマー；イソポルニル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペニタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリ

レート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、t-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレートモノマー；N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル等が挙げられる。10

【0080】

本発明の感光性組成物は着色剤を含有することが好ましい。画像部の視認性を高める為に使用されるものであるが、更に好ましくは、セーフライト性向上の為に、可視光領域に吸収を有するものである。これら着色剤の例としては、下記のような、無機顔料、有機顔料、色素などが挙げができる。

【0081】

無機顔料としては、雲母状酸化鉄、鉛丹、黄鉛、銀朱、群青、二酸化チタン、被覆雲母、ストンチームクロメート、チタニウムイエロー、ジンククロロメート、モリブデン赤、酸化クロム、鉛酸カルシウム等が挙げられる。又、有機顔料としては、カーボンブラック、フタロシアニン顔料、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、縮合アゾ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料、ニッケルアゾ顔料、ペリノン顔料、ペリレン顔料、アンスロン顔料、キナクリドン顔料、アンスラキノン顔料、チオインジゴ顔料、ジオキサジン顔料、インダスロン顔料、ピランスロン顔料等が挙げられる。又、色素としては、フタロシアニン系色素、トリアリールメタン系色素、アントラキノン系色素、アゾ系色素等の各種の色素が挙げられる。20

【0082】

上記顔料、色素は、単独で用いてもかまわぬが、2種以上を併用して用いてもかまわぬ。30

【0083】

上記顔料は、ペイントコンディショナー、ボールミル、ジェットミル、ホモジナイザー等の分散機で有機溶剤に分散した状態で平版印刷版の感光性組成物に添加する事が好ましく、色素については有機溶剤に溶解した状態で添加することが好ましい。

【0084】

感光性平版印刷版の感光性組成物を構成する他の要素として重合禁止剤の添加も好ましく行なうことが出来る。例えば、キノン系、フェノール系等の化合物が好ましく使用され、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、カテコール、t-ブチルカテコール、2-ナフトール、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール等の化合物が好ましく用いられる。これらの重合禁止剤と先に述べたエチレン性不飽和化合物との好ましい割合は、エチレン性不飽和化合物1質量部に対して0.001から0.1質量部の範囲で使用することが好ましい。40

【0085】

感光性平版印刷版を構成する要素については上述の要素以外にも種々の目的で他の要素を追加して含有することも出来る。例えばブロッキングを防止する目的もしくは現像後の画像のシャープネス性を向上させる等の目的で無機物微粒子あるいは有機物微粒子を添加することも好ましく行われる。

【0086】

本発明の感光性平版印刷版は上述した感光性組成物からなる感光層を支持体上に塗設さ50

れて製造される。感光層の厚みは、0.5ミクロンから10ミクロンの範囲の乾燥厚みで形成することが好ましく、さらに1ミクロンから5ミクロンの範囲であることが耐刷性を大幅に向上させるために極めて好ましい。感光層は、公知の種々の塗布方式を用いて支持体上に塗布、乾燥される。支持体については、例えばフィルムやポリエチレン被覆紙を使用しても良いが、より好ましい支持体は、研磨され、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板である。

【0087】

塗布方式としては、例えばロールコーティング、ディップコーティング、エアナイフコーティング、グラビアコーティング、ホッパーコーティング、ブレードコーティング、ワイヤドクターコーティングなどが挙げられる。

10

【0088】

本発明の現像液としては、pH 8以上であれば、任意のアルカリ水溶液を使用することができます。アルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、水酸化リチウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、第2リン酸カリウム、第2リン酸アンモニウム、第3リン酸ナトリウム、第3リン酸カリウムおよび第3リン酸アンモニウム等の無機アルカリ剤や、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、トリイソプロパノールアミン、N-エチルエタノールアイミン、N-n-ブチルエタノールアミン、N-t-ブチルエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-t-ブチルジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-アミノエチルエタノールアミン、N-アミノエチルプロパノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の有機アルカリ剤、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムおよびケイ酸リチウムのようなアルカリ金属ケイ酸塩やケイ酸アンモニウム等が挙げられる。これらは、1種または2種以上組み合わせて使用することができる。

20

30

【0089】

本発明の好ましい実施態様としてケイ酸塩を含有せず、無機アルカリ剤および有機アルカリ剤の内1種または2種を組み合わせによって形成されたpHが12.5未満の現像液である。さらに好ましくは、pHが10以上で12.5未満の現像液である。

【0090】

本発明に用いられる現像液にはその他の種々界面活性剤と併用することができ、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。これらの併用する界面活性剤は、現像液中に0.001~10質量%、より好ましくは0.01~5質量%の範囲で添加される。

40

【0091】

本発明に用いられる現像液には、種々現像安定化剤が用いる事ができる。それらの好ましい例として、特開平6-282079号公報記載の糖アルコールのポリエチレングリコール付加物、テトラブチルホスホニウムプロマイドなどのホスホニウム塩及びジフェニルヨードニウムクロライドなどのヨードニウム塩が好ましい例として挙げられる。更には、特開昭50-51324号公報記載のアニオン界面活性剤又は両性界面活性剤、また特開昭55-95946号公報記載の水溶性カチオン性ポリマー、特開昭56-142528号公報に記載されている水溶性の両性高分子電解質がある。更に、特開昭59-84241号公報のアルキレングリコールが付加された有機ホウ素化合物、特開昭61-215554号公報記載の重量平均分子量300以上のポリエチレングリコール、特開昭63-175858号公報のカチオン性基を有する含フッ素界面活性剤、特開平2-39157号

50

公報の酸又はアルコールニ 4 モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加物と、水溶性ポリアルキレン化合物などが挙げられる。

【 0 0 9 2 】

本発明に用いられる現像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り、含有物にもよるが、通常、濃縮液：水 = 1 : 0 ~ 1 : 10 程度に濃縮する事ができる。又、容器としてはアルカリ性であることから、炭酸ガスを透過しない、しかも安全上輸送中に破損することのない材料を用いることが好ましく、通常ハードボトル、キュービテナー等の樹脂製容器が好ましく用いられる。

【 0 0 9 3 】

本発明の処理方法においては、露光後通常自動現像機で処理を行う。自動現像機は、一般に現像部と後処理部とからなり、印刷版を搬送する装置と、各処理液槽及びスプレー槽から成り、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで組み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像及び後処理するものである。又、最近は現像液が満たされた現像槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて現像処理する方法が開発されており、この様な現像方法も本発明に好適に適用できる。この様な自動現像液においては、現像処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。

【 0 0 9 4 】

この様な組成の現像液で現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムやデンブン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。本発明の印刷版の後処理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 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。更にリンス液やフィニッシャー液を用いた向流多段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搬送する方法が用いられる。又、現像後一定量の少量の水性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。この様な自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間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、オフセット印刷機に掛けられ、印刷に用いられる。

【 0 0 9 5 】

以下実施例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【 実施例 1 】

【 0 0 9 6 】

以下のポリマー及び界面活性剤を用意した。

< ポリマー >

1) P - 1 (前記に例示) ; 特開 2000-290271 号公報に記載した方法に従い、クロロメチルスチレンとビスマチオールを等モル反応させて得たモノマーとメタクリル酸をトリエチルアミンで中和してエタノール中で重合を行い、重合終了後クロロメチルスチレンを付加することにより合成した。質量平均分子量は約 9 万である。

2) P - 15 ; アリルメタクリレート / ベンジルメタクリレート / メタクリル酸 (モル比 60 / 20 / 20、質量平均分子量は約 5 万)

3) P - 16 (比較ポリマー) ; メタクリル酸メチル / メタクリル酸 / アクリル酸メチル (質量比 80 / 7 / 13、質量平均分子量は約 5 万)

【 0 0 9 7 】

< 界面活性剤 >

1) フッ素系界面活性剤 (FC-4430) ; 住友 3M (株) 社製のパーフルオロアル

10

20

30

40

50

キル基含有ポリマーエステル。

2) フッ素系界面活性剤(FTX-209F)；ネオス(株)社製のパーフルオロアルケニルポリオキシエチレンエーテル、エチレンオキシ基を9個含む。

3) フッ素系界面活性剤(FTX-218G)；ネオス(株)社製のパーフルオロアルケニルポリオキシエチレンエーテル、エチレンオキシ基を18個含む。

4) 非フッ素系界面活性剤(OTP-75)；日光ケミカルズ(株)社製のスルホコハク酸ジエチルヘキシルNa塩。

【0098】

下記の処方の感光性組成物の塗布液を作製した後、ワイドクターコーターで厚みが0.30mmである砂目立て処理および陽極酸化処理を施したアルミ板上に乾燥膜厚が3ミクロンになるよう塗設し、100℃の温風で乾燥させ、感光性組成物が塗布された試料を作製した。

【0099】

<感光性組成物の塗布液1>

ポリマーの10%ジオキサン溶液	100質量部
界面活性剤	表1に記載の量(質量部)
光重合開始剤 (BC-5)	2質量部
(BS-1)	1質量部
エチレン性不飽和化合物 (C-1)	5質量部
増感色素 (S-33)	0.3質量部
重合禁止剤 2,6-ジ-t-ブチルクレゾール	0.1質量部
溶媒 1,3-ジオキソラン	70質量部
シクロヘキサノン	20質量部
平均粒径185nmのカーボンブラック	
25%メチルエチルケトン溶液	0.1質量部

【0100】

上記のようにして作成したサンプルについて、塗布面を目視観察し、乾燥ムラの程度を評価した。ムラがなく塗布面が均一であるものを「○」、わずかに確認できるものを「△」、明らかに確認できるものを「×」、程度がひどいものを「×」とした。またピンホールについては、100m²分を観察し、その個数を数えた。これらの結果を表1に示した。

【0101】

【表1】

サンプルNo.	ポリマー	活性剤	添加量	ピンホール	乾燥ムラ	備考
1	P-1	FC-4430	0.5	1	○	本発明
2	P-1	FC-4430	0.1	0	○	本発明
3	P-1	FC-4430	0.02	3	○△	本発明
4	P-1	FTX-209F	0.1	6	○△	本発明
5	P-1	FTX-218G	0.1	0	○	本発明
6	P-15	FTX-218G	0.1	1	○	本発明
7	P-1	-	-	24	×	比較例
8	P-1	OTP-75	0.1	30	×	比較例
9	P-15	-	-	33	△	比較例
10	P-16	FTX-218G	0.1	5	△	比較例
11	P-16	-	-	32	×	比較例

【0102】

上記結果より、本発明がピンホール、乾燥ムラの抑制に優れることが分かる。

【0103】

上記のようにして作成したサンプルを作成直後に大日本スクリーン製造株式会社製PT

10

20

30

40

50

- R 4 0 0 0 (発振波長 8 3 0 n m) を使用して、光量 1 0 0 m J / c m²で露光を行った。露光後に自動現像機として大日本スクリーン製造株式会社製 P S 版用自動現像機 P D - 9 1 2 を使用し、下記現像液を使用して 3 0 の液温で 1 5 秒間現像を行ない、続いて下記処方のガム液を塗布した。また、上記サンプルを 3 5 8 0 % R H の環境下で 1 ヶ月保管した後に、同様の条件で露光、処理を行った。

【 0 1 0 4 】

< 現像液 >

3 5 % アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム

(花王(株)社製界面活性剤)

6 0 g

K O H

1 5 g

2 0 % 硅酸カリ水溶液 (S i O₂を 2 0 % 含む)

1 0 g

ベンジルアルコール

1 0 g

水で

1 L

10

< ガム液 >

リン酸 1 カリ 5 g

アラビアガム 3 0 g

デヒドロ酢酸 0 . 5 g

E D T A 2 N a 1 g

水で 1 L

20

【 0 1 0 5 】

上記のようにして作成した平版印刷版について汚れ性と耐刷性を評価した。汚れ性の評価は、印刷機はハイデルベルグ T O K (Haidelberg社製オフセット印刷機の商標)、インキは F I N E I N K ニューウーチャンピオン紫 S (大日本インキ化学工業(株)社製)、湿し水は E u - 3 (富士写真フィルム(株)社製の P S 版用湿し水)の 0 . 5 % 水溶液を使用し、1万枚印刷したサンプルの地汚れを評価した。耐刷性の評価は、印刷機はハイデルベルグ T O K (Haidelberg社製オフセット印刷機の商標)を使用し、インキは B E S T O N E 墨 H (T & K T O K A (株)社製)、湿し水はアストロマーク III (株式会社日研化学研究所社製湿し水)の 1 % 水溶液を使用し、画像部が欠落し印刷ができなくなった枚数で評価した。汚れ性、耐刷性は、下記評価基準にて評価し、その結果を作成直後のに処理したものについては表 2 に、3 5 8 0 % R H 環境下で 1 ヶ月保存後に処理したものについては表 3 に示した。

30

【 0 1 0 6 】

汚れ性

: 極めて良好

: 良好

: 若干汚れ

× : 全面汚れ

耐刷性

: 2 0 万枚以上

: 1 0 万枚 ~ 2 0 万枚未満

: 5 万枚 ~ 1 0 万枚未満

× : 5 万枚未満

40

【 0 1 0 7 】

【表2】

サンプルNo.	ポリマー	活性剤	添加量	耐刷	汚れ	備考
1	P-1	FC-4430	0.5	○	○	本発明
2	P-1	FC-4430	0.1	○	○	本発明
3	P-1	FC-4430	0.02	○	○	本発明
4	P-1	FTX-209F	0.1	○	○	本発明
5	P-1	FTX-218G	-	○	○	本発明
6	P-15	FTX-218G	0.1	○	○	本発明
7	P-1	-	-	○	○	比較例
8	P-1	OTP-75	0.1	○	○	比較例
9	P-15	-	-	○	○	比較例
10	P-16	FTX-218G	0.1	×	○	比較例
11	P-16	-	-	×	○	比較例

【0108】

【表3】

サンプルNo.	ポリマー	活性剤	添加量	耐刷	汚れ	備考
1	P-1	FC-4430	0.5	○	○	本発明
2	P-1	FC-4430	0.1	○	○	本発明
3	P-1	FC-4430	0.02	○	○	本発明
4	P-1	FTX-209F	0.1	○	○	本発明
5	P-1	FTX-218G	0.1	○	○	本発明
6	P-15	FTX-218G	0.1	○	○△	本発明
7	P-1	-	-	○	×	比較例
8	P-1	OTP-75	0.1	○	△	比較例
9	P-15	-	-	×	×	比較例
10	P-16	FTX-218G	0.1	×	△	比較例
11	P-16	-	-	×	×	比較例

【0109】

上記結果より、比較例の印刷版が試料作成直後では本発明と差がないが、35～80%RH 1ヶ月保管した後では耐刷性が悪化、非画像部の溶出性が悪化し、汚れを生じさせるのにに対し、本発明では前記保存条件でも性能が変化しないことが分かる。

【実施例2】

【0110】

フッ素系界面活性剤とウレタン化合物の併用による効果を実証するために以下の試験を実施した。

実施例1の感光性組成物の塗布液に、ウレタン化合物を追加して以下の塗布液を作製し、実施例1と同様にして感光性平版印刷版のサンプルを作製した。

【0111】

<感光性組成物の塗布液2>

実施例1の表1に記載のサンプルNo.2の感光性組成物の塗布液に、ウレタン化合物(例示U-11)を3部添加した。

【0112】

<感光性組成物の塗布液3>

実施例1の表1に記載のサンプルNo.5の感光性組成物の塗布液に、ウレタン化合物(例示U-11)を3部添加した。

【0113】

<感光性組成物の塗布液4>

実施例1の表1に記載のサンプルNo.7の感光性組成物の塗布液に、ウレタン化合物

10

20

30

40

50

(例示U-11)を3部添加した。

【0114】

<感光性組成物の塗布液5>

実施例1の表1に記載のサンプルNo.8の感光性組成物の塗布液に、ウレタン化合物(例示U-11)を3部添加した。

【0115】

上記のようにして作製したサンプルについて、塗布面を目視観察し、実施例1と同様にして評価した。これらの結果を表4に示す。

【0116】

上記のようにして作製したサンプル、及び実施例1の表1のサンプルNo.2、5、7、8をブランクとして、40~80%RHの環境下で1ヶ月保管した後に、実施例1と同様に露光、現像処理を施して製版し、実施例1と同様にして汚れ性と耐刷性を評価した。その結果を表5に示す。但し、現像時間は10秒、15秒とした。

【0117】

【表4】

サンプルNo.	塗布液	ピンホール	乾燥ムラ	備考
11	塗布液2	0	○	本発明
13	塗布液3	0	○	本発明
15	塗布液4	22	×	比較例
17	塗布液5	29	×	比較例

【0118】

【表5】

サンプルNo.	塗液	耐刷		汚れ		備考
		10秒処理	15秒処理	10秒処理	15秒処理	
11	塗布液2	○	○	○	○	本発明
12	表1のNo.2の塗布液	○	○	×	△	本発明
13	塗布液3	○	○	○	○	本発明
14	表1のNo.5の塗布液	○	○	×	△	本発明
15	塗布液4	○	○	×	×	比較例
16	表1のNo.7の塗布液	○	○	×	×	比較例
17	塗布液5	○	○	×	×	比較例
18	表1のNo.8の塗布液	○	○	×	×	比較例

【0119】

上記結果より、フッ素系界面活性剤とウレタン化合物を含有することにより、塗布性能への影響がなく、40~80%RH 1ヶ月保管した後では、短い現像時間でも非画像部の溶出性の悪化がなく汚れが生じないことが分かる。