

(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2005-274813

(P2005-274813A)

(43) 公開日 平成17年10月6日(2005.10.6)

(51) Int.Cl.⁷**G03F 7/00****G03F 7/029****G03F 7/20**

F 1

G03F 7/00

G03F 7/029

G03F 7/20

503

テーマコード(参考)

2H025

2H096

2H097

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 43 頁)

(21) 出願番号

特願2004-86027 (P2004-86027)

(22) 出願日

平成16年3月24日 (2004.3.24)

(71) 出願人 303000420

コニカミノルタエムジー株式会社
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 黒木 孝彰

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

(72) 発明者 松村 智之

東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
タエムジー株式会社内F ターム(参考) 2H025 AA01 AA06 AA12 AB03 AC08
BC13 BC42 CA14 CA39 CB42
FA03 FA17
2H096 AA06 BA05 EA04 EA11 GA08
2H097 EA01 GB04 LA03

(54) 【発明の名称】平版印刷版の作製方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、DMDを用いたCTPシステムにおいて、短時間の画像記録が可能であり、かつ耐刷力、耐薬品性に優れる平版印刷版を提供する。

【解決手段】 親水性支持体上に、(A)(a-1)鉄アレーン錯体化合物及び(a-2)トリブロモアセチル化合物から選ばれる少なくとも1種の重合開始剤と、(B)エチレン性不飽和重合性化合物と、(C)アルカリ可溶性樹脂バインダーとを含有する画像形成層を有する感光性平版印刷版材料に、デジタル・ミラー・デバイスを用いて画像様に紫外領域の光を照射することにより画像記録を行い、その後、該画像形成層の未露光部を、アルカリ性水溶液により除去することにより、平版印刷版を作製することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

親水性支持体上に、(A)(a-1)鉄アレーン錯体化合物及び(a-2)トリプロモアセチル化合物から選ばれる少なくとも1種の重合開始剤と、(B)エチレン性不飽和重合性化合物と、(C)アルカリ可溶性樹脂バインダーとを含有する画像形成層を有する感光性平版印刷版材料に、デジタル・ミラー・デバイスを用いて画像様に紫外領域の光を照射することにより画像記録を行い、その後、該画像形成層の未露光部を、アルカリ性水溶液により除去することにより、平版印刷版を作製することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】**【0001】**

本発明は、新規の平版印刷版の作製方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来写真製版では、フィルム画像を密着露光により感光性平版印刷版材料に記録する方法が一般的であったが、近年、レーザー光源を用いてデジタル画像を直接感光性平版印刷版材料に記録するコンピューター・トウ・プレート(以下、CTPと略す)システムが普及してきている。しかしながら、レーザー光源による走査画像露光を短時間に行う為には、高出力のレーザーが必要な上、従来の密着露光用感光性平版印刷版材料の約1000~10000倍の感度を有するCTP用プレートが求められている。これらの高感度CTP用プレートは、コストが高くなる上、長期間の保存において感度変動が起こるなど、問題もあった。

20

【0003】

紫外線ランプを光源としてデジタル・ミラー・デバイス(以下、DMDと略す)を用いて、デジタル信号を感光性平版印刷版材料に露光記録する方法が提案されている。この方法では、紫外線に感度を有する従来の密着露光用の感光性平版印刷版材料を使用できる上で、コスト面での大きなメリットがあった。しかしながら、記録時間は従来の密着露光の数倍を要する等、問題があった。そこで、紫外域に感度を有する高感度の感光性平版印刷版材料が求められている。

30

【0004】

DMDからの画像データに対応する紫外領域の光を、エチレン性不飽和重合性化合物、光重合開始剤及び特定構造の増感色素を含む画像形成層及び親水性支持体を有する平版印刷版材料に照射し、露光部の重合性化合物を重合させる方法(例えば、特許文献1参照。)が開示されているが、この方法での感光性平版印刷版材料は感度は充分ではあるが、耐刷力に問題がある。また、平版印刷版材料を加熱しながら、デジタル・ミラー・デバイスからの画像データに対応する紫外領域の光を照射し、露光部の樹脂を硬化させる方法(例えば、特許文献2参照。)についての記載があるが、この方法では耐刷力が改善されるものの、加熱する為の機構が複雑で実用的でないこと、加熱した際の版面の温度のコントロールが困難で記録条件が安定しないこと等の問題点があった。また、上記の版は耐薬品性が弱く、印刷時に版面がインキで汚れた際に、プレートクリーナーと呼ばれる薬品で非画像部のインキを洗浄する作業において、画像部、特に小点が侵され消失しやすいという問題があった。

40

【特許文献1】特開2004-29296号公報**【特許文献2】特開2004-20623号公報****【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、DMDを用いたCTPシステムにおいて、短時間の画像記録が可能であり、かつ耐刷力、耐薬品性に優れる平版印

50

刷版を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0007】

(請求項1)

親水性支持体上に、(A)(a-1)鉄アレーン錯体化合物及び(a-2)トリプロモアセチル化合物から選ばれる少なくとも1種の重合開始剤と、(B)エチレン性不飽和重合性化合物と、(C)アルカリ可溶性樹脂バインダーとを含有する画像形成層を有する感光性平版印刷版材料に、デジタル・ミラー・デバイスを用いて画像様に紫外領域の光を照射することにより画像記録を行い、その後、該画像形成層の未露光部を、アルカリ性水溶液により除去することにより、平版印刷版を作製することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

10

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、DMDを用いたCTPシステムにおいて、短時間の画像記録が可能であり、かつ耐刷力、耐薬品性に優れる平版印刷版を提供することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明する。

【0010】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、親水性支持体上に、(A)(a-1)鉄アレーン錯体化合物及び(a-2)トリプロモアセチル化合物から選ばれる少なくとも1種の重合開始剤と、(B)エチレン性不飽和重合性化合物と、(C)アルカリ可溶性樹脂バインダーとを含有する画像形成層を有する感光性平版印刷版材料に、デジタル・ミラー・デバイスを用いて画像様に紫外領域の光を照射することにより画像記録を行い、その後、該画像形成層の未露光部を、アルカリ性水溶液により除去する平版印刷版の作製方法により、DMDを用いたCTPシステムにおいて、短時間の画像記録が可能であり、かつ耐刷力、耐薬品性に優れる平版印刷版を実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

30

【0011】

以下、本発明の詳細について説明する。

【0012】

本発明に係る感光性平版印刷版材料においては、画像形成層が(A)(a-1)鉄アレーン錯体化合物及び(a-2)トリプロモアセチル化合物から選ばれる少なくとも1種の重合開始剤と、(B)エチレン性不飽和重合性化合物と、(C)アルカリ可溶性樹脂バインダーとを含有することを特徴とする。

【0013】

[重合開始剤]

はじめに、本発明に係る重合開始剤について説明する。

40

【0014】

本発明に係る感光性平版印刷版材料の画像形成層には、鉄アレーン錯体化合物及びトリプロモアセチル化合物から選ばれる少なくとも1種の重合開始剤が含まれる。

【0015】

(a-1)鉄アレーン錯体化合物

本発明で用いることのできる鉄アレーン錯体化合物としては、例えば、特開昭59-219307号に記載される化合物等挙げられるが、更に好ましい具体例としては、例えば、-ベンゼン-(-シクロペンタジエニル)鉄・ヘキサフルオロホスフェート、-クメン-(-シクロペンタジエニル)鉄・ヘキサフルオロホスフェート、-フルオレン-(-シクロペンタジエニル)鉄・ヘキサフルオロホスフェート、-ナフタレン-

50

(- シクロペントジエニル) 鉄・ヘキサフルオロホスフェート、 - キシレン - (- シクロペントジエニル) 鉄・ヘキサフルオロホスフェート、 - ベンゼン - (- シクロペントジエニル) 鉄・テトラフルオロボレート等が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

(a - 2) トリプロモアセチル化合物

本発明で用いることのできるトリプロモアセチル化合物としては、例えば、トリプロモアセトアルデヒド、トリプロモ酢酸、トリプロモアセトフェノン、2 - トリプロモアセチルチオフェン等のアルデヒド、カルボン酸、ケトン類の他に、トリプロモアセチルクロリドと、アルコール化合物を反応させて得られるトリプロモアセチルエステル化合物、アミン化合物を反応させて得られるトリプロモアセチルアミド化合物等を挙げができる
。

【 0 0 1 7 】

以下に、(a - 2) トリプロモアセチル化合物の具体的化合物の例を示すが、本発明はこれらの例示化合物にのみ限定されるものではない。

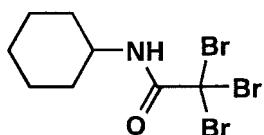
【 0 0 1 8 】

【化1】

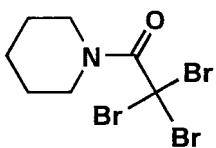
BR1



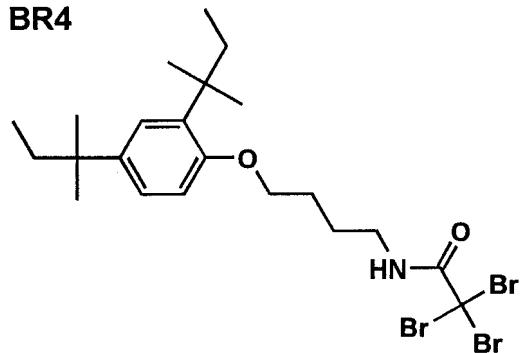
BR2



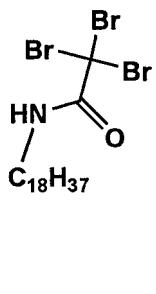
BR3



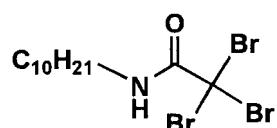
BR4



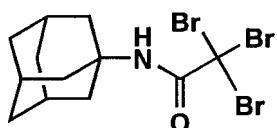
BR5



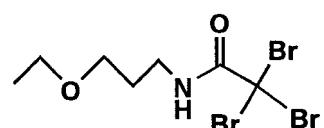
BR6



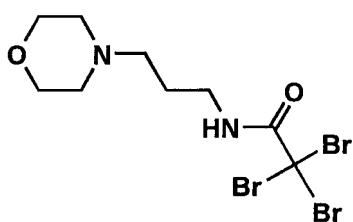
BR7



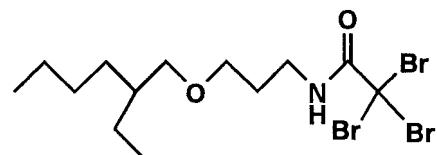
BR8



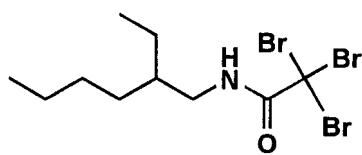
BR9



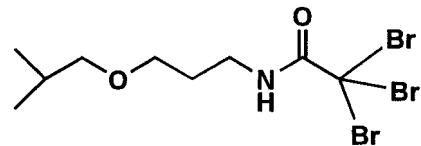
BR10



BR11



BR12



10

20

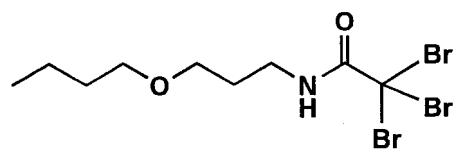
30

40

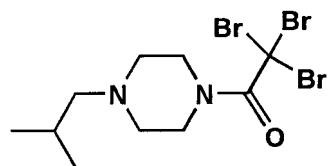
【0019】

【化2】

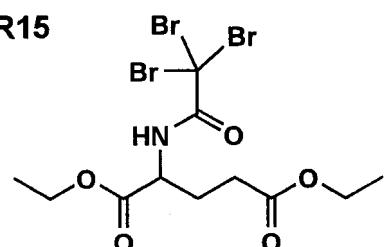
BR13



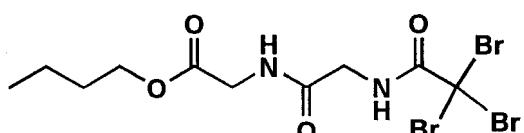
BR14



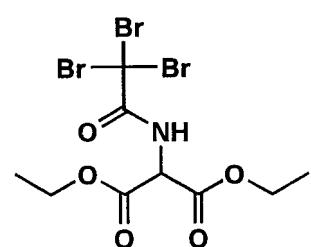
BR15



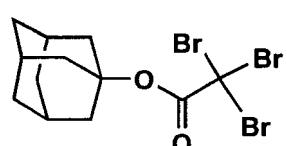
BR16



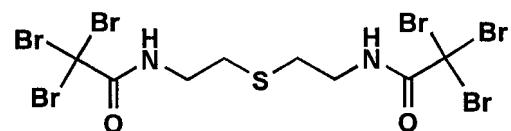
BR17



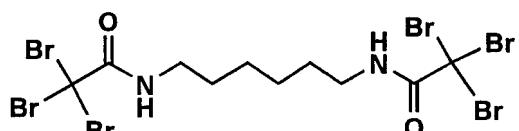
BR18



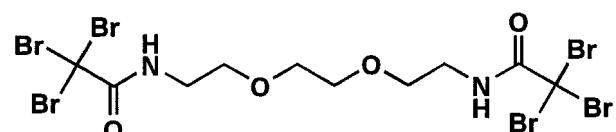
BR19



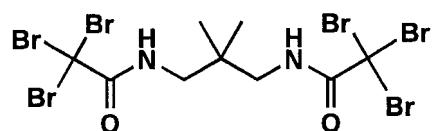
BR20



BR21



BR22



10

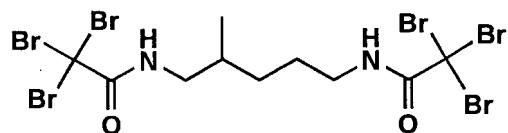
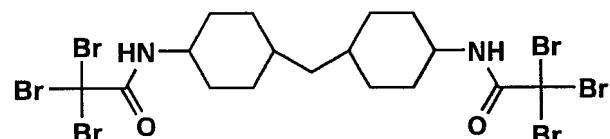
20

30

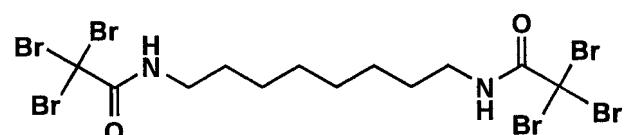
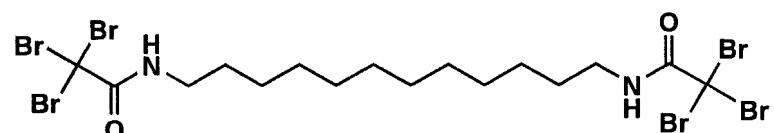
40

【0020】

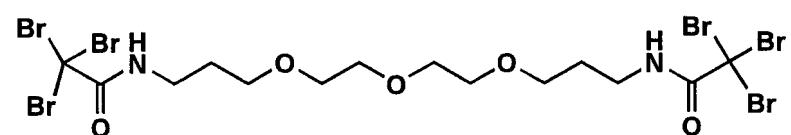
【化3】

BR23**BR24**

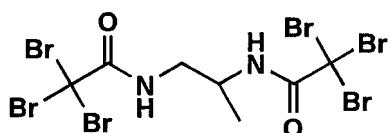
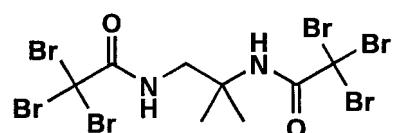
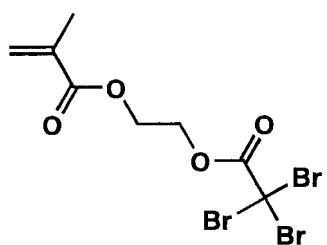
10

BR25**BR26**

20

BR27

30

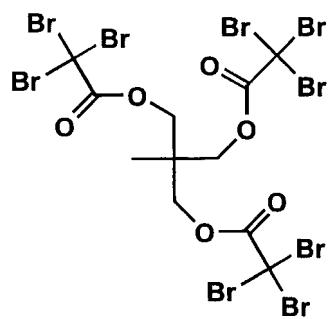
BR28**BR29****BR30**

40

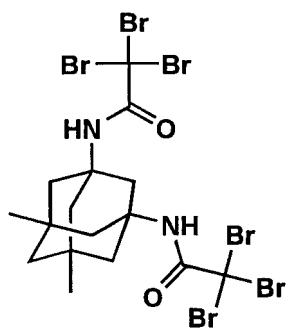
【0021】

【化4】

BR31

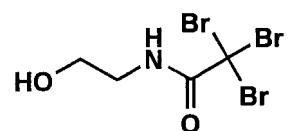


BR32

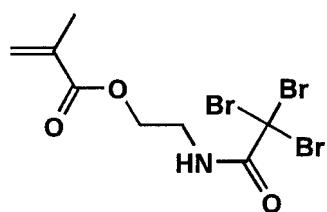


10

BR33

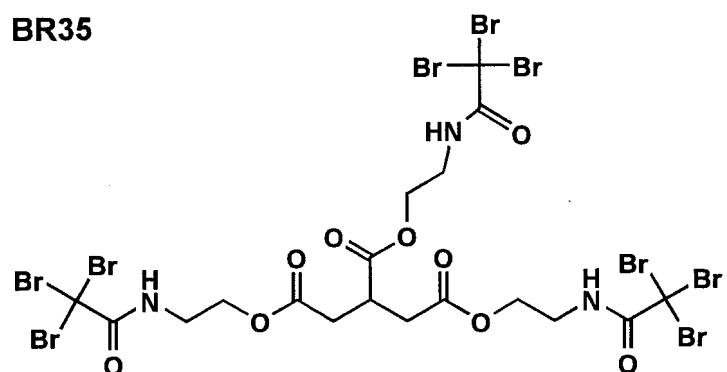


BR34

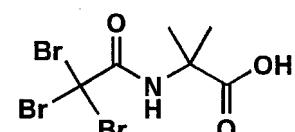


20

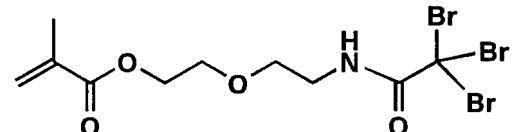
BR35



BR36



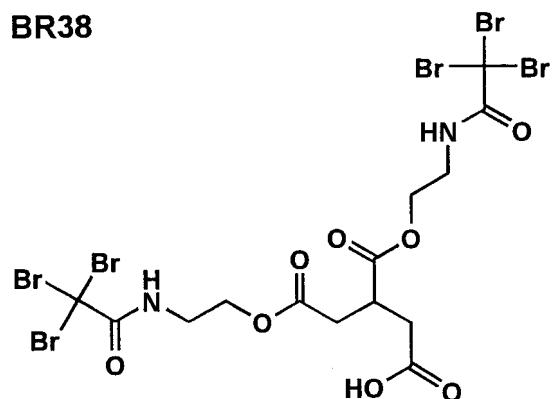
BR37



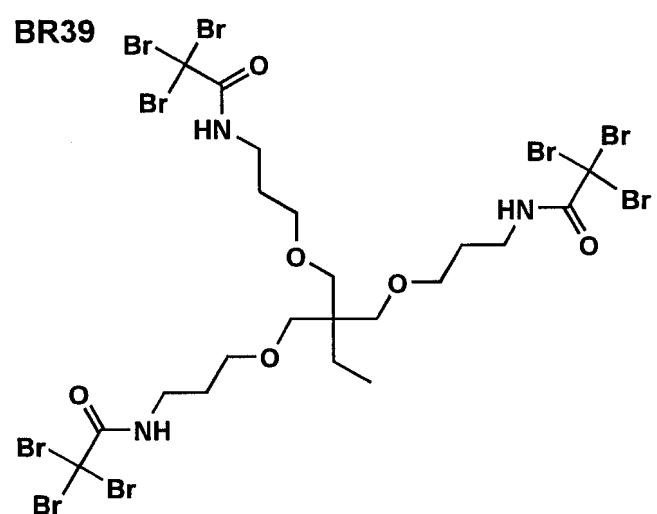
30

【0022】

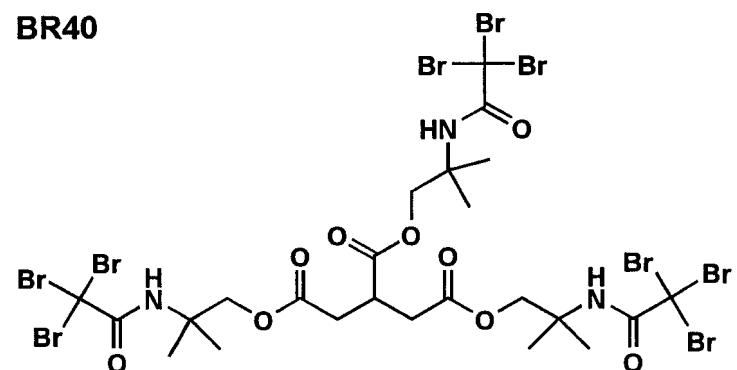
【化5】

BR38

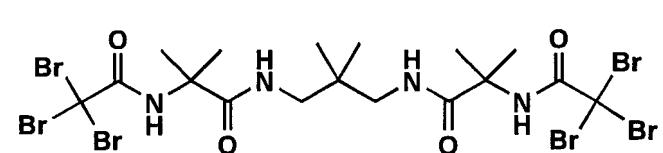
10

BR39

20

BR40

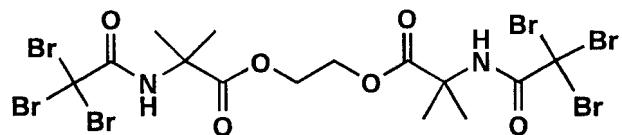
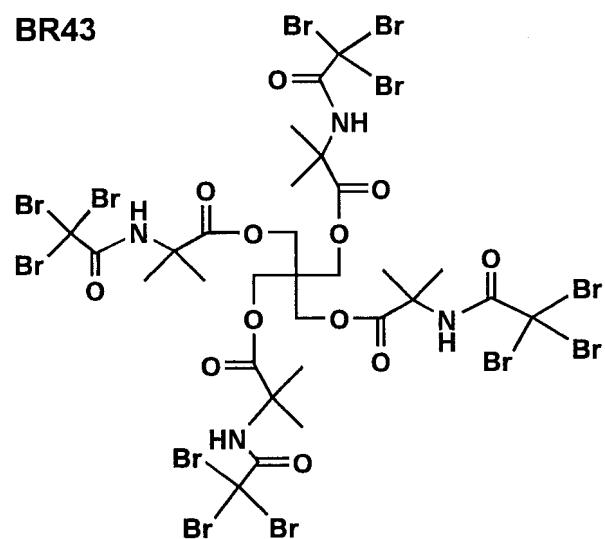
30

BR41

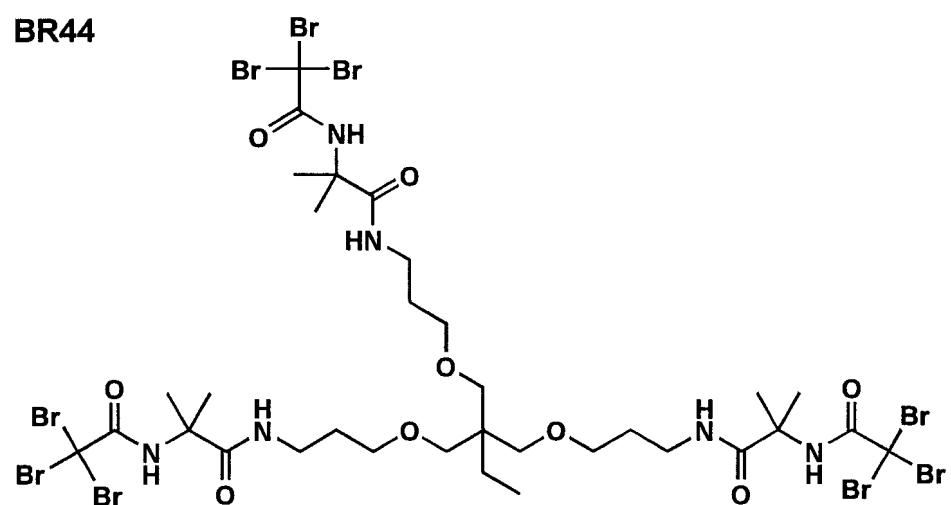
40

【0023】

【化6】

BR42**BR43**

10

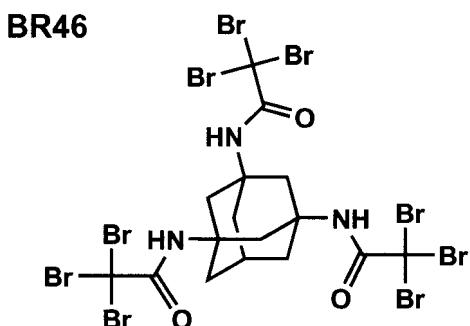
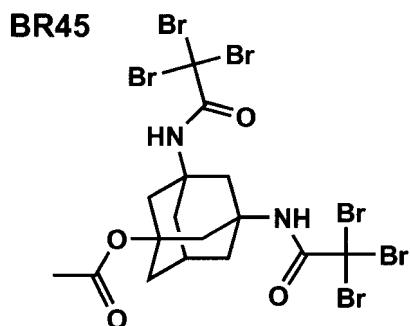
BR44

20

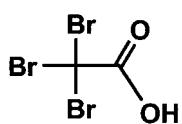
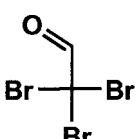
30

【0024】

【化7】



10

BR47**BR48**

20

【0025】

上記(a-1)鉄アレーン錯体化合物または(a-2)トリブロモアセチル化合物は、
画像形成層組成物中に、1~20質量%含有することが好ましい。これらの重合開始剤は、
複数を併用することができるが、複数併用の場合には、1種につき1~20質量%を含
有することが好ましい。

【0026】

(その他の重合開始剤)

本発明に係る感光性平版印刷版材料の画像形成層には、上記(a-1)、(a-2)の
重合開始剤のほかに、従来公知の重合開始剤を併用することができる。

【0027】

併用可能な重合開始剤の例としては、特表2002-537419号に記載のラジカル
を生成可能な化合物、特開2001-175006号、特開2002-278057号、
特開2003-5363号の各公報に記載の重合開始剤等を用いることができる他、特開
2003-76010号に記載の1分子中にカチオン部を2個以上有するオニウム塩、特
開2001-133966号に記載のN-ニトロソアミン系化合物、特開2001-34
3742号に記載の熱によりラジカルを発生する化合物、特開2002-6482号に記
載の熱により酸又はラジカルを発生する化合物、特開2002-116539号に記載の
ボレート化合物、特開2002-148790号に記載の熱により酸又はラジカルを発生
する化合物、特開2002-207293号に記載の重合性の不飽和基を有する光又は熱
重合開始剤、特開2002-268217号に記載の2価以上のアニオンを対イオンとし
て有するオニウム塩、特開2002-328465号に記載の特定構造スルホニルスルホ
ン化合物、特開2002-341519号に記載の熱によりラジカルを発生する化合物、
特開2002-295426号に記載のヘキサアリールビスイミダゾール化合物等も必要
に応じて使用できる。

30

40

【0028】

これら、本発明に係る重合開始剤と共に併用可能な重合開始剤として、好ましくは、ト
リアリールスルホニウム化合物、ジアリールヨードニウム化合物、チタノセン化合物、ト
リハロメチルトリアジン化合物、アシルホスフィンオキシド化合物、ベンゾイン誘導体、
N-フェニルグリシン誘導体等が挙げられるが、これに限定するものではない。

【0029】

また、ジアゾ樹脂も光重合開始剤として好ましく用いることができる。好ましいジアゾ
樹脂としては、特開平10-31307号に記載されているものが挙げられる。

50

【 0 0 3 0 】

上記の(a - 1)、(a - 2)の重合開始剤と併用可能な重合開始剤の画像形成層中における添加量は、特に制限はないが、好ましくは、画像形成層の構成成分中、0.1~20質量%の範囲が好ましいく、更に好ましくは0.8~15質量%である。

【 0 0 3 1 】**[増感色素]**

本発明に係る感光性平版印刷版材料の画像形成層には、重合開始剤を増感する目的で増感色素を添加することができる。記録光源として、紫外領域の光を用いる為、その領域の波長に吸収を有する色素が好ましい。具体的には、350nmから450nmに吸収極大を有する色素が好ましく、350から410nmに吸収極大を有する色素が更に好ましい。
10。

【 0 0 3 2 】

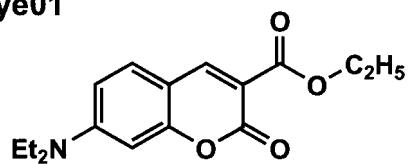
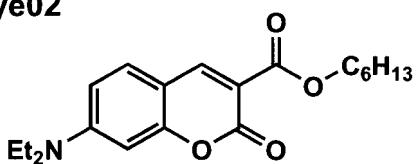
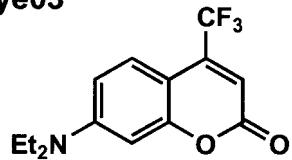
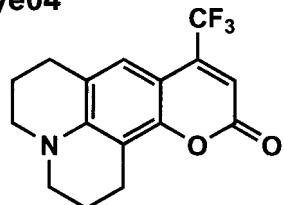
色素の構造は特に限定は無いが、特開2003-295426号記載の光学増白色素類、特開2003-21901号に記載の増感色素、特開2003-21895号に記載の一般式(I)で表される構造を有する化合物、特開2003-21894号に記載の一般式(I)で表される構造を有する化合物、特開2002-351072号に記載の特定構造を有する増感色素、特開2002-351071号に記載の特定構造を有する増感色素、特開2002-351065号に記載の特定構造(ピロロピロール環)を有する増感色素、特開2002-268239号に記載の増感色素、特開2002-268238号に記載の増感色素、特開2002-268204号に記載の増感色素、特開2002-221790号に記載の一般式(I)で表される構造を有する化合物、特開2002-202598号に記載の一般式(I)で表される構造を有する化合物、特開2001-042524号に記載のカルバゾール系増感色素、特開2000-309724号に記載の増感色素、特開2000-258910号に記載の増感色素、特開2000-206690号に記載のナフト[1,8-bc]フラン-5-オン誘導体、特開2000-147763号に記載のメロシアニン系色素、特開2000-098605号に記載のカルボニル化合物等が挙げられる。
20

【 0 0 3 3 】

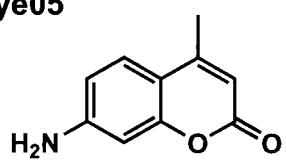
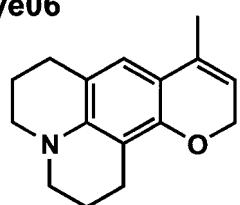
その他、増感色素の好ましい例として、下記Dye 01~Dye 08に示すようなクマリン化合物類、Dye 09~Dye 11に示すようなメロシアニン色素類、Dye 12~Dye 14に示すようなホウ素化合物類、Dye 15、Dye 16に示すようなスチリル色素類、Dye 17、Dye 18に示すようなピリリウム塩化合物類、Dye 19~Dye 24に示すようなシアニン色素類も挙げができる。なお、使用可能な増感色素は、これらの具体例に限定されない。
30

【 0 0 3 4 】

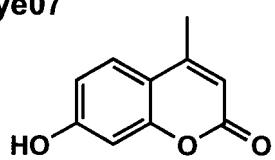
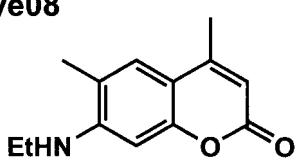
【化8】

Dye01**Dye02****Dye03****Dye04**

10

Dye05**Dye06**

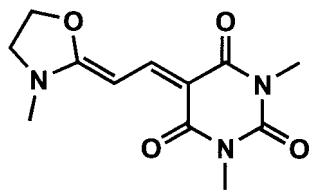
20

Dye07**Dye08**

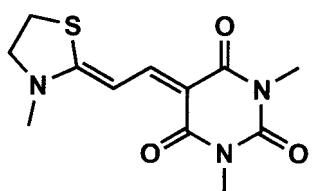
【0035】

【化9】

Dye09



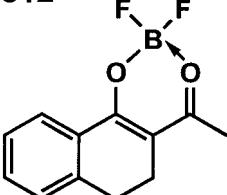
Dye11



Dye10

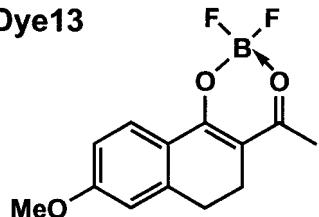


Dye12

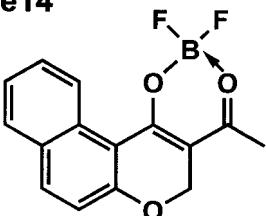


10

Dye13

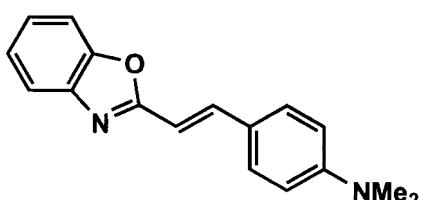


Dye14

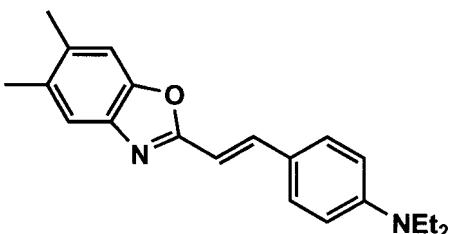


20

Dye15

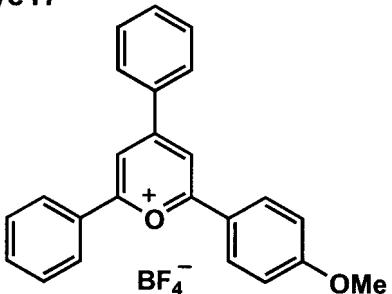


Dye16

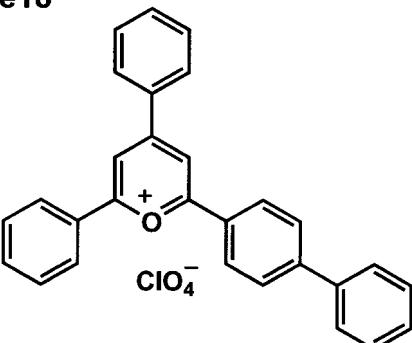


30

Dye17



Dye18

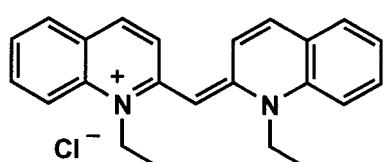


40

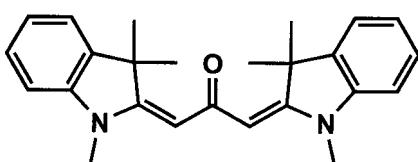
【0036】

【化10】

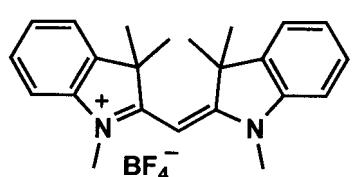
Dye19



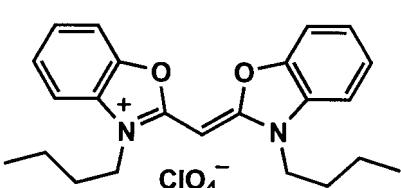
Dye20



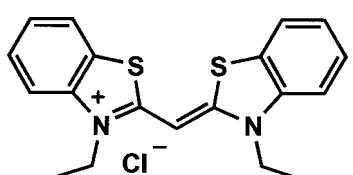
Dye21



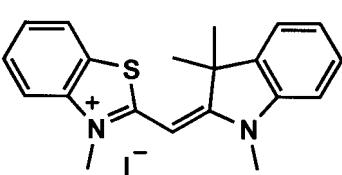
Dye22



Dye23



Dye24



10

20

30

40

50

【0037】

本発明において、上記の各増感色素の画像形成層中の添加量は、特に制限はないが、好ましくは画像形成層の全構成成分の0.1~2.0質量%の範囲が好ましく、更に好ましくは0.8~1.5質量%である。また、感光性平版印刷版材の構成とした際に、積分球を用いた反射スペクトルの吸光度が、0.2~2.0の範囲となる添加量が好ましく、更に好ましくは0.3~1.2の吸光度となる添加量である。また、これらの増感色素は、単独で用いても、複数種類を混合して用いてもよい。

【0038】

〔エチレン性不飽和重合性化合物〕

本発明に係る画像形成層には、エチレン性不飽和重合性化合物、所謂モノマー類及び多官能オリゴマー類が含まれる。これらモノマー類及び多官能オリゴマー類の含有率は、画像形成層中、70質量%以下の範囲であることが好ましい。更に好ましくは、20~60質量%の範囲である。

【0039】

これらモノマー類及び多官能オリゴマー類には、一般的なラジカル重合性のモノマー類、紫外線硬化樹脂に一般的に用いられる分子内に付加重合可能なエチレン性二重結合を複数有する多官能モノマー類や、多官能オリゴマー類を用いることができる。

【0040】

本発明で用いるエチレン性不飽和重合性に限定は無いが、好ましいものとして、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、1,3-ジオキサンアルコールの-カブロラクトン付加物のアクリレート、1,3-ジオキソランアクリレート等の单官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトンネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸

、マレイン酸エステル、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングルコールジアクリレート、ペントエリスリトールジアクリレート、ハイドロキノンジアクリレート、レゾルシンジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートのジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールの - カブロラクトン付加物のジアクリレート、2 - (2 - ヒドロキシ - 1 , 1 - ジメチルエチル) - 5 - ヒドロキシメチル - 5 - エチル - 1 , 3 - ジオキサンジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレートの - カブロラクトン付加物、1 , 6 - ヘキサンジオールのジグリシジルエーテルのジアクリレート等の 2 官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペントエリスリトールトリアクリレート、ペントエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの - カブロラクトン付加物、ピロガロールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ヒドロキシビバリルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル酸、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル等を挙げることができる。
10

【0041】

また、プレポリマーも上記同様に使用することができる。プレポリマーとしては、後述する様な化合物等が挙げることができ、また、適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸、又はメタクリル酸を導入し、光重合性を付与したプレポリマーも好適に使用できる。これらプレポリマーは、1種又は2種以上を併用してもよいし、上述の単量体及びノ又はオリゴマーと混合して用いてもよい。
20

【0042】

プレポリマーとしては、例えば、アジピン酸、トリメリット酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、ハイミック酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、イタコン酸、ピロメリット酸、フマル酸、グルタル酸、ピメリシン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒドロフタル酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレンオキサイド、1 , 4 - ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペントエリスリトール、ソルビトール、1 , 6 - ヘキサンジオール、1 , 2 , 6 - ヘキサントリオール等の多価のアルコールの結合で得られるポリエステルに(メタ)アクリル酸を導入したポリエステルアクリレート類、例えば、ビスフェノールA・エピクロルヒドリン・(メタ)アクリル酸、フェノールノボラック・エピクロルヒドリン・(メタ)アクリル酸のようにエポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したエポキシアクリレート類、例えば、エチレングリコール・アジピン酸・トリレンジイソシアネート・2 - ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール・トリレンジイソシアネート・2 - ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルフタリルメタクリレート・キシレンジイソシアネート、1 , 2 - ポリブタジエングリコール・トリレンジイソシアネート・2 - ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパン・プロピレングリコール・トリレンジイソシアネート・2 - ヒドロキシエチルアクリレートのように、ウレタン樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したウレタンアクリレート、例えば、ポリシロキサンアクリレート、ポリシロキサン・ジイソシアネート・2 - ヒドロキシエチルアクリレート等のシリコーン樹脂アクリレート類、その他、油変性アルキッド樹脂に(メタ)アクリロイル基を導
30
40
50

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

【0043】

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

【0044】

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

【0045】

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

【0046】

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

【0047】

更に、本発明では、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物、及び分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物を使用することが好ましい。ここでいう分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコールとしては、例えば、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノ-ルアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-tetrahydro-ブチルジエタノ-ルアミン、N,N-ジ(ヒドロキシエチル)アニリン、N,N,N,N-テトラ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、p-トリルジエタノ-ルアミン、N,N,N,N-テトラ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アニリン、アリルジエタノールアミン、3-(ジメチルアミノ)-1,2-プロパンジオール、3-ジエチルアミノ-1,2-プロパンジオール、N,N-ジ(n-プロピル)アミノ-2,3-プロパンジオール、N,N-ジ(iso-プロピル)アミノ-2,3-プロパンジオール、3-(N-メチル-N-ベンジルアミノ)-1,2-プロパンジオール等が挙げられるが、これに限定されない。

【0048】

ジイソシアネート化合物としては、ブタン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサン-1,6-ジイソシアネート、2-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、オクタン-1,8-ジイソシアネート、1,3-ジイソシアナートメチル-シクロヘキサノン、2,2,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート

10

20

30

40

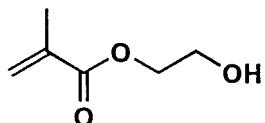
50

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

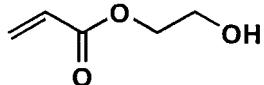
【0049】

【化11】

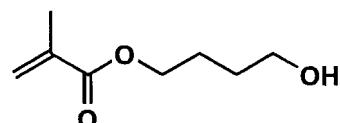
MH-1



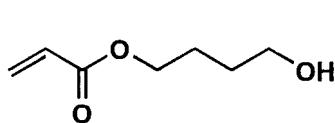
MH-2



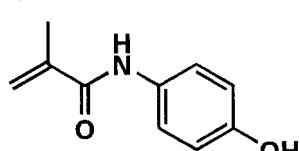
MH-3



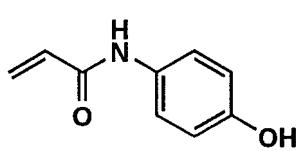
MH-4



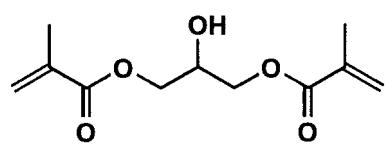
MH-5



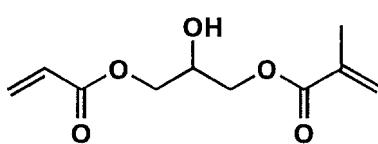
MH-6



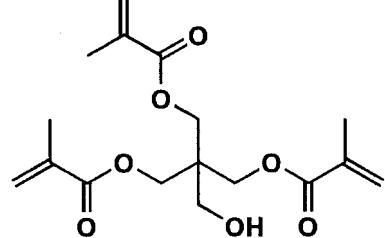
MH-7



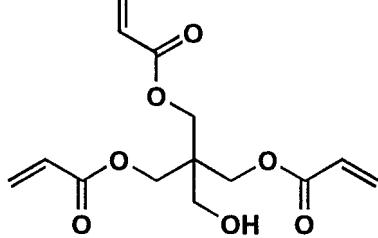
MH-8



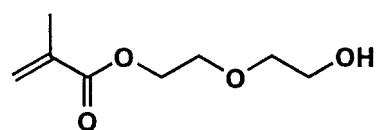
MH-9



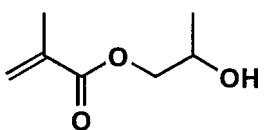
MH-10



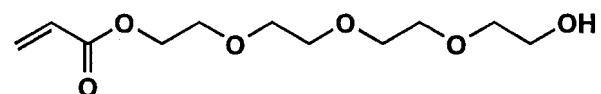
MH-11



MH-12



MH-13



【0050】

10

20

30

40

50

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

【0051】

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

【0052】

また、これらの分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物、及び分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物において具体例を以下に示す。 10

【0053】

多官能オリゴマーの合成例

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

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

M-3：N-n-ブチルジエタノ-ルアミン（1モル）、1,3-ビス（1-イソシアナー-1-メチルエチル）ベンゼン（2モル）、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート（2モル）の反応生成物 20

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

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

M-6：トリエタノールアミン（1モル）、1,3-ビス（1-イソシアナー-1-メチルエチル）ベンゼン（3モル）、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（3モル）の反応生成物 30

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

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

この他にも、特開平1-105238号、特開平2-127404号に記載のアクリレートまたはアルキルアクリレートが用いることができる。

【0054】

〔アルカリ可溶性樹脂バインダー〕

本発明に係る画像形成層には、アルカリ可溶性樹脂バインダーが含まれる。 40

【0055】

本発明に適用可能なアルカリ可溶性樹脂バインダーとしては、例えば、アクリル系重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、その他の天然樹脂等が使用できる。また、これらを2種以上併用してもかまわない。

【0056】

好ましくは、アクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合であり、更に、高分子結合剤の共重合組成として、(a)カルボキシル基含有モノマー、(b)メ 50

タクリル酸アルキルエステル、またはアクリル酸アルキルエステルの共重合体であることが好ましい。

【0057】

カルボキシル基含有モノマーの具体例としては、¹⁰、¹¹ - 不飽和カルボン酸類、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。その他、フタル酸と2-ヒドロキシメタクリレートのハーフエステル等のカルボン酸も好ましい。

【0058】

メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等の無置換アルキルエステルの他、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル等の環状アルキルエステルや、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等の置換アルキルエステルも挙げられる。²⁰

【0059】

更に、他の共重合モノマーとしては、下記(1)~(14)に記載のモノマー等を用いることができる。

【0060】

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

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

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

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

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

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

7) ビニルエーテル類：例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエー

10

20

30

40

50

テル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等

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

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

【0061】

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

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

12) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等

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

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

【0062】

更に、これらのモノマーと共に重合しうる他のモノマーを共重合してもよい。

【0063】

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

【0064】

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

【0065】

更に、本発明の高分子結合材は、側鎖にカルボキシル基及び重合性二重結合を有するビニル系重合体であることが好ましい。例えば、上記ビニル系共重合体の分子内に存在するカルボキシル基に、分子内に(メタ)アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物を付加

10

20

30

40

50

反応させる事によって得られる、不飽和結合含有ビニル系共重合体も高分子結合材として好ましい。分子内に不飽和結合とエポキシ基を共に含有する化合物としては、具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、特開平11-271969号に記載のあるエポキシ基含有不飽和化合物等が挙げられる。また、上記ビニル系重合体の分子内に存在する水酸基に、分子内に(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物を付加反応させる事によって得られる、不飽和結合含有ビニル系共重合体も高分子結合材として好ましい。分子内に不飽和結合とイソシアネート基を共に有する化合物としては、ビニルイソシアネート、(メタ)アクリルイソシアネート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、m-またはp-イソプロペニル-, -ジメチルベンジルイソシアネートが好ましく、(メタ)アクリルイソシアネート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート等が挙げられる。
10

【0066】

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

【0067】

ビニル系重合体の分子内に存在する水酸基に、分子内に(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物を付加反応させる方法は公知の方法でできる。例えば、反応温度として、通常20~100、好ましくは40~80、特に好ましくは使用する溶媒の沸点下(還流下)にて、反応時間として通常2~10時間、好ましくは3~6時間で行うことができる。使用する溶媒としては、上記高分子共重合体の重合反応において使用する溶媒が挙げられる。また、重合反応後、溶媒を除去せずにその溶媒をそのままイソシアネート基含有不飽和化合物の導入反応に使用することができる。また、反応は必要に応じて触媒及び重合禁止剤の存在下で行うことができる。ここで、触媒としてはスズ系またはアミン系の物質が好ましく、具体的には、ジブチルスズラウレート、トリエチルアミン等が挙げられる。触媒は使用する二重結合を有する化合物に対して、0.01~20.0質量%の範囲で添加することが好ましい。また、重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロモノメチルエーテル、2,6-ジ-t-ブチルハイドロトルエン等が挙げられ、その使用量は、使用するイソシアネート基含有不飽和化合物に対して、通常0.01~5.0質量%である。なお、反応の進行状況は反応系のイソシアナト基の有無を赤外吸収スペクトル(IR)で判定し、吸収が無くなった時点で反応を停止させればよい。
30

【0068】

上記した側鎖にカルボキシル基及び重合性二重結合を有するビニル系重合体は、全高分
40

子結合剤において、50～100質量%であることが好ましく、100質量%であることがより好ましい。

【0069】

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

【0070】

[アミノフェノール化合物]

本発明に係る画像形成層には、アミノフェノール化合物を添加することができる。

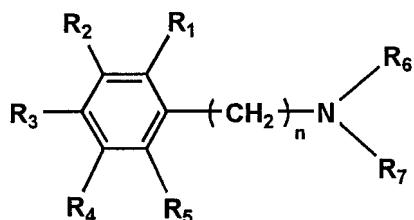
【0071】

本発明で用いることのできるアミノフェノール化合物として、特に制限はないが、下記一般式(I)で表される化合物、またはその縮合物が好ましい。

【0072】

【化12】

一般式(I)



10

20

30

30

40

【0073】

上記一般式(I)において、nは1～10の整数を表し、R₁～R₅はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ホルミル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、もしくは、各々置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、芳香族複素環基、アルコキシ基、アシリル基、アルコキカルボニル基、アルケニル基、アリールオキシ基、アクリロイルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、フェニルスルホニル基、アミノ基、またはアミド基を表す。

【0074】

R₆、R₇は、それぞれ独立して、水素原子、あるいは、各々置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、芳香族複素環基、アルケニル基、またはアクリロイル基を表す。

【0075】

好ましいR₁～R₅としては、水素原子、水酸基、置換基を有していても良い炭素数1～10のアルキル基又は置換基を有していても良い炭素数1～10のアルコキシ基が挙げられる。より好ましくは、水素原子、水酸基、置換基を有していても良い炭素数1～5のアルキル基又は置換基を有していても良い炭素数1～5のアルコキシ基が挙げられる。

【0076】

R₆及びR₇は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いアリール基、置換基を有していても良い芳香族複素環基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアクリロイル基を表す。

【0077】

好ましいR₆およびR₇としては、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良い炭素数1～10のアルキル基、置換基を有していても良い炭素数6～10のアリール基、置換基を有していても良い炭素数2～10のアルケニル基、置換基を有していても良いアクリロイル基が挙げられる。更に好ましいR₆およびR₇としては、水素原子、置換基を有していても良い炭素数1～10、特に好ましくは1～5のアルキル基が挙げられる。

50

【 0 0 7 8 】

R₁～R₇で定義された基が有していても良い置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アシリル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルケニル基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、アクリロイル基、アクリロイルオキシ基、アルケニルオキシカルボニル基、芳香族複素環基、水酸基が挙げられ、これらの置換基もさらに置換されていても良い。これら置換基の中でも好ましくは、アルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基及び水酸基である。

【 0 0 7 9 】

又、一般式(I)で示される化合物の縮合物としては、一般式(I)で示される複数の化合物が、R₁～R₇の位置で、直接又は接合基を介して結合した化合物が挙げられる。接合基としては2価以上の連結基であれば特に限定されるものではなく、通常、2～5量体が挙げられる。10

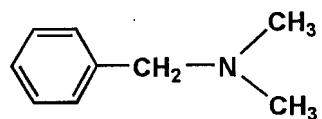
【 0 0 8 0 】

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

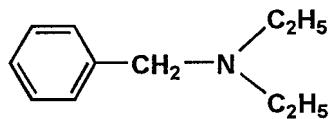
【 0 0 8 1 】

【化13】

I-1



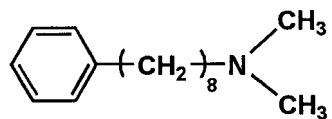
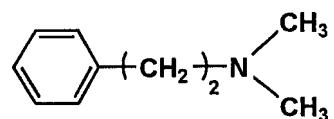
I-2



I-3

I-4

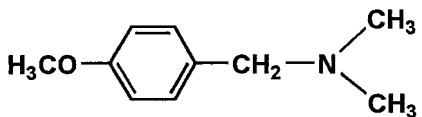
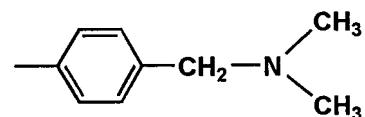
10



I-5

I-6

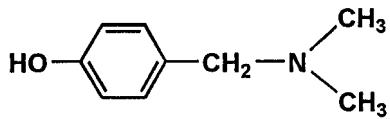
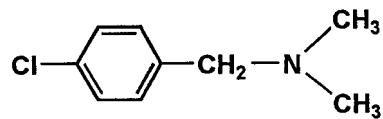
20



I-7

I-8

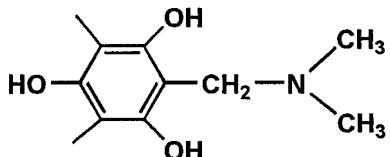
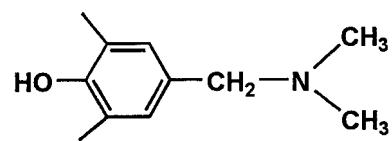
30



I-9

I-10

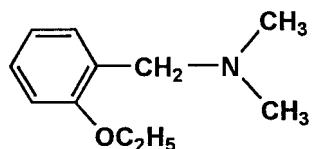
40



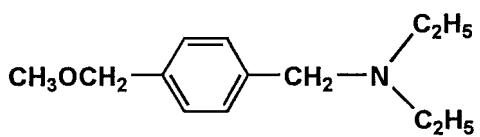
【0082】

【化14】

I-11



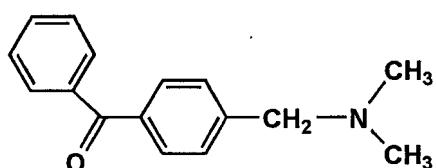
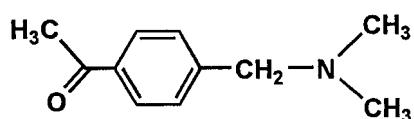
I-12



I-13

I-14

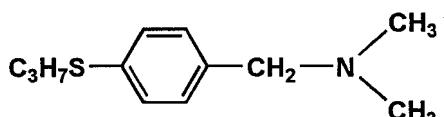
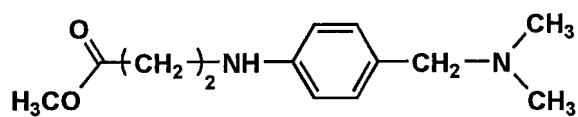
10



I-15

I-16

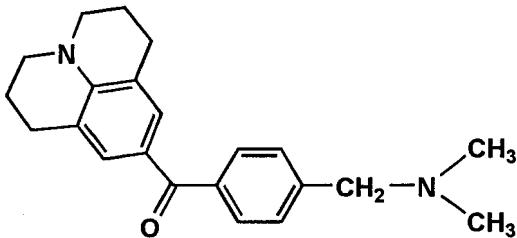
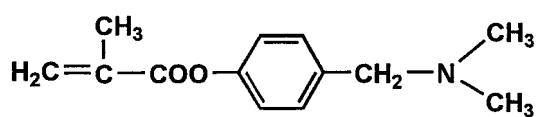
20



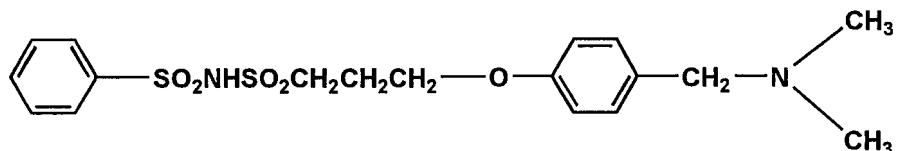
I-17

I-18

30



I-19

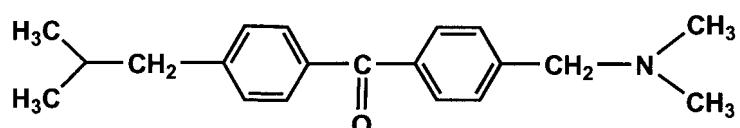


40

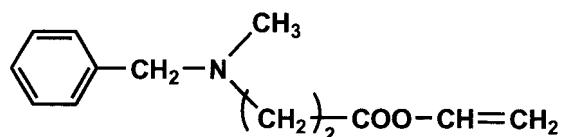
【0083】

【化15】

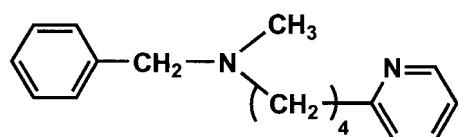
I-20



I-21

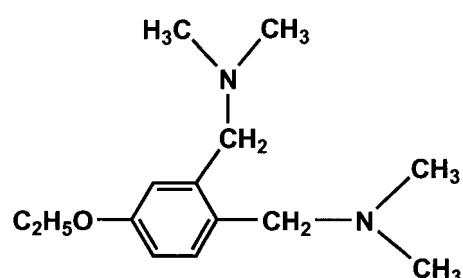


I-22

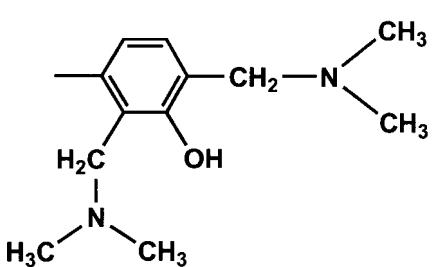


10

I-23

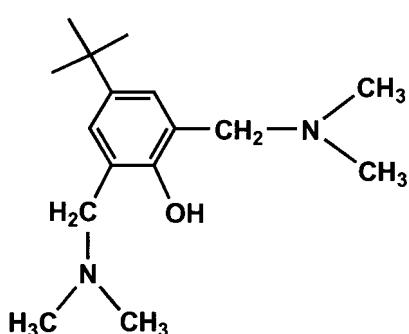


I-24



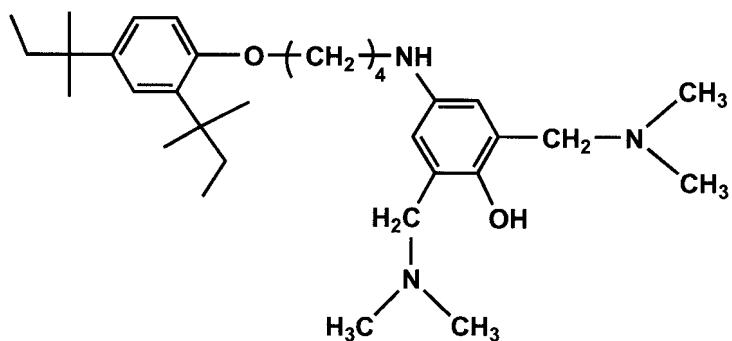
20

I-25



30

I-26

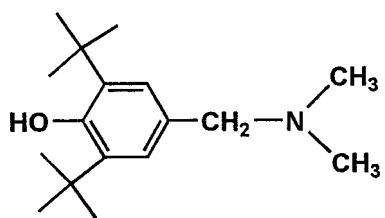


40

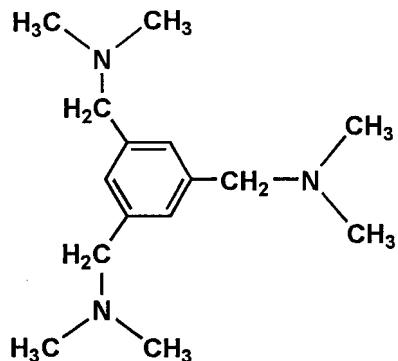
【0084】

【化16】

I-27

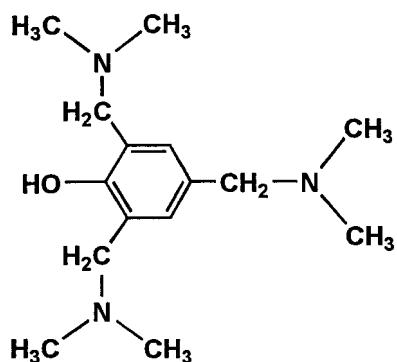


I-28

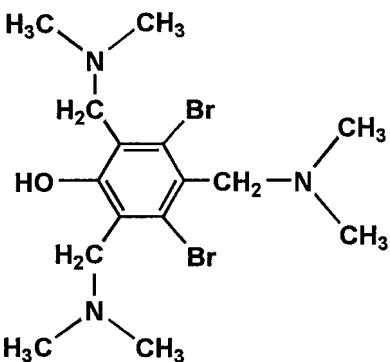


10

I-29

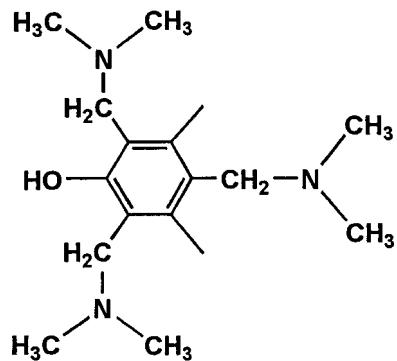


I-30

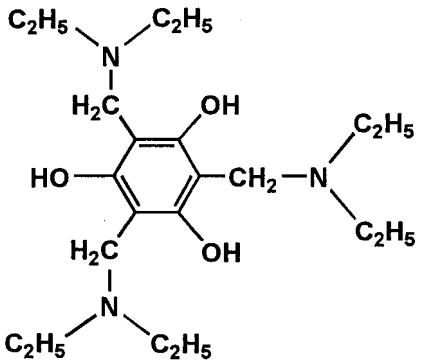


20

I-31



I-32



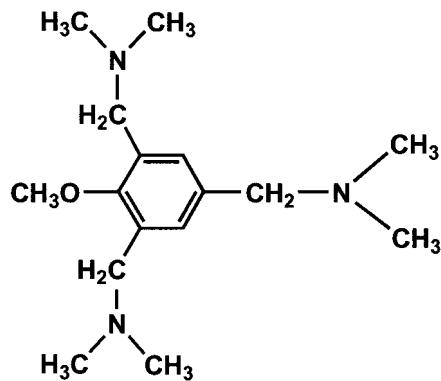
30

40

【0085】

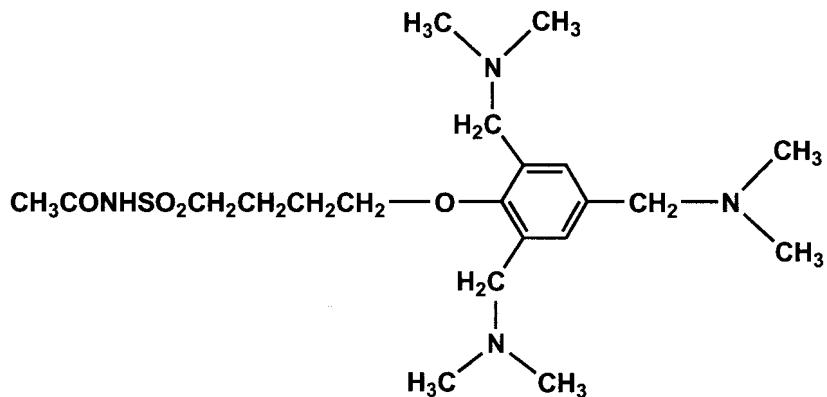
【化17】

I-33



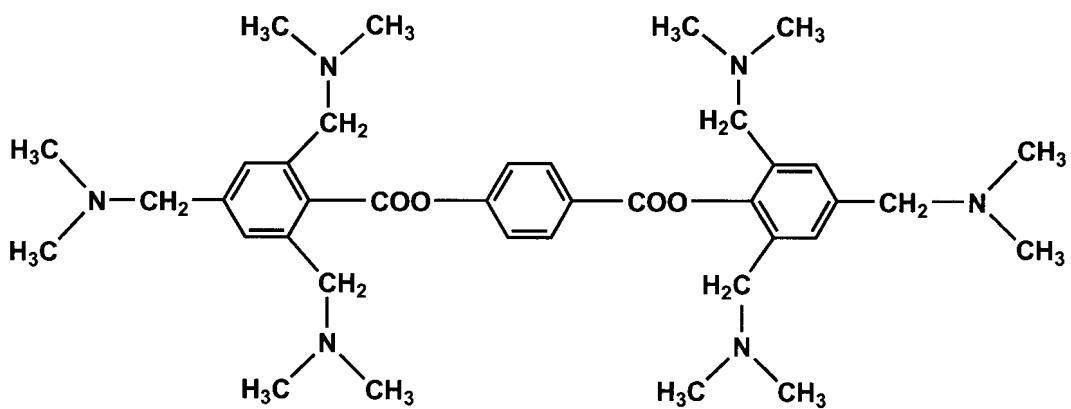
10

I-34



20

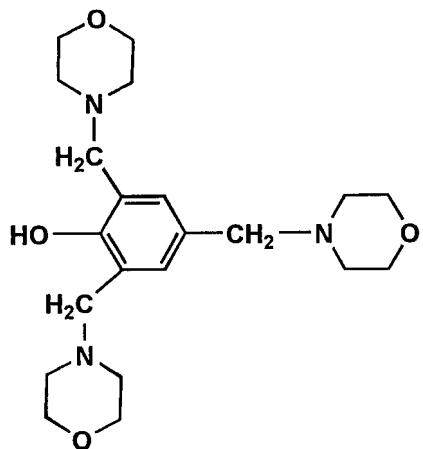
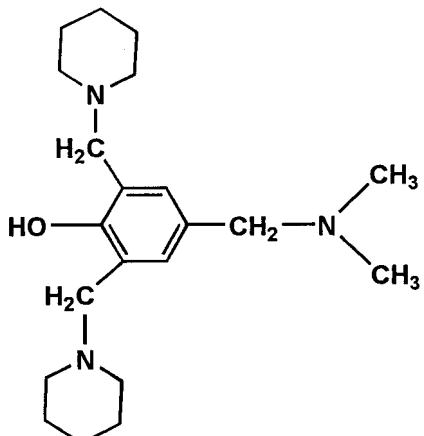
I-35



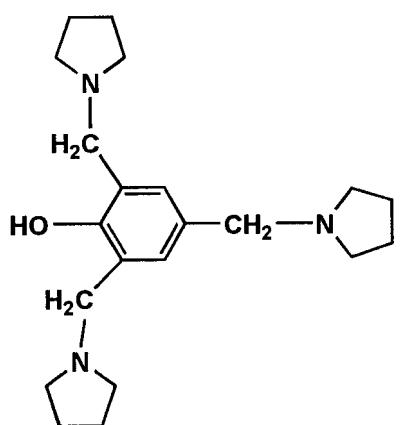
40

【0086】

【化18】

I-36**I-37**

10

I-38

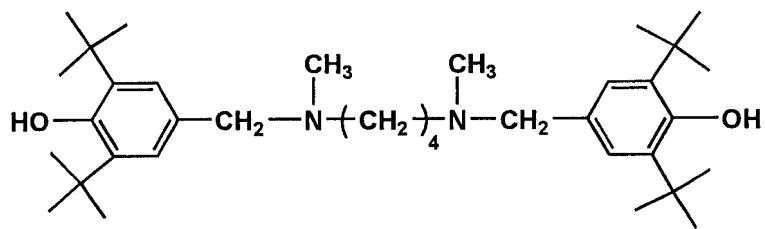
20

30

【0087】

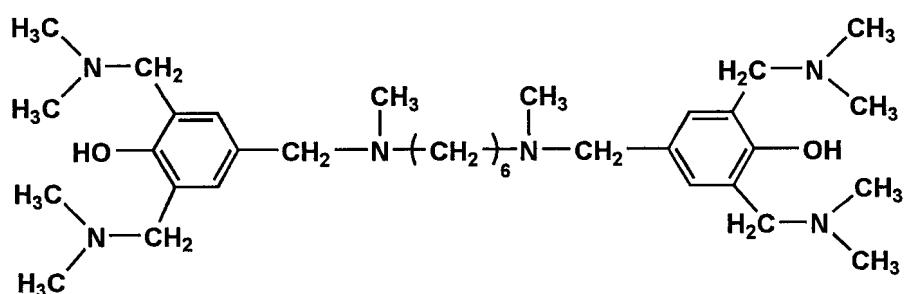
【化19】

I-39



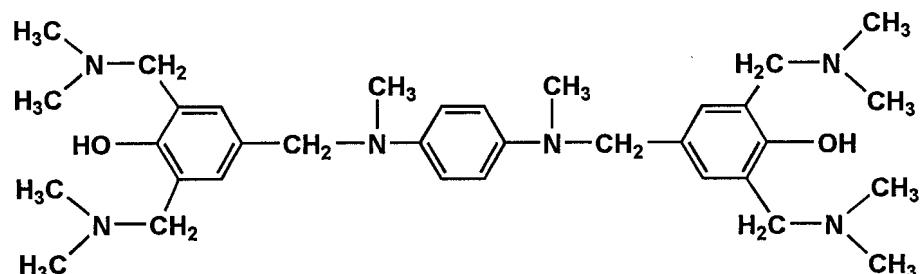
10

I-40



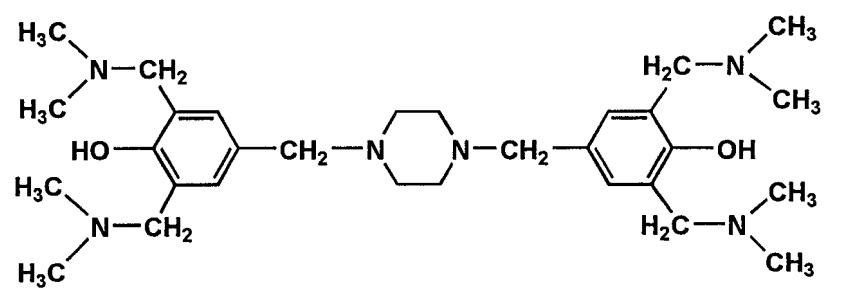
20

I-41



30

I-42

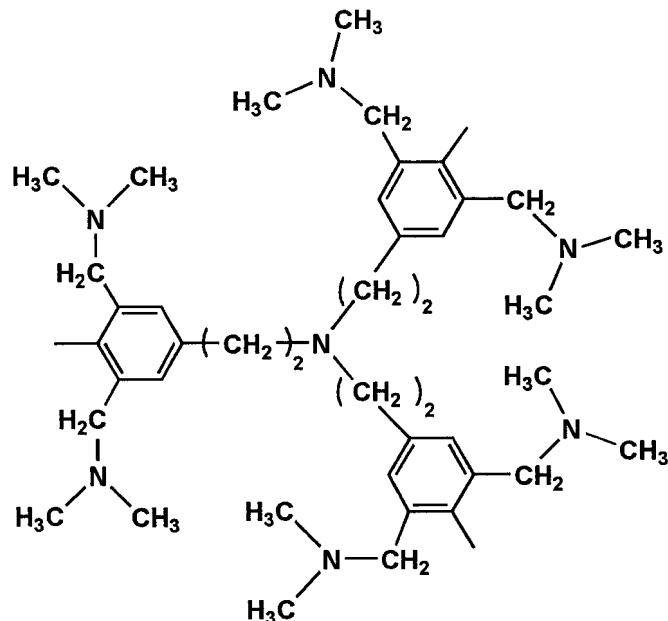


40

【0088】

【化20】

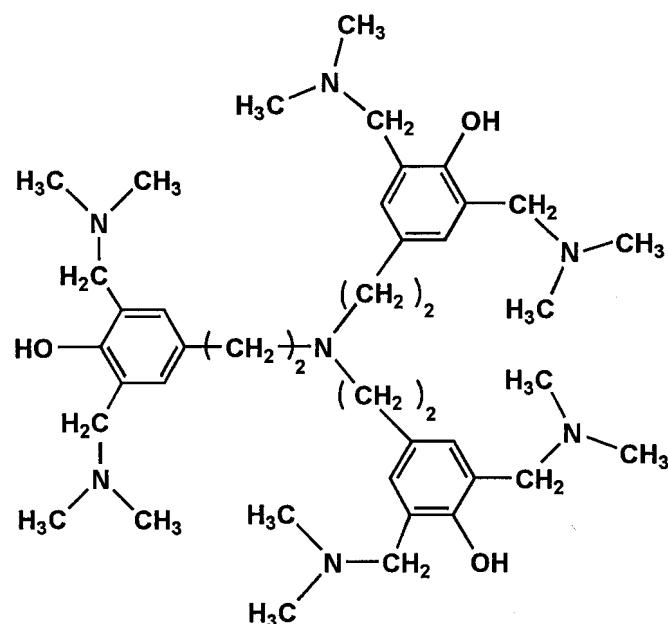
I-43



10

20

I-44



30

40

【0089】

これら一般式(I)で表される化合物の添加量は、画像形成層の全固形分質量に対して好ましくは0.1~10質量%、特に好ましいのは0.5~5質量%の範囲である。

【0090】

更に、一般式(I)で表される化合物及びその縮合物は、二種以上併用しても良い。

【0091】

50

〔メルカプト基を有する化合物〕

本発明に係る画像形成層には、メルカプト基を有する化合物を添加することができる。メルカプト基を有する化合物としては、具体的には、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾジアゾール等が挙げられる。メルカプト基を有する化合物の添加量は、画像形成層の全固形分質量に対し、好ましくは0.2~1.0質量%であり、更に好ましくは0.5~5質量%である。

【0092】

〔画像形成層のその他の添加剤〕

本発明に係る画像形成層には、上記した成分の他に感光性平版印刷版材料の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性二重結合単量体の不要な重合を阻止するために、重合防止剤を添加することが望ましい。適当な重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート等が挙げられる。

10

【0093】

重合防止剤の添加量は上記組成物の全固形分の質量に対して、約0.01%~約5%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加したり、塗布後の乾燥の過程で感光性層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5%~約1.0%が好ましい。

20

【0094】

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

30

【0095】

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

30

【0096】

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

40

【0097】

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

【0098】

また、硬化皮膜の物性を改良するために、無機充填剤やジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤等の添加剤を加えてもよい。これらの添加量は全固形分の1.0%以下が好ましい。

【0099】

また、本発明に係る画像形成層を調製する際に使用する溶剤としては、例えば、アルコ

50

ール：多価アルコールの誘導体類では、sec - プタノール、イソブタノール、n - ヘキサノール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1，5 - ペンタンジオール、又エーテル類：プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル、トリブロピレングリコールモノメチルエーテル、又ケトン類、アルデヒド類：ジアセトンアルコール、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、又エステル類：乳酸エチル、乳酸ブチル、シユウ酸ジエチル、安息香酸メチル等が好ましく挙げられる。

【0100】

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

【0101】

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

【0102】

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

【0103】

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

【0104】

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

【0105】

本発明に係る支持体は親水性表面を有する、例えば、アルミニウム、ステンレス、クロム、ニッケル等の金属板、またポリエスチルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等のプラスチックフィルムに前述の金属薄膜をラミネートまたは蒸着したもの等が使用でき、また、ポリエスチルフィルム、塩化ビニルフィルム、ナイロンフィルム等の表面に親水化処理を施したもの等が使用できるが、アルミニウム支持体が好ましく使用され、この場合、純アルミニウムまたはアルミニウム合金であっても構わない。支持体のアルミニウム合金としては、種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。

【0106】

本発明に係る支持体は、粗面化（砂目立て処理）するに先立って表面の圧延油を除去するため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

10

20

30

40

50

ることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬しデスマット処理を施すことが好ましい。粗面化の方法としては、例えば、機械的方法、電解によりエッティングする方法が挙げられる。

【0107】

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

【0108】

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

【0109】

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

【0110】

電解液として硝酸系電解液を用いて電気化学的粗面化を行う場合、一般には1~50ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、10~30ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は $10 \sim 200\text{ A/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $20 \sim 100\text{ A/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は $100 \sim 5000\text{ C/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2000\text{ C/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は $10 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45^\circ\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における硝酸濃度は $0.1 \sim 5\text{ 質量\%}$ 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、磷酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、しづう酸等を加えることができる。

【0111】

電解液として塩酸系電解液を用いる場合、一般には1~50ボルトの範囲の電圧を印加

10

20

30

40

50

することによって行うことができるが、2～30ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は10～200A/dm²の範囲を用いることができるが、50～150A/dm²の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は100～5,000c/dm²の範囲を用いることができるが、100～2,000c/dm²、更には200～1,000c/dm²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。電解液における塩酸濃度は0.1～5質量%が好ましい。

【0112】

上記の電気化学的粗面化法で粗面化した後、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、0.5～5g/m²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。

10

【0113】

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

【0114】

粗面化処理の次には、陽極酸化処理を行うことができる。本発明において用いることができる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理を行うことにより、支持体上には酸化皮膜が形成される。該陽極酸化処理には、硫酸及び/又は燐酸等を10～50%の濃度で含む水溶液を電解液として、電流密度1～10A/dm²で電解する方法が好ましく用いられるが、他に米国特許第1,412,768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で電解する方法や、同3,511,661号明細書に記載されている燐酸を用いて電解する方法、クロム酸、シュウ酸、マロン酸等を1種又は二種以上含む溶液を用いる方法等が挙げられる。形成された陽極酸化被覆量は1～50mg/dm²が適当であり、好ましくは10～40mg/dm²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。

20

【0115】

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。

【0116】

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

30

【0117】

調製された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、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、エアドクターコータ法、ブレードコータ法、ワイバーファン法、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。

【0118】

画像露光した画像形成層は露光部が硬化する。これをアルカリ現像液で現像処理することにより、未露光部が除去され画像形成が可能となる。この様な現像液としては、従来よ

40

50

り知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；第二磷酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；重碳酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；ホウ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；水酸化ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム及び同リチウム等の無機アルカリ剤を使用するアルカリ現像液が挙げられる。

【0119】

また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノ-i-プロピルアミン、ジ-i-プロピルアミン、トリ-i-プロピルアミン、ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノ-i-プロパノールアミン、ジ-i-プロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いることができる。10

【0120】

これらのアルカリ剤は、単独または2種以上組合せて用いられる。また、該現像液には、必要に応じてアニオン性界面活性剤、両性活性剤やアルコール等の有機溶媒を加えることができる。

【0121】

本発明に係るDMDは多数の微小な鏡(Micro-mirror)を配置した反射系素子を有する。鏡の個数と配置は、画像データにおける画素の個数と配置に対応する。個々の鏡の向きは画像データの個々の画素情報に対応させて、変化させることができる。反射系素子に平行光を照射すると、画像情報に対応して光を反射させ、対象表面で結像させることができる。そのため、DMDは一般に反射系素子に加えて、平行光線を生じる光源系素子(光源、集光器、レンズまたは鏡からなる)と、反射光が対象表面で結像するよう誘導する結像系素子(レンズまたは鏡からなる)とを有する。20

【0122】

DMDを用いると、紫外領域の光をデジタル画像情報に対応して照射することができる。DMDを用いた印刷版用露光装置または露光方法については、国際公開第97/21151号、同97/39277号、同98/47042号、同98/47048号、同00/21735号、同00/36470号の各パンフレットおよび米国特許第5,579,240号明細書に記載がある。30

【0123】

図1は、DMDを用いた露光装置の基本構成を示す模式図である。

【0124】

図1に示す露光装置は、平行光線を生じる光源系素子(1)、多数の鏡を配置した反射系素子(2)、反射光が感光性平版印刷版材料(4)の表面で結像するよう誘導する結像系素子(3)からなる。反射系素子(2)がDMDに相当する。感光性平版印刷版材料(4)は回転ドラム(5)上に配置されている。

【0125】

図1の光源系素子(1)は、ランプ(11)、集光器(12)、レンズ(13)および鏡(14)からなる。ランプ(11)は、紫外領域の光を発生する。図1のランプ(11)は、超高圧水銀灯を模式化したものである。ランプ(11)から発生した紫外領域の光は、集光器(12)およびレンズ(13)により平行光線になる。平行光線は鏡(14)で反射系素子(2)に誘導される。40

【0126】

DMDに相当する反射系素子(2)には、多数の微小な鏡(2a～2g)が配列されている。鏡(2a～2g)の個数と配置は、画像データにおける画素の個数と配置に対応する。鏡の間隔は一般に1乃至100μmである。個々の鏡の向きは画像データの個々の画素情報に対応させて変化させることができる。市販のDMDでは、一般に鏡の向きが約10°変化する。50

【0127】

図1に示す状態では、5つの鏡(2a、2c、2d、2f、2g)が画像部の画素に対応し、残り二つの鏡(2b、2e)が非画像部の画素に対応している。画像部に対応する鏡(2a、2c、2d、2f、2g)の向きは、光源系素子(1)からの平行光線を結像系素子(3)の方向に反射するように配置されている。これに対して、非画像部に対応する鏡(2b、2e)は平行光線を結像系素子(3)とは異なる方向に反射する。

【0128】

以上のように、露光を実施する前に個々の鏡の向きが、画像データにおける個々の画素情報に対応するように変化する。

【0129】

図1の結像系素子(3)は二枚のレンズ(31、32)からなる。二枚のレンズ(31、32)において、反射系素子(2)からの反射光が屈折し、感光性平版印刷版材料(4)の表面で結像する。

【0130】

感光性平版印刷版材料(4)の上では、画素が0.5乃至50μmの間隔で結像することが好ましい。感光性平版印刷版材料(4)は、画像形成層(41)および親水性支持体(42)を有する。光硬化型の画像形成層では露光部(41a)が硬化する。光可溶化型の画像形成層では露光部(41a)が可溶性になる。フォトポリマー型の画像形成層では露光部(41a)が重合する。いずれの画像形成層においても、未露光部(41b)は実質的に変化しない。

10

20

30

40

50

《感光性平版印刷版材料の作製》

〔感光性平版印刷版材料1の作製〕

(バインダー1の合成)

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

【0133】

(支持体の作製)

厚さ0.3mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を65に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1分間の脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂アルミニウム板を、25に保たれた10%塩酸水溶液中に1分間浸漬して中和した後、水洗した。次いで、このアルミニウム板を、0.3質量%の硝酸水溶液中で、25、電流密度100A/dm²の条件下に交流電流により60秒間、電解粗面化を行った後、60に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間のデスマット処理を行った。デスマット処理を行った粗面化アルミニウム板を、15%硫酸溶液中で、25、電流密度10A/dm²、電圧15Vの条件下に1分間陽極酸化処理を行い、更に1%ポリビニルホスホン酸で75で親水化処理を行って支持体1を作製した。

【0134】

この時、支持体の両表面の中心線平均粗さ（Ra）は0.65μmであった。

【0135】

（感光性平版印刷版材料の作製）

上記支持体1に、下記組成の画像形成層塗工液1を乾燥時2.0g/m²になるようワイヤーバーで塗布し、95°で1.5分間乾燥し、続いて、下記酸素遮断層塗工液1を乾燥時1.5g/m²になるようワイヤーバーで塗布し、75°で1.5分間乾燥し、感光性平版印刷版材料1を作製した。

【0136】

画像形成層塗工液1

| | | |
|---|--------------|----|
| - クメン - (- シクロペニタジエニル) 鉄・ヘキサフルオロホスフェート | 3.0部 | 10 |
| 増感色素：Dye 03 | 4.0部 | |
| バインダー1溶液 | 45.0部（固形分換算） | |
| 多官能オリゴマー：M-8 | 30.0部 | |
| テトラエチレングリコールジメタクリレート | 5.0部 | |
| フタロシアニン顔料（MHI454：御国色素社製）の30%分散液 | 10.0部 | |
| 2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4 | | |
| -メチルフェニルアクリレート（スミライザーGS：住友3M社製） | 0.5部 | |
| 弗素系界面活性剤（F-178K：大日本インキ社製） | 0.5部 | 20 |
| メチルエチルケトン | 80部 | |
| シクロヘキサン | 820部 | |
| 酸素遮断層塗工液1 | | |
| ポリビニルアルコール（ゴーセノールAL-05：日本合成化学工業（株）製） | 85.0部 | |
| ポリビニルピロリドン（ルビテックK-30：BASF製） | 15.0部 | |
| サーフィノール465（エアープロダクツ社製） | 0.2部 | |
| 水 | 900部 | |

〔感光性平版印刷版材料2の作製〕

上記作製した支持体1上に、下記組成の画像形成層塗工液2を乾燥時2.0g/m²になるようワイヤーバーで塗布し、95°で1.5分間乾燥し、続いて上記調製した酸素遮断層塗工液1を乾燥時1.5g/m²になるようワイヤーバーで塗布し、75°で1.5分間乾燥し、感光性平版印刷版材料2を得た。

【0137】

画像形成層塗工液2

| | | |
|---|--------------|----|
| - クメン - (- シクロペニタジエニル) 鉄・ヘキサフルオロホスフェート | 2.0部 | 30 |
| 2,2-ビス(2-クロロフェニル)-4,5,4,5-テトラフェニルビスイミダゾール | 12.0部 | |
| 増感色素：Dye 15 | 4.0部 | 40 |
| バインダー1溶液 | 45.0部（固形分換算） | |
| 多官能オリゴマー：M-8 | 30.0部 | |
| テトラエチレングリコールジメタクリレート | 5.0部 | |
| フタロシアニン顔料（MHI454：御国色素社製）の30%分散液 | 10.0部 | |
| 2-メルカプトベンゾチアゾール | 1.5部 | |
| ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート（サノールLS770：三共ライフテック社製） | 0.2部 | |
| 2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール | 1.5部 | |
| 弗素系界面活性剤（F-178K：大日本インキ社製） | 0.5部 | |
| メチルエチルケトン | 80部 | 50 |

シクロヘキサン

820部

〔感光性平版印刷版材料3の作製〕

上記作製した支持体1上に、下記組成の画像形成層塗工液3を乾燥時 2.0 g/m^2 になるようワイヤーバーで塗布し、95°で1.5分間乾燥し、続いて上記調製した酸素遮断層塗工液1を乾燥時 1.5 g/m^2 になるようワイヤーバーで塗布し、75°で1.5分間乾燥し、感光性平版印刷版材料3を得た。

【0138】

画像形成層塗工液3

| | | |
|--|--------------------|----|
| トリプロモアセチル化合物：B R 2 2 | 7 . 0 部 | |
| 増感色素：Dye 0 1 | 4 . 0 部 | 10 |
| バインダー1溶液 | 45 . 0 部 (固形分換算) | |
| 多官能オリゴマー：M - 8 | 30 . 0 部 | |
| テトラエチレングリコールジメタクリレート | 5 . 0 部 | |
| フタロシアニン顔料 (M H I 4 5 4 : 御国色社製) の 30 % 分散液 | 10 . 0 部 | |
| ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート (サノール L S 770 : 三共ライフケック社製) | 0 . 2 部 | |
| 2 , 4 , 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール | 1 . 5 部 | |
| 弗素系界面活性剤 (F - 178K : 大日本インキ社製) | 0 . 5 部 | |
| メチルエチルケトン | 80 部 | |
| シクロヘキサン | 820 部 | 20 |

〔感光性平版印刷版材料4の作製〕

上記作製した支持体1上に、下記組成の画像形成層塗工液4を乾燥時 2.0 g/m^2 になるようワイヤーバーで塗布し、95°で1.5分間乾燥し、続いて上記調製した酸素遮断層塗工液1を乾燥時 1.5 g/m^2 になるようワイヤーバーで塗布し、75°で1.5分間乾燥し、感光性平版印刷版材料4を得た。

【0139】

画像形成層塗工液4

| | | |
|--|--------------------|----|
| - クメン - (- シクロペンタジエニル) 鉄 ヘキサフルオロホスフェート | 3 . 0 部 | |
| トリプロモアセチル化合物：B R 2 2 | 1 . 5 部 | 30 |
| 増感色素：Dye 0 6 | 4 . 0 部 | |
| バインダー1溶液 | 45 . 0 部 (固形分換算) | |
| 多官能オリゴマー：M - 8 | 30 . 0 部 | |
| テトラエチレングリコールジメタクリレート | 5 . 0 部 | |
| フタロシアニン顔料 (M H I 4 5 4 : 御国色社製) の 30 % 分散液 | 10 . 0 部 | |
| ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート (サノール L S 770 : 三共ライフケック社製) | 0 . 2 部 | |
| 2 , 4 , 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール | 1 . 5 部 | |
| 弗素系界面活性剤 (F - 178K : 大日本インキ社製) | 0 . 5 部 | |
| メチルエチルケトン | 80 部 | 40 |
| シクロヘキサン | 820 部 | |

〔感光性平版印刷版材料5の作製〕

上記作製した支持体1上に、下記組成の画像形成層塗工液5を乾燥時 2.0 g/m^2 になるようワイヤーバーで塗布し、95°で1.5分間乾燥し、続いて上記調製した酸素遮断層塗工液1を乾燥時 1.5 g/m^2 になるようワイヤーバーで塗布し、75°で1.5分間乾燥し、感光性平版印刷版材料5を得た。

【0140】

画像形成層塗工液5

| | | |
|---|---------|----|
| トリプロモアセチル化合物：B R 2 2 | 1 . 5 部 | |
| 2 , 2 - ビス (2 - クロロフェニル) - 4 , 5 , 4 , 5 - テトラフェニルビスイ | | 50 |

| | | |
|---|--------------------|----|
| ミダゾール | 1 2 . 0 部 | |
| 増感色素 : Dye 06 | 4 . 0 部 | |
| バインダー 1 溶液 | 30 . 0 部 (固形分換算) | |
| 多官能オリゴマー : M - 8 | 40 . 0 部 | |
| テトラエチレングリコールジメタクリレート | 10 . 0 部 | |
| 2 - メルカプトベンゾチアゾール | 1 . 5 部 | |
| フタロシアニン顔料 (M H I 454 : 御国色素社製) の 30 % 分散液 | 10 . 0 部 | |
| ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート (サノール LS 770 : 三共ライフケック社製) | 0 . 2 部 | |
| 2 , 4 , 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール | 1 . 5 部 | 10 |
| 弗素系界面活性剤 (F - 178K : 大日本インキ社製) | 0 . 5 部 | |
| メチルエチルケトン | 80 部 | |
| シクロヘキサン | 820 部 | |

〔 感光性平版印刷版材料 6 の作製 〕

(支持体の作製)

感光性平版印刷版材料 1 の作製に用いた支持体 1 の作製において、親水化処理を 1 % ポリビニルホスホン酸に変えて、A ケイ酸ソーダ 1 . 5 % 水溶液で 75 度で親水化処理を行った以外は同様にして、支持体 2 を作製した。

【 0141 】

(感光性平版印刷版材料の作製)

上記作製した支持体 2 上に、下記組成の画像形成層塗工液 6 を乾燥時 2 . 0 g / m² になるようワイヤーバーで塗布し、95 度で 1 . 5 分間乾燥し、続いて上記調製した酸素遮断層塗工液 1 を乾燥時 1 . 5 g / m² になるようワイヤーバーで塗布し、75 度で 1 . 5 分間乾燥し、感光性平版印刷版材料 6 を得た。

【 0142 】

画像形成層塗工液 6

| | | |
|---|--------------------|----|
| ジアゾ樹脂 - 1 (4 - ジアゾニウム - 3 - メトキシジフェニルアミンヘキサフルオロ ホスフェートとホルムアルデヒドの重縮合体) | 7 . 0 部 | |
| トリプロモアセチル化合物 : BR 22 | 1 . 5 部 | |
| 増感色素 : Dye 06 | 2 . 0 部 | 30 |
| バインダー 1 溶液 | 45 . 0 部 (固形分換算) | |
| 多官能オリゴマー : M - 8 | 30 . 0 部 | |
| テトラエチレングリコールジメタクリレート | 5 . 0 部 | |
| 2 - メルカプトベンゾチアゾール | 1 . 5 部 | |
| フタロシアニン顔料 (M H I 454 : 御国色素社製) の 30 % 分散液 | 10 . 0 部 | |
| ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート (サノール LS 770 : 三共ライフケック社製) | 0 . 2 部 | |
| 2 , 4 , 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール | 1 . 5 部 | |
| 弗素系界面活性剤 (F - 178K : 大日本インキ社製) | 0 . 5 部 | |
| メチルエチルケトン | 80 部 | |
| シクロヘキサン | 820 部 | |

〔 感光性平版印刷版材料 7 の作製 〕

上記感光性平版印刷版材料 6 の作製において、酸素遮断層塗工液 1 を除いた以外は同様にして、感光性平版印刷版材料 7 を作製した。

【 0143 】

(感光性平版印刷版材料 8 の作製)

上記感光性平版印刷版材料 7 の作製において、画像形成層からトリプロモアセチル化合物 : BR 22 を除いた以外は同様にして、比較の感光性平版印刷版材料 8 を作製した。

【 0144 】

《 感光性平版印刷版材料の評価 》

上記作製した各感光性平版印刷版材料について、下記の各評価を行った。

【0145】

(感度の測定)

上記作製した各感光性平版印刷版材料に対して、DMD露光装置(UV-Setter 710S/HS、basis Print社製、東洋インキ製造(株)販売)を用いて、350~450nmの紫外線を使用して画像露光した。露光パターンは、100%画像部と、175LPIの50%スクエアードットを使用した。次いで、下記組成の現像液を充填した現像部、版面に付着した現像液を取り除く水洗部、画線部保護のためのガム液(GW-3:三菱化学社製を2倍希釈したもの)処理部を備えたCTP自動現像機(Rapto Thermal: Glanz & Jensen社製)で現像処理を行い、平版印刷版を得た。平版印刷版の版面に記録された100%画像部において、膜減りが観察されない最低量の露光エネルギー量を記録エネルギーとし、これを感度の指標とした。記録エネルギーが小さい程高感度であることを表す。

【0146】

現像液組成：下記添加剤を含有する水溶液

| | |
|------------------------|---------------|
| Aケイ酸カリ | 8.0 質量% |
| ニューコールB-13SN：日本乳化剤(株)製 | 3.0 質量% |
| 苛性カリ | pHが12.3となる添加量 |

(耐刷性の評価)

175線の画像を200μJ/cm²で露光した後、現像して作製した平版印刷版を、印刷機(三菱重工業(株)製DAIYAF-1)で、コート紙、印刷インキ(大日本インキ化学工業社製の、大豆油インキ「ナチュラリス100」)及び湿し水(東京インク(株)製H液SG-51濃度1.5%)を用いて印刷を行い、ハイライト部の点細りの発生する印刷枚数を測定し、これを耐刷性の指標とした。

【0147】

(耐薬品性の評価)

175線の画像を200μJ/cm²で露光した後、現像して作製した平版印刷版を、印刷機(ハイデルベルグ社製GTO)で、上質紙、印刷インキ(大日本インキ化学工業社製の、大豆油インキ「ナチュラリス100」)及び湿し水(東京インク(株)製H液SG-51濃度1.5%)を用いて印刷を行い、印刷500枚毎に、ウルトラプレートクリーナー(大日精化社販売)を含ませたスポンジで版面を拭き、三分間放置した後、印刷を再開する工程を繰り返した。ハイライト部の点細りの発生するウルトラプレートクリーナー処理回数を求め、これを耐薬品性の指標とした。

【0148】

以上により得られた結果を、表1に示す。

【0149】

【表1】

| 感光性平版印刷版材料 | 感度(μJ/cm ²) | 耐刷性(枚) | 耐薬品性(回) | 備考 |
|------------|-------------------------|--------|---------|-----|
| 1 | 70 | 40万 | 55 | 本発明 |
| 2 | 80 | 35万 | 50 | 本発明 |
| 3 | 140 | 30万 | 50 | 本発明 |
| 4 | 70 | 35万 | 50 | 本発明 |
| 5 | 80 | 40万 | 45 | 本発明 |
| 6 | 40 | 40万 | 50 | 本発明 |
| 7 | 180 | 35万 | 50 | 本発明 |
| 8 | 200 | 7万 | 5 | 比較例 |

10

20

30

40

50

【0150】

表1に記載の結果より明らかなように、本発明の構成からなる感光性平版印刷版材料を用いて作製した平版印刷版は、比較例に対し、高い感度を有し、耐刷性、耐薬品性に優れていることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0151】

【図1】DMDを用いた露光装置の基本構成を示す模式図である。

【符号の説明】

【0152】

1 光源系素子

10

1 1 ランプ

1 2 集光器

1 3 レンズ

1 4 鏡

2 反射系素子(DMD)

20

2 a ~ 2 g 微小な鏡

3 結像系素子

3 1、3 2 レンズ

4 平版印刷版材料

4 1 画像形成層

4 1 a 露光部

4 1 b 未露光部

4 2 親水性支持体

5 ドラム

【図1】

