



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103109235 A

(43) 申请公布日 2013.05.15

---

(21) 申请号 201180045527.0 (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2011.08.19 *G03F 7/004* (2006.01)  
(30) 优先权数据 *G03F 7/00* (2006.01)  
2010-211946 2010.09.22 JP *G03F 7/029* (2006.01)  
(85) PCT申请进入国家阶段日  
2013.03.21  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/JP2011/069238 2011.08.19  
(87) PCT申请的公布数据  
W02012/039233 JA 2012.03.29  
(71) 申请人 伊斯曼柯达公司  
地址 美国纽约州  
(72) 发明人 林浩司  
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公  
司 72001  
代理人 卢曼 李炳爱

权利要求书2页 说明书31页

---

(54) 发明名称  
平版印刷版原版

(57) 摘要

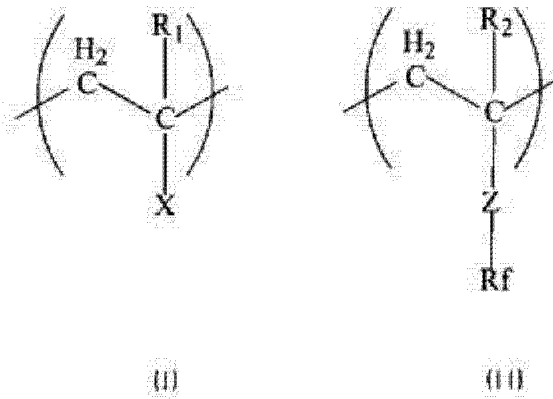
本发明的目的是提供一种能在不使用特定的聚合引发剂、红外线吸收剂等的情况下防止敷霜的平版印刷版原版。该平版印刷版原版包括支承体和图像形成层,该图像形成层含有包含自由基聚合性成分、红外线吸收剂和自由基聚合引发剂的放射线感光性组合物,其中,所述放射线感光性组合物包含实质上不具有亲水性部分的氟化共聚物。

1. 一种平版印刷版原版,该平版印刷版原版包括支承体和图像形成层,该图像形成层含有包含自由基聚合性成分、红外线吸收剂和自由基聚合引发剂的放射线感光性组合物,其中,

所述放射线感光性组合物包含实质上不具有亲水性部分的氟化共聚物。

2. 权利要求 1 所述的平版印刷版原版,其中,所述实质上不具有亲水性部分的氟化共聚物 (A) 包含下式 (I) 和 (II) 表示的至少两种单体单元;

式 (A) :



上式中,

R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 为氢或甲基,

R<sub>f</sub> 表示被氟原子取代了的脂肪族基团,

Z 表示二价的有机基团,

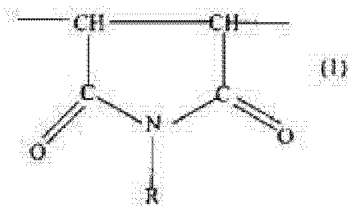
X 表示实质上不含阳离子性基团、阴离子性基团、酸性基团、聚氧乙烯基的任意的有机基团。

3. 权利要求 2 所述的平版印刷版原版,其中,所述氟化共聚物包含 10 ~ 97 摩尔%的式 (I) 的单体单元、3 ~ 90 摩尔%的式 (II) 的单体单元。

4. 权利要求 2 或 3 所述的平版印刷版原版,其中,式 (A) 的 R<sub>f</sub> 是末端碳的氢原子的至少 2 个被氟原子取代了的碳数 1 ~ 20 的脂肪族基团。

5. 权利要求 2 ~ 4 中任一项所述的平版印刷版原版,其中,式 (A) 的 X 表示 CO A Y 基,A 表示氧原子或 NR<sup>4</sup>, 这里, R<sup>4</sup> 表示氢原子或碳数 1 ~ 10 的 1 价烃基, Y 选自可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基、以及具有不饱和基团的 1 价有机基团。

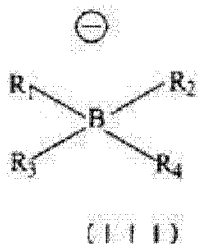
6. 权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的平版印刷版原版,其中,所述不具有亲水性部分的氟化共聚物还含有具有下式 (1) 表示的马来酰亚胺骨架的单体单元;



式中, R 表示氢原子或烷基、烯基、芳基等烃基。

7. 权利要求 1~6 中任一项所述的平版印刷版原版, 其中, 所述自由基聚合引发剂选自硫鎓盐、碘鎓盐、重氮盐、以及具有卤代甲基部分的三嗪化合物。

8. 权利要求 1~7 中任一项所述的平版印刷版原版, 其中, 所述放射线感光性组合物含有至少一种包含式 (III) 表示的硼阴离子的硼盐化合物;



上式中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  分别独立地为烷基、芳基、烯基、炔基、环烷基或杂环式基团, 或者  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  中的 2 个或 3 个以上一起键合形成具有该硼原子的杂环式环。

9. 权利要求 1~8 中任一项所述的平版印刷版原版, 其中, 所述放射线感光性组合物还包含粘合剂树脂。

10. 权利要求 1~9 中任一项所述的平版印刷版前体, 其中, 所述图像形成层能用碱水溶液来显影。

11. 权利要求 1~9 中任一项所述的平版印刷版前体, 其中, 所述图像形成层能用润版液和 / 或印刷油墨来显影。

## 平版印刷版原版

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有负型的放射线感光性组合物的平版印刷版原版,特别涉及具有良好的贮藏寿命的负型平版印刷版原版。

### 背景技术

[0002] 负型放射线感光性组合物尤其被应用于平版印刷版原版,这种组合物通常包含放射线感光性成分、自由基聚合性成分、引发剂体系。平版印刷版原版领域内的最近的开发内容主要针对放射线感光性组合物,该放射线感光性组合物能通过激光器或激光二极管进行图像形成,更具体而言,能进行在机(机上)图像形成和/或在机显影。因为激光器能通过计算机直接控制,所以激光曝光不需要形成有图像的“掩模”之类的卤化银膜。能以商业方式获得的图像编排机中使用的高性能激光器或激光二极管通常放射出具有至少 700nm 的波长的放射线,因而,放射线感光性组合物必须在电磁频谱的近红外区域或红外区域内感光。然而,其它有用的放射线感光性组合物构成为通过紫外线或可见光进行图像形成。

[0003] 平版印刷版原版有负型和正型两种类型。负型印刷版原版中,放射线感光性组合物中的被曝光的区域固化,而非曝光区域溶解在显影液中而被除去。与之相对,正型印刷版原版中,被曝光的区域对于显影液呈可溶性,溶解而被除去,而非曝光区域残留在支承体上。

[0004] 本领域技术人员已经知道含有反应性聚合物粘合剂的各种负型放射线感光性组合物和平版印刷版原版。这些放射线感光性组合物通常包含放射线感光性成分、自由基聚合性成分、引发剂体系,为了提高显影性、感光性等,还包含各种追加的成分。

[0005] 该技术领域的各种放射线感光性组合物包含许多盐作为其成分。例如,作为红外线吸收剂的 IR 染料(IR染料),使用多种多样的离子性化合物,作为聚合引发剂,也使用多种多样的离子性化合物。这种离子性化合物具有在保存过程中移动、聚集并集中存在于放射线感光性组合物的涂膜内,进而结晶化(将这种状态称为“敷霜(ブルーミング)”)的倾向。发生了敷霜的平版印刷版原版如果为了进行图像形成而曝光,则发生了敷霜的部分的固化不充分而产生固化不均,严重时还可能会不固化,一直以来都成为问题。

[0006] 现有技术文献

专利文献

专利文献 1:日本特开 2009-538446 号公报。

### 发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

作为防止平版印刷版原版的敷霜的一种方法,日本特开 2009-538446 号公报中提出了使用不会在放射线感光性组合物的涂膜内引起敷霜的具有特定结构的硼酸碘鎓引发剂组合物的技术方案。但是,最好能在不使用特定的聚合引发剂、红外线吸收剂等的情况下防止

敷霜。

[0008] 敷霜会缩短平版印刷版原版的保存寿命,使图像形成不稳定。因此,需要有不会引起敷霜、保存寿命延长的平版印刷版原版。

[0009] 用于解决课题的手段

本发明人发现,敷霜在放射线感光性组合物的涂膜中的水分的作用下加速。平版印刷版原版在制备后被干燥、打包。平版印刷版原版如果长期保存,则包装内的水分从涂膜表面浸透进去。此外,如果在开封后放置,则周围空气中所含的水分从涂膜表面浸透进去。水分子具有极性,认为该极性会促进离子性化合物的集中存在。

[0010] 本发明人发现,如果在放射线感光性组合物中添加不具有亲水性部分的氟化聚合物,则离子性化合物的移动和集中存在被抑制,从而完成了本发明。本发明提供一种平版印刷版原版,该平版印刷版原版包括支承体和图像形成层,该图像形成层含有包含自由基聚合性成分、红外线吸收剂和自由基聚合引发剂的放射线感光性组合物,其中,所述放射线感光性组合物包含不具有亲水性部分的氟化聚合物。

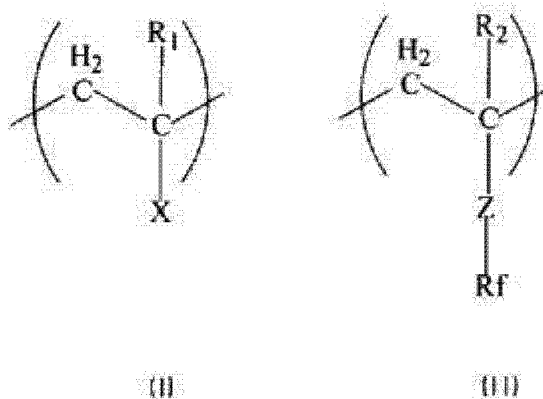
### 具体实施方式

[0011] 本发明的平版印刷版原版使用实质上不具有亲水性部分的氟化聚合物作为放射线感光性组合物的添加剂。这里,“实质上不具有亲水性部分”是指该氟化聚合物实质上不具有亲水性,因而不体现出作为表面活性剂的功能。表面活性剂在其结构中具有亲水性基团和疏水性基团,认为亲水性基团容易与水分子结合,如果存在亲水性基团,则水分子容易被摄入至涂膜内,会加剧敷霜。

[0012] 本说明书中所用的“亲水性部分”是指化合物的结构与水发生强烈相互作用的部分,典型的是阳离子性基团、阴离子性基团、酸性基团、聚氧乙烯基等。具体可例举  $\text{COOH}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{NHCONH}_2$ 、 $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)$ 、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $\text{COOM}$ 、 $\text{NR}_3\text{X}$ (这里,  $\text{M}$  为碱金属或  $\text{NH}_4$ ,  $\text{R}$  为烷基,  $\text{X}$  为卤素) 等。本发明的平版印刷版原版中可以使用的氟化聚合物实质上不含这种亲水性部分。

[0013] 本发明的平版印刷版原版中可以使用的氟化聚合物的一个例子是下式 (A) 表示的氟化共聚物。

[0014] 式 (A) :



(上式中,

$R_1$  和  $R_2$  为氢或甲基,

Rf 表示被氟原子取代了的脂肪族基团,

Z 表示二价的有机基团,

X 表示实质上不含阳离子性基团、阴离子性基团、酸性基团、聚氧乙烯基的任意的有机基团。)

[0015] 上式 (A) 的氟化共聚物优选包含 10 ~ 97 摩尔%的式 (I) 的单体单元、3 ~ 90 摩尔%的式 (II) 的单体单元。

[0016] 式 (A) 的 Rf 基优选碳数为 1 ~ 20、末端的 3 个氢原子中至少有 2 个被氟原子取代了的氟代脂肪族基团。

[0017] Rf 基通常是饱和且一般为 1 价或 2 价的脂肪族基团。该脂肪族基团具有直链、支链、环式或它们的组合 (例如烷基环脂肪族基团) 的结构。氟代脂肪族骨架链可以包含仅键合在碳原子上的链接 (连锁) 的氧和 / 或 3 价的氮杂原子。该杂原子在氟代碳基团之间形成稳定的键, 并且不影响 Rf 基的惰性特性。

[0018] Rf 基具有 1 ~ 20 个、优选 4 ~ 10 个碳原子, 其末端的 3 个氢原子中, 至少有 2 个被氟原子取代。作为这种 Rf 基的末端, 可例举例如  $CF_3CF_2CF_2$ 。作为 Rf 基, 特别优选全氟烷基。全氟烷基是指  $C_nF_{2n+1}$  (n 为 3 以上的整数) 这样的、实质上被完全或充分氟化的烷基。

[0019] Rf 基的碳数为 1 ~ 20 的氟化聚合物的防止离子性化合物集中存在的效果好, 特别是 Rf 基的碳数为 4 ~ 10 的氟化聚合物的防止离子性化合物集中存在的效果更好。另一方面, Rf 基的碳原子数为 21 以上时, 所得的共聚物在溶剂中的溶解性降低, 用于平版印刷版原版时的溶剂产生制约。

[0020] 式 (A) 的 Z 表示二价的有机基团, 例如为  $-CO-O-$  基、 $-CO-NH-$  基、 $-CO-O-Q-$  基、 $-CO-NH-Q-$  基等。这里, Q 基是指亚甲基、亚乙基、 $-CH_2-CH_2-CO-O-$  基、 $-CH_2-CH_2-O-CO-$  基。

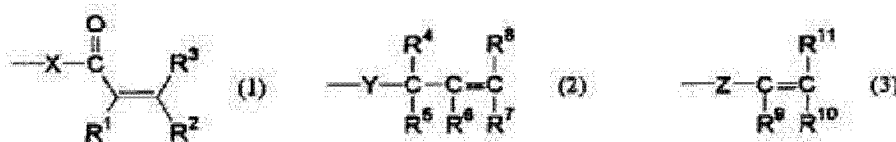
[0021] 式 (A) 的 X 为不含阳离子性基团、阴离子性基团、酸性基团、聚氧乙烯基的任意有机基团。作为 X 所不含的阳离子性基团、阴离子性基团、酸性基团、聚氧乙烯基的例子, 例如作为阳离子性基团, 有三烷基铵基、铵基, 作为阴离子性基团, 有羧酸盐基、磺酸盐基、膦酸盐基等, 作为酸性基团, 有羧基、磺酸基、膦酸基、硫酸酯基、磷酸酯基等, 这些基团都是赋予亲水性的基团, 具有这样的基团的氟化聚合物在本发明中实质上不使用。

[0022] X 优选  $-CO-A-Y$  基。A 表示氧原子或  $NR^4$ , 这里的  $R^4$  表示氢原子或碳数 1 ~ 10 的 1 价烃基。Y 选自可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基、具有不饱和基团的 1 价有机基团。

[0023] 作为本发明的氟化聚合物的含 X 的单体的例子, 可例举丙烯酸烷基酯 (优选该烷基的碳原子数为 1 ~ 20) 等丙烯酸酯类 (具体有例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸叔辛酯、丙烯酸氯乙酯、丙烯酸-2,2-二甲基羟基丙酯、丙烯酸-5-羟基戊酯、三羟甲基丙烷单丙烯酸酯、季戊四醇单丙烯酸酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸甲氧基苄酯、丙烯酸糠基酯、丙烯酸四氢糠基酯等), 丙烯酸芳基酯 (例如丙烯酸苯酯等), 甲基丙烯酸烷基酯 (优选该烷基的碳原子数为 1 ~ 20) 等甲基丙烯酸酯类 (例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙

烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸氯苄酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸-4-羟基丁酯、甲基丙烯酸-5-羟基戊酯、甲基丙烯酸-2,2-二甲基-3-羟基丙酯、三羟甲基丙烷单甲基丙烯酸酯、季戊四醇单甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸糠基酯、甲基丙烯酸四氢糠基酯等), 甲基丙烯酸芳基酯(例如甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸甲苯酯、甲基丙烯酸萘酯等), 苯乙烯、烷基苯乙烯等苯乙烯(例如甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、三甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、二乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、己基苯乙烯、环己基苯乙烯、癸基苯乙烯、苄基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、三氟甲基苯乙烯、乙氧基甲基苯乙烯、乙酰氧基甲基苯乙烯等), 烷氧基苯乙烯(例如甲氧基苯乙烯、4-甲氧基-3-甲基苯乙烯、二甲氧基苯乙烯等), 卤代苯乙烯(例如氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三氯苯乙烯、四氯苯乙烯、五氯苯乙烯、溴苯乙烯、二溴苯乙烯、碘苯乙烯、氟苯乙烯、三氟苯乙烯、2-溴-4-三氟甲基苯乙烯、4-氟-3-三氟甲基苯乙烯等), 丙烯腈、甲基丙烯腈等。

[0024] 此外也可例举具有以下结构的单体。



[0025] (式中, X、Y 分别独立地表示氧原子、硫原子或  $N(R^{12})$ 。Z 表示氧原子、硫原子、 $N(R^{12})$  或亚苯基。 $R^1 \sim R^{12}$  分别独立地表示 1 价的取代基。)

[0026] 上述通式 (1) 中,  $R^1 \sim R^3$  分别独立地表示 1 价的取代基, 例如作为  $R^1$ , 可例举氢原子、1 价有机基团、例如可以具有取代基的烷基等, 其中优选氢原子、甲基、甲基烷氧基、甲酯基。 $R^2$ 、 $R^3$  可以分别独立地例举氢原子、卤素原子、氨基、二烷基氨基、羧基、烷氧羰基、磺基、硝基、氰基、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基、可以具有取代基的烷氧基、可以具有取代基的芳氧基、可以具有取代基的烷基氨基、可以具有取代基的芳基氨基、可以具有取代基的烷基磺酰基、可以具有取代基的芳基磺酰基等, 其中优选氢原子、羧基、烷氧羰基、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基。这里, 作为可以引入的取代基, 可例举甲氧羰基、乙氧羰基、异丙氧羰基、甲基、乙基、苯基等。X 表示氧原子、硫原子或  $N(R^{12})$ , 作为  $R^{12}$ , 可例举可以具有取代基的烷基等。

[0027] 上述通式 (2) 中,  $R^4 \sim R^8$  分别独立地表示 1 价的取代基, 可例举例如氢原子、卤素原子、氨基、二烷基氨基、羧基、烷氧羰基、磺基、硝基、氰基、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基、可以具有取代基的烷氧基、可以具有取代基的芳氧基、可以具有取代基的烷基氨基、可以具有取代基的芳基氨基、可以具有取代基的烷基磺酰基、可以具有取代基的芳基磺酰基等, 其中优选氢原子、羧基、烷氧羰基、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基。作为可以引入的取代基, 可例举通式 (1) 中举出的取代基。Y 表示氧原子、硫原子或  $N(R^{12})$ 。作为  $R^{12}$ , 可例举通式 (1) 中举出的基团。

[0028] 上述通式 (3) 中,  $R^9 \sim R^{11}$  分别独立地表示 1 价的取代基, 可例举例如氢原子、卤素原子、氨基、二烷基氨基、羧基、烷氧羰基、磺基、硝基、氰基、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基、可以具有取代基的烷氧基、可以具有取代基的芳氧基、可以具有取代基的烷基氨基、可以具有取代基的芳基氨基、可以具有取代基的烷基磺酰基、可以具有取代基的芳基磺酰基等, 其中优选氢原子、羧基、烷氧羰基、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基。作为可以引入的取代基, 可例举通式 (1) 中举出的取代基。

芳基磺酰基等,其中优选氢原子、羧基、烷氧羰基、可以具有取代基的烷基、可以具有取代基的芳基。这里,作为取代基,同样可例举通式(1)中例举的取代基。Z表示氧原子、硫原子、N(R<sup>12</sup>)或亚苯基。作为R<sup>12</sup>,可例举通式(1)中举出的基团。

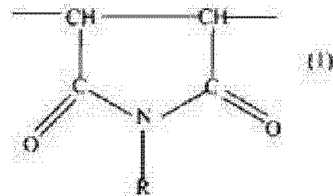
[0029] 其中优选通式(1)表示的甲基丙烯酰氧基。

[0030] 式(I)的单体单元在氟化聚合物中的存在量优选为10~97摩尔%。如果不足10摩尔%,则在涂布溶剂中的溶解性降低,不理想。如果超过97摩尔%,则氟化聚合物的疏水性减弱,结果本案的效果减弱,因此不理想。式(I)的单体单元的量更优选为50%~97%。

[0031] 式(II)的单体单元在氟化聚合物中的存在量优选为3~90摩尔%。如果不足3摩尔%,则氟化聚合物的疏水性减弱,结果本案的效果减弱,因此不理想。如果超过90摩尔%,则在涂布溶剂中的溶解性降低,不理想。式(II)的单体单元的量更优选为3%~50%。

[0032] 本发明的氟化共聚物可以是嵌段共聚物或无规共聚物。

[0033] 本发明的氟化共聚物优选根据需要还含有具有下式(1)表示的马来酰亚胺骨架的单体单元。



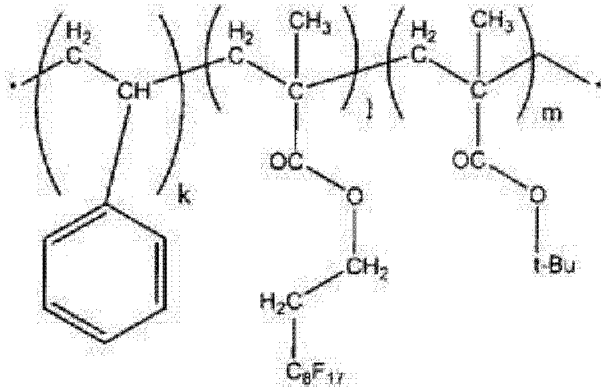
[0034] (式中,R表示氢原子或者选自可以具有取代基的烷基、烯基、芳基的烃基。)

[0035] 这种具有马来酰亚胺骨架的含氟树脂能提高氟化聚合物的疏水性,本案的改良效果更佳。马来酰亚胺骨架优选N-取代马来酰亚胺骨架,更优选N-环状烃基取代马来酰亚胺骨架。

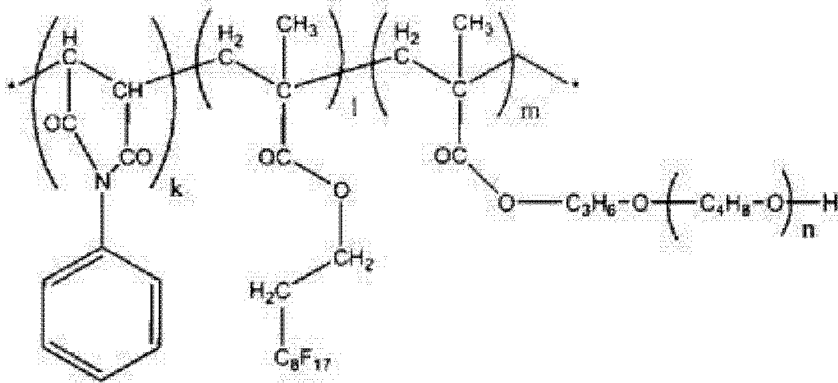
[0036] 作为将马来酰亚胺骨架整合到含氟树脂的结构中的方法,可例举例如使胺化合物加成于含马来酸酐的聚合物的方法(酰亚胺化);使具有Rf基的(甲基)丙烯酸酯、具有羟基的(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸或具有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯、以及具有马来酰亚胺骨架的化合物这三者聚合的方法等。这样的方法记载于例如日本特开昭59 24844号、日本特开昭61 34046号、日本特开昭61 128243号、日本特开昭61 162039号、日本特开昭61 250048号、日本特开昭62 94840号、日本特开昭62 153305号、日本特开昭62 283108号公报等。作为含马来酸酐的聚合物的代表性的例子,可例举苯乙烯-马来酸酐共聚物。

[0037] 作为具有马来酰亚胺骨架的化合物,可例举例如N-苯基马来酰亚胺、N-苯基甲基马来酰亚胺、N-氯苯基马来酰亚胺、N-甲氧基苯基马来酰亚胺、N-甲基苯基马来酰亚胺、N-二甲基苯基马来酰亚胺、N-乙基苯基马来酰亚胺、N-二乙基苯基马来酰亚胺、N-硝基苯基马来酰亚胺、N-苯氧基苯基马来酰亚胺、N-羟基苯基马来酰亚胺、N-羧基苯基马来酰亚胺、N-苯基羰基苯基马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-乙烯基马来酰亚胺、N-烯丙基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-月桂基马来酰亚胺等N-取代马来酰亚胺类;马来酰亚胺之类的非N-取代马来酰亚胺类。上述马

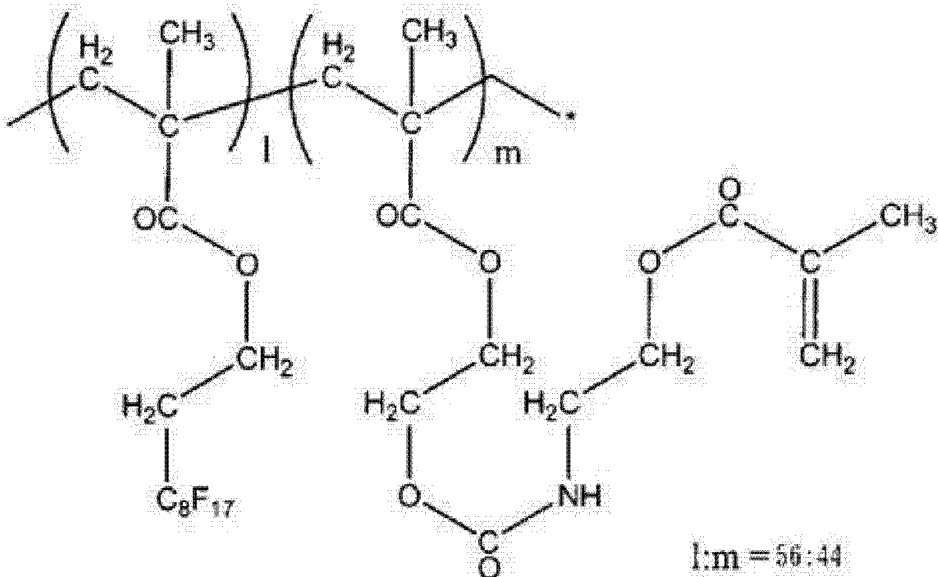




k:l:m = 68:4:28



k:l:m = 83:10:7, n=6



l:m = 56:44

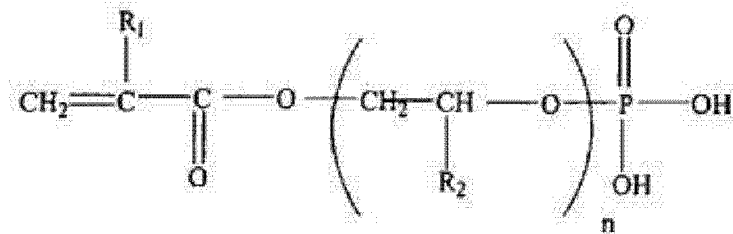
[0039] 这些化合物不具有表面活性作用。这些氟化聚合物既可以单独使用,也可以作为多种的混合物来使用。

[0040] 不具有亲水性部分的氟化聚合物的总量以图像形成层的干燥重量为基准,以至少 0.01 质量%、最大 10 质量%的量存在于图像形成层中。优选以图像形成层的干燥重量为基准以 0.1 ~ 1 质量%的量存在。氟化聚合物的量如果不足 0.01 质量%,则本案的效果减弱,不理想。如果超过 10 质量%,则曝光时的着墨强度(画線強度)减弱,不理想。

[0041] < 自由基聚合性成分 >

本发明的放射线感光性组合物包含具有(甲基)丙烯酰基且被中和的磷酸酯化合物作为聚合性化合物。本发明中使用的包含具有(甲基)丙烯酰基且被中和的磷酸酯化合物的图像形成层在受到活化光线的照射时,在光聚合引发剂的作用下进行加成聚合而固化。经图像曝光的平版印刷版原版通过用合适的显影液等处理,未曝光部被除去,形成负图像。

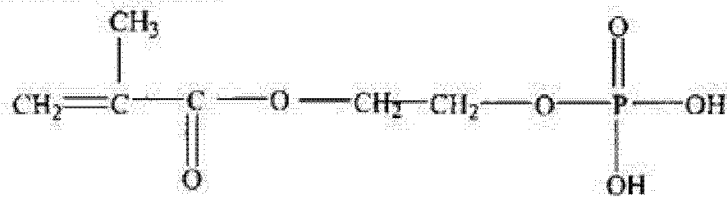
[0042] 本发明中可以使用的具有(甲基)丙烯酰基的磷酸酯化合物是结构式中具有至少一个(甲基)丙烯酰基的磷酸酯,具体而言是具有下式的结构的磷酸(甲基)丙烯酸酯单体。



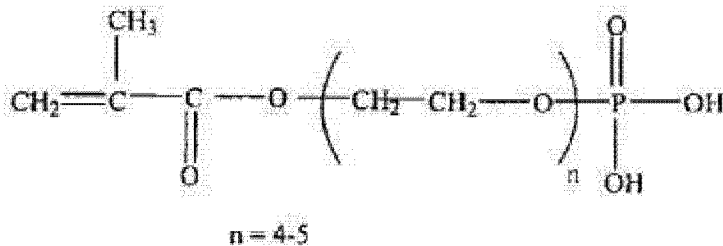
[0043] (式中,  $\text{R}_1$  为氢原子或甲基,  $\text{R}_2$  为氢原子或甲基,  $n$  为 1 ~ 6 的整数。)

[0044] 采用磷酸甲基丙烯酸酯结构时,也优选在分子结构中存在 PEG(聚乙二醇)链、PPG(聚丙二醇)链等聚亚烷基二醇链,这是因为能提高印刷机上的良好的显影性。上述结构式中包含的化合物可列举例如以下化合物。这些化合物均由优尼化工(ユニケミカル)株式会社售卖。

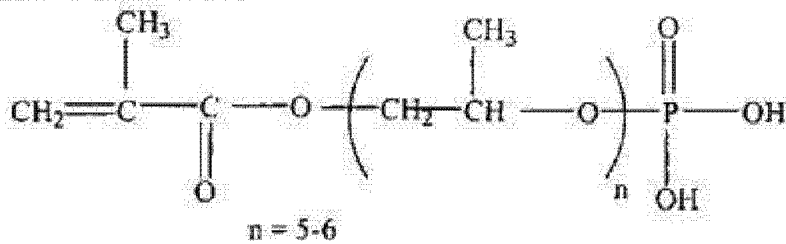
Phosmer M (商品名)



Phosmer PE (商品名)



Phosmer PP (商品名)



[0045] 本发明中,用碱将这些磷酸(甲基)丙烯酸酯单体中和。作为中和的方法,相对于磷酸(甲基)丙烯酸酯单体添加以摩尔换算为1当量~2当量的碱来进行。这里,作为可以用于中和的碱的例子,可例举碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、有机胺等,其中特别优选碱金属氢氧化物和羟烷基胺。碱金属氢氧化物包括例如氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾等。羟烷基胺包括例如甲基羟胺、乙基羟胺和三乙醇胺等。

[0046] 被中和的磷酸(甲基)丙烯酸酯单体的比例相对于构成感光性组合物层的全部固体成分为5~20质量%。如果不足5质量%,则与支承体的粘接性差,而且因经时变化而在非着墨部产生油墨污垢。被中和的比例如果超过20质量%,则图像形成区域的机械强度减弱。

[0047] 本发明的感光性组合物中优选同时也包含磷酸(甲基)丙烯酸酯单体以外的聚合性化合物作为聚合性化合物。例如能以单体、低聚物、聚合物或它们的混合物的形态使用。

[0048] 作为单体或低聚物的例子,可例举不饱和羧酸(例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸)及其酯类、酰胺类,优选使用不饱和羧酸和脂肪族多元醇化合物的酯、不饱和羧酸和脂肪族多元胺化合物的酰胺类。

[0049] 此外也优选使用具有羟基、氨基、巯基等亲核性取代基的不饱和羧酸酯、酰胺类与单官能或多官能异氰酸酯类、环氧类的加成反应产物,与单官能或多官能的羧酸的脱水缩合反应产物等。

[0050] 此外也优选具有异氰酸酯基或环氧基等亲电子性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能的醇类、胺类和硫醇类的加成反应产物,以及具有卤素基团或甲苯磺酰氧基等离去性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能的醇类、胺类和硫醇类的取代反应产物。此外也可以使用替换成不饱和膦酸、苯乙烯等的化合物组来代替上述不饱和羧酸。

[0051] 作为脂肪族多元醇化合物与不饱和羧酸的酯的自由基聚合性化合物的具体例,作为丙烯酸酯,有乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇甲基醚丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、四亚甲基二醇(tetramethylene glycol)二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧基丙基)醚、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、1,4-环己二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、山梨糖醇四丙烯酸酯、山梨糖醇五丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、聚酯丙烯酸酯低聚物等。

[0052] 作为甲基丙烯酸酯,有四亚甲基二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、

聚乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、山梨糖醇三甲基丙烯酸酯、山梨糖醇四甲基丙烯酸酯、双(对(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基)二甲基甲烷、双(对(甲基丙烯酰氧基乙氧基)苯基)二甲基甲烷等。

[0053] 作为衣康酸酯,有乙二醇二衣康酸酯、丙二醇二衣康酸酯、1,3-丁二醇二衣康酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、四亚甲基二醇二衣康酸酯、季戊四醇二衣康酸酯、山梨糖醇四衣康酸酯等。

[0054] 作为巴豆酸酯,有乙二醇二巴豆酸酯、四亚甲基二醇二巴豆酸酯、季戊四醇二巴豆酸酯、山梨糖醇四巴豆酸酯(ソルビトールテトラジクロトネート)等。

[0055] 作为异巴豆酸酯,有乙二醇二异巴豆酸酯、季戊四醇二异巴豆酸酯、山梨糖醇四异巴豆酸酯等。

[0056] 作为马来酸酯,有乙二醇二马来酸酯、三乙二醇二马来酸酯、季戊四醇二马来酸酯、山梨糖醇四马来酸酯等。

[0057] 作为其它酯的例子,也优选使用例如日本特公昭 46-27926、日本特公昭 51-47334、日本特开昭 57-196231 中记载的脂肪族醇系酯类,日本特开昭 59-5240、日本特开昭 59-5241、日本特开平 2-226149 中记载的具有芳香族系骨架的酯,日本特开平 1-165613 中记载的含有氨基的酯等。

[0058] 作为脂肪族多元胺化合物与不饱和羧酸的酰胺的自由基聚合性化合物的具体例,有亚甲基双丙烯酰胺、亚甲基双甲基丙烯酰胺、1,6-六亚甲基双丙烯酰胺、1,6-六亚甲基双甲基丙烯酰胺、二亚乙基三胺三丙烯酰胺、亚二甲苯基双丙烯酰胺、亚二甲苯基双甲基丙烯酰胺等。作为其它优选的酰胺类单体的例子,可例举日本特公昭 54-21726 中记载的具有亚环己基结构的单体。

[0059] 此外也优选采用异氰酸酯和羟基的加成反应制成的聚氨酯系加成聚合性化合物,作为其具体例,可例举例如日本特公昭 48-41708 号公报中记载的、使以  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}^2)\text{OH}$  (这里,  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  分别独立地表示 H 或  $\text{CH}_3$ ) 表示的含羟基的乙烯基单体加成于 1 分子中具有 2 个以上的异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物而得的、1 分子中含有 2 个以上的聚合性乙烯基的乙烯基聚氨酯化合物等。

[0060] 此外也优选日本特开昭 51-37193 号、日本特公平 2-32293 号、日本特公平 2-16765 号中记载的聚氨酯丙烯酸酯类,日本特公昭 58-49860 号、日本特公昭 56-17654 号、日本特公昭 62-39417、日本特公昭 62-39418 号中记载的具有环氧乙烷系骨架的聚氨酯化合物类。

[0061] 还可以使用日本特开昭 63-277653、日本特开昭 63-260909 号、日本特开平 1-105238 号中记载的分子内具有氨基结构或硫醚(スルフィド)结构的自由基聚合性化合物类。此外也可例举日本特公昭 46-43946 号、日本特公平 1-40337 号、日本特公平 1-40336 号中记载的特定的不饱和化合物、日本特开平 2-25493 号中记载的乙烯基膦酸系化合物等。某些情况下,优选采用日本特开昭 61-22048 号中记载的含有全氟烷基

的结构。还可以使用日本粘接协会志第 20 卷、第 7 号、300 ~ 308 页 (1984 年) 中作为光固化性单体和低聚物介绍的化合物。

[0062] 作为聚合物型的具有至少一个乙烯性 (エチレン性) 不饱和双键的自由基聚合性化合物,除了上述单体或低聚物的聚合物之外,可例举例如日本特开昭 48 64183 号、日本特公昭 49 43191 号、日本特公昭 52 30490 号的各公报中记载的聚酯丙烯酸酯类、环氧树脂与 (甲基) 丙烯酸反应而得的环氧丙烯酸酯类等多官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0063] 本发明的聚合性化合物在该感光性组合物中以足够的量存在,以使得经紫外线 (UV)、可见光和红外线 (IR) 等放射线曝光后,感光性组合物不溶于湿式显影剂或润版液 (湿レ水)/印刷油墨。具体而言,优选在感光性组合物的全部成分的 5 ~ 80 质量%的范围内,更优选在 10 ~ 70 质量%的范围内。

[0064] < 红外线吸收剂 >

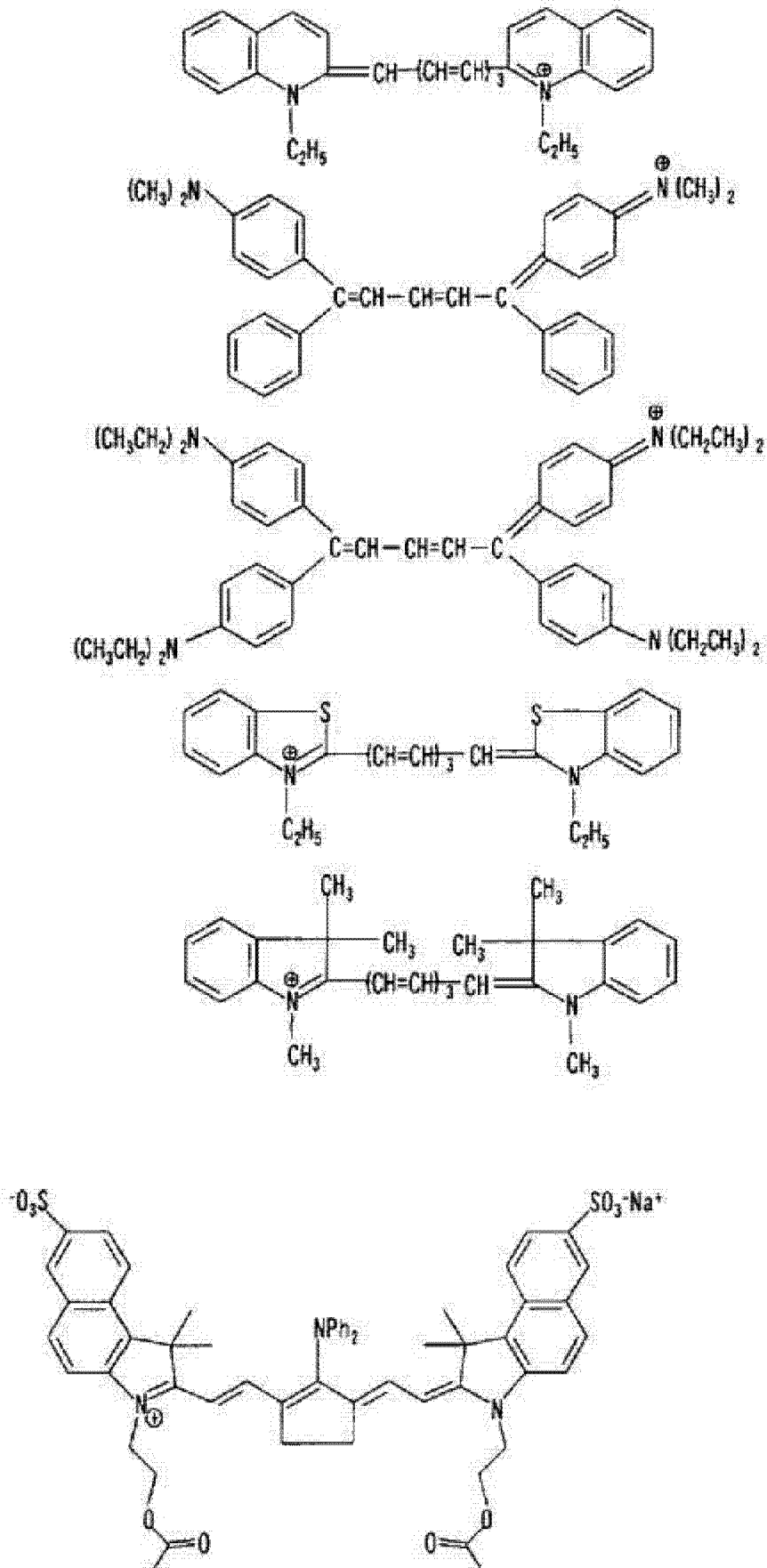
本发明的平版印刷版原版中可以使用的优选的红外线吸收剂是方酸染料 (squarylium dye)、克酮酸酯 (croconate) 染料、三芳胺染料、噻唑鎓染料、吡啶鎓染料、噁唑鎓染料、花青及部花青染料、聚苯胺染料、聚吡咯染料、聚噻吩染料、硫属吡喃并亚芳基 (カルコゲノピリロアリーリデン, chalcogenopyrylo arylidene) 及双 (硫属吡喃并) 聚甲炔 (bis(chalcogenopyrylo) polymethine) 染料、羟基中氮茛染料、吡喃鎓染料、和酞菁颜料。其它有用的种类包括萘鎓 (アズレニウム) 和咕吨染料、以及炭黑、金属碳化物、硼化物、氮化物、碳氮化物和青铜 (bronze) 结构的氧化物。

[0065] 其中,由于能使光聚合引发剂高效地发挥聚合功能,因此作为红外线吸收剂优选下式表示的近红外线吸收性阳离子染料。

[0066]  $D^+A$

(式中, $D^+$ 表示在近红外线区域内具有吸收的阳离子染料, $A$ 表示阴离子。 $A$ 也可以在染料分子内呈分子内盐的结构。)

[0067] 作为在近红外线区域内具有吸收的阳离子染料,可例举在近红外线区域内具有吸收的花青系染料、三芳基甲烷系染料、铵系染料、二亚铵系染料等。作为在近红外线区域内具有吸收的阳离子染料的具体例,可例举以下所示的阳离子染料。



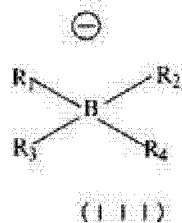
[0068] 作为阴离子,可例举卤素阴离子、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、以及上述季硼阴离子、上式(1)表示的硼阴离子等。作为硼阴离子,优选三苯基正丁基硼阴离子、三萘基正丁基硼阴离子。

[0069] 使用染料作为红外线吸收剂时,染料的含量相对于感光性组合物的全部固体成分优选在 0.5 ~ 15 质量% 的范围内,特别优选在 1 ~ 10 质量% 的范围内。染料的含量不足 0.5 质量% 时,红外线的吸收不充分,染料的含量如果超过 15 质量%,则有红外线的吸收实质上达到饱和、添加的效果不能提高的倾向,因此不理想。

[0070] < 自由基聚合引发剂 >

本发明的感光性组合物优选包含上述聚合性化合物和用于产生引发自由基的光聚合引发剂。作为光聚合引发剂,只要能引发上述聚合性化合物的聚合,则可以任意使用。对于对应于约 300 ~ 1400nm 的光谱范围的紫外线、可见光和 / 或红外线的电磁辐射,可以使用活性的光引发剂。这种光引发剂体系中包含:例如美国专利第 4997745 号说明书中记载的、单独存在或与光敏化剂共同存在的三氯甲基三嗪;美国专利第 5546258 号说明书中记载的、二芳基碘鎓盐和光敏化剂;例如美国专利第 5599650 号说明书中记载的、与三氯甲基三嗪共同存在的、用于可见光活化的光谱敏化剂;美国专利第 5942372 号说明书中记载的、与苯胺 N,N-2 乙酸等聚羧酸共引发剂以及二芳基碘鎓盐、二茂钛、卤代烷基三嗪、六芳基联咪唑(ヘキサアリーールビスイミジゾール)、硼酸盐、含有被烷氧基或酰氧基取代的杂环式氮原子的光氧化剂等二次共引发剂共同存在的、用于紫外线和可见光活化的 3-酮香豆素(3-ケトクマリン);美国专利第 5368990 号说明书中记载的、花青染料、二芳基碘鎓盐、以及具有经由亚甲基键合在与芳香环直接键合的 N、O 或 S 基团上的羧酸基的共引发剂;美国专利第 5496903 号说明书中记载的、与三氯甲基三嗪和有机硼盐共同存在的、用于红外线活化的花青染料;美国专利第 6309792 号说明书中记载的、红外线吸收剂、三氯甲基三嗪以及包含吡嗪鎓化合物的能生成引发自由基的化合物、具有经由亚甲基键合在与芳香环直接键合的 N、O 或 S 基团上的羧酸基的聚羧酸共引发剂。

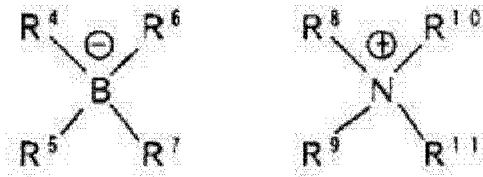
[0071] 本发明中,作为光聚合引发剂,使用包含下式(III)表示的硼阴离子的硼盐化合物。



[0072] (上式中, $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  分别独立地为烷基、芳基、烯基、炔基、环烷基或杂环式基团,或者  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  中的 2 个或 3 个以上一起键合形成具有该硼原子的杂环式环。)

[0073] 硼盐化合物或鎓盐化合物可以优选与被中和的磷酸(甲基)丙烯酸酯单体组合使用。这些离子系引发剂如果和现有的磷酸(甲基)丙烯酸酯一起使用,则存在其离子形态随着时间的推移逐渐被磷酸破坏、使平版印刷版原版不稳定、保存寿命缩短的问题。如果使用本发明的被中和的磷酸(甲基)丙烯酸酯单体,则该问题得以解决。这些光聚合引发剂既可以单独使用,也可以两种以上分别组合使用。

[0074] 硼盐化合物通过与红外线吸收剂并用而体现出作为聚合引发剂的功能。作为硼盐化合物,优选下式表示的季硼阴离子的铵盐。



[0075] (式中,  $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  和  $R^7$  分别独立地表示烷基、芳基、烷芳基、烯丙基、芳烷基、烯基、炔基、脂环式基团、或者饱和或不饱和杂环式基团,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  和  $R^4$  中的至少一个是碳数 1 ~ 8 个的烷基。  $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  和  $R^{11}$  分别独立地表示氢原子、烷基、芳基、烯丙基、烷芳基、芳烷基、烯基、炔基、脂环式基团、或者饱和或不饱和杂环式基团。 )。

[0076] 其中,由于能高效地发挥聚合功能,因此优选使用四正丁基铵三苯基硼、四正丁基铵三萘基硼、四正丁基铵三(对叔丁基苯基)硼、四甲基铵正丁基三苯基硼、四甲基铵正丁基三萘基硼、四甲基铵正辛基三苯基硼、四甲基铵正辛基三萘基硼、四乙基铵正丁基三苯基硼、四乙基铵正丁基三萘基硼、三甲基氢铵正丁基三苯基硼、三乙基氢铵正丁基三苯基硼、四氢铵正丁基三苯基硼、四甲基铵四正丁基硼、四乙基铵四正丁基硼等。

[0077] 上述硼盐化合物通过与红外线吸收剂并用,可以在红外线的照射下产生自由基,体现出作为聚合引发剂的功能。

[0078] 硼盐化合物的含量相对于图像形成层的固体成分优选在 0.1 ~ 15 质量%的范围内,特别优选在 0.5 ~ 7 质量%的范围内。硼盐化合物的含量不足 0.1 质量%时,聚合反应不充分,固化不足,所得负型平版印刷版的图像部减弱,硼盐化合物的含量如果超过 15 质量%,则聚合反应无法高效地进行。此外也可以根据需要并用两种以上的 (B) 硼盐化合物。

[0079] 镨盐化合物是由分子中具有 1 个以上的镨离子原子的阳离子和阴离子形成的盐。作为镨盐中的镨离子原子,可例举硫镨中的  $S^+$ 、碘镨中的  $I^+$ 、铵中的  $N^+$ 、磷中的  $P^+$  原子、重氮的  $N_2^+$  等。其中,作为优选的镨离子原子,可例举  $S^+$ 、 $I^+$ 、 $N_2^+$ 。作为镨盐化合物的结构,可例举三苯基硫镨、二苯基碘镨、二苯基重氮、以及在这些化合物的苯环上引入烷基、芳基等的衍生物、以及在该化合物的苯环上引入烷基、芳基等的衍生物。

[0080] 作为镨盐化合物的阴离子,可例举卤素阴离子、 $ClO_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_6H_5SO_3^-$ 、 $CH_3C_6H_4SO_3^-$ 、 $HOC_6H_4SO_3^-$ 、 $ClC_6H_4SO_3^-$ 、硼阴离子等。

[0081] 作为镨盐化合物,从灵敏度、保存稳定性的角度考虑,优选分子中具有  $S^+$  的镨盐和分子中具有  $I^+$  的镨盐的组合。作为镨盐,从灵敏度、保存稳定性的角度考虑,也优选 1 分子中具有 2 个以上的镨离子原子的多价镨盐。这里,阳离子中的 2 个以上的镨离子原子通过共价键连结。多价镨盐中,也优选 1 分子中具有两种以上的镨离子原子的镨盐,更优选 1 分子中具有  $S^+$  和  $I^+$  的镨盐。

[0082] 镨盐化合物的含量相对于图像形成层的固体成分优选在 0.1 ~ 15 质量%的范围内,特别优选在 0.5 ~ 7 质量%的范围内。镨盐化合物的含量不足 0.1 质量%时,聚合反应不充分,所得负型平版印刷版原版的灵敏度、耐刷性可能会不足,镨盐化合物的含量如果超过 15 质量%,则所得负型平版印刷版原版的显影性差。此外也可以根据需要并用两种以上

的镧盐化合物。此外也可以将多价镧盐化合物和一价的镧盐化合物并用。

[0083] 光聚合引发剂中也可以添加巯基 3-三唑等巯基化合物、胺化合物等任意的促进剂。

[0084] 优选的光引发剂体系中包含紫外线、可见光或红外线吸收剂,能生成引发自由基的电子受体,能供给电子和/或氢原子且/或能形成引发自由基的共引发剂。放射线吸收剂的量是使得感光性组合在放射线曝光后变得不溶于湿式显影剂或润版液/印刷油墨所需要的量。放射线吸收剂的浓度优选在能获得约为  $0.05 \sim 3$  摩尔  $l^{-1}cm^{-1}$ 、优选约为  $0.1 \sim 1.5$  摩尔  $l^{-1}cm^{-1}$ 、更优选  $0.3 \sim 1.0$  摩尔  $l^{-1}cm^{-1}$  的范围内的摩尔吸收率的范围内。

[0085] < 支承体 >

本发明的平版印刷版原版的支承体只要表面呈亲水性,则可以使用任意的支承体,优选尺寸(寸度)稳定的板状物,可例举例如纸、层叠有塑料(例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等)的纸、或者例如铝(也包括铝合金)、锌、铜等金属或其合金(例如与硅、铜、锰、镁、铬、锌、铅、铋、镍的合金)的板,还可例举例如二乙酸纤维素、三乙酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素、丁酸乙酸纤维素、硝酸纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚乙烯醇缩乙醛等塑料膜,层叠或蒸镀有上述金属或合金的纸或塑料膜等。这些支承体中,因为尺寸明显稳定且价格低廉,所以特别优选铝板。另外也优选日本特公昭 48-18327 号公报中记载的在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上结合有铝片的复合体片材。通常其厚度为  $0.05mm \sim 1mm$  左右。

[0086] 对于具有金属、特别是铝表面的支承体,优选实施下述磨版处理(砂目立て处理)、阳极氧化处理、或者硅酸钠、氟化锆酸钾、聚乙烯基膦酸、磷酸盐等的水溶液中的浸渍处理等表面处理。

[0087] 磨版处理方法有日本特开昭 56-28893 号公报中公开的机械磨版、化学蚀刻、电解磨版等。还可以采用在盐酸或硝酸电解液中以电化学方式进行磨版的电化学磨版方法;用金属丝刮划铝表面的金属丝刷磨版法(wire brush grain)、用研磨球和研磨剂对铝表面进行磨版的球磨版法、用尼龙刷和研磨剂对表面进行磨版的刷磨版法之类的机械磨版方法;上述磨版方法也可以单独或组合使用。其中,制作出能够在本发明中使用的表面粗糙度的方法是在盐酸或硝酸电解液中以化学方式进行磨版的电化学磨版方法,适用的电流密度在  $100 \sim 400C/dm^2$  的范围内。更具体而言,优选在含有  $0.1 \sim 50\%$  的盐酸或硝酸的电解液中,以温度  $20 \sim 100^\circ C$ 、时间 1 秒  $\sim 30$  分钟、电流密度  $100 \sim 400C/dm^2$  的条件进行电解。

[0088] 对于经上述磨版处理的铝支承体,用酸或碱以化学方式进行蚀刻。使用酸作为蚀刻剂时,破坏微细结构要花费时间,在工业上应用本发明时是不利的,但可以通过使用碱作为蚀刻剂来改善。

[0089] 作为优选使用的碱试剂,可例举氢氧化钠、碳酸钠、铝酸钠、偏硅酸钠、磷酸钠、氢氧化钾、氢氧化锂等,浓度和温度的优选范围分别为  $1 \sim 50\%$ 、 $20 \sim 100^\circ C$ ,优选使铝的溶解量为  $5 \sim 20g/m^3$  的条件。

[0090] 蚀刻后,为了除去表面残留的污垢(污物(smut))而进行酸洗。作为可以使用的酸,可例举硝酸、硫酸、磷酸、铬酸、氢氟酸、氟硼酸(ホウフツ化水素酸)等。特别是作为电化学表面粗糙化处理后的污垢除去处理方法,可以优选例举日本特开昭 53-12739 号公报中记载的与  $50 \sim 90^\circ C$  的温度的  $15 \sim 65$  质量%的硫酸接触的方法、以及日本特公昭

48 28123 号公报中记载的碱蚀刻的方法。本发明中优选的铝支承体的表面粗糙度 (Ra) 为  $0.3 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 。

[0091] 对于经上述处理的铝支承体进一步实施阳极氧化处理。阳极氧化处理可以通过以往在本技术领域内进行的方法来进行。具体而言,如果在硫酸、磷酸、铬酸、草酸、氨基磺酸、苯磺酸等或它们中的两种以上的组合的水溶液或非水溶液中向铝通入直流或交流电,则能在铝支承体表面形成阳极氧化皮膜。阳极氧化处理的条件根据使用的电解液而发生各种变化,因此无法一概而论,通常合适的是电解液的浓度  $1 \sim 80\%$ 、液温  $5 \sim 70^\circ\text{C}$ 、电流密度  $0.5 \sim 60 \text{安}/\text{dm}^2$ 、电压  $1 \sim 100\text{V}$ 、电解时间  $10 \sim 100$  秒的范围内。

[0092] 这些阳极氧化处理中,特别优选英国专利第 1412768 号说明书中记载的在硫酸中以高电流密度进行阳极氧化的方法、以及美国专利第 3511661 号说明书中记载的以磷酸作为电解液进行阳极氧化的方法。

[0093] 本发明中,阳极氧化皮膜优选为  $1 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ ,如果不足  $1\text{g}/\text{m}^2$ ,则版容易受到损伤,如果超过  $10\text{g}/\text{m}^2$ ,则制造需要庞大的电力,在经济上不利。优选为  $1.5 \sim 7\text{g}/\text{m}^2$ ,更优选为  $2 \sim 5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0094] 本发明中,支承体在磨版处理和阳极氧化后可以实施封闭处理。该封闭处理通过支承体在热水和含有无机盐或有机盐的热水溶液中的浸渍及水蒸气浴等来进行。对于本发明中使用的支承体,也可以实施采用碱金属硅酸盐的硅酸盐处理、采用氟化锆酸钾的处理、采用聚胺磺酸、聚乙烯磺酸、聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸等的水溶液的处理等表面处理。

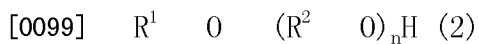
[0095] 本发明中,在支承体(为铝板时优选如上所述适当地实施了表面处理的铝板)上涂布由上述感光性组合物形成的图像形成层,根据需要进一步涂布保护层,从而形成平版印刷版原版。本发明的感光性组合物与支承体的密合性非常好,因此无需在图像形成层和支承体之间设置有机或无机的底涂层,但根据需要也可以设置。此外,虽然不是必需的,但可以实施日本特开平 7 159983 号中公开的、与能在自由基的作用下进行加成反应的官能团共价结合的溶胶-凝胶处理。

[0096] 平版印刷版原版在利用半导体激光器的第二高频波 (SHG LD、 $350 \sim 600\text{nm}$ )、YAG SHG 激光器、InGaN 系短波半导体激光器等直接曝光后就能进行显影处理,但为了在明室内进行操作,优选使用在近红外线~红外线区域内具有最大强度的高功率激光器。作为这种在近红外线~红外线区域内具有最大强度的激光器,使用在  $760 \sim 1200\text{nm}$  的波长区域内具有最大强度的各种激光器。在图像曝光后到显影为止的时间段内,为了提高光聚合性图像形成层的固化率,也可以设置  $50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  的温度下 1 秒~5 分钟的时间的加热工序。

[0097] 作为显影处理中使用的显影液,可以使用现有已知的碱水溶液。可列举例如硅酸钠、硅酸钾、磷酸钠(第 3 リン酸ナトリウム)、磷酸钾、磷酸铵、磷酸氢钠(第二リン酸ナトリウム)、磷酸氢钾、磷酸氢铵、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铵、硼酸钠、硼酸钾、硼酸铵、氢氧化钠、氢氧化铵、氢氧化钾和氢氧化锂等无机碱试剂。此外也可以并用一甲胺、二甲胺、三甲胺、一乙胺、二乙胺、三乙胺、一异丙胺、二异丙胺、三异丙胺、正丁胺、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、一异丙醇胺、二异丙醇胺、吡丙啉、乙二胺、吡啉等有机碱试剂。这些碱试剂既可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0098] 还可以在显影液中添加以下记载的表面活性剂。作为显影液的表面活性剂,可以

使用例如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯硬脂基醚等聚氧乙烯烷基醚类，聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等聚氧乙烯烷基烯丙基醚类，聚氧乙烯硬脂酸酯等聚氧乙烯烷基酯类，失水山梨糖醇单月桂酸酯、失水山梨糖醇单硬脂酸酯、失水山梨糖醇二硬脂酸酯、失水山梨糖醇单油酸酯、失水山梨糖醇倍半油酸酯、失水山梨糖醇三油酸酯等失水山梨糖醇烷基酯类，甘油单硬脂酸酯、甘油单油酸酯等甘油单烷基酯类等非离子表面活性剂；十二烷基苯磺酸钠等烷基苯磺酸盐类，丁基萘磺酸钠、戊基萘磺酸钠、己基萘磺酸钠、辛基萘磺酸钠等烷基萘磺酸盐类，月桂基硫酸钠等烷基硫酸盐类，十二烷基磺酸钠等烷基磺酸盐类，二月桂基磺基琥珀酸钠等磺基琥珀酸盐类等阴离子表面活性剂；月桂基甜菜碱、硬脂基甜菜碱等烷基甜菜碱类，氨基酸类等两性表面活性剂；特别优选的是烷基萘磺酸盐类等阴离子表面活性剂，烷基甜菜碱类，式(2)表示的具有聚氧化烯醚基的非离子表面活性剂。



{式(2)中,  $R^1$  表示可以具有取代基的碳数 3 ~ 15 的烷基、可以具有取代基的碳数 6 ~ 15 的芳香族烃基、或可以具有取代基的碳数 4 ~ 15 的芳香族杂环基(作为该取代基,可例举碳数 1 ~ 20 的烷基、Br、Cl、I 等卤素原子、碳数 6 ~ 15 的芳香族烃基、碳数 7 ~ 17 的芳烷基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基、碳数 2 ~ 20 的烷氧羰基、碳数 2 ~ 15 的酰基),  $R^2$  表示可以具有取代基的碳数 1 ~ 10 的亚烷基(作为该取代基,可例举碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 6 ~ 15 的芳香族烃基),  $n$  表示 1 ~ 100 的整数}。式(2)的  $(R^2 - O)_n$  部分只要在上述范围内,则可以是 2 种或 3 种基团。具体可例举乙烯氧基和丙烯氧基、乙烯氧基和异丙氧基、乙烯氧基和丁烯氧基、乙烯氧基和异丁烯基等的组合以无规或嵌段状连结而成的部分。

[0100] 这些表面活性剂可以单独或组合使用。这些表面活性剂在显影液中的含量以有效成分换算优选为 0.1 ~ 20 质量%。

[0101] 本发明中,上述显影液中除了上述成分以外,可以根据需要并用以下记载的成分。可例举例如苯甲酸、邻苯二甲酸、对乙基苯甲酸、对正丙基苯甲酸、对异丙基苯甲酸、对正丁基苯甲酸、对叔丁基苯甲酸、对 2-羟基乙基苯甲酸、癸酸、水杨酸、3-羟基-2-萘甲酸等有机羧酸;异丙醇、苄醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、苯基溶纤剂、丙二醇、双丙酮醇等有机溶剂;除此之外还可例举螯合剂、还原剂、染料、颜料、硬水软化剂、防腐剂、消泡剂等。

[0102] 本发明的平版印刷版原版的使用上述显影液的显影通过下述方法等方法来进行:按照常规方法,在 0 ~ 60°C、优选 15 ~ 40°C 左右的温度下,例如将经曝光处理的平版印刷版原版浸渍在显影液中,用刷子摩擦。还可以使用自动显影机进行显影处理,此时,显影液随着处理量而逐渐疲劳,因此可以使用补充液或新鲜的显影液来恢复处理能力。在图像形成层上设置有保护层时,可以使用上述显影液,同时进行保护层的除去和图像形成层的未曝光部的除去,或者也可以先用水、温水除去保护层,然后用显影液除去未曝光部的图像形成层。这些水或温水中可以含有例如日本特开平 10-10754 号公报中记载的防腐剂、日本特开平 8-278636 号公报中记载的有机溶剂等。

[0103] 经上述显影处理的平版印刷版原版优选如日本特开昭 54-8002 号、日本特开昭 55-115045 号、日本特开昭 59-58431 号等各公报中记载,用含有水洗水(水洗水)、表面活性剂等的冲洗液、含有阿拉伯胶或淀粉衍生物等的减感液(不感脂化液)进行后处理。本发明的平版印刷版原版的后处理中可以将各种这些处理组合使用。

[0104] 此外,考虑到环境问题,也可以使用 pH 在中性区域内的所谓的水来显影。此时,为了提高显影性,也可以在作为显影液的水中添加显影液部分中记载的表面活性剂,为了显影后的版面的减感化,也可以在作为显影液的水中添加上述减感液。

[0105] 通过上述处理而得到的平版印刷版原版可以通过周知的后曝光处理和烤版(burning)等加热处理来提高耐刷性。接着,将通过以上处理而得到的平版印刷版设置于胶版印刷机,用于多张印刷。

[0106] 所得的平版印刷版原版也可以用于在机显影类型。将该所得的平版印刷版原版曝光成图像模样后,也可以用于能直接安装于印刷机印版滚筒而开始印刷的版。

## 实施例

[0107] 通过下述例子对本发明进行更详细的说明,但这些例子不对本发明构成限定。

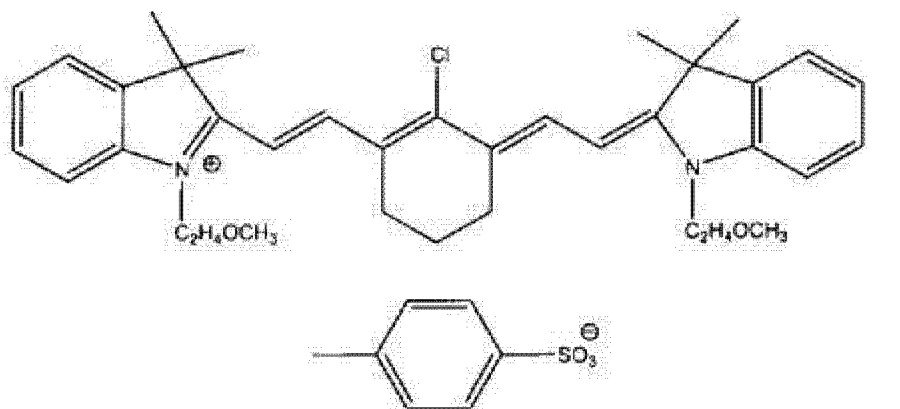
[0108] 下述例中,用缩写表示的化合物如下所述。

[0109] PGME: 丙二醇单甲醚。

[0110] MEK: 甲基乙基酮。

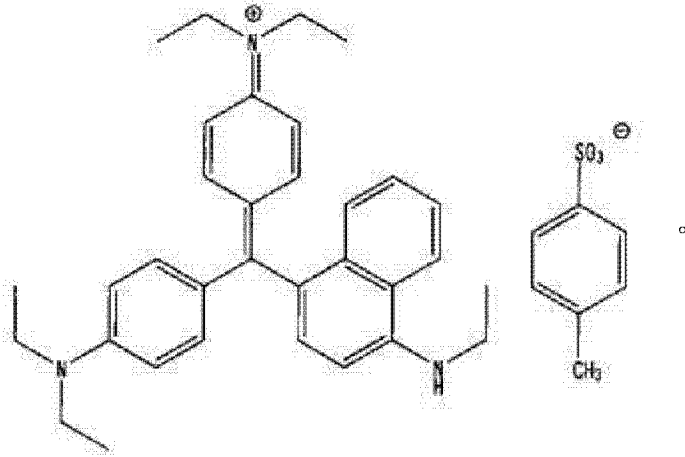
[0111] 聚合物 A(Polymer A): 甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸甲酯的共聚物。

[0112] IR 染料 A: 以下所示的花青系红外线吸收染料

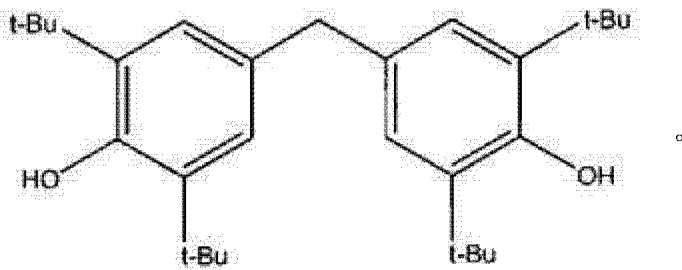


DPHA: 二季戊四醇六丙烯酸酯,能从日本化药株式会社获得。

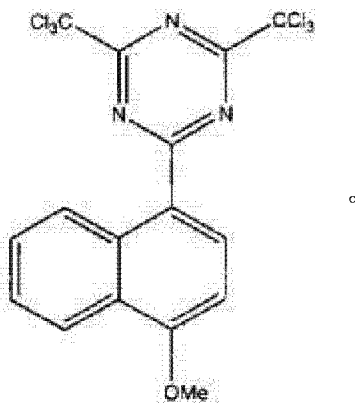
[0113] 染料 B: 以下所示的三苯基甲烷系染料



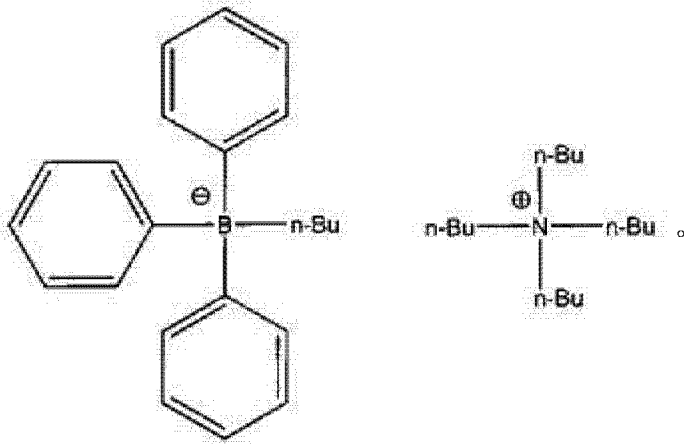
[0114] MDP: 以下所示的受阻酚型的阻聚剂, 能从住友化学株式会社获得



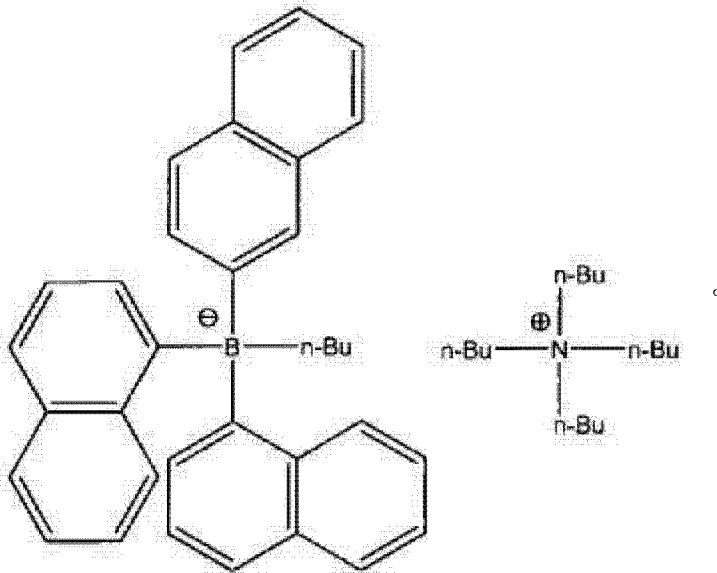
[0115] TAZ 104: 以下所示的三卤代甲基三嗪化合物, 能从绿化学(みどり化学)株式会社获得



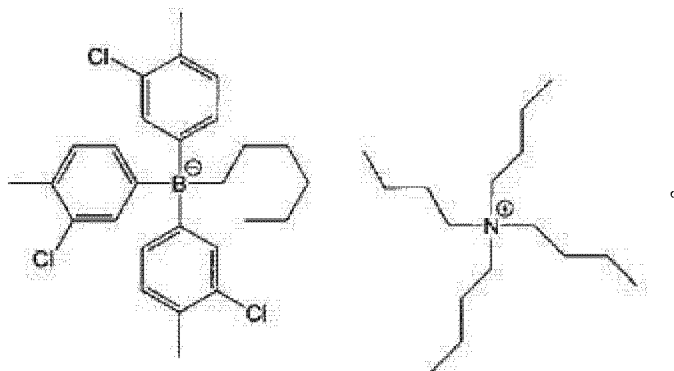
[0116] P3B: 以下所示的硼化合物, 能从昭和电工株式会社获得



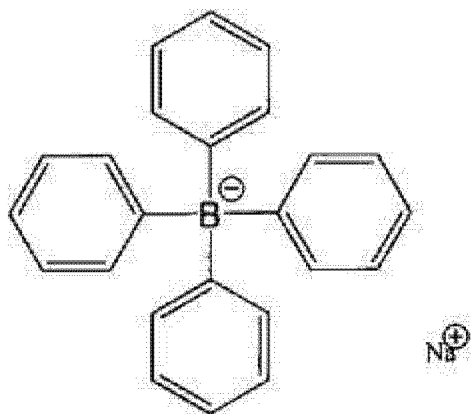
[0117] N3B: 以下所示的硼化合物, 能从昭和电工株式会社获得



[0118] CGI-909: 以下所示的硼化合物, 能从汽巴精化 (チバスペシャルテイケミカルス) 株式会社获得



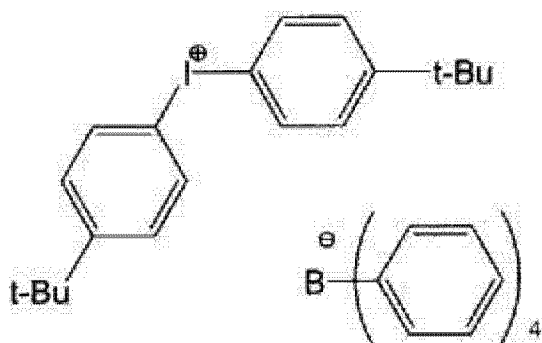
[0119] Na/TPB: 以下所示的结构的硼化合物



[0120] Zonyl FS0: 非离子型氟系表面活性剂。

[0121] Zonyl FSA: 阴离子型氟系表面活性剂, 以 25% 水溶液的形式供给。

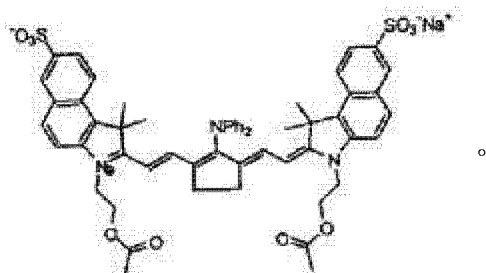
[0122] 引发剂 A (Initiator A): 以下所示的结构硼化合物



[0123] ACA230AA: 含有碱可溶性侧链乙烯性不饱和双键基团的丙烯酸树脂, 能从大赛璐化学 (ダイセル化学) 株式会社获得。以 53% 溶液的形式供给。

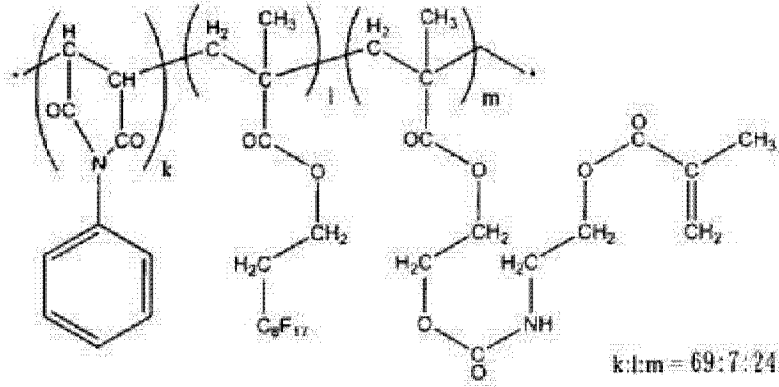
[0124] Irgacure 250 是能以 75% 碳酸亚丙酯溶液的形式从纽约塔利镇的汽巴精化公司 (Ciba specialty Chemicals, Tarrytown, NY) 获得的碘鎗盐, 具有化学式 (4-甲基苯基) [4-(2-甲基丙基) 苯基] 六氟磷酸碘鎗盐。

[0125] IR 吸收染料 1 以下式表示:

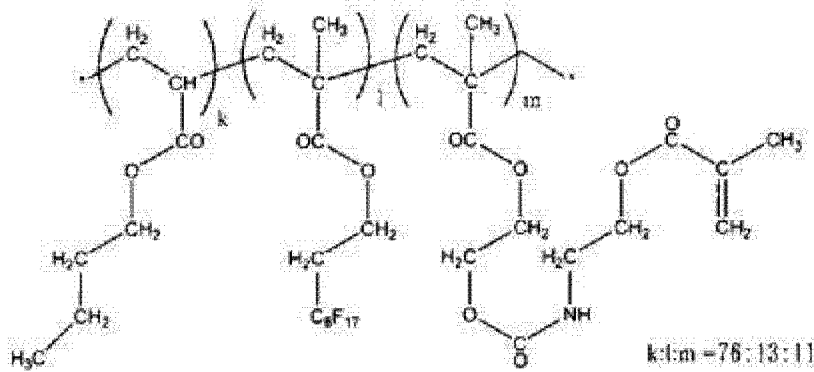


[0126] 实施例中所使用的氟化聚合物溶液 P-1 ~ P-9 如下所示。式中的比例表示摩尔%。

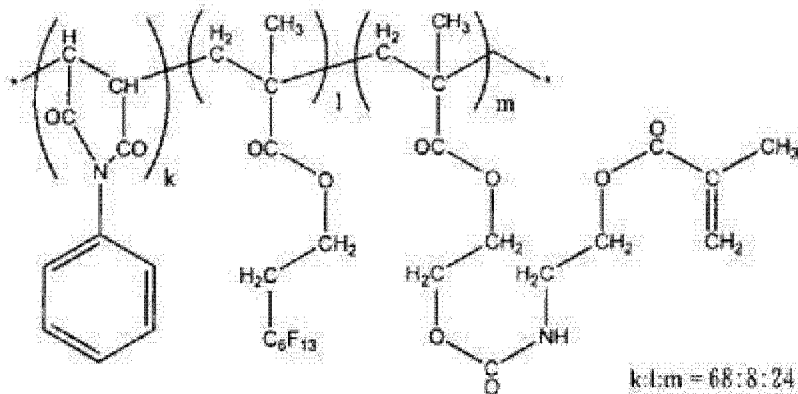
[0127] P-1: 以下聚合物的 25% 甲基异丁基酮溶液



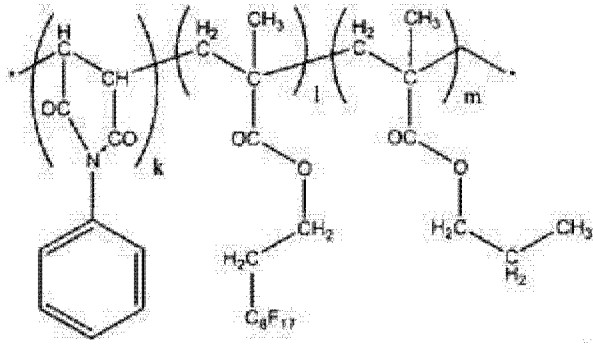
[0128] P-2: 以下聚合物的 25% 甲基异丁基酮溶液



[0129] P-3: 以下聚合物的 25% 甲基异丁基酮溶液

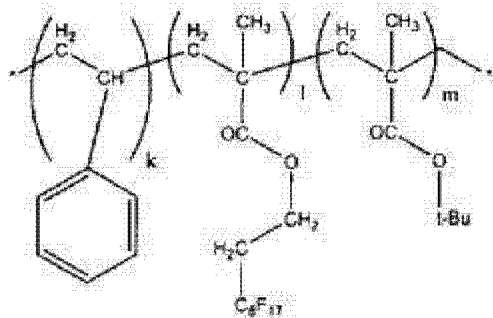


[0130] P-4: 以下聚合物的 25% 甲基异丁基酮溶液



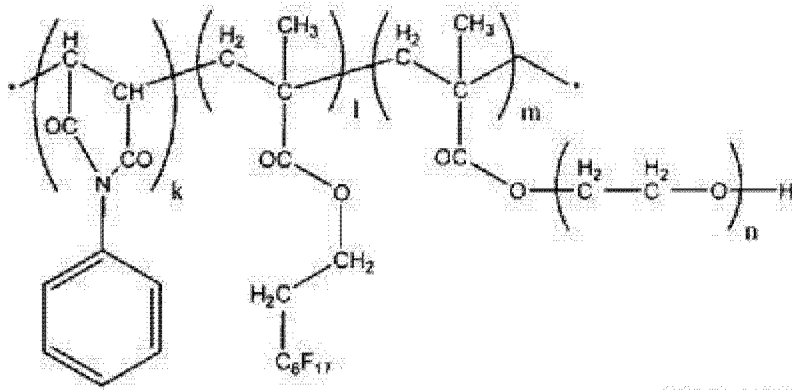
$k:l:m = 54:5:41$

[0131] P-5: 以下聚合物的 25% 甲基异丁基酮溶液



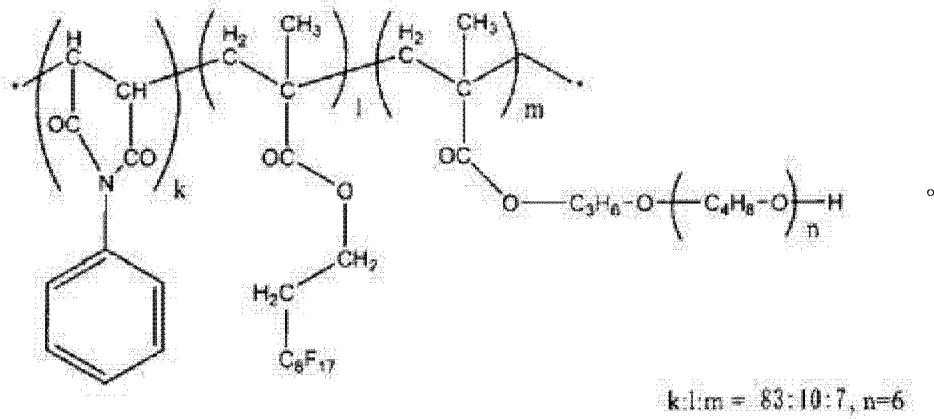
$k:l:m = 68:4:28$

[0132] P-6: 以下聚合物的 25% 甲基异丁基酮溶液

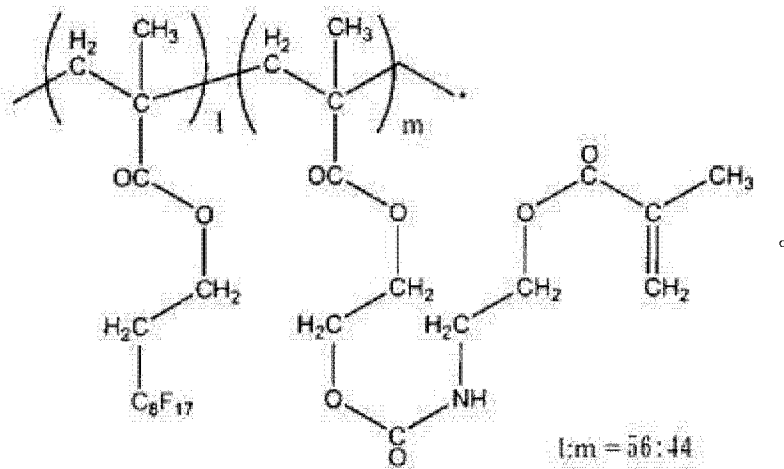


$k:l:m = 73:17:10, n=8$

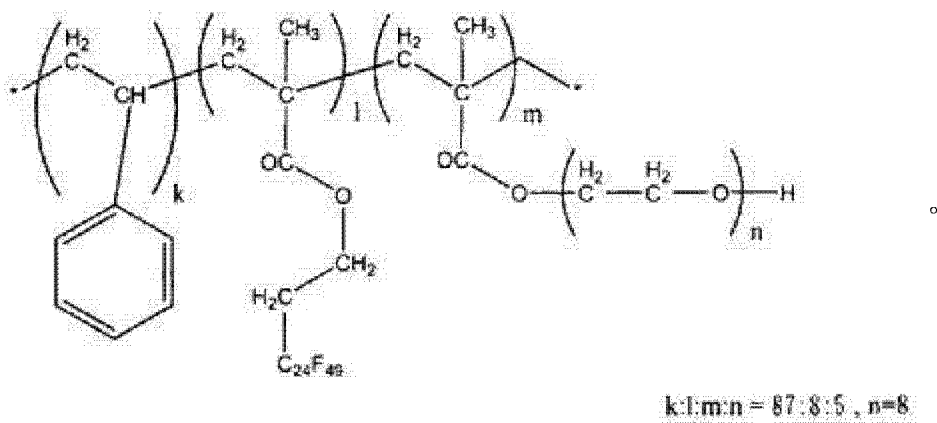
[0133] P-7: 以下聚合物的 25% 甲基异丁基酮溶液



[0134] P-8: 以下聚合物的 25% 甲基异丁基酮溶液



[0135] P-9: 以下聚合物的 25% 甲基异丁基酮溶液



[0136] 例中, 作为所使用的放射线感光性组合物的基质的组合物 A、B 和 C 的内容如下所述。

[0137] 基质组合物 A

成分	添加量 (g)
PGME	30.664
MEK	59.664
Polymer A	2.02
ACA 230AA	3.813
IR染料A	0.27
DPHA	2.847
染料B	0.264
MDP	0.075

## [0138] 基质组合物 B

成分	添加量 (g)
PGME	30.664
MEK	59.664
Polymer A	2.02
ACA 230AA	3.813
IR染料A	0.187
DPHA	2.847
染料B	0.264
MDP	0.075

## [0139] 基质组合物 C

成分	添加量(g)
聚氨酯丙烯酸酯	4.95
接枝共聚物 1	14.8
接枝共聚物 2	1.6
IR 吸收染料 1	0.07
正丙醇	71.71
水	18.68

[0140] 通过使 Desmodur N100 (能从米尔福德的拜尔公司 (Bayer Corp., Milford, CT) 获得, 以六亚甲基二异氰酸酯作为主剂的脂肪族多异氰酸酯树脂) 与丙烯酸羟基乙酯和季戊四醇三丙烯酸酯反应来制备聚氨酯丙烯酸酯。以 40% 甲基乙基酮溶液的形式使用。

[0141] 接枝共聚物 1 是由聚(氧基 1,2 乙烷二基),  $\alpha$  (2 甲基 1 氧代 2 丙烯基)  $\omega$  甲氧基, 乙烯基苯接枝而成的聚合物, 将其制成 80% 正丙醇 / 20% 水的溶剂中的 25% 的分散体, 与表 1 的成分合并。接枝共聚物 2 是甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯-甲基丙烯酸烯丙酯接枝共聚物, 将其制成甲基乙基酮中的 10% 的分散体, 添加至表 1 的成分中。

## [0142] 实施例 1 ~ 4、比较例 1、2

在基质组合物 A 中添加自由基引发剂、硼盐化合物、氟化聚合物 P 1, 将其作为实施例 (发明) 1 ~ 4, 使用氟系表面活性剂来代替氟化聚合物, 将其作为比较例 1、2, 评价最终的各平版印刷版原版。氟系表面活性剂 Zonyl FSO 和 Zonyl FSA 是具有亲水性基团的表面活性剂。

## [0143] (1) 支承体的制造

将厚 0.30mm 的铝板用氢氧化钠水溶液脱脂, 在 2% 盐酸浴中对其进行电解研磨处理, 得到中心线平均粗糙度 (Ra) 0.6  $\mu$ m 的磨版板 (砂目板)。接着, 在 20% 硫酸浴中以电流密

度  $2\text{A}/\text{dm}^2$  对该磨版板进行阳极氧化处理,形成  $2.7\text{g}/\text{m}^2$  的氧化皮膜,制成铝支承体。

#### [0144] (2) 感光液的涂布

制备各实施例、各比较例的涂布液,用棒涂机将该涂布液涂布在上述铝支承体上,于  $115^\circ\text{C}$  干燥 1 分钟,得到平版印刷版原版。此时的干燥涂膜量为  $1.2\text{g}/\text{m}^2$ 。

#### [0145] [表 1]

	自由基引发剂 (g)	硼化合物(g)				氟化聚合物 (g)	氟系表面活性剂 (g)	
	TAZ-104	P3B	N3B	CGI-909	Na/TPB	P-1	Zonyl FSO	Zonyl FSA
实施例1	0.155	0.096				0.132		
实施例2	0.155		0.122			0.132		
实施例3	0.155			0.126		0.132		
实施例4	0.155					0.132		
比较例1	0.155	0.096						0.132
比较例2	0.155				0.096		0.033	

#### [0146] 评价试验

对于制成的平版印刷版原版,关于显影性、灵敏度、耐刷性和敷霜进行试验。试验方法如下所述。

#### [0147] < 显影性 >

在柯达株式会社(コダック社)制自动显影机 PK1310news 中加入柯达株式会社制浓缩型显影液 9.3L 和自来水 32.7L,将显影温度设定设为  $30^\circ\text{C}$ 。此外,在水洗槽中加入水、在橡胶槽中以 1+1 稀释的比例加入 NF 3 橡胶液。使用制成的平版印刷版原版,使显影秒数(平版印刷版原版在显影液中的滞留时间)变为各种不同数值,以秒数表示完成显影的最小时间,将其作为显影性。

#### [0148] < 灵敏度 >

对于制成的平版印刷版原版,使用柯达株式会社制曝光机 Magnus800 プレートセッター,使曝光能量变为各种不同数值,进行曝光。在柯达株式会社制自动显影机 PK1310news 中加入柯达株式会社制浓缩型显影液 9.3L 和自来水 32.7L,将显影温度设定设为  $30^\circ\text{C}$ ,将显影秒数设为 12 秒。此外,在水洗槽中加入水、在橡胶槽中以 1+1 稀释的比例加入 NF 3 橡胶液。用自动显影机对曝光后的平版印刷版原版进行显影处理,以  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  表示能获得图像的最小曝光量,将其作为灵敏度。

#### [0149] < 耐刷性 >

对于制成的平版印刷版原版,使用柯达株式会社制曝光机 Magnus800 プレートセッター,以曝光能量  $120\text{mJ}/\text{cm}^2$  进行曝光。在柯达株式会社制自动显影机 PK1310news 中加入柯达株式会社制浓缩型显影液 9.3L 和自来水 32.7L,将显影温度设定设为  $30^\circ\text{C}$ ,将显影秒数设为 12 秒。此外,在水洗槽中加入自来水、在橡胶槽中以 1+1 稀释的比例加入 NF 3 橡胶液。用自动显影机对曝光后的平版印刷版原版进行显影处理,用小森株式会社(コモリ社)制 S 26 平版印刷机进行印刷。以张数表示能获得鲜明图像的最大印刷张数,将其作为耐刷性。

#### [0150] < 敷霜 >

将制成的平版印刷版原版在  $40^\circ\text{C}$  80% RH 的条件下放置 7 天。详细观察放置后的平

版印刷版原版,将在图像形成层表面发生了感光性组合物成分的结晶化的认为是发生了敷霜,从而判断结晶化的程度。

[0151] ○:在图像形成层表面未发生感光性组合物成分的结晶化;

△:虽然在图像形成层表面发生了感光性组合物成分的结晶化,但在曝光显影时并未因固化不良而发生图像形成层的漏白,结晶化程度在实际应用上没有问题;

×:在图像形成层表面发生了感光性组合物成分的结晶化,在曝光显影时因固化不良而发生图像形成层的漏白等,结晶化水平在实际应用上成为问题。

[0152] [表 2]

	显影性	灵敏度	耐刷性	敷霜
实施例1	12sec	50.8mJ/cm <sup>2</sup>	20,000	○
实施例2	12sec	49.1mJ/cm <sup>2</sup>	20,000	○
实施例3	13sec	52.5mJ/cm <sup>2</sup>	20,000	○
实施例4	12sec	无灵敏度		○
比较例1	13sec	50.8mJ/cm <sup>2</sup>	20,000	×
比较例2	12sec	无灵敏度		×

[0153] 实施例 5 ~ 9、比较例 3、4

在基质组合物 B 中添加自由基引发剂、硼盐化合物、氟化聚合物 P-1,将其作为实施例(发明)6 ~ 9,使用氟系表面活性剂来代替氟化聚合物,将其作为比较例 3、4,评价最终的各平版印刷版原版。氟系表面活性剂 Zonyl FSO 是具有亲水性基团的表面活性剂。

[0154] [表 3]

	自由基引发剂 (g)		硼盐化合物 (g)			氟化聚 合物 (g)	氟系表面活性剂 (g)
	Irgacure 250	引发剂 A	P3B	CGI-909	Na/TPB	P-1	Zonyl FSO
实施例 5		0.536	0.038			0.132	
实施例 6		0.536		0.05		0.132	
实施例 7	0.737		0.038		0.381	0.132	
实施例 8	0.737				0.381	0.132	
实施例 9	0.737		0.038			0.132	
比较例 3		0.536					0.033
比较例 4		0.536	0.038				0.033

[0155] [表 4]

	显影性	灵敏度	耐刷性	敷霜
实施例 5	12sec	51.3mJ/cm <sup>2</sup>	20,000	○
实施例 6	12sec	52.6mJ/cm <sup>2</sup>	20,000	○
实施例 7	12sec	54.3mJ/cm <sup>2</sup>	18,000	○
实施例 8	12sec	60.3mJ/cm <sup>2</sup>	16,000	○
实施例 9	12sec	53.6mJ/cm <sup>2</sup>	14,000	○
比较例 3	13sec	64.4mJ/cm <sup>2</sup>	12,000	×
比较例 4	12sec	51.3mJ/cm <sup>2</sup>	20,000	×

[0156] 实施例 10 ~ 17、比较例 5 ~ 7

在基质组合物 A 中分别添加自由基引发剂、硼盐化合物、氟化聚合物 P-1 ~ 9,制成实施例(发明)10 ~ 17、比较例 5 ~ 7,评价最终的各平版印刷版原版。比较例 5 和比较例 6

是使用分子内具有亲水性基团、具有作为表面活性剂的功能的氟化聚合物的例子。

[0157] [表 5]

	自由基引发剂 (g)	硼盐化合物 (g)	氟化聚合物 (g)								
			TAZ-104	P3B	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8
实施例 10	0.155	0.096	0.132								
实施例 11	0.155	0.096		0.132							
实施例 12	0.155	0.096			0.132						
实施例 13	0.155	0.096				0.132					
实施例 14	0.155	0.096						0.132			
实施例 15	0.155	0.096							0.132		
实施例 16	0.155	0.096		0.452							
实施例 17	0.155	0.096		0.066				0.066			
比较例 5	0.155	0.096					0.132				
比较例 6	0.155	0.096									0.132
比较例 7	0.155	0.096									

[0158] [表 6]

	显影性	灵敏度	耐刷性	敷霜
实施例 10	12sec	50.8mJ/cm <sup>2</sup>	20,000	○
实施例 11	12sec	51.3mJ/cm <sup>2</sup>	20,000	○
实施例 12	12sec	52.6mJ/cm <sup>2</sup>	18,000	○
实施例 13	12sec	52.6mJ/cm <sup>2</sup>	18,000	○
实施例 14	12sec	51.3mJ/cm <sup>2</sup>	20,000	○△
实施例 15	12sec	50.8mJ/cm <sup>2</sup>	18,000	○
实施例 16	12sec	50.8mJ/cm <sup>2</sup>	12,000	○
实施例 17	13sec	50.8mJ/cm <sup>2</sup>	18,000	○△
比较例 5	12sec	50.8mJ/cm <sup>2</sup>	20,000	×
比较例 6	12sec	50.8mJ/cm <sup>2</sup>	10,000	×
比较例 7	16sec	50.8mJ/cm <sup>2</sup>	20,000	△

[0159] 实施例 18 ~ 23、比较例 8 ~ 10

在基质组合物 B 中分别添加自由基引发剂、硼盐化合物、氟化聚合物 P 1 ~ 9, 制成实施例 (发明) 18 ~ 23、比较例 8 ~ 10, 评价最终的各平版印刷版原版。比较例 8 和比较例 9 是使用聚合物侧链上具有聚氧乙烯基、具有表面活化能力的 P 6、P 9 的例子。

[0160] [表 7]

	自由基引发剂 (g)	硼盐化合物 (g)	氟化聚合物 (g)								
			引发剂 A	P3B	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8
实施例 18	0.536	0.038	0.132								
实施例 19	0.536	0.038		0.132							
实施例 20	0.536	0.038			0.132						
实施例 21	0.536	0.038				0.132					
实施例 22	0.536	0.038		0.226							
实施例 23	0.536	0.038							0.132		
比较例 8	0.536	0.038					0.132				
比较例 9	0.536	0.038									0.132
比较例 10	0.536	0.038									

[0161] [表 8]

	显影性	灵敏度	耐刷性	数霜
实施例 18	12sec	51.3mJ/cm <sup>2</sup>	20,000	○
实施例 19	12sec	52.5mJ/cm <sup>2</sup>	20,000	○
实施例 20	12sec	51.3mJ/cm <sup>2</sup>	18,000	○
实施例 21	12sec	51.3mJ/cm <sup>2</sup>	18,000	○
实施例 22	12sec	51.3mJ/cm <sup>2</sup>	16,000	○
实施例 23	12sec	51.3mJ/cm <sup>2</sup>	20,000	○
比较例 8	12sec	51.3mJ/cm <sup>2</sup>	20,000	×
比较例 9	12sec	51.3mJ/cm <sup>2</sup>	12,000	×
比较例 10	17sec	51.3mJ/cm <sup>2</sup>	20,000	△

[0162] <在机显影型平版印刷版>

(1) 支承体的制造

将厚 0.30mm 的铝板用氢氧化钠水溶液脱脂,在 2% 盐酸浴中对其进行电解研磨处理,得到中心线平均粗糙度 (Ra) 0.6 μm 的磨版板。接着,在 20% 硫酸浴中以电流密度 2A/dm<sup>2</sup> 对该磨版板进行阳极氧化处理,形成 2.7g/m<sup>2</sup> 的氧化皮膜。然后,将铝板在保持于 60℃ 的 1% 聚乙烯基膦酸水溶液中浸渍 20 秒钟后,进行水洗、干燥,制成铝支承体。

[0163] (2) 感光液的涂布

制备各实施例、各比较例的涂布液,用棒涂机将该涂布液涂布在上述铝支承体上,于 115℃ 干燥 1 分钟,得到平版印刷版原版。此时的干燥涂膜量为 1.2g/m<sup>2</sup>。

[0164] <灵敏度>

对于制成的平版印刷版原版,使用柯达株式会社制曝光机 Magnus800 プレートセッター,使曝光能量变为各种不同数值,进行曝光。在柯达株式会社制自动显影机 PK1310news 中加入柯达株式会社制浓缩型显影液 9.3L 和自来水 32.7L,将显影温度设定为 30℃,将显影秒数设为 12 秒。此外,在水洗槽中加入水、在橡胶槽中加入以 1+1 的比例用自来水稀释的 NF 3 橡胶液。用自动显影机对曝光后的平版印刷版原版进行显影处理,以 mJ/cm<sup>2</sup> 表示能获得图像的最小曝光量,将其作为灵敏度。

[0165] 实施例 24、比较例 11

在基质组合物 C 中分别添加自由基引发剂、硼盐化合物、氟化聚合物 P 1,将其作为实施例 (发明) 24,使用氟系表面活性剂 Zonyl FSA 来代替氟化聚合物,将其作为比较例 11,进行在机显影,评价最终的各平版印刷版原版。

[0166] 作为在机显影方法,将曝光后的平版印刷版原版安装于印刷机,以放下着水辊的状态使印刷机旋转 10 次,向版面供给润版液后,以放下着墨辊的状态使印刷机旋转 10 次,去除版面上的未曝光部的图像形成层,完成在机显影。将通过上述方法能完成在机显影、未曝光部的图像形成层被去除的情形记作在机显影良好;将通过上述方法未能完成在机显影、需要将着墨辊的旋转数再增加 10 转的情形记作在机显影不良。

[0167] <灵敏度>

对于制成的平版印刷版原版,使用柯达株式会社制曝光机 Magnus800 プレートセッター,使曝光能量变为各种不同数值,进行曝光。将版安装于曼罗兰公司 (マンローランド社) 制 ローランド 200 印刷机,进行在机显影处理。在机显影后,送入印刷纸开始印刷,以

mJ/cm<sup>2</sup> 表示能获得图像的最小曝光量,将其作为灵敏度。

[0168] < 敷霜 >

将制成的平版印刷版原版在 40℃ 80% RH 的条件下放置 7 天。详细观察放置后的平版印刷版原版,将在图像形成层表面发生了感光性组合物的结晶化的认为是发生了敷霜,从而判断结晶化的程度。

[0169] ○ :在图像形成层表面未发生感光性组合物的结晶化 ;

△ :虽然在图像形成层表面发生了感光性组合物的结晶化,但在曝光显影时并未因固化不良而发生图像形成层的漏白,结晶化程度在实际应用上没有问题 ;

× :在图像形成层表面发生了感光性组合物的结晶化,在曝光显影时因固化不良而发生图像形成层的漏白等,结晶化水平在实际应用上成为问题。

[0170] [ 表 9 ]

	自由基引发剂 (g)	硼盐化合物 (g)	氟化聚合物 (g)	氟系表面活性剂 (g)
	TAZ-104	P3B	P-1	Zonyl FSA
实施例 24	0.155	0.096	0.132	
比较例 11	0.155	0.096		0.132

[0171] [ 表 10 ]

	在机显影性	灵敏度	敷霜
实施例 24	良好	124mJ/cm <sup>2</sup>	○
比较例 11	良好	130mJ/cm <sup>2</sup>	×

[0172] 实施例 25、比较例 12

在基质组合物 C 中分别添加自由基引发剂、硼盐化合物、氟化聚合物 P-1,将其作为实施例 (发明) 25,使用氟系表面活性剂 Zonyl F50 来代替氟化聚合物,将其作为比较例 12,进行在机显影,评价最终的各平版印刷版原版。

[0173] [ 表 11 ]

	自由基引发剂 (g)		硼盐化合物 (g)	氟化聚合物 (g)	氟系表面活性剂 (g)
	Irgacure250	引发剂 A	P3B	P-1	Zonyl F50
实施例 25		0.536	0.038	0.132	
比较例 12		0.536	0.038		0.033

[0174] [ 表 12 ]

	在机显影性	灵敏度	敷霜
实施例 25	良好	120mJ/cm <sup>2</sup>	○
比较例 12	良好	126mJ/cm <sup>2</sup>	×

[0175] 经时变化加速试验

将制成的平版印刷版原版在 50℃ 的加热条件下放置 7 天,评价与未在加热条件下放置的平版印刷版原版所具有的曝光灵敏度相比的灵敏度下降情况。使用柯达株式会社制曝光机 Magnus800 プレートセッター,使曝光能量变为各种不同数值,进行曝光。在柯达株式会社制自动显影机 PK1310news 中加入柯达株式会社制浓缩型显影液 9.3L 和自来水 32.7L,将显影温度设定为 30℃,将显影秒数设为 12 秒。此外,在水洗槽中加入水、在橡胶槽中以 1+1 稀释的比例加入 NF-3 橡胶液。用自动显影机对曝光后的平版印刷版原版进行显

影处理,以  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  表示能获得图像的最小曝光量,将其作为灵敏度。

[0176] [表 13]

	0天	7天
实施例5	51.3 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	54.7 $\text{mJ}/\text{cm}^2$
实施例6	52.6 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	53.1 $\text{mJ}/\text{cm}^2$