

(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2006-64920

(P2006-64920A)

(43) 公開日 平成18年3月9日(2006.3.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/11 (2006.01)	G03F 7/11 501	2H025
C08L 29/04 (2006.01)	C08L 29/04 C	2H096
C08L 39/06 (2006.01)	C08L 39/06	4J002
G03F 7/00 (2006.01)	G03F 7/00 503	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2004-246413 (P2004-246413)	(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
(22) 出願日	平成16年8月26日 (2004.8.26)	(72) 発明者	黒木 孝彰 東京都八王子市石川町2970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 東京都八王子市石川町2970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 AA04 AA11 AA14 AA18 AB03 AC01 AC08 AD01 BC13 BC42 CA00 DA02 DA04 2H096 AA06 BA05 BA06 CA03 EA02 EA04 EA23 GA08 4J002 BE02W BE02X BJ00Y GH00 GS00 GT00

(54) 【発明の名称】 平版印刷版材料

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、感度、保存安定性、現像ラチチュードに優れかつ、保護層の塗布性、接着性に優れる、平版印刷版材料を提供することにある。

【解決手段】 支持体上に、光重合性感光層及び保護層を有する平版印刷版材料において、該保護層が(A)(イ) 鹼化度90%~100%であり、(ロ) J I S K 6 7 2 6 に準拠した固形分4%、20 での粘度が4.5~200 mPa・sであり、かつ(ハ) 50 の水に対する溶解度が0.1~10 g/Lであるポリビニルアルコール誘導体を含むことを特徴とする平版印刷版材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

支持体上に、光重合性感光層及び保護層を有する平版印刷版材料において、該保護層が（Ａ）（イ）鹼化度 90%～100%であり、（ロ）JISK 6726 に準拠した固形分 4%、20 での粘度が 4.5～200 mPa・s であり、かつ（ハ）50 の水に対する溶解度が 0.1～10 g/L であるポリビニルアルコール誘導体を含むことを特徴とする平版印刷版材料。

【請求項 2】

前記ポリビニルアルコール誘導体の前記保護層に対する含有量が 40～100 質量%であることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版材料。

10

【請求項 3】

前記ポリビニルアルコール誘導体の前記保護層に対する含有量が 40 質量%～94 質量%であることを特徴とする請求項 2 に記載の平版印刷版材料。

【請求項 4】

前記保護層が、（Ｂ）鹼化度が 85%～90% であるポリビニルアルコールを含むことを特徴とする請求項 1 または請求項 3 に記載の平版印刷版材料。

【請求項 5】

前記保護層が、（Ｂ）鹼化度が 85%～90% であるポリビニルアルコールを前記保護層に対して 5～50 質量% 含有することを特徴とする請求項 3 に記載の平版印刷版材料。

【請求項 6】

前記（Ｂ）ポリビニルアルコールの含有量が前記（Ａ）ポリビニルアルコール誘導体に対して 5 質量%～30 質量% であることを特徴とする請求項 5 に記載の平版印刷版材料。

20

【請求項 7】

前記保護層が、（Ｃ）ビニルピロリドン単位を 40 mol% 以上含み重量平均分子量が 10,000 から 500,000 であるビニルピロリドン共重合体を前記保護層に対して 1～30 質量% 含有することを特徴とする請求項 1、3、4、5、6 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版材料。

【請求項 8】

前記保護層が、前記光重合性感光層上に（Ａ）（イ）鹼化度 90%～100% であり、（ロ）JISK 6726 に準拠した固形分 4%、20 での粘度が 4.5～200 mPa・s であり、かつ（ハ）50 の水に対する溶解度が 0.1～10 g/L であるポリビニルアルコール誘導体を含む保護層用塗布液を塗布し、乾燥することにより設けられた層であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版材料。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、コンピュータトップレートシステム（以下 CTP という）に用いられる、光重合型感光性平版印刷版材料に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、オフセット印刷用の印刷版の作製技術において、画像のデジタルデータをレーザー光源で直接感光性印刷版に記録する CTP が開発され、実用化が進んでいる。

40

【0003】

CTP に用いられる印刷版材料のうち、比較的高い耐刷力を要求される印刷の分野においては、重合可能な化合物を含む重合型の感光層を有するネガ型の感光性平版印刷版材料を用いることが知られている（例えば特許文献 1）。

【0004】

これらの重合型の感光層を有する平版印刷版材料は、単に感光層を設けたのみでは、感光層が空気中の酸素の影響を受け、感度が低下する等、保存安定性が不十分であった。

【0005】

50

酸素の影響を少なくするための方法として、感光層上に酸素遮断層（保護層）を設ける方法が知られている。

【0006】

これらの方法として、例えば、ポリビニルアルコールとビニルピロリドンとを50mol%以上含有し重量平均分子量が10,000から400,000であるビニルピロリドン系共重合体とを含有する保護層を設ける方法（特許文献2参照）、平均鹸化度70以上85%未満のポリ酢酸ビニル樹脂と平均鹸化度85以上100%以下のポリ酢酸ビニル樹脂とを組み合わせ含有する酸素遮断層を設ける方法（特許文献3参照）、水溶性ビニル重合体と、ポリビニルアルコールと相溶性がなく、それ自体水溶性の重合体とを含有する保護層を設ける方法（特許文献4参照）、ポリビニルアルコールと共重合成分として酢酸ビニルを含有する特定のポリマーとを含有する保護層を設ける方法などが知られている（特許文献5参照）。

10

【0007】

しかしながら、これらの方法においては、感度が不十分である、保存により感度が変化したり、汚れが発生し易くなる場合があるなど保存安定性が不十分であり、耐刷力を向上させる為に現像前にプレヒートを行う場合、その温度の許容性が少なく、現像ラチチュードが不十分である、保護層の接着性が充分でない、などの問題があり、感度、塗布性・生産性、現像性、保存性を同時に満足することは困難であった。

【特許文献1】特開平10-104835号公報

【特許文献2】特開平8-286379号公報

20

【特許文献3】特開平9-204049号公報

【特許文献4】特開平11-119438号公報

【特許文献5】特開平11-311862号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、感度、保存安定性、現像ラチチュードに優れかつ、保護層の塗布性、接着性に優れる、平版印刷版材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

30

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0010】

（請求項1）

支持体上に、光重合性感光層及び保護層を有する平版印刷版材料において、該保護層が（A）（イ）鹸化度90%～100%であり、（ロ）JISK6726に準拠した固形分4%、20℃での粘度が4.5～200mPa・sであり、かつ（ハ）50℃の水に対する溶解度が0.1～10g/Lであるポリビニルアルコール誘導体含有することを特徴とする平版印刷版材料。

【0011】

（請求項2）

40

前記ポリビニルアルコール誘導体の前記保護層に対する含有量が40～100質量%であることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版材料。

【0012】

（請求項3）

前記ポリビニルアルコール誘導体の前記保護層に対する含有量が40質量%～94質量%であることを特徴とする請求項2に記載の平版印刷版材料。

【0013】

（請求項4）

前記保護層が、（B）鹸化度が85%～90%であるポリビニルアルコール含有することを特徴とする請求項1または請求項3に記載の平版印刷版材料。

50

【0014】

(請求項5)

前記保護層が、(B) 鹸化度が85%~90%であるポリビニルアルコールを前記保護層に対して5~50質量%含有することを特徴とする請求項3に記載の平版印刷版材料。

【0015】

(請求項6)

前記(B)ポリビニルアルコールの含有量が前記(A)ポリビニルアルコール誘導体に対して5質量%~30質量%であることを特徴とする請求項5に記載の平版印刷版材料。

【0016】

(請求項7)

前記保護層が、(C)ビニルピロリドン単位を40mol%以上含み重量平均分子量が10,000から500,000であるビニルピロリドン共重合体を前記保護層に対して1~30質量%含有することを特徴とする請求項1、3、4、5、6のいずれか1項に記載の平版印刷版材料。

10

【0017】

(請求項8)

前記保護層が、前記光重合性感光層上に(A)(イ) 鹸化度90%~100%であり、(ロ) J I S K 6 7 2 6 に準拠した固形分4%、20 での粘度が4.5~200 m P a · s であり、かつ(ハ) 50 の水に対する溶解度が0.1~10 g / L であるポリビニルアルコール誘導体を含有する保護層用塗布液を塗布し、乾燥することにより設けられた層であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に記載の平版印刷版材料。

20

【発明の効果】

【0018】

本発明の上記構成により、感度が高く、保存後の感度、汚れ防止性の変動が少なく、プレヒートラチチュードに優れ、保護層の塗布性が優れることによって画像欠陥が少なく、保護層の接着性に優れる、平版印刷版材料を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0020】

本発明は、支持体上に、光重合性感光層及び保護層を有する平版印刷版材料において、該保護層が(A)(イ) 鹸化度90%~100%であり、(ロ) J I S K 6 7 2 6 に準拠した固形分4%、20 での粘度が4.5~200 m P a · s であり、かつ(ハ) 50 の水に対する溶解度が0.1~10 g / L であるポリビニルアルコール誘導体を含有することを特徴とする。

30

【0021】

(保護層、保護層用塗布液)

本発明に係る保護層は、光重合性感光層が、酸素による重合禁止作用を受けるのを防止することを主な目的として設けるものであり、下記のポリビニルアルコール誘導体、を含む保護層用塗布液を光重合性感光層上に塗布、乾燥して設けられる。

40

【0022】

(A)ポリビニルアルコール誘導体)

本発明に係る保護層は(A)(イ) 鹸化度90%~100%であり、(ロ) J I S K 6 7 2 6 に準拠した固形分4%、20 での粘度が4.5~200 m P a · s であり、かつ(ハ) 50 の水に対する溶解度が0.1~10 g / L であるポリビニルアルコール誘導体(以下単に(A)と略記する場合がある)を含有する。

【0023】

本発明にかかる(A)の 鹸化度とは、変性された部分を除いてポリビニルアルコールの 鹸化割合を表したものである。

【0024】

50

本発明においては、さらに鹸化度が95%~100%のポリビニルアルコール誘導体が好ましく用いられる。

【0025】

本発明にかかる保護層は、さらに(A)を保護層に対して40質量%以上含有するのが好ましく、特に40~94%の範囲で含有するのが好ましく、さらに60%から94%の範囲で含有するのが好ましい。

【0026】

また本発明にかかる(A)は、JIS K 6726に準拠したポリビニルアルコール試験方法における、固形分4%、20での粘度が4.5~200 mPa・sであることが必要である。

【0027】

(A)の分子量としては、重量平均分子量で15,000~150,000のものが好ましく、特に20,000~100,000のものが好ましい。

【0028】

本発明に係る50の水に対する溶解度とは、50に加温した1Lの水に試料(14メッシュ透過品)を添加し、30分加熱しながら、5cmのスターピースで、250rpmで攪拌し、300メッシュの金属フィルターで残渣となったものの量を測定し、これを未溶解物として、試料の添加量から未溶解物を減じて算出された量(g/L)をいう。

【0029】

本発明に係るポリビニルアルコール誘導体(A)は、ポリ酢酸ビニルをアルカリ、酸などで鹸化することにより得られたポリビニルアルコールを変性することにより、あるいは、変性したポリ酢酸ビニル誘導体を鹸化することにより得られる。

【0030】

変成方法としては、例えば、カルボン酸と多価アルコールとのエステル化合物を加熱し、PVAと反応させる変性方法、カルボキシル基を有する化合物と、ポリビニルアルコール(誘導体)とを、少なくともカルボニルジイミダゾール、カルボニルジトリアゾール、カルボジイミド類及びその塩酸塩から選択されるカルボキシル活性化剤の少なくとも1種を用いて、エステル結合により結合させる方法、ポリオキシアルキレンビニルエーテル、アセタール化構造、ケタール化構造を共重合成成分として含ませる方法などが挙げられる。

【0031】

((B) 鹸化度が85%~90%であるポリビニルアルコール)

上記(A)に(B) 鹸化度が85%~90%であるポリビニルアルコールを併用して用いることが好ましい態様である。

【0032】

(B)の含有量としては、保護層に対して感度、塗布性、保存性などの面から5質量%~50質量%であることが好ましく特に、10質量%~40質量%であることが特に好ましい。

【0033】

また(A)に対しては、5~30質量%であることが感度、塗布性、保存性などの面から好ましい。

【0034】

鹸化度が85%~90%であるポリビニルアルコールとしては、JIS K 6726で定めるポリビニルアルコール試験方法における粘度が1 mPa・s~100 mPa・sの範囲であるものが好ましく、2 mPa・s~60 mPa・sの範囲であるものが特に好ましく用いられる。

【0035】

((C) ビニルピロリドン単位を40mol%以上含み重量平均分子量が10,000から500,000であるビニルピロリドン共重合体)

上記(A)に(C) ビニルピロリドン単位を40mol%以上含み重量平均分子量が10,000から500,000であるビニルピロリドン共重合体を併用して用いることが

10

20

30

40

50

好ましい態様である。

【0036】

(C)の含有量としては、保護層に対して感度、塗布性、保存性などの面から1~30質量%であることが好ましく特に、2から40質量%であることが特に好ましい。

【0037】

また、(A)ポリビニルアルコール誘導体に対しては、3~70質量%であることが好ましく特に、10~50質量%であることが特に好ましい。

【0038】

本発明に係る(C)のビニルピロリドン系共重合体の重量平均分子量は、塗布性、生産性、感度の面から10,000~500,000の範囲であることが必要であり、好ましくは30,000~250,000である。

【0039】

ビニルピロリドン系共重合体は、N-ビニル-2-ピロリドンを用い、通常のラジカル重合法により共重合することにより製造することができる。

【0040】

共重合成分としては、種々のものが使用し得るが、特に酢酸ビニルが好ましい。

。

【0041】

また、ビニルピロリドン共重合体は1種またはそれ以上組み合わせて用いることもできる。

【0042】

(その他の素材)

本発明に係る保護層には、更に必要に応じて、親水性素材、界面活性剤、マツト剤、などを含有することができる。

【0043】

親水性素材としては、ポリサッカライド、ポリビニルピロリドン、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、等が挙げられる。

【0044】

界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤いずれも用いることができ、特にフッ素系界面活性剤が好ましく用いることができる。

【0045】

マツト剤としては、径が概ね0.1~10 μm の無機、有機の粒子を用いることができる。

【0046】

保護層塗布液を調製するには、上記の素材を適当な溶剤に溶解して塗布液とすることができ、この塗布液を本発明に係る光重合性感光層上に塗布し、乾燥して保護層を形成することができる。保護層の厚みは0.1~5.0 μm が好ましく、特に好ましくは0.5~3.0 μm である。

【0047】

(保護層用塗布液)

保護層用塗布液を調製するには、上記の素材を水を主体とする溶媒に溶解して保護層用塗布液とすることができる。

【0048】

水以外の溶媒としては、アルコール類、多価アルコール類などが挙げられる。

【0049】

10

20

30

40

50

水を主体とするとは、溶媒の50質量%以上が水であることをいい、75質量%以上が好ましく特に、95質量%以上が好ましい。

【0050】

この保護層用塗布液を本発明に係る光重合性感光層上に塗布し、乾燥して保護層を形成する。

【0051】

保護層用塗布液を塗布、乾燥する場合の乾燥温度が、光重合性感光層が含有するバインダーのガラス転移温度(T_g)より低いことが好ましい。

【0052】

この乾燥温度と、光重合性感光層が含有するバインダーのガラス転移温度(T_g)の差は20以上であることが好ましく、より好ましくは40以上であり、上限は概ね60程度である。

10

【0053】

保護層用塗布液は、更に必要に応じて、さらに界面活性剤などを含有することができる。

【0054】

保護層用塗布液の塗布方法としては、エアドクタコート法、ブレードコート法、ワイヤバー法、ナイフコート法、ディップコート法、リバースロールコート法、グラビヤコート法、キャストコーティング法、カーテンコート法及び押し出しコート法等の公知の塗布方法を用いることができる。

20

【0055】

(光重合性感光層)

本発明に係る光重合性感光層は、画像露光により重合により硬化して画像を形成し得る層であり、(1)重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物、(2)光重合開始剤、(3)高分子結合材を含有する。

【0056】

((1)重合可能な、エチレン性不飽和結合含有化合物)

本発明に用いることができる重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物は、分子内に、重合可能な、エチレン性不飽和結合を有する化合物であり、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。

30

【0057】

これらの重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物に特に限定は無いが、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、ノン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-ジオキサソランアルコールの-カプロラクトン付加物のアクリレート、1,3-ジオキサソランアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ハイドロキノンジアクリレート、レゾルシンジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートのジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの-カプロラクトン付加物のジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1,3-ジオキサソランジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレートの-カプロラクトン付加物、1,6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテルのジアクリレート等の2官能アクリ

40

50

ル酸エステル類、或いはこれらのアクリレート、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トリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトール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 γ -カプロラクトン付加物、ピロガロールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ヒドロキシピバリルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル酸、或いはこれらのアクリレート、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

【0058】

(光で酸化し得る基を含む重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物)

本発明に係る光重合性感光性層に用いられる重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物は、少なくとも一つの、光で酸化し得る基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物であることが好ましい。

【0059】

特に好ましいのは、少なくとも一つの光酸化性基と少なくとも一つのウレタン基とを、分子中に含む、付加重合性化合物である。適当な光酸化性基としては、特に、複素環の構成員となってもよいチオ基、チオエーテル基、ウレイド基、アミノ基、およびエノール基である。それらの基の例としては、トリエタノールアミノ基、トリフェニルアミノ基、チオウレイド基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、アセチルアセトニル残基、N-フェニルグリシン残基およびアスコルビン酸残基である、好ましいものは、3級アミノ基、チオエーテル基を含む付加重合性化合物である。

20

【0060】

光酸化性基を含む化合物の例は、ヨーロッパ特許出願公開第287,818号、同第353,389号および同第364,735号各明細書に記載されている。そこに記載されている化合物のなかで好ましいものは、第3アミノ基に加えて、ウレイド基および(または)ウレタン基をも含むものである。

30

【0061】

また、少なくとも一つの光酸化性基と少なくとも一つのウレタン基を有する化合物としては、特開昭63-260909号公報、特許2669849号公報、特開平6-35189号公報、特開2001-125255に記載のものが挙げられる。

【0062】

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

【0063】

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

40

50

るが、これに限定されない。

【0064】

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、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、特に限定されないが、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。

10

【0065】

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

【0066】

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

20

【0067】

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

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

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

30

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

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

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

【0068】

(その他の、重合可能な、エチレン性不飽和結合含有化合物)

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/又はオリゴマーと混合して用いてもよい。

40

【0069】

プレポリマーとしては、例えばアジピン酸、トリメリット酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、ハイミック酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、イタコン酸、ピロメリット酸、フマル酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒド

50

ロフタル酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレンオキサイド、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1,6-ヘキサジオール、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ルルメタクリレート・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ン樹脂アクリレート類；その他、油変性アルキッド樹脂に(メタ)アクリロイル基を導入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。

10

【0070】

20

エチレン性不飽和結合含有化合物として、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挙げることができる。

【0071】

更に、エチレン性不飽和結合含有化合物として、少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基を含有するリン酸エステル化合物が挙げられる。該化合物は、リン酸の水酸基の少なくとも一部がエステル化された化合物であり、しかも、(メタ)アクリロイル基を有する限り特に限定はされない。

30

【0072】

この他に特開昭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。

40

【0073】

本発明に係る平版印刷版材料では、上記した重合可能な、エチレン性不飽和結合含有化合物を光重合性感光層の1.0~80.0質量%の範囲で含有するのが好ましく、より好ましくは3.0~70.0質量%の範囲である。

【0074】

本発明にかかる光重合性感光層には、上記のエチレン性不飽和結合含有化合物を複数用いることが好ましい。

【0075】

((2)光重合開始剤)

50

本発明に用いることができる光重合開始剤は、画像露光により、(1)重合可能な、エチレン性不飽和結合含有化合物の重合を開始し得る化合物であり、好ましく使用できるものとして、チタノセン化合物、モノアルキルトリアリールボレート化合物、鉄アレーン錯体化合物、トリハロアルキル化合物などが挙げられ、またこれらを併用して用いることも特に好ましい態様である。

【0076】

チタノセン化合物としては、特開昭63-41483、特開平2-291に記載される化合物等が挙げられるが、更に好ましい具体例としては、ビス(シクロペンタジエニル) - Ti - ジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル) - Ti - ビス - フェニル、ビス(シクロペンタジエニル) - Ti - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニル、ビス(シクロペンタジエニル) - Ti - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル、ビス(シクロペンタジエニル) - Ti - ビス - 2, 4, 6 - トリフルオロフェニル、ビス(シクロペンタジエニル) - Ti - ビス - 2, 6 - ジフルオロフェニル、ビス(シクロペンタジエニル) - Ti - ビス - 2, 4 - ジフルオロフェニル、ビス(メチルシクロペンタジエニル) - Ti - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニル、ビス(メチルシクロペンタジエニル) - Ti - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニル、ビス(メチルシクロペンタジエニル) - Ti - ビス - 2, 6 - ジフルオロフェニル (IRUGACURE 727L:チバスペシャリティーケミカルズ社製)、ビス(シクロペンタジエニル) - ビス(2, 6 - ジフルオロ - 3 - (ピリ - 1 - イル)フェニル)チタニウム (IRUGACURE 784:チバスペシャリティーケミカルズ社製)、ビス(シクロペンタジエニル) - ビス(2, 4, 6 - トリフルオロ - 3 - (ピリ - 1 - イル)フェニル)チタニウムビス(シクロペンタジエニル) - ビス(2, 4, 6 - トリフルオロ - 3 - (2 - 5 - ジメチルピリ - 1 - イル)フェニル)チタニウム等が挙げられる。

【0077】

モノアルキルトリアリールボレート化合物としては、特開昭62-150242、特開昭62-143044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、テトラ - n - ブチルアンモニウム n - ブチルトリナフタレン - 1 - イル - ボレート、テトラ - n - ブチルアンモニウム n - ブチルトリフェニル - ボレート、テトラ - n - ブチルアンモニウム n - ブチルトリ - (4 - tert - ブチルフェニル) - ボレート、テトラ - n - ブチルアンモニウム n - ヘキシルトリ - (3 - クロロ - 4 - メチルフェニル) - ボレート、テトラ - n - ブチルアンモニウム n - ヘキシルトリ - (3 - フルオロフェニル) - ボレート等が挙げられる。

【0078】

本発明に用いることができる、鉄アレーン錯体化合物の構造は、下記一般式(a)で表される化合物が好ましい。本発明の製版方法において、前記光重合開始剤が鉄アレーン錯体化合物である態様は特に好ましい態様である。

【0079】



式中Aは、シクロペンタジエニル基、アルキル置換シクロペンタジエニル基を表す。式中Bは芳香族環を表す。式中X⁻はアニオンを表す。

【0080】

芳香族環としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、ナフタレン、1 - メチルナフタレン、2 - メチルナフタレン、ビフェニル、フルオレン等が挙げられる。X⁻としては、PF₆⁻、BF₄⁻、SbF₆⁻、AlF₄⁻、CF₃SO₃⁻等が挙げられる。

【0081】

鉄アレーン錯体化合物は、重合可能な基を有する化合物に対して0.1 ~ 20質量%の割合で含有することが好ましく、より好ましくは0.1 ~ 10質量%である。

【0082】

(トリハロアルキル化合物)

本発明に係る光重合性感光性層は、トリハロアルキル化合物を含むことが好ましい。ト

10

20

30

40

50

リハロアルキル化合物はトリハロアルキル基を有する化合物であり、特に付加重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物として光で酸化し得る基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物を含む場合に特に好ましく用いられる。

【0083】

トリハロアルキル基を含む化合物としては、塩素または臭素を含有した化合物が特に適当である。

【0084】

トリハロアルキル基としては、トリハロメチル基が好ましく、直接に、あるいは連続的に共役した鎖を経由して、芳香族炭素環または複素環に結合していることが好ましい。好ましくはふたつのトリハロメチル基を持つトリアジン環、を母核としてもつもの、特にEP-A-137452号、DE-A-2118259号および同2243621号各明細書に記載された化合物、が好ましい。これらの化合物は、近紫外領域、たとえば350~400nm、に強い光吸収を示す。

【0085】

複写光のスペクトル領域において、それ自身光吸収しないか、ごくわずかだけ光吸収する併用開始剤、例えば、メソメリーを可能にする短い電子系を伴った置換基または脂肪族置換基を含むトリハロメチルトリアジン、も適当である。同様に適当なのは、異なった基本骨格をもち、短波紫外領域で光吸収する化合物であり、例えばフェニルトリハロメチルスルホンまたはフェニルトリハロメチルケトン、例えばフェニルトリブromoメチルスルホン、である。

【0086】

本発明に係る光重合性感光層には、その他に任意の光重合開始剤を併用して用いることが可能である。

【0087】

例えばJ. コーサー (J. Kosar) 著「ライト・センシティブ・システムズ」第5章に記載されるようなカルボニル化合物、有機硫黄化合物、過硫酸物、レドックス系化合物、アゾ並びにジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素などが挙げられる。更に具体的な化合物は英国特許1,459,563号に開示されている。

【0088】

即ち、併用が可能な光重合開始剤としては、次のようなものを使用することができる。

【0089】

ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン-i-プロピルエーテル、
-ジメトキシ-
-フェニルアセトフェノン等のベンゾイン誘導体；ベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；2-クロロチオキサントン、2-i-プロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体；N-メチルアクリドン、N-ブチルアクリドン等のアクリドン誘導体；
-ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、フルオレノン、キサントン、ウラニル化合物の他、特公昭59-1281号、同61-9621号ならびに特開昭60-60104号記載のトリアジン誘導体；特開昭59-1504号、同61-243807号記載の有機過酸化物；特公昭43-23684号、同44-6413号、同44-6413号、同47-1604号ならびに米国特許3,567,453号記載のジアゾニウム化合物；米国特許2,848,328号、同2,852,379号ならびに同2,940,853号記載の有機アジド化合物；特公昭36-22062b号、同37-13109号、同38-18015号ならびに同45-9610号記載のo-キノンジアジド類；特公昭55-39162号、特開昭59-14023号ならびに「マクロモレキュルス(Macromolecules)」10巻,1307頁(1977年)記載の各種オニウム化合物；特開昭59-142205号記載のアゾ化合物；特開平1-54440号、ヨーロッパ特許109,851号、同126,712号ならびに「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス(J. Imag. Sci.)」30巻,174頁(1

10

20

30

40

50

986年)記載の金属アレン錯体;特願平4-56831号及び同4-89535号記載の(オキソ)スルホニウム有機硼素錯体;「コーディネーション・ケミストリー・レビュー(Coordination Chemistry Review)」84巻,85~277頁(1988年)ならびに特開平2-182701号記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体;特開平3-209477号記載の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体;四臭化炭素、特開昭59-107344号記載の有機ハロゲン化合物、等。

【0090】

(3)高分子結合剤)

高分子結合材としては、アクリル系重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、その他の天然樹脂等が使用出来る。

10

【0091】

また、これらを2種以上併用してもかまわない。

【0092】

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が好ましい。さらに、高分子結合材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。

20

【0093】

カルボキシル基含有モノマーの具体例としては、 α -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。

【0094】

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。

30

【0095】

さらに、本発明に係る高分子結合材は、他の共重合モノマーとして、下記(1)~(14)に記載のモノマー等を用いる事が出来る。

40

【0096】

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。

【0097】

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-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペ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

50

、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。

【 0 0 9 8 】

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。

【 0 0 9 9 】

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

10

【 0 1 0 0 】

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。

【 0 1 0 1 】

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ンアミド等。

20

【 0 1 0 2 】

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

【 0 1 0 3 】

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。

【 0 1 0 4 】

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。

30

【 0 1 0 5 】

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。

【 0 1 0 6 】

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。

【 0 1 0 7 】

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。

【 0 1 0 8 】

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。

40

【 0 1 0 9 】

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 - プロピルアクリルアミド、N , N - ジエチルアクリルアミド等。

【 0 1 1 0 】

50

さらにこれらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを共重合してもよい。

【0111】

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。

10

【0112】

得られる共重合体の分子量は、使用される溶媒および反応温度を調整することによって調節することができる。目的とする分子量の共重合体を得るために使用される溶媒および反応温度等は、使用されるモノマーによって適宜決定することができる。また、特定の溶媒を上記溶媒に混合することによっても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。

20

【0113】

さらに、高分子結合材は、側鎖にカルボキシル基および重合性二重結合を有するビニル系重合体であることが好ましい。例えば、上記ビニル系共重合体の分子内に存在するカルボキシル基に、分子内に(メタ)アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物を付加反応させる事によって得られる、不飽和結合含有ビニル系共重合体も高分子結合材として好ましい。

30

【0114】

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。

40

【0115】

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

【0116】

光重合性感光性層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

50

が感度の面から特に好ましい。

【0117】

(支持体)

本発明に係る支持体は光重合性感光層を担持可能な板状体またはフィルム体であり、感光層が設けられる側に親水性表面を有するのが好ましい。

【0118】

本発明に係る支持体として、例えばアルミニウム、ステンレス、クロム、ニッケル等の金属板、また、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等のプラスチックフィルムに前述の金属薄膜をラミネートまたは蒸着したものが挙げられる。

10

【0119】

また、ポリエステルフィルム、塩化ビニルフィルム、ナイロンフィルム等の表面に親水化処理を施したものの、あるいは親水層を設け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る。アルミニウム支持体の場合、純アルミニウムまたはアルミニウム合金が用いられる。

【0120】

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、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。

【0121】

又アルミニウム支持体は、保水性付与のため、表面を粗面化したものが用いられる。

20

【0122】

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

30

【0123】

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。

【0124】

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。

【0125】

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

40

【0126】

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

【0127】

50

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。

【0128】

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

【0129】

更に、これらの処理を行った後に、水溶性の樹脂、例えばポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩（例えばホウ酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたのも好適である。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。

【0130】

本発明において、光重合性感光層は、感光層用の塗工液を調製し、感光層塗工液を、従来公知の方法で支持体上に塗布し、乾燥することにより得らる。

【0131】

塗工液の塗布方法としては、例えばエアドクタコート法、ブレードコート法、ワイヤバー法、ナイフコート法、ディップコート法、リバースロールコート法、グラビヤコート法、キャストコーティング法、カーテンコート法及び押し出しコート法等を挙げることが出来る。

【0132】

感光層の塗設での乾燥温度は、非画線部のカブリ等の観点より、60～160の範囲が好ましく、より好ましくは80～140、特に好ましくは、90～120の範囲である。

【実施例】

【0133】

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

【0134】

(実施例1)(平版印刷版材料101～106)

窒素気流下の三口フラスコに、メタクリル酸メチル58.0部(0.58モル)、メタクリル酸35.0部(0.41モル)、メタクリル酸エチル6.0部(0.05モル)、エタノール100部及び、アゾビスイソブチロニトリル1.23部を入れ、窒素気流中80のオイルバスで6時間反応させて高分子重合体を得た。

【0135】

その後、該重合体に、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド1部及びグリシジルメタクリレート28.0部(0.2モル)を加えて、温度25で3時間反応させて高分子結合剤Aを得た。GPCを用いて測定した質量平均分子量は約70,000、酸価95であった。

【0136】

(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。

【0137】

この脱脂アルミニウム板を、25に保たれた10%硫酸水溶液中に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、塩酸濃度11g/L、温度25、周波数50Hz、50A/dm²の交流電流において20秒間電解粗面化処理を行った。

【0138】

10

20

30

40

50

電解粗面化を行った後、水洗し、50 に保たれた1%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い、水洗し、50 に保たれた30%硫酸中で30秒間中和処理を行い、水洗した。次いで20%硫酸溶液中で、25 、電流密度5 A / d m²、電圧15 Vの条件下で40秒間陽極酸化処理を行い、水洗した。

【0139】

更に、0.44%のポリビニルホスホン酸水溶液に、75 、30秒間ディップ処理を行い、次いで蒸留水で水洗し、25 の冷風で乾燥し、光重合性感光性平版印刷版用支持体を得た。この時、表面の中心線平均粗さ(Ra)は0.65 μmであった。

【0140】

(平版印刷版材料の作製)

上記表面処理済み支持体上に、下記組成の光重合性感光層塗工液を乾燥時1.9 g / m²になるようワイヤーバーで塗布し、110 で1.5分間乾燥した。

【0141】

その後、更に該感光層上に、下記組成の保護層塗工液を乾燥時1.5 g / m²になるようアプリケーションで塗布し、75 で1.5分間乾燥して、感光層上に保護層を有する平版印刷版材料を作製した。

【0142】

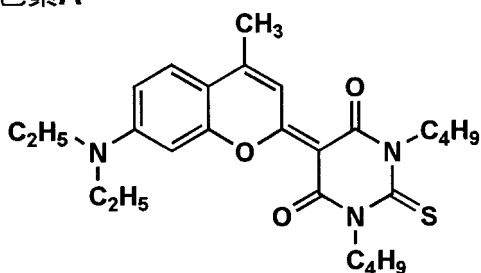
《光重合性感光層塗工液》

高分子結合剤 A	45.0部	
増感色素 A	4.0部	20
鉄アレーン化合物：イルガキュア261〔チバスペシャリティーケミカルズ社製〕	3.2部	
トリアジン化合物：TAZ-107〔みどり化学社製〕	2.5部	
付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合含有単量体(化合物A)	30.0部	
ポリエチレングリコール#200ジメタクリレート(NKエステル4G：新中村化学工業社製)	15.0部	
フタロシアニン顔料(MHI454：御国色素社製 30%MEK分散物)	3.0部	
ANCAMIN K-54：エアプロダクツ社製	1.45部	
ヒンダードアミン光安定化剤(LS770：三共ライフテック社製)	0.5部	30
弗素系界面活性剤(F178K：大日本インキ化学工業社製)	0.5部	
シクロヘキサノン(沸点=155)	820部	

【0143】

【化1】

増感色素A



【0144】

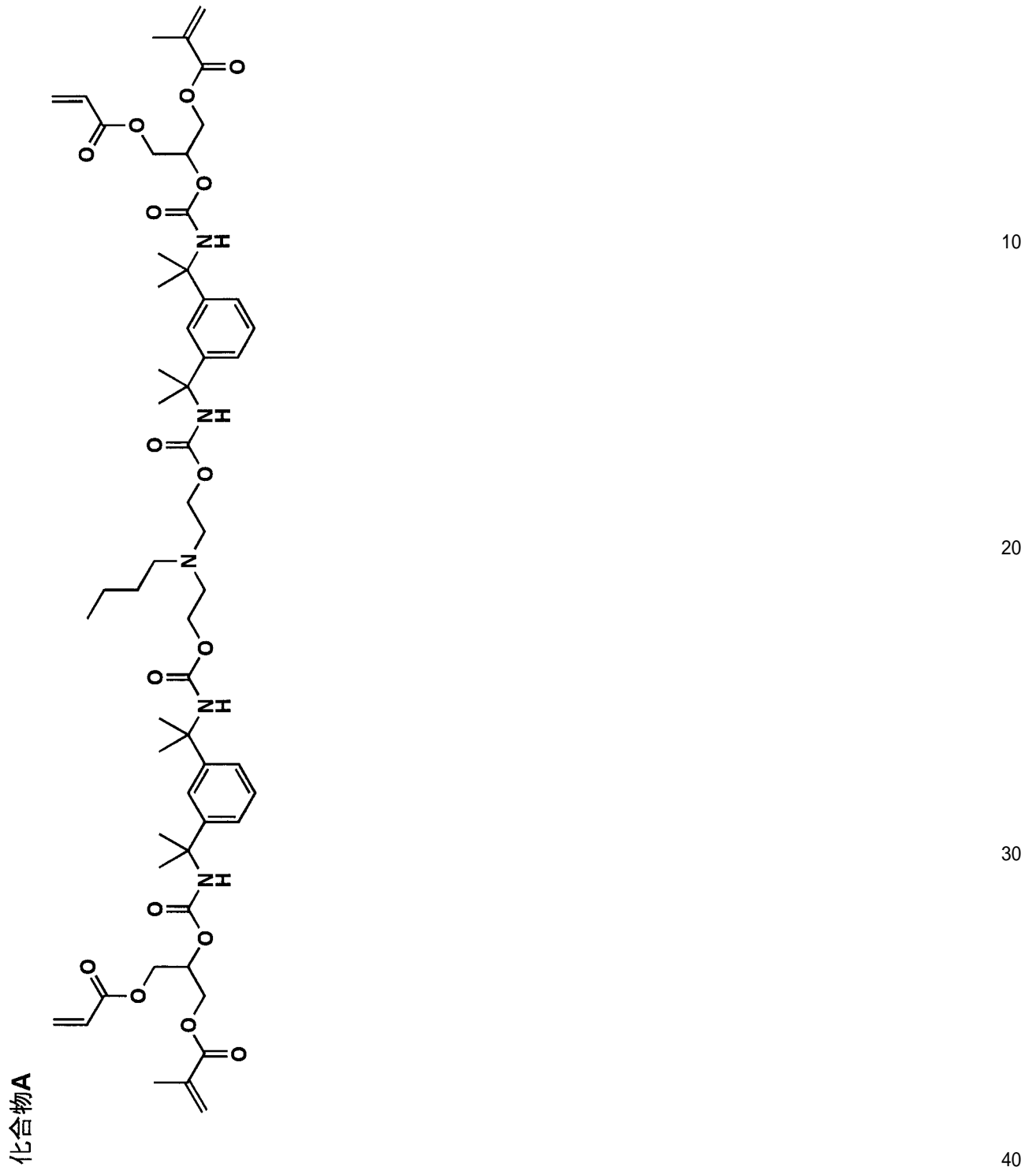
10

20

30

40

【化 2】



【 0 1 4 5 】

《保護層塗工液》

ポリビニルアルコール（PVA）又は誘導体（種類と量を表1に示す）

界面活性剤（サーフィノール465：日新化学社製） 0.5部

水 900部

ポリビニルアルコール誘導体PVAH-1：攪拌機、還流冷却管、窒素導入管および温度計を取り付けた5Lの反応器に、酢酸ビニル単量体2040g、メタノール905g、N-ビニル-2-カプロラクタムの50%メタノール溶液110.7gおよびイタコン酸の10%メタノール溶液4.3gを仕込み、窒素ガスを30分間バブリングして脱気した

。反応器の昇温を開始し、内温が60 となったところで、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 1.5 gを添加し重合を開始した。N-ビニル-2-カプロラクタムの50%メタノール溶液およびイタコン酸の10%メタノール溶液を酢酸ビニル単量体とのモル比率が一定になるように逐次添加しながら重合を行い、3時間後に冷却して重合を停止した。このときの固形分濃度は34%であった。次いで、30 減圧下でメタノールを時々添加しながら未反応の酢酸ビニル単量体の除去を行い、ポリ酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液(濃度33%)を得た。次に、メタノールを加えて濃度を25%に調整したポリ酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液にアルカリモル比(NaOHのモル数/酢酸ビニル単量体単位のモル数)0.015のNaOHメタノール溶液(10%濃度)を添加して鹼化し、メタノールを用いて精製し、ポリビニルアルコール誘導体PVAH-1を得た。 10

【0146】

(画像形成)

このようにして作製した光重合型平版印刷版材料について、408nm、30mW出力のレーザーを備えた光源を備えたプレートセッター(タイガーキャット:ECRM社製改造品)を用い、2400dpi(dpiとは1インチ即ち2.54cm当たりのドット数を表す)の解像度で画像露光を行った。

【0147】

次いで、現像前に加熱部、保護層を除去する前水洗部、下記現像液組成1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)を備えたCTP自動現像機(PHW32-V:Technigraph社製)で現像処理を行い、平版印刷版を得た。 20

【0148】

加熱部の熱処理温度は110、時間15秒であった。

【0149】

版面温度は、サーモラベル[日油技研社製]を作製した支持体の粗面化面に貼り付け処理した時の温度を測定した。

【0150】

《現像液組成1》

Aケイ酸カリウム	8.0部	
ニューコールB-13SN(日本乳化剤社製)	3.0部	30
エチレンジアミン四酢酸2ナトリウム2水和塩	0.1部	
苛性カリ		pH = 12.1なるよう調整

(平版印刷版の評価)

上記のようにして得られた平版印刷版について、以下の評価をした。評価結果を表1に示す。

【0151】

《感度》

レーザーの露光エネルギーを変化させてベタ画像を露光し、最高反射濃度を示すベタ画像部分の反射濃度に対して、-10%の反射濃度を示すベタ画像部分の露光エネルギーをもって、感度の指標とした。 40

【0152】

《保存安定性》

平版印刷版材料を強制劣化させるため、55、20%相対湿度の環境下の恒温槽に3日間保存し(DT保存)、保存する以前のサンプルと比較し、上記の感度評価を行い感度変化の大きさを保存安定性の指標の一つとした。

【0153】

また、上記保存後の平版印刷版材料について、下記の汚れ防止性を評価し保存安定性の指標の一つとした。

【0154】

汚れ防止性:

上記保存後の感材非画像部の汚れ防止性の評価には現像インク：P I - 2 [富士写真フイルム社製]及びP S スポンジ [富士写真社製]を用い、同一条件で十分に現像インクを付与し、十分に水洗、乾燥した非画像部をルーペで観察し、A - Cの3段階にランク評価し、汚れ防止性の指標とした。

A・・・汚れ無し

B・・・弱い汚れ有り

C・・・強い汚れ有り

《プレヒートラチチュード評価》

露光後の平版印刷版材料について、熱処理温度を変化させ、その他は同じ条件での現像処理を行った後、汚れ防止性の評価に用いたと同じ現像インク及びスポンジを用いて処理した後、印刷し非画像部に汚れ若しくはシャドー部のインキ絡みの生じることのない、温度の上限を求めた。

【0155】

印刷は、175線の画像を3 - 97%の各網点を含んだ画像を用い、露光、現像して作製した平版印刷版を、印刷機(三菱重工業(株)製D A I Y A 1 F - 1)で、コート紙、印刷インキ(東洋インク(株)製トーヨーキングハイエコーM紅)及び湿し水(東京インク(株)製H液S G - 51濃度1.5%)を用いて印刷を行い、非画像部の汚れ、若しくはシャドー部のインキ絡みの生じることの無いプレヒート温度上限を求めた。

【0156】

この評価の際には、上記現像処理機の加熱装置部分の電源は切り、加熱処理は露光後、セーフライト環境下に置いた別の加熱装置を用いて、所望の版面温度となるように設定し、30秒間熱処理を行った。

【0157】

《50 溶解度》

50 に加温した1Lの水に試料(14メッシュ透過品)を添加し、30分加熱しながら、5cmのスターラピースで、250rpmで攪拌し、300メッシュの金属フィルターで残渣となったものの量を測定し、これを未溶解物として、試料の添加量及び未溶解物の量から溶解度を求める。

【0158】

結果を表1に示した。

【0159】

10

20

30

【表 1】

平版印刷版 材料	PVA(誘導体)						添加量 (部)	感度($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)		汚れ防止性 保存後	プレヒート ラチチュード ($^{\circ}\text{C}$)	備考
	(名称)	(メーカー)	鹼化度	4%粘度[20 $^{\circ}\text{C}$] ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	50 $^{\circ}\text{C}$ 溶解性 (g/L)	保存後						
						保存前		保存後				
101	GL05	日本合成 化学工業(株)	87.5	5.5	35	30	50	A	130	比較		
102	AL06	日本合成 化学工業(株)	92.5	6.5	7	20	30	B	110	比較		
103	NL05	日本合成 化学工業(株)	98.5	5.3	3	17.5	25	C	100	比較		
104	Moviol 3-96	Kuraray Specialities Europe GmbH	98.5	3	13	17.5	25	C	100	比較		
105	HP-H105	クラレ(株)	98.5	5.6	25	17.5	18	A	130	本発明		
106	(PVAH-1)		92.5	5.5	40	20	20.5	A	130	本発明		

10

20

30

40

【0160】

表1から、本発明の平版印刷版材料は、高感度で保存性に優れ、プレヒートラチチュードに優れることが分かる。

【0161】

(実施例2) (平版印刷版材料201~207)

50

保護層塗工液として、下記を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、平版印刷版材料を作製し、下記評価を加えた以外は、実施例 1 と同様に評価を行った。

【0162】

《保護層塗工液》

ポリビニルアルコール誘導体 (表 2 に種類及び添加量を記載)

ポリビニルアルコール (PVA) (表 2 に種類及び添加量を記載)

界面活性剤 (サーフィノール 465 : 日新化学社製) 0.5 部

水 900 部

《保護層の塗布性の評価》

得られた平版印刷版材料の露光後の画像欠陥をカウントし、塗布性の評価の指標とした 10

【0163】

画像欠陥 :

上記の露光機で通常のハンドリングで連続出力し、露光後の平版印刷版材料について、 1 m^2 辺りの欠陥個数を目視評価欠陥は、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 径以上のものをカウントした。

【0164】

結果を表 2 に示した。

【0165】

【表 2】

平版印刷版材料	PVA誘導体 HP-H105量 (部)	PVA NL05量 (部)	画像欠陥 個/ m^2	感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)		汚れ防止性 保存後	プレヒート ラチチュード ($^{\circ}\text{C}$)	備考
				保存前	保存後			
201	99.5	0	10	17.5	18	A	130	本発明
202	61	38.5	13	17.5	18	A	130	本発明
203	51	48.5	12	17.5	18	A	130	本発明
204	46	53.5	10	17.5	18.5	A	130	本発明
205	41	58.5	14	17.5	18.5	A	130	本発明
206	38	61.5	23	17.5	20	A	125	本発明
207	0	99.5	130	17.5	25	C	100	比較

【0166】

表 2 から、本発明の平版印刷版材料は、保護層の塗布性、かつ高感度で保存性に優れ、プレヒートラチチュードに優れることが分かり、特に本発明に係るポリビニルアルコール誘導体を 40 質量% 以上含む場合が好ましいことが分かる。

【0167】

(実施例 3) (平版印刷版材料 301 ~ 307)

保護層塗工液として、下記を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、平版印刷版材料を作製し、実施例 2 と同様に評価を行った。

【0168】

保護層塗工液

ポリビニルアルコール誘導体 (表 3 に種類及び添加量を記載)

ポリビニルアルコール (PVA) (表 3 に種類及び添加量を記載)

界面活性剤 (サーフィノール 465 : 日新化学社製) 0.5 部

水 900 部

結果を表 3 に示した。

【0169】

20

30

40

【表 3】

平版印刷版 材料	PVA誘導体 HP-H105量 (部)	PVA GLO5量 (部)	画像欠陥 個/m ²	感度(μJ/cm ²)		汚れ防止性 保存後	プレヒート ラチチュード (°C)	備考
				保存前	保存後			
301	99.5	0	10	17.5	18	A	130	本発明
302	95.5	4	10	17.5	18	A	130	本発明
303	93.5	6	2.5	17.5	18	A	130	本発明
304	74.5	25	0.9	18	18.5	A	130	本発明
305	50.5	49	0.6	18	18.5	A	130	本発明
306	46.5	53	1	20	21	A	130	本発明
307	0	99.5	1	30	50	A	130	比較

10

【0170】

表3から、本発明の平版印刷版材料は、高感度で保存性、プレヒートラチチュードに優れ、かつ保護層の塗布性も実用的なレベルにあり、特に(B)成分の添加量が5%~50%までの範囲が画像欠陥と感度の面から特に優れていることがわかる。

【0171】

(実施例4)(平版印刷版材料401~412)

保護層塗工液として、下記を用いた以外は、実施例1と同様にして、平版印刷版材料を作製し、下記評価を加えた以外は、実施例1と同様に評価を行った。

20

【0172】

保護層塗工液

ポリビニルアルコール誘導体 (表4に種類及び添加量を記載)

ポリビニルアルコール(PVA) (表4に種類及び添加量を記載)

ポリビニルピロリドン共重合体(VA64W: BASF社製)

(表4に種類及び添加量を記載)

界面活性剤(サーフィノール465: 日新化学社製) 0.5部

水 900部

《接着性》

保護層接着評価として、スクラッチ試験を行った。作製した感材を25~50%の環境で蛍光灯下に2時間放置後測定した。

30

【0173】

測定は、スクラッチ試験機Heidon-18: Heidon社製を用い、0.1mmサファイヤ針、0-100g連続加重、速度1000mm/minで剥がれる加重を測定し、n=5の平均値を求めた。感光層からの保護層の剥がれは、目視で評価した。

【0174】

結果を表4に示した。

【0175】

【表 4】

平版印刷版 材料	PVA誘導体 HP-H105量 (部)	PVA GL05量 (部)	VA64W 量 (部)	画像欠陥 個/m ²	感度(μJ/cm ²)		汚れ防止性 保存後	プレヒート ラチチュード (°C)	接着性 (g)	備考
					保存前	保存後				
401	99.5	0	0.0	10	17.5	18	A	130	20	本発明
402	74.5	25	0.0	0.9	18	18.5	A	130	20	本発明
403	0	99.5	0.0	1	30	50	A	130	40	比較
404	98.5	0	1.0	9	17.5	18	A	130	38	本発明
405	73.5	25	1.0	0.7	18	18.5	A	130	42	本発明
406	0	98.5	1.0	0.9	30	50	A	130	43	比較
407	89.5	0	10.0	7.5	17.5	18	A	130	50	本発明
408	67.0	22.5	10.0	0.4	18	18.5	A	130	50	本発明
409	0	89.5	10.0	0.6	30	50	A	130	46	比較
410	74.5	0	25.0	6	20	21	A	130	50	本発明
411	56.0	18.5	25.0	0.5	22	23	A	130	50	本発明
412	0	74.5	25.0	0.6	50	70	A	130	43	比較

10

20

30

40

【0176】

表 4 から、本発明の平版印刷版材料は、高感度で保存性、プレヒートラチチュード及び保護層の接着性に優れ、保護層の塗布性も実用的なレベルにあることが分かる。