

(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2005-250094  
(P2005-250094A)

(43) 公開日 平成17年9月15日(2005.9.15)

(51) Int.C1. <sup>7</sup>	F 1	GO 3 F	7/027	5 1 5	2 H 0 2 5	テーマコード (参考)
GO 3 F	7/027	GO 3 F	7/00	5 0 3	2 H 0 9 6	
GO 3 F	7/021	GO 3 F	7/021		2 H 0 9 7	
GO 3 F	7/038	GO 3 F	7/038	5 0 1		
GO 3 F	7/20	GO 3 F	7/20	5 1 1		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2004-60228 (P2004-60228)	(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3月4日 (2004.3.4)	(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 AA11 AA12 AB03 AC01 AD01 BA03 BC13 BC53 BC74 BC86 FA03 FA17 2H096 AA06 BA03 BA06 EA02 EA11 GA08 2H097 AB07 AB08 BA10 CA12 FA02 GB04 LA03

(54) 【発明の名称】平版印刷版の作製方法

## (57) 【要約】

【課題】 D M D を用いた C T P システムにおいて、短時間の画像記録が可能であり、且つ耐刷力に優れる平版印刷版の作製方法を提供すること。

【解決手段】 親水性支持体上に (a) (メタ) アクリル酸を構成モノマーとして用いたビニル系共重合体に、分子内に (メタ) アクリロイル基を有するエポキシ化合物を反応させて得られる (メタ) アクリロイル基含有アルカリ可溶性樹脂バインダー、(b) ジアゾ樹脂を含む画像形成層を設層してな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、その後未露光部の画像形成層をアルカリ性水溶液により除去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 ) (メタ)アクリル酸を構成モノマーとして用いたビニル系共重合体に、分子内に(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ化合物を反応させて得られる(メタ)アクリロイル基含有アルカリ可溶性樹脂バインダー、( b )ジアゾ樹脂を含む画像形成層を設層してな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、その後未露光部の画像形成層をアルカリ性水溶液により除去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】****【技術分野】**

10

**【0001】**

本発明は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】**

従って、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、且つ耐刷力、耐薬品性に優れる平版印刷版の作製方法を提供することにある。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明の上記目的は、下記構成により達成される。

## 【0007】

## (請求項1)

親水性支持体上に( a ) (メタ)アクリル酸を構成モノマーとして用いたビニル系共重合体に、分子内に(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ化合物を反応させて得られる(メタ)アクリロイル基含有アルカリ可溶性樹脂バインダー、( b )ジアゾ樹脂を含む画像形成層を設層してな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、その後未露光部の画像形成層をアルカリ性水溶液により除去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】

本発明によって、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、且つ耐刷力、耐薬品性に優れる平版印刷版の作製方法を提供することができた。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0009】

以下、本発明について詳述する。

## 【0010】

本発明では、アクリロイル基及びメタクリロイル基を総称して(メタ)アクリロイル基と呼ぶ。20

## 【0011】

メタクリル酸及び/又はアクリル酸を構成モノマーとして用いたビニル系共重合体に、分子内に(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ化合物を反応させて得られる(メタ)アクリロイル基含有アルカリ可溶性樹脂バインダー(以下、本発明に用いられるバインダーと呼ぶ)は、(メタ)アクリル酸と、必要に応じて他の共重合可能なモノマーとの共重合工程と、得られた共重合体のカルボキシル基に、分子内に(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ化合物のエポキシ基を開環付加させる工程とを経て合成される。

## 【0012】

メタクリル酸及び/又はアクリル酸と共に重合させるモノマーの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等の置換アルキルエステルが挙げられる。3040

## 【0013】

更に、本発明に用いられるバインダーは、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も用いることができる。但し、共重合モノマーはこれに限定されるものではない。

## 【0014】

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。

## 【0015】

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。

## 【0016】

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。

## 【0017】

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。

## 【0018】

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。

## 【0019】

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。

## 【0020】

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。

## 【0021】

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。

## 【0022】

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。

## 【0023】

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。

## 【0024】

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。

## 【0025】

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。

## 【0026】

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。

## 【0027】

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。

10

20

30

40

50

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。

【0028】

これらのモノマーの共重合は、一般的な熱ラジカル発生剤を重合開始剤として使用する溶液重合反応によって容易に合成可能である。一般的なラジカル重合については、エヌ・ティー・エス発行「ラジカル重合ハンドブック - 基礎から新展開まで - 」に記載されている。

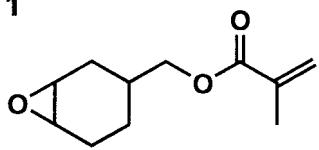
【0029】

上記に得られた共重合体のカルボキシル基に、分子内に(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ化合物のエポキシ基を開環付加させ、本発明に用いられるバインダーが得られる。分子内に(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ化合物は、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートが一般的だが、その他、脂環式エポキシ基を有する下記の化合物等も用いることができる。

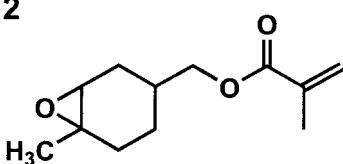
【0030】

## 【化1】

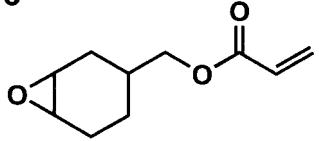
EA-1



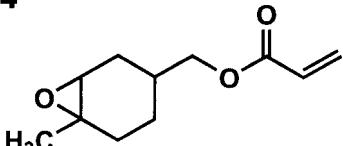
EA-2



EA-3

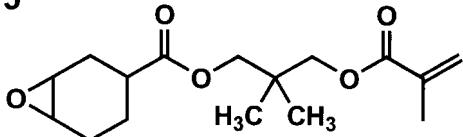


EA-4

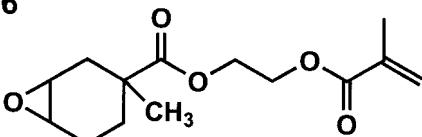


10

EA-5

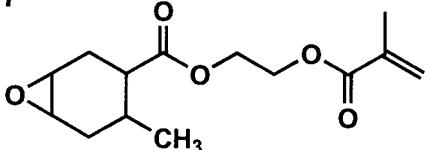


EA-6

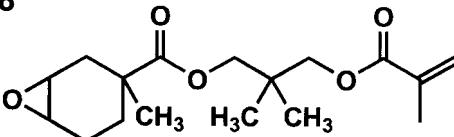


20

EA-7

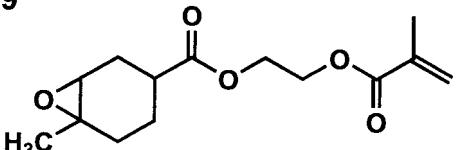


EA-8

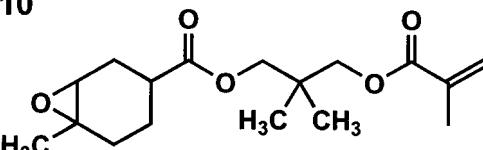


20

EA-9

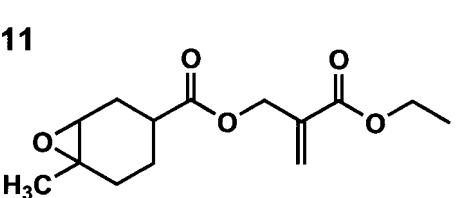


EA-10

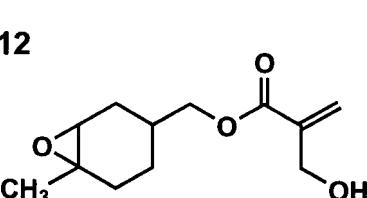


30

EA-11



EA-12



## 【0031】

上記で得られた本発明に用いられるバインダーの分子量は任意だが、好ましくは5,000から200,000の範囲であり、より好ましくは10,000から100,000の範囲である。また、分子内に(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ化合物を付加させる量は、付加前の共重合体100質量部に対し、0.5から50質量部の範囲が好ましい。より好ましくは1から40質量部の範囲である。前述の量の分子内に(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ化合物を付加させる為には、付加させる(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ化合物のモル数に対応したカルボキシリル基のモル数が、付加前の共重合体に含まれていることが前提である。この付加反応は、少量のアミン誘導体化合物を触媒的に作用させることで短時間で高収率に進行する。

## 【0032】

また、本発明に用いられるバインダーはアルカリ溶解性を付与する為に、付加に寄与せずに残存するカルボキシリル基があることが好ましい。残存するカルボキシリル基の量は、本

40

40

50

発明に用いられるバインダーの酸価が5～200の範囲となる量が好ましい。更に好ましくは酸価が10から120の範囲である。本発明に用いられるバインダーは、画像形成層中20から90質量%の含有量で含まれることが好ましい。

### 【0033】

また、本発明では他の樹脂をバインダーとして併用しても構わない。併用可能なバインダー樹脂としては、(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ化合物を付加させる前の共重合体や、特開2003-345011号公報の段落〔0056〕記載の樹脂類が挙げられる。

### 【0034】

本発明に係るジアゾ樹脂は、例えば、芳香族ジアゾニウム塩とホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとの縮合物で代表されるジアゾ樹脂である。特に好ましくはp-ジアゾフェニルアミンとホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとの縮合物の塩、例えば、ヘキサフルオロホウ磷酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、過塩素酸塩または過ヨウ素酸塩と前記縮合物との反応生成物であるジアゾ樹脂無機塩や、米国特許第3,300,309号明細書中に記載されているような前記縮合物とスルホン酸類との反応生成物であるジアゾ樹脂有機塩等が挙げられる。

### 【0035】

更にジアゾ樹脂として好ましくは、ジアゾジフェニルアミンと分子内にカルボニル基、スルホニル基から選ばれた少なくとも一つの基を有する芳香族化合物との共縮合樹脂であることである。共縮合の比率は、モル比でジアゾジフェニルアミン／芳香族化合物=30/70～95/5であり、特に好ましくはジアゾジフェニルアミンとp-ヒドロキシ安息香酸との共縮合物でモル比が50/50～80/20である。

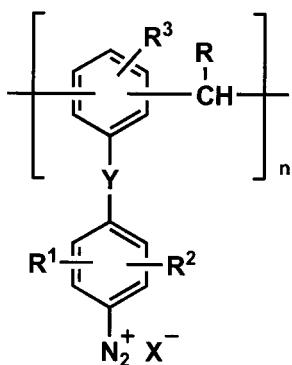
### 【0036】

更に本発明において好ましいジアゾ樹脂は、芳香族ジアゾニウム化合物とカルボニル化合物との縮合樹脂である。この縮合樹脂においては、下記一般式(1)又は(2)で表される構造を有するジアゾ樹脂を用いるのが好ましい。

### 【0037】

### 【化2】

#### 一般式(1)



10

20

30

40

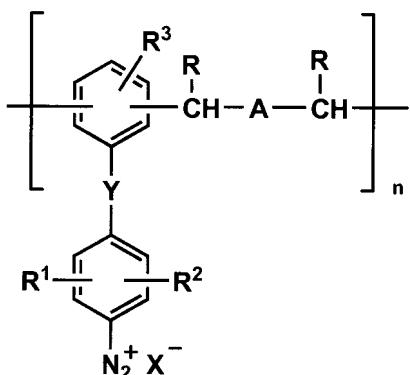
### 【0038】

式中、Rは水素原子、アルキル基、又はフェニル基を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ水素原子、アルコキシ基、又はアルキル基を表し、X<sup>-</sup>は対アニオンを表す。Yは-NH-、-O-又は-S-を表す。nは整数を表す。

### 【0039】

【化3】

## 一般式(2)



10

【0040】

式中、Aは縮合可能な芳香族性基を表し、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、X<sup>-</sup>、Y、nは前記一般式(1)で用いられたものと同義である。

【0041】

上記一般式(1)及び(2)で表されるジアゾ樹脂の構造単位とする芳香族ジアゾニウム化合物には、例えば、特公昭49-48001号公報に挙げられるようなジアゾニウム塩を用いることができるが、特にジフェニルアミン-4-ジアゾニウム塩類が好ましい。ジフェニルアミン-4-ジアゾニウム塩類は、4-アミノジフェニルアミン類から誘導されるが、このような4-アミノジフェニルアミン類としては、4-アミノジフェニルアミン、4-アミノ-3-メトキシジフェニルアミン、4-アミノ-2-メトキシジフェニルアミン、4-アミノ-2-メトキシジフェニルアミン、4-アミノ-3-メチルジフェニルアミン、4-アミノ-3-エトキシジフェニルアミン、4-アミノ-3-(4-ヒドロキシエトキシ)ジフェニルアミン、4-アミノジフェニルアミン-2-スルホン酸、4-アミノジフェニルアミン-2-カルボン酸、4-アミノジフェニルアミン-2-カルボン酸等を挙げることができる。これらの内、特に好ましいものとしては4-アミノジフェニルアミン、4-アミノ-3-メトキシジフェニルアミンを挙げることができる。

20

30

40

【0042】

上記一般式(2)において、Aで表される芳香族性基を与えるために用いることができる芳香族化合物の具体例としては、m-クロロ安息香酸、ジフェニル酢酸、フェノキシ酢酸、p-メトキシフェニル酢酸、p-メトキシ安息香酸、2,4-ジメトキシ安息香酸、2,4-ジメチル安息香酸、p-フェノキシ安息香酸、4-アニリノ安息香酸、4-(m-メトキシアニリノ)安息香酸、4-(p-メチルベンゾイル)安息香酸、4-(p-メチルアニリノ)安息香酸、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、2-メチルレゾルシン、メトキシフェノール、エトキシフェノール、カテコール、フロログルシン、p-ヒドロキシエチルフェノール、ナフトール、ピロガロール、ヒドロキノン、p-ヒドロキシベンジルアルコール、4-クロロレゾルシン、ビフェニル-4,4'-ジオール、1,2,4-ベンゼントリオール、ビスフェノールA、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、p-ヒドロキシアセトフェノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジメトキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、クミルフェノール、クロロフェノール、プロモフェノール、サリチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、4-クロロ-2,6-ジヒドロキシ安息香酸、4-メトキシ-2,6-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、

50

フロログリシンカルボン酸、N - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) メタクリルアミド、N - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) アクリルアミド、桂皮酸、桂皮酸メチル、桂皮酸エチル、p - ヒドロキシ桂皮酸、スチレン、ヒドロキシスチレン、スチルベン、4 - ヒドロキシスチルベン、4 , 4' - ジヒドロキシスチルベン、4 - カルボキシスチルベン、4 , 4' - ジカルボキシスチルベン、ジフェノールエーテル、ジフェニルアミン、ジフェニルチオエーテル、4 - メトキシジフェニルエーテル、4 - メトキシジフェニルアミン、4 - メトキシジフェニルチオエーテル等を挙げることができる。

## 【 0 0 4 3 】

また、本発明において好ましいジアゾ樹脂は、分子内にカルボキシル基を含有するものである。分子内にカルボキシル基を有するジアゾ樹脂の好ましい例としては、上記一般式(2)において、Aで表される芳香族性基中にカルボキシル基を含有する構造を有するジアゾ樹脂が挙げられる。この際、Aで表される芳香族性基を与えるために用いることができる芳香族化合物の好ましい具体例としては、p - ヒドロキシ安息香酸、p - メトキシ安息香酸、p - ヒドロキシ桂皮酸、フェノキシ酢酸が挙げられる。

## 【 0 0 4 4 】

上記ジアゾ樹脂は、公知の方法、例えば、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング( Photo . S c i . E n g . ) 第17巻、第33頁( 1973 )、米国特許第2,063,631号、同2,679,498号の各明細書、特公昭49-48001号公報に記載の方法に従い、硫酸や磷酸或いは塩酸中で芳香族ジアゾニウム塩、必要に応じて上記一般式(2)においてAで表される芳香族性基を与える芳香族化合物及び活性カルボニル化合物、例えば、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトン、或いはアセトフェノン等を重縮合させることによって得られる。

## 【 0 0 4 5 】

また、一般式(2)において、Aで表される芳香族性基を与える芳香族化合物と芳香族ジアゾ樹脂及び活性カルボニル化合物は、その相互の組み合わせは自由であり、更に各々2種以上を混ぜて縮合することも可能である。また、縮合の際に、Aで表される芳香族性基を与える芳香族化合物の仕込みのモル数は、芳香族ジアゾニウム化合物のモル数に対し、好ましくは0.1~1.0倍、より好ましくは0.2~2倍、更に好ましくは0.2~1倍である。また、この場合、Aで表される芳香族性基を与える芳香族化合物及び芳香族ジアゾニウム化合物の合計モル数に対し、活性カルボニル化合物をモル数で通常好ましくは0.5~1.5倍、より好ましくは0.6~1.2倍で仕込み、低温で短時間、例えば、3時間程度反応させることによりジアゾ樹脂が得られる。

## 【 0 0 4 6 】

本発明では、ジアゾ樹脂が光重合開始剤として機能するが、他の光重合開始剤を併用して構わない。

## 【 0 0 4 7 】

本発明で、ジアゾ樹脂と併用可能な光重合開始剤の例としては、特表2002-537419号公報記載のラジカルを生成可能な化合物、特開2001-175006号、同2002-278057号、同2003-5363号の各公報記載の光重合開始剤等を用いることができる他、特開2003-76010号公報記載の一分子中にカチオン部を二個以上有するオニウム塩、特開2001-133966号公報記載のN - ニトロソアミン系化合物、特開2001-343742号公報記載の熱によりラジカルを発生する化合物、特開2002-6482号公報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号公報記載のボレート化合物、特開2002-148790号公報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号公報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号公報記載の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号公報記載の特定構造スルホニルスルホン化合物、特開2002-341519号公報記載の熱によりラジカルを発生する化合物、等の化合物も必要に応じて使用できる。

## 【 0 0 4 8 】

10

20

30

40

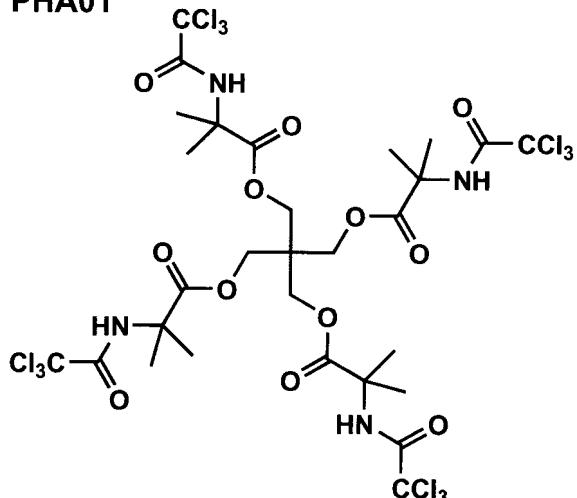
50

これら、本発明に係る化合物と共に併用可能な光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、鉄アレン化合物、トリハロメルトリアジン化合物、ビスイミダゾール化合物、アシルホスフインオキシド化合物、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。また、トリプロモアセチル基、ジプロモアセチル基、トリクロロアセチル基、ジクロロアセチル基等のポリハロアセチル基を有する化合物も好ましい。これらポリハロアセチル基を有する化合物の具体例は下記の通りである。

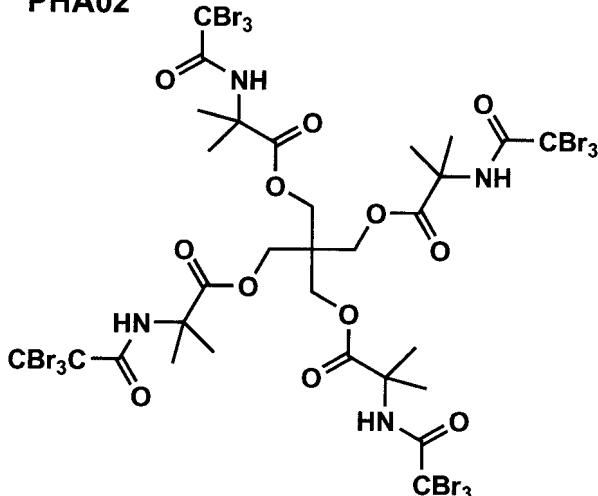
【0049】

【化4】

PHA01



PHA02



10

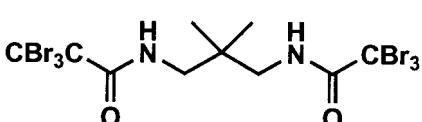
20

30

PHA03



PHA04



【0050】

併用可能な光重合開始剤の画像形成層中の添加量は任意だが、好ましくは画像形成層の構成成分中、0.1から20質量%の範囲が好ましい。更に、好ましくは0.8から15質量%である。

【0051】

本発明では、エチレン性重合性基を有する化合物、所謂モノマー類、及び多官能オリゴマー類を画像形成層中に含有せしめることができる。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から60質量%の範囲である。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。

【0052】

該化合物に限定は無いが、好ましいものとして、例えば、2-エチルヘキシリーエート、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ンオーリドアクリレート、1,3-ジオキサンアルコールの-カプロラクトン

40

50

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。

## 【0053】

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。

## 【0054】

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、プロピレングルコール、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

10

20

30

40

50

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。

#### 【0055】

本発明に係る画像形成層には、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。10

#### 【0056】

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、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。

#### 【0057】

その他に、特開昭58-212994号、同61-6649号、同62-46688号、同62-48589号、同62-173295号、同62-187092号、同63-67189号、特開平1-244891号の各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.286~294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。20

#### 【0058】

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、同1-203413号、同1-197213号の各公報記載の集合可能な化合物等が好ましく用いられる。30

#### 【0059】

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。

#### 【0060】

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-ルアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-t-ブチルジエタノ-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-ル等が挙げられるが、これに限定されない。40

#### 【0061】

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

10

20

30

40

50

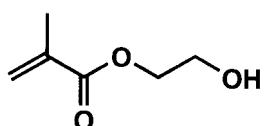
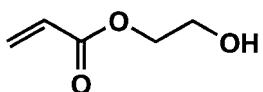
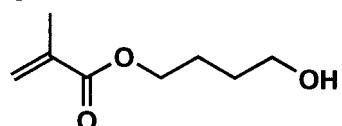
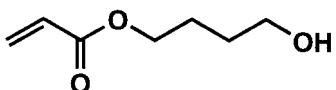
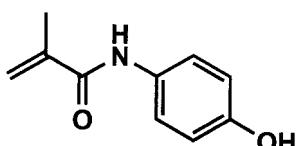
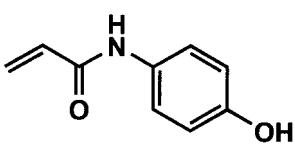
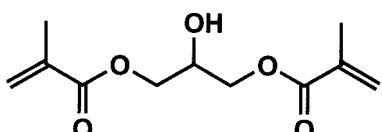
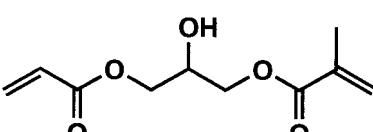
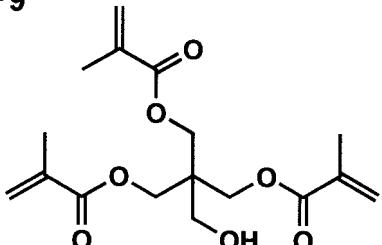
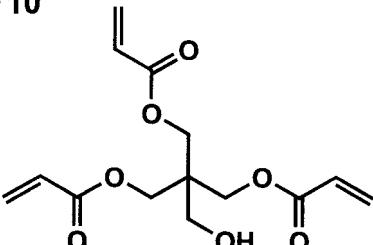
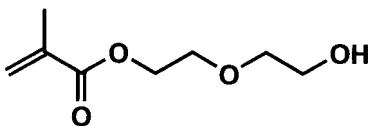
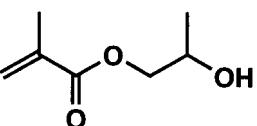
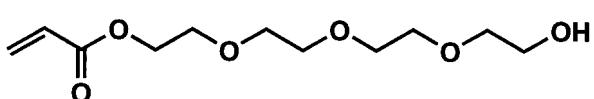
, 6 - ジイソシアネート、2 - メチルペンタン - 1 , 5 - ジイソシアネート、オクタン - 1 , 8 - ジイソシアネート、1 , 3 - ジイソシアナートメチル - シクロヘキサノン、2 , 2 , 4 - トリメチルヘキサン - 1 , 6 - ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1 , 2 - フェニレンジイソシアネート、1 , 3 - フェニレンジイソシアネート、1 , 4 - フェニレンジイソシアネート、トリレン - 2 , 4 - ジイソシアネート、トリレン - 2 , 5 - ジイソシアネート、トリレン - 2 , 6 - ジイソシアネート、1 , 3 - 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。

【0062】

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、下記のM H - 1からM H - 13等の化合物等が挙げられるが、これに限定されない。 10

【0063】

## 【化5】

**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**

10

20

30

40

## 【0064】

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-ヒドロキシブロピレン-1、3-ジメタクリレート、2-ヒドロキシブロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート等が挙げられる。

## 【0065】

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うことができる。

## 【0066】

50

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。

#### 【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-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 10

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-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

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-ト-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 20

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-ト-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-ト-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号公報、同2-127404号公報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。

#### 【0068】

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。 30

#### 【0069】

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10%が好ましい。 40

#### 【0070】

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)、カラーパ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。

#### 【0071】

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 50

、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。

#### 【0072】

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。

#### 【0073】

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。

#### 【0074】

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10%以下が好ましい。

#### 【0075】

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、アルコール：多価アルコールの誘導体類では、sec-ブタノール、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、シウ酸ジエチル、安息香酸メチル等が好ましく挙げられる。

#### 【0076】

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。

#### 【0077】

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。

#### 【0078】

本発明に係る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。

#### 【0079】

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

10

20

30

40

50

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-プロパノール等のアルコール類であることが特に好ましい。

#### 【0080】

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。

#### 【0081】

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。10

#### 【0082】

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、電解によりエッチングする方法が挙げられる。20

#### 【0083】

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0.2~0.8mmのブラシ毛を使用した回転ブラシを回転し、支持体表面に、例えば、粒径10~100μmの火山灰の粒子を水に均一に分散させたスラリーを供給しながら、ブラシを押し付けて行うことができる。ホーニング研磨による粗面化は、例えば、粒径10~100μmの火山灰の粒子を水に均一に分散させ、ノズルより圧力をかけ射出し、支持体表面に斜めから衝突させて粗面化を行うことができる。又、例えば、支持体表面に粒径10~100μmの研磨剤粒子を100~200μmの間隔で、 $2.5 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ 個/cm<sup>2</sup>の密度で存在するように塗布したシートを張り合わせ、圧力をかけてシートの粗面パターンを転写することにより粗面化を行うこともできる。30

#### 【0084】

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好ましい。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、0.5~5g/m<sup>2</sup>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。40

#### 【0085】

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50

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10~200A/dm<sup>2</sup>の範囲を用いることができるが、50~150A/dm<sup>2</sup>の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は100~5000c/dm<sup>2</sup>の範囲を用いることができるが、100~2000c/dm<sup>2</sup>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10~50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。

## 【0086】

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10~200A/dm<sup>2</sup>の範囲を用いることができるが、20~100A/dm<sup>2</sup>の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は100~5000c/dm<sup>2</sup>の範囲を用いることができるが、100~2,000c/dm<sup>2</sup>の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は10~50の範囲を用いることができるが、15~45の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における硝酸濃度は0.1~5質量%が好ましい。電解液には、必要に応じて硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、磷酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、シュウ酸等を加えることができる。

## 【0087】

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/dm<sup>2</sup>の範囲を用いることができるが、50~150A/dm<sup>2</sup>の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は100~5,000c/dm<sup>2</sup>の範囲を用いることができるが、100~2,000c/dm<sup>2</sup>、更には200~1,000c/dm<sup>2</sup>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。

## 【0088】

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、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。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、0.5~5g/m<sup>2</sup>が好ましい。又、アルカリの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。

## 【0089】

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。

## 【0090】

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/又は磷酸等を10~50%の濃度で含む水溶液を電解液として、電流密度1~10A/dm<sup>2</sup>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磷酸を用いて電解する方法、クロム酸、シュウ酸、マロン酸等を一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/dm<sup>2</sup>が適当であり、好ましくは10~40mg/dm<sup>2</sup>である。陽極酸化被覆量は、例えば、アルミニウム板を磷酸クロム酸溶液(磷酸85%液:35ml、

10

20

30

40

50

酸化クロム(IV)：20gを1Lの水に溶解して作製)に浸積し、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。

【0091】

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。

【0092】

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。

【0093】

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、ワイヤバー法、ナイフコータ法、ディップコータ法、リバースロールコータ法、グラビヤコータ法、キャストコーティング法、カーテンコータ法及び押し出しコータ法等を挙げることができる。

【0094】

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；重炭酸ナトリウム、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。

【0095】

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。

【0096】

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。

【0097】

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。

【0098】

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

10

20

30

40

50

/ 2 1 7 3 5 号、同 0 0 / 3 6 4 7 0 号の各パンフレットおよび米国特許第 5 , 5 7 9 , 2 4 0 号明細書に記載がある。

#### 【 0 0 9 9 】

図 1 は、 D M D を用いた露光装置の基本構成を示す模式図である。

#### 【 0 1 0 0 】

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 ) 、反射光が平版印刷版材料 ( 4 ) の表面で結像するように誘導する結像系素子 ( 3 ) からなる。反射系素子 ( 2 ) が D M D に相当する。平版印刷版材料 ( 4 ) は回転ドラム ( 5 ) 上に配置されている。

#### 【 0 1 0 1 】

図 1 の光源系素子 ( 1 ) は、ランプ ( 1 1 ) 、集光器 ( 1 2 ) 、レンズ ( 1 3 ) および鏡 ( 1 4 ) からなる。ランプ ( 1 1 ) は、紫外領域の光を発生する。図 1 のランプ ( 1 1 ) は、超高压水銀灯を模式化したものである。ランプ ( 1 1 ) から発生した紫外領域の光は、集光器 ( 1 2 ) およびレンズ ( 1 3 ) により平行光線になる。平行光線は鏡 ( 1 4 ) で反射系素子 ( 2 ) に誘導される。

#### 【 0 1 0 2 】

D M D に相当する反射系素子 ( 2 ) には、多数の微小な鏡 ( 2 a ~ 2 g ) が配列されている。鏡 ( 2 a ~ 2 g ) 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 1 0 0  $\mu\text{m}$  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 D M D では、一般に鏡の向きが約 1 0 ° 变化する。

#### 【 0 1 0 3 】

図 1 に示す状態では、5つの鏡 ( 2 a 、 2 c 、 2 d 、 2 f 、 2 g ) が画像部の画素に対応し、残り二つの鏡 ( 2 b 、 2 e ) が非画像部の画素に対応している。画像部に対応する鏡 ( 2 a 、 2 c 、 2 d 、 2 f 、 2 g ) 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 ( 2 b 、 2 e ) は平行光線を結像系素子 ( 3 ) とは異なる方向に反射する。

#### 【 0 1 0 4 】

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。

#### 【 0 1 0 5 】

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

#### 【 0 1 0 6 】

平版印刷版材料 ( 4 ) の上では、画素が 0 . 5 乃至 5 0  $\mu\text{m}$  の間隔で結像することがほしい。平版印刷版材料 ( 4 ) は、画像形成層 ( 4 1 ) および親水性支持体 ( 4 2 ) を有する。光硬化型の画像形成層では露光部 ( 4 1 a ) が硬化する。光可溶化型の画像形成層では露光部 ( 4 1 a ) 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 ( 4 1 a ) が重合する。いずれの画像形成層においても、未露光部 ( 4 1 b ) は実質的に変化しない。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 1 0 7 】

以下に、合成例、支持体作製例、実施例を具体的に示すが、本発明の実施態様はこれ等に限定されるものでない。尚、実施例における「部」は、特に断りない限り「質量部」を表す。

#### 【 0 1 0 8 】

##### 実施例 1

###### ( 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 3 0 部、メタクリル酸メチル 5 0 部、メ

10

20

30

40

50

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。

## 【0109】

G P C を用いて測定した重量平均分子量は約 35,000 、 D S C ( 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。

10

## 【0110】

## 《支持体の作製》

厚さ 0.3 mm 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、1.0 質量 % の塩酸水溶液中で、25 、電流密度 100 A / dm<sup>2</sup> 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 10 A / dm<sup>2</sup> 、電圧 15 V 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。この時、表面の中心線平均粗さ ( Ra ) は 0.65 μm であった。

20

## 【0111】

## 〔感光性平版印刷版材料 1 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 2.0 g / m<sup>2</sup> になるようワイヤーバーで塗布し、95 で 1.5 分間乾燥し、感光性平版印刷版材料 1 を得た。

30

## 【0112】

## ( 画像形成層塗工液 1 )

シアゾ樹脂 - 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 )	10.0 部
バインダー 1 溶液	84.0 部 ( 固形分換算 )
ポリアクリル酸 40 % 水溶液 ( ジュリマー AC - 10 L 、日本純薬 ( 株 ) 製 )	5.0 部
フタロシアニン顔料 30 % 分散液 ( M H I 454 : 御国色素社製 )	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
メチルエチルケトン	8.0 部
シクロヘキサン	82.0 部

40

## 〔 平版印刷版材料の評価 〕

## 《 感度 》

作製した感光性平版印刷版材料 1 に対して、 D M D 露光装置 ( U V - Setter 710 S / H S 、 basys Print 社製、東洋インキ製造 ( 株 ) 販売 ) を用いて、 350 ~ 450 nm 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、 1751 pi ( 1 pi とは 2.54 cmあたりの線の数を表す ) が 50 % の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 C T P 自動現像機 ( R aptor Thermal : Glanz & Je nsen 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

50

ーとし、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。結果は表1に示す。

### 【0113】

(現像液組成)

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 = 12.3となる添加量

《耐刷性》

175線の画像を $200\mu J/cm^2$ で露光、現像して作製した平版印刷版を、印刷機(三菱重工業(株)製DAIYAYA1F-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耐刷性の指標とした。結果は表1に示す。  
10

### 【0114】

《耐薬品性》

175線の画像を $200\mu J/cm^2$ で露光、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GT0)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、三分間放置した後に、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、耐薬品性の指標とした。結果は表1に示す。  
20

### 【0115】

実施例2

《支持体2の作製》

上記支持体1の親水化処理を1%ポリビニルホスホン酸に代えて、Aケイ酸ソーダ1.5%水溶液で75で親水化処理を行って支持体2を作製した。

### 【0116】

[感光性平版印刷版材料2の作製]

上記支持体2上に、下記組成の画像形成層塗工液2を乾燥時 $2.0 g/m^2$ になるよう30  
ワイヤーバーで塗布し、95で1.5分間乾燥し、感光性平版印刷版材料2を得た。

### 【0117】

(画像形成層塗工液2)

ジアゾ樹脂-1	10.0 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30%分散液(MHI454:御国色素社製)	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
メチルエチルケトン	8.0 部
シクロヘキサン	82.0 部

[平版印刷版材料の評価]

感度、耐刷性の評価を実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

### 【0118】

実施例3

[感光性平版印刷版材料3の作製]

上記支持体2上に、下記組成の画像形成層塗工液3を乾燥時 $1.2 g/m^2$ になるよう50  
ワイヤーバーで塗布し、95で1.5分間乾燥し、続いて下記組成の酸素遮断層塗工液

1を乾燥時 $1.5\text{ g / m}^2$ 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。

## 【0119】

(画像形成層塗工液3)

ジアゾ樹脂 - 1	5 . 0 部	
(シクロペンタジエニル)(クメニル)鉄 - ヘキサフルオロホスフェート	3 . 0 部	
1,3-ビス(トリブロモアセチルアミノ)-2,2-ジメチルプロパン	2 . 0 部	
バインダー1溶液	45 . 0 部(固形分換算)	10
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30%分散液(MHI454:御国色素社製)	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	
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	20
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	

## 〔平版印刷版材料の評価〕

CTP自動現像機Raptor Thermal(Glunz&Jensen社製)を、Raptor Polymer(同社製)に代え、露光後、現像前にプレ水洗を行い、酸素遮断層を取り除く工程を加えた他は、実施例1と同様に感度、耐刷性の評価を行った。結果を表1に示す。

## 【0120】

30

## 実施例4

実施例3の画像形成層用のバインダー1を、アリルメタクリレート/メタクリル酸のモル比85/15の共重合体(分子量30000)に代えた他は、実施例3と同様にし比較の感光性平版印刷版材料4を作製し、評価した。

## 【0121】

40

## 【表1】

実施例	試料名	感度	耐刷力	耐薬品性	備考
実施例1	感光性平版印刷版材料1	$150\mu\text{J/cm}^2$	30万枚	45回	本発明
実施例2	感光性平版印刷版材料2	$180\mu\text{J/cm}^2$	35万枚	50回	本発明
実施例3	感光性平版印刷版材料3	$80\mu\text{J/cm}^2$	40万枚	45回	本発明
実施例4	感光性平版印刷版材料4	$200\mu\text{J/cm}^2$	10万枚	5回	比較

## 【0122】

表1より、本発明の作製方法で作製した試料は、比較に対して感度、耐刷性いずれも優れていることが分かる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0123】

【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】

50

## 【 0 1 2 4 】

- 1 光源系素子  
 1 1 ランプ  
 1 2 集光器  
 1 3 レンズ  
 1 4 鏡  
 2 反射系素子 ( D M D )  
 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

10

## 【 図 1 】

