

(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2004-347676

(P2004-347676A)

(43) 公開日 平成16年12月9日(2004.12.9)

(51) Int. Cl. ⁷		F I	テーマコード (参考)		
G03F	7/11	G03F	7/11	501	2H025
G03F	7/00	G03F	7/00	503	2H096
G03F	7/029	G03F	7/029		
G03F	7/32	G03F	7/32		
審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 29 頁)					
(21) 出願番号	特願2003-141759 (P2003-141759)	(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15年5月20日 (2003.5.20)	(72) 発明者	鈴木 和義 東京都日野市さくら町1番地コニカメディ カルアンドグラフィック株式会社内		
		(72) 発明者	黒木 孝彰 東京都日野市さくら町1番地コニカメディ カルアンドグラフィック株式会社内		
		Fターム(参考)	2H025 AA04 AA15 AB03 AC01 AC08 AD01 BC13 BC42 BC53 CA14 CA39 DA04 FA10 FA12 FA17 2H096 AA06 BA05 BA06 EA04 EA23 GA11 GA13		

(54) 【発明の名称】 平版印刷版、並びに平版印刷版の処理方法、画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】光重合可能な層と酸素遮断層との接着性、酸素遮断層の水洗除去性、高温又は高温高湿での貯蔵に対する現像性に優れた平版印刷版、その処理方法及び画像形成方法を提供する。

【解決手段】重合体バインダー、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物及び鉄アレン化合物を含有する光重合可能な層および酸素遮断能を有するポリマー及び脂肪族アミノ基を有するポリマーを含有する酸素遮断層より成ることを特徴とする平版印刷版並びにその処理方法及び画像形成方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合体バインダー、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物及び鉄アレーン化合物を含有する光重合可能な層および酸素遮断能を有するポリマー及び脂肪族アミノ基を有するポリマーを含有する酸素遮断層より成ることを特徴とする平版印刷版。

【請求項 2】

脂肪族アミノ基を有するポリマーがポリアルキレンイミンであることを特徴とする請求項 1 記載の平版印刷版。

【請求項 3】

酸素遮断層の被覆量が $0.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の平版印刷版。 10

【請求項 4】

脂肪族アミノ基を有するポリマーの分子量が $300 \sim 1,000,000$ であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の平版印刷版。

【請求項 5】

酸素遮断層は、酸素遮断能を有するポリマーを $40 \sim 97$ 質量% 及び脂肪族アミノ基を有するポリマーを $3 \sim 60$ 質量% 含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の平版印刷版。

【請求項 6】

酸素遮断層の光重合可能な層に対する剥離力が $40 \sim 120 \text{ g/cm}$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の平版印刷版。 20

【請求項 7】

平版印刷版を現像する工程で、酸素遮断層はプレ水洗後で 95% 以上除去されることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の平版印刷版。

【請求項 8】

光重合可能な層に、トリハロ化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の平版印刷版。

【請求項 9】

トリハロ化合物が、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物の重合反応に作用することを特徴とする請求項 8 記載の平版印刷版。 30

【請求項 10】

光重合可能な層が増感色素を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の平版印刷版。

【請求項 11】

$200 \sim 700 \text{ nm}$ の範囲に吸光度 0.5 以上を持つことを特徴とする請求項 10 記載の平版印刷版。

【請求項 12】

光酸化性基を有する重合性化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項記載の平版印刷版。

【請求項 13】

重合性化合物としてポリエチレングリコールジメタアクリレートを含有することを特徴とする請求項 12 記載の平版印刷版。 40

【請求項 14】

重合体バインダーが少なくとも 1 個の重合性基を有することを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項記載の平版印刷版。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項記載の平版印刷版をレーザー露光し、アルカリ現像処理により画像を形成する処理方法において、アルカリ現像が $\text{pH} 8.5$ より高く 13.0 未満である現像液で処理することを特徴とする処理方法。

【請求項 16】

アルカリ現像が、無機のアルカリ剤とポリオキシアルキレンエーテル基を有するノニオン系界面活性剤を含有し、pH 8.5より高く13.0未満であり、導電率3~30mS/cmであることを特徴とする請求項15記載の処理方法。

【請求項17】

アルカリ現像が、無機のアルカリ剤とポリオキシアルキレンエーテル基を有するアニオン系界面活性剤を含有し、pH 8.5より高く13.0未満であり、導電率3~30mS/cmであることを特徴とする請求項15記載の処理方法。

【請求項18】

請求項1~14のいずれか1項記載の平版印刷版をレーザー光で露光し、プレ水洗、露光後15分以内にアルカリ現像処理を順次行うことを特徴とする画像形成方法。

10

【請求項19】

請求項1~14のいずれか1項記載の平版印刷版をレーザー光で露光し、露光後15分以内に80~130で1~30秒加熱し、プレ水洗、アルカリ現像処理を順次行うことを特徴とする画像形成方法。

【請求項20】

レーザー光の版面強度が1~50mWで、主走査線速度が20000~200000cm/secで記録することを特徴とする請求項18又は19記載の画像形成方法。

【請求項21】

レーザー光の波長が380~430nmの範囲内であることを特徴とする請求項18、19又は20記載の画像形成方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、重合体バインダー、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物および鉄アレン化合物を含有する光重合可能な層および酸素遮断能を有するポリマー及び脂肪族アミノ基を有するポリマーを含有する酸素遮断層より成る平版印刷版、並びに平版印刷版の処理方法、画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

酸素遮断層は酸素による感光層の重合阻害を防止する目的を持っており、平版印刷版への前記の効果の応用は公知である。酸素遮断能を有するポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン又はアラビアゴム等である。それらポリマーから成る酸素遮断層と光重合可能な層との接着性が低すぎると平版印刷版を取り扱う際に酸素遮断層の膜剥がれを起こしやすい。そのため、接着性を改良する手段として、酸素遮断層に種々の添加剤を含有することが知られている。しかしながらプレ水洗による酸素遮断層の除去率が低いと、現像槽中に酸素遮断層が持ち込まれ現像スラッジの増加となることが問題となっている。

30

【0003】

また光重合性組成物は貯蔵安定性が低く、ポリビニルアルコールによりなる酸素遮断層を有する平版印刷版は数週間で感光性を大幅に減少させることが知られている。また保護効果は高温又は高温高湿で著しく減少することも認められている。実際、ポリビニルアルコールの酸素透過性は高温又は高温高湿条件では著しく増加した。

40

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記問題点を解決するために成されたものである。即ち、光重合可能な層と酸素遮断層との接着性、酸素遮断層の水洗除去性、高温又は高温高湿での貯蔵に対する現像性に優れた平版印刷版を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

50

- 【0006】
1. 重合体バインダー、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物及び鉄アレーン化合物を含有する光重合可能な層および酸素遮断能を有するポリマー及び脂肪族アミノ基を有するポリマーを含有する酸素遮断層より成ることを特徴とする平版印刷版。
- 【0007】
2. 脂肪族アミノ基を有するポリマーがポリアルキレンイミンであることを特徴とする前記1記載の平版印刷版。
- 【0008】
3. 酸素遮断層の被覆量が $0.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする前記1又は2記載の平版印刷版。 10
- 【0009】
4. 脂肪族アミノ基を有するポリマーの分子量が $300 \sim 1,000,000$ であることを特徴とする前記1、2又は3記載の平版印刷版。
- 【0010】
5. 酸素遮断層は、酸素遮断能を有するポリマーを $40 \sim 97$ 質量%及び脂肪族アミノ基を有するポリマーを $3 \sim 60$ 質量%含有することを特徴とする前記1～4のいずれか1項記載の平版印刷版。
- 【0011】
6. 酸素遮断層の光重合可能な層に対する剥離力が $40 \sim 120 \text{ g/cm}$ であることを特徴とする前記1～5のいずれか1項記載の平版印刷版。 20
- 【0012】
7. 平版印刷版を現像する工程で、酸素遮断層はプレ水洗後で 95% 以上除去されることを特徴とする前記1～6のいずれか1項記載の平版印刷版。
- 【0013】
8. 光重合可能な層に、トリハロ化合物を含有することを特徴とする前記1～7のいずれか1項記載の平版印刷版。
- 【0014】
9. トリハロ化合物が、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物の重合反応に作用することを特徴とする前記8記載の平版印刷版。
- 【0015】
10. 光重合可能な層が増感色素を含有することを特徴とする前記1～9のいずれか1項記載の平版印刷版。 30
- 【0016】
11. $200 \sim 700 \text{ nm}$ の範囲に吸光度 0.5 以上を持つことを特徴とする前記10記載の平版印刷版。
- 【0017】
12. 光酸化性基を有する重合性化合物を含有することを特徴とする前記1～11のいずれか1項記載の平版印刷版。
- 【0018】
13. 重合性化合物としてポリエチレングリコールジメタアクリレートを含有することを特徴とする前記12記載の平版印刷版。 40
- 【0019】
14. 重合体バインダーが少なくとも1個の重合性基を有することを特徴とする前記1～13のいずれか1項記載の平版印刷版。
- 【0020】
15. 前記1～14のいずれか1項記載の平版印刷版をレーザー露光し、アルカリ現像処理により画像を形成する処理方法において、アルカリ現像が $\text{pH} 8.5$ より高く 13.0 未満である現像液で処理することを特徴とする処理方法。
- 【0021】
16. アルカリ現像が、無機アルカリ剤とポリオキシアルキレンエーテル基を有するノ 50

ニオン系界面活性剤を含有し、pH 8.5より高く13.0未満であり、導電率3~30 mS/cmであることを特徴とする前記15記載の処理方法。

【0022】

17. アルカリ現像が、無機のアルカリ剤とポリオキシアルキレンエーテル基を有するア
ニオン系界面活性剤を含有し、pH 8.5より高く13.0未満であり、導電率3~30
mS/cmであることを特徴とする前記15記載の処理方法。

【0023】

18. 前記1~14のいずれか1項記載の平版印刷版をレーザー光で露光し、プレ水洗、
露光後15分以内にアルカリ現像処理を順次行うことを特徴とする画像形成方法。

【0024】

19. 前記1~14のいずれか1項記載の平版印刷版をレーザー光で露光し、露光後15
分以内に80~130 で1~30秒加熱し、プレ水洗、アルカリ現像処理を順次行うこ
とを特徴とする画像形成方法。

【0025】

20. レーザー光の版面強度が1~50 mWで、主走査線速度が20000~20000
0 cm/secで記録することを特徴とする前記18又は19記載の画像形成方法。

【0026】

21. レーザー光の波長が380~430 nmの範囲内であることを特徴とする前記18
、19又は20記載の画像形成方法。

【0027】

本発明を更に詳しく説明する。本発明の酸素遮断層は、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ために設ける。本発明の保護層は少なくとも酸素遮断能を有するポ
リマー及び脂肪族アミノ基を有するポリマーを含有することを特徴とする。

【0028】

酸素遮断能を有するポリマーとして、エチレン酢酸ビニル共重合体、ナイロン、ポリ塩化
ビニリデン、アクリロニトリル樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂、ポリビニ
ルアルコール、およびその部分エステル、エーテル、およびアセタール、またはそれらに
必要な水溶性を有せしめるような実質的量の未置換ビニルアルコール単位を含有するその
共重合体が挙げられる。ポリビニルアルコールとしては、71~100%加水分解され、
重合度が300~2400の範囲のものが挙げられる。具体的には、日本合成化学工業社
製ゴーセノールNL-05、NM-11、NM-14、P-610、NK-05、KL-
03、KL-05、KP-06、KP-08、KM-11、MKH-17、KH-20、
L-3266、GL-03、GL-05、GM-14、GM-14L、EG-05、EG
-30、GH-17、EG-40、GH-20、GH-23、AL-06、AH-17、
AH-26、CKS-50、Z-100、NM-11、NM-14、Z-200、N-3
00T-330H、NH-20、NH-26、L-0301、L-0302、L-326
6、L-5407、L-7514、クラレ製PVA-102、PVA-103、PVA-
105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA
-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-
203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-
220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-220、PVA-224、PV
A-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-4
03、PVA-405、PVA-420、PVA-505、PVA-613、PVA-7
06、PVA-103C、PVA-204C、PVA-205C、L-8、L-9、L-
9-78、電気化学工業社製デンカポパールB-04、B-05、B-05S、B-1
7、B-17S、同社製デンカサイズNP-15、PC-100、U-12、NP-05
F、信越化学工業社製信越ポパールC-05、C-10、MA-05、PA-05、PA
-10、PA-15、ユニチカケミカル社製ユニチカポパールUF040G、UF050
G、UF100G、UF100、UP050G、UP100G、UP150G、UP05
0GS、UF050MG、L580等が挙げられる。また、上記の共重合体としては、8

10

20

30

40

50

8 ~ 100%加水分解されたポリビニルアセテートクロロアセテートまたはプロピオネート、ポリビニルホルマールおよびポリビニルアセタールおよびそれらの共重合体が挙げられる。また他の樹脂では、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、ポリサッカライド、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である。これらの化合物は単独で用いても良いし、2種以上で併用してもよい。

【0029】

脂肪族アミノ基を有するポリマーとして、第一、第二、又は第三級脂肪族アミノ基を有する化合物である。本発明の脂肪族アミノ基を有するポリマーの分子量は300 ~ 1,000,000であり、好ましくは1,000 ~ 500,000であり、より好ましくは10,000 ~ 200,000である。脂肪族アミノ基を有する化合物は好ましくは直鎖又は分枝鎖のポリアルキレンイミンであり、そのアルキレン基は2 ~ 8、特に2 ~ 4個の炭素原子を含有する。分子量18,000 ~ 80,000を有するポリアルキレンイミン、特にポリエチレンイミン及びポリプロピレンイミンがより好ましい。

10

【0030】

ポリアルキレンイミンは米国特許第2,223,930号に記載されているように、アルキレンイミン、例えばエチレンイミン又はプロピレンイミンの酸触媒化重合によって製造得られる。より高い分子量を有する生成物は、米国特許第3,519,687号に記載されているように、二官能性アルキル化剤、例えば1,2-ジクロロエチレン及び1,2-エチレンジアミンの付加による低分子量を有するものとの反応によって得られる。

20

【0031】

本発明の酸素遮断層の被覆量は0.5 ~ 10 g/m²であり、好ましくは1.0 ~ 9.0 g/m²であり、より好ましくは1.5 ~ 8.0 g/m²である。0.5 g/m²より少なれば酸素透過率が増加し感度低下が生じ、また10 g/m²より多ければ現像性が悪くなり残膜、残色の原因となる。

【0032】

本発明の酸素遮断層の光重合可能な層に対する剥離力は40 ~ 120 g/cmであり、好ましくは45 ~ 100 g/cmであり、より好ましくは50 ~ 80 g/cmである。40 g/cmより小さければ酸素遮断層の膜剥がれが容易に起こり、120 g/cmより大きければ酸素遮断層の水洗除去が不十分となり現像スラッジの増加が起こる。

30

【0033】

また酸素遮断層中の酸素遮断能を有するポリマーの割合は40 ~ 97質量%であり、好ましくは60 ~ 97質量%であり、より好ましくは70 ~ 97質量%である。40質量%より少なれば酸素透過率が増加し感度低下が生じ、また97質量%より多ければ接着性が劣化し好ましくない。

【0034】

本発明の酸素遮断層は前記の各構成成分のほかに、使用目的に応じてさらに他の物質を添加することができる。その添加量は、酸素遮断層中0.001 ~ 10質量%が好ましく、より好ましくは0.01 ~ 5質量%である。添加する物質としては、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、アセチレン系ノニオン性界面活性剤；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤；色素；可逆剤等を目的に応じて添加することができる。

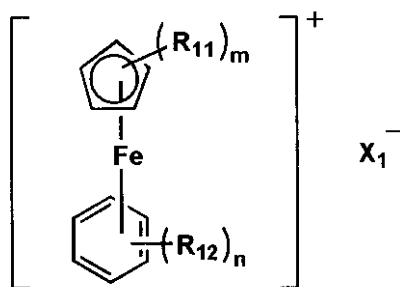
40

【0035】

鉄アレーン錯体化合物としては、特開昭59-219307号公報に記載される化合物等挙げられるが、代表的には下記一般式(1)で表される化合物である。

【0036】**【化1】**

一般式(1)



10

【0037】

式中、 R_{11} 、 R_{12} は同じか又は異なる基であり、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_2 \sim C_{12}$ のアルキニル基、 $C_1 \sim C_8$ のアルコキシ基、シアノ基、アルキルチオ基、フェノキシ基、 $C_2 \sim C_6$ のモノカルボン酸およびエステル基、 $C_2 \sim C_5$ のアルカノイル基、アンモニウム塩、ピリジニウム基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルフォニル基、スルファモイル基ハロゲン原子より選ばれたものであり、 R_{12} はベンゼン環と縮合多環化合物を形成していてもよい。 X_1 は、 BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 、 SbF_6 、 $FeCl_4$ 、 $SnCl_6$ 、 $SbCl_6$ 、 $BiCl_6$ を表す。 m は 1 ~ 4 の正の整数、 n は 1 ~ 5 の正の整数を表す。

20

【0038】

一般式(1)で表される鉄アレーン錯体化合物は、具体的には(6-ベンゼン)(5-シクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート、(6-トルエン)(5-シクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロフェート、(6-クメン)(5-シクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート、(6-ベンゼン)(5-シクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロアルセネート、(6-ベンゼン)(5-シクロペンタジエニル)鉄(2)テトラフルオロボレート、(6-ナフタレン)(5-シクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート、(6-アントラセン)(5-シクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート、(6-ピレン)(5-シクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート、(6-ベンゼン)(5-シアノシクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート、(6-トルエン)(5-アセチルシクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート、(6-クメン)(5-シクロペンタジエニル)鉄(2)テトラフルオロボレート、(6-ベンゼン)(5-カルボエトキシシクロヘキサジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート、(6-ベンゼン)(5-1,3-ジクロルシクロヘキサジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート、(6-シアノベンゼン)(5-シクロヘキサジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート、(6-アセトフェノン)(5-シクロヘキサジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート、(6-メチルベンゾエート)(5-シクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート、(6-ベンゼンスルホンアミド)(5-シクロペンタジエニル)鉄(2)テトラフルオロボレート、(6-ベンズアミド)(5-シクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート、(6-シアノベンゼン)(5-シアノシクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート(6-クロルナフタレン)(5-シクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート、(6-アントラセン)(5-シアノシクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート、(6-クロルベンゼン)(5-シクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート、(6-クロルベンゼン)(5-シクロペンタジエニル)鉄(2)テトラフルオロボレートなどがあげられる。これらの化合物は、Dokl. Akd. Nauk SSSR

30

40

50

149 615 (1963)に記載された方法により合成できる。

【0039】

鉄アレーン錯体化合物の添加量は、光重合性感光層の不揮発成分当たり0.1～15質量%が好ましく、より好ましくは1～15質量%、更に好ましくは1.5～10質量%である。

【0040】

光源にレーザー光を用いる場合、好ましくは感光層に増感色素を添加する。光源の波長付近に吸収極大波長を有する色素を用いることが好ましい。

【0041】

可視光から近赤外まで波長増感させる化合物としては、例えばシアニン、フタロシアニン、メロシアニン、ポルフィリン、スピロ化合物、フェロセン、フルオレン、フルギド、イミダゾール、ペリレン、フェナジン、フェノチアジン、ポリエン、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ポリメチンアクリジン、クマリン、クマリン誘導体、ケトクマリン、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体等、ケトアルコールボレート錯体が挙げられ、更に欧州特許568, 993号、米国特許4,508, 811号、同5,227, 227号、特開2001-125255号、特開平11-271969号等に記載の化合物も用いられる。

【0042】

上記の光重合開始剤と増感色素の組合せの具体例としては、特開2001-125255号、特開平11-271969号に記載のある組合せが挙げられる。

【0043】

これら重合開始剤の配合量は特に限定されないが、好ましくは、付加重合又は架橋可能な化合物100重合部に対して0.1～20質量部である。光重合開始剤と増感色素の配合比率は、モル比で1:100～100:1の範囲が好ましい。

【0044】

本発明の平版印刷版は、それ自体、光重合性混合物用フリーラジカル形成光開始剤として既知の光分解性トリハロアルキル基を含む化合物(トリハロ化合物)を含んでいる。この種類の併用開始剤として、ハロゲンとして、塩素及び臭素を含有した化合物が特に適当である。トリハロアルキル基は、トリハロメチル基が好ましく、直接に、或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、特に欧州特許出願公開第137,452号、独国特許出願公開第2,118,259号及び同2,243,621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、例えば、350～400nmに強い光吸収を示す。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プロモメチルスルホンである。

【0045】

本発明のトリハロ化合物として、ポリハロアセチル化合物も用いることができる。ポリハロアセチル化合物としては、ポリハロアセチル化合物、中でも好ましくはトリハロアセチルアミド化合物が挙げられ、例えば、下記一般式(2)で表される化合物(ポリハロアセチル化合物)またはより好ましくは下記一般式(3)で表される化合物(トリハロアセチルアミド化合物)が挙げられる。

【0046】

一般式(2) $R^1 - CX_2 - (C=O) - R^2$

式中、Xは塩素原子または臭素原子を表す。R¹は水素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル基、アリアル基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基又はシア

10

20

30

40

50

ノ基を表す。R²は一価の置換基を表す。又、R¹とR²が結合して環を形成してもよい。

【0047】

一般式(3) $CX_3 - (C=O) - Y - R^3$

式中、Xは塩素原子または臭素原子を表す。R³は一価の置換基を表す。Yは-O-又は-NR⁴-を表す。R⁴は水素原子又はアルキル基を表す。又、R³とR⁴が結合して環を形成してもよい。

【0048】

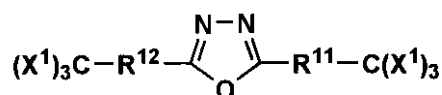
本発明のトリハロ化合物として、下記一般式(4)で表されるトリハロメチルオキサジアゾール化合物も好ましい。

10

【0049】

【化2】

一般式(4)



20

【0050】

式中、R¹¹、R¹²は同じであってもよく、単結合もしくは置換基を有してもよいアルキレン基、オキシアルキレン基、エーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基から選ばれる2価の結合基を表し、X¹は塩素原子もしくは臭素原子を表す。

【0051】

具体的な化合物としては、下記に示すようなものが挙げられるが、これらに限られるわけではない。

【0052】

【化3】

30

略称	R ¹¹	R ¹²	X ¹
H-1	単結合	単結合	Cl
H-2	単結合	単結合	Br
H-3	CH ₂	CH ₂	Cl
H-4	CH ₂	CH ₂	Br
H-5	OCH ₂	OCH ₂	Cl
H-6	OCH ₂	OCH ₂	Br
H-7	O	O	Cl
H-8	O	O	Br
H-9	OCO	COO	Cl
H-10	CH ₂ -COO	COO-CH ₂	Br
H-11	NH-CO	CO-NH	Cl
H-12	NH-CO	CO-NH	Br
H-13	SO ₂ -NH	NH-SO ₂	Cl
H-14	SO ₂ -NH	NH-SO ₂	Br

10

20

30

40

50

【0053】

本発明のエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物には、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。該化合物に限定は無いが、好ましいものとして、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、1,3-ジオキサランアルコールの-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、ヒ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、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル等を挙げることができる。

【0054】

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。

10

【0055】

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、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレノキサイド、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リルメタクリレート・キシレンジイソシアネート、1,2-ポリブタジエングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパン・プロピレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレートのように、ウレタン樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したウレタンアクリレート、例えば、ポリシロキサンアクリレート、ポリシロキサン・ジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート等のシリコーン樹脂アクリレート類、その他、油変性アルキッド樹脂に(メタ)アクリロイル基を導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。

20

30

【0056】

本発明の平版印刷版は、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。

40

【0057】

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。

【0058】

50

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

【0059】

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、公開平1-203413号、公開平1-197213号記載の集合可能な化合物等が好ましく用いられる。

10

【0060】

さらに本発明では、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、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。

20

【0061】

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.-ブチル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るが、これに限定されない。

30

【0062】

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-ジイソシアネートメチル-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(イソシアネートメチル)ベンゼン、1,3-ビス(1-イソシアネート-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。

40

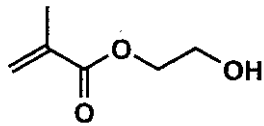
【0063】

分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物としては、MH-1からMH-13等の化合物等が挙げられるが、これに限定されない。

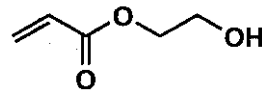
【0064】

【化4】

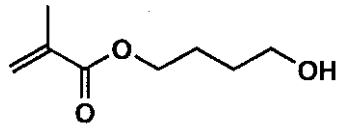
MH-1



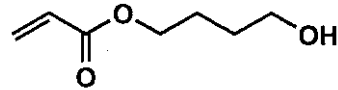
MH-2



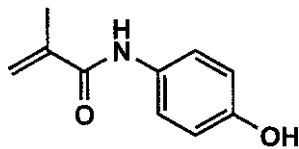
MH-3



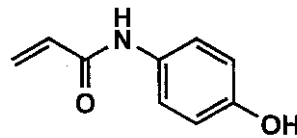
MH-4



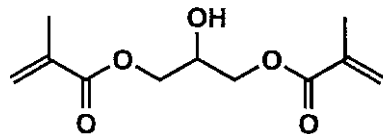
MH-5



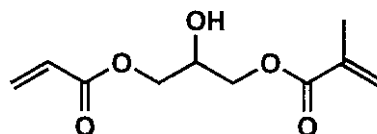
MH-6



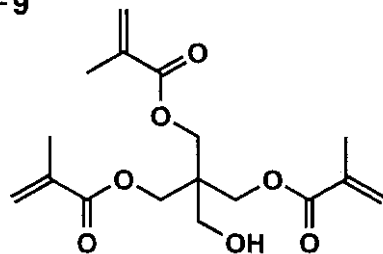
MH-7



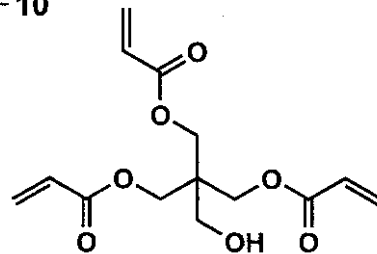
MH-8



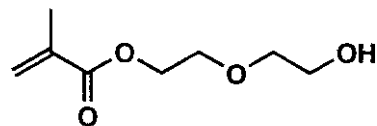
MH-9



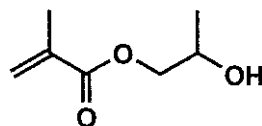
MH-10



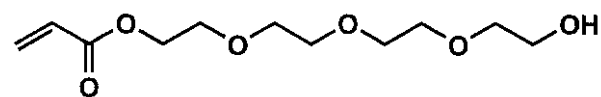
MH-11



MH-12



MH-13



10

20

30

40

【0065】

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。

【0066】

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できる。

50

【0067】

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。

M - 1 : トリエタノールアミン (1 モル)、ヘキサ - 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 10

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】

本発明に用いる平版印刷版は、重合体バインダーを含有する。本発明の重合体バインダーとしては、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。また、これらを 2 種以上併用してもかまわない。 20

【0069】

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、重合体バインダー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。 30

【0070】

カルボキシル基含有モノマーの具体例としては、 C_2 - 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。

【0071】

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。 40

【0072】

さらに、本発明の重合体バインダーは、他の共重合モノマーとして、下記 1) ~ 14) に 50

記載のモノマー等を用いる事が出来る。

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

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

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

4) スルホ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。

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

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

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

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

9) スチレン類、例えばスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等。

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

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

12) *N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等。

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

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

【0073】

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。

さらに、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重合体バインダーとして好ましい。

【0074】

10

20

30

40

50

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。

【0075】

これらの共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定された質量平均分子量が1～20万であるものが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。

【0076】

感光層組成物中における重合体バインダーの含有量は、10～90質量%の範囲が好ましく、15～70質量%の範囲が更に好ましく、20～50質量%の範囲で使用することが感度の面から特に好ましい。

10

【0077】

更に樹脂の酸価については10～150の範囲で使用するものが好ましく、30～120の範囲がより好ましく、50～90の範囲で使用するものが、感光層全体の極性のバランスをとる観点から特に好ましく、これにより感光層塗布液での顔料の凝集を防ぐことができる。

【0078】

本発明の平版印刷版に用いることができる支持体は、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又は蒸着したものの、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が使用できるが、アルミニウム板が好ましく使用され、この場合、純アルミニウム板及びアルミニウム合金板等であってもかまわない。

20

【0079】

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。

【0080】

本発明の平版印刷版及び本発明の画像形成方法に用いることができる支持体は、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、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。

30

【0081】

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。

40

【0082】

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10～100 μ mの火山灰の粒子を水に均一に分散させたスラリーを供給しながら、ブラシを押し付けて行うことができる。ホーニング研磨による粗面化は、例えば、粒径10～100 μ mの火山灰の粒子を水に均一に分散させ、ノズルより圧力をかけ射出し、支持体表面に斜めから衝突させて粗面化を行うことができる。又、例えば、支持体表面に、粒径10～100 μ mの研磨剤粒子を、100～200 μ mの間隔で、 $2.5 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ 個/cm²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

50

ンを転写することにより粗面化を行うこともできる。

【0083】

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、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、水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましい。アルカリ水溶液で浸漬処理を行った後、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。

【0084】

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

【0085】

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

【0086】

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、 $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $50 \sim 150 \text{ A/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100 \sim 5000 \text{ c/dm}^2$ の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2000 \text{ c/dm}^2$ 、更には $200 \sim 1000 \text{ c/dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は、 $10 \sim 50$ の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45$ 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。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、燐酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、しゅう酸等を加えることができる。

【0087】

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。

10

20

30

40

50

【0088】

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。

【0089】

粗面化処理の次には、陽極酸化処理を行うことができる。本発明において用いることができる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理を行うことにより、支持体上には酸化皮膜が形成される。該陽極酸化処理には、硫酸及び/又は燐酸等を10～50%の濃度で含む水溶液を電解液として、電流密度1～10 A/dm²で電解する方法が好ましく用いられるが、他に、米国特許第1,412,768号公報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号公報に記載されている燐酸を用いて電解する方法、クロム酸、シュウ酸、マロン酸等を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、1～50 mg/dm²が適当であり、好ましくは10～40 mg/dm²である。陽極酸化被覆量は、例えばアルミニウム板を燐酸クロム酸溶液(燐酸85%液:35 ml、酸化クロム(IV):20 gを1 Lの水に溶解して作製)に浸漬し、酸化被膜を溶解し、板の被覆溶解前後の質量変化測定等から求められる。

10

【0090】

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。

20

【0091】

更に、これらの処理を行った後に、水溶性の樹脂、たと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。

【0092】

支持体としては上述の様に各種のものが使用でき、また例えば、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のもも使用することができ、プラスチックフィルムの親水化処理方法としては、硫酸処理、酸素プラズマエッチング処理、コロナ放電処理、水溶性樹脂層塗布層を設ける等が好ましく用いられる。本発明の実施においては、表面を粗面化処理、陽極酸化処理、封孔処理、および下塗り処理を施したアルミニウム板が特に好ましい。

30

【0093】

本発明の平版印刷版に画像露光する光源としては、例えばレーザー、発光ダイオード、キセノンランプ、キセノンフラッシュランプ、ハロゲンランプ、カーボンアーク燈、メタルハライドランプ、タングステンランプ、高圧水銀ランプ、無電極光源等を挙げることができる。

【0094】

一括露光する場合には、光重合性感光層上に、所望の露光画像のネガパターンを遮光性材料で形成したマスク材料を重ね合わせ、露光すればよい。

40

【0095】

発光ダイオードアレイ等のアレイ型光源を使用する場合や、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、タングステンランプ等の光源を、液晶、PLZT等の光学的シャッター材料で露光制御する場合には、画像信号に応じたデジタル露光をすることが可能であり好ましい。この場合は、マスク材料を使用せず、直接書込みを行うことができる。

【0096】

レーザー露光の場合には、光をビーム状に絞り画像データに応じた走査露光が可能なので、マスク材料を使用せず、直接書込みを行うのに適している。又、レーザーを光源として用いる場合には、露光面積を微小サイズに絞ることが容易であり、高解像度の画像形成が

50

可能となる。

【0097】

レーザー光源としては、アルゴンレーザー、He-Neガスレーザー、YAGレーザー、半導体レーザー等を何れも好適に用いることが可能である。レーザーの走査方法としては、円筒外面走査、円筒内面走査、平面走査などがある。円筒外面走査では、記録材料を外面に巻き付けたドラムを回転させながらレーザー露光を行い、ドラムの回転を主走査としレーザー光の移動を副走査とする。円筒内面走査では、ドラムの内面に記録材料を固定し、レーザービームを内側から照射し、光学系の一部又は全部を回転させることにより円周方向に主走査を行い、光学系の一部又は全部をドラムの軸に平行に直線移動させることにより軸方向に副走査を行う。平面走査では、ポリゴンミラーやガルバノミラーとf レンズ等を組み合わせてレーザー光の主走査を行い、記録媒体の移動により副走査を行う。円筒外面走査及び円筒内面走査の方が光学系の精度を高め易く、高密度記録には適している。

10

【0098】

本発明では、画像露光後、画像形成反応の促進、感度や耐刷性の向上のため加熱処理が施されることが好ましい。加熱処理の方法は特に限定されないが画像形成面への非接触方式が好ましく、通常の恒温槽、熱風式乾燥機および加熱処理部を装着した市販の自動現像機を使用できる。加熱温度は版面温度で100～130で行うことが好ましい。温度が高すぎると非画像部のかぶりが生じる等の問題があり、また温度が低すぎると感度、耐刷性が不十分等の問題が生じる。加熱時間は5～60秒で行うことが好ましい。加熱時間が長すぎると非画像部のかぶりが生じる等の問題があり、また加熱時間が短すぎると感度、耐刷性が不十分等の問題が生じる。露光終了から加熱処理までの時間は300秒以内が好ましい。300秒を越えると感度、耐刷性が不十分等の問題が生じる。

20

【0099】

本発明の処理方法に用いられる現像液および補充液の主成分は、珪酸、燐酸、炭酸、硼酸、フェノール類、糖類、オキシム類およびフッ素化アルコール類から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有することが好ましい。pHは8.5より高く13.0未満の範囲であるアルカリ性水溶液であることが好ましい。さらに好ましくはpH8.5～12である。これらのうちフェノール類、糖類、オキシム類およびフッ素化アルコール類の如き弱酸性物質としては、解離指数(pKa)が10.0～13.2のものが好ましい。このような酸としては、Pergamon Press社発行のIONISATION CONSTANTS OF ORGANIC ACIDS IN AQUEOUS SOLUTIONなどに記載されているものから選ばれ、具体的には、サリチル酸(同13.0)、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸(同12.84)、カテコール(同12.6)、没食子酸(同12.4)、スルホサリチル酸(同11.7)、3,4-ジヒドロキシスルホン酸(同12.2)、3,4-ジヒドロキシ安息香酸(同11.94)、1,2,4-トリヒドロキシベンゼン(同11.82)、ヒドロキノン(同11.56)、ピロガロール(同11.34)、o-クレゾール(同10.33)、レゾルソノール(同11.27)、p-クレゾール(同10.27)、m-クレゾール(同10.09)などのフェノール性水酸基を有するフェノール類が挙げられる。

30

40

【0100】

糖類としてはアルカリ中でも安定な非還元糖が好ましく用いられる。かかる非還元糖とは、遊離のアルデヒド基やケトン基を持たず、還元性を示さない糖類であり、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体および糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類され、何れも本発明に好適に用いられる。トレハロース型少糖類には、サッカロースやトレハロースがあり、配糖体としては、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体などが挙げられる。また糖アルコールとしてはD,L-アラビット、リビット、キシリット、D,L-ソルビット、D,L-マンニット、D,L-イジット、D,L-タリット、ズリットおよびアロズルシットなどが挙げられる。更に二糖類の水素添加で得られるマルチトールおよびオリゴ糖の水素添加で得られ

50

る還元体（還元水あめ）が好適に用いられる。更には、2-ブタノンオキシム（同12.45）、アセトキシム（同12.42）、1,2-シクロヘプタンジオンオキシム（同12.3）、2-ヒドロキシベンズアルデヒドオキシム（同12.10）、ジメチルグリオキシム（同11.9）、エタンジアミドジオキシム（同11.37）、アセトフェノンオキシム（同11.35）などのオキシム類、例えば2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール-1（同12.74）、トリフルオロエタノール（同12.37）、トリクロロエタノール（同12.24）などのフッ素化アルコール類が挙げられる。他にも、ピリジン-2-アルデヒド（同12.68）、ピリジン-4-アルデヒド（同12.05）などのアルデヒド類、アデノシン（同12.56）、イノシン（同12.5）、グアニン（同12.3）、シトシン（同12.2）、ヒポキサンチン（同12.1）、キサンチン（同11.9）などの核酸関連物質、他に、ジエチルアミノメチルスルホン酸（同12.32）、1-アミノ-3,3,3-トリフルオロ安息香酸（同12.29）、イソプロピリデンジスルホン酸（同12.10）、1,1-エチリデンジホスホン酸（同11.54）、1,1-エチリデンジスルホン酸1-ヒドロキシ（同11.52）、ベンズイミダゾール（同12.86）、チオベンズアミド（同12.8）、ピコリンチオアミド（同12.55）、バルピツル酸（同12.5）などの弱酸が挙げられる。これらの酸性物質は単独でも、また二種以上を組み合わせる用いてもよい。これらの酸性物質の中で好ましいのは、珪酸、リン酸、炭酸、スルホサリチル酸、サリチル酸及び非還元糖の糖アルコールとサッカロースであり、特に珪酸、D-ソルビット、サッカロース、還元水あめが適度なpH領域に緩衝作用があることと、低価格であることで好ましい。

10

20

【0101】

これらの酸性物質の現像液中に占める割合は0.1~30質量%が好ましく、更に好ましくは、1~20質量%である。この範囲以下では十分な緩衝作用が得られず、またこの範囲以上の濃度では、高濃縮化し難く、また原価アップの問題が出てくる。これらの酸に組み合わせる塩基としては、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムが好適に用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせる用いられる。現像液のpHが8.5以下の場合、このような現像液で現像可能な平版印刷版から得られる印刷版の画像部は物理的に脆弱であり、印刷中の摩耗が早く十分な耐刷力が得られない。また、その画像部は化学的にも弱く、印刷中にインキ洗浄溶剤やプレートクリーナー等で拭いた部分の画像がダメージを受け、その結果、十分な耐薬品性が得られない。pHが13.0を越える様な高pHの現像液は皮膚や粘膜へ付着した場合の刺激性が強く、取扱いには十分な注意を必要とし好ましくない。

30

【0102】

その他として、例えば、珪酸カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウム、メタ珪酸カリウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸リチウム、メタ珪酸アンモニウム、リン酸三カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三リチウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二リチウム、リン酸二アンモニウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素アンモニウム、硼酸カリウム、硼酸ナトリウム、硼酸リチウム、硼酸アンモニウム等があげられ、予め形成された塩の形で加えられてもよい。この場合も、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムをpH調整に加えることができる。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、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリーソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も組み合わせる用いられる。もっとも好ましいものとして珪酸カリウム及び珪酸ナトリウムがあげられる。珪酸塩の濃度は、SiO₂濃度換算で1.0~3.0質量%が好ましい。また、SiO₂とアルカリ金属Mのmol比(SiO₂/M)が、0.25~2の範囲であればなお好ましい。

40

50

【 0 1 0 3 】

尚、本発明で言う現像液とは現像のスタート時に使用される未使用の液だけでなく、P S版の処理によって低下する液の活性度を補正するために補充液が補充され、活性度が保たれた液（いわゆるランニング液）を含む。補充液は従って、現像液より活性度（アルカリ濃度）が高い必要があるので補充液のp Hは13.0を超えていてもよい。

【 0 1 0 4 】

本発明に用いられる現像液および補充液には、現像性の促進や現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられ、より好ましくはノニオン、アニオン系界面活性剤である。界面活性剤の好ましい例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアリールエーテル、エステルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンベンジルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、しょ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンブロック共重合体、エチレンジアミンのポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンブロック共重合体付加物、脂肪酸ジエタノールアミド類、N, N - ビス - 2 - ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシドなどの非イオン性界面活性剤、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアリールエーテルカルボン酸、ポリオキシエチレンナフチルエーテル硫酸エステル塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、ポリオキシエチレンアリールエーテル硫酸エステル塩、N - メチル - N - オレイルタウリンナトリウム塩、N - アルキルスルホ琥珀酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン / 無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、オレフィン / 無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類などのアニオン界面活性剤、アルキルアミン塩類、テトラブチルアンモニウムブロミド等の第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体などのカチオン性界面活性剤、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミダゾリン類などの両性界面活性剤が挙げられる。以上挙げた界面活性剤の中でポリオキシエチレンとあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンなどのポリオキシアルキレンに読み替えることもでき、それらの界面活性剤もまた包含される。更に好ましい界面活性剤は分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系の界面活性剤である。かかるフッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどのアニオン型、パーフルオロアルキルベタインなどの両性型、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩など

のカチオン型およびパーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有ウレタンなどの非イオン型が挙げられる。上記の界面活性剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせで使用することができ、現像液中に0.001~10質量%、より好ましくは0.01~5質量%の範囲で添加される。

【0105】

本発明に用いられる現像液および補充液には、好ましくは種々現像安定化剤が用いられる。それらの好ましい例として、特開平6-282079号公報記載の糖アルコールのポリエチレングリコール付加物、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルアンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムブロマイドなどのホスホニウム塩およびジフェニルヨードニウムクロライドなどのヨードニウム塩が好ましい例として挙げられる。更には、特開昭50-51324号公報記載のアニオン界面活性剤または両性界面活性剤、また特開昭55-95946号公報記載の水溶性カチオンニックポリマー、特開昭56-142528号公報に記載されている水溶性の両性高分子電解質がある。更に、特開昭59-84241号公報のアルキレングリコールが付加された有機ホウ素化合物、特開昭60-111246号公報記載のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック重合型の水溶性界面活性剤、特開昭60-129750号公報のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンを置換したアルキレンジアミン化合物、特開昭61-215554号公報記載の質量平均分子量300以上のポリエチレングリコール、特開昭63-175858号公報のカチオン性基を有する含フッ素界面活性剤、特開平2-39157号公報の酸またはアルコールに4モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物と、水溶性ポリアルキレン化合物などが挙げられる。

【0106】

現像液および現像補充液には更に必要により有機溶剤が加えられる。かかる有機溶剤としては、水に対する溶解度が約10質量%以下のものが適しており、好ましくは5質量%以下のものから選ばれる。例えば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニル-1-プロパノール、4-フェニル-1-ブタノール、4-フェニル-2-ブタノール、2-フェニル-1-ブタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノールおよび4-メチルシクロヘキサノール、N-フェニルエタノールアミンおよびN-フェニルジエタノールアミンなどを挙げることができる。有機溶剤の含有量は使用液の総質量に対して0.1~5質量%であるが、実質的に含まれないことが好ましく、全く含まれないことが特に好ましい。ここで実質的に含まれないとは1質量%以下であることを示す。

【0107】

本発明に用いられる現像液および補充液には必要に応じて還元剤が加えられる。これは印刷版の汚れを防止するものであり、特に感光性ジアゾニウム塩化合物を含むネガ型平版印刷版を現像する際に有効である。好ましい有機還元剤としては、チオサリチル酸、ハイドロキノン、メトール、メトキシキノ、レゾルシン、2-メチルレゾルシンなどのフェノール化合物、フェニレンジアミン、フェニルヒドラジンなどのアミン化合物が挙げられる。更に好ましい無機の還元剤としては、亜硫酸、亜硫酸水素酸、亜リン酸、亜リン酸水素酸、亜リン酸二水素酸、チオ硫酸および亜ジチオン酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。これらの還元剤のうち汚れ防止効果が特に優れているのは亜硫酸塩である。これらの還元剤は使用時の現像液に対して好ましくは、0.05~5質量%の範囲で含有される。

【0108】

本発明に用いられる現像液および補充液には必要に応じて更に有機カルボン酸を加えるこ

10

20

30

40

50

ともできる。好ましい有機カルボン酸は炭素原子数 6 ~ 20 の脂肪族カルボン酸および芳香族カルボン酸である。脂肪族カルボン酸の具体的な例としては、カブロン酸、エナンチル酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸およびステアリン酸などがあり、特に好ましいのは炭素数 8 ~ 12 のアルカン酸である。また炭素鎖中に二重結合を有する不飽和脂肪酸でも、枝分かれした炭素鎖のものでもよい。芳香族カルボン酸としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などにカルボキシル基が置換された化合物で、具体的には、o-クロロ安息香酸、p-クロロ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、o-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸などがあるがヒドロキシナフトエ酸は特に有効である。上記脂肪族および芳香族カルボン酸は水溶性を高めるためにナトリウム塩やカリウム塩またはアンモニウム塩として用いるのが好ましい。本発明で用いる現像液の有機カルボン酸の含有量は格別な制限はないが、0.1質量%より低いと効果が十分でなく、また10質量%以上ではそれ以上の効果の改善が計れないばかりか、別の添加剤を併用する時に溶解を妨げることがある。従って、好ましい添加量は使用時の現像液に対して0.1~10質量%であり、よりこのましくは0.5~4質量%である。

10

【0109】

本発明に用いられる現像液および補充液には現像性能を高めるために前記の他に以下のよ
うな添加剤を加えることができる。例えば特開昭58-75152号公報記載のNaCl、KCl、KBr等の中性塩、特開昭59-121336号公報記載の[Co(NH₃)
]₆Cl₃等の錯体、特開昭56-142258号公報記載のビニルベンジルトリメチル
アンモニウムクロライドとアクリル酸ナトリウムの共重合体等の両性高分子電解質、特開
昭59-75255号公報記載のSi、Ti等を含む有機金属界面活性剤、特開昭59-
84241号公報記載の有機硼素化合物等が挙げられる。本発明に用いられる現像液およ
び補充液には更に必要に応じて、防腐剤、着色剤、増粘剤、消泡剤および硬水軟化剤など
を含有させることもできる。消泡剤としては例えば、特開平2-244143号公報記載
の鉱物油、植物油、アルコール、界面活性剤、シリコーン等が挙げられる。硬水軟化剤と
しては例えば、ポリ燐酸およびそのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、エ
チレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、エチレンジアミンジコハ
ク酸、メチルイミノジ酢酸、アラニンジ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、ヒ
ドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,2-ジアミノシクロ
ヘキサンテトラ酢酸および1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸などのアミノ
ポリカルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、アミノ
トリ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチ
レントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、トリエチレントトラミンヘキサ(メチレ
ンホスホン酸)、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ(メチレンホスホン酸)および
1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸やそれらのナトリウム塩、カリウム塩およ
びアンモニウム塩を挙げることができる。このような硬水軟化剤はそのキレート化力と使
用される硬水の硬度および硬水の量によって最適値が変化するが、一般的な使用量を示せ
ば、使用時の現像液に0.01~5質量%、より好ましくは0.01~0.5質量%の範
囲である。この範囲より少ない添加量では所期の目的が十分に達成されず、添加量がこの
範囲より多い場合は、色抜けなど、画像部への悪影響がでてくる。現像液および補充液の
残余の成分は水である。得られた現像液の電導度は5~50mSの範囲であることがより
好ましい。

20

30

40

【0110】

本発明に用いられる現像液および補充液は使用時よりも水の含有量を少なくした濃縮液と
しておき、使用時に水で希釈するようにしておくことが運搬上有利である。この場合の濃
縮度は各成分が分離や析出を起こさない程度が適当であるが、必要により可溶化剤を加え

50

ることが好ましい。かかる可溶化剤としては、特開平6-32081号公報記載のトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸およびそれらのアルカリ金属塩等のいわゆるヒドロトロブ剤が好ましく用いられる。

【0111】

濃縮液の水の含有量をさらに減らし、固形状もしくはペースト状にすることもできる。この場合、一旦現像液にしてから蒸発乾固しても良いが、好ましくは複数の素材を混ぜ合わせる際に水を加えず、または少量の水を加える方法で素材を混ぜ合わせることで濃縮状態とする方法が好ましい。また、この現像液濃縮物は、特開昭51-61837号、特開平2-109042号、特開平2-109043号、特開平3-39735号、特開平5-142786号、特開平6-266062号、特開平7-13341号等に記載された従来よく知られた方法にて顆粒状、錠剤とすることができる。固形状もしくはペースト状の現像液濃縮物に含まれる素材は、通常の平版印刷版の現像液に用いられる成分を使用することができるが、水で希釈してももとに戻らないものは含まない方が好ましい。たとえば、珪酸塩は水分が低くなると石化し水に溶けにくくなるので、珪酸塩の代わりに後述の炭酸塩、磷酸塩、有機酸塩等を含むことが好ましい。

10

【0112】

これらの現像液の濃縮液もしくは固形状もしくはペースト状の濃縮物は、素材種や素材配合比等の異なる複数のパートに分けても良い。これらの濃縮した現像液濃縮物は、現像前に水で所定の濃度に希釈した後現像に使用することが好ましい。またこの現像液濃縮液または濃縮物を現像補充液として用いる場合は、所定の濃度に水で希釈した後、使用中の現像液に投入することが最も好ましいが、所定の濃度より濃い濃度や、所定の濃度に希釈せずそのまま使用中の現像液に投入することも可能である。所定の濃度より濃い濃度や、所定の濃度に希釈せずそのまま現像液濃縮物を使用中の現像液に投入する際は、同じタイミングまたは別のタイミングで使用中の現像液に直接別途に水を添加しても良い。

20

【0113】

【実施例】

実施例における「部」は、特に断りない限り「質量部」を表す。

【0114】

(アクリル系共重合体の合成)

窒素気流下の三口フラスコに、メタクリル酸30部、メタクリル酸メチル50部、メタクリル酸エチル20部、イソプロピルアルコール500部及び、 α -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部及びグリシジルメタクリレート25部を加えて3時間反応させ、アクリル系共重合体を得た。GPCを用いて測定した質量平均分子量は約35,000、DSC(示差熱分析法)を用いて測定したガラス転移温度(Tg)は約85℃であった。

30

【0115】

(平版印刷版の作製)

支持体上に、下記組成の光重合性感光層塗工液と比較例を乾燥時1.5g/m²になるようワイヤーバーで塗布し、95℃で1.5分間乾燥し、光重合感光層塗布試料を得た。

40

【0116】

(光重合性感光層塗工液)

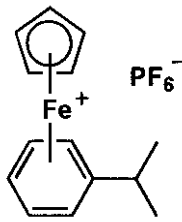
付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体 M-3	25.0部	
重合開始剤 I-2	3.0部	
増感色素 D-3	3.0部	
アクリル系共重合体	40.0部	
N-フェニルグリシンベンジルエステル	4.0部	
フタロシアニン顔料 (MHI 454 : 御国色素社製)	6.0部	10
2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジ ル)-4-メチルフェニルアクリレート (スミライザーGS : 住友3M社製)	0.5部	
弗素系界面活性剤 (F-178K ; 大日本インキ社製)	0.5部	
メチルエチルケトン	80部	
シクロヘキサノン	820部	
比較例		20
付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体 M-3	25.0部	
重合開始剤 C-2	3.0部	
増感色素 D-9	3.0部	
アクリル系共重合体	40.0部	
N-フェニルグリシンベンジルエステル	4.0部	
フタロシアニン顔料 (MHI 454 : 御国色素社製)	6.0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	30
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	
シクロヘキサノン	820部	

【0117】

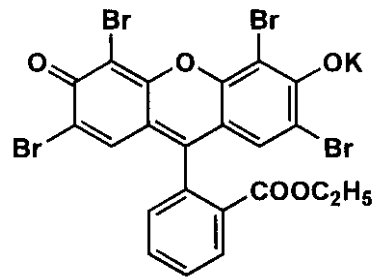
【化5】

40

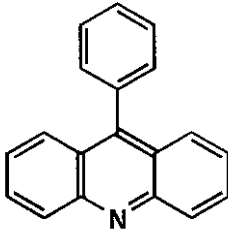
I-2



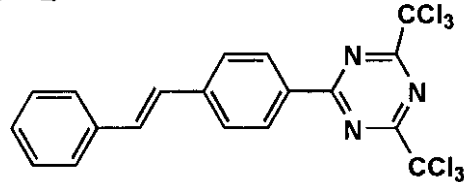
D-3



D-9



C-2



10

20

30

40

50

【0118】

上記光重合感光層塗布試料上に、下記組成の酸素遮断層塗工液を乾燥時 1.8 g/m^2 になるよう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、感光層上に酸素遮断層を有する平版印刷版試料を作製した。

【0119】

(酸素遮断層塗工液)

純水

909.5部

酸素遮断能を有するポリマー(PVA)

表1記載の量

脂肪族アミノ基を有するポリマー(PEI)

表1記載の量

界面活性剤(サーフィノール465:日信化学工業社製)

0.5部

【0120】

【表1】

例番号	PVA-1	PVA-2	PEI-1	PEI-2	PEI-3
1	90部				
2	70部		20部		
3	80部		10部		
4	85部		5部		
5		80部	10部		
6		85部	5部		
7	85部			5部	
8	85部				5部

PVA-1(ポリビニルアルコール, GL-05:日本合成化学社製)

PVA-2(ポリビニルアルコール, GL-03:日本合成化学社製)

PEI-1(ポリエチレンイミン):分子量40,000

PEI-2(ポリエチレンイミン):分子量1,800

PEI-3(ポリエチレンイミン):分子量100,000

【0121】

評価方法

(剥離力)

作製した平版印刷版試料の酸素遮断層剥離力は、室温において測定装置として不動工業社製レオメーターNRM-2002Jを用い、図1に示すやり方で測定した。N=3で試験を行い、その平均値を剥離力とした。結果を表2に示す。

【0122】

図1は剥離力測定方法の模式図である。図2にセロテープ(R)接着部2の上面図を示す。平版印刷版試料1は台車6の上に乗せ、図2に示すように巾1.2cmのセロテープ(R)4で接着し、セロテープ(R)4の両端はカッターで切り込み8を入れる。台車6はコロ7に支えられ、b方向に移動できる。接着したセロテープ(R)4の接着部と反対の端は固定治具3で固定されている。a方向に引っ張り速度2cm/minで引っ張ると、酸素遮断層が剥離し、その剥離力が測定できる。

10

【0123】

(除去率)

1m²の平版印刷版試料の質量を測定し、つぎに下記の自動現像機を用い4.0L/min水量のプレ水洗を行った後の試料の乾燥質量を測定する。さらにスポンジ剥離を行い、その後の試料の乾燥質量を測定する。試料の質量減少率から酸素遮断層の除去率とし、結果を表2に示す。

【0124】

(スラッジ量)

平版印刷版試料に、画像部、非画像部の面積比率が、1:9になるようにプレートセッター(タイガーキャット:ECRM社製)を用いて、2400dpi(dpiとは1インチ、即ち2.54cm当たりのドット数を表す)で400m²露光を行った。次いで、版材を105度で10秒加熱処理するプレヒート部、現像前にオーバーコート層を除去するプレ水洗部、下記組成の現像液を充填した現像部、版面に付着した現像液を取り除く水洗部、画線部保護のためのガム液(GW-3:三菱化学社製を2倍希釈したもの)処理部を備えたCTP自動現像機(PHW23-V:Technigraph社製)で100ml/m²の現像液補充を行いながら現像処理を行い、平版印刷版を得た。処理終了後の現像槽内スラッジ量を評価した。

20

30

【0125】

現像液組成(下記添加剤を含有する水溶液)

Aケイ酸カリ	8.0質量%
ポリオキシエチレンナフチルエーテルスルホン酸ナトリウム	3.0質量%
苛性カリ	pH=12.3となる添加量

スラッジ量は、ランニング後の現像液を100ml採取し、40℃で2週間保存した後に沈殿物を濾紙(ADVANTEC社製No.2)でろ過し、乾燥質量を測定した。結果は表2に示す。

【0126】

ポリオキシエチレンナフチルエーテルスルホン酸ナトリウムの代わりにポリオキシエチレンナフチルエーテルを用いても同様の結果を示す。

40

【0127】

(保存安定性)

露光、現像処理する前の生試料を、55・20%RH(DT)及び40・80%RH(HT)の条件で恒温槽(TABESPEC:CORP製)に3日間投入した後、上記と同様に露光、現像を行い、非画像部を用い現像インクSPO-1(コニカ社製)を含浸させたPSスポンジ(富士写真フイルム社製)によって擦ってから水洗・乾燥し、版面にインキが付着しているかどうかを目視(ルーペ使用)評価した。

:インキ付着無し

:一部にインキ付着

50

×：全面にインキ付着

【0128】

【表2】

例番号	剥離力 g/cm	除去率 %	スラッジ量 g	保存安定性		備考
				DT 保存性	HT 保存性	
1	15	90	0.50	×	×	比較
2	120	95	0.30	○	△	本発明
3	80	97	0.25	○	△	本発明
4	65	99	0.09	○	○	本発明
5	55	97	0.25	○	△	本発明
6	50	99	0.09	○	△	本発明
7	40	99	0.09	○	△	本発明
8	45	97	0.25	○	△	本発明
比較例	170	60	3.5	○	○	比較

10

【0129】

表2から本発明の平版印刷版は、光重合可能な層と酸素遮断層との接着性、酸素遮断層の水洗除去性、高温又は高温高湿での貯蔵に対する現像性に優れていることがわかる。

20

【0130】

【発明の効果】

本発明により、光重合可能な層と酸素遮断層との接着性、酸素遮断層の水洗除去性、高温又は高温高湿での貯蔵に対する現像性に優れた平版印刷版を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】剥離力測定方法の模式図である。

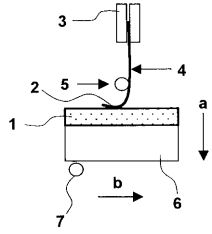
【図2】テープ接着部の上面図である。

【符号の説明】

30

- 1 平版印刷版試料
- 2 セロテープ(R)接着部
- 3 固定治具
- 4 セロテープ(R)
- 5 コロ
- 6 台車
- 7 コロ
- 8 カッターの切り込み

【 図 1 】



【 図 2 】

