

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4299199号
(P4299199)

(45) 発行日 平成21年7月22日 (2009. 7. 22)

(24) 登録日 平成21年4月24日 (2009. 4. 24)

(51) Int. Cl.

F 1

B 4 1 N 3/03 (2006. 01)

B 4 1 N 3/03

B 4 1 N 1/08 (2006. 01)

B 4 1 N 1/08

C 2 5 D 11/18 (2006. 01)

C 2 5 D 11/18 A

G 0 3 F 7/00 (2006. 01)

C 2 5 D 11/18 3 0 1 A

G 0 3 F 7/00 (2006. 01)

G 0 3 F 7/00 5 0 3

請求項の数 1 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-196235 (P2004-196235)
 (22) 出願日 平成16年7月2日 (2004. 7. 2)
 (65) 公開番号 特開2006-15619 (P2006-15619A)
 (43) 公開日 平成18年1月19日 (2006. 1. 19)
 審査請求日 平成18年10月24日 (2006. 10. 24)

(73) 特許権者 000005980
 三菱製紙株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
 (72) 発明者 平田 賢治
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
 製紙株式会社内
 (72) 発明者 古川 彰
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
 製紙株式会社内
 審査官 東 裕子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型感光性平版印刷版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極酸化されたアルミニウム板上に、側鎖にエチレン性二重結合を有する重合体、分子内に2以上のエチレン性二重結合を有するモノマーもしくはオリゴマー、光重合開始剤、及び可視光から近赤外光の波長領域に吸収を有する増感剤とを含有する感光層を有するネガ型感光性平版印刷版において、前記アルミニウム板が、陽極酸化後にケイ酸カリウムを含有しかつ $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ (Mはアルカリ金属を表す) のモル比が $0.5 \sim 3.5$ の処理液で処理されたものであり、前記側鎖にエチレン性二重結合を有する重合体が側鎖にビニルフェニル基を有する重合体である感光性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルミニウム板上に光重合性の感光層を有するネガ型感光性平版印刷版に関する。

【背景技術】

【0002】

従来からジアゾ樹脂等を用いたネガ型の平版印刷版は、予めシリケート処理を施したアルミ板上に感光層を設け、紫外線露光後に比較的 pH の低い (一般に pH は 12 以下) アルカリ性現像液を用いて現像が行われてきた。こうした低 pH 現像液による処理方法では、ポジ型で行われるケイ酸塩を含む一般に pH が 12 以上の高 pH 現像液による処理方法

と比較して、現像時の画像部のアルカリ浸食が起こりにくく、印刷版として、インキ着肉性が良好で耐刷性が高いため、特に高耐刷性を要求される新聞印刷や、紫外線硬化インキを使用するビジネスフォーム印刷分野において盛んに利用されてきた。

【 0 0 0 3 】

一方、近年、コンピュータ上で作成したデジタルデータをもとにフィルム上に出力せずに直接印刷版上に出力するコンピュータトゥプレート（CTP）技術が開発され、出力機として種々のレーザーを搭載した各種プレートセッターとこれらに適合する感光性平版印刷版の開発が盛んに行われている。なかでも750nm以上の近赤外領域に発光する半導体レーザーやYAGレーザーを利用した出力機においては光源の出力が数100mWから数ワットクラスの高出力レーザーが搭載されているため、極めて高いエネルギーでの画像形成が可能となっている。こうしたCTPに適合する感光性平版印刷版としては、先に述べた従来タイプのジアゾ樹脂を用いた系では感度が未だ不足するため使用できず、これに代わる系として、例えば特開平7-20629号、同7-271029号、同9-185160号、同9-197671号、同9-222731号、同9-239945号、同10-142780号公報等に記載されるような、潜在的酸発生剤と近赤外吸収色素の組み合わせにおいて光熱変換により発生する熱を利用した潜在的酸発生剤の分解と、このレーザー照射部において生成する酸を利用した酸触媒熱架橋を用いてネガ型の画像形成方法が開示されている。或いは、従来からの高感度フォトポリマー技術の応用であるフォトンモード記録を近赤外光に応用した系として、例えば特開2000-122274号、同2000-131833号、同2000-181059号、同2000-194124号公報などには光重合開始剤とエチレン性不飽和化合物を含むフォトポリマー系において、光重合開始剤を近赤外光において分光増感する種々の色素を用いることにより高感度なネガ型記録材料が与えられている。

【 0 0 0 4 】

特に、特開2001-290271号（特許文献1）、同2002-278066号（特許文献2）等には側鎖にエチレン性二重結合を有するポリマーを感光層に使用することで、高感度でかつ耐刷性に優れたCTPに適合する印刷版の例が開示されているが、これらに使用される現像液としては特開2002-278083号（特許文献3）、同2002-278084号、同2002-278085号公報（特許文献4）等にpH12を越える高アルカリ性の現像液を使用することが記載されている。

【 0 0 0 5 】

上記に述べた様々な系においては、ジアゾ樹脂の場合のように、アルミニウム支持体としてシリケート処理を施したアルミニウム板を使用した場合には、感光層とアルミニウム支持体との接着性が悪く、現像処理中に露光部である画像部分が欠落したり、あるいは現像後に印刷を行った場合に耐刷性が不良になる問題が発生するために、シリケート処理を行わないアルミニウム板を利用せざるを得なかった。

【 0 0 0 6 】

アルミニウム表面のシリケート処理は、オフセット印刷において非画像部の保水性を良好なものとし、地汚れの発生を防止する上で好ましい処理である。しかしながら、上述したような近赤外光のレーザー光に対応する各種感光性平版印刷版については、シリケート処理を施したアルミニウム板が前述の理由で使用することは難しいために、現像処理時にシリケート処理を施すことが行われており、具体的には現像液中にケイ酸塩を導入し、このことによる高いpHでの現像処理が必要であった。このようなケイ酸塩を含有する高pHの現像液で処理すると、インキ着肉性や耐刷性の問題が発生しやすく、特に紫外線硬化インキを使用する印刷には適さないなどの問題が発生した。

【 0 0 0 7 】

また、高pH現像液を使用する際の別の問題として、一般にpHが12以上の現像液では、大気中の二酸化炭素の吸収によりpHが時間と共に低下するため、現像性が低下する問題があり、これを補うために現像液の補充を頻繁に行う必要があった。さらには、こうした高いpHを有する現像液は極めて危険性、有害性が高いため、取り扱い上、保管上お

よび輸送上格別の注意が必要であった。

【 0 0 0 8 】

一方、近赤外レーザー用のネガ型感光性平版印刷版の支持体として、シリケート処理されたアルミニウム板を用いることが、特開 2 0 0 1 - 2 7 2 7 8 7 号 (特許文献 5)、特開 2 0 0 3 - 1 1 4 5 3 2 号 (特許文献 6) に記載されている。しかしながら、これらの技術は、シリケート皮膜と感光層との接着性を改良するために、アルミニウム化合物あるいはシリコン化合物を含有する中間層を新たに設ける必要があった。また、従来のシリケート処理は、ケイ酸ソーダを用いて 7 0 以上の高温で処理するのが一般的であるが、このようなケイ酸ソーダを用いたシリケート処理では、本発明の感光層とアルミニウム板との強い接着性は得られない。

10

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 2 9 0 2 7 1 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 2 7 8 0 6 6 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 2 7 8 0 8 3 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 2 - 2 7 8 0 8 5 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 1 - 2 7 2 7 8 7 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 3 - 1 1 4 5 3 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

従って、本発明の目的は、アルミニウム板と感光層の接着性が強固で耐刷性が高く、かつ非画像部の地汚れが生じないネガ型感光性平版印刷版を提供することであり、更に中間層等を設けなくとも耐刷性が高いネガ型感光性平版印刷版を提供するものであり、更に、p H 1 2 以下の比較的低 p H の現像液で処理することが可能で、かつ地汚れが発生しないネガ型感光性平版印刷版を提供するものである。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明の上記目的は、以下の発明によって基本的に達成された。

陽極酸化されたアルミニウム板上に、側鎖にエチレン性二重結合を有する重合体、分子内に 2 以上のエチレン性二重結合を有するモノマーもしくはオリゴマー、光重合開始剤、及び可視光から近赤外光の波長領域に吸収を有する増感剤とを含有する感光層を有するネガ型感光性平版印刷版において、前記アルミニウム板が陽極酸化後に、ケイ酸カリウムを含有しかつ $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ (M はアルカリ金属を表す) のモル比が 0 . 5 ~ 3 . 5 の処理液で処理されたものであり、前記側鎖にエチレン性二重結合を有する重合体が側鎖にビニルフェニル基を有する重合体である感光性平版印刷版。

30

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、近赤外レーザー用ネガ型感光性平版印刷版の耐刷力が向上し、非画像部の地汚れが改良できる。また p H 1 2 以下の比較的低 p H で現像処理することが可能となる。また、中間層等を設ける必要がないので生産性が向上する。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【 0 0 1 2 】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の感光層は、重合体として側鎖にエチレン性二重結合を有する重合体を少なくとも含有する。かかるエチレン性二重結合としては、ビニル基、アリル基、ビニルフェニル基が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

ビニル基及びアリル基を有するモノマーとしては、ビニル (メタ) アクリレート、ビニル (メタ) アクリルアミド、アリル (メタ) アクリレート、アリル (メタ) アクリルアミド等が挙げられ、これらのモノマーと後述するカルボキシ含有モノマーとの共重合体を用いられる。

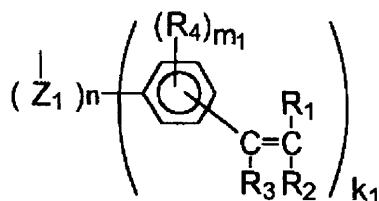
【 0 0 1 4 】

50

側鎖にビニルフェニル基を有する重合体は、下記一般式で表される基を側鎖に有する重合体である。本発明においては、側鎖にビニルフェニル基を有する重合体が特に好ましく用いられる。

【 0 0 1 5 】

【 化 1 】



10

【 0 0 1 6 】

式中、 Z_1 は連結基を表し、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等であり、更にこれらの基は、アルキル基、アミノ基、アリール基、アルケニル基、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基等で置換されていても良い。 R_4 は置換可能な基または原子を表す。 n は0または1を表し、 m_1 は0～4の整数を表し、 k_1 は1～4の整数を表す。

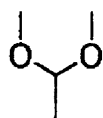
【 0 0 1 7 】

化1について更に詳細に説明する。 Z_1 の連結基としては、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-N(R_5)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(R_6)=N-$ 、 $-C(O)-$ 、スルホニル基、複素環基、及び下記化2で表される基等の単独もしくは2以上が複合した基が挙げられる。ここで R_5 及び R_6 は、水素原子、アルキル基、アリール基等を表す。更に、上記した連結基には、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

20

【 0 0 1 8 】

【 化 2 】



30

【 0 0 1 9 】

上記複素環基としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、イソオキサゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズセレナゾール環、ベンゾチアジアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環等の含窒素複素環、フラン環、チオフェン環等が挙げられ、更にこれらの複素環には置換基が結合していても良い。

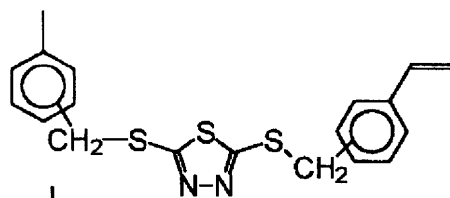
40

化1で表される基の例を以下に示すが、これらの例に限定されるものではない。

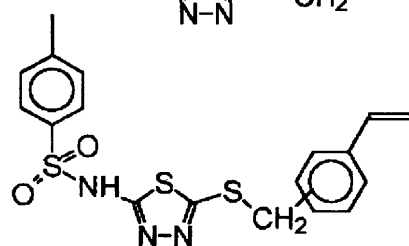
【 0 0 2 0 】

【化 3】

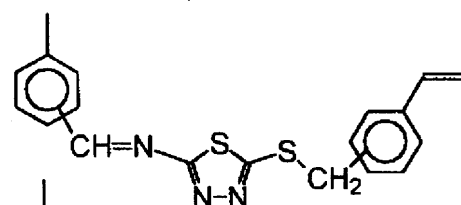
(K-1)



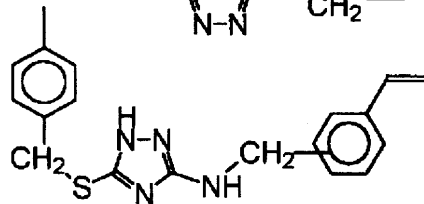
(K-2)



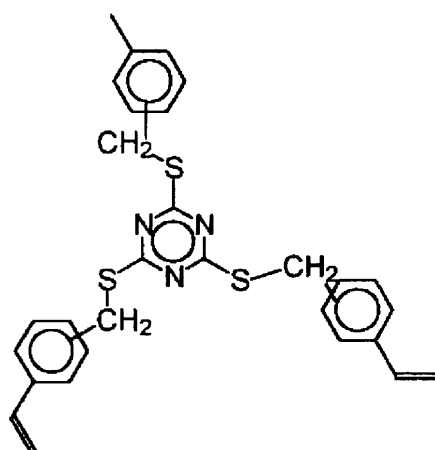
(K-3)



(K-4)



(K-5)



【 0 0 2 1 】

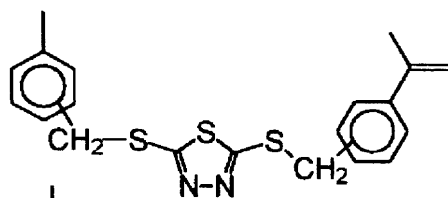
10

20

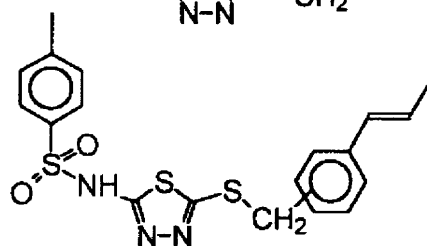
30

【化 4】

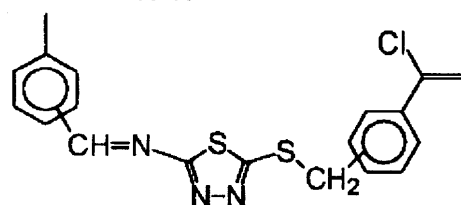
(K-6)



(K-7)

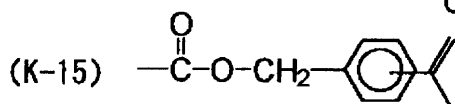
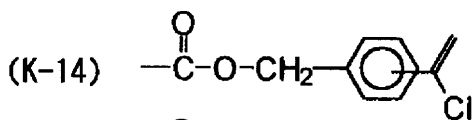
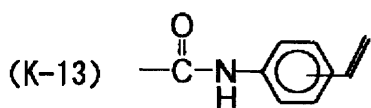
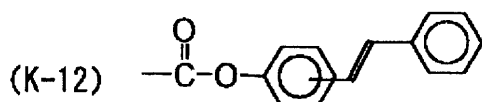
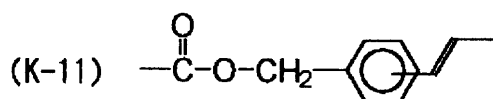
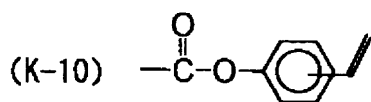
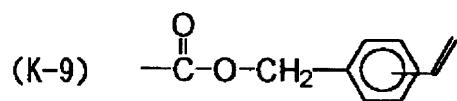


(K-8)



【 0 0 2 2 】

【化 5】



【 0 0 2 3 】

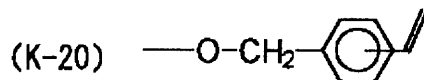
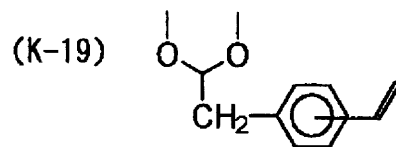
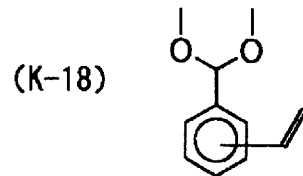
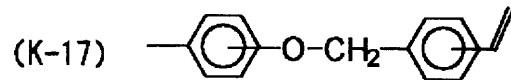
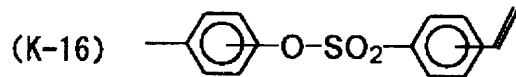
10

20

30

40

【化 6】



10

20

【 0 0 2 4 】

上記化 1 で表される基の中には好ましいものが存在する。即ち、 R_1 及び R_2 が水素原子で R_3 が水素原子もしくは炭素数 4 以下の低級アルキル基（メチル基、エチル基等）であるものが好ましい。更に、連結基 Z_1 としては複素環を含むものが好ましく、 k_1 は 1 または 2 であるものが好ましい。

【 0 0 2 5 】

上記の例で示されるような基を有する重合体としては、アルカリ性水溶液に可溶性を有することが好ましく、そのためにカルボキシル基含有モノマーを共重成分として含む重合体であることが特に好ましい。この場合、共重合体組成に於ける化 1 で示される基の割合として、トータル組成 100 質量%中に於いて化 1 で示される基は 1 質量%以上 95 質量%以下であることが好ましく、5 ~ 95 質量%の範囲がより好ましく、更に 10 ~ 90 質量%の範囲が好ましい。また、共重合体中に於けるカルボキシル基含有モノマーの割合は同じく 5 質量%以上 99 質量%以下であることが好ましく、10 ~ 90 質量%の範囲がより好ましい。これ以下の割合では共重合体がアルカリ水溶液に溶解しない場合がある。

30

【 0 0 2 6 】

上記のカルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸 2 - カルボキシエチルエステル、メタクリル酸 2 - カルボキシエチルエステル、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、4 - カルボキシスチレン等のような例が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

本発明に用いられる重合体は、上記した側鎖にエチレン性二重結合を有するモノマー及びカルボキシル基を有するモノマー以外にも共重合体中に他のモノマー成分を導入して多元共重合体として合成、使用することも好ましく行うことが出来る。こうした場合に共重合体中に組み込むことが出来るモノマーとして、スチレン、4 - メチルスチレン、4 - ヒドロキシスチレン、4 - アセトキシスチレン、4 - カルボキシスチレン、4 - アミノスチレン、クロロメチルスチレン、4 - メトキシスチレン等のスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸アリールエステル或いはアルキルアリールエステル類、メタクリル酸 2 - ヒドロキシ

40

50

エチル、メタクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸メトキシジエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸ポリプロピレングリコールモノエステル等のアルキレンオキシ基を有するメタクリル酸エステル類、メタクリル酸 2 - ジメチルアミノエチル、メタクリル酸 2 - ジエチルアミノエチル等のアミノ基含有メタクリル酸エステル類、或いはアクリル酸エステルとしてこれら対応するメタクリル酸エステルと同様の例、或いは、リン酸基を有するモノマーとしてビニルホスホン酸等、或いは、アリルアミン、ジアリルアミン等のアミノ基含有モノマー類、或いは、ビニルスルホン酸およびその塩、アリルスルホン酸およびその塩、メタリルスルホン酸およびその塩、スチレンスルホン酸およびその塩、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸およびその塩等のスルホン酸基を有するモノマー類、4 - ビニルピリジン、2 - ビニルピリジン、N - ビニルイミダゾール、N - ビニルカルバゾール等の含窒素複素環を有するモノマー類、或いは 4 級アンモニウム塩基を有するモノマーとして 4 - ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライドによる 4 級化物、N - ビニルイミダゾールのメチルクロライドによる 4 級化物、4 - ビニルベンジルピリジニウムクロライド等、或いはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、またアクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、N - イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N - メトキシエチルアクリルアミド、4 - ヒドロキシフェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド誘導体、さらにはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、フェニルマレイミド、ヒドロキシフェニルマレイミド、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、またメチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、その他、N - ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルアルコール、ビニルトリメトキシシラン、グリシジルメタクリレート等各種モノマーを適宜共重合モノマーとして使用することが出来る。これらのモノマーの共重合体中に占める割合としては、先に述べた共重合体組成中に於ける化 1 で示す基およびカルボキシル基含有モノマーの好ましい割合が保たれている限りに於いて任意の割合で導入することが出来る。

【 0 0 2 8 】

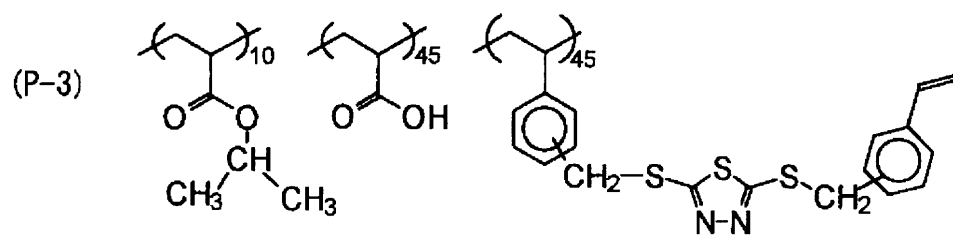
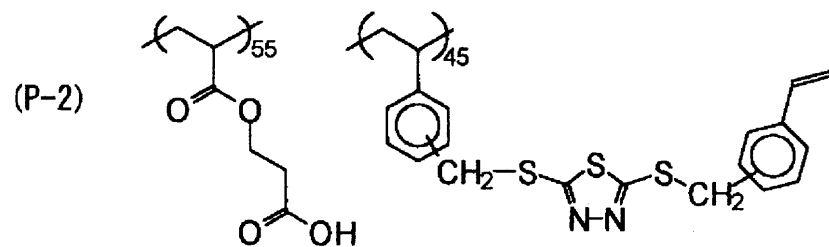
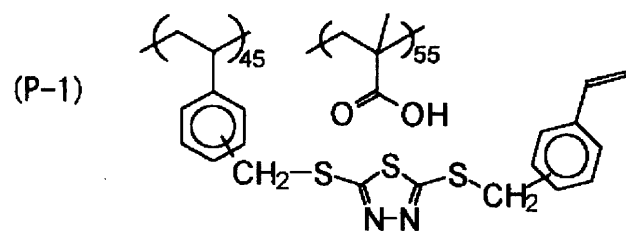
本発明に用いられる重合体の分子量としては、重量平均分子量で 1 0 0 0 から 1 0 0 万の範囲であることが好ましく、さらに 1 万から 3 0 万の範囲にあることが特に好ましい。

【 0 0 2 9 】

本発明に係わる側鎖にビニルフェニル基を有する重合体の例を下記に示す。式中、数字は共重合体トータル組成 1 0 0 質量 % 中に於ける各繰り返し単位の質量 % を表す。

【 0 0 3 0 】

【化 7】



【 0 0 3 1 】

(P-4)

The structure shows a central triazine ring (a six-membered ring with three nitrogen atoms) connected to three sulfur atoms. Two of these sulfur atoms are part of thioether linkages to 4-vinylphenyl groups (a benzene ring with a vinyl group at the para position). The third sulfur atom is part of a thioether linkage to a 4-mercaptophenyl group (a benzene ring with a thiol group at the para position). The triazine ring is also connected to three poly(phenylacetylene) chains, which are represented by repeating units in brackets with subscripts 20, 30, and 50. Each chain consists of a backbone of alternating carbon and hydrogen atoms, with a phenyl group attached to every second carbon atom.

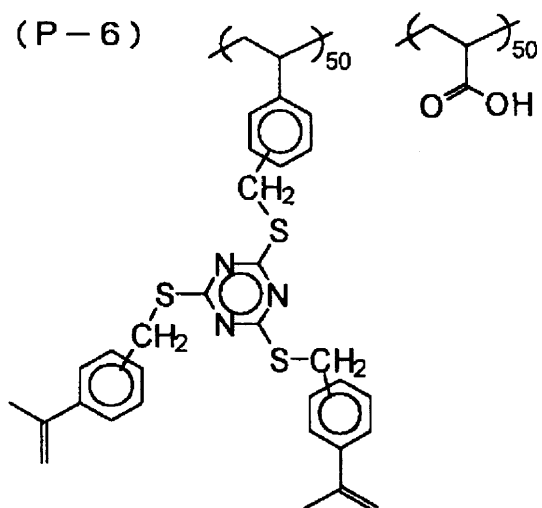
(P-5)

Chemical structure of polymer (P-5). The structure shows a central 1,3,5-triazine ring. The 2-position of the triazine is connected via a methylene group to a phenyl ring, which is further substituted with a vinyl group. The 4-position of the triazine is connected via a methylene group to another phenyl ring, also substituted with a vinyl group. The 6-position of the triazine is connected via a methylene group to a sulfur atom, which is in turn connected to a polymer chain. The polymer chain consists of a backbone with a 50-unit repeat of a unit containing a phenyl ring and a carboxylic acid group. The other end of the polymer chain is a carboxylic acid group.

30

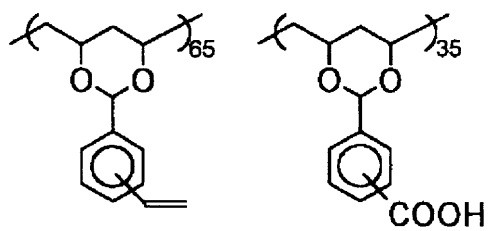
【 0 0 3 2 】

【化 9】



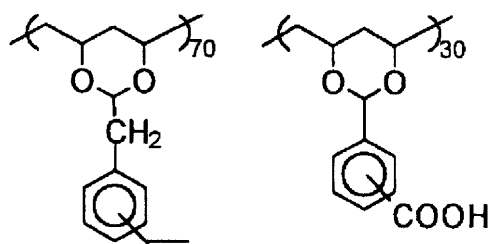
10

(P-7)



20

(P-8)

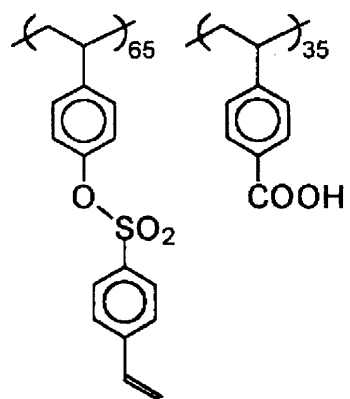


30

【 0 0 3 3 】

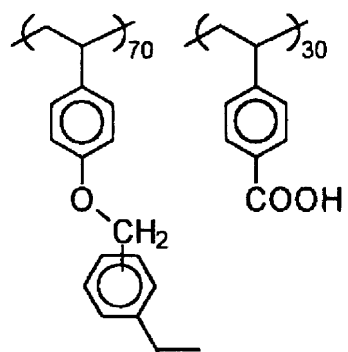
【化 1 0】

(P-9)



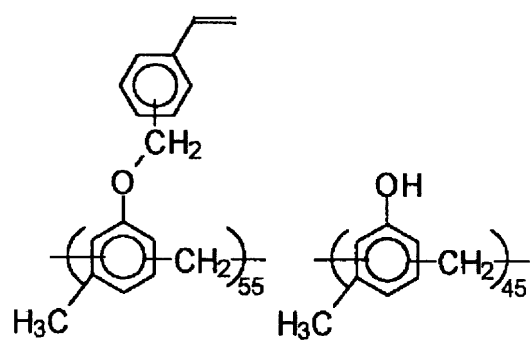
10

(P-10)



20

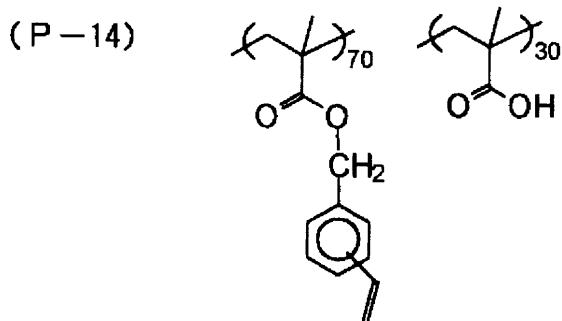
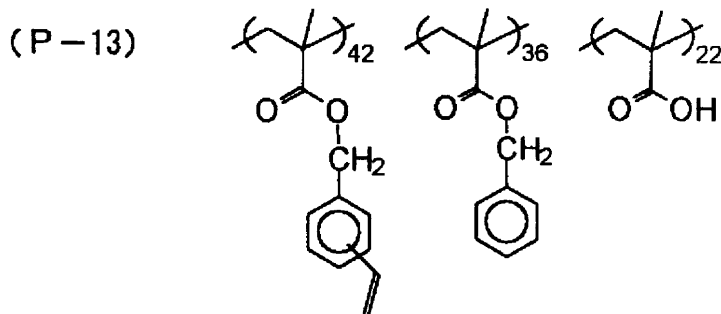
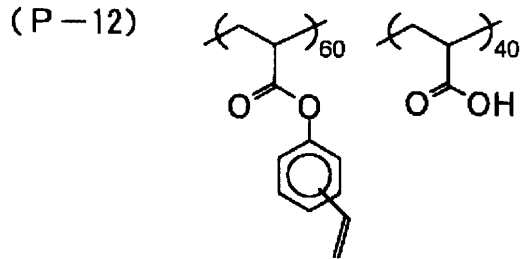
(P-11)



30

【 0 0 3 4】

【化 1 1】



【 0 0 3 5 】

本発明の感光層は、エチレン性二重結合を2以上有するモノマーもしくはオリゴマーを含有する。かかるモノマーもしくはオリゴマーの分子量は1万以下で、好ましくは5000以下である。該化合物としては、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニルフェニル基等のエチレン性二重結合を2個以上有する化合物が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

エチレン性二重結合としてアクリロイル基もしくはメタクリロイル基を有するモノマーもしくはオリゴマーとしては、例えば1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールグリセロールトリ(メタ)アクリレート、グリセロールエポキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ピロガロールトリアクリレート等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

エチレン性二重結合としてビニルフェニル基を有するモノマーもしくはオリゴマーは、代表的には下記一般式で表される。

【 0 0 3 8 】

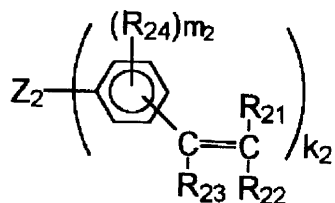
10

20

30

40

【化 1 2】



【 0 0 3 9】

式中、 Z_2 は連結基を表し、 R_{21} 、 R_{22} 及び R_{23} は、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等であり、更にこれらの基は、アルキル基、アミノ基、アリール基、アルケニル基、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基等で置換されていても良い。 R_{24} は置換可能な基または原子を表す。 m_2 は0～4の整数を表し、 k_2 は2以上の整数を表す。

10

【 0 0 4 0】

上記一般式について更に詳細に説明する。 Z_2 の連結基としては、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-N(R_5)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(R_6)=N-$ 、 $-C(O)-$ 、スルホニル基、複素環基等の単独もしくは2以上が複合した基が挙げられる。ここで R_5 及び R_6 は、水素原子、アルキル基、アリール基等

20

【 0 0 4 1】

上記複素環基としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、イソオキサゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズセレナゾール環、ベンゾチアジアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環等の含窒素複素環、フラン環、チオフェン環等が挙げられ、これらには置換基が結合していても良い。

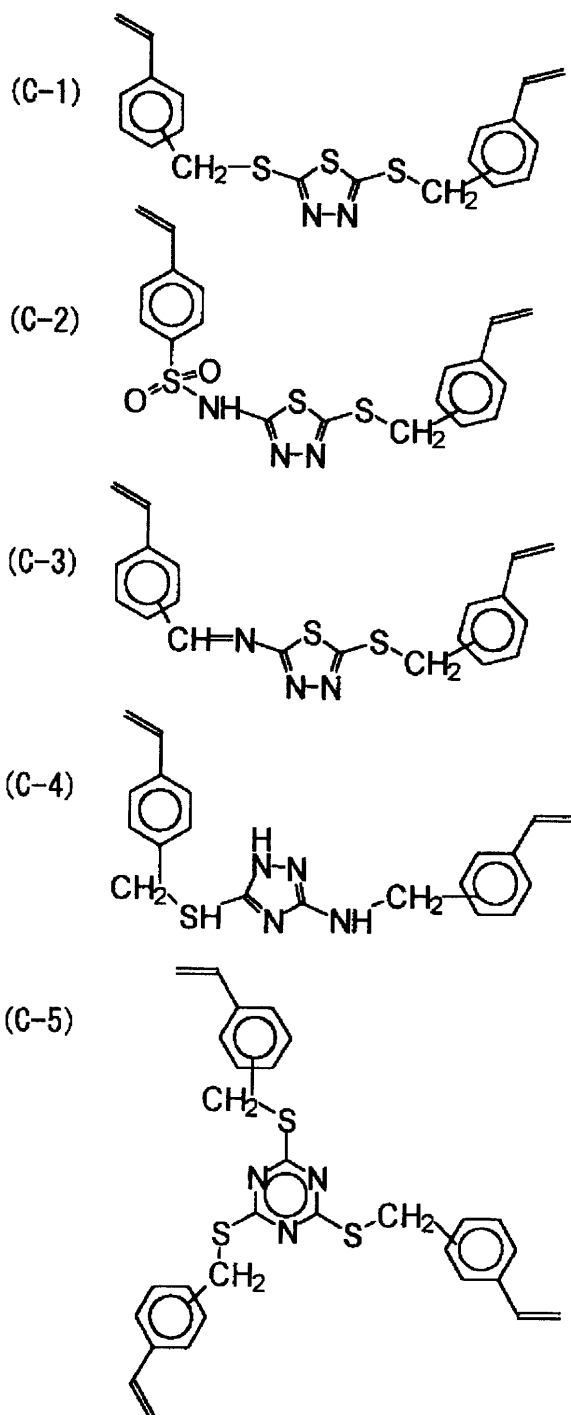
30

【 0 0 4 2】

上記一般式で表される化合物の中でも好ましい化合物が存在する。即ち、 R_{21} 及び R_{22} は水素原子で R_{23} は水素原子もしくは炭素数4以下の低級アルキル基（メチル基、エチル基等）で、 k_2 は2～10の化合物が好ましい。以下に具体例を示すが、これらの例に限定されるものではない。

【 0 0 4 3】

【化 1 3】



10

20

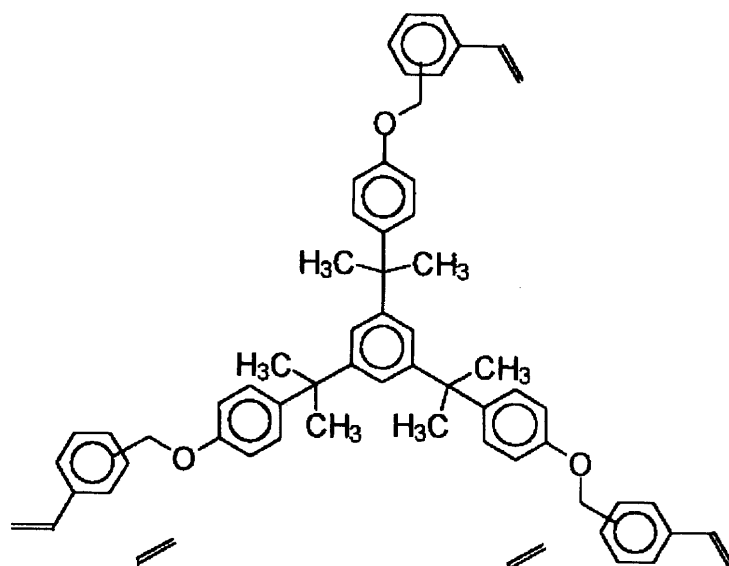
30

【 0 0 4 4 】

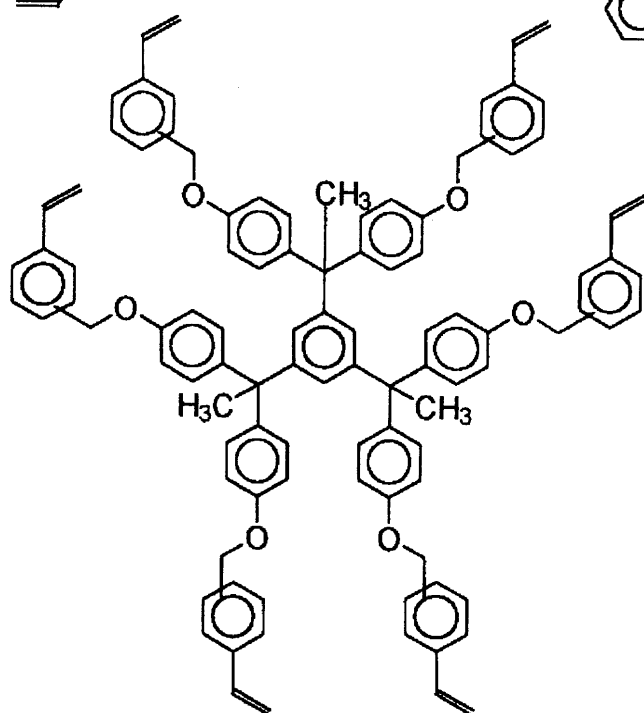
40

【化 1 4】

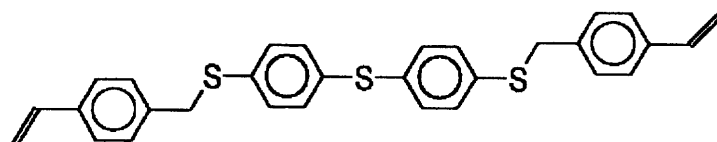
(C-6)



(C-7)

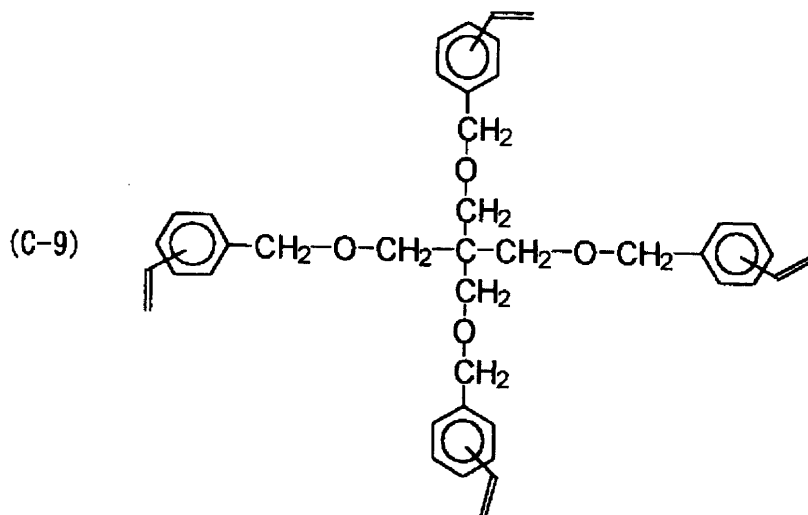


(C-8)

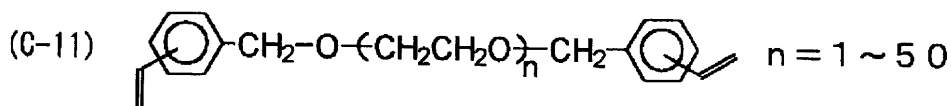
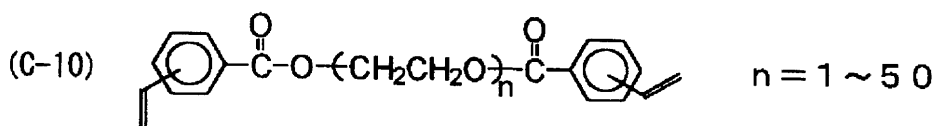


【 0 0 4 5 】

【化 1 5】



10



20

【 0 0 4 6 】

上記したようなモノマーもしくはオリゴマーの含有量は、側鎖にエチレン性二重結合を有する重合体に対して、1～100質量%の範囲が好ましく、更に5～50質量%の範囲が好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明の感光層は光重合開始剤を含有する。光重合開始剤としては公知の化合物を用いることができる。例えば、有機ホウ素塩、トリハロアルキル置換された化合物（例えばトリハロアルキル置換された含窒素複素環化合物としてs-トリアジン化合物およびオキサジアゾール誘導体、トリハロアルキルスルホニル化合物）、ヘキサアリアルビスイミダゾール、チタノセン化合物、ケトオキシム化合物、チオ化合物、有機過酸化物等が挙げられる。これらの光重合開始剤の中でも、特に有機ホウ素塩、トリハロアルキル置換化合物が好ましく用いられる。更に好ましくは、有機ホウ素塩とトリハロアルキル置換化合物を組み合わせる用いることである。

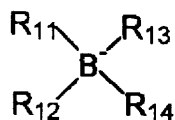
30

【 0 0 4 8 】

有機ホウ素塩を構成する有機ホウ素アニオンは、下記一般式で表される。

【 0 0 4 9 】

【化 1 6】



40

【 0 0 5 0 】

式中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は各々同じであっても異なってもよく、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、複素環基を表す。これらの内で、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} の内の一つがアルキル基であり、他の置換基がアリール基である場合が特に好ましい。

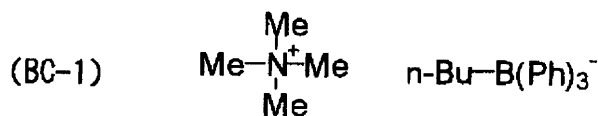
【 0 0 5 1 】

50

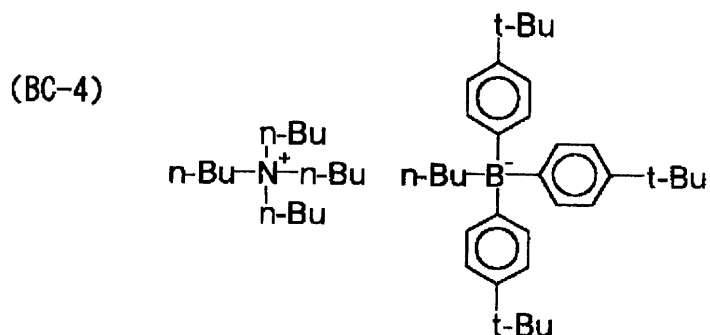
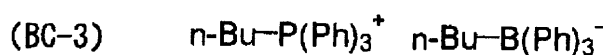
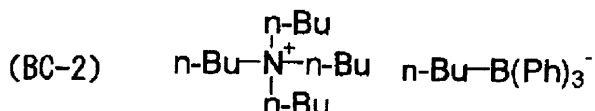
有機ホウ素塩を構成するカチオンとしては、アルカリ金属イオンおよびオニウム化合物が挙げられるが、好ましくは、オニウム塩であり、例えばテトラアルキルアンモニウム塩等のアンモニウム塩、トリアリールスルホニウム塩等のスルホニウム塩、トリアリールアルキルホスホニウム塩等のホスホニウム塩が挙げられる。特に好ましい有機ホウ素塩の例を下記に示す。

【 0 0 5 2 】

【 化 1 7 】



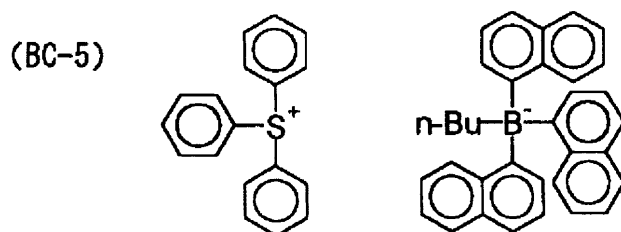
10



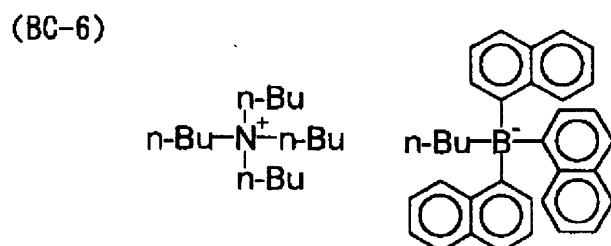
20

【 0 0 5 3 】

【 化 1 8 】



30



40

【 0 0 5 4 】

他の好ましい光重合開始剤として、トリハロアルキル置換化合物が挙げられる。上記トリハロアルキル置換化合物とは、具体的にはトリクロロメチル基、トリプロモメチル基等のトリハロアルキル基を分子内に少なくとも一個以上有する化合物であり、好ましい例としては、該トリハロアルキル基が含窒素複素環基に結合した化合物として s - トリアジン誘導体およびオキサジアゾール誘導体が挙げられ、或いは、該トリハロアルキル基がスル

50

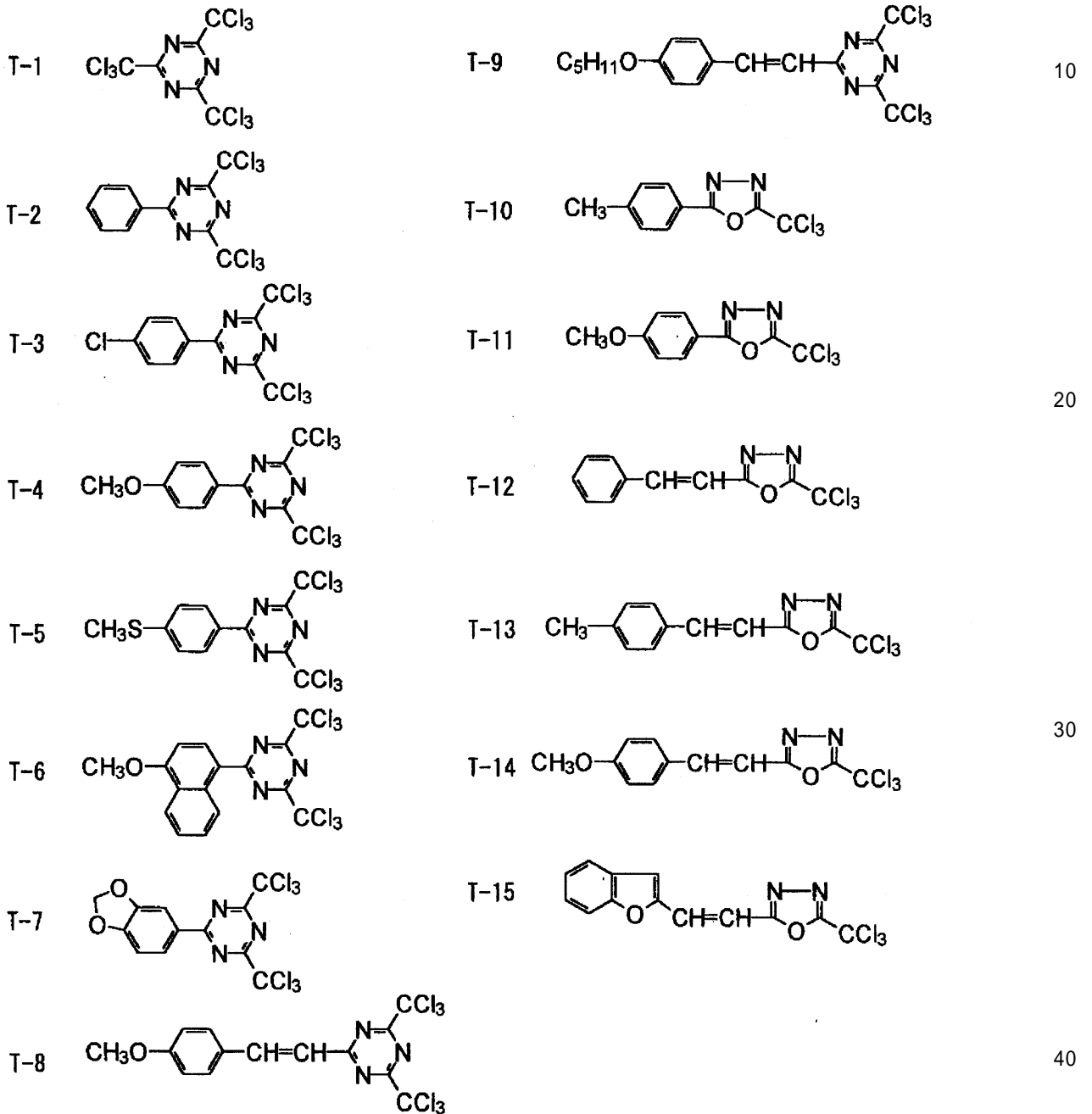
ホニル基を介して芳香族環或いは含窒素複素環に結合したトリハロアルキルスルホニル化合物が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

トリハロアルキル置換した含窒素複素環化合物やトリハロアルキルスルホニル化合物の特に好ましい例を以下に示す。

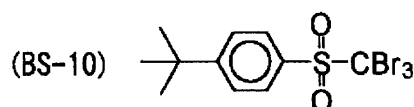
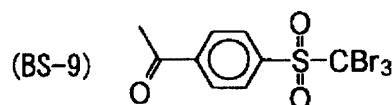
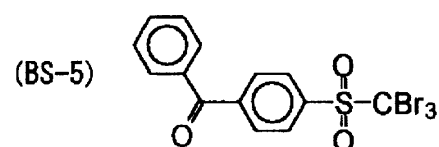
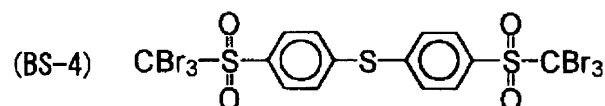
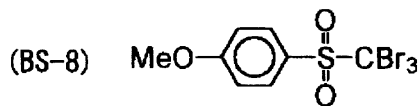
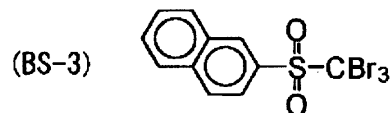
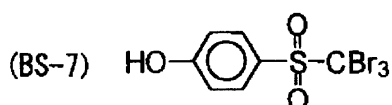
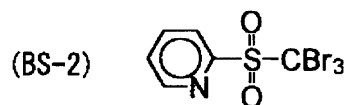
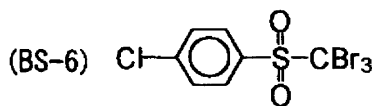
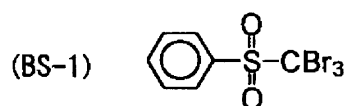
【 0 0 5 6 】

【 化 1 9 】



【 0 0 5 7 】

【化 20】



【0058】

上述したような光重合開始剤の含有量は、重合体に対して、1～100質量%の範囲が好ましく、更には1～40質量%の範囲で含まれることが好ましい。

【0059】

本発明の感光層は、可視光から近赤外光の各種光源に対応できるように、可視光から近赤外光の波長領域に吸収を有し、前述の光重合開始剤を増感する増感剤を併せて含有する。増感剤としては、各種増感色素が好ましく用いられる。このような増感色素として、シアニン、フタロシアニン、メロシアニン、クマリン、ポリフィリン、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、ケトクマリン、キナクリドン、インジゴ、スチリル、スクアリリウム化合物、ピリリウム化合物が挙げられ、更に、欧州特許第0,568,993号、米国特許第4,508,811号、同5,227,227号に記載の化合物も用いることができる。

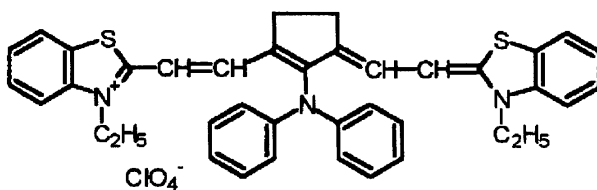
【0060】

本発明の感光性平版印刷版は、近赤外レーザーに対応するように、750nm以上の近赤外光に吸収を有する増感色素を含有するのが好ましい。感光層を近赤外～赤外光(750～1100nmの波長領域)のレーザー光を用いた走査露光に対応させることによって、明室下(紫外線をカットした蛍光灯の下)での取り扱いが可能となる。感光層をこのような近赤外光に増感するために用いられる増感色素の具体例を以下に示す。

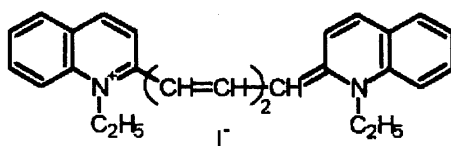
【0061】

【化 2 1】

S-31

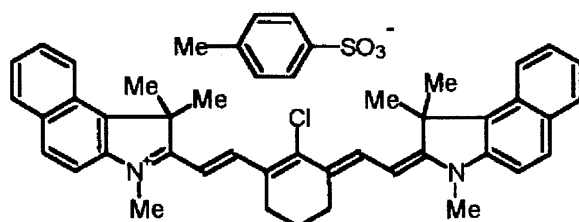


S-32

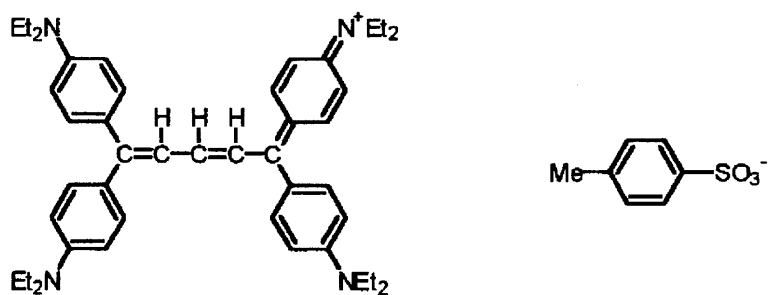


10

S-33

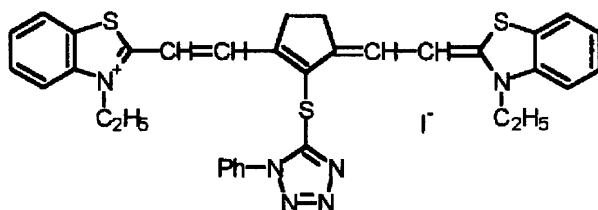


S-34



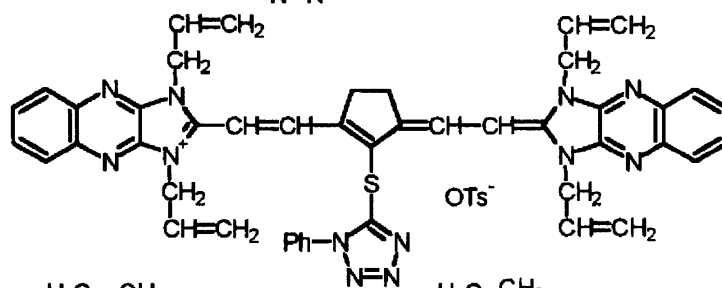
20

S-35

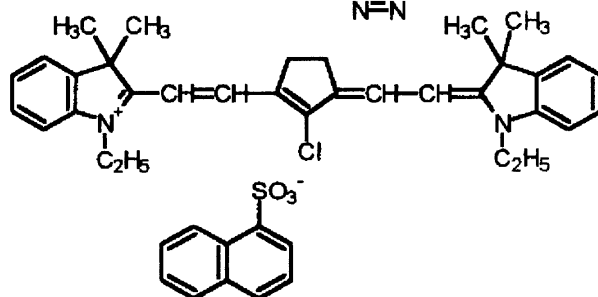


30

S-36



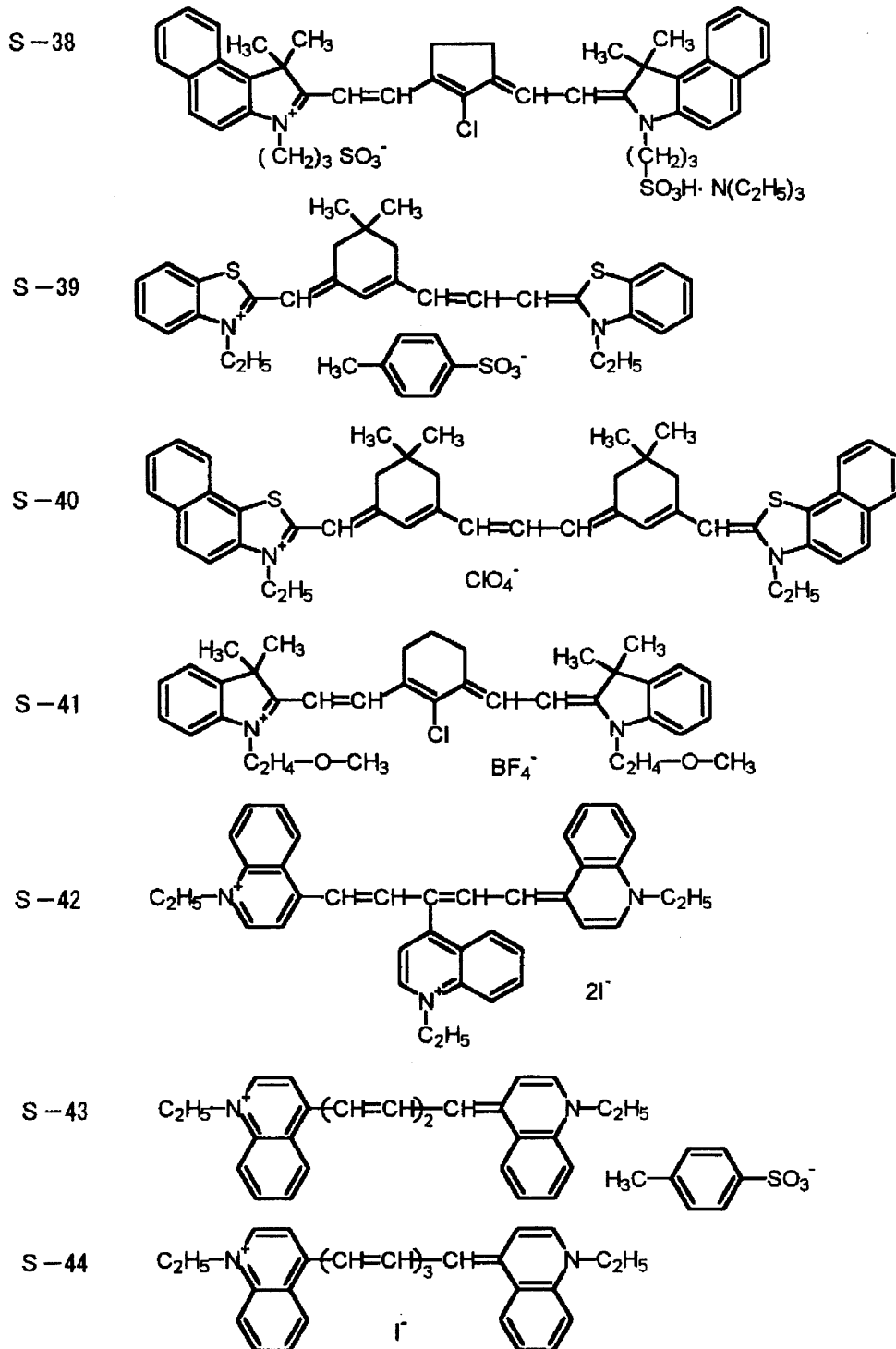
S-37



40

【 0 0 6 2 】

【化 2 2】



【0063】

また、近年、400～430nmに発振波長を有する青色半導体レーザーを搭載した出力機が普及している。この出力機は、最大露光エネルギー量が数十 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 程度で、用いられる感光材料も高感度が要求される。青色半導体レーザーに対応するための増感剤としてはピリリウム系化合物またはチオピリリウム系化合物が好ましい。

【0064】

本発明において、増感剤の含有量は、感光性平版印刷版1 m^2 当たり3～300mg程度が適当である。好ましくは10～200 mg/m^2 である。

【0065】

本発明の感光層は、更にウレタン結合とエチレン性二重結合を有する化合物（以降、ウ

10

20

30

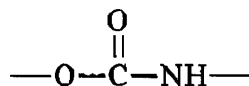
40

50

レタン化合物と称す)を含有するのが好ましい。該ウレタン化合物を含有することによって、感光層の非画像部の溶出性が向上し、非画像部の地汚れが更に改良される。本発明におけるウレタン化合物は、分子内に下記一般式で示されるウレタン結合を少なくとも1個有する。また、エチレン性二重結合としては、アクリロイル基やメタクリロイル基が挙げられ、これらのエチレン性二重結合を2個以上有するのが好ましい。更に、ウレタン結合が2個以上でかつエチレン性二重結合が3個以上の化合物が好ましい。

【0066】

【化23】



10

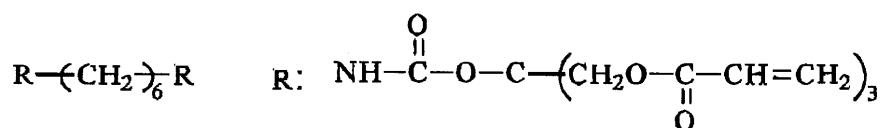
【0067】

上記したウレタン化合物の具体例を以下に示す。

【0068】

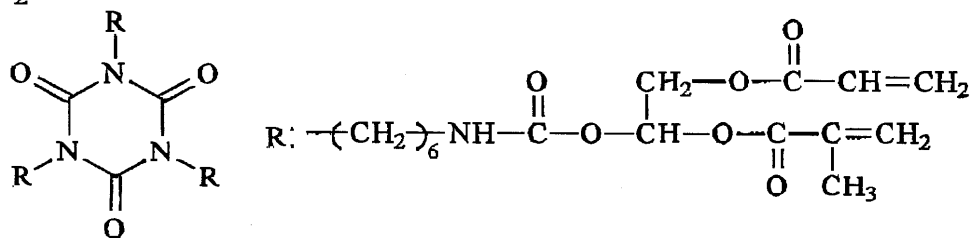
【化24】

U-1

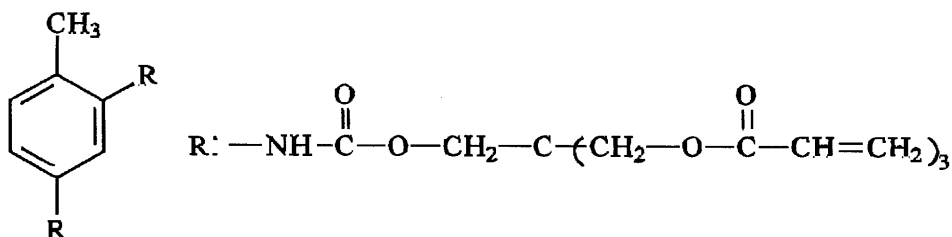


20

U-2

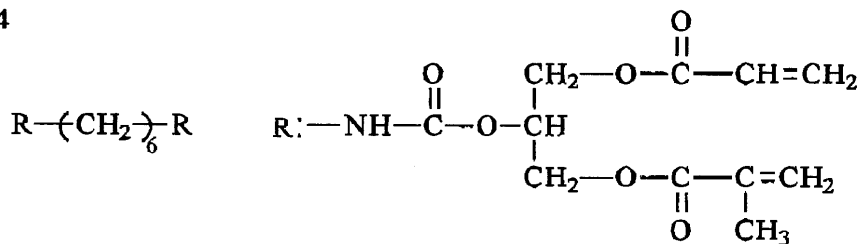


U-3



30

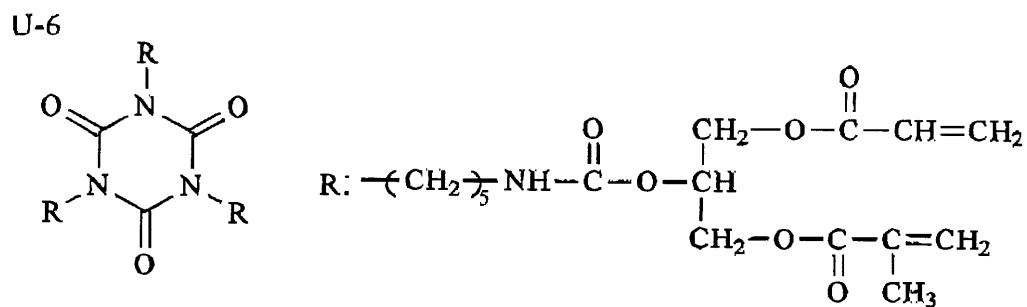
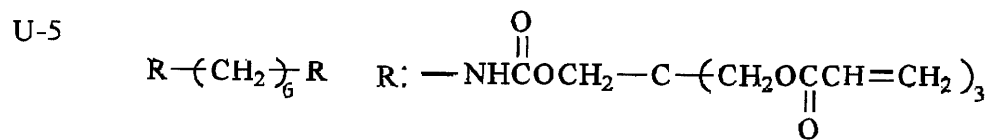
U-4



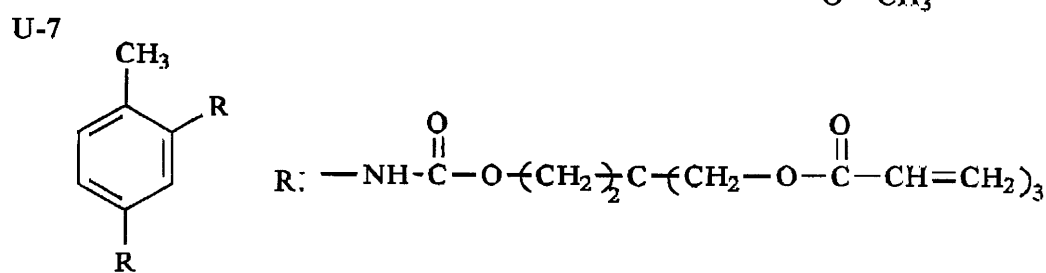
40

【0069】

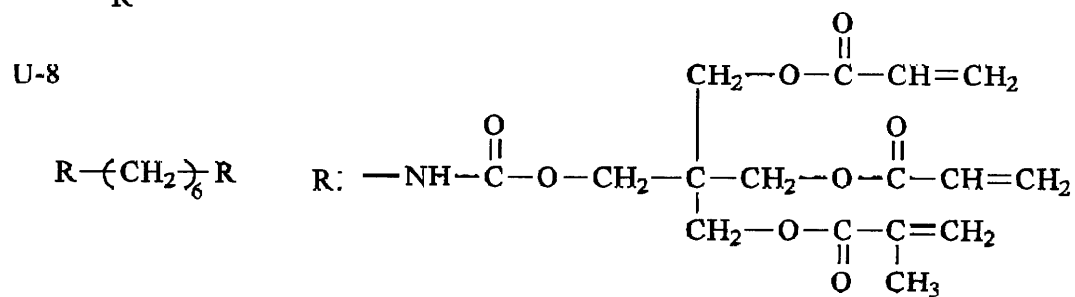
【化 2 5】



10



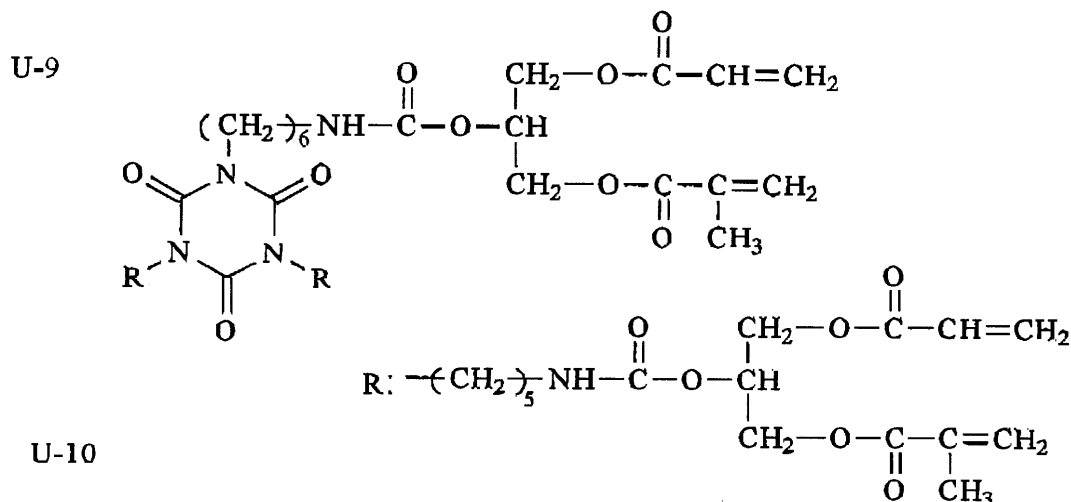
20



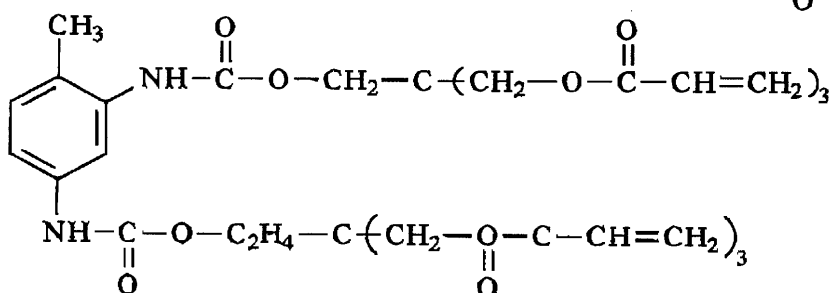
30

【 0 0 7 0 】

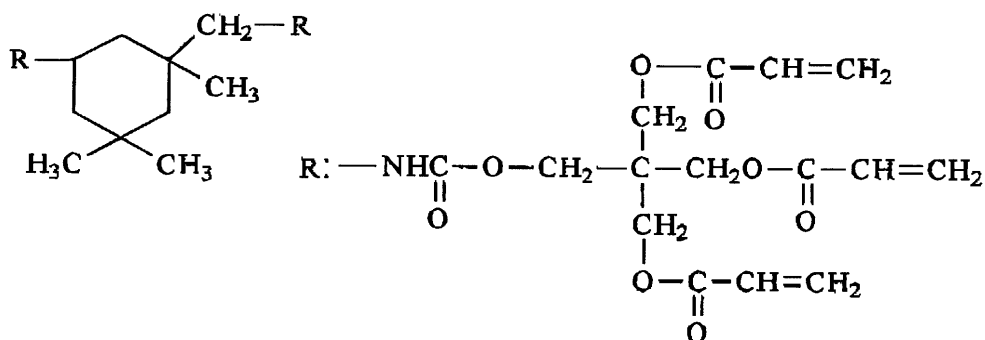
【化 2 6】



U-10



U-11



【0071】

本発明において、上記ウレタン化合物の含有量は、前述した側鎖にエチレン性二重結合を有する重合体に対して5～60質量%の範囲で含有するのが好ましく、特に10～50質量%の範囲が好ましい。

【0072】

本発明の感光層は、上述した成分以外にも種々の目的で他の成分を添加することも好ましく行われる。例えば、保存性を向上させる目的で種々の重合禁止剤を添加することが好ましく行われる。この場合の重合禁止剤としては、ハイドロキノン類、カテコール類、ナフトール類、クレゾール類等の各種フェノール性水酸基を有する化合物やキノン類化合物等が好ましく使用され、特にハイドロキノンが好ましく使用される。この場合の重合禁止剤の添加量としては、該重合体100質量部に対して0.1質量部から10質量部の範囲で使用することが好ましい。

【0073】

感光層を構成する要素として、他に、画像の視認性を高める目的で種々の染料、顔料を添加することや、感光性組成物のブロッキングを防止する目的等が無機物微粒子あるいは有機物微粒子を添加することも好ましく行われる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

平版印刷版としての感光層の厚みは、アルミニウム板上に 0.5 ミクロンから 10 ミクロンの範囲の乾燥厚みで形成することが好ましく、さらに 1 ミクロンから 5 ミクロンの範囲であることが耐刷性を大幅に向上させるために極めて好ましい。感光層は、公知の種々の塗布方式を用いて支持体上に塗布、乾燥される。

【 0 0 7 5 】

本発明の感光性平版印刷版は支持体としてアルミニウム板が用いられる。本発明に用いられるアルミニウム板の厚みは、0.1 ~ 0.6 mm 程度である。この厚みは印刷機の大さ、印刷版の大きさおよびユーザーの希望により適宜変更することができる。

【 0 0 7 6 】

アルミニウム板は、通常、より好ましい形状に砂目立て処理される。砂目立て処理方法は、特開昭 56 - 28893 号公報に開示されているような機械的砂目立て（機械的粗面化処理）、化学的エッチング、電解グレイン等がある。更に、塩酸電解液中または硝酸電解液中で電気化学的に砂目立てする電気化学的砂目立て法（電気化学的粗面化処理、電解粗面化処理）や、アルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法等の機械的砂目立て法（機械的粗面化処理）を用いることができる。これらの砂目立て法は、単独でまたは組み合わせで用いることができる。例えば、ナイロンブラシと研磨剤とによる機械的粗面化処理と、塩酸電解液または硝酸電解液による電解粗面化処理との組み合わせや、複数の電解粗面化処理の組み合わせが挙げられる。

【 0 0 7 7 】

ブラシグレイン法の場合、研磨剤として使用される粒子の平均粒径、最大粒径、使用するブラシの毛径、密度、押し込み圧力等の条件を適宜選択することによって、アルミニウム板表面の長い波長成分の凹部の平均深さを制御することができる。ブラシグレイン法により得られる凹部は、平均波長が 3 ~ 15 μm であるのが好ましく、平均深さが 0.3 ~ 1 μm であるのが好ましい。

【 0 0 7 8 】

電気化学的粗面化方法としては、塩酸電解液中または硝酸電解液中で化学的に砂目立てする電気化学的方法が好ましい。好ましい電流密度は、陽極時電気量 50 ~ 400 C / dm^2 である。更に具体的には、例えば、0.1 ~ 50 質量%の塩酸または硝酸を含む電解液中で、温度 20 ~ 100、時間 1 秒 ~ 30 分、電流密度 100 ~ 400 C / dm^2 の条件で直流または交流を用いて行われる。電解粗面化処理によれば、表面に微細な凹凸を付与することが容易であるため、感光層とアルミニウム板との密着性を向上させるうえでも好適である。

【 0 0 7 9 】

機械的粗面化処理の後の電気化学的粗面化処理により、平均直径約 0.3 ~ 1.5 μm 、平均深さ 0.05 ~ 0.4 μm のクレーター状またはハニカム状のピットをアルミニウム板の表面に 80 ~ 100 % の面積率で生成させることができる。なお、機械的粗面化方法を行わずに、電気化学的粗面化方法のみを行う場合には、ピットの平均深さを 0.3 μm 未満とするのが好ましい。設けられたピットは、印刷版の非画像部の汚れにくさおよび耐刷性を向上する作用を有する。電解粗面化処理では、十分なピットを表面に設けるために必要なだけの電気量、即ち、電流と電流を流した時間との積が、重要な条件となる。より少ない電気量で十分なピットを形成できることは、省エネの観点からも望ましい。粗面化処理後の表面粗さは、JIS B0601 - 1994 に準拠してカットオフ値 0.8 mm、評価長さ 3.0 mm で測定した算術平均粗さ (Ra) が、0.2 ~ 0.5 μm であるのが好ましい。

【 0 0 8 0 】

このように砂目立て処理されたアルミニウム板は、化学エッチング処理をされるのが好ましい。化学エッチング処理としては、酸によるエッチングやアルカリによるエッチング

10

20

30

40

50

が知られているが、エッチング効率の点で特に優れている方法として、アルカリ溶液を用いる化学エッチング処理が挙げられる。

【0081】

好適に用いられるアルカリ剤は、特に限定されないが、例えば、カセイソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウムが挙げられる。アルカリエッチング処理の条件は、A1の溶解量が $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ となるような条件で行うのが好ましい。また、他の条件も、特に限定されないが、アルカリの濃度は $1 \sim 50$ 質量%であるのが好ましく、 $5 \sim 30$ 質量%であるのがより好ましく、また、アルカリの温度は $20 \sim 100$ であるのが好ましく、 $30 \sim 50$ であるのがより好ましい。アルカリエッチング処理は、1種の方法に限らず、複数の工程を組み合わせたことができる。なお、本発明においては、機械的粗面化処理の後、電気化学的粗面化処理の前にアルカリエッチング処理を行うこともできる。この場合、A1の溶解量は、 $0.05 \sim 30 \text{ g/m}^2$ とするのが好ましい。

10

【0082】

アルカリエッチング処理を行った後、表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸としては、例えば、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸が挙げられる。特に、電解粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような $50 \sim 90$ の温度の $15 \sim 65$ 質量%の硫酸と接触させる方法が挙げられる。

【0083】

20

また、化学エッチング処理を酸性溶液で行う場合において、酸性溶液に用いられる酸は、特に限定されないが、例えば、硫酸、硝酸、塩酸が挙げられる。酸性溶液の濃度は、 $1 \sim 50$ 質量%であるのが好ましい。また、酸性溶液の温度は、 $20 \sim 80$ であるのが好ましい。

【0084】

以上のように処理されたアルミニウム板には、更に、陽極酸化処理が施される。陽極酸化処理はこの分野で従来行われている方法で行うことができる。具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等の単独のまたは2種以上を組み合わせた水溶液または非水溶液の中で、アルミニウム板に直流または交流を流すとアルミニウム板の表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。

30

【0085】

陽極酸化処理の条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液濃度 $1 \sim 80$ 質量%、液温 $-5 \sim 70$ 、電流密度 $0.5 \sim 60 \text{ A/dm}^2$ 、電圧 $1 \sim 100 \text{ V}$ 、電解時間 $10 \sim 200$ 秒であるのが適当である。これらの陽極酸化処理の中でも、英国特許第1,412,768号明細書に記載されている、硫酸電解液中で高電流密度で陽極酸化処理する方法が特に好ましい。

【0086】

本発明においては、陽極酸化皮膜の量は $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であるのが好ましく、 $1.5 \sim 7 \text{ g/m}^2$ であるのがより好ましく、 $2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ であるのが特に好ましい。粗面化処理の後、電気化学的粗面化処理の前にアルカリエッチング処理を行うこともできる。この場合、A1の溶解量は、 $0.05 \sim 30 \text{ g/m}^2$ とするのが好ましい。

40

【0087】

本発明のアルミニウム板は、陽極酸化処理後にケイ酸カリウムを含有する処理液で処理が施される。かかる処理に用いられる処理液は、ケイ酸カリウムを含み、かつ $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ （Mはアルカリ金属を表す）のモル比は、 $0.5 \sim 3.5$ の範囲である。 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ の好ましいモル比は、 $0.8 \sim 3.0$ であり、より好ましくは $1.0 \sim 2.5$ であり、更に好ましくは $1.0 \sim 2.2$ の範囲である。

【0088】

上記の $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ のMはアルカリ金属を表すが、本発明の処理液は、ケイ酸カリウムを含有するので、アルカリ金属（M）として少なくともカリウムを含有する。アルカリ

50

金属(M)として、ナトリウムやリチウムを含有しても良いが、本発明においては、アルカリ金属(M)の50モル%以上はカリウムであるのが好ましく、70モル%以上がカリウムであるのがより好ましく、更には100モル%がカリウムであるのが好ましい。

【0089】

処理液中のケイ酸塩の濃度は、 SiO_2 換算で0.5~10質量%の範囲が好ましく、0.8~8質量%の範囲がより好ましく、更に1~6質量%の範囲が好ましい。

【0090】

処理液には、更に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物を加えるのが好ましく、該処理液中におけるアルカリ金属水酸化物の濃度は、0.5~5質量%の範囲が好ましく、1~4質量%の範囲が好ましい。アルカリ金属水酸化物の中でも特に水酸化カリウムが好ましく、処理液中における水酸化カリウムの濃度は、0.5~5質量%の範囲が好ましく、1~4質量%の範囲が好ましい。また、処理液の25におけるpHは12以上が好ましく、12~13.5の範囲がより好ましく、特に12.3~13.3の範囲が好ましい。

【0091】

上記したケイ酸カリウムを含有する処理液で処理するときの処理液の温度は、5~80程度で処理が可能であるが、好ましくは65以下であり、50以下がより好ましく、更に45以下が好ましい。処理時間は、例えば、アルミニウム板を処理液中に浸漬する時間は、1~60秒が好ましく、特に3~50秒の範囲が好ましい。

【0092】

上述した本発明のケイ酸カリウム溶液による処理は、従来のシリケート処理、即ちケイ酸ソーダを用いて70以上の高温で処理して陽極酸化されたアルミニウム板上にシリケート被膜を形成する処理方法とは異なり、アルミニウム板の表面に微小突起構造を形成させ、これにより感光層とアルミニウム板表面との接着性を維持しつつ、非画像部の親水性を改善する事ができる。本発明の処理液において、 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ のモル比が小さくなりすぎるとアルミニウム表面の腐食が激しくなり保水性が悪化し、逆にモル比が大きくなりすぎるとアルミニウム表面に微少突起構造が形成されずに強い接着性が得られない。

【0093】

上述したように、本発明の処理が施されたアルミニウム板と本発明の感光層とを組み合わせることによって、中間層等を設けることなく、強い接着性が得られる。

【0094】

上述したケイ酸カリウム溶液による処理の後、水洗処理が施される。水洗処理の方法は、特に限定されず、例えば、スプレー法、浸せき法が挙げられる。これらは単独で1回または複数回用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。水洗処理の時間は、特に限定されない。

【0095】

また、本発明では、陽極酸化後、ケイ酸カリウム溶液での処理の前に、水蒸気または60以上の熱水で封孔処理するのが好ましい。水蒸気または熱水による封孔処理条件は、従来の定法に準じて行うことができる。この封孔処理と本発明のケイ酸カリウム溶液での処理を組み合わせることによって、更にアルミニウム板と感光層の接着性が向上する。

【0096】

上記のようにして製造されたアルミニウム板上に感光層を塗設されて得られたネガ型感光性平版印刷版は、各種レーザーで查露光が行われ、露光された部分が架橋することでアルカリ性現像液に対する溶解性が低下することから、後述するアルカリ性現像液により未露光部を溶出することで露光画像のパターン形成が行われる。

【0097】

本発明の感光性平版印刷版は、pH12以下の現像液で現像処理しても、高い耐刷力と非画像部の地汚れが発生しない。本発明に好ましく用いられる現像液のpHは10~12であり、より好ましくはpH11~11.8である。現像液のpHは25におけるpHである。現像液のpHを10~12の範囲に調整するためのアルカリ性化合物として、水

10

20

30

40

50

酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウムのような水酸化テトラアルキルアンモニウム、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、N - メチルエタノールアミン、N - エチルエタノールアミンのようなアルカノールアミンが挙げられるが、これらの内、特にアルカノールアミン類が好ましい。アルカノールアミンの含有量は、現像液 1 リットル当たり 5 ~ 100 g の範囲が好ましく、特に 10 ~ 60 g の範囲が好ましい。本発明の現像液には、アルカリ金属ケイ酸塩は実質的に含有しないのが好ましい。

【0098】

現像液には更にアニオン性の界面活性剤を含有するのが好ましく、これによって一段と溶出性が改良される。かかるアニオン性界面活性剤としては、高級脂肪酸硫酸エステル塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩等が挙げられるが、これらの中でもアルキルナフタレンスルホン酸塩が好ましい。アニオン性界面活性剤の含有量は、現像液 1 リットル当たり 1 ~ 50 g の範囲が好ましく、特に 3 ~ 30 g の範囲が好ましい。

【0099】

現像液には、更にリン酸、リン酸塩等の緩衝剤、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレンテトラミン五酢酸等のキレート剤、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ベンジルアルコール等の各種アルコール類を添加することができる。こうしたアルカリ性現像液を用いて現像処理を行った後に、アラビアガム、デキストリン類等を使用して通常のガム引きが好ましく行われる。

【実施例 1】

【0100】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。尚、実施例中の % は質量 %、部は質量部を意味する。

< アルミニウム板 >

砂目立て及び陽極酸化処理が施された厚み 0.24 mm のアルミニウム板に、90 の熱水で 30 秒間の封孔処理を施した後、従来のシリケート処理、または本発明のケイ酸カリウム溶液による処理を施した。処理条件を以下に示す。

尚、下記のケイ酸カリウム水溶液は、多摩化学工業（株）製のものを使用した。該水溶液に含まれる SiO_2 は 20 % で、 KOH は 10 % である。

【0101】

< 処理条件 >

比較例 1 ; 3 号ケイ酸ソーダの 2 % 水溶液、70 で 15 秒間処理。

比較例 2 ; ケイ酸カリウム水溶液 100 部に水を加えて合計を 1000 部にした。

この処理液の $\text{SiO}_2 / \text{K}_2\text{O}$ のモル比は 3.7 である。

比較例 3 ; ケイ酸カリウム水溶液 100 部に KOH 90 部を加え、水で合計を 1000 部にした。この処理液の $\text{SiO}_2 / \text{K}_2\text{O}$ のモル比は 0.37 である。

本発明 1 ; ケイ酸カリウム水溶液 100 部に KOH 30 部を加え、水で合計を 1000 部にした。この処理液の $\text{SiO}_2 / \text{K}_2\text{O}$ のモル比は 0.93 である。

本発明 2 ; ケイ酸カリウム水溶液 50 部に KOH 10 部を加え、水で合計を 1000 部にした。この処理液の $\text{SiO}_2 / \text{K}_2\text{O}$ のモル比は 1.25 である。

本発明 3 ; ケイ酸カリウム水溶液 100 部に KOH 20 部を加え、水で合計を 1000 部にした。この処理液の $\text{SiO}_2 / \text{K}_2\text{O}$ のモル比は 1.25 である。

本発明 4 ; ケイ酸カリウム水溶液 150 部に KOH 20 部を加え、水で合計を 1000 部にした。この処理液の $\text{SiO}_2 / \text{K}_2\text{O}$ のモル比は 1.6 である。

本発明 5 ; ケイ酸カリウム水溶液 100 部に KOH 10 部を加え、水で合計を 1000 部にした。この処理液の $\text{SiO}_2 / \text{K}_2\text{O}$ のモル比は 1.87 である。

本発明 6 ; ケイ酸カリウム水溶液 150 部に KOH 10 部を加え、水で合計を 1000 部

にした。この処理液の $\text{SiO}_2 / \text{K}_2\text{O}$ のモル比は 2 . 2 4 である。

処理液温度と処理時間は、比較例 2、3 及び本発明 1 ~ 6 は 3 0 - 2 0 秒である。

【 0 1 0 2 】

< 近赤外レーザー用ネガ型感光性平版印刷版の作製 >

上記のようにして処理した各種アルミニウム板上に下記の感光層塗工液を乾燥厚みが 2 . 2 ミクロンになるよう塗布を行い、7 5 の乾燥器内に乾燥し、比較例と本発明の平版印刷版を得た。

< 感光層塗工液 >

重合体 (P - 1 ; 重量平均分子量約 9 万)	1 0 質量部
エチレン性二重結合モノマー (C - 5)	2 質量部
ウレタン化合物 (U - 1 1)	4 質量部
光重合開始剤 1 (B C - 6)	2 質量部
光重合開始剤 2 (B S - 1)	1 質量部
増感色素 (S - 3 9)	0 . 4 質量部
1 0 % フタロシアニン分散液	0 . 5 質量部
ジオキサン	7 0 質量部
シクロヘキサン	2 0 質量部

10

【 0 1 0 3 】

上記のようにして作製した平版印刷版についてサーマル用出力機 (大日本スクリーン製造社製イメージセッター P T - R 4 0 0 0 (発振波長 8 3 0 n m 、出力 1 0 0 m W)) を使用して露光を行った後、プロセッサ P D - 9 1 2 - M (大日本スクリーン製造 (株) 製) を用いて、下記の現像液で 2 8 2 0 秒間の処理を行い、続いて下記処方のガム液を塗布した。

20

< 現像液 >

N - エチルエタノールアミン	3 7 g
リン酸 (8 5 % 溶液)	1 0 g
水酸化テトラメチルアンモニウム (2 5 % 溶液)	6 0 g
アルキルナフタレンスルホン酸 N a (3 5 % 溶液)	3 0 g
ジエチレントリアミン 5 酢酸	1 g
水で	1 L
p H は 1 1 . 3 (2 5)	

30

< ガム液 >

リン酸 1 カリ	2 0 g
アラビアガム	3 0 g
デヒドロ酢酸ナトリウム	0 . 5 g
E D T A 2 N a	1 g
水で	1 L

【 0 1 0 4 】

上記のようにして作成した平版印刷版について印刷試験した。

< 印刷試験 >

40

印刷機は、ビジネスフォームオフセット輪転印刷機 (株式会社ミヤコシ製) を用いて、UV インキ (T O K A 製ベストキュア UV R N C 紅) と給湿液 (5 % イソプロピルアルコール) を用いて印刷を行い、ベタ画像、5 % 網点、及び細線画像の飛びが発生したときの印刷枚数で評価した。

【 0 1 0 5 】

上記試験の結果、比較例 1、2 及び 3 のアルミニウム板を用いた平版印刷版は、印刷枚数 1 万枚で、ベタ画像、網点及び細線の全てに画像飛びが生じた。これに対して、本発明 1、6 は 7 万枚で網点画像に飛びが生じ、本発明 2 ~ 5 は、1 0 万枚でもいずれの画像も画像飛びは生じなかった。また、本発明の平版印刷版は、非画像部の地汚れも全く発生しなかった。

50

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
G 0 3 F	7/027	(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 3 Z
G 0 3 F	7/038	(2006.01)	G 0 3 F	7/027	5 1 3
G 0 3 F	7/09	(2006.01)	G 0 3 F	7/038	5 0 1
			G 0 3 F	7/09	5 0 1

(56)参考文献 特開2004-167804(JP,A)
 特開2000-263959(JP,A)
 特開2001-272778(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 4 1 N	1 / 0 0
B 4 1 N	3 / 0 0
G 0 3 F	7 / 0 0 4