

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4241418号  
(P4241418)

(45) 発行日 平成21年3月18日(2009.3.18)

(24) 登録日 平成21年1月9日(2009.1.9)

(51) Int.Cl.		F 1			
<b>G03F</b>	<b>7/11</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/11	501
<b>B41N</b>	<b>1/14</b>	<b>(2006.01)</b>	B41N	1/14	
<b>G03F</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/00	503

請求項の数 1 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2004-29372 (P2004-29372)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成16年2月5日(2004.2.5)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2005-221754 (P2005-221754A)	(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
(43) 公開日	平成17年8月18日(2005.8.18)	(72) 発明者	小泉 滋夫 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
審査請求日	平成18年4月18日(2006.4.18)	審査官	外川 敬之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性平版印刷版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に、重合性感光層と、その上に(A)ポリビニルアルコールおよび(B)ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル界面活性剤を含有する保護層とを有する重合性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合性平版印刷版に関するものであり、詳しくは、レーザー光などの放射線を平版印刷原版の版面上に走査させ、文字原稿、画像原稿等を直接版面上に形成させ、フィルム原稿を用いず、自動的に版材を搬送・露光、直接製版する、いわゆるCTP製版に適した重合性平版印刷版に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、光重合性組成物及びそれを用いたネガ型平版印刷版は広く知られており、種々の感光層がある。このような平版印刷版の製版方法として、従来は、平版印刷版上に透明のネガフィルム原稿(リスフィルム)をのせ、紫外線を用いて画像露光するのが一般的であり、そのため作業に非常に手間暇がかかっていた。

しかし最近では、画像情報をコンピューターを用いて電子的に処理、蓄積、出力する、デジタル化技術が広く普及し、それに対応した画像出力方式が種々実用化されるようにな

ってきた。また、露光に用いる放射線に対し高い感光性を有するフォトリソグラーフが要請されている。それは、例えば可視光レーザーや、近赤外線レーザーによる製版等に適合した感光材料であり、放射線重合系が最も高感度で有望である。このような現象の露光装置として、Arレーザーの488、514.5nm光、GaN系半導体レーザーの390~410nm光、FD-YAGレーザーの532nm光、高出力半導体レーザーの830nm光等が実用されている。

感光層に高感度な重合性感光層を用いることで、直接製版が可能となる。例えば、下記特許文献1~3等に記載の感光性組成物の使用により、直接製版が可能である。

【0003】

また、従来から感光層の上には、汚れやほこりから感光層を保護し、感光層中に通常使用される単量体成分が空気中の酸素と反応して不活性化されるのを防ぐため等に、水溶性樹脂等からなる保護層が設けられているのが一般的である。しかしながら、上記したようなレーザー露光装置を使用した場合、自動搬送機構を有するレーザー露光装置を用いて製版を行うため、版材の搬送や、版材表面の保護のため、版材と版材の間に挟み込んである合紙の搬送除去などの工程で、環境湿度が高い場合、合紙と保護層表面が接着したり、接着しないまでも、保護層表面の摩擦係数が大きくなり、合紙の搬送除去が不能になったり、版材の搬送が不能になる問題があった。また版材の搬送は出来ても、保護層表面に傷生じ、画像に欠陥を生じる場合もあった。

【特許文献1】特公昭61-9621号公報

【特許文献2】特開昭63-178105号公報

【特許文献3】特開平2-244050号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、上記従来技術の欠点を克服し、露光搬送時の環境温湿度が比較的高くとも自動搬送が可能な、環境湿度による保護層表面の摩擦係数の変化が小さい重合性平版印刷版を提供することにある。また本発明の別の目的は、感光層と保護層の間の密着力も大きく摩擦係数が多少増大しても傷が付き難い、即ち耐スクラッチ性に優れ、高感度で、インク着肉性、耐刷力、保存安定性等のバランスのとれた重合性平版印刷版を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究の結果、特定の成分からなる保護層を有する重合性平版印刷版により所期の目的を達成できることを見出し本発明に至った。

即ち本発明は、支持体上に、重合性感光層と、その上に(A)ポリビニルアルコールおよび(B)ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル界面活性剤を含有する保護層とを有する重合性平版印刷版である。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、保護層が、(A)ポリビニルアルコールと(B)ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル界面活性剤とを含有するため、露光搬送時の環境温湿度が比較的高くとも自動搬送が可能であり、環境湿度による保護層表面の摩擦係数の変化が小さく、重合性感光層と保護層の間の密着力も大きく摩擦係数が多少増大しても傷が付き難い、即ち耐スクラッチ性に優れ、高感度で、インク着肉性、耐刷力、保存安定性等のバランスのとれた重合性平版印刷版が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下本発明の重合性平版印刷版について詳細に説明する。

〔保護層〕

最初に、本発明の特徴である、重合性感光層の上に設けられる保護層について説明する

10

20

30

40

50

。本発明において保護層は、重合性感光層が酸素による重合禁止作用をうけるのを防止するために、酸素遮断層として設けられる。本発明の保護層は、少なくとも(A)ポリビニルアルコールおよび(B)ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル界面活性剤を含有することを特徴とする。

#### 【0008】

成分(A)のポリビニルアルコールとしては、ポリビニルアルコール、及びその部分エステル、エーテル、及びアセタール(これらを総称してポリビニルアルコール誘導体ともいう)、又はそれらに必要な水溶性を有し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等が挙げられる。ポリビニルアルコールとしては、例えば71~100%加水分解され、重合度が300~2400の範囲のもの等が挙げられる。具体的には株式会社クラレ製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、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。上記の共重合体としては、88~100%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又はプロピオネート、ポリビニルホルマール及びポリビニルアセタール及びそれらの共重合体、ポリビニルアルコールを4級アンモニウム塩によりカチオン変性したもの、スルホン酸ソーダ等によりアニオン変性したもの等が挙げられる。

ポリビニルアルコールの添加量は、保護層全固形分に対し、50~98質量%が好ましい。

#### 【0009】

次に、成分(B)のポリオキシエチレンヒマシ油エーテル界面活性剤について説明する。ヒマシ油は、トウゴマの種子から圧搾法によって得られる、植物性の不乾性油である。種子全体に対して35~57%の油が含まれる。成分は不飽和カルボン酸のリシノール酸を約85%含有する。リシノール酸は末端のカルボキシル基と12位にヒドロキシル基、9位に不飽和2重結合を有する、ステアリン酸誘導体である。ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル界面活性剤は、このヒマシ油の主成分である、リシノール酸にエチレンオキシドを付加させて合成する、ノニオン系界面活性剤の総称である。付加反応過程で、条件によりリシノール酸のヒドロキシ基とカルボン酸基が分子間で反応し、ポリエステルとなり、分子量が1万から2万に及び、高分子を含む界面活性剤も形成できる。

また、リシノール酸のグリセロールにエチレンオキシドを付加したタイプの界面活性剤も含まれる。

#### 【0010】

本発明において使用に適したポリオキシエチレンヒマシ油エーテル界面活性剤は、親水性-親油性バランス(HLB値)が好ましくは10.0~16.0、より好ましくは、11.0~15.0である。また、ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル界面活性剤の重量平均分子量は、800~5000、好ましくは1000~3000である。重量平均分子量が800以上であることにより、摩擦係数低下の効果が高まり、重量平均分子量が5000以下であることにより溶解性の低下が防止される。

このようなポリオキシエチレンヒマシ油エーテル界面活性剤の具体例としては、竹本油脂株式会社製パイオニンD-225、パイオニンD-240-W、パイオニンD-230、パイオニンD-236、パイオニンD-225-K、花王株式会社製エマノンCH-25、エマノンCH-40、エマノンCH-60等を挙げることが出来る。

ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル界面活性剤の添加量は保護層全固形分の1.0~10質量%、好ましくは2.0~6.0質量%である。添加量が1.0質量%以上であることにより、摩擦係数低下の効果が高まり、10質量%以下であることにより、保護層の塗布性が向上し、塗布ムラを防止することができる。

また本発明の保護層は、H.W.Fox, W.A.ZismanによるJ.Colloid Sci. 5514(195

10

20

30

40

50

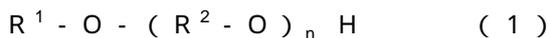
0) による方法により求めた臨界面張力  $\gamma_c$  が、 $15 \text{ dy n / cm}$  以下であると、重合性感光層に対し特に耐スクラッチ性につながる高い密着性を示すので好ましい。

【0011】

本発明の保護層には、更に、塗布性を向上させるための界面活性剤や、皮膜の物性を改良するためのポリビニルアルコール以外の水溶性ポリマー等の公知の添加剤を加えるのが好ましい。

塗布性を向上させるための界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等の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オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンステアレート等のポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート等のソルビタンアルキルエステル類、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート等のモノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン界面活性剤；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ペンチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ヘキシルナフタレンスルホン酸ナトリウム、オクチルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩類、ドデシルスルホン酸ソーダ等のアルキルスルホン酸塩類、ジラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸エステル塩類等のアニオン界面活性剤；ラウリルベタイン、ステアリルベタイン等のアルキルベタイン類、アミノ酸類等の両性界面活性剤が使用可能であるが、特に好ましいのはアルキルナフタレンスルホン酸塩類等のアニオン界面活性剤、アルキルベタイン類、下記式(1)で示されるポリオキシアルキレンエーテル基を有するノニオン界面活性剤である。

【0012】



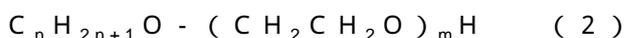
【0013】

式(1)中、 $R^1$ は置換基を有してもよい炭素数3~15のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6~15の芳香族炭化水素基、または置換基を有してもよい炭素数4~15の複素芳香族環基(該置換基としては炭素数1~20のアルキル基、Br、Cl、I等のハロゲン原子、炭素数6~15の芳香族炭化水素基、炭素数7~17のアラルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数2~20のアルコキシ-カルボニル基、炭素数2~15のアシル基が挙げられる。)を示し、 $R^2$ は置換基を有してもよい炭素数1~10のアルキレン基(該置換基としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~15の芳香族炭化水素基が挙げられる)を示し、 $n$ は1から100の整数を表す。また式(1)の $(R^2 - O)_n$ の部分は、上記範囲であれば、2種、または3種の基であってもよい。具体的にはエチレンオキシ基とプロピレンオキシ基、エチレンオキシ基とイソプロピルオキシ基、エチレンオキシ基とブチレンオキシ基、エチレンオキシ基とイソブチレン基等の組み合わせのランダムまたはブロック状に連なったものが挙げられる。

【0014】

界面活性剤として更に具体的には、下記式(2)で示される化合物が好ましく使用できる。

【0015】



【0016】

式(2)中、 $n$ は5から25の整数を表し、 $m$ は3から40の整数を表す。

上記式(2)で示される構造を有する化合物の好ましい例としては、日光ケミカルズ(株)製N I K K O L B L - 9 E X ( $n = 12$ 、 $m = 9$ )、M Y L - 10 ( $n = 11$ 、 $m = 10$ )、B C 15 - T X ( $n = 16$ 、 $m = 15$ )や日本エマルジョン(株)製エマレッ

10

20

30

40

50

クス710 ( $n = 12$ 、 $m = 10$ )等の市販品を挙げる事ができる。界面活性剤の添加量は、保護層全固形分に対し、好ましくは0.2~8質量%、更に好ましくは0.5~5質量%、最も好ましくは1~3質量%である。

これら界面活性剤は単独、もしくは組み合わせて使用することができる。

#### 【0017】

皮膜の物性を改良するためのポリビニルアルコール以外の水溶性ポリマーの具体例としては、ポリビニルピロリドン、及び/又は特開2002-169272号公報に示される、ビニルピロリドンを40mol%以上含む、重量平均分子量が10000~50000である水溶性ビニルピロリドン系共重合体の添加が好ましい。ポリビニルピロリドンの配合量は、保護層全固形分に対し、好ましくは1~30質量%、より好ましくは4~20質量%である。

10

本発明の保護層は、重合性感光層上に設けられるが、その設け方としては塗布が挙げられ、塗布する場合には、溶媒が用いられるのが一般的である。塗布する際用いる溶媒としては、純水が好ましいが、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類を純水と混合したもの等が挙げられる。そして塗布溶液中の固形分の濃度は1~20質量%が好ましい。

その被覆量は乾燥後の質量で約0.1g/m<sup>2</sup>~約15g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。より好ましくは1.0g/m<sup>2</sup>~約5.0g/m<sup>2</sup>である。

#### 【0018】

〔重合性感光層〕

20

次に、本発明の重合性平版印刷版を構成する、重合性感光層について説明する。重合性感光層は、下記i)~iii)成分を含有する重合性感光層組成物からなるのが好ましい。

- i) 少なくとも一種の付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物
- ii) 光重合開始剤
- iii) 高分子バインダー

#### 【0019】

〔付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物〕

本発明における重合性感光層に含有される付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物は、光重合末端であるエチレン性不飽和二重結合基を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物の中から任意に選択することができる。例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはこれらの混合物ならびにこれらの共重合体等の化学的形態をもつものである。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等)と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。

30

#### 【0020】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、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、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコ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、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラ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、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ジアクリレート、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、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマ

40

50

一等がある。

【0021】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。

10

【0022】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0023】

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。更に、前述のエステルモノマーの混合物もあげることができる。

20

【0024】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等が挙げられる。

30

その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記の一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加せしめた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0025】



【0026】

(ただし、 $\text{Q}^1$ および $\text{Q}^2$ は、独立してHあるいは $\text{CH}_3$ を示す。)

40

【0027】

また、特開昭51-37193号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。更に日本接着協会誌Vol.20、No.7、300~308頁(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも、使用することができる。

【0028】

具体的には、NKオリゴU-4HA、U-4H、U-6HA、U-108A、U-1

50

084A、U-200AX、U-122A、U-340A、U-324A、UA-100  
 (以上、新中村化学工業製)、UA-306H、AI-600、UA-101T、UA-  
 101I、UA-306T、UA-306I(以上、共栄社油脂製)、アートレジン U  
 N-9200A、UN-3320HA、UN-3320HB、UN-3320HC、SH  
 -380G、SH-500、SH-9832(以上、根上工業製)等を挙げることができる。

【0029】

なお、これらエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の使用量は、重合性感光層の全成分中好ましくは5~90質量%、より好ましくは10~80質量%の範囲で使用される。

10

【0030】

〔光重合開始剤〕

次いで、本発明における重合性感光層中に含有される光重合開始剤について説明する。本発明の重合性平版印刷版の重合性感光層中に含有される光重合開始剤としては、使用する光源の波長により、特許、文献等で公知である種々の光重合開始剤、あるいは2種以上の光重合開始剤の併用系(光重合開始系)を適宜選択して使用することができる。なお、本発明においては単独で用いる光重合開始剤、2種以上の光重合開始剤を併用した系を総括して単に光重合開始剤または光開始剤ともいう。例えば400nm付近の光を光源として用いる場合、ベンジル、ベンゾイルエーテル、ミヒラーズケトン、アントラキノン、チオキサントン、アクリジン、フェナジン、ベンゾフェノン等が広く使用されている。

20

【0031】

また、400nm以上の可視光線、Arレーザー、半導体レーザーの第2高調波、SHG-YAGレーザーを光源とする場合にも、種々の光開始剤が提案されており、例えば、米国特許第2,850,445号明細書に記載の、ある種の光還元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシン等、あるいは、染料と光開始剤との組み合わせによる系、例えば、染料とアミンの複合開始系(特公昭44-20189号公報)、ヘキサアリアルピイミダゾールとラジカル発生剤と染料との併用系(特公昭45-37377号公報)、ヘキサアリアルピイミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系(特公昭47-2528号、特開昭54-155292号各公報)、環状シス-ジカルボニル化合物と染料の系(特開昭48-84183号公報)、環状トリアジンとメロシアニン色素の系(特開昭54-151024号公報)、3-ケトクマリンと活性剤の系(特開昭52-112681号、特開昭58-15503号各公報)、ピイミダゾール、スチレン誘導体、チオールの系(特開昭59-140203号公報)、有機過酸化物と色素の系(特開昭59-1504号、特開昭59-140203号、特開昭59-189340号、特開昭62-174203号、特公昭62-1641号各公報、米国特許第4,766,055号明細書)、染料と活性ハロゲン化合物の系(特開昭63-178105号、特開昭63-258903号、特開平2-63054号各公報等)、染料とボレート化合物の系(特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開昭64-13140号、特開昭64-13141号、特開昭64-13142号、特開昭64-13143号、特開昭64-13144号、特開昭64-17048号、特開平1-229003号、特開平1-298348号、特開平1-138204号各公報等)、ローダニン環を有する色素とラジカル発生剤の系(特開平2-179643号、特開平2-244050号各公報)、チタノセンと3-ケトクマリン色素の系(特開昭63-221110号公報)、チタノセンとキサントン色素更にアミノ基あるいはウレタン基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和化合物を組み合わせた系(特開平4-221958号、特開平4-219756号各公報)、チタノセンと特定のメロシアニン色素の系(特開平6-295061号公報)、チタノセンとベンゾピラン環を有する色素の系(特開平8-334897号公報)等を挙げることができる。

30

40

【0032】

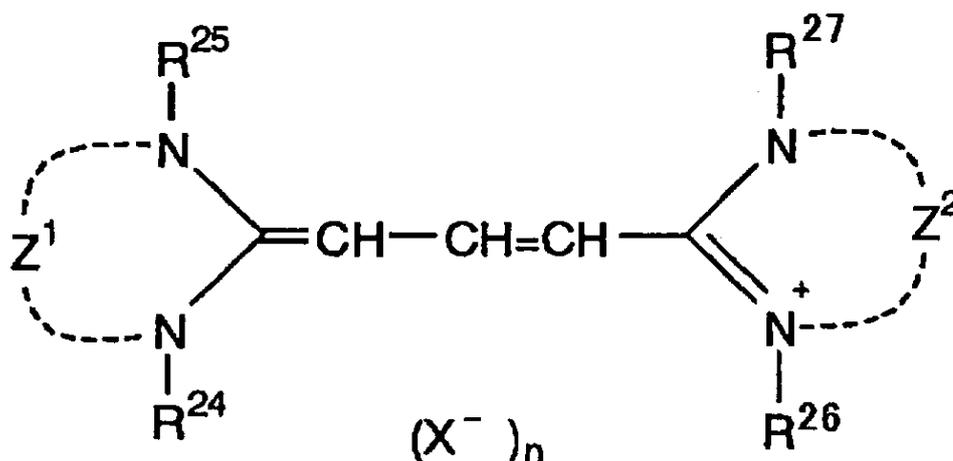
好ましい光開始剤は、色素として、シアニン系、メロシアニン系、キサントン系、ケト

50

クマリン系、ベンゾピラン系色素を用い、開始剤としてチタノセン化合物、トリアジン化合物を用いた組合せである。シアニン系色素として好ましくは下記の構造を有するものが挙げられるが、特に限定されない。

【0033】

【化1】



10

【0034】

(式中、Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>はベンゾイミダゾールまたはナフトイミダゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、同一でも異なってもよい。R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>およびR<sup>27</sup>はそれぞれ置換されていてもよいアルキル基を表わす。X<sup>-</sup>は対アニオンを表わし、nは0または1である。)

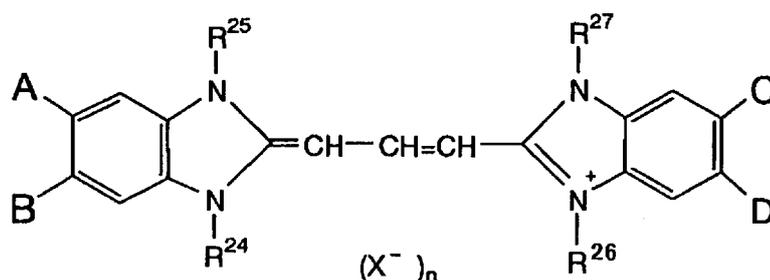
20

【0035】

下記にシアニン系色素の具体例を示す。

【0036】

【化2】



30

R <sup>24</sup>	R <sup>25</sup>	R <sup>26</sup>	R <sup>27</sup>	A	B	C	D	X <sup>-</sup>	n
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	Cl	Cl	Cl	I <sup>-</sup>	1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	1
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	Cl	Cl	Cl	-	0

40

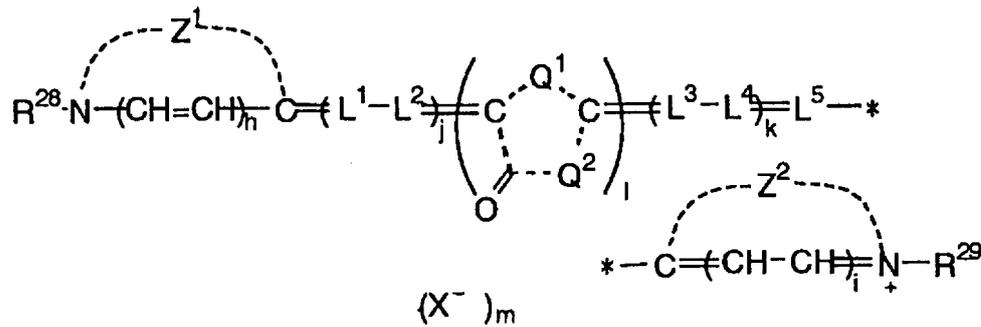
【0037】

メロシアニン系色素として好ましくは下記の構造を有するものが挙げられるが、特に限定されない。

50

【 0 0 3 8 】

【 化 3 】



10

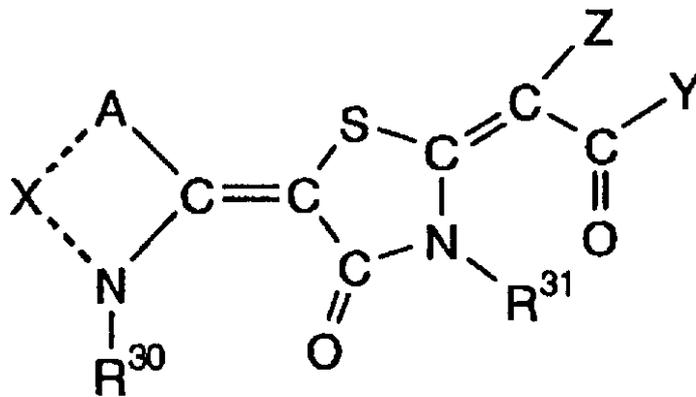
【 0 0 3 9 】

(式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$ はそれぞれシアニン色素で通常用いられる5員環および/または6員環の含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わす。 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ はそれぞれアルキル基を表わす。 $Q^1$ と $Q^2$ は組み合わせることにより、4-チアゾリジノン環、5-チアゾリジノン環、4-イミダゾリジノン環、4-オキサゾリジノン環、5-オキサゾリジノン環、5-イミダゾリジノン環または4-ジチオラノン環を形成するに必要な原子群を表わす。 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^4$ および $L^5$ はそれぞれメチン基を表わす。 $m$ は1または2を表わす。 $i$ 、 $h$ はそれぞれ0または1を表わす。 $l$ は1または2を表わす。 $j$ 、 $k$ はそれぞれ0、1、2または3を表わす。 $X^-$ は、対アニオンを表わす。)

20

【 0 0 4 0 】

【 化 4 】



30

【 0 0 4 1 】

(式中 $R^{30}$ および $R^{31}$ は各々独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、置換アリール基またはアラルキル基を表わす。 $A$ は酸素原子、イオウ原子、セレン原子、テルル原子、アルキルないしはアリール置換された窒素原子、またはジアリール置換された炭素原子を表わす。 $X$ は含窒素ヘテロ五員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。 $Y$ は置換フェニル基、無置換ないしは置換された多核芳香環、または無置換ないしは置換されたヘテロ芳香環を表わす。 $Z$ は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基、アシル基、またはアルコキシカルボニル基を表わし、 $Y$ と互いに結合して環を形成していてもよい。)

40

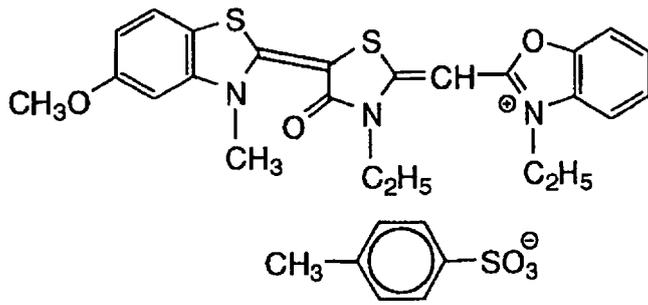
【 0 0 4 2 】

以下にメロシアニン系色素の具体例を示す。

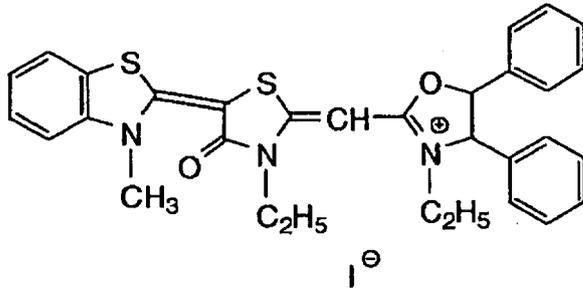
【 0 0 4 3 】

50

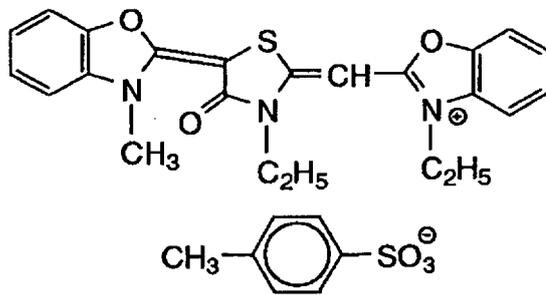
【化5】



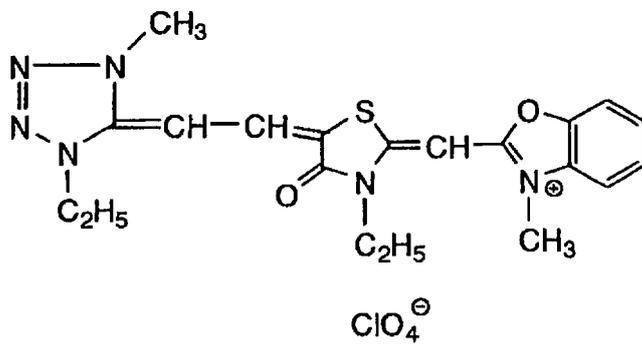
10



20



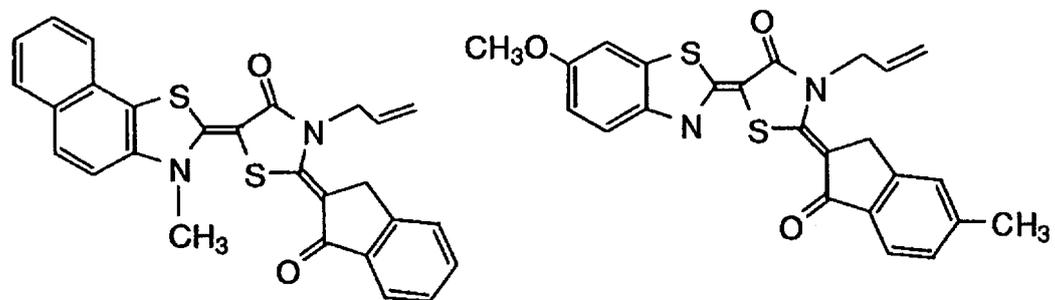
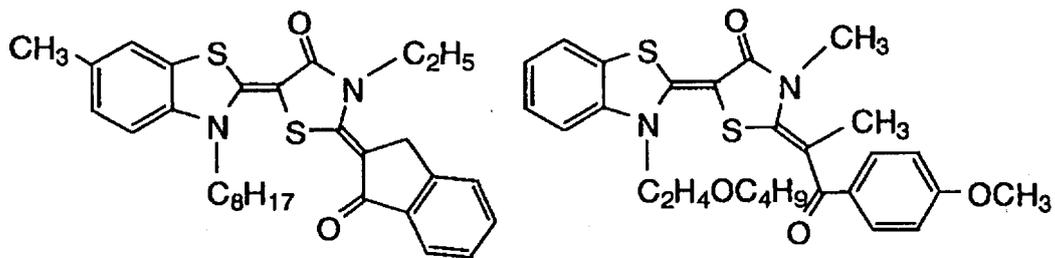
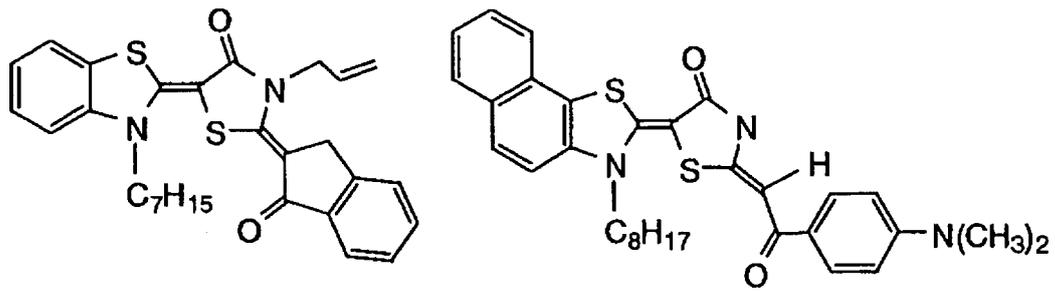
30



40

【0044】

## 【化6】



## 【0045】

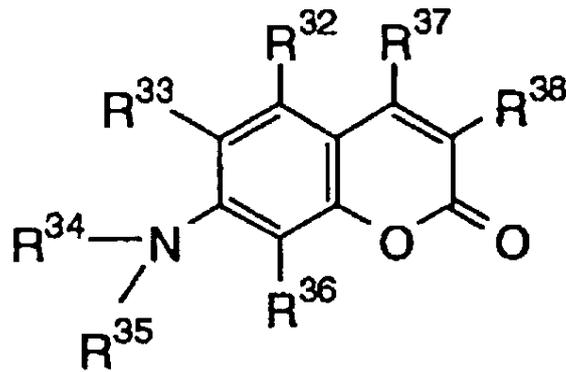
キサントレン系色素としては、ローダミンB、ローダミン6G、エチルエオシン、アルコール可溶性エオシン、ピロニンY、ピロニンB等を挙げることができる。

## 【0046】

ケトマリン系色素として好ましくは下記の構造を有するものが挙げられるが、特に限定されない。

## 【0047】

【化7】



10

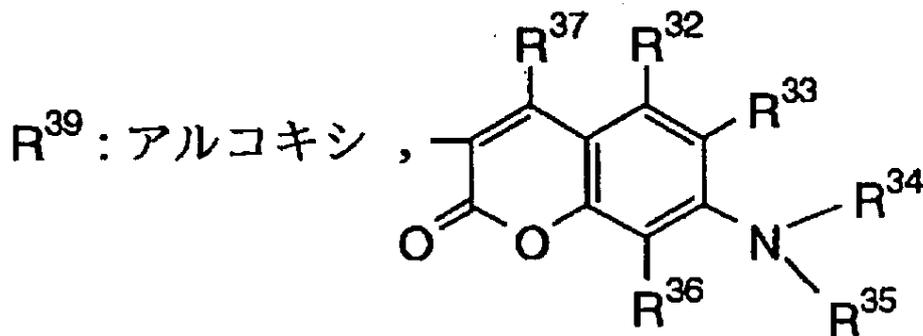
【0048】

(式中、R<sup>32</sup>、R<sup>33</sup>およびR<sup>34</sup>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表わし、R<sup>35</sup>およびR<sup>36</sup>はそれぞれアルキル基を表わすが、少なくとも一方が炭素数4～16個のアルキル基を表わし、R<sup>37</sup>は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、カルボキシル基、もしくはそのエステル誘導体またはアミド誘導体の基を表わし；R<sup>38</sup>は炭素原子の総数が3～17個の複素環残基-CO-R<sup>39</sup>を表わし、R<sup>33</sup>とR<sup>34</sup>、R<sup>35</sup>とR<sup>36</sup>は互いに結合して環を形成してもよい。ここでR<sup>39</sup>は下に示す基である。)

20

【0049】

【化8】



30

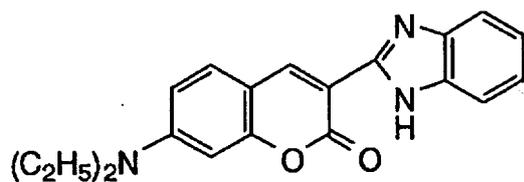
【0050】

以下にケトクマリン系色素の具体例を示す。

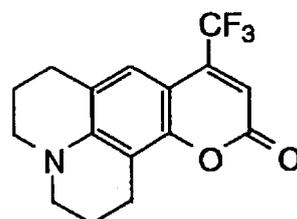
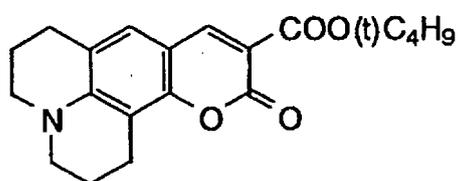
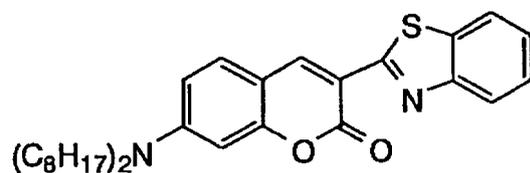
40

【0051】

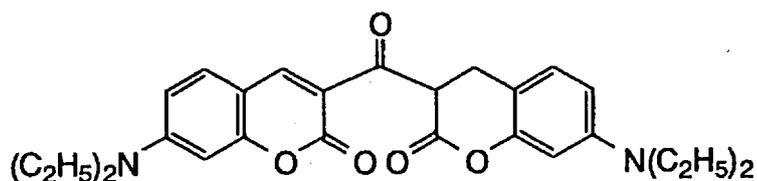
【化9】



10



20



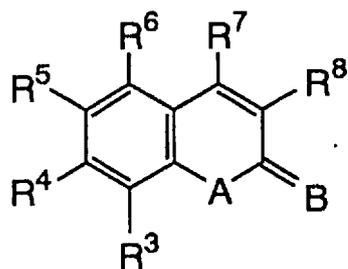
30

【0052】

ベンゾピラン系色素として好ましくは下記の構造を有するものが挙げられるが、特に限定されない。

【0053】

【化10】



40

【0054】

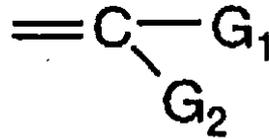
(式中、 $R^3 \sim R^6$ はお互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、水酸基、アルコキシ基またはアミノ基を表す。また、 $R^3 \sim R^6$ はそれらが各々結合

50

できる炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成していてもよい。R<sup>7</sup>は、水素原子、アルキル基、アリアル基、ヘテロ芳香族基、シアノ基、アルコキシ基、カルボキシ基またはアルケニル基を表す。R<sup>5</sup>は、R<sup>7</sup>で表される基または - Z - R<sup>7</sup>であり、Zはカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基またはアリーレンジカルボニル基を表す。また R<sup>7</sup>および R<sup>8</sup>は共に非金属原子から成る環を形成していてもよい。AはO、S、NHまたは置換基を有する窒素原子を表す。Bは以下の基を表す。

【 0 0 5 5 】

【 化 1 1 】



10

【 0 0 5 6 】

ここで、G<sup>1</sup>、G<sup>2</sup>は同一でも異なってもよく、水素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アシル基、アリアルカルボニル基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基またはフルオロスルホニル基を表す。但し G<sup>1</sup>と G<sup>2</sup>は同時に水素原子となることはない。また G<sup>1</sup>および G<sup>2</sup>は炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成していてもよい。)

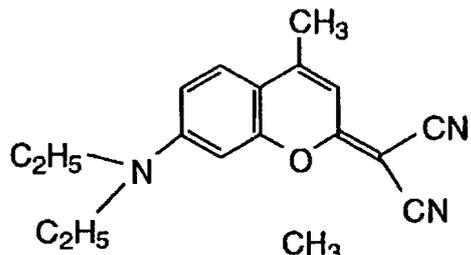
20

【 0 0 5 7 】

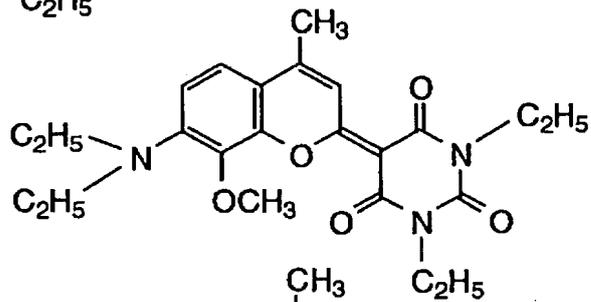
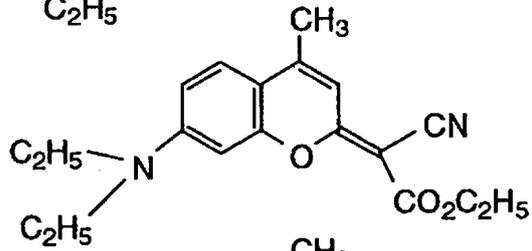
以下にベンゾピラン系色素の具体例を示す。

【 0 0 5 8 】

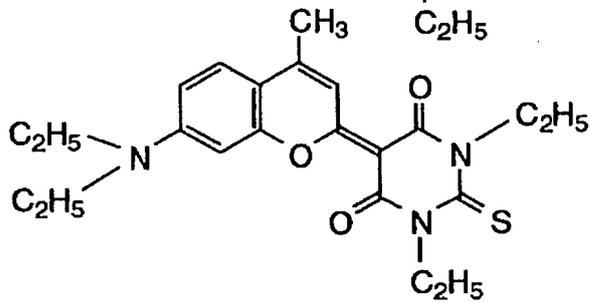
【化 1 2】



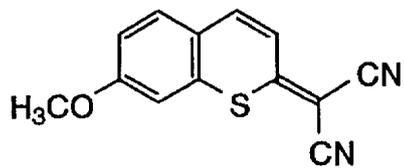
10



20



30



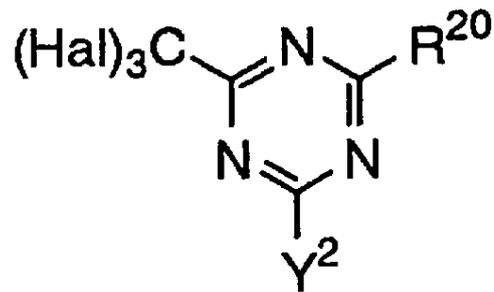
40

【 0 0 5 9 】

光重合開始剤としてのトリアジン化合物としては、次式の化合物を挙げることができる。

【 0 0 6 0 】

【化13】



10

【0061】

(式中、Halはハロゲン原子を表わす。Y<sup>2</sup>は-C(Hal)<sub>3</sub>、-NH<sub>2</sub>、-NHR<sup>21</sup>、-N(R<sup>21</sup>)<sub>2</sub>、または-OR<sup>21</sup>を表わす。ここでR<sup>21</sup>はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、または置換アリール基を表わす。またR<sup>20</sup>は-C(Hal)<sub>3</sub>、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、または置換アルケニル基を表わす。)で表わされる化合物。

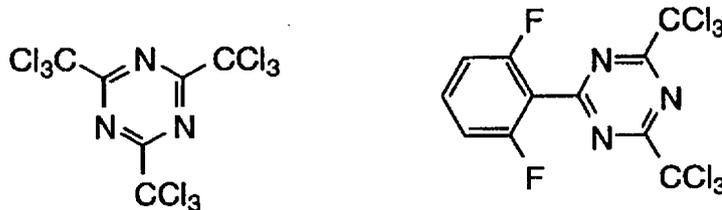
【0062】

以下にトリアジン化合物の具体例を示す。

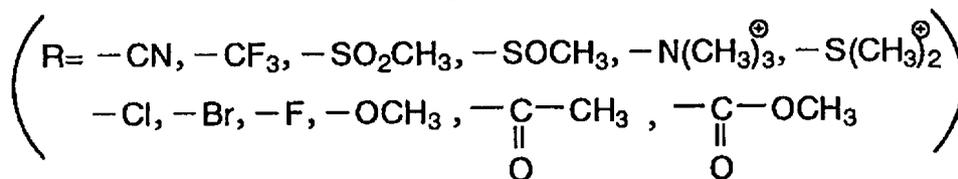
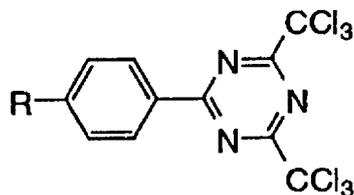
20

【0063】

【化14】



30



40

【0064】

また、好ましい光重合開始剤としては、チタノセン化合物も挙げられる。チタノセン化合物としては、例えば、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号各公報に記載されている公知の化合物を適宜に選択して用いることができる。

【0065】

具体的には、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ジ-クロライド、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル(以下A-1と記す)、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペン

50

タジエニル - Ti - ビス - 2, 4, 6 - トリフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 6 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル (以下 A - 2 と記す)、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ビス (シクロペンタジエニル) - ビス (2, 6 - ジフルオロ - 3 - (ピリ - 1 - イル) フェニル) チタニウム (以下 A - 3 と記す) 等を挙げる事ができる。

【0066】

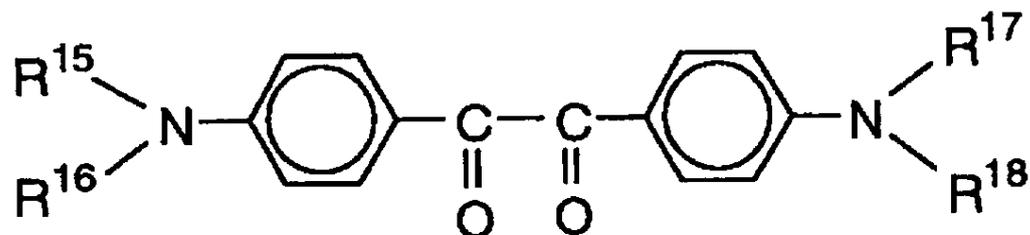
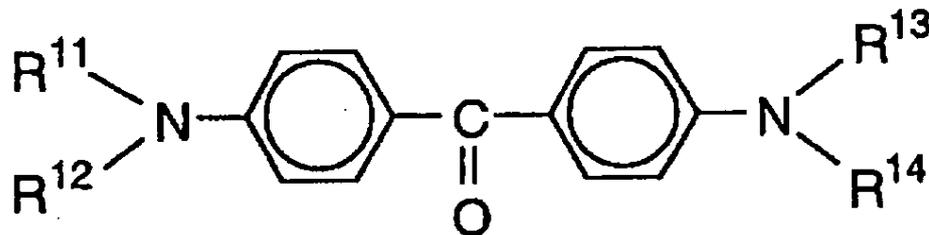
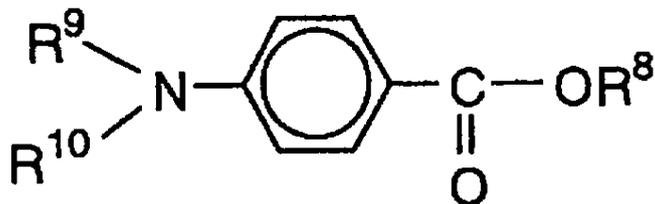
本発明の重合性平版印刷版の重合性感光層中の光重合開始剤の含有量は、高分子バインダー成分と付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物成分との合計に対して 0.01 質量% から 70 質量% の範囲で使用するのが好ましい。より好ましくは、1 質量% から 50 質量% で良好な結果を得る。

【0067】

また、開始剤にはアミン化合物、チオール化合物等の助剤を加えてもよく、特に好ましいものは下記一般式で表されるアミン化合物およびアミノ酸類である。

【0068】

【化15】



【0069】

(式中、R<sup>8</sup> ~ R<sup>18</sup>は、それぞれアルキル基を表わす。)

【0070】

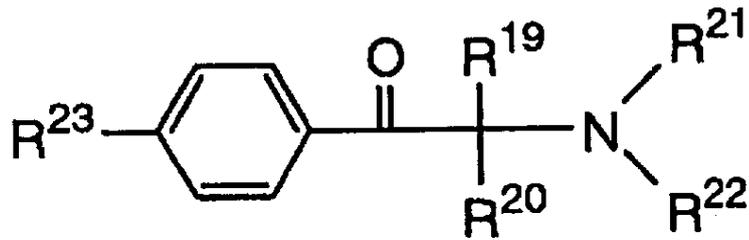
10

20

30

40

【化16】



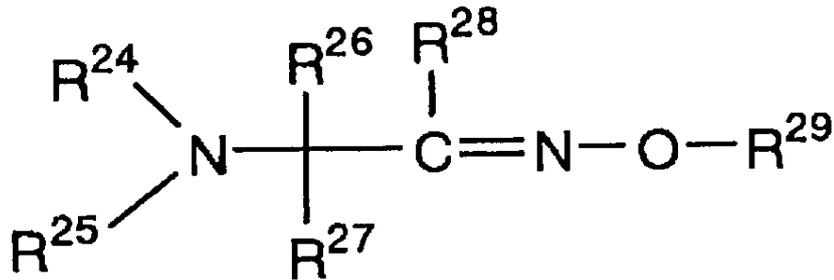
10

【0071】

(式中、 $R^{19} \sim R^{22}$ は、それぞれアルキル基またはアルコキシ基を表し、 $R^{21}$ と $R^{22}$ は環を形成してもよい。 $R^{23}$ は複素環基またはアルキルチオ基を表す。)

【0072】

【化17】



20

【0073】

(式中、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ は同一または異なり、置換基を有していてもよく不飽和結合を含んでもよい炭化水素基、あるいはヘテロ環基を表す。 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ は同一または異なり、水素原子、置換基を有していてもよく不飽和結合を含んでもよい炭化水素基、ヘテロ環基、ヒドロキシル基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基を表す。また、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ は互いに結合して環を形成し、 $-O-$ 、 $-NR^{24}-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-NH-CO-$ 、 $-S-$ 、および/または、 $-SO_2-$ を環の連結主鎖に含んでもよい炭素数2から8のアルキレン基を表す。 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ は水素原子、置換基を有していてもよく不飽和結合を含んでもよい炭化水素基、或いは置換カルボニル基を表す。)

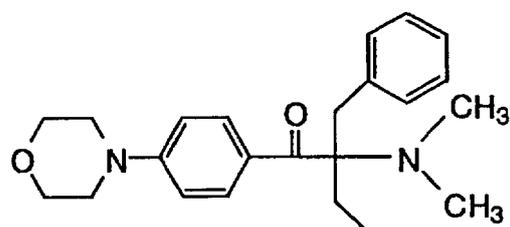
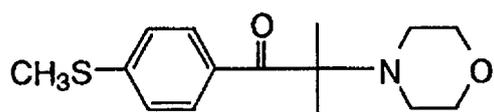
30

【0074】

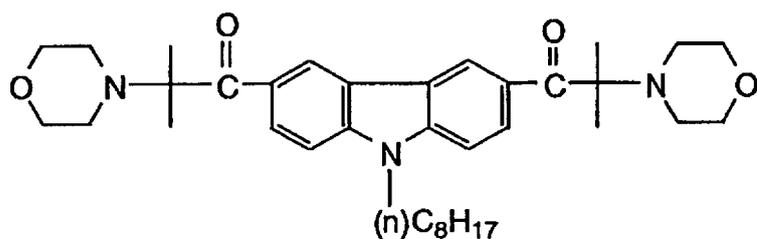
また、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等のジアルキル安息香酸エステル、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のビスアミノベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンジル等のビスアミノベンジル、

【0075】

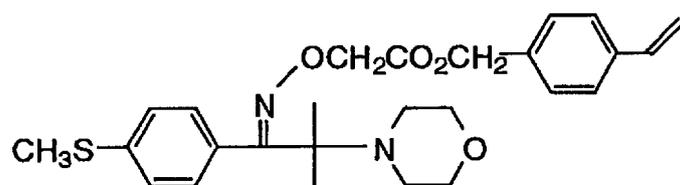
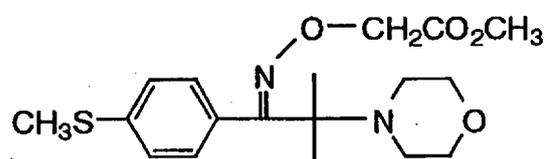
## 【化 18】



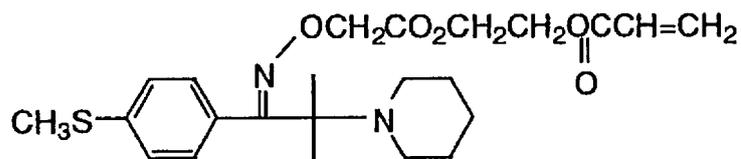
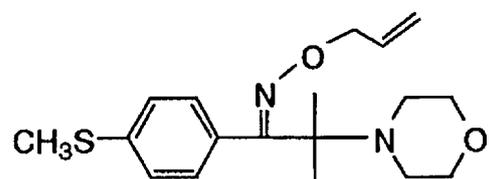
10



20



30



40

## 【0076】

N - フェニルグリリン、N - フェニルグリシンナトリウム塩が挙げられる。

## 【0077】

〔高分子バインダー〕

次いで、本発明の重合性感光層中に含有される高分子バインダーについて説明する。

本発明の重合性感光層中に含有される高分子バインダーとしては、感光層の皮膜形成剤

50

としてだけでなく、アルカリ現像液に溶解する必要があるため、アルカリ水に可溶性又は膨潤性である有機高分子重合体を使用される。

有機高分子重合体としては、種々のものが挙げられるが、水現像を望む場合には、例えば水可溶性有機高分子重合体を用いる。この様な有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているもの、即ちメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等や、側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導體、水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたもの、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、並びに、硬化皮膜の強度を上げ得るアルコール可溶性ポリアミドや2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等が挙げられる。

これらの中で、〔ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体及び〔アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体が、特に好ましい。

更には、特公平7-120040号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特開平11-352691号の各公報に記載のポリウレタン樹脂も本発明の用途に使用できる。

#### 【0078】

これら有機高分子重合体は、側鎖にラジカル反応性基を導入することにより硬化皮膜の強度を向上させることができる。付加重合反応し得る官能基としては、エチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられ、また光照射によりラジカルになり得る官能基としては、メルカプト基、チオール基、ハロゲン原子、トリアジン構造、オニウム塩構造等が、又極性基としてカルボキシル基、イミド基等が挙げられる。上記付加重合反応し得る官能基としては、アクリル基、メタクリル基、アリル基、スチリル基等のエチレン性不飽和結合基が特に好ましいが、アミノ基、ヒドロキシ基、ホスホン酸基、燐酸基、カルバモイル基、イソシアネート基、ウレイド基、ウレイレン基、スルホン酸基、アンモニオ基から選ばれる官能基も使用し得る。

#### 【0079】

重合性感光層の現像性を維持するためには、使用される高分子バインダーは適当な分子量、酸価を有することが好ましく、重量平均分子量で5000~30万、酸価20~200の有機高分子重合体が特に好ましい。

これらの高分子バインダーは、重合性感光層中に任意な量で含有させることができるが、好ましくは10~90質量%、より好ましくは30~80質量%である。

また前記した付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と高分子バインダーの使用割合は、質量比で1/9~9/1の範囲とするのが好ましく、より好ましくは2/8~8/2であり、最も好ましくは3/7~7/3である。

#### 【0080】

〔その他の成分〕

本発明の重合性平版印刷版の重合性感光層においては、以上の基本成分の他に、重合性感光層のための組成物(重合性感光層組成物)の製造中あるいは保存中において付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。好適な熱重合禁止剤としては、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、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミ

10

20

30

40

50

ンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、重合性感光層組成物の全成分の約0.01質量%～約5質量%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て、塗布後の乾燥の過程で重合性感光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、重合性感光層組成物の全成分の約0.5質量%～約10質量%が好ましい。

#### 【0081】

更に重合性感光層の着色を目的として、着色剤を添加してもよい。着色剤としては、例えば、フタロシアニン系顔料(C. I. Pigment Blue 15:3、15:4、15:6等)、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料がある。着色剤の添加量は、重合性感光層組成物の全成分の約0.5質量%～約5質量%が好ましい。加えて、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。これらの添加剤は、重合性感光層組成物の全成分の10質量%以下が好ましい。また、重合性感光層組成物には、塗布面質を向上するために界面活性剤を添加することができる。

#### 【0082】

本発明において、重合性感光層組成物は、後に詳述する所望により各種表面処理を施された支持体上に、塗工されることになるが、重合性感光層組成物を支持体上に塗工する際には種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用し得る溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル等がある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。尚、塗布溶液中の固形分濃度は、1～50質量%が適当である。本発明の重合性平板印刷版において重合性感光層の被覆量は、塗布乾燥後の質量で約0.1g/m<sup>2</sup>～約10g/m<sup>2</sup>の範囲が適当であり、より好ましくは0.3～5g/m<sup>2</sup>であり、更に好ましくは0.5～3g/m<sup>2</sup>である。

#### 【0083】

##### 〔支持体〕

次に、本発明において使用される支持体について説明する。本発明で使用され得る支持体は、表面が親水性であれば如何なるものでも使用され得るが、寸度的に安定な板状物が好ましく、例えば、紙、プラスチック(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、また、例えばアルミニウム(アルミニウム合金も含む。)、亜鉛、銅等のような金属またはその合金(例えばケイ素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルとの合金)の板、更に、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酪酸酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等のようなプラスチックのフィルム、上記の如き金属または合金がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルム等が挙げられる。これらの支持体のうち、アルミニウム板は寸度的に著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。更に、特公昭48-18327号公報に記

10

20

30

40

50

載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。通常その厚さは0.05mm~1mm程度である。

【0084】

また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、後述する砂目立て処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは隔極酸化処理等の表面処理がなされていることが好ましい。

【0085】

〔砂目立て処理〕

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、化学的エッチング、電解グレイン等がある。更に塩酸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方法、および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のような機械的砂目立て法を用いることができ、上記砂目立て方法を単独あるいは組み合わせることもできる。その中でも本発明において有用に使用される表面粗さを作る方法は、塩酸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であり、適する電流密度は100C/dm<sup>2</sup>~400C/dm<sup>2</sup>の範囲である。さらに具体的には、0.1~50%の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度20~100、時間1秒~30分、電流密度100C/dm<sup>2</sup>~400C/dm<sup>2</sup>の条件で電解を行うことが好ましい。

【0086】

このように砂目立て処理されたアルミニウム支持体は、酸またはアルカリにより化学的にエッチングされる。酸をエッチング剤として用いる場合は、微細構造を破壊するのに時間がかかり、工業的に本発明を適用するに際しては不利であるが、アルカリをエッチング剤として用いることにより改善できる。本発明において好適に用いられるアルカリ剤は、苛性ソーダ、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、水酸化リチウム等が挙げられ、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ1~50%、20~100であり、アルミニウムの溶解量が5~20g/m<sup>3</sup>となるような条件が好ましい。エッチングの後、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、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が挙げられる。特に電気化学的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50~90の温度の15~65質量%の硫酸と接触させる方法、および、特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッチングする方法が挙げられる。尚、本発明において好ましいアルミニウム支持体の表面粗さ(Ra)は、0.3~0.7μmである。

【0087】

〔陽極酸化処理〕

以上のようにして処理されたアルミニウム支持体は、好ましくはさらに陽極酸化処理が施される。陽極酸化処理は、当該技術分野において従来より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あるいはこれらの二種以上を組み合わせ、水溶液または非水溶液中でアルミニウムに直流または交流を流すと、アルミニウム支持体表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。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、一般的には電解液の濃度が1~80%、液温5~70、電流密度0.5~60アンペア/dm<sup>2</sup>、電圧1~100V、電解時間10~100秒の範囲が適当である。これらの陽極酸化処理のうちでも特に英国特許第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陽極酸化する方法、および、米国特許第3,511,661号明細書に記載されているリン酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。本発明においては、陽極酸化皮膜は1~10g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。より好ましくは、1.5~7g/m<sup>2</sup>であり、更に好ましくは、2~5g/m<sup>2</sup>である。

【0088】

更に、本発明においては、支持体は、砂目立て処理および陽極酸化後に、封孔処理を施されてもよい。かかる封孔処理は、熱水および無機塩または有機塩を含む熱水溶液への基板の浸漬並びに水蒸気浴などによって行われる。また本発明で使用される支持体には、アルカリ金属珪酸塩によるシリケート処理以外の処理、たとえば弗化ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液への浸漬処理などの表面処理が施されてもよい。

**【0089】**

本発明においては、支持体（アルミニウムの場合には、上記の如く適宜表面処理を施されたアルミニウムが好ましい）上に、前記した重合性感光層組成物からなる重合性感光層を塗工し、次いで保護層を塗工することで、重合性平版印刷版が形成されるが、重合性感光層を塗工する前に必要に応じて有機または無機の下塗層を設けてもよいし、特開平7 - 159983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こし得る官能基を共有結合させたゾル - ゲル処理を施してもよい。

**【0090】**

有機下塗層を形成する物質としては、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（例えば硼酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等が挙げられる。更に具体的には、有機下塗層に用いられる有機化合物としては例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2 - アミノエチルホスホン酸等のアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸等の有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸等の有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸等の有機ホスフィン酸、グリシンや -アラニン等のアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、二種以上混合して用いてもよい。

**【0091】**

この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液を支持体上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、支持体を浸漬して上記有機化合物を吸着させ、しかる後、水等によって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005 ~ 10質量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、パーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布等いずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01 ~ 20質量%が好ましく、より好ましくは0.05 ~ 5質量%であり、浸漬温度は20 ~ 90 が好ましく、より好ましくは25 ~ 50 であり、浸漬時間は0.1秒 ~ 20分が好ましく、より好ましくは2秒 ~ 1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウム等の塩基性物質や、塩酸、リン酸等の酸性物質によりpHを調節し、pH1 ~ 12の範囲で使用することもできる。また、重合性平版印刷版の調子再現性改良のために、黄色染料を添加することもできる。有機下塗層の乾燥後の被覆量は、2 ~ 200 mg/m<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは5 ~ 100 mg/m<sup>2</sup>である。上記の被覆量範囲において十分な耐刷性が得られる。

**【0092】**

また、無機下塗層に用いられる物質としては、酢酸コバルト、酢酸ニッケル、フッ化チタン酸カリウム等の無機塩等が挙げられ、この無機下塗層の設け方は、上記した有機下塗層と同様である。

**【0093】**

かくして得られた重合性平版印刷版は、Arレーザー（488、514.5 nm）、半導体レーザー（350 ~ 1100 nm、特に、405 nm、630 nm、650 nm、680 nm、785 nm、830 nm、860 nm）、YAGレーザー（1064 nm、5

10

20

30

40

50

32 nm (第二高周波)、355 nm (第三高周波)、266 nm (第四高周波) 等により直接露光された後、現像処理される。尚、画像露光後、現像までの間に、重合性感光層の硬化率を高める目的で50 ~ 150 の温度で1秒 ~ 5分の時間の加熱プロセスを設けてもよい。

【0094】

かかる現像処理に使用される現像液としては、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、第三リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、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、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウム等の無機アルカリ剤が挙げられる。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、トリエチルアミン、*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、ピリジン等の有機アルカリ剤を併用してもよい。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせて用いられる。

【0095】

また更に現像液に、以下に記すその他の界面活性剤を加えてもよい。その他の界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等の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オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンステアレート等のポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート等のソルビタンアルキルエステル類、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート等のモノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン界面活性剤；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ペンチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ヘキシルナフタレンスルホン酸ナトリウム、オクチルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩類、ドデシルスルホン酸ソーダ等のアルキルスルホン酸塩類、ジラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸エステル塩類等のアニオン界面活性剤；ラウリルベタイン、ステアリルベタイン等のアルキルベタイン類、アミノ酸類等の両性界面活性剤が使用可能であるが、特に好ましいのはアルキルナフタレンスルホン酸塩類等のアニオン界面活性剤、アルキルベタイン類、下記式(3)で示されるポリオキシアルキレンエーテル基を有するノニオン界面活性剤である。

【0096】



【0097】

式(3)中、 $R^1$ は置換基を有してもよい炭素数3 ~ 15のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6 ~ 15の芳香族炭化水素基、または置換基を有してもよい炭素数4 ~ 15の複素芳香族環基(該置換基としては炭素数1 ~ 20のアルキル基、Br、Cl、I等のハロゲン原子、炭素数6 ~ 15の芳香族炭化水素基、炭素数7 ~ 17のアラルキル基、炭素数1 ~ 20のアルコキシ基、炭素数2 ~ 20のアルコキシ-カルボニル基、炭素数2 ~ 15のアシル基が挙げられる。)を示し、 $R^2$ は置換基を有してもよい炭素数1 ~ 10のアルキレン基(該置換基としては、炭素数1 ~ 20のアルキル基、炭素数6 ~ 15の芳香族炭化水素基が挙げられる)を示し、*n*は1から100の整数を表す。また式(3)の( $R^2 - O$ )*n*の部分は、上記範囲であれば、2種、または3種の基であってもよい。具体的にはエチレンオキシ基とプロピレンオキシ基、エチレンオキシ基とイソプロピルオキシ

10

20

30

40

50

基、エチレンオキシ基とブチレンオキシ基、エチレンオキシ基とイソブチレン基等の組み合わせのランダムまたはブロック状に連なったものが挙げられる。

【0098】

これら界面活性剤は単独、もしくは組み合わせて使用することができる。また、これら界面活性剤の現像液中における含有量は有効成分換算で0.1~20質量%が好ましい。

【0099】

本発明において、前記現像液には上記の成分の他に、必要に応じて以下の様な成分を併用することができる。例えば安息香酸、フタル酸、p-エチル安息香酸、p-n-プロピル安息香酸、p-イソプロピル安息香酸、p-n-ブチル安息香酸、p-t-ブチル安息香酸、p-2-ヒドロキシエチル安息香酸、デカン酸、サリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等の有機カルボン酸；イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレングリコール、ジアセトンアルコール等の有機溶剤；この他、キレート剤、還元剤、染料、顔料、硬水軟化剤、防腐剤、消泡剤等が挙げられる。

【0100】

本発明の重合性平版印刷版の前記現像液による現像は、常法に従って、0~60、好ましくは15~40程度の温度で、例えば、露光処理した重合性平版印刷版を現像液に浸漬してブラシで擦る等により行う。更には自動現像機を用いて現像処理を行ってもよく、その場合には、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。尚、本発明においては、重合性感光層の上に保護層が設けられているが、前記した現像液を用いて、保護層の除去と感光層の未露光部の除去を同時に行ってもよいし、または、水、温水で保護層を先に除外し、その後未露光部の感光層を現像液で除去してもよい。これらの水または温水には、例えば特開平10-10754号公報に記載の防腐剤、特開平8-278636号公報に記載の有機溶剤等を含有させることができる。

【0101】

このようにして現像処理された重合性平版印刷版は、特開昭54-8002号、同55-115045号、同59-58431号等の各公報に記載されているように、水洗面、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を含む不感脂化液で後処理される。本発明の重合性平版印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。上記のような処理により得られた印刷版は、特開2000-89478号公報に記載の方法による後露光処理やバーニング等の加熱処理により、耐刷性を向上させることができる。次いで、以上のような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

【実施例】

【0102】

以下、実施例をもって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、%および各比は、特記しない限り質量基準である。

【0103】

〔重合性感光性平版印刷版の作成〕

厚さ0.30mmの材質1Sのアルミニウム板を8号ナイロンブラシと800メッシュのパミストンの水懸濁液を用い、その表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後、20% $\text{HNO}_3$ で中和洗浄、水洗した。これを $V_A = 12.7\text{V}$ の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で300クーロン/ $\text{dm}^2$ の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ0.45 $\mu\text{m}$ (Ra表示)であった。ひきつづいて30%の $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中に浸漬し、55で2分間デスマットした後、33、20% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で、砂目立てした面に陰極を配置して、電流密度5A/ $\text{dm}^2$ において50秒間陽極酸化したところ厚さが2.7g/ $\text{m}^2$ であった。

【0104】

10

20

30

40

50

このように処理されたアルミニウム板上に、下記の手順で下塗層(1)または(2)を設けた。

## 【0105】

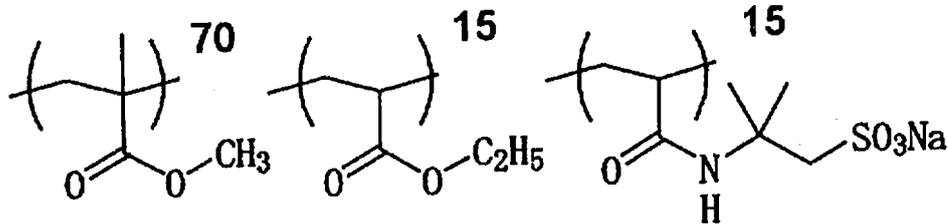
(下塗用液状組成物1)

下記化合物

0.19質量部

## 【0106】

【化19】



10

## 【0107】

メタノール

550質量部

水

35質量部

## 【0108】

この塗布液を、上記の処理されたアルミニウム板上に、 $2\text{ mg/m}^2$ となるように4番バーで塗布し、100 で10秒間乾燥させた。

このようにして得られた下塗層(1)上に、下記組成の重合性感光層組成物1を乾燥塗布質量が $1.4\text{ g/m}^2$ となるように塗布し、95 で50秒間乾燥させ、感光層を形成した。

20

## 【0109】

(下塗り用液状組成物2)

下記ゾル液を下塗用液状組成物2とした。

ゾル液は、下記の手順によりSG法の液状組成物(ゾル液)を調製した。ビーカーに下記組成物を秤量し、25 で20分間攪拌した。

30

## 【0110】

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  38g

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 13g

85%リン酸水溶液 12g

イオン交換水 15g

メタノール 100g

## 【0111】

上記組成の溶液を三口フラスコに移し、還流冷却器を取り付けた三口フラスコを室温のオイルバスに浸した。三口フラスコの内容物をマグネティックスターラーで攪拌しながら、30分間で50 まで上昇させた。浴温を50 に保ったまま、更に1時間反応させ液組成物(ゾル液)を得た。

40

このゾル液を、上記の処理されたアルミニウム板上に、メタノール/エチレングリコール=20/1(質量比)で0.5質量%になるように希釈してホイラー塗布し、100 で1分乾燥させた。その時の塗布量は $4\text{ mg/m}^2$ であった。

このようにして得られた下塗層(2)上に、下記組成の重合性感光層組成物1を乾燥塗布質量が $1.4\text{ g/m}^2$ となるように塗布し、95 で50秒間乾燥させ、感光層を形成した。

## 【0112】

(重合性感光層組成物1)

・NKエステル A-TMMT(テトラメチロールメタンテトラアクリレート、新中村

50

化学(株)

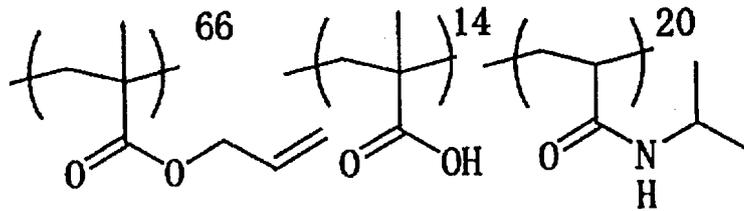
1.7 質量部

・バインダー(下記構造、分子量13万)

1.9 質量部

【0113】

【化20】



10

【0114】

・増感色素(下記C1)

0.15 質量部

・重合開始剤(下記D1)

0.13 質量部

・増感助剤(下記E1)

0.53 質量部

・着色剤 下記3種の分散物

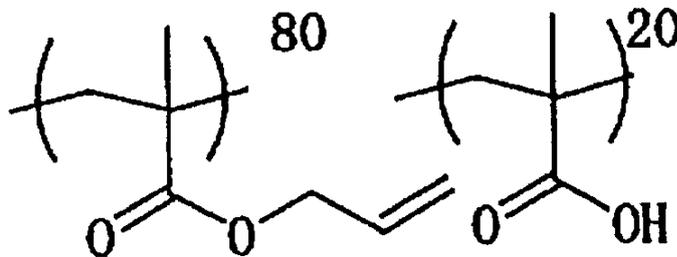
1.7 質量部

- フタロシアニン 15% (下記F1) / 下記化合物 10% (分子量10万) / プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 75%

【0115】

20

【化21】



30

【0116】

・フッ素系ノニオン界面活性剤 メガファックF176 0.06 質量部  
(大日本インキ化学工業(株)製)

・重合禁止剤

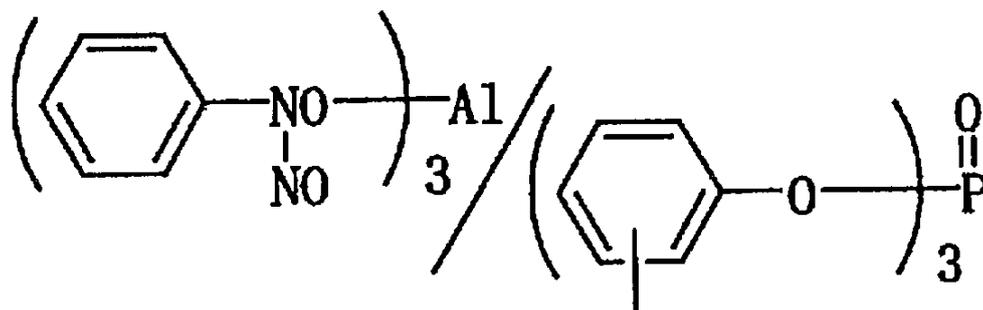
下記に示される、クベロンAL(和光純薬)10%の可塑剤TCP90%による分散物

0.06 質量部

【0117】

【化22】

40



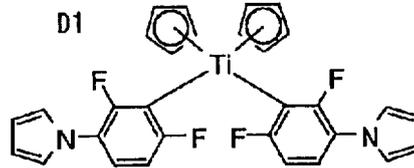
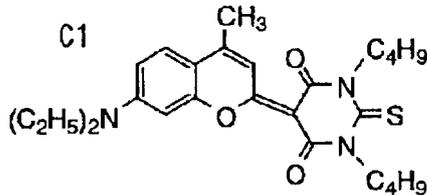
【0118】

50

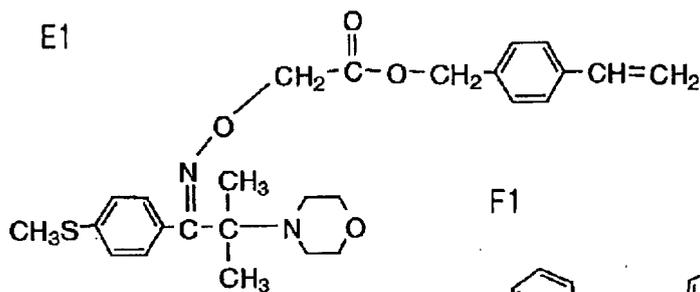
- ・溶媒 メチルエチルケトン 20.0質量部
- ・溶媒 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 20.0質量部

【0119】

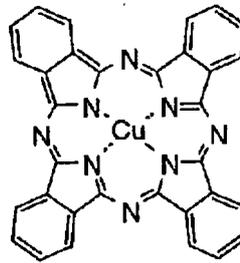
【化23】



10



F1



20

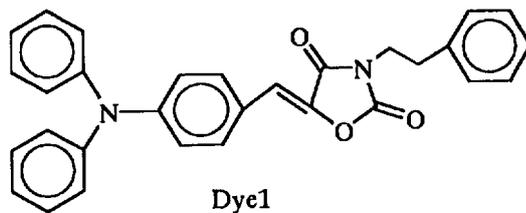
【0120】

(重合性感光層組成物2)

(重合性感光層組成物1)の増感色素C1の代わりに下記Dye1を使用し、405nm紫LDレーザー用に変更した以外は、(重合性感光層組成物1)と同じ配合にて重合性感光層組成物2を作製した。

【0121】

【化24】



40

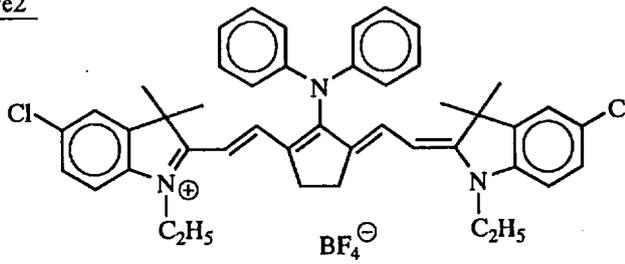
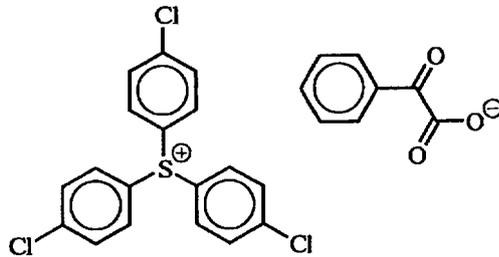
【0122】

(重合性感光層組成物3)

(重合性感光層組成物1)の増感色素C1の代わりに下記Dye2を使用し、重合開始剤D1の代わりに下記S1に変更した以外は、(重合性感光層組成物1)と同じ配合にて重合性感光層組成物3を作製した。

【0123】

## 【化25】

Dye2S1

10

## 【0124】

(重合性感光層組成物4)

(重合性感光層組成物1)のバインダーを下記ポリウレタン樹脂B1に、モノマーを下記A-1に変更した以外は、(重合性感光層組成物1)と同じ配合にて重合性感光層組成物4を作製した。

(B1)

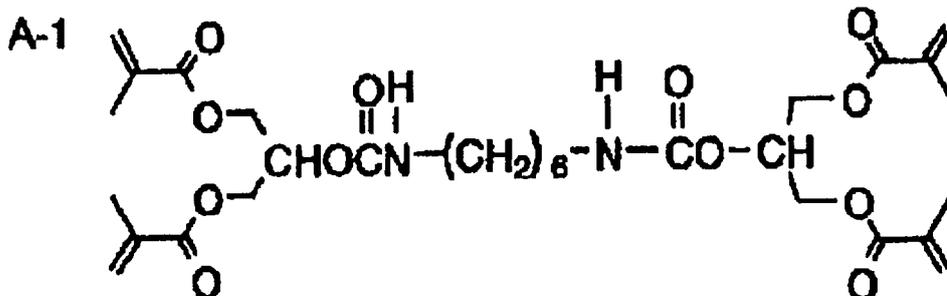
下記ジイソシアネートとジオールの縮重合物であるポリウレタン樹脂(Mw 7万)

- ・4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)
- ・ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)
- ・ポリプロピレングリコール、重量平均分子量1000(PPG1000)
- ・2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(DMPA)
- ・テトラエチレングリコール(TEG)

(共重合モル比 MDI/HMDI/PPG1000/DMPA/TEG = 40/10/11/26/13)

## 【0125】

## 【化26】



40

## 【0126】

この感光層上に下記の素材からなる水溶液を、保護層として乾燥塗布質量が2.5 g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、120℃で1分30秒乾燥させ、重合性平版印刷版を得た。

## 【0127】

(保護層組成物A)

50

・ポリビニルアルコール (PVA - 105、クラレ(株)製 (ケン化度98モル%、重合度500)	6.0 質量部	
・EMALEX 710 (日本エマルジョン(株)製、界面活性剤)	0.1 質量部	
・Luvitec VA64W (ビニルピロリドン、酢酸ビニル共重合体BASF製)	0.4 質量部	
・パイオニンD - 230 (竹本油脂(株)製、ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、HLB = 11.7、重量平均分子量 = 約3,300)	0.2 質量部	
・水	100.0 質量部	
<b>【0128】</b>		10
(保護層組成物B)		
・ポリビニルアルコール (PVA - 105、クラレ(株)製 (ケン化度98モル%、重合度500)	6.0 質量部	
・EMALEX 710 (日本エマルジョン(株)製、界面活性剤)	0.1 質量部	
・Luvitec VA64W (ビニルピロリドン、酢酸ビニル共重合体BASF製)	0.4 質量部	
・パイオニンD - 236 (竹本油脂(株)製、ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、HLB = 12.6、重量平均分子量 = 約2,300)	0.2 質量部	
・水	100.0 質量部	20
<b>【0129】</b>		
(保護層組成物C)		
・ポリビニルアルコール (PVA - 105、クラレ(株)製 (ケン化度98モル%、重合度500)	6.0 質量部	
・EMALEX 710 (日本エマルジョン(株)製、界面活性剤)	0.1 質量部	
・ポリビニルピロリドン K - 30、GAF Corporation製)	0.4 質量部	
・パイオニンD - 240 - W (竹本油脂(株)製、ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、HLB = 13.4、重量平均分子量 = 約3,400)	0.2 質量部	30
・水	100.0 質量部	
<b>【0130】</b>		
(保護層組成物D)		
・ポリビニルアルコール (PVA - 105、クラレ(株)製 (ケン化度98モル%、重合度500)	6.0 質量部	
・EMALEX 710 (日本エマルジョン(株)製、界面活性剤)	0.1 質量部	
・Luvitec VA64W (ビニルピロリドン、酢酸ビニル共重合体BASF製)	0.4 質量部	40
・パイオニンD - 236 (竹本油脂(株)製、ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、HLB = 12.6、重量平均分子量 = 約2,300)	0.1 質量部	
・パイオニンD - 230 (竹本油脂(株)製、ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、HLB = 11.7、重量平均分子量 = 約3,300)	0.1 質量部	
・水	100.0 質量部	
<b>【0131】</b>		
(保護層組成物E)		
・ポリビニルアルコール (PVA - 105、クラレ(株)製 (ケン化度98モル%、重合度500)	6.0 質量部	
・EMALEX 710 (日本エマルジョン(株)製、界面活性剤)		50

	0.1 質量部	
・ Luvitec VA64W (ビニルピロリドン、酢酸ビニル共重合体BASF製)	0.4 質量部	
・ 水	100.0 質量部	
【0132】		
(保護層組成物F)		
・ ポリビニルアルコール (PVA-105、クラレ(株)製(ケン化度98モル%、重合度500))	6.0 質量部	
・ E M A L E X 7 1 0 (日本エマルジョン(株)製、界面活性剤)	0.3 質量部	10
・ Luvitec VA64W (ビニルピロリドン、酢酸ビニル共重合体BASF製)	0.4 質量部	
・ 水	100.0 質量部	
【0133】		
(実施例1~10および比較例1~4)		
下記表1に示す各層の組み合わせにおいて平版印刷版を得、評価を行った。		
製版条件		
[版サイズ] 80 × 103 cm。		
[露光環境] 温度と湿度を一定に保つことが可能な恒温恒湿室にセッターと自動現像機を入れ、温度25、湿度25、50、65%の3条件で評価した。		20
[評価画像] 2540 dpi、175線/インチ、の網点画像及びベタ画像。		
[露光条件1] FD-YAGレーザー(532nm)を搭載した富士写真フィルム(株)製Luxel Plate Setter P-9600 CTPを用い、0.2mJ/cm <sup>2</sup> で露光。		
[露光条件2] 半導体レーザー405nmを搭載した富士写真フィルム製Luxel V9600 CTPを用い、90μJ/cm <sup>2</sup> で露光。		
[露光条件3] 830nm赤外半導体レーザーを搭載した富士写真フィルム(株)製Luxel T-9000 CTPを用い、100mJ/cm <sup>2</sup> で露光。		
[現像条件1] 富士写真フィルム(株)製自動現像機LP850PIIを用い、プレヒート部に於いて版面温度が版裏面中央部で100になるように後加熱し、プレ水洗槽に於いて約23の水で保護層を水洗除去した。その後、現像槽に於いて富士写真フィルム(株)製シリケート非含有現像液DV-2:水=1:4(28でのpH11.95)を用い、28で19秒間現像した。その後、水洗槽に於いて水洗し、ガム槽に於いて富士写真フィルム(株)製フィニッシングガムFP-2W:水=1:1で標準処理を行い、加熱部に於いて50の温風で乾燥した。		30
[現像条件2] 現像条件1のプレヒート部のヒーター電源を切り、加熱しないこと以外は、現像条件1と同じである。		
【0134】		
(重合性平版印刷版の評価)		
[セッター合紙除去性]		
セッターに30枚感材をセットし、各湿度条件下で24時間待機させたのち、製版を行った。その際、合紙が感材に貼り付いて、うまく除去できない場合は×、問題なく30枚製版できたものは と評価した。		40
【0135】		
[画像部傷の有無]		
べた画像部に、プレート搬送時に、保護層に付いた傷により、画像の欠損部があるかどうか。傷がない場合、傷が発生している場合×と評価した。		
【0136】		
[着肉枚数]		
現像処理後の印刷版をマン・ローランド社製R201型印刷機で大日本インキ社製GFOS G墨(N)を使用して印刷し評価した。		50

インキ着肉性は、印刷スタート時にインキが十分紙にのるまでの枚数により評価した。  
上記評価結果を表1に示す。

【 0 1 3 7 】

【表1】

表-1

	下塗	重合性 感光層	保護層 組成物	湿度条件 (25℃)	露光条件	現像条件	合紙 除去性	画像部 傷	着肉枚数
実施例 1	1	1	A	25%RH	1	1	○	○	7
				50%RH			○	○	7
				65%RH			○	○	7
比較例 1	1	1	E	25%RH	1	1	○	○	7
				50%RH			○	○	7
				65%RH			x	x	7
実施例 2	1	2	A	25%RH	2	1	○	○	7
				50%RH			○	○	7
				65%RH			○	○	7
比較例 2	1	2	E	25%RH	2	1	○	○	7
				50%RH			○	○	7
				65%RH			x	x	7
実施例 3	1	3	A	25%RH	3	2	○	○	8
				50%RH			○	○	8
				65%RH			○	○	8
比較例 3	1	3	E	25%RH	3	2	○	○	8
				50%RH			○	○	8
				65%RH			x	x	8
実施例 4	1	2	B	25%RH	2	1	○	○	7
				50%RH			○	○	7
				65%RH			○	○	7
実施例 5	1	2	C	25%RH	2	1	○	○	7
				50%RH			○	○	7
				65%RH			○	○	7
実施例 6	1	2	D	25%RH	2	1	○	○	7
				50%RH			○	○	7
				65%RH			○	○	7
実施例 7	2	4	A	25%RH	1	1	○	○	14
				50%RH			○	○	14
				65%RH			○	○	14
実施例 8	2	4	B	25%RH	1	1	○	○	15
				50%RH			○	○	15
				65%RH			○	○	15
実施例 9	1	3	C	25%RH	3	2	○	○	8
				50%RH			○	○	8
				65%RH			○	○	8
実施例 10	1	3	D	25%RH	3	2	○	○	8
				50%RH			○	○	8
				65%RH			○	○	8
比較例 4	2	4	F	25%RH	1	1	○	○	25
				50%RH			○	○	25
				65%RH			x	x	25

10

20

30

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-054150(JP,A)  
特開2003-345033(JP,A)  
特開平11-288106(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F	7/11
B41N	1/14
G03F	7/00