

(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2004-252201  
(P2004-252201A)

(43) 公開日 平成16年9月9日(2004.9.9)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/004</b>	G03F 7/004 505	2H025
<b>G03F 7/00</b>	G03F 7/004 501	2H096
<b>G03F 7/11</b>	G03F 7/00 503	
	G03F 7/11 501	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 60 頁)

(21) 出願番号	特願2003-43085 (P2003-43085)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成15年2月20日 (2003.2.20)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	後藤 孝浩 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版

(57) 【要約】

【課題】赤外線レーザーによる高感度な記録が可能であり、セーフライト安定性及び網点領域の耐刷性に優れたネガ型平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】赤支持体上に、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物、及び、バインダーポリマーを含有し、750nm～1400nmの波長の露光によりアルカリ現像液に対する溶解性が低下する感光層と、紫外線吸収剤を含有する保護層と、を順次積層してなることを特徴とする。紫外線吸収剤は、300～420nmに極大吸収をもつ化合物であることが好ましく、感光層には、重量平均分子量が3000以下で、且つカルボン酸基を少なくとも1つ有する化合物を含有することが好ましい態様である。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体上に、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物、及び、バインダーポリマーを含有し、750nm～1400nmの波長の露光によりアルカリ現像液に対する溶解性が低下する感光層と、紫外線吸収剤を含有する保護層と、を順次積層してなることを特徴とする平版印刷版原版。

## 【請求項 2】

前記紫外線吸収剤が、300～420nmに極大吸収をもつ化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

## 【請求項 3】

前記感光層に、さらに、重量平均分子量が3000以下で、且つカルボン酸基を少なくとも1つ有する化合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明はネガ型の平版印刷版原版に関し、特に、赤外線レーザーにより高感度で書き込み可能であり、白灯下での取扱い性に優れたネガ型の平版印刷版原版に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、平版印刷版原版としては親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けた構成を有するPS版が広く用いられ、その製版方法として、通常は、リスフィルムを介してマスク露光（面露光）後、非画像部を溶解除去することにより所望の印刷版を得ていた。近年、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てきている。そして、その様なデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきた。その結果レーザー光のような指向性の高い光をデジタル化された画像情報に従って走査し、リスフィルムを介すこと無く、直接印刷版を製造するコンピュータートゥ プレート（CTP）技術が切望されており、これに適應した平版印刷版原版を得ることが重要な技術課題となっている。

## 【0003】

このような走査露光可能な平版印刷版原版としては、親水性支持体上にレーザー露光によりラジカルやブロンズテッド酸などの活性種を発生しうる感光性化合物を含有した親油性感光性樹脂層（以下、感光層ともいう）を設けた構成が提案され、既に上市されている。この平版印刷版原版をデジタル情報に基づきレーザー走査し活性種を発生せしめ、その作用によって感光層に物理的、或いは化学的な変化を起こし不溶化させ、引き続き現像処理することによってネガ型の平版印刷版を得ることができる。特に、親水性支持体上に感光スピードに優れる光重合開始剤、付加重合可能なエチレン性不飽和化合物、及びアルカリ現像液に可溶性バインダーポリマーとを含有する光重合型の感光層、及び必要に応じて酸素遮断性の保護層とを設けた平版印刷版原版は、生産性に優れ、更に現像処理が簡便であり、解像度や着肉性もよいといった利点から、望ましい印刷性能を有する刷版となりうる。

## 【0004】

従来、感光層を構成するバインダーポリマーとしては、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のアルカリ現像可能な有機高分子ポリマーが用いられてきた（例えば、特許文献1～8参照。）。しかし、従来のこうしたバインダーポリマーを含有する感光層を設けた平版印刷版原版では、硬化しているはずの画像部において硬化が不十分であり、現像工程において画像部に現像液が浸透してしまい、結果的に、感光層にダメージを与え、耐刷性を低下させていた。この問題に対して、硬化促進のために、画像露光後、現像工程に先だって加熱処理を実施することが一般的であった。

## 【0005】

10

20

30

40

50

また、従来の紫外線硬化型の感光層を有する平版印刷版原版では、保存中に蛍光灯などから放射される紫外線により開始剤の所望されない分解が起こり、非画像部に汚れを生じる問題があり、白灯下での保存、取扱いに不適切であった。このため、安全光発光スペクトルの付近に主な吸収スペクトルを有する着色剤や吸収スペクトルのピークが400～700nmの範囲にある化合物を保護層に含有させる技術（例えば、特許文献9、10参照。）や、特定の波長域での反射吸光度を制御した保護層を備える画像形成材料（例えば、特許文献11参照。）などが知られている。一方、赤外線レーザー露光により画像形成する平版印刷版原版では、感光層中の成分として紫外線に安定な化合物を選択することで白灯下での取扱い性（以下、セーフライト性と称する）が良好な製品も得ることができるが、このような赤外線レーザー対応の画像形成材料において画像の視認性を向上させる目的で通常添加されている種々の着色剤のなかには、紫外域に副吸収を有する着色剤が多く、着色剤が紫外光を吸収し励起電子を発生させる場合があった。このような場合には、赤外線対応の画像形成材料においても、白灯環境下での取り扱いにより着色剤から発生した励起電子により重合開始剤が所望されない重合を開始させ、非画像部に汚れを生じるという問題があり、このような画像形成材料においても実用上、白灯下での安定性は重要な課題である。

10

このため、セーフライト性に優れ、白灯下で取扱うことができ、且つ、網点領域においても耐刷性に優れた平版印刷版原版が熱望されていた。

【0006】

【特許文献1】

特開昭59-44615号公報

20

【特許文献2】

特公昭54-34327号公報

【特許文献3】

特公昭58-12577号公報

【特許文献4】

特公昭54-25957号公報

【特許文献5】

特開昭54-92723号公報

【特許文献6】

30

特開昭59-53836号公報

【特許文献7】

特開昭59-71048号公報

【特許文献8】

特開2002-40652号公報

【特許文献9】

特公平7-60268号公報

【特許文献10】

特開平8-137096号公報

【特許文献11】

40

特開平8-248639号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、赤外線レーザーにより高感度での書き込みが可能であり、セーフライト性に優れ、白灯下で取扱うことができ、且つ、網点領域においても耐刷性に優れた平版印刷版原版を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、光または熱により重合して硬化する感光層を設け、その上に紫外線吸収剤を含有する保護層を備えることより、上記

50

目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。

【0009】

すなわち、本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物、及び、バインダーポリマーを含有し、750nm～1400nmの波長の露光によりアルカリ現像液に対する溶解性が低下する感光層と、紫外線吸収剤を含有する保護層と、を順次積層してなることを特徴とする。

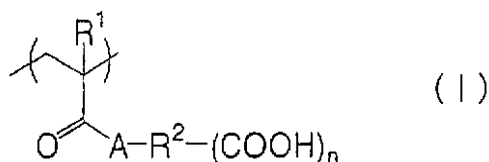
ここで、保護層に含まれる紫外線吸収剤は、300～420nmに極大吸収をもつ化合物であることが好ましい。

さらに、本発明に係る感光層には、分子量が3000以下で、且つ、カルボン酸基を少なくとも1つ有する化合物を含有することが好ましく、また、この感光層に含まれるバインダーポリマーとしては、下記一般式(I)で表される繰り返し単位を有するバインダーポリマーが好ましい。

10

【0010】

【化1】



20

【0011】

(一般式(I)中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、R<sup>2</sup>は炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びハロゲン原子から構成され、置換基を除いた原子数2～30である連結基を表す。Aは酸素原子又は-NR<sup>3</sup>-を表し、R<sup>3</sup>は水素原子又は炭素数1～10の一価の炭化水素基を表す。nは1～5の整数を表す。)

なお、ここで、「順次積層する」とは、支持体上に感光層、保護層がこの順に設けられることを指し、中間層、バックコート層など、目的に応じて設けられる、これ以外の任意の層の存在を否定するものではない。

【0012】

本発明の作用は明確ではないが以下のように推測される。

30

セーフライト安全性悪化の原因は、着色剤の紫外光吸収であると考えられ、感光層の上層に紫外線フィルターを付与することでセーフライト適性を付与できることを見出した。すなわち、本発明においては、保護層へ紫外線吸収剤を添加することで、感光層における着色剤の副吸収による弊害が効果的に抑制されたものと考えられる。保護層に添加する紫外線吸収剤の種類、含有量を調整することで、フィルター効果が向上し、白灯下でも取り扱えるレベルに向上した。また、紫外線吸収剤を保護層へ添加する場合でも、保護層を構成する成分が水溶性であることから隣接する感光層へこれらの成分が混入することはなく、紫外線吸収剤の存在に係る不必要な重合が生じる懸念はない。

【0013】

【発明の実施の形態】

40

以下、本発明の平版印刷版原版について詳細に説明する。

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物、及び、バインダーポリマーを含有し、750nm～1400nmの波長の露光によりアルカリ現像液に対する溶解性が低下する感光層と、紫外線吸収剤を含有するオーバーコート層と、を順次積層してなることを特徴とする。

この感光層は、pH10～13.5のアルカリ現像液に対する未露光部の現像速度が80nm/sec以上、かつ、該アルカリ現像液の浸透速度が100nF/sec以下であることが好ましい態様である。

なお、ここで、pH10～13.5のアルカリ現像液による現像速度とは、感光層の膜厚(m)を現像に要する時間(sec)で除した値であり、アルカリ現像液の浸透速度とは

50

、導電性支持体上に前記感光層を製膜し、現像液に浸漬した場合の静電容量 ( F ) の変化速度を示す値である。

【 0 0 1 4 】

[ 感光層 ]

本発明の平版印刷版原版における感光層は、必須成分として、赤外線吸収剤、重合開始剤、重合性化合物 ( 付加重合性化合物ともいう ) 及びバインダポリマー、を含有してなる重合性ネガ型感光層である。バインダポリマーとしては、後述する特定のバインダポリマーが好ましく用いられる。このような重合性ネガ型感光層は、熱により重合開始剤が分解し、ラジカルを発生させ、この発生したラジカルにより重合性化合物が重合反応を起こすという機構を有する。この感光層は、750 ~ 1,400 nm の波長を有するレーザー光での直接描画での製版に特に好適であり、従来の平版印刷版原版に比べ、高い耐刷性及び画像形成性を発現する。

10

【 0 0 1 5 】

以下、本発明の平版印刷版原版の感光層として好ましい各成分について順次、説明する。

( 重合性化合物 )

熱重合性ネガ型感光層に使用される、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物は、エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマー及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、マレイン酸など ) や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸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類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

20

30

【 0 0 1 6 】

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ー等がある。

40

【 0 0 1 7 】

50

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、ヘキサン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、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

## 【0018】

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。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。

20

## 【0019】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926、特公昭51-47334、特開昭57-196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240、特開昭59-5241、特開平2-226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

## 【0020】

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スアクリルアミド、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ある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

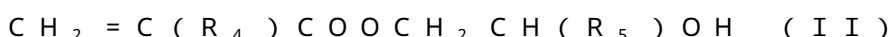
30

## 【0021】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に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、下記一般式(II)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた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。

40

## 【0022】



(ただし、 $\text{R}_4$  及び  $\text{R}_5$  は、 $\text{H}$  又は  $\text{CH}_3$  を示す。)

## 【0023】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによっては、

50

非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

【0024】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、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ができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げるができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及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。

10

【0025】

これらの付加重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。感光スピードの点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基(例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や疎水性の高い化合物は、感光スピードや膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、感光層中の他の成分(例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうることもある。また、基板や後述のオーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。感光層中の付加重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましく無い相分離が生じたり、感光層の粘着性による製造工程上の問題(例えば、感光層成分の転写、粘着に由来する製造不良)や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、付加重合性化合物は、感光層中の不揮発性成分に対して、好ましくは5~80質量%、更に好ましくは25~75質量%の範囲で使用される。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、付加重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、更に場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

20

30

【0026】

(赤外線吸収剤)

本発明の平版印刷版原版を、750から1,400nmの赤外線を発するレーザーを光源により画像形成する場合には、通常、赤外線吸収剤を用いることが必須である。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有している。この際発生した熱により、後述する重合開始剤(ラジカル発生剤)が熱分解し、ラジカルを発生する。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長750nmから1,400nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。

40

【0027】

染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356

50

号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0028】

また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

10

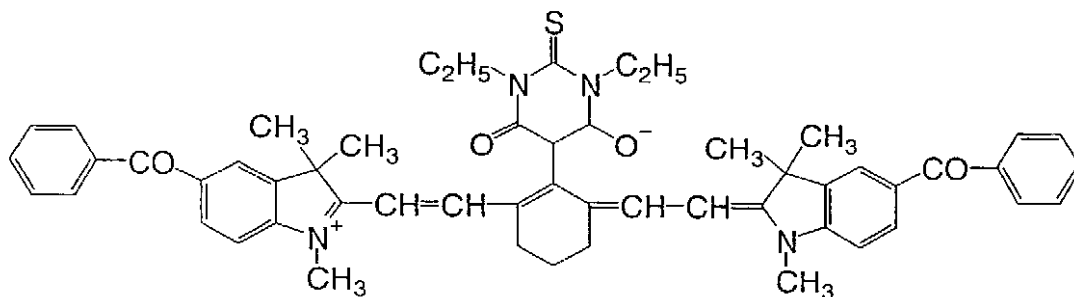
また、本発明の赤外線吸収色素の好ましい他の例としては、以下に例示するような特願平2001-6326、特願平2001-237840記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

20

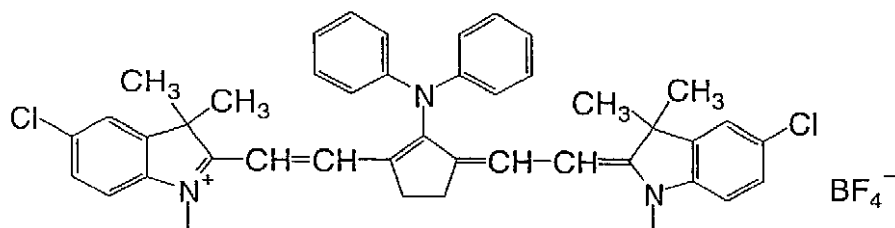
【0029】

【化2】

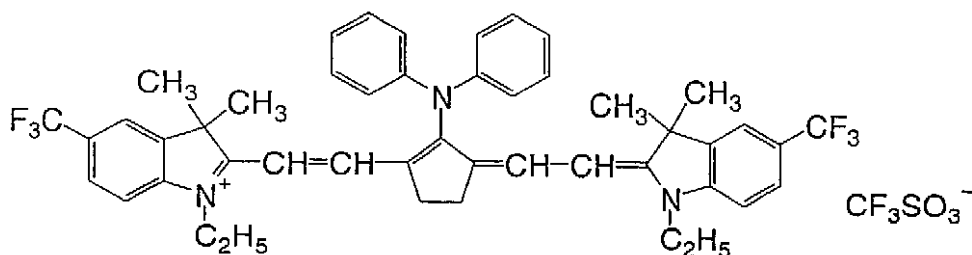




10



20



## 【0030】

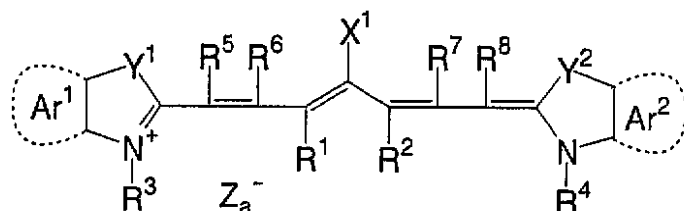
これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。さらに、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい一つの例として下記一般式(i)で示されるシアニン色素が挙げられる。

30

## 【0031】

## 【化3】

## 一般式(i)



40

## 【0032】

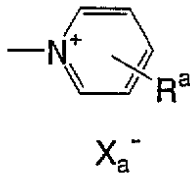
一般式(i)中、 $X^1$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 $X^2-L^1$ 又は以下に示す基を表す。ここで、 $X^2$ は酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を示し、 $L^1$ は、炭素原子数1~12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。 $X^a$ は後述する $Z^1$ と同様に定義され、 $R^a$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表

50

す。

【0033】

【化4】



10

【0034】

$R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。記録層塗布液の保存安定性から、 $R^1$  及び  $R^2$  は、炭素原子数 2 個以上の炭化水素基であることが好ましく、更に、 $R^1$  と  $R^2$  とは互いに結合し、5 員環又は 6 員環を形成していることが特に好ましい。

【0035】

$Ar^1$ 、 $Ar^2$  は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基が挙げられる。 $Y^1$ 、 $Y^2$  は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。 $R^3$ 、 $R^4$  は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 $Za^-$  は、対アニオンを示す。ただし、一般式 (i) で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には  $Za^-$  は必要ない。好ましい  $Za^-$  は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリアルスルホン酸イオンである。

20

30

【0036】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (i) で示されるシアニン色素の具体例としては、特開 2001-133969 公報の段落番号 [0017] から [0019] に記載されたものを挙げることができる。

また、特に好ましい他の例としてさらに、前記した特願平 2001-6326、特願平 2001-237840 明細書に記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

【0037】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

40

【0038】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔

50

料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0039】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0040】

顔料の粒径は0.01 $\mu$ m～10 $\mu$ mの範囲にあることが好ましく、0.05 $\mu$ m～1 $\mu$ mの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 $\mu$ m～1 $\mu$ mの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 $\mu$ m未満のときは分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 $\mu$ mを越えると感光層の均一性の点で好ましくない。

【0041】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスペーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0042】

これらの赤外線吸収剤は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよいが、ネガ型平版印刷版原版を作成した際に、感光層の波長760nm～1200nmの範囲における極大吸収波長での吸光度が、反射測定法で0.5～1.2の範囲にあるように添加する。好ましくは、0.6～1.15の範囲である。吸光度がこの範囲外の場合、画像部の強度が低下し、印刷時の印刷枚数が減少する。その原因については明確ではないが、吸光度が0.5未満の場合は、照射された赤外線を十分に吸収することができず、結果として感光層全般におけるラジカル重合が十分進行しないためと推測できる。また、吸光度が1.2より大きい場合は、感光層の最表面だけが赤外線を吸収し、支持体近傍には赤外線が届かないため、結果として支持体近傍でのラジカル重合が起らず、支持体と感光層の接着力が不足するためと推測できる。

感光層の吸光度は、感光層に添加する赤外線吸収剤の量と感光層の厚みにより調整することができる。吸光度の測定は常法により行うことができる。測定方法としては、例えば、アルミニウム等の反射性の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの感光層を形成し、反射濃度を光学濃度計で測定する方法、積分球を用いた反射法により分光光度計で測定する方法等が挙げられる。

【0043】

（重合開始剤）

前記重合性化合物における硬化反応を開始、進行させるための重合開始剤としては、熱により分解してラジカルを発生する熱分解型のラジカル発生剤が有用である。このようなラジカル発生剤は前述する赤外線吸収剤と併用することで、赤外線レーザーを照射した際に赤外線吸収剤が発熱し、その熱によりラジカルを発生するものであり、これらの組合せによりヒートモード記録が可能となる。

ラジカル発生剤としては、オニウム塩、トリハロメチル基を有するトリアジン化合物、過酸化物、アゾ系重合開始剤、アジド化合物、キノンジアジドなどが挙げられるが、オニウム塩が高感度であり、好ましい。以下に、本発明においてラジカル重合開始剤として好適に用い得るオニウム塩について説明する。好ましいオニウム塩としては、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩が挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、ラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式（III）～（V）で表されるオニウム塩である。

10

20

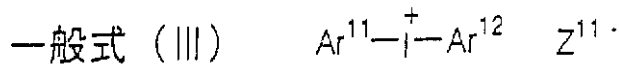
30

40

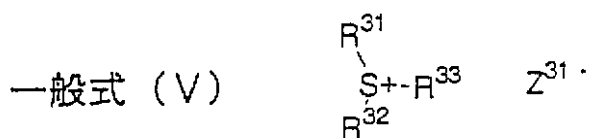
50

【 0 0 4 4 】

【 化 5 】



10



【 0 0 4 5 】

20

式 ( I I I ) 中、 $\text{Ar}^{1 \cdot 1}$  と  $\text{Ar}^{1 \cdot 2}$  は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数 2 0 個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 1 2 個以下のアルキル基、炭素原子数 1 2 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 1 2 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $\text{Z}^{1 \cdot 1}$  はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、カルボキシレートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、カルボキシレートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【 0 0 4 6 】

30

式 ( I V ) 中、 $\text{Ar}^{2 \cdot 1}$  は、置換基を有していても良い炭素原子数 2 0 個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 1 2 個以下のアルキル基、炭素原子数 1 2 個以下のアルコキシ基、炭素原子数 1 2 個以下のアリールオキシ基、炭素原子数 1 2 個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数 1 2 個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数 1 2 個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数 1 2 個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 $\text{Z}^{2 \cdot 1}$  は  $\text{Z}^{1 \cdot 1}$  と同義の対イオンを表す。

【 0 0 4 7 】

式 ( V ) 中、 $\text{R}^{3 \cdot 1}$ 、 $\text{R}^{3 \cdot 2}$  及び  $\text{R}^{3 \cdot 3}$  は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数 2 0 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 1 2 個以下のアルキル基、炭素原子数 1 2 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 1 2 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $\text{Z}^{3 \cdot 1}$  は  $\text{Z}^{1 \cdot 1}$  と同義の対イオンを表す。

40

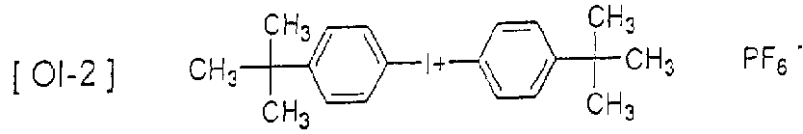
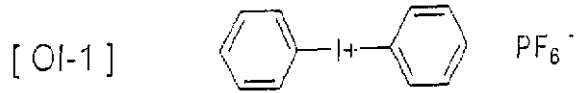
【 0 0 4 8 】

本発明において、ラジカル発生剤として好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、特開 2 0 0 1 - 1 3 3 6 9 6 号公報に記載されたもの等を挙げることができる。以下に、本発明において、好適に用いることのできる一般式 ( I I I ) で示されるオニウム塩 ( [ O I - 1 ] ~ [ O I - 1 0 ] )、一般式 ( I V ) で示されるオニウム塩 ( [ O N - 1 ] ~ [ O N - 5 ] )、及び一般式 ( V ) で示されるオニウム塩 ( [ O S - 1 ] ~ [ O S - 7 ] ) の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

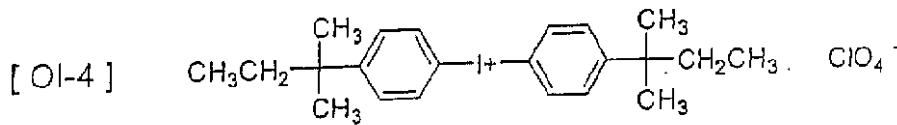
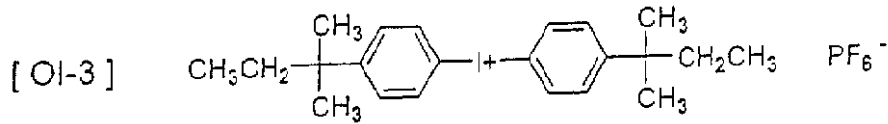
【 0 0 4 9 】

50

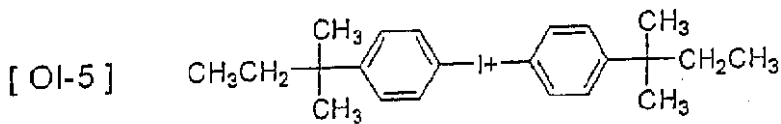
【化 6】



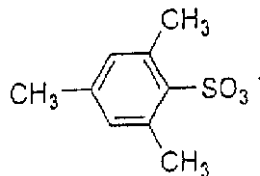
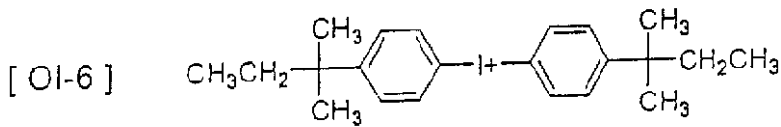
10



20



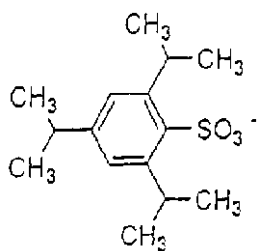
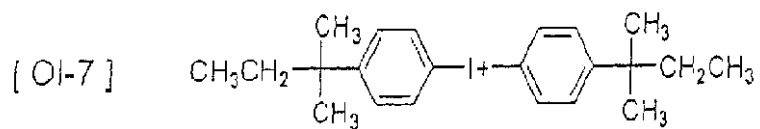
30



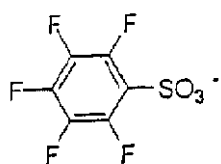
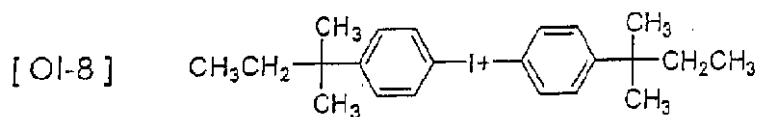
40

【 0 0 5 0 】

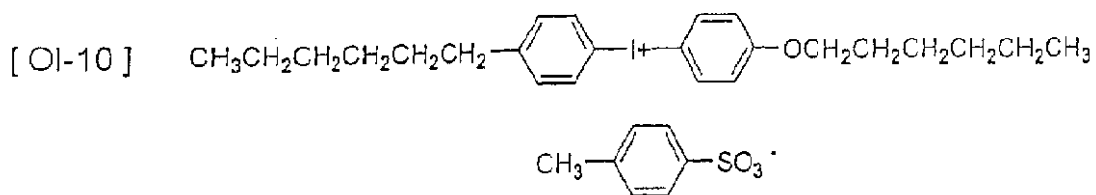
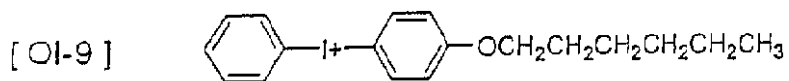
【化 7】



10



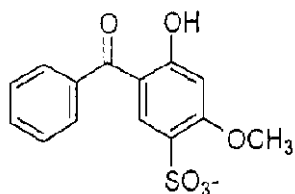
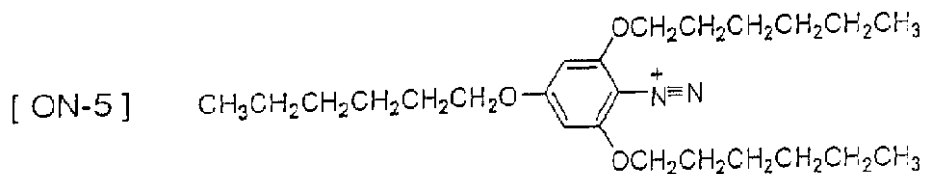
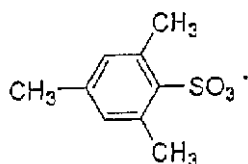
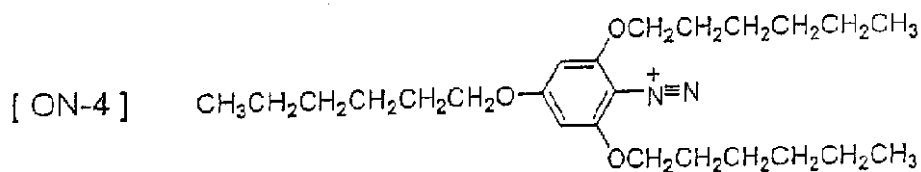
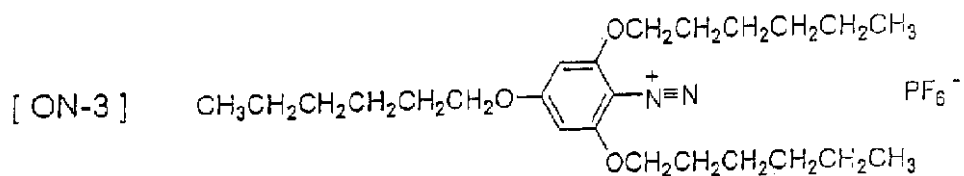
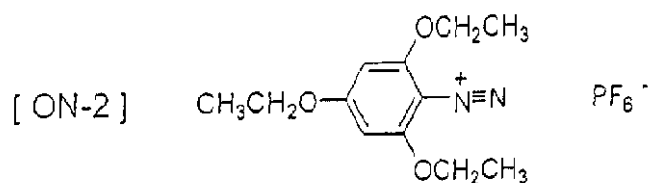
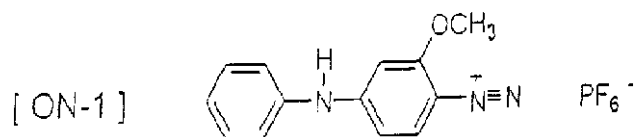
20



30

【 0 0 5 1 】

【 化 8 】



【 0 0 5 2 】  
【 化 9 】

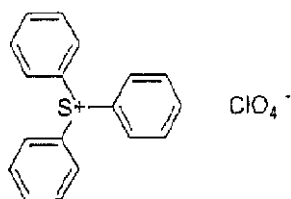
10

20

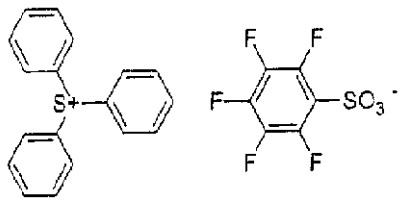
30

40

[OS-1]

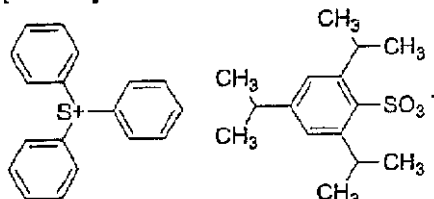


[OS-2]

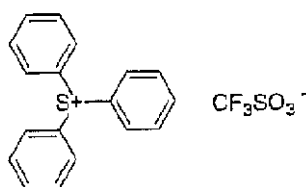


10

[OS-3]

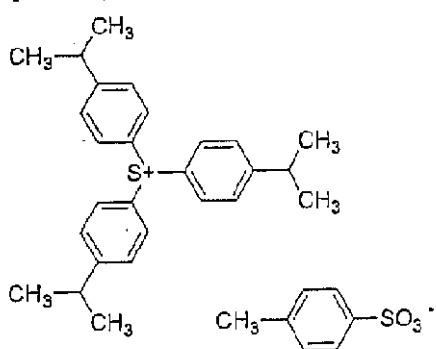


[OS-4]

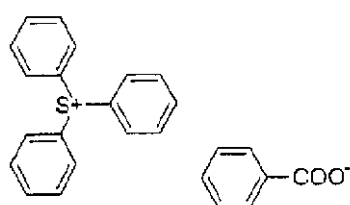


20

[OS-5]

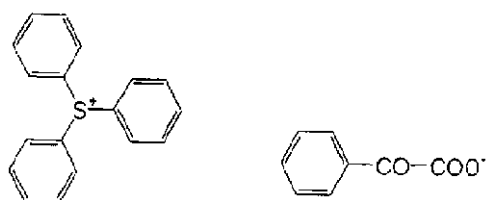


[OS-6]



30

[OS-7]



40

## 【0053】

本発明において用いられるラジカル発生剤は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、さらに360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、平版印刷版原版の取り扱いを白灯下で実施することができる。

## 【0054】

また、他の好ましい重合開始剤として、特願平2000-266797号、特願平2001-177150号、特願平2000-160323号、特願平2000-184603号記載の特定の芳香族スルホニウム塩が挙げられる。

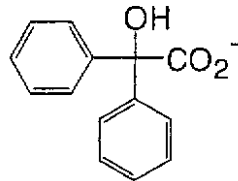
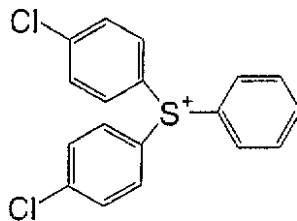
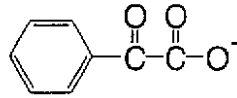
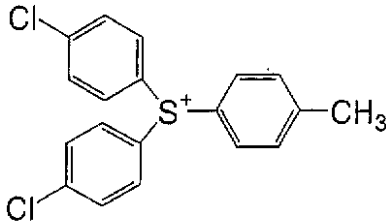
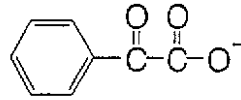
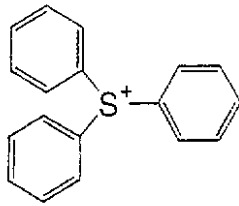
以下に、本発明に適用し得る他の好ましい重合開始剤である特願平2000-266797、特願平2001-177150に記載の代表的な化合物を例示する。

50



【0055】

【化10】



10

20

【0056】

これらの重合開始剤は、感光層を構成する全固形分に対し0.1～50質量%、好ましくは0.5～30質量%、特に好ましくは1～20質量%の割合で添加することができる。添加量が0.1質量%未満であると感度が低くなり、また50質量%を越えると印刷時に非画像部に汚れが発生しやすくなる傾向がある。これらの重合開始剤は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。また、これらの重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

30

【0057】

(バインダーポリマー)

本発明の平版印刷版原版における感光層に用いられるバインダーポリマーは、従来公知のものを制限なく使用でき、具体的には、本業界においてよく使用されるアクリル主鎖バインダーや、ウレタンバインダー等が好ましく用いられる。

また、このようなバインダーポリマーの酸価 (meq/g) としては、2.00～3.60の範囲であることが好ましい。

【0058】

本発明において使用可能なバインダーポリマーは、ラジカル重合性基を有するバインダーポリマーであることが好ましい。そのラジカル重合性基としては、ラジカルにより重合することが可能であれば特に限定されないが、 $-$ 置換メチルアクリル基 [ $-OC(=O)-C(-CH_2Z)=CH_2$ 、 $Z$ =ヘテロ原子から始まる炭化水素基]、アクリル基、メタクリル基、アリル基、スチリル基が挙げられ、この中でも、アクリル基、メタクリル基が好ましい。

40

バインダーポリマー中のラジカル重合性基の含有量 (ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量) は、バインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.1～10.0mmol、より好ましくは1.0～7.0mmol、最も好ましくは2.0～5.5mmolである。この含有量が、0.1mmolより少ないと硬化性が低く低感度とな

50

る場合がある。また、含有量が  $10.0 \text{ mmol}$  よりも大きいと、不安定化し保存性が低下する場合がある。

【0059】

また、バインダーポリマーは、更に、アルカリ可溶性基を有するものが好ましい。バインダーポリマー中のアルカリ可溶性基の含有量（中和滴定による酸価）は、バインダーポリマー  $1 \text{ g}$  当たり、好ましくは  $0.1 \sim 3.0 \text{ mmol}$ 、より好ましくは  $0.2 \sim 2.0 \text{ mmol}$ 、最も好ましくは  $0.45 \sim 1.0 \text{ mmol}$  である。この含有量が、 $0.1 \text{ mmol}$  より少ないと現像時に析出し現像カスが発生する場合がある。また、含有量が  $3.0 \text{ mmol}$  よりも大きいと、親水性が高すぎて耐刷性が低下する場合がある。

【0060】

このようなバインダーポリマーの重量平均分子量は、好ましくは  $2,000 \sim 1,000,000$ 、より好ましくは  $10,000 \sim 300,000$ 、最も好ましくは  $20,000 \sim 200,000$  の範囲である。この重量平均分子量が  $2,000$  より小さいと、皮膜性が低下し耐刷性が劣化する場合がある。また、重量平均分子量が  $1,000,000$  より大きいと、塗布溶剤に溶けにくく塗布性が低下する場合がある。

10

【0061】

また、このようなバインダーポリマーのガラス転移点（ $T_g$ ）は、好ましくは  $70 \sim 300$ 、より好ましくは  $80 \sim 250$ 、最も好ましくは  $90 \sim 200$  の範囲である。このガラス転移点が  $70$  より低いと、保存安定性が低下し耐刷性が劣化する場合がある。また、ガラス転移点が  $300$  より高いと、感光層中のラジカル移動度が低下し低感度となる場合がある。

20

バインダーポリマーのガラス転移点を高めるため手段としては、その分子中に、アミド基やイミド基を含有することが好ましく、特に、メタクリルアミドメタクリルアミド誘導体を含有することが好ましい。

【0062】

このようなバインダーポリマーは1種のみ用いてもよく、2種以上を併用して、混合物として用いてもよい。

本発明に係る感光層中で使用得るバインダーポリマーの合計量は、適宜決めることができるが、感光層中の不揮発性成分の総重量に対し、通常  $10 \sim 90$  質量%、好ましくは  $20 \sim 80$  質量%、更に好ましくは  $30 \sim 70$  質量% の範囲である。

30

【0063】

本発明に係るバインダーポリマーの中でも、特に好ましいのは、前記一般式（I）で表される繰り返し単位を有するバインダーポリマーである。

以下、一般式（I）で表される繰り返し単位を有するバインダーポリマーを、適宜、特定バインダーポリマーと称し、詳細に説明する。

まず、一般式（I）における  $R^1$  は、水素原子又はメチル基を表し、特にメチル基が好ましい。

【0064】

一般式（I）における  $R^2$  で表される連結基は、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びハロゲン原子から構成されるもので、その置換基を除いた原子数は  $2 \sim 30$  である。具体的には、アルキレン、置換アルキレン、アリーレン、置換アリーレンなどが挙げられ、これらの2価の基がアミド結合やエステル結合で複数連結された構造を有していてもよい。

40

鎖状構造の連結基としては、エチレン、プロピレン等が挙げられる。また、これらのアルキレンがエステル結合を介して連結されている構造もまた好ましいものとして例示することができる。

【0065】

この中でも、一般式（I）における  $R^2$  で表される連結基は、炭素原子数  $3$  から  $30$  までの脂肪族環状構造を有する  $(n+1)$  価の炭化水素基であることが好ましい。より具体的には、任意の置換基によって一個以上置換されていてもよいシクロプロパン、シクロペン

50

タン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、ジシクロヘキシル、ターシクロヘキシル、ノルボルナン等の脂肪族環状構造を有する化合物を構成する任意の炭素原子上の水素原子を $(n+1)$ 個除き、 $(n+1)$ 価の炭化水素基としたものを挙げるができる。また、 $R^2$ は、置換基を含めて炭素数3から30であることが好ましい。

【0066】

脂肪族環状構造を構成する化合物の任意の炭素原子は、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子から選ばれるヘテロ原子で、一個以上置き換えられていてもよい。耐刷性の点で、 $R^2$ は縮合多環脂肪族炭化水素、橋架け環脂肪族炭化水素、スピロ脂肪族炭化水素、脂肪族炭化水素環集合(複数の環が結合又は連結基でつながったもの)等、2個以上の環を含有してなる炭素原子数5から30までの置換基を有していてもよい脂肪族環状構造を有する $(n+1)$ 価の炭化水素基であることが好ましい。この場合も炭素数は置換基が有する炭素原子を含めてのものである。

10

【0067】

$R^2$ で表される連結基としては、更に、原子数が5~10のものが好ましく、構造的には、鎖状構造であって、その構造中にエステル結合を有するものや、前記の如き環状構造を有するものが好ましい。

【0068】

$R^2$ で表される連結基に導入可能な置換基としては、水素を除く1価の非金属原子団を挙げることができ、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N',N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、N'-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基及びその共役塩基基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO<sub>3</sub>H)及びその共役塩基基、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N,N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N,N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N,N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキ

20

30

40

50

ル - N - アリールスルファモイル基、N - アシルスルファモイル基及びその共役塩基基、N - アルキルスルホニルスルファモイル基 ( - S O <sub>2</sub> N H S O <sub>2</sub> ( a l k y l ) ) 及びその共役塩基基、N - アリールスルホニルスルファモイル基 ( - S O <sub>2</sub> N H S O <sub>2</sub> ( a r y l ) ) 及びその共役塩基基、N - アルキルスルホニルカルバモイル基 ( - C O N H S O <sub>2</sub> ( a l k y l ) ) 及びその共役塩基基、N - アリールスルホニルカルバモイル基 ( - C O N H S O <sub>2</sub> ( a r y l ) ) 及びその共役塩基基、アルコキシシリル基 ( - S i ( O a l k y l ) <sub>3</sub> )、アリーロキシシリル基 ( - S i ( O a r y l ) <sub>3</sub> )、ヒドロキシシリル基 ( - S i ( O H ) <sub>3</sub> ) 及びその共役塩基基、ホスホノ基 ( - P O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) 及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノ基 ( - P O <sub>3</sub> ( a l k y l ) <sub>2</sub> )、ジアリールホスホノ基 ( - P O <sub>3</sub> ( a r y l ) <sub>2</sub> )、アルキルアリールホスホノ基 ( - P O <sub>3</sub> ( a l k y l ) ( a r y l ) )、モノアルキルホスホノ基 ( - P O <sub>3</sub> H ( a l k y l ) ) 及びその共役塩基基、モノアリールホスホノ基 ( - P O <sub>3</sub> H ( a r y l ) ) 及びその共役塩基基、ホスホノオキシ基 ( - O P O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) 及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノオキシ基 ( - O P O <sub>3</sub> ( a l k y l ) <sub>2</sub> )、ジアリールホスホノオキシ基 ( - O P O <sub>3</sub> ( a r y l ) <sub>2</sub> )、アルキルアリールホスホノオキシ基 ( - O P O <sub>3</sub> ( a l k y l ) ( a r y l ) )、モノアルキルホスホノオキシ基 ( - O P O <sub>3</sub> H ( a l k y l ) ) 及びその共役塩基基、モノアリールホスホノオキシ基 ( - O P O <sub>3</sub> H ( a r y l ) ) 及びその共役塩基基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルボリル基 ( - B ( a l k y l ) <sub>2</sub> )、ジアリールボリル基 ( - B ( a r y l ) <sub>2</sub> )、アルキルアリールボリル基 ( - B ( a l k y l ) ( a r y l ) )、ジヒドロキシボリル基 ( - B ( O H ) <sub>2</sub> ) 及びその共役塩基基、アルキルヒドロキシボリル基 ( - B ( a l k y l ) ( O H ) ) 及びその共役塩基基、アリールヒドロキシボリル基 ( - B ( a r y l ) ( O H ) ) 及びその共役塩基基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

#### 【0069】

感光層の設計にもよるが、水素結合可能な水素原子を有する置換基や、特に、カルボン酸よりも酸解離定数 ( p K a ) が小さい酸性を有する置換基は、耐刷性を下げる傾向にあるので好ましくない。一方、ハロゲン原子や、炭化水素基 ( アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基 )、アルコキシ基、アリーロキシ基などの疎水性置換基は、耐刷性を向上する傾向にあるのでより好ましく、特に、環状構造がシクロペンタンやシクロヘキサン等の6員環以下の単環脂肪族炭化水素である場合には、このような疎水性の置換基を有していることが好ましい。これら置換基は可能であるならば、置換基同士、又は置換している炭化水素基と結合して環を形成してもよく、置換基は更に置換されていてもよい。

#### 【0070】

一般式 ( I ) における A が N R <sup>3</sup> - である場合の R <sup>3</sup> は、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の一価の炭化水素基を表す。この R <sup>3</sup> で表される炭素数 1 ~ 10 までの一価の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s e c - ブチル基、t e r t - ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1 - メチルブチル基、イソヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、2 - メチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1 - アダマンチル基、2 - ノルボルニル基等の炭素数 1 ~ 10 までの直鎖状、分枝状、又は環状のアルキル基が挙げられる。

アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、インデニル基等の炭素数 1 ~ 10 までのアリール基、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれるヘテロ原子を1個含有する炭素数 1 ~ 10 までのヘテロアリール基、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基等が挙げられる。

アルケニル基の具体例としては、ビニル基、1 - プロペニル基、1 - ブテニル基、1 - メチル - 1 - プロペニル基、1 - シクロペンテニル基、1 - シクロヘキセニル基等の炭素数 1 ~ 10 までの直鎖状、分枝状、又は環状のアルケニル基が挙げられる。

アルキニル基の具体例としては、エチニル基、1 - プロピニル基、1 - ブチニル基、1 -

オクチニル基等の炭素数 1 ~ 10 までのアルキニル基が挙げられる。R<sup>3</sup> が有してもよい置換基としては、R<sup>2</sup> が導入し得る置換基として挙げたものと同様である。但し、R<sup>3</sup> の炭素数は、置換基の炭素数を含めて 1 ~ 10 である。

一般式 (I) における A は、合成が容易であることから、酸素原子又は -NH- であることが好ましい。

【0071】

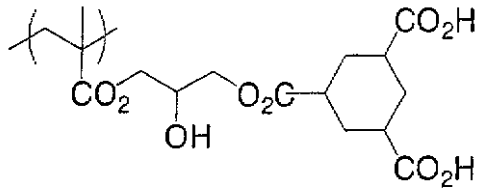
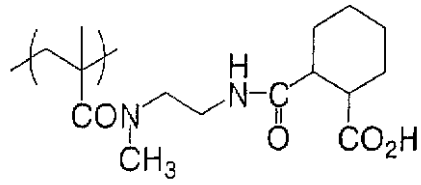
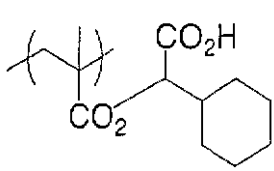
一般式 (I) における n は、1 ~ 5 の整数を表し、耐刷の点で好ましくは 1 である。

【0072】

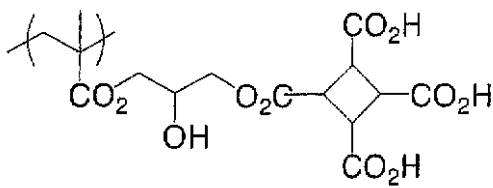
以下に、特定バインダーポリマー一般式 (I) で表される繰り返し単位の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0073】

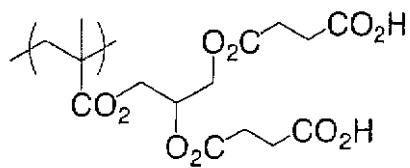
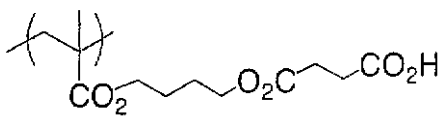
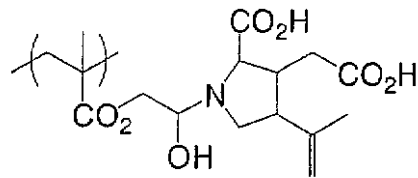
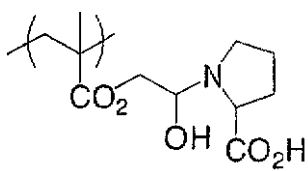
【化11】



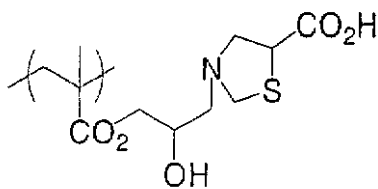
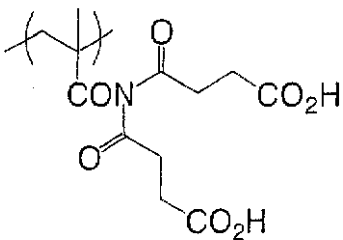
10



20



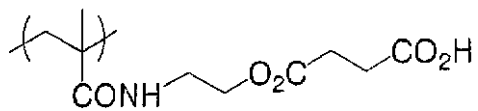
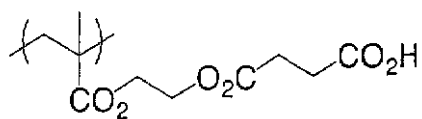
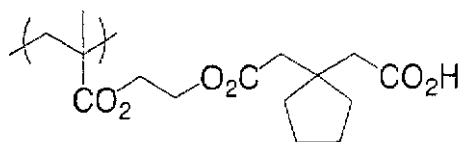
30



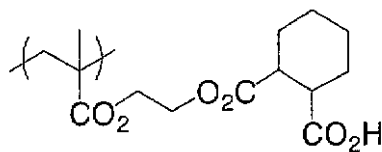
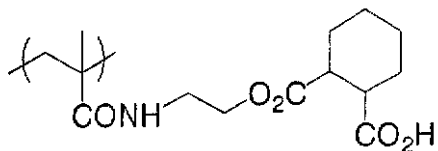
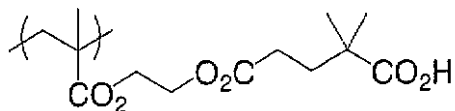
40

【 0 0 7 4 】

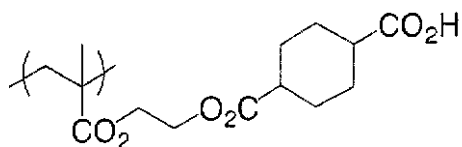
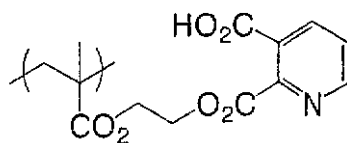
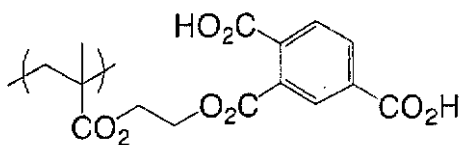
【 化 1 2 】



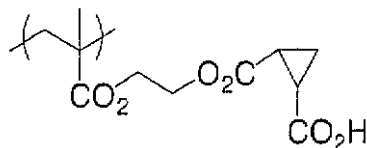
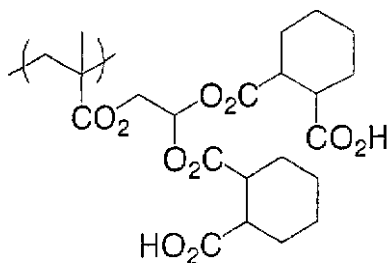
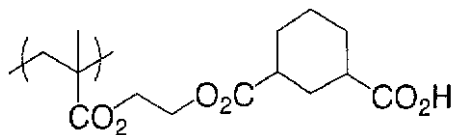
10



20

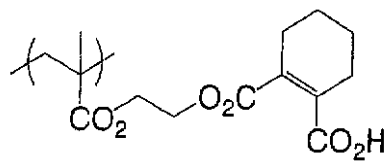
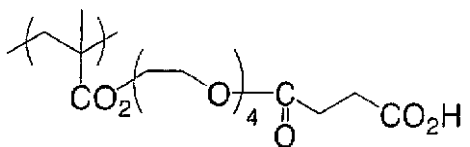
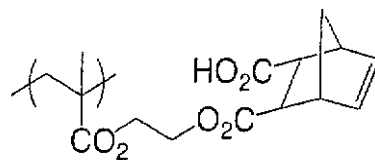
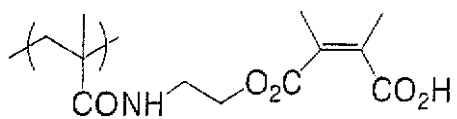


30



40

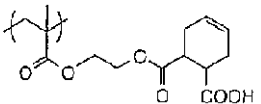
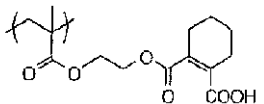
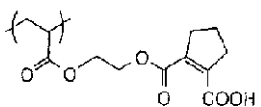
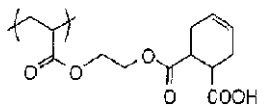
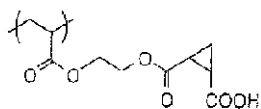
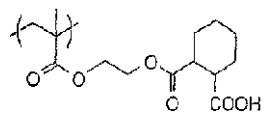
【 0 0 7 5 】  
【 化 1 3 】



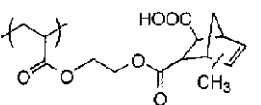
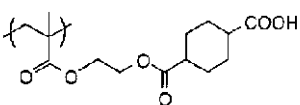
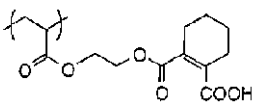
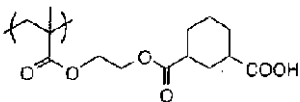
【 0 0 7 6 】

【 化 1 4 】

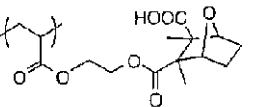
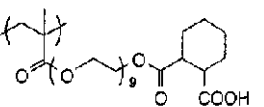
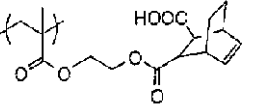
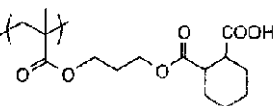
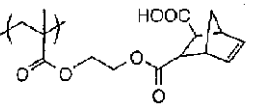
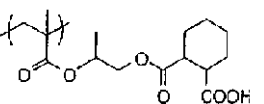




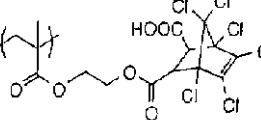
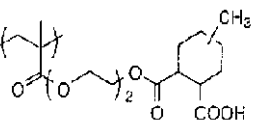
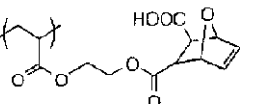
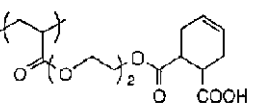
10



20



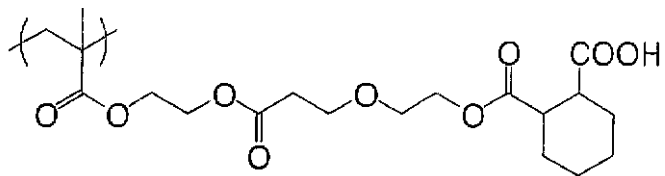
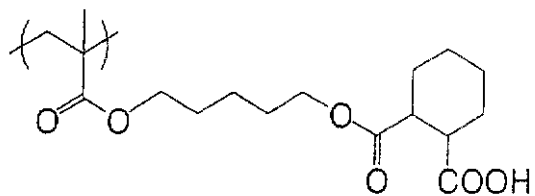
30



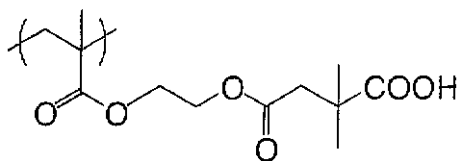
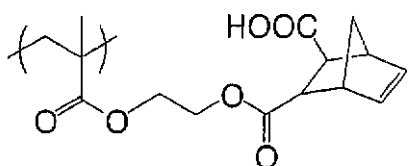
40

【 0 0 7 7 】

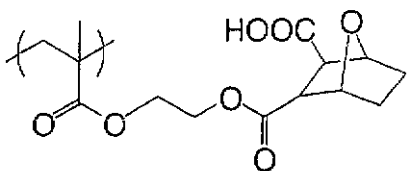
【 化 1 5 】



10



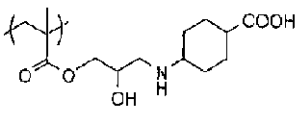
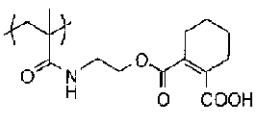
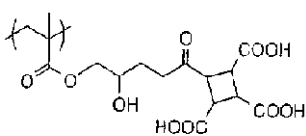
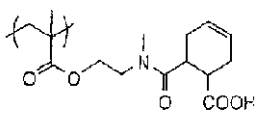
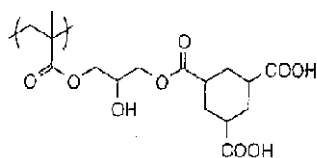
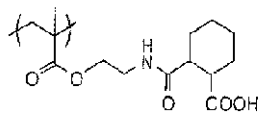
20



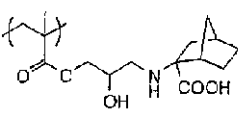
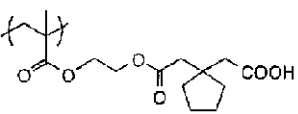
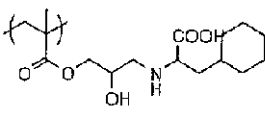
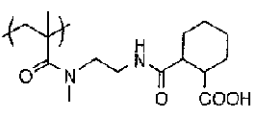
30

【 0 0 7 8 】

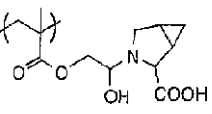
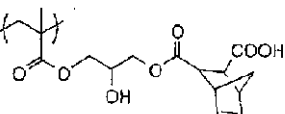
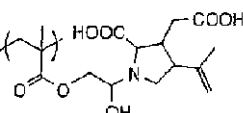
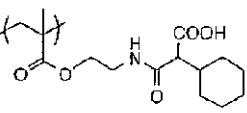
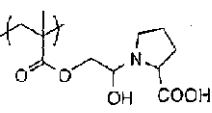
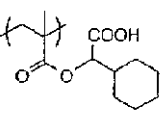
【 化 1 6 】



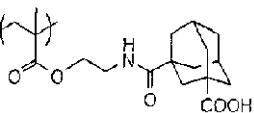
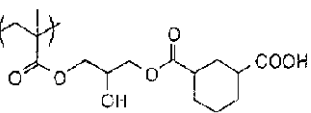
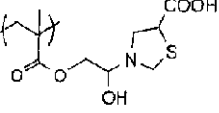
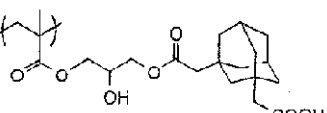
10



20



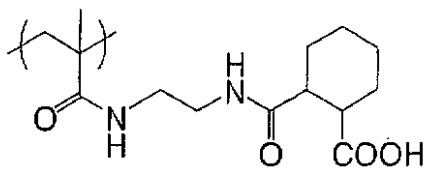
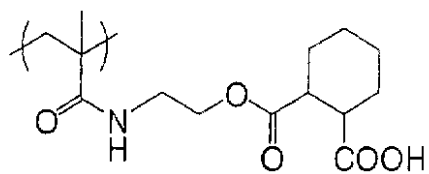
30



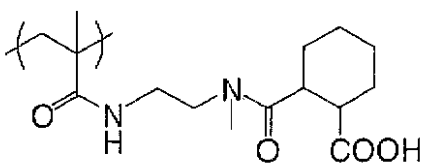
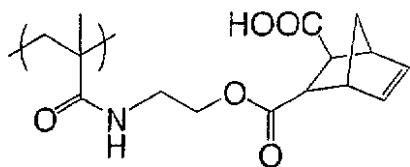
40

【 0 0 7 9 】

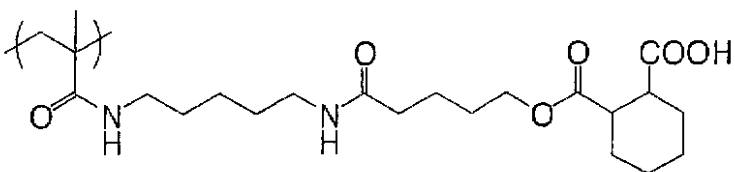
【 化 1 7 】



10



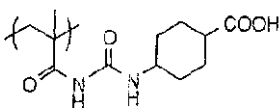
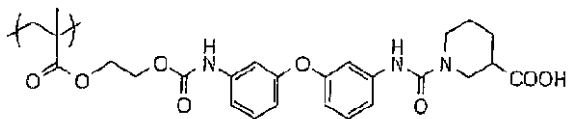
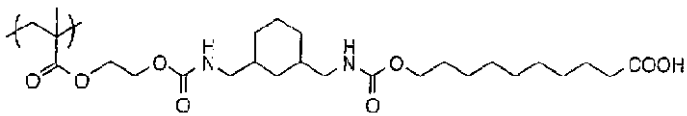
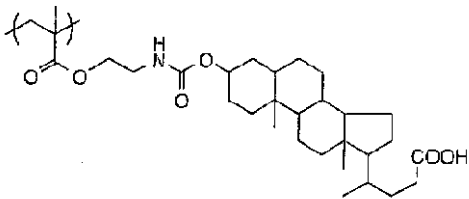
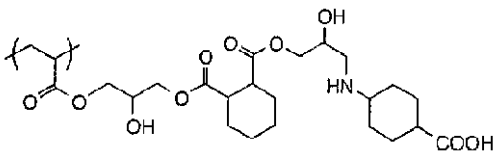
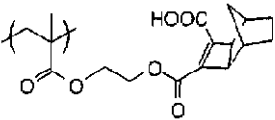
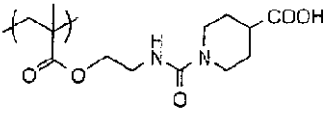
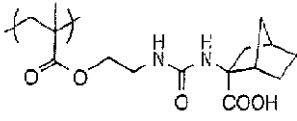
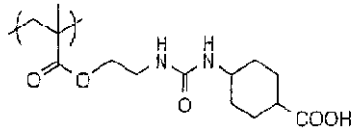
20



30

【 0 0 8 0 】

【 化 1 8 】



10

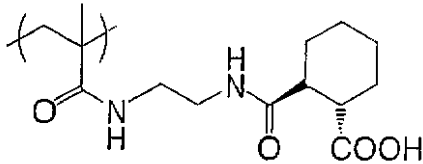
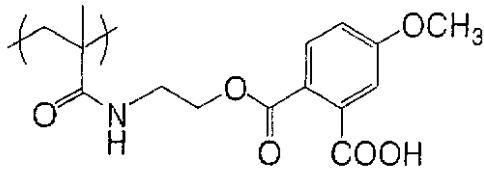
20

30

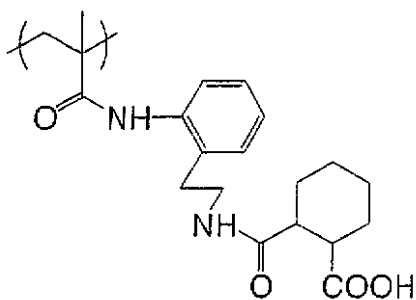
40

【 0 0 8 1 】

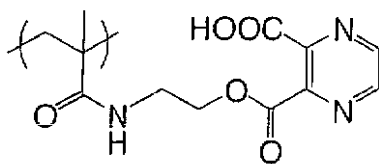
【 化 1 9 】



10



20



30

## 【0082】

一般式(I)で表される繰り返し単位は、バインダーポリマー中に1種類だけであってもよいし、2種類以上含有していてもよい。本発明における特定バインダーポリマーは、一般式(I)で表される繰り返し単位だけからなるポリマーであってもよいが、通常、他の共重合成分と組み合わせられ、コポリマーとして使用される。コポリマーにおける一般式(I)で表される繰り返し単位の総含有量は、その構造や、感光層の設計等によって適宜決められるが、好ましくはポリマー成分の総モル量に対し、1~99モル%、より好ましくは5~40モル%、更に好ましくは5~20モル%の範囲で含有される。

## 【0083】

コポリマーとして用いる場合の共重合成分としては、ラジカル重合可能なモノマーであれば従来公知のものを制限なく使用できる。具体的には、「高分子データハンドブック - 基礎編 - (高分子学会編、培風館、1986)」記載のモノマー類が挙げられる。このような共重合成分は1種類であってもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

40

## 【0084】

本発明における特定バインダーポリマーの分子量は、画像形成性や耐刷性の観点から適宜決定される。通常、分子量が高くなると、耐刷性は優れるが、画像形成性は劣化する傾向にある。逆に、低いと、画像形成性はよくなるが、耐刷性は低くなる。好ましい分子量としては、2,000~1,000,000、より好ましくは5,000~500,000、更に好ましくは10,000~200,000の範囲である。

## 【0085】

また、本発明の平版印刷版原版における感光層に用いられるバインダーポリマーは、特定

50

バインダーポリマー単独であってもよいし、前記したこの分野で汎用される他のバインダーポリマーを1種以上併用して、混合物として用いてもよい。この特定バインダーポリマーを用いる場合、併用される他のバインダーポリマーは、バインダーポリマー成分の総重量に対し1～60質量%、好ましくは1～40質量%、更に好ましくは1～20質量%の範囲で用いられる。

【0086】

感光層中での特定バインダーポリマー及び併用してもよいバインダーポリマーの合計量は、適宜決めることができるが、感光層中の不揮発性成分の総重量に対し、通常10～90質量%、好ましくは20～80質量%、更に好ましくは30～70質量%の範囲である。また、このようなバインダーポリマーの酸価(meg/g)としては、2.00～3.60の範囲であることが好ましい。

10

【0087】

本発明の平版印刷版原版の感光層として好ましい熱重合性ネガ型感光層には、以上の基本成分の他に、更にその用途、製造方法等に適したその他の成分を適宜、添加することができる。

(カルボン酸化合物)

本発明に係る感光層には、カルボン酸化合物を併用することが、生保存安定性の観点から、好ましい。

ここで用い得るカルボン酸化合物は、重量平均分子量が3000以下で、且つカルボン酸基を少なくとも1つ有する化合物である。このような化合物としては、例えば、置換基を有していてもよい脂肪族カルボン酸、置換基を有していてもよい芳香族カルボン酸、及び置換基を有していてもよい複素環に直接連結したカルボン酸、等の化合物から選択することができる。これらのなかでも、フタル酸誘導体、トリメリット酸誘導体、ピロメリット酸誘導体、コハク酸誘導体、安息香酸誘導体、及び、グリシン誘導体、等が好適に挙げられる。

20

【0088】

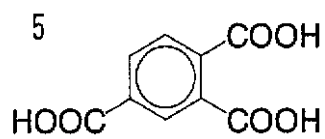
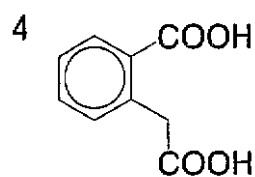
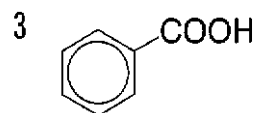
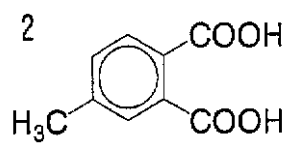
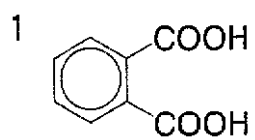
このカルボン酸化合物の重量平均分子量は、3000以下であることを要し、60～2000の範囲であることが好ましく、100～1500の範囲であることがより好ましい。分子量が3000を超えると、カルボン酸化合物が支持体に吸着しやすくなり、汚れが発生しやすくなるなどの懸念がでてくるため好ましくない。

30

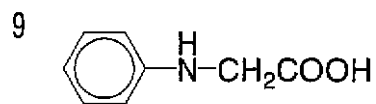
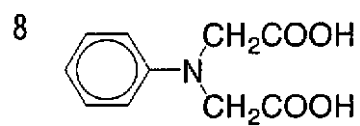
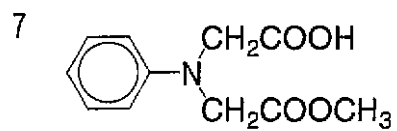
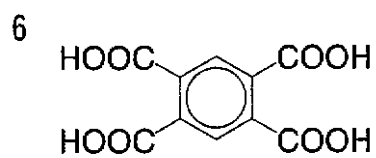
以下、本発明に好適に用いられるカルボン酸化合物の具体例(化合物No.1～化合物No.20)を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0089】

【化20】



10

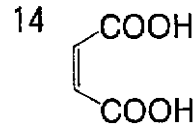
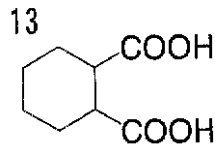
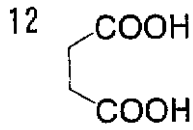
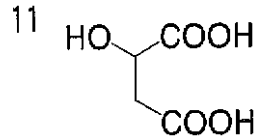
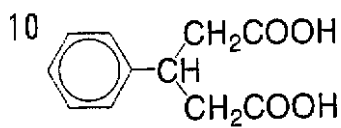


20

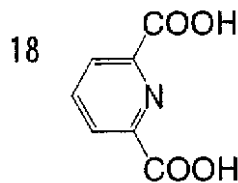
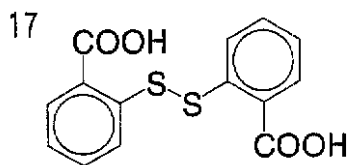
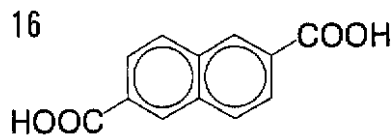
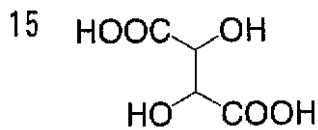
【 0 0 9 0 】

【 化 2 1 】

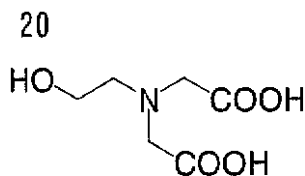
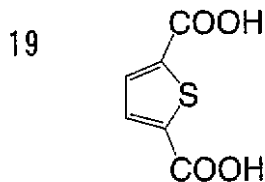




10



20



30

## 【 0 0 9 1 】

カルボン酸化合物は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用することも可能である。なお、感光性を構成する組成物中のカルボン酸化合物の含有量としては、全固形分中、0.5～30質量%が好ましく、2～20質量%の範囲であることがより好ましい。

## 【 0 0 9 2 】

その他の必要に応じて用いられる添加剤としては、例えば、着色剤、可塑剤、重合禁止剤などの種々の添加剤が挙げられる。以下、必要に応じて適宜添加することができる好ましい添加剤を例示する。

## (重合禁止剤)

また、本発明の平版印刷版原版の感光層においては、ネガ型感光性組成物の製造中或いは保存中において、重合可能なエチレン性不飽和二重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。適当な熱重合禁止剤としてはヒドロキノン、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アミン第一セリウム塩等が挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、全組成物中の不揮発性成分の重量に対して約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感光層の

40

50

表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物中の不揮発性成分に対して約 0.5 質量% ~ 約 10 質量% が好ましい。

【0093】

(着色剤)

更に、本発明の平版印刷版原版の感光層に、その着色を目的として染料若しくは顔料を添加してもよい。これにより、印刷版としての、製版後の視認性や、画像濃度測定機適性とといったいわゆる検版性を向上させることができる。着色剤としては、多くの染料は光重合系感光層の感度の低下を生じるので、着色剤としては、特に顔料の使用が好ましい。具体例としては例えばフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料などの染料がある。染料及び顔料の添加量は全組成物中の不揮発性成分に対して約 0.5 質量% ~ 約 5 質量% が好ましい。

10

【0094】

(その他の添加剤)

更に、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他可塑剤、感光層表面のインク着肉性を向上させうる感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、バインダーポリマーと付加重合性化合物との合計重量に対し一般的に 10 質量% 以下の範囲で添加することができる。また、後述する膜強度(耐刷性)向上を目的とした、現像後の加熱・露光の効果を強化するための、UV 開始剤や、熱架橋剤等の添加もできる。

20

【0095】

上記の感光層を塗設する際には、該感光層成分の光重合性組成物を種々の有機溶剤に溶かして、該中間層上に塗布するように供される。ここで使用する溶媒としては、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、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独或いは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、2 ~ 50 質量% が適当である。

30

【0096】

前記感光層の被覆量は、主に、感光層の感度、現像性、露光膜の強度・耐刷性に影響しうるもので、用途に応じ適宜選択することが望ましい。被覆量が少なすぎる場合には、耐刷性が十分でなくなる。一方多すぎる場合には、感度が下がり、露光に時間がかかる上、現像処理にもより長い時間を要するため好ましくない。本発明の主要な目的である走査露光用平版印刷版原版としては、その被覆量は乾燥後の重量で約 0.1 g/m<sup>2</sup> ~ 約 10 g/m<sup>2</sup> の範囲が適当である。より好ましくは 0.5 ~ 5 g/m<sup>2</sup> である。

40

【0097】

なお、本発明に係る感光層の好ましい物性は、pH 10 ~ 13.5 のアルカリ現像液に対する未露光部の現像速度が 80 nm/sec 以上、かつ、該アルカリ現像液の浸透速度が 100 nF/sec 以下であるが、この「アルカリ現像液に対する現像速度」及び「アル

50

カリ現像液の浸透速度」の測定方法について説明する。

【0098】

[アルカリ現像液に対する現像速度の測定]

ここで、感光層のアルカリ現像液に対する現像速度とは、感光層の膜厚(m)を現像に要する時間(sec)で除した値である。

本発明における現像速度の測定方法としては、図1に示すように、アルミニウム支持体上に未露光の感光層を備えたものをpH10~13.5の範囲の一定のアルカリ現像液(30)中に浸漬し、感光層の溶解挙動をDRM干渉波測定装置で調査した。図1に、感光層の溶解挙動を測定するためのDRM干渉波測定装置の概略図を示す。本発明においては、640nmの光を用い干渉により膜厚の変化を検出した。現像挙動が感光層表面からの非膨潤的現像の場合、膜厚は現像時間に対して徐々に薄くなり、その厚みに応じた干渉波が得られる。また、膨潤的溶解(脱膜的溶解)の場合には、膜厚は現像液の浸透により変化するため、きれいな干渉波が得られない。

10

【0099】

この条件において測定を続け、感光層が完全に除去され、膜厚が0となるまでの時間(現像完了時間)(s)と、感光層の膜厚(μm)より、現像速度を以下の式により求めることができる。この現像速度が大きいものほど、現像液により容易に膜が除去され、現像性が良好であると判定する。

(未露光部の)現像速度 = [感光層厚(μm) / 記録完了時間(sec)]

【0100】

[アルカリ現像液の浸透速度の測定]

また、アルカリ現像液の浸透速度とは、導電性支持体上に前記感光層を製膜し、現像液に浸漬した場合の静電容量(F)の変化速度を示す値である。

本発明における浸透性の目安となる静電容量の測定方法としては、図2に示すように、pH10~13.5の範囲の一定のアルカリ現像液(28)中にアルミニウム支持体上に所定の露光量にて露光を行ない、硬化した感光層を備えたものを一方の電極として浸漬し、アルミニウム支持体に導線をつなぎ、他方に通常の電極を用いて電圧を印加する方法が挙げられる。電圧を印加後、浸漬時間の経過に従って現像液が支持体と感光層との界面に浸透し、静電容量が変化する。

20

【0101】

この静電容量が変化するまでにかかる時間(s)と、感光層の膜厚(μm)より以下の式により求めることができる。この浸透速度が小さいものほど、現像液の浸透性が低いと判定する。

(露光部の)現像液浸透速度 =

[感光層厚(μm) / 静電容量変化が一定になるまでに要する時間(s)]

【0102】

本発明の平版印刷版原版における感光層の好ましい物性としては、上記測定によるpH10~13.5のアルカリ現像液による未露光部の現像速度が、好ましくは80~400nm/secであり、同様のアルカリ現像液の感光層に対する浸透速度は90nF/sec以下であることが好ましい。また、上記測定によるpH10~13.5のアルカリ現像液による未露光部の現像速度が、更に好ましくは90~200nm/secであり、同様のアルカリ現像液の感光層に対する浸透速度は80nF/sec以下であることが好ましい。現像速度の上限値、或いは、浸透速度の下限値には、特に制限はないが、両者のバランスを考慮するに、未露光部の現像速度は90~200nm/secの範囲であることがより好ましく、アルカリ現像液の感光層に対する浸透速度は80nF/sec以下であることが好ましい。

30

40

本発明に係る前記特定バインダーポリマーを使用することで、感光層の現像速度、現像液の浸透速度を容易に上記の好ましい範囲に調製することができる。

【0103】

[保護層]

50

本発明においては感光層の上に保護層を設けることが特徴である。本発明に係る保護層には、紫外線吸収剤を含有することを要する。

本発明に用いられる紫外線吸収剤とは極大吸収波長が紫外線領域にある化合物が好ましく、300～420 nmに吸収極大を有する化合物がより好ましく、さらに好ましくは、露光に用いる光の透過を実質阻害しない化合物であり、この点では、波長840～1200 nmの範囲には吸収を有さないものが好ましい。本発明における好ましい紫外線吸収剤は350～400 nmに吸収極大を有する染料である。具体例としては、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、特願昭62-43704号、同62-218648号、特開昭63-306436号、同63-314535号などに記載されている紫外線吸収染料を挙げることができる。

10

## 【0104】

本発明に好ましく用いられる300～400 nmに吸収極大を有する化合物としては、例えばアリアル基で置換されたベンゾトリアゾール化合物、4-チアゾリドン化合物、ベンゾフェノン化合物、桂皮酸エステル化合物、ブタジエン化合物、ベンゾオキサゾール化合物さらに紫外線吸収ポリマーを用いることができる。

## 【0105】

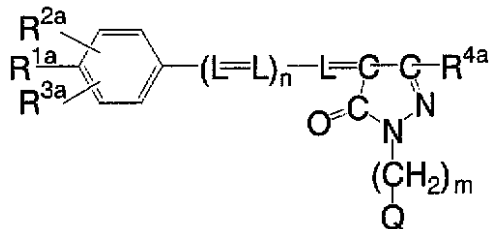
また、紫外線吸収剤として特に好ましく用いられる紫外線吸収染料としては、下記一般式〔1-a〕、〔1-b〕、〔1-c〕又は〔1-d〕で表される化合物で吸収極大が300～420 nmである化合物が挙げられる。

## 【0106】

## 【化22】

20

## 一般式〔1-a〕



30

## 【0107】

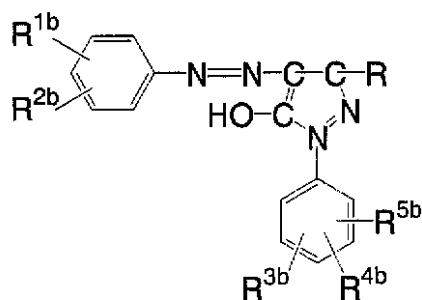
式中、 $R^{1a}$  は -OX 又は -N(X)(Y) で表される原子団であって、X 及び Y は水素原子、アルキル基、シアノアルキル基、カルボキシアルキル基、スルホアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン化アルキル基又は置換されていてもよいアルキル基或いはそのナトリウム・カリウム塩を表し、 $R^{2a}$  と  $R^{3a}$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、又は前記の -OX 基と同様の基を表し、Q は少なくとも一つのハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、又はスルホアルキル基或いはそのナトリウム・カリウム塩で置換されたフェニル基又はスルホアルキル基、スルホアルコキシアルキル基、スルホアルキルチオアルキル基を、また L は置換されていてもよいメチン基を表す。 $R^{4a}$  はアルキル基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基或いはアシル置換、非置換のアミノ基を表す。m は整数 1 又は 2 を、n は整数 0 又は 1 をそれぞれ示す。

40

## 【0108】

## 【化23】

## 一般式[1-b]



10

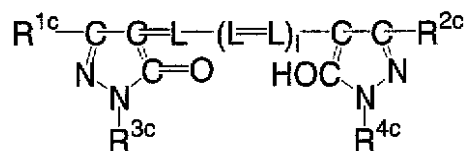
## 【0109】

式中  $R^{1b}$ 、 $R^{2b}$ 、 $R^{3b}$ 、 $R^{4b}$  及び  $R^{5b}$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、カルボキシ基又はスルホン基或いはそのナトリウム・カリウム塩を表し、 $R$  はアルキル基又はカルボキシ基を表す。

## 【0110】

## 【化24】

## 一般式[1-c]



20

## 【0111】

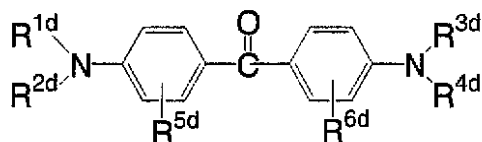
式中、 $R^{1c}$  及び  $R^{2c}$  はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニル基又はカルボキシ基を表し、 $R^{3c}$  及び  $R^{4c}$  はスルホン酸基もしくはカルボキシ基で置換されたアルキル基又はスルホン酸基もしくはカルボキシ基又はスルホン酸基で置換されたアリール基或いはそのナトリウム・カリウム塩を表し、 $L$  は置換もしくは未置換のメチン鎖を表す。 $M$  はナトリウム、カリウム又は水素原子を表し、 $l$  は 0 又は 1 を表す。

30

## 【0112】

## 【化25】

## 一般式[1-d]



40

## 【0113】

式中  $R^{1d}$ 、 $R^{2d}$ 、 $R^{3d}$ 、 $R^{4d}$  はアルキル基、ヒドロキシアルキル基、シアノ基、アルキルシアノ基、アルコキシ基及びスルホアルキル基を表す。 $R^{5d}$  及び  $R^{6d}$  はスルホン酸基、アルキルスルホン酸基を表す。

## 【0114】

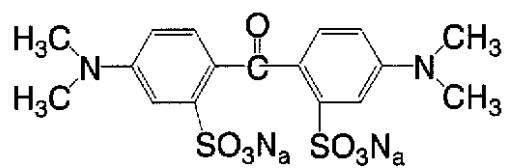
以下に本発明で好ましく用いられる染料の具体的化合物例（化合物 1 - 1 ~ 化合物 1 - 27）を示すが本発明がこれに限定されるものではない。

50

【 0 1 1 5 】

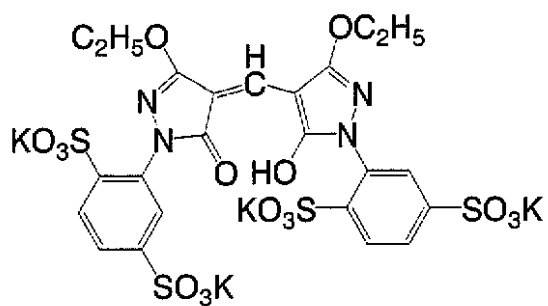
【 化 2 6 】

1 - 1



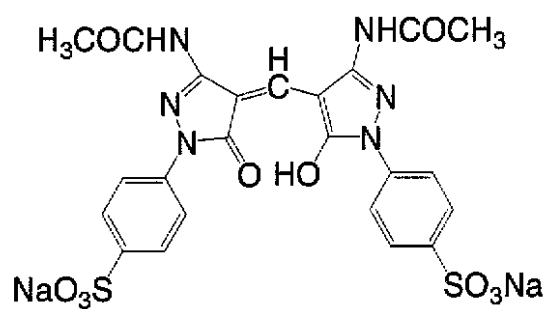
10

1 - 2



20

1 - 3



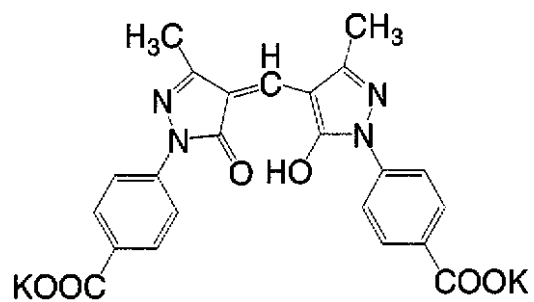
30

【 0 1 1 6 】

【 化 2 7 】

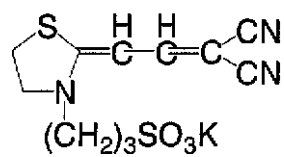
40

1 - 4



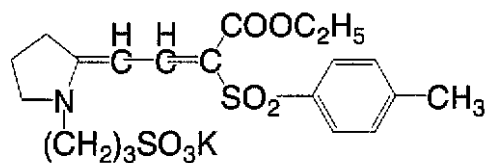
10

1 - 5



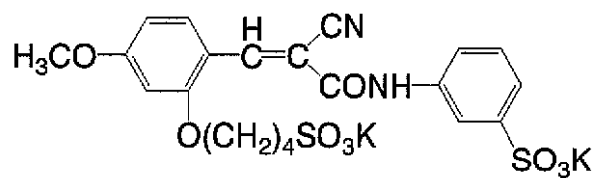
20

1 - 6



30

1 - 7

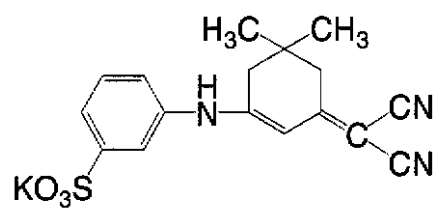


40

【 0 1 1 7 】

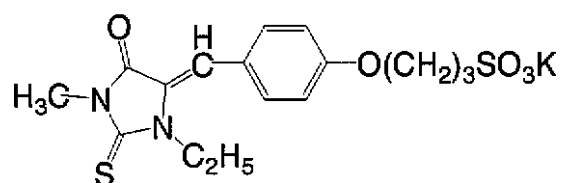
【 化 2 8 】

1-8



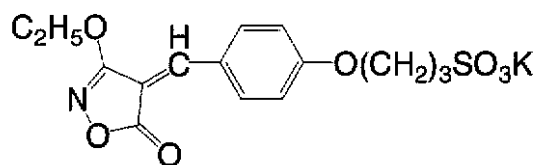
10

1-9



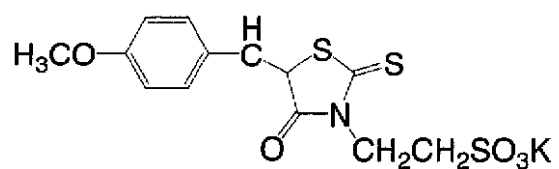
20

1-10



30

1-11



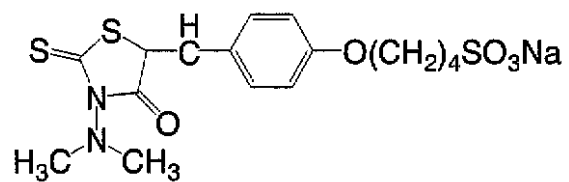
40

【 0 1 1 8 】

【 化 2 9 】

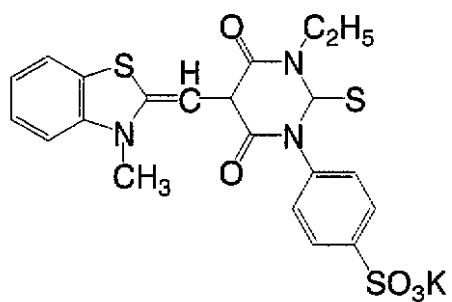


1-12



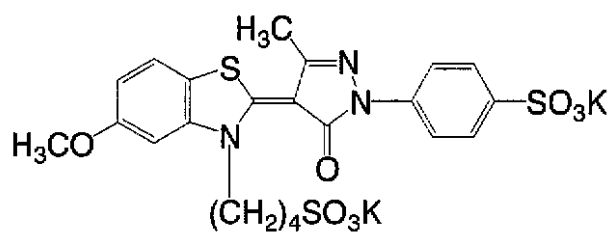
10

1-13



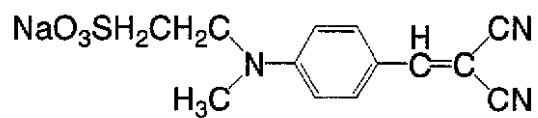
20

1-14



30

1-15

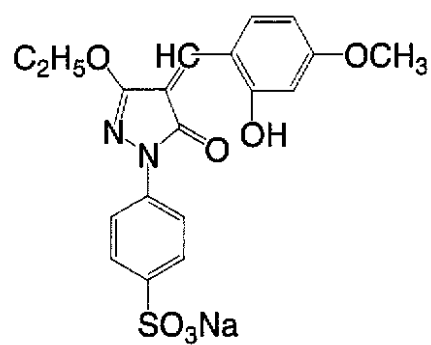


40

【 0 1 1 9 】

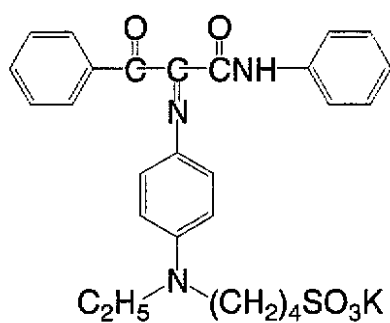
【 化 3 0 】

1-16



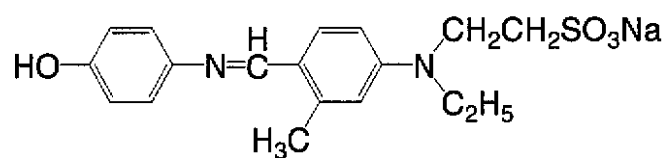
10

1-17



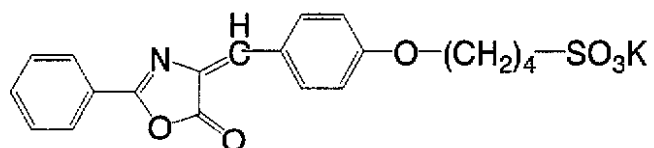
20

1-18



30

1-19

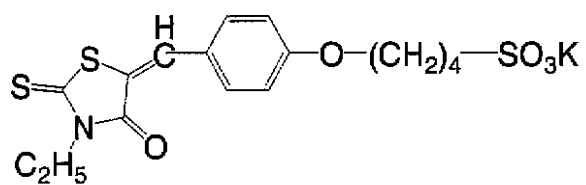


40

【 0 1 2 0 】

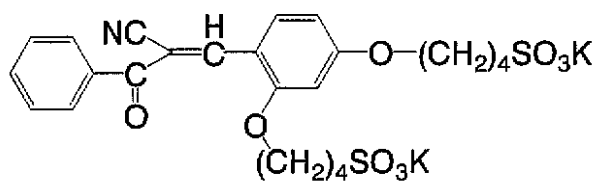
【 化 3 1 】

1 - 2 0



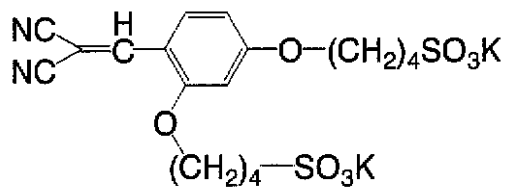
10

1 - 2 1



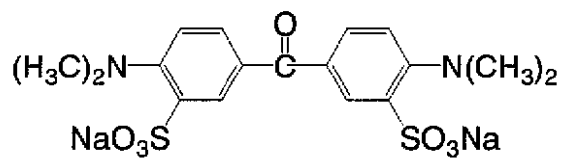
20

1 - 2 2



30

1 - 2 3

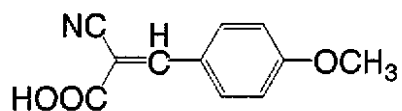


40

【 0 1 2 1 】

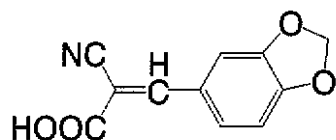
【 化 3 2 】

1-24



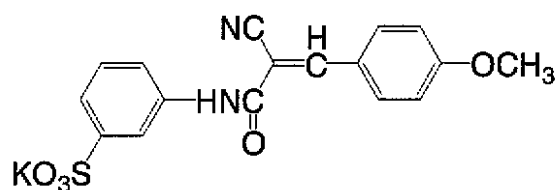
10

1-25



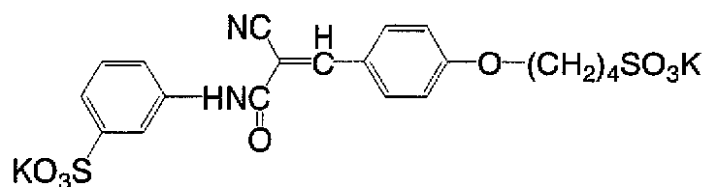
20

1-26



30

1-27



40

## 【0122】

これらの染料は保護層に添加するが、保護層が水溶性であることから、用いる紫外線吸収剤もまた、水溶性の化合物であることが好ましい。また、感光層は水不溶性であることから、紫外線吸収剤が隣接する感光層に混入することはなく、紫外線吸収剤により感光層に所望されない影響を与える懸念はない。

このような染料は、保護層塗布液中に、固形分で5～40質量%程度添加されることが好ましい。添加量が少なすぎると本発明の効果が得難く、多すぎると保護層の物理的強度が低下する傾向にあるため、いずれも好ましくない。

50

## 【0123】

保護層は、通常、感光層表面におけるキズなどの発生を抑制し、表面を物理的に保護するために設けられているが、本発明の如くラジカル重合性の画像形成機構を有する感光層に適用する場合には酸素遮断層としての役割を持ち、高照度の赤外レーザで露光する場合はアブレーション防止層としての機能を果たす。本発明では、さらにここに紫外線吸収能を付加することで、保存性、白灯下での取扱い性が飛躍的に向上した。

また、保護層に望まれる特性としては、上記以外に、さらに、感光層との密着性に優れる点、露光後の現像工程で容易に除去できる点などが挙げられる。この様な保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第3,458,311号、特開昭55-49729号公報に詳しく記載されている。

10

## 【0124】

保護層に使用できる材料としては、例えば、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることが好ましく、具体的には、ポリビニルアルコール、ビニルアルコール/フタル酸ビニル共重合体、酢酸ビニル/ビニルアルコール/フタル酸ビニル共重合体、酢酸ビニル/クロトン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドなどのような水溶性ポリマーが挙げられ、これらは単独または混合して使用できる。これらの内、ポリビニルアルコールを主成分として用いる事が、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。

## 【0125】

保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。ポリビニルアルコールの具体例としては71~100%加水分解され、重合繰り返し単位が300から2400の範囲のものをあげる事ができる。具体的には、株式会社クラレ製の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-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。

20

## 【0126】

保護層の成分(PVAの選択、添加剤の使用)、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程(酸素遮断層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程)、膜厚が厚い程、酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。

従って、25、1気圧下における酸素透過性Aが $0.2 \leq A \leq 20$  ( $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )であることが好ましい。

40

上記ポリビニルアルコール(PVA)等の(共)重合体の分子量は、2000~1000万の範囲のものが使用でき、好ましくは2万~300万範囲のものが適当である。

## 【0127】

保護層の他の組成物として、グリセリン、ジプロピレングリコール等を(共)重合体に対して数質量%相当量添加して可撓性を付与することができ、また、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤；アルキルアミノカルボン酸塩、アルキルアミノジカルボン酸塩等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン界面活性剤を(共)重合体に対して数質量%添加することができる。

保護層の膜厚は、0.5~5 $\mu\text{m}$ が適当であり、特に0.5~2 $\mu\text{m}$ が好適である。

50

## 【0128】

また、画像部との密着性や耐傷性も、版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を新油性の重合層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。これに対し、これらの2層間の接着性を改良すべく種々の提案がなされている。例えば米国特許出願番号第292,501号、米国特許出願番号第44,563号には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョンまたは水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20~60質量%混合し、重合層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。

10

## 【0129】

## [支持体]

本発明の平版印刷版原版の支持体としては、従来公知の、平版印刷版原版に使用される親水性支持体を限定無く使用することができる。

使用される支持体は寸度的に安定な板状物であることが好ましく、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、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(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、酢酸酪酸セルロース、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)、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙若しくはプラスチックフィルム等が含まれ、これらの表面に対し、必要に応じ親水性の付与や、強度向上等の目的で、適切な公知の物理的、化学的処理を施してもよい。

20

## 【0130】

特に、好ましい支持体としては、紙、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられ、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であり、必要に応じた表面処理により親水性や強度にすぐれた表面を提供できるアルミニウム板は更に好ましい。また、特公昭48-18327号に記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

30

## 【0131】

アルミニウム板とは、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属板であり、純アルミニウム板の他、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、又はアルミニウム(合金)がラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルム又は紙の中から選ばれる。以下の説明において、上記に挙げたアルミニウム又はアルミニウム合金からなる基板をアルミニウム基板と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがあり、合金中の異元素の含有量は10質量%以下である。本発明では純アルミニウム板が好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えばJIS A 1050、JIS A 1100、JIS A 3103、JIS A 3005などを適宜利用することができる。

40

また、本発明に用いられるアルミニウム基板の厚みは、およそ0.1mm~0.6mm程度である。この厚みは印刷機の大きさ、印刷版の大きさ及びユーザーの希望により適宜変更することができる。アルミニウム基板には適宜必要に応じて後述の基板表面処理が施されてもよい。もちろん施されなくてもよい。

## 【0132】

## (粗面化処理)

50

粗面化処理方法は、特開昭56-28893号に開示されているような機械的粗面化、化学的エッチング、電解グレインなどがある。更に塩酸又は硝酸電解液中で電気化学的に粗面化する電気化学的粗面化方法、及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と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粗面化するブラシグレイン法のような機械的粗面化法を用いることができ、上記粗面化方法を単独或いは組み合わせて用いることもできる。その中でも粗面化に有用に使用される方法は塩酸又は硝酸電解液中で化学的に粗面化する電気化学的方法であり、適する陽極時電気量は $50\text{C}/\text{dm}^2 \sim 400\text{C}/\text{dm}^2$ の範囲である。更に具体的には、 $0.1 \sim 50\%$ の塩酸又は硝酸を含む電解液中、温度 $20 \sim 80$ 、時間1秒 $\sim 30$ 分、電流密度 $100\text{C}/\text{dm}^2 \sim 400\text{C}/\text{dm}^2$ の条件で交流及び/又は直流電解を行うことが好ましい。

#### 【0133】

このように粗面化処理したアルミニウム基板は、酸又はアルカリにより化学的にエッチングされてもよい。好適に用いられるエッチング剤は、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、水酸化リチウム等であり、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ $1 \sim 50\%$ 、 $20 \sim 100$ である。エッチングのあと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用いられる。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 $50 \sim 90$ の温度の $15 \sim 65$ 質量%の硫酸と接触させる方法及び特公昭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。以上のように処理された後、処理面の中心線平均粗さRaが $0.2 \sim 0.5\mu\text{m}$ であれば、特に方法条件は限定しない。

#### 【0134】

(陽極酸化処理)

以上のようにして処理され酸化物層を形成したアルミニウム基板には、その後に陽極酸化処理がなされる。

陽極酸化処理は硫酸、リン酸、シュウ酸若しくは硼酸/硼酸ナトリウムの水溶液が単独若しくは複数種類組み合わせて電解浴の主成分として用いられる。この際、電解液中に少なくともAl合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分はもちろん含まれても構わない。更には第2、第3成分が添加されていても構わない。ここでいう第2、3成分とは、例えばNa、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属のイオンやアンモニウムイオン等に陽イオンや、硝酸イオン、炭酸イオン、塩素イオン、リン酸イオン、フッ素イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、硼酸イオン等の陰イオンが挙げられ、その濃度としては $0 \sim 10000\text{ppm}$ 程度含まれてもよい。陽極酸化処理の条件に特に限定はないが、好ましくは $30 \sim 50\text{g}/\text{リットル}$ 、処理液温 $10 \sim 70$ で、電流密度 $0.1 \sim 40\text{A}/\text{m}^2$ の範囲で直流又は交流電解によって処理される。形成される陽極酸化皮膜の厚さは $0.5 \sim 1.5\mu\text{m}$ の範囲である。好ましくは $0.5 \sim 1.0\mu\text{m}$ の範囲である。以上の処理によって作製された支持体が、陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアのポア径が $5 \sim 10\text{nm}$ 、ポア密度が $8 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{16}$ 個/ $\text{m}^2$ の範囲に入るように処理条件は選択されなければならない。

#### 【0135】

前記支持体表面の親水化処理としては、広く公知の方法が適用できる。特に好ましい処理としては、シリケート又はポリビニルホスホン酸等による親水化処理が施される。皮膜はSi、又はP元素量として $2 \sim 40\text{mg}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $4 \sim 30\text{mg}/\text{m}^2$ で形成される。塗布量はケイ光X線分析法により測定できる。

#### 【0136】

上記の親水化処理は、アルカリ金属ケイ酸塩、又はポリビニルホスホン酸が $1 \sim 30$ 質量%、好ましくは $2 \sim 15$ 質量%であり、 $25$ のpHが $10 \sim 13$ である水溶液に、陽極

酸化皮膜が形成されたアルミニウム基板を、例えば15～80で0.5～120秒浸漬することにより実施される。

【0137】

前記親水化処理に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属ケイ酸塩水溶液のpHを高くするために使用される水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩若しくは第IVB族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第IVB族金属塩としては、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げることができる。

10

【0138】

アルカリ土類金属塩若しくは、第IVB族金属塩は単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は0.01～10質量%であり、更に好ましい範囲は0.05～5.0質量%である。また、米国特許第3,658,662号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。特公昭46-27481号、特開昭52-58602号、特開昭52-30503号に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記陽極酸化処理及び親水化処理を組合せた表面処理も有用である。

20

【0139】

[中間層]

本発明における平版印刷版原版には、感光層と基板との間の密着性や汚れ性を改善する目的で、中間層を設けてもよい。このような中間層の具体例としては、特公昭50-7481号、特開昭54-72104号、特開昭59-101651号、特開昭60-149491号、特開昭60-232998号、特開平3-56177号、特開平4-282637号、特開平5-16558号、特開平5-246171号、特開平7-159983号、特開平7-314937号、特開平8-202025号、特開平8-320551号、特開平9-34104号、特開平9-236911号、特開平9-269593号、特開平10-69092号、特開平10-115931号、特開平10-161317号、特開平10-260536号、特開平10-282682号、特開平11-84674号、特願平8-225335号、特願平8-270098号、特願平9-195863号、特願平9-195864号、特願平9-89646号、特願平9-106068号、特願平9-183834号、特願平9-264311号、特願平9-127232号、特願平9-245419号、特願平10-127602号、特願平10-170202号、特願平11-36377号、特願平11-165861号、特願平11-284091号、特願2000-14697号等に記載のものを挙げることができる。

30

【0140】

次に、本発明の平版印刷版原版の製版方法について説明する。本発明の平版印刷版原版は、750nm～1400nmの波長で画像様に露光処理した後、所望により、保護層を除去するためのプレ水洗工程、画像効果促進のための加熱処理工程などを経て、現像処理工程を行なう。

40

このような製版方法は、赤外線吸収剤、重合開始剤及び重合性化合物を含有し、750nm～1400nmの波長の露光によりアルカリ現像液に対する溶解性が低下する重合性ネガ型感光層を備えた平版印刷版原版のいずれにも好適に適用できる。具体的には、本発明の平版印刷版原版の感光層の構成の欄で説明した「赤外線吸収剤、重合開始剤及び重合性化合物」の各成分を含有する感光層であればよく、バインダーポリマーとしては公知のものを含んでいてもよいし、含まなくてもかまわない。また、前記した特定のバインダーポリマーを含む本発明の平版印刷版原版の製版にも好適であることはいうまでもない。

50



## 【0141】

また、平版印刷版原版の製版方法が適用される感光層としては、 $\text{pH} 10 \sim 13.5$  のアルカリ現像液による未露光部の現像速度が、好ましくは  $80 \sim 400 \text{ nm/sec}$  であり、同様のアルカリ現像液の感光層に対する浸透速度は  $90 \text{ nF/sec}$  以下であることが好ましい。

感光層の未露光部の現像速度や硬化後の感光層に対するアルカリ現像液の浸透速度の制御は、常法により行うことができるが、代表的なものとしては、前記特定バインダーポリマーを使用する方法の他、未露光部の現像速度の向上には、親水性の化合物の添加が有用であり、露光部への現像液浸透抑制には、疎水性の化合物の添加手段が有用である。

## 【0142】

平版印刷版原版は、まず、画像様に露光処理がなされる。

露光処理工程に用いられる光源としては、赤外線レーザーが好適なものとして挙げられ、また、紫外線ランプやサーマルヘッドによる熱的な記録も可能である。本発明においては、波長  $750 \text{ nm}$  から  $1400 \text{ nm}$  の赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーにより画像露光されることが好ましい。レーザーの出力は  $100 \text{ mW}$  以上が好ましく、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザーデバイスを用いることが好ましい。また、1画素あたりの露光時間は  $20 \mu\text{sec}$  以内であることが好ましい。記録材料に照射されるエネルギーは  $10 \sim 300 \text{ mJ/cm}^2$  であることが好ましい。露光のエネルギーが低すぎると画像記録層の硬化が十分に進行しない。また、露光のエネルギーが高すぎると画像記録層がレーザーアブレーションされ、画像が損傷することがある。

## 【0143】

本発明における露光は光源の光ビームをオーバーラップさせて露光することができる。オーバーラップとは副走査ピッチ幅がビーム径より小さいことをいう。オーバーラップは、例えばビーム径をビーム強度の半値幅 (FWHM) で表わしたとき、 $\text{FWHM}/\text{副走査ピッチ幅}$  (オーバーラップ係数) で定量的に表現することができる。本発明ではこのオーバーラップ係数が  $0.1$  以上であることが好ましい。

## 【0144】

本発明に使用する露光装置の光源の走査方式は特に限定はなく、円筒外面走査方式、円筒内面走査方式、平面走査方式などを用いることができる。また、光源のチャンネルは単チャンネルでもマルチチャンネルでもよいが、円筒外面方式の場合にはマルチチャンネルが好ましく用いられる。

## 【0145】

本方法においては、画像様に露光処理された平版印刷版原版は、所望により加熱処理を施された後、現像処理工程に付される。この加熱処理を省略することで、加熱処理に起因する画像の不均一性を抑制することもできる。

かかる現像処理に使用される現像液としては、 $\text{pH} 14$  以下のアルカリ水溶液が特に好ましく、より好ましくはアニオン系界面活性剤を含有する  $\text{pH} 8 \sim 12$  のアルカリ水溶液が使用される。例えば、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、ホウ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムなど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、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は、単独若しくは2種以上を組み合わせ用いられる。

## 【0146】

また本発明の平版印刷版原版の現像処理においては、現像液中にアニオン界面活性剤  $1 \sim$

10

20

30

40

50

20質量%加えるが、より好ましくは、3～10質量%で使用される。少なすぎると現像性が悪化し、多すぎると画像の耐摩耗性などの強度が劣化するなどの弊害が出る。アニオン界面活性剤としては、例えばラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、オクチルアルコールサルフェートのナトリウム塩、例えばイソプロピルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、イソブチルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、ポリオキシエチレングリコールモノナフチルエーテル硫酸エステルナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、メタニトロベンゼンスルホン酸のナトリウム塩などのようなアルキルアリアルスルホン酸塩、第2ナトリウムアルキルサルフェートなどの炭素数8～22の高級アルコール硫酸エステル類、セチルアルコールリン酸エステルのナトリウム塩などの様な脂肪族アルコールリン酸エステル塩類、たとえば $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$ などのようなアルキルアミドのスルホン酸塩類、例えばナトリウムスルホコハク酸ジオクチルエステル、ナトリウムスルホコハク酸ジヘキシルエステルなどの二塩基性脂肪族エステルのスルホン酸塩類などが含まれる。

10

## 【0147】

必要に応じてベンジルアルコール等の水と混合するような有機溶媒を現像液に加えてもよい。有機溶媒としては、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。たとえば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニルプロパノール、1,4-フェニルブタノール、2,2-フェニルブタノール、1,2-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、4-メチルシクロヘキサノール及び3-メチルシクロヘキサノール等を挙げることができる。有機溶媒の含有量は、使用時の現像液の総重量に対して1～5質量%が好適である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶媒の量が増すにつれ、アニオン界面活性剤の量は増加させることが好ましい。これはアニオン界面活性剤の量が少ない状態で、有機溶媒の量を多く用いると有機溶媒が溶解せず、従って良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

20

## 【0148】

また、更に必要に応じ、消泡剤及び硬水軟化剤のような添加剤を含有させることもできる。硬水軟化剤としては、例えば、 $Na_2P_2O_7$ 、 $Na_5P_3O_3$ 、 $Na_3P_3O_9$ 、 $Na_2O_4P(NaO_3P)PO_3Na_2$ 、カルゴン(ポリメタリン酸ナトリウム)などのポリリン酸塩、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、ナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1,2-ジアミノシクロヘキサントテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのようなアミノポリカルボン酸類の他2-ホスホノブタントリカルボン酸-1,2,4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；2-ホスホノブタントリカルボン酸-2,3,4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ホスホノエタントリカルボン酸-1,2,2、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ(メチレンホスホン酸)、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができる。このような硬水軟化剤の最適量は使用される硬水の硬度及びその使用量に応じて変化するが、一般的には、使用時の現像液中に0.01～5質量%、より好ましくは0.01～0.5質量%の範囲で含有させられる。

30

40

## 【0149】

更に、自動現像機を用いて、該平版印刷版原版を現像する場合には、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。

50

この場合米国特許第4,882,246号に記載されている方法で補充することが好ましい。また、特開昭50-26601号、同58-54341号、特公昭56-39464号、同56-42860号、同57-7427号の各公報に記載されている現像液も好ましい。

#### 【0150】

このようにして現像処理された平版印刷版原版は、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、水洗水、界面活性剤等を含むリン液、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。本発明の平版印刷版原版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせることができる。こ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。

10

#### 【0151】

本発明の平版印刷版原版の製版方法においては、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは、全面露光を行うことが有効である。現像後の加熱には非常に強い条件を利用することができる。通常は加熱温度が200~500の範囲で実施される。現像後の加熱温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じるおそれがある。

#### 【0152】

以上の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。

20

印刷時、版上の汚れ除去のため使用するプレートクリーナーとしては、従来より知られているPS版用プレートクリーナーが使用され、例えば、CL-1, CL-2, CP, CN-4, CN, CG-1, PC-1, SR, IC(富士写真フイルム株式会社製)等が挙げられる。

#### 【0153】

##### 【実施例】

以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[実施例1~4、比較例1]

[支持体の作成]

<アルミニウム板>

Si:0.06質量%、Fe:0.30質量%、Cu:0.001質量%、Mn:0.001質量%、Mg:0.001質量%、Zn:0.001質量%、Ti:0.03質量%を含有し、残部はAlと不可避不純物のアルミニウム合金を用いて溶湯を調製し、溶湯処理およびろ過を行った上で、厚さ500mm、幅1200mmの鋳塊をDC鋳造法で作成した。表面を平均10mmの厚さで面削機により削り取った後、550で、約5時間均熱保持し、温度400に下がったところで、熱間圧延機を用いて厚さ2.7mmの圧延板とした。更に、連続焼鈍機を用いて熱処理を500で行った後、冷間圧延で、厚さ0.24mmに仕上げ、JIS 1050材のアルミニウム板を得た。このアルミニウム板を幅1030mmにした後、以下に示す表面処理に供した。

30

#### 【0154】

<表面処理>

表面処理は、以下の(a)~(j)の各種処理を連続的に行うことにより行った。なお、各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行った。

40

#### 【0155】

(a)機械的粗面化処理

図3に示したような装置を使って、比重1.12の研磨剤(パミス)と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的粗面化処理を行った。図3において、1はアルミニウム板、2および4はローラ状ブラシ、3は研磨スラリー液、5、6、7および8は支持ローラである。研磨剤の平均粒径は30 $\mu$ m、最大粒径は100 $\mu$ mであった。ナイロンブラシの材質は6・

50

10 ナイロン、毛長は45 mm、毛の直径は0.3 mmであった。ナイロンブラシは300 mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本を使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラ(200 mm)の距離は300 mmであった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7 kWプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は200 rpmであった。

【0156】

(b) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板をカセイソーダ濃度2.6質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%、温度70 の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を10 g/m<sup>2</sup>溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

10

【0157】

(c) デスマット処理

温度30 の硝酸濃度1質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

【0158】

(d) 電気化学的粗面化処理

60 Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸10.5 g/L水溶液(アルミニウムイオンを5 g/L、アンモニウムイオンを0.007質量%含む。)、液温50 であった。交流電源波形は図4に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8 msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。使用した電解槽は図5に示すものを使用した。

20

電流密度は電流のピーク値で30 A/dm<sup>2</sup>、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で220 C/dm<sup>2</sup>であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行った。

30

【0159】

(e) アルカリエッチング処理

アルミニウム板に、カセイソーダ濃度2.6質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を32 で行い、アルミニウム板を0.50 g/m<sup>2</sup>溶解し、前段の交流を用いて電気化学的粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0160】

(f) デスマット処理

温度30 の硝酸濃度1.5質量%水溶液(アルミニウムイオンを4.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

40

【0161】

(g) 電気化学的粗面化処理

60 Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸5.0 g/L水溶液(アルミニウムイオンを5 g/L含む。)、温度35 であった。交流電源波形は図4に示した波形であり、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8 msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた

50

。使用した電解槽は図5に示すものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で $25 \text{ A} / \text{dm}^2$ 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で $50 \text{ C} / \text{dm}^2$ であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0162】

(h) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を32で行い、アルミニウム板を $0.10 \text{ g} / \text{m}^2$ 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

10

【0163】

(i) デスマット処理

温度60の硫酸濃度25質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

【0164】

(j) 陽極酸化処理

図6に示す構造の陽極酸化装置を用いて陽極酸化処理を行い、平版印刷版用支持体を得た。第一および第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度 $170 \text{ g} / \text{L}$ (アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)、温度38であった。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は $2.7 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。

20

【0165】

[下塗り]

次に、このアルミニウム支持体の下塗り液をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて90で30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ であった。

【0166】

<下塗り液>

・エチルアクリレートと2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパン

スルホン酸ナトリウム塩のモル比75:15の共重合体

0.1g

30

・2-アミノエチルホスホン酸

0.1g

・メタノール

50g

・イオン交換水

50g

【0167】

[感光層]

次に、下記感光層塗布液[P-1]を調整し、上記の下塗り済みのアルミニウム板にワイヤーバーを用いて塗布した。乾燥は、温風式乾燥装置にて80で43.5秒間行い、感光層を形成した。乾燥後の被覆量は $1.4 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。

40

【0168】

<感光層塗布液[P-1]>

・赤外線吸収剤(IR-1)

0.08g

・重合開始剤(OS-1)

0.25g

・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

1.00g

・バインダー(BT-1)

1.

00g

・エチルバイオレットのクロライド塩

0.04g

・フッ素系界面活性剤

0.03g

(メガファックF-780-F 大日本インキ化学工業(株))

50

・カルボン酸化合物 ( C - 1 )	0 . 1 1
g	
・メチルエチルケトン	1 0 . 4 g
・メタノール	4 . 8 3 g
・1 - メトキシ - 2 - プロパノール	1 0 . 4 g

## 【 0 1 6 9 】

## [ 保護層 ]

上記の感光層表面に、ポリビニルアルコール（ケン化度 9 8 モル %、重合度 5 0 0）、ポリビニルピロリドン（B A S F 社製、ルピスコール K - 3 0）及び表 1 に示す紫外線吸収剤の混合水溶液をワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて 1 2 5 7 5 秒間で乾燥させ、保護層を形成して実施例 1 ~ 4 及び皮革例 1 の平版印刷版原版を得た。P V A の含有量および塗布量（乾燥後の被覆量）は  $1 . 5 \text{ g} / \text{m}^2$  であった。用いた紫外線吸収剤の種類と添加量は表 1 に示す通りである。保護層表面の動摩擦係数は 0 . 4 5 であった。

## 【 0 1 7 0 】

## [ 実施例 5 ~ 8、比較例 2 ]

実施例 1 で用いた下塗り済みの支持体上に、下記感光層塗布液 [ P - 2 ] を調整し、ワイヤーバーを用いて塗布した。乾燥は、温風式乾燥装置にて 8 0 度で 4 3 . 5 秒間行い、感光層を形成した。乾燥後の被覆量は  $1 . 4 \text{ g} / \text{m}^2$  であった。この感光層上に、実施例 1 と同様にして前記保護層を形成し、実施例 4 ~ 8 及び比較例 2、3 の平版印刷版原版を得た。保護層に用いた紫外線吸収剤の種類と添加量は表 1 に示す通りである。保護層表面の動摩擦係数は 0 . 4 5 であった。

## 【 0 1 7 1 】

## &lt; 感光層塗布液 [ P - 2 ] &gt;

・赤外線吸収剤 ( I R - 1 )	0 . 0 8 g
・重合開始剤 ( O S - 1 )	0 . 2 5 g
・重合性化合物 ( M - 1 )	0 . 5 g
・重合性化合物 ( M - 2 )	0 . 5 g
・バインダー ( B T - 2 )	1 . 0 0 g
・エチルバイオレットのクロライド塩	0 . 0 4 g
・フッ素系界面活性剤	0 . 0 3 g
(メガファック F - 7 8 0 - F 大日本インキ化学工業 (株))	
・カルボン酸化合物 ( C - 1 )	0 . 1 1
g	
・メチルエチルケトン	1 0 . 4 g
・メタノール	4 . 8 3 g
・1 - メトキシ - 2 - プロパノール	1 0 . 4 g

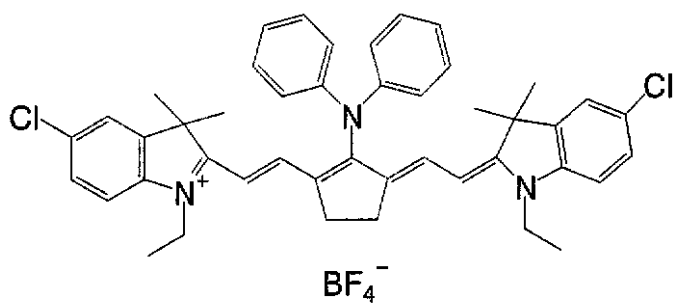
## 【 0 1 7 2 】

上記感光層塗布液 [ P - 1 ] 及び [ P - 2 ] に用いた赤外線吸収剤 ( I R - 1 )、重合開始剤 ( O S - 1 )、重合性化合物 ( M - 1 )、( M - 2 )、バインダー ( B T - 1 )、( B T - 2 )、及び、カルボン酸化合物 ( C - 1 ) の構造を以下に示す。

## 【 0 1 7 3 】

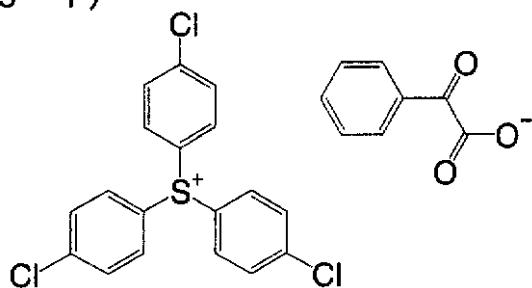
## 【 化 3 3 】

(IR-1)



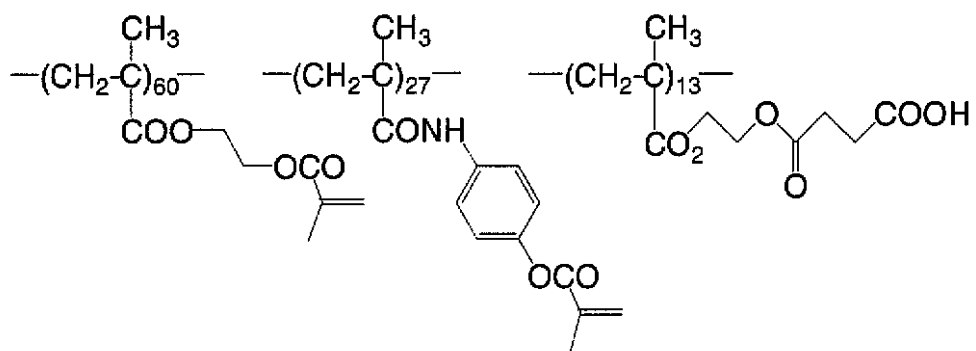
10

(OS-1)



20

(BT-1)

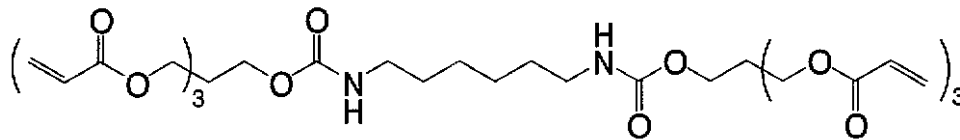


30

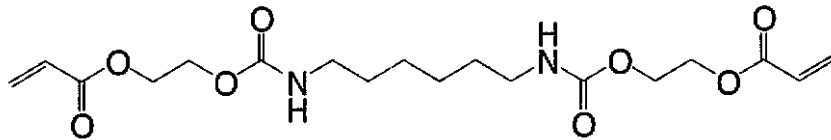
【 0 1 7 4 】

【 化 3 4 】

(M-1)

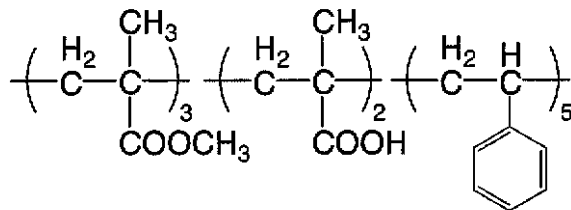


(M-2)



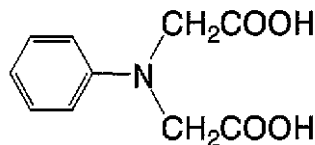
10

(BT-2)



20

(C-1)



30

【0175】

[製版処理]

&lt;露光工程&gt;

得られたネガ型平版印刷版原版を、水冷式40W赤外線半導体レーザーを搭載したCreo社製Trendsetter3244VXにて、解像度175lpi、外面ドラム回転数150rpm、レーザー出力を0~8Wの範囲でlogEで0.15ずつ変化させて露光した。

40

【0176】

&lt;現像処理工程&gt;

露光後、G&J社製自動現像機IP85HDを用い1.35m/分のライン速度、表1に記載のプレヒート温度、現像温度25で現像処理した。現像液は、富士フイルム(株)社製DV-2の1:4水希釈水を用い、フィニッシャーは、富士フイルム(株)社製FP-2Wの1:1水希釈液を用いた。

【0177】

[平版印刷版の評価]

(1)感度評価

50



露光時の湿度が25～50%RHの条件で評価した。得られた平版印刷版の画像濃度をマクベス反射濃度計RD-918を使用し、濃度計に装備されている赤フィルターを用いてシアン濃度を測定した。濃度0.8を得るに必要な露光量の逆数を感度として評価した。結果は実施例1を100とし、相対評価で感度表示した。値が大きいほど感度が高いことになる。

(2) セーフライト安全性評価

未露光サンプルを25～50%RH、白色蛍光灯(三菱電機社製FLR40SW)400Luxの環境で45分間露光し、現像処理した時、残膜が発生する露光時間を評価した。

(3) 印刷評価

水冷式40W赤外線半導体レーザーを搭載したCreo社製Trendsetter3244VXにて、解像度175lpiの80%平網画像を、出力8W、外面ドラム回転数206rpm、版面エネルギー100mJ/cm<sup>2</sup>で露光した。現像処理して得られた平版印刷版を、小森コーポレーション(株)製印刷機リスロンを用いて印刷し、耐刷性能を評価した。

以上の結果を表1に示す。

【0178】

【表1】

	紫外吸収剤		プロット温度 (°C)	感度	セーフライト安全性 (分)	耐刷性 (枚)
	化合物No.	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )				
比較例1	—	—	120	100	5	10万
実施例1	1-2	50	//	100	45以上	10万
実施例2	1-5	50	//	100	45以上	10万
実施例3	1-20	40	//	100	45以上	10万
実施例4	1-26	60	//	100	45以上	10万
比較例2	—	—	室温	110	5	10万
比較例3	—	—	120	110	5	10万
実施例5	1-2	50	室温	110	45以上	10万
実施例6	1-2	50	120	110	45以上	10万
実施例7	1-11	50	室温	110	45以上	10万
実施例8	1-18	50	//	110	45以上	10万

【0179】

表1から明らかなように、本発明の実施例1～8の平版印刷版原版は、感度、セーフライト安全性に優れ、網点の耐刷性能に優れていることがわかる。これに対し、保護層中に紫外線吸収剤を含有しない比較例1～3はいずれもセーフライト安全性に劣り、白灯下での取り扱いが困難で、実用上問題のあることがわかった。

【0180】

【発明の効果】

本発明の平版印刷版原版は、赤外線レーザーによる高感度での書き込みが可能であり、セーフライト安全性に優れ、白灯下で取扱うことができ、且つ、特に網点画像領域の耐刷性に優れるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】感光層の溶解挙動を測定するためのDRM干渉波測定装置の一例を示す概略構成図である。

【図2】現像液の感光層への浸透性を評価するのに用いられる静電容量の測定方法の一例を示す概略構成図である。

【図3】本発明に係る平版印刷版用支持体の作成における機械粗面化処理に用いられるブラシグレイニングの工程の概念を示す側面図である。

【図4】本発明に係る平版印刷版用支持体の作成における電気化学的粗面化処理に用いられる交番波形電流波形図の一例を示すグラフである。

【図5】本発明に係る平版印刷版用支持体の作成における交流を用いた電気化学的粗面化処理におけるラジアル型セルの一例を示す側面図である。

【図6】本発明に係る平版印刷版用支持体の作成における陽極酸化処理に用いられる陽極酸化処理装置の概略図である。

10

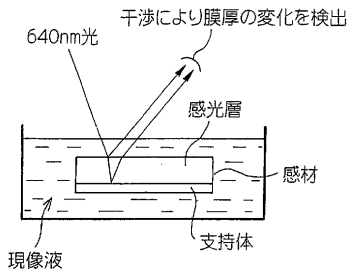
【符号の説明】

- 1 アルミニウム板
- 2、4 ローラ状ブラシ
- 3 研磨スラリー液
- 5、6、7、8 支持ローラ
- 11 アルミニウム板
- 12 ラジアルドラムローラ
- 13 a、13 b 主極
- 14 電解処理液
- 15 電解液供給口
- 16 スリット
- 17 電解液通路
- 18 補助陽極
- 19 a、19 b サイリスタ
- 20 交流電源
- 40 主電解槽
- 50 補助陽極槽
- 410 陽極酸化処理装置
- 412 給電槽
- 414 電解処理槽
- 416 アルミニウム板
- 418、426 電解液
- 420 給電電極
- 422、428 ローラ
- 424 ニップローラ
- 430 電解電極
- 432 槽壁
- 434 直流電源

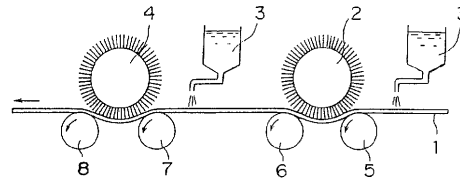
20

30

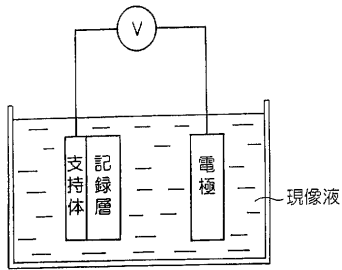
【 図 1 】



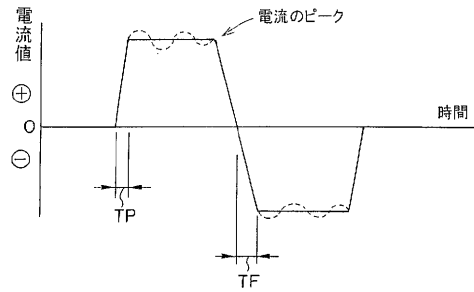
【 図 3 】



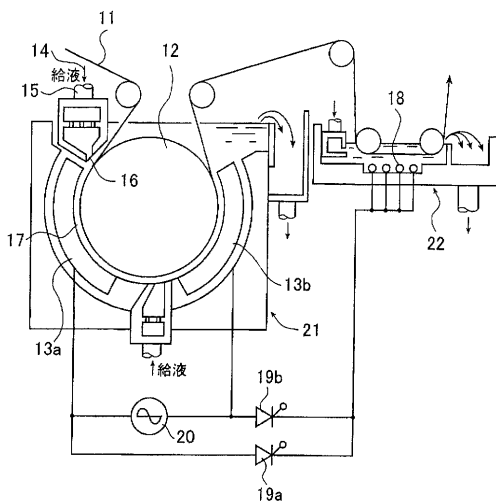
【 図 2 】



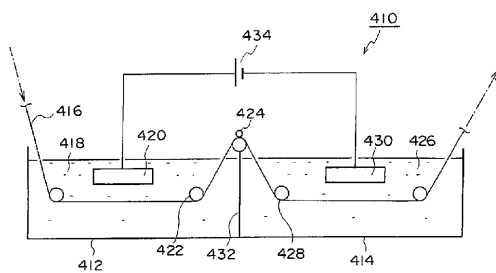
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA12 AB03 AC08 AD01 BC13 BC42 CA00 CB43 CC11  
CC20 DA03  
2H096 AA06 BA05 EA04 EA23 GA08