

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4025894号
(P4025894)

(45) 発行日 平成19年12月26日(2007.12.26)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

(51) Int. Cl.

F I

G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 1
G O 3 F 7/004 5 O 5
G O 3 F 7/004 5 O 3 Z
G O 3 F 7/00 5 O 3

請求項の数 8 (全 22 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|--------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2001-347523 (P2001-347523) | (73) 特許権者 | 307023100 |
| (22) 出願日 | 平成13年11月13日(2001.11.13) | | コダックグラフィックコミュニケーションズ株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2002-214776 (P2002-214776A) | | 東京都千代田区神田駿河台二丁目9番地 |
| (43) 公開日 | 平成14年7月31日(2002.7.31) | (74) 代理人 | 100099759 |
| 審査請求日 | 平成16年11月1日(2004.11.1) | | 弁理士 青木 篤 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2000-346085 (P2000-346085) | (74) 代理人 | 100077517 |
| (32) 優先日 | 平成12年11月14日(2000.11.14) | | 弁理士 石田 敬 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | (74) 代理人 | 100087413 |
| | | | 弁理士 古賀 哲次 |
| | | (74) 代理人 | 100102990 |
| | | | 弁理士 小林 良博 |
| | | (74) 代理人 | 100128495 |
| | | | 弁理士 出野 知 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光重合性組成物、光重合性平版印刷版、及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) エチレン性単量体、(B) 650 ~ 1300 nmの範囲の光を吸収する増感色素、(C) ラジカル発生剤、及び(D) 650 ~ 1300 nmの光を吸収するバンディング抑制剤を含有する光重合性組成物において、(B) 650 ~ 1300 nmの範囲の光を吸収する増感色素の含有量が、光重合性組成物において該増感色素が最高感度を示す量 (W_{max}) の90重量%以上110重量%未満の範囲であり、(B) 650 ~ 1300 nmの範囲の光を吸収する増感色素と(D) 650 ~ 1300 nmの光を吸収するバンディング抑制剤との合計量が、 W_{max} の110重量%以上1000重量%以下の範囲(但し、 W_{max} の110重量%以上200重量%以下の範囲を除く)である光重合性組成物。

10

【請求項2】

(D) 650 ~ 1300 nmの光を吸収するバンディング抑制剤が、(B) 650 ~ 1300 nmの範囲の光を吸収する増感色素と同一の化合物であって、増感色素の含有量が、光重合性組成物において該増感色素が最高感度を示す量 (W_{max}) の110重量%以上1000重量%以下の範囲(但し、 W_{max} の110重量%以上200重量%以下の範囲を除く)である請求項1に記載の光重合性組成物。

【請求項3】

バンディング抑制剤が、650 ~ 1300 nmの範囲に極大吸収を有する増感色素である請求項1に記載の光重合性組成物。

【請求項4】

20

バンディング抑制剤が、830 nmまたは1016 nmの光を吸収する請求項1に記載の光重合性組成物。

【請求項5】

支持体上に、請求項1乃至4のいずれかの光重合性組成物を設けてなる光重合性平版印刷版。

【請求項6】

レーザー光によって露光され、現像される光重合性平版印刷版であって、バンディング抑制剤が、レーザーの発振波長の光を吸収するものである請求項5に記載の光重合性平版印刷版。

【請求項7】

請求項5の光重合性平版印刷版を650～1300 nmの範囲のレーザー光により画像露光し、アルカリ現像液にて非露光部を溶解して画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】

バンディング抑制剤が、レーザーの発振波長の光を吸収するものである請求項7に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光重合性画像形成材料及び画像形成方法に関する。更に詳しくは、650～1300 nmの波長域の光線、特に、半導体レーザーやYAGレーザー等を用いた直接製版に好適であり、支持体上に光重合性組成物層と保護層を積層した光重合性画像形成材料及びその画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

コンピュータ画像処理技術の進歩に伴い、デジタル画像情報から、銀塩マスクフィルムへの出力を行わずに、レーザー光等により、直接レジスト画像を形成する感光ダイレクト製版システムが注目されている。

レーザー光としては遠紫外からマイクロ波まで種々の光源が知られているが、レーザー出力、安定性、コスト、感光能力等の観点からリソグラフィーに利用できるレーザー光はArイオンレーザー、YAGレーザー、FD-YAGレーザー、ヘリウムネオンレーザー、半導体レーザー等可視光から赤外光を発するものが有力である。このため、可視～赤外光にかけて感光性を有する種々の組成物が検討されている。

【0003】

中でも、赤外レーザー光に感光性を有する画像形成材料が有望である。赤外レーザーに感じる重合性組成物としては、カチオン染料とポレート錯体を組み合わせたもの（特開平6-59450号公報、特開平5-216227号公報、特開平5-247110号公報、特開平5-265204号公報、特開平6-33217号公報）、光熱変換物質とオニウム塩を組み合わせたもの（特開平9-34110号公報、特開平9-134009号公報）等が知られている。

【0004】

しかしながら、赤外レーザー光にて反応速度の比較的速い重合性組成物を走査露光する際にレーザーヘッドからの微弱な漏れ光があると問題になってしまう。

つまり反応速度が速いために微弱な漏れ光によって、スジ状の不必要な画像が形成されてしまうことがあり、結果として画像再現性に支障を来す（本明細書中では、この現象をバンディングと称する）という重合系故の宿命的な課題を抱えているのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記課題を解決し、赤外レーザーの漏れ光によるバンディング現象を押さえた光重合性組成物、及び該光重合性組成物を支持体上に設けてなる光重合性平版印刷

10

20

30

40

50

版を提供することにある。

また、本発明の別の目的は、上記光重合性平版印刷版をもちいて、バンディング現象を低減した画像を形成する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は鋭意検討した結果、赤外レーザーにて画像形成可能な光重合性組成物において、最高感度を示す時の組成に、更に加えて、漏れ光による画像の不良形成防止剤（以下、バンディング抑制剤と称す）を添加することにより、バンディングを大幅に抑制することが出来ることを見だし本発明に至った。

即ち、本発明の要旨は、(A)エチレン性単量体、(B)650～1300nmの範囲の光を吸収する増感色素、(C)ラジカル発生剤、及び(D)650～1300nmの光を吸収するバンディング抑制剤を含有する光重合性組成物において、(B)650～1300nmの範囲の光を吸収する増感色素の含有量が、光重合性組成物において該増感色素が最高感度を示す量(W_{max})の90重量%以上110重量%未満の範囲であり、(B)650～1300nmの範囲の光を吸収する増感色素と(D)650～1300nmの光を吸収するバンディング抑制剤との合計量が、 W_{max} の110重量%以上1000重量%以下の範囲である光重合性組成物に存する。

【0007】

本発明の別の要旨は、支持体上に、上記の光重合性組成物を設けてなる光重合性平版印刷版に存する。

また、本発明の別の要旨は、上記の光重合性平版印刷版を650～1300nmの範囲のレーザー光により画像露光し、アルカリ現像液にて非露光部を溶解して画像を形成することを特徴とする画像形成方法に存する。

【0008】

本発明の光重合性組成物は、必須成分として(A)エチレン性単量体、(B)650～1300nmの範囲の光を吸収する増感色素、(C)ラジカル発生剤、及び(D)650～1300nmの光を吸収するバンディング抑制剤を含有している。

【0009】

本発明に用いられる(A)エチレン性単量体は、エチレン性二重結合を一個以上有する化合物であり、エチレン性二重結合を一個有する化合物としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、アクリロニトリル、スチレン、エチレン性不飽和結合を一個有するカルボン酸と多(単)価アルコールのモノエステル等が挙げられる。エチレン性単量体として1分子中にエチレン性二重結合を二個以上有する多官能エチレン性化合物を含有することが望ましい。

かかる多官能エチレン性化合物の例としては、例えば脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸及び多価カルボン酸とのエステル化反応により得られるエステルなどが挙げられる。

【0010】

前記脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルは限定されないが、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、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、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テトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトール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グリセロールアクリレート等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル、これら例示化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたメタクリル酸エステル、同様にイタコネートに代えたイタコン酸エステル、クロネートに代えたクロトン酸エステルもしくはマレエートに代えたマレイン酸エステル等が挙げられる

10

20

30

40

50

【0011】

芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ヒドロキノンジアクリレート、ヒドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等の芳香族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル等が挙げられる。

不飽和カルボン酸及び多価カルボン酸ならびに多価ヒドロキシ化合物のエステル化反応により得られるエステルとしては必ずしも単一物ではないが代表的な具体例を挙げれば、アクリル酸、フタル酸、及びエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸、及びジエチレングリコールの縮合物、メタクリル酸、テレフタル酸及びペンタエリスリトールの縮合物、アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオール及びグリセリンの縮合物等がある。

10

【0012】

その他、本発明に用いられる多官能エチレン性単量体の例としては、ポリイソシアネート化合物と水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルまたはポリイソシアネート化合物とポリオールおよび水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルを反応させて得られる様なウレタン(メタ)アクリレート類；多価エポキシ化合物とヒドロキシ(メタ)アクリレート又は(メタ)アクリル酸との付加反応物のようなエポキシアクリレート類；エチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；フタル酸ジアリル等のアリルエステル類；ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物等が有用である。

【0013】

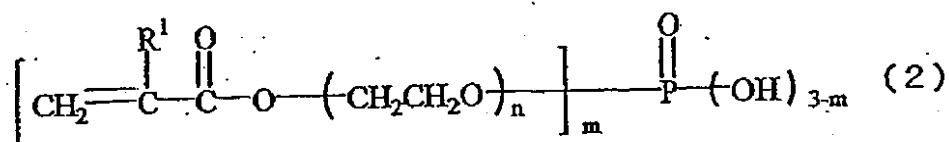
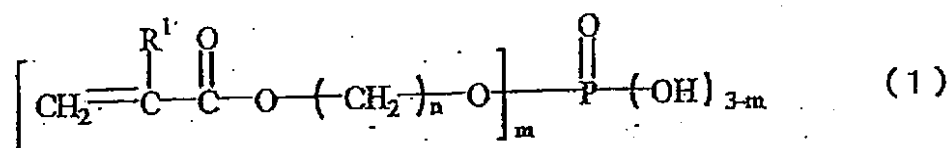
これら多官能エチレン性単量体の内、ウレタン(メタ)アクリレート類を含有する事が望ましい。

20

更に、本発明に用いられる好ましいエチレン性単量体として、少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基を含有するリン酸エステル化合物(以下、「リン酸エステル化合物」と略す)が挙げられるが、該リン酸エステル化合物を含有する場合、耐刷性及び非画線部の抜け性改良の点で特に有用である。該化合物は、リン酸の水酸基の少なくとも一部がエステル化された化合物であり、しかも、(メタ)アクリロイル基を有する限り特に限定はされないが、具体的には例えば下記一般式(1)、(2)で示される化合物が挙げられる。

【0014】

【化1】



30

【0015】

(一般式(1)、(2)中、 R^1 及び R^2 は夫々水素原子又はメチル基を表し、 n は1~25の整数を示し、 m は1~3の整数を示す。)

【0016】

一般式(1)、(2)で表される化合物の内、 n が1~10、特に1~4であるものが特に好ましい。一般式(1)、(2)で表される化合物の内、特に好ましい化合物の具体例としては、メタアクリルオキシエチルフォスフェート、ビス(メタアクリルオキシエチル)フォスフェート、メタアクリルオキシエチレングリコールフォスフェート等が挙げられる。

40

【0017】

50

本発明で使用するリン酸エステル化合物は単独でも、複数の化合物の混合物でも良い。リン酸エステル化合物を含有する場合、その含有量は、エチレン性単量体中、1～60重量%が好ましく、特に5～50重量%が好ましい。

【0018】

次に、本発明に用いられる光重合性組成物層中に含まれる(B)650～1300nmの範囲の光を吸収する増感色素(以下、単に増感色素と称することがある)は、650～1300nmの範囲の光照射を受けたときに励起(電子遷移)され、その電子遷移エネルギーを(C)成分のラジカル発生剤に受け渡す役割を担う化合物である。

本発明に用いられる増感色素は、650～1300nmの範囲の光照射によって、電子遷移する化合物であればいずれも用いることができる。

10

【0019】

本発明において、これらの色素としては、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子等の複素原子がポリメチン(-CH=)_n鎖で結合された構造を基本構造とするものであり、代表的には、その複素原子が複素環を形成し、ポリメチン鎖を介して複素環が結合された構造を基本構造とする広義の所謂シアニン系色素、具体的には、例えば、キノリン系(所謂、シアニン系)、インドール系(所謂、インドシアニン系)、ベンゾチアゾール系(所謂、チオシアニン系)、ピリリウム系、チアピリリウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アズレニウム系等、及び、ポリメチン鎖を介して非環式複素原子が結合された構造の所謂ポリメチン系色素等が挙げられ、中で、キノリン系、インドール系、ベンゾチアゾール系、ピリリウム系、チアピリリウム系等のシアニン系色素、及びポリメチン系色素が好ま

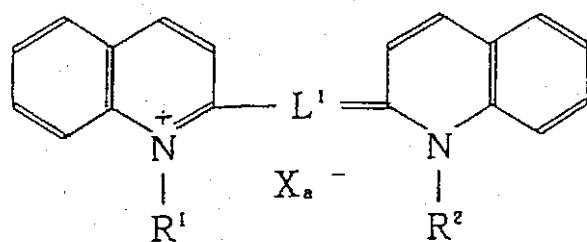
20

【0020】

本発明においては、前記シアニン系色素の中で、キノリン系色素としては、特に、下記一般式(1a)、(1b)、又は(1c)で表されるものが好ましい。

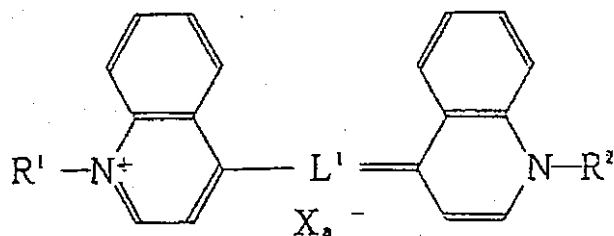
【0021】

【化2】



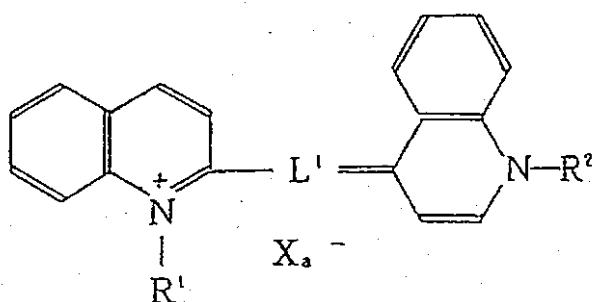
(1a)

30



(1b)

40



(1c)

50

【0022】

〔式(1a)、(1b)、及び(1c)中、 R^1 及び R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 L^1 は(1)色素分子中で共鳴して、オキシニウムカチオンを生じるエーテル結合、又はスルホニウムカチオンを生じるチオエーテル結合を有する置換基を少なくとも有するトリ、ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基を示すか、又は(2)該ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基上に少なくとも2つの置換基を有し、該2つの置換基が、色素分子中で共鳴して、オキシニウムカチオンを生じるエーテル結合、又はスルホニウムカチオンを生じるチオエーテル結合で結合されて環状構造を形成する。該ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5~7のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオン環を形成していてもよく、キノリン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。 X_a^- は対アニオンを示す。〕

10

【0023】

ここで、式(1a)、(1b)、及び(1c)中の R^1 及び R^2 がアルキル基であるときの炭素数は、通常1~15、好ましくは1~10、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は、通常2~15、好ましくは2~10であり、フェニル基も含めたそれらの置換基としては、炭素数が通常1~15、好ましくは1~10のアルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、 L^1 における前記エーテル結合又はチオエーテル結合を有する置換基以外の置換基としては、同上炭素数のアルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、キノリン環における置換基としては、同上炭素数のアルキル基、同上炭素数のアルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

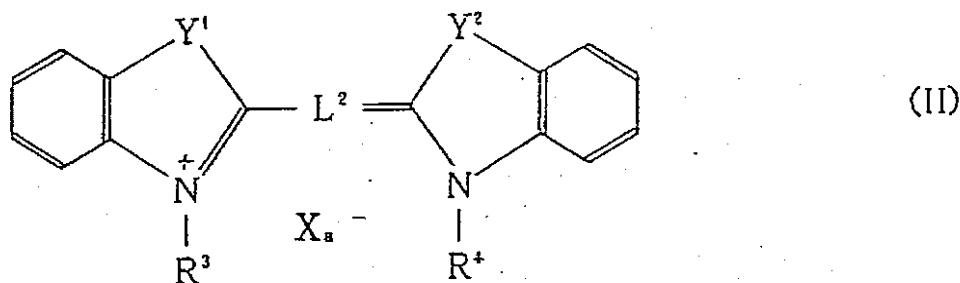
20

【0024】

又、インドール系、及びベンゾチアゾール系色素としては、特に、下記一般式(II)で表されるものが好ましい。

【0025】

【化3】



30

【0026】

〔式(II)中、 Y^1 及び Y^2 は各々独立して、ジアルキルメチレン基又は硫黄原子を示し、 R^3 及び R^4 は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 L^2 は(1)置換基として、色素分子中で共鳴して、オキシニウムカチオンを生じるエーテル結合、又はスルホニウムカチオンを生じるチオエーテル結合を有する置換基を少なくとも有するトリ、ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基を示すか、又は(2)該ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基上に少なくとも2つの置換基を有し、該2つの置換基が、色素分子中で共鳴して、オキシニウムカチオンを生じるエーテル結合、又はスルホニウムカチオンを生じるチオエーテル結合で結合されて環状構造を形成する。該ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基上の2つの置

40

50

換基が互いに連結して炭素数 5 ~ 7 のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオン環を形成していてもよく、縮合ベンゼン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する 2 つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。X_a⁻ は対アニオンを示す。]

【0027】

ここで、式(II)中の R³ 及び R⁴ がアルキル基であるときの炭素数は、通常 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 10、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は、通常 2 ~ 15、好ましくは 2 ~ 10 であり、フェニル基も含めたそれらの置換基としては、炭素数が通常 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 10 のアルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、L² における前記エーテル結合又はチオエーテル結合で置換された置換基以外の置換基としては、同上炭素数のアルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、縮合ベンゼン環における置換基としては、同上炭素数のアルキル基、同上炭素数のアルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

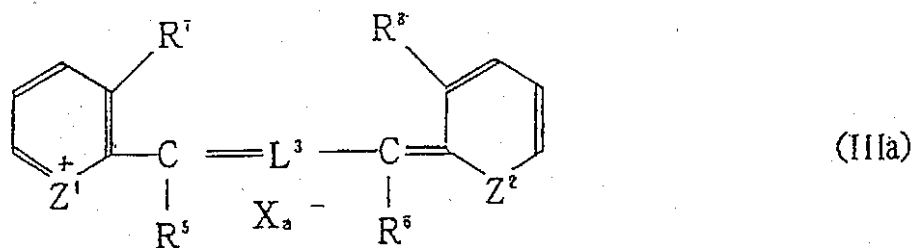
10

【0028】

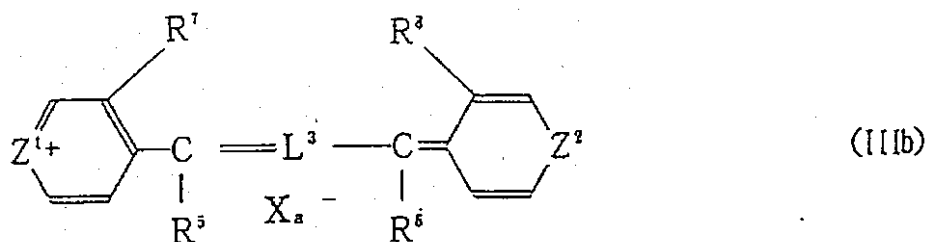
又、ピリリウム系、及びチアピリリウム系色素としては、特に、下記一般式(IIIa)、(IIIb)、又は(IIIc)で表されるものが好ましい。

【0029】

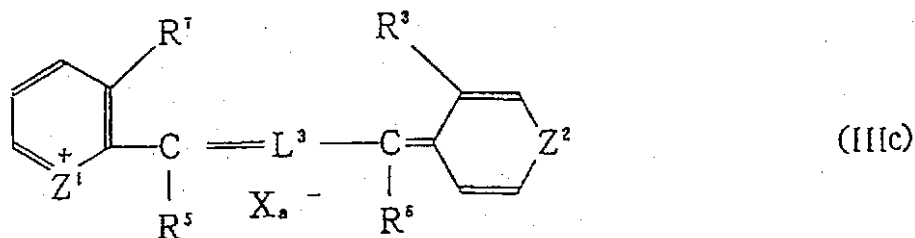
【化4】



20



30



40

【0030】

〔式(IIIa)、(IIIb)、及び(IIIc)中、Z¹ 及び Z² は各々独立して、酸素原子又は硫黄原子を示し、R⁵、R⁶、R⁷、及び R⁸ は各々独立して、水素原子又はアルキル基、又は R⁵ と R⁷、及び R⁶ と R⁸ が互いに連結して炭素数 5 又は 6 のシクロアルケン環を形成していてもよく、L³ は (1) 置換基として、色素分子中で共鳴して、オキソニウムカチオンを生じるエーテル結合、又はスルホニウムカチオンを生じるチオエーテル結合を有

50

する置換基を少なくとも有するモノ、トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示すか、又は(2)該ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基上に少なくとも2つの置換基を有し、該2つの置換基が、色素分子中で共鳴して、オキソニウムカチオンを生じるエーテル結合、又はスルホニウムカチオンを生じるチオエーテル結合で結合されて環状構造を形成する。該トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5~7のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオン環を形成していてもよく、ピリリウム環及びチアピリリウム環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。X_a⁻は対アニオンを示す。]

【0031】

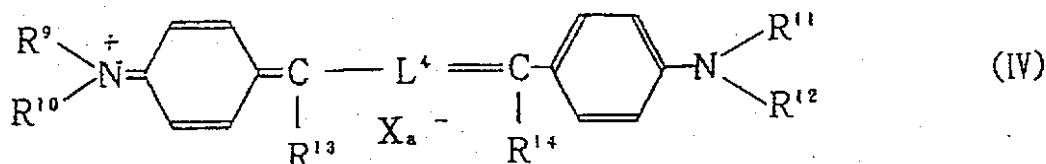
ここで、式(IIIa)、(IIIb)、及び(IIIc)中のR⁵、R⁶、R⁷、及びR⁸がアルキル基であるときの炭素数は、通常1~15、好ましくは1~10であり、L³における前記エーテル結合又はチオエーテル結合で置換された置換基以外の置換基としては、同上炭素数のアルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、ピリリウム環及びチアピリリウム環における置換基としては、フェニル基等のアリール基等が挙げられる。

【0032】

又、ポリメチン系色素としては、特に、下記一般式(IV)で表されるものが好ましい。

【0033】

【化5】



【0034】

[式(IV)中、R⁹、R¹⁰、R¹¹、及びR¹²は各々独立して、アルキル基を示し、R¹³及びR¹⁴は各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基、フリル基、又はチエニル基を示し、L⁴は(1)置換基として、色素分子中で共鳴して、オキソニウムカチオンを生じるエーテル結合、又はスルホニウムカチオンを生じるチオエーテル結合で置換された置換基を少なくとも有するモノ、トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示すか、又は(2)該ペンタ、ヘプタ、ノナ、又はウンデカメチン基上に少なくとも2つの置換基を有し、該2つの置換基が、色素分子中で共鳴して、オキソニウムカチオンを生じるエーテル結合、又はスルホニウムカチオンを生じるチオエーテル結合で結合されて環状構造を形成する。該トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5~7のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオン環を形成していてもよく、キノン環及びベンゼン環は置換基を有していてもよい。X_a⁻は対アニオンを示す。]

【0035】

ここで、式(IV)中のR⁹、R¹⁰、R¹¹、及びR¹²のアルキル基の炭素数は、通常1~15、好ましくは1~10、R¹³及びR¹⁴がアリール基であるときの炭素数は、通常6~20、好ましくは6~15であり、R¹³及びR¹⁴として具体的には、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基等が挙げられ、それらの置換基としては、同上炭素数のアルキル基、同上炭素数のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、L⁴における前記エーテル結合又はチオエーテル結合で置換された置換基以外の置換基としては、同上炭素数のアルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、キノン環及びベン

10

20

30

40

50

ゼン環における置換基としては、同上炭素数のアルキル基、同上炭素数のアルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0036】

尚、前記一般式(Ia ~ c)、(II)、(IIIa ~ c)、及び(IV)における対アニオン X_a^- としては、具体的には、例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、及び、 BF_4^- 、 BCl_4^- 等の無機硼素酸等の無機酸アニオン、並びに、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、酢酸、及び、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フルオロフェニル、ジフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、チエニル、ピロリル等の有機基を有する有機硼素酸等の有機酸アニオンを挙げることができる。

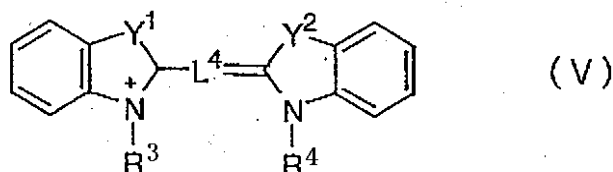
10

【0037】

また、本発明に用いられる増感色素は、分子内塩を形成しているものでもよい。分子内塩を形成している増感色素としては、例えば、下記式(V)で表される化合物が挙げられる。

【0038】

【化6】



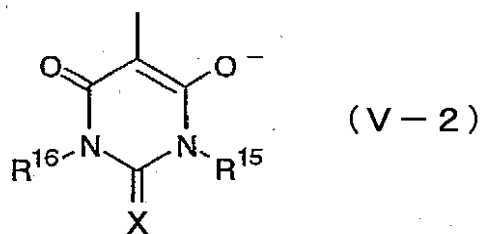
20

【0039】

(式(V)中、 Y^1 、 Y^2 、 R^3 、 R^4 は、前記式(II)におけるものと同義である。また、 L^4 は、トリ-、ペンタ-、ヘプタ-、ノナ-、又はウンデカメチンから選ばれるポリメチン基を示し、該ポリメチン基上に下記式(V-2)で表されるバルビツル酸残基又はチオバルビツル酸残基を有する。)

【0040】

【化7】



30

【0041】

(式(V-2)中、 X は、酸素原子または硫黄原子を示す。また、 R^{15} 及び R^{16} は各々独立して水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いアルケニル基、置換基を有していても良いアルコキシ基、又は置換基を有していても良いフェニル基を示す。)

40

【0042】

以上の前記一般式(Ia ~ c)で表されるキノリン系、前記一般式(II)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系、前記一般式(IIIa ~ c)で表されるピリリウム系又はチアピリリウム系等のシアニン系色素、及び前記一般式(IV)で表されるポリメチン系色素の中で、本発明においては、前記一般式(II)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系色素が特に好ましい。

50

【 0 0 4 3 】

又、前記各式における L^1 、 L^2 、 L^3 、及び L^4 を含めたポリメチン鎖として、波長域 700 ~ 850 nm に対してはヘプタメチン鎖であるものが、波長域 850 ~ 950 nm に対してはノナメチン鎖であるものが、波長域 950 ~ 1300 nm に対してはウンデカメチン鎖であるものが、それぞれ好ましい。

本発明の光重合性組成物を構成する (C) 成分の光重合開始剤は、(B) 成分の前記色素との共存下で光照射されたときに、活性ラジカルを発生するラジカル発生剤であって、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体、特開昭 62 - 143044 号、特開昭 62 - 150242 号、特開平 9 - 188685 号、特開平 9 - 188686 号、特開平 9 - 188710 号、特許第 2764769 号等の各公報、及び、Kunz, Martin "Rad Tech'98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago" 等に記載される有機硼素酸塩、特開昭 59 - 152396 号、特開昭 61 - 151197 号各公報等に記載されるチタノセン化合物、特公平 6 - 29285 号公報等に記載されるヘキサアリールビイミダゾール化合物、及び、ジアリールヨードニウム塩、有機過酸化物等が挙げられ、本発明においては、ハロゲン化炭化水素誘導体、及び有機硼素酸塩が好ましい。

【 0 0 4 4 】

ここで、ハロゲン化炭化水素誘導体としては、好適には、少なくとも一つのモノ、ジ、又はトリハロゲン置換メチル基が s - トリアジン環に結合した s - トリアジン誘導体、具体的には、例えば、2, 4, 6 - トリス(モノクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(ジクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - n - プロピル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (, , - トリクロロエチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - フェニル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3, 4 - エポキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - クロロフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [1 - (p - メトキシフェニル) - 2, 4 - ブタジエニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - スチリル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - i - プロピルオキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - フェニルチオ - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - ベンジルチオ - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(ジブロモメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリブロモメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリブロモメチル) - s - トリアジン等が挙げられ、中でも、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - フェニル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3, 4 - エポキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [1 - (p - メトキシフェニル) - 2, 4 - ブタジエニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - i - プロピルオキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン等のビス(トリハロメチル) - s - トリアジン化合物が経時安定性に優れ好ましい。

【 0 0 4 5 】

又、その他のハロゲン化炭化水素誘導体としては、例えば、特開昭 53 - 133428 号公報、特開昭 62 - 58241 号公報、独国特許第 3337024 号明細書、M.P.Hutt, E.F.F. Islager, L.M. Werbel "Journal of Heterocyclic Chemistry" Vol.7, No.3(1970)等に記

10

20

30

40

50

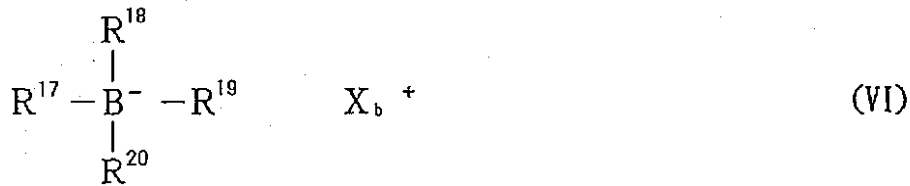
載されるものが挙げられる。

【0046】

又、有機硼素酸塩としては、特に、下記一般式(VI)で表されるものが好ましい。

【0047】

【化8】



10

【0048】

〔式(VI)中、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は複素環基を示し、これらは互いに連結して環状構造を形成していてもよく、これらのうち少なくとも一つは置換基を有していてもよいアルキル基である。 X_b^+ は対カチオンである。〕

【0049】

ここで、式(VI)中の R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} がアルキル基であるときの炭素数は通常1~15、好ましくは1~5、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は通常2~15、好ましくは2~5、アリール基であるときの炭素数は通常6~20、好ましくは6~15、複素環基であるときの炭素数は通常4~20、好ましくは4~15であり、それらにおける置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、トリフルオロメチル基、トリメチルシリル基等が挙げられる。

20

【0050】

これらの式(VI)で表される有機硼素塩の有機硼素アニオンとしては、具体的には、例えば、*n*-ブチル-メチル-ジフェニル硼素アニオン、*n*-ブチル-トリフェニル硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2,4,6-トリメチルフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(*p*-メトキシフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(*p*-フルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(*m*-フルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2,6-ジフルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(*p*-クロロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(トリフルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2,6-ジフルオロ-3-ピロリルフェニル)-硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(3-フルオロ-4-メチルフェニル)-硼素アニオン等が挙げられる。

30

【0051】

又、対カチオン X_b^+ としては、例えば、アルカリ金属カチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン等のオニウム化合物、及び、ピリリウムカチオン、チアピリリウムカチオン、インドリウムカチオン等を挙げることができるが、テトラアルキルアンモニウム等の有機アンモニウムカチオンが好ましい。

40

【0052】

上記の(C)成分の中では、ビス(トリハロメチル)-*s*-トリアジン化合物、又は有機硼素酸塩を使用する場合、特に高感度で好ましい。

本発明において、前記(B)成分の色素と前記(C)成分の光重合開始剤としての有機硼素酸塩を光重合性組成物中に存在させるには、前記色素の色素カチオンと適宜選択した対アニオンとの塩と、前記有機硼素酸塩の有機硼素アニオンと適宜選択した対カチオンとの

50

塩とを配合する通常の方法の他、前記色素の色素カチオンと前記有機硼素酸塩の有機硼素アニオンとで形成された塩を配合する方法も採ることができ、本発明においては、この後者方法が好適である。

【0053】

次に、本発明の特徴である(D)650~1300nmの光を吸収するバンディング抑制剤(以下、単にバンディング抑制剤と称する)は、上記範囲に吸収域を有する化合物である。

本発明におけるバンディング抑制剤の機能は以下のように推定している。

赤外光にて画像形成可能な光重合性組成物において、増感色素の量は、通常、該光重合性組成物が最高感度を示す様に設定される。ここで、光重合性組成物における最高感度を示す増感色素の量は、(A)エチレン性単量体、(C)ラジカル発生剤、その他の光重合性組成物に含まれる成分の量比を一定にし、増感色素の量比のみ変更して感度を測定することによって求めることができる。

10

【0054】

増感色素は、通常光重合性組成物(光重合性平版印刷版であれば、光重合性組成物層)にほぼ均等に分布しており、該光重合性組成物が最高感度を示す増感色素の量であると、照射された光が、ほぼ全て増感色素によって吸収され最大の増感作用を表しているものと考えられる。

増感色素の量が少な過ぎると、照射した光が、光重合性組成物層の最深部に到達するまでに増感色素で吸収されきれず、効率が低下する。また、一方増感色素が多すぎると、光重合性組成物層の表面部に存在する増感色素によって全ての照射光が吸収されてしまい、光が光重合性組成物層の深部まで到達せず、そのため深部での光重合が起こらず、かえって感度が低下する。

20

【0055】

そこで、増感色素の量は、通常、該光重合性組成物が最高感度を示す様に設定される。しかしながら、光重合性組成物の場合、感度が非常に高いため、レーザーから出る漏れ光によっても感光するという問題を生じる場合がある。レーザーの漏れ光の原因は定かではないが、レーザー光照射装置の端部から通常的光強度の10分の1程度の光が、本来レーザー光を照射しないという信号を受けているにも係わらず、印刷版面に向かって照射される現象である。

30

【0056】

漏れ光は、通常露光強度よりもかなり弱いため、光重合性組成物中の光吸収剤で吸収することにより、漏れ光による重合を防ぐことができる。

ここで、650~1300nmの光を吸収する物質をバンディング抑制剤と称するが、これは通常レーザー光も吸収するため、光重合性組成物の感度はその分低下することとなる。従って、バンディング抑制剤をあまり量が多すぎると感度が低下しすぎて画像形成が困難となるため、その添加量は、増感色素との合計として、通常、最高感度の110%~1000%であり、好ましくは110%~500%であり、更に好ましくは110%~250%である。

この様に配合することにより、通常レーザー露光による感度の低下を最小限に押さえると共に、漏れ光による光重合を防ぐことができる。

40

【0057】

このようなバンディング抑制剤は、650nm~1300nmの範囲の光を吸収することができる化合物、即ち、650nm~1300nmの範囲の一部または全部に吸収域を有する化合物で有ればいずれも使用できるが、吸収効率の観点から、650~1300nmに極大吸収を有する化合物を含むことが好ましい。また、実際的な観点からは、露光波長の光を吸収する化合物が良く、現状の画像形成材料用のレーザー露光装置が、830nm及び1016nmであるので、これらのいずれかの波長を吸収するものが好ましい。これらの両方に吸収域を有する化合物で有れば、いずれの露光波長用の画像形成材料にも使用できる。

50

【0058】

次に、バンディング抑制剤の具体的添加方法について説明する。

本発明の光重合性組成物のうち、650nm～1300nmに吸収域がある化合物は、増感色素またはバンディング抑制剤のいずれかに分類することができるが、上述の通り、バンディング抑制剤の添加量は、好ましくは増感色素との合計として、通常、増感色素が最高感度を示す量の110%～1000%である。従って、増感色素Aという化合物が最高感度を示した時の量を W_{max} とした場合に、本発明の光重合性組成物に配合する増感色素Aの実際の配合量 a 、バンディング抑制剤Bの配合量 b 、及び W_{max} との関係は、好ましくは、 $1.1W_{max} < a + b < 10W_{max}$ の範囲であり、更に好ましくは $1.1W_{max} < a + b < 5W_{max}$ の範囲であり、特に好ましくは $1.1W_{max} < a + b < 2.5W_{max}$ の範囲である。また、増感色素が少なすぎるとは、感度が低下しすぎるので、増感色素Aの実際の配合量 a は、 $0.9W_{max} < a < 1.1W_{max}$ の範囲であるのが好ましい。

10

【0059】

ここで、本発明に用いられる増感色素もまた、650nm～1300nmの範囲の光を吸収することができるので、増感色素自体をバンディング抑制剤として用いても良い。この場合は、増感色素の配合量 a は、通常、 $1.1W_{max} < a < 10W_{max}$ の範囲であり、好ましくは、 $1.1W_{max} < a < 5W_{max}$ の範囲である。

本発明に用いられるバンディング抑制剤としては、具体的には上記の増感色素の他、チタンブラック等の赤外吸収性の無機顔料、無置換のフタロシアニン等の赤外吸収性の有機顔料、カーボンブラック等が挙げられる。また、バンディング抑制剤は、単独でしようしても複数の化合物を混合して使用してもよい。

20

【0060】

次に、本発明に用いられる光重合性組成物には、必要に応じて(D)高分子結合材を含むことができる。

高分子結合材は、公知の樹脂であればいずれも使用可能であるが、好ましいものとしては具体例には、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、マレイミド等の単独もしくは共重合体、その他、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリエチレンテレフタレート、アセチルセルロース、またはポリビニルブチラール等が挙げられる

30

【0061】

これらの内、アルカリ性現像液に対する溶解性の点で分子内にカルボキシル基を有する高分子結合材が好ましく、中でも(メタ)アクリル酸エステルの少なくとも一種と(メタ)アクリル酸を共重合成分として含有する共重合体が好ましい。(メタ)アクリル酸エステルのエステルを構成する基としては、特に限定されないが、C1～C16程度の脂肪族又は芳香族炭化水素基が一般的である。分子内にカルボキシル基を有する高分子結合材の好ましい酸価の値は10～250であり、好ましい重量平均分子量(以下Mwと略す)は5千から100万である。これらの高分子結合材は、側鎖に不飽和結合を有する事が望ましい。

40

不飽和結合の中でも、アクリロイル基又はメタアクリロイル基が好ましく、これらの不飽和結合を高分子結合材の側鎖に導入する方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

【0062】

(不飽和結合を有する高分子結合材の合成法)

分子内にカルボキシル基を有する高分子結合材の不活性有機溶剤溶液(例えばアルコール系、エステル系、芳香族炭化水素系、脂肪族炭化水素系等が挙げられる。)とエポキシ基含有不飽和化合物とを約80～120、約1～50時間の反応条件で反応させることにより合成する方法。エポキシ基含有不飽和化合物と反応させるカルボキシル基の割合は本発明の効果を達成しうる範囲であれば特に限定されないが、全カルボキシル基に対して5

50

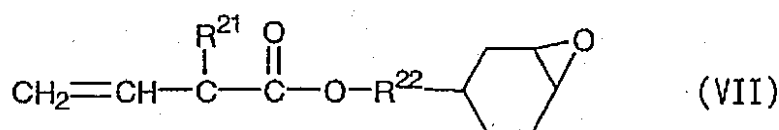
～ 90 mol % を反応させるのが好ましく、より好ましくは 20 ～ 80 モル %、更に好ましくは 30 ～ 70 モル % である。上記範囲であると現像性が良好であると共に接着性が良好である。

【 0 0 6 3 】

側鎖に不飽和基を有するエチレン性高分子結合材の製造に用いるエポキシ基含有不飽和化合物は、一分子中に少なくとも一つの付加重合可能な不飽和結合と、エポキシ基とを有する化合物である。エポキシ基含有不飽和化合物としては、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、 α -エチルグリシジルアクリレート、クロトニルグリシジルエーテル、グリシジルクロトネート、グリシジルイソクロトネート、イタコン酸モノアルキルエステルモノグリシジルエステル、フマル酸モノアルキルエステルモノグリシジルエステル、マレイン酸モノアルキルエステルモノグリシジルエステル等の脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物および下記一般式(VII)で示される脂環式エポキシ基含有不飽和化合物が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

【 化 9 】



【 0 0 6 5 】

(式(VII)中、 R^{21} は、水素原子またはメチル基を示す。また、 R^{22} は、炭素数1～6の脂肪族飽和炭化水素を示す。)

【 0 0 6 6 】

以上、本発明に用いられる光重合性組成物の主要構成成分について詳述してきたが、それ等の好適な使用比率は(A)エチレン性単量体100重量部に対して(B)増感色素が、好ましくは0.01～20重量部、特に好ましいのは0.05～10重量部、(C)ラジカル活性剤が好ましくは0.1～80重量部、特に好ましいのは0.5～60重量部、また(D)高分子結合材が、好ましくは10～400重量部、特に好ましくは20～200重量部の範囲である。

【 0 0 6 7 】

本発明に用いられる光重合性組成物は前記の成分の他に、その目的に応じて更に他の物質を含有することができる。例えば、ヒドロキノン、*p*-メトキシフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール等の熱重合防止剤；有機又は無機の染顔料からなる着色剤；ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤、三級アミンやチオールのような感度特性改善剤、その他色素前駆体等の添加剤も加えることができる。

【 0 0 6 8 】

また、本発明に用いられる光重合性組成物は、塗布性改良剤として界面活性剤を含有することが出来る。その中でも特に好ましいのはフッ素系界面活性剤である。以上述べた添加剤の好ましい添加量は、エチレン性単量体100重量部に対して熱重合防止剤2重量部以下、着色剤20重量部以下、可塑剤40重量部以下、色素前駆体30重量部以下、界面活性剤10重量部以下の範囲である。

【 0 0 6 9 】

以上述べた光重合性組成物は、適当な溶媒で希釈して、支持体上に塗布・乾燥し感光層を形成することにより、画像形成材料となる。

画像形成材料が、感光性平版印刷版の場合、支持体として表面を粗面化した後、陽極酸化処理したアルミニウム支持体が好適に使用し得る。粗面化の方法としては、一般に公知の

10

20

30

40

50

ブラシ研磨法、ボール研磨法、電解エッチング法、化学エッチング法、液体ホーニング法、サンドブラスト法等の方法及びこれらの組み合わせが挙げられ、好ましくはブラシ研磨法、ボール研磨法、電解エッチング法、化学エッチング法、液体ホーニング法が挙げられる。更に粗面化処理が施されたアルミニウム板は、必要に応じて酸またはアルカリ水溶液にてデスマット処理される。

【0070】

こうして得られたアルミニウム板は、通常、陽極酸化処理されるが、特に好ましくは、硫酸を含む電解液で処理する方法が挙げられる。硫酸を含む電解液で陽極酸化する方法は、従来公知の方法、例えば特開昭58-213894号公報に記載の方法等に準じて行われる。具体的には、例えば硫酸濃度5~50重量%、好ましくは15~30%の硫酸が用いられ、温度は5~50程度、好ましくは15~35であり、電流密度1~60A/dm²で5秒~60秒間程度で行なわれる。また、更に必要に応じて珪酸ソーダ等の珪酸アルカリや熱水による処理、その他カチオン性4級アンモニウム基を有する樹脂やポリビニルホスホン酸等の水性高分子化合物を含有する水溶液への浸漬等による表面処理を行うことができる。

10

【0071】

光重合性組成物の塗布方法としては、ディップコート、コーティングロッド、スピナーコート、スプレーコート、ロールコート等の周知の方法により塗布することが可能である。更に、前述の感光層の上には、酸素による重合禁止作用を防止するために酸素遮断層を設けることができる。その具体例としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、セルロース等の水溶性高分子が挙げられる。この内、特に酸素ガスバリア性の高いポリビニルアルコールを含むものが好ましい。

20

【0072】

本発明の画像形成材料に適用し得る露光光源としては、特に限定されないが例えば、カーボンアーク、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タンゲステンランプ、ハロゲンランプ、ヘリウムカドミウムレーザー、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、ヘリウムネオンレーザーらが特に好適に使用し得る。

【0073】

本発明の光重合性組成物は、かかる光源にて画像露光を行った後、界面活性剤とアルカリを含有する水溶液を用いて現像すれば支持体上に画像を形成することができる。この水溶液には、更に有機溶剤、緩衝剤、染料または顔料を含有することができる。適当なアルカリ剤としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム等の無機アルカリ剤、及びトリメチルアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン類などの有機アミン化合物などが挙げられ、これらは単独もしくは組み合わせて使用できる。界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルピタンアルキルエステル類、モノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン系界面活性剤；アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキル硫酸塩類、アルキルスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類等のアニオン界面活性剤；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。また、有機溶剤としては例えば、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を必要により含有させることが可能である。

30

40

【0074】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

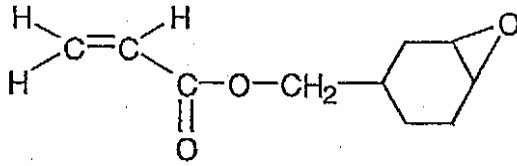
< 結合剤の合成 >

50

メチルメタクリレート/メタアクリル酸 = 80 / 20 mol% (仕込み比) の共重合体、
Mw = 5万 (以下「結合材 - 1」と略す。) を 38.9 重量部、下記脂環式エポキシ含有
不飽和化合物 7.28 重量部、

【0075】

【化10】



10

【0076】

p-メトキシフェノール 0.044 重量部、テトラブチルアンモニウムクロライド 0.17 重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 87.4 重量部を反応容器中に加え、110℃、24時間空气中で攪拌反応させてエチレン性高分子結合材 (酸価 53、結合材 - 1 のメタアクリル酸成分全体の 5 割に不飽和基が反応。以下「結合材 - 2」と略す。) 溶液を得た。

【0077】

<アルミニウム支持体の製造>

アルミニウム板を 3% 水酸化ナトリウムにて脱脂し、これを 11.5 g/l 塩酸浴中で 25℃、80 A/dm² の電流密度で 11 秒電解エッチングし、水洗後 30% 硫酸浴中で 30℃、11.5 A/dm² の条件で 15 秒間陽極酸化し、水洗、乾燥して平版印刷版用アルミニウム板 (以下「支持体 - 1」と略す。) を得た。

20

【0078】

上記支持体 - 1 上に、下記の光重合性組成物塗布液 - 1 をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとメトキシプロパノール (重量比で 1 : 9) に固形分が 8.5 wt% になるように溶解し、パーコーターを用いて乾燥膜厚 2 g/m² となるように塗布乾燥した。更にこの上に、下記の保護層水溶液 - 1 をパーコーターを用いて乾燥膜厚 3 g/m² となるように第 1 表のように塗布乾燥し感光性平版印刷板を作製した。

30

【0079】

【表1】

光重合性組成物塗布液 - 1

光重合開始剤 - 1

5 重量部

増感剤 - 1

第 1 表記載の重量部

バンディング抑制剤 - 1

第 1 表記載の重量部

バンディング抑制剤 - 2

第 1 表記載の重量部

エチレン性単量体 - 1

2.2 重量部

エチレン性単量体 - 2

2.2 重量部

エチレン性単量体 - 3

1.1 重量部

高分子結合材 - 2

4.5 重量部

エチルバイオレット

7.5 重量部

エマルゲン 104P (花王社製)

2 重量部

S-381 (フッ素系界面活性剤)

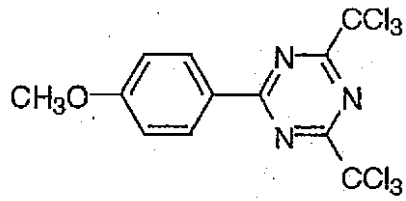
0.3 重量部

40

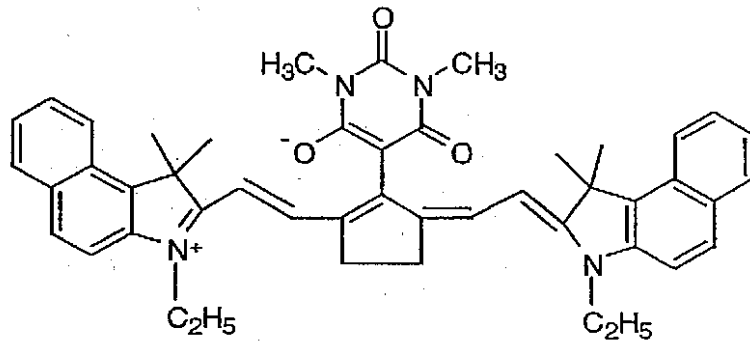
【0080】

【化11】

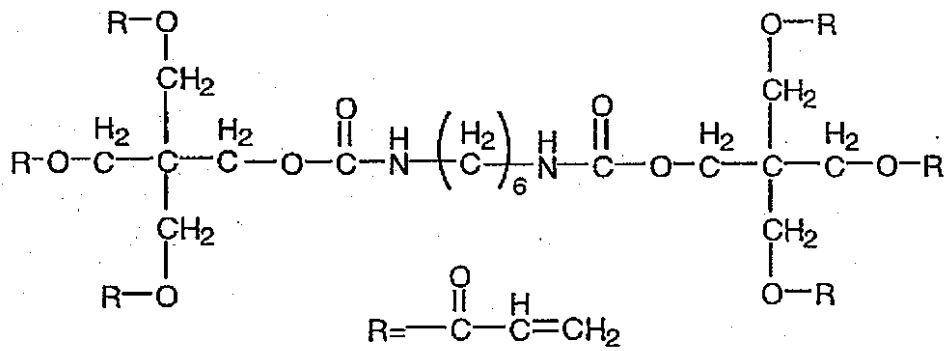
・ラジカル発生剤-1



・増感材-1



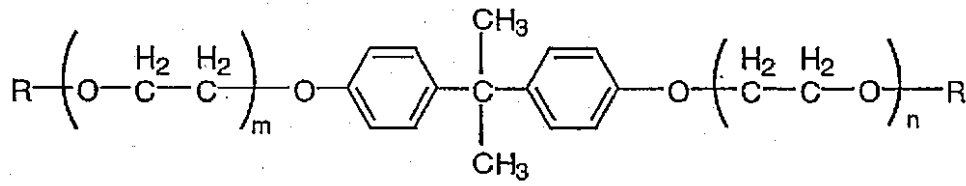
・エチレン性単量体-1



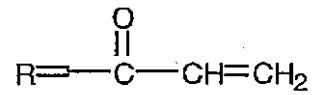
【 0 0 8 1 】

【 化 1 2 】

・エチレン性単量体-2

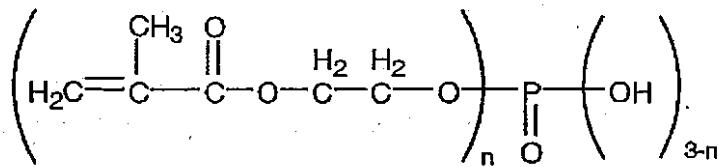


$$m + n = 4$$



10

・エチレン性単量体-3



$$n = 2$$

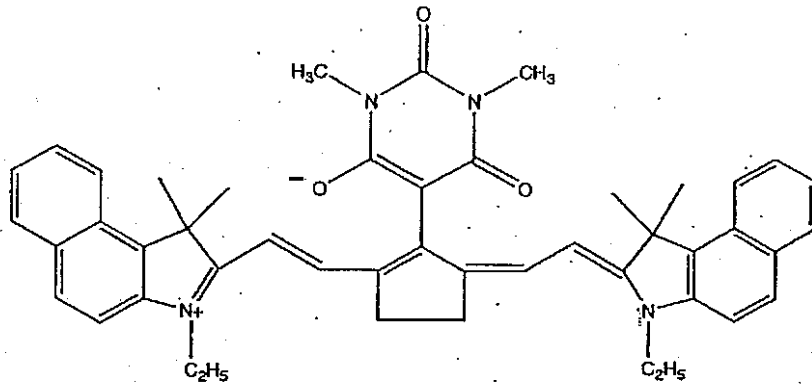
20

【0082】

【化13】

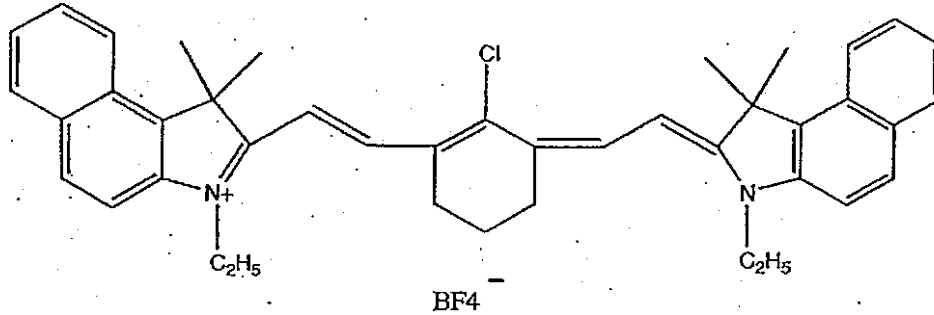
30

・バンディング抑制剤-1



10

・バンディング抑制剤-2



20

【0083】

保護層-1

ポリビニルアルコール（日本合成化学社製GL-03）5gおよび、ポリビニルピロリドン（BASF社製、Luviskol K-30）5gを水90gに溶解し、界面活性剤（ダイノール604エアプロダクツジャパン社）を固形分に対して0.2wt%になるように添加して作成した保護層水溶液。

得られた感光性平版印刷版について以下の評価を行った。

30

【0084】

<感度評価>

Creo社製Trendsetter（830nm IRレーザー照射装置）にて、表面にステップタブレット（コニカ社製。）を貼り付けた状態で60mj/cm²照射した。露光後、現像処理し、ステップにて完全に感光層が除去された段数を読みとり、感度評価とした。

尚、現像処理はAケイ酸カリウムを3重量%、ペレックスNBL（花王（株）社製）5重量%を含む水溶液中に、25で30秒浸漬後スポンジで1回擦ることにより行った。

【0085】

<バンディング評価>

Creo社製Trendsetter（830nm IRレーザー照射装置）にて露光量を50mj,60mj,70mj,80mj,90mj/cm²へと段階的に10mj/cm²刻みで振って50%画像を露光、現像した。バンディングがはっきりと見られる物をx、バンディングがやや見られる状態を、バンディングが全く見られない物をとした。

40

【0086】

【表2】

表 2

| | 実施例 1 | | | | | 実施例 2 | | | | | 実施例 3 | | | | |
|-------------|---------|------|------|------|------|---------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| 増感剤 1 | 1 重量部 | | | | | 1 重量部 | | | | | 1 重量部 | | | | |
| バンディング抑制剤-1 | 0.2 重量部 | | | | | 0.5 重量部 | | | | | - | | | | |
| バンディング抑制剤-2 | - | | | | | - | | | | | 1 重量部 | | | | |
| 感度評価 | 3.5 段 | | | | | 3 段 | | | | | 3.5 段 | | | | |
| バンディング | 50mj | 60mj | 70mj | 80mj | 90mj | 50mj | 60mj | 70mj | 80mj | 90mj | 50mj | 60mj | 70mj | 80mj | 90mj |
| | ○ | ○ | ○ | × | × | ○ | ○ | ○ | × | × | ○ | ○ | ○ | × | × |

10

実施例 1、実施例 2 および実施例 3 は、参考例である。

【 0 0 8 7 】

【 表 3 】

表 2 (続き)

| 増感剤 1 | 実施例 4 | | | | | 比較例 1 | | | | | 比較例 2 | | | | |
|-------------|--------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|--------|------|------|------|------|
| | 50mj | 60mj | 70mj | 80mj | 90mj | 50mj | 60mj | 70mj | 80mj | 90mj | 50mj | 60mj | 70mj | 80mj | 90mj |
| バンディング抑制剤-1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| バンディング抑制剤-2 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 感度評価 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| バンディング | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 2.75段 | | | | | 4段 | | | | | 3.5段 | | | | |
| | 1重量部 | | | | | 1重量部 | | | | | 0.8重量部 | | | | |
| | 2.6重量部 | | | | | - | | | | | - | | | | |
| | - | | | | | - | | | | | - | | | | |

10

20

30

【 0 0 8 8 】

40

【発明の効果】

本発明により、レーザー光によって露光される光重合性組成物において、レーザーの漏れ光によるバンディングを押さえ、しかも感度が高い光重合性組成物及び光重合性平版印刷版を提供することができる。

フロントページの続き

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 岡本 英明

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内

審査官 前田 佳与子

(56)参考文献 特開2000-131837(JP,A)

特開2000-003031(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00-7/42