

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4184813号
(P4184813)

(45) 発行日 平成20年11月19日(2008.11.19)

(24) 登録日 平成20年9月12日(2008.9.12)

(51) Int.Cl.		F I
GO3F 7/032 (2006.01)		GO3F 7/032
GO3F 7/023 (2006.01)		GO3F 7/023 511
CO8G 14/08 (2006.01)		CO8G 14/08
GO3F 7/00 (2006.01)		GO3F 7/00 503
GO3F 7/004 (2006.01)		GO3F 7/004 505

請求項の数 5 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2003-8326 (P2003-8326)
 (22) 出願日 平成15年1月16日(2003.1.16)
 (65) 公開番号 特開2003-315995 (P2003-315995A)
 (43) 公開日 平成15年11月6日(2003.11.6)
 審査請求日 平成17年11月2日(2005.11.2)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-42116 (P2002-42116)
 (32) 優先日 平成14年2月19日(2002.2.19)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 307023100
 コダックグラフィックコミュニケーションズ株式会社
 東京都千代田区神田駿河台二丁目9番地
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (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】 感光性組成物、感光性平版印刷版およびこれを用いた平版印刷版の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

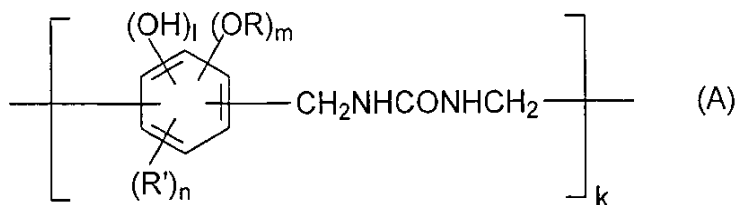
【請求項1】

主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂を含有することを特徴とする感光性組成物。

【請求項2】

前記主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂が、一般式(A)で表される構成単位を有することを特徴とする請求項1に記載の感光性組成物。

【化1】



式中、 $1 = 1、2、3、4$ 、 $m = 0、1、2、3$ 、 $n = 0、1、2、3$ であり、 $1 + m + n = 1、2、3、4$ であり、 k は繰り返し単位であることを示し、 R は、エーテル残基、またはエステル残基、またはウレタン残基、またはカーボネート残基を表し、 R' は炭

素数 20 以下の置換されていてもよい 1 価の有機基を表す。

【請求項 3】

更に、エチレン性不飽和化合物とラジカル重合開始剤を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の感光性組成物。

【請求項 4】

更に、光熱変換剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の感光性組成物。

【請求項 5】

支持体表面に、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の感光性組成物からなる感光層が設けられていることを特徴とする感光性平版印刷版。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性組成物、感光性平版印刷版およびこれを用いた平版印刷版の作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、オフセット印刷分野で使用される平版印刷版は、基板上に感光層を設けた感光性平版印刷版に、あらかじめ画像形成された銀塩マスクフィルムを密着させた後、活性光線による全面露光を行って感光性平版印刷版上に画像を転写し、その後湿式現像、後処理および乾燥の工程を経て作製される。

20

この時用いられる活性光線としては、例えば、水銀灯、メタルハイドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等が挙げられる。これら光源の出力波長に対応して感光性平版印刷版の感光層は 300 ~ 450 nm の光に対して感光するように設計されている。

【0003】

このような感光性平版印刷版としては、アルカリ水溶液からなる現像液（以下、アルカリ現像液と記す）で現像可能なポジ型感光性平版印刷版が挙げられる。このようなポジ型感光性平版印刷版の感光層に用いられるポジ型感光性組成物としては、ノボラック樹脂などのアルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド化合物を含有する感光性組成物が知られている。

30

また、水性アルカリ現像液で現像可能なネガ型感光性平版印刷版も知られている。このようなネガ型感光性平版印刷版の感光層に用いられるネガ型感光性組成物としては、アルカリ可溶性樹脂および感光性ジアゾニウム化合物を含有する感光性組成物や、アルカリ可溶性樹脂、エチレン性不飽和化合物およびラジカル重合開始剤を含有する感光性組成物が挙げられる。

【0004】

また、近年、コンピュータ画像処理技術の進歩に伴い、デジタル信号に対応した光照射により直接感光層に画像を書き込む方法が開発されている。本システムを平版印刷版に利用し、銀塩マスクフィルムへの出力を行わずに、直接、感光性平版印刷版に画像を形成するコンピュータ・トゥ・プレート（CTP）システムが注目されている。光照射の光源としては、Ar イオンレーザー、YAG レーザー、He-Ne レーザー、半導体レーザー等、300 nm ~ 1200 nm の紫外光、可視光、赤外光領域に最大強度を有するレーザーを用いることができる。近赤外または赤外領域に最大強度を有する高出力レーザーを用いる CTP システムは、短時間の露光で高解像度の画像が得られること、そのシステムに用いる感光性平版印刷版が明室での取り扱いが可能であること、などの利点を有している。特に、波長 760 nm ~ 1200 nm の赤外線を放射する固体レーザーおよび半導体レーザーは、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになってきている。

40

【0005】

このような赤外線を放射する固体レーザーまたは半導体レーザーを用いて画像を形成する

50

ことが可能なポジ型感光性組成物としては、アルカリ可溶性樹脂（ノボラック樹脂等）および光熱変換剤（染料、顔料等の赤外線吸収剤）を含有する感光性組成物が知られている。

また、このような赤外線を放射する固体レーザーまたは半導体レーザーを用いて画像を形成することが可能なネガ型感光性組成物としては、アルカリ可溶性樹脂（ノボラック樹脂等）、酸架橋剤（レゾール樹脂等）、熱により酸を発生する化合物（酸発生剤）、および光熱変換剤（染料、顔料等の赤外線吸収剤）からなるものが、特開平7-20629号公報に提案されている。

また、Arイオンレーザー、YAGレーザー、He-Neレーザー、半導体レーザー等の可視光から赤外光を発生するレーザーを用いて画像を形成することが可能なネガ型感光性組成物としては、エチレン性不飽和化合物、400～1200nmの範囲に吸収極大を有する増感色素および光重合開始剤からなるものが、特開2000-181059号公報、特開平2-244050号公報などに提案されている。

【0006】

これらアルカリ現像可能な感光性平版印刷版の感光層に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂の他に、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基、活性イミド基などの酸性基を有するビニル系重合体、ポリウレタン等の重付加系重合体、ポリエステル等の重縮合系重合体などが挙げられる。しかしながら、このようなアルカリ可溶性樹脂を含む感光層は、各種印刷薬品（洗い油、湿し水、ガム液、版面保護液、プレートクリーナー）中に含まれる溶剤に対する耐溶剤性が不十分であるという問題を有していた。特に、UVインキ印刷時に使用されるUVインキ洗い油に対する耐性が不十分であり、画像部が有機溶剤に浸蝕されるという問題を有していた。また、その結果、耐刷性が不十分となるという問題を有していた。

【0007】

耐溶剤性、耐刷性が改良された感光性組成物としては、特開平8-339080号公報に、側鎖にシアノ基と尿素結合を有する樹脂を含有する感光性組成物が提案されている。また、特開平8-339082号公報および特開2000-330265号公報には、側鎖に尿素結合を有する樹脂を含有する感光組成物が、良好な耐溶剤性、耐刷性を有すると記載されている。

しかしながら、上記感光性組成物からなる感光層は、いまだ耐溶剤性、耐刷性が不十分であり、特に、UVインキ印刷時に使用されるUVインキ洗い油に対する耐性のさらなる改良が求められていた。

【0008】

また、耐摩耗性が改良された感光性組成物として、特開平63-261350号公報に、側鎖にスルホニルウレイド基等を有するアルカリ可溶性ポリウレタン樹脂を含有する感光性組成物が提案され、特開昭63-287943号公報には、カルボキシル基を有するアルカリ可溶性ポリ（ウレタン-ウレア）樹脂を含有する感光性組成物が提案されている。また、耐刷性に優れた感光性平版印刷版としては、特開2000-199950号公報に、シアノ基含有樹脂から形成された感光層を有する感光性平版印刷版が提案されている。しかしながら、上述したいずれの感光組成物においても、耐溶剤性、耐摩耗性が不十分であり、これらの感光組成物を用いて製造される感光性平版印刷版も十分に満足のいくものではなかった。

【0009】

また、現像処理後の平版印刷版を加熱処理（以下、バーニング処理と記す）することによって、画像部を硬化させ、耐刷性を向上させる方法が、例えば、英国特許第1,151,199号明細書および英国特許第1,154,749号明細書に記載されている。バーニング処理は、通常、平版印刷版を180～320℃で1～60分間加熱することによって行われる。

しかしながら、感光層を形成する感光性組成物によっては、バーニング汚れが発生したり、画像部（細線）が欠落してしまうなどの問題が生じることがあった。

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】

特開平 7 - 2 0 6 2 9 号公報 (全頁)

【 特許文献 2 】

特開 2 0 0 0 - 1 8 1 0 5 9 号公報 (全頁)

【 特許文献 3 】

特開平 2 - 2 4 4 0 5 0 号公報 (全頁)

【 特許文献 4 】

特開平 8 - 3 3 9 0 8 0 号公報 (全頁)

【 特許文献 5 】

特開平 8 - 3 3 9 0 8 2 号公報 (全頁)

【 特許文献 6 】

特開 2 0 0 0 - 3 3 0 2 6 5 公報 (全頁)

【 特許文献 7 】

特開平 6 3 - 2 6 1 3 5 0 号公報 (全頁)

【 特許文献 8 】

特開昭 6 3 - 2 8 7 9 4 3 号公報 (全頁)

【 特許文献 9 】

特開 2 0 0 0 - 1 9 9 9 5 0 号公報 (全頁)

【 特許文献 1 0 】

英国特許第 1 , 1 5 1 , 1 9 9 号明細書 (全頁)

【 特許文献 1 1 】

英国特許第 1 , 1 5 4 , 7 4 9 号明細書 (全頁)

【 0 0 1 1 】

【 発明が解決しようとする課題 】

よって、本発明の目的は、耐溶剤性、耐摩耗性に優れた塗膜を得ることができる感光性組成物、および耐溶剤性、特に UV インキ印刷時に使用される UV インキ洗い油に対する耐性に優れ、かつ耐刷性、露光可視画像性に優れたバーニング処理可能な感光性平版印刷版を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂が、塗膜の耐溶剤性および耐摩耗性を改良する効果を有することを見だし、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の感光性組成物は、主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂を含有することを特徴とする。

また、上記主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂が、ジメチロールウレアと、フェノール類、ビスフェノール類、ヒドロキシナフタレン類、p-クレゾール/ホルムアルデヒドの低分子量縮合化合物からなる群より選ばれるいずれかのモノマーとの縮合重合により得られる樹脂であることが好ましい。

また、上記主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂において、フェノール性ヒドロキシル基が、エーテル基、エステル基、ウレタン基、カーボネート基からなる群のいずれかに置換されていることが好ましい。

また、上記主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂が、一般式 (A) で表される構成単位を有することが好ましい。

【 0 0 1 3 】

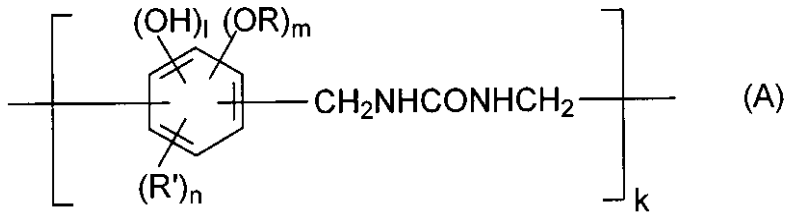
【 化 2 】

10

20

30

40



【0014】

式中、 $l = 1, 2, 3, 4$ 、 $m = 0, 1, 2, 3$ 、 $n = 0, 1, 2, 3$ であり、 $l + m + n = 1, 2, 3, 4$ である。kは繰り返し単位であることを示す。Rは、エーテル残基、またはエステル残基、またはウレタン残基、またはカーボネート残基を表す。R'は炭素数20以下の置換されていてもよい1価の有機基を表す。

10

【0015】

更に、上記感光性組成物は、*o*-キノンジアジド化合物を含有することが好ましい。
 更に、上記感光性組成物は、感光性ジアゾニウム化合物を含有することが好ましい。
 更に、上記感光性組成物は、エチレン性不飽和化合物とラジカル重合開始剤を含有することが好ましい。
 更に、上記感光性組成物は、光熱変換剤を含有することが好ましい。
 更に、上記感光性組成物は、酸発生剤、酸架橋剤、及び光熱変換剤を含有することが好ましい。

20

本発明の感光性平版印刷版は、支持体表面に、本発明の感光性組成物からなる感光層が設けられていることを特徴とする。

【0016】

本発明の平版印刷版の作製方法は、本発明の感光性平版印刷版の感光層上に、あらかじめ画像形成された銀塩マスクフィルムを密着させた状態で、感光層を活性光線によって露光する露光工程と、露光工程後の感光性平版印刷版を、アルカリ性水溶液を用いて現像する現像工程とを有することを特徴とする。

また、本発明の平版印刷版の作製方法は、本発明の感光性平版印刷版の感光層に、デジタル画像情報をもとにレーザー光を使用して潜像を形成する潜像形成工程と、潜像形成工程後の感光性平版印刷版を、アルカリ性水溶液を用いて現像する現像工程とを有することを特徴とする。

30

また、本発明の平版印刷版の作製方法は、現像工程後の平版印刷版を加熱処理するバーニング処理工程を有していてもよい。

【0017】

【発明の実施の形態】

(主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂)

本発明の感光性組成物は、主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂を含有する。主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂とは、主鎖に、フェノール性水酸基、若しくはそのエステル、エーテル等の誘導体を有するベンゼン核と、尿素結合(-NHCONH-)とを有する樹脂である。

40

また、このような樹脂の中でも、得られる平版印刷版がアルカリ現像液で現像可能となることから、アルカリ可溶性樹脂であることが好ましい。

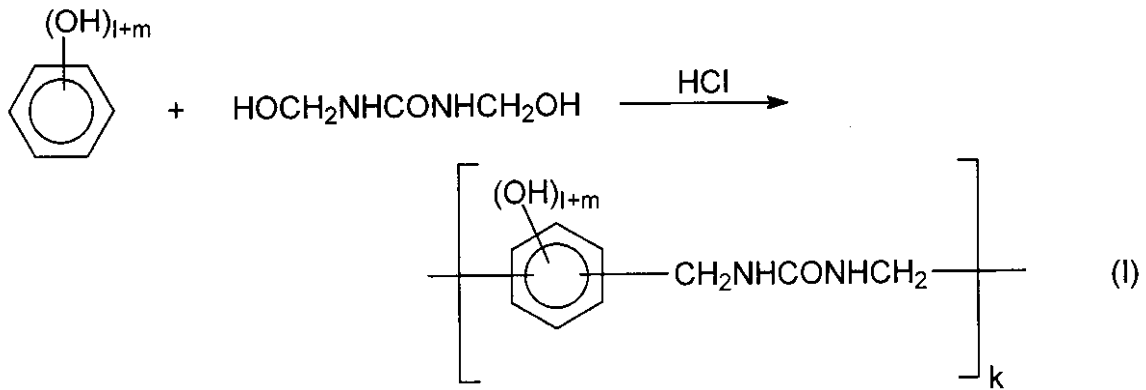
【0018】

本発明の感光性組成物に適用されるフェノール系樹脂を製造する方法としては、下記反応式(I)に示されるように、フェノール類モノマーとN,N'-ジメチロールウレア(DMU)とを縮合重合することにより得ることができる。

【0019】

【化3】

50



10

【0020】

式中、 $l + m = 1, 2, 3, 4$ であり、 k は繰り返しであることを示す。

【0021】

上記フェノール類モノマーとしては、置換基を有していてもよいモノヒドロキシベンゼン誘導体（置換基の数は最大3）、置換基を有していてもよいジヒドロキシベンゼン誘導体（置換基の数は最大2）、置換基を有していてもよいトリヒドロキシベンゼン誘導体（置換基の数は最大1）、テトラヒドロキシベンゼン等のフェノール類、ビスフェノール類、ナフタレン類、*p*-クレゾール/ホルムアルデヒドの低分子量化合物類等が挙げられる。

20

【0022】

上記モノヒドロキシベンゼン誘導体としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、4-エチルフェノール、4-プロピルフェノール、4-ブチルフェノール、4-クロロフェノール、4-アセチルフェノール、3-エチルフェノール、2-エチルフェノール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール等が挙げられる。

【0023】

上記ジヒドロキシベンゼン誘導体としては、カテコール、4-メチルカテコール、4-エチルカテコール、4-プロピルカテコール、4-*t*-ブチルカテコール、4-クロルカテコール、4-ブロムカテコール、4-アセチルカテコール、3-メトキシカテコール、3-クロルカテコール、3-フロロカテコール、3,5-ジ-*t*-ブチルカテコール、レゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、4-エチルレゾルシノール、4-プロピルレゾルシノール、4-ヘキシルレゾルシノール、4-*t*-ブチルレゾルシノール、4-*t*-オクチルレゾルシノール、4-クロルレゾルシノール、4-ブロムレゾルシノール、4-アセチルレゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、2-アセチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、5-メトキシレゾルシノール、5-アセチルレゾルシノール、2,5-ジメチルレゾルシノール、4-カルベトキシ-5-メチルレゾルシノール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、エチルハイドロキノン、*t*-ブチルハイドロキノン、フェニルハイドロキノン、アセチルハイドロキノン、クロロハイドロキノン、プロモハイドロキノン、2,6-ジメチルハイドロキノン、2,5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン、2,5-ジ-*t*-ペンチルハイドロキノン等が挙げられる。

30

40

【0024】

上記トリヒドロキシベンゼン誘導体としては、ピロガロール、5-メチルピロガロール、5-エチルピロガロール、5-プロピルピロガロール、フロログルシノール、2-アセチルフロログルシノール、没食子酸、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸ベンジル、1,2,4-トリヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

【0025】

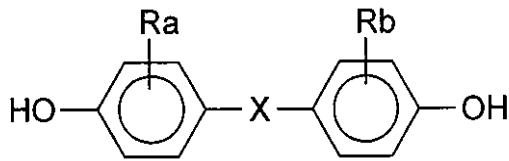
上記ビスフェノール類としては、下記の構造式で表されるものが好適に用いられ、具体的には、2,2'-ビフェノール、4,4'-ビフェノールなどのビフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールB、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4,4'-エチリデンビスフェノール、4

50

、4'-オキシビスフェノール、2,2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン等が挙げられる。

【0026】

【化4】



10

【0027】

式中、 $Ra + Rb = 6$ であり、 $X =$ 単結合、 S 、 O 、 SO 、 SO_2 、 CH_2 、 $C(CH_3)_2$ 、 CH_2CH_2 、 $(CH_2)_4$ を示す。

【0028】

上記ナフタレン類としては、1-ナフトール、2-ナフトール、1,2-ジヒドロキシナフタレン、1,3-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、1-アセチル-2-ジヒドロキシナフタレン、2-アセチル-1-ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。

20

【0029】

上記p-クレゾール/ホルムアルデヒドの低分子量化合物類としては、p-クレゾール/ホルムアルデヒド縮合物の2核体、3核体、4核体、5核体ないしこれらの混合物が挙げられる。

【0030】

また、上述したように合成されたフェノール系樹脂に変性反応を施して、フェノール系樹脂のヒドロキシル基が置換されたものも、本発明のフェノール系樹脂として好適に利用できる。特に、フェノール系樹脂のヒドロキシル基が、エーテル基(-O-R'')、エステル基(-OCO-R'')、ウレタン基(-OCO-NH-R'')、カーボネート基(-OCO₂-R'')からなる群のいずれかに置換されていることが、耐溶剤性を向上させる点で、好ましい。

30

【0031】

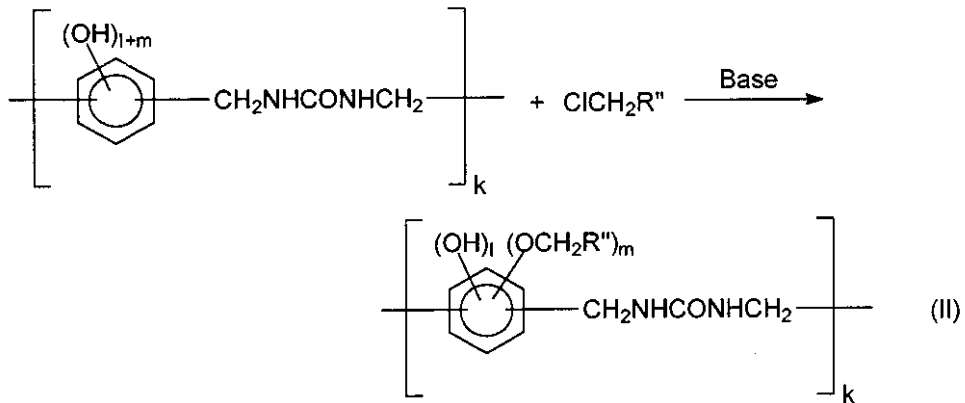
フェノール系樹脂の変性反応としては、各種有機ハロゲン化合物、有機シラン化合物または有機シリルクロリド類との置換反応や、各種イソシアナート化合物類やエポキシ化合物類などの反応性化合物との付加反応等が挙げられる。具体的には、下記反応式(II)で示すように、塩基性化合物の存在下で、有機ハロゲン化合物を反応させて得られるエーテル誘導体、下記反応式(III)で示すように、塩基性化合物の存在下で、有機シリルクロリド類を反応させて得られるシリルエーテル誘導体、下記反応式(IV)で示すように、塩基性化合物の存在下で、有機シランやシロキサン類を反応させて得られるシリルエーテル誘導体、下記反応式(V)~(VII)で示すように、塩基性化合物の存在下で、有機酸クロライド、有機スルホン酸クロライド、有機燐酸クロライド等の有機酸クロライド類を反応させて得られるエステル誘導体、下記反応式(VIII)で示すように、塩基性化合物の存在下で、各種クロル蟻酸エステル類を反応させて得られるカーボネート誘導体、下記反応式(IX)で示すように、各種イソシアナートとの付加反応により得られるウレタン誘導体、下記反応式(X)で示すように、各種エポキシ化合物との付加反応により得られるエーテル誘導体などがある。

40

50

【 0 0 3 2 】

【 化 5 】



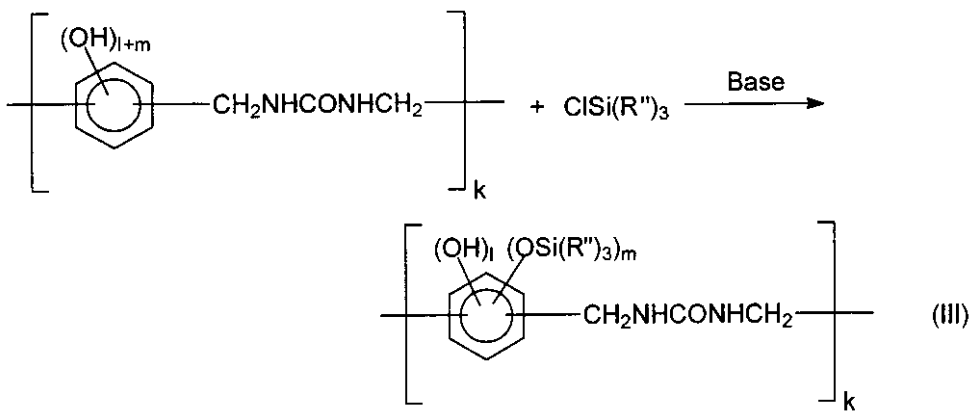
10

【 0 0 3 3 】

式中、 $1 + m = 1, 2, 3, 4$ であり、 k は繰り返し単位であることを示す。

【 0 0 3 4 】

【 化 6 】



20

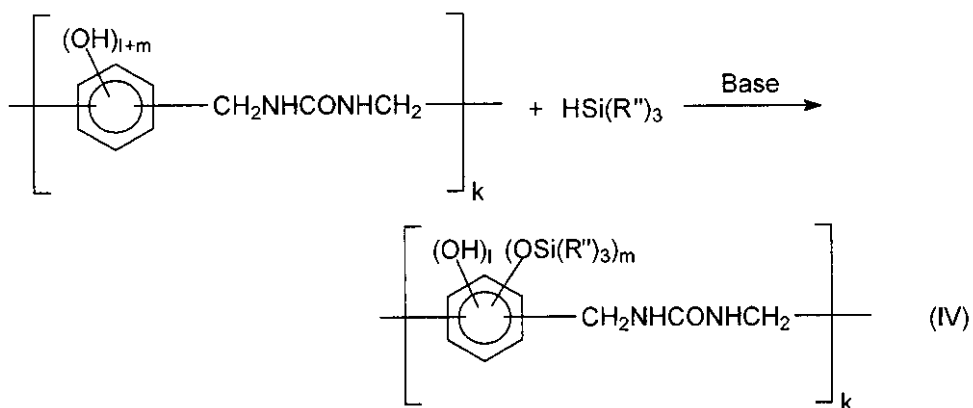
30

【 0 0 3 5 】

式中、 $1 + m = 1, 2, 3, 4$ であり、 k は繰り返し単位であることを示す。

【 0 0 3 6 】

【 化 7 】



40

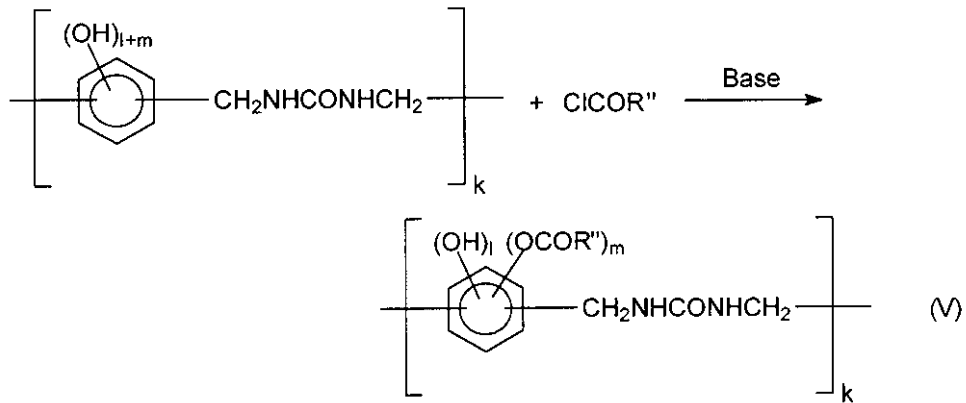
【 0 0 3 7 】

50

式中、 $1 + m = 1, 2, 3, 4$ であり、 k は繰り返し単位であることを示す。

【0038】

【化8】



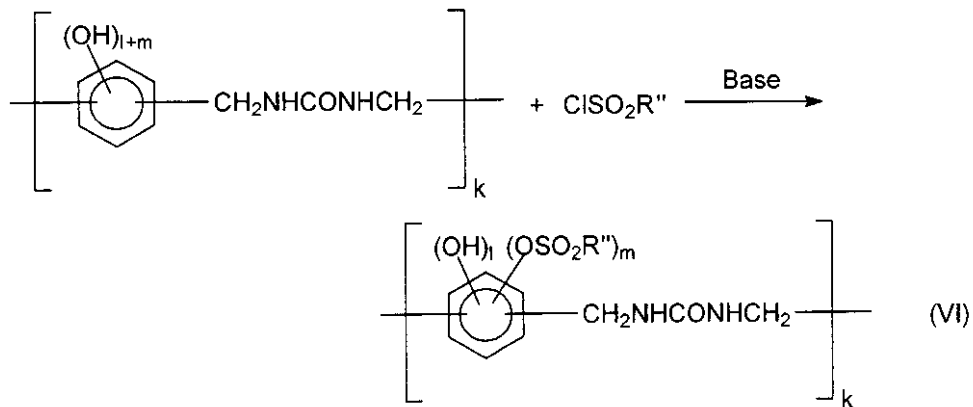
10

【0039】

式中、 $1 + m = 1, 2, 3, 4$ であり、 k は繰り返し単位であることを示す。

【0040】

【化9】



20

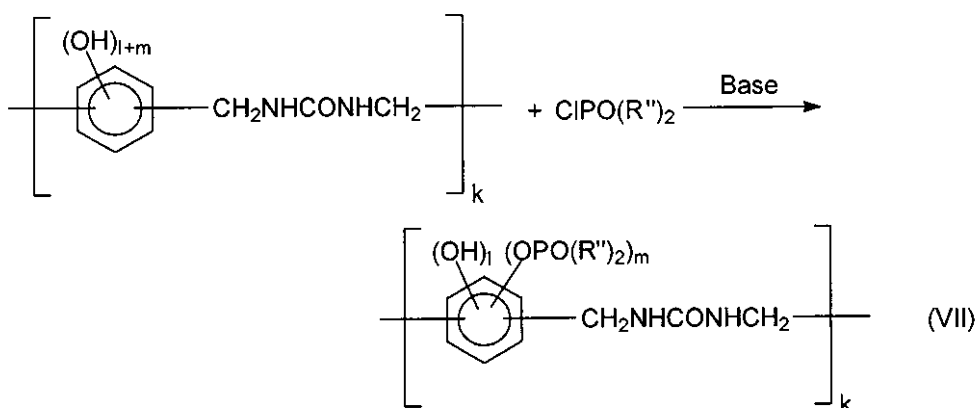
30

【0041】

式中、 $1 + m = 1, 2, 3, 4$ であり、 k は繰り返し単位であることを示す。

【0042】

【化10】



40

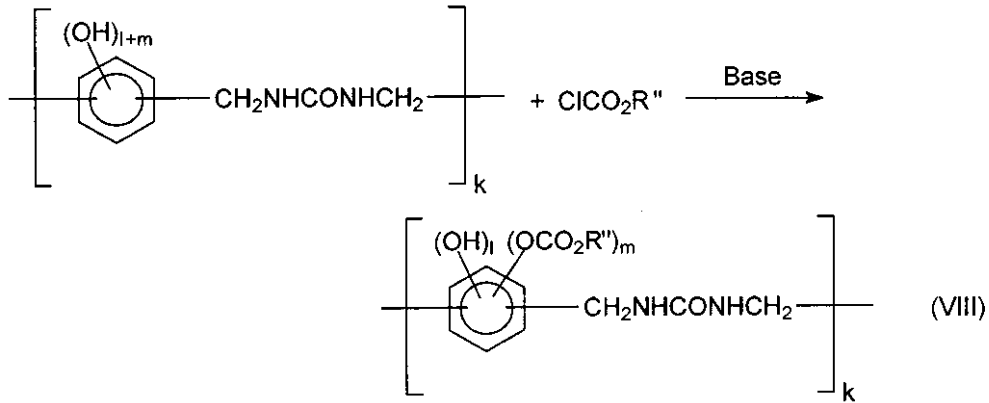
50

【 0 0 4 3 】

式中、 $1 + m = 1、2、3、4$ であり、 k は繰り返し単位であることを示す。

【 0 0 4 4 】

【 化 1 1 】



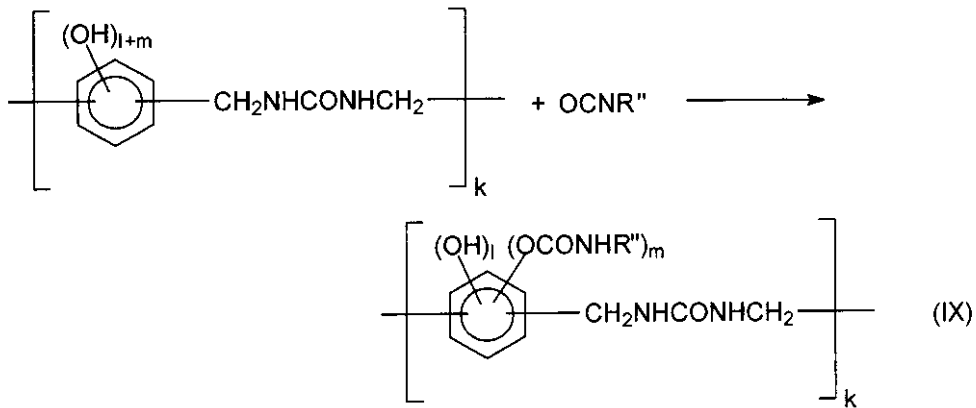
10

【 0 0 4 5 】

式中、 $1 + m = 1、2、3、4$ であり、 k は繰り返し単位であることを示す。

【 0 0 4 6 】

【 化 1 2 】



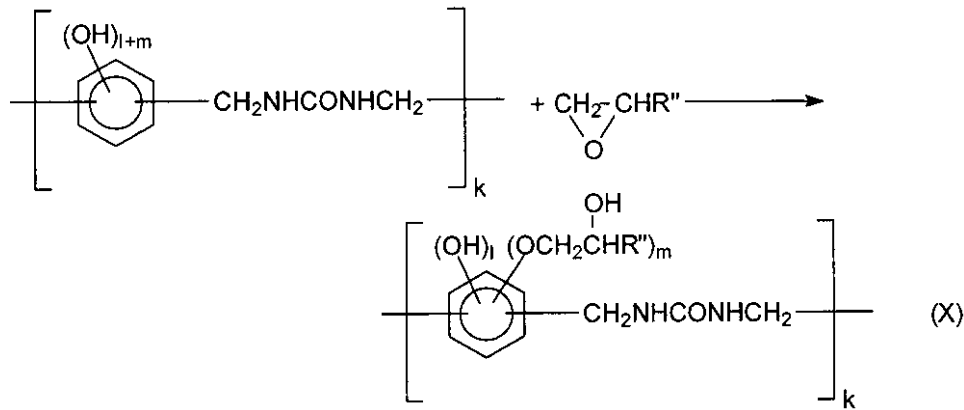
30

【 0 0 4 7 】

式中、 $1 + m = 1、2、3、4$ であり、 k は繰り返し単位であることを示す。

【 0 0 4 8 】

【 化 1 3 】



10

【0049】

式中、 $l + m = 1, 2, 3, 4$ であり、 k は繰り返し単位であることを示す。

【0050】

上記フェノール系樹脂の変性反応において用いられる塩基性化合物としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ヘキサメチレンテトラミン、ピリジンN-メチルモルホリン等の3級アミン化合物類を挙げることができる。

20

【0051】

上記置換基 R'' としては、置換基を有してもよい炭化水素基であり、例えば、炭素数20以下の直鎖、分岐鎖または環状アルキル基、炭素数6から20のアリール基；炭素数2から20の直鎖、分岐鎖、環状アルケニル基；炭素数2から20の直鎖、分岐鎖、環状アルケニル基が好ましく、更に、置換基中の炭素原子がイオウ原子、窒素原子、酸素原子、燐原子などのヘテロ原子で置き換わったヘテロ化合物類でもよい。

また、さらに置換基を有する場合、好ましい置換基としては、炭素数12以下の炭化水素基、アルコキシ基、エステル基、アセチル基、置換アミノ基、ウレイド基、ハロゲン原子が挙げられる。

【0052】

好ましい置換基 R'' の具体例としては、置換されていてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ベンジル基、メシチル基、トルイル基、フェニル基、ナフチル基、アリル基、ビニル基等を挙げることができる。

30

さらに、ヘテロ環基としては、置換されていてもよいインドール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ベンゾトリアゾール環、テトラゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環等を挙げることができる。

【0053】

また、予めヒドロキシル基が置換されたフェノール類と、ジメチロールウレアとの縮合反応により得られるものも、本発明のフェノール系樹脂として好適に利用できる。

40

予めヒドロキシル基が置換されたフェノール類としては、モノメチルカテコール、モノエチルカテコール、モノベンジルカテコール、レゾルシノールモノベンジルエステル、レゾルシノールモノアセチルエステル、レゾルシノールモノメチルエーテル、レゾルシノールモノエチルエーテル、レゾルシノールモノベンジエーテル、レゾルシノールモノ-*n*-ブチルエーテル、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ヒドロキノンモノエチルエーテル、ヒドロキノン-*n*-プロピルエーテル、ヒドロキノンモノ-*n*-ブチルエーテル、ヒドロキノン-*n*-ペンチルエーテル、ヒドロキノン-*n*-ヘキシルエーテル、ヒドロキノン-*n*-ヘプチルエーテル、ヒドロキノン-*n*-オクチルエーテル、ピロガロール-1-モノメチルエーテル、ピロガロール-1,3-ジメチルエーテル、フロログ

50

ルシノールモノメチルエーテル、フロログルシノールジメチルエーテル等が挙げられる。

【0054】

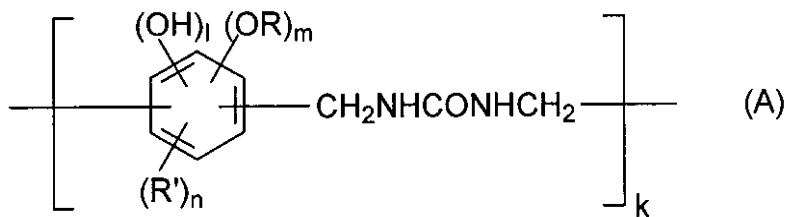
このようにして合成されるフェノール系樹脂の中でも、一般式(A)で表される構成単位を有するフェノール系樹脂が好ましく、一般式(A)で表される構成単位を10~90質量%含有していることが特に好ましい。一般式(A)で表される構成単位が10質量%未満の場合、耐溶剤性が不十分になる恐れがあり、90質量%を超えると、塗工時に用いる溶剤に溶解しなくなる恐れがある。

また、高分子量になるほど耐溶剤性は向上するが、耐溶剤性が高くなりすぎると、塗工溶剤に溶解しなくなるので、一般式(A)で表される構成単位を有するフェノール系樹脂の分子量は、質量平均分子量が1000以上、より好ましくは2000~50000で、数平均分子量が500以上、より好ましくは1000~20000である。

10

【0055】

【化14】



20

【0056】

式中、 $l = 1, 2, 3, 4$ 、 $m = 0, 1, 2, 3$ 、 $n = 0, 1, 2, 3$ であり、 $l + m + n = 1, 2, 3, 4$ である。 k は繰り返し単位であることを示す。 R は、エーテル残基(例えば、 $-R''$ 、 $-Si(R'')_3$)、またはエステル残基(例えば、 $-CO-R''$)、またはウレタン残基(例えば、 $-CO-NH-R''$)、またはカーボネート残基(例えば、 $-CO_2-R''$)を表す。 R' 、 R'' は炭素数20以下の置換されていてもよい1価の有機基を示す。

【0057】

主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂(アルカリ可溶性樹脂)の使用量は、感光性組成物の全固形分に対して、5~95質量%の範囲が好ましく、より好ましくは10~90質量%である。上記フェノール系樹脂の使用量が、10質量%未満では、感光性組成物からなる塗膜の現像性、耐溶剤性、耐磨耗性が不十分となる恐れがあり、使用量が95質量%を超えると、塗膜の耐現像液性が低下する傾向にある。

30

【0058】

(感光性組成物)

本発明の感光性組成物としては、例えば、(1)主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂及びキノンジアジド化合物を含有するポジ型感光性組成物、(2)主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂及び感光性ジアゾニウム化合物を含有するネガ型感光性組成物、(3)主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂、エチレン性不飽和化合物及びラジカル重合開始剤を含有する赤外線レーザー対応(CTP用)ネガ型感光性組成物、(4)主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂及び光熱変換剤を含有する赤外線レーザー対応(CTP用)ポジ型感光性組成物、(5)主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂、酸発生剤、酸架橋剤及び光熱変換剤を含有する赤外線レーザー対応(CTP用)ネガ型感光性組成物が挙げられる。

40

【0059】

(1) o -キノンジアジド化合物を含有するポジ型感光性組成物

o -キノンジアジド化合物は、少なくとも1つの o -キノンジアジド基を有する化合物で、活性光線によりアルカリ水溶液に対する溶解性を増すものが好ましい。このようなものとしては、種々の構造のものが知られており、例えば、J. KOSAR著「Light-

50

Sensitive Systems」(John Wiley & Sons, Inc. 1965年発行)336～352頁に詳細に記載されている。

【0060】

o-キノンジアジド化合物としては、特に、種々のヒドロキシル化合物とo-ベンゾキノンジアジドあるいはo-ナフトキノンジアジドスルホン酸とのエステルが好適である。このようなo-ナフトキノンジアジド化合物は、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸エステル等の異性体が知られており、本発明でも好適に使用することができる。

上記のようなo-キノンジアジド化合物としては、例えば、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとフェノール・ホルムアルデヒド樹脂又はクレゾール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル；1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとピロガロール・アセトン樹脂とのエステル；1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとレゾルシン・ベンズアルデヒド樹脂とのエステル；1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとレゾルシン・ピロガロール・アセトン共縮合樹脂とのエステル；末端にヒドロキシル基を有するポリエステルに1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドをエステル化させたもの；N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドのホモポリマーまたは他の共重合しうるモノマーとの共重合体に1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドをエステル化させたもの；1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとビスフェノール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル；p-ヒドロキシスチレンのホモポリマーまたは他の共重合しうるモノマーとの共重合体に1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドをエステル化させたもの；1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとポリヒドロキシベンゾフェノンとのエステル等が挙げられる。

【0061】

その他、公知のo-キノンジアジド化合物としては、特開昭62-27932号公報、特開平4-153656号公報、特開平10-198030号公報、特開平11-143066号公報、特開平11-242325号公報、特開平11-305429号公報等に記載されているもの等を挙げることができる。

前記したo-キノンジアジド化合物の含有量は、感光性組成物の全固形分に対して、通常5～60質量%で、より好ましくは10～40質量%である。

【0062】

ポジ型感光性組成物中には、主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂以外にも、公知のアルカリ可溶性樹脂を含有させることができる。例えば、m-クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-、p-、またはm-/p-混合のいずれでもよい)混合・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂の如きノボラック樹脂またはレゾール樹脂、ポリヒドロキシスチレン、特開平8-339082号公報等に記載のアクリル系樹脂、特開昭63-124047号公報等に記載のウレタン系樹脂などを挙げることができる。

本発明の感光性組成物はこれらの公知の樹脂を併用することにより現像ラチチュードがさらに広がる特徴を有しており、キノンジアジド化合物との組み合わせにおいてノボラック樹脂は、特に好適に用いられる。これらのアルカリ可溶性樹脂の数平均分子量は200～20,000、質量平均分子量は300～60,000であることが好ましい。

【0063】

また、ポジ型感光性組成物中には、必要に応じて、感度を高めるための環状酸無水物、露光後直ちに可視像を得るための焼き出し剤、画像着色剤としての染料、その他のフィラーなどを加えることができる。

環状酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、ク

10

20

30

40

50

ロール無水マレイン酸、無水ピロメリット酸等を挙げることができる。これらの環状酸無水物は、全組成物の1～15質量%含有させることができる。

【0064】

露光後、直ちに可視像を得るための焼き出し剤としては、露光によって酸を放出する感光性化合物と、酸と塩を形成して色調を変える有機染料との組み合わせを挙げることができる。

露光によって酸を放出する感光性化合物としては、例えば、*o*-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲン化物；トリハロメチル-2-ピロンやトリハロメチル-*s*-トリアジン；種々の*o*-ナフトキノンジアジド化合物；2-トリハロメチル-5-アリール-1,3,4-オキサジアゾール化合物；ジアゾニウム塩等を挙げることができる。これらの化合物は、単独又は混合して使用することが出来、その添加量は、組成物全質量に対し、0.3～15質量%の範囲が好ましい。

10

【0065】

塩を形成しうる有機染料としては、例えば、トリフェニルメタン系染料、シアニン染料、ジアゾ染料、スチリル染料などが挙げられ、具体例としては、クリスタルバイオレット、エチルバイオレット、メチルバイオレット、メチレンブルー、ピクトリア・ブルーBH、ピクトリア・ピュア・ブルーBOH、マラカイトグリーン、オイルブルー#603、オイルグリーンBG、ブリリアントグリーン、フクシン、エオシン、ローダミンB、オイルピンク#312、オイルレッド5B、オイルブラックBS、オイルイエロー#101、フェノールフタレイン、クレゾールレッド、オーラミン、ロイコクリスタルバイオレット、ロイコマラカイトグリーン等を挙げることができる。その添加量は、組成物全質量に対して0.3～15質量%の範囲が好ましい。

20

【0066】

その他、ポジ型感光性組成物中には、画像のインキ着肉性を向上させるための、疎水基を有する各種樹脂、例えば、オクチルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、*t*-ブチルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、*t*-ブチルフェノール・ベンズアルデヒド樹脂、ロジン変性ノボラック樹脂、およびこれら変性ノボラック樹脂の*o*-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル等；塗膜の可撓性を改良するための可塑剤、例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、ブチルグリコレート、リン酸トリクレジル、アジピン酸ジオクチル等、種々の目的に応じて各種添加剤を加えることができる。これらの添加量は組成物全質量に対して、0.01～30質量%の範囲が好ましい。

30

【0067】

(2) 感光性ジアゾニウム化合物を含有するネガ型感光性組成物

感光性ジアゾニウム化合物としては、例えば、ジアゾジアリールアミンと活性カルボニル化合物との縮合物の塩に代表されるジアゾ樹脂が挙げられる。

特に好適なジアゾ樹脂としては、例えば、4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-3'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチル-4'-エトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミン等と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、4,4'-ビス-メトキシメチルジフェニルエーテル等との縮合物の有機酸塩または無機酸塩が挙げられる。

40

【0068】

ジアゾ樹脂の有機酸としては、例えば、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、メシチレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸等が挙げられ、無機酸としては、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、チオシアン酸等が挙げられる。

【0069】

50

さらに、主鎖がポリエステル基であるジアゾ樹脂；無水カルボン酸残基を有する重合体と、ヒドロキシル基を有するジアゾ化合物とを反応してなるジアゾ樹脂；ポリイソシアネート化合物とヒドロキシル基を有するジアゾ化合物とを反応してなるジアゾ樹脂等も使用できる。

これらのジアゾ樹脂の使用量は、組成物の固形分に対して5～40質量%の範囲が好ましく、また必要に応じて、2種以上のジアゾ樹脂を併用してもよい。

【0070】

ネガ型感光性組成物には、性能向上のために、公知の添加剤、例えば、染料、顔料、可塑剤、安定性向上剤等を加えることができる。

好適な染料としては、例えば、クリスタルバイオレット、マラカイグリーン、ピクトリアブルー、メチレンブルー、エチルバイオレット、ローダミンB等の塩基性油溶性染料などが挙げられる。市販品としては、例えば、「ピクトリアピュアブルーBOH」〔保土谷化学工業(株)製〕、「オイルブルー#603」〔オリエント化学工業(株)製〕等が挙げられる。顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジオキサジンバイオレット、キナクリドンレッド等が挙げられる。

【0071】

可塑剤としては、例えば、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ(2-クロロエチル)、クエン酸トリブチル等が挙げられる。

さらに、公知の安定性向上剤として、例えば、リン酸、亜リン酸、蔞酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、ジピコリン酸、ポリアクリル酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等も併用することができる。

これら各種の添加剤の添加量は、その目的によって異なるが、通常、感光性組成物の固形分の0～30質量%の範囲が好ましい。

【0072】

(3) エチレン性不飽和化合物及びラジカル重合開始剤を含有する赤外線レーザー対応(CTP用)ネガ型感光性組成物

エチレン性不飽和化合物とは、常圧における沸点が100以上で、かつ1分子中に少なくとも1個、好ましくは2個以上の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマーまたはオリゴマーである。このようなモノマーまたはオリゴマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート〔以下、メタクリレートとアクリレートを総称して、(メタ)アクリレートと言う。〕、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)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、多価アルコール・アルキレンオキシサイド付加体の(メタ)アクリレート、多価フェノール・アルキレンオキシサイド付加体の(メタ)アクリレート、ウレタンアクリレート類、ポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を付加させたエポキシアクリレート類等の多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。

これらの付加重合可能なエチレン性不飽和基を有する化合物の使用量は、組成物の固形分に対して5～70質量%の範囲が好ましい。

【0073】

ラジカル重合開始剤としては、使用する光源の波長により、特許、文献等で公知である種々の光開始剤、あるいはラジカル重合開始剤と増感色素の併用系(光開始系)を適宜選択して使用することができる。例えば400nm付近の光を光源として用いる場合、ベンジル、ベンゾインエーテル、ミヒラーズケトン、アントラキノン、チオキサントン、アクリ

10

20

30

40

50

ジン、フェナジン、ベンゾフェノン等が広く使用されている。

【0074】

また、400nm以上の可視光線、近赤外光のレーザーを光源とする場合には、ラジカル重合開始剤と増感色素を組み合わせた種々の光開始系が提案されている。ラジカル重合開始剤は、可視光または近赤外光エネルギーを吸収した増感色素からのエネルギーあるいは電子移動反応によって、本発明の光重合性組成物中のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合可能な化合物成分を重合反応に付するのに必要な活性種を生成するものであれば特に限定されない。

【0075】

本発明で使用されるラジカル重合開始剤としては、例えば、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,1'-ビイミダゾールや2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(2,3-ジメトキシフェニル)-1,1'-ビイミダゾール等のビスイミダゾール化合物; 2,4,6-トリリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-メトキシフェニルビニル)-1,3,5-トリアジンおよび2-(4'-メトキシ-1'-ナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン等の2,4,6-置換-1,3,5-トリアジン化合物; ジフェニルヨードニウム、4,4'-ジクロロジフェニルヨードニウム、4,4'-ジメトキシジフェニルヨードニウム、4,4'-ジ-t-ブチルジフェニルヨードニウム、4-メチル-4'-イソプロピルジフェニルヨードニウム、3,3'-ジニトロジフェニルヨードニウム等と、クロリド、ブロミド、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネート、テトラキス(ペンタフルオロペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフルオロメタンスルホン酸とを組み合わせたジアリールヨードニウム塩やトリアリールスルホニウム塩等のオニウム塩化合物; チタノセンおよびフェロセン等の金属アレーン錯体; ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のベンゾインエーテル化合物; ベンジルアルキルケタール等のケタール化合物; 2,2'-ジアルコキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-t-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-t-ブチルシクロアセトフェノンなどのアセトフェノン化合物; ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、ジベンゾスベロン等のベンゾフェノン化合物; チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-アルキルチオキサントンおよび2,4-ジアルキルチオキサントン等のチオキサントン化合物; アントラキノン化合物; 3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等の過酸化物; N-フェニルグリシン、N-(p-クロロフェニル)グリシン、N-ヒドロキシエチル-N-フェニルグリシン、N-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピル)-N-フェニルグリシン等のN-アリールグリシン化合物等が挙げられる。本発明において、上記ラジカル重合開始剤は、任意に2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0076】

増感色素は、可視光または近赤外光に吸収を有するものであり得る。このような増感色素としては、例えば、アゾ色素、アントラキノン色素、ベンゾキノ色素、ナフトキノ色素、ジアリールおよびトリアリールメタン系色素、シアニン色素、メロシアニン色素、フルオラン系色素、スクワリリウム系色素、クロコニウム系色素、ピリリウム系色素、チオピリリウム系色素、フタロシアニン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、インジゴ系色素、クマリン色素、ケトクマリン系色素、キナクリドン系色素、キノフタロン系色素、ピロロピロール系色素、ベンゾジフラノン系色素、アクリジン系色素、オキサジン系色素、チアジン系色素、キサンテン系色素、チオキサンテン系色素、スチリル系色素、スピロピラン

10

20

30

40

50

系色素、スピロオキサジン系色素、有機ルテニウム錯体等が挙げられる。また、前記増感色素としては、既知の刊行物：大河原信ら著「機能性色素」（1992年、講談社サイエンスティフィク）、松岡賢著「色素の化学と応用」（1994年、大日本図書）および大河原信ら著「色素ハンドブック」（1986年、講談社）等に記載されている色素がいずれも使用できる。あるいは、本発明の光重合性組成物中では、増感色素として、対応する波長の光を吸収するように、上記増感色素または色素から選ばれる2種以上を任意に組み合わせ使用することができる。

ラジカル重合開始剤および増感色素の合計の使用量は、組成物の固形分に対して0.5～20質量%の範囲が好ましい。

【0077】

また、ネガ型感光性組成物には、性能向上のために、上述の(2)ネガ型感光性組成物と同様に、公知の添加剤、例えば、染料、顔料、可塑剤、安定性向上剤等を加えることができる。

これら各種の添加剤の添加量は、その目的によって異なるが、通常、感光性組成物固形分の0～30質量%の範囲が好ましい。

【0078】

上述した(2)および(3)のネガ型感光性化合物の特徴としては、感光性ジジアゾニウム化合物を使用すると感光層と支持体との接着性が良好であり、エチレン性不飽和化合物とラジカル重合開始剤の組み合わせを使用すると、露光により強靱な塗膜が得られることが挙げられる。また、感光性ジアゾニウム化合物、エチレン性不飽和化合物およびラジカル重合開始剤の組み合わせの場合には、上記2つの特徴を併せ持つ塗膜が得られる。

【0079】

さらに、(2)および(3)のネガ型感光性組成物には、バインダー樹脂として、例えば、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、酸価10～100を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートおよび(メタ)アクリロニトリル含有共重合体、芳香族性水酸基を有する共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート単位を有する重合体などの共重合体；エポキシ樹脂；ポリアミド樹脂；ハロゲン化ビニル、特にポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン；ポリ酢酸ビニル；ポリエステル；ホルマール樹脂、ブチラール樹脂等のアセタール樹脂；エスタンの商品名で米国グッドリッチ社より販売されている可溶性ポリウレタン樹脂；ポリスチレン；スチレン-無水マレイン酸共重合体またはその半エステル；繊維素誘導体；シエラック；ロジンまたはその変性体、側鎖に不飽和基を有する共重合体等を使用することができる。

【0080】

(4)光熱変換剤を含有する赤外線レーザー対応(CTP用)ポジ型感光性組成物
光熱変換剤とは、波長700～3000nm、好ましくは750～1200nmの近赤外から赤外域に光吸収域があり、光を吸収して熱を発生する物質である。このような物質としては、例えば、種々の顔料または染料が挙げられる。

本発明で使用される顔料としては、市販の顔料が利用できる。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、その他ポリマー結合色素等が挙げられる。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、染め付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

【0081】

これらの中でも、特に、近赤外から赤外線領域の光を吸収して効率よく熱を発生し、しかも経済的に優れた物質として、カーボンブラックが好ましく用いられる。

これらの顔料は表面処理をせずに用いてもよく、また公知の表面処理を施して用いてもよい。公知の表面処理方法としては、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を

10

20

30

40

50

付着させる方法、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等の反応性物質を顔料表面に結合させる方法などが挙げられる。

【0082】

本発明で使用される顔料の粒径は、0.01～15マイクロメートルの範囲にあることが好ましく、0.01～5マイクロメートルの範囲にあることがさらに好ましい。特に、本発明の感光性組成物に好ましく用いられるのは、グラフト重合により分散溶媒中への分散性を改良したグラフト化カーボンブラックである。

【0083】

本発明で使用される染料としては、シアニン系染料、スクアリウム系染料、クロコニウム系染料、アズレニウム系染料、フタロシアニン系染料、ナフトロシアニン系染料、ポリメチン系染料、ナフトキノ系染料、チオピリリウム系染料、ジチオール金属錯体系染料、アントラキノ系染料、インドアニリン系染料、分子間CT染料等が挙げられる。このような染料としては、具体的には、特開2000-310852号公報、特開2000-199950号公報、特開2000-131837号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【0084】

市販品としては、日本化薬(株)のIR750(アントラキノ系); IR002、IR003(アルミニウム系); IR820(ポリメチン系); IRG022、IRG033(ジインモニウム系); CY-2、CY-4、CY-9、CY-20; 三井化学(株)のKIR103、SIR103(フタロシアニン系); KIR101、SIR114(アントラキノ系); PA1001、PA1005、PA1006、SIR128(金属錯体系); 大日本インキ化学工業(株)のFastogen blue 8120; みどり化学(株)のMIR-101、1011、1021; AVECIA社のPro-JET 825LDI、Pro-JET 830DI、S-175139/1、S-175139/2、S-175140/5、S-175140/6、S-178376/1、S-189632/1; FEW社のS-0094、S-0121、S-0229、S-0253、S-0260、S-0270、S-0306、S-0322、S-0325、S-0337、S-0345、S-0378、S-0389、S-0391、S-0402、S-0447、S-0450、S-0484、S-0492、S-0585; その他、(株)日本感光色素研究所、住友化学工業(株)、富士写真フイルム(株)から市販されているものが挙げられる。

【0085】

光熱変換剤として、上記の顔料または染料の中から、後述する光源の特定波長を吸収し、熱に変換できうる適当な顔料または染料を適宜選択して用いることができる。光熱変換剤として顔料または染料を使用する場合、その使用量は、ポジ型感光性組成物の全固形分に対して、0.01～50質量%の範囲が好ましく、0.1～20質量%の範囲が特に好ましい。顔料の使用量が0.01質量%より少ない場合には、画像部の耐現像液性が低下し、使用量が50質量%より多い場合には、非画像部(露光部)の現像性が低下する傾向にあるので好ましくない。

【0086】

これら光熱変換剤は一般に、アルカリ可溶性樹脂を含む感光性組成物のアルカリ性水溶液への溶解性も実質的に低下させる作用を有し、未露光部へアルカリ性現像液に対する耐性を付与する。

また、アルカリ可溶性樹脂を含む感光性組成物のアルカリ性水溶液への溶解性を実質的に低下させる作用を有するその他の化合物を併用することもできる。このような化合物としては、例えば、オニウム塩、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物、リン酸エステル化合物、芳香族カルボン酸エステル化合物、芳香族ジスルホン化合物、芳香族ケトン化合物、芳香族アルデヒド化合物、芳香族エーテル化合物、o-キノンジアド化合物等が挙げられる。

【0087】

赤外線レーザー対応ポジ型感光性組成物には、必要に応じて、公知の添加剤、例えば、感

10

20

30

40

50

度を高めるための環状酸無水物、露光後直ちに可視像を得るための焼き出し剤、画像着色剤としての染料、画像のインキ着肉性を向上させるための疎水基を有する各種樹脂、塗膜の可撓性を改良するための可塑剤、塗膜の耐摩耗性を向上させるために添加する公知の樹脂等を加えることができる。

環状酸無水物としては、無水琥珀酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、無水トリメチット酸、無水ピロメリット酸等が挙げられる。これらの添加量は、感光性組成物中好ましくは15質量%以下である。

【0088】

露光後、直ちに可視像を得るための焼き出し剤としては、高密度エネルギー光による露光により酸を放出する感熱性化合物と、酸と塩を形成して色調を変える有機染料との組み合わせを挙げることができる。

高密度エネルギー光による露光により酸を放出する感熱性化合物としては、例えば、公知のジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アルソニウム塩、オニウムボレート錯体などの各種オニウム塩化合物や、トリハロメチル基で置換したs-トリアジン化合物、トリハロメチル基で置換したオキサゾール化合物、その他有機ハロゲン化合物、有機金属と有機ハロゲン化合物の組み合わせなどの各種ハロゲン化合物や、ジスルホン酸化合物またはイミノスルホネート化合物など分解してスルホン酸を発生する各種化合物や、o-ニトロベンジル型保護基を有する酸発生剤などを挙げることができる。また、さらに、これらの酸を発生する基や化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物も良好に使用することができる。また、これらの添加量は、感光性組成物中15質量%以下である。

【0089】

酸と塩を形成し得る有機染料としては、例えば、トリフェニルメタン系染料、シアニン染料、ジアゾ染料、スチリル染料等が挙げられる。具体例としては、クリスタルバイオレット、エチルバイオレット、メチルバイオレット、メチレンブルー、ピクトリアブルーBH、ピクトリアピュアブルーBOH、オイルブルー#603、マラカイトグリーン、オイルグリーンBG、プリリアントグリーン、フクシン、エオシン、ローダミンB、オイルピンク#312、オイルレッド5B、オイルブラックBS、オイルエロー#101、フェノールフタレイン、クレゾールレッド、オーラミン、ロイコクリスタルバイオレット、ロイコマラカイトグリーン等を挙げることができる。その添加量は、感光性組成物中15質量%以下である。

【0090】

画像着色剤としての染料としては、例えば、スチルベン染料、ベンゾフェノン染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、スクワリリウム染料、酸化染料、硫化染料、反応染料、蛍光増白染料等が挙げられる。その添加量は、ポジ型感光性組成物中15質量%以下である。

画像のインキ着肉性を向上させるための疎水基を有する各種樹脂としては、例えば、オクチルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、t-ブチルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、t-ブチルフェノール・ベンズアルデヒド樹脂、ロジン変性ノボラック樹脂、およびこれら変性ノボラック樹脂のエステル類等が挙げられる。

【0091】

塗膜の可撓性を改良するための可塑剤としては、例えば、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ブチルグリコレート、燐酸トリクレジル、アジピン酸ジオクチルなどが挙げられる。

塗膜の耐摩耗性を向上させるために添加する公知の樹脂として、例えばポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、ナイロン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。

これら添加剤の添加量は、ポジ型感光性組成物に対して、通常はそれぞれ15質量%以下であり、それらの合計量は40質量%以下である。

10

20

30

40

50

【0092】

(5) 酸発生剤、酸架橋剤及び光熱変換剤を含有する赤外線レーザー対応(CTP用)ネガ型感光性組成物

熱により酸を発生する化合物としては、例えば、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレニウム塩等の公知のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、*o*-ニトロベンジル型保護機を有する光酸発生剤、ジスルホン化合物等が挙げられる。特に、高い感度が得られる点で、トリハロアルキル化合物およびジアゾニウム塩化合物が好適に用いられる。また、必要に応じて、2種以上の熱により酸を発生する化合物を併用してもよい。

【0093】

トリハロアルキル化合物としては、例えば、米国特許第4239850号明細書に記載されているトリハロメチル-s-トリアジン系化合物、米国特許第4212970号明細書に記載されているオキサジアゾール系化合物、トリプロモメチルスルホニル化合物などが挙げられる。

ジアゾニウム塩化合物としては、上述の感光性ジアゾニウム化合物を用いることができる。

【0094】

熱により酸を発生する化合物の使用量は、ネガ型感光性組成物の固形分に対して0.01~50質量%の範囲が好ましく、0.1~20質量%の範囲が特に好ましい。熱により酸を発生する化合物の使用量が0.01質量%未満では、酸架橋剤で架橋するために必要な十分な酸の発生が期待できず、50質量%を超えると、非画像部の現像液に対する溶解度が著しく低下する。

【0095】

酸架橋剤は、熱により酸を発生する化合物から発生した酸の触媒作用によって架橋、不溶化するものであれば、特に限定はされない。

このような酸架橋剤としては、例えば、メチロール基、アルコシキメチル基、アセトキシメチル基等を少なくとも2つ有するアミノ化合物が挙げられる。具体的には、メトキシメチル化メラミン、ベンゾグアナミン誘導体、グリコールウリル誘導体等のメラミン誘導体、尿素樹脂誘導体、レゾール樹脂などが挙げられる。

【0096】

これらの中でも、画像部・非画像部の現像液への溶解度や、コントラストが大きくなる点で、レゾール樹脂が、好適に用いられる。

酸架橋剤の使用量は、ネガ型感光性組成物の固形分に対して5~70質量%の範囲が好ましい。また、必要に応じて、2種以上の酸により架橋する化合物を併用してもよい。

【0097】

光熱変換剤としては、上述の(4)赤外線レーザー対応ポジ型感光性組成物で挙げられた顔料または染料を用いることができる。

光熱変換剤の使用量は、ネガ型感光性組成物の固形分に対して3~20質量%の範囲が好ましい。光熱変換剤の使用量が3質量%未満では、光を吸収して熱を発生しても十分な熱量とはならず、使用量が20質量%を超えると、発生する熱量が実質的に飽和に達して添加の効果が上がらない傾向にあるので好ましくない。

【0098】

赤外線レーザー対応ネガ型感光性組成物には、必要に応じて、上述の(2)ネガ型感光性組成物と同様に、公知の添加剤、例えば、画像着色剤としての染料、可塑剤、安定性向上剤を加えることができる。これら各種の添加剤の添加量は、その目的によって異なるが、通常、感光性組成物の固形分の0~30質量%の範囲が好ましい。

【0099】

以上説明したように、本発明の感光性組成物によれば、主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂を含有しているので、耐溶剤性に優れた塗膜を得ることができる。また、塗膜が溶剤に侵されにくいことから、このような塗膜は耐磨耗性にも優れる。

10

20

30

40

50

【0100】

(感光性平版印刷版)

本発明の感光性平版印刷版は、支持体と、該支持体上に設けられた、上述の感光性組成物からなる感光層とを有して概略構成される。

ここで、赤外線レーザー対応の感光性組成物からなる感光層は、光照射により発生した熱を利用することから、感熱性層と称しても構わないが、ここでは便宜上感光層と称する。

【0101】

支持体としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ステンレス、鉄等の金属板；ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリエチレン等のプラスチックフィルム；合成樹脂を溶融塗布あるいは合成樹脂溶液を塗布した紙、プラスチックフィルムに金属層を真空蒸着、ラミネート等の技術により設けた複合材料；その他印刷版の支持体として使用されている材料が挙げられる。これらのうち、特にアルミニウムおよびアルミニウムが被覆された複合支持体の使用が好ましい。

10

【0102】

アルミニウム支持体の表面は、保水性を高め、感光層との密着性を向上させる目的で表面処理されていることが望ましい。そのような表面処理としては、例えば、ブラシ研磨法、ボール研磨法、電解エッチング、化学的エッチング、液体ホーニング、サンドブラスト等の粗面化処理、およびこれらの組み合わせが挙げられる。これらの中でも、特に電解エッチングの使用を含む粗面化処理が好ましい。

電解エッチングの際に用いられる電解浴としては、酸、アルカリまたはそれらの塩を含む水溶液あるいは有機溶剤を含む水性溶液が用いられる。これらの中でも、特に、塩酸、硝酸、またはそれらの塩を含む電解液が好ましい。

20

【0103】

さらに、粗面化処理の施されたアルミニウム支持体は、必要に応じて酸またはアルカリの水溶液にてデスマット処理される。このようにして得られたアルミニウム支持体は、陽極酸化処理されることが望ましい。特に、硫酸またはリン酸を含む浴で処理する陽極酸化処理が望ましい。

【0104】

また、アルミニウム支持体に、必要に応じて、ケイ酸塩処理（ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム）、フッ化ジルコニウム酸カリウム処理、ホスホモリブデート処理、アルキルチタネート処理、ポリアクリル酸処理、ポリビニルスルホン酸処理、ホスホン酸処理、フィチン酸処理、親水性有機高分子化合物と2価の金属との塩による処理、スルホン酸基を有する水溶性重合体の下塗りによる親水化処理、酸性染料による着色処理、シリケート電着等の処理を行うことができる。

30

【0105】

また、粗面化処理（砂目立て処理）および陽極酸化処理後、封孔処理が施されたアルミニウム支持体も好ましい。封孔処理は、熱水、および無機塩または有機塩を含む熱水溶液へのアルミニウム支持体の浸漬、または水蒸気浴等によって行われる。

【0106】

本発明の感光性平版印刷版は、感光性組成物を有機溶剤に溶解または分散させた感光性塗工液を支持体表面に塗布し、これを乾燥して支持体上に感光層を形成させることによって製造される。

40

感光性組成物を溶解または分散させる有機溶剤としては、公知慣用のものがいずれも使用できる。中でも、沸点40 ~ 200、特に60 ~ 160の範囲のものが、乾燥の際における有利さから選択される。

【0107】

有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-またはイソ-プロピルアルコール、n-またはイソ-ブチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、

50

シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン等のケトン類；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン等の炭化水素類；エチルアセテート、*n*-またはイソ-プロピルアセテート、*n*-またはイソ-ブチルアセテート、エチルブチルアセテート、ヘキシルアセテート等の酢酸エステル類；メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼン等のハロゲン化物；イソプロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；エチレングリコール、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、ジエチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、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、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、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等の多価アルコールとその誘導体；ジメチルスルホキシド、*N,N*-ジメチルホルムアミド

、乳酸メチル、乳酸エチル等の特殊溶剤などが挙げられる。これらは単独あるいは混合して使用される。そして、感光性塗工液中の固形分の濃度は、2～50質量%とするのが適当である。

【0108】

感光性塗工液には、塗布性を改良するための添加剤を添加してもよい。塗布性を改良するための添加剤としては、例えば、セルロースアルキルエーテル類、エチレンオキサイド系界面活性剤、弗素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤等が挙げられる。

弗素系界面活性剤の具体例としては、パーフルオロアルキル基含有カルボン酸塩、パーフルオロアルキル基含有スルホン酸塩、パーフルオロアルキル基含有硫酸エステル塩、パーフルオロアルキル基含有燐酸塩等のアニオン性弗素系界面活性剤；パーフルオロアルキル基含有アミン塩、パーフルオロアルキル基含有4級アンモニウム塩等のカチオン性弗素系界面活性剤；パーフルオロアルキル基含有カルボキシベタイン、パーフルオロアルキル基含有アミノカルボン酸塩等の両性弗素系界面活性剤；その他、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基含有ポリマー、パーフルオロアルキル基含有スルホンアミドポリエチレングリコール付加物等が挙げられる。

【0109】

感光性塗工液の塗布方法としては、例えば、ロールコーティング、ディップコーティング、エアナイフコーティング、グラビアコーティング、グラビアオフセットコーティング、ホッパーコーティング、ブレードコーティング、ワイヤドクターコーティング、スプレーコーティング等の方法が用いられる。塗工液の塗布量は、 $10\text{ ml/m}^2 \sim 100\text{ ml/m}^2$ の範囲が好適である。

【0110】

支持体上に塗布された感光性組成物の乾燥は、通常、加熱された空気によって行われる。加熱は $30 \sim 200$ 、特に、 $40 \sim 140$ の範囲が好適である。乾燥の温度は乾燥中に一定に保たれる方法だけでなく段階的に上昇させる方法も実施し得る。

また、乾燥風は除湿することによって好ましい結果が得られる場合もある。加熱された空気は、塗布面に対し $0.1\text{ m/秒} \sim 30\text{ m/秒}$ 、特に $0.5\text{ m/秒} \sim 20\text{ m/秒}$ の割合で供給するのが好適である。

感光性組成物の塗布量は、乾燥質量で通常、 $0.5 \sim 5\text{ g/m}^2$ の範囲である。

【0111】

(平版印刷版の作製方法)

上述の(1)～(3)の感光性組成物からなる感光層を有する感光性平版印刷版は、銀塩マスクフィルムを密着させた状態で感光層を露光した後、現像液で現像して、非画像部を

10

20

30

40

50

溶解、除去することによって、支持体上に対応する画像が形成された平版印刷版となる。露光に使用される適当な光源としては、例えば、カーボンアーク灯、水銀灯、メタルハライド灯、キセノン灯、ケミカルランプ、レーザー等が挙げられる。

【0112】

また、上述の(3)～(5)の感光性組成物からなる感光層を有する感光性平版印刷版は、コンピュータ等からのデジタル画像情報を基に、レーザーを使用して直接版上に画像書き込みができる、いわゆるコンピュータ・トゥ・プレート(CTP)版として使用できる。

本発明で用いられるレーザーの光源としては、波長300nm～3000nmの紫外光、可視光、赤外光領域の光を発するレーザーが挙げられる。具体的には、Ar-イオンレーザー(488nm、515nm)、FD-YAGレーザー(532nm)、He-Neレーザー(633nm、543nm、364nm)、InGaN半導体レーザー(360～450nm、特に405nm)、発振波長が760nmから950nmまでの各種半導体レーザー、YAGレーザー(発振波長；1064nm)等が挙げられる。いずれのレーザーも、光源の特定波長を吸収し、熱に変換できうる適当な顔料または染料、あるいは増感色素を前述した中から選び、感光性組成物に添加しておくことにより使用できる。

10

【0113】

(3)～(5)の感光性組成物からなる感光層を有する感光性平版印刷版は、感光層にレーザー光を用いて画像を書き込んだ後、これを現像処理して非画像部が湿式法により除去されることによって、画像部が形成された平版印刷版となる。現像処理に使用される現像液としては、アルカリ性水溶液(塩基性の水溶液)などが挙げられる。

20

【0114】

現像液に用いられるアルカリ剤としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、第二又は第三リン酸のナトリウム、カリウム又はアンモニウム塩、メタケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の無機のアルカリ化合物；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、n-ブチルアミン、ジ-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、エチレンジアミン、エチレンジアミン等の有機のアルカリ化合物が挙げられる。

30

【0115】

現像液中のアルカリ剤の含有量は、0.005～30質量%の範囲が好ましく、0.05～15質量%の範囲が特に好ましい。現像液中のアルカリ剤の含有量が0.005質量%より少ない場合、現像が不良となる傾向にあり、また、30質量%より多い場合、現像時に画像部を浸食する等の悪影響を及ぼす傾向にあるので好ましくない。

【0116】

現像液には有機溶剤を添加することもできる。現像液に添加することができる有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノブチルアセテート、乳酸ブチル、レブリン酸ブチル、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、メチルフェニルカルピトール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール、キシレン、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロロベンゼン、などが挙げられる。

40

現像液に有機溶剤を添加する場合の有機溶剤の添加量は、20質量%以下が好ましく、10質量%以下が特に好ましい。

【0117】

さらにまた、上記現像液中には必要に応じて、亜硫酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸マグネシウム等の水溶性亜硫酸塩；アルカリ可溶性ピラゾロン化合物、アルカリ可溶性チオール化合物、メチルレゾルシン等のヒドロキシ芳香族化合物；ポリ

50

リン酸塩、アミノポリカルボン酸類等の硬水軟化剤；イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、*n*-プチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、*N*-メチル-*N*-ペンタデシルアミノ酢酸ナトリウム、ラウリルサルフェートナトリウム塩等のアニオン性界面活性剤やノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等の各種界面活性剤や各種消泡剤を用いることができる。

【0118】

現像液としては、実用上は、市販されているポジ型PS版用またはネガ型PS版用の現像液を用いることができる。具体的には、市販されている濃縮型のポジ型PS版用、あるいはネガ型PS版用の現像液を1~200倍に希釈した希釈液を、本発明における現像液として使用することができる。

10

【0119】

現像液の温度は、15~40の範囲が好ましく、浸漬時間は1秒~5分の範囲が好ましい。必要に応じて、現像中に軽く表面を擦ることもできる。

現像を終えた平版印刷版は、水洗および/または水系の不感脂化剤（フィニッシングガム）による処理が施される。水系の不感脂化剤としては、例えば、アラビアゴム、デキストリン、カルボキシメチルセルロースの如き水溶性天然高分子；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸の如き水溶性合成高分子、などの水溶液が挙げられる。必要に応じて、これらの水系の不感脂化剤に、酸や界面活性剤等が加えられる。不感脂化剤による処理が施された後、平版印刷版は乾燥され、印刷版として印刷に使用される。

20

【0120】

得られた平版印刷版の耐刷性の向上を目的として、平版印刷版にバーニング処理を施すこともできる。バーニング処理は、まず、(i)前述の処理方法によって得られた平版印刷版を水洗し、リンス液やガム液を除去したのちスキージし、(ii)次いで、整面液を版全体にムラなく引き伸ばし、乾燥させ、(iii)オープンで180~300の温度条件下、1分~30分間バーニングを行い、(iv)版が冷めた後、整面液を水洗により除去し、ガム引きして乾燥する、という工程により実施される。

【0121】

整面液は、バーニング処理後に地汚れが発生しないように、バーニング処理を施す前に処理する水溶液として専ら用いられるものであり、その主たる組成として、各種界面活性剤、特に好ましくはアニオン性界面活性剤および/またはフッ素系界面活性剤を0.005~30質量%、および、pHを2~11、好ましくは3~10の範囲に保つために各種の酸、アルカリあるいは塩類が添加される。アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸のアルデヒド縮合物、 α -オレフィンスルホネート、アルキルスルホネート等のスルホン酸基含有活性剤、ラウリル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩等の硫酸エステル系活性剤等が挙げられる。またフッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキル基含有カルボン酸塩、パーフルオロアルキル基含有スルホン酸塩、パーフルオロアルキル基含有硫酸エステル塩、パーフルオロアルキル基含有燐酸塩等のアニオン性フッ素系界面活性剤、パーフルオロアルキル基含有アミン塩、パーフルオロアルキル基含有4級アンモニウム塩等のカチオン性フッ素系界面活性剤、パーフルオロアルキル基含有カルボキシベタイン、パーフルオロアルキル基含有アミノカルボン酸塩等の両性フッ素系界面活性剤、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基含有ポリマー、パーフルオロアルキル基含有スルホンアミドポリエチレングリコール付加物等のノニオン性フッ素系界面活性剤等が挙げられる。また、酸としては、硝酸、硫酸、燐酸のような鉱酸、クエン酸、琥珀酸、シュウ酸、酒石酸、酢酸、林檎酸、フィチン酸、有機ホスホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸等が挙げられる。また、これら酸のカリウム塩、リチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、あるいはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩等も挙げられる。

30

40

50

【0122】

さらに、整面液には、天然物または天然物の変性体または合成高分子重合体であって、皮膜形成能を有する高分子化合物も、全質量に対して0.0001質量%～3質量%添加することができる。また、防腐剤、消泡剤、着色剤等も添加することができる。

【0123】

このような感光性平版印刷版にあっては、感光層を形成している感光性組成物中に、主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂が含まれているので、耐溶剤性、特にUVインキ印刷時に使用されるUVインキ洗い油に対する耐性に優れ、かつ耐刷性に優れる。また、バーニング適正も良好である。

なお、本発明の感光性組成物は、平版印刷版以外にも、フォトレジスト等の様々な用途に使用することができる。

10

【0124】

【実施例】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0125】

主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂

[合成例1]

攪拌機および加熱装置付きの200mlフラスコ中に、メタノール30gと、N,N-ジメチルアセトアミド5gを投入した。次いで、カテコール13.87g(0.126モル)と、N,N'-ジメチロールウレア13.76g(0.115モル)を添加した。これを室温で攪拌しながら濃塩酸6g(12規定)を加えた後、加熱を開始し55℃に達したら、そのまま温度を保ち、55-60℃で5時間反応させた。

20

反応終了後の反応溶液の粘度は、ガードナー粘度でCであった。この反応溶液を400mlの水中に攪拌しながら注ぐと、淡黄色の固形物が析出した。これを濾別後乾燥して、樹脂20gを得た。また、この際の収率は72%であった。

【0126】

[合成例2]

カテコール13.87g(0.126モル)の代わりに、3-メチルカテコール15.64g(0.126モル)を使用した以外は、合成例1と同様の方法で、樹脂25gを得た。

30

【0127】

[合成例3]

カテコール13.87g(0.126モル)の代わりに、4-メチルカテコール15.64g(0.126モル)を使用した以外は、合成例1と同様の方法で、樹脂23gを得た。また、この際の収率は78%であった。

【0128】

[合成例4]

カテコール13.87g(0.126モル)の代わりに、3-メトキシカテコール15.64g(0.126モル)を使用した以外は、合成例1と同様の方法で、樹脂22gを得た。また、この際の収率は75%であった。

40

【0129】

[合成例5]

攪拌機および加熱装置付きの500mlフラスコ中に、メタノール150gと、水15gを投入した。次いで、ピロガロール63.05g(0.50モル)及びN,N'-ジメチロールウレア50.0g(0.45モル)を添加し、攪拌溶解した。これに濃塩酸7.0g(12規定)を添加した後、加熱を開始し55℃に達したら、そのまま温度を保ち、55-60℃で7時間反応させた。

反応終了後の反応溶液を1000mlの水中に攪拌しながら注ぎ、析出した固形物を濾別乾燥して、樹脂89gを得た。また、この際の収率は79%であった。

50

【 0 1 3 0 】

[合成例 6]

攪拌機、シリカゲル乾燥管及び加熱装置付きの 200 ml フラスコ中に、乾燥した N, N - ジメチルアセトアミド 100 ml を投入した。次いで、合成例 1 で合成した樹脂 5.0 g を加えて、室温にて攪拌溶解した。これにフェニルイソシアナート 5.0 g (カテコールの水酸基 2 個に対して 1.7 モル当量) を加え、更に、3 滴のジ - n - ブチル錫ジラウレートと 3 滴のトリエチルアミンを加え、50 にて 2 時間反応させた。

反応終了後の反応溶液を 1000 ml の水中に攪拌しながら注ぎ、析出した固形物を濾別乾燥して、樹脂 8.0 g を得た。また、この際の収率は 80 % であった。

【 0 1 3 1 】

[合成例 7]

攪拌機及びシリカゲル乾燥管付きの 200 ml フラスコ中に、乾燥した N, N - ジメチルアセトアミド 100 ml を投入した。次いで、合成例 1 で合成した樹脂 5.0 g を加えて、室温にて攪拌溶解した。これに p - トルエンシルホニルクロリド 2.5 g (カテコールの水酸基 2 個に対して 1.0 モル当量) を加え、更に、トリエチルアミン 2.0 g を加えて、一昼夜室温にて攪拌反応させた。

反応終了後の反応溶液を 1000 ml の水中に攪拌しながら注ぎ、数滴の 65 % 硫酸水溶液を加えて酸性とした。この反応溶液から析出した固形物を濾別乾燥して、樹脂 6.0 g を得た。また、この際の収率は 80 % であった。

【 0 1 3 2 】

[合成例 8]

p - トルエンシルホニルクロリドの添加量を 4.0 g (カテコールの水酸基 2 個に対して 1.6 モル当量)、トリエチルアミンの添加量を 3.0 g とする以外は、合成例 7 と同様の方法で、樹脂 7.0 g を得た。また、この際の収率は 78 % であった。

【 0 1 3 3 】

[合成例 9]

攪拌機及びシリカゲル乾燥管付きの 200 ml フラスコ中に、乾燥した N, N - ジメチルアセトアミド 100 ml を投入した。次いで、合成例 5 で合成した樹脂 3.0 g を加えて、室温にて攪拌溶解した。これに p - トルエンシルホニルクロリド 6.0 g (ピロガロールの水酸基 3 個に対して 2.2 モル当量) を加え、更に、トリエチルアミン 4.6 g を加えて、一昼夜室温にて攪拌反応させた。

反応終了後の反応溶液を 1000 ml の水中に攪拌しながら注ぎ、数滴の 65 % 硫酸水溶液を加えて酸性とした。この反応溶液から析出した固形物を濾別乾燥して、樹脂 7.0 g を得た。また、この際の収率は 87 % であった。

【 0 1 3 4 】

[合成例 10]

p - トルエンシルホニルクロリドの添加量を 8.2 g (ピロガロールの水酸基 3 個に対して 3.0 モル当量)、トリエチルアミンの添加量を 6.8 g とする以外は、合成例 9 と同様の方法で、樹脂 7.2 g を得た。また、この際の収率は 75 % であった。

【 0 1 3 5 】

[合成例 11]

攪拌機及びシリカゲル乾燥管付きの 200 ml フラスコ中に、乾燥した N, N - ジメチルアセトアミド 150 ml を投入した。次いで、合成例 5 で合成した樹脂 12.2 g を加えて、室温にて攪拌溶解した。これに 3 - ニトロベンジルクロリド 5.0 g (ピロガロールの水酸基 3 個に対して 1.5 モル当量) を加え、更に、トリエチルアミン 3.5 g を加えて、一昼夜室温にて攪拌反応させた。

反応終了後の反応溶液を 1000 ml の水中に攪拌しながら注ぎ、数滴の 65 % 硫酸水溶液を加えて酸性とした。この反応溶液から析出した固形物を濾別乾燥して、樹脂 12.0 g を得た。また、この際の収率は 73 % であった。

【 0 1 3 6 】

10

20

30

40

50

[合成例 1 2]

攪拌機及びシリカゲル乾燥管付きの 200 ml フラスコ中に、乾燥した N, N - ジメチルアセトアミド 150 ml を投入した。次いで、合成例 5 で合成した樹脂 5.0 g を加えて、室温にて攪拌溶解した。これに p - トルオイルクロリド 1.85 g (ピロガロールの水酸基 3 個に対して 1.5 モル当量) を加え、更に、トリエチルアミン 1.5 g を加えて、一昼夜室温にて攪拌反応させた。

反応終了後の反応溶液を 1000 ml の水中に攪拌しながら注ぎ、数滴の 65% 硫酸水溶液を加えて酸性とした。この反応溶液から析出した固形物を濾別乾燥して、樹脂 4.3 g を得た。また、この際の収率は 55% であった。

【 0 1 3 7 】

比較例用ノボラック樹脂

[合成例 1 3]

攪拌機、加熱装置及びコンデンサー付きの 500 ml フラスコ中に、m - クレゾール 100 g、p - クレゾール 66.8 g、フェノール 36.0 g、37% ホルムアルデヒド水溶液 105.0 g、及びシュウ酸 2.5 g を攪拌しながら投入した。次いで、これを加熱して 105℃ で 3 時間攪拌した後、175℃ まで昇温して水を除去し、更に 200 / 100 mmHg で残留モノマーを留去した。以上の製法により合成されたノボラック樹脂の質量平均分子量は 4000 であった。

【 0 1 3 8 】

支持体 - 1 の製造

厚さ 0.24 mm のアルミニウム板を水酸化ナトリウム水溶液で脱脂し、これを 20% 塩酸浴中で電解研磨処理して、中心線平均粗さ (Ra) 0.5 μm の砂目板を得た。

この砂目板を 20% 硫酸浴中電流密度 2 A / dm² で陽極酸化処理して、2.7 g / m² の酸化被膜を形成し、珪酸ソーダ水溶液で封孔処理後、水洗、乾燥して親水性アルミニウム支持体 (支持体 - 1) を得た。

【 0 1 3 9 】

支持体 - 2 の製造

珪酸ソーダ水溶液で封孔処理を行わない以外は、支持体 - 1 の製造方法と同様の方法で、親水性アルミニウム支持体 (支持体 - 2) を得た。

【 0 1 4 0 】

(実施例 1)

支持体 - 1 上に、表 1 に示す組成のネガ型 PS 版用の感光性塗工液をロット番号 12 番のバーコーターにより塗工し、100℃ にて 3 分間乾燥して、ネガ型平版印刷版を製造した。また、このときの塗布質量は、2.0 ± 0.2 g / m² であった。

【 0 1 4 1 】

【表 1】

10

20

30

感光性塗工液の組成	使用量(g)
[合成例9]で得られたフェノール系樹脂	50
p-ジアゾフェニルアミンとホルムアルデヒドの縮合物のヘキサフルオロリン酸塩	5
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	15
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	2.5
ビクトリアピュアブルーBOH	1
メチルセロソルブ	500
メチルエチルケトン	200
N,N-ジメチルアセトアミド	100
メタノール	200

10

20

【0142】

(比較例1)

実施例1で使用されたネガ型PS版用の感光性塗工液において、[合成例9]で得られたフェノール系樹脂の代わりに、[合成例13]で得られたノボラック樹脂50.0gを使用した以外は実施例1と同様の方法で、ネガ型平版印刷版を製造した。また、このときの塗布質量は、 $2.0 \pm 0.2 \text{ g/m}^2$ であった。

【0143】

実施例1及び比較例1で得られたネガ型平版印刷版に、露光機(「P-824-GX」、大日本スクリーン製造(株)製)を用いて、1mの距離から3kWメタルハライドランプを使用して、35unitの露光条件で露光した。

30

次いで、自動現像機(「PD-912M」、大日本スクリーン製造(株)製)、現像液ND-1、1容量部に対して水2容量部で希釈した現像液を用いて、30、20秒間現像処理し印刷版を得た。

【0144】

ネガ型平版印刷版のUVインキ用洗い油耐性を観察するために、洗油A(「ダイキュア洗油A」、大日本インキ化学工業(株)製)およびロール洗油(「ダイキュアローラー洗油」、大日本インキ化学工業(株)製)の中に、上記のようにして得られた印刷版を30分間室温で浸漬し、浸食の有無を調べた。

また、耐刷性については、印刷版を印刷機(「R-700」、マンローランド社製)に取り付け、UVインキ(「ダイキュアセプター墨」、(大日本インキ化学工業(株)製)、湿し水(「NA-108W」、(大日本インキ化学工業(株)製)を水で100倍に希釈した希釈液)を用いて印刷を行い、適正な印刷物が得られる最終印刷枚数から判定した。なお、この印刷テストは、5000枚毎に印刷機を止めて、洗油Aにてローラーを洗浄する方式で行った。以上の印刷版感度、洗い油耐性および耐刷性の結果を表2に示す。

40

【0145】

【表2】

	用いた樹脂	感光特性		洗油耐性		耐刷枚数
		ステップ	マイクロライン	洗油A	ロール洗油	
実施例1	合成例9	10/3	14	○	○	100,000
比較例1	合成例13	10/3	14	×	×	5,000

なお、表中の項目ステップとは、クリヤー/ベタ段数を示す。マイクロラインとは、印刷版上に再現される細線の幅であり、その最小線幅(μm)を読みとった。また、洗油耐性の評価基準は以下の通りである。

○：良好に使用可能である。

×：浸食があり、使用不可である。

【0146】

表2から明らかなように、実施例1から得られた印刷版は、10万枚を刷了することができるが、比較例1から得られた印刷版では、1回目の洗油Aによる洗浄後、浸食がみられ印刷が不可能であった。

【0147】

(実施例2)

支持体-2上に、表3に示す組成のポジ型PS版用の感光性塗工液をロット番号12番のバーコーターにより塗工し、100にて3分間乾燥して、ポジ型平版印刷版を製造した。また、このときの塗布質量は、 $2.0 \pm 0.2 \text{ g/m}^2$ であった。

【0148】

【表3】

感光性塗工液の組成	使用量(g)
[合成例1]で得られたフェノール系樹脂	0.75
1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドと2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンのエステル化物	0.2
2-(4-メキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン	0.01
ビクトリアピュアブルーBOH	0.01
N,N-ジメチルアセトアミド	1
メチルセロソルブ	9

【0149】

(実施例3)

実施例2で使用されたポジ型PS版用の感光性塗工液において、[合成例1]で得られたフェノール系樹脂の代わりに、[合成例6]で得られたフェノール系樹脂0.75gを使用した以外は実施例2と同様の方法で、ポジ型平版印刷版を製造した。また、このときの塗布質量は、 $2.0 \pm 0.2 \text{ g/m}^2$ であった。

【0150】

(実施例4)

実施例2で使用されたポジ型PS版用の感光性塗工液において、[合成例1]で得られた

10

20

30

40

50

フェノール系樹脂の代わりに、[合成例8]で得られたフェノール系樹脂0.75gを使用した以外は実施例2と同様の方法で、ポジ型平版印刷版を製造した。また、このときの塗布質量は、 $2.0 \pm 0.2 \text{ g/m}^2$ であった。

【0151】

(比較例2)

実施例2で使用されたポジ型PS版用の感光性塗工液において、[合成例1]で得られたフェノール系樹脂の代わりに、[合成例13]で得られたノボラック樹脂0.75gを使用した以外は実施例2と同様の方法で、ポジ型平版印刷版を製造した。また、このときの塗布質量は、 $2.0 \pm 0.2 \text{ g/m}^2$ であった。

【0152】

実施例2～4及び比較例2で得られたポジ型平版印刷版に、露光機(「P-824-GX」、大日本スクリーン製造(株)製)を用いて、1mの距離から3kWメタルハライドランプを使用して、29unitの露光条件で露光した。

次いで、現像液PD-1(コダックポリクロームグラフィックス社製)の希釈度を変えた現像液を用意し、手現像にて30、20秒間現像処理し印刷版を得た。

【0153】

ポジ型平版印刷版の洗い油耐性については、上述したネガ型平版印刷版の洗い油耐性を調べる方法と同様に行った。

また、耐刷性については、印刷版を印刷機(「R-700」、マンローランド社製)に取り付け、UVインキ(「ダイキュアセプター墨」、(大日本インキ化学工業(株)製)、湿し水(「NA-108W」(大日本インキ化学工業(株)製)を水で100倍に希釈した希釈液)を用いて印刷を行い、適正な印刷物が得られる最終印刷枚数から判定した。なお、この印刷テストは、5000枚毎に印刷機を止めて、洗油Aにてローラーを洗浄する方式で行った。以上の印刷版感度、洗い油耐性および耐刷性の結果を表4に示す。

【0154】

【表4】

	用いた樹脂	現像液希釈度	感光特性		洗油耐性		耐刷枚数
			ステップ	マイクロライン	洗油A	ロール洗油	
実施例2	合成例1	1/100	4.5/11	12	○	○	50,000
実施例3	合成例6	1/30	4.5/11	13	○	○	50,000
実施例4	合成例7	1/15	4.5/11	14	○	○	50,000
比較例2	合成例13	1/8	4.5/11	12	×	×	3,000

【0155】

表中の項目ステップとは、クリアー/ベタ段数を示す。表中の現像液の希釈度1/8は、原液1容量部を水により8容量部に希釈したことを示す。他の事例も同様の希釈度を意味する。また、洗い油耐性の評価基準は以下の通りである。

○：良好に使用可能である。

×：浸食があり、使用不可である。

【0156】

表4から明らかのように、実施例2～4から得られた印刷版は、良好な感光特性を持つと同時に、洗油に対しての耐性があり、UVインキを使用した印刷テストでも良好な結果を出した。

一方、比較例2から得られた印刷版は、洗油耐性および耐刷性において、不十分なものであった。

【 0 1 5 7 】

実施例 2 ~ 4 および比較例 2 で得られた平版印刷版を水洗し、版面に整面液（UT 1、コダックポリクロームグラフィックス社製）を塗布した後、バーニングオープン（SPBO-1 型、光陽化学社製）中で、240 で 5 分間バーニング処理した。バーニング処理後の平版印刷版を水洗し、版面にガムを塗布した。得られた平版印刷版を印刷機（SPRINT 26、株式会社小森製）に装着し、インキ（GEOS-G 紅 N、大日本インキ化学工業（株）製、湿し水（NA-108W（大日本インキ化学工業（株）製）を水で 50 倍に希釈した希釈液）、用紙（ロイヤルコート、王子製紙社製）を用いて印刷を行った。耐刷性を評価し、バーニング汚れの有無を観察した。結果を表 5 に示す。

【 0 1 5 8 】

【表 5】

	耐刷枚数	バーニング汚れ
実施例 2	100,000	なし
実施例 3	100,000	なし
実施例 4	100,000	なし
比較例 2	5,000	あり

【 0 1 5 9 】

表 5 から明らかなように、バーニング処理を施した本発明の平版印刷版（実施例 2 ~ 4）は、バーニング汚れを起こすことなく、耐刷性も向上した。一方、比較例 2 の平版印刷版では、耐刷性は向上したものの、バーニング汚れが発生し、実用的ではなかった。

【 0 1 6 0 】

（実施例 5）

100 ml のフラスコ中に、メチルセロソルブ 30 g と、[合成例 10] で得られたフェノール系樹脂 2.0 g を添加して、室温にて 1 時間攪拌して完全に溶解した。

次いで、レゾール樹脂（「Gプレジン」、ジョージアパシフィック社製）4.0 g、ジアゾMSPF 6（コダックケミカル社製）0.28 g、赤外線色素トランプダイ（下記構造式）（コダックケミカル社製）0.28 g、染料（ビクトリアピュアブルー BOH（保土谷化学（株）製）の対イオンを 1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料）0.1 g を添加し、30 分間室温にて攪拌した後、界面活性剤（「DC190」、ダウコーニング社製）5 滴を添加し、更に 30 分間室温にて攪拌した。この混合溶液を 10 ミクロンのフィルターに通して感光性塗工液とした。

この感光性塗工液を支持体 - 2 上に、ロッド番号 12 番のバーコーターにより塗工し、110 にて 40 秒間乾燥して、ネガ型感光性平版印刷版を製造した。また、このときの塗布質量は、 $2.0 \pm 0.2 \text{ g/m}^2$ であった。

【 0 1 6 1 】

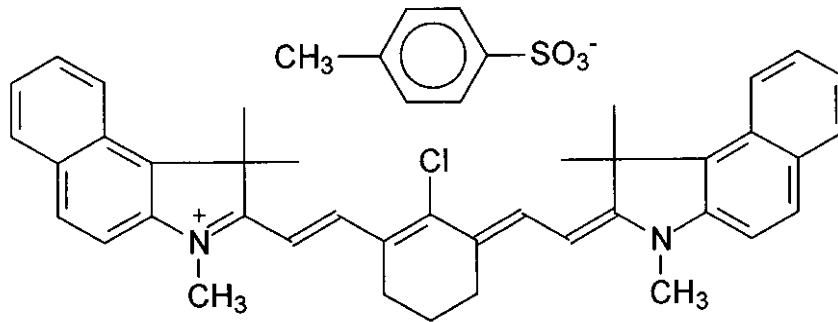
【化 15】

10

20

30

40



10

【0162】

(比較例3)

実施例5で使用された感光性塗工液において、[合成例10]で得られたフェノール系樹脂の代わりに、[合成例13]で得られたノボラック樹脂2.0gを使用した以外は実施例5と同様の方法で、ネガ型平版印刷版を製造した。また、このときの塗布質量は、 $2.0 \pm 0.2 \text{ g/m}^2$ であった。

【0163】

実施例5で得られたネガ型平版印刷版に、近赤外線半導体レーザーを搭載したCreoセッター3244(波長830nm、レーザーパワー8.5W、回転数1500rpm)(Creo社製)にて、全面ベタ画像の書き込みを行った。これをプレヒートオープン(「SPC MINI-HD-48/122」、コダックポリクロームグラフィックス社製)により、 264°F 、100秒間加熱処理を施した。次いで、水で2倍に希釈したND1現像液(コダックポリクロームグラフィックス社製)で、30、30秒間処理して印刷版を得た。

20

一方、比較例3から得られたネガ型平版印刷版は、実施例5で得られたネガ型平版印刷版と同様に、近赤外線半導体レーザーを搭載したCreoセッター3244(波長830nm、レーザーパワー8.5W、回転数1500rpm)(Creo社製)にて、全面ベタ画像の書き込みを行い、これをプレヒートオープン(「SPC MINI-HD-48/122」、コダックポリクロームグラフィックス社製)により、 264°F 、100秒間加熱処理を施した。

30

そして、水で5倍に希釈したPD1現像液(コダックポリクロームグラフィックス社製)を用いて、30、20秒間処理して印刷版を得た。

【0164】

上記のようにして得られた各印刷版を印刷に用いられる湿し水(「NA-108W」、大日本インキ化学工業(株)製)の100倍希釈液に10%のイソプロピルアルコールを添加した溶液、及び50%のイソプロピルアルコール水溶液に室温下で30分間浸漬して、湿し水及び耐溶剤性の評価を行った。その結果を表6に示す。

【0165】

また、実施例5および比較例3から得られたネガ型平版印刷版について、上記のようにして、画像の書き込み、加熱処理を行い、上述した各々の条件で現像処理をした後、ガム引きをして印刷用の刷版とした。この各刷版を印刷機(「R-700印刷機」、マンローランド社製)に取り付け、インキ(「GEOS-G 紅 N」、大日本インキ化学工業(株)製)、湿し水(「NA-108W」、大日本インキ化学工業(株)製)を水で100倍に希釈した希釈液に、10%のイソプロピルアルコールを添加した湿し水を用いて印刷を行い、各刷版の耐刷性、適正な印刷物が得られる最終印刷枚数から判定した。この結果を表6に示す。

40

【0166】

【表6】

50

	用いた樹脂	画像性能	耐刷枚数	耐溶剤性	
		網点質(%)		湿し水 (10%IPA)	50%IPA
実施例5	合成例9	1-99	250,000	○	○
比較例3	合成例13	1-99	150,000	△	×

【0167】

表中の網点1 - 99は、網点質が1%から99%まで問題なく良好に認められることを示す。また、表中の湿し水耐性の評価基準は以下の通りである。

○：版材に何らの変化も認められず、良好である。

△：版材が多少侵されているが、使用には差し支えない。

×：版材が溶剤に侵されて、使用不可。

【0168】

表6から明らかなように、実施例5から得られたネガ型平版印刷版は、画像性能が良好で、湿し水耐性や、溶剤として用いられるイソプロピルアルコール耐性、及び印刷における耐刷性にも、比較例3から得られたネガ型平版印刷版に比べ、非常に優れている。

【0169】

(実施例6)

100mlのフラスコ中に、メチルセロソルブ30gと、[合成例1]で得られたフェノール系樹脂2.0gを添加して、室温にて1時間攪拌して完全に溶解させた。

次いで、赤外線色素トランプダイ(コダックケミカル社製)と、2滴の界面活性剤(「DC190」、ダウコーニング社製)を添加し、更に30分間室温にて攪拌した。この混合溶液を10ミクロンのフィルターに通して感光性塗工液とした。

この感光性塗工液を支持体-2上に、ロード番号14番のパーコーターにより塗工し、120にて40秒間乾燥して、ポジ型感光性平版印刷版を製造した。また、このときの塗布質量は、 $2.0 \pm 0.2 \text{ g/m}^2$ であった。

【0170】

(実施例7)

実施例6で使用された感光性塗工液において、[合成例1]で得られたフェノール系樹脂の代わりに、[合成例2]で得られたフェノール系樹脂2.0gを使用した以外は実施例6と同様の方法で、ポジ型平版印刷版を製造した。また、このときの塗布質量は、 $2.0 \pm 0.2 \text{ g/m}^2$ であった。

【0171】

(実施例8)

実施例6で使用された感光性塗工液において、[合成例1]で得られたフェノール系樹脂の代わりに、[合成例3]で得られたフェノール系樹脂2.0gを使用した以外は実施例6と同様の方法で、ポジ型平版印刷版を製造した。また、このときの塗布質量は、 $2.0 \pm 0.2 \text{ g/m}^2$ であった。

【0172】

(実施例9)

実施例6で使用された感光性塗工液において、[合成例1]で得られたフェノール系樹脂の代わりに、[合成例4]で得られたフェノール系樹脂2.0gを使用した以外は実施例6と同様の方法で、ポジ型平版印刷版を製造した。また、このときの塗布質量は、 $2.0 \pm 0.2 \text{ g/m}^2$ であった。

【0173】

(実施例10)

実施例6で使用された感光性塗工液において、[合成例1]で得られたフェノール系樹脂

10

20

30

40

50

の代わりに、[合成例6]で得られたフェノール系樹脂2.0gを使用した以外は実施例6と同様の方法で、ポジ型平版印刷版を製造した。また、このときの塗布質量は、 $2.0 \pm 0.2 \text{ g/m}^2$ であった。

【0174】

(実施例11)

実施例6で使用された感光性塗工液において、[合成例1]で得られたフェノール系樹脂の代わりに、[合成例7]で得られたフェノール系樹脂2.0gを使用した以外は実施例6と同様の方法で、ポジ型平版印刷版を製造した。また、このときの塗布質量は、 $2.0 \pm 0.2 \text{ g/m}^2$ であった。

【0175】

(実施例12)

実施例6で使用された感光性塗工液において、[合成例1]で得られたフェノール系樹脂の代わりに、[合成例8]で得られたフェノール系樹脂2.0gを使用した以外は実施例6と同様の方法で、ポジ型平版印刷版を製造した。また、このときの塗布質量は、 $2.0 \pm 0.2 \text{ g/m}^2$ であった。

【0176】

(実施例13)

実施例6で使用された感光性塗工液において、[合成例1]で得られたフェノール系樹脂の代わりに、[合成例11]で得られたフェノール系樹脂2.0gを使用した以外は実施例6と同様の方法で、ポジ型平版印刷版を製造した。また、このときの塗布質量は、 $2.0 \pm 0.2 \text{ g/m}^2$ であった。

【0177】

(実施例14)

実施例6で使用された感光性塗工液において、[合成例1]で得られたフェノール系樹脂の代わりに、[合成例12]で得られたフェノール系樹脂2.0gを使用した以外は実施例6と同様の方法で、ポジ型平版印刷版を製造した。また、このときの塗布質量は、 $2.0 \pm 0.2 \text{ g/m}^2$ であった。

【0178】

(比較例4)

実施例6で使用された感光性塗工液において、[合成例1]で得られたフェノール系樹脂の代わりに、[合成例13]で得られたノボラック樹脂2.0gを使用した以外は実施例6と同様の方法で、ポジ型平版印刷版を製造した。また、このときの塗布質量は、 $2.0 \pm 0.2 \text{ g/m}^2$ であった。

【0179】

実施例6～14及び比較例4から得られた各ポジ型平版印刷版を洗油A(「ダイキュア洗油A」、大日本インキ化学工業(株)製)およびロール洗油(「ダイキュアローラー洗油」、大日本インキ化学工業(株)製)に、室温下で30分間浸漬して洗い油耐性の評価を行った。この結果を表7に示す。

【0180】

また、実施例6～14及び比較例4から得られた各ポジ型平版印刷版に、近赤外線半導体レーザーを搭載したCreoセッター3244(波長830nm、レーザーパワー8.5W、回転数1500rpm)(Creo社製)にて、画像の書き込みを行った。この際得られた画像部の視認の容易さ(プリントアウト性)を目視にて観察し、評価した。この結果を表7に示す。

また、現像液PD1(コダックポリクロームグラフィックス社製)を用い、手現像にてポジ画像を得る適点を求めた。これを表8に示す。

【0181】

【表7】

10

20

30

40

	用いた樹脂	画像性能	耐刷枚数	耐溶剤性		プリントアウト性
		網点質(%)		湿し水 (10%IPA)	50%IPA	
実施例6	合成例1	1-99	50,000	○	○	○
実施例7	合成例2	1-99	50,000	○	○	○
実施例8	合成例3	1-99	50,000	○	○	○
実施例9	合成例4	1-99	50,000	○	○	○
実施例10	合成例6	1-99	50,000	○	○	○
実施例11	合成例7	1-99	50,000	○	○	○
実施例12	合成例8	1-99	50,000	○	○	△
実施例13	合成例11	1-99	50,000	○	○	△
実施例14	合成例12	1-99	50,000	○	○	△
比較例4	合成例13	1-99	3,000	×	×	×

10

20

【0182】

表中、網点1 - 99は、網点質が1%から99%まで、問題なく良好に認められることを示す。また、洗い油耐性の評価基準は以下の通りである。

○：版材に何らの変化も認められず、良好である。

×

また、プリントアウト（露光可視画像性）の項目は、画像部の視認の容易さを表し、評価基準は以下の通りである。

○：視認性が良好である。

△：弱いながらも、何とか視認できる。

×

30

【0183】

【表8】

	現像適点		
	現像液希釈度	温度(°C)	時間(秒)
実施例6	1/100	30	25
実施例7	1/100	30	25
実施例8	1/100	30	25
実施例9	1/100	30	25
実施例10	1/30	30	20
実施例11	1/100	30	25
実施例12	1/15	30	30
実施例13	1/10	30	20
実施例14	1/10	30	20
比較例4	1/8	30	30

40

50

【0184】

表中の現像液PD1の希釈度1/8は、原液1容量部を水により8容量部に希釈したことを示す。他の事例も同様の希釈度を意味する。

【0185】

画像性能における網点品質に関しては、実施例6～14及び比較例4から得られたポジ型平版印刷版のいずれも良好であった。

しかしながら、表7から明らかなように、比較例4から得られたポジ型平版印刷版は全く洗い油耐性がないが、実施例6～14から得られたポジ型平版印刷版は、溶剤に侵されることなく、良好な洗い油耐性を示した。

また、耐刷性及びプリントアウト性（露光可視画像性）に関しても、実施例6～14から得られたポジ型平版印刷版は、表7からも明らかなように、優れた結果を示した。

10

【0186】

実施例6～14および比較例4で得られた平版印刷版を水洗し、版面に整面液（UT1、コダックポリクロームグラフィックス社製）を塗布した後、バーニングオープン（SPBO-1型、光陽化学社製）中で、240で5分間バーニング処理した。バーニング処理後の平版印刷版を水洗し、版面にガムを塗布した。得られた平版印刷版を印刷機（SPRINT26、株式会社小森製）に装着し、インキ（GEOS-G紅N、大日本インキ化学工業（株）製、湿し水（NA-108W（大日本インキ化学工業（株）製）を水で50倍に希釈した希釈液）、用紙（ロイヤルコート、王子製紙社製）を用いて印刷を行った。耐刷性を評価し、バーニング汚れの有無を観察した。結果を表9に示す。

20

【0187】

【表9】

	耐刷枚数	バーニング汚れ	洗い油耐性	
			洗油A	ロール洗油
実施例6	100,000	なし	○	○
実施例7	100,000	なし	○	○
実施例8	100,000	なし	○	○
実施例9	100,000	なし	○	○
実施例10	100,000	なし	○	○
実施例11	100,000	なし	○	○
実施例12	100,000	なし	○	○
実施例13	100,000	なし	○	○
実施例14	100,000	なし	○	○
比較例4	5,000	あり	△	△

30

【0188】

表9から明らかなように、バーニング処理を施した本発明の平版印刷版（実施例6～14）は、バーニング汚れを起こすことなく、耐刷性も向上した。一方、比較例4の平版印刷版では、耐刷性および洗い油耐性は若干向上したものの、バーニング汚れが発生し、実用的ではなかった。

【0189】

【発明の効果】

本発明の感光性組成物によれば、主鎖に尿素結合を有するフェノール系樹脂を含有しているため、耐摩耗性、各種印刷薬品中に含まれる溶剤の耐溶剤性に優れた塗膜を得ることができる。

40

50

また、本発明の感光性平版印刷版によれば、上記感光組成物からなる感光層が支持体表面に設けられているため、良好な耐刷性、露光可視画像性、耐溶剤性が得られ、特にUVインキ印刷時の洗い油耐性に非常に優れている。また、バーニング特性にも優れている。また、本発明の平版印刷版の作製方法によれば、耐刷性、露光可視画像性、耐溶剤性が良好で、特にUVインキ印刷時の洗い油耐性に非常に優れ、また、バーニング特性にも優れた平版印刷版を得ることができる。

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 石塚 康弘

群馬県館林市赤土町857-2 赤土ビル202

(72)発明者 児島 靖彦

埼玉県鴻巣市赤見台1-14-3-403

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 特開平08-227149(JP,A)

特開平08-339080(JP,A)

特開平10-319579(JP,A)

特開2000-330265(JP,A)

米国特許第06294311(US,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F7/00-7/18

C08G4/00-16/06