

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4340586号
(P4340586)

(45) 発行日 平成21年10月7日 (2009. 10. 7)

(24) 登録日 平成21年7月10日 (2009. 7. 10)

(51) Int. Cl.

F 1

G O 3 F 7/039 (2006. 01)

G O 3 F 7/039

G O 3 F 7/004 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 O 4

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

G O 3 F 7/004 5 O 5

G O 3 F 7/00 5 O 3

請求項の数 1 (全 48 頁)

(21) 出願番号 特願2004-165808 (P2004-165808)
 (22) 出願日 平成16年6月3日 (2004. 6. 3)
 (65) 公開番号 特開2005-345795 (P2005-345795A)
 (43) 公開日 平成17年12月15日 (2005. 12. 15)
 審査請求日 平成19年1月26日 (2007. 1. 26)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (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 島中 優介
 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】 感光性組成物

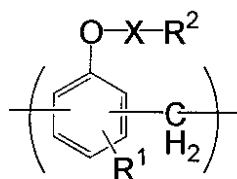
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 分子内に下記一般式(1)で表される構造単位とフェノール性水酸基とを有する高分子化合物、(B) HLB10未満の界面活性剤、(C) HLB10以上の界面活性剤、及び、(D) 赤外線吸収剤を含有する感光性組成物。

【化 1】

一般式 (1)



10

一般式(1)中、R¹は、水素原子、又は任意の置換基を表し、Xは、2価の連結基を表し、R²は、非共有電子対結合部位と水素結合可能な水素原子とを有し、熱的に可逆な2以上の水素結合を形成しうる1価の置換基を表す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【 0 0 0 1 】

本発明は主に、赤外線露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が変化するポジ型平版印刷版原版に用いられる記録層の形成に有用な感光性組成物に関し、詳細には、コンピュータ等のデジタル信号に基づいて赤外線レーザ光を走査することにより直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能なポジ型平版印刷版原版の記録層として有用な赤外線に感応性を有する感光性組成物に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に、近赤外線から赤外線領域に発光領域を持つ固体レーザや半導体レーザでは、高出力・小型化が進んでいる。したがって、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザは非常に有用である。

【 0 0 0 3 】

前述の赤外線領域に発光領域を持つ赤外線レーザを露光光源として使用する、赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料は、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、光を吸収し熱を発生するIR染料等とを必須成分とする平版印刷版材料である。該赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料に、前記赤外線レーザを露光すると、非露光部（画像部）では、該赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料中のIR染料等が、前記バインダー樹脂との相互作用により、該バインダー樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働く。一方、露光部（非画像部）では、前記IR染料等が、光を吸収して熱を発生するため、該IR染料等と前記バインダー樹脂との相互作用が弱くなる。したがって、現像時には、前記露光部（非画像部）が、アルカリ現像液に溶解し、平版印刷版が形成される。

しかし、このような赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版材料においては、UV露光により製版するポジ型平版印刷版材料と比べ、バインダー樹脂として、アルカリ現像液等の溶剤に対する溶解性の高い樹脂にせざるを得ないため、印刷中にインクの付きが悪くなった時に用いるプレートクリーナーに対する耐性が低く、該クリーナーで版面を拭いた時に感光性組成物が溶出してしまう問題があった。

【 0 0 0 4 】

このような耐クリーナー性向上のため、感光層に水素結合を形成しうる特定の官能基を有する構造単位を含むポリマーを使用した感光性組成物が提案されており（例えば、特許文献1参照。）、耐クリーナー性が改良されたことが報告されている。しかしながら、このような赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版原版では、感光層自体の強度が低く、特に、小面積画像にその影響がでて、ハイライト部の網点耐刷性に劣るという問題があった。また、ここに記載のポリマーは、露光部/未露光部のアルカリ可溶化の差（ディスクリミネーション）を広げる機能を有しているものの、効果としては不十分であり、使用条件の変動による現像の安定性（現像ラチチュード）をさらに向上させる技術が望まれていた。

また、ディスクリミネーションの向上の目的で、ポジ型記録層に特定界面活性剤を添加する技術が提案されているが（例えば、特許文献2参照。）、記録層に親水性の界面活性剤を含有することで記録層表面が親水化し、画像部の耐現像性の低下やインキ着肉性の低下が懸念される。

【 特許文献 1 】 米国特許第 6 4 7 5 6 9 2 号明細書

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 2 - 1 2 2 9 8 2 公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

上記従来技術の欠点を克服すべくなされた本発明の目的は、耐アルカリ現像性に優れた強固な被膜を形成しうるとともに、赤外線露光により速やかに耐現像性が解除される感光性組成物であって、耐薬品性に優れ、現像ラチチュードが広く、且つ、ハイライト部の網点耐刷性が高い赤外線レーザ用ポジ型平版印刷版用原版の記録層として有用な感光性組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

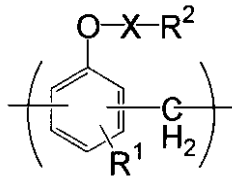
【0006】

本発明者は鋭意研究の結果、特定の構造単位を有するポリマーと特定の界面活性剤とを併用することにより、上記課題目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明の感光性組成物は、(A)分子内に下記一般式(1)で表される構造単位とフェノール性水酸基とを有する高分子化合物、(B)HLB10未満の界面活性剤、(C)HLB10以上の界面活性剤、及び、(D)赤外線吸収剤を含有することを特徴とする。

【化1】

一般式(1)



一般式(1)中、 R^1 は、水素原子、又は任意の置換基を表し、 X は、2価の連結基を表し、 R^2 は、非共有電子対結合部位と水素結合可能な水素原子とを有し、熱的に可逆な2以上の水素結合を形成しうる1価の置換基を表す。

【0007】

本発明の作用は明確ではないが、次のように推測される。

耐薬品性向上効果を有する、側鎖に水素結合性置換基を有するフェノール性樹脂と、HLBを規定した、親油性、親水性という互いに異なる特性を有する2種の界面活性剤を組合せることで、未露光部においては、感光性組成物により形成された被膜強度が向上し、平版印刷版原版の記録層として用いた場合の小面積画像の耐刷性が向上する効果が得られ、露光部においては耐現像性が速やかに解除され、未露光部と露光部のアルカリ水性現像液に対する溶解性の差(ディスクリミネーション)が飛躍的に広がり、特に高濃度現像液に対する未露光部の現像液に対する溶解性が抑制され、現像ラチチュードが拡大する。

【発明の効果】

【0008】

本発明の感光性組成物は、耐アルカリ現像性に優れた強固な被膜を形成しうるとともに、赤外線露光により速やかに耐現像性が解除される。従って、本発明によれば、耐薬品性に優れ、現像ラチチュードが広く、且つ、ハイライト部の網点耐刷性が高い、赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版用原版の記録層として有用な感光性組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の感光性組成物は、(A)分子内に一般式(1)で表される構造単位とフェノール性水酸基とを有する高分子化合物(以下、適宜、変性フェノール性樹脂と称する)、(B)HLB10未満の界面活性剤、(C)HLB10以上の界面活性剤、及び、(D)赤外線吸収剤、を含有することを特徴とする。以下、各成分について順次説明する。

【0010】

〔(A)変性フェノール性樹脂〕

本発明に用いられる変性フェノール性樹脂は、下記一般式(1)で表される構造単位とフェノール性水酸基とを有することを特徴とする。

【0011】

10

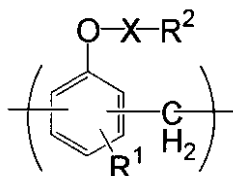
20

30

40

【化 2】

一般式 (1)



【0012】

10

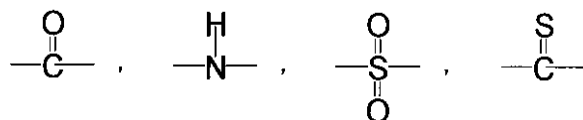
一般式 (1) 中、 R^1 は、水素原子、又は任意の置換基を表す。ここで言う任意の置換基とは、後述する「 $-\text{X}-\text{R}^2$ 」の構造に起因する本発明の効果を損なわない限り、どのような置換基であってもよく、また、一般式 (1) における 1 つのベンゼン環に対して複数個存在していてもよい。具体的には、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アリル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、複数個存在する場合、それぞれの置換基は同じでも異なってもよい。

X は、2 価の連結基を表し、好ましくは、下記式からなる群より選ばれる部分構造を、少なくとも 1 つ有する 2 価の連結基を表す。ここで「部分構造を少なくとも 1 つ有する」とは、 X で表される連結基が、(1) 下記部分構造のいずれか 1 つのみからなるものであってもよく、(2) 下記部分構造を複数個連結させた連結基であってもよく、或いは、(3) 上記 (1) 又は (2) の連結基と他の炭化水素基等とを連結させた連結基であってもよい。なお、上記 (2) においては、複数存在する部分構造のそれぞれが、同種であっても異種であってもよく、連結の順序についても任意である。また、下記部分構造の表記は、連結基の連結方向を規定するものではない。

20

【0013】

【化 3】



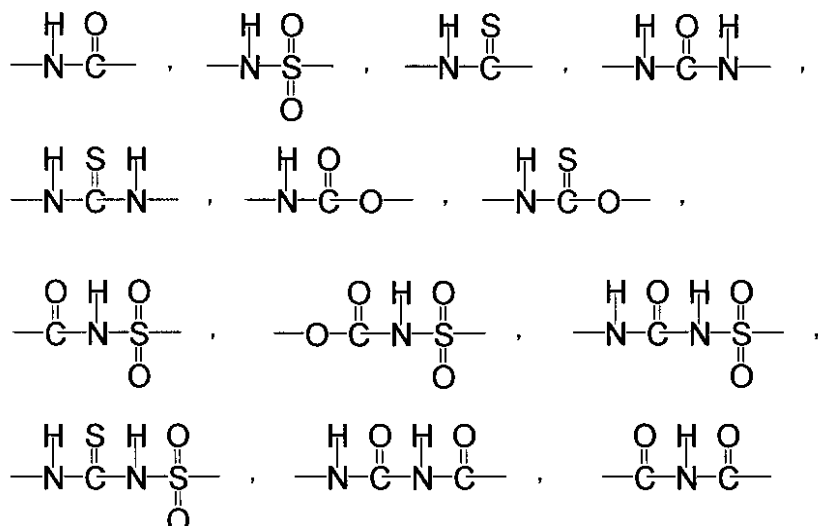
30

【0014】

上記連結基のより好ましい例としては、アミド、スルホンアミド、ウレア、ウレタン、チオウレア、カルボニル、カルボン酸エステル ($-\text{CO}-\text{O}-$)、スルホニル、スルホン酸エステル ($-\text{SO}_2-\text{O}-$) 等を含むものが挙げられ、具体的には、以下に示す構造が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、下記部分構造の表記は、連結基の連結方向を規定するものではない。

【0015】

【化 4】



10

【0016】

R²は、非共有電子対結合部位と水素結合可能な水素原子とを有し、熱的に可逆な、即ち、熱的に解除可能な2以上の水素結合を形成しうる1価の置換基を表す。

20

ここで、非共有電子対結合部位とは、後述の水素結合可能な水素原子と水素結合を形成しうる部位を指し、具体的には、=O、=N-、=S、=P-、などが挙げられ、中でも、水素原子とより強い水素結合を形成する観点からは、=O、=N-が好ましい。

【0017】

また、水素結合可能な水素原子とは、上記非共有電子対結合部位と水素結合しうる活性状態の水素原子を指し、具体的には、窒素原子と共有結合している水素原子、酸素原子と共有結合している水素原子、硫黄原子と共有結合している水素原子、リン原子と共有結合している水素原子、などが挙げられ、中でも、上記非共有電子対結合部位とより強い水素結合を形成する観点からは、窒素原子と共有結合している水素原子、酸素原子と共有結合している水素原子が好ましい。

30

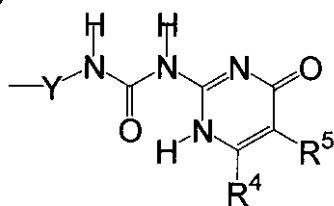
【0018】

R²の具体的な構造としては、下記一般式(R-1)~(R-7)に示すような構造を挙げることができる。ここで、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷は、それぞれ独立して、水素原子、又は炭化水素基を表し、Yは炭化水素連結基を表す。

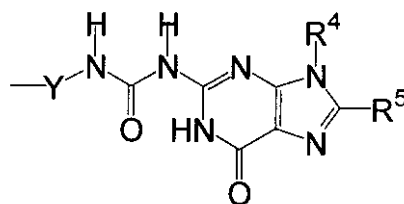
【0019】

【化 5】

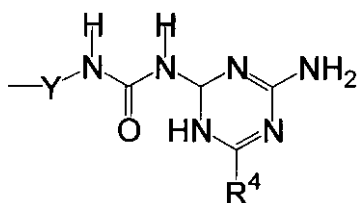
(R-1)



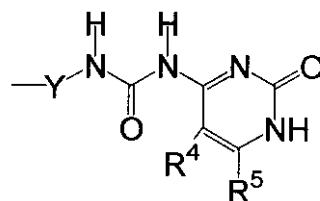
(R-6)



(R-2)

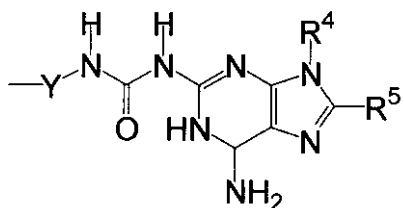


(R-7)



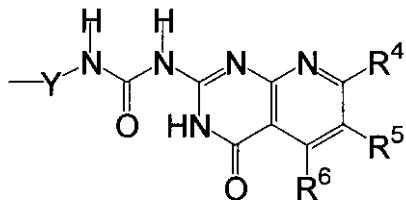
10

(R-3)

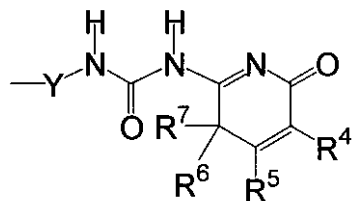


20

(R-4)



(R-5)



30

【 0 0 2 0 】

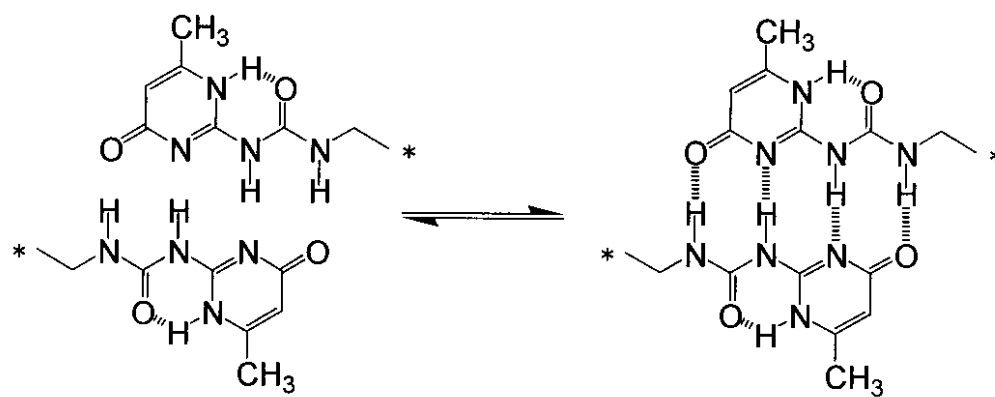
本発明においては、変性フェノール性樹脂を用いて形成された膜中において、主に、上記非共有電子対結合部位と水素結合可能な水素原子とが熱的に可逆な水素結合を形成する。ここで、該水素結合は、同一の置換基中の部位同士で形成されるのではなく、膜中に存在する別の特定置換基との間に形成される。以下、後述する変性フェノール性樹脂の具体例（A）の特定置換基を例に挙げて、上記結合を具体的に説明する。

40

【 0 0 2 1 】

【化 6】

反応式 1



10

..... ; 水素結合

* ; 高分子主鎖への結合部位

【0022】

20

上記反応式 1 において、非共有電子対結合部位に該当する部位は、(= O) および (= N -) であり、水素結合可能な水素原子に該当する水素原子は、(> N - H) の (- H) である。反応式 1 の特定置換基は、非共有電子対結合部位と水素結合可能な水素原子とをそれぞれ 2 つずつ持っているため、水素結合が、計 4 つ形成される。なお、本発明においては、水素結合が 2 つ以上形成されればよいので、一つの特定制換基中に、非共有電子対結合部位と水素結合可能な水素原子とをそれぞれ 1 つ以上有していればよいことになる。

このように、本発明に係る特定制換基は、他の特定制換基との間に 2 以上の水素結合が形成されるため、分子の回転運動が起こらない安定した相互作用が形成され、優れた耐薬品性の向上効果が得られるものと考えられる。なお、この水素結合は、熱的に可逆であるため、本発明の感光性組成物を平版印刷版原版の感光層として用いた場合、画像形成時のレーザー露光等で容易に解除され、現像により露光部（非画像部）が除去される。

30

【0023】

本発明に係る変性フェノール性樹脂としては、前記一般式 (1) で表される構造単位に加え、分子内にフェノール性水酸基を有するものであればいずれも使用することができる。中でも、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂等に、前記一般式 (1) で表される構造単位を導入したものが好ましい。

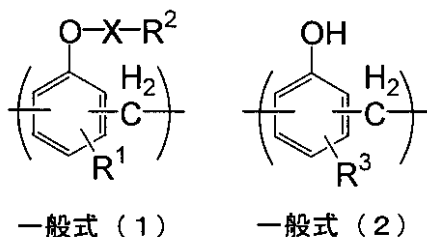
【0024】

本発明では、一般式 (1) とともに分子内にフェノール性水酸基を有することが必要であるが、フェノール性水酸基は下記一般式 (2) で表される如き構造単位として分子内に導入されることが好ましく、本発明の (A) 変性フェノール性樹脂としては、特に、以下の如き、前記一般式 (1) で表される構造単位と、一般式 (2) で表される構造単位とから構成される樹脂であることが最も好ましい。

40

【0025】

【化 7】



10

【0026】

一般式(2)における R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、又は任意の置換基を表す。ここで、任意の置換基とは、前記一般式(1)における R^1 と同義であり、また、一般式(2)における一つのベンゼン環に対して複数個存在していてもよく、複数個存在する場合、それぞれの置換基は同じでも異なってもよい。

【0027】

前記一般式(1)で表される構造単位(構造単位(1))、及び前記一般式(2)で表される構造単位(構造単位(2))の共重合比としては、耐薬品性、及び、感度の観点から、構造単位(1):構造単位(2)が1:99~95:5の範囲であることが好ましく、2:98~90:10の範囲であることがより好ましく、3:97~80:20の範囲

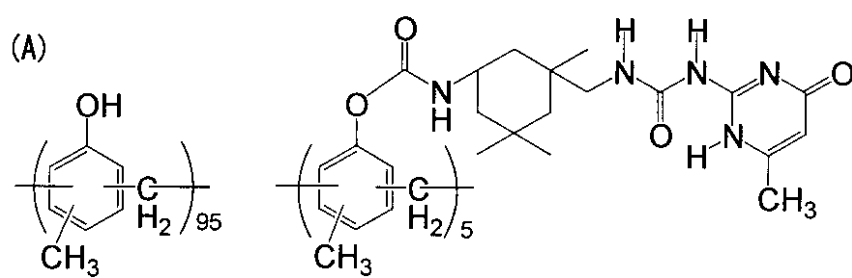
20

であることが最も好ましい。また、変性フェノール性樹脂は、構造単位(1)、構造単位(2)以外の共重合成分を有していてもよい。

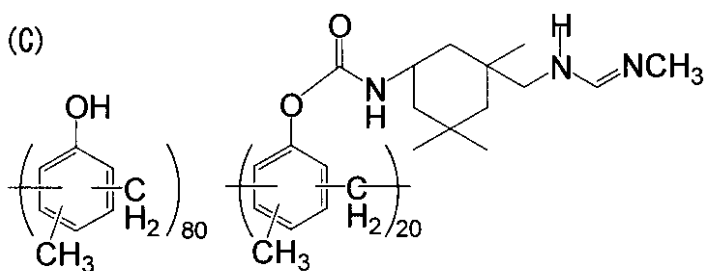
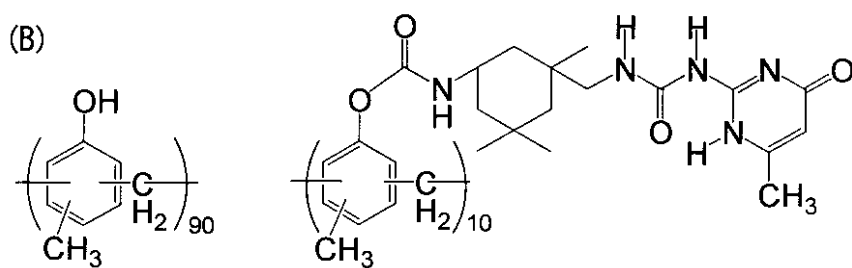
以下に、本発明に係る変性フェノール性樹脂の構造単位の実例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0028】

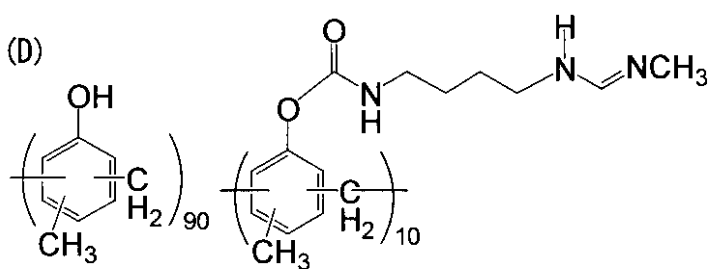
【化 8】



10



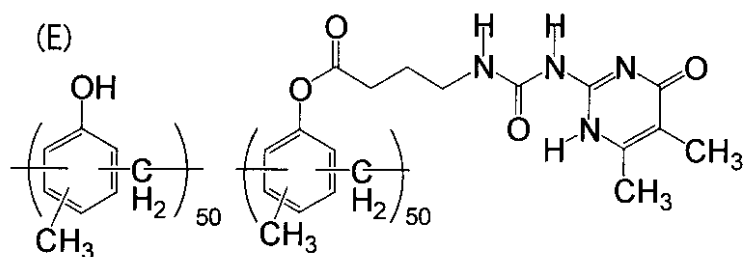
20



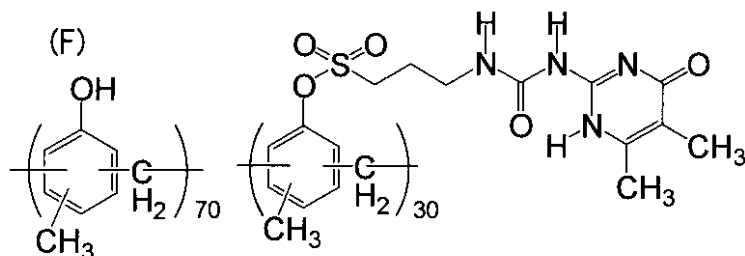
30

【 0 0 2 9 】

【化 9】



10



【 0 0 3 0 】

20

(合成方法)

本発明に係る変性フェノール性樹脂の合成方法は特に限定されるものではないが、例えば、水酸基の一部を特定置換基に置換するためのフェノール樹脂を、溶媒中で、Sn金属を触媒として、イソシアネート基と共に反応（求核付加反応）させて、ウレタン結合を形成することにより製造することができる。

【 0 0 3 1 】

水酸基の一部を特定置換基に置換するためのノボラック型フェノール樹脂のフェノキシドと、イソシアネート基含有化合物との求核付加反応は、以下のように行うことができる。即ち、水酸基の一部を特定官能基に置換するためのノボラック型フェノール樹脂の総重量を、濃度20～80質量%（好ましくは30～70質量%）になるよう溶媒に溶解し、これに当該ノボラック型フェノール樹脂が有する水酸基の総モル数に対して、イソシアネート基含有化合物をそのモル比率が特定官能基に置換したいモル比率になるように加え、更にSn金属を触媒としてイソシアネート基含有化合物のモル数に対するモル比率が0.5～5.0%（好ましくは1.0～2.5）になるように10～200の範囲の温度条件下で加え、その温度範囲に維持しながら数時間攪拌することにより行うことができる。なお、反応温度は、20～150の範囲であることが好ましく、20～100の範囲であることがより好ましい。

30

このとき、上記反応に用いられる溶媒としては、例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルエーテル（DME）、テトラヒドロフラン（THF）等が挙げられ、中でも、テトラヒドロフラン（THF）を用いることが好ましい。

40

また、上記Sn金属としては、ジブチルスズジラウレート（dibutyltin dilaurate）を用いることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

本発明に係る変性フェノール性樹脂は、重量平均分子量が200以上、数平均分子量が200以上のものが好ましい。さらに好ましくは、重量平均分子量が500～30,000で、数平均分子量が500～250,000であり、分散度（重量平均分子量/数平均分子量）が1.1～1.0のものである。

【 0 0 3 3 】

本発明に係る変性フェノール性樹脂の含有量は、感度、及び、形成された皮膜の耐久性

50

の観点から、感光層の全固形分に対して、40～99質量%であることが好ましく、45～95質量%であることがさらに好ましく、50～90質量%であることが最も好ましい。

なお、本発明においては、前記変性フェノール性樹脂の1種または2種以上を適宜混合して用いることができる。

【0034】

〔(B)HLB10未満の界面活性剤、(C)HLB10以上の界面活性剤〕

本発明に係る感光性組成物中には、(B)「HLB10未満の界面活性剤」(以下、適宜、親油性界面活性剤と称する)及び(C)「HLB10以上の界面活性剤」(以下、適宜、親水性界面活性剤と称する)を含有することが必須である。親油性界面活性剤のHLBの範囲として好ましくは、HLBは3～9であり、更に好ましくは5～8.5である。また、親水性界面活性剤のHLBの範囲として好ましくは、HLBは11～18であり、更に好ましくは12～16である。

【0035】

本発明に用いられる界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、非イオン性等のいずれも可能であるが、特に好ましいものとしては非イオン性界面活性剤が挙げられ、エーテル型、エステル型、アミノエーテル型、エーテルエステル型、アルカノールアミド型のもの等が挙げられる。

具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレン/オキシプロピレンブロックコポリマー、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミノエーテル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル誘導体、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、メトキシポリエチレングリコール、グリセロールボレイト脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレングリセロールボレイト脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンフィトステロール、ポリオキシエチレンフィトスタノール、ポリオキシエチレン植物油、ポリオキシエチレンラノリン、ポリオキシエチレンラノリンアルコール、ポリオキシエチレンミツロウ誘導体、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物が挙げられる。

なかでも好ましいものとしては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルが挙げられる。

【0036】

より好ましいものはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール脂肪酸エステルであり、特にポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステルであるのが好ましい。上述の界面活性剤は同系であっても、例えばオキシエチレン繰り返し単位の繰り返し数が異なることによってHLBも異なってくるので、HLBが10未満のものと、HLBが10以上のものをそれぞれ選択して併用する。

【0037】

また上記以外にも、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、あるいは、塗布性を
良化するため、特開昭 62 - 251740 号公報や特開平 3 - 208514 号公報に記載
されているような非イオン界面活性剤、特開昭 59 - 121044 号公報、特開平 4 - 1
3149 号公報に記載されているような両性界面活性剤、EP 950517 公報に記載さ
れているようなシロキサン系化合物、特開平 11 - 288093 号公報に記載されている
ようなフッ素含有のモノマー共重合体、特開昭 62 - 170950 号公報に記載されてい
るようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例とし
ては、ソルビタントリスステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレ
ート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙
げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキ
ルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2 - アルキル - N - カルボキシエチル - N - ヒドロ
キシエチルイミダゾリニウムベタインや N - テトラデシル - N , N - ベタイン型(例えば
、商品名「アモーゲン K」：第一工業(株)製)等が挙げられる。シロキサン系化合物と
しては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、
具体例として、(株)チッソ社製、DBE - 224, DBE - 621, DBE - 712,
DBP - 732, DBP - 534、独 T e g o 社製、T e g o G l i d e 100 等のポ
リアルキレンオキシド変性シリコーンを挙げる事が出来る。これらの界面活性剤も同様
に、HLB が 10 未満のものと、HLB が 10 以上のものをそれぞれ選択して併用する。

【0038】

本発明に係る感光性組成物中における(B)HLB 10 未満の界面活性剤の含有量は、
現像ラチチュードの最適化の観点から、好ましくは 0.5 ~ 20 質量%、更に好ましくは
1 ~ 10 質量%、特に好ましくは 2 ~ 8 質量%の範囲である。

また、(C)HLB 10 以上の界面活性剤の含有量は、感光性組成物が形成する被膜の
耐アルカリ現像性と、現像ラチチュードとのバランスの観点から、好ましくは 0.05 ~
15 質量%、更に好ましくは 0.1 ~ 10 質量%、特に好ましくは 0.15 ~ 8 質量%で
ある。

(B)親油性界面活性剤と(C)親水性界面活性剤の含有割合[(B):(C)]とし
ては、質量換算で、好ましくは 40:1 ~ 1:10 であり、更に好ましくは 30:1 ~ 1
:5 であり、特に好ましくは 20:1 ~ 1:1 である。

【0039】

[(D)赤外線吸収剤]

本発明に係る感光性組成物に含まれる赤外線吸収剤は、700nm 以上、好ましくは 7
50 ~ 1200nm の赤外域に光吸収域を有し、この範囲の波長域の光により、光/熱変
換能を発現する物質を指す。具体的には、上記波長域の光を吸収し熱を発生する種々の染
料または顔料を用いることができる。

【0040】

染料としては、市販の染料、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
ニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリ
リウム色素、ピリリウム塩、金属チオレ-ト錯体、オキソノ-ル染料、ジイモニウム染料
、アミニウム染料、クロコニウム染料等の染料が挙げられる。

【0041】

好ましい染料としては、例えば、特開昭 58 - 125246 号、特開昭 59 - 8435
6 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 - 1
94595 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アリリウム色素、英国特許 434, 87

10

20

30

40

50

5号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0042】

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-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。

10

【0043】

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。

【0044】

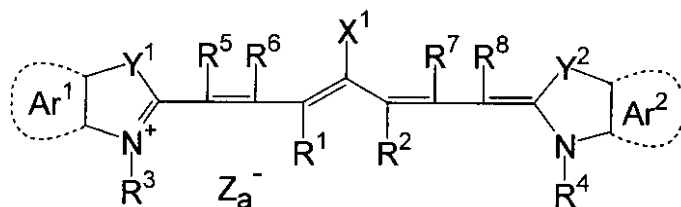
これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、フタロシアニン染料、オキソノ-ル染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、チオピリリウム染料、ニッケルチオレ-ト錯体が挙げられる。さらに、下記一般式(a)~一般式(e)で示される染料が光熱変換効率に優れるため好ましく、特に下記一般式(a)で示されるシアニン色素は、本発明に係る画像形成材料で使用した場合に、アルカリ溶解性樹脂との高い相互作用を与え、且つ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

20

【0045】

【化10】

一般式(a)



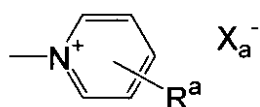
30

【0046】

一般式(a)中、X¹は、水素原子、ハロゲン原子、-NPh₂、X²-L¹又は以下に示す基を表す。ここで、X²は酸素原子又は、硫黄原子を示し、L¹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。

【0047】

【化11】



40

【0048】

前記式中、Xa⁻は、後述するZa⁻と同様に定義され、Raは、水素原子、アルキル基、アリ-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す。R¹及びR²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、R¹及びR²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

50

く、さらに、 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。

【0049】

Ar^1 、 Ar^2 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良く、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良く、置換基を有していても良い炭素原子数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良く、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、但し、一般式(a)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、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

10

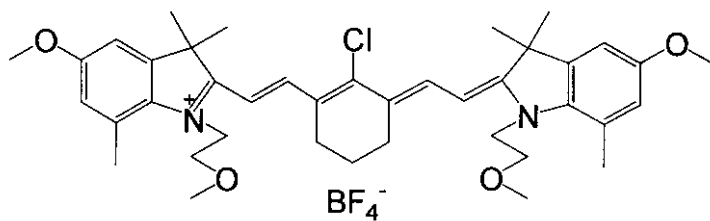
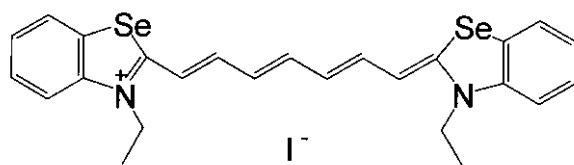
【0050】

20

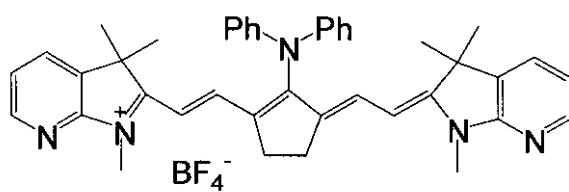
本発明において、好適に用いることのできる一般式(a)で示されるシアニン色素の具体例としては、以下に例示するものの他、特開2001-133969明細書の段落番号[0017]～[0019]、特開2002-40638明細書の段落番号[0012]～[0038]、特開2002-23360明細書の段落番号[0012]～[0023]に記載されたものを挙げることができる。

【0051】

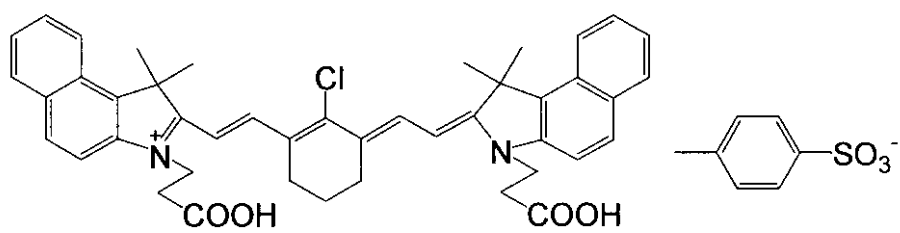
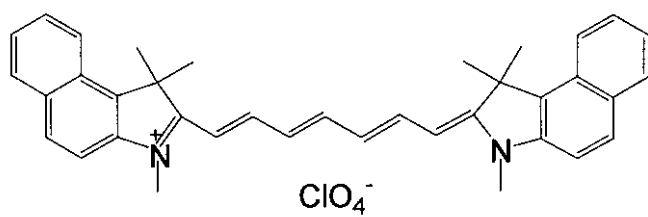
【化 1 2】



10



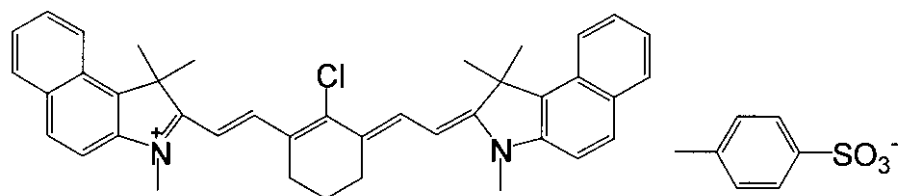
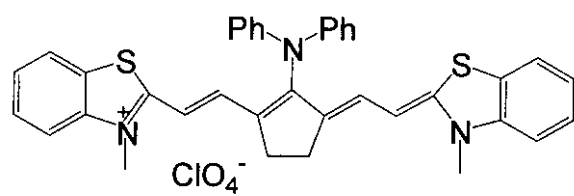
20



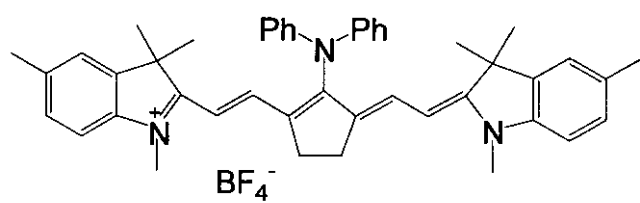
30

【 0 0 5 2】

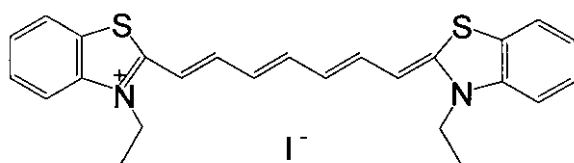
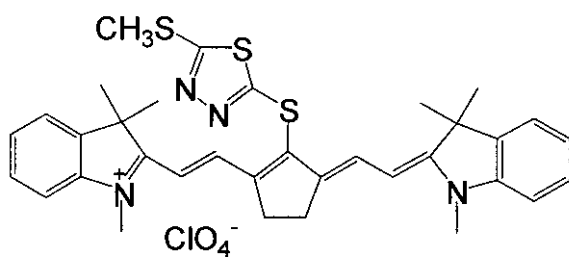
【化 1 3】



10



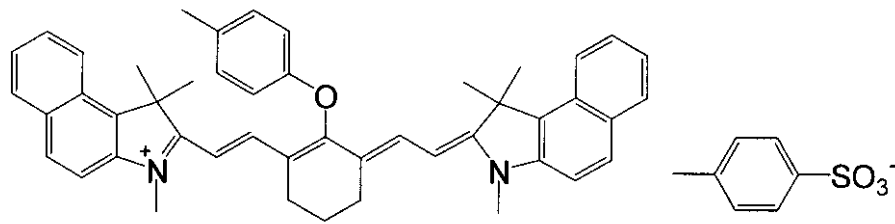
20



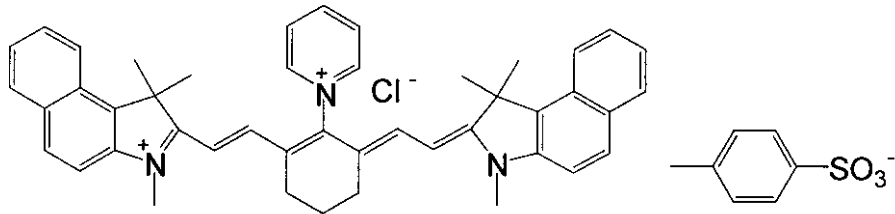
30

【 0 0 5 3 】

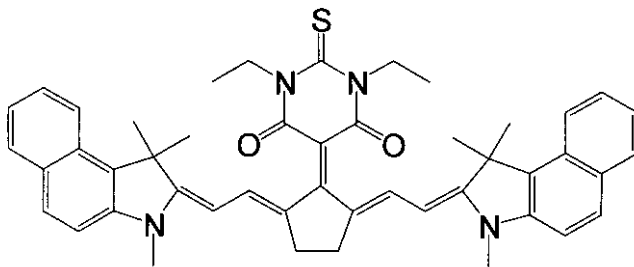
【化 1 4】



10



20

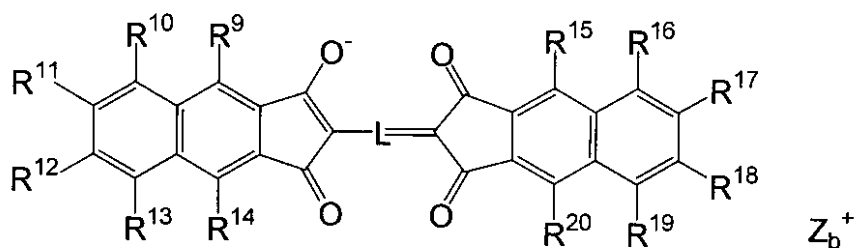


【 0 0 5 4】

【化 1 5】

一般式 (b)

30



40

【 0 0 5 5】

前記一般式 (b) 中、L は共役炭素原子数 7 以上のメチン鎖を表し、該メチン鎖は置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。Z b⁺ は対カチオンを示す。好ましい対カチオンとしては、アンモニウム、ヨ - ドニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ピリジニウム、アルカリ金属カチオン (Na⁺、K⁺、Li⁺) などが挙げられる。R⁹ ~ R¹⁴ 及び R¹⁵ ~ R²⁰ は互いに独立に水素原子又はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリ - ル基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基から選択される置換基、或いは、これらを 2 つ若しくは 3 つ組合せた置換基を表し、互いに結合して環構造を形成していてもよい。ここで、前記一般式 (b) 中、L が共役炭素原子数 7 のメチン鎖を表すも

50

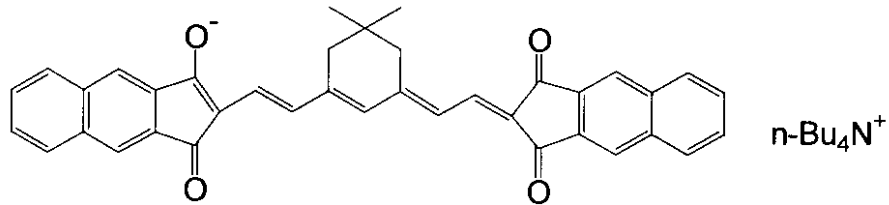
の、及び、 $R^9 \sim R^{14}$ 及び $R^{15} \sim R^{20}$ がすべて水素原子を表すものが入手の容易性と効果の観点から好ましい。

【 0 0 5 6 】

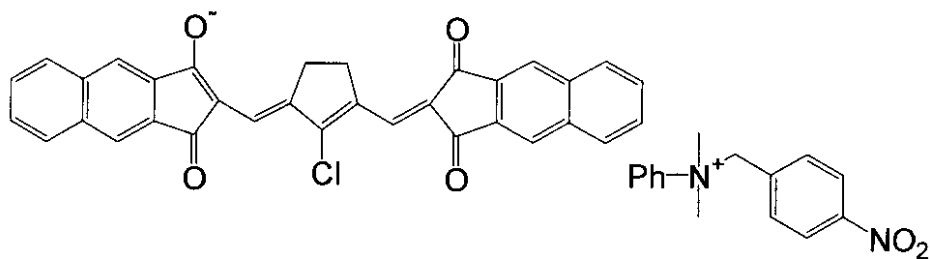
本発明において、好適に用いることのできる一般式 (b) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【 0 0 5 7 】

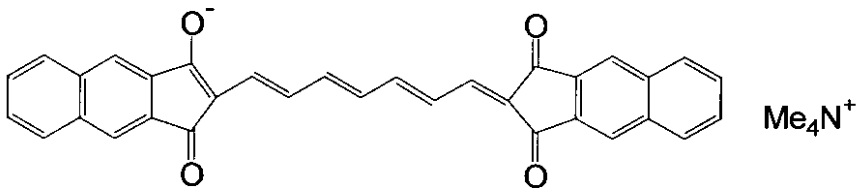
【 化 1 6 】



10



20

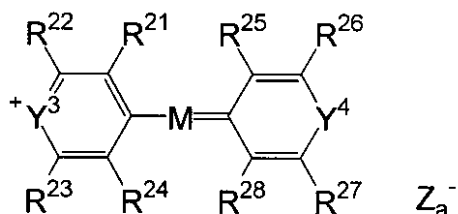


30

【 0 0 5 8 】

【 化 1 7 】

一般式 (c)



40

【 0 0 5 9 】

前記一般式 (c) 中、 Y^3 及び Y^4 は、それぞれ、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。 M は、共役炭素数5以上のメチン鎖を表す。 $R^{21} \sim R^{24}$ 及び $R^{25} \sim R^{28}$ は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基を表す。また、式中 $Z a^-$ は対アニオンを表し、前記一般式 (a) における $Z a^-$ と同義である。

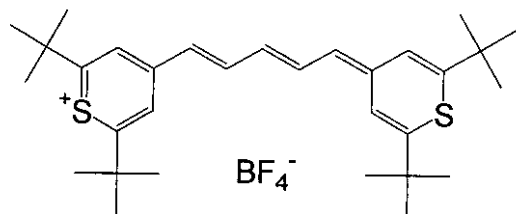
50

【 0 0 6 0 】

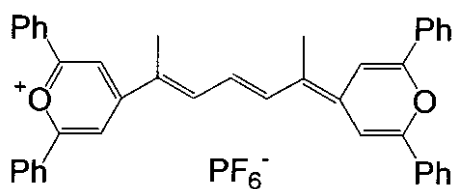
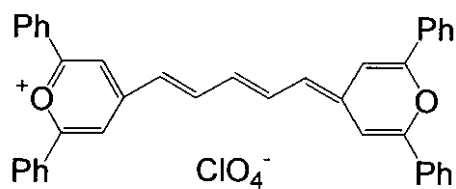
本発明において、好適に用いることのできる一般式 (c) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【 0 0 6 1 】

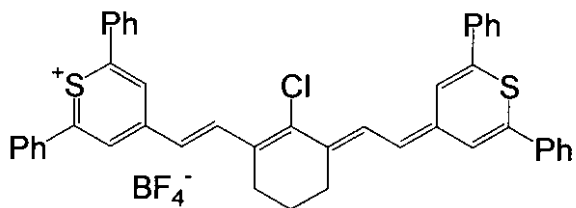
【 化 1 8 】



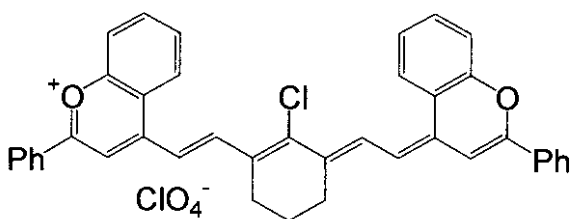
10



20



30

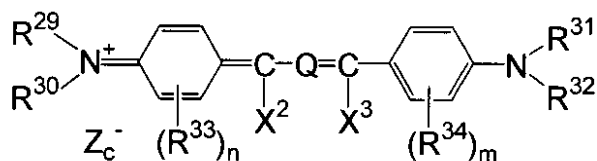


40

【 0 0 6 2 】

【化 19】

一般式 (d)



10

【0063】

前記一般式 (d) 中、 R^{29} ないし R^{31} は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリ - ル基を示す。 R^{33} 及び R^{34} は各々独立に、アルキル基、置換オキシ基、又はハロゲン原子を示す。 n 及び m は各々独立に 0 ないし 4 の整数を示す。 R^{29} と R^{30} 、又は R^{31} と R^{32} はそれぞれ結合して環を形成してもよく、また R^{29} 及び / 又は R^{30} は R^{33} と、また R^{31} 及び / 又は R^{32} は R^{34} と結合して環を形成しても良く、さらに、 R^{33} 或いは R^{34} が複数存在する場合に、 R^{33} 同士あるいは R^{34} 同士は互いに結合して環を形成してもよい。 X^2 及び X^3 は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリ - ル基であり、 X^2 及び X^3 の少なくとも一方は水素原子又はアルキル基を示す。 Q は置換基を有していてもよいトリメチン基又はペンタメチン基であり、2 価の有機基とともに環構造を形成してもよい。 Zc^- は対アニオンを示し、前記一般式 (a) における Za^- と同義である。

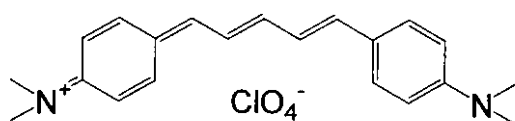
20

【0064】

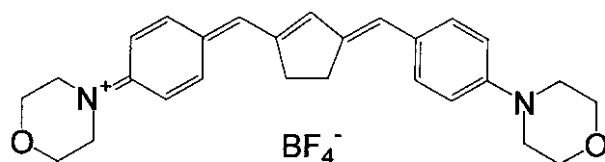
本発明において、好適に用いることのできる一般式 (d) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0065】

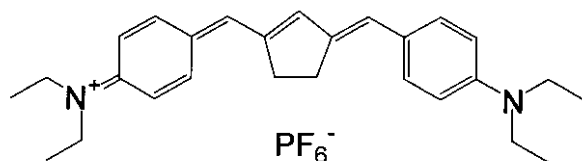
【化 20】



30



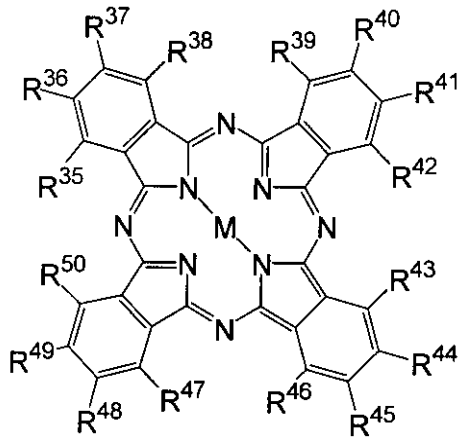
40



【0066】

【化 2 1】

一般式 (e)



10

【 0 0 6 7 】

前記一般式 (e) 中、 $R^{35} \sim R^{50}$ はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリ - ル基、アルケニル基、アルキニル基、水酸基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基、オニウム塩構造を示す。M は 2 つの水素原子若しくは金属原子、ハロメタル基、オキシメタル基を示すが、そこに含まれる金属原子としては、周期律表の I A、I I A、I I I B、I V B 族原子、第一、第二、第三周期の遷移金属、ランタノイド元素が挙げられ、中でも、銅、マグネシウム、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、バナジウムが好ましい。

20

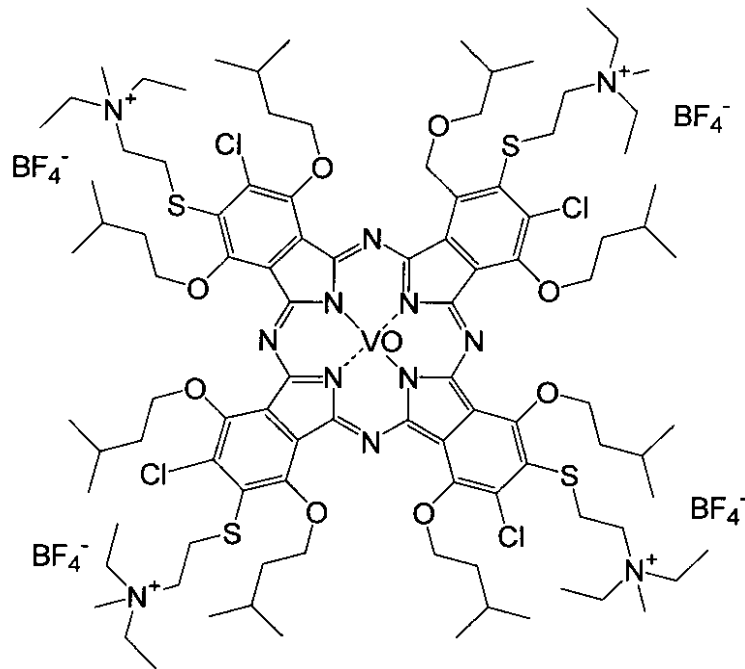
【 0 0 6 8 】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (e) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【 0 0 6 9 】

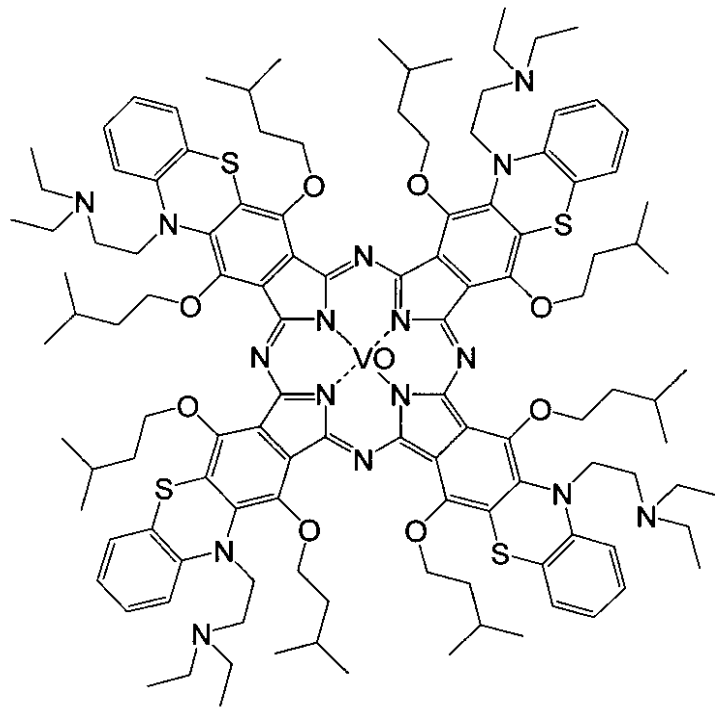
30

【化 2 2】



10

20



30

40

【 0 0 7 0 】

前記顔料としては、市販の顔料またはカラ・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)および「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。

【 0 0 7 1 】

前記顔料の種類としては、例えば、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、ポリマ-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-キ顔料、縮合アゾ顔料、キレ-トア

50

ゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、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、カボンブラックを用いることができる。

【0072】

これらの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）を顔料表面に結合させる方法等が挙げられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）および「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

10

【0073】

顔料の粒径は、分散物の塗布液中での安定性、及び、感光性組成物が形成する被膜の均一性の観点から、 $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

【0074】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナリ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、スパーミル、ボールミル、インペラ、デスパザ、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニダ等が挙げられる。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。

20

【0075】

これらの顔料もしくは染料は、感度と、被膜の均一性や耐久性とのバランスの観点から、感光性組成物を構成する全固形分に対し $0.01 \sim 50$ 重量%、好ましくは $0.1 \sim 10$ 重量%、染料の場合特に好ましくは $0.5 \sim 10$ 重量%、顔料の場合特に好ましくは $0.1 \sim 10$ 重量%の割合で添加することができる。

【0076】

〔平版印刷版原版〕

本発明の感光性組成物は、前記したように、赤外線レーザーで記録可能なポジ型平版印刷版原版的記録層として有用である。以下、本発明の感光性組成物を記録層に用いた場合について説明する。

30

〔記録層の層構成〕

本発明の感光性組成物を用いた平版印刷版の記録層は単層構造、相分離構造、及び重層構造のいずれでも用いることができる。

単層型記録層としては、例えば特開平7-285275号公報、国際公開97/39894号パンフレット記載の感光層、相分離型記録層としては、例えば特開平11-44956号公報記載の感光層、重層型記録層としては、例えば特開平11-218914号公報、米国特許第6352812B1号、米国特許第6352811B1号、米国特許第6358669B1号、米国特許第6534238B1号、欧州特許第864420B1号明細書記載の感光層として用いることができるが、これらに限定されない。

40

また重層構造の場合、本発明の感光性組成物に関わる(A)～(D)成分については、下層、及び最上層に限定されず、いずれの層に含まれていてもよく、例えば、下層に(A)、(D)成分、最上層に(B)(C)成分を含む記録層、あるいは、最上層のみに(A)～(D)成分を含む記録層、等の形態でもよい。

【0077】

〔その他の成分〕

本発明に関する感光性組成物中には、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。

【0078】

50

例えば、(A)変性フェノール性樹脂を有する樹脂以外のアルカリ水溶液可溶性樹脂のほかに、他のアルカリ可溶性樹脂を必要に応じて感光性組成物中に含有させることができる。この場合、他のアルカリ可溶性樹脂としては、特に限定されないが、ノボラック樹脂が好ましい。

【0079】

ノボラック樹脂としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、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-、o-、m-/p-混合、m-/o-混合およびo-/p-混合のいずれでもよい。)混合ホルムアルデヒド樹脂が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0080】

これらのノボラック樹脂としては、重量平均分子量は1,500以上、数平均分子量が300以上のものが好ましい。更に好ましくは、重量平均分子量が3,000~300,000で、数平均分子量が500~250,000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1~10のものである。

【0081】

ノボラック樹脂以外の、好ましいアルカリ可溶性樹脂としては、下記(1)~(6)に挙げる酸性基を高分子の主鎖及び/又は側鎖中に有するものが挙げられる。

(1)フェノール基(-Ar-OH)

(2)スルホンアミド基(-SO₂NH-R)

20

(3)置換スルホンアミド系酸基(以下、「活性イミド基」という。)

[-SO₂NHCOR、-SO₂NHSO₂R、-CONHSO₂R]

(4)カルボン酸基(-CO₂H)

(5)スルホン酸基(-SO₃H)

(6)リン酸基(-OPO₃H₂)

上記(1)~(6)中、Arは置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、Rは、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

【0082】

上記(1)~(6)より選ばれる酸性基を有するアルカリ可溶性樹脂の中でも、(1)フェノール基、(2)スルホンアミド基および(3)活性イミド基を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましく、特に、(1)フェノール基または(2)スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂が、アルカリ性現像液に対する溶解性、現像ラチチュード、膜強度を十分に確保する点から最も好ましい。

30

【0083】

上記(1)~(6)より選ばれる酸性基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

(1)フェノール基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、p-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、m-/p-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾール(m-、p-、またはm-/p-混合のいずれでもよい)とホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂、およびピロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げることができる。さらに、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を挙げることにもできる。或いは、フェノール基を側鎖に有する化合物を共重合させた共重合体を用いることもできる。

40

【0084】

フェノール基を有する化合物としては、フェノール基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはヒドロキシスチレン等が挙げられる。

【0085】

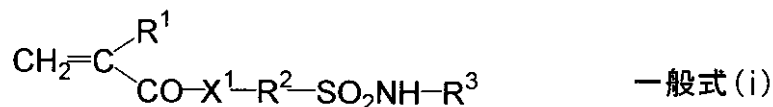
(2)スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、スルホンアミ

50

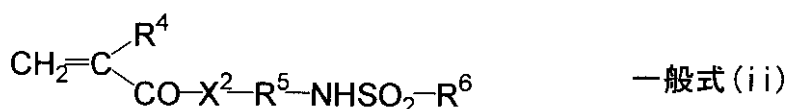
ド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、窒素原子に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物が挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基、またはビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホニル基または置換スルホニルイミノ基と、を分子内に有する低分子化合物が好ましく、例えば、下記一般式(i)～一般式(v)で表される化合物が挙げられる。

【0086】

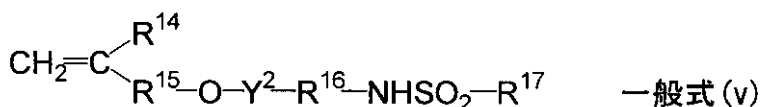
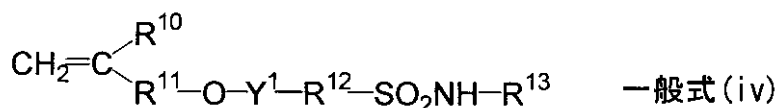
【化23】



10



20



30

【0087】

〔式中、X¹、X²は、それぞれ独立に - O - または - NR⁷を表す。R¹、R⁴は、それぞれ独立に水素原子又は - CH₃を表す。R²、R⁵、R⁹、R¹²、及び、R¹⁶は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。R³、R⁷、及び、R¹³は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、R⁶、R¹⁷は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。R⁸、R¹⁰、R¹⁴は、それぞれ独立に水素原子又は - CH₃を表す。R¹¹、R¹⁵は、それぞれ独立に単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。Y¹、Y²は、それぞれ独立に単結合又はCOを表す。〕

40

【0088】

一般式(i)～一般式(v)で表される化合物のうち、本発明の重層感材型印刷版原版に用いられる樹脂組成物では、特に、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニル

50

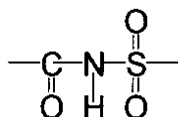
ェニル) アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【 0 0 8 9 】

(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、活性イミド基を有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分として構成される重合体を挙げることができる。上記のような化合物としては、下記構造式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ 1 以上有する化合物を挙げることができる。

【 0 0 9 0 】

【 化 2 4 】



10

【 0 0 9 1 】

具体的には、N - (p - トルエンスルホニル) メタクリルアミド、N - (p - トルエンスルホニル) アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【 0 0 9 2 】

(4) カルボン酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、カルボン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ 1 以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

20

(5) スルホン酸基を有するアルカリ可溶性高分子としては、例えば、スルホン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ 1 以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成単位とする重合体を挙げることができる。

(6) リン酸基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、リン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ 1 以上有する化合物に由来する最小構成単位を主要構成成分とする重合体を挙げることができる。

【 0 0 9 3 】

前記 (1) ~ (6) より選ばれる酸性基を有する最小構成単位は、特に 1 種類のみである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構成単位を 2 種以上、または異なる酸性基を有する最小構成単位を 2 種以上共重合させたものを用いることもできる。

30

【 0 0 9 4 】

前記共重合体は、共重合させる (1) ~ (6) より選ばれる酸性基を有する化合物が共重合体中に 10 モル % 以上含まれているものが好ましく、20 モル % 以上含まれているものがより好ましい。10 モル % 未満であると、現像ラチチュードを十分に向上させることができない傾向がある。

【 0 0 9 5 】

前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと共重合させるモノマー成分としては、例えば、下記 (m 1) ~ (m 1 2) に挙げるモノマーを用いることができるが、これらに限定されるものではない。

40

【 0 0 9 6 】

(m 1) 2 - ヒドロキシエチルアクリレート又は 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(m 2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸 - 2 - クロロエチル、グリシジルアクリレート、等のアルキルアクリレート。

(m 3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸 - 2 - クロロエチル、グリシジルメタクリレート

50

、等のアルキルメタクリレート。

(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N - エチルアクリルアミド、N - ヘキシルメタクリルアミド、N - シクロヘキシルアクリルアミド、N - ヒドロキシエチルアクリルアミド、N - フェニルアクリルアミド、N - ニトロフェニルアクリルアミド、N - エチル - N - フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

(m5) エチルビニルエーテル、2 - クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(m6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m7) スチレン、 α - メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(m10) N - ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11) マレイミド、N - アクリロイルアクリルアミド、N - アセチルメタクリルアミド、N - プロピオニルメタクリルアミド、N - (p - クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(m12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0097】

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂としては、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーの単独重合体或いは共重合体が好ましく、特にm - アミノスルホンフェニルメタクリレート、N - (p - アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド、N - (p - アミノスルホンフェニル)アクリルアミド等の、スルホンアミド基を有する重合性モノマーの単独重合体或いは共重合体のものが好ましい。また重量平均分子量は2,000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましい。更に好ましくは、重量平均分子量が5,000 ~ 300,000で、数平均分子量が800 ~ 250,000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1 ~ 1.0のものである。また、本発明においてアルカリ可溶性樹脂がフェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールアルデヒド樹脂等の樹脂である場合には、重量平均分子量が500 ~ 20,000であり、数平均分子量が200 ~ 10,000のものが好ましい。

【0098】

これらアルカリ可溶性樹脂は、それぞれ1種類或いは2種類以上を組合せて使用してもよく、前記感光性組成物全固形分中、30 ~ 99重量%、好ましくは40 ~ 95重量%、特に好ましくは50 ~ 90重量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性樹脂の添加量が30重量%未満であると、平版印刷版原版の記録層として用いた場合、記録層の耐久性が悪化し、また、99重量%を超えると、実質的に本発明の必須成分である「(A)変性フェノール性樹脂」の添加量が減少するため、本発明の効果が得がなくなり、好ましくない。

【0099】

また、記録層の溶解性を調節するために、他のオニウム塩、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、多官能アミン化合物等、添加するとアルカリ水可溶性高分子(アルカリ可溶性樹脂)の現像液への溶解阻止機能を向上させるいわゆる溶解抑止剤を添加することが好ましく、中でも、オニウム塩、o - キノンジアジド化合物、スルホン酸アルキルエステル等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ可溶性樹脂の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することが、画像部の現像液への溶解阻止性の向上を

図る点で好ましい。

【0100】

本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば S. I. Schlessinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第5,041,358号、同第4,491,628号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J., 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同5,041,358号、同4,491,628号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)に記載のセレニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等があげられる。

これらのオニウム塩の中でも、溶解阻止能や熱分解性の観点から、ジアゾニウム塩及び4級アンモニウム塩が特に好ましい。特に、ジアゾニウム塩としては、特開平5-158230号公報に記載の一般式(I)で示されるジアゾニウム塩や特開平11-143064号公報に記載の一般式(1)で示されるジアゾニウム塩が好ましく、可視光領域の吸収波長が小さい特開平11-143064号公報に記載の一般式(1)で示されるジアゾニウム塩が最も好ましい。また4級アンモニウム塩としては、特開2002-229186号公報における〔化5〕、〔化6〕中に(1)~(10)として記載される4級アンモニウム塩が好ましい。

【0101】

オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-o-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、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、3-プロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2,5-ジメチルベンゼ

ンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【0102】

好適なキノンジアジド類としては *o*-キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられる *o*-キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の *o*-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、*o*-キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制能を失うことと、*o*-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられる *o*-キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライト・センシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.) 第339~352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させた *o*-キノンジアジドのスルホン酸エステル又はスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノ(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノ(1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号及び同第3,188,210号に記載されているベンゾキノ(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライド又はナフトキノ(1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

10

【0103】

さらにナフトキノ(1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノ(1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用な *o*-キノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られている。例えば特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号などの各明細書中に記載されているものをあげることができる。

20

30

【0104】

分解性溶解抑制剤であるオニウム塩、及び/または、*o*-キノンジアジド化合物の添加量は好ましくは記録層の全固形分に対し、1~10質量%、更に好ましくは1~5質量%、特に好ましくは1~2質量%の範囲である。これらの化合物は単一で使用するが、数種の混合物として使用してもよい。

【0105】

o-キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量は、好ましくは0.1~5質量%、更に好ましくは0.1~2質量%、特に好ましくは0.1~1.5質量%である。本発明に係る添加剤と結着剤は、同一層へ含有させることが好ましい。

40

【0106】

また、分解性を有さない溶解抑制剤を併用してもよく、好ましい溶解抑制剤としては、特開平10-268512号公報に詳細に記載されているスルホン酸エステル、磷酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、芳香族ジスルホン、カルボン酸無水物、芳香族ケトン、芳香族アルデヒド、芳香族アミン、芳香族エーテル等、同じく特開平11-190903号公報に詳細に記載されているラクトン骨格、N,N-ジアリールアミド骨格、ジアリールメチルイミノ骨格を有し着色剤を兼ねた酸発色性色素、同じく特開2000-105454号公報に詳細に記載されている非イオン性界面活性剤等を挙げることができる。

【0107】

50

また、本発明の感光性組成物が平版印刷版原版記録層の最上層に使用される場合の好ましい添加剤としては、感度を向上の観点から、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類などを挙げることができる。また、後述する界面活性剤、画像着色剤、および可塑剤も、ポジ型記録層の添加剤として使用することができる。

環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ-4-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、-フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3",4"-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類、及びカルボン酸類などが挙げられる。

上記の環状酸無水物、フェノール類、及び有機酸類の記録層中に占める割合は、0.05~20質量%が好ましく、より好ましくは0.1~15質量%、特に好ましくは0.1~10質量%である。

【0108】

また、これら以外にも、エポキシ化合物、ビニルエーテル類、更には特開平8-276558号公報に記載のヒドロキシメチル基を有するフェノール化合物、アルコキシメチル基を有するフェノール化合物及び本発明者らが先に提案した特開平11-160860号公報に記載のアルカリ溶解抑制作用を有する架橋性化合物等を目的に応じて適宜添加することができる。

【0109】

また、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0110】

画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料を挙げることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、記録層全固形分に対し、0.01~10質量%、好ましくは0.1~3質量%の割合で記録層中に添加することができる。

【0111】

更に、本発明に係る平版印刷版原版の記録層のうち最上層には必要に応じ、塗膜の柔軟

10

20

30

40

50

性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【0112】

(塗布溶剤及び塗布方法)

本発明の感光組成物は、溶媒に溶かし適当な支持体上に塗布することにより平版印刷版原版の記録層を形成することができる。また、平版印刷版原版に目的に応じて設けられる、後述する保護層、樹脂中間層、バックコート層なども同様に形成することができる。

10

ここで使用する塗布溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 γ -ブチロラクトン、トルエン等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。

溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50質量%である。

20

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の記録層塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、一般に、乾燥後の塗膜量が $0.5 \sim 5.0 \text{ mg/m}^2$ となる量が好ましく、は $0.6 \sim 2.0 \text{ mg/m}^2$ となる量がより好ましい。

【0113】

記録層塗布液を塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、皮膜特性は低下する。

【0114】

(平版印刷版原版の製造)

(支持体)

本発明に係る平版印刷版原版に使用される支持体としては、寸法的に安定な板状物であり、必要な強度、可撓性などの物性を満たすものであれば特に制限はなく、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)、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が挙げられる。

30

40

本発明に適用し得る支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。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、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10質量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、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。

50

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アルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。

【0115】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組合せた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0116】

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1~80質量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm²、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付くようになって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じやすくなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0117】

（下塗層）

本発明に係る平版印刷版原版は、支持体上に前記本発明の感光性組成物による記録層を設けたものであるが、必要に応じて支持体と下層との間に下塗層を設けることができる。この下塗層を設けることで、支持体と記録層との間の下塗層が断熱層として機能し、赤外線レーザの露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率よく使用されることから、高感度化が図れるという利点を有する。また、本発明に係る記録層は、この下塗層を設ける際にも、露光面或いはその近傍に位置するため、赤外線レーザに対する感度は良好に維持される。

なお、未露光部においては、アルカリ現像液に対して非浸透性である記録層自体が下塗層の保護層として機能するために、現像安定性が良好になるとともにディスクリミネーションに優れた画像が形成され、且つ、経時的な安定性も確保されるものと考えられ、露光部においては、溶解抑制能が解除された記録層の成分が速やかに現像液に溶解、分散し、さらには、支持体に隣接して存在するこの下塗層自体がアルカリ可溶性高分子からなるものであるため、現像液に対する溶解性が良好で、例えば、活性の低下した現像液などを用いた場合でも、残膜などが発生することなく速やかに溶解し、現像性の向上にも寄与し、この下塗層は有用であると考えられる。

【0118】

下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンや -アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

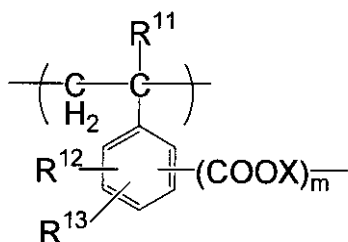
10

【0119】

さらに下記式で示される構造単位を有する有機高分子化合物群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む下塗層も好ましい。

【0120】

【化25】



20

【0121】

R^{11} は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表し、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、 $-\text{OR}^{14}$ 、 $-\text{COOR}^{15}$ 、 $-\text{CONHR}^{16}$ 、 $-\text{COR}^{17}$ 若しくは $-\text{CN}$ を表すか、又は R^{12} 及び R^{13} が結合して環を形成してもよく、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{17}$ はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表し、 X は水素原子、金属原子、 $\text{NR}^{18}\text{R}^{19}\text{R}^{20}\text{R}^{21}$ を表し、 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{21}$ はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基若しくは置換アリール基を表すか、又は R^{18} 及び R^{19} が結合して環を形成してもよく、 m は1～3の整数を表す。

30

【0122】

また、本発明における好適な下塗層成分として、特開2000-241962号公報に記載の酸基を有する構成成分とオニウム基を有する構成成分とを有する高分子化合物を挙げることができる。具体的には、酸基を有するモノマーとオニウム基を有するモノマーの共重合体が挙げられる。酸基として好ましいのは酸解離指数(pK_a)が7以上の酸基であり、より好ましくは $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2$ 、または $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ であり、特に好ましくは $-\text{COOH}$ である。酸基を有するモノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、上記酸基を有するスチレンなどが挙げられる。オニウム塩として好ましいのは、周期表V族あるいは第VI族の原子からなるオニウム基であり、より好ましくは窒素原子、リン原子あるいは硫黄原子から成るオニウム塩であり、特に好ましくは窒素原子から成るオニウム塩である。オニウム塩を有するモノマーの具体例としては、側鎖にアンモニウム基を有するメタクリレート、メタクリルアミド、第4級アンモニウム基などのオニウム基を含む置換基などのオニウム基を含む置換基を有するスチレン等が挙げられる。

40

さらに、特開2000-108538号公報、特願2002-257484号公報、特願2003-78699号公報、等に記載されているような化合物についても、必要に応じて用いることができる。

50

【0123】

これらの下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10質量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20質量%、好ましくは0.05～5質量%であり、浸漬温度は20～90、好ましくは25～50であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。下塗層の被覆量は、2～200mg/m²が適当であり、好ましくは5～100mg/m²である。上記の被覆量が2mg/m²よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m²より大きくても同様である。

10

【0124】

本発明に係る平版印刷版原版は熱により画像形成される。具体的には、熱記録ヘッド等による直接画像様記録、赤外線レーザによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や赤外線ランプ露光などが用いられるが、波長700～1200nmの赤外線を放射する半導体レーザ、YAGレーザ等の固体高出力赤外線レーザによる露光が好適である。

20

【0125】

レーザの出力は100mW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20μ秒以内であることが好ましく、記録材料に照射されるエネルギーは10～500mJ/cm²であることが好ましい。

【0126】

本発明に係る平版印刷版原版に適用することのできる現像液は、pHが9.0～14.0の範囲、好ましくは12.0～13.5の範囲にある現像液である。現像液（以下、補充液も含めて現像液と呼ぶ）には、公知のアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。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、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が挙げられる。これらのアルカリ水溶液は、1種単独で用いてもよい、2種以上を併用してもよい。

30

40

【0127】

上記のアルカリ水溶液の内、本発明による効果が発揮される現像液は、一つは塩基としてケイ酸アルカリを含有した、又は塩基にケイ素化合物を混ぜてケイ酸アルカリとしたものを含有した、所謂「シリケート現像液」と呼ばれるpH12以上の水溶液で、もう一つのより好ましい現像液は、ケイ酸アルカリを含有せず、非還元糖（緩衝作用を有する有機化合物）と塩基とを含有したいわゆる「ノンシリケート現像液」である。

【0128】

前者においては、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液はケイ酸塩の成分である酸化ケイ素S

50

SiO_2 とアルカリ金属酸化物 M_2O の比率（一般に $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ のモル比で表す）と濃度によって現像性の調節が可能であり、例えば、特開昭54-62004号公報に開示されているような、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比が1.0～1.5（即ち $[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]$ が1.0～1.5）であって、 SiO_2 の含有量が1～4質量%のケイ酸ナトリウムの水溶液や、特公昭57-7427号公報に記載されているような、 $[\text{SiO}_2]/[\text{M}]$ が0.5～0.75（即ち $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ が1.0～1.5）であって、 SiO_2 の濃度が1～4質量%であり、かつ該現像液がその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも20%のカリウムを含有している、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液が好適に用いられる。

【0129】

また、ケイ酸アルカリを含有せず、非還元糖と塩基とを含有したいわゆる「ノンシリケート現像液」が、本発明の平版印刷版材料の現像に適用するのには一層好ましい。この現像液を用いて、平版印刷版材料の現像処理を行うと、感光層の表面を劣化させることがなく、かつ感光層の着肉性を良好な状態に維持することができる。また、平版印刷版材料は、一般には現像ラチチュードが狭く、現像液pHによる画線幅等の変化が大きいが、ノンシリケート現像液にはpHの変動を抑える緩衝性を有する非還元糖が含まれているため、シリケートを含む現像処理液を用いた場合に比べて有利である。更に、非還元糖は、シリケートに比べて液活性度を制御するための電導度センサーやpHセンサー等を汚染し難いため、この点でも、ノンシリケート現像液は有利である。また、ディスクリミネーション向上効果が顕著である。これは、本発明において重要な現像液との接触（浸透）がマイルドとなり、露光部及び未露光部の差が出やすくなっているためと推定される。

【0130】

前記非還元糖とは、遊離のアルデヒド基やケトン基を持たず、還元性を示さない糖類であり、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体、及び糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類され、何れも本発明において好適に用いることができる。なお、本発明においては、特開平8-305039号公報に記載された非還元糖を好適に使用することができる。

【0131】

前記トレハロース型少糖類としては、例えば、サッカロース、トレハロース等が挙げられる。前記配糖体としては、例えば、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体等が挙げられる。前記糖アルコールとしては、例えば、D、L-アラビット、リビット、キシリット、D、L-ソルビット、D、L-マンニット、D、L-イジット、D、L-タリット、ズリシット、アロズルシット等が挙げられる。更に、二糖類のマルトースに水素添加したマルチトール、オリゴ糖の水素添加で得られる還元体（還元水あめ）等が好適に挙げられる。これらの非還元糖の中でも、トレハロース型少糖類、糖アルコールが好ましく、その中でも、D-ソルビット、サッカロース、還元水あめ、等が適度なpH領域に緩衝作用があり、低価格である点で好ましい。

【0132】

これらの非還元糖は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。前記非還元糖の前記ノンシリケート現像液中における含有量としては、0.1～30質量%が好ましく、1～20質量%がより好ましい。前記含有量が、0.1質量%未満であると十分な緩衝作用が得られなくなる傾向があり、30質量%を越えると高濃縮化し難く、また原価も高くなる傾向がある。

【0133】

また、前記非還元糖と組み合わせて用いられる塩基としては、公知のアルカリ剤、例えば、無機アルカリ剤、有機アルカリ剤等が挙げられる。無機アルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、硼酸ナトリウム、硼酸カリウム、硼酸アンモ

ニウム等が挙げられる。

【0134】

有機アルカリ剤としては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等が挙げられる。

【0135】

前記塩基は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。これらの塩基の中でも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。また、本発明においては、前記ノンシリケート現像液として、非還元糖と塩基との併用に代えて、非還元糖のアルカリ金属塩を主成分としたものを用いることもできる。

【0136】

また、前記ノンシリケート現像液に、前記非還元糖以外の弱酸と強塩基とからなるアルカリ性緩衝液を併用することができる。前記弱酸としては、解離定数 (pK_a) が 10.0 ~ 13.2 のものが好ましく、例えば、Pergamon Press 社発行の Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution 等に記載されているものから選択できる。

【0137】

具体的には、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール-1、トリフルオロエタノール、トリクロロエタノール等のアルコール類、ピリジン-2-アルデヒド、ピリジン-4-アルデヒド等のアルデヒド類、サリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、カテコール、没食子酸、スルホサリチル酸、3, 4-ジヒドロキシスルホン酸、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、ハイドロキノン (同 11.56)、ピロガロール、*o*-、*m*-、*p*-クレゾール、レゾルソノール等のフェノール性水酸基を有する化合物、アセトキシム、2-ヒドロキシベンズアルデヒドオキシム、ジメチルグリオキシム、エタングリアミドジオキシム、アセトフェノンオキシム等のオキシム類、アデノシン、イノシン、グアニン、シトシン、ヒポキサンチン、キサンチン等の核酸関連物質、その他に、ジエチルアミノメチルホスホン酸、ベンズイミダゾール、バルビツル酸等が好適に挙げられる。

【0138】

前記現像液及び補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散または、印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて、種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。前記界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が好ましい。更に、前記現像液及び補充液には、必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤等を加えることができる。

【0139】

前記現像液及び補充液を用いて現像処理された平版印刷版は、水流水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。後処理としては、これらの処理を種々組み合わせる用いることができる。

【0140】

更に自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液 (補充液) を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量の PS 版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤があげられる。更に現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン

、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明のに係る印刷版原版の後処理としては、これらの処理を種々組合せて用いることができる。

【0141】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

10

【0142】

本発明に係る平版印刷版原版においては、画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行う方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

20

【0143】

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力平版印刷版としたい場合には、所望によりバーニング処理が施される。

平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

30

【0144】

整面液の塗布量は一般に0.03～0.8g/m²（乾燥質量）が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（たとえば富士写真フィルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：「BP-1300」）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

【0145】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

40

本発明の感光性組成物を記録層として用いた平版印刷版原版はこの様な処理によって得られた平版印刷版となる。この平版印刷版はオフセット印刷機等にかかけられ、多数枚の印刷に用いられる。本発明に係る平版印刷版原版は、現像ラチチュードが広く、網点などの小面積画像の耐刷性に優れるため、特にハイライト画像の再現性・耐久性に優れるという利点を有する。

【実施例】

【0146】

50

以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

〔実施例 1 ～ 3、比較例 1、2〕

〔支持体の作製〕

厚さ 0.3 mm の J I S - A - 1 0 5 0 アルミニウム板を用いて、下記に示す工程を経て処理することで支持体を作製した。

【0147】

(a) 機械的粗面化処理

比重 1.12 の研磨剤（ケイ砂）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な粗面化を行った。研磨剤の平均粒径は $8\ \mu\text{m}$ 、最大粒径は $50\ \mu\text{m}$ であった。ナイロンブラシの材質は 6・10 ナイロン、毛長 50 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。

10

【0148】

(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に温度 70 の NaOH 水溶液（濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%）をスプレーしてエッチング処理を行い、アルミニウム板を $6\ \text{g}/\text{m}^2$ 溶解した。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

20

【0149】

(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。前記デスマット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な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【0150】

(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 / リットル 水溶液（アルミニウムイオンを 5 g / リットル）、温度 50 であった。交流電源波形は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。補助陽極にはフェライトを用いた。使用した電解槽はラジアルセルタイプのもを使用した。

30

電流密度は電流のピーク値で $30\ \text{A}/\text{dm}^2$ 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で $220\ \text{C}/\text{dm}^2$ 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。

40

その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0151】

(e) 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% で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 $0.20\ \text{g}/\text{m}^2$ 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化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、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

(f) デスマット処理

温度 30 の硝酸濃度 15 質量% 水溶液（アルミニウムイオンを 4.5 質量% 含む）で

50

、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーで水洗した。前記デスマット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な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【0152】

(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 7.5 g / リットル水溶液 (アルミニウムイオンを 5 g / リットル含む)、温度 35 であつた。交流電源波形は矩形波であり、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。電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。

10

電流密度は電流のピーク値で 25 A / dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 50 C / dm²であつた。

その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

【0153】

(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%で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 g / m²溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な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、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

20

【0154】

(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、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

(j) 陽極酸化処理

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 g / リットル (アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む。)、温度は 43 であつた。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

電流密度はともに約 30 A / dm²であつた。最終的な酸化皮膜量は 2.7 g / m²であつた。

30

【0155】

< 支持体 A >

上記 (a) ~ (j) の各工程を順に行い (e) 工程におけるエッチング量は 3.4 g / m²となるようにして支持体 A を作製した。

< 支持体 B >

上記工程のうち (g) (h) (i) の工程を省略した以外は各工程を順に行い支持体 B を作製した。

【0156】

< 支持体 C >

上記工程のうち (a) 及び (g) (h) (i) の工程を省略した以外は各工程を順に行い支持体 C を作製した。

40

< 支持体 D >

上記工程のうち (a) 及び (d) (e) (f) の工程を省略した以外は各工程を順に行い、(g) 工程における電気量の総和が 450 C / dm²となるようにして支持体 D を作製した。

上記によって得られた支持体 A、B、C、D には、引き続き下記の親水処理、下塗り処理を行った。

【0157】

(k) アルカリ金属ケイ酸塩処理

50

陽極酸化処理により得られたアルミニウム支持体を温度 30 の 3 号ケイ酸ソーダの 1 質量%水溶液の処理層中へ、10 秒間、浸せきすることでアルカリ金属ケイ酸塩処理（シリケート処理）を行った。その後、井水を用いたスプレーによる水洗を行った。その際のシリケート付着量は 3.6 mg/m²であった。

【0158】

<支持体 E>

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にて脱脂し、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。ついで、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 の酸化皮膜を形成した後、水洗し、乾燥させて、アルミニウム支持体 E を得た。

10

【0159】

〔下塗り処理〕

上記のようにして得られたアルカリ金属ケイ酸塩処理後のアルミニウム支持体上に、下記組成の下塗り液を塗布し、80 で 15 秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は 15 mg/m²であった。

（下塗り液）

- ・下記高分子化合物（I あるいは II）
- ・メタノール
- ・水

0.3 g

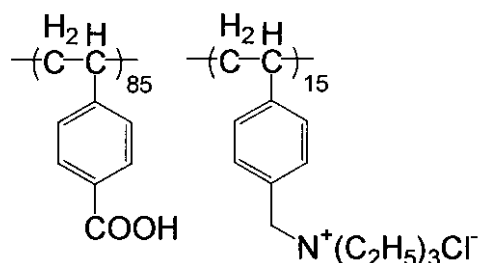
100 g

1 g

20

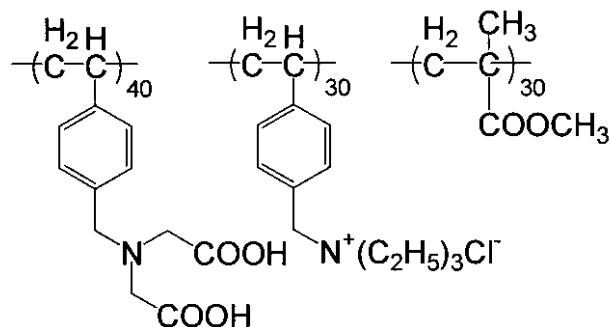
【0160】

【化 26】



I Mw:26,000

30



II Mw:26,000

40

【0161】

50

(感光層の形成)

次に、上記で得られた下塗層付き支持体に、下記組成の下層用塗布液 A を、ワイヤーバーで塗布したのち、140 の乾燥オーブンで50秒間乾燥して塗布量を0.85 g/m²とした。

得られた下層付き支持体に、下記組成の最上層用塗布液 B をワイヤーバーで塗布した。塗布後140 60秒間の乾燥を行い、総塗布量を1.07 g/m²として実施例1~3、及び比較例1、2のポジ型平版印刷版原版を得た。

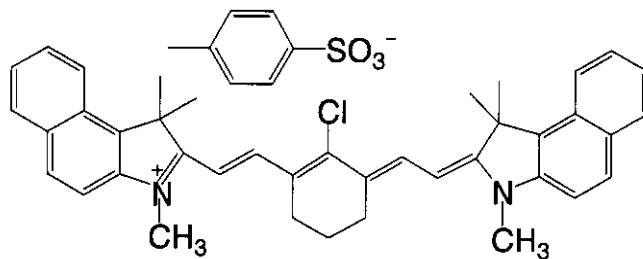
【0162】

<下層用塗布液 A>

・表1記載の(A)変性フェノール性樹	2.13 g	10
・シアニン染料P(下記構造)	0.134 g	
・ビス-p-ヒドロキシフェニルスルホン	0.126 g	
・テトラヒドロ無水フタル酸	0.19 g	
・p-トルエンスルホン酸	0.008 g	
・2-メトキシ-4-(N-フェニルアミノ) ベンゼンジアゾニウム・ヘキサフルオロホスフェート	0.032 g	
・エチルバイオレット6-ナフタレンスルホン酸	0.078 g	
・フッ素系界面活性剤 (メガファックF-780、大日本インキ化学工業(株)製)	0.023 g	
・ブチロラクトン	13.16 g	20
・メチルエチルケトン	25.39 g	
・1-メトキシ-2-プロパノール	12.95 g	

【0163】

【化27】



シアニン染料P

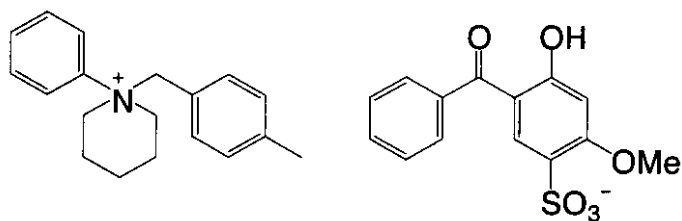
【0164】

<最上層用塗布液 B>

・表1記載の(B)HLB10未満の界面活性剤	0.04 g	
・表1記載の(C)HLB10以上の界面活性剤	0.01 g	
・m-クレゾール/p-クレゾールノボラック樹脂 (モル比60:40、重量平均分子量5,000)	0.341 g	40
・シアニン染料P(前記構造)	0.019 g	
・下記構造ポリマーQ/MEK30%溶液	0.14 g	
・4級アンモニウム塩R(下記構造)	0.004 g	
・メチルエチルケトン	2.63 g	
・1-メトキシ-2-プロパノール	5.27 g	

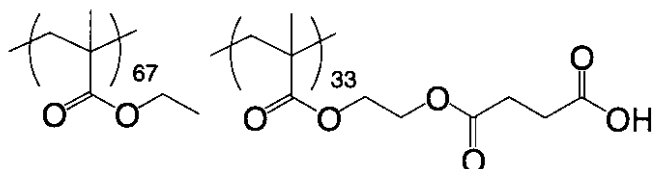
【0165】

【化 28】



4級アンモニウム塩 R

10



Mw: 50, 000

ポリマー Q

20

【0166】

〔実施例 4 ~ 6、比較例 3、4〕

実施例 1 ~ 4 と同様の方法で得られた下塗り層付き支持体に、下記組成の塗布液 C をワイヤーバーで塗布した。塗布後 140 ~ 60 秒間の乾燥を行い、総塗布量を 1.80 g / m² として実施例 4 ~ 6、及び比較例 3、4 のポジ型平版印刷版原版を得た。

【0167】

< 塗布液 C >

・表 1 記載の (B) HLB 10 未満の界面活性剤	0.025 g	
・表 1 記載の (C) HLB 10 以上の界面活性剤	0.025 g	
・表 1 記載の (A) 変性フェノール性樹脂	0.75 g	30
・m-クレゾール / p-クレゾールノボラック樹脂 (モル比 60 : 40、重量平均分子量 5,000)	0.25 g	
・p-トルエンスルホン酸	0.003 g	
・テトラヒドロ無水フタル酸	0.03 g	
・シアニン染料 P (前記構造)	0.017 g	
・ピクトリアピュアブルー (BOH の対アニオンを 1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料)	0.015 g	
・ブチルラクトン	10 g	
・メチルエチルケトン	10 g	
・1-メトキシ-2-プロパノール	1 g	40

【0168】

〔実施例 7 ~ 9、比較例 5、6〕

実施例 1 ~ 4 と同様の方法で得られた下塗り層付き支持体に、下記組成の塗布液 D をワイヤーバーで塗布した。塗布後 150 ~ 100 秒間の乾燥を行い、総塗布量を 1.40 g / m² として実施例 7 ~ 9、及び比較例 5、6 のポジ型平版印刷版原版を得た。

【0169】

< 塗布液 D >

・表 1 記載の (B) HLB 10 未満の界面活性剤	0.025 g	
・表 1 記載の (C) HLB 10 以上の界面活性剤	0.025 g	
・表 1 記載の (A) 変性フェノール性樹脂	2.072 g	50

・シアニン染料 P (前記構造)	0 . 0 5 2 g
・エチルバイオレット 6 - ナフタレンスルホン酸	0 . 0 7 8 g
・メチルエチルケトン	2 5 . 3 0 g

【 0 1 7 0 】

(平版印刷版原版の評価)

次に、実施例 1 ~ 9、及び、比較例 1 ~ 6 のポジ型平版印刷版原版の性能評価を行った。なお、評価試験は上記感光層塗布後 2 5 で 1 4 日間保存したものについて行った。

【 0 1 7 1 】

(現像ラチチュードの評価)

得られた実施例 1 ~ 9、比較例 1 ~ 6 のポジ型平版印刷版原版を C r e o 社製 T r e n d s e t t e r 8 0 0 にて、ビーム強度 1 0 . 0 W、ドラム回転速度 2 5 0 r p m の条件でテストパターンの画像状に描き込み(露光)を行った。

次に、実施例 1 ~ 3、7 ~ 9、比較例 1、2、4、6 については、富士写真フイルム(株)製現像液 D T - 2 R の水希釈(1 : 9)にて、電導度が 3 7 m S / c m になるまで炭酸ガスを吹き込んだ液及び富士写真フイルム(株)製フィニッシャー F G - 1 の水希釈(1 : 1)液を仕込んだ富士写真フイルム(株)製 P S プロセッサ L P - 9 4 0 H I I を用い、液温を 3 0 度に保って現像時間 1 2 秒で現像した。その後、現像液に D T - 2 R の水希釈(1 : 9)液を適量加え、電導度を 3 9 m S / c m に調整し、先ほどと同じくテストパターンを画像状に描き込んだ平版印刷版原版を現像した。更に電導度を 2 m S / c m ずつ上げ、画像の現像による膜減りが顕著に観察されるまでこの作業を続けた。

また、実施例 4 ~ 6、比較例 3、4 については、富士写真フイルム(株)製現像液 L H - D R S に電導度が 7 8 m S / c m になるまで炭酸ガスを吹き込んだ液を用い、富士写真フイルム(株)製フィニッシャー F P - 2 W の水希釈(1 : 1)液を仕込んだ富士写真フイルム(株)製 P S プロセッサ L P 9 4 0 H I I を用い、液温を 2 8 に保って現像時間 2 6 秒で現像した。その後、炭酸ガスを適量吹き込み、電導度を 7 6 m S / c m に調整し、先ほどと同じくテストパターンを画像状に描き込んだ平版印刷版原版を現像した。更に電導度を 2 m S / c m ずつ下げ、現像不良の非画像部残膜に起因する汚れが顕著に観察されるまでこの作業を続けた。

【 0 1 7 2 】

これら現像後の実施例及び比較例の版において、各電導度で現像した版を、現像不良の非画像部残膜に起因する汚れや着色がないかを 5 0 倍のルーペで確認し、良好に現像が行えた現像液の電導度を決定した。次に、未露光部の現像膜減りが起こらない電導度、具体的には、現像前のベタ部の画像濃度を G R E T A G 反射濃度計 D 1 9 6 (G r e t a g M a c b e t h 社製)で測定して、この画像濃度から 0 . 1 0 以上少ない画像濃度となるベタ部が形成された現像液の電導度を決定した。

良好に現像が行えた現像液の電導度と現像膜減りが維持される限界の電導度の幅を現像ラチチュードとした。結果を表 1 に示す。

【 0 1 7 3 】

(耐クリーナー性の評価)

実施例 1 ~ 9、及び、比較例 1 ~ 6 のポジ型平版印刷版原版に、クリ - ナ - 液(富士写真フイルム(株)製:「プレ - トクリ - ナ - C L 2」)を滴下し、1 分後の滴下部の濃度変化を目視により比較した。濃度変化が全くなかったものを、殆どなかったものを、大きく濃度変化したものを x とした。結果を表 1 に示す。

【 0 1 7 4 】

(網点耐刷性)

得られた実施例、及び比較例のポジ型平版印刷版原版を C r e o 社製 T r e n d s e t t e r 3 2 4 4 にて、ビーム強度 1 0 . 0 W、ドラム回転速度 2 5 0 r p m の条件で 1 7 5 l p i / 2 4 0 0 d p i / 2 % 網点テストパターンの画像状に描き込み(露光)を行った。

上記条件露光後、実施例 1 ~ 3、7 ~ 9、比較例 1、2、5、6 については、富士写真

10

20

30

40

50

フィルム（株）製現像液 D T - 2（希釈して、電導度 4.3 mS/cm としたもの）及び富士写真フィルム（株）製フィニッシャー F P - 2 W（1 : 1 で希釈したもの）を仕込んだ富士写真フィルム（株）製 P S プロセッサ - L P - 9 4 0 H を用い、液温を 30°C に保ち現像時間 12 秒で現像した。

また、実施例 4 ~ 6、比較例 3、4 については、富士写真フィルム（株）製現像液 L H - D S（電導度 7.0 mS/cm ）及び富士写真フィルム（株）製フィニッシャー F P - 2 W の水希釈（1 : 1）液を仕込んだ富士写真フィルム（株）製 P S プロセッサ - L P 9 4 0 H II を用い、液温を 28°C に保って現像時間 26 秒で現像した。

その後、実施例、及び比較例の印刷版をハイデル K O R - D 機で印刷し、1 万枚ごとに印刷物の網点部分を 50 倍のルーペで観測し、網点部分が欠落していないかを確認した。正常な印刷物が得られた枚数を表 1 に記す。

【 0 1 7 5 】

【表 1】

	支持体	下塗 化合物	記録層 塗布液	(A)変性 フェノール樹脂	(B)親油性活性剤 [()内はHLB値]	(C)親水性活性剤 [()内はHLB値]	現象 ラチチュード (mS/cm)	耐薬品性	網点 耐刷性 (万枚)
実施例1	A	I	塗布液A,B	(A-1)	B-a (8.5)	C-a (15.0)	12	O	20
実施例2	B	I	塗布液A,B	(A-2)	B-a (8.5)	C-a (15.0)	12	O	20
実施例3	E	I	塗布液A,B	(A-3)	B-a (8.5)	C-b (11.0)	11	O	19
比較例1	A	I	塗布液A,B	-	B-a (8.5)	C-a (15.0)	7	x	4
比較例2	A	I	塗布液A,B	(A-1)	-	C-a (15.0)	4	Δ	8
実施例4	B	I	塗布液C	(A-1)	B-a (8.5)	C-a (15.0)	10	O	20
実施例5	C	I	塗布液C	(A-4)	B-a (8.5)	C-a (15.0)	11	O	20
実施例6	E	II	塗布液C	(A-5)	B-a (8.5)	C-b (11.0)	12	O	19
比較例3	A	I	塗布液C	-	B-a (8.5)	C-b (11.0)	6	x	4
比較例4	A	II	塗布液C	(A-1)	B-a (8.5)	-	4	Δ	8
実施例7	A	II	塗布液D	(A-1)	B-a (8.5)	C-a (15.0)	10	O	18
実施例8	D	II	塗布液D	(A-6)	B-a (8.5)	C-a (15.0)	11	O	20
実施例9	E	II	塗布液D	(A-7)	B-a (8.5)	C-b (11.0)	10	O	19
比較例5	B	II	塗布液D	(A-1)	-	C-a (15.0)	4	Δ	8
比較例6	B	II	塗布液D	-	B-a (8.5)	C-b (11.0)	7	x	4

【 0 1 7 6 】

前記表 1 に記載の (A) 変性フェノール性樹脂の構造を以下に示す。

【 0 1 7 7 】

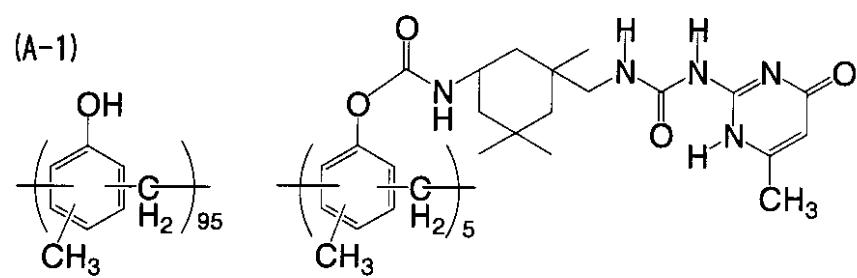
10

20

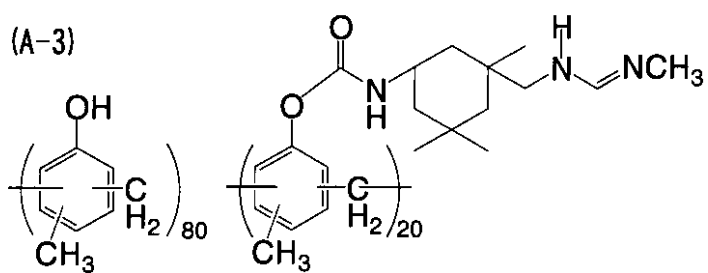
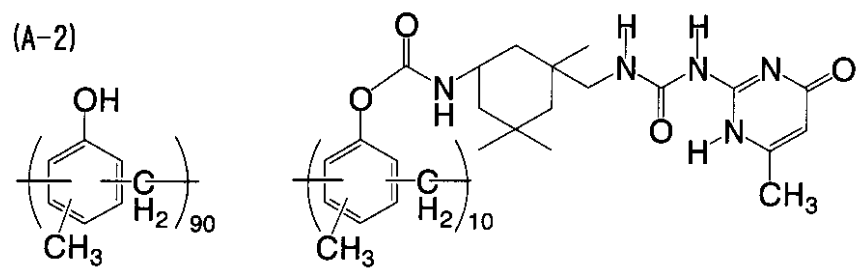
30

40

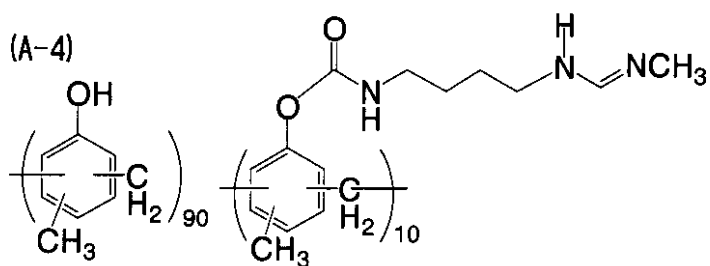
【化 2 9】



10



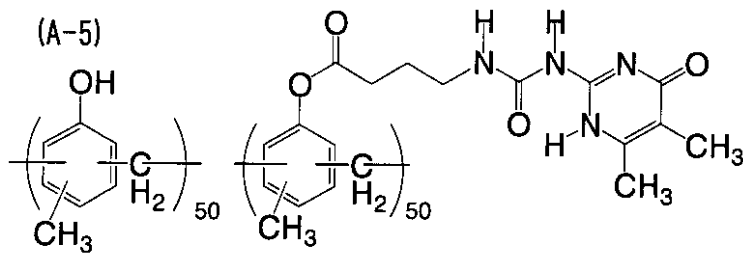
20



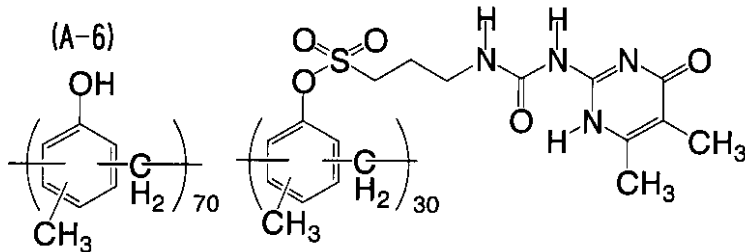
30

【 0 1 7 8 】

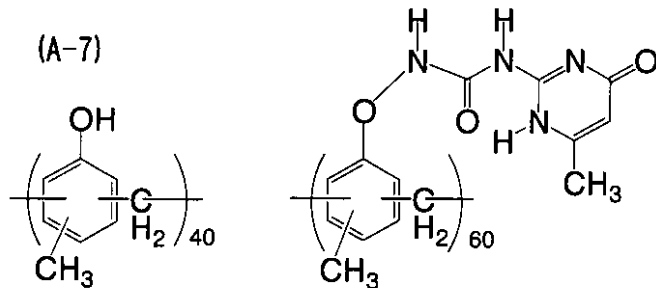
【化 3 0】



10



20



【 0 1 7 9 】

前記表 1 に記載の (B) HLB 10 未満の界面活性剤

(B - a) : GO - 4 : テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット (日光ケミカルズ社製)、HLB : 8 . 5

前記表 1 に記載の (C) HLB 10 以上の界面活性剤

(C - a) : MYS - 25 : モノステアリン酸ポリエチレングリコール (日光ケミカルズ社製)、HLB : 15 . 0

(C - b) : MYS - 10 : モノステアリン酸ポリエチレングリコール (日光ケミカルズ社製)、HLB : 11 . 0

【 0 1 8 0 】

前記表 1 に明らかなように、本発明の感光性組成物を記録層に用いた実施例 1 ~ 9 の平版印刷版原版は、ハイライト部の網点耐刷性が高く、現像ラチチュードが広く、且つ耐薬品性に優れていることがわかった。

一方、比較例の平版印刷版原版はいずれも、実施例にくらべ現像ラチチュードが狭く、特に、(A) 特定フェノール樹脂を用いない比較例 1、3、5 の平版印刷版原版は耐薬品性、耐刷性に劣り、(A) 特定フェノール樹脂を用いていても、2 種の界面活性剤のうち (B) 親油性、(C) 親水性のいずれか一方しか含まない比較例 2、4、6 は現像ラチチュードに著しく劣ることが確認された。

なお、(実施例 1 ~ 3・比較例 1、2)、(実施例 4 ~ 6・比較例 3、4)、(実施例 7 ~ 9・比較例 5、6) の対比において、記録層塗布液の組成物が変わった場合でも、さらに、記録層の構造が単層であっても、重層であっても、同様の結果が得られることがわかった。

50

フロントページの続き

(72)発明者 河内 幾生

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 前田 佳与子

(56)参考文献 特表 2 0 0 4 - 5 2 6 9 8 6 (J P , A)

特表 2 0 0 6 - 5 0 2 4 4 1 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 1 2 2 9 8 2 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 2 1 5 6 5 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 3 F 7 / 0 0 - 4 2