

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4418725号
(P4418725)

(45) 発行日 平成22年2月24日 (2010. 2. 24)

(24) 登録日 平成21年12月4日 (2009.12.4)

(51) Int. Cl.		F I			
G03F	7/11	(2006.01)	G03F	7/11	501
G03F	7/00	(2006.01)	G03F	7/00	503
G03F	7/029	(2006.01)	G03F	7/029	
G03F	7/031	(2006.01)	G03F	7/031	

請求項の数 7 (全 72 頁)

(21) 出願番号	特願2004-278182 (P2004-278182)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成16年9月24日 (2004. 9. 24)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2006-91558 (P2006-91558A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成18年4月6日 (2006. 4. 6)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成19年2月13日 (2007. 2. 13)		弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100132986
			弁理士 矢澤 清純
		(72) 発明者	森 崇徳
			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
		(72) 発明者	後藤 孝浩
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		審査官	外川 敬之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

親水性支持体上に、300nmから500nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素、重合開始剤、連鎖移動剤、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物および架橋性基を有する高分子バインダーを含有する感光層と、無機質の層状化合物を含有する保護層と、を順次積層してなることを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項2】

前記保護層の塗布量が 0.5 g/m^2 以上 2.0 g/m^2 以下であることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版原版。

【請求項3】

前記保護層に含有される無機質の層状化合物の含有量が保護層塗布量の5質量%以上55質量%以下であることを特徴とする請求項2に記載の平版印刷版原版。

【請求項4】

前記保護層に含有される無機質の層状化合物が雲母であることを特徴とする請求項1から3までのいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

【請求項5】

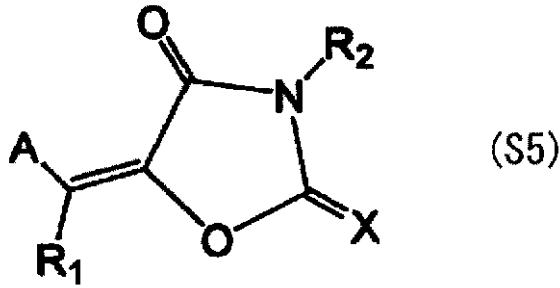
前記増感色素が360nmから450nmの波長域に吸収極大を持つことを特徴とする請求項1から4までのいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

【請求項6】

前記増感色素が下記一般式(S5)で表される色素であることを特徴とする請求項5に

記載の平版印刷版原版。

【化 1】



10

一般式 (S 5) 中、A は置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、X は酸素原子、硫黄原子または N - (R₃) をあらわす。R₁、R₂ および R₃ は、それぞれ独立に、水素原子または一価の非金属原子団を表し、A と R₁ および R₂ と R₃ はそれぞれ互いに、脂肪族性または芳香族性の環を形成するため結合してもよい。

【請求項 7】

前記重合開始剤がヘキサアリアルビイミダゾール重合開始剤であることを特徴とする請求項 1 から 6 までのいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はレーザー光での直接描画、高速処理可能なネガ型の平版印刷版原版に関し、特に、平版印刷版原版のバック層側と感光層側との耐接着性が改良された平版印刷版原版に関する。

【背景技術】

【0002】

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

30

【0003】

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

40

50

法（例えば、特許文献 1 参照）が知られている。

【 0 0 0 4 】

一方、現像処理が簡便である重合型平版印刷版原版の製版作業における生産性は、露光工程にかかる時間短縮が重要となってくる。このような平版印刷版原版には、従来、原版と原版の間に合紙が使用されており、露光工程での合紙除去時間が非効率となっていた。合紙には、原版同士の接着防止の機能を有しており、露光工程での合紙除去時間を短縮するためには平版印刷版原版同士の耐接着性の改良が望まれていた。また、前述の特許文献 1 の平版印刷版原版は、感度が低く、高感度化が望まれていた。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特開平 1 1 - 3 8 6 3 3 号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、本発明は、平版印刷版原版のバック層側と感光層側との耐接着性が改良されたレーザー（好ましくはバイオレットレーザー）による書き込みが可能な高感度な平版印刷版原版を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、保護層に無機質の層状化合物を含有させることにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を成すに至った。

20

【 0 0 0 8 】

即ち、本発明の平版印刷版原版は、親水性支持体上に、300 nm から 500 nm の波長域に吸収極大を持つ増感色素、重合開始剤、連鎖移動剤、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および架橋性基を有する高分子バインダーを含有する感光層と、無機質の層状化合物を含有する保護層と、を順次積層してなることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

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

30

【 0 0 1 0 】

また、本発明においては、前記保護層の塗布量が 0.5 g/m^2 以上 2.0 g/m^2 以下であることが好ましい。さらには、前記保護層に含有される無機質の層状化合物の含有量が保護層塗布量の 5 質量% 以上 55 質量% 以下であることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

さらに、本発明においては、前記保護層に含有される無機質の層状化合物が雲母であることが好ましい。

【 0 0 1 2 】

本発明の作用は明確ではないが以下のように推測される。

40

本発明の平版印刷版原版は、保護層に無機質の層状化合物を含有させることにより、保護層にマット性が付与され、かつ膜が硬くなり、平版印刷版原版のバック層側と感光層側との接着が防止できるものと推測される。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、平版印刷版原版のバック層側と感光層側との耐接着性が改良されたレーザー、特にバイオレットレーザーによる書き込みが可能な高感度な平版印刷版原版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】

【 0 0 1 4 】

50

以下、本発明の平版印刷版原版について詳細に説明する。本発明は、上記〔課題を解決するための手段〕に記載した平版印刷版に関するものであるが、その他の事項についても参考のために記載する。

本発明の平版印刷版原版は、親水性支持体上に、300nmから500nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素、重合開始剤、連鎖移動剤、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および架橋性基を有する高分子バインダーを含有する感光層と、保護層と、を順次積層してなることを特徴とする平版印刷版原版において、該保護層に無機質の層状化合物を含有することを特徴とする。

平版印刷版原版を構成するこれらの各部材について、説明する。

【0015】

〔保護層〕

本発明に係る平版印刷版原版の感光層は、後述するが、重合性ネガ型感光層であることから、通常、露光を大気中で行うために、画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の感光層への混入を防止する目的で、該感光層の上に、更に、保護層（オーバーコート層とも呼ばれる。）を設ける必要がある。このような保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、更に、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できることが望ましい。

【0016】

本発明の保護層は、無機質の層状化合物を含有する。
本発明において用いられる無機質層状化合物とは、薄い平板状の形状を有する粒子であり、例えば、一般式 $A(B, C)_{2-5} D_4 O_{10} (OH, F, O)_2$ 〔ただし、AはK, Na, Caの何れか、BおよびCはFe(II), Fe(III), Mn, Al, Mg, Vの何れかであり、DはSiまたはAlである。〕で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群、式 $3MgO \cdot 4SiO \cdot H_2O$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、りん酸ジルコニウムなどが挙げられる。

【0017】

上記雲母群においては、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母および鱗雲母が挙げられる。また、合成雲母としては、フッ素金雲母 $KMg_3 (AlSi_3 O_{10}) F_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $KMg_{2.5} Si_4 O_{10}) F_2$ 等の非膨潤性雲母、およびNaテトラシリリックマイカ $NaMg_{2.5} (Si_4 O_{10}) F_2$ 、NaまたはLiテニオライト ($Na, Li) Mg_2 Li (Si_4 O_{10}) F_2$ 、モンモリロナイト系のNaまたはLiヘクトライト ($Na, Li)_{1/8} Mg_{2/5} Li_{1/8} (Si_4 O_{10}) F_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられる。更に合成スメクタイトも有用である。

【0018】

本発明においては、上記の無機質の層状化合物の中でも、合成の無機質の層状化合物であるフッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。すなわち、この膨潤性合成雲母や、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ペントナイト等の膨潤性粘度鉱物類等は、10~15程度の厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘度鉱物より著しく大きい。その結果、格子層は正電荷不足を生じ、それを補償するために層間に Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等の陽イオンを吸着している。これらの層間に介在している陽イオンは交換性陽イオンと呼ばれ、いろいろな陽イオンと交換する。特に層間の陽イオンが Li^+ 、 Na^+ の場合、イオン半径が小さいため層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。ペントナイトおよび膨潤性合成雲母はこの傾向が強く、本発明において有用であり、特に膨潤性合成雲母が好ましく用いられる。

【0019】

本発明で使用する無機質の層状化合物の形状としては、拡散制御の観点からは、厚さは薄ければ薄いほどよく、平面サイズは塗布面の平滑性や活性光線の透過性を阻害しない限

10

20

30

40

50

りにおいて大きいほどよい。従って、アスペクト比は20以上であり、好ましくは100以上、特に好ましくは200以上である。なお、アスペクト比は粒子の長径に対する厚さの比であり、たとえば、粒子の顕微鏡写真による投影図から測定することができる。アスペクト比が大きい程、得られる効果が大きい。

【0020】

本発明で使用する無機質の層状化合物の粒子径は、その平均長径が0.3~20 μ m、好ましくは0.5~10 μ m、特に好ましくは1~5 μ mである。また、該粒子の平均の厚さは、0.1 μ m以下、好ましくは、0.05 μ m以下、特に好ましくは、0.01 μ m以下である。例えば、無機質の層状化合物のうち、代表的化合物である膨潤性合成雲母のサイズは厚さが1~50nm、面サイズが1~20 μ m程度である。

10

【0021】

このようにアスペクト比が大きい無機質の層状化合物の粒子を保護層に含有させると、塗膜強度が向上し、また、酸素や水分の透過を効果的に防止しうるため、変形などによる保護層の劣化を防止する。

【0022】

無機質の層状化合物の保護層に含有される量は、保護層の全固形分量に対し、5質量%~55質量%である。好ましくは10質量%~40質量%である。5質量%以上であれば、耐接着性に対して十分な効果があり、55質量%以下であれば塗膜形成が十分に感度も良好である。複数種の無機質の層状化合物を併用した場合でも、これらの無機質層状化合物の合計の量が上記の質量%であることが好ましい。

20

【0023】

次に、保護層に用いる無機質層状化合物の一般的な分散方法の例について述べる。まず、水100質量部に先に無機質層状化合物の好ましいものとして挙げた膨潤性の層状化合物を5~10質量部添加し、充分水になじませ、膨潤させた後、分散機にかけて分散する。ここで用いる分散機としては、機械的に直接力を加えて分散する各種ミル、大きな剪断力を有する高速攪拌型分散機、高強度の超音波エネルギーを与える分散機等が挙げられる。具体的には、ボールミル、サンドグライNDERミル、ビスコムル、コロイドミル、ホモジナイザー、ティゾルパー、ポリトロン、ホモキサー、ホモブレンダー、ケディミル、ジェットアジター、毛細管式乳化装置、液体サイレン、電磁歪式超音波発生機、ポールマン笛を有する乳化装置等が挙げられる。上記の方法で分散した無機質層状化合物の5~10質量%の分散物は高粘度あるいはゲル状であり、保存安定性は極めて良好である。この分散物を用いて保護層塗布液を調製する際には、水で希釈し、充分攪拌した後、バインダー溶液と配合して調製するのが好ましい。

30

【0024】

本発明の保護層には、皮膜性を得るためバインダーを用いることができる。バインダーとしては、無機質の層状化合物の分散性が良好であり、感光層に密着する均一な皮膜を形成し得るものであれば、特に制限はなく、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができる。なかでも酸素遮断性のあるポリマーがより好ましい。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが挙げられるが、これらの内、バインダーの主成分としては、ポリビニルアルコールが、酸素遮断性、現像除去性、無機層状化合物の分散性などの点でもっとも良好な結果を与える。

40

【0025】

保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル及びアセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を有していてもよい。ポリビニルアルコールの具体例としては71~100モル%加水分解され、分子量が300から2400の範囲のものを挙げることができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203

50

、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8、KL-318、KL-506等が挙げられる。

【0026】

無機質の層状化合物の保護層に含有される量は、保護層に使用されるバインダーの量に対し、質量比で5/1～1/100であることが好ましい。上記範囲内において十分な効果が得られる。複数種の無機質の層状化合物を併用した場合でも、これらの無機質の層状化合物の合計量が上記の質量比であることが好ましい。

【0027】

この保護層塗布液には、塗布性を向上させるための界面活性剤や皮膜の物性改良のための水溶性の可塑剤などの公知の添加剤を加えることができる。水溶性の可塑剤としては、例えば、プロピオンアミド、シクロヘキサジオール、グリセリン、ソルビトール等が挙げられる。また、水溶性の(メタ)アクリル系ポリマーを加えることもできる。さらに、この塗布液には、感光層との密着性、塗布液の経時安定性を向上するための公知の添加剤を加えてもよい。

【0028】

本発明に係る保護層の塗布方法は、特に制限されるものではなく、米国特許第3,458,311号明細書又は特公昭55-49729号公報に記載されている方法を適用することができる。

【0029】

本発明の保護層の塗布量は、0.5g/m²～2.0g/m²である。好ましくは0.75g/m²～1.5g/m²である。上記範囲内において、保護層の膜強度が維持され、耐傷性に優れ、良好な画質が得られる。

【0030】

本発明に係る保護層は感光層と良好な接着性を有し、優れた酸素および水分遮断性を有するものであり、且つ、感光層に書き込みを行う活性光線に対して透明、即ち、書き込みの機能を阻害しない特性を有する。

【0031】

〔感光層〕

本発明に係る平版印刷版原版の感光層は、必須成分として、増感色素、重合開始剤、連鎖移動剤、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および側鎖に架橋性基を有する高分子バインダーを含有し、更に必要に応じて、着色剤や他の任意成分を含む重合性ネガ型の感光層である。

以下に、本発明に係る平版印刷版原版の感光層を構成する各成分について説明する。

【0032】

〔増感色素〕

本発明の感光層は、感光性を高めるため増感色素を含有する。増感色素はバイオレットレーザー光に対応していることが好ましい。かかる増感色素として、まず、300nmから500nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素について説明する。この様な増感色素としては、例えば、下記一般式(S1)に示されるメロシアニン色素類、下記一般式(S2)で示されるベンゾピラン類、クマリン類、下記一般式(S3)で表される芳香族ケトン類、下記一般式(S4)で表されるアントラセン類、等を挙げることができる。

【0033】

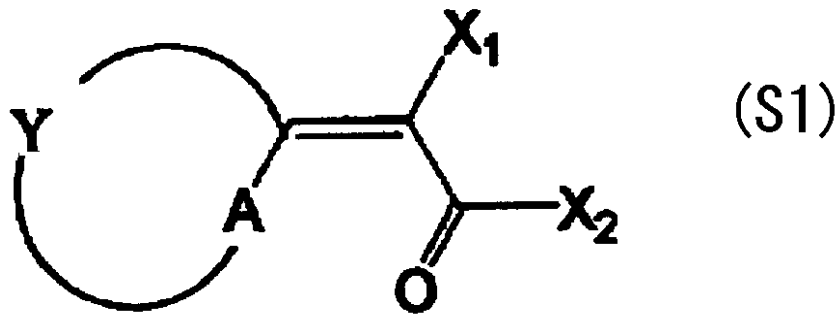
10

20

30

40

【化1】



10

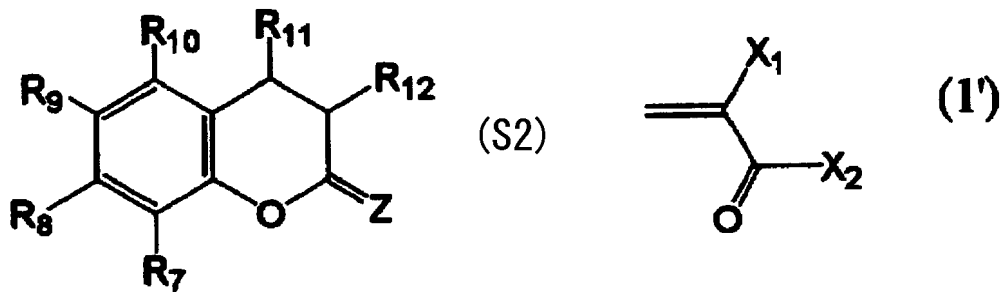
【0034】

(式中、AはS原子もしくは、NR₆を表し、R₆は一価の非金属原子団を表し、Yは隣接するAおよび、隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、X₁、X₂はそれぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、X₁、X₂は互いに結合して色素の酸性核を形成してもよい。)

【0035】

【化2】

20



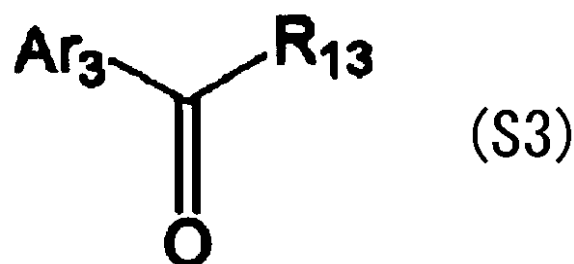
30

【0036】

(式中、=Zは、カルボニル基、チオカルボニル基、イミノ基または上記部分構造式(1')で表されるアルキリデン基を表し、X₁、X₂は一般式(S1)と同義であり、R₇~R₁₂はそれぞれ独立に一価の非金属原子団を表す。)

【0037】

【化3】



40

【0038】

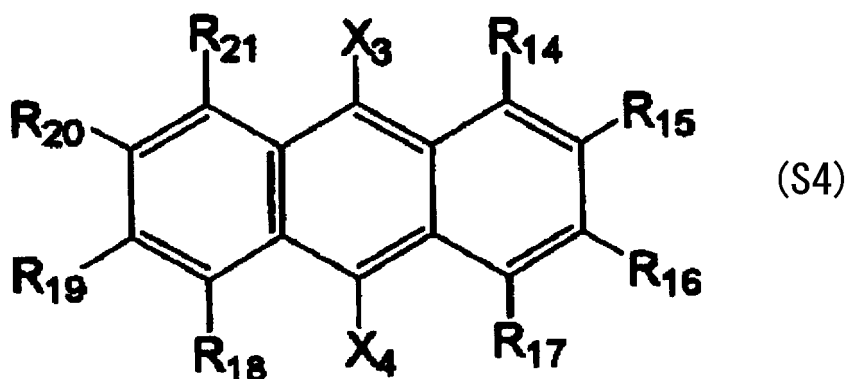
(式中Ar₃は、置換基を有していてもよい芳香族基またはヘテロ芳香族基を表し、R₁

50

R_{13} は一価の非金属原子団を表す。より好ましい R_{13} は、芳香族基またはヘテロ芳香族基であって、 Ar_3 と R_{13} が互いに結合して環を形成してもよい。)

【0039】

【化4】



10

【0040】

(式中、 X_3 、 X_4 、 $R_{14} \sim R_{21}$ はそれぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、より好ましい X_3 、 X_4 はハメットの置換基定数が負の電子供与性基である。)

【0041】

一般式(S1)から(S4)における、 X_1 から X_4 、 R_6 から R_{21} で表される一価の非金属原子団の好ましい例としては、水素原子、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基、クロロメチル基、プロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N,N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N,N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、p-メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェ

20

30

40

50

ノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N - フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等)、ヘテロアリール基(例えば、チオフエン、チアスレン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサントン、フェノキサジン、ピロール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドリジン、インドイール、インドゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、シノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナンスリン、アクリジン、ペリミジン、フェナンスロリン、フタラジン、フェナルザジン、フェノキサジン、フラザン、フェノキサジン等)、アルケニル基(例えばビニル基、1 - プロペニル基、1 - ブテニル基、シンナミル基、2 - クロロ - 1 - エテニル基、等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、1 - プロピニル基、1 - ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等)、ハロゲン原子(- F、- Br、- Cl、- I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N - アルキルアミノ基、N, N - ジアルキルアミノ基、N - アリールアミノ基、N, N - ジアリールアミノ基、N - アルキル - N - アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N - アルキルカルバモイルオキシ基、N - アリールカルバモイルオキシ基、N, N - ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N - ジアリールカルバモイルオキシ基、N - アルキル - N - アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N - アルキルアシルアミノ基、N - アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N - アルキルウレイド基、N, N - ジアルキルウレイド基、N - アリールウレイド基、N, N - ジアリールウレイド基、N - アルキル - N - アリールウレイド基、N - アルキルウレイド基、N - アリールウレイド基、N - アルキル - N - アルキルウレイド基、N - アルキル - N - アリールウレイド基、N, N - ジアルキル - N - アルキルウレイド基、N, N - ジアリール - N - アルキルウレイド基、N - アルキル - N - アリール - N - アルキルウレイド基、N - アルキル - N - アリールウレイド基、N, N - ジアリール - N - アリールウレイド基、N - アルキル - N - アリール - N - アルキルウレイド基、N - アルキル - N - アリール - N - アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N - アルキル - N - アルコキシカルボニルアミノ基、N - アルキル - N - アリーロキシカルボニルアミノ基、N - アリール - N - アルコキシカルボニルアミノ基、N - アリール - N - アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N - アルキルカルバモイル基、N, N - ジアルキルカルバモイル基、N - アリールカルバモイル基、N, N - ジアリールカルバモイル基、N - アルキル - N - アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(- SO₂H)およびその共役塩基(以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N - アルキルスルフィナモイル基、N, N - ジアルキルスルフィナモイル基、N - アリールスルフィナモイル基、N, N - ジアリールスルフィナモイル基、N - アルキル - N - アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N - アルキルスルファモイル基、N, N - ジアルキルスルファモイル基、N - アリールスルファモイル基、N, N - ジアリールスルファモイル基、N - アルキル - N - アリールスルファモイル基、ホスフォノ基(- PO₃H₂)およびその共役塩基(以下、ホスフォナト基と称す)、ジアルキルホスフォノ基(- PO₃(alkyl)₂)、ジアリールホスフォノ基(- PO₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスフォノ基(- PO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノ基(- PO₃H(alkyl))およびその共役塩基(以後、アルキ

10

20

30

40

50

ルホスフォナト基と称す)、モノアリアルホスフォノ基(-PO₃H(aryl))およびその共役塩基基(以後、アリアルホスフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基(-OPO₃H₂)およびその共役塩基基(以後、ホスフォナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスフォノオキシ基(-OPO₃(alkyl)₂)、ジアリアルホスフォノオキシ基(-OPO₃(aryl)₂)、アルキルアリアルホスフォノオキシ基(-OPO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノオキシ基(-OPO₃H(alkyl))およびその共役塩基基(以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリアルホスフォノオキシ基(-OPO₃H(aryl))およびその共役塩基基(以後、アリアルホスフォナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、等が挙げられ、以上の置換基のうち、水素原子、アルキル基、アリアル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基が特に好ましい。

10

【0042】

一般式(S1)に於けるYが隣接するAおよび、隣接炭素原子と共同して形成する色素の塩基性核としては、5、6、7員の含窒素、あるいは含硫黄複素環が挙げられ、好ましくは5、6員の複素環がよい。

【0043】

含窒素複素環の例としては例えば、L.G.Brooker et al., J. Am. Chem. Soc., 73, 53 26-5358(1951).および参考文献に記載されるメロシアニン色素類における塩基性核を構成するものとして知られるものをいずれも好適に用いることができる。具体例としては、チアゾール類(例えば、チアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、5-メチルチアゾール、5-フェニルチアゾール、4,5-ジメチルチアゾール、4,5-ジフェニルチアゾール、4,5-ジ(p-メトキシフェニルチアゾール)、4-(2-チエニル)チアゾール、等)、ベンゾチアゾール類(例えば、ベンゾチアゾール、4-クロロベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾール、7-クロロベンゾチアゾール、4-メチルベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-プロモベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、4-メトキシベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-ヨードベンゾチアゾール、6-ヨードベンゾチアゾール、4-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5,6-ジメトキシベンゾチアゾール、5,6-ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ジメチルアミノベンゾチアゾール、5-エトキシカルボニルベンゾチアゾール等)、ナフトチアゾール類(例えば、ナフト[1,2]チアゾール、ナフト[2,1]チアゾール、5-メトキシナフト[2,1]チアゾール、5-エトキシナフト[2,1]チアゾール、8-メトキシナフト[1,2]チアゾール、7-メトキシナフト[1,2]チアゾール等)、チアナフテノ-7',6',4,5-チアゾール類(例えば、4'-メトキシチアナフテノ-7',6',4,5-チアゾール等)、オキサゾール類(例えば、4-メチルオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4,5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール、4,5-ジメチルオキサゾール、5-フェニルオキサゾール等)、ベンゾオキサゾール類(ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5,6-ジメチルベンゾオキサゾール、4,6-ジメチルベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、4-エトキシベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール等)、ナフトオキサゾール類(例えば、ナフト[1,2]オキサゾール、ナフト[2,1]オキサゾール等)、セレナゾール類(例えば、4-メチルセレナゾール、4-フェニルセレナゾール等)、ベンゾセレナゾール類(例えば、ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、テトラヒドロベンゾセレナゾール等)、ナフトセレナゾール類(例えば、ナフト[1,2]セレナゾール、ナフト[2,1]セレナゾール等)、チアゾリン類(

20

30

40

50

例えば、チアゾリン、4 - メチルチアゾリン等)、2 - キノリン類(例えば、キノリン、3 - メチルキノリン、5 - メチルキノリン、7 - メチルキノリン、8 - メチルキノリン、6 - クロロキノリン、8 - クロロキノリン、6 - メトキシキノリン、6 - エトキシキノリン、6 - ヒドロキシキノリン、8 - ヒドロキシキノリン等)、4 - キノリン類(例えば、キノリン、6 - メトキシキノリン、7 - メチルキノリン、8 - メチルキノリン等)、1 - イソキノリン類(例えば、イソキノリン、3, 4 - ジヒドロイソキノリン、等)、3 - イソキノリン類(例えば、イソキノリン等)、ベンズイミダゾール類(例えば、1, 3 - ジエチルベンズイミダゾール、1 - エチル - 3 - フェニルベンズイミダゾール等)、3, 3 - ジアルキルインドレニン類(例えば、3, 3 - ジメチルインドレニン、3, 3, 5, - トリメチルインドレニン、3, 3, 7, - トリメチルインドレニン等)、2 - ピリジン類(例えば、ピリジン、5 - メチルピリジン等)、4 - ピリジン(例えば、ピリジン等)等を挙げることができる。

【0044】

また、含硫黄複素環の例としては、例えば、特開平3 - 296759号公報記載の色素類におけるジチオール部分構造をあげることができる。

具体例としては、ベンゾジチオール類(例えば、ベンゾジチオール、5 - t - ブチルベンゾジチオール、5 - メチルベンゾジチオール等)、ナフトジチオール類(例えば、ナフト[1, 2]ジチオール、ナフト[2, 1]ジチオール等)、ジチオール類(例えば、4, 5 - ジメチルジチオール類、4 - フェニルジチオール類、4 - メトキシカルボニルジチオール類、4, 5 - ジメトキシカルボニルベンゾジチオール類、4, 5 - ジトリフルオロメチルジチオール、4, 5 - ジシアノジチオール、4 - メトキシカルボニルメチルジチオール、4 - カルボキシメチルジチオール等を挙げることができる。

【0045】

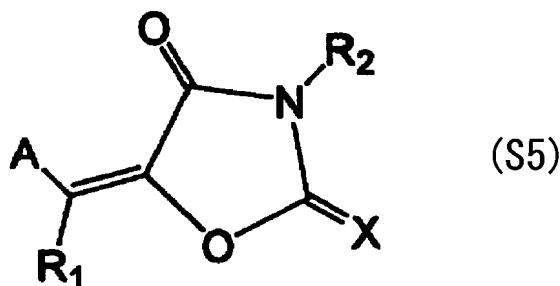
以上、述べた複素環に関する説明に用いた記述は、便宜上、慣例上、複素環母骨格の名称を用いたが、増感色素の塩基性骨格部分構造をなす場合は例えばベンゾチアゾール骨格の場合は3-置換-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン基のように、不飽和度を一つ下げたアルキリデン型の置換基形で導入される。

【0046】

360nmから450nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素のうち、高感度の観点からより好ましい色素は下記一般式(S5)で表される色素である。

【0047】

【化5】



【0048】

(一般式(S5)中、Aは置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、Xは酸素原子、硫黄原子またはN - (R₃)をあらわす。R₁、R₂およびR₃は、それぞれ独立に、水素原子または一価の非金属原子団を表し、AとR₁およびR₂とR₃はそれぞれ互いに、脂肪族性または芳香族性の環を形成するため結合してもよい。)

【0049】

一般式(S5)について更に詳しく説明する。R₁、R₂およびR₃は、それぞれ独立に

10

20

30

40

50

、水素原子または、一価の非金属原子団であり、好ましくは、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換の芳香族複素環残基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子を表す。

【 0 0 5 0 】

R₁、R₂およびR₃の好ましい例について具体的に述べる。好ましいアルキル基の例としては、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、および環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状、ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

【 0 0 5 1 】

置換アルキル基の置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N-アルキルウレイド基、N,N-ジアルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N,N-ジアリールウレイド基、N-アルキル-N-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N-アルキル-N-アルキルウレイド基、N-アルキル-N-アリールウレイド基、N,N-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N,N-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N-アリール-N-アルキルウレイド基、N-アリール-N-アリールウレイド基、N,N-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N,N-ジアリール-N-アリールウレイド基、N-アルキル-N-アリール-N-アルキルウレイド基、N-アルキル-N-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO₃H)およびその共役塩基基(以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N,N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N,N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N,N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基(-PO₃H₂)およびその共役塩基基(以下、ホスフォナト基と称す)、ジアルキルホスフォノ基(-PO₃(alkyl))

10

20

30

40

50

2)、ジアリーールホスフォノ基 (- $\text{P O}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリーールホスフォノ基 (- $\text{P O}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスフォノ基 (- $\text{P O}_3\text{H}(\text{alkyl})$) およびその共役塩基基 (以後、アルキルホスフォナト基と称す)、モノアリーールホスフォノ基 (- $\text{P O}_3\text{H}(\text{aryl})$) およびその共役塩基基 (以後、アリーールホスフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基 (- $\text{O P O}_3\text{H}_2$) およびその共役塩基基 (以後、ホスフォナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスフォノオキシ基 (- $\text{O P O}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリーールホスフォノオキシ基 (- $\text{O P O}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリーールホスフォノオキシ基 (- $\text{O P O}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスフォノオキシ基 (- $\text{O P O}_3\text{H}(\text{alkyl})$) およびその共役塩基基 (以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリーールホスフォノオキシ基 (- $\text{O P O}_3\text{H}(\text{aryl})$) およびその共役塩基基 (以後、アリーールホスフォナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリーール基、ヘテロアリーール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

10

【 0 0 5 2 】

これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリーール基の具体例としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N - フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることができる。

20

【 0 0 5 3 】

R_1 、 R_2 および R_3 として好ましいヘテロアリーール基としては、窒素、酸素、硫黄原子の少なくとも一つを含有する単環、もしくは多環芳香族環が用いられ、特に好ましいヘテロアリーール基の例としては、例えば、チオフエン、チアスレン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサテン、フェノキサジン、ピロール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドリジン、インドイール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、シノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナンスリン、アクリジン、ペリミジン、フェナンスロリン、フタラジン、フェナルザジン、フェノキサジン、フラザン、フェノキサジンや等があげられ、これらは、さらにベンゾ縮環してもよく、また置換基を有していてもよい。

30

【 0 0 5 4 】

また、 R_1 、 R_2 および R_3 として好ましいアルケニル基の例としては、ビニル基、1 - プロペニル基、1 - ブテニル基、シンナミル基、2 - クロロ - 1 - エテニル基、等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1 - プロピニル基、1 - ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。アシル基 ($\text{G}_1\text{C O -}$) における G_1 としては、水素、ならびに上記のアルキル基、アリーール基を挙げることができる。これら置換基の内、更により好ましいものとしてはハロゲン原子 (- F 、 - Br 、 - Cl 、 - I)、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリーールチオ基、N - アルキルアミノ基、N, N - ジアルキルアミノ基、アシルオキシ基、N - アルキルカルバモイルオキシ基、N - アリーールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N - アルキルカルバモイル基、N, N - ジアルキルカルバモイル基、N - アリーールカルバモイル基、N - アルキル - N - アリーールカルバモイル基、スルホ基、スルホナト基、スルファモイル基、N - アルキルスルファモイル基、N, N - ジアルキルスルファモイル基、N - アリーールスルファモイル基、N - アルキル - N - アリーールスルファモイル基、ホスフォノ基、ホスフォナト基、ジアルキルホスフォノ基、ジアリーールホスフォノ基、モノアルキルホス

40

50

フォノ基、アルキルホスフォナト基、モノアリアルホスフォノ基、アリアルホスフォナト基、ホスフォノオキシ基、ホスフォナトオキシ基、アリアル基、アルケニル基が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数 1 から 2 0 までのアルキル基上の水素原子のいずれか 1 つを除し、2 価の有機残基としたものを挙げる事ができ、好ましくは炭素原子数 1 から 1 2 までの直鎖状、炭素原子数 3 から 1 2 までの分岐状ならびに炭素原子数 5 から 1 0 までの環状のアルキレン基を挙げる事ができる。

【 0 0 5 6 】

該置換基とアルキレン基を組み合わせることにより得られる R_1 、 R_2 および R_3 として好ましい置換アルキル基の、具体例としては、クロロメチル基、プロモメチル基、2 - クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N - シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N - フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N - メチルベンゾイルアミノプロピル基、2 - オキソエチル基、2 - オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N - メチルカルバモイルエチル基、N, N - ジプロピルカルバモイルメチル基、N - (メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N - メチル - N - (スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N - エチルスルファモイルメチル基、N, N - ジプロピルスルファモイルプロピル基、N - トリルスルファモイルプロピル基、N - メチル - N - (ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α - メチルベンジル基、1 - メチル - 1 - フェニルエチル基、p - メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1 - プロペニルメチル基、2 - ブテニル基、2 - メチルアリル基、2 - メチルプロペニルメチル基、2 - プロピニル基、2 - ブチニル基、3 - ブチニル基、等を挙げる事ができる。

【 0 0 5 7 】

R_1 、 R_2 および R_3 として好ましいアリアル基の具体例としては、1 個から 3 個のベンゼン環が縮合環を形成したものの、ベンゼン環と 5 員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げる事ができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、を挙げる事ができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【 0 0 5 8 】

R_1 、 R_2 および R_3 として好ましい置換アリアル基の具体例としては、前述のアリアル基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げる事ができる。この様な、置換アリアル基の好ましい具体例としては、ピフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N - シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N - フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N - メチルベンゾイルアミノフ

10

20

30

40

50

エニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N - メチルカルバモイルフェニル基、N , N - ジプロピルカルバモイルフェニル基、N - (メトキシフェニル)カルバモイルフェニル基、N - メチル - N - (スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N - エチルスルファモイルフェニル基、N , N - ジプロピルスルファモイルフェニル基、N - トリルスルファモイルフェニル基、N - メチル - N - (ホスフォノフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基、ジエチルホスフォノフェニル基、ジフェニルホスフォノフェニル基、メチルホスフォノフェニル基、メチルホスフォナトフェニル基、トリルホスフォノフェニル基、トリルホスフォナトフェニル基、アリル基、1 - プロペニルメチル基、2 - プテニル基、2 - メチルアリルフェニル基、2 - メチルプロペニルフェニル基、2 - プロピニルフェニル基、2 - ブチニルフェニル基、3 - ブチニルフェニル基、等を挙げることができる。

10

【0059】

次に、一般式(S5)におけるAについて説明する。Aは置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環の具体例としては、一般式(S5)中のR₁、R₂およびR₃に記載したものと同様のものが挙げられる。

【0060】

本発明の一般式(S5)で表される増感色素は、上に示したような酸性核や、活性メチレン基を有する酸性核と、置換、もしくは非置換の、芳香族環またはヘテロ環との縮合反応によって得られるが、これらは特公昭59-28329号公報を参照して合成することができる。

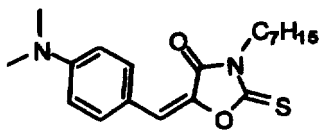
20

【0061】

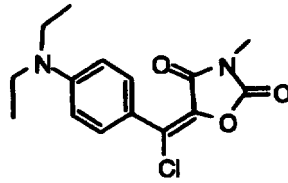
以下に一般式(S5)で表される化合物の好ましい具体例(D1)から(D38)を示す。また、酸性核と塩基性核を結ぶ2重結合による異性体については、どちらかの異性体に限定されるものではない。

【0062】

【化6】

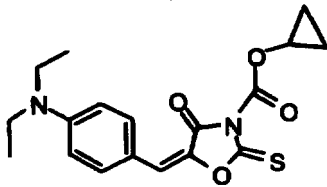


(D1)

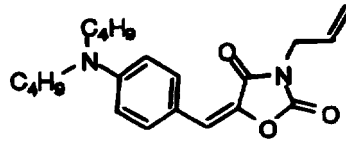


(D2)

10

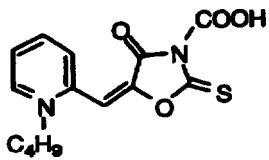


(D3)

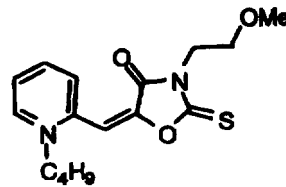


(D4)

20

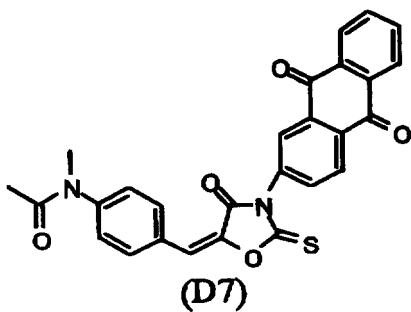


(D5)

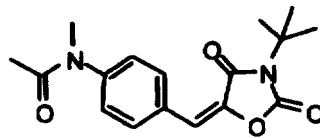


(D6)

30



(D7)

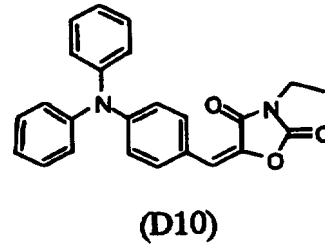
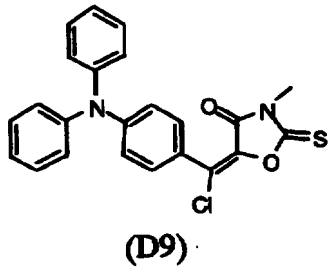


(D8)

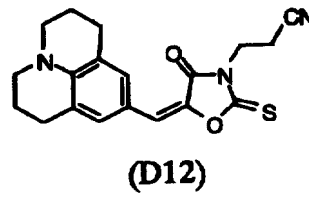
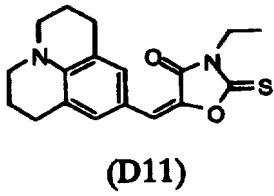
40

【0063】

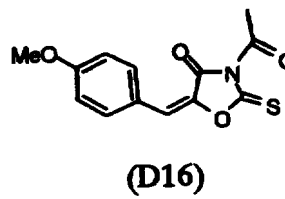
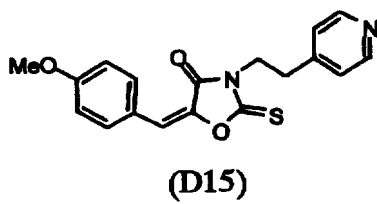
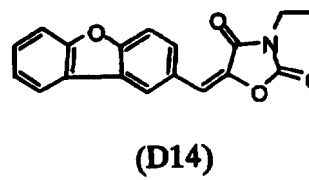
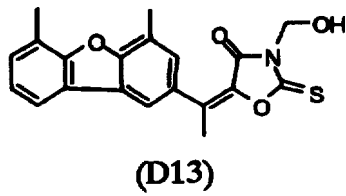
【化7】



10



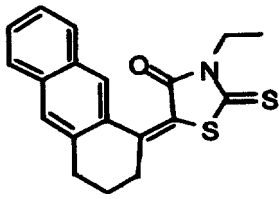
20



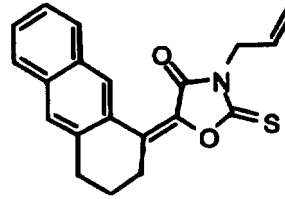
30

【 0 0 6 4 】

【化 8】

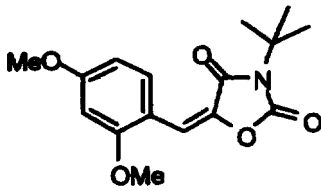


(D17)

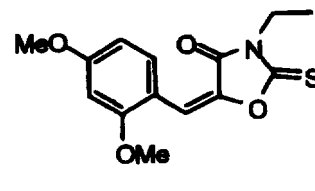


(D18)

10

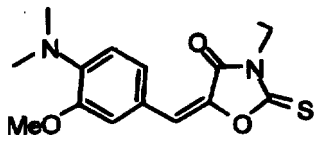


(D19)

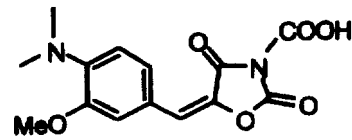


(D20)

20

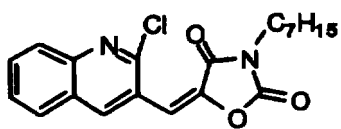


(D21)

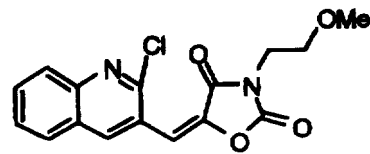


(D22)

30



(D23)

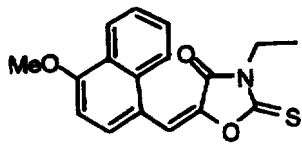


(D24)

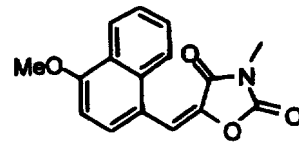
【 0 0 6 5 】

40

【化9】

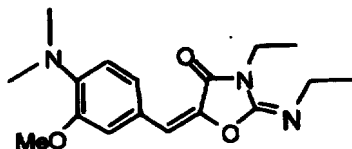


(D25)

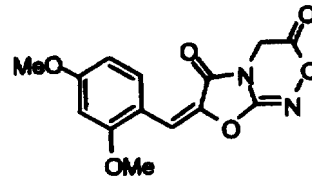


(D26)

10



(D27)

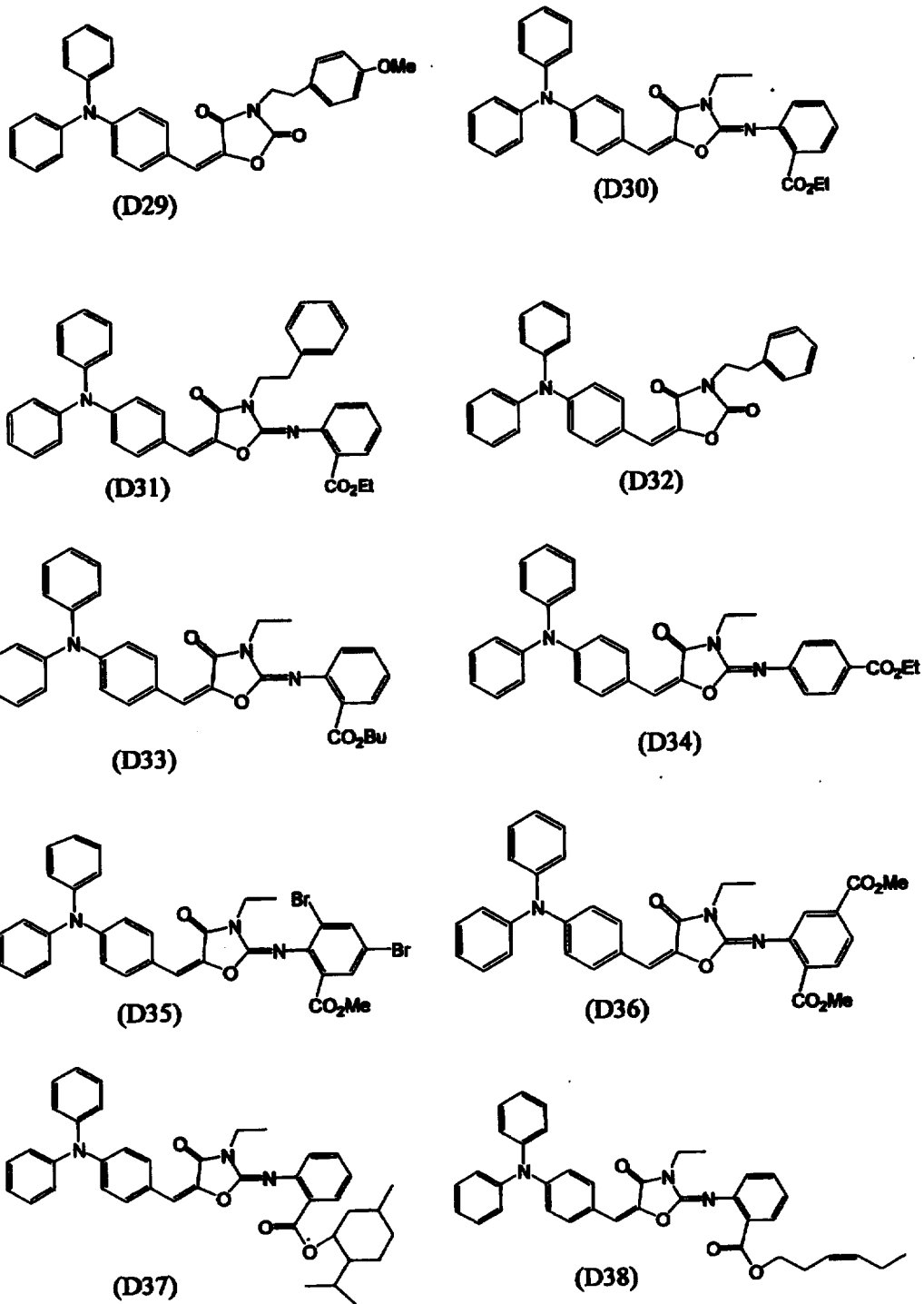


(D28)

20

【0066】

【化10】



10

20

30

40

【0067】

〔エチレン性不飽和二重結合を有する化合物〕

エチレン性不飽和二重結合を有する化合物（以下、エチレン性不飽和化合物とも呼ぶ）とは、感光層が活性光線の照射を受けた時、重合開始剤の作用により付加重合し、架橋、硬化するようなエチレン性不飽和結合を有する化合物である。付加重合可能なエチレン性不飽和結合を含む化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物の中から任意に選択することができる。例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物などの化学的形態

50

をもつものである。

【 0 0 6 8 】

モノマーの例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エ-テル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

10

【 0 0 6 9 】

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

20

30

【 0 0 7 0 】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,5-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

40

【 0 0 7 1 】

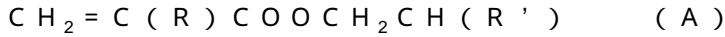
マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。さらに、前述のエステルモノマーの混合物も挙げることができる。また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレシビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【 0 0 7 2 】

50

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

【0073】



(ただし、RおよびR'はHあるいはCH₃を示す。)

【0074】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号の各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げる事ができる。さらに日本接着協会誌Vo1.20, No.7, 300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。なお、これらエチレン性不飽和結合含有化合物の使用量は、感光層の全質量に対し通常5~80質量%、好ましくは30~70質量%の範囲で使用される。

【0075】

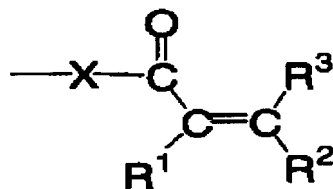
〔高分子バインダー〕

感光層に用いられる高分子バインダーは、側鎖に架橋性基を有する高分子バインダーである。側鎖に架橋性基を導入することで、活性放射線による3次元架橋が促進され、硬化皮膜の強度を向上させることができる。ここで架橋性基は、付加重合反応し得る官能基としてエチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。また、ヒドロキシ基、ホスホン酸基、燐酸基、カルバモイル基、イソシアネート基、ウレイド基、ウレイレン基、スルホン酸基、アンモニオ基から選ばれる官能基も有用である。また、光照射によりラジカルになり得る官能基であってもよく、そのような架橋性基としては、例えば、チオール基、ハロゲン基、オニウム塩構造等が挙げられる。

なかでも、エチレン性不飽和結合基が好ましく、下記一般式(1)~(3)で表される官能基が特に好ましい。

【0076】

【化11】



一般式(1)

【0077】

上記一般式(1)において、R¹~R³はそれぞれ独立に、1価の有機基を表すが、R¹としては、好ましくは、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。また、R²、R³は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基

がラジカル反応性が高いことから好ましい。

【0078】

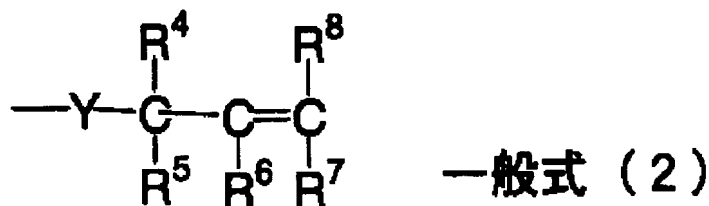
Xは、酸素原子、硫黄原子、又は - N (R¹²) - を表し、R¹²は、水素原子、又は1個の有機基を表す。ここで、R¹²は、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基が、ラジカル反応性が高いことから好ましい。

【0079】

ここで、導入し得る置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられる。

【0080】

【化12】



10

20

【0081】

上記一般式(2)において、R⁴ ~ R⁸は、それぞれ独立に1個の有機基を表すが、R⁴ ~ R⁸は、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

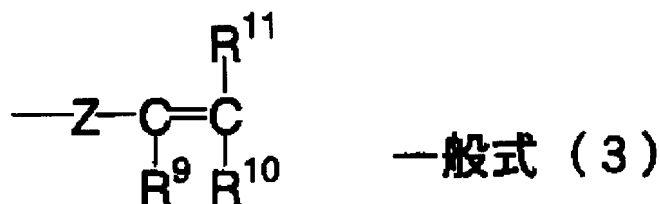
30

【0082】

導入し得る置換基としては、一般式(1)と同様のものが例示される。また、Yは、酸素原子、硫黄原子、又は - N (R¹²) - を表す。R¹²は、一般式(1)のR¹²の場合と同義であり、好ましい例も同様である。

【0083】

【化13】



40

【0084】

上記一般式(3)において、R⁹としては、好ましくは、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基がラジカル反応性が高

50

いことから好ましい。R¹⁰、R¹¹は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

【0085】

ここで、導入し得る置換基としては、一般式(1)と同様のものが例示される。また、Zは、酸素原子、硫黄原子、-N(R¹³)-、又は置換基を有してもよいフェニレン基を表す。R¹³としては、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基、イソプロピル基が、ラジカル反応性が高いことから好ましい。

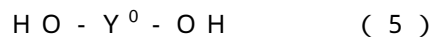
【0086】

側鎖に架橋性基を有する高分子バインダーとしては、感光層の酸価が低くとも未露光部の現像性を低下させることなく、露光部の現像ダメージを抑制することができ、良好な汚れ性と高い耐刷性を兼ね備えることができる点で、ウレタン樹脂、アクリル樹脂が好ましく、さらには強靱な膜面が得られることからウレタン樹脂がより好ましい。

【0087】

本発明に係るウレタン樹脂は、下記一般式(4)で表されるジイソシアネート化合物の少なくとも1種と、下記一般式(5)で表されるジオール化合物の少なくとも1種と、の反応生成物で表される構造単位を基本骨格とするポリウレタン樹脂である。

【0088】



【0089】

一般式(4)及び(5)中、X⁰、Y⁰は、それぞれ独立に2価の有機残基を表す。

【0090】

上記一般式(4)で表されるジイソシアネート化合物、又は、一般式(5)で表されるジオール化合物の少なくともどちらか一方が、一般式(1)~(3)で表される基のうち少なくとも1つを有していれば、当該ジイソシアネート化合物と当該ジオール化合物との反応生成物として、側鎖に上記一般式(1)~(3)で表される基が導入された特定ポリウレタン樹脂が生成される。かかる方法によれば、ポリウレタン樹脂の反応生成後に所望の側鎖を置換、導入するよりも、容易に本発明に係る特定ポリウレタン樹脂を製造することができる。

【0091】

1) ジイソシアネート化合物

上記一般式(4)で表されるジイソシアネート化合物としては、例えば、トリイソシアネート化合物と、不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物1当量とを付加反応させて得られる生成物がある。

トリイソシアネート化合物としては、例えば下記に示すものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0092】

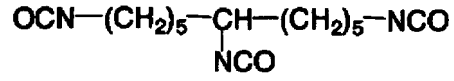
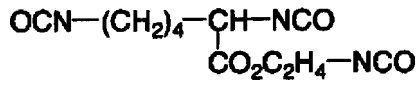
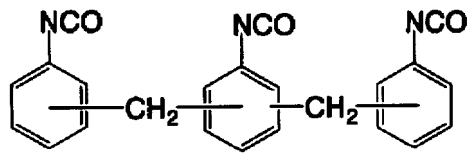
10

20

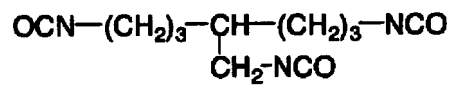
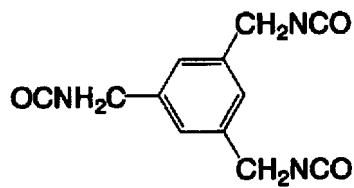
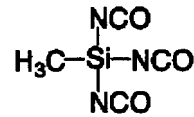
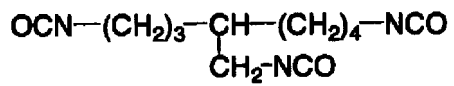
30

40

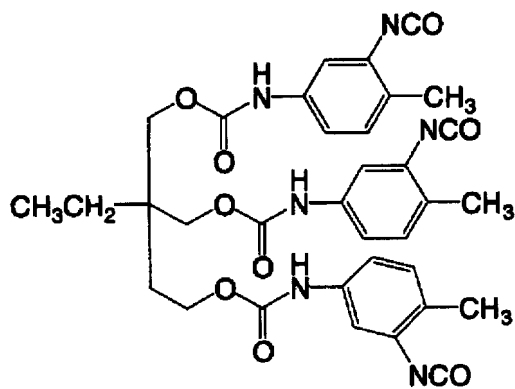
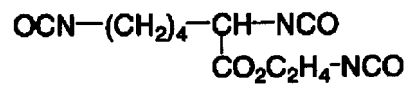
【化 1 4】



10



20

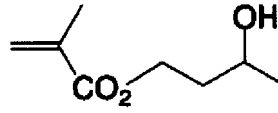
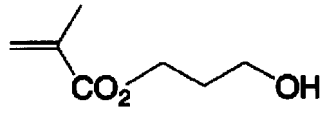
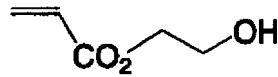
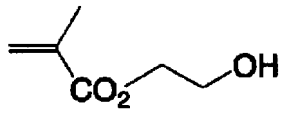


30

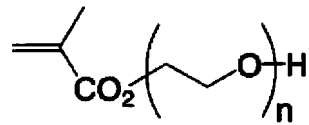
【 0 0 9 3】

40

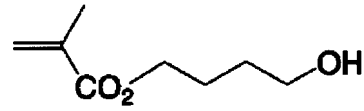
【化16】



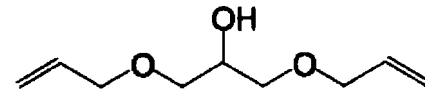
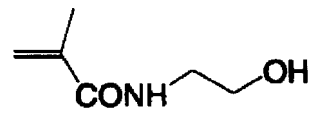
10



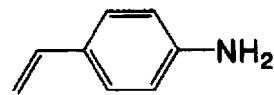
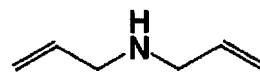
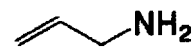
nは2~10の整数



20



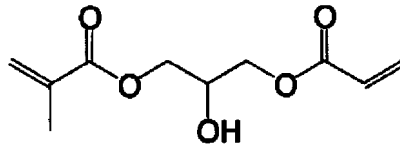
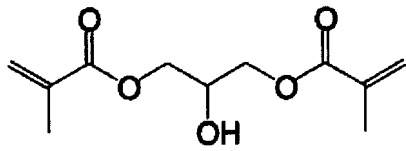
30



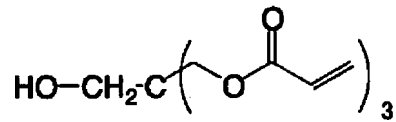
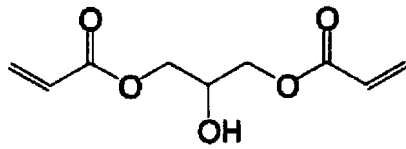
40

【0096】

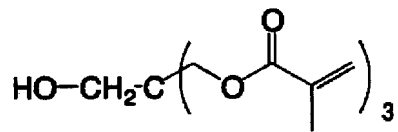
【化 1 7】



10

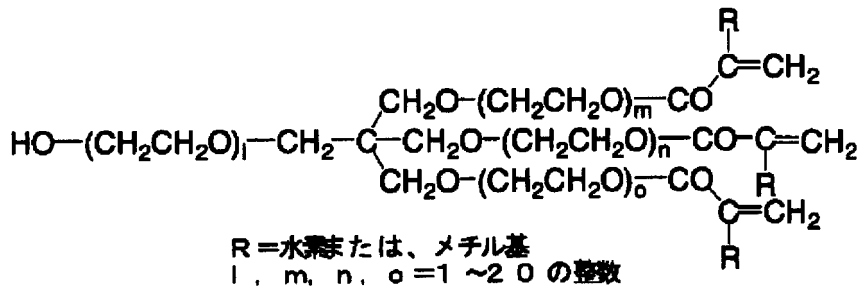


20

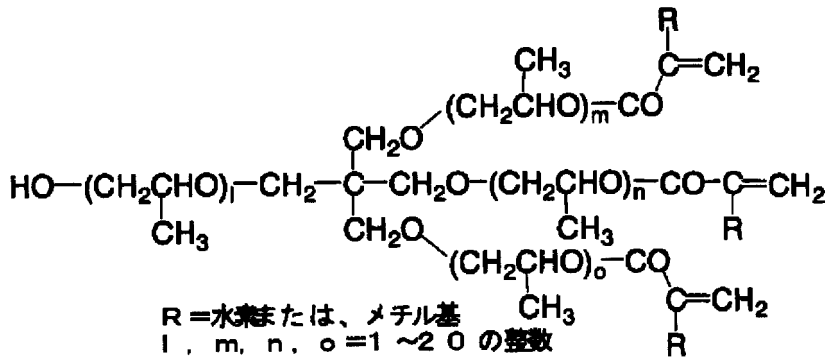


【 0 0 9 7】

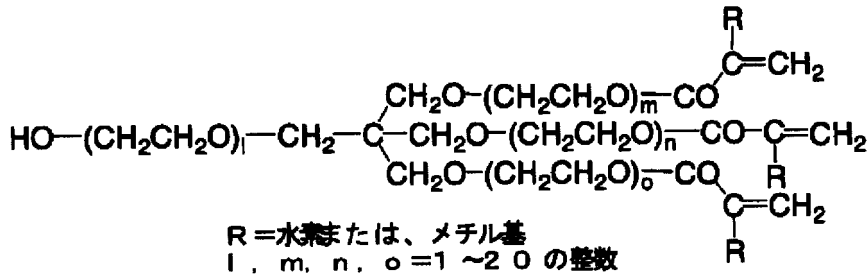
【化18】



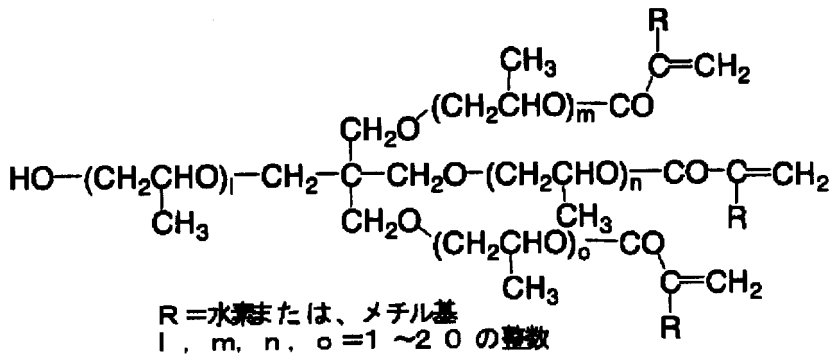
10



20



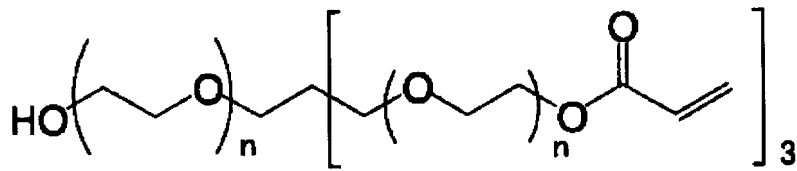
30



40

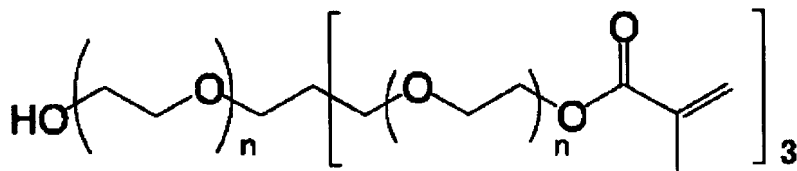
【0098】

【化19】



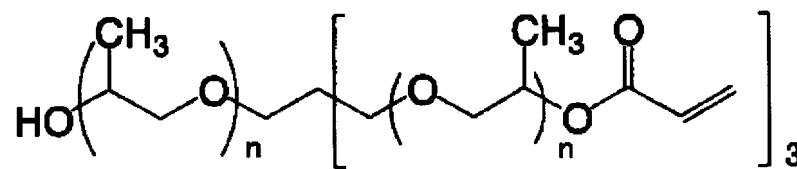
n = 1 ~ 20 の整数

10



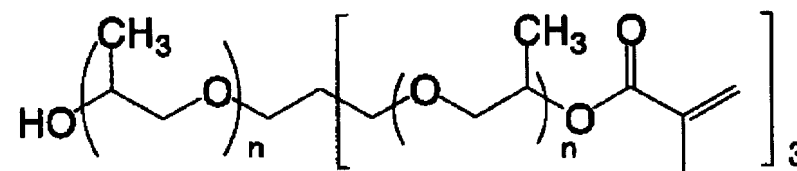
n = 1 ~ 20 の整数

20



n = 1 ~ 20 の整数

30



n = 1 ~ 20 の整数

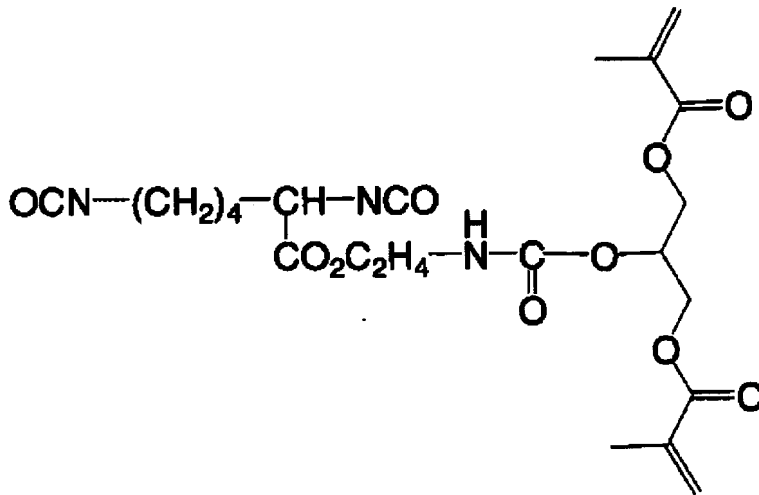
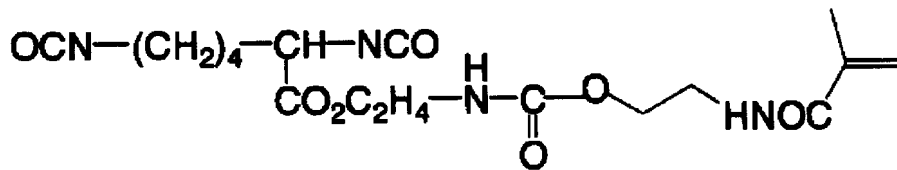
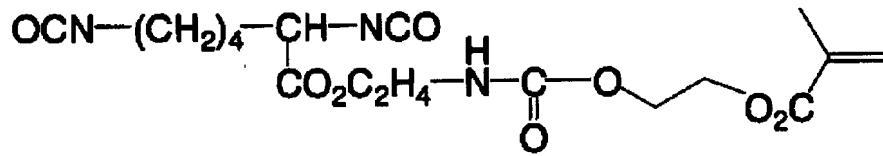
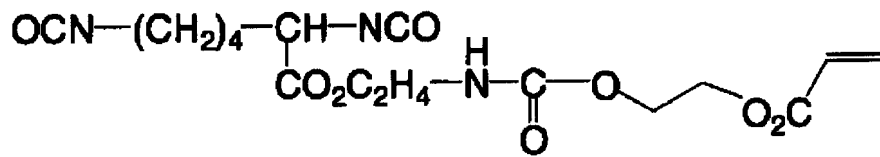
【0099】

40

ここで、ポリウレタン樹脂の側鎖に不飽和基を導入する方法としては、ポリウレタン樹脂製造の原料として、側鎖に不飽和基を含有するジイソシアネート化合物を用いる方法が好適である。トリイソシアネート化合物と不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物1当量とを付加反応させることにより得ることのできるジイソシアネート化合物であって、側鎖に不飽和基を有するものとしては、例えば、下記に示すものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0100】

【化 2 0】



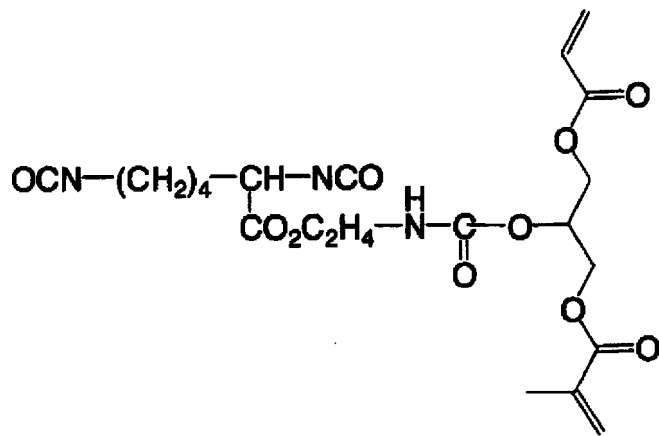
10

20

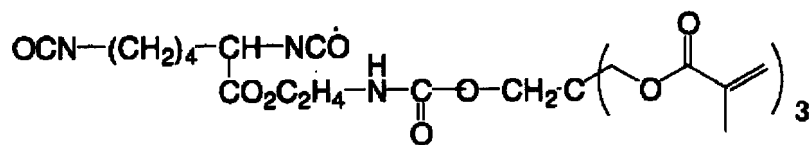
30

【 0 1 0 1】

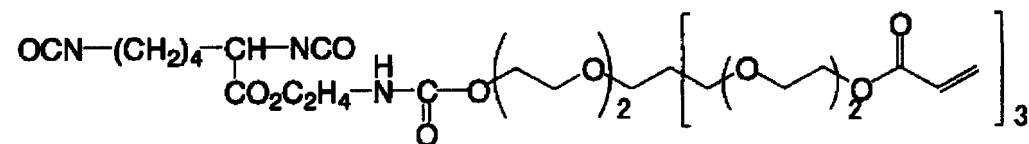
【化 2 1】



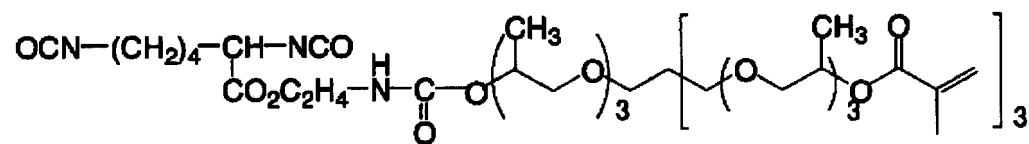
10



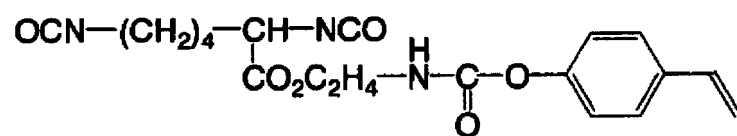
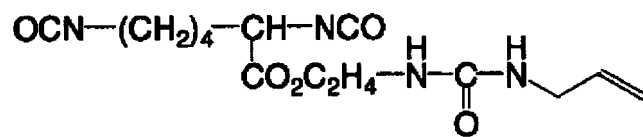
20



30

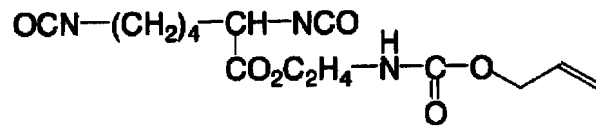
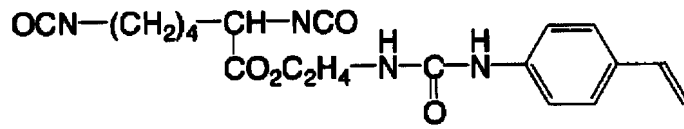


40

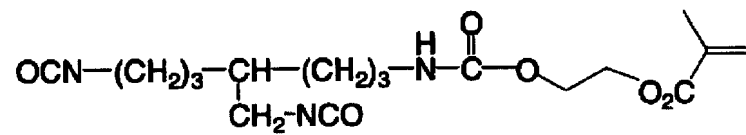
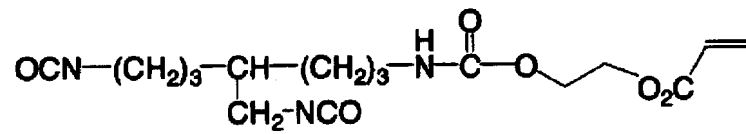


【 0 1 0 2 】

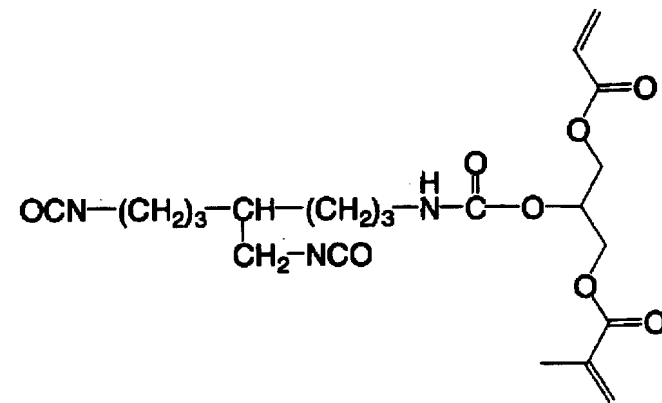
【化 2 2】



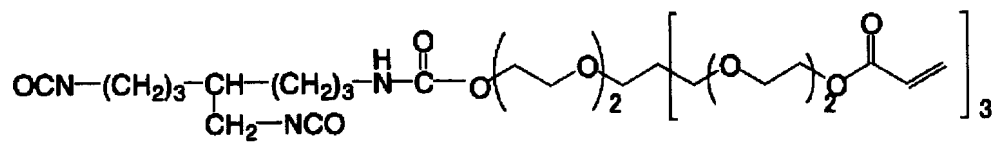
10



20



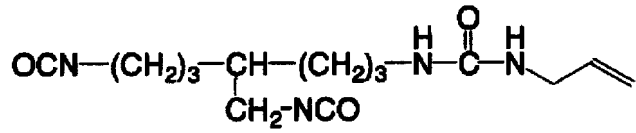
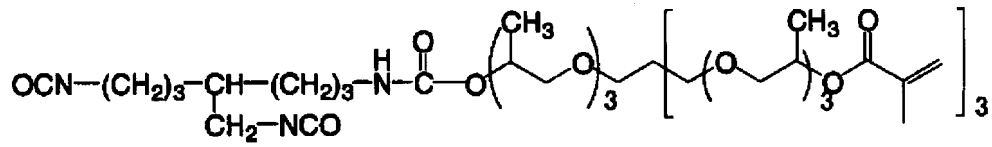
30



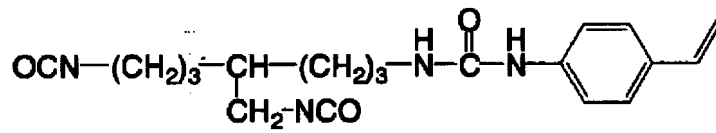
40

【 0 1 0 3】

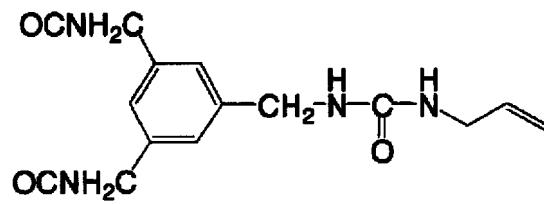
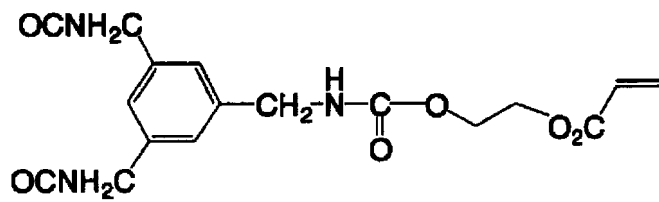
【化 2 3】



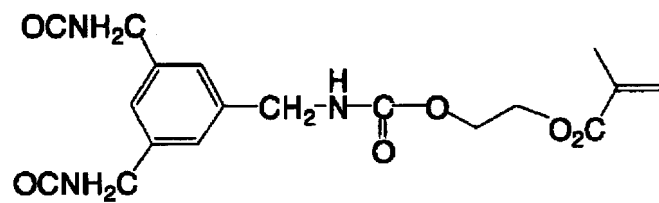
10



20



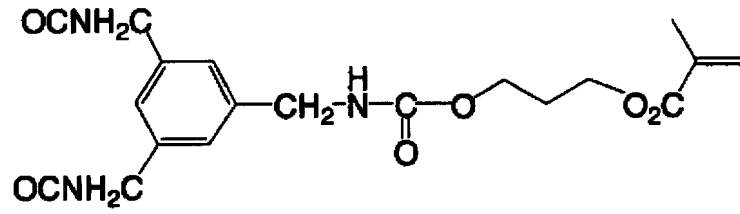
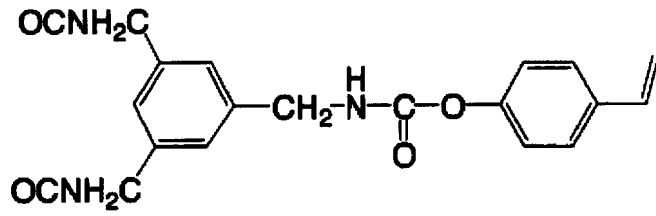
30



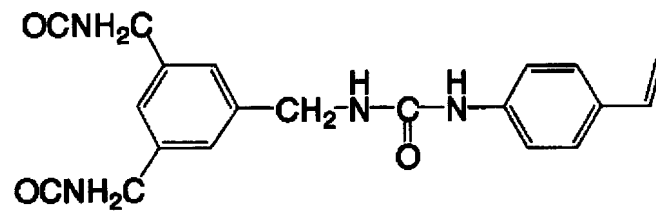
40

【 0 1 0 4】

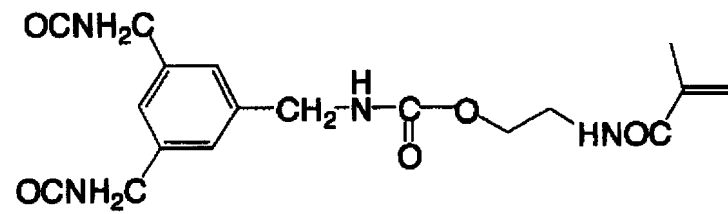
【化 2 4】



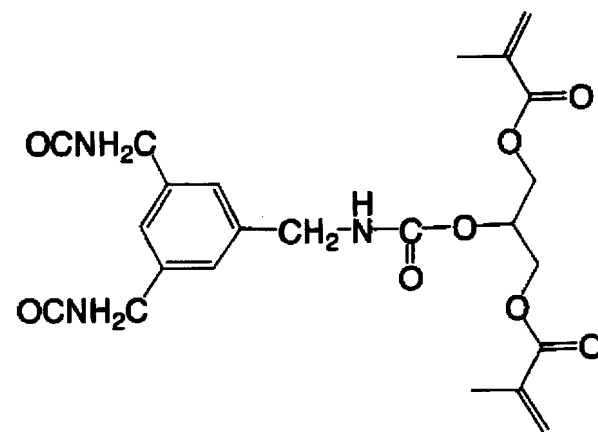
10



20



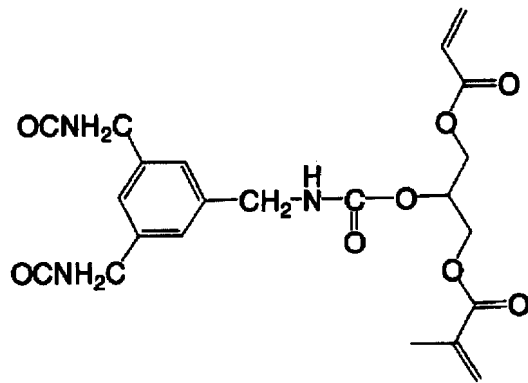
30



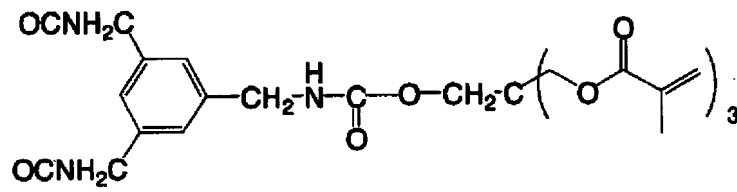
40

【 0 1 0 5 】

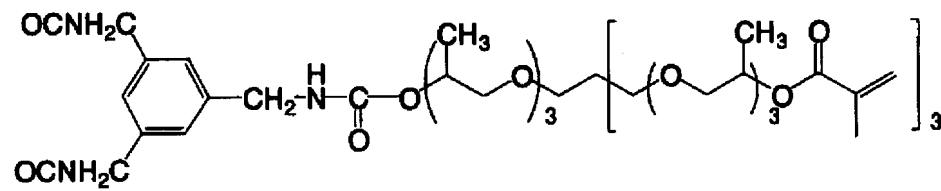
【化 2 5】



10



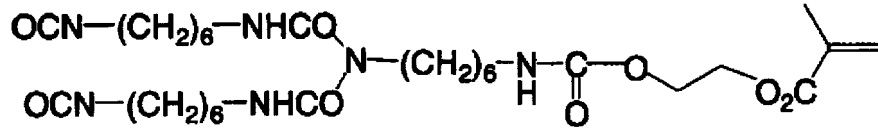
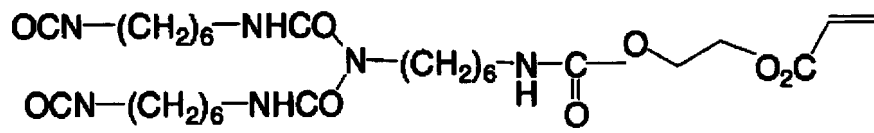
20



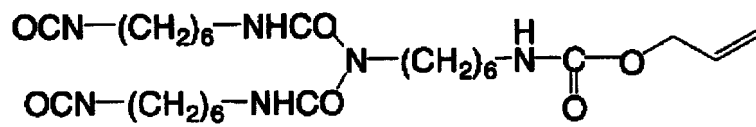
30

【 0 1 0 6】

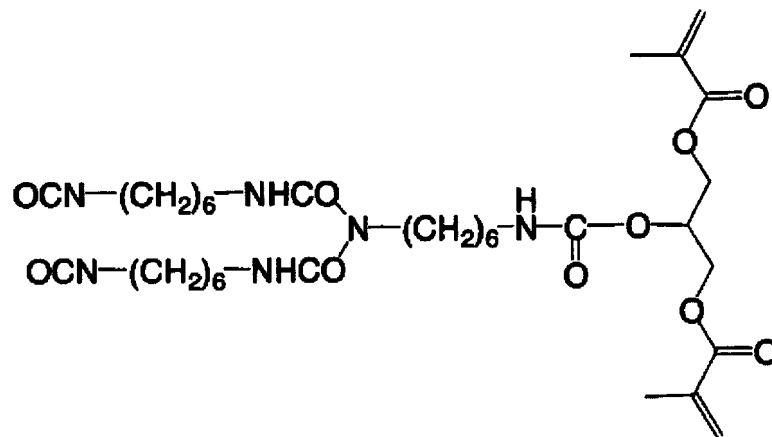
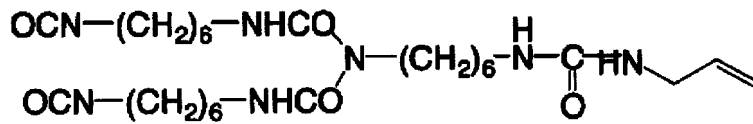
【化 2 6】



10



20

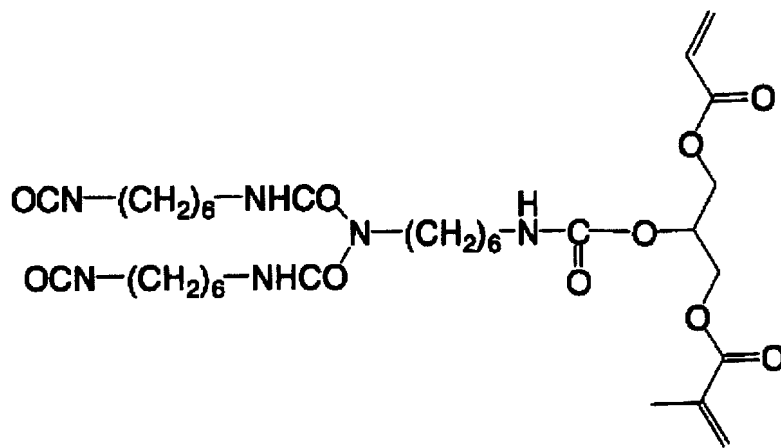


30

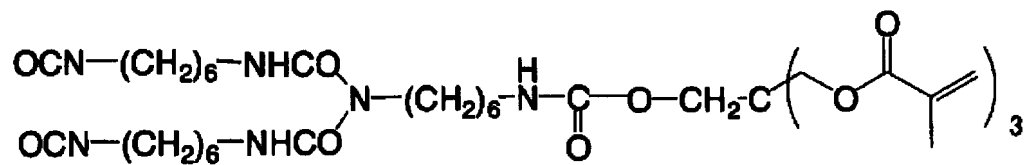
【 0 1 0 7】

40

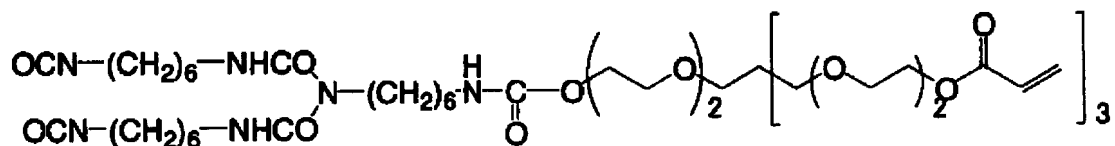
【化 2 7】



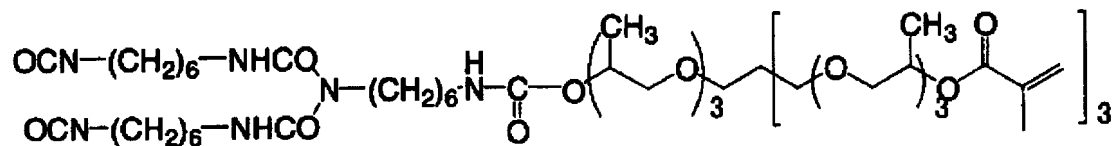
10



20



30



【0108】

40

本発明で使用されるポリウレタン樹脂は、例えば、感光層中の他の成分との相溶性を向上させ、保存安定性を向上させるといった観点から、上述の不飽和基を含有するジイソシアネート化合物以外のジイソシアネート化合物を共重合させることができる。

【0109】

共重合させるジイソシアネート化合物としては下記のを挙げることでできる。好ましいものは、下記一般式(6)で表されるジイソシアネート化合物である。

【0110】



【0111】

一般式(6)中、 L_1 は置換基を有していてもよい2価の脂肪族又は芳香族炭化水素基

50

を表す。必要に応じ、 L_1 中はイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエステル、ウレタン、アミド、ウレイド基を有していてもよい。

【0112】

上記一般式(6)で表されるジイソシアネート化合物としては、具体的には以下に示すものが含まれる。

すなわち、2,4-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートの二量体、2,6-トリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルピフェニル-4,4'-ジイソシアネート等のような芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等のような脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2,4(又は2,6)ジイソシアネート、1,3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等のような脂環族ジイソシアネート化合物；1,3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等のようなジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物；等が挙げられる。

10

【0113】

2) ジオール化合物

本発明に係わるポリウレタン樹脂の原料である上記一般式(5)で表されるジオール化合物としては、少なくとも一つの架橋性基を有するジオール化合物、少なくとも一つのカルボキシル基を有するジオール化合物およびその他のジオール化合物から選ばれるジオール化合物が用いられる。

20

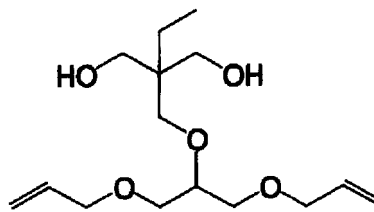
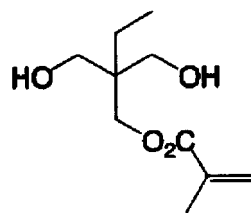
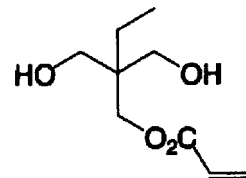
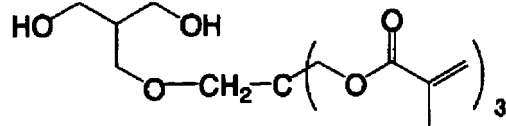
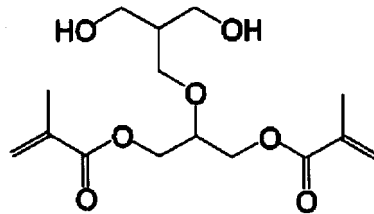
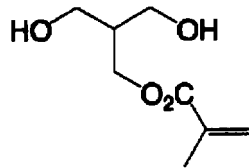
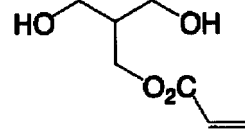
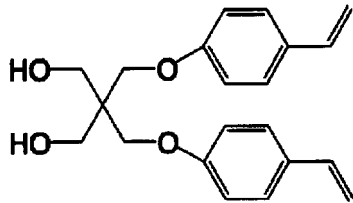
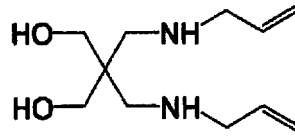
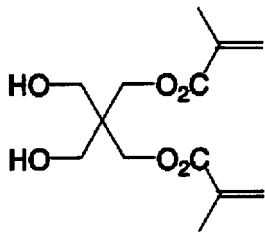
【0114】

ポリウレタン樹脂製造の原料として架橋性基を有するジオール化合物を用いる方法は、ポリウレタン樹脂の側鎖に架橋性基を導入する方法として、前述の方法と同様に好適である。そのようなジオール化合物は、ハロゲン化ジオール化合物、トリオール化合物、アミノジオール化合物と、不飽和基を含有するカルボン酸、酸塩化物、イソシアネート、アルコール、アミン、チオール、ハロゲン化アルキル化合物との反応により容易に製造される。具体例としては、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、トリメチロールプロパンモノアクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、グリセリンモノアクリレート、グリセリンモノメタクリレートおよび下記に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0115】

【化 2 8】



【 0 1 1 6】

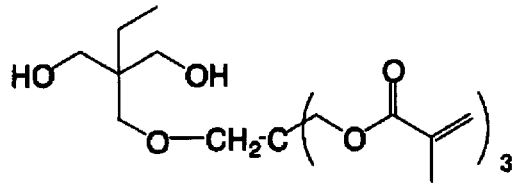
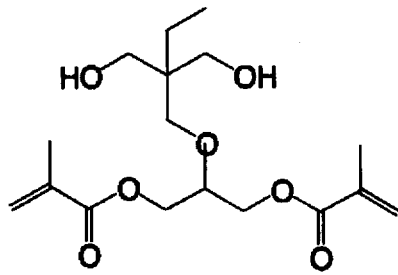
10

20

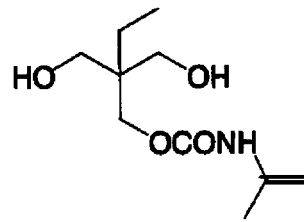
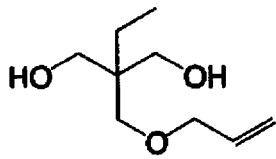
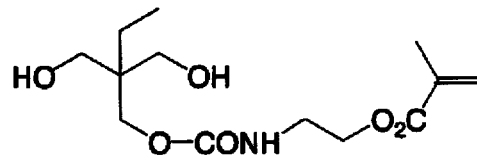
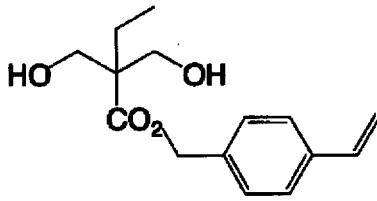
30

40

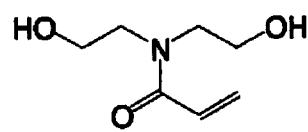
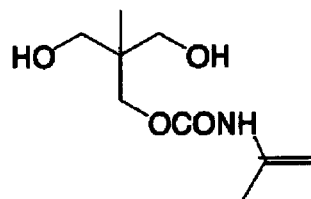
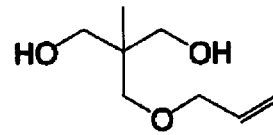
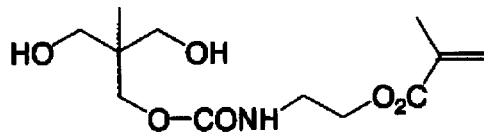
【化 2 9】



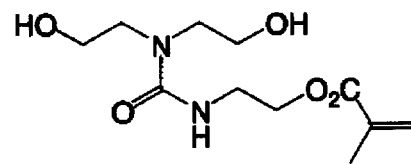
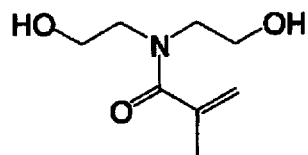
10



20



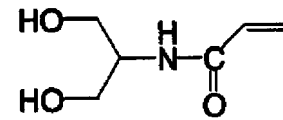
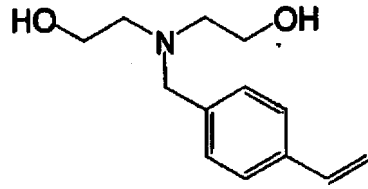
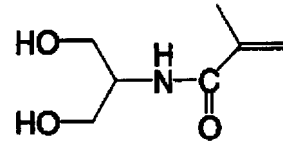
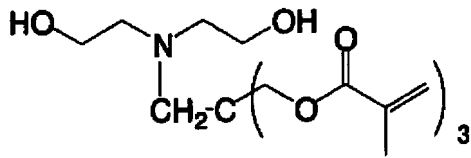
30



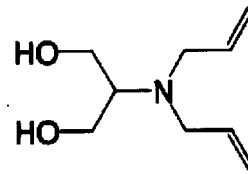
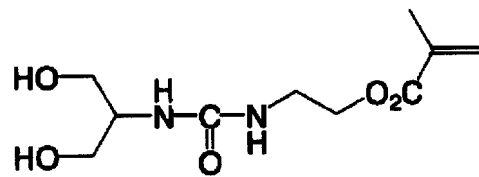
40

【 0 1 1 7 】

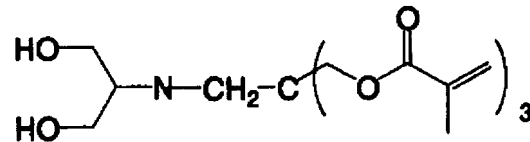
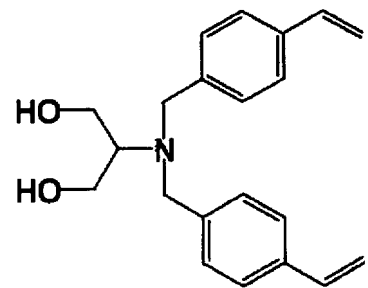
【化 3 0】



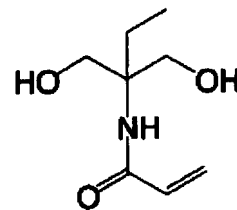
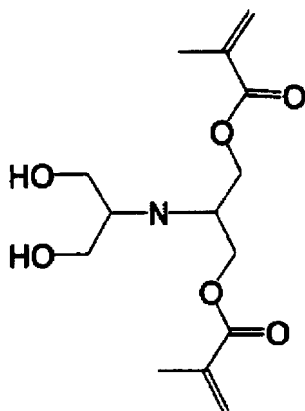
10



20



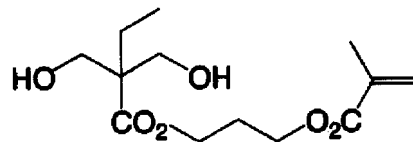
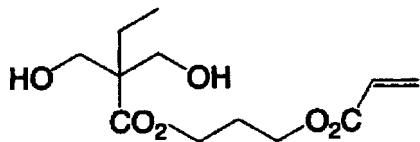
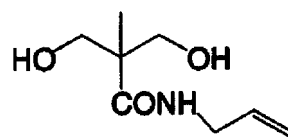
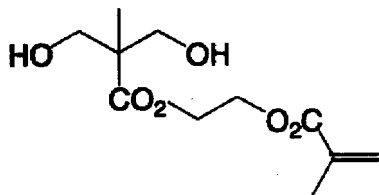
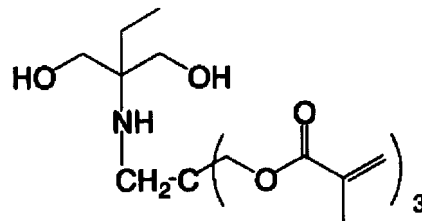
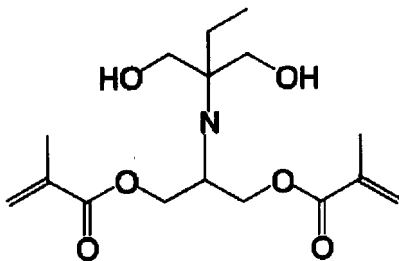
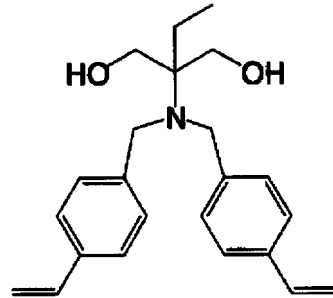
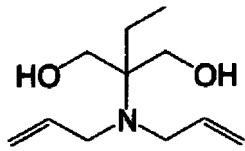
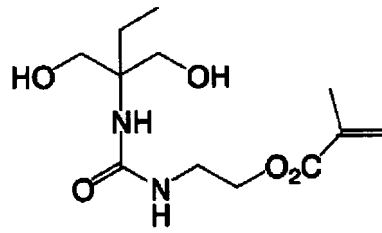
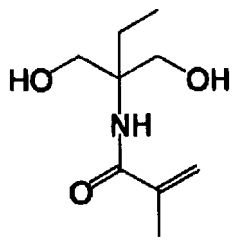
30



40

【 0 1 1 8】

【化 3 1】



【0119】

本発明の高分子バインダーは、感光層の皮膜形成剤として機能するだけでなく、現像液、好ましくはアルカリ現像液に溶解する必要があるため、アルカリ水に可溶性または膨潤性であることが好ましい。そのため、本発明の高分子バインダーは、側鎖に架橋性基の他にアルカリ可溶性基、例えばカルボキシル基などを有することが好ましい。

少なくとも1つのカルボキシル基を有するジオール化合物は、ジイソシアネートとのウレタンポリマー生成反応によってポリウレタン樹脂の側鎖へカルボキシル基の導入を可能

10

20

30

40

50

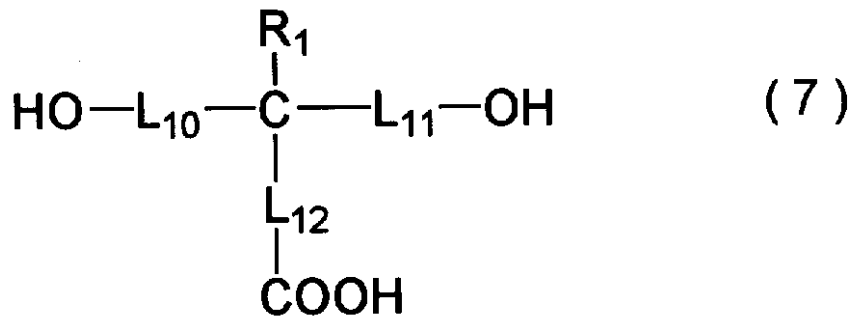
にするので、本発明の高分子バインダーに用いることが好ましい。

【0120】

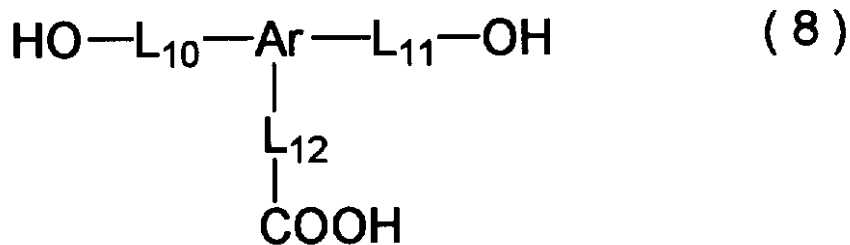
少なくとも1つのカルボキシル基を有するジオール化合物としては、式(7)、(8)、(9)のジオール化合物および/または、テトラカルボン酸2無水物をジオール化合物で開環させた化合物が挙げられる。カルボン酸2無水物を開環させるために使用されるジオール化合物を使用することができる。

【0121】

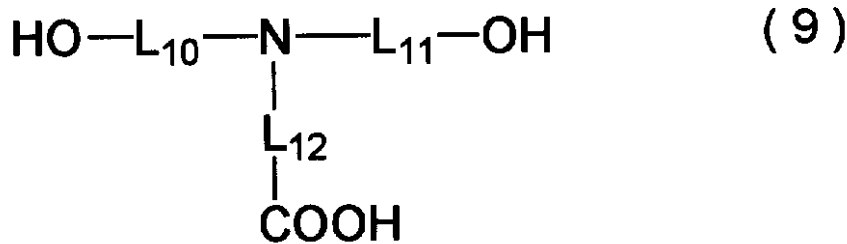
【化32】



10



20



30

【0122】

R₁は水素原子、置換基(例えば、シアノ、ニトロ、ハロゲン原子(-F、-Cl、-Br、-I)、-CONH₂、-COOR₁₁₃、-OR₁₁₃、-NHCONHR₁₁₃、-NHCOOR₁₁₃、-NHCOR₁₁₃、-OCONHR₁₁₃(ここで、R₁₁₃は炭素数1~10のアルキル基、炭素数7~15のアラルキル基を示す。))などの各基が含まれる。)を有していてもよいアルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ基を示し、好ましくは水素原子、炭素数1~8個のアルキル、炭素数6~15個のアリール基を示す。L₁₀、L₁₁、L₁₂はそれぞれ同一でも相違していてもよく、単結合、置換基(例えば、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノの各基が好ましい。)を有していてもよい2価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示す。好ましくは炭素数1~20個のアルキレン基、炭素数6~15個のアリレン基、さらに好ましくは炭素数1~8個のアルキレン基を示す。また必要に応じ、L₁₀、L₁₁、L₁₂中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド、エーテル基を有

40

50

していてもよい。なお R_1 、 L_{10} 、 L_{11} 、 L_{12} のうちの 2 または 3 個で環を形成してもよい。 Ar は置換基を有していてもよい三価の芳香族炭化水素基を示し、好ましくは炭素数 6 ~ 15 個の芳香族基を示す。

【0123】

式(7)、(8)または(9)で示されるカルボキシル基を有するジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。

【0124】

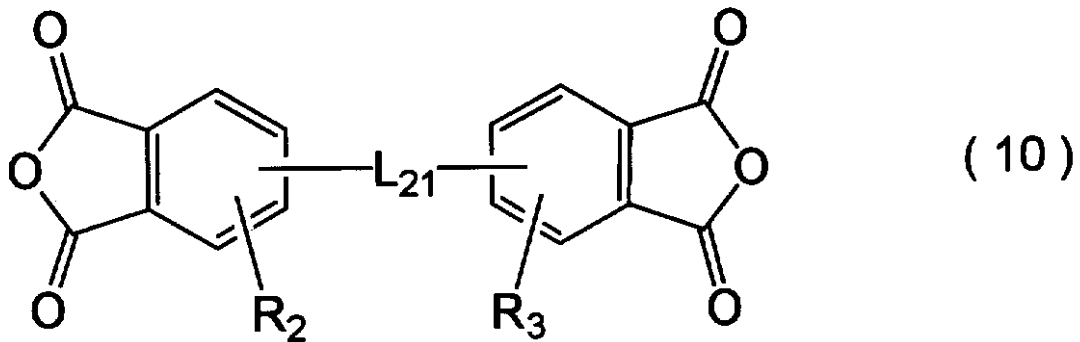
すなわち、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2,2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸、N,N-ジヒドロキシエチルグリシン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-カルボキシ-プロピオンアミド等が挙げられる。

【0125】

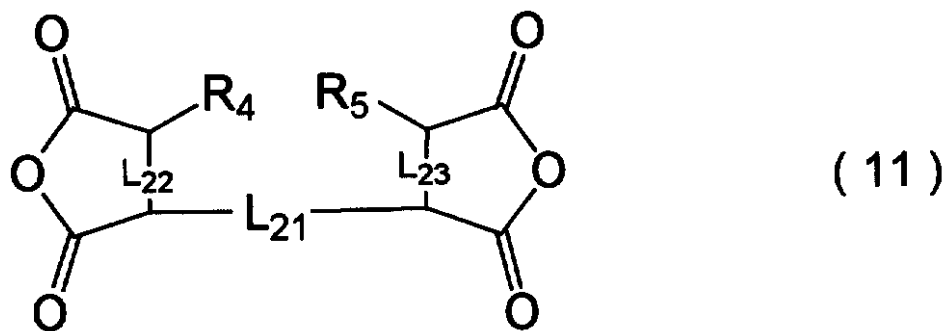
また、少なくとも1つのカルボキシル基を有する少なくとも1種のジオール化合物の生成において用いられる好ましいテトラカルボン酸2無水物としては、式(10)、(11)、(12)で示されるものが挙げられる。

【0126】

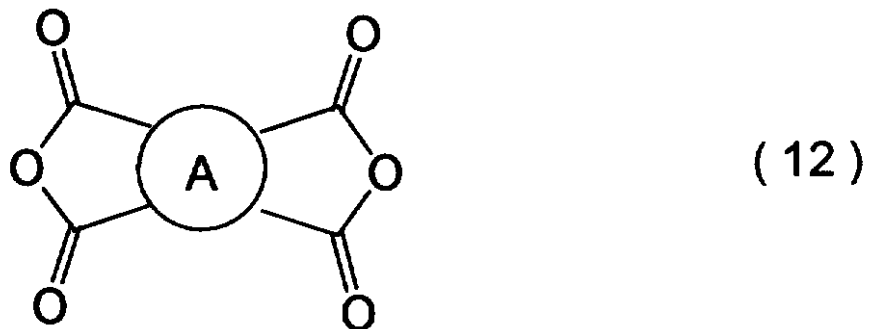
【化 3 3】



10



20



30

【0127】

式中、 L_{21} は単結合、置換基（例えばアルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲン、エステル、アミドの各基が好ましい。）を有していてもよい二価の脂肪族または芳香族炭化水素基、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を示す。好ましくは単結合、炭素数1～15個の二価の脂肪族炭化水素基、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を示す。 R_2 、 R_3 は同一でも相違していてもよく、水素原子、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、またはハロゲン基を示す。好ましくは、水素原子、炭素数1～8個のアルキル、炭素数6～15個のアリール、炭素数1～8個のアルコキシ、またはハロゲン基を示す。また L_{21} 、 R_2 、 R_3 のうちの2つが結合して環を形成してもよい。 R_4 、 R_5 は同一でも相違していてもよく、水素原子、アルキル、アラルキル、アリールまたはハロゲン基を示す。好ましくは水素原子、炭素数1～8個のアルキル、または炭素数6～15個のアリール基を示す。また L_{21} 、 R_4 、 R_5 のうちの2つが結合して環を形成してもよい。 L_{22} 、 L_{23} は同一でも相違していてもよく、単結合、二重結合、または二価の脂肪族炭化水素基を示す。好ましくは単結合、二重結合、またはメチレン基を

40

50

示す。Aは単核または多核の芳香環を示す。好ましくは炭素数6～18個の芳香環を示す。

【0128】

式(10)、(11)または(12)で示される化合物としては、具体的には以下に示すものが含まれる。

【0129】

すなわち、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-スルホニルジフタル酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、4,4'-[3,3'-(アルキルホスホリルジフェニレン)-ビス(イミノカルボニル)]ジフタル酸二無水物、ヒドロキノンジアセテートとトリメット酸無水物の付加体、ジアセチルジアミンとトリメット酸無水物の付加体などの芳香族テトラカルボン酸二無水物；5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物(大日本インキ化学工業(株)製、エピクロンB-4400)、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物などの脂環族テトラカルボン酸二無水物；1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-ペンタンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

【0130】

これらのテトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環することにより、少なくとも一つのカルボキシル基を有するジオール化合物を合成することができる。ただし、ジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応を初めに行い、この反応物と上記テトラカルボン酸二無水物とを反応させることにより本発明のポリウレタン樹脂を合成することも可能であり、この方法も本発明の観点に包含される。すなわち、テトラカルボン酸二無水物とジオール化合物から由来する構造単位をポリウレタン樹脂中に導入する方法としては、以下の方法がある。

【0131】

a) テトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環させて得られたアルコール末端の化合物と、ジイソシアネート化合物とを反応させる方法。

b) ジイソシアネート化合物をジオール化合物過剰の条件下で反応させ得られたアルコール末端のウレタン化合物と、テトラカルボン酸二無水物とを反応させる方法。

【0132】

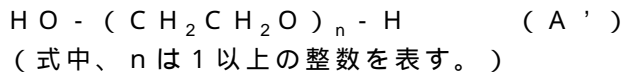
少なくとも1つのカルボキシル基を有する少なくとも1種のジオール化合物のうち、一般式(7)で表される化合物は、溶剤溶解性が高く、合成が容易であるためより好ましい。また、少なくとも1つのカルボキシル基を有する少なくとも1種のジオール化合物は、該ポリウレタン樹脂バインダーがカルボキシル基を0.2～4.0meq/g、好ましくは0.3～3.0meq/g、さらに好ましくは0.4～2.0meq/g、特に好ましくは0.5～1.5meq/g、最も好ましくは0.6～1.2meq/gの範囲で有するような量においてポリウレタン樹脂バインダーに導入される。従って、少なくとも一つのカルボキシル基を有する少なくとも1種のジオール化合物由来の構造のポリウレタン樹脂バインダー中における含有量は、カルボキシル基の数、他のジオール成分として何を用いるか、得られるポリウレタン樹脂バインダーの酸価や分子量、現像液の組成やpH等によって適宜選択されるが、例えば、5～45モル%、好ましくは10～40モル%、より好ましくは15～35モル%である。

【0133】

ポリウレタン樹脂の皮膜性、現像性、その他の成分との相溶性等の性質を調整するため、上記以外のその他のジオール化合物を共重合することができる。

その他のジオール化合物としては下記一般式 (A ') で表されるエチレングリコール化合物を挙げることができる。

【 0 1 3 4 】



【 0 1 3 5 】

また、末端に水酸基を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダム共重合体やブロック共重合体も挙げられる。さらに、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加体(エチレンオキシドの付加数が27以上100以下)、ビスフェノールFのエチレンオキシド付加体(エチレンオキシドの付加数が22以上100以下)、水添ビスフェノールAのエチレンオキシド付加体(エチレンオキシドの付加数が23以上100以下)、水添ビスフェノールFのエチレンオキシド付加体(エチレンオキシドの付加数が18以上100以下)も用いることができる。

10

【 0 1 3 6 】

より具体的には、一般式 (A ') で表されるエチレングリコール化合物が汚れ性の点で好ましく、nが2~50のエチレングリコール化合物がより好ましく、nが3~30のエチレングリコール化合物がさらに好ましく、nが4~10のエチレングリコール化合物が特に好ましい。

【 0 1 3 7 】

具体的には、1, 2 - プロピレングリコール、ジ - 1, 2 - プロピレングリコール、トリ - 1, 2 - プロピレングリコール、テトラ - 1, 2 - プロピレングリコール、ヘキサ - 1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、ジ - 1, 3 - プロピレングリコール、トリ - 1, 3 - プロピレングリコール、テトラ - 1, 3 - プロピレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、ジ - 1, 3 - ブチレングリコール、トリ - 1, 3 - ブチレングリコール、ヘキサ - 1, 3 - ブチレングリコール、平均分子量400のポリプロピレングリコール、平均分子量700のポリプロピレングリコール、平均分子量1000のポリプロピレングリコール、平均分子量2000のポリプロピレングリコール、平均分子量3000のポリプロピレングリコール、平均分子量4000のポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2 - ブテン - 1, 4 - ジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、1, 4 - ビス - - ヒドロキシエトキシシクロヘキサ - 1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加体(エチレンオキシドの付加数が26以下)、ビスフェノールFのエチレンオキシド付加体(エチレンオキシドの付加数が21以下)、水添ビスフェノールAのエチレンオキシド付加体(エチレンオキシドの付加数が22以下)、水添ビスフェノールFのエチレンオキシド付加体(エチレンオキシドの付加数が17以下)、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加体、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、p - キシリレングリコール、ジヒドロキシエチルスルホン、ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 2, 4 - トリレンジカルバメート、2, 4 - トリレン - ビス(2 - ヒドロキシエチルカルバミド)、ビス(2 - ヒドロキシエチル) - m - キシリレンジカルバメート、ビス(2 - ヒドロキシエチル)イソフタレート等が挙げられる。

20

30

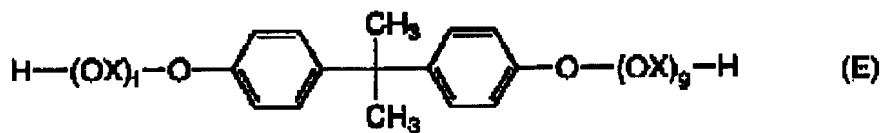
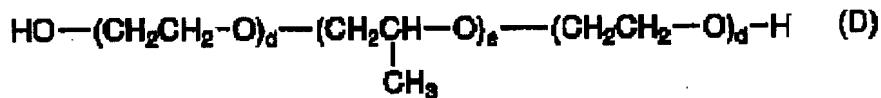
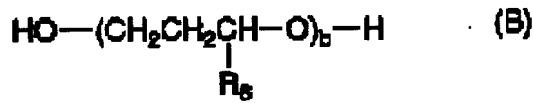
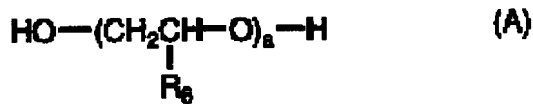
40

【 0 1 3 8 】

また、式 (A)、(B)、(C)、(D)、(E) で表される化合物のポリエーテルジオール化合物も好適に用いることができる。

【 0 1 3 9 】

【化34】



10

20

【0140】

式中、 R_6 は水素原子またはメチル基を表す。ただし、式(A)において R_6 はメチル基を表す。また、 X は、以下の基を表す。

【0141】

【化35】



30

【0142】

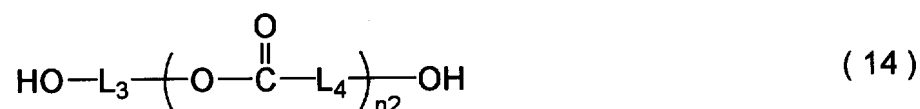
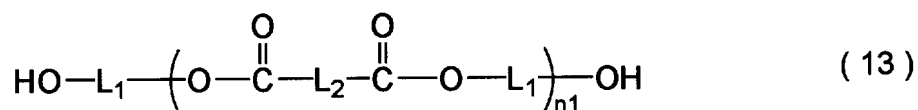
a, b, c, d, e, f, g はそれぞれ2以上の整数を示す。好ましくは2~100の整数である。

【0143】

式(13)、(14)で表されるポリエステルジオール化合物も具体例として挙げる事ができる。

【0144】

【化36】



40

【0145】

50

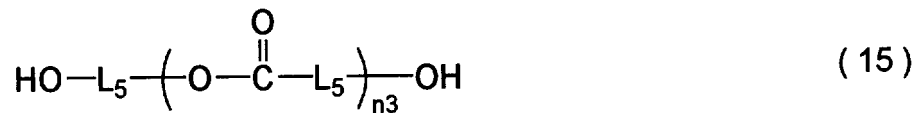
式中、 L_1 、 L_2 および L_3 はそれぞれ同一でも相違してもよく2価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示し、 L_4 は2価の脂肪族炭化水素基を示す。好ましくは、 L_1 、 L_2 、 L_3 はそれぞれアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリレン基を示し、 L_4 はアルキレン基を示す。また L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 中にはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエーテル、カルボニル、エステル、シアノ、オレフィン、ウレタン、アミド、ウレイド基またはハロゲン原子等が存在していてもよい。 n_1 、 n_2 はそれぞれ2以上の整数であり、好ましくは2～100の整数を示す。

【0146】

式(15)で表されるポリカーボネートジオール化合物も具体例として挙げるができる。

【0147】

【化37】



【0148】

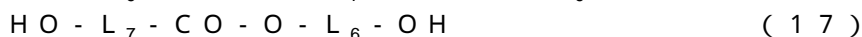
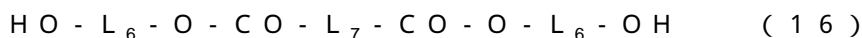
式中、 L_5 はそれぞれ同一でも相違してもよく2価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示す。好ましくは、 L_5 はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリレン基を示す。また L_5 中にはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエーテル、カルボニル、エステル、シアノ、オレフィン、ウレタン、アミド、ウレイド基またはハロゲン原子等が存在していてもよい。 n_3 はそれぞれ2以上の整数であり、好ましくは2～100の整数を示す。

【0149】

また更に、カルボキシル基を有せず、イソシアネートと反応しない他の置換基を有してもよいジオール化合物を用いることもできる。

【0150】

このようなジオール化合物としては、以下に示すものが含まれる。



【0151】

式中、 L_6 、 L_7 はそれぞれ同一でも相違していてもよく、置換基(例えば、アルキル、アラキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、ハロゲン原子(-F、-Cl、-Br、-I)、などの各基が含まれる。)を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を示す。必要に応じ、 L_6 、 L_7 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド基などを有していてもよい。なお L_6 、 L_7 で環を形成してもよい。

【0152】

式(13)から式(17)で示されるジオール化合物の具体例としては、特開2003-270775号公報段落番号[0049]から[0051]および[0055]から[0058]に記載の化合物が挙げられる。

【0153】

さらにその他のジオール化合物として、特開2003-270775号公報段落番号[0059]から[0071]に記載の化合物も好適に使用できる。

【0154】

3) その他のアミノ基含有化合物

本発明におけるポリウレタン樹脂バインダーにおいて、さらに下記に示すアミノ基含有化合物を組み合わせてジイソシアネート化合物と反応させ、ウレア構造を形成してポリウ

10

20

30

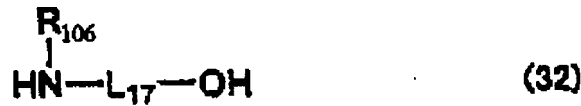
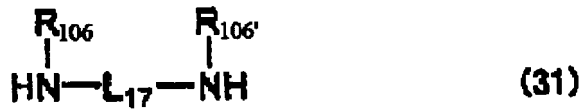
40

50

レタン樹脂の構造に組み込んでもよい。

【 0 1 5 5 】

【 化 3 8 】



10

【 0 1 5 6 】

式中、 R_{106} 、 $R_{106'}$ はそれぞれ同一でも相違していてもよく、水素原子、置換基（例えばアルコキシ、ハロゲン原子（-F、-Cl、-Br、-I）、エステル、カルボキシル基などの各基が含まれる。）を有していてもよいアルキル、アラルキル、アリール基を示し、好ましくは水素原子、置換基としてカルボキシル基を有していてもよい炭素数1～8個のアルキル、炭素数6～15個のアリール基を示す。 L_{17} は置換基（例えば、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、ハロゲン原子（-F、-Cl、-Br、-I）、カルボキシル基などの各基が含まれる。）を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を示す。必要に応じ、 L_{17} 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド基などを有していてもよい。なお R_{106} 、 L_{17} 、 $R_{106'}$ のうちの2個で環を形成してもよい。

20

【 0 1 5 7 】

また式(31)、(32)で示される化合物の具体例としては以下に示すものが含まれる。

30

【 0 1 5 8 】

すなわち、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、プロパン-1,2-ジアミン、ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルシロキサン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、リジン、L-シスチン、イソホロンジアミン等のような脂肪族ジアミン化合物；o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、ベンジジン、o-ジトルイジン、o-ジアニシジン、4-ニトロ-m-フェニレンジアミン、2,5-ジメトキシ-p-フェニレンジアミン、ビス-(4-アミノフェニル)スルホン、4-カルボキシ-o-フェニレンジアミン、3-カルボキシ-m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノフェニルエーテル、1,8-ナフタレンジアミン等のような芳香族ジアミン化合物；2-アミノイミダゾール、3-アミノトリアゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール、4-アミノピラゾール、2-アミノベンズイミダゾール、2-アミノ-5-カルボキシ-トリアゾール、2,4-ジアミノ-6-メチル-S-トリアジン、2,6-ジアミノピリジン、L-ヒスチジン、DL-トリプトファン、アデニン等のような複素環アミン化合物；エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、1-アミノ-2-プロパノール、1-アミノ-3-プロパ

40

50

ノール、2 - アミノエトキシエタノール、2 - アミノチオエトキシエタノール、2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール、p - アミノフェノール、m - アミノフェノール、o - アミノフェノール、4 - メチル - 2 - アミノフェノール、2 - クロロ - 4 - アミノフェノール、4 - メトキシ - 3 - アミノフェノール、4 - ヒドロキシベンジルアミン、4 - アミノ - 1 - ナフトール、4 - アミノサリチル酸、4 - ヒドロキシ - N - フェニルグリシン、2 - アミノベンジルアルコール、4 - アミノフェネチルアルコール、2 - カルボキシ - 5 - アミノ - 1 - ナフトール、L - チロシン等のようなアミノアルコールまたはアミノフェノール化合物。

【0159】

本発明のポリウレタン樹脂は上記イソシアネート化合物およびジオール化合物を非プロトン性溶媒中、それぞれの反応性に応じた活性の公知の触媒を添加し、加熱することにより合成される。ジイソシアネート化合物(1)とジオール化合物(2)の合計モル比、または任意にその他のアミノ基含有化合物成分を含む場合には、ジイソシアネート化合物と、ジイソシアネート以外の化合物の合計モル比((2)+(3))は、好ましくは0.8:1~1.2:1であり、ポリマー末端にイソシアネート基が残存した場合、アルコール類またはアミン類等で処理することにより、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成される。

10

【0160】

その他のアミノ基含有化合物成分(3)の量は、(2)及び(3)の合計に対して、20モル%以下であることが好ましい。

20

【0161】

本発明における高分子バインダーの分子量、酸価は、画像形成性や耐刷性の観点から適宜決定される。分子量、酸価は、現像液のpHや組成、印刷版に求められる性能等によって適宜調整されるが、好ましい分子量としては、GPC法によるポリスチレン換算で2,000~1,000,000、より好ましくは5,000~500,000、更に好ましくは10,000~200,000の範囲である。また酸価については20~300の高分子重合体が有効に使用される。

【0162】

本発明において用いられる高分子バインダーは、高分子バインダーは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、架橋性基をもたない他の高分子バインダーを1種以上併用して、混合物として用いてもよい。併用される高分子バインダーは、高分子バインダー成分の総質量に対し1~60質量%、好ましくは1~40質量%、更に好ましくは1~20質量%の範囲で用いられる。併用できる高分子バインダーとしては、従来公知のものを制限なく使用でき、具体的には、本業界においてよく使用されるアクリル主鎖バインダーや、ウレタンバインダー等が好ましく用いられる。

30

【0163】

感光層中での高分子バインダー及び併用してもよい高分子バインダーの合計量は、適宜決めることができるが、感光層中の不揮発性成分の総質量に対し、通常、10~90質量%であり、好ましくは20~80質量%、更に好ましくは30~70質量%の範囲である。

40

また、重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物と高分子バインダーの質量比は1/9~9/1の範囲とするのが画像形成、現像性の面で好ましい。より好ましい範囲は2/8~8/2であり、更に好ましくは3/7~7/3である。

【0164】

〔重合開始剤〕

本発明に使用される重合開始剤としては、特開平11-38633号公報に記載されているような従来公知の重合開始剤を使用できる。好ましい重合開始剤としては、(a)芳香族ケトン類、(b)芳香族オニウム塩化合物、(c)有機過酸化物、(d)ケトオキシムエステル化合物、(e)ポレート化合物、(f)アジニウム化合物、(g)メタロセン化合物、(h)活性エステル化合物、(i)炭素ハロゲン結合を有する化合物、(j)ア

50

ゾ化合物、(k)ヘキサアリアルビイミダゾール等を挙げることができる。その中でもヘキサアリアルビイミダゾール類を重合開始剤として用いた場合、感光層の分光感度との兼ね合いで黄色灯下でのセーフライト性が優れるためより好ましい。

上記に記載されている重合開始剤(a)~(k)は単独もしくは2種以上の併用によって好適に用いられる。その場合、例えば、ヘキサアリアルビイミダゾール重合開始剤100質量部に対して、1~500質量部使用するのが好適であり、より好ましくは25~400質量部、最も好ましくは50~200質量部である。

【0165】

本発明に使用されるヘキサアリアルビイミダゾール重合開始剤としては、特公昭45-37377号、特公昭44-86516号記載のロフィンダイマー類、例えば2,2-ビス(o-クロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(o-プロモフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(o-クロロフェニル)-4,4,5,5-テトラ(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2,2-ビス(o,o-ジクロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(o-ニトロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(o-メチルフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(o-トリフルオロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。本発明における重合開始剤は単独もしくは2種以上の併用によって好適に用いられる。

本発明における組成物中の重合開始剤の使用量は重合性組成物の全成分の質量に対し、0.01~20質量%、より好ましくは0.1~15質量%である。さらに好ましくは1.0質量%~10質量%である。

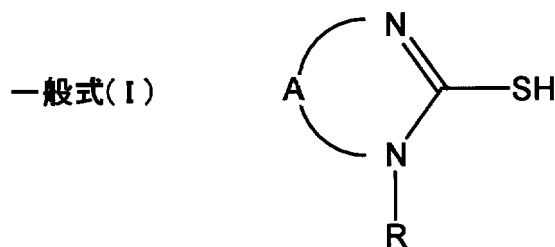
【0166】

〔連鎖移動剤〕

本発明に使用される連鎖移動剤としては、下記一般式(I)で表されるチオール化合物が好適に挙げられる。

【0167】

【化39】



【0168】

一般式(I)中、Rは置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアリアル基を表し、AはN=C-N部分と共に炭素原子を有する5員環又は6員環のヘテロ環を形成する原子団を表し、Aはさらに置換基を有してもよい。

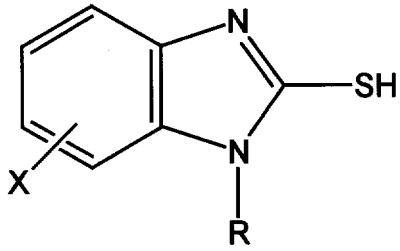
【0169】

さらに好ましくは下記一般式(II)または一般式(III)で表されるものが使用される。

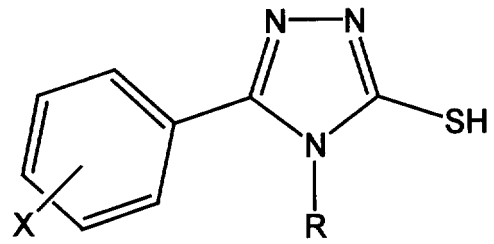
【0170】

【化 4 0】

一般式(II)



一般式(III)



10

【0171】

一般式(II)および式(III)中、Rは置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基を表し、Xはハロゲン原子、アルコキシル基、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。

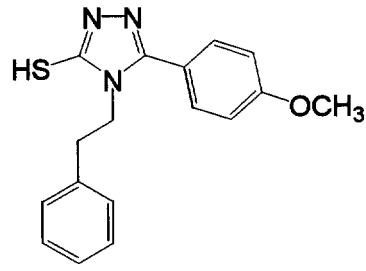
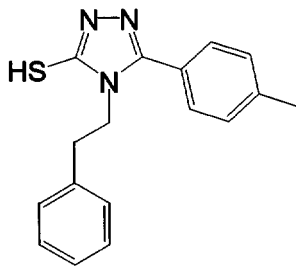
【0172】

20

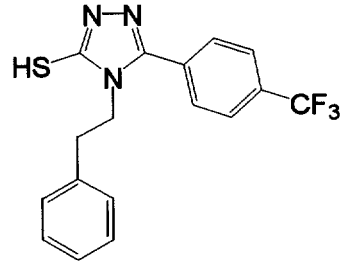
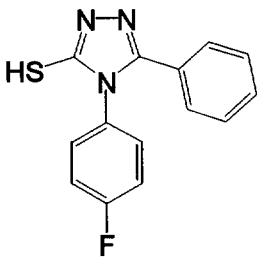
以下に、一般式(I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0173】

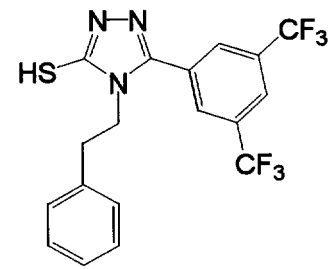
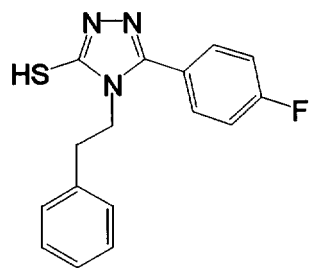
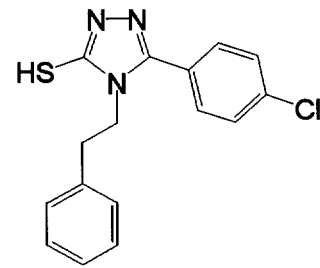
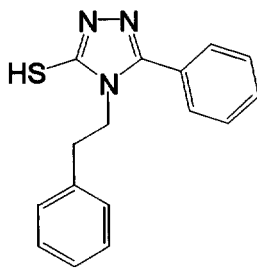
【化 4 1】



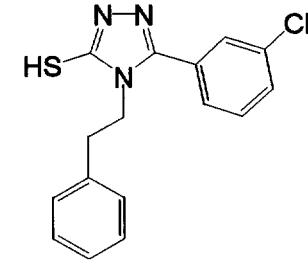
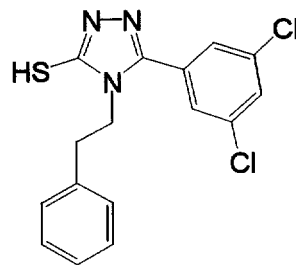
10



20



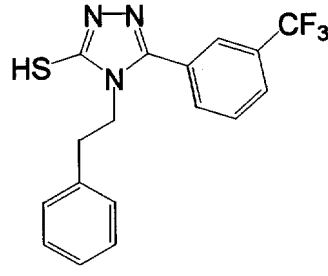
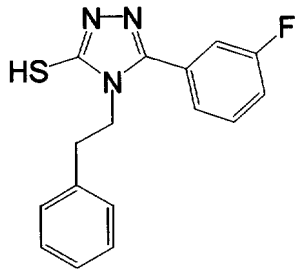
30



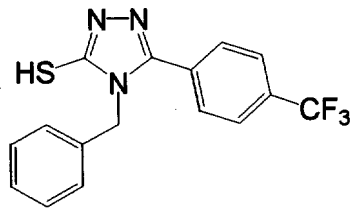
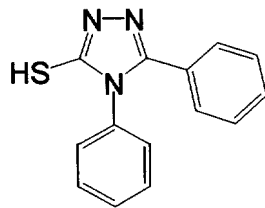
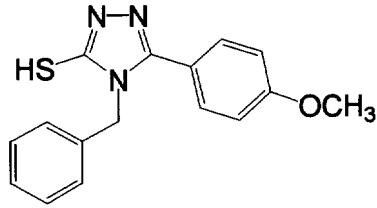
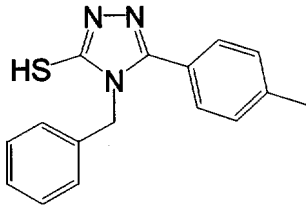
40

【 0 1 7 4 】

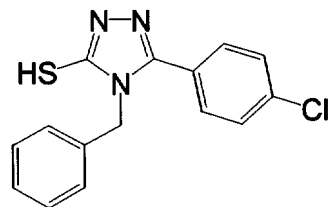
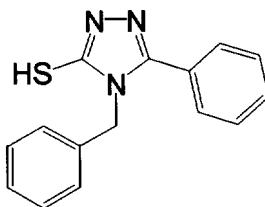
【化 4 2】



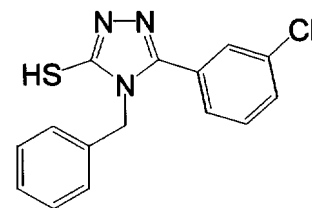
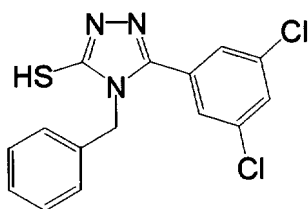
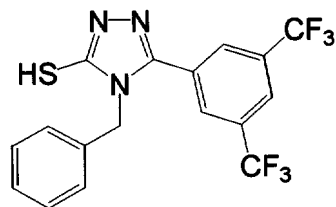
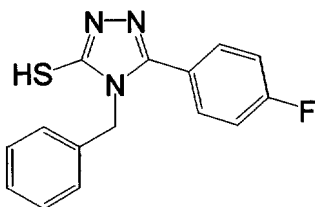
10



20



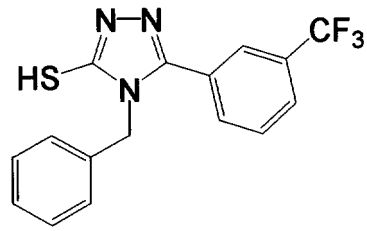
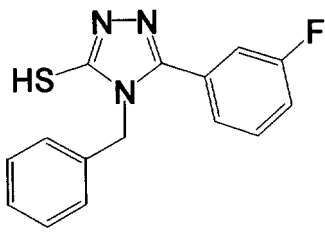
30



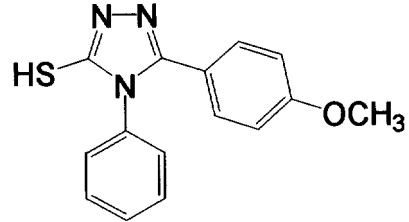
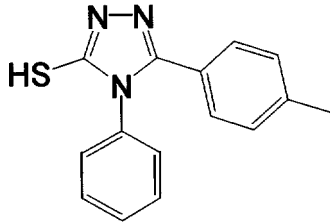
40

【 0 1 7 5 】

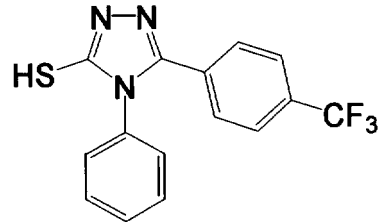
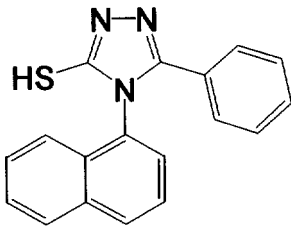
【化 4 3】



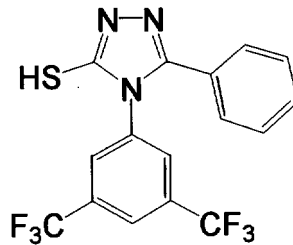
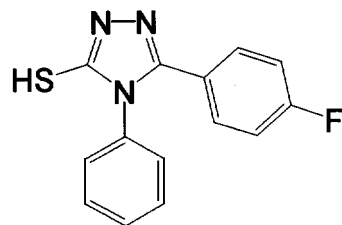
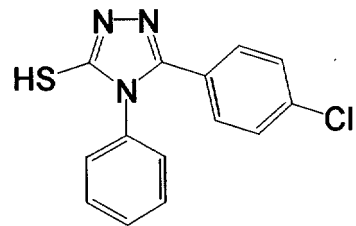
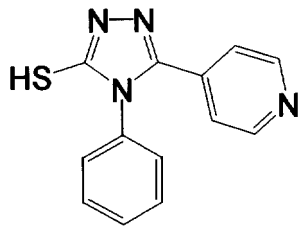
10



20



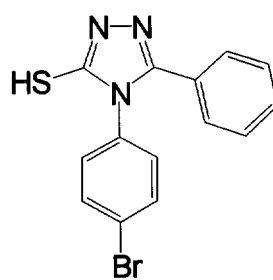
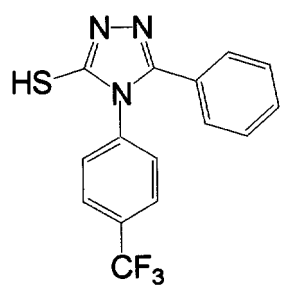
30



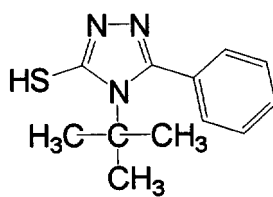
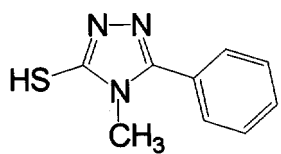
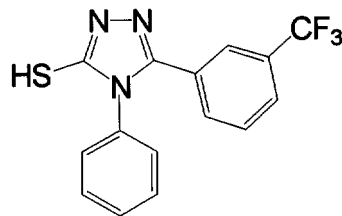
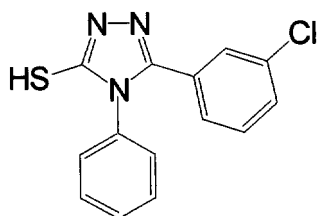
40

【 0 1 7 6 】

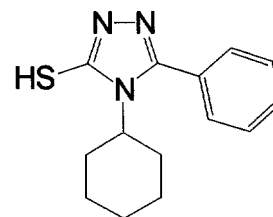
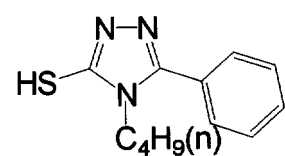
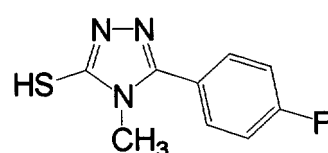
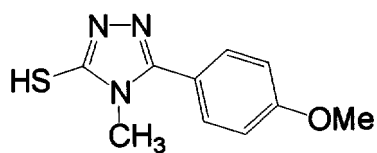
【化 4 4】



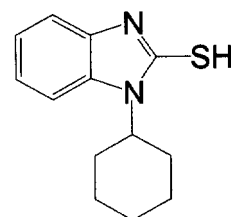
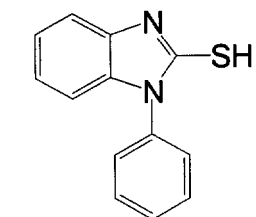
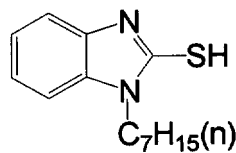
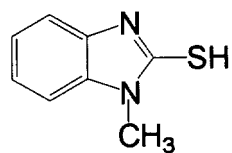
10



20



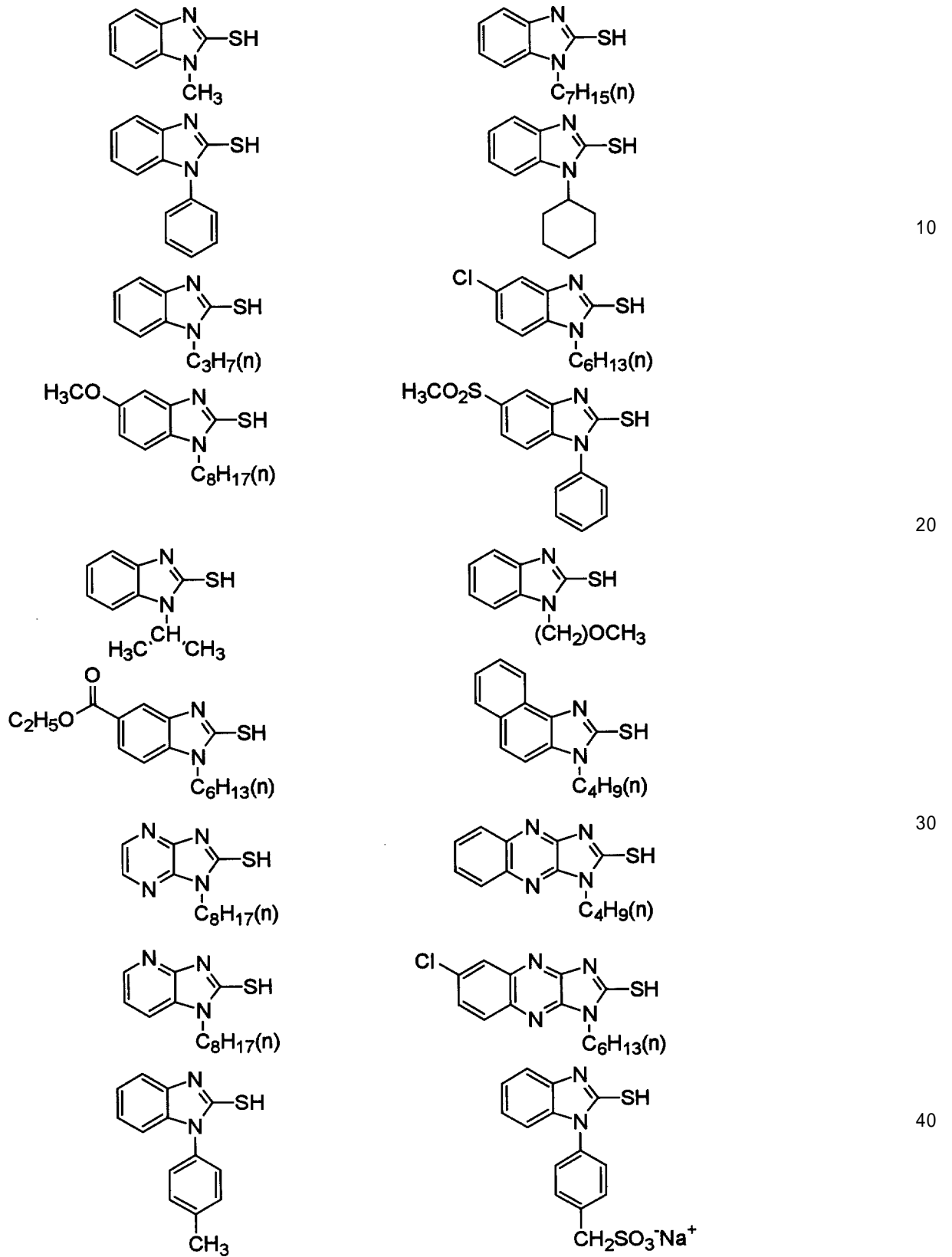
30



40

【 0 1 7 7 】

【化45】



【0178】

これらのチオール化合物の使用量は感光層の全固形分の質量に対し、0.01～20質量%、より好ましくは0.1～15質量%である。さらに好ましくは1.0～10質量%である。

【0179】

本発明の平版印刷版原版において、ある種の添加剤（以後、共増感剤という）を用いることで、酸素による重合阻害抑制効果等により感光層の感度を一層向上させることができる。

【0180】

このような共増感剤の例としては、アミン類、例えばM. R. Sanderら著「Journal of Polymer Society」第10巻、3173頁（1972）、特公昭44-20189号、特開昭51-82102号、特開昭52-134692号、特開昭59-138205号、特開昭60-84305号、特開昭62-18537号、特開昭64-33104号の各公報、Research Disclosure 33825号に記載の化合物、等が挙げられ、具体的には、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ホルミルジメチルアニリン、p-メチルチオジメチルアニリン、等が挙げられる。

10

【0181】

また別の例としては、アミノ酸化合物（例、N-フェニルグリシン等）、特公昭48-42965号公報に記載の有機金属化合物（例、トリブチル錫アセテート等）、特公昭55-34414号公報記載の水素供与体、特開平6-308727号公報に記載のイオウ化合物（例、トリチアン等）、特開平6-250389号公報に記載のリン化合物（ジエチルホスファイト等）、Si-H、Ge-H化合物等が挙げられる。

【0182】

上記共増感剤を使用する場合には、重合開始剤100質量部に対して、1~500質量部使用するのが好適であり、より好ましくは25~400質量部、最も好ましくは50~200質量部である。

20

【0183】

〔熱重合禁止剤〕

また、本発明においては以上の基本成分の他に感光性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としてはハロイドキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカタコール、ベンゾキノン、4,4-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。

30

熱重合禁止剤の添加量は、感光層を構成する全固形分に対して約0.01質量%~約5質量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体等の添加量は、感光層を構成する全固形分に対して約0.5質量%~約10質量%が好ましい。

【0184】

〔他の添加剤〕

更に感光層の着色を目的として、着色剤を添加してもよい。着色剤としては、例えば、フタロシアニン系顔料(C.I.Pigment Blue 15:3、15:4、15:6など)、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料がある。染料および顔料の添加量は全組成物の約0.5質量%~約20質量%が好ましい。加えて、硬化皮膜の物性を改良するために、無機充填剤やジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤等の添加剤を加えてもよい。これらの添加量は全組成物の10質量%以下が好ましい。

40

【0185】

〔支持体〕

50

本発明の主要な目的の一つである、平版印刷版を得るには上記感光層を、表面が親水性の支持体上に設ける事が望ましい。親水性の支持体としては、従来公知の、平版印刷版に使用される親水性支持体を限定無く使用することができる。使用される支持体は寸的に安定な板状物であることが好ましく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙若しくはプラスチックフィルム等が含まれ、これらの表面に対し、必要に応じ親水性の付与や、強度向上、等の目的で適切な公知の物理的、化学的処理を施しても良い。

10

【0186】

特に、好ましい支持体としては、紙、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板があげられ、中でも寸法安定性がよく、比較的安価であり、必要に応じた表面処理により親水性や強度にすぐれた表面を提供できるアルミニウム板は特に好ましい。また、特公昭48-18327号公報に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。

【0187】

アルミニウム基板は、寸的に安定なアルミニウムを主成分とする金属板であり、純アルミニウム板の他、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、またはアルミニウム（合金）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または紙の中から選ばれる。

20

【0188】

以下の説明において、上記に挙げたアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる基板をアルミニウム基板と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがあり、合金中の異元素の含有量は10質量%以下である。本発明では純アルミニウム板が好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。

このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えばJIS A 1050、JIS A 1100、JIS A 3103、JIS A 3005などを適宜利用することが出来る。また、本発明に用いられるアルミニウム基板の厚みは、およそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mmから0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。この厚みは印刷機の大きさ、印刷版の大きさおよびユーザーの希望により適宜変更することができる。アルミニウム基板には適宜必要に応じて後述の基板表面処理が施されてもよい。もちろん施されなくてもよい。

30

【0189】

アルミニウム基板は、通常粗面化処理される。粗面化処理方法は、特開昭56-28893号公報に開示されているような機械的粗面化、化学的エッチング、電解グレイニングなどがある。さらに塩酸または硝酸電解液中で電気化学的に粗面化する電気化学的粗面化方法、およびアルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイニング法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするポールグレイニング法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を粗面化するブラシグレイニング法のような機械的粗面化法を用いることができ、上記粗面化方法を単独あるいは組み合わせて用いることもできる。その中でも粗面化に有用に使用される方法は塩酸または硝酸電解液中で化学的に粗面化する電気化学的方法であり、適する陽極時電流量は $50\text{C}/\text{dm}^2 \sim 400\text{C}/\text{dm}^2$ の範囲である。さらに具体的には、0.1~50質量%の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度 $20 \sim 80$ 、時間1秒~30分、電流密度 $100\text{C}/\text{dm}^2 \sim 400\text{C}/\text{dm}^2$ の条件で交流および/または直流電解を行うことが好ましい。

40

50

【0190】

このように粗面化処理したアルミニウム基板は、酸またはアルカリにより化学的にエッチングされてもよい。好適に用いられるエッチング剤は、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等であり、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ1～50質量%、20～100である。エッチングのあと表面に残留する汚れ(スマット)を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸は硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。特に電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような50～90の温度の15～65質量%の硫酸と接触させる方法および特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッチングする方法が挙げられる。以上のように処理された後、処理面の中心線平均粗さRaが0.2～0.5μmであれば、特に方法条件は限定しない。

10

【0191】

以上のようにして粗面化処理されたアルミニウム基板には、その後に陽極酸化処理がなされ酸化皮膜が形成される。陽極酸化処理は、硫酸、磷酸、シュウ酸もしくは硼酸/硼酸钠ナトリウムの水溶液が単独もしくは複数種類組み合わせで電解浴の主成分として用いられる。この際、電解液中に少なくともAl合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分はもちろん含まれても構わない。さらには第2、第3成分が添加されていても構わない。ここでいう第2、第3成分とは、例えばNa、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属のイオンやアンモニウムイオン等に陽イオンや、硝酸イオン、炭酸イオン、塩素イオン、リン酸イオン、フッ素イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、硼酸イオン等の陰イオンが挙げられ、その濃度としては0～10000ppm程度含まれてもよい。陽極酸化処理の条件に特に限定はないが、好ましくは30～500g/リットル、処理液温10～70で、電流密度0.1～40A/m²の範囲で直流または交流電解によって処理される。形成される陽極酸化皮膜の厚さは0.5～1.5μmの範囲である。好ましくは0.5～1.0μmの範囲である。

20

【0192】

さらに、これらの処理を行った後に、水溶性の樹脂、例えばポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩(例えば硼酸亜鉛)もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたのも好適である。さらに特開平7-159983号公報に開示されているようなラジカルによって付加反応を起こし得る官能基を共有結合させたゾル-ゲル処理基板も好適に用いられる。

30

【0193】

その他好ましい例として、任意の支持体上に表面層として耐水性の親水性層を設けたものも上げることができる。この様な表面層としては例えば米国特許第3055295号明細書や、特開昭56-13168号公報記載の無機顔料と結着剤とからなる層、特開平9-80744号公報記載の親水性膨潤層、特表平8-507727号公報記載の酸化チタン、ポリビニルアルコール、珪酸類からなるゾルゲル膜等を上げる事ができる。これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とするために施される以外に、その上に設けられる重合性組成物の有害な反応を防ぐため、かつ感光層の密着性の向上等のために施されるものである。

40

【0194】

〔中間層〕

本発明における平版印刷版原版には、感光層と基板との間の密着性や汚れ性を改善する目的で、中間層を設けてもよい。このような中間層の具体例としては、特公昭50-7481号、特開昭54-72104号、特開昭59-101651号、特開昭60-149491号、特開昭60-232998号、特開平3-56177号、特開平4-282637号、特開平5-16558号、特開平5-246171号、特開平7-159983号、特開平7-314937号、特開平8-202025号、特開平8-320551号

50

、特開平 9 - 3 4 1 0 4 号、特開平 9 - 2 3 6 9 1 1 号、特開平 9 - 2 6 9 5 9 3 号、特開平 1 0 - 6 9 0 9 2 号、特開平 1 0 - 1 1 5 9 3 1 号、特開平 1 0 - 1 6 1 3 1 7 号、特開平 1 0 - 2 6 0 5 3 6 号、特開平 1 0 - 2 8 2 6 8 2 号、特開平 1 1 - 8 4 6 7 4 号、特開平 1 1 - 3 8 6 3 5 号、特開平 1 1 - 3 8 6 2 9 号、特開平 1 0 - 2 8 2 6 4 5 号、特開平 1 0 - 3 0 1 2 6 2 号、特開平 1 1 - 2 4 2 7 7 号、特開平 1 1 - 1 0 9 6 4 1 号、特開平 1 0 - 3 1 9 6 0 0 号、特開平 1 1 - 3 2 7 1 5 2 号、特開 2 0 0 0 - 1 0 2 9 2 号、特開 2 0 0 0 - 2 3 5 2 5 4 号、特開 2 0 0 0 - 3 5 2 8 2 4 号、特開 2 0 0 1 - 2 0 9 1 7 0 号の各公報等に記載のものを挙げることができる。

【 0 1 9 5 】

〔感光層塗布液〕

感光層の塗設に際しては、上記各成分を溶媒に溶解し感光層塗布液を調製する。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライト、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート-3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、-ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどの有機溶媒がある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。

塗布溶液中の固形分の濃度は通常 1 ~ 5 0 質量%である。

【 0 1 9 6 】

また、塗布面質を向上するために界面活性剤を添加することもできる。

【 0 1 9 7 】

感光層の被覆量は乾燥後の質量で、通常約 0.1 ~ 約 1 0 g / m²、好ましくは 0.3 ~ 5 g / m²、より好ましくは 0.5 ~ 3 g / m²である。

【 0 1 9 8 】

〔製版方法〕

次に本発明の平版印刷版原版の製版方法について詳細に説明する。上述した平版印刷版原版は画像露光した後、アルカリ水溶液で現像される。以下に、本発明の製版方法に用いられる現像液について説明する。

【 0 1 9 9 】

(現像液)

本発明の平版印刷版原版の製版方法に使用される現像液は、特に限定されないが、例えば、無機アルカリ塩とノニオン系界面活性剤を含有し、通常 pH が 1 1 . 0 ~ 1 2 . 7 であるものが好適に使用される。

【 0 2 0 0 】

無機アルカリ塩としては適宜使用可能であるが、例えば、水酸化ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、同リチウム、珪酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、同リチウム、第 3 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、硼酸ナトリウム、同カリウム、及び同アンモニウム等の無機アルカリ剤が挙げられる。これらは単独でも、二種以上を組み合わせ用いても良い。

【 0 2 0 1 】

珪酸塩を使用する場合には、珪酸塩の成分である酸化珪素 S i O₂ とアルカリ酸化物 M₂

10

20

30

40

50

O (Mはアルカリ金属またはアンモニウム基を表す。)との混合比率及び濃度の調製により、現像性を容易に調節することが出来る。前記アルカリ水溶液の中でも前記酸化珪素 SiO_2 とアルカリ酸化物 M_2O との混合比率 ($\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$:モル比)が0.5~3.0のものが好ましく、1.0~2.0のものが好ましい。前記 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ の添加量は、アルカリ水溶液の質量に対して1~10質量%が好ましく、3~8質量%がより好ましく、4~7質量%が最も好ましい。この濃度が前記の範囲において、現像性、処理能力の低下がなく、沈澱や結晶の生成もなく、さらに廃液時の中和の際にゲル化もなく、廃液処理に支障をきたすことがない。

【0202】

また、アルカリ濃度の微妙な調整、感光層の溶解性を補う目的で、補足的に有機アルカリ剤を併用してもよい。有機アルカリ剤としては、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、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド等をあげることができる。これらのアルカリ剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0203】

界面活性剤としては、適宜使用可能であるが、例えば、ポリオキシアルキレンエーテル基を有するノニオン界面活性剤、ポリオキシエチレンステアレート等のポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート等のソルビタンアルキルエステル類、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート等のモノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン界面活性剤；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ベンチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ヘキシルナフタレンスルホン酸ナトリウム、オクチルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩類、ドデシルスルホン酸ソーダ等のアルキルスルホン酸塩類、ジラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸エステル塩類等のアニオン界面活性剤；ラウリルベタイン、ステアarylベタイン等のアルキルベタイン類、アミノ酸類等の両性界面活性剤等を挙げることができるが、特に好ましいのはポリオキシアルキレンエーテル基を有するノニオン界面活性剤である。

【0204】

ポリオキシアルキレンエーテル基を含有する界面活性剤としては、下記一般式(IV)の構造を有する物が好適に使用される。

【0205】



【0206】

式中、 R_{40} は、炭素数3~15のアルキル基、炭素数6~15の芳香族炭化水素基、又は炭素数4~15の複素芳香族環基(尚、置換基としては炭素数1~20のアルキレン基、Br、Cl、I等のハロゲン原子、炭素数6~15の芳香族炭化水素基、炭素数7~17のアラルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数2~20のアルコキシ-カルボニル基、炭素数2~15のアシル基が挙げられる。)を示し、 R_{41} は、炭素数1~100のアルキレン基を示し、pは1~100の整数を表す。なお、これら各基は置換基を有してよく、置換基としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~15の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

【0207】

上記式(IV)の定義において、「芳香族炭化水素基」の具体例としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アンズリル基、ビフェニル基、フェナンスリル基等が挙げられ、

10

20

30

40

50

また「複素芳香族環基」の具体例としては、フリル基、チオニル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、ピラニル基、ピリジニル基、アクリジニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオニル基、ベンゾピラニル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基等が挙げられる。

【0208】

また式(IV)の $(R_{41}-O)_p$ の部分は、上記範囲であれば、2種又は3種の基であっても良い。具体的にはエチレンオキシ基とプロピレンオキシ基、エチレンオキシ基とイソプロピルオキシ基、エチレンオキシ基とブチレンオキシ基、エチレンオキシ基とイソブチレン基等の組み合わせのランダム又はブロック状に連なったもの等が挙げられる。本発明において、ポリオキシアルキレンエーテル基を有する界面活性剤は単独又は複合系で使用され、現像液中1~30質量%、好ましくは2~20質量%添加することが効果的である。上記範囲内において、現像性が良好で印刷版の耐刷性も良好となる。

10

【0209】

また上記式(IV)で表されるポリオキシアルキレンエーテル基を有するノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル等のポリオキシエチレンアリールエーテル類、ポリオキシエチレンメチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類が挙げられる。

20

【0210】

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

【0211】

本発明の製版方法で使用される現像液のpHは、画像形成及び露光部の現像でのダメージの点から、通常11.0~12.7、好ましくは11.5~12.5である。

【0212】

また、本発明で使用される現像液の導電率は、3~30mS/cmである事が好ましい。下回ると、通常、アルミニウム板支持体表面の感光層成分の溶出が困難となり、印刷で汚れを伴ってしまうことがあり、逆に範囲を超えると、塩濃度が高いため、感光層の溶出速度が極端に遅くなり、未露光部に残膜が生じることがあるからである。特に好ましい導電率は、5~20mS/cmの範囲である。

30

【0213】

(露光及び現像処理)

本発明における平版印刷版原版は、例えば、カーボンアーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプ、ハロゲンランプ、ヘリウムカドミウムレーザー、アルゴンイオンレーザー、FD・YAGレーザー、ヘリウムネオンレーザー、バイオレットレーザー等の半導体レーザー(350nm~600nm)等の従来公知の活性光線で画像露光される。なかでも、バイオレットレーザーが好ましい。画像露光した後、現像処理することにより、アルミニウム板支持体表面に画像を形成することができる。

40

画像露光後、現像までの間に、感光層の硬化率を高める目的で50~140の温度で1秒~5分の時間の加熱プロセスを設けることを行っても良い。加熱温度が前記の範囲において、硬化率アップの効果があり、未露光部での暗重合による残膜も生じない。

【0214】

また、本発明における平版印刷版原版の感光層の上には、前述したように、保護層が設けてあり、現像液を用いて、保護層の除去と感光層の未露光部の除去を同時に行う方法、または、水、温水で保護層を先に除去し、その後未露光部の感光層を現像で除去する方法が知られている、これらの水または温水には特開平10-10754号公報に記載の防腐

50

剤等、特開平 8 - 2 7 8 6 3 6 号公報に記載の有機溶剤等を含有させることができる。

【 0 2 1 5 】

本発明における平版印刷版原版の前記現像液による現像は、常法に従って、0 ~ 6 0、好ましくは 1 5 ~ 4 0 程度の温度で、例えば、露光処理した平版印刷版原版を現像液に浸漬してブラシで擦る等により行う。

【 0 2 1 6 】

さらに自動現像機を用いて現像処理を行う場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させても良い。このようにして現像処理された平版印刷版原版は特開昭 5 4 - 8 0 0 2 号、同 5 5 - 1 1 5 0 4 5 号、同 5 9 - 5 8 4 3 1 号等の各公報に記載されているように、水洗水、界面活性剤等を含有する

10

リンス液、アラビアガムやデンプン誘導体等を含む不感脂化液で後処理される。本発明において平版印刷版原版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

上記のような処理により得られた印刷版は特開 2 0 0 0 - 8 9 4 7 8 号公報に記載の方法による後露光処理やバーニングなどの加熱処理により、耐刷性を向上させることができる。

このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

【 実施例 】

【 0 2 1 7 】

20

以下に本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、勿論本発明はこれらによって限定されるものではない。

【 0 2 1 8 】

(アルミニウム支持体の作製方法)

厚さ 0 . 3 m m のアルミニウム板を 1 0 質量 % 水酸化ナトリウムに 6 0 で 2 5 秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後 2 0 質量 % 硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これを正弦波の交番波形電流を用いて 1 質量 % 硝酸水溶液中で 3 0 0 クーロン / d m ² の陽極時電氣量で電解粗面化処理を行った。引き続き 1 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液中に 4 0 で 5 秒間浸漬後 3 0 質量 % の硫酸水溶液中に浸漬し、6 0 で 4 0 秒間デスマット処理した後、2 0 質量 % 硫酸水溶液中、電流密度 2 A / d m ² において、陽極酸化皮膜の厚さが 2 . 7 g / m ² になるように、2 分間陽極酸化処理した。その表面粗さを測定したところ、0 . 3 μ m (J I S B 0 6 0 1 による R a 表示) であった。

30

【 0 2 1 9 】

(中間層の形成)

このように処理されたアルミニウム板に、まずバーコーターを用いて次の中間層液を塗布したあと 8 0 で 2 0 秒間乾燥した。乾燥後の中間層塗布質量は 1 0 m g / m ² であった。

【 0 2 2 0 】

中間層塗布液

- ・ 下記ゾル液
- ・ メタノール

1 0 0 g
9 0 0 g

40

【 0 2 2 1 】

ゾル液

- ・ ホスマー P E (ユニケミカル (株) 製)
- ・ メタノール
- ・ 水
- ・ 8 5 質量 % リン酸
- ・ テトラエトキシシラン
- ・ 3 - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン

5 g
4 5 g
1 0 g
5 g
2 0 g
1 5 g

【 0 2 2 2 】

50

(感光層の形成)

中間層上に、下記組成の高感度重合性組成物 P - 1 を乾燥塗布質量が 1.4 g/m^2 となるように塗布し、100 で1分間乾燥させ、感光層を形成した。

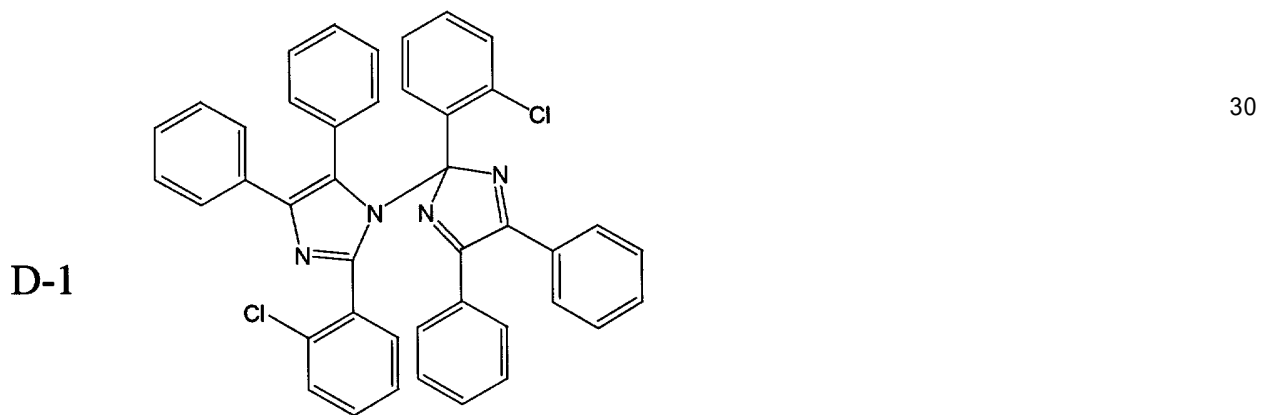
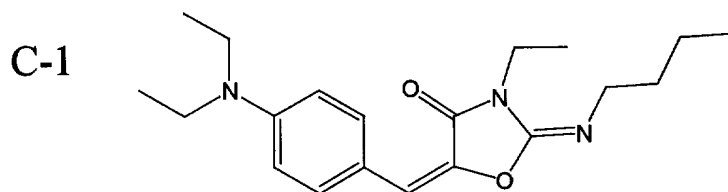
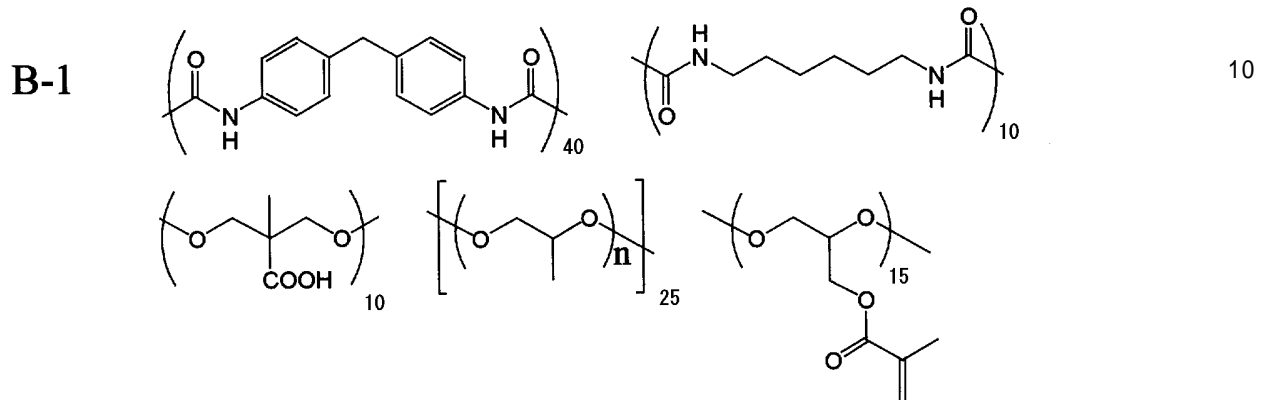
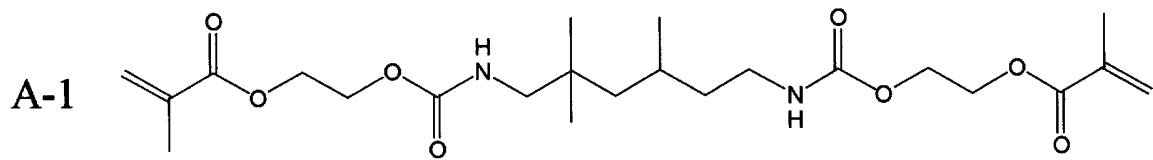
【0223】

(重合性組成物 P - 1)

エチレン性不飽和結合含有化合物 (A - 1)	4.2	質量部
高分子バインダー (B - 1)	3.6	質量部
増感色素 (C - 1)	0.21	質量部
重合開始剤 (D - 1)	0.81	質量部
連鎖移動剤 (表1に記載の化合物)	0.3	質量部
フタロシアニン分散物	0.76	質量部
フッ素系ノニオン界面活性剤メガファック F780 (大日本インキ化学工業(株)製)	0.05	質量部
メチルエチルケトン	5.8	質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	5.3	質量部

【0224】

【化 4 6】



【 0 2 2 5】

〔実施例 1〕

前述の感光層表面に、下記のように調製した層状化合物の分散液と、ポリビニルアルコール（株）クラレ製、PVA-105：ケン化度98モル%、重合度500）と、ビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体（ICP社製、LUVITEC VA64W：ビニルピロリドン/酢酸ビニル=6/4）と、界面活性剤（日本エマルジョン（株）製、エマレックス710）と、の混合水溶液をワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて12575秒間乾燥させて保護層を形成し、平版印刷版原版を得た。

なお、層状化合物/ポリビニルアルコール/ビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体/界面活性剤の含有量は16/80/2/2質量%であり、塗布量は（乾燥後の被覆量）は1.15g/m²であった。

【0226】

(層状化合物の分散液の調製)

水193.6gに合成雲母(「ソマシフME-100」:コープケミカル社製、アスペクト比:1000以上)6.4gを添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径(レーザー散乱法)3 μ mになる迄分散し、雲母分散液を得た。

【0227】

〔実施例2~11、比較例1及び3〕

保護層に用いる層状化合物の種類および含有量、バインダーPVA-105、および塗布量を表1に記載のようにした以外は、実施例1と同様にして平版印刷版原版の作製を行った。なお、層状化合物の含有量とビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体含有量の合計量が実施例1と同じ量になるようにビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体の含有量を調整した。

10

【0228】

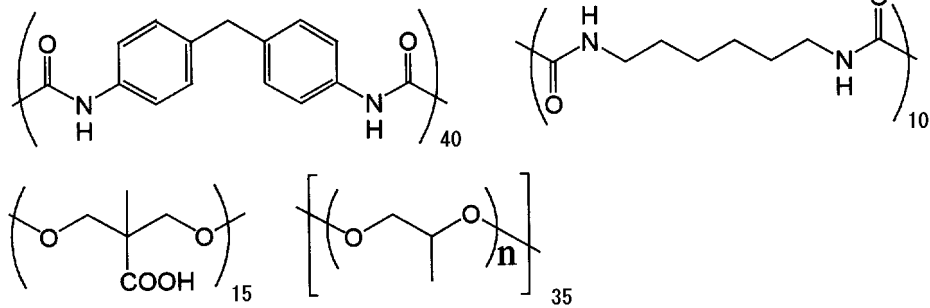
〔比較例2〕

感光層の形成において、バインダーポリマー(B-1)の代わりに下記のバインダーポリマー(B-2)を使用した以外は、実施例1と同様にして平版印刷版原版を作製した。

【0229】

【化47】

B-2



20

30

【0230】

〔評価〕

(1) 感度

得られた平版印刷版原版を富士写真フイルム(株)製Vx9600CTP(光源波長:405nm)にて感材上の露光量が0.05mJ/cm²になるように調整し画像状に描き込みを行った。その後、下記組成のアルカリ現像液を仕込んだG&J製PSプロセッサ-I P850HDを用い、液温を25℃に保ち、現像時間28秒で現像した。現像して得られた平版印刷版の画像部濃度を、マクベス反射濃度計RD-918を使用し、該濃度計に装備されている赤フィルターを用いてシアン濃度を測定した。測定した濃度が1.5を得るのに必要な露光量の逆数を感度の指標とした。

40

なお、評価結果は、比較例1で得られた平版印刷版原版の感度を100とし、他の平版印刷版原版の感度はその相対評価とした。値が大きいほど感度が優れていることになる。

【0231】

(アルカリ現像液組成)

水酸化カリウム	0.15g
ポリオキシエチレンナフチルエーテル(n=13)	5.0g
キレスト400(キレート剤)	0.1g
水	94.75g

【0232】

50

(2) 印刷性能の評価

上記(1)感度評価で使用した平版印刷版を、(株)小森コーポレーション製印刷機リスロンを用いて印刷し、非画像部の汚れと耐刷性能を評価した。非画像部の汚れは、1~5の官能評価で行い、5が最も良好、3が実用下限レベル、2以下は実用上不可レベルとした。

【0233】

(3) 耐接着性の評価

得られた平版印刷版原版(10×10cm)3枚を、25~75%RHの環境下で2時間調湿後、3枚の原版を感光層側にバック層側を順次、合紙のない状態で重ねてA1クラフト紙で密閉包装した。密閉包装したサンプルを、4kgの荷重をかけた状態で30~5日間放置した後、サンプルの感光層側とバック層側の接着状態を評価した。耐接着性は、1~5の官能評価で行い、5が最も良好、3が実用下限レベル、2以下は実用上不可レベルとした。

【0234】

(4) 搬送性の評価

得られた平版印刷版原版(110×40cm)を合紙のない状態で、富士写真フィルム(株)製V×9600CTP(光源波長:405nm)にセットし、正常に搬送、露光できるか確認した。実験は連続処理で行い、エラー率を確認した。

以上の結果を表1に示す。

【0235】

【表1】

表1

	保護層				感度	評価結果			
	層状化合物		バインダー	塗布量 (g/cm ²)		印刷性能 汚れ	耐刷性(万枚)	耐接着性	搬送性 (%)
	種類	質量%							
比較例1	-	-	PVA-105	2	100	5	8	1	10
比較例2	ゾマME-100	16	PVA-105	1.15	60	5	3	4	0
比較例3	ゾマME-1000	60	PVA-105	1.15	50	5	4	4	0
実施例1	ゾマME-100	16	PVA-105	1.15	90	5	7.5	3	0
実施例2	ゾマME-100	16	PVA-105	0.5	90	5	7.5	4	0
実施例3	ゾマME-100	16	PVA-105	1.5	100	5	8	4	0
実施例4	ミコラIMK-100*1	10	PVA-105	1.15	100	5	8	4	0
実施例5	ミコラIMK-100*1	25	PVA-105	1.15	100	5	8	5	0
実施例6	ミコラIMK-100*1	10	PVA-105	1.5	100	5	8	4	0
実施例7	ミコラIMK-100*1	20	PVA-105	1.5	100	5	8	5	0
実施例8	ミコラIMK-100*1	40	PVA-105	1.5	95	5	7.5	5	0
実施例9	ゾマME-100	20	KL-506*2	0.75	95	5	7.5	5	0
実施例10	ゾマME-100	20	KL-506*2	1.25	100	5	8	5	0
実施例11	ゾマME-100	20	KL-506*2	1.75	100	5	8	5	0

*1:ユブケカル社、アスペクト比:20~30

*2:(株)ケル製、ケン化度77、重合度600

【0236】

表1から明らかのように、実施例1~11の平版印刷版原版、即ち、本発明のバインダーを使用し、保護層に層状化合物を含有させた平版印刷版原版は、高感度・高画質で、印刷時の非画像部の汚れ及び耐刷性能に優れていることがわかった。また、高湿下での平版印刷版原版同士の接着がなく、合紙なしでのCTPセッター搬送性も問題ないことがわかった。

これに対し、保護層に層状化合物を含有させていない比較例1は高湿下での平版印刷版原版同士の接着が著しく悪く、合紙なしでのCTPセッター搬送性も実用上問題のあることがわかった。

また比較例 2 の結果から、架橋性基含有高分子バインダーにより感度、耐接着性、搬送性のみならず、耐刷性が確保されることがわかった。また保護層に層状化合物を過剰に含有させた比較例 3 では、塗膜形成が不十分で低感度になり、耐刷性能が劣化することが確認された。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 1 1 - 0 3 8 6 3 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 3 F	7 / 1 1
G 0 3 F	7 / 0 0
G 0 3 F	7 / 0 2 9
G 0 3 F	7 / 0 3 1