

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-294352

(P2009-294352A)

(43) 公開日 平成21年12月17日 (2009. 12. 17)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/039 (2006.01)	G O 3 F 7/039	2 H O 2 5
G 0 3 F 7/00 (2006.01)	G O 3 F 7/00 5 O 3	2 H O 9 6

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 86 頁)

(21) 出願番号	特願2008-146692 (P2008-146692)	(71) 出願人	303000420
(22) 出願日	平成20年6月4日 (2008. 6. 4)		コニカミノルタエムジー株式会社
			東京都日野市さくら町1番地
		(72) 発明者	片岡 恵美子
			東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
			タテクノロジーセンター株式会社内
		(72) 発明者	府川 淳一
			東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
			タエムジー株式会社内
		F ターム (参考)	2H025 AA01 AA11 AA13 AB03 AC08
			AD03 BE07 BE08 BE10 CB10
			CB13 CB14 CB20 CB22 CB29
			CB41 CC04 CC13 CC20 DA13
			FA17
			2H096 AA08 BA11 CA02 CA03 EA04
			GA09

(54) 【発明の名称】 印刷版材料用樹脂組成物および平版印刷版材料

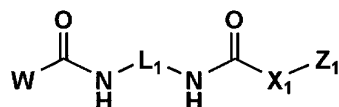
(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、大版での高生産性に対応した耐傷性を有し、pHが低い又は疲労した活性の低い現像液に対しての感度、現像ラチテュードに優れ、保存安定性に優れた平版印刷版材料とそれに使用する印刷版材料用樹脂組成物を提供することにある。

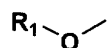
【解決手段】下記一般式1で表される化合物を含有することを特徴とする印刷版材料用樹脂組成物。

【化 1】

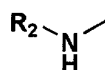
一般式1



一般式1-1



一般式1-2



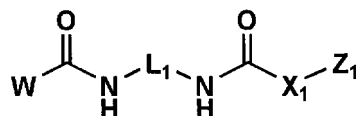
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 1 で表される化合物を含有することを特徴とする印刷版材料用樹脂組成物。

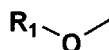
【化 1】

一般式1

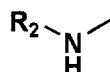


10

一般式1-1



一般式1-2



20

[式中、 Z_1 は樹脂残基を表し、 X_1 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ を表し、 L_1 は 2 価の連結基を表し、 W は一般式 1-1 または 1-2 で表される基を表し、 R_1 は「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するアルキル基」、「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するシクロアルキル基」または「糖残基」を表し、 R_2 は「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するアルキル基」または「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するシクロアルキル基」を表す。]

【請求項 2】

前記一般式 1 において R_1 が糖残基であることを特徴とする請求項 1 に記載の印刷版材料用樹脂組成物。

【請求項 3】

前記一般式 1 において R_2 が糖残基を有するアルキル基であることを特徴とする請求項 1 に記載の印刷版材料用樹脂組成物。

【請求項 4】

30

前記一般式 1 において L_1 中の 2 つの NH 基との連結部位が 1 級炭素原子、2 級炭素原子、3 級炭素原子、または芳香族炭素原子であり、各々が異なる種の炭素原子であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の印刷版材料用樹脂組成物。

【請求項 5】

前記一般式 1 において Z_1 がフェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、またはそれらの組み合わせからなる樹脂から誘導される樹脂残基であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の印刷版材料用樹脂組成物。

【請求項 6】

前記一般式 1 において X_1 が $-\text{O}-$ であり、 Z_1 がフェノール樹脂から誘導される樹脂残基であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の印刷版材料用樹脂組成物。

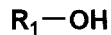
40

【請求項 7】

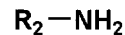
下記一般式 2 で表される化合物または一般式 3 で表される化合物とジイソシアネート誘導体を反応させた反応混合物と、フェノール樹脂を反応させた反応混合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の印刷版材料用樹脂組成物。

【化 2】

一般式2



一般式3



【式中、 R_1 は「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するアルキル基」、「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するシクロアルキル基」または「糖残基」を表し、 R_2 は「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するアルキル基」または「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するシクロアルキル基」を表す。】

10

【請求項 8】

前記印刷版材料用樹脂組成物がアルカリ可溶性であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載の印刷版材料用樹脂組成物。

【請求項 9】

支持体上に感光性層を有する平版印刷版材料であって、該感光性層が請求項 1～8 のいずれか一項に記載の印刷版材料用樹脂組成物を含有することを特徴とする平版印刷版材料。

20

【請求項 10】

前記感光性層が赤外線吸収化合物を含有し、ポジ型であることを特徴とする請求項 9 に記載の平版印刷版材料。

【請求項 11】

前記感光性層が、支持体側から下層、上層を積層する 2 層を有し、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の印刷版材料用樹脂組成物を上層に含有することを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の平版印刷版材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポジ型感光性平版印刷版材料、いわゆるコンピューター・トゥ・プレート (computer-to-plate: 以下において、「CTP」という。) システムに用いられる印刷版材料用樹脂組成物 (樹脂材料)、およびその樹脂組成物 (樹脂材料) を用いた感光性層を有する平版印刷版材料に関する。

30

【0002】

更に詳しくは、近赤外線レーザの露光で画像形成可能であり、感度、現像ラチテュード、耐傷性、耐薬品性、保存性安定に優れた平版印刷版材料とそれに使用する印刷版材料用樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0003】

近年、製版データのデジタル化にともない、デジタルデータを直接レーザ信号に変調し、平版印刷版材料を露光するいわゆる CTP システムが普及している。近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザは高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザは非常に有用である。

40

【0004】

近年、印刷物の短納期化に伴って、露光装置の生産性向上、すなわち露光時間の短縮化や搬送時間の短縮化が図られている。また印刷においても大版での 2 面付けや 4 面付け等で生産性の向上が図られている。上記のような状況で大版対応露光機では搬送による版材へのキズ等が発生する場合等があり、露光装置からの改良も進められているが十分でなく、版材からの改良も望まれている。

50

【 0 0 0 5 】

一方、赤外線レーザ平版印刷版材料として、(A)クレゾールノボラック樹脂等のフェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂および(B)赤外線吸収剤を含有する記録層を有するポジ型平版印刷版材料が知られている(例えば、特許文献1参照。)。このポジ型平版印刷用材料は、露光部において赤外線吸収剤により発生した熱の作用でクレゾールノボラック樹脂の会合状態が変化して、非露光部と溶解性の差(溶解速度差)が生じ、それを利用して現像を行い画像形成する。しかしながら、その溶解速度差が小さいために現像ラチテュードが狭く、また支持体に近い部分では熱量が少なくなり、非画像部における記録層の現像抑制能消失効果(クリア感度)が十分に得られないといった問題があった。

10

【 0 0 0 6 】

このような感度不足や現像ラチテュードが狭いという問題に対して、クレゾールノボラック樹脂の会合状態、すなわち水素結合性を向上させる観点からの改良技術が提案されている。例えばノボラック樹脂にアミド基等を導入したり、キノンジアジド基を導入したりして、感度や現像ラチテュードを向上させた平版印刷版材料が提案されている(特許文献2及び3参照。)。しかし、上記置換基導入で感度や現像ラチテュードは多少改善するものの不十分であり、また上記大版での高速露光機での耐傷性として不十分であった。

【 0 0 0 7 】

さらに水素結合を有する非共有電子対結合部位を形成しうる置換基を有するノボラック樹脂が提案されている(例えば、特許文献4参照。)。当該水素結合は同じ置換基同士が1対をなして2箇所以上の水素結合の相互作用の形成により、現像ラチテュード、耐薬品性等を向上させている。しかしながら、pH13.0以下の現像液や疲労させた状態の現像液では不十分であり、また上記大版での高速露光機での耐傷性として不十分であった。

20

【 0 0 0 8 】

また、樹脂に導入された置換基の水酸基、アルコキシ基による水素結合の相互作用形成に関する記載はされていない。

【特許文献1】国際公開97/39894号パンフレット

【特許文献2】特開2000-75485号公報

【特許文献3】特開平11-288089号公報

【特許文献4】特表2004-526986号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、本発明の目的は、大版での高生産性に対応した耐傷性を有し、pHが低い又は疲労した活性の低い現像液に対しての感度、現像ラチテュードに優れ、保存安定性に優れた平版印刷版材料とそれに使用する印刷版材料用樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明の上記目的は、下記の構成により達成される。

40

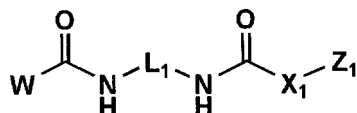
【 0 0 1 1 】

1. 下記一般式1で表される化合物を含有することを特徴とする印刷版材料用樹脂組成物。

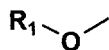
【 0 0 1 2 】

【化 1】

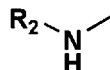
一般式1



一般式1-1



一般式1-2



10

【0013】

[式中、 Z_1 は樹脂残基を表し、 X_1 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ を表し、 L_1 は 2 価の連結基を表し、 W は一般式 1-1 または 1-2 で表される基を表し、 R_1 は「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するアルキル基」、「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するシクロアルキル基」または「糖残基」を表し、 R_2 は「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するアルキル基」または「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するシクロアルキル基」を表す。]

20

2. 前記一般式 1 において R_1 が糖残基であることを特徴とする 1 に記載の印刷版材料用樹脂組成物。

【0014】

3. 前記一般式 1 において R_2 が糖残基を有するアルキル基であることを特徴とする 1 に記載の印刷版材料用樹脂組成物。

【0015】

4. 前記一般式 1 において L_1 中の 2 つの NH 基との連結部位が 1 級炭素原子、2 級炭素原子、3 級炭素原子、または芳香族炭素原子であり、各々が異なる種の炭素原子であることを特徴とする 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の印刷版材料用樹脂組成物。

30

【0016】

5. 前記一般式 1 において Z_1 がフェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、またはそれらの組み合わせからなる樹脂から誘導される樹脂残基であることを特徴とする 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の印刷版材料用樹脂組成物。

【0017】

6. 前記一般式 1 において X_1 が $-\text{O}-$ であり、 Z_1 がフェノール樹脂から誘導される樹脂残基であることを特徴とする 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の印刷版材料用樹脂組成物。

【0018】

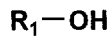
7. 下記一般式 2 で表される化合物または一般式 3 で表される化合物とジイソシアネート誘導体を反応させた反応混合物と、フェノール樹脂を反応させた反応混合物を含有することを特徴とする 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の印刷版材料用樹脂組成物。

40

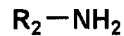
【0019】

【化 2】

一般式2



一般式3



【0020】

[式中、 R_1 は「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するアルキル基」、「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するシクロアルキル基」または「糖残基」を表し、 R_2 は「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するアルキル基」または「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するシクロアルキル基」を表す。]

8. 前記印刷版材料用樹脂組成物がアルカリ可溶性であることを特徴とする 1～7 のいずれか一項に記載の印刷版材料用樹脂組成物。

【0021】

9. 支持体上に感光性層を有する平版印刷版材料であって、該感光性層が 1～8 のいずれか一項に記載の印刷版材料用樹脂組成物を含有することを特徴とする平版印刷版材料。

【0022】

10. 前記感光性層が赤外線吸収化合物を含有し、ポジ型であることを特徴とする 9 に記載の平版印刷版材料。

【0023】

11. 前記感光性層が、支持体側から下層、上層を積層する 2 層を有し、1～8 のいずれか一項に記載の印刷版材料用樹脂組成物を上層に含有することを特徴とする 9 または 10 に記載の平版印刷版材料。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、大版での高生産性に対応した耐傷性を有し、pH が低い又は疲労した活性の低い現像液に対しての感度、現像ラチテュードに優れ、保存安定性に優れた平版印刷版材料とそれに使用する印刷版材料用樹脂組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、本発明を実施するための最良の形態について説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0026】

本発明は、支持体上に感光性層を有する平版印刷版材料であって、該感光性層が本発明の印刷版材料用樹脂組成物を含有し、該印刷版材料用樹脂組成物が本発明に係る一般式 1 で表される化合物を含有することで、大版での高生産性に対応した耐傷性を有し、pH が低い又は疲労した活性の低い現像液に対しての感度、現像ラチテュードに優れ、保存安定性に優れた平版印刷版材料が得られる。

【0027】

以下、本発明を構成に従って説明する。

【0028】

《感光性層》

(印刷版材料用樹脂組成物)

本発明の平版印刷版材料は感光性層に本発明の印刷版材料用樹脂組成物を含有する。

【0029】

本発明の印刷版材料用樹脂組成物は、本発明に係る一般式 1 で表される化合物(以下、本発明に係る樹脂ともいう)を含有することを特徴とする。更に、その他併用することが

10

20

30

40

50

できる樹脂等を含有することができる。

【0030】

(一般式1で表される化合物)

本発明に係る一般式1で表される化合物について説明する。

【0031】

[前記一般式1中、 Z_1 は樹脂残基を表し、 X_1 は-O-、-NH-を表し、 L_1 は2価の連結基を表し、Wは一般式1-1または1-2で表される基を表し、 R_1 は「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するアルキル基」、「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するシクロアルキル基」または「糖残基」を表し、 R_2 は「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するアルキル基」または「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するシクロアルキル基」を表す。]

10

前記一般式1において、 Z_1 で表される樹脂残基の樹脂としては、フェノール樹脂、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アミド樹脂またはこれらを組み合わせたもの等が挙げられる。この中で好ましくは、印刷版として実績のあり、アルカリ可溶性樹脂であるフェノール樹脂、ビニル樹脂である。特に好ましくは、フェノール樹脂の中でもノボラック樹脂、ビニル樹脂の中でもアクリル樹脂、アセタール樹脂である。

【0032】

本発明において、アルカリ水可溶性樹脂とは、25において、pH13を有する水酸化カリウム水溶液に0.1g/l以上溶解するアルカリ水可溶性樹脂である。

【0033】

20

R_1 、 R_2 で表される基に含有されるアルキル基としては、メチル、エチル、i-プロピル、ヒドロキシエチル、ステアシル、ドデシル、エイコシル、ドコシル、オレイル等が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロプロピル等が挙げられる。好ましくは炭素数4以下のアルキル基である。

【0034】

R_1 、 R_2 で表される「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するアルキル基」、「アルコキシ基、アルキルアミノ基もしくは糖残基を有するシクロアルキル基」としては、エトキシプロピル、プロポキシプロピル、3-(3-(3-プロポキシプロポキシ)プロポキシ)プロピル、2-ジメチルアミノエチルプロピル、(3-(2-(ジエチルアミノ)エトキシ)プロポキシ)プロピル、下記に示した構造(*はOまたはNHとの結合炭素を表す。)等が挙げられる。

30

【0035】

[illegible]

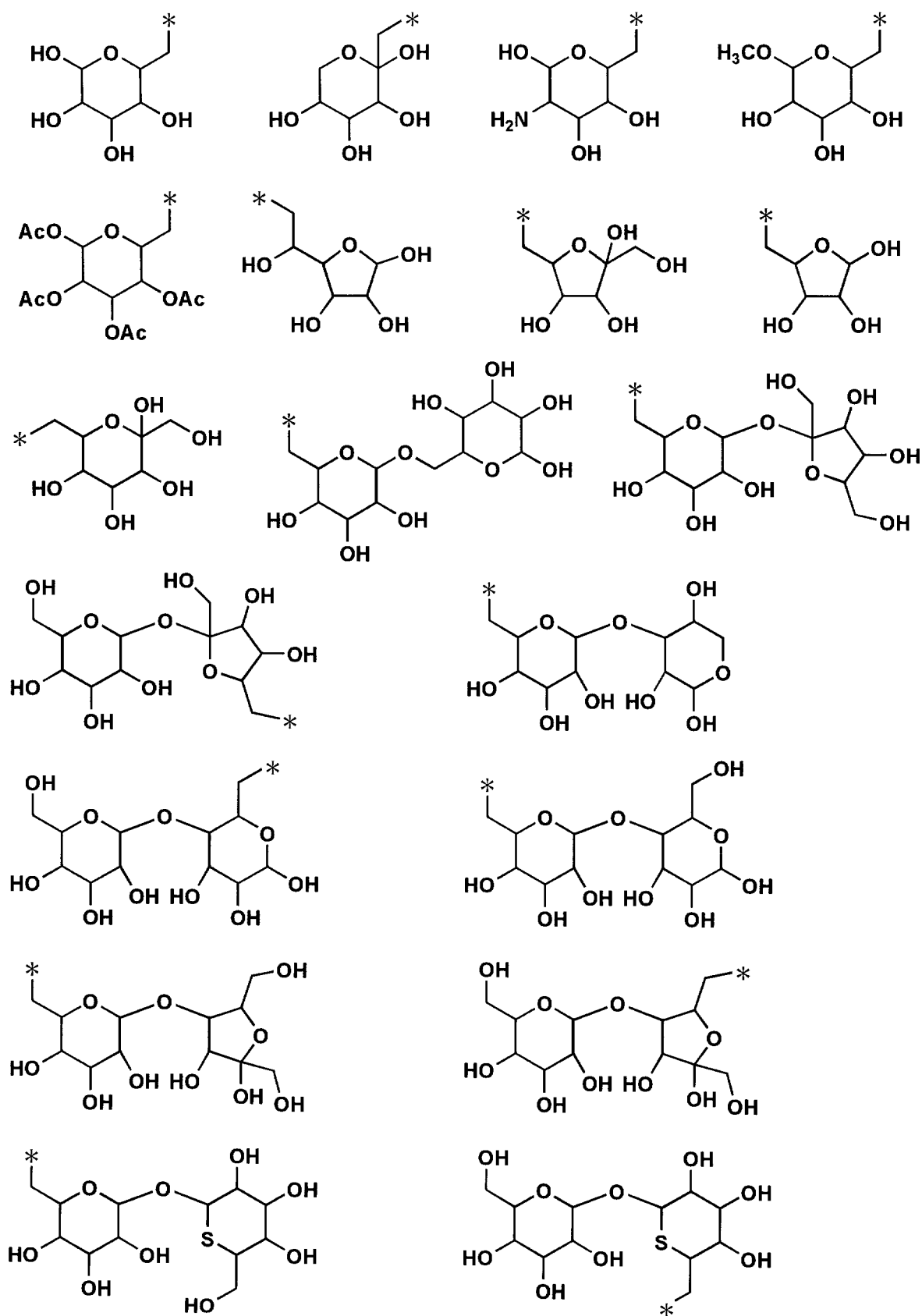
30

40

R₁、R₂で表される基としては、さらに下記に示した糖残基（*はOまたはNHとの結合炭素を表すが、R₁隣接のOは糖構造の水酸基とイソシアネートが反応した糖残基であり、糖構造のいずれの水酸基にもイソシアネートとの反応性があり、記載以外の箇所でも反応する可能性もあるため、これに限定されない。）等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

【化 4】



【 0 0 3 8 】

さらに、上記糖残基またはアルキルアミノ基（エチルアミノ、ジメチルアミノ、ヒドロ

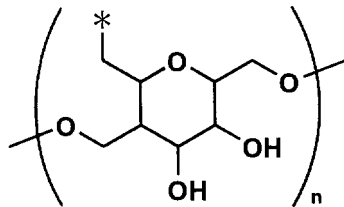
キシアミノ等)を有するアルキル基(メチル、エチル、i-プロピル、ヒドロキシエチル、ステアリル、ドデシル、エイコシル、ドコシル、オレイル等)、シクロアルキル基(シクロプロピル、シクロヘキシル等)等が挙げられる。

【0039】

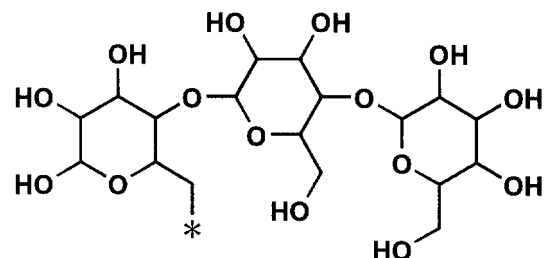
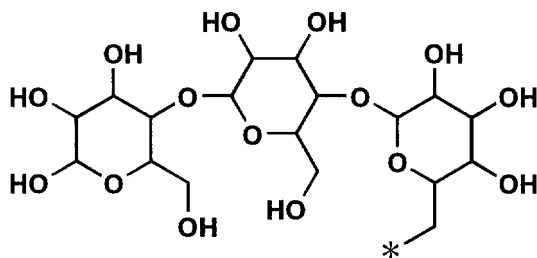
好ましくは、下記に示した構造である。

【0040】

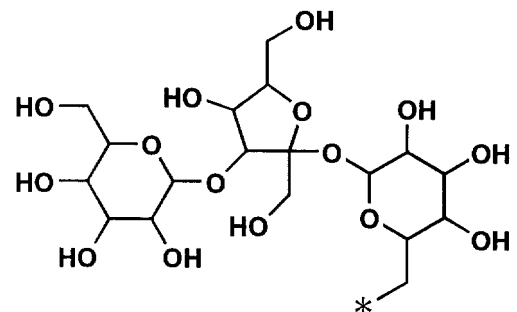
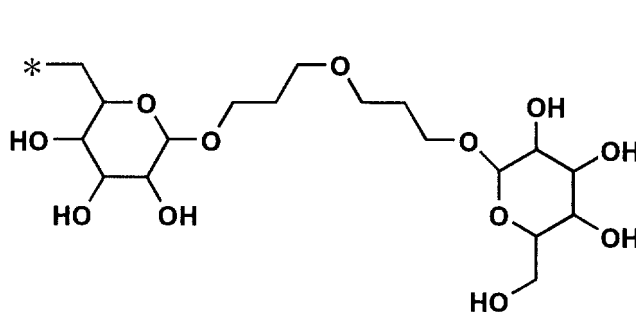
【化5】



10



20



30

【0041】

一般式1-1、1-2で表される基は置換基を有してもよく、置換基としては、特に限定はなく、例えば、アルキル基(メチル、エチル、i-プロピル、ヒドロキシエチル、ステアリル、ドデシル、エイコシル、ドコシル、オレイル等)、シクロアルキル基(シクロプロピル、シクロヘキシル等)、アリール基(フェニル、p-テトラデカニルオキシフェニル、o-オクタデカニルアミノフェニル、ナフチル、ヒドロキシフェニル等)、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、アミド基(アセトアミド、ベンズアミド等)、カルバモイル基(メチルカルバモイル、ブチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等)、エステル基(エチルオキシカルボニル、i-プロピルオキシカルボニル、フェニルオキシカルボニル等)、カルボニルオキシ基(メチルカルボニルオキシ、プロピルカルボニルオキシ、フェニルカルボニルオキシ等)、シアノ基、ハロゲン原子(塩素、臭素、沃素、フッ素)、アルコキシ基(メトキシ、エトキシ、ブトキシ等)、アリーロキシ基(フェノキシ、ナフチロキシ等)、スルホニル基(メタンスルホニル、p-トルエンスルホニル等)、アルキルチオ基(メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ等)、アリールチオ(フェニルチオ等)、スルホンアミド基(メタンスルホンアミド、ドデシルスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド等)、スルファモイル基(メチルスル

40

50

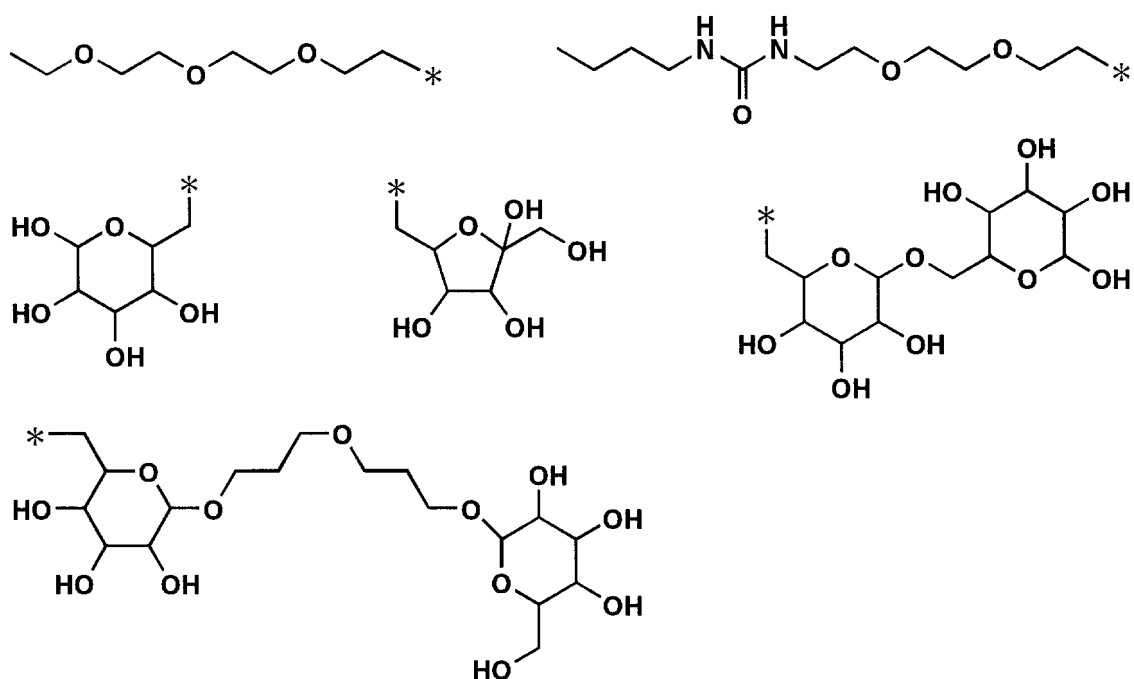
ファモイル、フェニルスルファモイル等)、アミノ基、アルキルアミノ基(エチルアミノ、ジメチルアミノ、ヒドロキシアミノ等)、アリアルアミノ基(フェニルアミノ、ナフチルアミノ等)が挙げられる。

【0042】

L₁で表される2価の連結基としては、下記に示した構造(*はNHと結合する炭素原子を表す。)等が挙げられる。

【0043】

【化6】



10

20

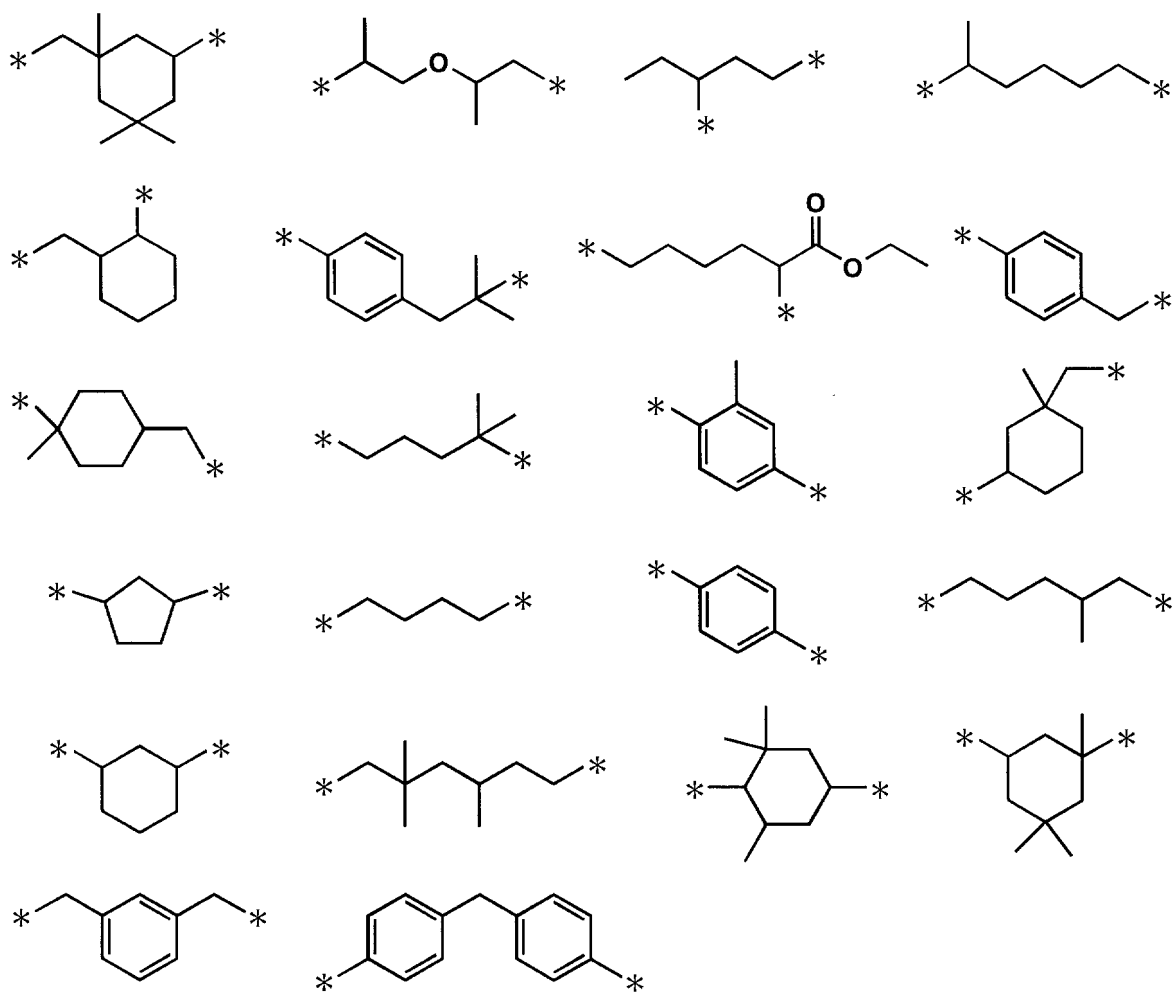
【0044】

好ましくは、下記に示した構造である。

【0045】

30

【化 7】



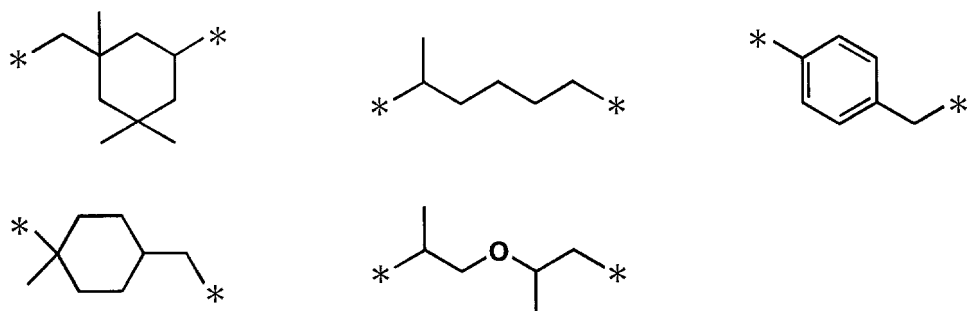
30

【 0 0 4 6 】

以下に、本発明に係る一般式 1 で表される化合物の例示構造を示す。

【 0 0 4 7 】

【化 8】

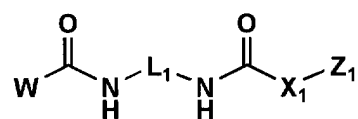


40

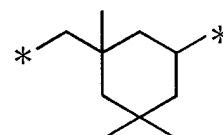
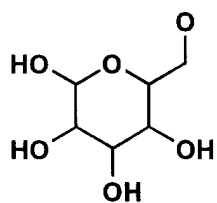
【 0 0 4 8 】

【化 9】

一般式1

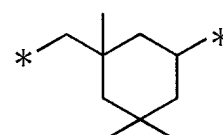
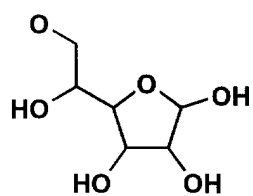
 R_1-O L_1

1



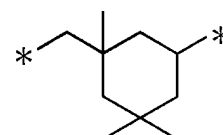
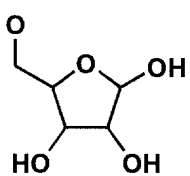
10

2

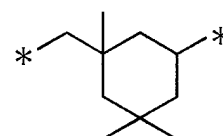
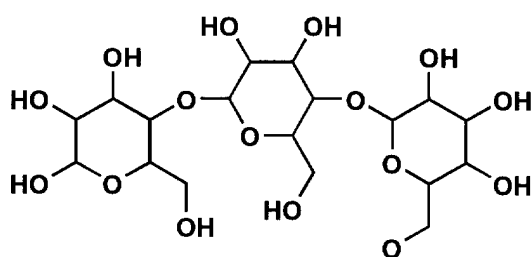


20

3

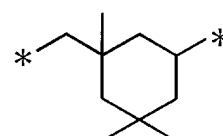
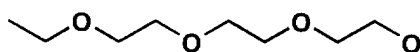


4

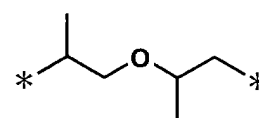
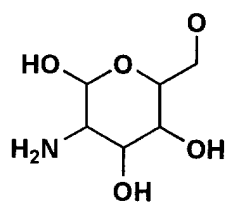


30

5

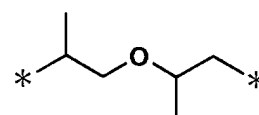
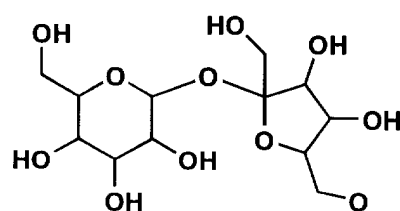


6



40

7



【 0 0 4 9 】

50

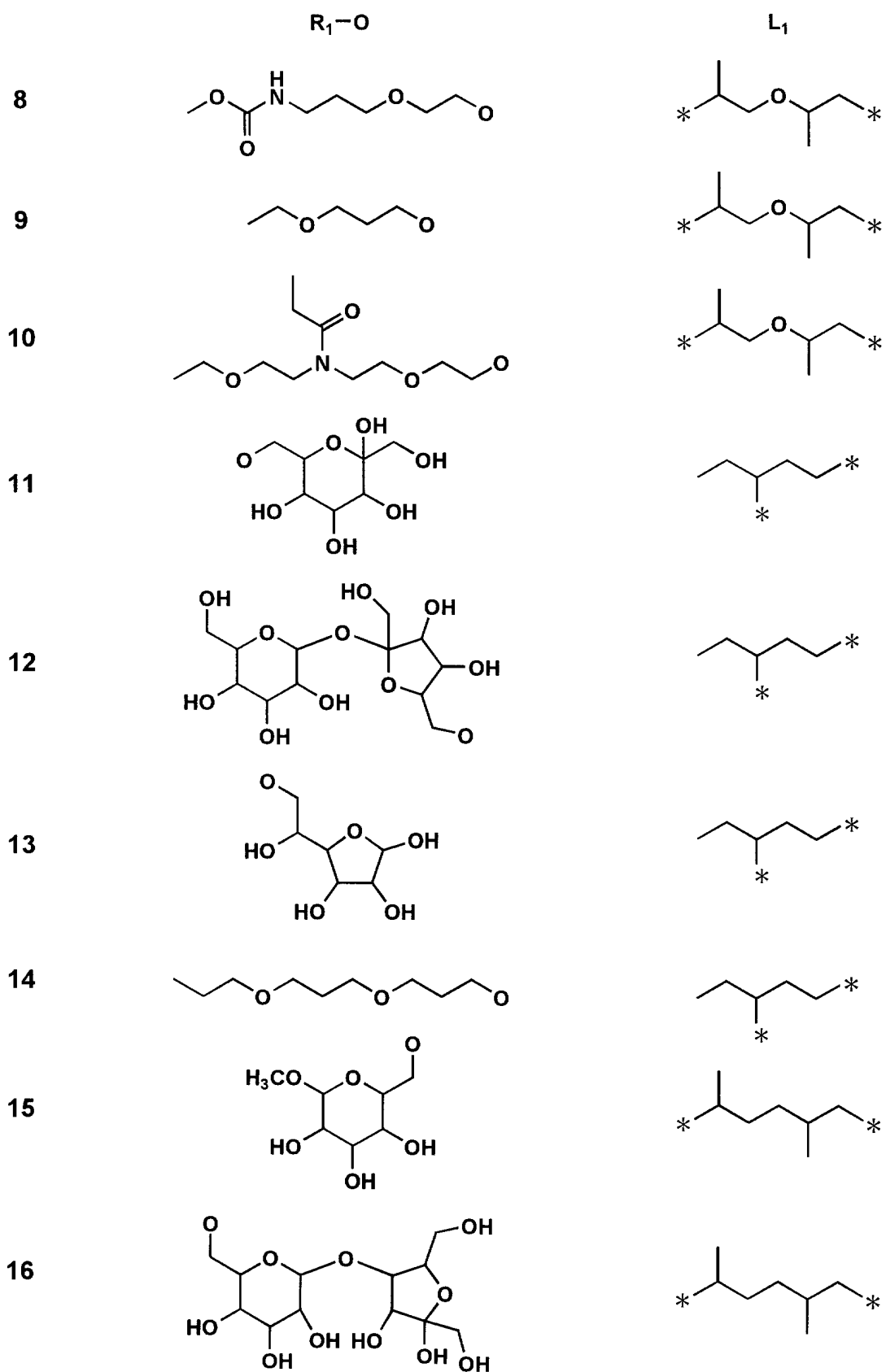
10

20

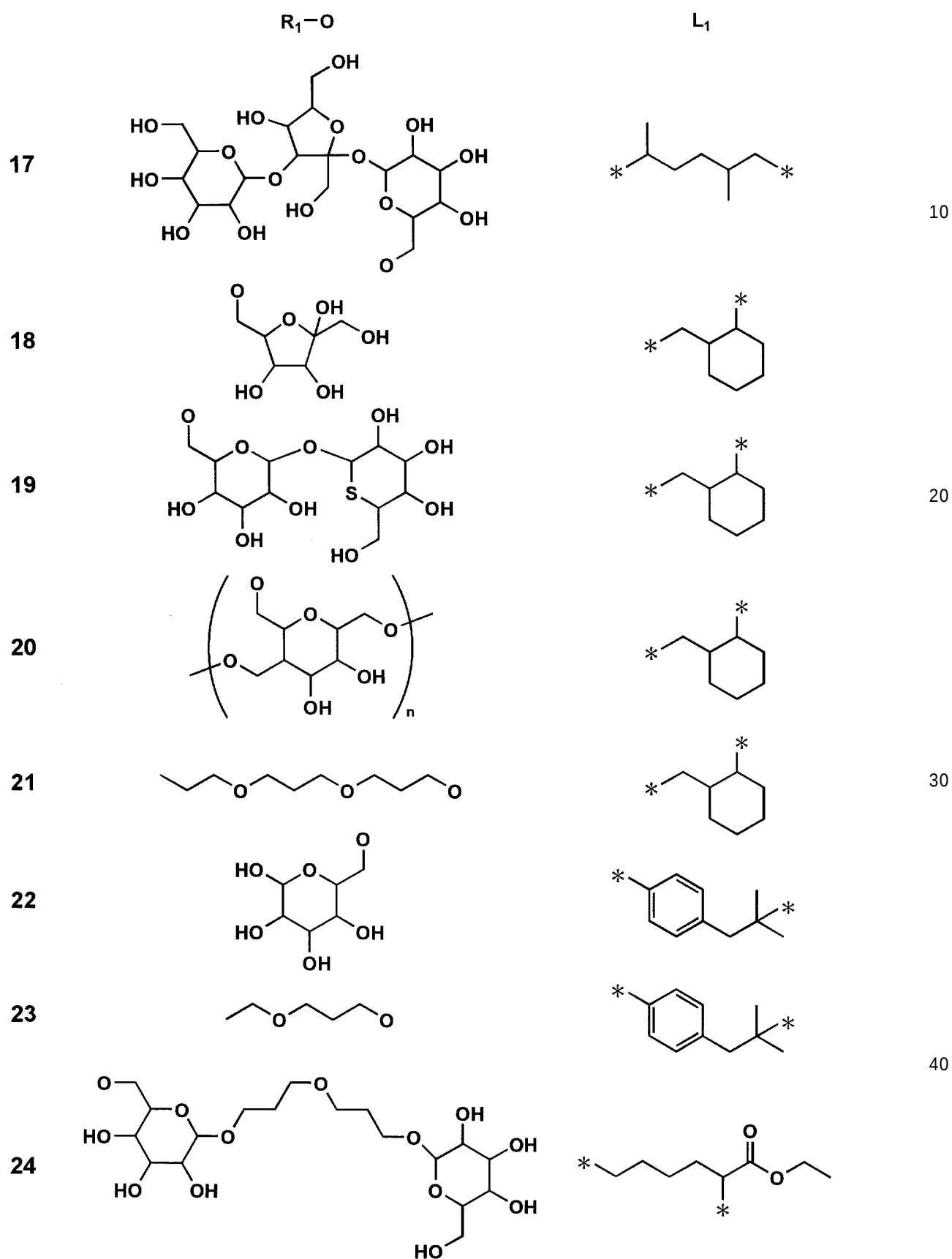
30

40

50



【化 1 1】



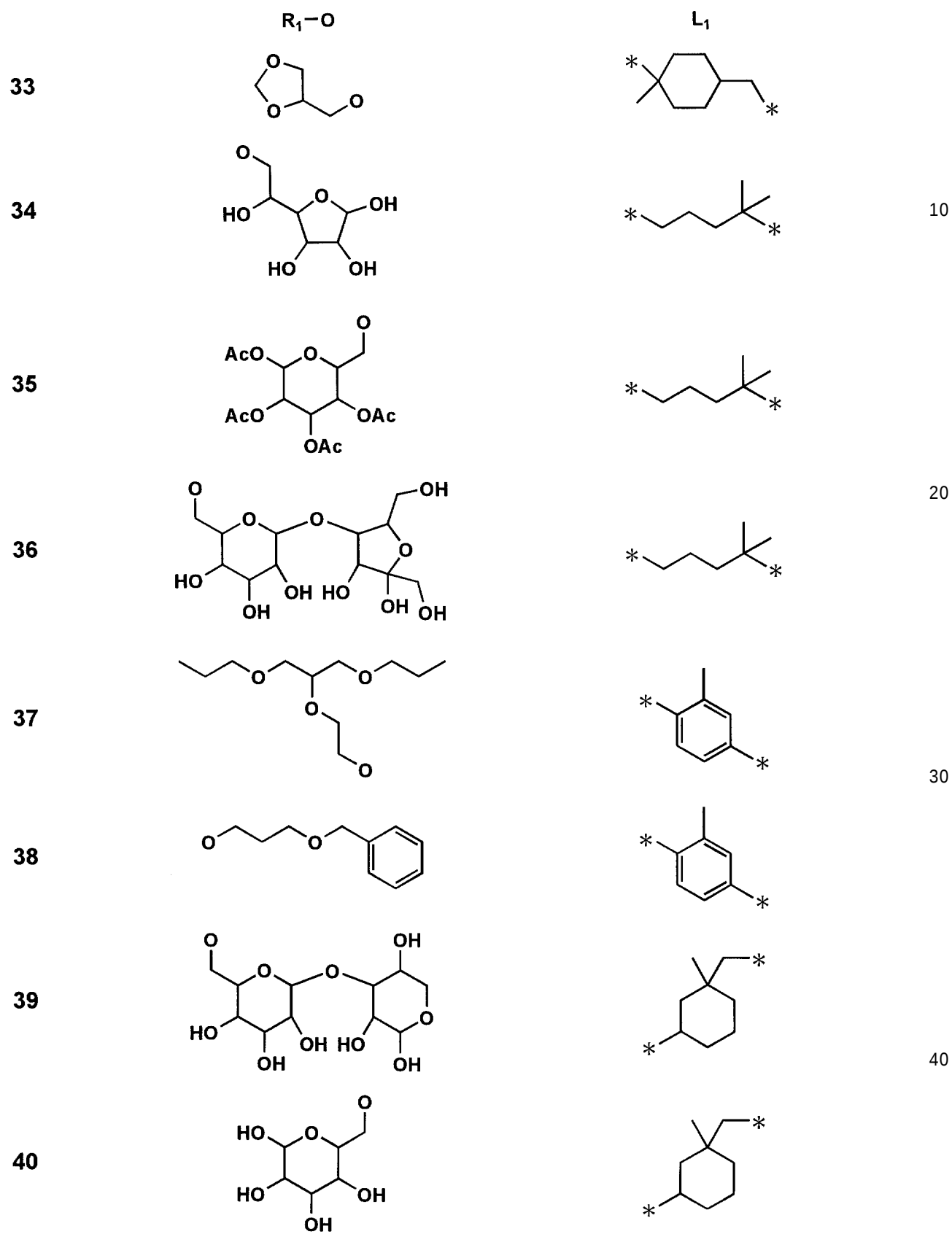
【 0 0 5 1】

【化 1 2】

	R_1-O	L_1	
25			
26			10
27			20
28			
29			
30			30
31			
32			40

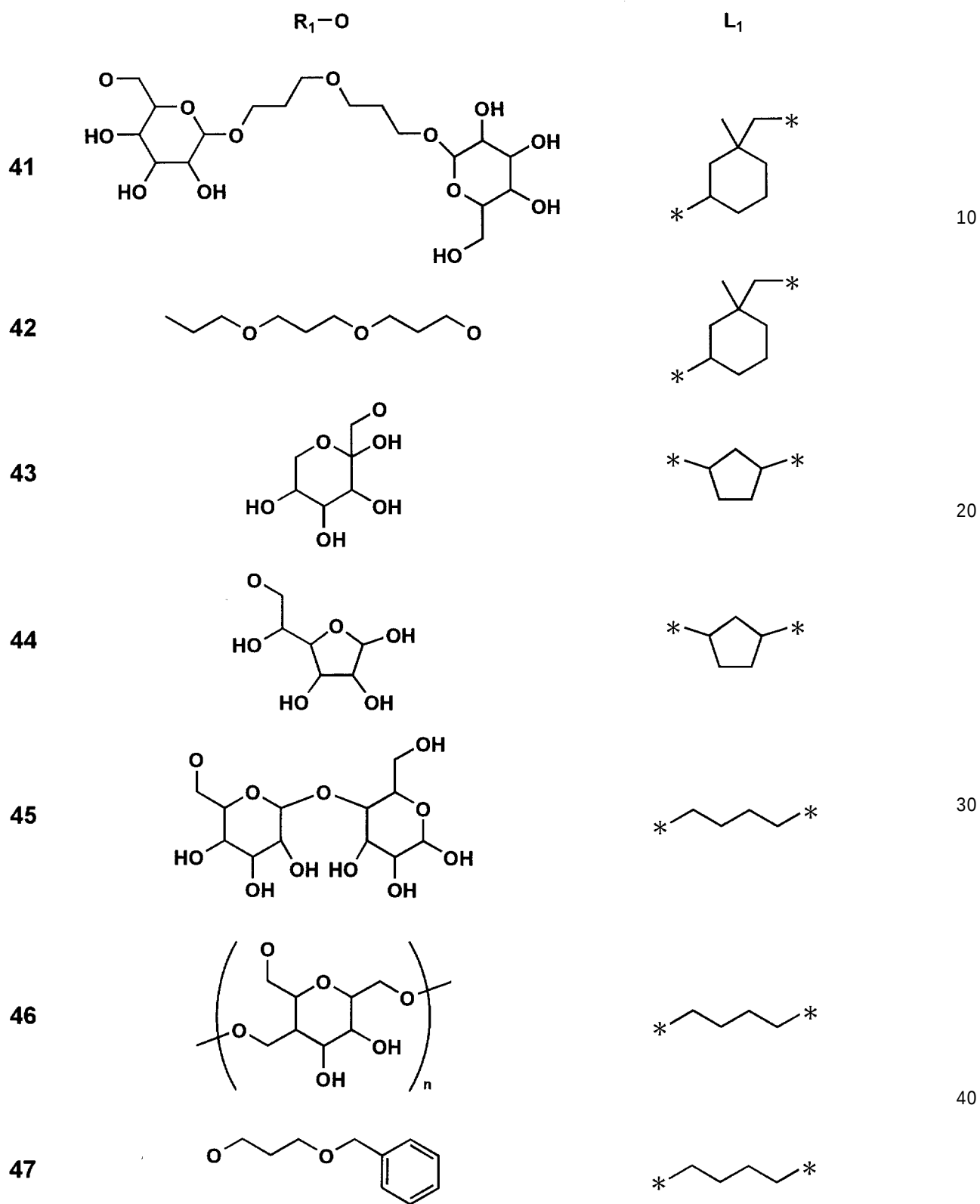
【 0 0 5 2】

【化 1 3】



【 0 0 5 3 】

【化 1 4】



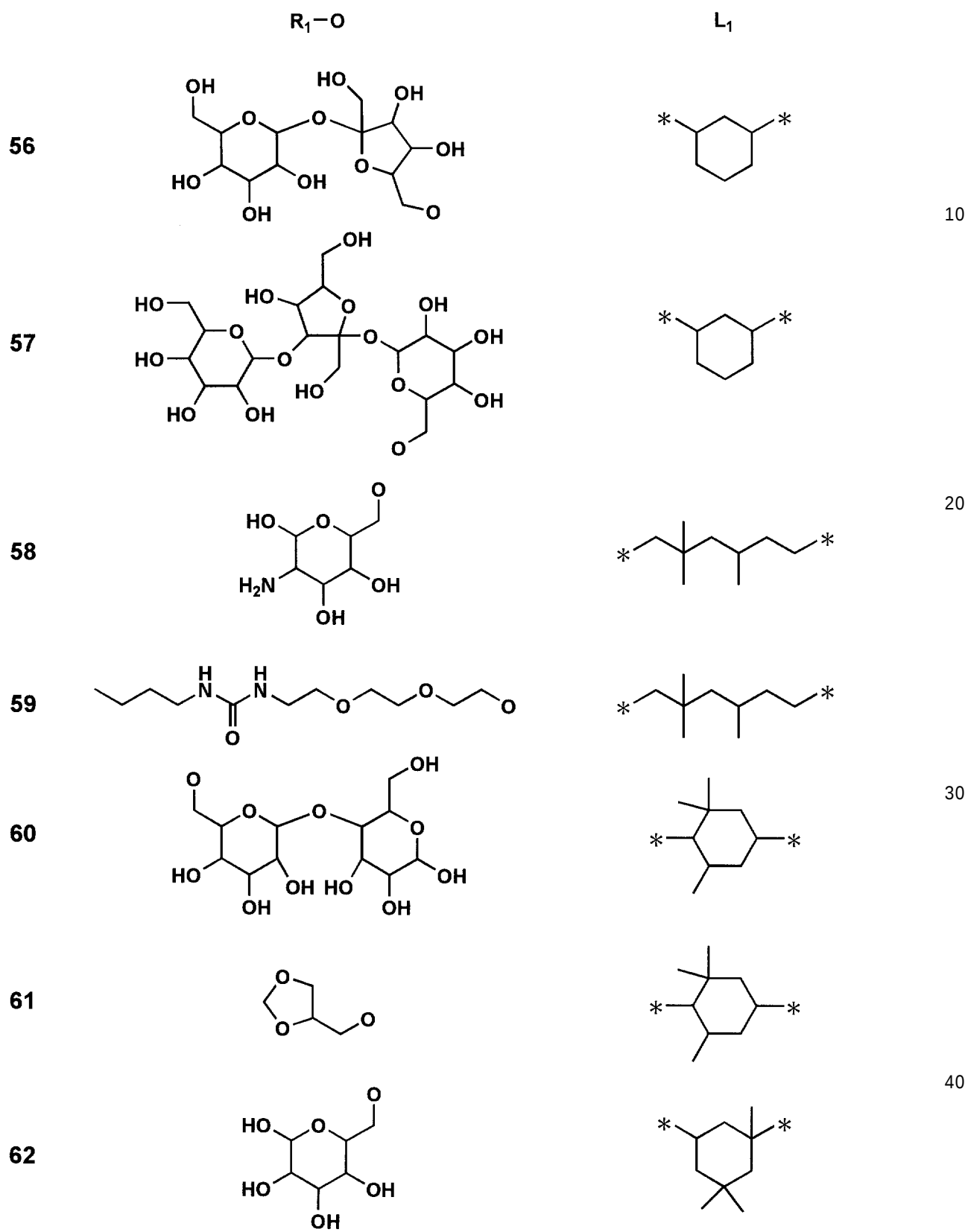
【 0 0 5 4】

【化 1 5】

	R_1-O	L_1	
48			
49			10
50			
51			20
52			
53			30
54			40
55			

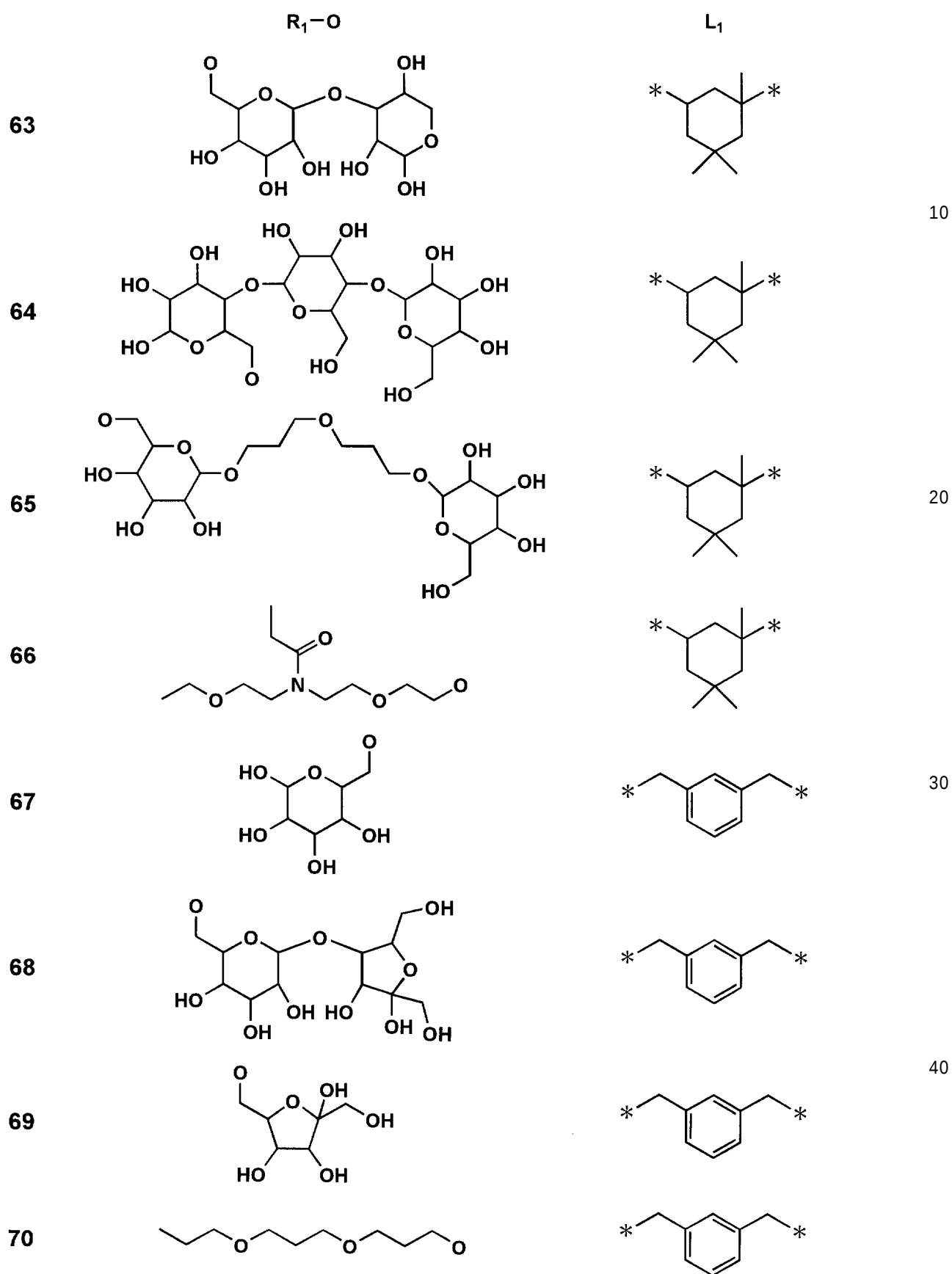
【 0 0 5 5 】

【化 1 6】



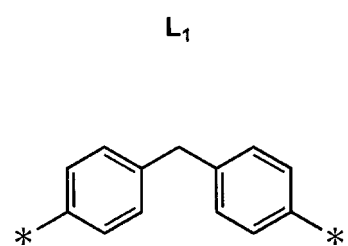
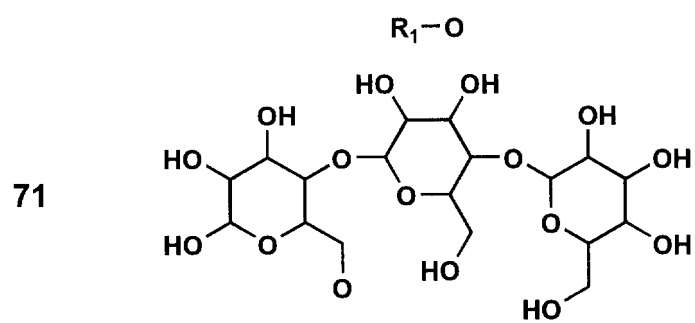
【 0 0 5 6】

【化 1 7】

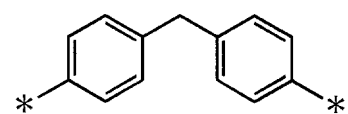
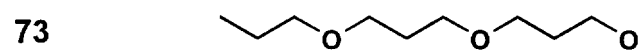
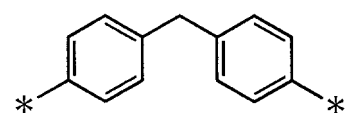
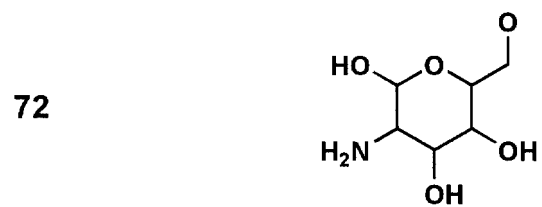


【 0 0 5 7 】

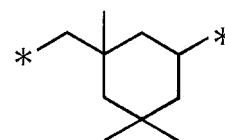
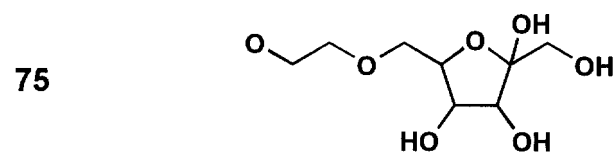
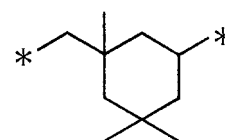
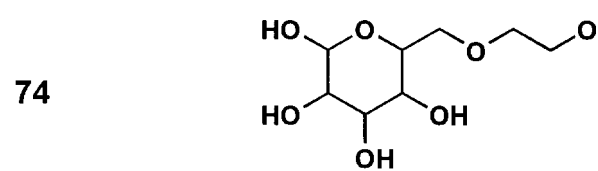
【化 1 8】



10



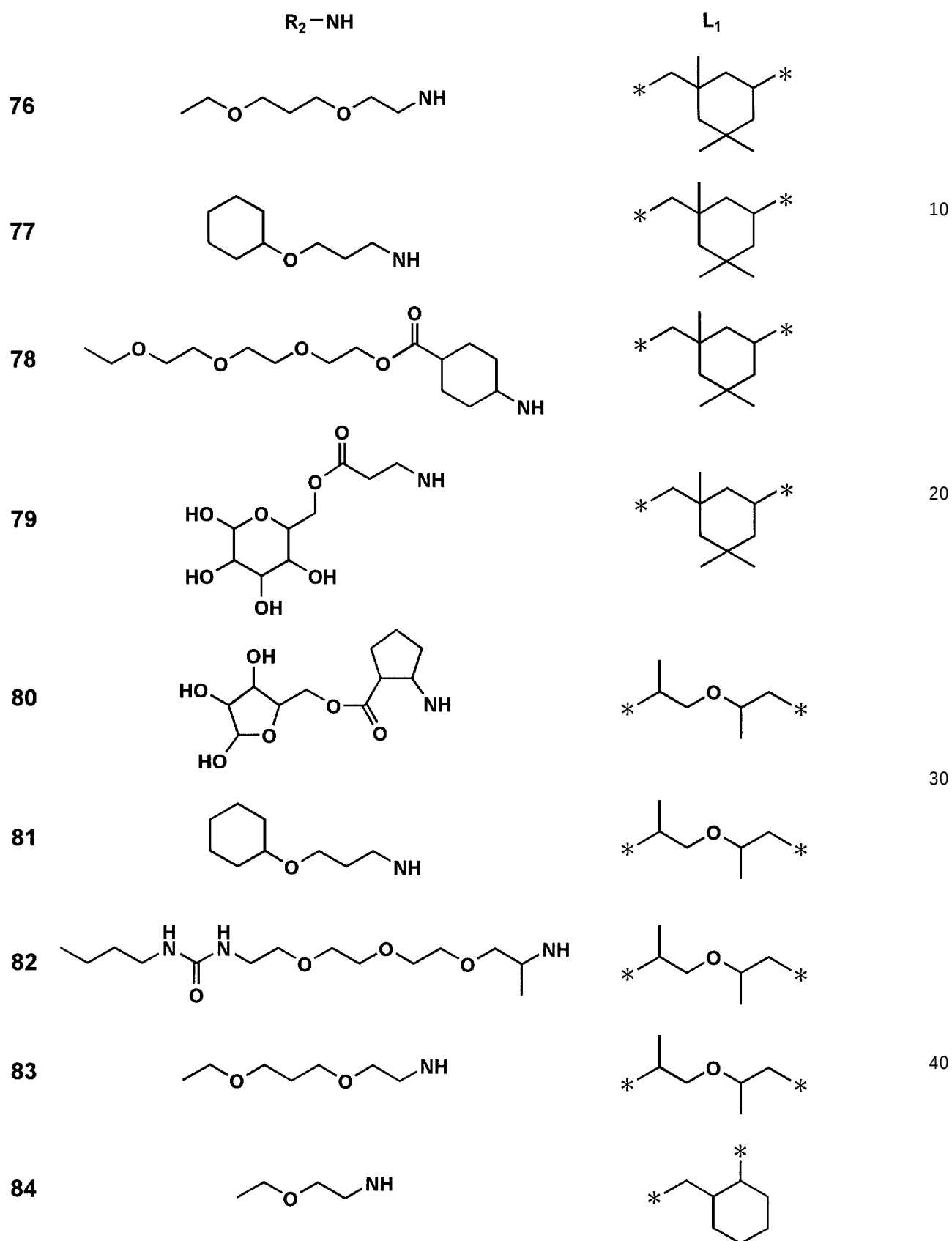
20



30

【 0 0 5 8】

【化 1 9】



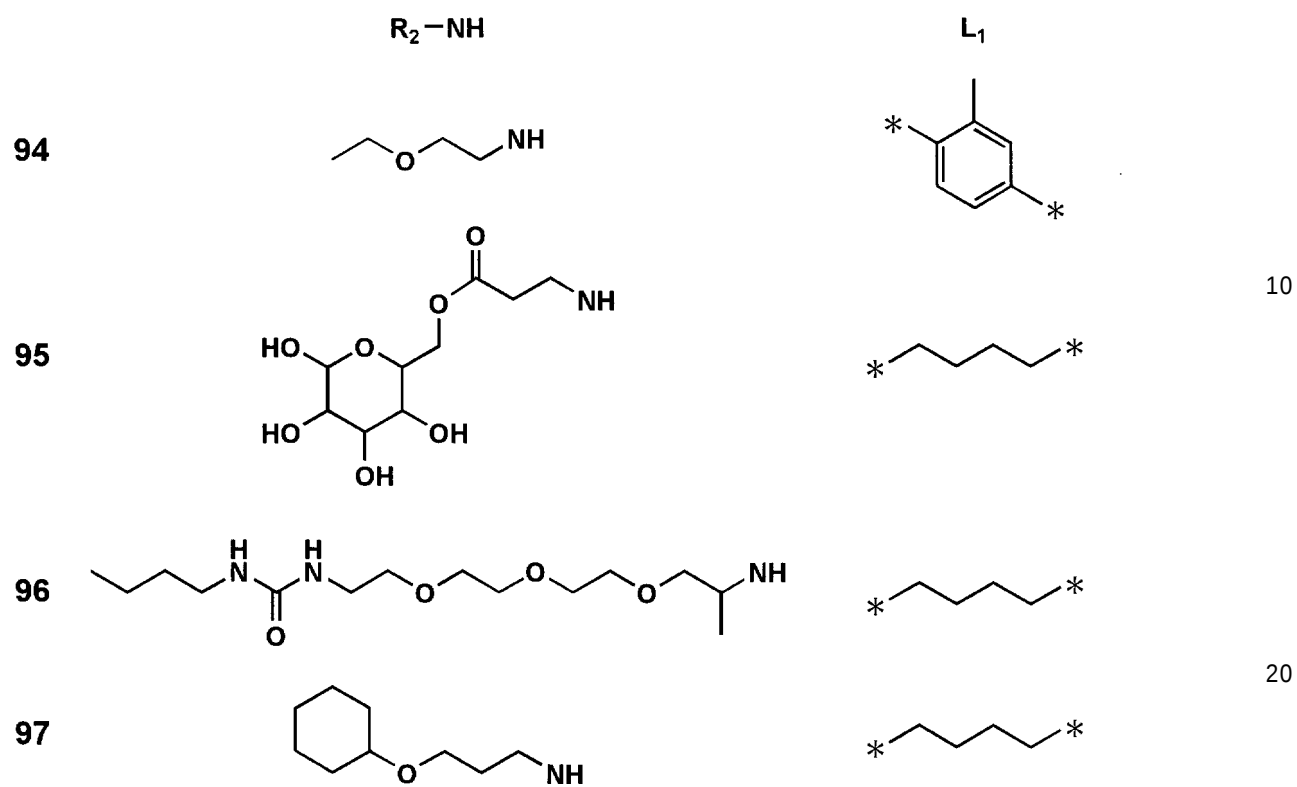
【 0 0 5 9 】

【化 20】

	R_2-NH	L_1	
85			
86			10
87			
88			20
89			
90			30
91			
92			40
93			

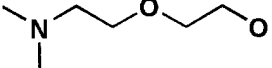
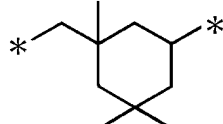
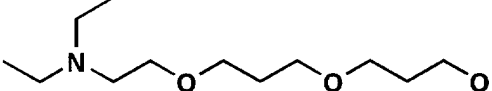
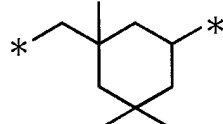
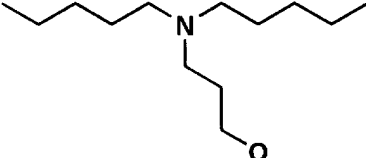
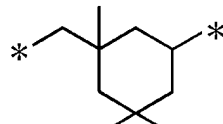
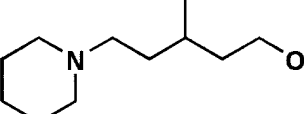
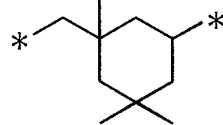
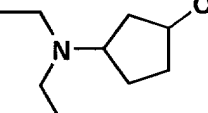
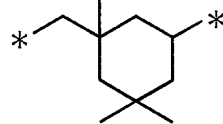
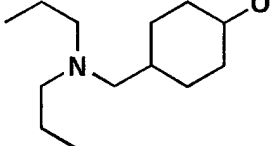
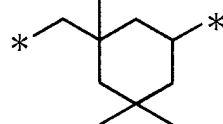
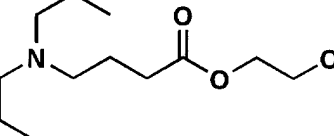
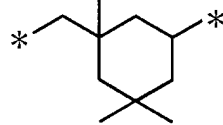
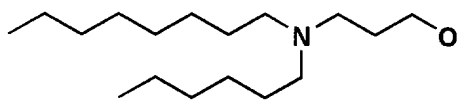
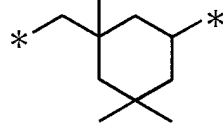
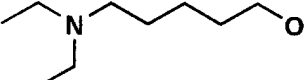
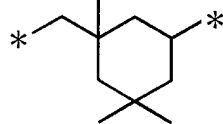
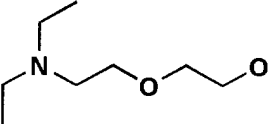
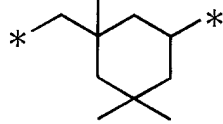
【0060】

【化 2 1】



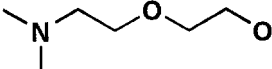
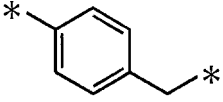
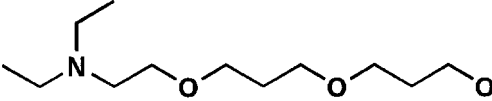
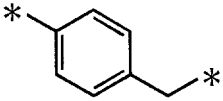
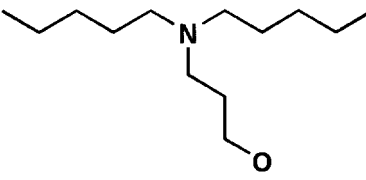
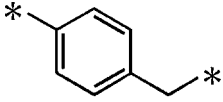
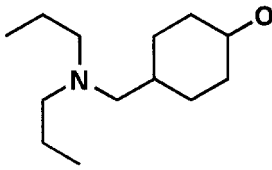
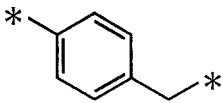
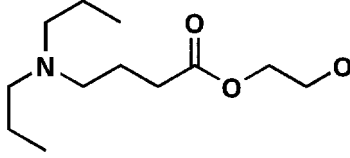
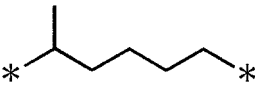
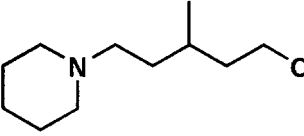
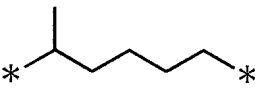
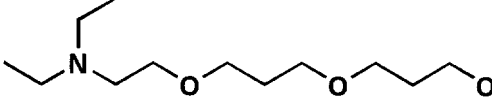
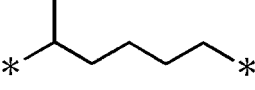
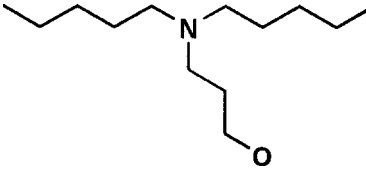
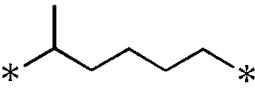
【 0 0 6 1】

【化 2 2】

	R_1-O	L_1	
98			
99			10
100			
101			20
102			
103			
104			30
105			
106			40
107			

【 0 0 6 2】

【化 2 3】

	R_1-O	L_1	
108			
109			10
110			
111			20
112			
113			30
114			
115			40

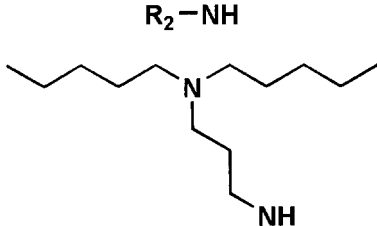
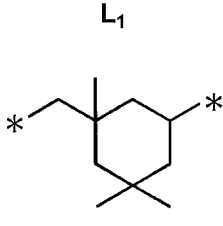
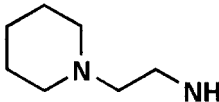
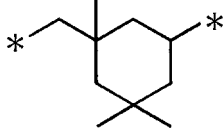
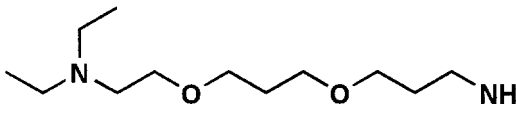
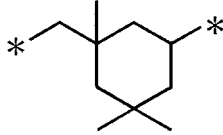
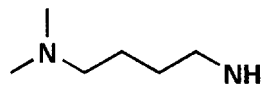
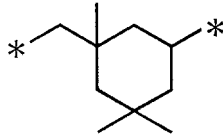
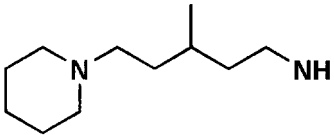
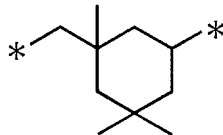
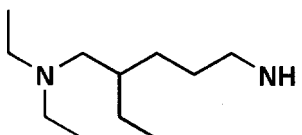
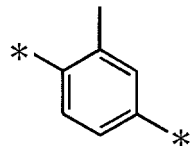
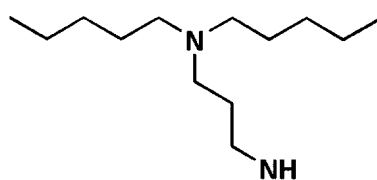
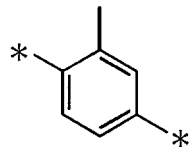
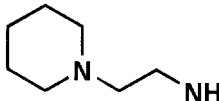
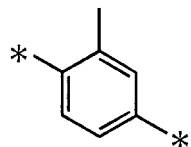
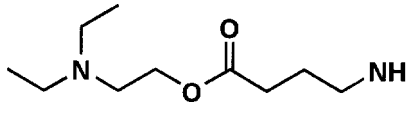
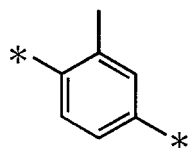
【 0 0 6 3 】

【化 2 4】

	R_2-NH	L_1	
116			
117			10
118			
119			20
120			
121			
122			30
123			
124			40
125			

【 0 0 6 4】

【化 2 5】

126			
127			10
128			
129			20
130			
131			30
132			
133			40
134			

【 0 0 6 5】

本発明で樹脂残基用使用する樹脂としては、フェノール樹脂、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アミド樹脂等が挙げられる。この中で好ましくは、印刷版

として実績のあり、アルカリ可溶性樹脂であるフェノール樹脂、ビニル樹脂である。特に好ましくは、フェノール樹脂の中でもノボラック樹脂、ビニル樹脂の中でもアクリル樹脂、アセタール樹脂である。最も好ましくはノボラック樹脂である。

【0066】

また、本発明に係る一般式1で表される化合物として使用する本発明に係る樹脂としては、フェノール樹脂、ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アミド樹脂等が挙げられる。この中で好ましくは、印刷版として実績のあり、アルカリ可溶性樹脂であるフェノール樹脂、ビニル樹脂である。特に好ましくは、フェノール樹脂の中でもノボラック樹脂、ビニル樹脂の中でもアクリル樹脂、アセタール樹脂である。最も好ましくはノボラック樹脂である。

10

【0067】

本発明で使用する本発明に係る樹脂において、樹脂中の連結可能な反応点全てが一般式1で表されるZ₁を除いた部位(以下、A1ともいう。)で置換されていなくてもよく、樹脂100gに対して、A1が1~200mmolを置換した化合物が好ましく、より好ましくは5~100mmol置換された化合物であり、最も好ましくは20~50mmol置換された化合物である。

【0068】

本発明に係る樹脂のこれらの化合物は公知の手法により合成することができる。以下に合成例を示すがこれに限定されることはない。

【0069】

20

《樹脂Aの合成：合成条件-1》

(例示構造5と樹脂とからなる樹脂Aの合成：合成条件-1)

2-(2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ)エタノール7.1gとイソホロンジイソシアネート8gを酢酸エチル72mlに溶解し、80℃で6時間反応させた。その後、ノボラック樹脂Nov-1(メタ：パラ=40：60、Mw=約4000)100gを酢酸エチル200mlに溶解し、攪拌している液の中へ、上記2-(2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ)エタノールとイソホロンジイソシアネートを反応させた溶液を添加して、80℃で7時間反応させた。赤外分光法によりイソシアネート官能基がほぼ検出されないところを反応終点と見なした。

【0070】

30

上記反応液中の酢酸エチルを残量約100mlまで減圧除去し、トルエン200mlを加えた。ヘプタン1000mlを激しく攪拌している中へ、前記トルエン混合溶液をゆっくり注入して結晶化させ、さらさらになるまで攪拌し続けた。均等に分散されたところで、ろ過し、乾燥して樹脂A：116gを得た。

【0071】

《樹脂Bの合成：合成条件-2》

(例示構造26と樹脂とからなる樹脂Bの合成：合成条件-2)

グルコース14.3gと1-イソシアネート-4-(イソシアネートメチル)ベンゼン12.5gをDMAc(ジメチルアセトアミド)：72mlに溶解し、80℃で6時間反応させた。その後、ノボラック樹脂Nov-2(メタ：パラ=50：50、Mw=約6000)100gをDMAc：150mlに溶解し、攪拌している液の中へ、上記グルコースと1-イソシアネート-4-(イソシアネートメチル)ベンゼンを反応させた溶液を添加して、80℃で7時間反応させた。赤外分光法によりイソシアネート官能基がほぼ検出されないところを反応終点と見なした。

40

【0072】

上記反応終了液を、水1500mlを激しく攪拌している中へ、前記反応溶液をゆっくり注入して結晶化させ、さらさらになるまで攪拌し続けた。均等に分散されたところで、ろ過し、乾燥して樹脂B：127gを得た。

【0073】

《樹脂Bの合成：合成条件-3》

50

(例示構造 79 と樹脂とからなる樹脂 C の合成：合成条件 - 3)

(3, 4, 5, 6 - テトラヒドロキシテトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - イル) メチル 3 - アミノプロピアネート 13 . 2 g とイソホロンジイソシアネート 10 . 7 g を酢酸エチル 72 ml に溶解し、80 で 6 時間反応させた。その後、ノボラック樹脂 Nov - 3 (メタ：パラ = 60：40、Mw = 約 8000) 100 g を酢酸エチル 200 ml に溶解し、攪拌している液の中へ、上記 (3, 4, 5, 6 - テトラヒドロキシテトラヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - イル) メチル 3 - アミノプロピアネートとイソホロンジイソシアネートを反応させた溶液を添加して、80 で 7 時間反応させた。赤外分光法によりイソシアネート官能基がほぼ検出されないところを反応終点と見なした。

【0074】

10

上記反応液中の酢酸エチルを残量約 100 ml まで減圧除去し、トルエン 200 ml を加えた。ヘプタン 1000 ml を激しく攪拌している中へ、前記トルエン混合溶液をゆっくり注入して結晶化させ、さらさらになるまで攪拌し続けた。均等に分散されたところで、ろ過し、乾燥して樹脂 C：115 g を得た。

【0075】

本発明においては、本発明に係る樹脂が、アルカリ可溶性樹脂であることが好ましい態様である。

【0076】

(アルカリ可溶性樹脂)

アルカリ可溶性樹脂とは、25 において、pH 13 を有する水酸化カリウム水溶液に 0 . 1 g / l 以上溶解するアルカリ可溶性樹脂である。また、アルカリ可溶性とは、アルカリ可溶性樹脂が 25 において、pH 13 を有する水酸化カリウム水溶液に 0 . 1 g / l 以上溶解することを意味する。

20

【0077】

アルカリ可溶性樹脂としては、インク着肉性、アルカリ溶解性等の点から、フェノール性水酸基を有する性樹脂、アクリル樹脂、アセタール樹脂が好ましく用いられる。

【0078】

アルカリ可溶性樹脂は、単一構成でもよいが、2 種類以上組み合わせても良い。

【0079】

本発明においては、支持体上に、感光性層下層を有し、該感光性層下層上に感光性層上層を有し、該感光性層下層または該感光性層上層が前記アルカリ可溶性樹脂を含有することが好ましい態様である。

30

【0080】

感光性層下層に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、アルカリ可溶性等の点でアクリル樹脂又はアセタール樹脂が主であることが好ましく、感光性層上層に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、インク着肉性等の点から、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂、特にノボラック樹脂が好ましい。

【0081】

本発明に係るアルカリ可溶性樹脂は、単独で用いてもあるいは 2 種類以上を混合して用いてもよい。また、本発明以外のアルカリ可溶性樹脂として前記「本発明で樹脂残基用使用する樹脂」のようなアルカリ可溶性樹脂を併用することができる。

40

【0082】

(赤外線吸収化合物)

感光性層には赤外線吸収化合物を含有することが好ましい。

【0083】

本発明に用いることができる赤外線吸収化合物は、700 nm 以上、好ましくは 750 ~ 1200 nm の赤外域に光吸収域があり、この波長の範囲の光において、光 / 熱変換能を発現するものを指し、具体的には、この波長域の光を吸収し熱を発生する種々の顔料もしくは染料を用いる事ができる。

【0084】

50

赤外線吸収化合物は、２種以上併用しても良いし、感光性層が２層構成の場合には、感光性層下層と感光性層上層の片方／又は両方に使用することができる。特に感度・現像ラチテュードの点で感光性層上下層の両方に使用することが好ましい。

【００８５】

（顔料）

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

【００８６】

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

【００８７】

顔料の粒径は０．０１μｍ～１０μｍの範囲にあることが好ましく、０．０５μｍ～１μｍの範囲にあることがさらに好ましく、特に０．１μｍ～１μｍの範囲にあることが好ましい。

【００８８】

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

【００８９】

顔料は、感度、感光性層の均一性及び耐久性の観点から、感光性層を構成する全固形分に対し０．０１～１０質量％、好ましくは０．１～５質量％の割合で添加することができる。

【００９０】

（染料）

染料としては、市販の染料および文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和４５年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。本発明において、これらの顔料、もしくは染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するのが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【００９１】

そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては例えば特開昭５８－１２５２４６号、特開昭５９－８４３５６号、特開昭５９－２０２８２９号、特開昭６０－７８７８７号等に記載されているシアニン染料、特開昭５８－１７３６９６号、特開昭５８－１８１６９０号、特開昭５８－１９４５９５号等に記載されているメチン染料、特開昭５８－１１２７９３号、特開昭５８－２２４７９３号、特開昭５９－４８１８７号、特開昭５９－７３９９６号、特開昭６０－５２９４０号、特開昭６０－６３７４４号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭５８－１１２７９２号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許４３４，８７５号記載のシアニン染料等を挙げることができる。また、染料として米国特許第５，１５６，９３８号記載の近赤外線吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第３，８８１，９２４号記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）

10

20

30

40

50

ピリリウム塩、特開昭 57 - 142645 号（米国特許第 4,327,169 号）記載の
 トリメチンチアピリリウム塩、特開昭 58 - 181051 号、同 58 - 220143 号、
 同 59 - 41363 号、同 59 - 84248 号、同 59 - 84249 号、同 59 - 146
 063 号、同 59 - 146061 号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭 59 -
 216146 号記載のシアニン色素、米国特許第 4,283,475 号に記載のペンタメ
 チンチオピリリウム塩等や特公平 5 - 13514 号、同 5 - 19702 号公報に開示され
 ているピリリウム化合物、E p o l i g h t III - 178、E p o l i g h t III - 1
 30、E p o l i g h t III - 125 等は特に好ましく用いられる。

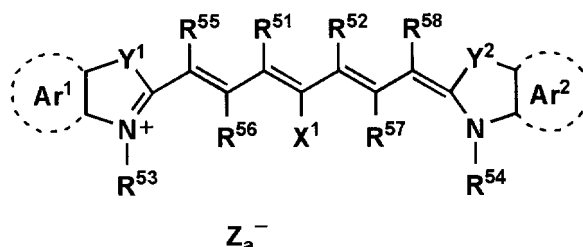
【0092】

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、フタロシアニン染料、
 オキソノール染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、チオピリリウム染料、ニッケル
 チオレート錯体が挙げられる。さらに、下記一般式（CD）で示されるシアニン色素は、
 本発明に係る感光性層で使用した場合に、アルカリ水溶液可溶性アルカリ可溶性樹脂との
 高い相互作用を与え、且つ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

【0093】

【化 26】

一般式(CD)

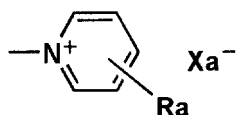


【0094】

一般式（CD）中、X¹ は、水素原子、ハロゲン原子、- N P h₂、- X² - L¹ 又は
 以下に示す基を表す。

【0095】

【化 27】



【0096】

前記式中、X a⁻ は、後述する Z a⁻ と同様に定義され、R a は、水素原子、アルキル
 基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す
 。

【0097】

ここで、X² は酸素原子又は、硫黄原子を示し、L¹ は、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水
 素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基
 を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、S e を示す。

【0098】

R⁵¹ 及び R⁵² は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。R⁵

¹ と R^{5 2} とは互いに結合し、5員環又は6員環を形成してもよい。

【0099】

Ar¹、Ar²は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。

【0100】

好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y¹、Y²は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R^{5 3}、R^{5 4}は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。R^{5 5}、R^{5 6}、R^{5 7}及びR^{5 8}は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Za⁻は、対アニオンを示す。但し、一般式(CD)で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合にはZa⁻は必要ない。好ましいZa⁻は、塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリアルスルホン酸イオンである。

10

20

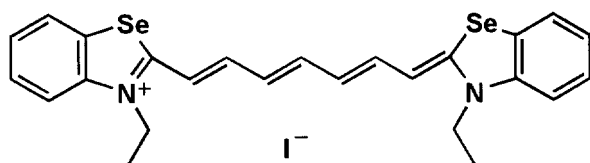
【0101】

一般式(CD)で示されるシアニン色素の具体例を以下に挙げる。

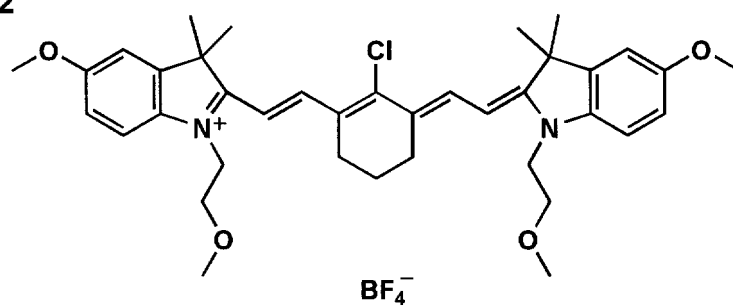
【0102】

【化 2 8】

CD1

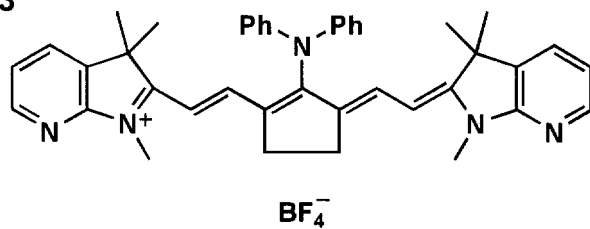


CD2



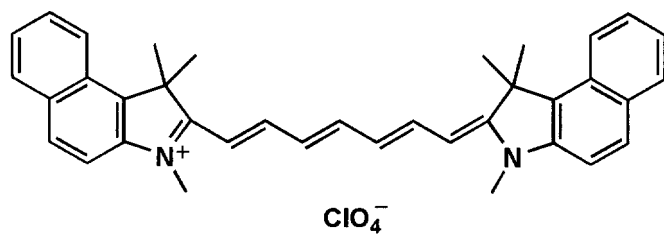
10

CD3



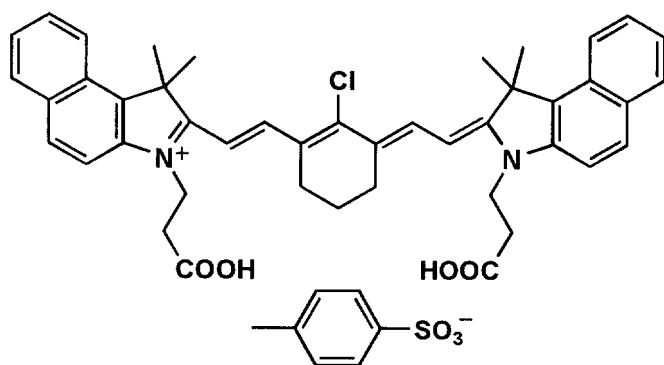
20

CD4



30

CD5

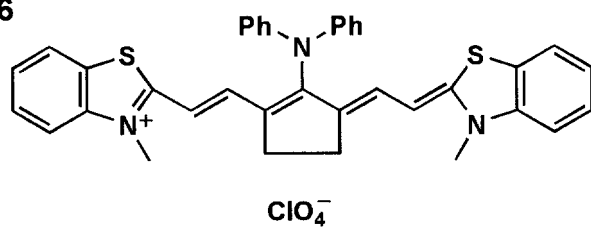


40

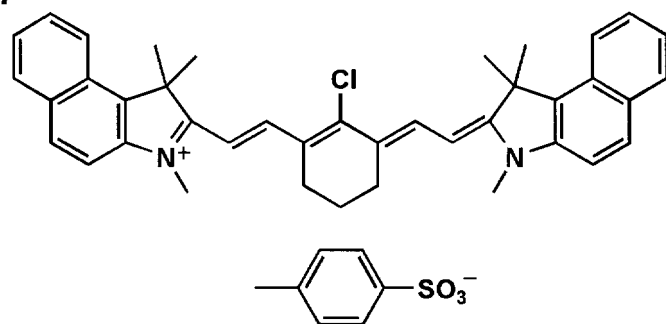
【 0 1 0 3】

【化 2 9】

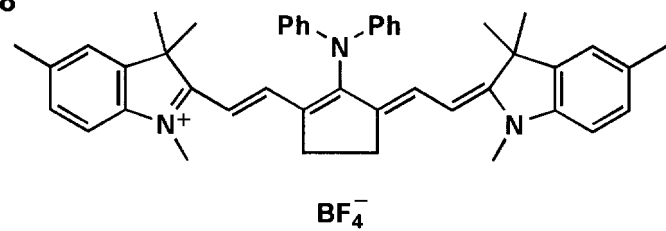
CD6



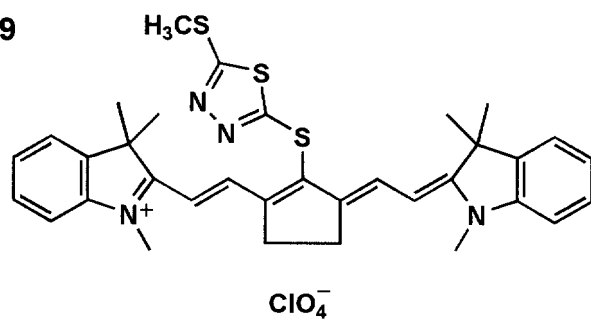
CD7



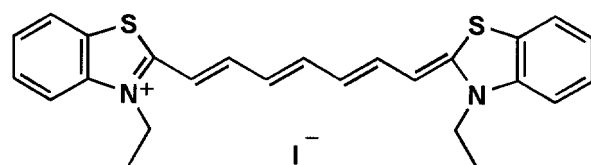
CD8



CD9



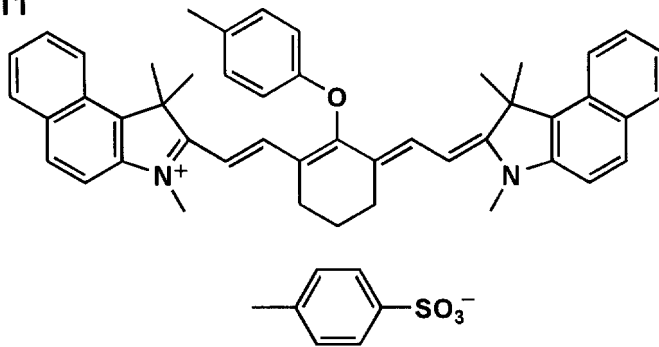
CD10



【 0 1 0 4】

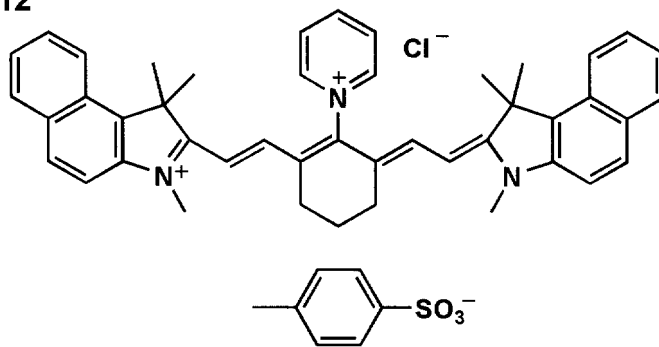
【化 3 0】

CD11



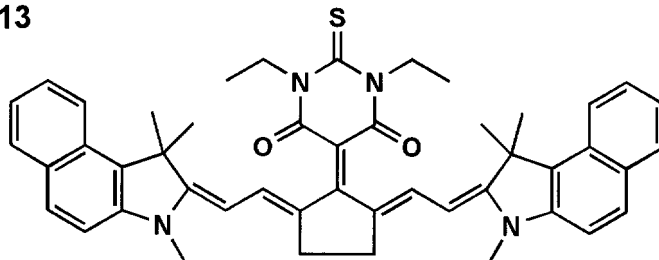
10

CD12



20

CD13



30

【 0 1 0 5】

一般式 (CD) で示されるシアニン色素の具体例としては、前記に例示するものの他、特開 2001-133969 号公報の段落番号 [0017] ~ [0019]、特開 2002-40638 号公報の段落番号 [0012] ~ [0038]、特開 2002-23360 号公報の段落番号 [0012] ~ [0023] に記載されたものを挙げる事ができる。

40

【 0 1 0 6】

赤外線吸収色素は、感度、耐薬品性、耐刷性の観点から、感光性層を構成する全固形分に対し 0.01 ~ 30 質量%、好ましくは 0.1 ~ 10 質量%、特に好ましくは 0.1 ~ 5 質量% の割合で添加することができる。

【 0 1 0 7】

(酸分解性化合物)

感光性層には酸分解性化合物を含有することが好ましい。

【 0 1 0 8】

感光性層が、感光性層上層および感光性層下層から構成される場合、感光性層下層は、

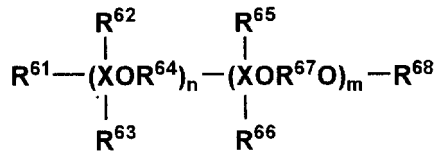
50

一般式(9)で表される酸分解性化合物を含むことが好ましい。

【0109】

【化31】

一般式(9)



10

【0110】

一般式(9)中、 n は1以上の整数、 m は0を含む整数を示す。 X は炭素原子又はケイ素原子を示し、 R^{64} はエチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基を示す。

【0111】

R^{62} 、 R^{65} は水素原子、アルキル基又はアリール基を、 R^{63} 、 R^{66} はアルキル基、アリール基を示し、 R^{62} と R^{63} 又は R^{65} と R^{66} はそれぞれ結合して置換又は無置換の環を形成してもよい。

20

【0112】

R^{67} はアルキレン基を示す。 R^{61} は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子を、 R^{68} は水素原子又は $-\text{XR}^{62}\text{R}^{63}\text{R}^{61}$ 又は $-\text{XR}^{65}\text{R}^{66}\text{R}^{61}$ を示す。

【0113】

一般式(9)で表される酸分解性化合物としては、アセタール類が好ましく、アセタール類としては、アルデヒド類、ケトン類のジメチルアセタール又はジエチルアセタールと、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ペンタプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール-プロピレングリコール共重合体などのジオール化合物との縮合により合成するのが収率の点で好ましい。

30

【0114】

このようなアルデヒド類としては、アセトアルデヒド、クロラル、エトキシアセトアルデヒド、ベンジルオキシアセトアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、ジフェニルアセトアルデヒド、フェノキシアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、2-フェニル及び3-フェニルアルデヒド、イソブトキシビバリンアルデヒド、ベンジルオキシビバリンアルデヒド、3-エトキシプロパナール、3-シアノ-プロパナール、 n -ブタナール、イソブタナール、3-クロル-ブタナール、3-メトキシ-ブタナール、2, 2-ジメチル-4-シアノ-ブタナール、2-及び3-エチルブタナール、 n -ペンタナール、2-及び3-メチル-ペンタナール、2-プロム-3-メチル-ペンタナール、 n -ヘキサナール、シクロペンタンカルバアルデヒド、 n -ヘブタナール、シクロヘキサンカルバアルデヒド、1, 2, 3, 6-テトラヒドロ-ベンズアルデヒド、3-エチルペンタナール、3-及び4-メチル-ヘキサナール、 n -オクタナール、2-及び4-エチル-ヘキサナール、3, 5, 5-トリメチルヘキサナール、4-メチルヘブタナール、3-エチル- n -ヘブタナール、デカナール、ドデカナール、クロトンアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-、3-及び4-プロモベンズアルデヒド、2, 4-及び3, 4-ジクロル-ベンズアルデヒド、4-メトキシ-ベンズアルデヒド、2, 3-及び2, 4-ジメトキシ-ベンズアル

40

50

デヒド、2 -、3 - 及び 4 - フルオロ - ベンズアルデヒド、2 , 3 - 及び 4 - メチルベンズアルデヒド、4 - イソプロピル - ベンズアルデヒド、3 - 及び 4 - テトラフルオロエトキシ - ベンズアルデヒド、1 - 及び 2 - ナフトアルデヒド、フルフラール、チオフェン - 2 - アルデヒド、テレフタルアルデヒド、ピペロナール、2 - ピリジンカルバルデヒド、p - ヒドロキシ - ベンズアルデヒド、3 , 4 - ジヒドロキシ - ベンズアルデヒド、5 - メチル - フルアルデヒド、バニリン等が挙げられる。又ケトン類としてはフェニルアセトン、1 , 3 - ジフェニルアセトン、2 , 2 - ジフェニルアセトン、クロル - 及びプロモ - アセトン、ベンジルアセトン、メチルエチルケトン、ベンジル - プロピルケトン、エチルベンジルケトン、ベンジルメチルケトン、イソブチルケトン、5 - メチル - ヘキサン - 2 - オン、2 - メチル - ペンタン - 2 - オン、2 - メチル - ペンタン - 3 - オン、ヘキサン - 2 - オン、ペンタン - 3 - オン、2 - メチル - ブタン - 3 - オン、2 , 2 - ジメチル - ブタン - 3 - オン、5 - メチル - ヘプタン - 3 - オン、オクタン - 2 - オン、オクタン - 3 - オン、オクタン - 3 - オン、ノナン - 2 - オン、ノナン - 3 - オン、ノナン - 5 - オン、ヘプタン - 2 - オン、ヘプタン - 3 - オン、ヘプタン - 4 - オン、ウンデカン - 2 - オン、ウンデカン - 4 - オン、ウンデカン - 5 - オン、ウンデカン - 6 - オン、ドデカン - 2 - オン、ドデカン - 3 - オン、トリデカン - 2 - オン、トリデカン - 3 - オン、トリデカン - 7 - オン、ジノニルケトン、ジオクチルケトン、2 - メチル - オクタン - 3 - オン、シクロプロピルメチルケトン、デカン - 2 - オン、デカン - 3 - オン、デカン - 4 - オン、メチル - α - ナフチル - ケトン、ジデシルケトン、ジヘプチルケトン、ジヘキシルケトン、アセトフェノン、4 - メトキシ - アセトフェノン、4 - クロル - アセトフェノン、2 , 4 - ジメチル - アセトフェノン、2 -、3 - 及び 4 - フルオロアセトフェノン、2 -、3 - 及び 4 - メチルアセトフェノン、2 -、3 - 及び 4 - メトキシアセトフェノン、プロピオフェノン、4 - メトキシ - プロピオフェノン、ブチロフェノン、バレロフェノン、ベンゾフェノン、3 , 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2 , 5 - ジメトキシベンゾフェノン、3 , 4 - ジメトキシベンゾフェノン、3 , 4 - ジメチルベンゾフェノン、シクロヘキサノン、2 - フェニル - シクロヘキサノン、2 -、3 - 及び 4 - メチル - シクロヘキサノン、4 - t - ブチル - シクロヘキサノン、2 , 6 - ジメチルシクロヘキサノン、2 - クロルシクロヘキサノン、シクロペントノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロノナノン、2 - シクロヘキセン - 1 - オン、シクロヘキシルプロパノン、フラバノン、シクロヘキサン - 1 , 4 - ジオン、シクロヘキサン - 1 , 3 - ジオントロポン、イソホロン等が挙げられる。

10

20

30

【0115】

連続処理でスラッジ発生防止、画像の解像力低下防止等の観点から、特に好ましいのは 25 における水への溶解性が 1 以上 100 g / L 以下であるアルデヒド又はケトン成分である。

【0116】

具体例としては、ベンズアルデヒド、4 - ヒドロキシベンズアルデヒド、3 , 4 - ジヒドロキシベンズアルデヒド、2 - ピリジンカルバルデヒド、ピペロナール、フタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、5 - メチル - 2 - フタルアルデヒド、フェノキシアセトアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、シクロヘキサニルカルバルデヒド、バニリン、シクロヘキサノン、シクロヘキセン - 1 オン、イソブチルアルデヒド、ペンタナール等が挙げられる。これらの中で連続処理に際し、シクロヘキサノンが最も安定であり好ましい。

40

【0117】

シリルエーテル類はシリル化合物と前記のジオール化合物との縮合により合成される。

【0118】

シリルエーテル類は、酸の作用で分解して生成するシリル化合物の 25 における水への溶解性が 1 以上 100 g / L 以下であるものが好ましい。

【0119】

シリル化合物の具体例としてはジクロロジメチルシラン、ジクロロジエチルシラン、メチルフェニルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルベンジルジクロロシラ

50

ン等が挙げられる。

【 0 1 2 0 】

前記アセタール類、シリルエーテル類ともジオール化合物以外に他のアルコール成分を共縮合させてもよい。このアルコール成分の具体例としてはメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコールなどの置換又は無置換のモノアルキルアルコール類、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モノフェニルエーテル、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モノフェニルエーテルなどのグリコールエーテル系アルコール類、置換又は無置換のポリエチレングリコールアルキルエーテル類やポリエチレングリコールフェニルエーテル類が挙げられる。又、2価アルコールとして、例えば、ペンタン-1,5-ジオール、*n*-ヘキサン-1,6-ジオール、2-エチルヘキサン-1,6-ジオール、2,3-ジメチル-ヘキサン-1,6-ジオール、ヘプタン-1,7-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、ノナン-1,7-ジオール、ノナン-1,9-ジオール、3,6-ジメチル-ノナン-1,9-ジオール、デカン-1,10-ジオール、ドデカン-1,12-ジオール、1,4-ビス-(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサン、2-エチル-1,4-ビス-(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサン、2-メチル-シクロヘキサン-1,4-ジエタノール、2-メチル-シクロヘキサン-1,4-ジプロパノール、チオ-ジプロピレングリコール、3-メチルペンタン-1,5-ジオール、ジブチレン-グリコール、4,8-ビス-(ヒドロキシメチル)-トリシクロデカン、2-ブテン-1,4-ジオール、*p*-キシリレングリコール、2,5-ジメチル-ヘキサン-3-イン-2,5-ジオール、ビス-(2-ヒドロキシエチル)-スルファイド、2,2,4,4-テトラメチルシクロブタン-1,3-ジオール等が挙げられる。この態様の場合、エチレングリコール成分又はプロピレングリコール成分を含むジオール化合物と他のアルコール成分とのモル比は70/30~100/0が好ましく、85/15~100/0がより好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 1 】

酸分解性化合物の好ましい分子量範囲は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)のポリスチレン換算により測定された重量平均分子量 M_w が500~10000、好ましくは1000~3000である。

【 0 1 2 2 】

酸分解性化合物としては、特開昭62-222246号に記載されているSi-N結合を有する化合物、特開昭62-251743号に記載されている炭酸エステル、特開昭62-280841号に記載されているオルトチタン酸エステル、特開昭62-280842号に記載されているオルトケイ酸エステル、特開昭62-244038号に記載されているC-S結合を有する化合物、同63-231442号の-O-C(=O)-結合を有する化合物などを併せて用いることができる。

【 0 1 2 3 】

本発明において、酸分解性化合物の含有量は、感光性層下層を形成する組成物の全固形分に対し、感度、現像ラチテュードおよびセーフライト性の面から0.5~50質量%が好ましく、特に好ましくは1~30質量%である。

【 0 1 2 4 】

酸分解性化合物は1種を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。また本発明に係る酸分解性化合物は、感光性層が2層構成の場合には、感光性層下層に使用した方が感度・現像ラチテュードの点で好ましい。

【 0 1 2 5 】

(光酸発生剤)

本発明に係る感光性層には光酸発生剤を使用することが好ましい。光酸発生剤とは、活性光線の照射により酸を発生し得る化合物であり、各種の公知化合物及び混合物が挙げられる。例えばジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム、及びヨードニウムのBF⁴-

、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- などの塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノン-ジアジドスルホニルクロリド、及び有機金属/有機ハロゲン化合物も活性光線の照射の際に酸を形成又は分離する活性光線感光性成分であり、本発明における光酸発生剤として使用することができる。

【0126】

原理的には遊離基形成性の光開始剤として知られるすべての有機ハロゲン化合物はハロゲン化水素酸を形成する化合物であり、本発明における光酸発生剤として使用することができる。また特願平3-140109号等に記載のイミノスルホネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号公報等に記載のジスルホン化合物、特開昭50-36209号（米国特許第3969118号）記載のo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハライド、特開昭55-62444号公報（英国特許第2038801号明細書）記載あるいは特公平1-11935号公報記載のo-ナフトキノンジアジド化合物を挙げることができる。その他の酸発生剤としては、シクロヘキシルシトレート、p-アセトアミノベンゼンスルホン酸シクロヘキシルエステル、p-ブロモベンゼンスルホン酸シクロヘキシルエステル等のスルホン酸アルキルエステル、本発明者らが先に出願した特願平9-26878号に記載のアルキルスルホン酸エステル等を用いることができる。

10

【0127】

前記のハロゲン化水素酸を形成する化合物の例としては米国特許第3,515,552号、同第3,536,489号及び同第3,779,778号及び西ドイツ国特許公開公報第2,243,621号に記載されているものが挙げられ、また例えば西ドイツ国特許公開公報第2,610,842号に記載の光分解により酸を発生させる化合物も行うことができる。また、特開昭50-36209号に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲニドを用いることができる。

20

【0128】

本発明において、有機ハロゲン化合物が赤外線露光による画像形成での感度、保存性等の面から光酸発生剤が好ましい。該有機ハロゲン化合物としては、ハロゲン置換アルキル基を有するトリアジン類及びハロゲン置換アルキル基を有するオキサジアゾール類が好ましく、ハロゲン置換アルキル基を有するs-トリアジン類が特に好ましい。ハロゲン置換アルキル基を有するオキサジアゾール類の具体例としては、特開昭54-74728号、特開昭55-24113号、特開昭55-77742号、特開昭60-3626号及び特開昭60-138539号に記載の2-ハロメチル-1,3,4-オキサジアゾール系化合物が挙げられる。

30

【0129】

前記光、熱又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に例示する。

【0130】

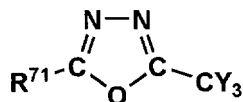
有効に用いられるものとしては、トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体、一般式(PAG2)で表されるs-トリアジン誘導体、一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩、ジアソニウム塩、一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体が挙げられる。

40

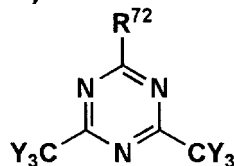
【0131】

【化 3 2】

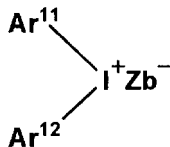
(PAG1)



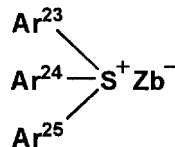
(PAG2)



(PAG3)

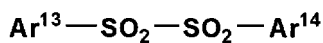


(PAG4)

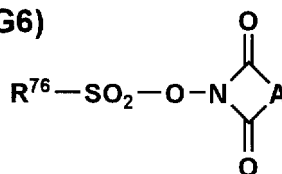


10

(PAG5)



(PAG6)



20

【0 1 3 2】

式中、 R^{71} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{72} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{CY}_3$ を示す。Y は塩素原子又は臭素原子を示す。 Ar^{11} 、 Ar^{12} は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 Ar^{23} 、 Ar^{24} 、 Ar^{25} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 Ar^{23} 、 Ar^{24} 、 Ar^{25} のうちの2つおよび Ar^{11} 、 Ar^{12} はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。 Z^- は対アニオンを示す。 Ar^{13} 、 Ar^{14} は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{76} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

30

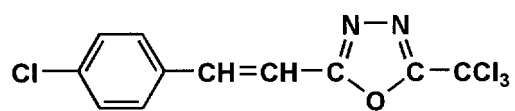
【0 1 3 3】

具体的には、下記の化合物を挙げるができるがこれらに限定されるものではない。

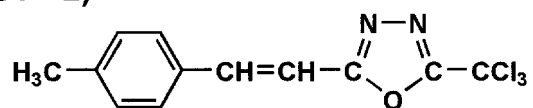
【0 1 3 4】

【化 3 3】

(PAG1-1)

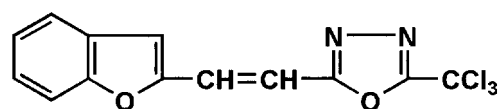


(PAG1-2)



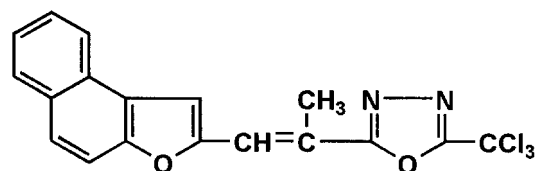
10

(PAG1-3)

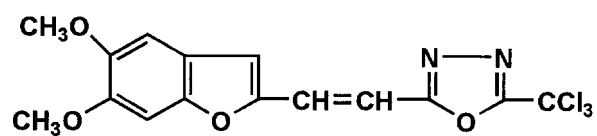


20

(PAG1-4)



(PAG1-5)

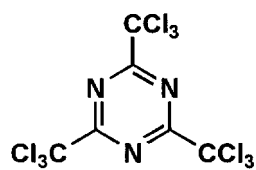


30

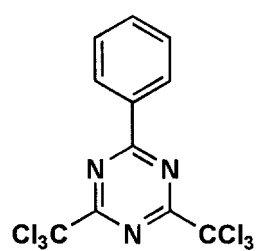
【 0 1 3 5】

【 化 3 4 】

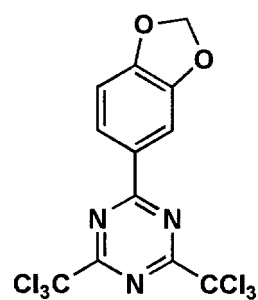
(PAG2-1)



(PAG2-2)

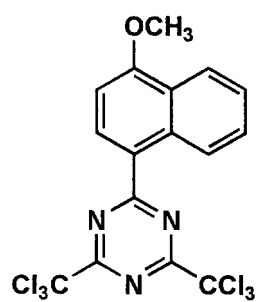


(PAG2-3)

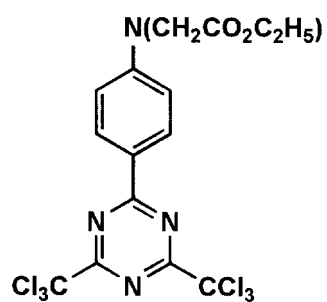


10

(PAG2-4)



(PAG2-5)

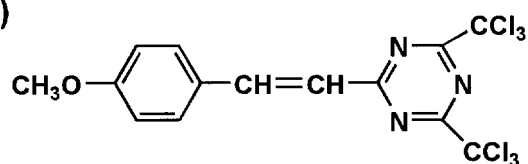


20

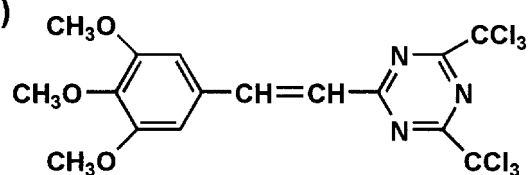
【 0 1 3 6 】

【化 3 5】

(PAG2-6)

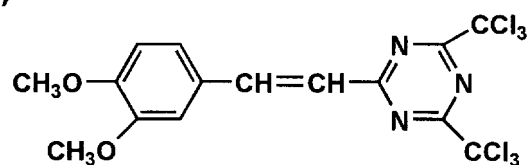


(PAG2-7)



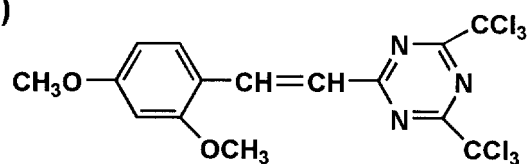
10

(PAG2-8)

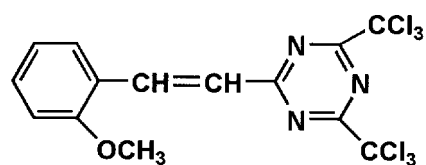


20

(PAG2-9)

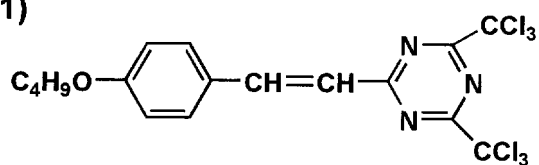


(PAG2-10)



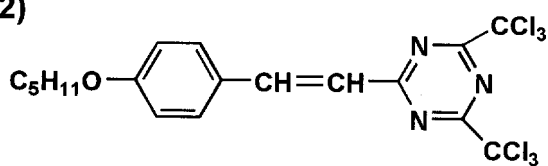
30

(PAG2-11)



40

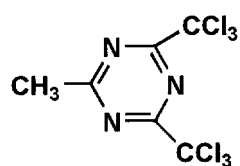
(PAG2-12)



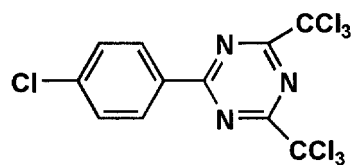
【 0 1 3 7 】

【化 3 6】

(PAG2-13)

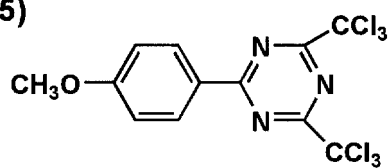


(PAG2-14)



10

(PAG2-15)

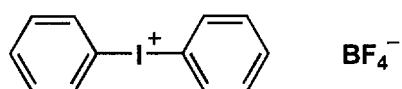


20

【 0 1 3 8】

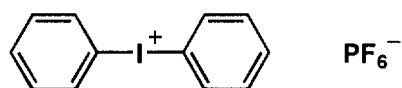
【化 3 7】

(PAG3-1)

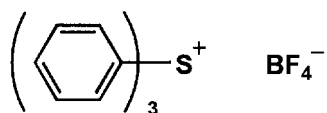


30

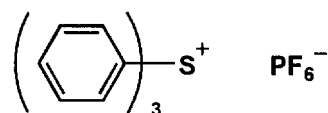
(PAG3-2)



(PAG4-1)

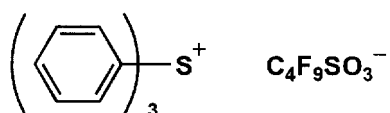


(PAG4-2)



40

(PAG4-3)

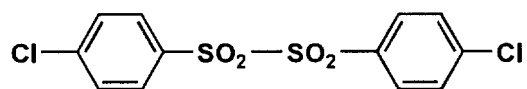


【 0 1 3 9】

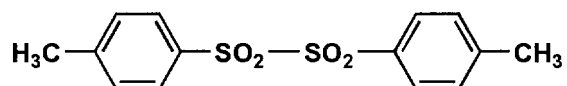
50

【化 3 8】

(PAG5-1)

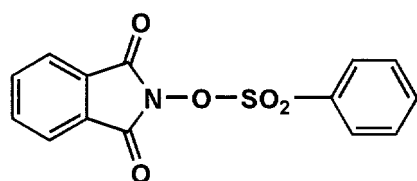


(PAG5-2)



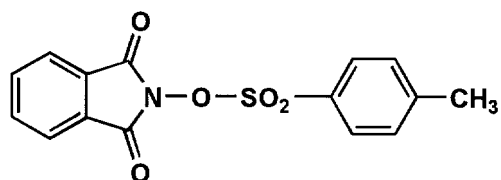
10

(PAG6-1)



20

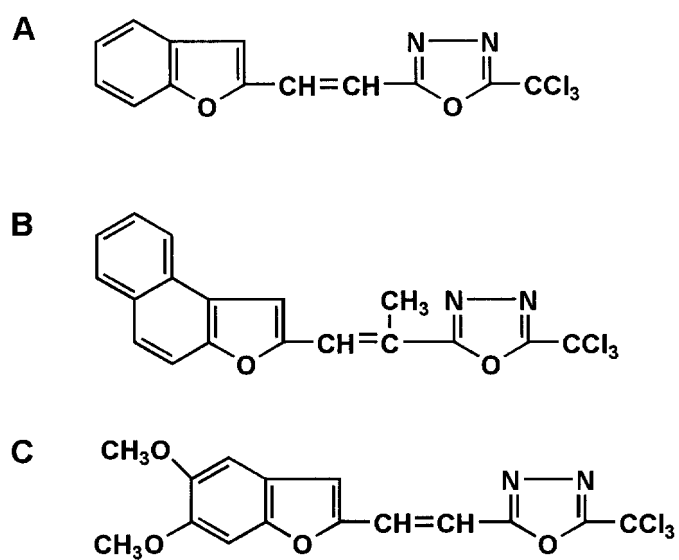
(PAG6-2)



30

【 0 1 4 0】

【化 3 9】



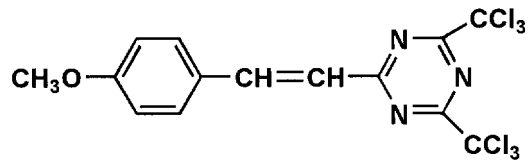
10

20

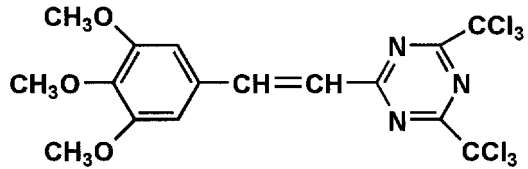
【 0 1 4 1 】

【化 4 0】

(1)

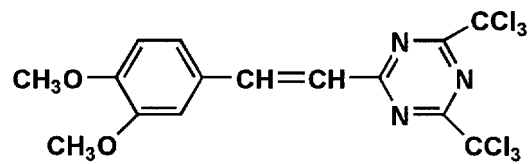


(2)



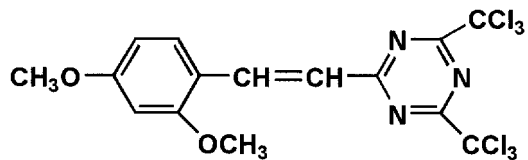
10

(3)

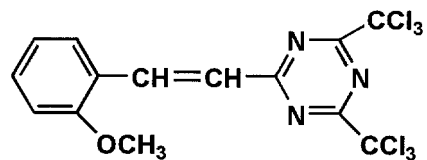


20

(4)

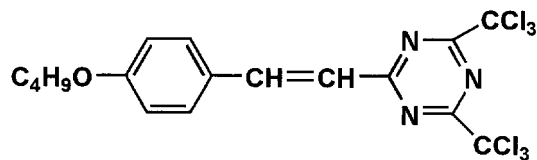


(5)

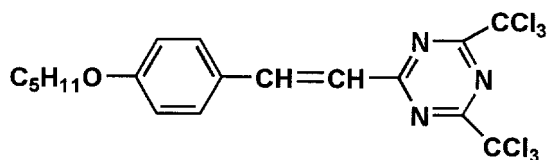


30

(6)



(7)



40

【 0 1 4 2】

また本発明において下記の酸発生剤も使用することができる。例えば、特開 2 0 0 5 - 7 0 2 1 1 号記載の重合開始剤、特表 2 0 0 2 - 5 3 7 4 1 9 号公報記載のラジカルを生成可能な化合物、特開 2 0 0 1 - 1 7 5 0 0 6 号公報、特開 2 0 0 2 - 2 7 8 0 5 7 号公報、特開 2 0 0 3 - 5 3 6 3 号公報記載の重合開始剤等を用いることができる他、特開 2 0 0 3 - 7 6 0 1 0 号公報記載の、一分子中にカチオン部を二個以上有するオニウム塩、

50

特開 2 0 0 1 - 1 3 3 9 6 6 号公報の N - ニトロソアミン系化合物、特開 2 0 0 1 - 3 4 3 7 4 2 の熱によりラジカルを発生する化合物、特開 2 0 0 2 - 6 4 8 2 号公報の熱により酸又はラジカルを発生する化合物、特開 2 0 0 2 - 1 1 6 5 3 9 号公報のボレート化合物、特開 2 0 0 2 - 1 4 8 7 9 0 号公報の熱により酸又はラジカルを発生する化合物、特開 2 0 0 2 - 2 0 7 2 9 3 号公報の重合性の不飽和基を有する光又は熱重合開始剤、特開 2 0 0 2 - 2 6 8 2 1 7 号公報の 2 価以上のアニオンを対イオンとして有するオニウム塩、特開 2 0 0 2 - 3 2 8 4 6 5 号公報の特定構造スルホニルスルホン化合物、特開 2 0 0 2 - 3 4 1 5 1 9 号公報の熱によりラジカルを発生する化合物、等の化合物も必要に応じて使用できる。

【 0 1 4 3 】

酸発生剤として、下記一般式 (1 0) で表される化合物も特にセーフライト性が良好であり、好ましい。

【 0 1 4 4 】

一般式 (1 0) $R^{81} - C(X)_2 - C(=O) - R^{82}$

一般式 (1 0) 中、 R^{81} は、水素原子、臭素原子、塩素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、イミノスルホニル基又はシアノ基を表す。 R^{82} は水素原子又は一価の有機置換基を表す。 R^{81} と R^{82} が結合して環を形成してもよい。X は、臭素原子又は塩素原子を表す。

【 0 1 4 5 】

一般式 (1 0) で表される化合物のうち、 R^{81} が水素原子、臭素原子又は塩素原子であるものが感度の観点より、好ましく用いられる。又 R^{82} が表す一価の有機置換基は、一般式 (7) の化合物が光によりラジカルを発生するものであれば、特に制限はないが、 $-R^{82}$ が $-O-R^{83}$ 又は $-NR^{84}-R^{83}$ (R^{83} は水素原子又は一価の有機置換基を表し、 R^{84} は、水素原子又はアルキル基を表す) のものが好ましく用いられる。又、この場合も特に、 R^{81} が水素原子、臭素原子又は塩素原子であるものが感度の観点より、好ましく用いられる。

【 0 1 4 6 】

さらにこれらの化合物のうち、分子内にトリプロモアセチル基、ジプロモアセチル基、トリクロロアセチル基及びジクロロアセチル基から選ばれる少なくとも一つのアセチル基を有する化合物が好ましい。

【 0 1 4 7 】

また、合成上の観点から、一価もしくは多価のアルコールと該当する酸塩化物との反応により得られる、トリプロモアセトキシ基、ジプロモアセトキシ基、トリクロロアセトキシ基及びジクロロアセトキシ基から選ばれる少なくとも一つのアセトキシ基を有する化合物や、同様に一価もしくは多価の 1 級アミンと、該当する酸塩化物との反応により得られる、トリプロモアセチルアミド基、ジプロモアセチルアミド基、トリクロロアセチルアミド基及びジクロロアセチルアミド基から選ばれる少なくとも一つのアセチルアミド基を有する化合物は特に好ましい。又、これらのアセチル基、アセトキシ基、アセトアミド基を複数有する化合物も好ましく用いられる。これらの化合物は、通常のエステル化もしくはアミド化反応の条件により、容易に合成可能である。

【 0 1 4 8 】

一般式 (1 0) で表される化合物の代表的な合成方法は、各構造に対応した、トリプロモ酢酸クロリド、ジプロモ酢酸クロリド、トリクロロ酢酸クロリド、ジクロロ酢酸クロリド等の酸クロライドを用いて、アルコール、フェノール、アミン等の誘導体を、エステル化もしくはアミド化する反応である。

【 0 1 4 9 】

前記反応で用いられるアルコール類、フェノール類、アミン類は任意であるが、例えば、エタノール、2 - ブタノール、1 - アダマンタノール等の一価のアルコール類、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等の多価アルコール類フェノール、ピロガロール、ナフトール等のフェノール類、モルホリン、アニリン、1

10

20

30

40

50

- アミノデカン等の一価のアミン類 2 , 2 - ジメチルプロピレンジアミン、 1 , 1 2 - ド
デカンジアミン等の多価アミン類等が挙げられる。

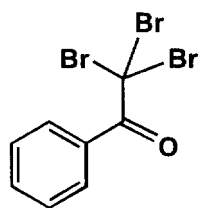
【 0 1 5 0 】

一般式 (1 0) で表される化合物の好ましい具体例を下記に挙げる。

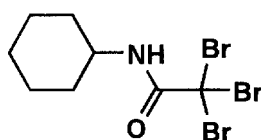
【 0 1 5 1 】

【化 4 1】

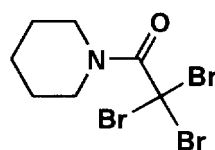
BR1



BR2

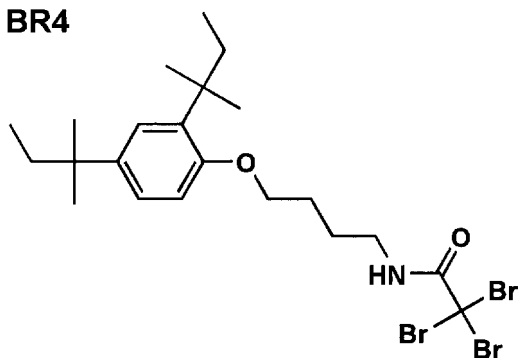


BR3

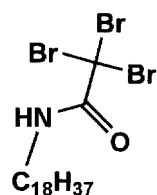


10

BR4

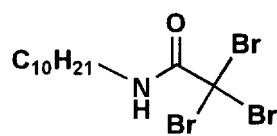


BR5

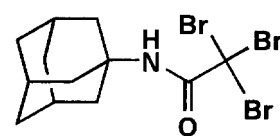


20

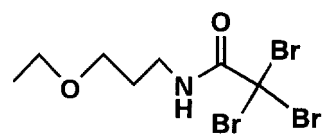
BR6



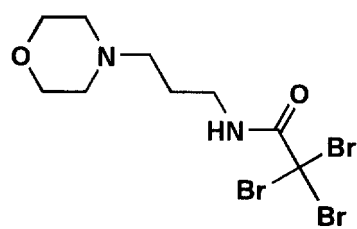
BR7



BR8

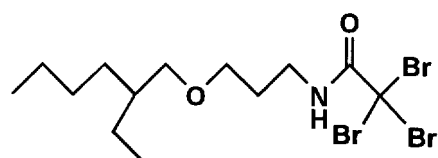


BR9

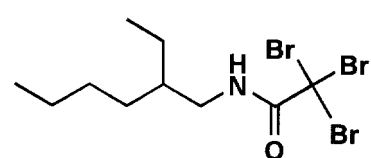


30

BR10

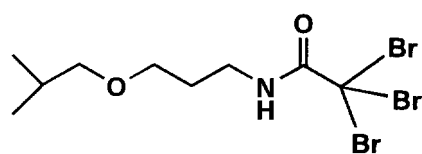


BR11



40

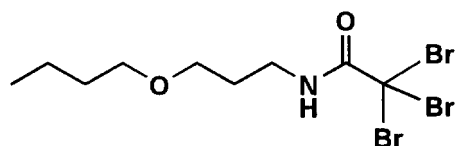
BR12



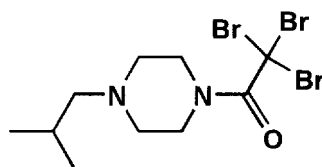
【 0 1 5 2】

【化 4 2】

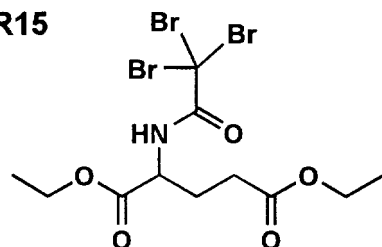
BR13



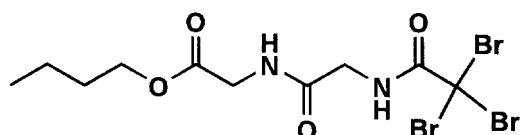
BR14



BR15

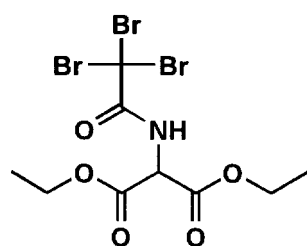


BR16

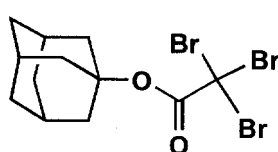


10

BR17

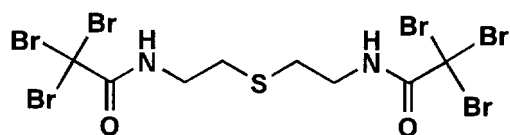


BR18

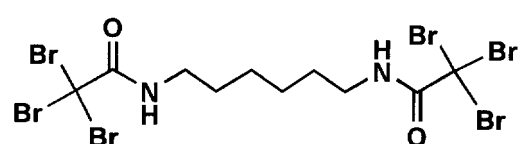


20

BR19

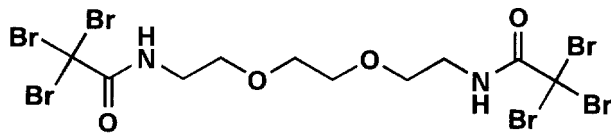


BR20

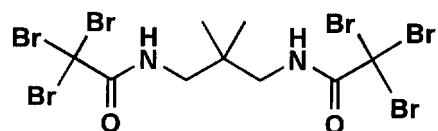


30

BR21



BR22

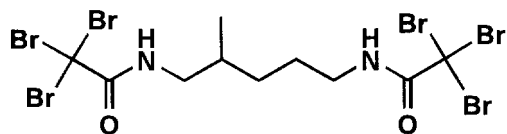


40

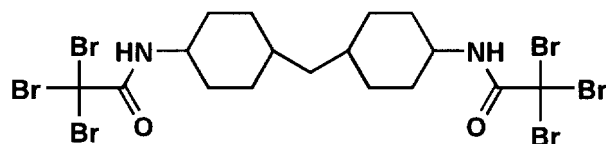
【 0 1 5 3 】

【化 4 3】

BR23

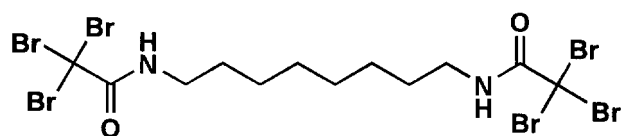


BR24



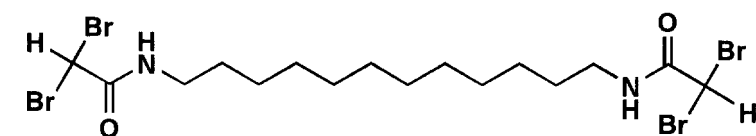
10

BR25

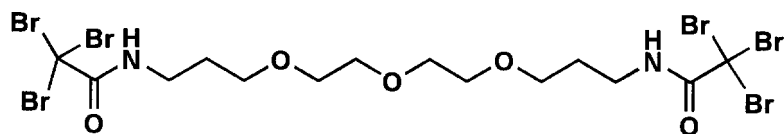


20

BR26

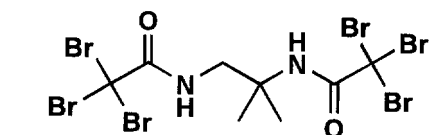


BR27

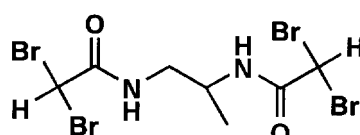


30

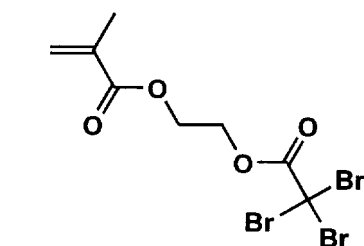
BR28



BR29



BR30

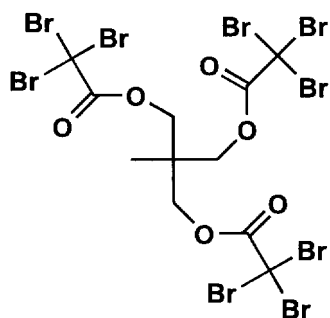


40

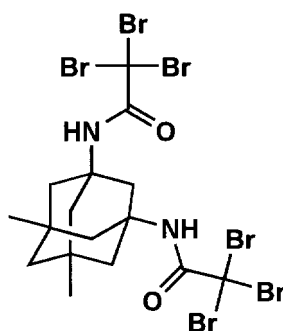
【 0 1 5 4 】

【化 4 4】

BR31

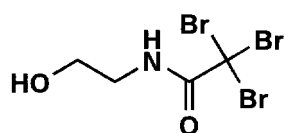


BR32

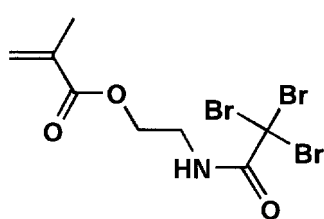


10

BR33

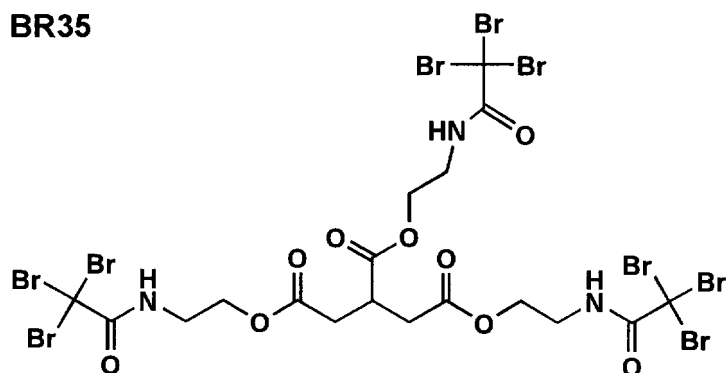


BR34



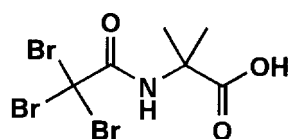
20

BR35

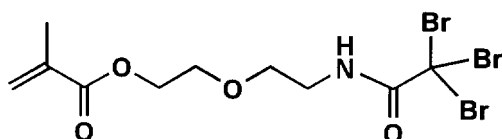


30

BR36



BR37

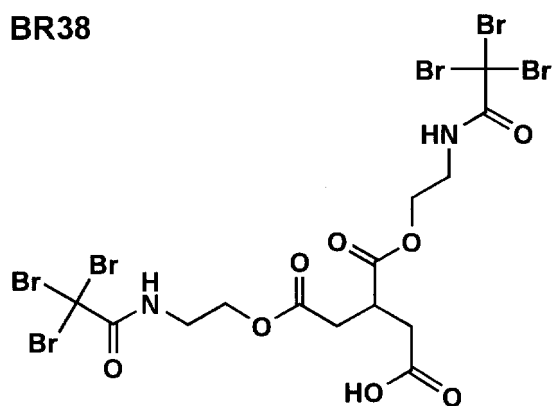


40

【 0 1 5 5】

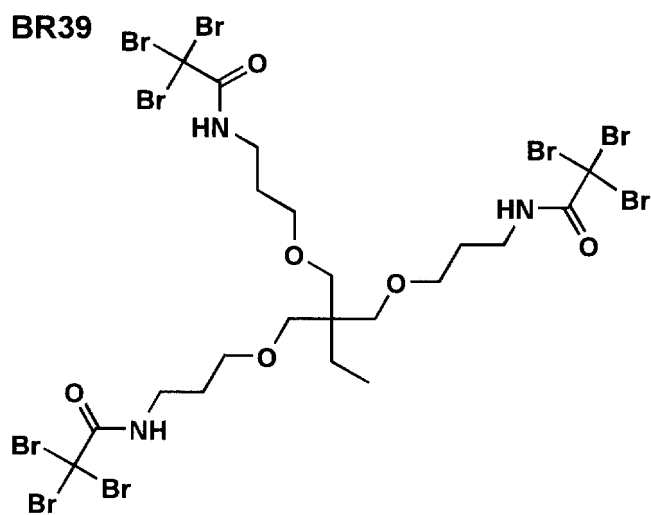
【化 4 5】

BR38



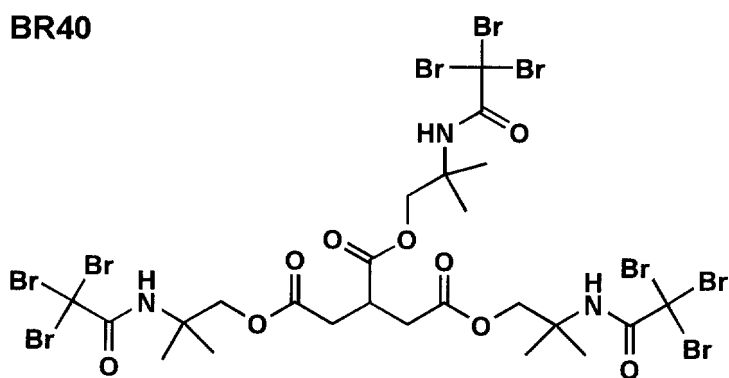
10

BR39



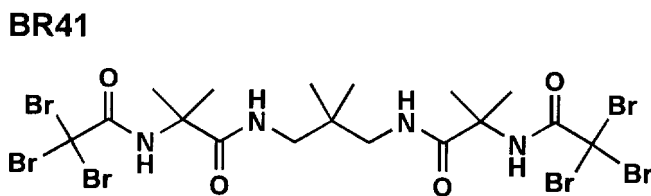
20

BR40



30

BR41

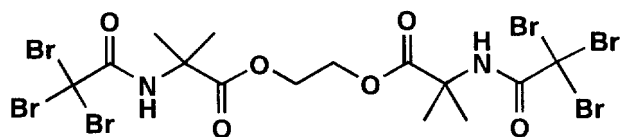


40

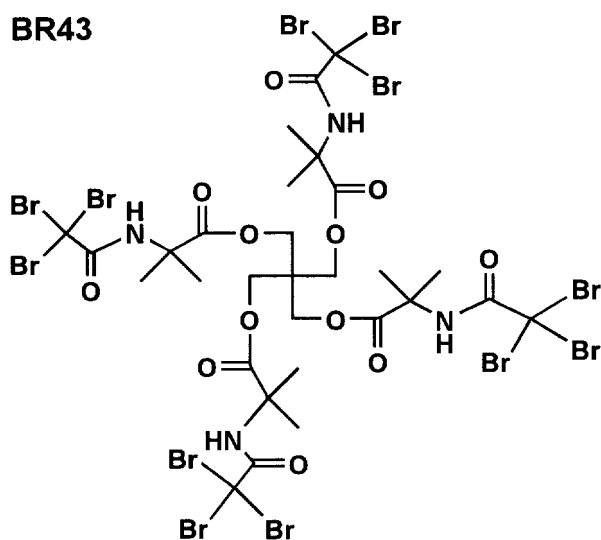
【 0 1 5 6 】

【化 4 6】

BR42



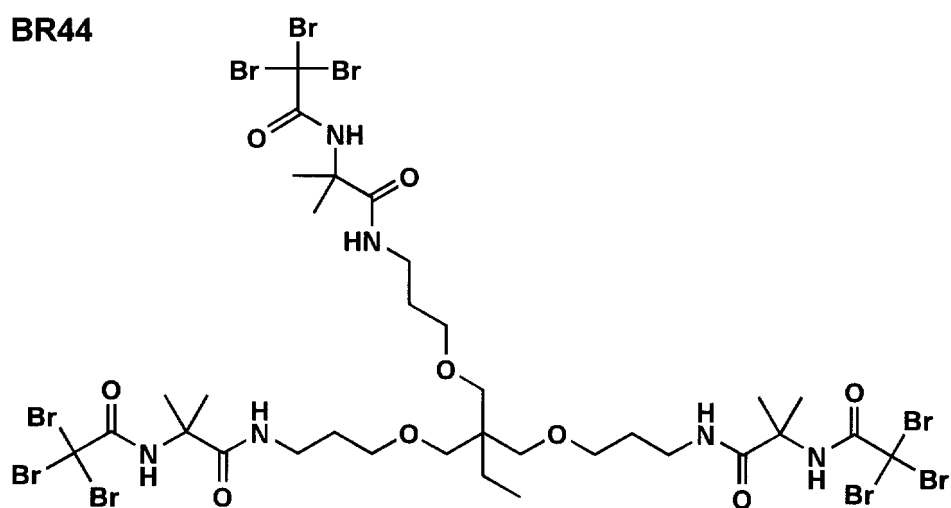
BR43



10

20

BR44



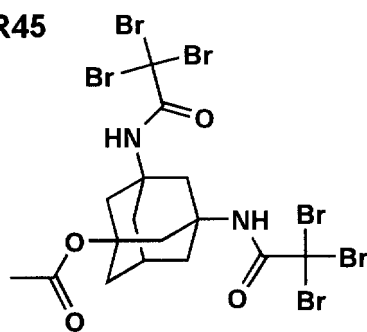
30

【 0 1 5 7】

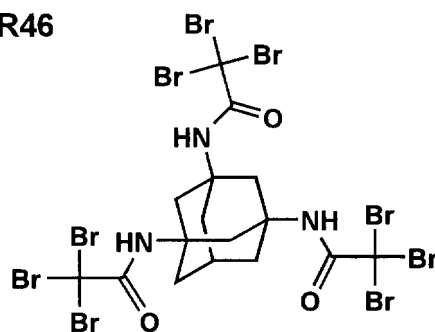
40

【化 4 7】

BR45

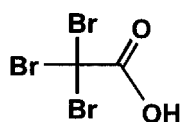


BR46

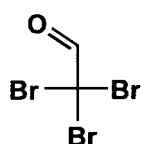


10

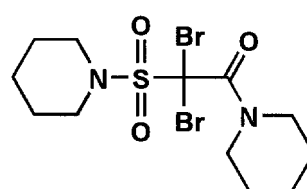
BR47



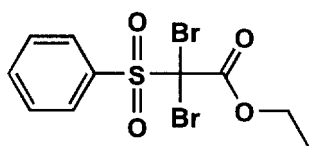
BR48



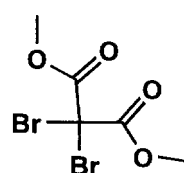
BR49



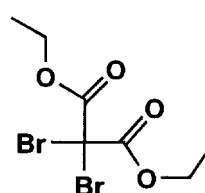
BR50



BR51



BR52

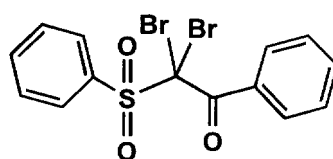


20

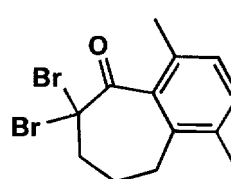
BR53



BR54

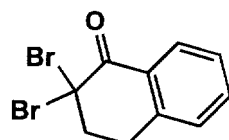


BR55

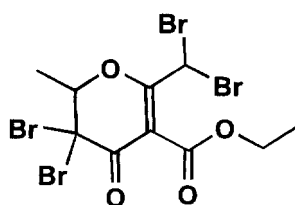


30

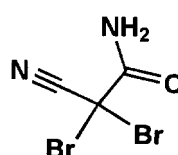
BR56



BR57



BR58

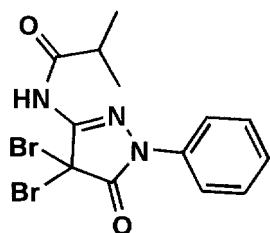


40

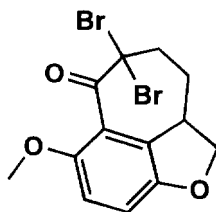
【 0 1 5 8 】

【化 4 8】

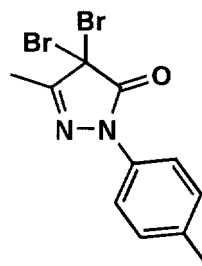
BR59



BR60

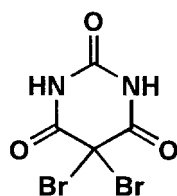


BR61

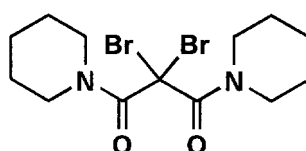


10

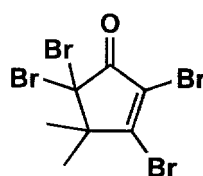
BR62



BR63

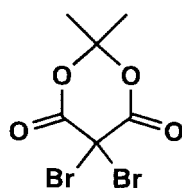


BR64

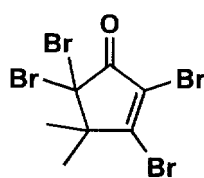


20

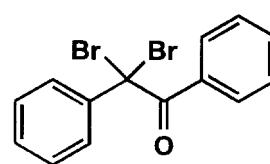
BR65



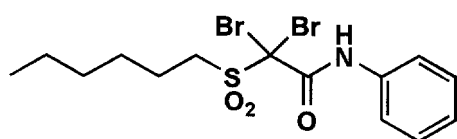
BR66



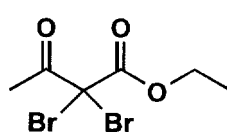
BR67



BR68

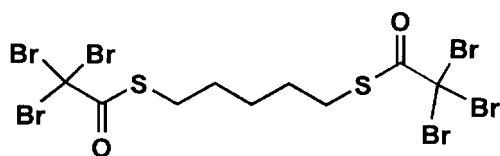


BR69



30

BR70

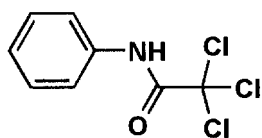


40

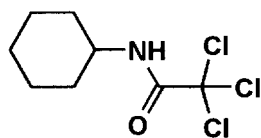
【 0 1 5 9】

【化 4 9】

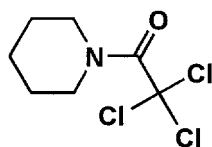
CL1



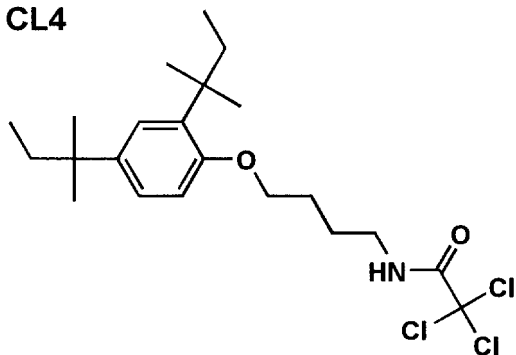
CL2



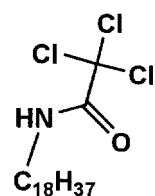
CL3



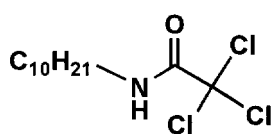
CL4



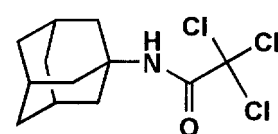
CL5



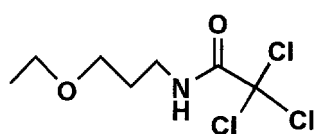
CL6



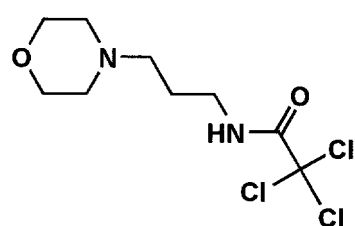
CL7



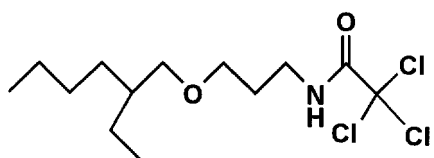
CL8



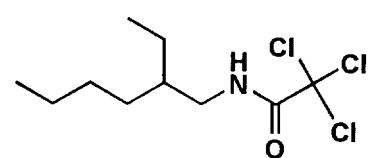
CL9



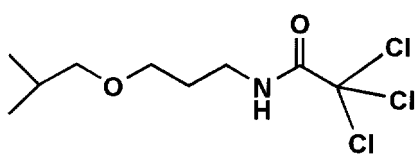
CL10



CL11



CL12



【 0 1 6 0 】

10

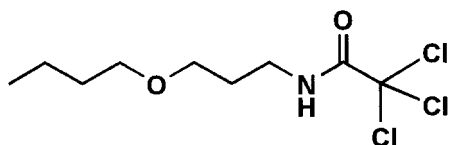
20

30

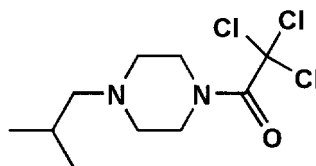
40

【化 5 0】

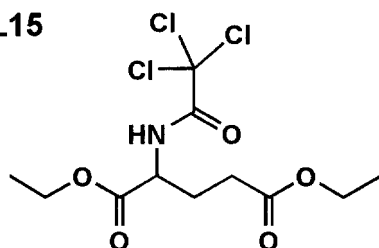
CL13



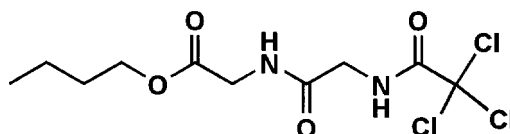
CL14



CL15

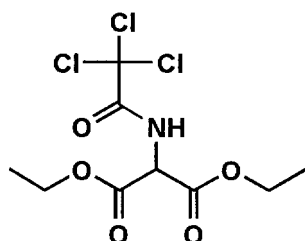


CL16

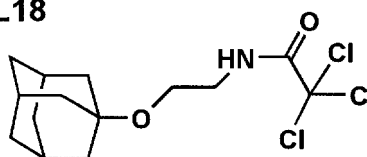


10

CL17

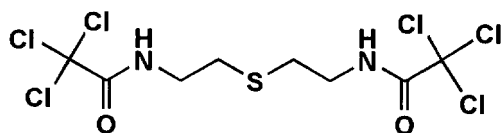


CL18

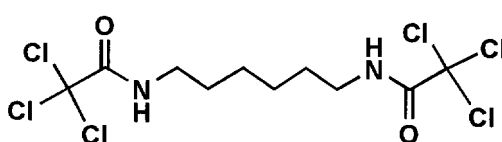


20

CL19

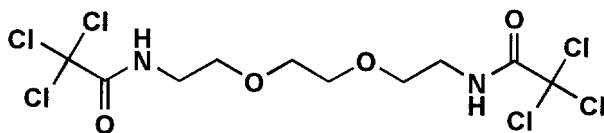


CL20

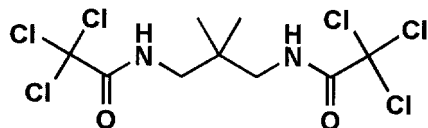


30

CL21



CL22

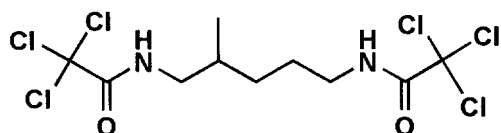


40

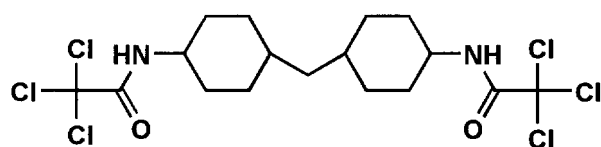
【 0 1 6 1】

【化 5 1】

CL23

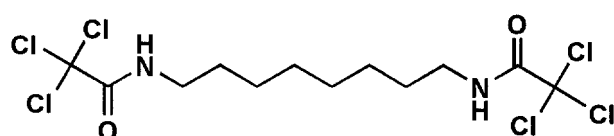


CL24



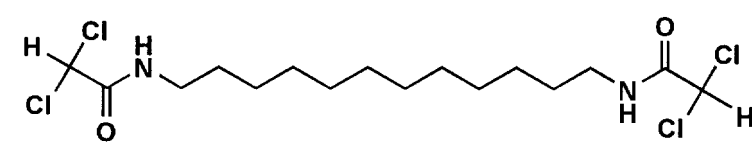
10

CL25

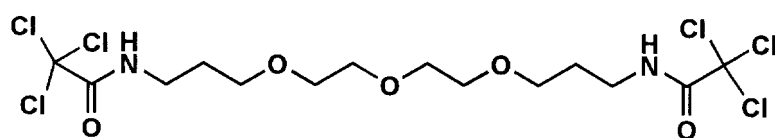


20

CL26

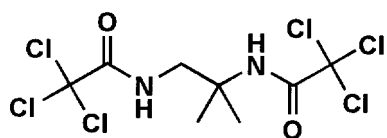


CL27

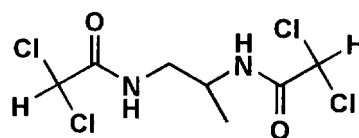


30

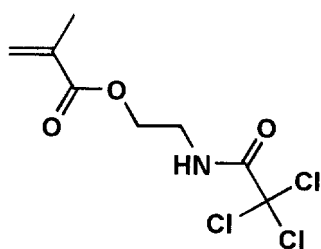
CL28



CL29



CL30

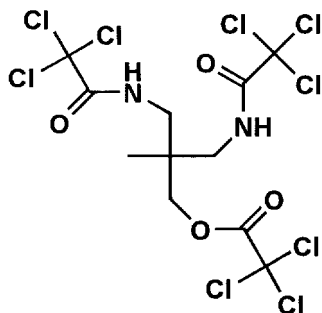


40

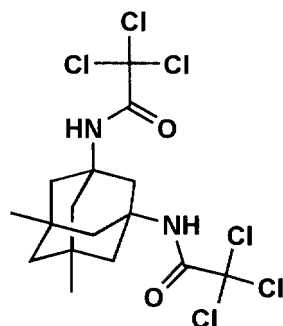
【 0 1 6 2 】

【化 5 2】

CL31

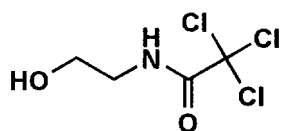


CL32

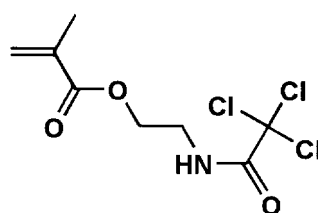


10

CL33

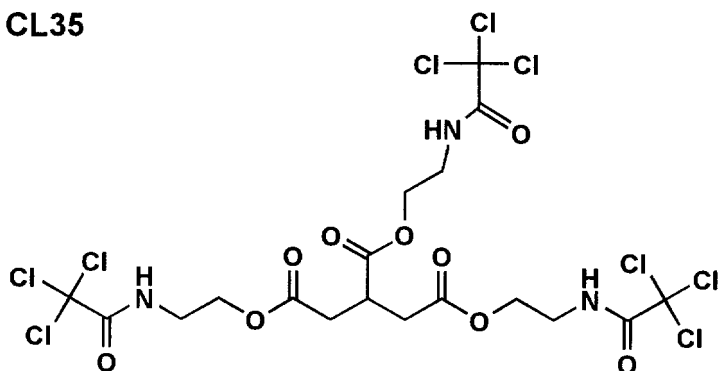


CL34



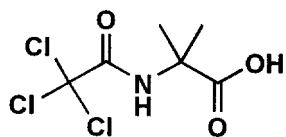
20

CL35

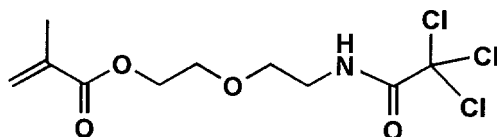


30

CL36



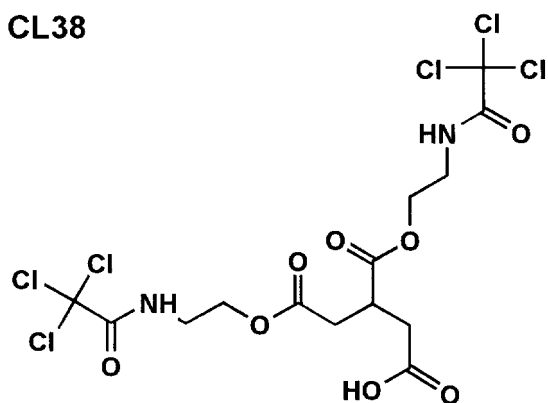
CL37



【 0 1 6 3 】

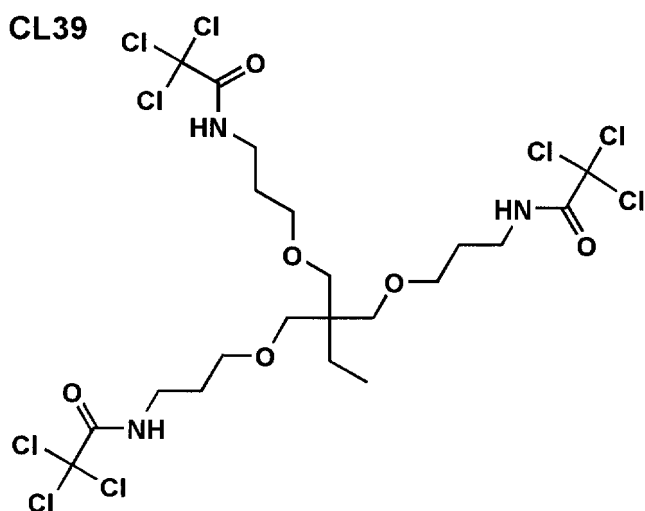
【化 5 3】

CL38



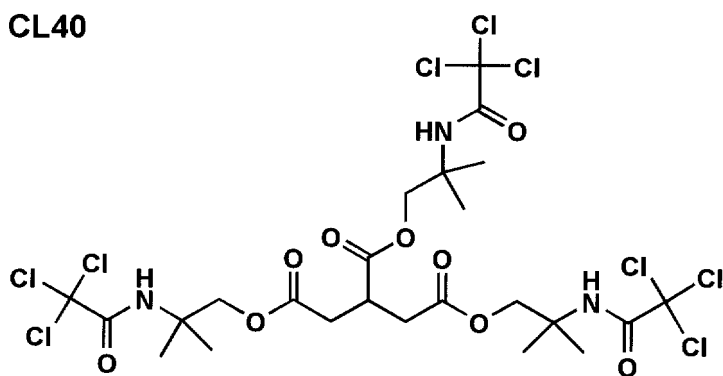
10

CL39



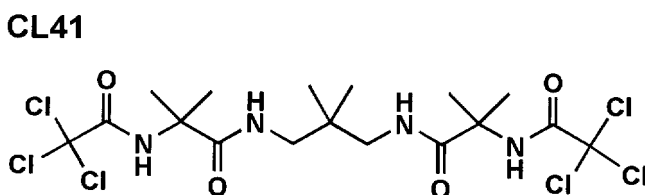
20

CL40



30

CL41

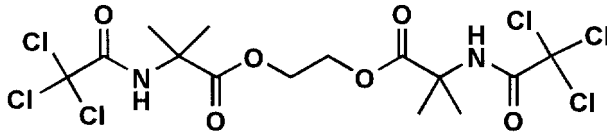


40

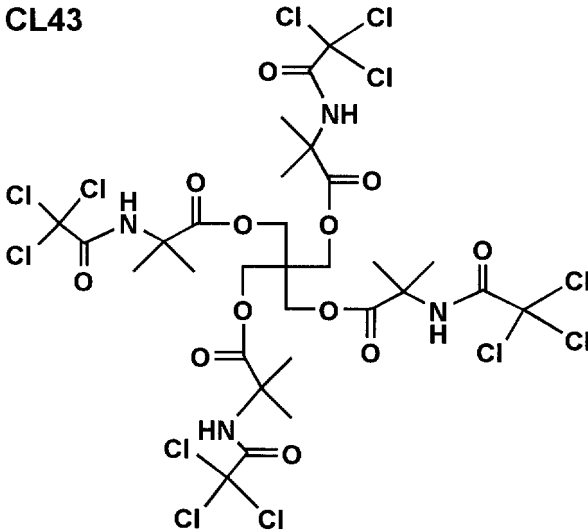
【 0 1 6 4 】

【化 5 4】

CL42

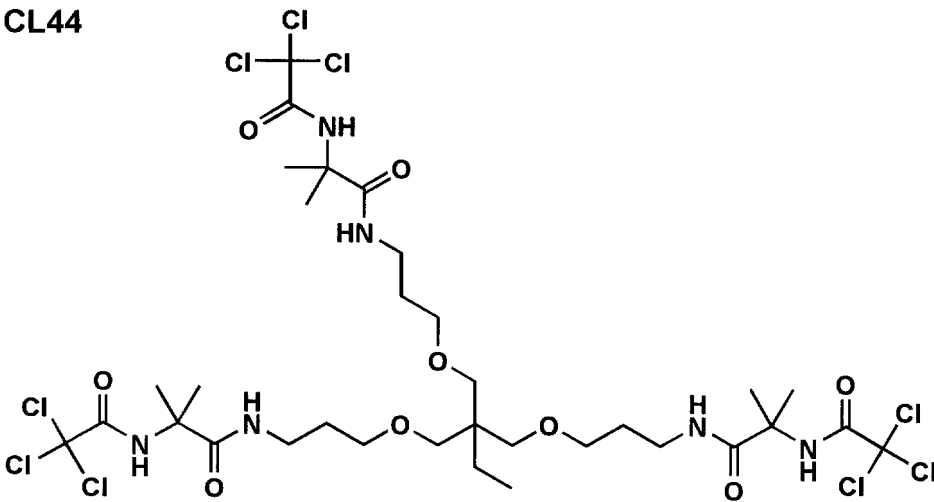


CL43



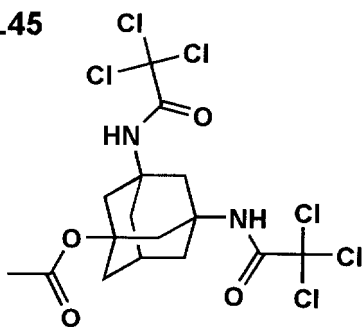
10

CL44

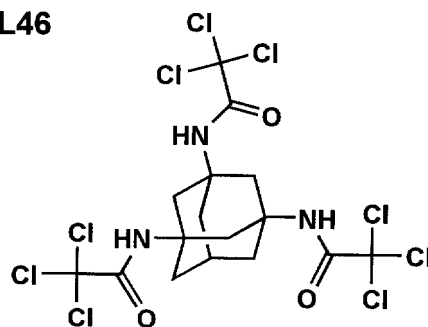


30

CL45



CL46



40

【 0 1 6 5 】

一般式(10)の光酸発生剤の含有量は、感光性層の組成物全固形分に対して、現像ラチテュード、セーフライト性の面から、通常0.1～30質量%、より好ましくは1～1

50

5 質量%である。

【0166】

一般式(10)の光酸発生剤は、酸発生能の点で感光性層が2層構成の場合には、感光性層下層に添加することが感度・現像ラチテュードの点で好ましい。

【0167】

また、本発明においてスルホニウム塩化合物も、耐傷性が良好であり、使用することができる。感光性層の溶解抑制能が良好なので、感光性層が2層構成の場合には感光性層上層に使用することが好ましい。

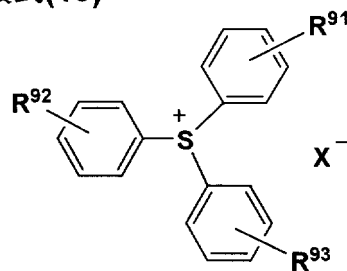
【0168】

次いで、スルホニウム塩化合物の具体例を、以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0169】

【化55】

一般式(10)



例示化合物 番号	R ⁹¹	R ⁹²	R ⁹³	S-C 結合距離 *1(nm)	X ⁻
1	-OCH ₃	-OCH ₃	-CF ₃	0.1695	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
2	-OCH ₃	-OCH ₃	-COF ₃	0.1696	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
3	*2	*2	-COF ₃	0.1696	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
4	-OCH ₃	-CF ₃	-CF ₃	0.1692	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
5	-CF ₃	-CF ₃	-CF ₃	0.1688	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
6	-tBu	-tBu	-CF ₃	0.1695	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻
7	-iPro	-iPro	-CF ₃	0.1695	B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻ 、SbF ₆ ⁻ 、PF ₆ ⁻

【0170】

一般式(10)で表される光酸発生剤の含有量は、感光性層の組成物全固形分に対して、現像ラチテュード、耐傷性の面から、通常0.1~30質量%、より好ましくは1~15質量%である。

【0171】

光酸発生剤は1種を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。光酸発生剤はセーフライト性が劣化しない範囲で上層に使用してもよい。

【0172】

(可視画剤)

感光性層、感光性層上層および感光性層下層は、可視画剤として、着色剤を含むことが好ましい。着色剤としては、塩形成性有機染料を含めて、油溶性染料と塩基性染料を挙げることができる。

【0173】

特にフリーラジカル又は酸と反応して色調が変化するものが好ましく使用できる。「色調が変化する」とは、無色から有色の色調への変化、有色から無色或いは異なる有色の色調への変化のいずれをも包含する。好ましい色素は酸と塩を形成して色調を変化するものである。

【0174】

例えば、ビクトリアピュアブルーBOH（保土谷化学社製）、オイルブルー#603（オリエント化学工業社製）、パテントピュアブルー（住友三国化学社製）、クリスタルバイオレット、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルバイオレット、メチルグリーン、エリスロシンB、ペイシックフクシン、マラカイトグリーン、オイルレッド、m-クレゾールパープル、ローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、シアノ-p-ジエチルアミノフェニルアセトアニリド等に代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサンテン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系又はアントラキノン系の色素が有色から無色或いは異なる有色の色調へ変化する変色剤の例として挙げられる。

【0175】

一方、無色から有色に変化する変色剤としては、ロイコ色素及び例えば、トリフェニルアミン、ジフェニルアミン、o-クロロアニリン、1,2,3-トリフェニルグアニジン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、p,p'-ビス-ジメチルアミノジフェニルアミン、1,2-ジアミノエチレン、p,p',p''-トリス-ジメチルアミノトリフェニルメタン、p,p'-ビス-ジメチルアミノジフェニルメチルイミン、p,p',p''-トリアミノ-o-メチルトリフェニルメタン、p,p'-ビス-ジメチルアミノジフェニル-4-アニリノナフチルメタン、p,p',p''-トリアミノトリフェニルメタンに代表される第1級又は第2級アリアルアミン系色素が挙げられる。これらの化合物は、単独或いは2種以上混合して使用できる。尚、特に好ましい色素はビクトリアピュアブルーBOH、オイルブルー#603である。

【0176】

感光性層上層の着色剤としては、800nm未満、特に600nm未満に吸収極大波長を有する染料を使用するのが好ましい。前記態様によって、感光性層下層に酸発生剤を用いた場合、感光性層上層の前記着色剤によって、可視光の波長の光の透過が抑制され、セーフライト性が向上するので、好ましい。また感光性層下層で使用できる酸発生剤もセーフライト性が良好でなくても使用することが可能になるので好ましい。

【0177】

これらの染料は、感光性層上層又は感光性層下層の全固形分に対し、0.01~10質量%、好ましくは0.1~3質量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。

【0178】

（現像抑制剤）

感光性層、感光性層下層又は感光性層上層には、溶解性を調節する目的で種々の溶解抑制剤を含んでもよい。溶解抑制剤としては、特開平11-119418公報に示されるようなジスルホン化合物又はスルホン化合物が好適に用いられ、具体例として、4,4'-ビスヒドロキシフェニルスルホンを用いることが好ましい。添加量として好ましいのは、各層に対して、0.05~20質量%、より好ましくは0.5~10質量%である。

【0179】

また溶解抑制能を高める目的で、現像抑制剤を含有することができる。現像抑制剤としては、前記アルカリ水溶液可溶性アルカリ可溶性樹脂と相互作用を形成し、未露光部においては該アルカリ水溶液可溶性アルカリ可溶性樹脂の現像液に対する溶解性を実質的に低下させ、且つ、露光部においては該相互作用が弱まり、現像液に対して可溶となり得るも

10

20

30

40

50

のであれば特に限定はされないが、特に４級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール系化合物等が好ましく用いられる。

【０１８０】

４級アンモニウム塩としては、特に限定されないが、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルアリアルアンモニウム塩、ジアルキルジアリアルアンモニウム塩、アルキルトリアリアルアンモニウム塩、テトラアリアルアンモニウム塩、環状アンモニウム塩、二環状アンモニウム塩が挙げられる。

【０１８１】

４級アンモニウム塩の添加量は感光性層上層全固形分に対して、現像抑制効果、製膜性の面から、０．１～５０質量％であることが好ましく、１～３０質量％であることがより好ましい。

10

【０１８２】

（現像促進剤）

感光性層、感光性層上層および感光性層下層は、感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を含有してもよい。特に感光性層下層に添加することで、感光性層の溶解性が向上し、残膜がなくなり、汚れの発生やシャドーの抜けが良くなるので好ましい。

【０１８３】

環状酸無水物としては米国特許第４，１１５，１２８号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、３，６－エンドオキシ－Δ４－テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、α－フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。

20

【０１８４】

フェノール類としては、ビスフェノールＡ、ｐ－ニトロフェノール、ｐ－エトキシフェノール、２，４，４’－トリヒドロキシベンゾフェノン、２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノン、４－ヒドロキシベンゾフェノン、４，４’，４’’－トリヒドロキシトリフェニルメタン、４，４’，３’’，４’’－テトラヒドロキシ－３，５，３’，５’－テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

【０１８５】

更に、有機酸類としては、特開昭６０－８８９４２号公報、特開平２－９６７５５号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、ｐ－トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ｐ－トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、ｐ－トルイル酸、３，４－ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、ｎ－ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。前記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の組成物中に占める割合は、０．０５～２０質量％が好ましく、より好ましくは０．１～１５質量％、特に好ましくは０．１～１０質量％である。

30

40

【０１８６】

また特開２００５－９９２９８号に記載のトリフルオロメチル基が少なくとも１つα位に置換したアルコール化合物も使用できる。この化合物は、トリフルオロメチル基の電子吸引効果により、α位の水酸基の酸性度が向上し、アルカリ現像液に対する溶解性を向上させる作用を示す。

【０１８７】

（活性剤）

本発明において、感光性層、感光性層上層および感光性層下層には、塗布性を良化するため、また、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭６２－２５１７４０号

50

公報や特開平 3 - 2 0 8 5 1 4 号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭 5 9 - 1 2 1 0 4 4 号公報、特開平 4 - 1 3 1 4 9 号公報に記載されているような両性界面活性剤、E P 9 5 0 5 1 7 公報に記載されているようなシロキサン系化合物、特開昭 6 2 - 1 7 0 9 5 0 号公報、特開平 1 1 - 2 8 8 0 9 3 号公報、特願 2 0 0 1 - 2 4 7 3 5 1 号に記載されているようなフッ素含有のモノマー共重合体を添加することができる。

【0188】

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両性活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2 - アルキル - N - カルボキシエチル - N - ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインや N - テトラデシル - N , N - ベタイン型（例えば、商品名「アモーゲン K」：第一工業（株）製）等が挙げられる。

10

【0189】

シロキサン系化合物としては、ジメチルシロキサンとポリアルキレンオキシドのブロック共重合体が好ましく、具体例として、（株）チッソ社製、D B E - 2 2 4、D B E - 6 2 1、D B E - 7 1 2、D B P - 7 3 2、D B P - 5 3 4、独 T e g o 社製、T e g o G l i d e 1 0 0 等のポリアルキレンオキシド変性シリコンを挙げることができる。

【0190】

前記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の感光性層下層或いは感光性層上層の全固形分に占める割合は、0 . 0 1 ~ 1 5 質量%が好ましく、より好ましくは 0 . 1 ~ 5 質量%、更に好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 5 質量%である。

20

【0191】

《支持体》

本発明においては、金属、アルカリ可溶性樹脂等の種々の材料を用いた支持体を使用することができる。好ましくは、アルミニウム支持体である。

【0192】

アルミニウム支持体は、純アルミニウム板又はアルミニウム合金板である。

【0193】

アルミニウム合金としては、種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられ、各種圧延方法により製造されたアルミニウム板が使用できる。また、近年普及しつつあるスクラップ材およびリサイクル材などの再生アルミニウム地金を圧延した再生アルミニウム板も使用できる。

30

【0194】

アルミニウム支持体は粗面化（砂目立て処理）するに先立って表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。又、脱脂処理には、苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、前記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬しデスマット処理を施すことが好ましい。

40

【0195】

次いで粗面化処理が施される。粗面化の方法としては、例えば、機械的方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。本発明では、塩酸を主体とする電解液中での交流電解粗面化処理が好ましいが、それに先立ち、機械的粗面化処理および硝酸を主体とする電解粗面化処理を施しても良い。

【0196】

50

機械的粗面化方法は特に限定されるものではないが、ブラシ研磨法、ホーニング研磨法が好ましい。ブラシ研磨法による粗面化は、例えば、直径0.2～0.8mmのブラシ毛を使用した回転ブラシを回転し、支持体表面に、例えば、粒径10～100μmの火山灰の粒子を水に均一に分散させたスラリーを供給しながら、ブラシを押し付けて行うことができる。ホーニング研磨による粗面化は、例えば、粒径10～100μmの火山灰の粒子を水に均一に分散させ、ノズルより圧力をかけ射出し、支持体表面に斜めから衝突させて粗面化を行うことができる。又、例えば、支持体表面に、粒径10～100μmの研磨剤粒子を、100～200μmの間隔で、 $2.5 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ 個/cm²の密度で存在するように塗布したシートを張り合わせ、圧力をかけてシートの粗面パターンを転写することにより粗面化を行うこともできる。

10

【0197】

前記の機械的粗面化法で粗面化した後は、支持体の表面に食い込んだ研磨剤、形成されたアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、リン酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でも、水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、0.5～5g/m²が好ましい。アルカリ水溶液で浸漬処理を行った後、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

20

【0198】

硝酸を主体とする電解粗面化処理は、一般には、1～50ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、10～30ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、10～200A/dm²の範囲を用いることができるが、20～100A/dm²の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、100～5000C/dm²の範囲を用いることができるが、100～2000C/dm²の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は、10～50の範囲を用いることができるが、15～45の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における硝酸濃度は0.1～5質量%が好ましい。電解液には、必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、リン酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、しゅう酸、アルミニウムイオン等を加えることができる。

30

【0199】

前記の硝酸を主体とする電解粗面化処理後は、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、リン酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、0.5～5g/m²が好ましい。又、アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【0200】

塩酸を主体とする電解液中での交流電解粗面化処理は、塩酸濃度は5～20g/lであり、好ましくは6～15g/lである。電流密度は15～120A/dm²であり、好ましくは20～90A/dm²である。電気量は400～2000C/dm²であり、好ましくは500～1200C/dm²である。周波数は40～150Hzの範囲で行うことが好ましい。電解液の温度は、10～50の範囲を用いることができるが、15～45の範囲から選ぶのが好ましい。電解液には、必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、リン酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、しゅう酸、アルミニウムイオン等を加えることができる。

40

【0201】

前記の塩酸を主体とする電解液中で電解粗面化処理を施した後は、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、リン酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、

50

水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.5 \sim 2 \text{ g/m}^2$ が好ましい。又、アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【0202】

得られるアルミニウム支持体の感光性層側の表面の算術平均粗さ (R_a) は $0.4 \sim 0.6 \text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、粗面化処理での塩酸濃度、電流密度、電気量の組み合わせで制御することが出来る。

【0203】

粗面化処理の次には、陽極酸化処理を行い、陽極酸化皮膜を形成する。本発明に係る陽極酸化処理の方法は、電解液として硫酸又は硫酸を主体とする電解液を用いて行うのが好ましい。硫酸の濃度は、 $5 \sim 50$ 質量% が好ましく、 $10 \sim 35$ 質量% が特に好ましい。温度は $10 \sim 50$ が好ましい。処理電圧は 18 V 以上であることが好ましく、 20 V 以上であることが更に好ましい。電流密度は $1 \sim 30 \text{ A/dm}^2$ が好ましい。電気量は $200 \sim 6000 \text{ C/dm}^2$ が好ましい。

【0204】

形成される陽極酸化被覆量は、 $2 \sim 6 \text{ g/m}^2$ が好ましく、好ましくは $3 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である。陽極酸化被覆量は、例えばアルミニウム板を燐酸クロム酸溶液（燐酸 85% 液： 35 ml 、酸化クロム (IV)： 20 g を 1 L の水に溶解して作製）に浸漬し、酸化被膜を溶解し、板の被覆溶解前後の質量変化測定等から求められる。陽極酸化皮膜にはマイクロポアが生成されるが、マイクロポアの密度は、 $400 \sim 700$ 個/ μm^2 が好ましく、 $400 \sim 600$ 個/ μm^2 が更に好ましい。

【0205】

陽極酸化処理された支持体は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。

【0206】

< 親水化処理 >

本発明では、これらの処理を行った後に、親水化処理を施すことが耐薬品性、感度の面から好ましい。

【0207】

親水化処理は特に限定されないが、水溶性のアルカリ可溶性樹脂、たとえばポリビニルホスホン酸、ポリビニルアルコール及びその誘導体、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、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（例えばホウ酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたものが使用できる。

【0208】

更に、特開平 5 - 304358 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し得る官能基を共有結合させたゾル-ゲル処理基板も用いられる。好適なのは、ポリビニルホスホン酸を含有する水溶液による親水化処理を行うことである。

【0209】

処理としては、塗布式、スプレー式、ディップ式等限定されないが、設備を安価にするにはディップ式が好適である。ディップ式の場合には、ポリビニルホスホン酸を $0.05 \sim 3\%$ の水溶液で処理することが好ましい。処理温度は $20 \sim 90$ 、処理時間は $10 \sim 180$ 秒が好ましい。処理後、過剰に積層したポリビニルホスホン酸を除去するため、スキージ処理又は水洗処理を行うことが好ましい。更に乾燥処理を行うことが好ましい。

【0210】

乾燥温度としては、 $40 \sim 180$ が好ましく、更に好ましくは $50 \sim 150$ である。乾燥処理することで感光性層下層との接着性、断熱層としての機能が向上し、耐薬品性

、感度が向上するので、好ましい。

【0211】

親水性処理層の膜厚は、接着性、断熱性、感度の面から $0.002 \sim 0.1 \mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは $0.005 \sim 0.05 \mu\text{m}$ である。

【0212】

《バックコート層》

本発明の平版印刷版材料は、支持体の裏面に、現像処理でのアルミニウムの陽極酸化皮膜の溶出を抑えるために、バックコート層を設けてもよい。バックコート層を設置することにより、現像スラッジが抑えられ、現像液交換期間が長くなったり、補充液量が少なくなったりするので好ましい。好ましいバックコート層の態様は、(a)有機金属化合物又は無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物、(b)コロイダルシリカゾル、(c)有機高分子化合物を含むものである。

10

【0213】

バックコート層に用いられる(a)金属酸化物としては、シリカ(酸化ケイ素)、酸化チタン、酸化ホウ素、酸化アルミニウムや酸化ジルコニウム及びそれらの複合体などが挙げられる。本発明で用いられるバックコート層中の金属酸化物は、有機金属化合物あるいは無機金属化合物を水および有機溶媒中で、酸、又はアルカリなどの触媒で加水分解、及び縮重合反応を起こさせたいわゆるゾル-ゲル反応液を支持体の裏面に塗布、乾燥することにより得られる。ここで用いる有機金属化合物あるいは無機金属化合物としては、例えば、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、金属酢酸塩、金属シュウ酸塩、金属硝酸塩、金属硫酸塩、金属炭酸塩、金属オキシ塩化物、金属塩化物およびこれらを部分加水分解してオリゴマー化した縮合物が挙げられる。

20

【0214】

《塗布乾燥》

感光性層、感光性層上層および感光性層下層は、通常前記各成分を溶媒に溶かして、支持体上に順次塗布することにより形成することができる。ここで使用する溶媒としては下記の塗布溶剤が使用できる。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。

【0215】

(塗布溶剤)

例えば n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、n-ヘキサノール、2-ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-ヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタングリコール、ジメチルトリグリコール、フリフリルアルコール、ヘキシレングリコール、ヘキシルエーテル、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、ブチルフェニルエーテル、エチレングリコールモノアセテート、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、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルカルビトール、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトニルアセトン、イソホロン、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、炭酸プロピレン、酢酸フェニル、酢酸-sec-ブチル

30

40

50

、酢酸シクロヘキシル、シュウ酸ジエチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、 γ -ブチルラクトン、3-メトキシ-1-ブタノール、4-メトキシ-1-ブタノール、3-エトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、3-メトキシ-3-エチル-1-ペンタノール、4-エトキシ-1-ペンタノール、5-メトキシ-1-ヘキサノール、3-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ペンタノン、5-ヒドロキシ-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-3-ペンタノン、6-ヒドロキシ-2-ペンタノン、4-ヒドロキシ-3-ペンタノン、6-ヒドロキシ-2-ヘキサノン、3-メチル-3-ヒドロキシ-2-ペンタノン、メチルセルソルブ(MC)、エチルセルソルブ(EC)等が挙げられる。

【0216】

塗布に用いる溶剤としては、感光性層上層に用いるアルカリ可溶性高分子と感光性層下層に用いるアルカリ可溶性高分子に対して溶解性の異なるものを選ぶことが好ましい。つまり、感光性層下層を塗布した後、それに隣接して感光性層上層である感光性層を塗布する際、最上層の塗布溶剤として感光性層下層のアルカリ可溶性高分子を溶解させる溶剤を用いると、層界面での混合が無視できなくなり、極端な場合、重層にならず均一な単一層になってしまう場合がある。このように、隣接する2つの層の界面で混合が生じたり、互いに相溶して均一層の如き挙動を示す場合、2層を有することによる本発明の効果が損なわれる虞があり、好ましくない。このため、上部の感光性層を塗布するのに用いる溶剤は、感光性層下層に含まれるアルカリ可溶性高分子に対する貧溶剤であることが望ましい。

【0217】

感光性層上下層の層界面での混合を抑制するために、ウェブの走行方向に対してほぼ直角に設置したスリットノズルより高圧エアを吹きつけることや、蒸気等の加熱媒体を内部に供給されたロール(加熱ロール)よりウェブの下面から伝導熱として熱エネルギーを与えること、あるいはそれらを組み合わせること等により、二層目を塗布後に極めて速く溶剤を乾燥させる方法を使用できる。

【0218】

2つの層が本発明の効果を十分に発揮するレベルにおいて層間を部分的に相溶させる方法としては、前記溶剤溶解性の差を利用する方法、2層目を塗布後に極めて速く溶剤を乾燥させる方法いずれにおいても、その程度を調整することができる。

【0219】

各層を塗布する場合の溶媒中の前記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50質量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の感光性層の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、感光性層上層は0.05~1.0g/m²が、感光性層下層は0.3~3.0g/m²であることが好ましい。感光性層上層及び下層の2層の合計で0.5~3.0g/m²であることが、被膜特性及び感度の観点から好ましい。

【0220】

調製された塗布組成物(感光性層用塗布液)は、従来公知の方法で支持体上に塗布し、乾燥し、平版印刷版材料を作製することができる。塗布液の塗布方法としては、例えばエアドクタコート法、ブレードコート法、ワイヤバー法、ナイフコート法、ディップコート法、リバースロールコート法、グラビヤコート法、キャストコーティング法、カーテンコート法及び押し出しコーター法等を挙げることができる。

【0221】

感光性層の乾燥温度は、60~160の範囲が好ましく、より好ましくは80~140、特に好ましくは90~120の範囲である。また乾燥装置に赤外線放射装置を設置し、乾燥効率の向上を図ることもできる。

【0222】

支持体上に前記感光性層用塗布液を塗布、乾燥した後、性能を安定させるためにエージング処理を行っても良い。エージング処理は、乾燥ゾーンと連続して実施されてもよく、分けて実施されてもよい。前記エージング処理は、特開2005-17599号に記載の上層の表面に対してOH基を有する化合物を接触させる工程として使用しても良い。エー

10

20

30

40

50

ジング工程においては、形成された感光性層の表面から水に代表される極性基を有する化合物を浸透、拡散させることで、感光性層中において水を仲立ちとした相互作用性の向上が生じるとともに、加熱による凝集力の向上を図ることができ、感光性層の特性を改良することができる。

【0223】

エーjing工程における温度条件は、拡散すべき化合物が一定量以上気化するように設定することが望ましく、浸透、拡散させる物質としては、水が代表的なものであるが、分子内に極性基、例えば、水酸基、カルボキシル基、ケトン基、アルデヒド基、エステル基などを有する化合物であれば同様に好適に用いることができる。このような化合物としては、好ましくは沸点が200 以下の化合物であり、更に好ましくは沸点が150 以下の化合物であり、また、好ましくは沸点が50度以上、更に好ましくは沸点が70度以上である。分子量は150以下が好ましく、100以下が更に好ましい。

10

【0224】

《露光現象》

前記のようにして作製された平版印刷版材料は、通常、像露光、現像処理を施され、平版印刷版として用いられる。

【0225】

像露光に用いられる光線の光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。像露光は市販のCTP用セッターを用い、デジタル変換されたデータに基づいて、赤外線レーザ(830nm)で露光した後、現像等の処理をすることにより、アルミニウム板支持体表面に画像を形成し、平版印刷版として供することができる。

20

【0226】

製版方法に用いられる露光装置としてはレーザビーム方式であれば特に限定されず、円筒外面(アウトードラム)走査方式、円筒内面(インナードラム)走査方式、平面(フラットベッド)走査方式のいずれも用いることができるが、低照度長時間露光による生産性を上げるためにマルチビーム化しやすいアウトードラム方式が好ましく用いられ、特にGLV変調素子を備えたアウトードラム方式の露光装置が好ましい。

【0227】

露光工程において、GLV変調素子を備えたレーザ露光記録装置を用いてマルチチャンネル化することが平版印刷版の生産性を向上させる上で好ましい。GLV変調素子としては、レーザビームを200チャンネル以上に分割できるものが好ましく、500チャンネル以上に分割できるものが更に好ましい。また、レーザビーム径は、15μm以下が好ましく、10μm以下が更に好ましい。レーザ出力は10~100Wが好ましく、20~80Wが更に好ましい。ドラム回転数は、20~300rpmが好ましく、30~200rpmが更に好ましい。

30

【0228】

(現像液)

本発明の平版印刷版材料に適用できる現像液及び補充液は、好ましくはpHが9.0~14.0の範囲、より好ましくは12.0~13.5の範囲にあるものである。

40

【0229】

現像液(以下、補充液も含めて現像液と呼ぶ)には、従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、塩基としては水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムが好適に用いられる。これらのアルカリ剤は、単独もしくは二種以上を組み合わせて用いられる。その他として、例えば、珪酸カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウム、メタ珪酸カリウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸リチウム、メタ珪酸アンモニウム、リン酸三カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三リチウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二リチウム、リン酸二アンモニウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素アンモニウム、硼酸カリウム、

50

硼酸ナトリウム、硼酸リチウム、硼酸アンモニウム等があげられ、予め形成された塩の形で加えられてもよい。この場合も、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウムをpH調整に加えることができる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も組み合わせて用いられる。もっとも好ましいものとして珪酸カリウム及び珪酸ナトリウムがあげられる。珪酸塩の濃度は、 SiO_2 濃度換算で2~4質量%である。また、 SiO_2 とアルカリ金属Mのmol比(SiO_2/M)が、0.25~2の範囲であることがより好ましい。

10

【0230】

尚、現像液とは、現像のスタート時に使用される未使用の液だけでなく、赤外レーザ感熱性平版印刷版材の処理によって低下する液の活性度を補正するために補充液が補充され、活性度が保たれた液(いわゆるランニング液)を含む。

【0231】

現像液及び補充液には、現像性の促進や現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

【0232】

現像液及び補充液には、現像性を高めるために前記の他に以下のような添加剤を加えることができ、例えば、特開昭58-75152号公報記載の NaCl 、 KCl 、 KBr 等の中性塩、特開昭59-121336号公報記載の $[\text{Co}(\text{NH}_3)]_6\text{Cl}_3$ 等の錯体、特開昭56-142258号公報記載のビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリル酸ナトリウムの共重合体等の両性高分子電解質、特開昭59-75255号公報記載の Si 、 Ti 等を含む有機金属界面活性剤、特開昭59-84241号公報記載の有機硼素化合物等が挙げられる。

20

【0233】

現像液及び補充液には、更に必要に応じて防腐剤、着色剤、増粘剤、消泡剤及び硬水軟化剤などを含有させることもできる。

【0234】

また、現像液及び補充液は、使用時よりも水の含有量を少なくした濃縮液としておき、使用時に水で希釈するようにしておくことが運搬上有利である。この場合の濃縮度は、各成分が分離や析出を起こさない程度が適当であるが、必要により可溶化剤を加えることが好ましい。可溶化剤としては、特開平6-32081号公報記載のトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸及びそれらのアルカリ金属塩等のいわゆるヒドロトロブ剤が好ましく用いられる。

30

【0235】

(ノンシリケート現像液)

本発明の平版印刷版材料の現像に適用するのには、ケイ酸アルカリを含有せず、非還元糖と塩基とを含有したいわゆる「ノンシリケート現像液」を使用することもできる。この現像液を用いて、平版印刷版材料の現像処理を行うと、記録層の表面を劣化させることがなく、かつ記録層の着肉性を良好な状態に維持することができる。また、平版印刷版材料は、一般には現像ラチテュードが狭く、現像液pHによる画線幅等の変化が大きいが、ノンシリケート現像液にはpHの変動を抑える緩衝性を有する非還元糖が含まれているため、シリケートを含む現像処理液を用いた場合に比べて有利である。更に、非還元糖は、シリケートに比べて液活性度を制御するための電導度センサーやpHセンサー等を汚染し難いため、この点でも、ノンシリケート現像液は有利である。また、ディスクリミネーション向上効果が顕著である。

40

【0236】

前記非還元糖とは、遊離のアルデヒド基やケトン基を持たず、還元性を示さない糖類で

50

あり、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体、及び糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類され、いずれも本発明において好適に用いることができる。なお、本発明においては、特開平 8 - 3 0 5 0 3 9 号公報に記載された非還元糖を好適に使用することができる。

【 0 2 3 7 】

これらの非還元糖は、1 種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。前記非還元糖の前記ノンシリケート現像液中における含有量としては、高濃縮化の促進、及び入手性の観点から、0 . 1 ~ 3 0 質量 % が好ましく、1 ~ 2 0 質量 % がより好ましい。

【 0 2 3 8 】

(処理方法)

本発明の平版印刷版材料から印刷版を作製する製版方法としては、自動現像機を用いることが好ましい。

【 0 2 3 9 】

自動現像機は、好ましくは現像浴に自動的に補充液を必要量補充する機構が付与されており、好ましくは一定量を超える現像液は、排出する機構が付与されており、好ましくは現像浴に自動的に水を必要量補充する機構が付与されており、好ましくは、通版を検知する機構が付与されており、好ましくは通版の検知をもとに版の処理面積を推定する機構が付与されており、好ましくは通版の検知及び / 又は処理面積の推定をもとに補充しようとする補充液及び / 又は水の補充量及び / 又は補充タイミングを制御する機構が付与されており、好ましくは現像液の温度を制御する機構が付与されており、好ましくは現像液の p H 及び / 又は電導度を検知する機構が付与されており、好ましくは現像液の p H 及び / 又は電導度をもとに補充しようとする補充液及び / 又は水の補充量及び / 又は補充タイミングを制御する機構が付与されている。

【 0 2 4 0 】

自動現像機は、現像工程の前に前処理液に版を浸漬させる前処理部を有してもよい。この前処理部は、好ましくは版面に前処理液をスプレーする機構が付与されており、好ましくは前処理液の温度を 2 5 ~ 5 5 の任意の温度に制御する機構が付与されており、好ましくは版面をローラー状のブラシにより擦る機構が付与されている。またこの前処理液としては、水などが用いられる。

【 0 2 4 1 】

上述の組成からなる現像液で現像処理された平版印刷版材料は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を主成分とするフィニッシャーや保護ガム液で後処理を施される。本発明の平版印刷版材料の後処理には、これらの処理を種々組み合わせる用いることができ、例えば、現像後 - 水洗 - 界面活性剤を含有するリンス液処理や現像 - 水洗 - フィニッシャー液による処理が、リンス液やフィニッシャー液の疲労が少なく好ましい。

【 0 2 4 2 】

更に、リンス液やフィニッシャー液を用いた多段向流処理も好ましい態様である。これらの後処理は、一般に現像部と後処理部とからなる自動現像機を用いて行われる。後処理液は、スプレーノズルから吹き付ける方法、処理液が満たされた処理槽中を浸漬搬送する方法が用いられる。また、現像後一定量の少量の水洗水を版面に供給して水洗し、その廃液を現像液原液の希釈水として再利用する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じてそれぞれの補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の後処理液で処理する、いわゆる使い捨て処理方式も適用できる。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。

【 0 2 4 3 】

(バーニング処理)

製版され得られた平版印刷版は、より一層の高耐刷力平版印刷版としたい場合には、所望によりバーニング処理が施される。

【 0 2 4 4 】

平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭 6 1 - 2 5 1 8 号、同 5 5 - 2 8 0 6 2 号、特開昭 6 2 - 3 1 8 5 9 号、同 6 1 - 1 5 9 6 5 5 号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

【 0 2 4 5 】

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

【 0 2 4 6 】

整面液の塗布量は、一般に $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ (乾燥質量) が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ(たとえば富士フイルム(株)より販売されているバーニングプロセッサ:「BP-1300」)などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、 $180 \sim 300$ の範囲で $1 \sim 20$ 分の範囲が好ましい。

【 0 2 4 7 】

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

【 0 2 4 8 】

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等につけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【 0 2 4 9 】

(包材 - 合紙)

本発明の平版印刷版材料は、表面層を塗布乾燥後に、保存中の機械的な衝撃を防ぐために、あるいは搬送中における無用な衝撃を軽減するために、印刷版間に合紙が挿入し、保存、保管、運搬などが行われることが好ましい。合紙については各種合紙を適宜選択して用いることができる。

【 0 2 5 0 】

合紙には、一般に、材料コストを抑制するために、低コストの原料が選択されることが多く、例えば、木材パルプを 100% 使用した紙や、木材パルプとともに合成パルプを混合使用した紙、及びこれらの表面に低密度又は高密度ポリエチレン層を設けた紙等を使用することができる。特に合成パルプやポリエチレン層を使用しない紙では材料コストが低くなるので、低コストで合紙を製造することができる。

【 0 2 5 1 】

前記した合紙の仕様の中でも、好ましい仕様としては、坪量が $30 \sim 60 \text{ g/m}^2$ 、平滑度が、JIS 8 1 1 9 に規定されたベックの平滑度測定方法で $10 \sim 100$ 秒、水分量が JIS 8 1 2 7 に規定された含水率測定方法で $4 \sim 8\%$ 、密度が $7 \sim 9 \times 10^5 \text{ g/m}^3$ のものである。また、残留溶剤の吸収のため、少なくとも感光性層と接触する面がポリマーなどでラミネートされていないものが好ましい。

【 0 2 5 2 】

《印刷》

印刷は、一般的な平版印刷機を用いて行うことができる。

【 0 2 5 3 】

近年印刷業界においても環境保全が叫ばれ、印刷インキにおいては石油系の揮発性有機化合物(VOC)を使用しないインキが開発されその普及が進みつつあるが、本発明の効果はこのような環境対応の印刷インキを使用した場合に特に顕著である。環境対応の印刷インキとしては大日本インキ化学工業社製の大豆油インキ“ナチュラルス100”、東洋インキ社製のVOCゼロインキ“TKハイエコーNV”、東京インキ社製のプロセスインキ“ソイセルボ”等があげられる。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0254】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。尚、特に断りない限り、実施例中の「部」は、「質量部」を表す。

【0255】

実施例 1

(基材の作製)

厚さ 0.24 mm のアルミニウム板 (材質 1050、調質 H16) を、50 の 5 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、溶解量が 2 g/m^2 になるように溶解処理を行い水洗した後、25 の 10 質量 % 硝酸水溶液中に 30 秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。次いで、このアルミニウム板を塩酸 10 g/L、アルミニウム 0.5 g/L 含有する電解液により、正弦波の交流を用いて、電流密度が 60 A/dm^2 の条件で電解粗面化処理を行った。

10

【0256】

この際の電極と試料表面との距離は 10 mm とした。電解粗面化処理は 12 回に分割して行い、一回の処理電気量 (陽極時) を 80 C/dm^2 とし、合計で 960 C/dm^2 の処理電気量 (陽極時) とした。また各回の粗面化処理の間に 1 秒間の休止時間を設けた。

【0257】

電解粗面化後は 50 に保たれた 10 質量 % 磷酸水溶液中に浸漬して、粗面化された面のスマット含めた溶解量が 1.2 g/m^2 になるようにエッチングし、水洗した。

20

【0258】

次いで 20 % 硫酸水溶液中で、20 V の定電圧条件で電気量が 250 C/dm^2 となるように陽極酸化処理を行い、更に水洗した。次いで水洗後の表面水をスクイーズした後、85 に保たれた 2 質量 % の 3 号珪酸ソーダ水溶液に 30 秒間浸漬し、水洗を行った後に、0.4 質量 % のポリビニルホスホン酸 60 で 30 秒間浸漬し、水洗した。表面をスクイーズして、直ちに 130 で 50 秒間熱処理を行い、基材を得た。

【0259】

基材の平均粗さは、SE1700α (小坂研究所 (株)) を用いて測定したところ、 $0.55 \mu\text{m}$ であった。また基材のセル径は、SEM で 10 万倍で観察したところ、 40 nm であった。ポリビニルホスホン酸の膜厚は $0.01 \mu\text{m}$ であった。

30

【0260】

(単層感光性層印刷版材料の作製)

(塗布乾燥)

前記表面処理済み支持体 (基材) 上に、下記組成の赤外光感光層塗布液を乾燥時 1.40 g/m^2 になるようダイコーターで塗布し、120 で 1.0 分間乾燥し、平版印刷版材料を得た。

【0261】

さらに $600 \text{ mm} \times 400 \text{ mm}$ のサイズに断裁した後、作製した感光性平版印刷版材料を合紙 P とはさんで 200 枚積み上げた。この状態で、50、絶対湿度 0.037 kg/kg の条件下で 24 時間エージング処理を行った。

40

【0262】

(合紙 P)

漂白クラフトパルプを叩解し、4 % の濃度に希釈した紙料にロジン系サイズ剤を 0.4 質量 % 加え、硫酸アルミニウムを $\text{pH} = 5$ になるように加えた。この紙料に澱粉を主成分とする紙力剤を 5.0 質量 % 塗布し、抄紙して水分 5 % の 40 g/m^2 の合紙 P を作製した。

【0263】

(赤外光感光層塗布液)

アクリル樹脂 1

10 質量部

本発明に係る一般式 1 で表される化合物等 (表 1 に記載)

25 質量部

50

ノボラック樹脂 (CNR) 45 質量部
 ピクトリアピュアブルー染料 3.0 質量部
 下記に示す酸分解性化合物 5.0 質量部
 酸発生剤: BR22 (前記) 5.0 質量部
 赤外線吸収色素 (染料1) 5.0 質量部
 フッ素系界面活性剤; PF6520 (OMNOVA製) 0.8 質量部
 上記組成物を溶剤: メチルエチルケトン / 1-メトキシ-2-プロパノール (2 / 1)
 で溶解して1000質量部の単層感光性層塗布液とした。

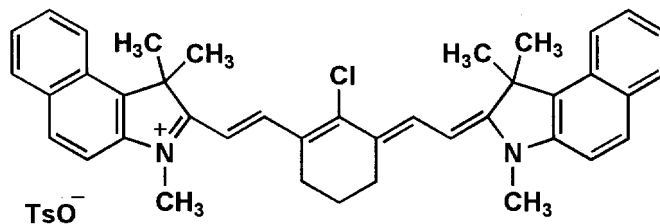
【0264】

ノボラック樹脂 (CNR): クレゾールノボラック樹脂 (m / p = 4 : 6、Mw 4000、旭有機材工業社製) 10

【0265】

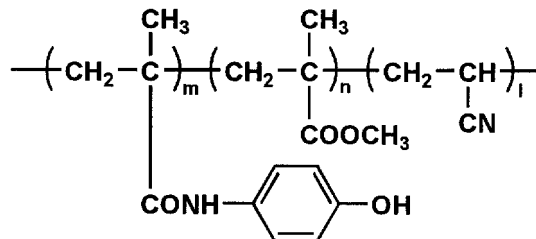
【化56】

染料1



20

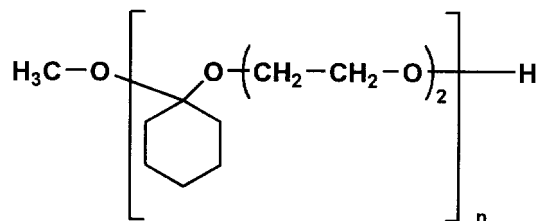
アクリル樹脂1



30

(Mw=22000 Mw/Mn=1.5 m : n : l=30 : 40 : 30)

酸分解性化合物



40

Mw = 1200

【0266】

(2層感光性層印刷版材料の作製)

(塗布乾燥)

50

前記表面処理済み支持体（基材）上に、下記組成の赤外光感光層下層塗布液を、乾燥時 1.0 g/m^2 になるようダイコーターで塗布し、120 で1.0分間乾燥した。

【0267】

その後、下記組成の赤外光感光層上層塗布液を、乾燥時 0.3 g/m^2 になるようダイコーターで塗布し、120 で1.5分間乾燥し平版印刷版材料を得た。さらに600mm×400mmのサイズに断裁した後、作製した感光性平版印刷版材料を合紙Pとはさんで200枚積み上げた。この状態で、感光性層を塗布乾燥した後、50、絶対湿度 0.037 kg/kg の条件下で24時間エージング処理を行った。

【0268】

（合紙P）

10

漂白クラフトパルプを叩解し、4%の濃度に希釈した紙料にロジン系サイズ剤を0.4質量%加え、硫酸アルミニウムを $\text{pH} = 5$ になるように加えた。この紙料に澱粉を主成分とする紙力剤を5.0質量%塗布し、抄紙して水分5%の 40 g/m^2 の合紙Pを作製した。

【0269】

（赤外光感光層下層塗布液）

アクリル樹脂2（*） 24.7 質量部

*：N-（p-ヒドロキシフェニル）マレイミド、アクリロニトリルとメチルメタクリレートとの三元共重合化合物（ $\text{Mw} = 12000$ 、モル比50：40：10）

ビクトリアピュアブルー染料 3.0 質量部 20

前記に示す酸分解性化合物 5.0 質量部

酸発生剤：BR22 1.0 質量部

赤外線吸収色素（染料1） 5.0 質量部

フッ素系界面活性剤：PF6520（OMNOVA製） 0.8 質量部

溶剤：γ-ブチロラクトン/メチルエチルケトン/1-メトキシ-2-プロパノール（1/2/1）で溶解して1000質量部の感光性層下層塗布液とした。

【0270】

（赤外光感光層上層塗布液）

本発明に係る一般式1で表される化合物等（表2に記載） 7.5 質量部

アクリル樹脂2 9.0 質量部 30

赤外線吸収色素（染料1） 1.5 質量部

フッ素系界面活性剤；PF6520（OMNOVA製） 0.3 質量部

下記に示すスルホニウム塩 1.5 質量部

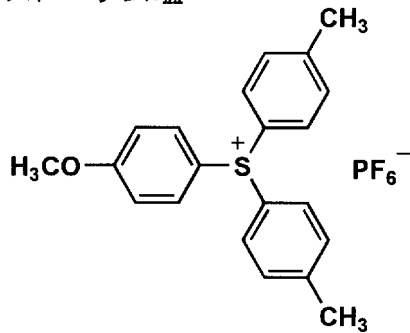
ポリエチレングリコール（PEG#4000） 2 質量部

上記組成物を溶剤：メチルエチルケトン/1-メトキシ-2-プロパノール（1/2）で溶解して1000質量部の感光性層上層塗布液とした。

【0271】

【化 5 7】

スルホニウム塩



10

【0 2 7 2】

(露光、現像)

大日本スクリーン製造株式会社製PTR-4300を用い、ドラム回転数1000rpm、レーザ出力30～100%に変化させて、解像度2400dpi(dpiとは、2.54cm当たりのドット数を表す。)で175線相当のテストパターンの画像露光を行った。

20

【0 2 7 3】

露光後の版は、自動現像機(Raptor 85 Thermal GLUNZ & JENSEN社製)、および下記現像液を用いて28℃で20秒間、現像処理を行った。稼動時の補充量は50ml/時、停止時の補充量は15ml/時、処理補充量は20ml/m²である。

【0 2 7 4】

<現像液 - 1>

A珪酸カリ(40%水溶液)日本化学(株)製	87.8g
苛性カリ(50%水溶液)東邦化学(株)製	61.1g
Trilon M Liquid(40%水溶液)BASF(株)製	1.4g
純水	896.0g

30

pH = 13.3

(感度)

レーザの露光エネルギーを変化させながら、100%ベタ画像露光後、現像した画像の各エネルギーの濃度を濃度計[D196:GRETAG社製]で測定する。現像後の濃度が、未塗布部の支持体濃度+0.01となるレーザ出力を感度とした。出力%が低い方が、感度は高いことを表す。

【0 2 7 5】

(現像ラチテュード)

現像液 - 1:純水 = 10:9の比率で現像液 - 1を希釈し、pH = 12.9の現像液 - 2を得た。

40

【0 2 7 6】

現像液 - 1、現像液 - 2それぞれで現像したときの感度差を評価した。感度差が少ないほど、現像ラチテュードに優れていることをあらわす。

【0 2 7 7】

(耐傷性)

耐摩耗性試験機(HEIDON-18)を用い、針先が0.5mmφのサファイア針を用い、荷重を1g～40gまで1g間隔で感光性層表面に傷をつけた。その後、現像処理を行い、現像後の感光性層が何gの荷重に耐え得るかを評価した。数値が大きいほど耐傷性に優れると評価する。

50

【 0 2 7 8 】

(保 存 性)

上記赤外光感光層塗布液をメンブレンフィルターによってろ過した後、密閉ガラス透明容器に入れ、25℃、遮光環境下に1週間保存した。

【 0 2 7 9 】

塗布性

上記条件によって保存後に目視によって不溶解物の発生および塗布性を確認した。なおいずれのサンプルにおいても製造直後の塗布液には不溶解物は認められず、メンブレンフィルター上にも固形物は認められなかった。不溶解物が発生し、塗布できなかったサンプルを×で、不溶解物の発生無く塗布可能であったサンプルを○で示す。

10

【 0 2 8 0 】

感 度

平版印刷版材料を40℃・80%RHの条件で恒温槽(TABI ESPEC: CORP製)に3日間投入して経時保存処理した後、上記即時の感度測定の場合と同様にして感度を測定し、感度の変動を求めた。数字が小さい方が保存性に優れていることをあらわす。

【 0 2 8 1 】

結果を表1、表2に示す。

【 0 2 8 2 】

【表 1】

感光層単層系

平版印刷版 材料	種類No.	本発明に係る一般式1で表される化合物等(樹脂)			感度 (%)	現像ラチチュード (%)	耐傷性 (g)	保存性		備考
		例示構造	樹脂残基用の樹脂	合成条件				塗布性	感度(%)	
1	X-1				85	100	20	○	25	比較
2	X-2				90	100	18	×	24	比較
3	X-3				95	100	20	×	28	比較
4	樹脂A	5	Nov-1	合成条件-1	60	65	30	○	10	本発明
5	樹脂B	26	Nov-2	合成条件-2	65	70	29	○	8	本発明
6	樹脂C	79	Nov-3	合成条件-3	55	70	30	○	5	本発明
7	樹脂D	1	Nov-1	合成条件-1	50	60	32	○	5	本発明
8	樹脂E	13	Nov-2	合成条件-2	55	70	30	○	10	本発明
9	樹脂F	24	Nov-3	合成条件-3	60	70	31	○	9	本発明
10	樹脂G	34	Nov-1	合成条件-1	55	70	30	○	8	本発明
11	樹脂H	37	Nov-2	合成条件-2	60	75	31	○	8	本発明
12	樹脂I	48	Nov-3	合成条件-3	60	65	30	○	5	本発明
13	樹脂J	54	Nov-1	合成条件-1	60	70	32	○	10	本発明
14	樹脂K	63	Nov-2	合成条件-2	65	70	30	○	8	本発明
15	樹脂L	67	Nov-3	合成条件-3	60	65	30	○	7	本発明
16	樹脂M	74	Nov-1	合成条件-1	50	55	33	○	5	本発明
17	樹脂N	75	Nov-1	合成条件-1	60	65	31	○	8	本発明
18	樹脂O	86	Nov-1	合成条件-1	65	65	30	○	8	本発明
19	樹脂P	87	Nov-1	合成条件-1	65	70	30	○	7	本発明
20	樹脂Q	89	Nov-1	合成条件-1	55	55	33	○	6	本発明
21	樹脂R	99	Nov-1	合成条件-1	60	70	30	○	10	本発明
22	樹脂S	103	Nov-1	合成条件-2	60	65	30	○	9	本発明
23	樹脂T	110	Nov-1	合成条件-2	60	65	30	○	9	本発明
24	樹脂U	113	Nov-1	合成条件-2	55	70	30	○	10	本発明
25	樹脂V	118	Nov-1	合成条件-2	55	70	31	○	10	本発明
26	樹脂W	127	Nov-1	合成条件-2	60	65	30	○	9	本発明
27	樹脂X	132	Nov-1	合成条件-2	60	70	30	○	10	本発明

【表 2】

感光層 2 層系

材料	種類No.	本発明に係る一般式 1 で表される化合物等(樹脂)			感度 (%)	現像ラチテュード (%)	耐傷性 (g)	保存性		備考
		例示構造	樹脂残基用の樹脂	合成条件				塗布性	感度(%)	
1	X-1				75	85	29	○	26	比較
2	X-2				85	90	28	×	25	比較
3	X-3				90	85	29	×	25	比較
4	樹脂 A	5	Nov-1	合成条件-1	40	35	37	○	9	本発明
5	樹脂 B	26	Nov-2	合成条件-2	45	40	38	○	7	本発明
6	樹脂 C	79	Nov-3	合成条件-3	35	35	39	○	5	本発明
7	樹脂 D	1	Nov-1	合成条件-1	30	30	40	○	6	本発明
8	樹脂 E	13	Nov-2	合成条件-2	35	40	38	○	11	本発明
9	樹脂 F	24	Nov-3	合成条件-3	40	40	38	○	10	本発明
10	樹脂 G	34	Nov-1	合成条件-1	35	40	38	○	9	本発明
11	樹脂 H	37	Nov-2	合成条件-2	40	45	39	○	9	本発明
12	樹脂 I	48	Nov-3	合成条件-3	45	40	38	○	6	本発明
13	樹脂 J	54	Nov-1	合成条件-1	45	40	38	○	9	本発明
14	樹脂 K	63	Nov-2	合成条件-2	45	40	37	○	9	本発明
15	樹脂 L	67	Nov-3	合成条件-3	40	35	39	○	8	本発明
16	樹脂 M	74	Nov-1	合成条件-1	35	30	38	○	5	本発明
17	樹脂 N	75	Nov-2	合成条件-2	40	35	37	○	7	本発明
18	樹脂 O	79	Nov-3	合成条件-3	45	35	38	○	8	本発明
19	樹脂 P	86	Nov-1	合成条件-1	45	40	38	○	7	本発明
20	樹脂 Q	89	Nov-2	合成条件-2	35	30	40	○	5	本発明
21	樹脂 R	99	Nov-1	合成条件-1	45	40	37	○	9	本発明
22	樹脂 S	103	Nov-1	合成条件-2	45	40	38	○	8	本発明
23	樹脂 T	110	Nov-1	合成条件-2	40	40	38	○	8	本発明
24	樹脂 U	113	Nov-1	合成条件-2	40	35	37	○	10	本発明
25	樹脂 V	118	Nov-1	合成条件-2	40	40	37	○	10	本発明
26	樹脂 W	127	Nov-1	合成条件-2	45	40	38	○	9	本発明
27	樹脂 X	132	Nov-1	合成条件-2	45	40	38	○	9	本発明

【0284】

X-1: 特許第3836605号公報に記載のP-7

10

20

30

40

50

X - 2 : 特表 2 0 0 4 - 5 2 6 9 8 6 号公報記載の樹脂 A

X - 3 : ベース樹脂を NP - 1 とした以外は特表 2 0 0 4 - 5 2 6 9 8 6 号公報記載の樹脂 A と同様にして合成した樹脂

表 1、表 2 から明らかなように、本発明の場合には、大版での高生産性に対応した耐傷性を有し、pH が低い又は疲労した活性の低い現像液に対しての感度、現像ラチテュードに優れ、保存安定性に優れていることがわかる。

【 0 2 8 5 】

本発明の場合には、大版での高生産性に対応した耐傷性を有し、pH が低い又は疲労した活性の低い現像液に対しての感度、現像ラチテュードに優れ、保存安定性に優れた平版印刷版材料とそれに使用する印刷版材料用樹脂組成物を提供できることがわかる。

フロントページの続き

【要約の続き】

【選択図】なし