

(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2010-54959

(P2010-54959A)

(43) 公開日 平成22年3月11日(2010.3.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/30 (2006.01)	G03F 7/30 501	2H025
G03F 7/00 (2006.01)	G03F 7/30	2H096
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/00 503	
	G03F 7/004 505	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 86 頁)

(21) 出願番号 特願2008-221664 (P2008-221664)
 (22) 出願日 平成20年8月29日 (2008.8.29)

(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100132986
 弁理士 矢澤 清純
 (72) 発明者 大石 近司
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
 (72) 発明者 河内 幾生
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

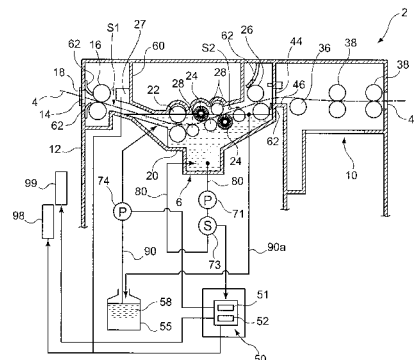
(54) 【発明の名称】 平版印刷版の作製方法

(57) 【要約】

【課題】優れた処理能力を発揮し、得られる版の性能を損なうことなく、処理工程の簡素化が可能な平版印刷版の作製方法を提供する

【解決手段】増感色素、重合開始剤、エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物、及びバインダーポリマーを含有する画像記録層が親水性支持体上に設けられた平版印刷版4の原版を画像露光し、低分子ヒドロキシカルボン酸イオン、pH緩衝剤、及び界面活性剤、並びに水溶性樹脂を含有するpH8.5～10.8の水溶液で満たされる現像槽20と、該現像槽20を含む処理パスラインの外に設けられた外部タンク5との間で、該現像槽20の液面を一定に保つように前記水溶液を循環させながら、画像露光された前記平版印刷版4の原版を該現像槽20に浸漬した状態で処理する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

増感色素、重合開始剤、エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物、及びバインダーポリマーを含有する画像記録層が親水性支持体上に設けられた平版印刷版原版を画像露光し、

低分子ヒドロキシカルボン酸イオン、pH緩衝剤、及び界面活性剤を含有するpH8.5～10.8の水溶液を収容した現像槽と、該現像槽を含む処理バスラインの外に設けられた外部タンクとの間で、該現像槽内の液面レベルを一定に保つように前記水溶液を循環させながら、画像露光された前記平版印刷版原版を該現像槽に浸漬した状態で処理する平版印刷版の作製方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 記載の平版印刷版の作製方法であって、

少なくとも 1 つの擦り部材を回転させながら前記現像槽内の前記水溶液中で前記平版印刷版原版に接触させ、該平版印刷版原版の非画像部を除去する平版印刷版の作製方法。

【請求項 3】

請求項 2 記載の平版印刷版の作製方法であって、

回転する前記擦り部材を接触させることによる前記平版印刷版原版の前記非画像部の除去動作が、該擦り部材と接触する該平版印刷版原版の部位が前記水溶液に触れてから 2 sec 以上経過後になされる平版印刷版の作製方法。

20

【請求項 4】

請求項 3 記載の平版印刷版の作製方法であって、

前記擦り部材を、前記現像槽における前記平版印刷版原版の搬送経路の中間より搬送方向下流に配置した平版印刷版の作製方法。

【請求項 5】

請求項 4 記載の平版印刷版の作製方法であって、

前記平版印刷版原版の搬送経路の前記現像槽より搬送方向上流位置にある搬入ローラの近傍、及び前記現像槽より搬送方向下流位置にある搬出ローラの近傍で、前記外部タンク内の前記水溶液を前記平版印刷版原版にスプレーする平版印刷版の作製方法。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、

画像露光された前記平版印刷版原版を、加熱処理した後、前記現像槽に浸漬した状態で処理する平版印刷版の作製方法。

30

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、

前記水溶液が、水溶性樹脂を含有する平版印刷版の作製方法。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、

前記低分子ヒドロキシカルボン酸イオンが、カルボン酸基を少なくとも 2 つ有するヒドロキシカルボン酸イオンである平版印刷版の作製方法。

40

【請求項 9】

請求項 1～7 のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、

前記低分子ヒドロキシカルボン酸イオンが、クエン酸イオン、酒石酸イオン、及びリンゴ酸イオンの群から選ばれる少なくとも 1 種である平版印刷版の作製方法。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、

前記 pH 緩衝剤が、炭酸イオン及び炭酸水素イオン、ホウ酸イオン、並びに水溶性のアミン化合物及びそのアミン化合物のイオンの群から選ばれる少なくとも 1 種である平版印刷版の作製方法。

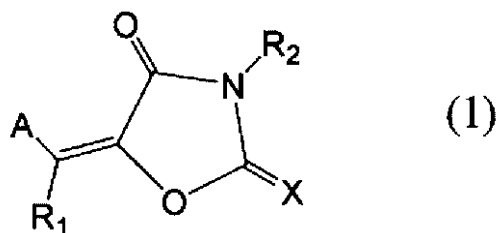
【請求項 11】

請求項 1～10 のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、

50

前記増感色素が、下記一般式(1)～(5)のいずれかで表される増感色素である平版印刷版の作製方法。

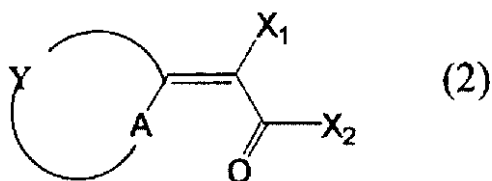
【化1】



10

(式(1)中、Aは置換基を有してもよい芳香族環又はヘテロ環を表し、Xは酸素原子、硫黄原子、又はN-(R₃)を表す。R₁、R₂、及びR₃は、それぞれ独立に一価の非金属原子団を表し、AとR₁、又はR₂とR₃はそれぞれ互いに結合して、脂肪族性又は芳香族性の環を形成してもよい。)

【化2】

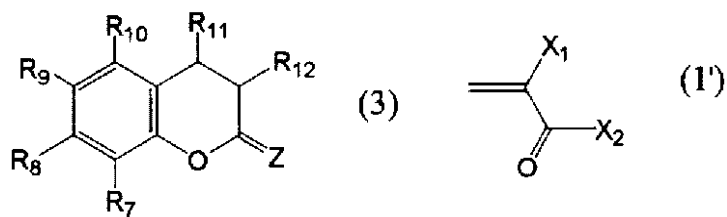


20

(式(2)中、AはS原子若しくはNR₆を表し、R₆は一価の非金属原子団を表し、Yは隣接するA及び隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、X₁、X₂はそれぞれ独立に一価の非金属原子団を表し、X₁、X₂は互いに結合して色素の酸性核を形成してもよい。)

30

【化3】

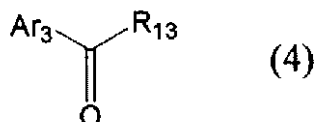


(3)

40

(式(3)中、=Zは、オキソ基、チオキソ基、イミノ基、又は上記部分構造式(1')で表されるアルキリデン基を表し、X₁、X₂は一般式(2)と同義であり、R₇～R₁₂はそれぞれ独立に一価の非金属原子団を表す。)

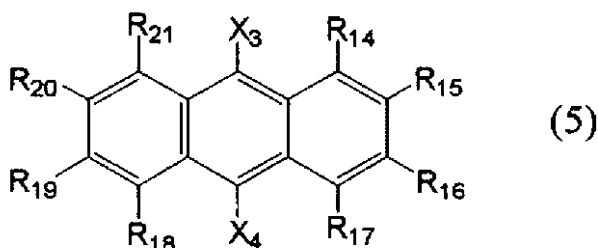
【化 4】



10

(式(4)中、 Ar_3 は置換基を有していてもよい芳香族基又はヘテロ芳香族基を表し、 R_{13} は一価の非金属原子団を表す。 Ar_3 と R_{13} が互いに結合して環を形成してもよい。)

【化 5】



20

(式(5)中、 X_3 、 X_4 、 $R_{14} \sim R_{21}$ はそれぞれ独立に一価の非金属原子団を表す。)

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、
350 nm ~ 450 nm の波長のレーザー光で前記平版印刷版原版を画像露光する平版印刷版の作成方法。

30

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、
前記バインダーポリマーが、側鎖に酸基を有する平版印刷版の作製方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、
前記平版印刷版原版が、前記画像記録層上に保護層を有する平版印刷版の作製方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、
前記平版印刷版原版を前記水溶液の 1 液で処理する平版印刷版の作製方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷版の作製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷は、水と印刷インキが互いに反発する性質を利用して、平版印刷版の親油性の画像部をインキ受容部、親水性の非画像部を湿し水受容部（インキ非受容部）として、平版印刷版の表面にインキの付着性の差異を生じさせ、画

50

像部のみにインキを着肉させた後、紙などの被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

【 0 0 0 3 】

この平版印刷版を作製するため、従来、親水性の支持体上に親油性の感光性樹脂層（感光層、画像記録層）を設けてなる平版印刷版原版（P S 版）が広く用いられている。通常は、平版印刷版原版を、リスフィルムなどの原画を通した露光を行った後、画像記録層の画像部となる部分を残存させ、それ以外の不要な画像記録層をアルカリ性現像液または有機溶剤によって溶解除去し、親水性の支持体表面を露出させて非画像部を形成する方法により製版を行って、平版印刷版を得ている。

【 0 0 0 4 】

このように従来の平版印刷版原版の製版工程においては、露光の後、不要な画像記録層を現像液などによって溶解除去する工程が必要であるが、環境および安全上、より中性域に近い現像液での処理や廃液の削減が課題として挙げられている。特に、近年、地球環境への配慮から湿式処理に伴って排出される廃液の処分が産業界全体の大きな関心事となっており、上記課題の解決の要請は一層強くなってきている。

【 0 0 0 5 】

一方、近年、画像情報をコンピュータで電子的に処理し、蓄積し、出力する、デジタル化技術が広く普及してきており、このようなデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきている。これに伴い、レーザー光のような高収斂性の輻射線にデジタル化された画像情報を担持させて、その光で平版印刷版原版を走査露光し、リスフィルムを介することなく、直接平版印刷版を製造するコンピュータ・トゥ・プレート（C T P）技術が注目されてきている。従って、このような技術に適応した平版印刷版原版を得ることが重要な技術課題の一つとなっている。

【 0 0 0 6 】

上述のように、現像液の低アルカリ化、処理工程の簡素化は、地球環境への配慮と省スペース、低ランニングコストへの適合化との両面から、従来にも増して強く望まれるようになってきている。しかし前述のように、従来の現像処理工程はp H 1 1 以上のアルカリ水溶液で現像した後、水洗浴にてアルカリ剤を流し、その後、親水性樹脂を主とするガム液で処理するという3つの工程からなっており、そのため自動現像機自体も大きくスペースを取ってしまい、さらに現像廃液、水洗廃液、ガム廃液処理の問題等、環境およびランニングコスト面での課題を残している。

【 0 0 0 7 】

これに対して、例えば、特許文献1には、アルカリ金属の炭酸塩及び炭酸水素塩を有するp H 8 . 5 ~ 1 1 . 5、導電率3 ~ 3 0 m S / c mの現像液に平板印刷版を浸漬させて処理する現像方法が提案されているが、平版印刷版原板を現像した後、水洗及びガム液処理工程を経ており、環境およびランニングコスト面の課題解決には至らない。

【 0 0 0 8 】

特許文献2の実施例にはp H 1 1 . 9 ~ 1 2 . 1の水溶性高分子化合物を含有する処理液による1液処理が記載されている。しかしながら、この処理により得られた印刷版は、p H 1 2のアルカリが版面に付着したままの状態であり、作業者に対して安全面で課題が残る上に、印刷版作成後に印刷までの経時が長くなると画像部が次第に溶解して耐刷性や着肉性の低下を招く。

【 0 0 0 9 】

また、特許文献3にはp H 3 ~ 9の水溶性高分子化合物を含有する処理液による処理が記載されている。しかし、この処理液は塩基成分を含まないため、感光層のポリマーを親水性にして現像可能とする必要があり、耐刷性が著しく低下する。

【 0 0 1 0 】

また、特許文献4には、アルカリ金属の炭酸塩と炭酸水素塩の水溶液で現像する方法が記載されているが、ガム液処理工程が設けられており、前述のような地球環境への配慮と省スペース、低ランニングコストを解決するものではなかった。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

また、特許文献 5 には、pH 9.5 ~ 14 のアルカリ溶液を用いて現像処理した後、ガム処理工程を行わない態様が記載されているが、現像処理性、現像後の版面ベトツキ、現像カス、繰り返しランニング適性等の面で未だ不十分であった。

【 0 0 1 2 】

さらに、特許文献 5 においてはガム液処理工程を行わない態様であるために、表面保護機能に乏しく、すなわち非画像部が外的要因で汚れやすく、特に現像後の版の非画像部を素手で持った際に生じるに印刷汚れ（以降、指紋跡汚れともいう）が課題であった。

【特許文献 1】特開平 11 - 65126 号公報

【特許文献 2】欧州特許出願公開第 1868036 号明細書

10

【特許文献 3】特表 2007 - 538279 号公報

【特許文献 4】特許第 3784931 号公報

【特許文献 5】国際公開第 07 / 14496 号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

本発明は、上述した事情に鑑みなされたものであり、安全で、優れた処理能力を発揮する平版印刷版の作製方法を提供することを目的とする。また、本発明は、得られる版の性能を損なうことなく、処理工程の簡素化が可能な平版印刷版の作製方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

(1) 増感色素、重合開始剤、エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物、及びバインダーポリマーを含有する画像記録層が親水性支持体上に設けられた平版印刷版原版を画像露光し、低分子ヒドロキシカルボン酸イオン、pH 緩衝剤、及び界面活性剤を含有する pH 8.5 ~ 10.8 の水溶液を収容した現像槽と、該現像槽を含む処理バスラインの外に設けられた外部タンクとの間で、該現像槽内の液面レベルを一定に保つように前記水溶液を循環させながら、画像露光された前記平版印刷版原版を該現像槽に浸漬した状態で処理する平版印刷版の作製方法。

(2) (1) 記載の平版印刷版の作製方法であって、少なくとも 1 つの擦り部材を回転させながら前記現像槽内の前記水溶液中で前記平版印刷版原版に接触させ、該平版印刷版原版の非画像部を除去する平版印刷版の作製方法。

30

(3) (2) 記載の平版印刷版の作製方法であって、回転する前記擦り部材を接触させることによる前記平版印刷版原版の前記非画像部の除去動作が、該擦り部材と接触する該平版印刷版原版の部位が前記水溶液に触れてから 2 sec 以上経過後になされる平版印刷版の作製方法。

(4) (3) 記載の平版印刷版の作製方法であって、前記擦り部材を、前記現像槽における前記平版印刷版原版の搬送経路の中間より搬送方向下流に配置した平版印刷版の作製方法。

(5) (4) 記載の平版印刷版の作製方法であって、前記平版印刷版原版の搬送経路の前記現像槽より搬送方向上流位置にある搬入口ローラの近傍、及び前記現像槽より搬送方向下流位置にある搬出口ローラの近傍で、前記外部タンク内の前記水溶液を前記平版印刷版原版にスプレーする平版印刷版の作製方法。

40

(6) (1) ~ (5) のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、画像露光された前記平版印刷版原版を、加熱処理した後、前記現像槽に浸漬した状態で処理する平版印刷版の作製方法。

(7) (1) ~ (6) のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、前記水溶液が、水溶性樹脂を含有する平版印刷版の作製方法。

(8) (1) ~ (7) のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、前記低分子ヒドロキシカルボン酸イオンが、カルボン酸基を少なくとも 2 つ有するヒドロキシカ

50

ルボン酸イオンである平版印刷版の作製方法。

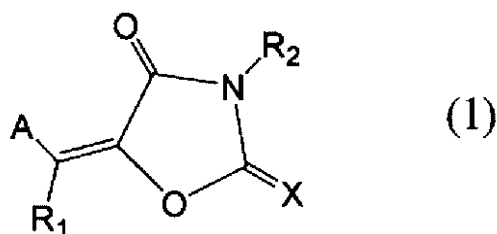
(9) (1) ~ (7) のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、前記低分子ヒドロキシカルボン酸イオンが、クエン酸イオン、酒石酸イオン、及びリンゴ酸イオンの群から選ばれる少なくとも 1 種である平版印刷版の作製方法。

(1 0) (1) ~ (9) のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、前記 pH 緩衝剤が、炭酸イオン及び炭酸水素イオン、ホウ酸イオン、並びに水溶性のアミン化合物及びそのアミン化合物のイオンの群から選ばれる少なくとも 1 種である平版印刷版の作製方法。

(1 1) (1) ~ (1 0) のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、前記増感色素が、下記一般式 (1) ~ (5) のいずれかで表される増感色素である平版印刷版の作製方法。

10

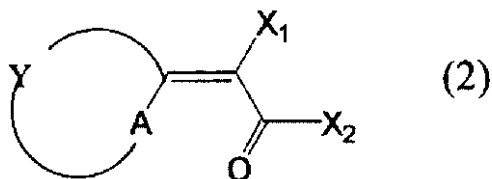
【化 1】



20

(式 (1) 中、A は置換基を有してもよい芳香族環又はヘテロ環を表し、X は酸素原子、硫黄原子、又は N - (R₃) を表す。R₁、R₂、及び R₃ は、それぞれ独立に一価の非金属原子団を表し、A と R₁、又は R₂ と R₃ はそれぞれ互いに結合して、脂肪族性又は芳香族性の環を形成してもよい。)

【化 2】

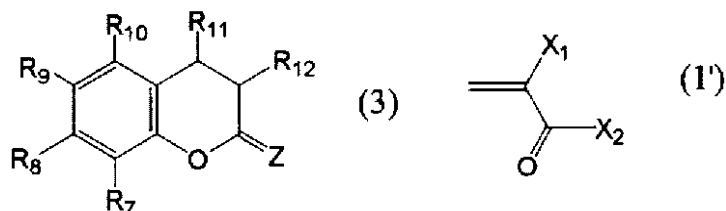


30

(式 (2) 中、A は S 原子若しくは N R₆ を表し、R₆ は一価の非金属原子団を表し、Y は隣接する A 及び隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、X₁、X₂ はそれぞれ独立に一価の非金属原子団を表し、X₁、X₂ は互いに結合して色素の酸性核を形成してもよい。)

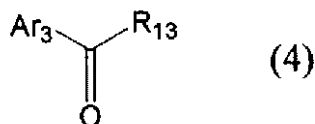
40

【化 3】



50

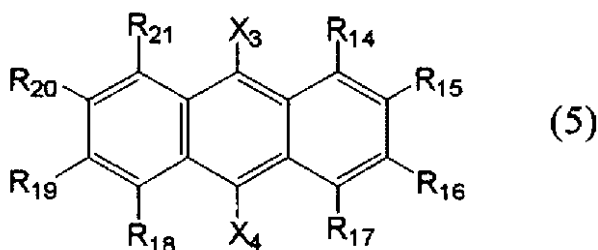
(式(3)中、 $=Z$ は、オキソ基、チオキソ基、イミノ基、又は上記部分構造式(1')で表されるアルキリデン基を表し、 X_1 、 X_2 は一般式(2)と同義であり、 $R_7 \sim R_{12}$ はそれぞれ独立に一価の非金属原子団を表す。)
【化4】



10

(式(4)中、 Ar_3 は置換基を有していてもよい芳香族基又はヘテロ芳香族基を表し、 R_{13} は一価の非金属原子団を表す。好ましい R_{13} は芳香族基又はヘテロ芳香族基であって、 Ar_3 と R_{13} が互いに結合して環を形成してもよい。)
【化5】

20



30

(式(5)中、 X_3 、 X_4 、 $R_{14} \sim R_{21}$ はそれぞれ独立に一価の非金属原子団を表し、好ましい X_3 、 X_4 はハメットの置換基定数が負の電子供与性基である。)

(12) (1)～(11)のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、350nm～450nmの波長のレーザー光で前記平版印刷版原版を画像露光する平版印刷版の作成方法。

(13) (1)～(12)のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、前記バインダーポリマーが、側鎖に酸基を有する平版印刷版の作製方法。

(14) (1)～(13)のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、前記平版印刷版原版が、前記画像記録層上に保護層を有する平版印刷版の作製方法。

(15) (1)～(14)のいずれか一項記載の平版印刷版の作製方法であって、前記平版印刷版原版を前記水溶液の1液で処理する平版印刷版の作製方法。

40

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、平版印刷版原版を処理する水溶液に、低分子ヒドロキシカルボン酸イオン、pH緩衝剤、及び界面活性剤を含有するpH8.5～10.8の低アルカリのものをを用いるので、平版印刷版の汚れを抑制することができ、また、現像液のpH変動による処理能力の低下を抑制し、且つ安全性の向上を図ることができる。そして、平版印刷版原版を処理する水溶液を収容した現像槽内の液面レベルを一定に保って現像槽と外部タンクとの間で水溶液を循環させるので、安定した処理が可能となる。

【0016】

また、本発明によれば、平版印刷版原版を処理する水溶液に水溶性樹脂を含有するので

50

、この水溶液による１液処理が可能となる。ここで１液処理とは、標準的な処理で最低必要となる現像処理およびガム引き処理を１液で行うことを意味する。それにより、得られる版の性能を損なうことなく、処理工程を簡素化でき、また、廃液を削減することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１７】

[平版印刷版原版]

本発明における平版印刷版原版について、その構成を順次説明する。

【００１８】

[支持体]

10

最初に、本発明で使用する平版印刷版原版的な支持体について説明する。

支持体は、表面が親水性であれば如何なるものでも使用され得るが、寸的に安定な板状物が好ましく、例えば、紙、プラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、また、例えばアルミニウム（アルミニウム合金も含む。）、亜鉛、銅等のような金属またはその合金（例えばケイ素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルとの合金）の板、更に、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酪酸酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等のようなプラスチックのフィルム、上記の如き金属または合金がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルム等が挙げられる。これらの支持体のうち、アルミニウム板は寸的に著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。更に、特公昭４８－１８３２７号公報に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。通常その厚さは０．０５ｍｍ～１ｍｍ程度である。

20

【００１９】

また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、後述する砂目立て処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理等の表面処理がなされていることが好ましい。

【００２０】

30

[砂目立て処理]

砂目立て処理方法は、塩酸または硝酸電解液中で電気化学的に砂目立てする電気化学的砂目立て方法、およびアルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法のような機械的砂目立て法を用いることができ、上記砂目立て方法を単独あるいは組み合わせて用いることもできる。例えば、特開昭５６－２８８９３号公報には、機械的砂目立て、化学的エッチングおよび電解グレインを行う方法が記載されている。

具体的には、有用な表面粗さを作る方法は、塩酸または硝酸電解液中で化学的に砂目立てする電気化学的方法であり、適する電流密度は１００Ｃ／ｄｍ^２～４００Ｃ／ｄｍ^２の範囲である。さらに具体的には、０．１～５０％の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度２０～１００、時間１秒～３０分、電流密度１００Ｃ／ｄｍ^２～４００Ｃ／ｄｍ^２の条件で電解を行うことが好ましい。

40

【００２１】

このように砂目立て処理されたアルミニウム支持体は、酸またはアルカリにより化学的にエッチングされる。酸をエッチング剤として用いる場合は、微細構造を破壊するのに時間がかかる。この問題は、アルカリをエッチング剤として用いることにより改善できる。

好適に用いられるアルカリ剤は、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられ、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ１～５０％、２０～１００であり、アルミニウムの溶解量が

50

5 ~ 20 g / m³ となるような条件が好ましい。

エッチングの後、表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸としては、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が挙げられる。特に電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、特開昭53-12739号公報に記載されているような50~90の温度で15~65質量%の硫酸と接触させる方法、および、特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッチングする方法が好ましく挙げられる。

好ましいアルミニウム支持体の表面粗さ（Ra）は、0.3~0.7 μmである。

【0022】

[陽極酸化処理]

以上のようにして砂目立て処理されたアルミニウム支持体は、さらに陽極酸化処理を施してもよい。陽極酸化処理は、当該技術分野において従来から行われている方法で行うことができる。

具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはこれらの二種以上を組み合わせ、水溶液または非水溶液中でアルミニウムに直流または交流を流すと、アルミニウム支持体表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。

陽極酸化処理の条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概に決定されないが、一般的には電解液の濃度が1~80%、液温5~70、電流密度0.5~60アンペア/dm²、電圧1~100V、電解時間10~100秒の範囲が適当である。

これらの陽極酸化処理のうちでも特に英国特許第1,412,768号明細書に記載されている、硫酸中、高電流密度で陽極酸化する方法、および、米国特許第3,511,661号明細書に記載されているリン酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。

陽極酸化皮膜は1~10 g / m²であることが好ましい。1 g / m²未満であると版に傷が入りやすく、10 g / m²を超えると製造に多大な電力が必要となり経済的に不利である。好ましくは、1.5~7 g / m²であり、更に好ましくは、2~5 g / m²である。

【0023】

更に、支持体は、砂目立て処理および陽極酸化処理後に、封孔処理を施されてもよい。封孔処理は、熱水および無機塩または有機塩を含む熱水溶液への支持体の浸漬並びに水蒸気浴などによって行われる。また支持体には、アルカリ金属珪酸塩によるシリケート処理や、たとえば弗化ジルコニウム酸カリウム、燐酸塩等の水溶液への浸漬処理などの表面処理が施されてもよい。

【0024】

支持体（アルミニウム板の場合には、上記の如く適宜表面処理を施されたアルミニウム板が好ましい）上に、例えば、光重合型感光性組成物からなる画像記録層を塗工し、次いで必要により保護層を塗工することで、平版印刷版原版が形成されるが、画像記録層を塗工する前に必要に応じて有機または無機の下塗り層を設けてもよいし、特開平7-159983号公報に開示されているようなラジカルによって付加反応を起こし得る官能基を支持体表面に共有結合させるゾル-ゲル処理を施してもよい。

【0025】

有機下塗り層を形成する物質としては、水溶性の樹脂、例えばポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、黄色染料、アミン塩等が挙げられる。

具体的には、有機下塗り層に用いられる有機化合物としては例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸等のアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、ポリビニルホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸等の有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸等の有機リン酸、置換基を有

10

20

30

40

50

してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸等の有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニン等のアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれる。これらは二種以上混合して用いてもよい。

【0026】

有機下塗り層は次のような方法で設けることが出来る。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液を支持体上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、タノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、支持体を浸漬して上記有機化合物を吸着させ、しかる後、水等によって洗浄、乾燥して有機下塗り層を設ける方法である。前者の方法では、有機化合物の0.005～10質量%の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布等いずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20質量%、好ましくは0.05～5質量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。

これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウム等の塩基性物質や、塩酸、リン酸等の酸性物質によりpHを調節することにより、pH1～12の範囲で使用することもできる。また、平版印刷版原版の調子再現性改良のために、黄色染料を添加することもできる。

有機下塗り層の乾燥後の被覆量は、2～200mg/m²が適当であり、好ましくは5～100mg/m²である。被覆量が2mg/m²より少ないと十分な耐刷性が得られない場合がある。また、200mg/m²より大きくても同様である。

【0027】

無機下塗り層に用いられる物質としては、酢酸コバルト、酢酸ニッケル、フッ化チタン酸カリウム等の無機塩等が挙げられる。無機下塗り層の設け方は、上記した有機下塗り層と同様である。

【0028】

下塗り層としては、ホスホン酸基、リン酸基又はスルホン酸基のいずれか1種を側鎖に有する重合体または共重合体を有することが耐刷性向上の観点から好ましい。共重合体の場合、これらの基を有する重合成分を10～90モル%有することが好ましく、20～50モル%有することがより好ましい。さらに、共重合体が側鎖にエチレン性不飽和結合を有することが好ましい。側鎖にエチレン性不飽和結合を有する重合成分を10～90モル%有することが好ましく、15～40モル%有することがより好ましい。

【0029】

[画像記録層]

本発明で使用する平版印刷版原版の画像記録層(以下、感光層とも云う)は、基本成分として、(i)増感色素、(ii)光重合開始剤、(iii)エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物及び(iv)バインダーポリマーを含有する。

【0030】

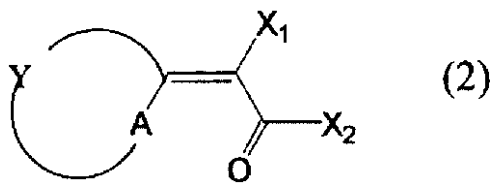
[増感色素]

本発明で使用する増感色素は、吸収したレーザー光のエネルギーを光重合開始剤へエネルギー移動又は電子移動により伝達することが可能な色素である。

上記機能を有する増感色素であれば特に吸収波長は限定されず、露光に用いるレーザーの波長により適宜選択されるが、本発明では、特に、350nmから450nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素が好ましく用いられる。このような増感色素としては、例えば、下記一般式(2)に示されるメロシアニン色素類、下記一般式(3)で示されるベンゾピラン類、クマリン類、下記一般式(4)で表される芳香族ケトン類、下記一般式(5)で表されるアントラセン類、等を挙げることができる。

【0031】

【化 6】



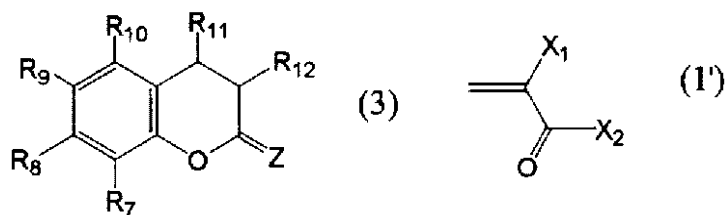
10

【 0 0 3 2 】

上記式(2)中、AはS原子もしくは、NR₆を表し、R₆は一価の非金属原子団を表し、Yは隣接するAおよび隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、X₁、X₂はそれぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、X₁、X₂は互いに結合して色素の酸性核を形成してもよい。

【 0 0 3 3 】

【化 7】



20

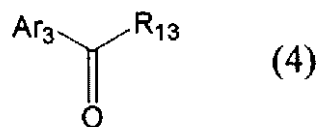
【 0 0 3 4 】

式(3)中、=Zは、オキシ基、チオキシ基、イミノ基または上記部分構造式(1')で表されるアルキリデン基を表し、X₁、X₂は一般式(2)と同義であり、R₇~R₁₂はそれぞれ独立に一価の非金属原子団を表す。

30

【 0 0 3 5 】

【化 8】



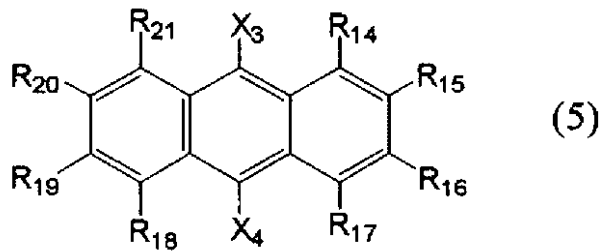
40

【 0 0 3 6 】

式(4)中Ar₃は、置換基を有していてもよい芳香族基またはヘテロ芳香族基を表し、R₁₃は一価の非金属原子団を表す。好ましいR₁₃は、芳香族基またはヘテロ芳香族基であって、Ar₃とR₁₃が互いに結合して環を形成してもよい。

【 0 0 3 7 】

【化 9】



10

【0038】

式(5)中、 X_3 、 X_4 、 $R_{14} \sim R_{21}$ はそれぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、好ましい X_3 、 X_4 はハメットの置換基定数が負の電子供与性基である。

【0039】

一般式(2)から(5)における、 X_1 から X_4 、 R_6 から R_{21} で表される一価の非金属原子団の好ましい例としては、水素原子、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基、クロロメチル基、プロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキシエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N,N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N,N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフ

20

30

40

50

エニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等）、ヘテロアリール基（例えば、チオフエン、チアスレン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサントレン、フェノキサジン、ピロール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドリジン、インドイール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、シノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナンスリン、アクリジン、ペリミジン、フェナンスロリン、フタラジン、フェナルザジン、フェノキサジン、フラザン、フェノキサジン等のヘテロアリール環から誘導される基）、アルケニル基（例えばビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等）、ハロゲン原子（-F、-Br、-Cl、-I）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N',N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基（-SO₃H）およびその共役塩基基（以下、スルホナト基と称す）、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N,N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N,N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N,N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基（-PO₃H₂）およびその共役塩基基（以下、ホスフォナト基と称す）、ジアルキルホスフォノ基（-PO₃(alkyl)₂）、ジアリールホスフォノ基（-PO₃(aryl)₂）、アルキルアリールホスフォノ基（-PO₃(alkyl)(aryl)）、モノアルキルホスフォノ基（-PO₃H(alkyl)）およびその共役塩基基（以後、アルキルホスフォナト基と称す）、モノアリールホスフォノ基（-PO₃H(aryl)）およびその共役塩基基（以後、アリールホスフォナト基と称す）、ホスフォノオキシ基（-OP₃H₂）およびその共役塩基基（以後、ホスフォナトオキシ基と称す）、ジアルキルホスフォノオキシ基（-OP₃(alkyl)₂）、ジアリールホスフォノオキシ基（-OP₃(aryl)₂）、アルキルアリールホスフォノオキシ基（-O

10

20

30

40

50

$\text{PO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスフォノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) およびその共役塩基基 (以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリールホスフォノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{aryl})$) およびその共役塩基基 (以後、アリールホスフォナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、等が挙げられ、以上の一価の非金属原子団のうち、水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基が特に好ましい。

【0040】

一般式 (2) に於ける Y が隣接する A および隣接炭素原子と共同して形成する色素の塩基性核としては、5、6、7 員の含窒素あるいは含硫黄複素環が挙げられ、好ましくは 5、6 員の複素環である。

【0041】

含窒素複素環の例としては例えば、L.G. Brooker et al., J. Am. Chem. Soc., 73, 5326-5358 (1951) および参考文献に記載されるメロシアニン色素類における塩基性核を構成するものとして知られるものをいずれも好適に用いることができる。具体例としては、チアゾール類 (例えば、チアゾール、4 - メチルチアゾール、4 - フェニルチアゾール、5 - メチルチアゾール、5 - フェニルチアゾール、4, 5 - ジメチルチアゾール、4, 5 - ジフェニルチアゾール、4, 5 - ジ (p - メトキシフェニルチアゾール)、4 - (2 - チエニル) チアゾール等)、ベンゾチアゾール類 (例えば、ベンゾチアゾール、4 - クロロベンゾチアゾール、5 - クロロベンゾチアゾール、6 - クロロベンゾチアゾール、7 - クロロベンゾチアゾール、4 - メチルベンゾチアゾール、5 - メチルベンゾチアゾール、6 - 20
メチルベンゾチアゾール、5 - ブロモベンゾチアゾール、4 - フェニルベンゾチアゾール、5 - フェニルベンゾチアゾール、4 - メトキシベンゾチアゾール、5 - メトキシベンゾチアゾール、6 - メトキシベンゾチアゾール、5 - ヨードベンゾチアゾール、6 - ヨードベンゾチアゾール、4 - エトキシベンゾチアゾール、5 - エトキシベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5, 6 - ジメトキシベンゾチアゾール、5, 6 - ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5 - ヒドロキシベンゾチアゾール、6 - ヒドロキシベンゾチアゾール、6 - ジメチルアミノベンゾチアゾール、5 - エトキシカルボニルベンゾチアゾール等)、ナフトチアゾール類 (例えば、ナフト [1, 2] チアゾール、ナフト [2, 1] チアゾール、5 - メトキシナフト [2, 1] チアゾール、5 - エトキシナフト [2, 1] チアゾール、8 - メトキシナフト [1, 2] チアゾール、7 - メトキシナフト [1, 2] 30
チアゾール等)、チアナフテノ - 7', 6', 4, 5 - チアゾール類 (例えば、4' - メトキシチアナフテノ - 7', 6', 4, 5 - チアゾール等)、オキサゾール類 (例えば、4 - メチルオキサゾール、5 - メチルオキサゾール、4 - フェニルオキサゾール、4, 5 - ジフェニルオキサゾール、4 - エチルオキサゾール、4, 5 - ジメチルオキサゾール、5 - フェニルオキサゾール等)、ベンゾオキサゾール類 (ベンゾオキサゾール、5 - クロロベンゾオキサゾール、5 - メチルベンゾオキサゾール、5 - フェニルベンゾオキサゾール、6 - メチルベンゾオキサゾール、5, 6 - ジメチルベンゾオキサゾール、4, 6 - ジメチルベンゾオキサゾール、6 - メトキシベンゾオキサゾール、5 - メトキシベンゾオキサゾール、4 - エトキシベンゾオキサゾール、5 - クロロベンゾオキサゾール、6 - メトキシベンゾオキサゾール、5 - ヒドロキシベンゾオキサゾール、6 - ヒドロキシベンゾ 40
オキサゾール等)、ナフトオキサゾール類 (例えば、ナフト [1, 2] オキサゾール、ナフト [2, 1] オキサゾール等)、セレナゾール類 (例えば、4 - メチルセレナゾール、4 - フェニルセレナゾール等)、ベンゾセレナゾール類 (例えば、ベンゾセレナゾール、5 - クロロベンゾセレナゾール、5 - メトキシベンゾセレナゾール、5 - ヒドロキシベンゾセレナゾール、テトラヒドロベンゾセレナゾール等)、ナフトセレナゾール類 (例えば、ナフト [1, 2] セレナゾール、ナフト [2, 1] セレナゾール等)、チアゾリン類 (例えば、チアゾリン、4 - メチルチアゾリン等)、キノリン類 (例えば、キノリン、3 - メチルキノリン、5 - メチルキノリン、7 - メチルキノリン、8 - メチルキノリン、6 - クロロキノリン、8 - クロロキノリン、6 - メトキシキノリン、6 - エトキシキノリン、6 - ヒドロキシキノリン、8 - ヒドロキシキノリン等)、イソキノリン類 (例えば、イソ 50

10

20

30

40

50

キノリン、3,4-ジヒドロイソキノリン等)、ベンズイミダゾール類(例えば、1,3-ジエチルベンズイミダゾール、1-エチル-3-フェニルベンズイミダゾール等)、3,3-ジアルキルインドレニン類(例えば、3,3-ジメチルインドレニン、3,3,5,5-トリメチルインドレニン、3,3,7,7-トリメチルインドレニン等)、ピリジン類(例えば、ピリジン、5-メチルピリジン等)等を挙げるができる。

【0042】

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

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

【0043】

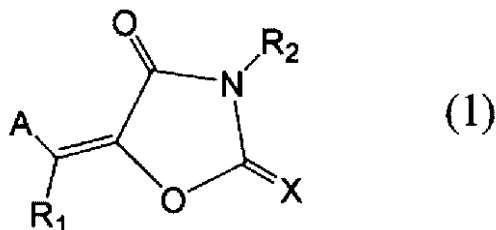
以上、述べた複素環に関する説明に用いた記述は、便宜上、慣例上、複素環母骨格の名称を用いたが、増感色素の塩基性骨格部分構造をなす場合、例えばベンゾチアゾール骨格の場合は3-置換-2(3H)-benzothiazolylidene基のように、不飽和度を一つ下げたアルキリデン型の置換基形で導入される。

【0044】

350nmから450nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素のうち、高感度の観点からより好ましい色素は下記一般式(1)で表される色素である。

【0045】

【化10】



【0046】

一般式(1)中、Aは置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、Xは酸素原子、硫黄原子またはN-(R₃)をあらわす。R₁、R₂およびR₃は、それぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、AとR₁またはR₂とR₃はそれぞれ互いに結合して、脂肪族性または芳香族性の環を形成してもよい。

【0047】

一般式(1)について更に詳しく説明する。R₁、R₂およびR₃は、それぞれ独立に、一価の非金属原子団であり、好ましくは、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換の芳香族複素環残基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子を表す。

【0048】

R₁、R₂およびR₃の好ましい例について具体的に述べる。好ましいアルキル基の例としては、炭素数が1から20までの直鎖状、分岐状、および環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基

、イソブチル基、s - ブチル基、t - ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1 - メチルブチル基、イソヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、2 - メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2 - ノルボルニル基を挙げることができる。これらの中では、炭素数 1 から 12 までの直鎖状、炭素数 3 から 12 までの分岐状、ならびに炭素数 5 から 10 までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0049】

置換アルキル基の置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子 (- F、- Br、- Cl、- I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N - アルキルアミノ基、N, N - ジアルキルアミノ基、N - アリールアミノ基、N, N - ジアリールアミノ基、N - アルキル - N - アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N - アルキルカルバモイルオキシ基、N - アリールカルバモイルオキシ基、N, N - ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N - ジアリールカルバモイルオキシ基、N - アルキル - N - アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N - アルキルアシルアミノ基、N - アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N' - アルキルウレイド基、N', N' - ジアルキルウレイド基、N' - アリールウレイド基、N', N' - ジアリールウレイド基、N' - アルキル - N' - アリールウレイド基、N - アルキルウレイド基、N - アリールウレイド基、N' - アルキル - N - アルキルウレイド基、N' - アルキル - N - アリールウレイド基、N', N' - ジアルキル - N - アルキルウレイド基、N', N' - ジアルキル - N - アリールウレイド基、N' - アリール - N - アルキルウレイド基、N' - アリール - N - アリールウレイド基、N', N' - ジアリール - N - アルキルウレイド基、N', N' - ジアリール - N - アリールウレイド基、N' - アルキル - N' - アリール - N - アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N - アルキル - N - アルコキシカルボニルアミノ基、N - アルキル - N - アリーロキシカルボニルアミノ基、N - アリール - N - アルコキシカルボニルアミノ基、N - アリール - N - アリーロキシカルボニルアミノ基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N - アルキルカルバモイル基、N, N - ジアルキルカルバモイル基、N - アリールカルバモイル基、N, N - ジアリールカルバモイル基、N - アルキル - N - アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基 (- SO₃H) およびその共役塩基基 (以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N - アルキルスルフィナモイル基、N, N - ジアルキルスルフィナモイル基、N - アリールスルフィナモイル基、N, N - ジアリールスルフィナモイル基、N - アルキル - N - アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N - アルキルスルファモイル基、N, N - ジアルキルスルファモイル基、N - アリールスルファモイル基、N, N - ジアリールスルファモイル基、N - アルキル - N - アリールスルファモイル基、ホスフォノ基 (- PO₃H₂) およびその共役塩基基 (以下、ホスフォナト基と称す)、ジアルキルホスフォノ基 (- PO₃(alkyl)₂)、ジアリールホスフォノ基 (- PO₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスフォノ基 (- PO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノ基 (- PO₃H(alkyl)) およびその共役塩基基 (以後、アルキルホスフォナト基と称す)、モノアリールホスフォノ基 (- PO₃H(aryl)) およびその共役塩基基 (以後、アリールホスフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基 (- OPO₃H₂) およびその共役塩基基 (以後、ホスフォナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスフォノオキシ基 (- OPO₃(alkyl)₂)、ジアリールホスフォノオキシ基 (- OPO₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスフォノオキシ基 (- OPO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノオキシ基 (- OPO₃H(alkyl)) およびその共役塩基基 (以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリールホスフォノオキシ基 (- OPO₃H(aryl)) およびその共役塩基基 (以後、アリールホスフォナトオキシ基と称す)、シアノ基、

10

20

30

40

50

ニトロ基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

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

10

【 0 0 5 1 】

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

20

【 0 0 5 2 】

アルケニル基の例としては、ビニル基、1 - プロペニル基、1 - ブテニル基、シンナミル基、2 - クロロ - 1 - エテニル基等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1 - プロピニル基、1 - ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。アシル基 (G_1CO-) における G_1 としては、水素ならびに上記のアルキル基、アリール基を挙げることができる。これら置換基の内、更により好ましいものとしてはハロゲン原子 ($-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-I$)、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、N - アルキルアミノ基、N, N - ジアルキルアミノ基、アシルオキシ基、N - アルキルカルバモイルオキシ基、N - アリールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N - アルキルカルバモイル基、N, N - ジアルキルカルバモイル基、N - アリールカルバモイル基、N - アルキル - N - アリールカルバモイル基、スルホ基、スルホナト基、スルファモイル基、N - アルキルスルファモイル基、N, N - ジアルキルスルファモイル基、N - アリールスルファモイル基、N - アルキル - N - アリールスルファモイル基、ホスフォノ基、ホスフォナト基、ジアルキルホスフォノ基、ジアリールホスフォノ基、モノアルキルホスフォノ基、アルキルホスフォナト基、モノアリールホスフォノ基、アリールホスフォナト基、ホスフォノオキシ基、ホスフォナトオキシ基、アリール基、アルケニル基が挙げられる。

30

40

【 0 0 5 3 】

一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数 1 から 20 までのアルキル基上の水素原子のいずれか 1 つを除し、2 価の有機残基としたものを挙げることができる。好ましくは炭素数 1 から 12 までの直鎖状、炭素数 3 から 12 までの分岐状ならびに炭素数 5 から 10 までの環状のアルキレン基を挙げることができる。

【 0 0 5 4 】

前記置換基とアルキレン基を組み合わせることにより得られる R_1 、 R_2 および R_3 として好ましい置換アルキル基の具体例としては、クロロメチル基、プロモメチル基、2 - ク

50

ロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N - シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N - フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N - メチルベンゾイルアミノプロピル基、2 - オキシエチル基、2 - オキシプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N - メチルカルバモイルエチル基、N , N - ジプロピルカルバモイルメチル基、N - (メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N - メチル - N - (スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N - エチルスルファモイルメチル基、N , N - ジプロピルスルファモイルプロピル基、N - トリルスルファモイルプロピル基、N - メチル - N - (ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 α - メチルベンジル基、1 - メチル - 1 - フェニルエチル基、p - メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1 - プロペニルメチル基、2 - ブテニル基、2 - メチルアリル基、2 - メチルプロペニルメチル基、2 - プロピニル基、2 - ブチニル基、3 - ブチニル基、等を挙げることができる。

10

20

【0055】

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

【0056】

R_1 、 R_2 および R_3 として好ましい置換アリアル基の具体例としては、前述のアリアル基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げることができる。この様な、置換アリアル基の好ましい具体例としては、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N - シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N - フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N - メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N - メチルカルバモイルフェニル基、N , N - ジプロピルカルバモイルフェニル基、N - (メトキシフェニル)カルバモイルフェニル基、N - メチル - N - (スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N - エチルスルファモイルフェニル基、N , N - ジプロピルスルファモイルフェニル基、N - トリルスルファモイルフェニル基、N - メチル - N - (ホスフォノフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基、ジエチルホスフォノフェニル基、ジフェニルホスフォノフェニル基、メチルホスフォノフェニル基、メチルホスフォナトフェニル基、トリルホスフォノフェニル基、トリルホスフォナトフェニル基、アリルフェニル基、1 - プロペニルメチルフェニル基、2 - ブテニルフェニル

30

40

50

基、2 - メチルアリルフェニル基、2 - メチルプロペニルフェニル基、2 - プロピニルフェニル基、2 - ブチニルフェニル基、3 - ブチニルフェニル基、等を挙げることができる。

【0057】

R_1 、 R_2 および R_3 として好ましい置換もしくは非置換のアルケニル基及び置換もしくは非置換の芳香族複素環残基の具体例としては、前述のアルケニル基及びヘテロアリール基に関して記載したものと同様のものを挙げることができる。

【0058】

次に、一般式(1)におけるAについて説明する。Aは置換基を有してもよい芳香族環基またはヘテロ環基を表し、置換基を有してもよい芳香族環基またはヘテロ環基の具体例としては、一般式(1)中の R_1 、 R_2 および R_3 で記載したアリール基及びヘテロアリール基と同様のものが挙げられる。

10

【0059】

一般式(1)で表される増感色素は、上に示したような酸性核や活性メチレン基を有する酸性核と、置換もしくは非置換の芳香族環またはヘテロ環との縮合反応によって得られる。具体的には特公昭59-28329号公報の記載を参照して合成することができる。

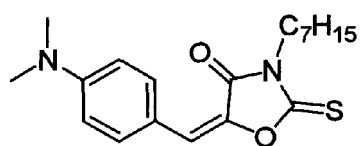
【0060】

以下に一般式(1)で表される化合物の好ましい具体例(D1)~(D42)を示す。また、酸性核と塩基性核を結ぶ2重結合による異性体については、どちらかの異性体に限定されるものではない。

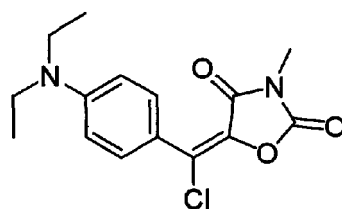
20

【0061】

【化 1 1】

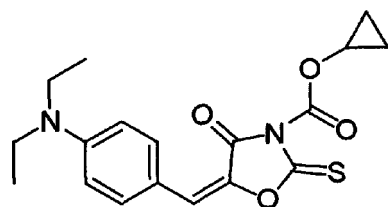


(D1)

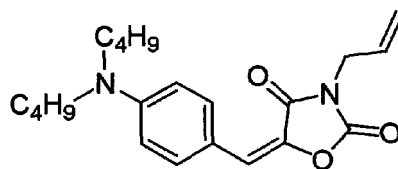


(D2)

10

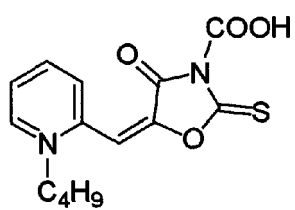


(D3)

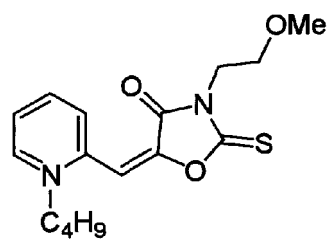


(D4)

20

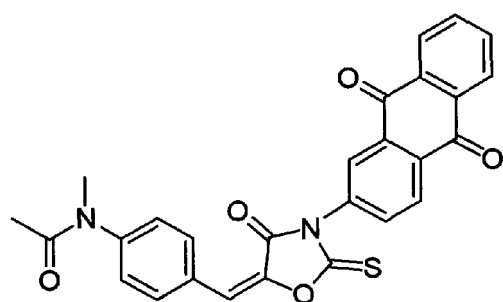


(D5)

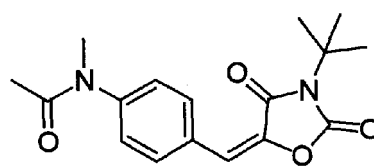


(D6)

30



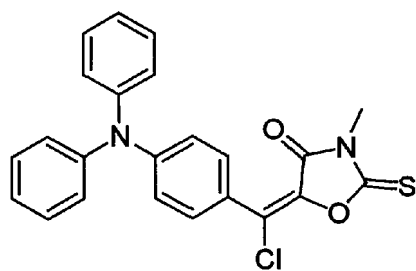
(D7)



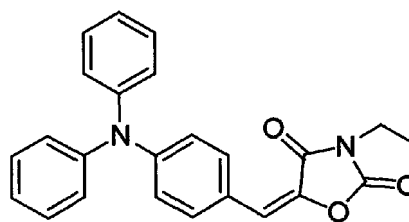
(D8)

【 0 0 6 2 】

【化 1 2】

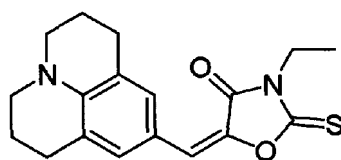


(D9)

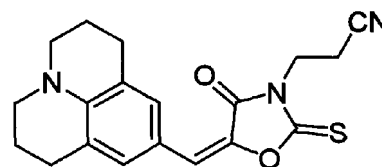


(D10)

10

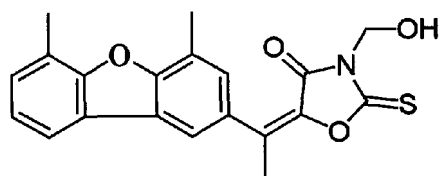


(D11)

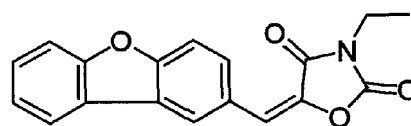


(D12)

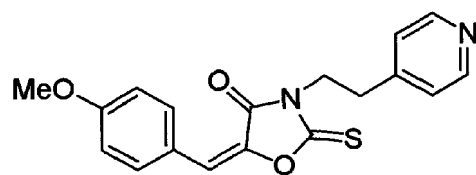
20



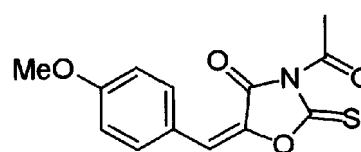
(D13)



(D14)



(D15)

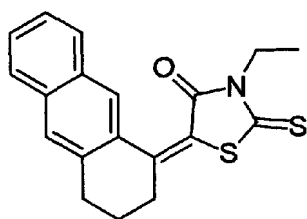


(D16)

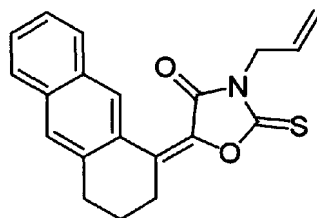
30

【 0 0 6 3 】

【化 1 3】

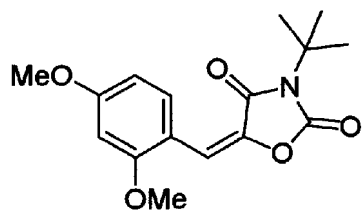


(D17)

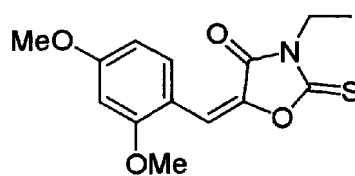


(D18)

10

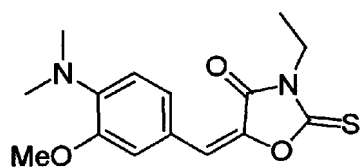


(D19)

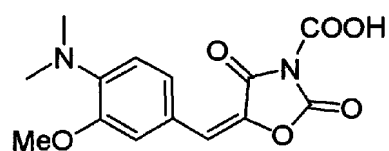


(D20)

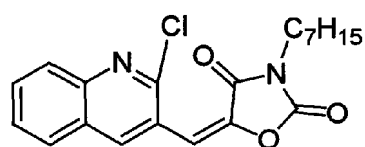
20



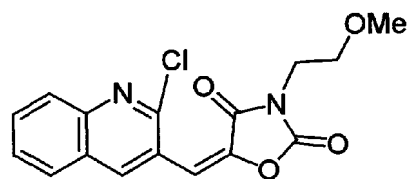
(D21)



(D22)



(D23)

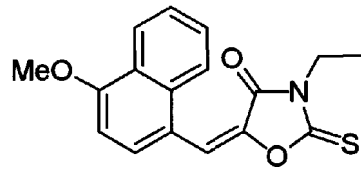


(D24)

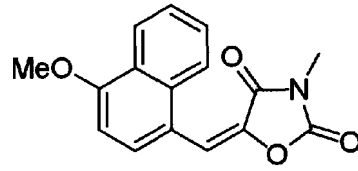
30

【 0 0 6 4】

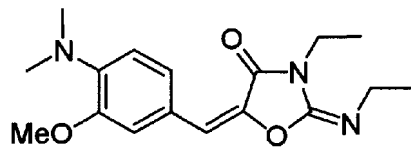
【化 1 4】



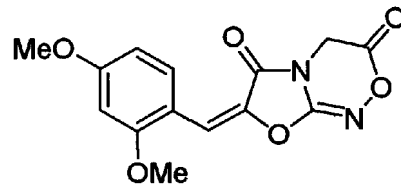
(D25)



(D26)



(D27)

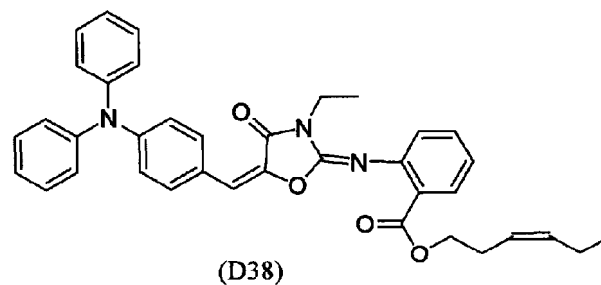
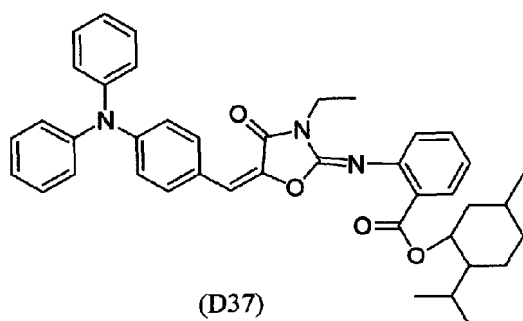
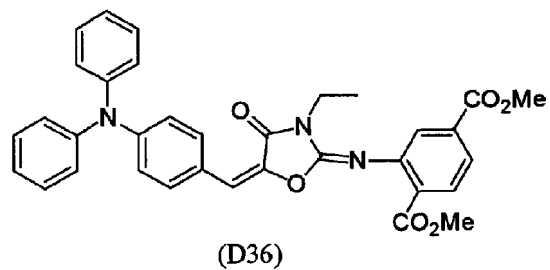
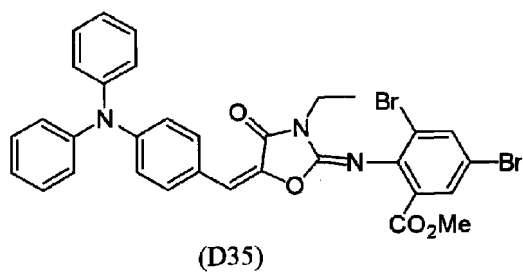
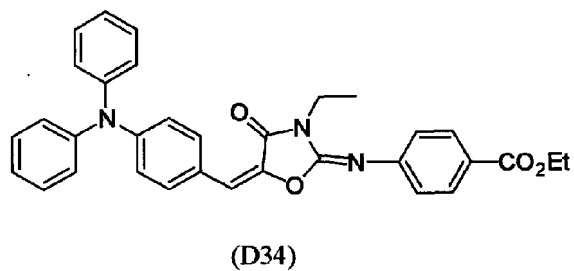
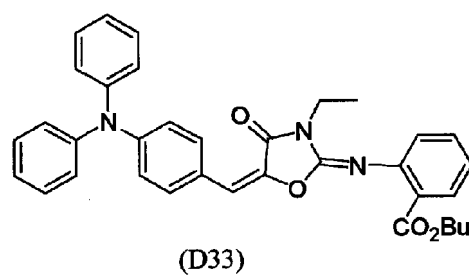
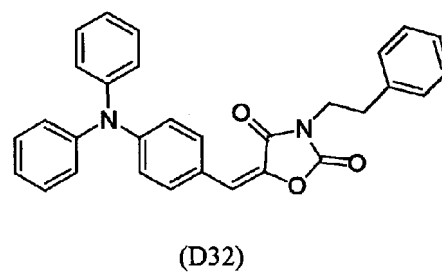
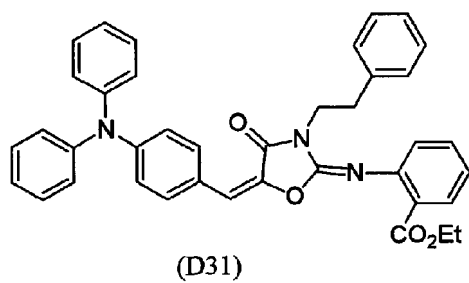
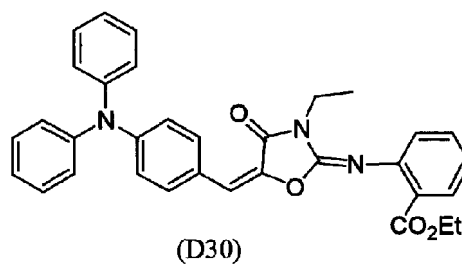
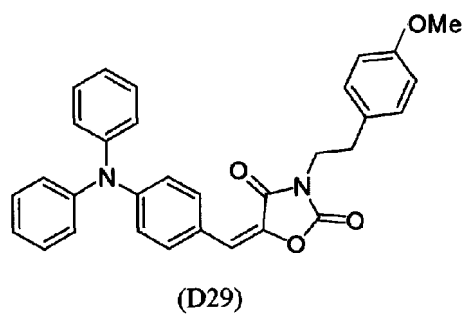


(D28)

10

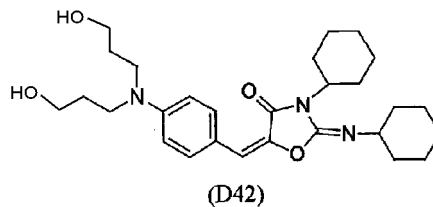
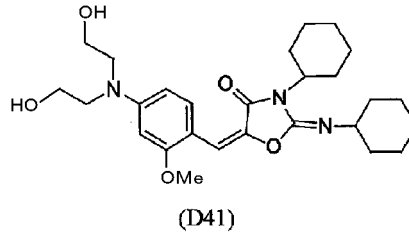
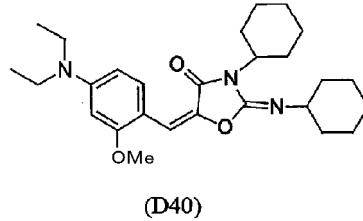
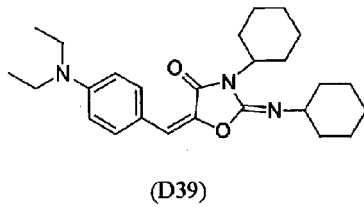
【 0 0 6 5 】

【化 1 5】



【 0 0 6 6 】

【化 16】



10

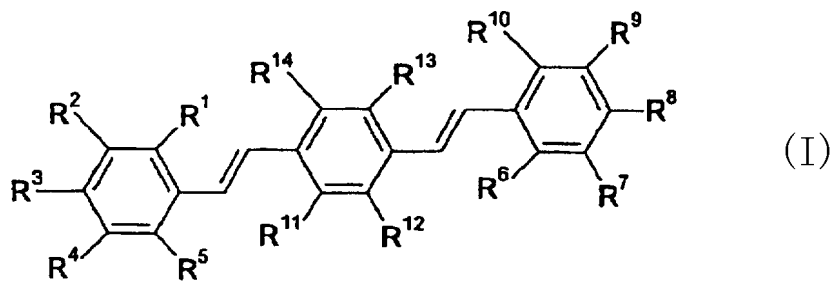
【0067】

さらに、特開 2007-316582 号公報に示されるような、下記一般式で表される構造の増感色素も好ましく用いられる。

【0068】

20

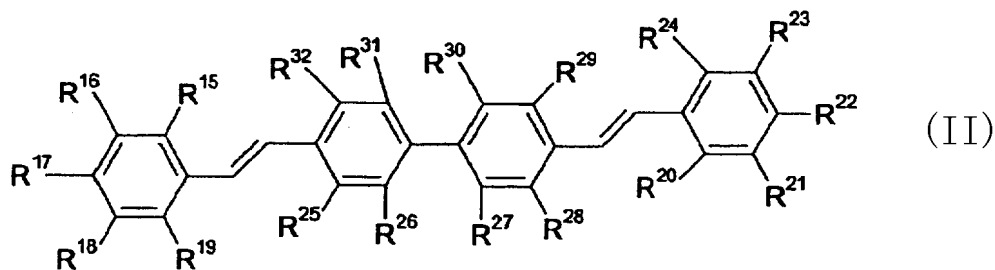
【化 17】



【0069】

30

【化 18】



【0070】

40

上記式中、 $R^1 \sim R^{14}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。但し、 $R^1 \sim R^{10}$ の少なくとも一つは、炭素数 2 以上のアルコキシ基を表す。

$R^{15} \sim R^{32}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。但し、 $R^{15} \sim R^{24}$ の少なくとも一つは、炭素数 2 以上のアルコキシ基を表す。

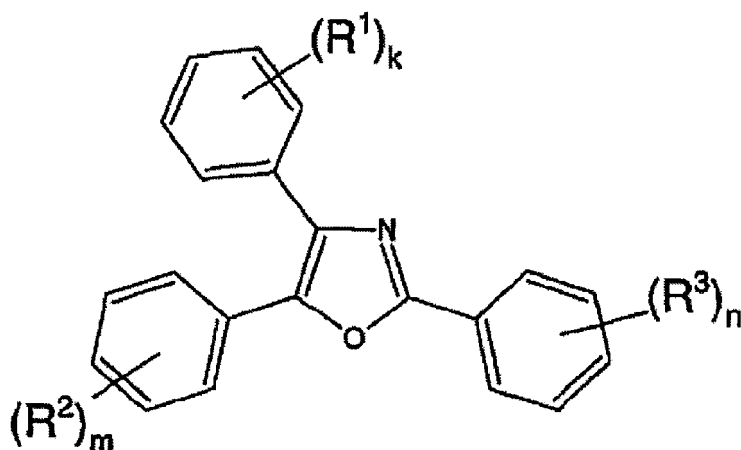
【0071】

また、特開 2007-171406 号公報に示される、以下の式で表される増感色素も好ましく用いられる。

【0072】

50

【化 19】



10

ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は、各々独立に、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、 $-N$ R^4R^5 基または $-OR^6$ 基を表し、 R^4 、 R^5 および R^6 は、各々独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよいアラルキル基を表し、 k 、 m および n は、0または1～5の整数を表す。

20

【0073】

増感色素は、構造により吸光係数がことなるため、添加量は使用する増感色素の構造により異なる。添加量は、感光性層のレーザー発光波長に対する吸光度が、0.6以下になる量が適当である。好ましくは、吸光度が0.05から0.55の範囲であり、より好ましくは、0.1から0.3の範囲であり、さらに好ましくは0.1から0.45の範囲になるような添加量である。

30

【0074】

[重合開始剤]

本発明で使用される重合開始剤としては、特許、文献等で公知である種々の光重合開始剤、あるいは2種以上の光重合開始剤の併用系（光重合開始系）を適宜選択して使用することができる。本発明においては単独で用いる光重合開始剤、2種以上の光重合開始剤を併用した系を総括して単に光重合開始剤という。

例えば400nm付近の光を光源として用いる場合、ベンジル、ベンゾイルエーテル、ミヒラズケトン、アントラキノン、チオキサントン、アクリジン、フェナジン、ベンゾフェノン、ヘキサアリールビスイミダゾール化合物等が広く使用されている。

【0075】

また、400nm以上の可視光線を光源とする場合にも、種々の光重合開始剤が提案されており、例えば、米国特許第2,850,445号に記載の、ある種の光還元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシン等、あるいは、染料と光重合開始剤との組み合わせによる系、例えば、染料とアミンの複合開始系（特公昭44-20189号）、ヘキサアリールビスイミダゾールとラジカル発生剤と染料との併用系（特公昭45-37377号）、ヘキサアリールビスイミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系（特公昭47-2528号、特開昭54-155292号）、環状シス- α -ジカルボニル化合物と染料の系（特開昭48-84183号）、環状トリアジンとメロシアニン色素の系（特開昭54-151024号）、3-ケトクマリンと活性剤の系（特開昭52-112681号、特開昭58-15503号）、ビスイミダゾール、スチレン誘導体、チオール等の系（特開昭59-140203号）、有機過酸化物と色素の系（特開昭59-1

40

50

504号、特開昭59-140203号、特開昭59-189340号、特開昭62-174203号、特公昭62-1641号、米国特許第4,766,055号)、染料と活性ハロゲン化合物の系(特開昭63-178105号、特開昭63-258903号、特開平2-63054号)、染料とボレート化合物の系(特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開昭64-13140号、特開昭64-13141号、特開昭64-13142号、特開昭64-13143号、特開昭64-13144号、特開昭64-17048号、特開平1-229003号、特開平1-298348号、特開平1-138204号)、ローダニン環を有する色素とラジカル発生剤の系(特開平2-179643号、特開平2-244050号)等を挙げることができる。好ましい光重合開始剤としては、ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物が挙げられる。

10

【0076】

ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物としては、EP24629号、EP107792号、US4410621号、EP215453号およびDE3211312号等に記載の種々の化合物を使用することが可能である。好ましいものとしては、例えば、2,4,5,2',4',5'-ヘキサフェニルビスイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2,2'-ビス(2-ブロモフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラキス(3-メトキシフェニル)-ビスイミダゾール、2,5,2',5'-テトラキス(2-クロロフェニル)-4,4'-ビス(3,4-ジメトキシフェニル)ビスイミダゾール、2,2'-ビス(2,6-ジクロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2,2'-ビス(2-ニトロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2,2'-ジ-*o*-トリル-4,5,4',5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2,2'-ビス(2-エトキシフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニルビスイミダゾール、および2,2'-ビス(2,6-ジフルオロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニルビスイミダゾール等を挙げることができる。

20

ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物は2種以上併用してもよい。

【0077】

ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物の使用量は下記の付加重合性化合物の総量100質量部に対し、0.05~50質量部、好ましくは0.2~30質量部である。ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物とともに、他の光重合開始剤を併用してもよい。

30

【0078】

光重合開始剤は、必要に応じ、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール等のチオール化合物、N-フェニルグリシン、N,N-ジアルキルアミノ芳香族アルキルエステル等のアミン化合物等の水素供与性化合物と併用することにより更に光開始能力が高められることが知られている。特に光開始能力が高く本発明に好適な水素供与性化合物としてはメルカプト基含有化合物が上げられる。特にヘキサアリアルビスイミダゾールとの組合せが効果的である。

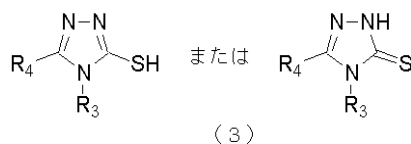
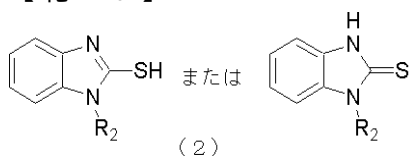
40

【0079】

さらに好適な例としては、下記一般式(2)または(3)で表される含硫黄化合物(メルカプト基含有ヘテロ環化合物)である。一般式(2)および(3)では、各々互変異性体の構造を示した。

【0080】

【化20】



【0081】

50

上記式(2)及び(3)中、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは未置換の炭素数1から18の直鎖または分岐アルキル基、置換もしくは未置換の炭素数5から20の脂環式アルキル基または芳香族基を表す。置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、チオール基、アセチル基、カルボキシル基などが挙げられる。

【0082】

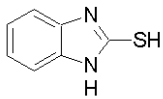
以下に一般式(2)または(3)で表される化合物の好ましい具体例(SH1)から(SH20)を示すが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。以下の構造は、上記互変異性体の-SH基含有構造で示す。

【0083】

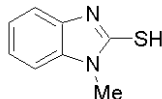
一般式(2)の具体例

10

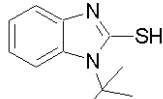
【化21】



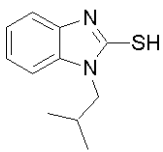
(SH1)



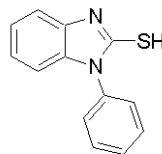
(SH2)



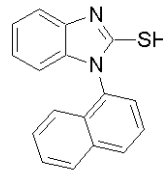
(SH3)



(SH4)



(SH5)



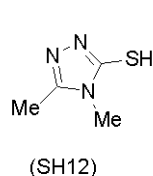
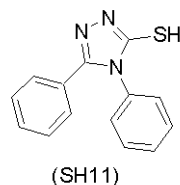
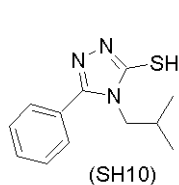
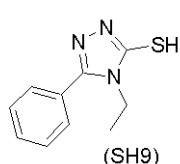
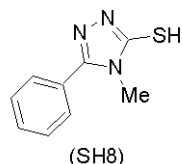
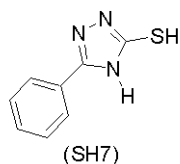
(SH6)

20

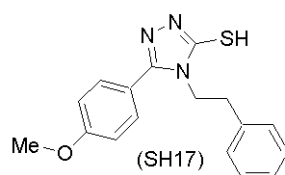
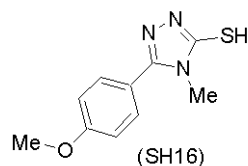
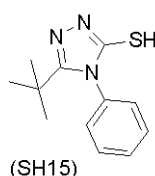
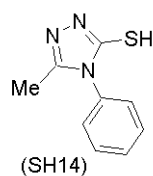
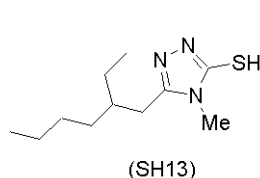
【0084】

一般式(3)の具体例

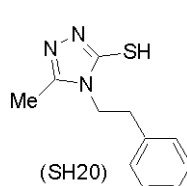
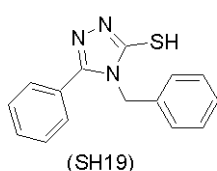
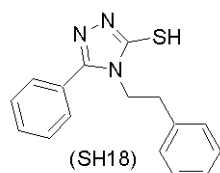
【化 2 2】



10



20



30

【0085】

メルカプト基含有ヘテロ環化合物は、ヘキサアリールビスイミダゾール化合物 1 mol に対して、0.2 ~ 10.0 mol の比率で使用するのが好ましく、より好ましくは、0.5 ~ 6.0 mol の比率、さらに好ましくは、0.5 ~ 4.0 mol の比率である。

【0086】

[エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物]

本発明使用されるエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物は、エチレン性不飽和二重結合基を少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上有する化合物の中から任意に選択することができる。例えばモノマー、プレポリマー、すなわち 2 量体、3 量体およびオリゴマー、またはこれらの共重合体ならびにこれらの混合物等の化学的形態をもつものである。モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等）と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。

40

【0087】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパント

50

リ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0088】

10

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

20

【0089】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0090】

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

30

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0091】

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0092】

脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等が挙げられる。

40

【0093】

また、特開昭51-37193号に記載されているようなウレタン（メタ）アクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。更に日本接着協会誌Vol.20、No.7、300～308頁（1984年）に記載の光硬化性モノマーおよびオリゴマーも使用することができる。

ウレタン（メタ）アクリレート類としては、具体的には、NKオリゴ U-4HA、U

50

- 4 H、U - 6 H A、U - 6 E L H、U - 1 0 8 A、U - 1 0 8 4 A、U - 2 0 0 A X、U - 1 2 2 A、U - 3 4 0 A、U - 3 2 4 A、U A - 1 0 0 (新中村化学工業製)、U A - 3 0 6 H、A I - 6 0 0、U A - 1 0 1 T、U A - 1 0 1 I、U A - 3 0 6 T、U A - 3 0 6 I (共栄社油脂製)、アートレジン U N - 9 2 0 0 A、U N - 3 3 2 0 H A、U N - 3 3 2 0 H B、U N - 3 3 2 0 H C、S H - 3 8 0 G、S H - 5 0 0、S H - 9 8 3 2 (根上工業製)、P L E X 6 6 6 1 - O (独・D e g u s s a 社製) 等を挙げることができる。

エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物の使用量は、感光層の全固形分に対して 5 ~ 9 0 質量 % の範囲が好ましく、より好ましくは 2 0 ~ 7 5 質量 % の範囲である。

10

【 0 0 9 4 】

[バインダーポリマー]

本発明で使用するバインダーポリマーは、特に限定されることは無いが、弱アルカリ水溶液への溶解性・現像性の観点から酸基を有する有機重合体が好ましく、特にカルボン酸含有の有機重合体がさらに好ましい。このような有機重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭 5 9 - 4 4 6 1 5 号、特公昭 5 4 - 3 4 3 2 7 号、特公昭 5 8 - 1 2 5 7 7 号、特公昭 5 4 - 2 5 9 5 7 号、特開昭 5 4 - 9 2 7 2 3 号、特開昭 5 9 - 5 3 8 3 6 号、特開昭 5 9 - 7 1 0 4 8 号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等が挙げられる。

20

また、側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体、ヒドロキシル基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが挙げられる。

さらに、特公平 7 - 1 2 0 0 4 0 号、特公平 7 - 1 2 0 0 4 1 号、特公平 7 - 1 2 0 0 4 2 号、特公平 8 - 1 2 4 2 4 号、特開昭 6 3 - 2 8 7 9 4 4 号、特開昭 6 3 - 2 8 7 9 4 7 号、特開平 1 - 2 7 1 7 4 1 号、特開平 1 1 - 3 5 2 6 9 1 号に記載のポリウレタン樹脂も弱アルカリ水可溶または膨潤性バインダーとして有用である。

バインダーポリマーとしては、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ウレタン樹脂が好ましく用いられる。

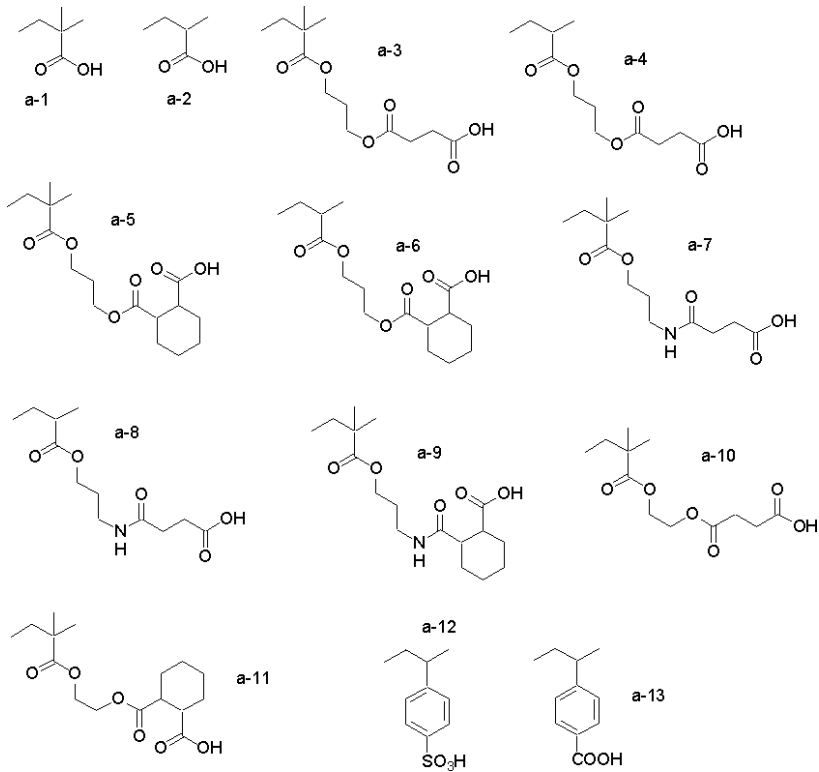
【 0 0 9 5 】

本発明で使用するバインダーポリマーの好適な一例は、(a) カルボン酸を含有する繰り返し単位及び (b) ラジカル架橋性を付与する繰り返し単位を有する共重合体である。(a) カルボン酸を含有する繰り返し単位 (以下、繰り返し単位 (a) とも云う) の具体例としては以下の (a - 1) から (a - 1 3) に示す構造が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

【 0 0 9 6 】

【化 2 3】



10

20

【0097】

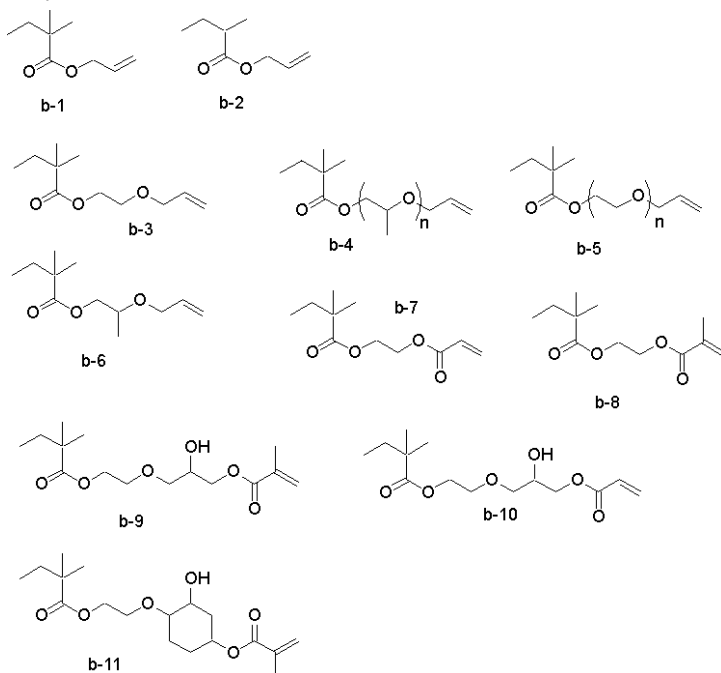
繰返し単位 (a) の含有量は、総繰返し単位数を 100 とした場合、そのうちの 5 ~ 50、好ましくは 5 ~ 25、より好ましくは 5 ~ 15 である。

【0098】

(b) ラジカル架橋性を付与する繰返し単位 (以下、繰返し単位 (b) とも云う) の具体例としては以下の (b-1) から (b-11) に示す構造が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0099】

【化 2 4】



30

40

【0100】

繰返し単位 (b) の含有量は、総繰返し単位数を 100 とした場合、そのうちの 5

50

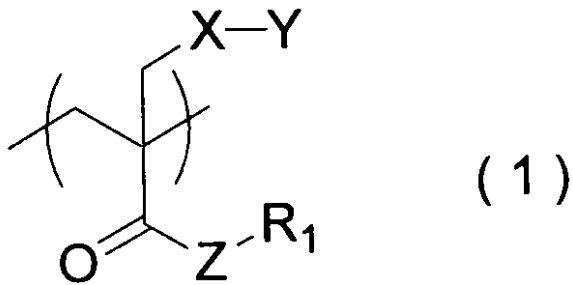
～ 90、好ましくは 20～85、より好ましくは 40～80 である。

【0101】

本発明におけるバインダーポリマーは、下記式(1)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位(1)とも云う)を有しても良い。

【0102】

【化25】



10

【0103】

20

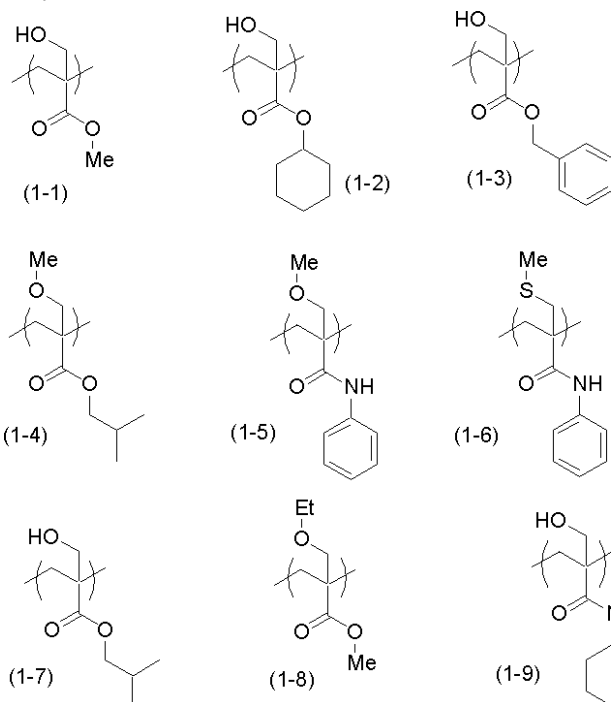
式(1)中、Xは酸素原子、硫黄原子または-NH-基を表し、Yは水素原子、炭素数1から12のアルキル基、炭素数5から12の脂環式アルキル基、炭素数6から20の芳香環を有する基を表す。Zは酸素原子、硫黄原子または-NH-基を表し、R₁は炭素数1から18のアルキル基、炭素数5から20の脂環構造を有するアルキル基または炭素数6から20の芳香環を有する基を表す。

繰り返し単位(1)の具体例としては、以下の(1-1)～(1-9)に示す構造が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0104】

【化26】

30



40

【0105】

繰り返し単位(1)の含有量は、総繰り返し単位数を100とした場合、そのうちの1～40、好ましくは3～25、より好ましくは、5～15である

50

【 0 1 0 6 】

繰り返し単位 (a)、(b)、(1) の好適な組み合わせの具体例としては、下記表 1 に示す (P P - 1) ~ (P P - 1 0) が挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。これらのアクリル樹脂の酸価としては、カルボキシル基を 0 . 2 ~ 4 . 0 m e q / g、好ましくは 0 . 3 ~ 3 . 0 m e q / g、さらに好ましくは 0 . 4 ~ 2 . 0 m e q / g、特に好ましくは 0 . 5 ~ 1 . 5 m e q / g、最も好ましくは 0 . 6 ~ 1 . 2 m e q / g の範囲で有するものが好ましい。

【 0 1 0 7 】

【表 1】

表 1

具体例 No.	繰り返し単位 (1)	繰り返し単位 (a)	繰り返し単位 (b)
P P - 1	1・3	a・1	b・1
P P - 2	1・3	a・1	b・8
P P - 3	1・2	a・1	b・1
P P - 4	1・2	a・1	b・8
P P - 5	1・2	a・1	b・11
P P - 6	1・9	a・5	b・1
P P - 7	1・5	a・3	b・1
P P - 8	1・5	a・3	b・8
P P - 9	1・1	a・3	b・1
P P - 10	1・1	a・5	b・8
P P - 11	1・9	a・3	b・1

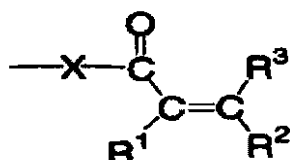
(例えば (a)、(b)、(1) の共重合モル比は 14:76:10 である)

【 0 1 0 8 】

本発明におけるバインダーポリマーとして用いるウレタン樹脂は架橋性基を有することが好ましい。ここで架橋性基とは、平版印刷版原版を露光した際に画像記録層中で起こるラジカル重合反応の過程でバインダーポリマーを架橋させる基のことである。このような機能の基であれば特に限定されないが、例えば、付加重合反応し得る官能基としてエチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。また光照射によりラジカルになり得る官能基であってもよく、そのような架橋性基としては、例えば、チオール基、ハロゲン基、オニウム塩構造等が挙げられる。なかでも、エチレン性不飽和結合基が好ましく、下記一般式 (1 A) ~ (3 A) で表される官能基が特に好ましい。

【 0 1 0 9 】

【化 2 7】



一般式 (1 A)

【 0 1 1 0 】

一般式 (1 A) において、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、水素原子または 1 価の有機基を表す。 R^1 としては、好ましくは、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基がラジカル反応性の高いことから好ましい。 R^2 、 R^3 としては、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換

基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジカル反応性の高いことから好ましい。

【 0 1 1 1 】

Xは、酸素原子、硫黄原子、または - N (R ¹²) - を表し、R ¹² は、水素原子または1価の有機基を表す。R ¹² の1価の有機基としては、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。なかでも、R ¹² としては水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性の高いことから好ましい。

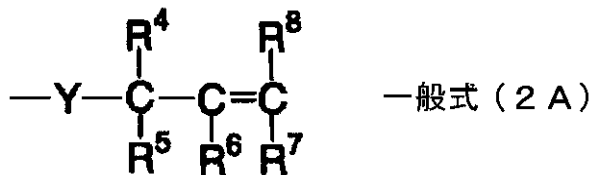
10

【 0 1 1 2 】

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

【 0 1 1 3 】

【 化 2 8 】



20

【 0 1 1 4 】

一般式 (2 A) において、R ⁴ ~ R ⁸ は、それぞれ独立に水素原子または1価の有機基を表す。R ⁴ ~ R ⁸ としては、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

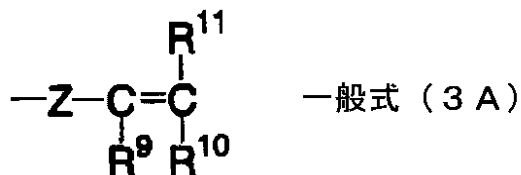
30

【 0 1 1 5 】

導入し得る置換基としては、一般式 (1 A) と同様のものが例示される。また、Yは、酸素原子、硫黄原子、または - N (R ¹²) - を表す。R ¹² は、一般式 (1 A) の R ¹² と同義であり、好ましい例も同様である。

【 0 1 1 6 】

【 化 2 9 】



40

【 0 1 1 7 】

一般式 (3 A) において、R ⁹ ~ R ¹¹ は、それぞれ独立に水素原子または1価の有機基を表す。R ⁹ としては、好ましくは、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基がラジカル反応性の高いことから好ましい。R ¹⁰ 、R ¹¹ としては、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキ

50

ルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジカル反応性の高いことから好ましい。

【0118】

導入し得る置換基としては、一般式(1A)と同様のものが例示される。また、Zは、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{12})-$ 、または置換基を有してもよいフェニレン基を表す。R¹²は、一般式(1A)のR¹²と同義であり、好ましい例も同様である。

10

【0119】

本発明に用いられるポリウレタン樹脂は、側鎖に架橋性基の他に弱アルカリ水可溶性基、例えばカルボキシル基などを有することが好ましい。ポリウレタン樹脂は、画像記録層の酸価が低くとも未露光部の現像性を低下させることなく、露光部の現像ダメージを抑制することができ、良好な汚れ性と高い耐刷性を兼ね備えることができる点で好ましい。

【0120】

本発明で好ましく用いられるポリウレタン樹脂は、(i)ジイソシアネート化合物、(ii)カルボキシル基を有するジオール化合物、(iii)架橋性基を有するジイソシアネート化合物および必要であれば(iv)カルボキシル基を有さないジオール化合物を重付加反応させることにより得られる樹脂である。

20

以下にポリウレタン樹脂の原料であるジイソシアネート化合物およびジオール化合物について説明する。

【0121】

(i)ジイソシアネート化合物

ジイソシアネート化合物としては、式(4)で表されるジイソシアネート化合物が挙げられる。



【0122】

式(4)中、Lは置換基を有していてもよい2価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示す。必要に応じ、Lはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド基を有していてもよい。より具体的にはLは、単結合、置換基(例えば、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノの各基が好ましい。)を有していてもよい2価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示す。好ましくは炭素数1~20個のアルキレン基、炭素数6~15個のアリレン基、さらに好ましくは炭素数1~8個のアルキレン基を示す。また必要に応じ、L中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド、エーテル基を有していてもよい。

30

【0123】

具体的には以下に示すものが挙げられる。すなわち、2,4-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートの二量体、2,6-トリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルピフェニル-4,4'-ジイソシアネート等のような芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等のような脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2,4(または2,6)ジイソシアネート、1,3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等のような脂環式ジイソシアネート化合物；1,3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等の

40

50

ようなジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物等が挙げられる。

【 0 1 2 4 】

ジイソシアネート化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。耐刷性と汚れ性のバランスの点で、2種以上を組み合わせ用いるのが好ましく、芳香族ジイソシアネート化合物（Lが芳香族基）と脂肪族ジイソシアネート化合物（Lが脂肪族基）をそれぞれ少なくとも1種ずつ用いることが特に好ましい。

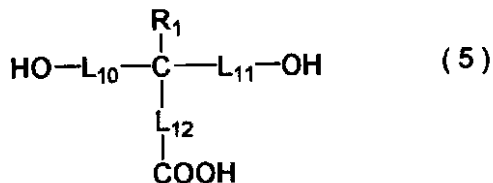
ジイソシアネートの使用量は、ジオール化合物に対してモル比で好ましくは0.8～1.2、より好ましくは0.9～1.1である。ジイソシアネート化合物をジオール化合物に対して過剰に用い、ポリマー末端にイソシアネート基が残存するような場合には、ウレタン化反応終了後にアルコール類またはアミン類等で処理することにより、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成されることが好ましい。

10

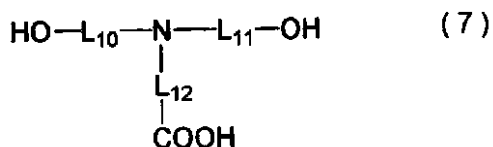
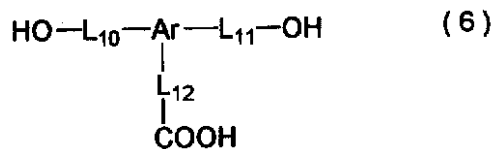
【 0 1 2 5 】

(i i) 少なくとも一つのカルボキシル基を有するジオール化合物

【 化 3 0 】



20



30

【 0 1 2 6 】

少なくとも一つのカルボキシル基を有するジオール化合物としては、式(5)、(6)、(7)のジオール化合物および/または、テトラカルボン酸2無水物をジオール化合物で開環させた化合物が挙げられる。カルボン酸2無水物を開環させるために使用されるジオール化合物を使用することができる。

【 0 1 2 7 】

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

40

50

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

【0128】

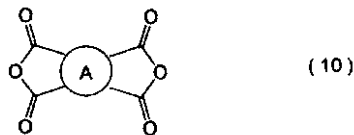
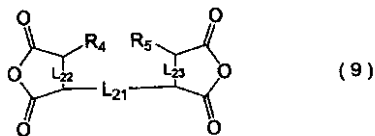
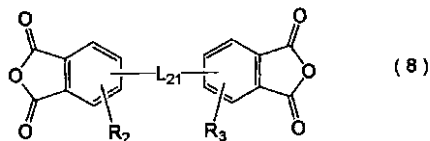
式 (5)、(6) または (7) で示されるカルボキシル基を有するジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。

【0129】

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

【0130】

【化31】



【0131】

また、少なくとも一つのカルボキシル基を有する少なくとも 1 種のジオール化合物の生成において用いられる好ましいテトラカルボン酸 2 無水物としては、式 (8)、(9)、(10) で示されるものが挙げられる。

【0132】

式中、 L_{21} は単結合、置換基 (例えばアルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノ、エステル、アミドの各基が好ましい。) を有していてもよい二価の脂肪族または芳香族炭化水素基、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を示す。好ましくは単結合、炭素数 1 ~ 15 個の二価の脂肪族炭化水素基、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を示す。 R_2 、 R_3 は同一でも相違していてもよく、水素原子、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、またはハロゲノ基を示す。好ましくは、水素原子、炭素数 1 ~ 8 個のアルキル、炭素数 6 ~ 15 個のアリール、炭素数 1 ~ 8 個のアルコキシ、またはハロゲノ基を示す。また L_{21} 、 R_2 、 R_3 のうちの二つが結合して環を形成してもよい。 R_4 、 R_5 は同一でも相違していてもよく、水素原子、アルキル、アラルキル、アリールまたはハロゲノ基を示す。好ましくは水素原子、炭素数 1 ~ 8 個のアルキル、または炭素数 6 ~ 15 個のアリール基を示す。また L_{21} 、 R_4 、 R_5 のうちの二つが結合して環を形成してもよい。 L_{22} 、 L_{23} は同一でも相違していてもよく、単結合、二重結合、または二価の脂肪族炭化水素基を示す。好ましくは単結合、二重結合、またはメチレン基を示す。 A は単核または多核の芳香環を示す。好ましくは炭素数 6 ~ 18 個の芳香環を示す。

【0133】

10

20

30

40

50

上記式(8)、(9)または(10)で示される化合物としては、具体的には以下に示すものが含まれる。

【0134】

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

10

【0135】

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

20

【0136】

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

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

30

【0137】

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

40

【0138】

(iii) 架橋性基を有するジイソシアネート化合物

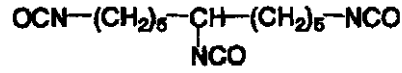
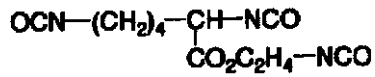
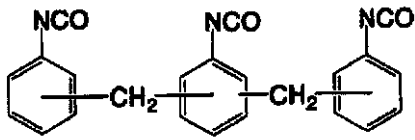
架橋性基を有するジイソシアネート化合物としては、例えば、トリイソシアネート化合物と、架橋性基を有する単官能のアルコールまたは単官能のアミン化合物1当量とを付加反応させて得られる生成物がある。

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

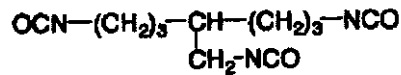
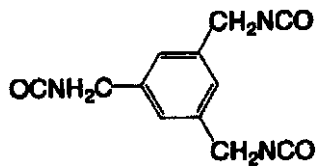
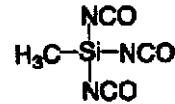
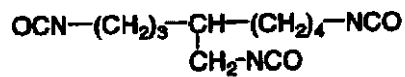
50

【 0 1 3 9 】

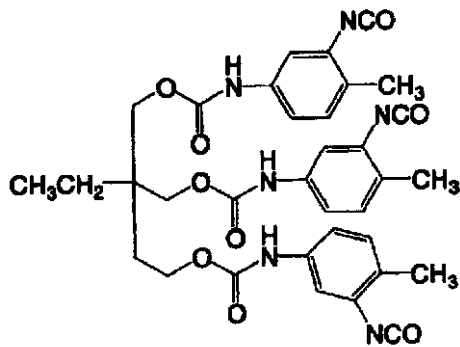
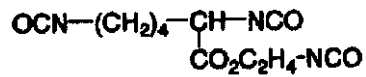
【 化 3 2 】



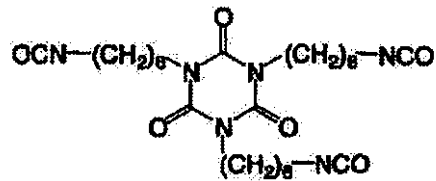
10



20



30



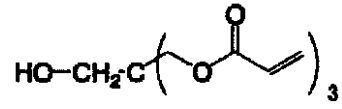
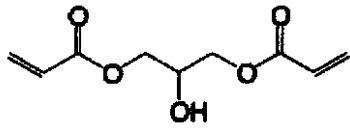
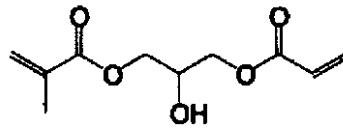
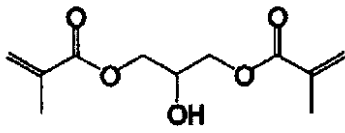
【 0 1 4 0 】

架橋性基を有する単官能のアルコールまたは単官能のアミン化合物としては、例えば下記に示すものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

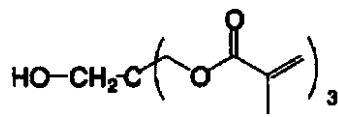
【 0 1 4 1 】

40

【化 3 3】

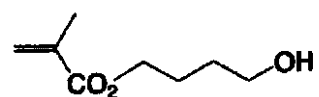
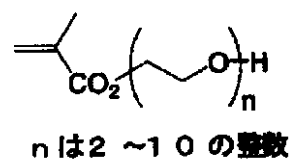
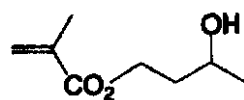
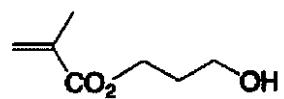
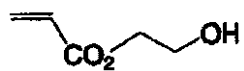


10



【 0 1 4 2 】

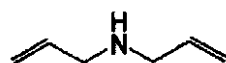
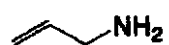
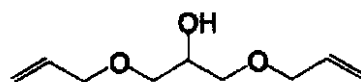
20

CC(=C)C(=O)OCCO

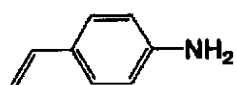
10



20

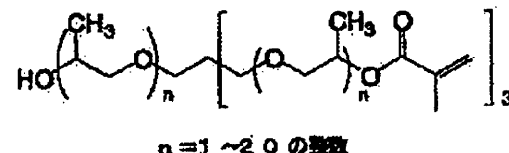
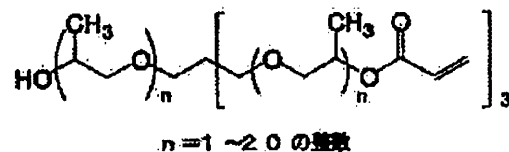
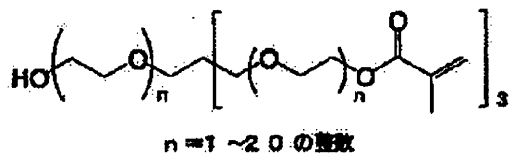
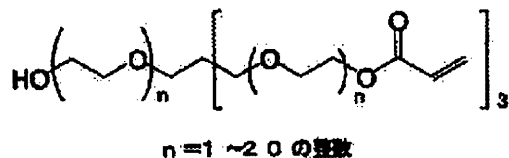
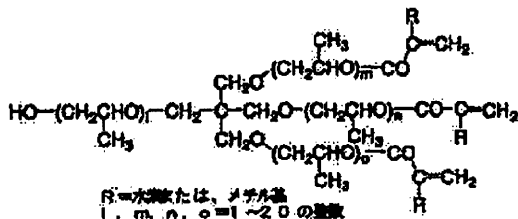
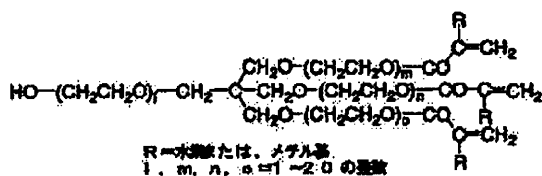
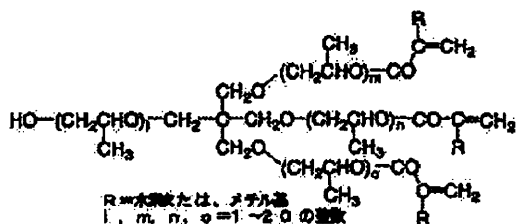
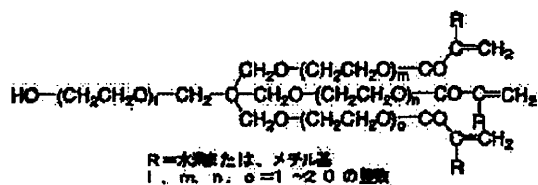


30



【 0 1 4 3 】

【化 3 5】



10

20

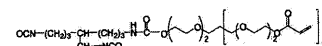
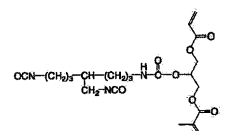
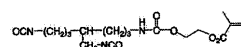
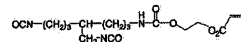
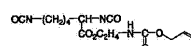
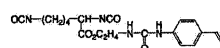
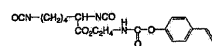
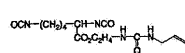
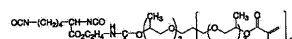
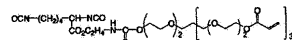
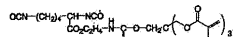
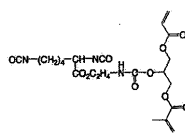
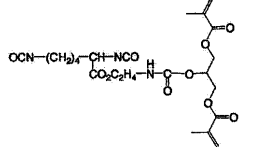
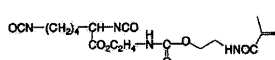
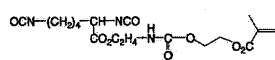
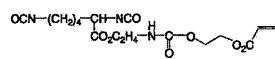
【 0 1 4 4 】

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

30

【 0 1 4 5 】

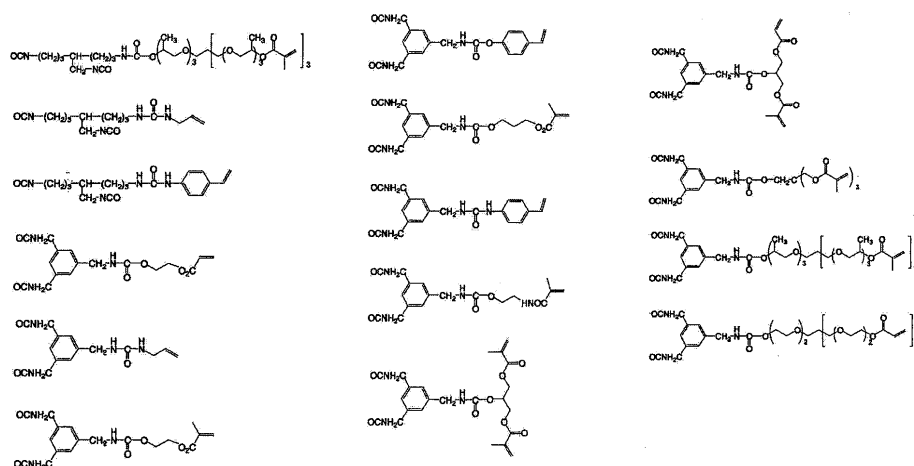
【化 3 6】



40

【 0 1 4 6 】

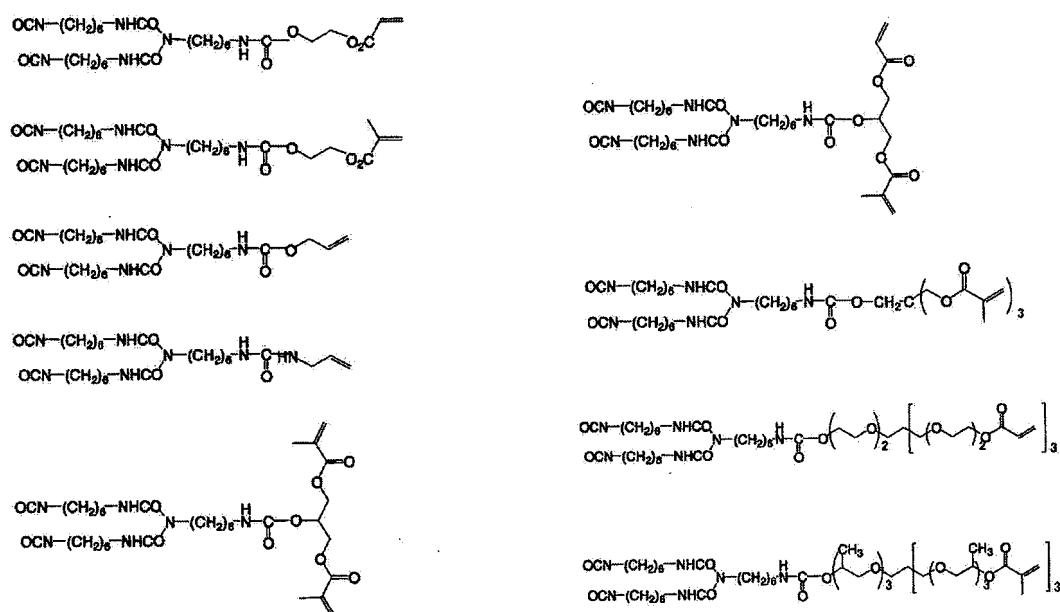
【化 3 7】



10

【 0 1 4 7 】

【化 3 8】



20

30

【 0 1 4 8 】

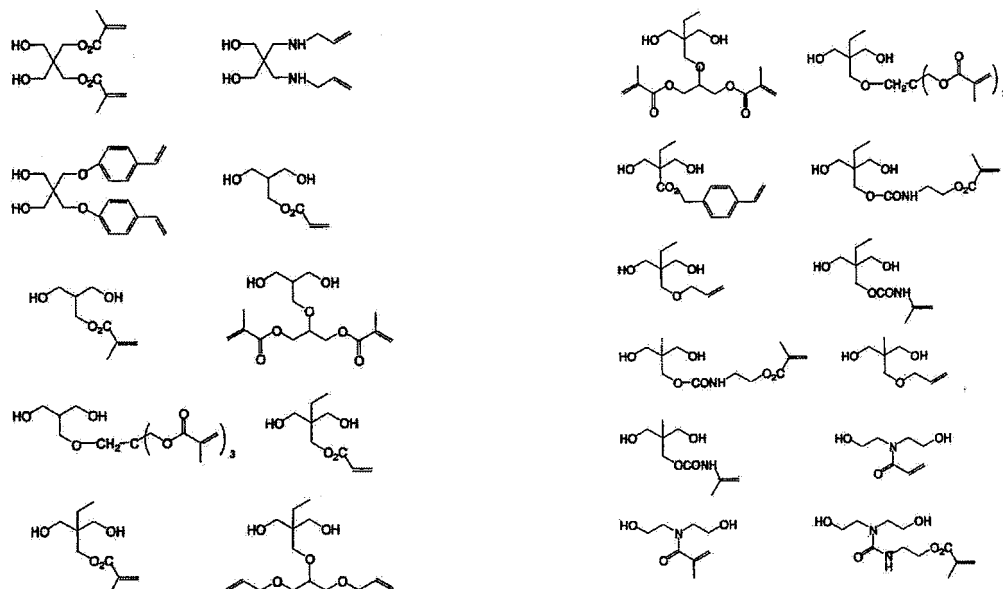
(i v) その他のジオール化合物

ポリウレタン樹脂の側鎖に不飽和基を導入する方法としては、前述の方法の他に、ポリウレタン樹脂製造の原料として、側鎖に不飽和基を含有するジオール化合物を用いる方法も好適である。そのようなジオール化合物は、例えば、トリメチロールプロパンモノアリールエーテルのように市販されているものでもよいし、ハロゲン化ジオール化合物、トリオール化合物、アミノジオール化合物と、不飽和基を含有するカルボン酸、酸塩化物、イソシアネート、アルコール、アミン、チオール、ハロゲン化アルキル化合物との反応により容易に製造される化合物であってもよい。これら化合物の具体的な例として、下記に示す化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

40

【 0 1 4 9 】

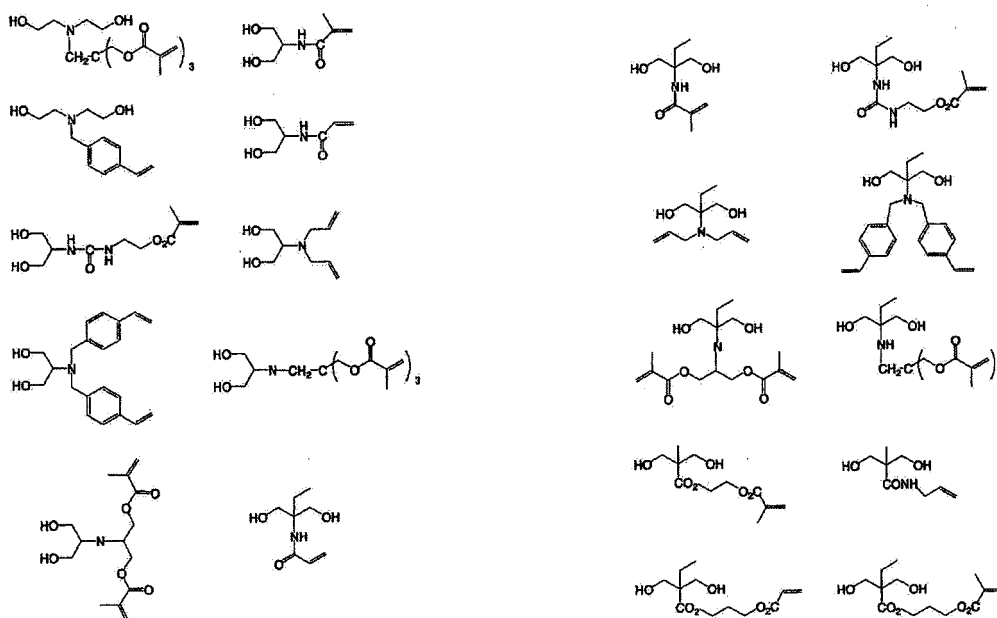
【化 3 9】



10

【 0 1 5 0】

【化 4 0】



20

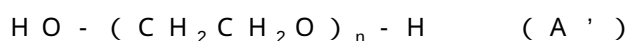
30

【 0 1 5 1】

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

40

【 0 1 5 2】



(式中、n は 1 以上の整数を表す。)

【 0 1 5 3】

また、末端にヒドロキシル基を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダム共重合体やブロック共重合体も挙げられる。

【 0 1 5 4】

さらに、ビスフェノール A のエチレンオキシド付加体 (エチレンオキシドの付加数が 27 以上 100 以下)、ビスフェノール F のエチレンオキシド付加体 (エチレンオキシドの付加数が 22 以上 100 以下)、水添ビスフェノール A のエチレンオキシド付加体 (エチ

50

レンオキシドの付加数が 23 以上 100 以下)、水添ビスフェノール F のエチレンオキシド付加体(エチレンオキシドの付加数が 18 以上 100 以下)も用いることができる。より具体的には、一般式(A')で表されるエチレングリコール化合物が汚れ性の点で好ましく、n が 2 ~ 50 のエチレングリコール化合物がより好ましく、n が 3 ~ 30 のエチレングリコール化合物がさらに好ましく、n が 4 ~ 10 のエチレングリコール化合物が特に好ましい。

【0155】

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

【0156】

また、式(a)、(b)、(c)、(d)、(e)で表される化合物のポリエーテルジオール化合物も好適に用いることができる。

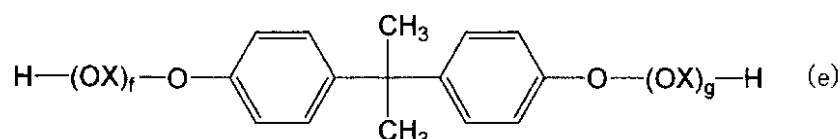
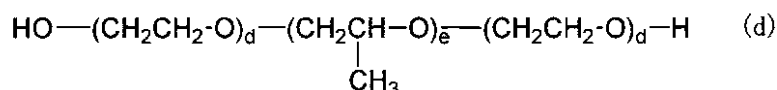
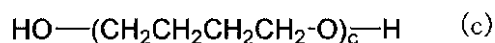
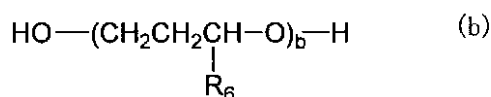
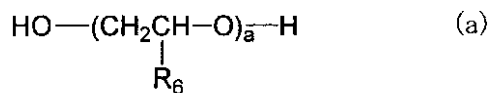
【0157】

10

20

30

【化 4 1】



10

【 0 1 5 8 】

式 (a) および (b) 中、 R_6 は水素原子またはメチル基を表す。ただし、式 (a) においては、 R_6 はメチル基を表す。また、 X は、以下の基を表す。

20

【 0 1 5 9 】

【化 4 2】



【 0 1 6 0 】

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

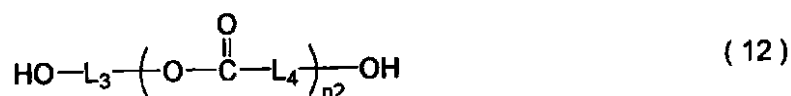
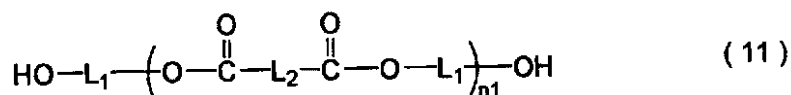
30

【 0 1 6 1 】

さらに、式 (11)、(12) で表されるポリエステルジオール化合物も具体例として挙げることができる。

【 0 1 6 2 】

【化 4 3】



40

【 0 1 6 3 】

式中、 L_1 、 L_2 および L_3 はそれぞれ同一でも相違してもよく 2 価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示し、 L_4 は 2 価の脂肪族炭化水素基を示す。好ましくは、 L_1 、 L_2 、 L_3 はそれぞれアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリレン基を示し、 L_4 はアルキレン基を示す。また L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 中にはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエーテル、カルボニル、エステル、シアノ、オレフィン、ウレタン、アミ

50

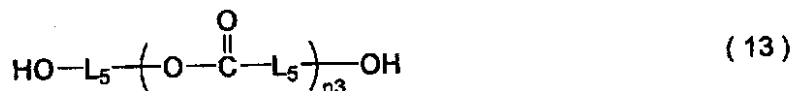
ド、ウレイド基またはハロゲン原子等が存在していてもよい。n 1、n 2 はそれぞれ 2 以上の整数であり、好ましくは 2 ~ 1 0 0 の整数を示す。

【 0 1 6 4 】

さらに、式 (1 3) で表されるポリカーボネートジオール化合物も具体例として挙げる
ことができる。

【 0 1 6 5 】

【 化 4 4 】



10

【 0 1 6 6 】

式 (1 3) 中、L₅ はそれぞれ同一でも相違してもよく 2 価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示す。好ましくは、L₅ はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリレン基を示す。また L₅ 中にはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエーテル、カルボニル、エステル、シアノ、オレフィン、ウレタン、アミド、ウレイド基またはハロゲン原子等が存在していてもよい。n₃ はそれぞれ 2 以上の整数であり、好ましくは 2 ~ 1 0 0 の整数を示す。

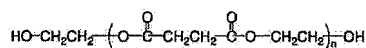
20

式 (1 1)、(1 2) または (1 3) で示されるジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。具体例中の n は 2 以上の整数である。

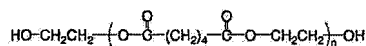
【 0 1 6 7 】

【 化 4 5 】

(No. 1)

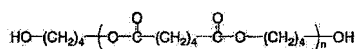


(No. 2)

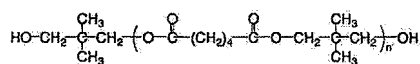


30

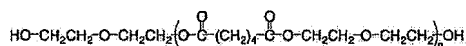
(No. 3)



(No. 4)



(No. 5)



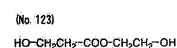
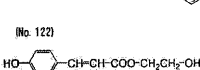
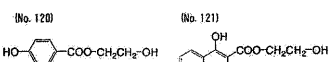
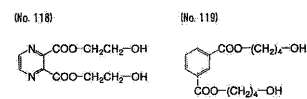
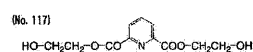
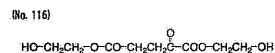
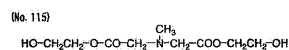
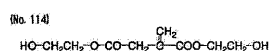
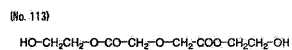
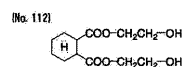
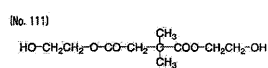
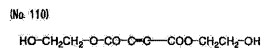
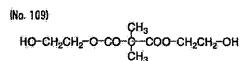
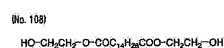
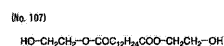
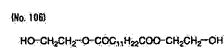
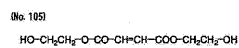
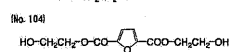
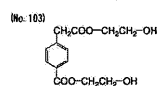
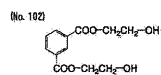
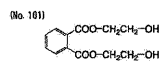
【 0 1 6 8 】

さらに、以下に示すジオールも好ましく用いられる。

40

【 0 1 6 9 】

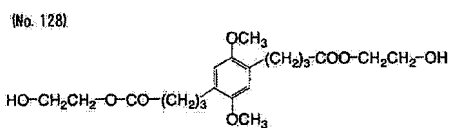
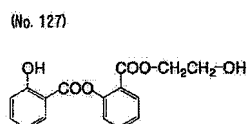
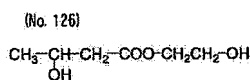
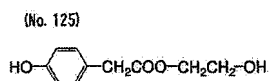
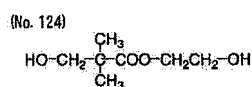
【化 4 6】



10

【 0 1 7 0】

【化 4 7】



20

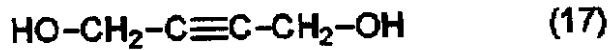
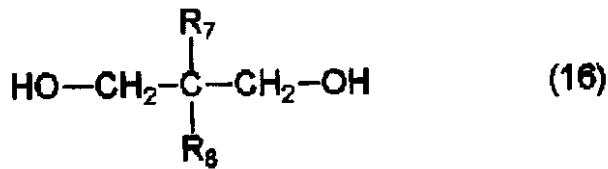
30

【 0 1 7 1】

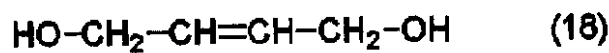
また、下記に示すジオール化合物も好適に使用できる。

【 0 1 7 2】

【化 4 8】



10



【 0 1 7 3 】

式 (1 6) 中、 R_7 、 R_8 はそれぞれ同一でも異なってもよく、置換基を有してもよいアルキル基、好ましくは、シアノ、ニトロ、ハロゲン原子 (- F、- Cl、- Br、- I)、- CONH_2 、- COOR 、- OR、(ここで、R は互いに同一でも異なってもよく、炭素数が 1 ~ 1 0 のアルキル基、炭素数 7 ~ 1 5 のアリ - ル基、アラルキル基を示す。) などの各基を置換基として有していてもよい炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基を示す。

20

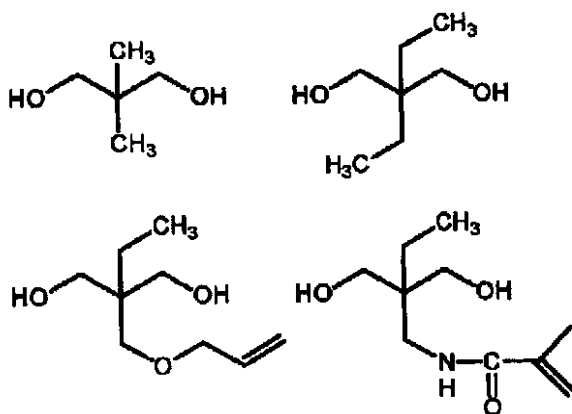
【 0 1 7 4 】

式 (1 6) で示されるジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

【 0 1 7 5 】

【化 4 9】

30



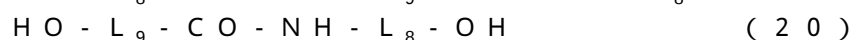
40

【 0 1 7 6 】

式 (1 7) としては、2 - ブチン - 1 , 4 - ジオール、式 (1 8) としては、cis - 2 - ブテン - 1 , 4 - ジオール、trans - 2 - ブテン - 1 , 4 - ジオール等が挙げられる。

【 0 1 7 7 】

また、下記式 (1 9)、(2 0) に示すジオール化合物も好適に使用できる。



【 0 1 7 8 】

式中、 L_8 、 L_9 はそれぞれ同一でも相違していてもよく、置換基 (例えば、アルキル、

50

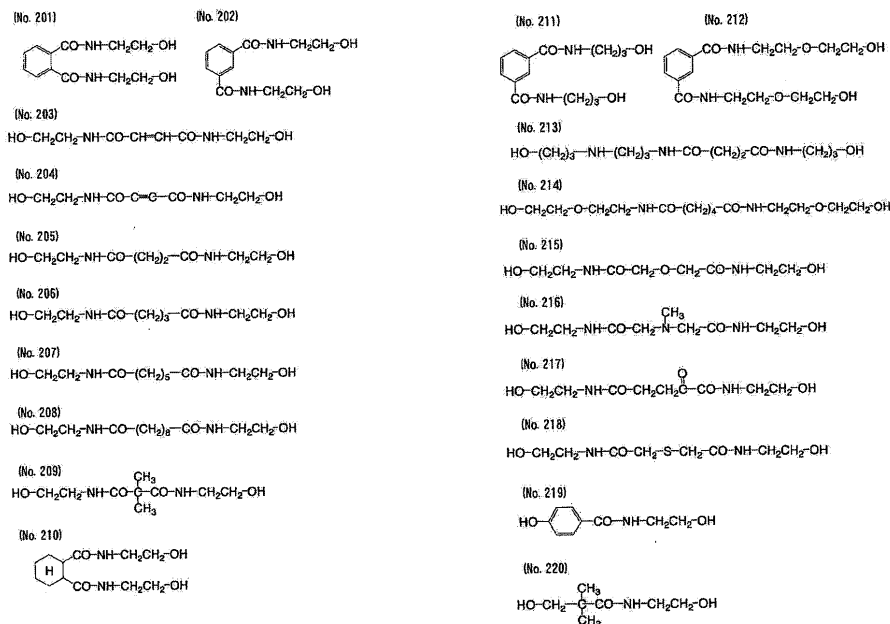
アラルキル、アリアル、アルコキシ、アリーロキシ、ハロゲン原子（-F、-Cl、-Br、-I）、などの各基が含まれる。）を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を示す。必要に応じ、 L_8 、 L_9 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド基などを有していてもよい。なお L_8 、 L_9 で環を形成してもよい。

【0179】

式(19)または(20)で示される化合物の具体例としては以下に示すものが含まれる。

【0180】

【化50】

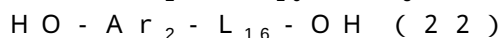


10

20

【0181】

さらに、下記式(21)、(22)に示すジオール化合物も好適に使用できる。



30

【0182】

式中、 L_{16} は置換基（例えば、アルキル、アラルキル、アリアル、アルコキシ、アリーロキシ、ハロゲンの各基が好ましい。）を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基を示す。必要に応じ、 L_{16} 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエステル、ウレタン、アミド、ウレイド基を有していてもよい。

【0183】

Ar_2 、 Ar_3 は同一でも相違していてもよく、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基を示し、好ましくは炭素数6～15個の芳香族基を示す。 n は0～10の整数を示す。

40

式(21)または(22)で示されるジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。

【0184】

すなわち、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、4-メチルカテコール、4-*t*-ブチルカテコール、4-アセチルカテコール、3-メトキシカテコール、4-フェニルカテコール、4-メチルレゾルシン、4-エチルレゾルシン、4-*t*-ブチルレゾルシン、4-ヘキシルレゾルシン、4-クロロレゾルシン、4-ベンジルレゾルシン、4-アセチルレゾルシン、4-カルボメトキシレゾルシン、2-メチルレゾルシン、5-メチルレゾルシン、*t*-ブチルハイドロキノン、2,5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン、2,5-ジ-*t*-アミルハイドロキノン、テトラメチルハイドロキノン、テトラクロロハイドロ

50

キノン、メチルカルボアミノハイドロキノン、メチルウレイドハイドロキノン、メチルチオハイドロキノン、ベンゾノルボルネン - 3, 6 - ジオール、ビスフェノール A、ビスフェノール S、3, 3' - ジクロロビスフェノール S、4, 4' - ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、4, 4' - チオジフェノール、2, 2' - ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 4 - ビス (p - ヒドロキシフェニル) ヘキサン、1, 4 - ビス (2 - (p - ヒドロキシフェニル) プロピル) ベンゼン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) メチルアミン、1, 3 - ジヒドロキシナフタレン、1, 4 - ジヒドロキシナフタレン、1, 5 - ジヒドロキシナフタレン、2, 6 - ジヒドロキシナフタレン、1, 5 - ジヒドロキシアントラキノン、2 - ヒドロキシベンジルアルコール、4 - ヒドロキシベンジルアルコール、2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルベンジルアルコール、4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルベンジルアルコール、4 - ヒドロキシフェネチルアルコール、2 - ヒドロキシエチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、2 - ヒドロキシエチル - 4 - ヒドロキシフェニルアセテート、レゾルシンモノ - 2 - ヒドロキシエチルエーテル等が挙げられる。下記に示すジオール化合物も好適に使用できる。

10

【0185】

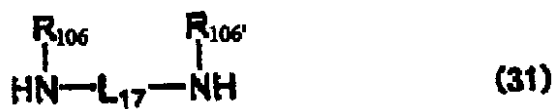
(v) その他のアミノ基含有化合物

本発明におけるポリウレタン樹脂バインダーにおいて、さらに下記式 (31)、(32) に示すアミノ基含有化合物を組み合わせることでジイソシアネート化合物と反応させ、ウレア構造を形成してポリウレタン樹脂の構造に組み込んでもよい。

20

【0186】

【化51】



30

【0187】

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

40

【0188】

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

【0189】

すなわち、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、プロパン - 1, 2 - ジアミン、ビス (3 - アミノプロピル) メチルアミン、1, 3 - ビス (3 - アミノプロピル) テトラメチルシロキサン、

50

ピペラジン、2, 5 - ジメチルピペラジン、N - (2 - アミノエチル) ピペラジン、4 - アミノ - 2, 2 - 6, 6 - テトラメチルピペリジン、N, N - ジメチルエチレンジアミン、リジン、L - シスチン、イソホロンジアミン等のような脂肪族ジアミン化合物；o - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、2, 4 - トリレンジアミン、ベンジジン、o - ジトルイジン、o - ジアニシジン、4 - ニトロ - m - フェニレンジアミン、2, 5 - ジメトキシ - p - フェニレンジアミン、ビス - (4 - アミノフェニル) スルホン、4 - カルボキシ - o - フェニレンジアミン、3 - カルボキシ - m - フェニレンジアミン、4, 4' - ジアミノフェニルエーテル、1, 8 - ナフタレンジアミン等のような芳香族ジアミン化合物；2 - アミノイミダゾール、3 - アミノトリアゾール、5 - アミノ - 1H - テトラゾール、4 - アミノピラゾール、2 - アミノベンズイミダゾール、2 - アミノ - 5 - カルボキシ - トリアゾール、2, 4 - ジアミノ - 6 - メチル - S - トリアジン、2, 6 - ジアミノピリジン、L - ヒスチジン、DL - トリプトファン、アデニン等のような複素環アミン化合物；エタノールアミン、N - メチルエタノールアミン、N - エチルエタノールアミン、1 - アミノ - 2 - プロパノール、1 - アミノ - 3 - プロパノール、2 - アミノエトキシエタノール、2 - アミノチオエトキシエタノール、2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール、p - アミノフェノール、m - アミノフェノール、o - アミノフェノール、4 - メチル - 2 - アミノフェノール、2 - クロロ - 4 - アミノフェノール、4 - メトキシ - 3 - アミノフェノール、4 - ヒドロキシベンジルアミン、4 - アミノ - 1 - ナフトール、4 - アミノサリチル酸、4 - ヒドロキシ - N - フェニルグリシン、2 - アミノベンジルアルコール、4 - アミノフェネチルアルコール、2 - カルボキシ - 5 - アミノ - 1 - ナフトール、L - チロシン等のようなアミノアルコールまたはアミノフェノール化合物。

10

20

【0190】

本発明におけるバインダーポリマーとしては、ポリウレタン合成時に側鎖に架橋性基を導入して得られる上記のポリウレタン樹脂のほかに、特開2003 - 270775号に記載されるようなカルボキシル基を有するポリウレタンに高分子反応で架橋性基を導入して得られるポリウレタン樹脂を用いることもできる。

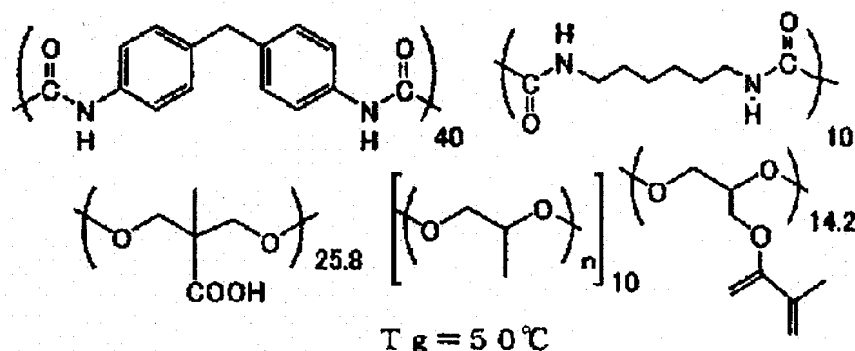
【0191】

本発明では、融点が45 以上のモノマーと上記架橋性基を有するウレタン樹脂との組み合わせが特に好ましく用いられる。かかるウレタン樹脂の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

30

【0192】

【化52】



40

【0193】

感光層の現像性を維持するためには、使用されるバインダーポリマーは適当な分子量を有することが好ましく、質量平均分子量は5000 ~ 300000であるのが好ましい。より好ましい範囲は、20000 ~ 150000である。

【0194】

50

バインダーポリマーは、感光性層中に任意な量で含有させることができるが、90質量%を超える場合には形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない場合があるので、好ましくは10～90質量%、より好ましくは30～80質量%である。

【0195】

本発明で使用する感光層においては、以上の基本成分の他に、必要により、他の成分を含有させることができる。例えば、画像露光に使用するレーザー発光波長±50nmの光を吸収可能な染料または顔料を含有してもよい。但し、これらの染料または顔料は、増感色素とは異なり、光重合開始剤へのエネルギーの伝達を行う機能は有さない。

【0196】

上記染料または顔料は、レーザー発光波長±50nm間の波長の光を吸収できる染料または顔料であればとくに制限されないが、レーザー発光波長±50nm間に吸収極大を有する染料または顔料が好ましく、より好ましくは、レーザー発光波長±20nm間に吸収極大を有する染料または顔料が好ましく、さらには、レーザー発光波長と同じ波長に吸収極大を有する染料または顔料が好ましい。

10

【0197】

本発明では、特に350nmから450nmの波長の光を発する青ないし紫外領域のレーザーによる露光が望ましく、このレーザーに対応した染料または顔料としては、黄色の染料または顔料が望ましい。

【0198】

黄色の染料の例としては、黄色酸性染料が挙げられる。具体的な例としては、染料便覧に掲載されている酸性染料、C.I. Acid Yellowの一群が挙げられる。特に有効な染料としては、C.I. Acid Yellow 17、C.I. Acid Yellow 19、C.I. Acid Yellow 23、C.I. Acid Yellow 38、C.I. Acid Yellow 42、C.I. Acid Yellow 61、C.I. Acid Yellow 72、C.I. Acid Yellow 141が挙げられる。

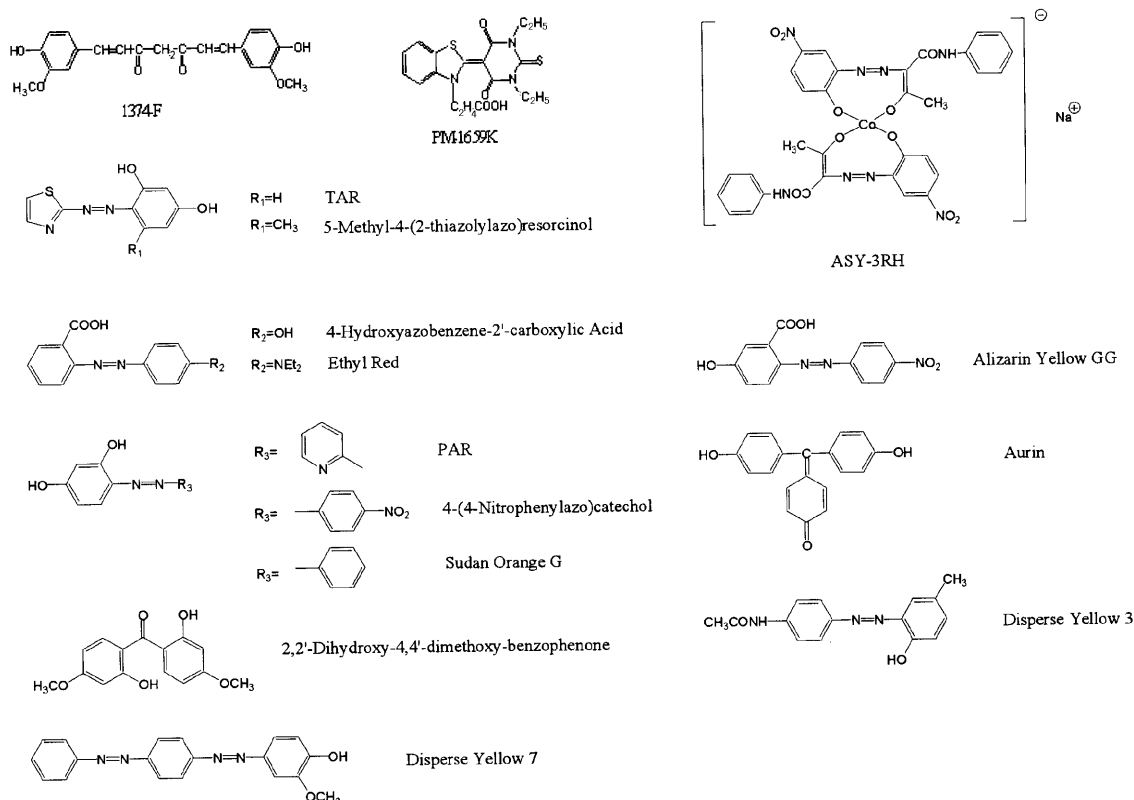
20

【0199】

また、以下に示す染料も好ましく用いられる。

【0200】

【化53】



30

40

50

【0201】

黄色顔料の例としては、Novoperm Yellow H2G、Seikafast Yellow 2200、Seikafast Yellow 2300、Seikafast Yellow、HOSTACOPY Y501、イエローマスターバッチ、PV Fast Yellow HG、Novoperm Yellow P-HG、Novoperm Yellow M2R等が挙げられる。

【0202】

このような染料または顔料を使用することにより、レーザの反射光や散乱光の影響によるシャドー部のつまり・つぶれの抑止効果が発現し、高精細AMスクリーン印刷やFMスクリーン印刷、特にFMスクリーンを使用した露光時にも中間調の平網ムラのない良好な印刷物を与える印刷版を提供することができる。

【0203】

前記染料または顔料の感光層への添加量は、感光層の質量に対して、0.01質量%以上が好ましく、より好ましくは0.05質量%以上である。また、感光層までの到達光量を保ち、感度を良好な範囲に保つという観点から、10質量%以下の添加量が好ましく、5質量%以下がより好ましい。

【0204】

また、本発明で使用される感光層においては、感光層を形成するための組成物（光重合型感光性組成物）の製造中あるいは保存中においてエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、前記組成物の全成分の約0.01質量%～約5質量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するために、ペヘン酸やペヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、光重合型感光性組成物の全成分の約0.5質量%～約10質量%が好ましい。

【0205】

感光層の着色を目的として、着色剤を添加してもよい。着色剤としては、例えば、フタロシアニン系顔料(C.I. Pigment Blue 15:3、15:4、15:6等)、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料がある。着色剤の添加量は、光重合型感光性組成物の全成分の約0.5質量%～約5質量%が好ましい。

硬化皮膜の物性を改良するために、無機充填剤やジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤等の添加剤を加えてもよい。これらの添加剤の添加量は、光重合型感光性組成物の全成分の10質量%以下が好ましい。

感光層を形成するための組成物には、塗布面質を向上するために界面活性剤を添加することができる。好適な界面活性剤としては、たとえばフッ素系ノニオン界面活性剤を挙げることができる。

【0206】

本発明において、感光層用組成物は、後に詳述する支持体上に、塗工され感光層を形成する。感光層用組成物を支持体上に塗工する際には有機溶剤に溶かして塗布液が作製される。使用し得る溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテ

10

20

30

40

50

ルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル等がある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。塗布溶液中の固形分濃度は、1~50質量%が適当である。

本発明の平版印刷版原版において感光層の被覆量は、塗布乾燥後の質量で約0.1 g/m²~約10 g/m²の範囲が好ましく、より好ましくは0.3~5 g/m²であり、更に好ましくは0.5~3 g/m²である。

【0207】

[保護層]

前記感光層の上には、酸素の重合禁止作用を防止するために酸素遮断性の保護層(オーバーコート層)を設けることが好ましい。

保護層の塗布質量は0.5~3.0 g/m²の範囲が好ましい。0.5 g/m²未満では感度が低下することがあり、3.0 g/m²を超えると処理プロセスの負担が増大することがある。好ましくは、0.7~2.5 g/m²の範囲、より好ましくは1.0~2.0 g/m²の範囲である。

【0208】

保護層は水溶性重合体を含有することが好ましく、具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、およびその部分エステル、エーテルおよびアセタール、またはそれらに必要な水溶性を有せしめるような実質量の未置換ビニルアルコール単位を含有する共重合体が挙げられる。ポリビニルアルコールとしては、加水分解度が71~100%、重合度が300~2400の範囲のものが好適である。具体的には株式会社クラレ製PVA-105, PVA-110, PVA-117, PVA-117H, PVA-120, PVA-124, PVA-124H, PVA-CS, PVA-CST, PVA-HC, PVA-203, PVA-204, PVA-205, PVA-210, PVA-217, PVA-220, PVA-224, PVA-217EE, PVA-217E, PVA-220E, PVA-224E, PVA-405, PVA-420, PVA-613, L-8, 等が挙げられる。また、加水分解度が88~100%未満のポリビニルアセートクロロアセートまたはプロピオネート、ポリビニルホルマールおよびポリビニルアセタール等が挙げられる。その他有用な水溶性重合体としてはポリビニルピロリドン、ゼラチンおよびアラビアゴム等が挙げられ、水溶性重合体は単独または併用して用いてもよい。

本発明において、特に好適な結果を得るためには、ポリビニルアルコールの加水分解度が95%以上のものを使用することが望ましい。

【0209】

保護層には、変性ポリビニルアルコールも用いることができる。特に酸変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。本発明の処理液中でのカスの発生が抑制される。

(酸変性ポリビニルアルコール)

酸変性ポリビニルアルコールとしては、酸基を適当量含有するビニルアルコール系重合体であれば特に制限は無い。特にスルホン酸基又はカルボキシル基を適当量含有するビニルアルコール系重合体が好ましく用いられ、前者をスルホン酸変性ポリビニルアルコール、後者をカルボン酸変性ポリビニルアルコールという。

酸変性ポリビニルアルコールは、酸基を有する単量体を酢酸ビニルと共に重合した後、酢酸ビニルの一部又は全てをケン化してビニルアルコールとする方法により合成することが好ましいが、ポリビニルアルコールのヒドロキシル基に酸基を有する化合物を結合させて合成することも可能である。

【0210】

スルホン酸基を有する単量体としては、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びそれらの塩等があげられる。スルホン酸基を有する化合物としては、P-スルホン酸ベンズアルデヒ

ド及びそれら塩等のスルホン酸基を有するアルデヒド誘導体があげられ、従来公知のアセタール化反応による導入が可能である。

【0211】

カルボキシル基を有する単量体としては、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメット酸、アクリル酸及びそれらの塩、並びにアクリル酸メチル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル類等があげられる。カルボキシル基を有する化合物としては、アクリル酸等の単量体があげられ、従来公知のマイケル付加反応による導入が可能である。

酸変性ポリビニルアルコールは適宜合成したものであっても良く、市販品であっても良い。

酸変性ポリビニルアルコールは、感光層の現像除去性の低下を抑制することができる。なかでも、ケン化度が91モル%以上のものが好ましい。

このような高ケン化度の酸変性ポリビニルアルコールの具体例としては、カルボキシ変性ポリビニルアルコールとして、例えば、株式会社クラレ製KL-118（ケン化度97モル%、平均重合度1800）、KM-618（ケン化度94モル%、平均重合度1800）、KM-118（ケン化度97モル%、平均重合度1800）、KM-106（ケン化度98.5モル%、平均重合度600）、日本合成化学工業株式会社製の、ゴーセナルT-330H（ケン化度99モル%、平均重合度1700）、ゴーセナルT-330（ケン化度96.5モル%、平均重合度1700）、ゴーセナルT-350（ケン化度94モル%、平均重合度1700）、ゴーセナルT-230（ケン化度96.5モル%、平均重合度1500）、ゴーセナルT-215（ケン化度96.5モル%、平均重合度1300）、ゴーセナルT-HS-1（ケン化度99モル%、平均重合度1300）、日本酢ビ・ポパール株式会社製の、AF-17（ケン化度96.5モル%、平均重合度1700）、AT-17（ケン化度93.5モル%、平均重合度1700）が挙げられる。

また、スルホン酸変性ポリビニルアルコールとして、例えば、株式会社クラレ製の、SK-5102（ケン化度98モル%、平均重合度200）、日本合成化学工業株式会社製の、ゴーセナルCKS-50（ケン化度99モル%、平均重合度300）が挙げられる。

【0212】

また、感光層の現像除去性の低下をより効果的に抑制するという観点から、ビニルアルコール単位の平均重合度が100～800の酸変性ポリビニルアルコールを使用することが特に好ましい。このような低重合度、且つ、高ケン化度の酸変性ポリビニルアルコールを用いることで、酸素遮断性の優れた特徴を保持しつつ、感光層の現像除去性の低下を効果的に抑制し得る保護層を得ることができる。

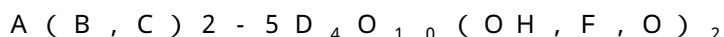
【0213】

上記のような低重合度、且つ、高ケン化度の酸変性ポリビニルアルコールとしては、ケン化度が91モル%以上、且つ、ビニルアルコール単位の平均重合度が100～800の、イタコン酸やマレイン酸により変性されたカルボキシ変性ポリビニルアルコールや、スルホン酸変性ポリビニルアルコールが好ましい。

酸変性ポリビニルアルコールの変性度とは、酸変性ポリビニルアルコールの共重合体中に含まれる酸基を有するユニットのモル比を表す。酸変性ポリビニルアルコールの変性度は、0.1～20モル%が好ましく、0.2～5モル%がより好ましい。

【0214】

また保護層には層状化合物を含有することが好ましい。層状化合物とは薄い平板状の形状を有する粒子であり、例えば、下記一般式：



〔ただし、AはLi, K, Na, Ca, Mg, 有機カチオンの何れか、B及びCはFe(II), Fe(III), Mn, Al, Mg, Vの何れかであり、DはSi又はAlである。〕で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群、式 $3MgO \cdot 4SiO \cdot H_2O$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サボナイト、ヘクトライト、リン酸ジル

コニウムなどが挙げられる。

上記天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母及び鱗雲母が挙げられる。また、合成雲母としては、フッ素金雲母 $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $\text{KMg}_2.5\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等の非膨潤性雲母、及び Na テトラシリリックマイカ $\text{NaMg}_2.5(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、 Na 又は Li テニオライト $(\text{Na}, \text{Li})\text{Mg}_2\text{Li}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、モンモリロナイト系の Na 又は Li ヘクトライト $(\text{Na}, \text{Li})1/8\text{Mg}_2/5\text{Li}_1/8(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられる。また合成スメクタイトも有用である。

【0215】

上記の層状化合物の中でも、合成の層状化合物であるフッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。すなわち、雲母、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ベントナイト等の膨潤性粘土鉱物類等は、10～15 の厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘度鉱物より著しく大きい。その結果、格子層は正電荷不足を生じ、それを補償するために層間に Li^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、アミン塩、第4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩及びスルホニウム塩等の有機カチオンの陽イオンを吸着している。これらの層状化合物は水により膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。ベントナイト及び膨潤性合成雲母はこの傾向が強い。

【0216】

層状化合物の形状としては、拡散制御の観点からは、厚さは薄ければ薄いほどよく、平面サイズは塗布面の平滑性や活性光線の透過性を阻害しない限りにおいて大きいほどよい。従って、アスペクト比は20以上であり、好ましくは100以上、特に好ましくは200以上である。なお、アスペクト比は粒子の長径に対する厚さの比であり、たとえば、粒子の顕微鏡写真による投影図から測定することができる。アスペクト比が大きい程、得られる効果が大きい。

層状化合物の粒子径は、その平均径が1～20 μm 、好ましくは1～10 μm 、特に好ましくは2～5 μm である。粒子径が1 μm よりも小さいと酸素や水分の透過の抑制が不十分であり、効果を十分に発揮できない。また20 μm よりも大きいと塗布液中での分散安定性が不十分であり、安定的な塗布を行うことができない問題が生じる。また、該粒子の平均の厚さは、0.1 μm 以下、好ましくは、0.05 μm 以下、特に好ましくは、0.01 μm 以下である。例えば、無機質の層状化合物のうち、代表的化合物である膨潤性合成雲母のサイズは厚さが1～50 nm、面サイズが1～20 μm である。

【0217】

このようにアスペクト比が大きい無機質の層状化合物の粒子を保護層に含有させると、塗膜強度が向上し、また、酸素や水分の透過を効果的に防止しうるため、変形などによる保護層の劣化を防止し、高湿条件下において長期間保存しても、湿度の変化による平版印刷版原版における画像形成性の低下もなく保存安定性に優れる。

保護層中の無機質層状化合物の含有量は、保護層に使用されるバインダーの量に対し、質量比で5/1～1/100であることが好ましい。より好ましくは2/1～1/5である。複数種の無機質の層状化合物を併用した場合でも、これら無機質の層状化合物の合計量が上記の質量比であることが好ましい。

【0218】

保護層塗布液を作製する際に用いる溶媒としては、純水が好ましいが、メタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類を純水と混合して用いてもよい。塗布液中の固形分の濃度は1～20質量%が適当である。保護層には、さらに塗布性を向上させるための界面活性剤、皮膜の物性を改良するための水溶性の可塑剤等の公知の添加剤を加えてもよい。水溶性の可塑剤としては、たとえばプロピオンアミド、シクロヘキサジオール、グリセリン、ソルビトール等がある。また、水溶性の(メタ)アクリル系ポリマーなどを添加してもよい。保護層の被覆量は乾燥後の質量で約0.1 g/m^2 ～約15 g/m^2 の範囲が好ましく、より好ましくは1.0 g/m^2 ～約5.0 g/m^2 であ

る。

【0219】

[平版印刷版の作製方法]

次に上述した平版印刷版原版を用いた平版印刷版の作製方法について、図面を参照して説明する。

【0220】

以下に説明する平版印刷版の作製方法は、平版印刷版原版を画像露光（露光工程）した後、低分子ヒドロキシカルボン酸イオン、pH緩衝剤、及び界面活性剤を含有するpH8.5～10.8の水溶液で処理（現像）することの特徴とする。必要により、上記露光工程と現像工程の間及び／又は現像工程の後に、平版印刷版原版を全面露光及び／又は加熱する工程を設けてもよい。

10

【0221】

平版印刷版原版の画像露光は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通して露光する方法、デジタルデータによるレーザー光走査する方法等で行なわれる。望ましい露光光源の波長は350nmから450nmである。

【0222】

350nm～450nmの光を発する入手可能なレーザー光源としては以下のものを利用することができる。ガスレーザーとして、Arイオンレーザー（364nm、351nm、10mW～1W）、Krイオンレーザー（356nm、351nm、10mW～1W）、He-Cdレーザー（441nm、325nm、1mW～100mW）、固体レーザーとして、Nd:YAG（YVO4）とSHG結晶×2回の組み合わせ（355nm、5mW～1W）、Cr:LiSAFとSHG結晶の組み合わせ（430nm、10mW）、半導体レーザー系として、KNbO3リング共振器（430nm、30mW）、導波型波長変換素子とAlGaAs、InGaAs半導体の組み合わせ（380nm～450nm、5mW～100mW）、導波型波長変換素子とAlGaInP、AlGaAs半導体の組み合わせ（300nm～350nm、5mW～100mW）、AlGaInN（350nm～450nm、5mW～30mW）、その他、パルスレーザーとしてN2レーザー（337nm、パルス0.1～10mJ）、XeF（351nm、パルス10～250mJ）。この中でAlGaInN半導体レーザー（市販InGaAs系半導体レーザー400～410nm、5～30mW）が波長特性、コストの面で好適である。

20

30

【0223】

走査露光方式の平版印刷版原版露光装置に関しては、露光機構としては内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式のいずれでもよく、光源としては上記光源の中で連続発振可能なものが好ましく利用できる。

【0224】

また、他の露光光源としては、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、可視および紫外の各種レーザーランプ、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等も挙げられる。

【0225】

[低分子ヒドロキシカルボン酸イオン、pH緩衝剤、及び界面活性剤を含有するpH8.5～10.8の水溶液]

40

平版印刷版原版を処理する水溶液（以下で、処理液あるいは現像液とも云う）に用いられる低分子ヒドロキシカルボン酸イオンは、分子量500以下の低分子化合物であって、低分子ヒドロキシカルボン酸イオンを現像液中に存在させるには、低分子ヒドロキシカルボン酸を現像液に加えて、その後pHを調整してもよいし、低分子ヒドロキシカルボン酸塩を現像液に加えてもよい。また、カルボン酸を二つ以上有する低分子ヒドロキシカルボン酸は、該水溶液中においては少なくとも1つがイオンになっていればよい。

【0226】

低分子ヒドロキシカルボン酸イオンの源となる低分子ヒドロキシカルボン酸として、具体的に、グルコン酸、グリコール酸、乳酸、タルトロン酸、ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキ

50

シ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、 γ -ヒドロキシ酪酸、リンゴ酸、酒石酸、シトラマル酸、クエン酸、イソクエン酸、ロイシン酸、メバロン酸、パントイン酸、リシノール酸、リシネライジン酸、セレブロン酸、キナ酸、シキミ酸、モノヒドロキシ安息香酸誘導体、サリチル酸、クレオソート酸（ホモサリチル酸、ヒドロキシ（メチル）安息香酸）、バニリン酸、シリング酸、ジヒドロキシ安息香酸誘導体、ピロカテク酸、レソルシル酸、プロトカテク酸、ゲンチジン酸、オルセリン酸、トリヒドロキシ安息香酸誘導体、没食子酸、フェニル酢酸誘導体、マンデル酸、ベンジル酸、アトロラクチン酸、ケイヒ酸、ヒドロケイヒ酸誘導体、メリロト酸、フロレト酸、クマル酸、ウンベル酸、コーヒー酸、フェルラ酸、シナピン酸等が挙げられる。これらの中でも、カルボン酸基を2つ以上有する低分子ヒドロキシカルボン酸が好ましく、さらに好ましくは、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸であり、最も好ましくはクエン酸である。

10

【0227】

低分子ヒドロキシカルボン酸塩は、特に限定されないが、アルカリ金属塩であることが好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられ、ナトリウムが特に好ましい。これらは単独でも、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0228】

現像液における低分子ヒドロキシカルボン酸イオンの添加量は、 $0.05 \text{ mol/L} \sim 5 \text{ mol/L}$ が適当であり、さらに $0.2 \text{ mol/L} \sim 2 \text{ mol/L}$ が好ましく、最も好ましくは $0.25 \text{ mol/L} \sim 0.75 \text{ mol/L}$ である。この添加量が 0.05 mol/L 以上であれば、十分な指紋跡汚れの抑制効果が得られ、一方 5 mol/L 以下であれば、沈殿や結晶を生成し難くなり、さらに現像液の廃液処理時、中和の際にゲル化し難くなり、廃液処理に支障をきたさない。

20

【0229】

現像液には、さらにpH緩衝剤及び界面活性剤を含ませる。

ここでpH緩衝剤とは、アルカリ性の緩衝剤であり、例えば(a)炭酸イオン及び炭酸水素イオン、(b)ホウ酸イオン、(c)水溶性のアミン化合物及びそのアミン化合物のイオン、及びそれらの併用などが挙げられる。すなわち、例えば(a)炭酸イオン-炭酸水素イオンの組み合わせ、(b)ホウ酸イオン、又は(c)水溶性のアミン化合物-そのアミン化合物のイオンの組み合わせなどが、現像液においてpH緩衝作用を発揮し、現像液を長期間使用してもpHの変動を抑制でき、pHの変動による現像性低下、現像カス発生等を抑制できる。特に好ましくは、炭酸イオン及び炭酸水素イオンの組み合わせである。

30

【0230】

(a)炭酸イオン、炭酸水素イオンを現像液中に存在させるには、炭酸塩と炭酸水素塩を現像液に加えてもよいし、炭酸塩又は炭酸水素塩を加えた後にpHを調整することで、炭酸イオンと炭酸水素イオンを発生させてもよい。炭酸塩及び炭酸水素塩は、特に限定されないが、アルカリ金属塩であることが好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられ、ナトリウムが特に好ましい。これらは単独でも、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0231】

(b)ホウ酸イオンを現像液中に存在させるには、ホウ酸あるいはホウ酸塩を現像液に加えた後、アルカリを用いて、あるいはアルカリと酸とを用いて、pHを調整することで、適量のホウ酸イオンを発生させる。

40

【0232】

ここで用いるホウ酸あるいはホウ酸塩は、特に限定されないが、ホウ酸としてオルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、中でもオルトホウ酸及び四ホウ酸が好ましい。また、ホウ酸塩としてアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩が挙げられ、オルトホウ酸塩、二ホウ酸塩、メタホウ酸塩、四ホウ酸塩、五ホウ酸塩、八ホウ酸塩などが挙げられ、中でもオルトホウ酸塩、四ホウ酸塩、特にアルカリ金属の四ホウ酸塩が好ましい。好ましい四ホウ酸塩として、四ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸カリウム及び四ホウ酸リチウムなどが挙げられ、中でも四ホウ酸ナトリウムが好ましい。ホウ酸塩を2種以上併用しても

50

よい。

【 0 2 3 3 】

ホウ酸あるいはホウ酸塩として、特に好ましいのは、オルトホウ酸、四ホウ酸あるいは四ホウ酸ナトリウムである。現像液にホウ酸及びホウ酸塩を併用してもよい。

【 0 2 3 4 】

(c)水溶性のアミン化合物のイオンは、水溶性アミン化合物の水溶液において発生させることができ、水溶性アミン化合物の水溶液にさらにアルカリ又は酸を加えてもよく、また、もともとアミン化合物の塩になっている化合物を添加することにより水溶液中に含有させることができる。

【 0 2 3 5 】

10

水溶性のアミン化合物は、特に限定されないが、水溶性を促進する基を有している水溶性アミン化合物が好ましい。該水溶性を促進する基としてカルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基、水酸基などが挙げられる。水溶性のアミン化合物は、これらの基を複数合わせ持っていて良い。

【 0 2 3 6 】

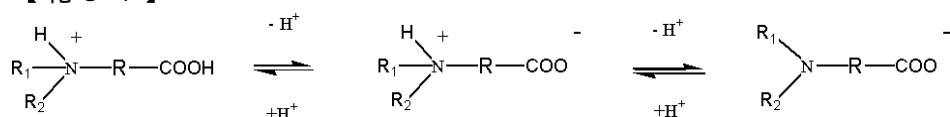
アミン化合物の水溶性をカルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、ホスホン酸基により促進する場合は、アミノ酸に該当する。アミノ酸は水溶液中で平衡状態にあり、酸基が例えばカルボン酸基であるとき、平衡状態は下記のように表される。本発明におけるアミノ酸とは、下記の B の状態をいい、アミノ酸のイオンとは、C の状態を意味する。C の状態におけるカウンターイオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオンが好ましい。

20

【 0 2 3 7 】

[アミノ酸の平衡状態 (酸基がカルボン酸の場合)]

【化 5 4】



状態 A 状態 B 状態 C
(たとえば、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリアル基などを表し、 R は連結基を表す)

30

【 0 2 3 8 】

カルボン酸基やスルホン酸基、スルフィン酸基を持つ水溶性のアミン化合物の具体例として、グリシン、イミノ二酢酸、リシン、スレオニン、セリン、アスパラギン酸、パラヒドロキシフェニルグリシン、ジヒドロキシエチルグリシン、アラニン、アントラニル酸、トリプトファン等のアミノ酸、スルファミン酸、シクロヘキシルスルファミン酸、タウリン等の脂肪酸アミンスルホン酸、アミノエタンスルフィン酸等の脂肪酸アミンスルフィン酸などがある。これらの中で、グリシン及びイミノ二酢酸が好ましい。

【 0 2 3 9 】

ホスホン酸基 (ホスフィン酸基も含む) を持つ水溶性のアミン化合物の具体例として、2 - アミノエチルホスホン酸、1 - アミノエタン - 1 , 1 - ジホスホン酸、1 - アミノ - 1 - フェニルメタン - 1 , 1 - ジホスホン酸、1 - ジメチルアミノエタン - 1 , 1 - ジホスホン酸、エチレンジアミノペンタメチレンホスホン酸などがある。特に 2 - アミノエチルホスホン酸が好ましい。

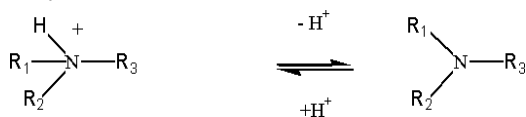
40

【 0 2 4 0 】

水溶性を促進する基として水酸基を持つ水溶性のアミン化合物は、アルキル基に水酸基を有するアルキルアミンを意味し (下記状態 B)、これらのイオンとは、アミノ基のアンモニウムイオンを意味する (下記状態 A)。

【 0 2 4 1 】

【化 5 5】



状態 A

状態 B

(たとえば、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基などを表わし、その少なくとも 1 つは水酸基を有するアルキル基である。)

【0 2 4 2】

水酸基を持つ水溶性のアミン化合物の具体例として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリスプロパノールアミンなどがある。これらの中で、トリエタノールアミン及びジエタノールアミンが好ましい。アンモニウムイオンのカウンターイオンとしてはクロルイオンが好ましい。

10

【0 2 4 3】

上述の pH の調整に用いることができるアルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、有機アルカリ剤、及びそれらの組み合わせなどを用いることができる。また、酸として、無機酸、例えば塩酸、硫酸、硝酸などを用いることができる。このようなアルカリ又は酸を添加することにより、pH を微調整することができる。

20

【0 2 4 4】

現像液の pH は、pH 8.5 ~ 10.8 の範囲にあり、pH が 8.5 以上であると非画像部の現像性を良好することができ、一方 pH が 10.8 以下であれば、空気中の炭酸ガスの影響を受けにくく、炭酸ガスの影響による処理能力の低下を抑制できる。より好ましくは pH 8.8 ~ 10.2 の範囲、特に好ましくは pH 9.0 ~ 10.0 の範囲である。

【0 2 4 5】

pH 緩衝剤として (a) 炭酸イオンと炭酸水素イオンの組み合わせを採用するとき、炭酸イオン及び炭酸水素イオンの総量は、水溶液の全質量に対して 0.05 ~ 5 mol/L が好ましく、0.1 ~ 2 mol/L がより好ましく、0.2 ~ 1 mol/L が特に好ましい。総量が 0.05 mol/L 以上であると現像性、処理能力が低下せず、5 mol/L 以下であると沈殿や結晶を生成し難くなり、さらに現像液の廃液処理時、中和の際にゲル化し難くなり、廃液処理に支障をきたさない。

30

【0 2 4 6】

また、アルカリ濃度の微少な調整、非画像部感光層の溶解を補助する目的で、補足的にアルカリ剤、例えば有機アルカリ剤を併用してもよい。有機アルカリ剤としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリスプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。これらの他のアルカリ剤は、単独もしくは 2 種以上を組み合わせで用いられる。

40

【0 2 4 7】

pH 緩衝剤として (b) ホウ酸イオンを採用するとき、ホウ酸イオンの総量は、水溶液の全質量に対して 0.05 ~ 5 mol/L が好ましく、0.1 ~ 2 mol/L がより好ましく、0.2 ~ 1 mol/L が特に好ましい。ホウ酸塩の総量が 0.05 mol/L 以上であると現像性、処理能力が低下せず、一方 5 mol/L 以下であると沈殿や結晶を生成し難くなり、さらに現像液の廃液処理時の中和の際にゲル化し難くなり、廃液処理に支障をきたさない。

【0 2 4 8】

pH 緩衝剤として (c) 水溶性のアミン化合物及びそのアミン化合物のイオンを採用する

50

とき、水溶性のアミン化合物とそのアミン化合物のイオンの総量は、水溶液の全質量に対して $0.01 \sim 1 \text{ mol/L}$ が好ましく、 pH がこの範囲にあると現像性、処理能力が低下せず、一方廃液処理が容易である。より好ましくは $0.03 \sim 0.7 \text{ mol/L}$ の範囲であり、 $0.05 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ の範囲が特に好ましい。

【0249】

現像液に用いられる界面活性剤は、アニオン系、ノニオン系、カチオン系、両性のいずれを含有してもよい。

【0250】

アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、アルキルジフェノキシジスルホン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、 N -メチル- N -オレイルタウリンナトリウム類、 N -アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ヒマシ油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類、芳香族スルホン酸塩類、芳香族置換ポリオキシエチレンスルホン酸塩類等が挙げられる。これらの中でもジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルジフェノキシジスルホン酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類およびアルキルナフタレンスルホン酸塩類が特に好ましく用いられる。

【0251】

カチオン系界面活性剤としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体が挙げられる。

【0252】

ノニオン系界面活性剤としては、ポリエチレングリコール型の高級アルコールエチレンオキシサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキシサイド付加物、芳香族化合物のポリエチレングリコール付加物、脂肪酸エチレンオキシサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキシサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキシサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキシサイド付加物、油脂のエチレンオキシサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキシサイド付加物、ジメチルシロキサン-エチレンオキシサイドブロックコポリマー、ジメチルシロキサン-(プロピレンオキシサイド-エチレンオキシサイド)ブロックコポリマー等や、多価アルコール型のグリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトールおよびソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられる。

【0253】

本発明においては、ポリエチレングリコール型の高級アルコールエチレンオキシサイド付加物、芳香族化合物のポリエチレングリコール付加物、ソルビトールおよび/またはソルビタン脂肪酸エステルのエチレンオキシサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキシサイド付加物、ジメチルシロキサン-エチレンオキシサイドブロックコポリマー、ジメチルシロキサン-(プロピレンオキシサイド-エチレンオキシサイド)ブロックコポリマー、多価アルコールの脂肪酸エステルがより好ましい。

【0254】

10

20

30

40

50

また、水に対する安定な溶解性あるいは混濁性の観点から、ノニオン系界面活性剤としては、HLB (Hydrophile-Lipophile Balance) 値が、6以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましい。また、アセチレングリコール系とアセチレンアルコール系のオキシエチレン付加物、フッ素系、シリコン系等の界面活性剤も同様に使用することができる。

【0255】

界面活性剤は単独もしくは組み合わせて使用することができる。界面活性剤の現像液中における含有量は0.01～10質量％が好ましく、0.01～5質量％がより好ましい。

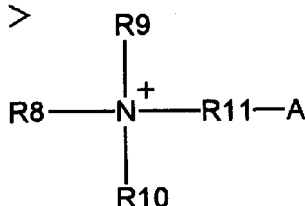
【0256】

両性界面活性剤は、界面活性剤の分野においてよく知られているように、アニオン性部位とカチオン性部位を同一分子内に持つ化合物であり、アミノ酸系、ペタイン系、アミノオキシド系等の両性界面活性剤が含まれる。本発明で使用する現像液に用いられる両性界面活性剤としては、下記式<1>で表される化合物及び下記式<2>で表される化合物が好ましい。

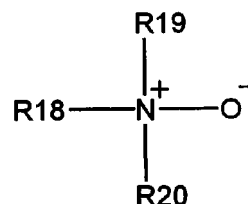
【0257】

【化56】

<1>



<2>



【0258】

式<1>中、R8はアルキル基を表し、R9及びR10は各々水素原子又はアルキル基を表し、R11はアルキレン基を表し、Aはカルボン酸イオン又はスルホン酸イオンを表す。

式<2>中、R18、R19およびR20は、各々水素原子またはアルキル基を表す。但し、R18、R19およびR20のすべてが、水素原子であることはない。

【0259】

上記式<1>において、R8、R9又はR10で表されるアルキル基及びR11で表されるアルキレン基は、直鎖でも分枝鎖でもよく、また、鎖中に連結基を有していてもよく、更に、置換基を有していてもよい。連結基としては、エステル結合、アミド結合、エーテル結合などのヘテロ原子を含むものが好ましい。また、置換基としては、ヒドロキシル基、エチレンオキサイド基、フェニル基、アミド基、ハロゲン原子などが好ましい。

式<1>で示される化合物において、総炭素数値が大きくなると疎水部分が大きくなり、水系の現像液への溶解が困難となる。この場合、有機溶剤、例えば、アルコール等の溶解助剤を添加することにより、良化はするが、総炭素数値が大きくなりすぎた場合、適正混合範囲内で界面活性剤を溶解することはできない場合がある。従って、R8～R11の炭素数の総和は好ましくは、8～25であり、より好ましくは11～21である。

【0260】

上記式<2>において、R18、R19又はR20で表されるアルキル基は、直鎖でも分枝鎖でもよく、また、鎖中に連結基を有していてもよく、更に、置換基を有していてもよい。連結基としては、エステル結合、アミド結合、エーテル結合などのヘテロ原子を含むものが好ましい。また、置換基としては、ヒドロキシル基、エチレンオキサイド基、フェニル基、アミド基、ハロゲン原子などが好ましい。

式<2>で示される化合物において、総炭素数値が大きくなると疎水部分が大きくなり

、水系の現像液への溶解が困難となる。この場合、有機溶剤、例えば、アルコール等の溶解助剤を添加することにより、良化はするが、総炭素数値が大きくなりすぎた場合、適正混合範囲内で界面活性剤を溶解することはできない場合がある。従って、R 1 8 ~ R 2 0 の炭素数の総和は好ましくは、8 ~ 2 2 であり、より好ましくは1 0 ~ 2 0 である。

【 0 2 6 1 】

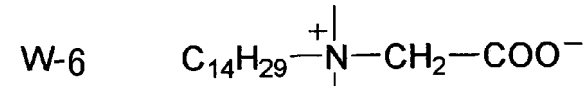
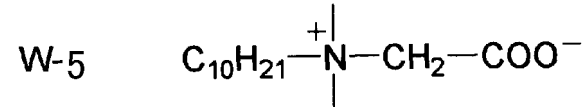
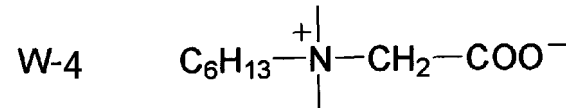
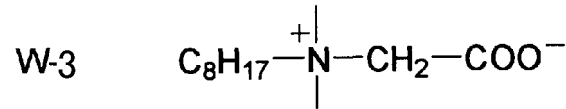
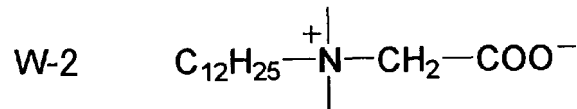
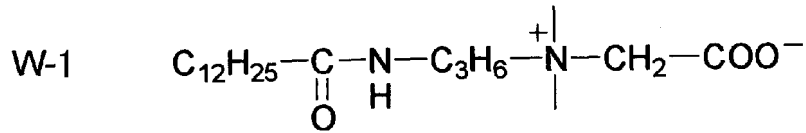
両性界面活性剤の総炭素数は、感光層に用いる材料、とりわけバインダーの性質により影響を受けることがある。親水度の高いバインダーの場合、総炭素数は比較的小さいものが好ましく、用いるバインダーの親水度の低い場合には、総炭素数が大きいものが好ましい傾向にある。

【 0 2 6 2 】

現像液に用いられる両性界面活性剤の好ましい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。

【 0 2 6 3 】

【 化 5 7 】



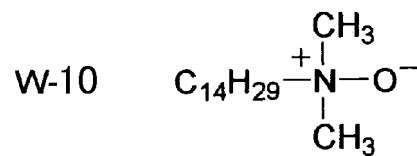
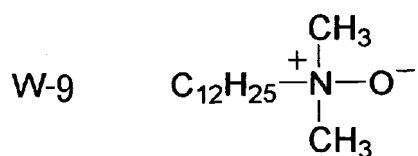
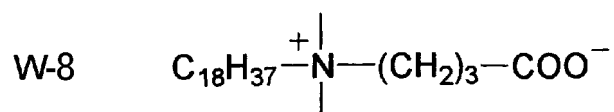
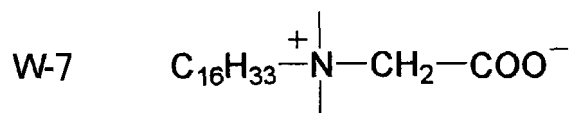
【 0 2 6 4 】

10

20

30

【化 5 8】

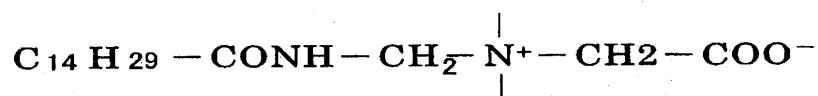


10

【 0 2 6 5】

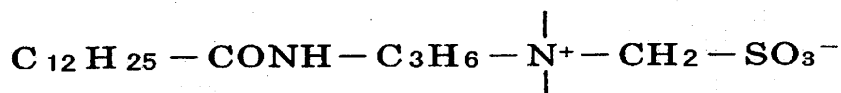
【化 5 9】

W-11

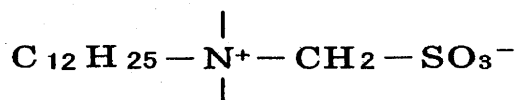


20

W-12

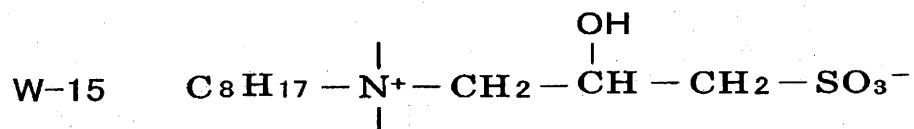
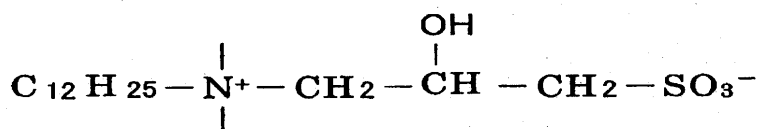


W-13



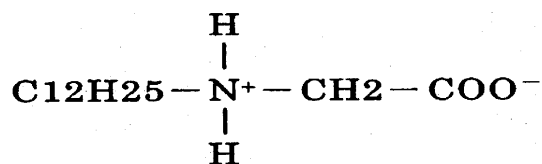
30

W-14

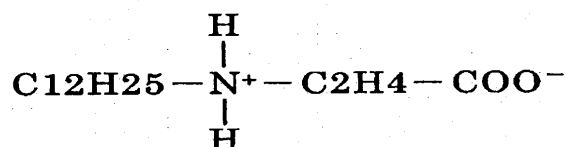


40

W-16



W-17



50

【 0 2 6 6 】

本発明で使用する現像液には上記の他に、湿潤剤、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機溶剤、無機酸、無機塩、水溶性樹脂などを含有させることができる。

【 0 2 6 7 】

湿潤剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン等が好適に用いられる。湿潤剤は単独で用いてもよいが、2種以上併用してもよい。一般に、湿潤剤は現像液の全質量に基づいて0.1～5質量%の量で使用される。

【 0 2 6 8 】

防腐剤としては、フェノールまたはその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4-イソチアゾリン-3-オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、ベンズトリアゾール誘導体、アミジングアニジン誘導体、四級アンモニウム塩類、ピリジン、キノリン、グアニジン等の誘導体、ダイアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジン誘導体、ニトロプロモアルコール系の2-プロモ-2-ニトロプロパン-1,3ジオール、1,1-ジプロモ-1-ニトロ-2-エタノール、1,1-ジプロモ-1-ニトロ-2-プロパノール等が好ましく使用できる。種々のカビ、殺菌に対して効力のあるように2種以上の防腐剤を併用することが好ましい。防腐剤の添加量は、細菌、カビ、酵母等に対して、安定に効力を発揮する量であって、細菌、カビ、酵母の種類によっても異なるが、現像液に対して0.01～4質量%の範囲が好ましい。

【 0 2 6 9 】

キレート化合物としては、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類あるいはホスホノアルカントリカルボン酸類を挙げることができる。上記キレート剤のナトリウム塩、カリウム塩の代りに有機アミンの塩も有効である。キレート剤は処理液組成中に安定に存在し、印刷性を阻害しないものが選ばれる。添加量は現像液に対して0.001～1.0質量%が好適である。

【 0 2 7 0 】

消泡剤としては一般的なシリコン系の自己乳化タイプ、乳化タイプ、ノニオン系のHLBの5以下等の化合物を使用することができる。シリコン消泡剤が好ましい。その中で乳化分散型および可溶化等がいずれも使用できる。消泡剤の含有量は、現像液に対して0.001～1.0質量%の範囲が好適である。

【 0 2 7 1 】

有機溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、“アイソパーE、H、G”（エッソ化学（株）製）あるいはガソリン、灯油等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、あるいはハロゲン化炭化水素（メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクレン、モノクロルベンゼン等）や、極性溶剤が挙げられる。

【 0 2 7 2 】

極性溶剤としては、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-エトキシエタノール、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ヘキシルエーテル、トリエチ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メチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリ

10

20

30

40

50

コールモノフェニルエーテル、メチルフェニルカルビノール、*n*-アミルアルコール、メチルアミルアルコール等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等)、エステル類(酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、乳酸メチル、乳酸ブチル、エチレングリコールモノブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールアセテート、ジエチルフタレート、レブリン酸ブチル等)、その他(トリエチルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、*N*-フェニルエタノールアミン、*N*-フェニルジエタノールアミン等)等が挙げられる。

【0273】

また、上記有機溶剤が水に不溶な場合は、界面活性剤等を用いて水に可溶化して使用することも可能である。現像液が有機溶剤を含有する場合は、安全性、引火性の観点から、溶剤の濃度は40質量%未満が望ましい。

10

【0274】

無機酸および無機塩としては、リン酸、メタリン酸、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第一リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第一リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸ニッケルなどが挙げられる。無機塩の含有量は現像液の全質量に基づいて0.01~0.5質量%の量が好ましい。

20

【0275】

本発明で使用する現像液に含ませることができる水溶性樹脂としては、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、繊維素誘導体(例えばカルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等)およびその変性体、プルラン、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミドおよびアクリルアミド共重合体、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル/無水マレイン酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。水溶性樹脂の好ましい酸価は、0~3.0 meq/gである。

【0276】

大豆多糖類としては、従来知られているものが使用でき、例えば市販品としてソヤファイブ(不二製油(株)製)があり、各種グレードのものを使用することができる。好ましく使用できるものは、10質量%水溶液の粘度が10~100 mPa・secの範囲にあるものである。

30

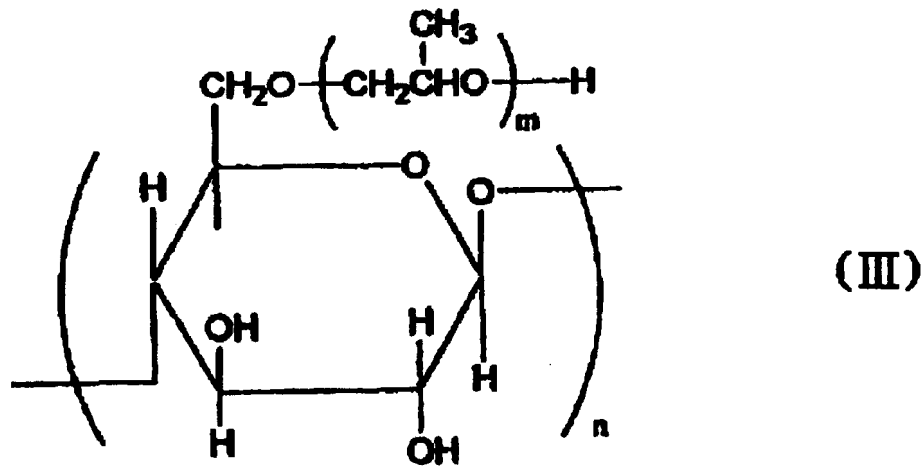
【0277】

変性澱粉としては、例えば下記一般式(III)で示されるものがある。一般式(III)で示される澱粉としては、トウモロコシ、じゃがいも、タピオカ、米、小麦等のいずれの澱粉も使用できる。これらの澱粉の変性は、酸または酵素等で1分子当たりグルコース残基数5~30の範囲で分解し、更にアルカリ中でオキシプロピレンを付加する方法等で作ることができる。

【0278】

40

【化 6 0】



10

式 (III) 中、エーテル化度 (置換度) はグルコース単位当たり 0.05 ~ 1.2 の範囲で、 n は 3 ~ 30 の整数を示し、 m は 1 ~ 3 の整数を示す。

【0279】

変成澱粉及びその誘導体の例として、プリティッシュガム等の焙焼澱粉、酵素デキストリンおよびシャーディングデキストリン等の酵素変成デキストリン、可溶化澱粉に示される酸化澱粉、変成アルファ化澱粉および無変成アルファ化澱粉等のアルファ化澱粉、燐酸澱粉、脂肪澱粉、硫酸澱粉、硝酸澱粉、キサントゲン酸澱粉およびカルバミン酸澱粉等のエステル化澱粉、カルボキシアルキル澱粉、ヒドロキシアルキル澱粉、スルフォアルキル澱粉、シアノエチル澱粉、アリル澱粉、ベンジル澱粉、カルバミルエチル澱粉、ジアルキルアミノ澱粉等のエーテル化澱粉、メチロール架橋澱粉、ヒドロキシアルキル架橋澱粉、燐酸架橋澱粉、ジカルボン酸架橋澱粉等の架橋澱粉、澱粉ポリアクリロアミド共重合体、澱粉ポリアクリル酸共重合体、澱粉ポリ酢酸ビニル共重合体、澱粉ポリアクリロニトリル共重合体、カオチン性澱粉ポリアクリル酸エステル共重合体、カオチン性澱粉ビニルポリマー共重合体、澱粉ポリスチレンマレイン酸共重合体、澱粉ポリエチレンオキサイド共重合体、澱粉ポリプロピレン共重合体等の澱粉グラフト重合体などがある。

20

30

【0280】

水溶性樹脂の中でも好ましいものとして、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

水溶性樹脂は 2 種以上を併用することもできる。水溶性樹脂の処理液中における含有量は、0.1 ~ 20 質量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 10 質量% である。

【0281】

上述の処理液を用いた現像工程について詳述する。通常の処理工程においては、前水洗工程により保護層を除去し、次いでアルカリ現像を行い、後水洗工程でアルカリを除去し、ガム引き工程でガム処理を行い、乾燥工程で乾燥するのに対して、本例の平版印刷版の作製方法では、低分子ヒドロキシカルボン酸イオン、pH 緩衝剤、及び界面活性剤を含有する pH 8.5 ~ 10.8 の処理液に、さらに上記した水溶性樹脂を含有させることにより、現像とガム引きを同時に行う。よって後の水洗工程及びガム引き工程は特に必要とせず、現像浴一浴において、一液で現像とガム引きを行ったのち、乾燥工程を行うことができる。さらに、保護層の除去も現像及びガム引きと同時に行うので、前水洗工程も必要としない。現像及びガム引きの後、スクイズロー等を用いて余剰の処理液を除去してから乾燥を行うことが好ましい。

40

【0282】

上述した現像工程は、擦り部材を備えた自動現像装置により好適に実施することができる。図 1 に自動現像装置の一例を示す。図 1 に示す自動現像装置 2 は、平版印刷版 (以下

50

「PS版」という。)4の原版を現像し、且つガム引きも行う現像部6と、現像されたPS版4を乾燥する乾燥部10と、を備えている。

【0283】

自動現像装置2の側板12には挿入口14が形成され、挿入口14から挿入されたPS版4は、図中一点鎖線で示される処理パスラインに沿って、搬送ローラ(搬入ローラ)16により現像部6へ搬送される。挿入口14には、ゴムブレード18が備えられ、PS版4が挿入されていないとき、挿入口14はゴムブレード18により閉じられている。

【0284】

現像部6の現像槽20内には、低分子ヒドロキシカルボン酸イオン、pH緩衝剤、及び界面活性剤、並びに上記水溶性樹脂を含有するpH8.5~10.8の現像液58が満たされており、また、搬送方向上流側から順に、搬送ローラ22、ブラシローラ24、スクイズローラ26が備えられ、これらの間の適所にバックアップローラ28が備えられている。PS版4は搬送ローラ22により搬送されながら現像液中を浸漬されてブラシローラ24を回転させることによりPS版4の非画像部の除去を行なって現像処理される。これについては後で詳述する。現像処理されたPS版4はスクイズローラ(搬出ローラ)26により次の乾燥部10へ搬送される。

【0285】

乾燥部10は、搬送方向上流側から順に、ガイドローラ36、一對の串ローラ38が設けられている。また、乾燥部10には図示しない温風供給手段、発熱手段等の乾燥手段が設けられている。乾燥部10には排出口40が設けられ、乾燥手段により乾燥されたPS版4は排出口40から排出される。また、乾燥部10と現像部6との間の通路にはシャッター44が設けられ、PS版4が通路46を通過していないとき、通路46はシャッター44により閉じられている。

なお、符号98は種々の必要な情報を視覚で知らせる表示装置であり、符号99は聴覚で知らせる警報装置である。

【0286】

次に、現像部6について詳述する。

【0287】

現像槽20には槽壁と一体に箱状の遮蔽蓋60が設けられている。遮蔽蓋60の底壁は、搬送ローラ22、ブラシローラ24、バックアップローラ28の上部外周面と接触しないように、円弧状に連続して湾曲し、ローラ等と干渉しないようになっている。

【0288】

遮蔽蓋60が箱状であることにより、現像槽20の上部に気密空間が画成されており、現像部6内の空気量ができる限り少なくされている。また、遮蔽蓋60が設けられていることにより、現像液と空気との接触面積ができる限り少なくされている。

【0289】

上記構成の自動現像装置2は、その入口にゴムブレード62が搬入ローラ16に接触状態で配設され、現像部6が外部雰囲気に対して実質的に気密に構成されており、外気が流入しないようになっている。

また、現像部6の出口にもゴムブレード62が搬出ローラ26に接触状態で配設され、実質的に気密に構成されており、乾燥部10内の空気が現像部6に流入しないようになっている。

したがって、現像部6はPS版4の通過時には空気が若干流入するものの、実質的に気密であり、空気がほとんど流入しない密閉型構成である。

【0290】

現像槽20には、現像液の第1循環用配管80が接続される。第1循環用配管80中には、現像液循環用ポンプ71、電導度センサ73及びフィルタ(図示せず)がそれぞれ設けられる。

【0291】

現像液循環用ポンプ71は、現像槽20内の現像液を、現像槽20底部の吸入孔から第

10

20

30

40

50

1 循環用配管 80 中に吸入させるとともに、第 1 循環用配管 80 中を流通させ、再び現像槽 20 中に吐出させる。前記フィルタは、第 1 循環用配管 80 中を流れる現像液 58 を濾過する。前記電導度センサ 73 は、第 1 循環用配管 80 中を流れる現像液の電導度を測定する。

【0292】

また、現像部 6 には、第 2 循環用配管 90 と、第 2 循環用配管 90 に接続される外部タンク 55 と、第 2 循環用配管 90 に介在される現像液供給ポンプ 74 とが設けられ、現像槽 20 からオーバーフローした現像液は第 2 循環用配管 90 を介して外部タンク 55 に戻される。オーバーフローした現像液を外部タンク 55 に戻すことにより、簡易な構成で現像槽 20 内の現像液 58 の液面レベルを一定に保つことができる。

10

【0293】

具体的に説明すると、現像槽 20 近傍には、現像液 58 を補充する第 2 循環用配管 90、90a が一對設けられる。現像液 58 の第 2 循環用配管 90 は、他端（図 1 中下端）を外部タンク 55 に接続されており、配管中には、現像液供給ポンプ 74 が設けられている。現像液供給ポンプ 74 は、現像液 58 を外部タンク 55 から現像槽 20 に計量して供給する。即ち、第 2 循環用配管 90、現像液供給ポンプ 74、外部タンク 55 によって現像液循環手段が構成されている。

【0294】

上記現像液供給ポンプ 74 は、版検出センサ 27 及び時間計測部 52 に基づいて、現像液の補充条件等が記憶された制御 ROM 及び RAM 51 及び時間計測部 52 を備えた制御装置 50 によって制御される。即ち、制御装置 50 は、版が搬送されてきたかどうかの有無及びその搬送された版の版面積等を測定可能な版検出センサ 27 から信号に基づいて、現像液供給ポンプ 74 を制御し、自動現像装置 2 の実際の運転条件に合わせて設定された補充条件に基づいて補充を行う。これにより制御装置 50 は、補充条件に見合う量の現像液 58 を外部タンク 55 から例えば版 1 枚の処理毎に補充する。ここで、処理補充としては、版 1 枚毎とせず、複数の版が通過した後に補充する等して構成してもよい。

20

【0295】

自動現像装置 2 では、搬入側の搬送ローラ対 16 を通過した PS 版 4 の原版は、水平よりも下側に搬送され、現像液 58 に浸漬され、現像液 58 中を搬送される。そして、PS 版 4 は、その画像記録面が現像液 58 に浸かった状態でブラシローラ（擦り部材）24 に

30

より擦られ、画像記録層の非露光部が除去されて現像される。ここで、現像槽 20 に満たされた現像液 58 に浸漬された状態で擦ることによって、現像液 58 の飛散が殆ど生じない。これにより、飛散による現像機内の汚染、カス発生が生じることはない。

【0296】

擦り部材は、PS 版 4 の原版の画像記録面を擦ることができる部材であれば何でも良いが、特に、回転軸を中心に回転することで画像記録面を擦ることが可能な部材（例えば、公知のチャンネルブラシ、ねじりブラシ、植え込みブラシ、絨毯ブラシ、およびモルトンローラなど）を使用することが好ましい。回転するブラシロール 24 を用いて、現像液 58 に浸漬した状態で擦る際には、液の飛散の観点から、ブラシロール 24 は、直径の 1/3 以上は現像液 58 中に浸漬している状態が好ましく、より好ましくは、1/2 以上が浸漬している状態である。

40

【0297】

チャンネルブラシとしては、実開昭 62-167253 号、実開平 4-63447 号、実開平 4-64128 号、特開平 6-186751 号の各公報に開示されているような、長尺のいわゆるチャンネルブラシ（帯状ブラシ）を、ローラ本体表面に螺旋状に巻付けたものが用いられる。

【0298】

ねじりブラシとしては、特開平 3-87832 号の各公報に開示されているようなシャフトに設けられた螺旋状の溝内にねじりブラシを挿入してシャフトへ螺旋状に巻き付けたものが用いられる。

50

【0299】

植え込みブラシとしては、シャフトローラに小穴をあけ、ブラシ材料を植え込む方法で作成されるものが用いられる。

【0300】

絨毯ブラシとしては、特開2001-5193号、特開2001-66788号の各公報に開示されているようなシャフトローラの周面に織物に毛材が織り込まれた細長の帯体を巻き付けたものが用いられる。

【0301】

モルトンローラとしては、特開平10-198044号の広報に開示されているようなローラ部に繊維製の編成物からなる筒状の摺接材を被せて装着側の端部を緊締したものが使用できる。

10

【0302】

擦り部材として回転するブラシロール24を用いる場合、その回転数は、PS版4の原版の非露光部の画像記録層の除去性を向上させるために、なるべく速いことが好ましいが、自動現像装置の耐久性、製造コスト、現像液58の飛散及びPS版4の原版の露光部の損傷等の観点から、30～1000rpm、より好ましくは50～500rpmが好ましい。

【0303】

またブラシロール24の本数は、一本以上有ればよく、複数本有っても良い。2本以上の場合は、一本以上を、PS版4の原版の処理方向と逆の方向に回転させても良い。さらに、ブラシロール24を回転軸方向に揺動させながら現像処理を行っても良い。ブラシロール24を回転軸方向に揺動させることで、PS版4の原版の非画像部の除去をより効果的に行うことができ、より高品質のPS版4を作製することが可能となる。

20

【0304】

ブラシロール24のブラシの材質は、馬の毛、豚の毛等の天然繊維、人造繊維、金属繊維などが知られているが、耐薬品性より人造繊維が好ましい。人造繊維としては、ナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン6・10、ナイロン6・12、ナイロン12等のポリアミド類、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート(PBT)等のポリエステル類、ポリアクリロニトリル、ポリ(メタ)アクリル酸アルキル等のポリアクリル類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のポリオレフィン類、アセチルセルロース等のセルロース類、ポリウレタン等のポリウレタン類、ポリフェニレンサルファイト、エチレン・4弗化エチレン共重合体、ポリ弗化ビニリデン等の弗素樹脂類が用いられるが、弾性、剛性、耐摩耗性、耐熱性、耐薬品性、給水性、吸湿性等を考慮すると、ナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン6・10、ナイロン6・12、ナイロン12、ポリプロピレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートが好ましく、より好ましくはナイロンナイロン6・6、ナイロン6・10、6・12、ナイロン12、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリプロピレンが用いられる。ポリエステル類ではとくにポリブチレンテレフタレート(PBT)が好ましい。ポリオレフィン類では特にポリプロピレンが好ましい。

30

【0305】

ブラシの毛の太さは特に限定はされないが、0.01mmから1.0mmが好ましく、より好ましくは、0.1mmから0.5mmが好ましい。ブラシの太さが0.01mmより細いと擦り性が劣り、1.0mmより太いと、版面に擦り傷を付けやすくなるためである。また、ブラシの毛の長さは特に限定されないが、通常3mmから50mmの範囲で用いられる。3mmより短くするとPS版4原板へのあたりが不均一になって版面に擦り傷を付けやすくなるためである。また、50mmより長い場合には、長くすることによる現像処理上のメリットが見出されなくなり、経済的にも不利である。モルトンローラの場合は、編成物からなる筒状の摺接材を被せるため、毛材の太さや長さの規定は不要である。

40

【0306】

ブラシロール24による擦り処理は、現像液58に浸漬して、ある時間経過してから行

50

われた際に効果が大きい。自動現像装置 2 における現像は、まず、現像液 5 8 が P S 版 4 の原版の感光層内に浸透し、その後非画像部の感光層除去が簡便に行えるようになる。従って、擦り動作を行うまでに予め、現像液 5 8 に浸した状態とするほうが、効果的に感光層を除去することが可能となる。その経過時間は実験によれば、除去動作を受ける部位が液に浸かるかスプレーからの液で濡れてから 2 sec 以上であり、より好ましくは、5 sec 以上、更に好ましくは 1 0 s e c 以上である。現像処理は、通常 6 0 sec 以内で行われるため、経過時間も必然的に 5 0 sec よりも短くなる。

【 0 3 0 7 】

ここで、現像槽 2 0 内の現像液 5 8 に浸漬する前に、スプレー管 S 1 等を用いて、P S 版の感光層を現像液 5 8 と接触させることができる。この場合、スプレーするのは外部タンク 5 5 中の現像液でもよいし、別のタンクに用意したフレッシュな現像液でもよい。感光層を現像液 5 8 に接触させてから現像槽 2 0 内の現像液 5 8 中で行われる擦りまでの時間が長くとれるためより効果的に現像を行うことができる。また、現像槽 2 0 内の現像液 5 8 に浸漬する前に現像駅 5 8 に接触させることにより、現像槽 2 0 内の現像液 5 8 中に浸漬させてから擦り取るまでの時間を適宜短縮することができる。また、液の浸透を促進させるために、現像液 5 8 に接触させた状態で、P S 版 4 を振動させる手法も適宜用いることができる。

10

【 0 3 0 8 】

よって、現像槽 2 0 内の現像液 5 8 中に浸漬した後、P S 版 4 が現像液 5 8 から出るまでの間を t sec とれば、擦り部材 2 4 による擦り処理は、 $t / 2$ sec 後、もしくはそれ以降に行われることが好ましい。従って、現像槽 2 0 の中間もしくは後半部で現像を行うことが望ましい。勿論、現像槽 2 0 を長くしたり、搬送速度を遅くしたりして、現像液 5 8 中に浸漬する時間を長くすれば、擦り処理を現像槽前半部で行うことも可能であるが、常に安定した現像処理を付与するために、ブラシロール 2 4 による擦り処理を中間、もしくは後半で行うこととするものである。

20

【 0 3 0 9 】

さて、ブラシロール 2 4 を用いて現像処理を行った後、P S 版 4 は現像槽 2 0 内の現像液 5 8 を出る。この時、使用状況にもよるが、現像液 5 8 が疲労してくると、場合によってはカスが付着しやすい状況になってくる。このような場合でも、浸漬処理時に用いる現像液 5 8 よりも、疲労度の少ない外部タンク 5 5 内の現像液 5 8 を直接スプレー管 S 2 により、P S 版 4 に吐出することによって、P S 版上に付着したカス等の異物を落とすことができる。

30

【 0 3 1 0 】

このスプレーによるカスの除去は、前述したように現像槽 2 0 内の現像液 5 8 の疲労度が高くなってきたときに効果が著しい。このスプレー管 S 2 から吐出される循環系には、特に目の細かいフィルタを適宜用いることができる。

【 0 3 1 1 】

P S 版 4 は、現像部 6 で処理が行なわれた後に、乾燥部 1 0 にて乾燥される。このように現像液 5 8 に水溶性樹脂を含有させ、現像槽 2 0 内の現像液 5 8 の 1 浴だけで現像及びガム引きの処理を完結させる場合、処理工程の簡素化を図ることができ、装置コストを下げられると同時に省スペース化が可能になる。また、ガム引き用の液を不要として、廃液を削減できる。

40

【 0 3 1 2 】

そして、現像槽 2 0 内の現像液 5 8 の液面レベルを一定に保って、現像槽 2 0 と外部タンク 5 5 との間で現像液 5 8 を循環させており、現像液の液面を一定レベルに維持することで現像処理が安定する。また、現像槽に現像液を溜めているだけの構成では、現像能力がある現像液でも一部廃液として捨てられていたところ、現像液 5 8 を循環させることで、現像液 5 8 の現像能力の利用率を高めることができ、現像液 5 8 の寿命を延長して、廃液を削減することができる。

【 0 3 1 3 】

50

また、上述した平版印刷版の作製方法においては、必要に応じ、露光から現像までの間に、平版印刷版原版の全面を加熱してもよい。このような加熱により、画像記録層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や感度の安定化といった利点が生じ得る。図2に、露光から現像までの間に平版印刷版原版を加熱する自動現像装置の一例を示す。尚、上述した自動現像装置2と共通する要素には同一符号を付し、説明を簡略又は省略する。

【0314】

図2に示す自動現像装置2'は、現像部6の上流に前加熱（プレヒート）部と前水洗（プレ水洗）部を設けた点で、上述した自動現像装置2と異なる。前加熱部は、現像部6の搬送方向上流側に設置され、PS版4を搬送しながら指定したPS版面温度を指定した時間だけ維持する機能を持つ。前水洗部は、現像部6の搬送方向上流側、且つ前加熱部の搬送方向下流側に設置され、PS版を搬送しながらPS版表面を水流水によって洗浄し冷却する機能を持つ。前水洗部を通過したPS版は洗浄された状態で自動的に次工程である現像部6に搬送される。これらの工程が導入されることで、画像記録層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や感度の安定化といった利点が生じ得る。尚、前水洗部の工程は省かれる場合もある。

【0315】

加熱の条件はこれら効果のある範囲で適宜設定することができる。加熱手段としては、慣用の対流オーブン、IR照射装置、IRレーザー、マイクロ波装置、ウイスコンシンオーブン等を挙げることができる。例えば、版面到達温度が70～150の範囲で、1秒～5分間の間で保持することにより行なうことができる。好ましくは80～140で5～1分間、より好ましくは90～130で10～30秒間である。この範囲であると上記の効果を効率よく得られ、また熱による印刷版の変形などの悪影響が無い点で好ましい。

加熱処理に用いられる加熱処理手段は、露光工程に用いられるプレートセッタおよび現像処理工程に使用される現像装置とお互いに接続されて、自動的に連続処理されることが好ましい。具体的にはプレートセッタと、現像装置がコンベアなどの運搬手段によって結合されている製版ラインが挙げられる。プレートセッタと現像装置の間に加熱処理手段が入っていても良く、加熱手段と現像装置は一体の装置となってもよい。

【0316】

使用する平版印刷版原版が作業環境における周囲の光の影響を受け易い場合は、上記の製版ラインがフィルタまたはカバーなどで遮光されていることが好ましい。

また、現像後の印刷版に対して、紫外線光などの活性光線で全面露光を行い、画像部の硬化促進を行ってもよい。全面露光時の光源としては、例えば、カーボンアーク灯、水銀灯、ガリウム灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプ、各種レーザー光などが挙げられる。十分な耐刷性を得るためには露光量としては少なくとも10 mJ/cm²以上が好ましく、より好ましくは100 mJ/cm²以上である。

全面露光時に同時に加熱を行ってもよく、加熱を行うことによりさらに耐刷性の向上が認められる。加熱装置としては、慣用の対流オーブン、IR照射装置、IRレーザー、マイクロ波装置、ウイスコンシンオーブン等を挙げることができる。このとき版面温度は30～150であることが好ましく、より好ましくは、35～130であり、さらに好ましくは、40～120である。具体的には、特開2000-89478号公報に記載の方法を利用することができる。

また、耐刷性等の向上を目的として、現像後の印刷版を非常に強い条件で加熱することもできる。加熱温度は、通常200～500の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる恐れがある。

このようにし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。

【0317】

図3(a)に図2の自動現像装置2'を示し、同図(b)には自動現像装置2'と同種

10

20

30

40

50

の従来の自動現像装置であって現像槽との間で現像液を循環させる外部タンクを有しない自動現像装置を示す。

【0318】

図3(b)に示す自動現像装置2"の処理工程は、プレヒート部及びプレ水洗部を経て、現像部6'で現像液に浸漬させて現像及びガム引きした後、乾燥部で乾燥させるという工程からなっている。

【0319】

現像部6'で使用する現像液は、現像液貯留タンク55'から現像液補充用配管90'を介して現像槽20に供給される。そして、現像槽20からオーバーフローした現像液は現像済み現像液(廃液)として廃液用配管90a'を介して廃液タンク100に排出される。廃液タンク100が廃液で一杯になったら、廃液タンク100は装置から搬出され、中の廃液が除去された後、また装置に戻される。

10

【0320】

そこで、図3(a)に示す自動現像装置2'は、その第2循環用配管90aとして、図3(b)に示す自動現像装置2"の廃液用配管90a'の先端を、廃液タンク100ではなく現像液貯留タンク55'に接続し、これを現像槽20との間で現像液を循環させる外部タンク55とする僅かな改良で構成され得る。よって、従来の自動現像装置の持つ構成部品を有効利用できる。

【実施例】

【0321】

20

< 実施例1 >

総面積2000m²の平版印刷版原版を約1ヶ月かけて図3(a)に示した自動現像装置で現像した。自動現像装置の主要な諸元は下記のとおりである。

【0322】

現像槽の容量 92リットル、

外部タンクの容量 8リットル

(合計100リットル)

外部タンクと現像槽との間の液循環用ポンプ容量 毎分200cc

【0323】

実施例1で平版印刷版原版の現像処理に使用した現像液の組成を以下に示す(単位はg)。

30

処理液 No. 1(pH9.7)

水 7965

炭酸カリウム 150

炭酸水素カリウム 80

エレミノールMON(47%水溶液) 745

(アニオン系界面活性剤 芳香族スルホン酸塩類)

第1燐酸アンモニウム 180

ヘキサメタリン酸ソーダ 180

クエン酸三ナトリウム 150

40

ヒドロキシアルキル化澱粉 550

【0324】

現像液の補充は無く、現像液総使用量は100リットルであった。現像槽内にはカスの発生は確認できなかった。尚、実施例1で使用した平版印刷版は下記のとおりに作製した。

【0325】

[支持体]

(a) 機械的粗面化処理

比重1.12の研磨剤(パミス)と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的粗面化処理を行

50

った。研磨剤の平均粒径は $30\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒径は $100\text{ }\mu\text{m}$ であった。ナイロンブラシの材質は6・10ナイロン、毛長は 45 mm 、毛の直径は 0.3 mm であった。ナイロンブラシは $\phi 300\text{ mm}$ のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラ($\phi 200\text{ mm}$)の距離は 300 mm であった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して 7 kW プラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は 200 rpm であった。

【0326】

(b) アルカリエッチング処理

10

上記で得られたアルミニウム板をカセイソーダ濃度2.6質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%、温度 70°C の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を 10 g/m^2 溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0327】

(c) デスマット処理

温度 30°C の硝酸濃度1質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

【0328】

20

(d) 電気化学的粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 10.5 g/L 水溶液(アルミニウムイオンを 5 g/L 、アンモニウムイオンを0.007質量%含む。)、液温 50°C であった。電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 0.8 msec 、 $duty$ 比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm^2 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 220 C/dm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行った。

30

【0329】

(e) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度2.6質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を32で行い、アルミニウム板を 0.50 g/m^2 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0330】

(f) デスマット処理

温度 30°C の硫酸濃度1.5質量%水溶液(アルミニウムイオンを4.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

40

【0331】

(g) 電気化学的粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸 5.0 g/L 水溶液(アルミニウムイオンを 5 g/L 含む。)、温度 35°C であった。電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 0.8 msec 、 $duty$ 比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽はラジアルセルタイプのを

50

使用した。

電流密度は電流のピーク値で $25 \text{ A} / \text{dm}^2$ 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で $50 \text{ C} / \text{dm}^2$ であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0332】

(h) 陽極酸化処理

二段給電電解処理法の陽極酸化装置（第一及び第二電解部長各 6 m 、第一及び第二給電部長各 3 m 、第一及び第二給電極部長各 2.4 m ）を用いて陽極酸化処理を行った。第一および第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度 $50 \text{ g} / \text{L}$ （アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む。）、温度 20 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は $2.7 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。

10

【0333】

上記(a)～(h)の工程を実施したものに、下記の下塗り液を、バーコーターを用いて乾燥塗布量 $6 \text{ mg} / \text{m}^2$ となるよう、塗布したあと 80 で 20 秒間乾燥したものの支持体とした。

【0334】

[下塗り液]

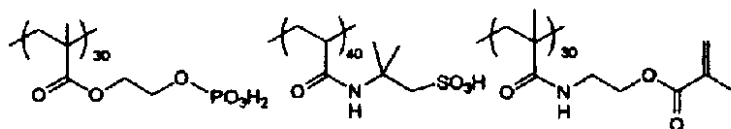
下記ポリマー (SP2)	0.3 g
純水	60.0 g
メタノール	939.7 g

【0335】

20

ポリマー (SP2) の構造式

【化61】



下塗り化合物 (1)

【0336】

[感光層 + 保護層]

30

上記支持体の上にバーコーターを用いて下記組成の感光性組成物を塗布した後、 90 で 1 分間乾燥した。乾燥後の感光性組成物の質量は $1.35 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。

なお、バインダーポリマーは、表1に示したPP-3を用いた。増感色素は具体例に示した(D40)を用いた。メルカプト基含有ヘテロ環化合物は、具体例に示したSH-8を用いた。

【0337】

デグサ社製 PLEX 6661-O	1.69 質量部
バインダーポリマー PP-3	1.87 質量部
増感色素 (D40)	0.13 質量部
BIMD	0.46 質量部

40

(黒金化成社製ヘキサアリールビスイミダゾール)

ϵ -フタロシアニン (F1) 分散物 (25% MEK 分散液)	1.70 質量部
--	------------

メルカプト基含有ヘテロ環化合物 SH-8	0.34 質量部
----------------------	------------

フッ素系ノニオン界面活性剤メガファック F-780F (大日本インキ化学工業(株)製)	0.03 質量部
--	------------

クペロン AL (和光(株)社製)	
-------------------	--

トリクレジルホスフェート 10% 溶液	0.12 質量部
------------------------	------------

メチルエチルケトン	27.0 質量部
-----------	------------

プロピレングリコールモノメチルエーテル	26.7 質量部
---------------------	------------

Novoperm Yellow H2G (Clariant(株)社製)	0.20 質量部
-------------------------------------	------------

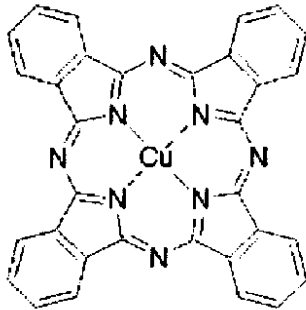
50

【 0 3 3 8 】

なお、この光重合型感光性組成物で使用した、 ϵ -フタロシアニン（F 1）は、下記化学式の化合物である。バインダーポリマー P P - 3 は、繰り返し単位モル比 1 - 2 : a - 1 : b - 1 = 1 0 : 1 4 : 7 6 であり、重量平均分子量 9 万である。B I M D は、下記化学式の化合物である。

【 0 3 3 9 】

【 化 6 2 】



F-1

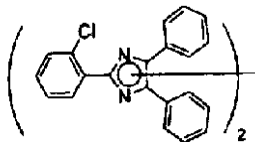
10

【 0 3 4 0 】

[ϵ -フタロシアニン（F 1）]

【 化 6 3 】

20



【 0 3 4 1 】

[B I M D]

この感光性層上に、下記組成からなる保護層用水溶液を乾燥塗布質量が 2.5 g/m^2 となるようにバーコーターで塗布し、120 で1分間乾燥させた。

30

ゴーセラン C K S - 5 0（日本合成化学（株）製、ケン化度：99モル%、平均重合度：300、変性度：約0.4モル%）

ポリビニルピロリドン

1.80 質量部

EMALEX 7 1 0（日本乳化剤（株）製ノニオン界面活性剤）

0.40 質量部

パイオニン D 2 3 0（竹本油脂（株）製界面活性剤）

0.04 質量部

ルビスコール V 6 4 W（B A S F 社製）

0.05 質量部

下記構造のスルホン酸基含有ポリマー 13%水溶液

0.06 質量部

純 水

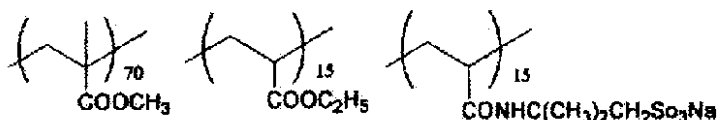
0.36 質量部

36.0 質量部

【 0 3 4 2 】

40

【 化 6 4 】



【 0 3 4 3 】

< 比較例 1 >

総面積 2000 m^2 の平版印刷版原版を約1ヶ月かけて図3（b）に示した自動現像装置で現像した。尚、平版印刷版原版は実施例1と同じものを使用した。

50

【 0 3 4 4 】

比較例 1 で平版印刷版原版の現像処理に使用した現像液の組成を以下に示す（単位は g）。

比較用処理液 1 (pH9.7)

水	9779.8
炭酸ナトリウム	130
炭酸水素ナトリウム	70
燐酸第一アンモニウム	20
2-プロモ-2-ニトロプロパン-1,3ジオール	0.1
2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.1

10

【 0 3 4 5 】

現像性能の低下が認められ、現像性能を維持するために上記現像液を補充した。現像液の総使用量は 1 5 0 リットルに達した。また現像槽内にはカスが沈降していた。

【 0 3 4 6 】

< 実施例 2 >

（シリカ含有有機樹脂粒子の水分散物の作製）

（ 1 ）アートパール J - 7 P 水分散物の調製

分散安定性向上を目的として、ノニオン界面活性剤（日本エマルジョン（株）製、エマレックス 7 1 0 ）を 3 . 0 重量部と雲母分散物（コープケミカル（株）MEB - 3 L 固形分濃度 3 . 4 % ）を 7 7 . 0 重量部添加し、混合した。この水溶液に、シリカ複合架橋
20
アクリル樹脂粒子（根上工業（株）製アートパール J - 7 P、平均粒子径 6 . 6 μm ）を 2 0 重量部加え、（株）日本精機製作所製エースホモジナイザーで、1 0 , 0 0 0 r p m で、1 5 分間分散し、アートパール J - 7 P 水分散物 1 を得た。なお、アートパール J - 7 P について、TEM 観察及び蛍光 X 線分析を行い、表面にシリカが存在していることを確認した。この水分散物は後述の保護層の塗布液に使用した。

【 0 3 4 7 】

[平版印刷版原版の作製]

厚さ 0 . 3 0 mm、幅 1 0 3 0 mm の J I S A 1 0 5 0 アルミニウム板を用いて、以下に示す表面処理を行った。

表面処理は、以下の（ a ）～（ f ）の各種処理を連続的に行った。なお、各処理及び水洗の後にはニップローラで液切りを行った。

30

（ a ）アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 2 6 重量 %、アルミニウムイオン濃度 6 . 5 重量 %、7 0 でエッチング処理を行い、アルミニウム板を 5 g / m² 溶解した。その後水洗を行った。

（ b ）温度 3 0 の硝酸濃度 1 重量 % 水溶液（アルミニウムイオンを 0 . 5 重量 % 含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後水洗した。

（ c ）6 0 H z の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。この時の電解液は、硝酸 1 重量 % 水溶液（アルミニウムイオン 0 . 5 重量 %、アンモニウムイオン 0 . 0 0 7 重量 % 含む）、温度 3 0 であった。交流電源は電流値がゼロからピークに達するまでの時間 T P が 2 m s e c、d u t y 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 2 5 A / d m²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 2 5 0 C / c m² であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5 % を分流させた。その後水洗を行った。

40

（ d ）アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 2 6 重量 %、アルミニウムイオン濃度 6 . 5 重量 % でスプレーによるエッチング処理を 3 5 で行い、アルミニウム板を 0 . 2 g / m² 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後水洗した。

（ e ）温度 6 0 の硫酸濃度 2 5 重量 % 水溶液（アルミニウムイオンを 0 . 5 重量 % 含

50

む)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後スプレーによる水洗を行った。

(f) 硫酸濃度 170 g / リットル (アルミニウムイオンを 0.5 重量%含む)、温度 33、電流密度が 5 (A / dm²) で、50 間陽極酸化処理を行った。その後水洗を行った。この時の陽極酸化皮膜重量が 2.7 g / m²であった。

このようにして得られたアルミニウム支持体の表面粗さ R_a (中心線平均粗さ) は 0.27 μm (測定機器; 東京精密 (株) 製サーフコム、蝕針先端径 2 ミクロンメートル) であった。

【0348】

次に、下記中間層塗布液 (1) を乾燥塗布量が 10 mg / m² になるように上記の表面処理を施したアルミニウム支持体上に塗布して、乾燥した。

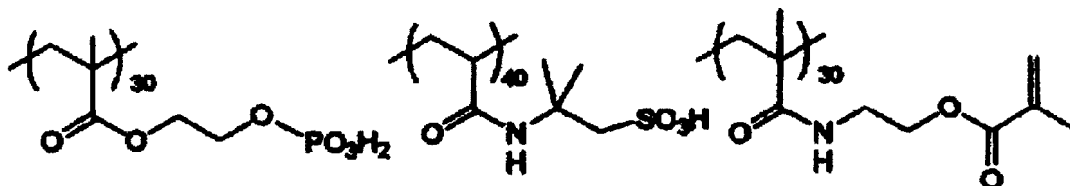
10

〔中間層塗布液 (1)〕

・ 下記の化合物 (1)	0.017 重量部
・ メタノール	9.00 重量部
・ 水	1.00 重量部

【0349】

【化65】



20

化合物 (1)

【0350】

上記の中間層を付与した支持体上に、画像形成層 (感光層) 塗布液 (1) をバー塗布した後、100、75 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.0 g / m² の画像形成層 (感光層) を形成した。画像形成層の上に、さらに下記組成の保護層塗布液 (1) を乾燥時の塗布量が 0.5 g / m² となるようにバーを用いて塗布した後、100、90 秒の条件にてオープンで乾燥し、平版印刷版原版 A を得た。

30

画像形成層 (感光層) 塗布液 (1) は下記感光液 (1) 及びマイクロカプセル液 (1) を塗布直前に混合し、攪拌することにより得た。

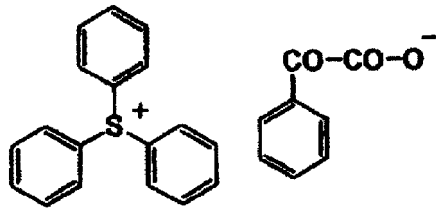
(感光液 (1))

・ バインダーポリマー PP-3	0.162 重量部
・ 下記重合開始剤 (1)	0.100 重量部
・ 下記赤外線吸収剤 (1)	0.020 重量部
・ エチレン性不飽和化合物 アロニックス M315 (東亜合成 (株) 製) (イソシアヌル酸のエチレンオキサイド 3 モル付加物のトリアクリレート)	0.385 重量部
・ 下記フッ素系界面活性剤 (1)	0.044 重量部
・ クリスタルバイオレット (保土谷化学 (株) 製)	0.050 重量部
・ メチルエチルケトン	1.091 重量部
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	8.609 重量部

40

【0351】

【化 6 6】

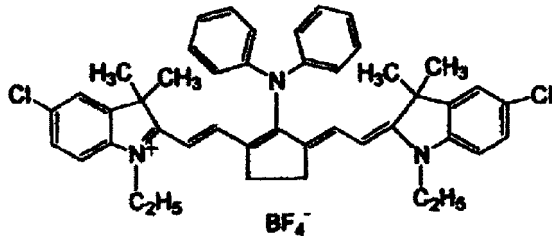


重合開始剤 (1)

【 0 3 5 2】

10

【化 6 7】

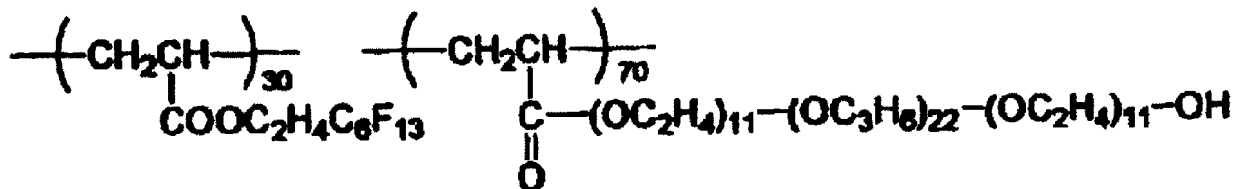


紫外線吸収剤 (1)

【 0 3 5 3】

20

【化 6 8】



フッ素系界面活性剤 (1)

【 0 3 5 4】

30

(マイクロカプセル液 (1))

・下記の通り合成したマイクロカプセル (1)

2 . 6 4 0 重量部

・水

2 . 4 2 5 重量部

【 0 3 5 5】

(マイクロカプセル (1) の合成)

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体 (三井田ケミカル (株) 製、タケネート D - 110N、75% 酢酸エチル溶液) 10 重量部、アロニックス M - 215 (東亜合成 (株) 製; ビス (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート トルエン混合物) 6 . 00 重量部、及びパイオニン A - 41C (竹本油脂 (株) 製) 0 . 12 重量部を酢酸エチル 16 . 67 重量部に溶解した。水相成分として PVA - 205 の 4 重量% 水溶液 37 . 5 重量部を調製した。油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて 12,000 rpm で 10 分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水 25 重量部に添加し、室温で 30 分攪拌後、40 で 2 時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度を、15 重量% になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径は 0 . 2 μm であった。

40

【 0 3 5 6】

(保護層塗布液 (1))

・ポリビニルアルコール (6% 水溶液)

2 . 2 4 重量部

(CKS50、(株) 日本合成化学製、ケン化度 98 . 5%、重合度 300)

・界面活性剤

2 . 1 5 重量部

50

(日本エマルジョン(株)製、エマレックス710、1%水溶液)

- ・雲母分散液(3.4%水分散物) 3.75重量部
- (コープケミカル(株)製、鱗状合成雲母(ソマシフMEB3L))
- ・前述アートパールJ-7P水分散物1 0.20重量部
- ・蒸留水 10.60重量部

【0357】

以上のとおり作製した平版印刷版原版を、実施例1と同じ現像液を使用し、約1ヶ月かけて図3(a)に示した自動現像装置で総面積2000m²現像した。現像液の補充は無く、現像液の総使用量は100リットルであった。現像液中でのカスの発生は見られなかった。

10

【0358】

<比較例2>

総面積2000m²の平版印刷版原版を約1ヶ月かけて図3(b)に示した自動現像装置で現像した。尚、平版印刷版原版は実施例2と同じものを使用し、平版印刷版原版を現像処理する現像液は比較例1と同じものを使用した。

【0359】

現像性能の低下が認められ、現像性能を維持するために上記現像液を補充した。現像液の総使用量は200リットルに達し、現像槽中ではカスの発生が見受けられた。

【図面の簡単な説明】

【0360】

20

【図1】平版印刷版の作製方法を実施するための自動現像装置の一例を示す構成図である。

【図2】平版印刷版の作製方法を実施するための自動現像装置の他の例を示す構成図である。

【図3】図2の自動現像装置と同種の従来の自動現像装置を、図2の自動現像装置と並べて示す構成図である。

【符号の説明】

【0361】

- 2, 2' 自動現像装置
- 4 PS版(平版印刷版)
- 6 現像部
- 10 乾燥部
- 12 側板
- 14 挿入口
- 16 搬送ローラ(搬入ローラ)
- 18 ゴムブレード
- 20 現像槽
- 24 ブラシローラ(擦り部材)
- 26 スクイズローラ(搬出ローラ)
- 27 版検出センサ
- 36 ガイドローラ
- 38 串ローラ
- 40 排出口
- 46 通路
- 50 制御装置
- 51 制御ROM及びRAM
- 52 時間計測部
- 55 外部タンク
- 55' 現像液貯留タンク
- 58 現像液

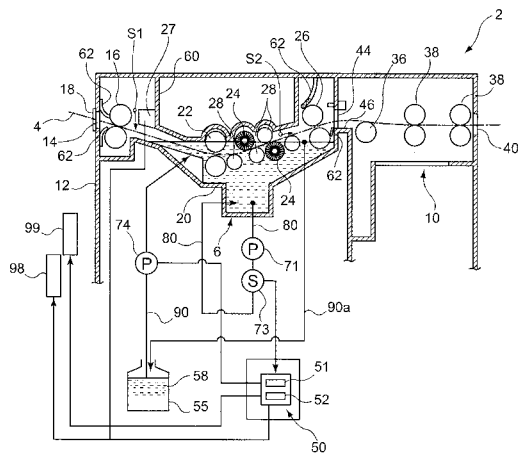
30

40

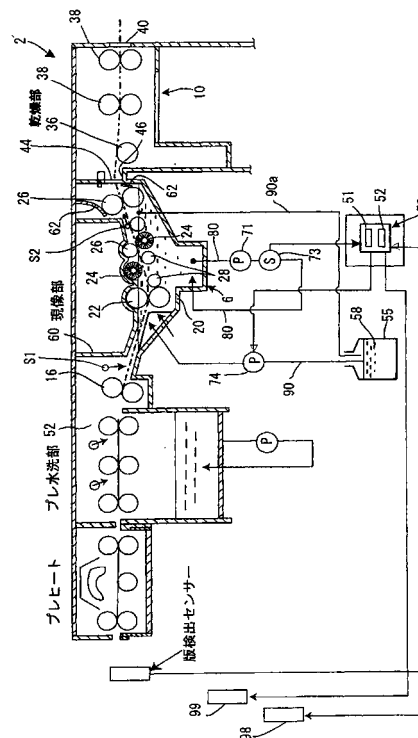
50

- 60 遮蔽蓋
- 62 ゴムブレード
- 71 現像液循環用ポンプ
- 73 電導度センサ
- 74 ポンプ
- 80 第1循環用配管
- 90 第2循環用配管
- 90' 現像液補充用配管
- 98 表示装置
- 99 警報装置

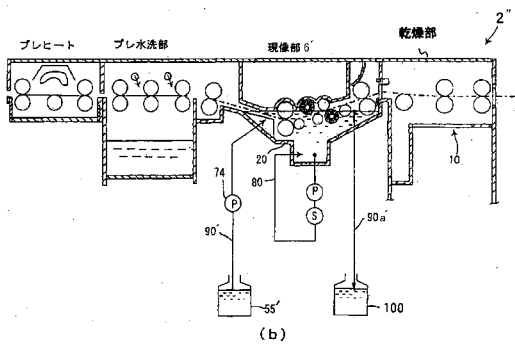
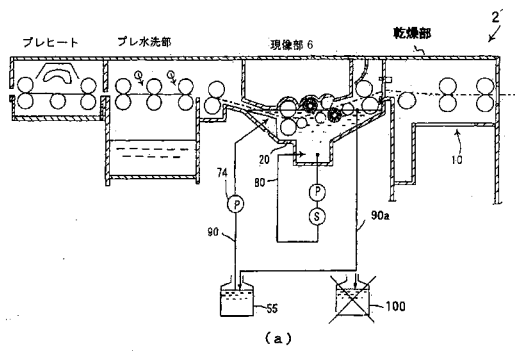
【図1】



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 足立 圭一

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA04 AB03 AC01 AC08 AD01 BC13 BC19 BC45 BC48 BC53
BC85 BC86 CA14 CA28 CA31 CA32 CA42 CA43 CA48 CB07
CB08 CB14 CB22 CB54 CC04 CC08 CC12 CC20 DA05 FA10
FA12 FA17
2H096 AA06 BA05 BA06 EA02 EA04 EA23 FA01 GA10 GA27