

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3647960号

(P3647960)

(45) 発行日 平成17年5月18日(2005.5.18)

(24) 登録日 平成17年2月18日(2005.2.18)

(51) Int.Cl.⁷

F I

G O 3 F 7/031

G O 3 F 7/031

G O 3 F 7/00

G O 3 F 7/00 5 O 3

G O 3 F 7/027

G O 3 F 7/027 5 O 2

G O 3 F 7/029

G O 3 F 7/029

請求項の数 4 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願平8-41630	(73) 特許権者	598108641
(22) 出願日	平成8年2月28日(1996.2.28)		コダック ポリクロウム グラフィクス
(65) 公開番号	特開平8-254821		リミテッド ライアビリティ カンパニー
(43) 公開日	平成8年10月1日(1996.10.1)		アメリカ合衆国, コネティカット 068
審査請求日	平成15年2月25日(2003.2.25)		51, ノーウォーク, メリット 7 40
(31) 優先権主張番号	395352		1
(32) 優先日	平成7年2月28日(1995.2.28)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100086276
			弁理士 吉田 維夫
		(74) 代理人	100088269
			弁理士 戸田 利雄
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版および平版印刷面の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) 少なくとも一種の付加重合性エチレン系不飽和化合物、並びに

(2) (A) スペクトルの紫外もしくは可視領域において増感する分光増感剤、及び

(B) 第一共開始剤

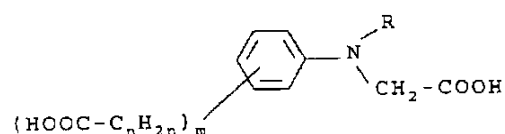
を含む光重合性開始剤系を、

含んでなる光画像形成可能な放射線感受性層を支持体上に有してなる平版印刷版であって

、

前記第一共開始剤が、

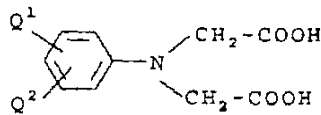
【化1】



(式中、nは1～5の整数であり、mは1～5の整数であり、Rは水素もしくは炭素数1～6のアルキル基である)

または

【化 2】



(式中、 Q^1 及び Q^2 はそれぞれ独立して水素もしくはハロゲンである)
である平版印刷版。

【請求項 2】

10

前記光重合性開始剤系が、ヨードニウム塩、チタノセン、ハロアルキル置換された s-トリアジン、ヘキサアリールビスイミダゾール、アルキルトリアリールボレート塩、及びアルコキシ基もしくはアシルオキシ基のいずれかにより置換された複素環窒素原子を含有する光酸化体からなる群から選ばれる第二共開始剤をさらに含んでなる請求項 1 に記載の平版印刷版。

【請求項 3】

前記第一共開始剤が、アニリン二酢酸、p-クロロフェニルイミノ二酢酸、および 2-[(カルボキシメチル)メチルアミノ]安息香酸からなる群から選ばれる請求項 1 または 2 に記載の平版印刷版。

【請求項 4】

20

(I) 請求項 1～3 のいずれか一項記載の平版印刷版を準備する工程；

(I I) 前記放射線感受性層を紫外もしくは可視光放射レーザーで像様露光する工程；
及び

(I I I) 前記像様露光した平版印刷版を現像して、前記放射線感受性層の非露光領域を除去し、その下に位置する支持体を露出させる工程、
の各工程を含んでなる平版印刷面の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一般的に光重合性組成物、特に直接デジタル露光に適するような光重合性組成物に関する。より詳細には、本発明は、とりわけ平版印刷版の製造に有用である新規な光重合性組成物、及び紫外もしくは可視光放射レーザーで像様露光できる前記光重合性組成物から製造された平版印刷版に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

平版印刷版の製造に関する技術分野では、光重合性組成物を像形成層として利用することは周知である。これに使用される典型的な光重合性組成物は、一種以上のさらなる付加重合性エチレン系不飽和化合物と、光重合開始剤系とを含有している。付加重合性化合物は、モノマー、オリゴマーもしくはポリマー又はそれらの混合物でよく、また、光重合性組成物は、皮膜形成高分子バインダーも含有することがある。

40

【0003】

直接デジタル露光に適するような光重合性組成物は、印刷産業での重要性が増している。このような組成物は、イメージセッターを利用するいわゆる「ダイレクト・ツー・プレート (direct-to-plate)」もしくは「コンピュータ・ツー・プレート (computer-to-plate)」システムにおいて特に有用である。実用的な面から、製版可能イメージセッターとともに使用するには、低出力アルゴンイオンレーザー等の可視光放射レーザーが好ましいとされている。高速書き込みの必要性和この産業にとって都合の良い低出力レーザーという束縛が相まって、感光性が極めて高い印刷版が必要となった。しかしながら、高感光性のみが実現されても、光重合性組成物は保存寿命も良好であることが必須であるので、それだけでは十分でない。

50

【0004】

高感光性と良好な貯蔵寿命の2つの目的を達成しようとして、従来技術では、多種多様な異なる光重合開始剤系を使用することが提案されたが、これらの2つの目的を同時に達成するには十分満足いくものではなかった。最も効果的な従来技術の光重合開始剤系の中には、分光増感色素と、共開始剤としてのN-フェニルグリシン(NPG)もしくはその誘導体等のN-アリール- α -アミノ酸とを含んでなるものがある。即ち、例えば、米国特許第4,278,751号は、NPGとアミン置換ケトクマリンとを含んでなる開始剤系を記載しており；米国特許第4,868,092号及び同第4,965,171号は、分光増感色素がキサントン、クマリンもしくはメロシアニンであり、且つNPGもしくはそのある種の誘導体とジアリールヨードニウム塩との両方を含む開始剤系を記載しており；米国特許第5,153,236号は、NPG等のN-アリール- α -アミノ酸を含み、且つ分光増感色素がチオキサントン、イソアロキサニンもしくはクマリンである開始剤系を記載している。クマリン、ヨードニウム塩及びNPGを含んでなる開始剤系を含有する光重合性組成物は、J. P. Fouassier等、「A New Three-Component System In Visible Laser Light Photo-Induced Polymerization」、Journal Of Imaging Science And Technology、第37巻、第2号、1993年3月/4月にも記載されている。

10

【0005】

共開始剤としてN-アリール- α -アミノ酸を使用することの他に、例えば米国特許第4,939,069号(1990年7月3日発行)に記載されているように、O-アリール化合物及びS-アリール化合物を用いることも公知である。

20

ラジカル発生剤と増感色素からなる二分子型光開始剤系及びこれらを作用させられる機構が、山岡等、「N-Phenylglycine-(Thio)xanthene Dye Photoinitiating System and Application to Photopolymer for Visible Laser Exposure」、Journal of Applied Polymer Science、第38巻、1271~1285(1989年)に記載されている。山岡等により示されているように、N-フェニルグリシンとキサントンもしくはチオキサントン色素とからなる二分子型光開始剤は、開始効率が高い。しかしながら、このような系は、保存寿命が不十分である。

30

【0006】

フルオロン色素は、NPG及びヨードニウム塩との組み合わせにおいて可視光光開始剤として十分な効果があることが、Thomas L. Marino等、「Chemistry And Properties Of Novel Fluorone Visible Light Photoinitiators」Proceedings of the Radtech 94 Conference、第1巻、第1691頁、1994年、Radtech International North America社発行、に示されている。記載されているフルオロン色素により、可視スペクトル全体を通じてパシロ吸収が得られる。

40

【0007】

光重合開始剤系に共開始剤としてNPGを使用すると、優れたフォトスピード(photospeed)が得られるが、この組成物は老化によりフォトスピードが急速に失われる傾向がある。即ち、保存寿命が悪い。従って、例えば、D. F. Eatonは、一般的にアミン活性剤、特にNPGによる感光度の向上は、このような物質を含有する感光性フィルムの製造から数日以内に失われることを指摘した(D. F. Eaton、「Dye Sensitized Photopolymerization」、Advances In Photochemistry、第13巻、D. Volman、K. Gollnick及びG. S. Hammond編、Wiley Interscience(1986年)参照)。

【0008】

50

ヨーロッパ特許出願第0497552号(1992年8月5日公開)は、チタノセン化合物とN-フェニルグリシンもしくはその誘導体とを含んでなる光開始剤組成物を記載している。

ヨーロッパ特許出願第0522568号(1993年1月13日公開)は、保存寿命を向上させようとしてNPG共開始剤をグリシジルメタクリレート等の化合物で誘導化した光重合性組成物を記載している。しかしながら、このようにグリシジルメタクリレートを使用することは毒性に関する懸念から環境面で非常に望ましくなく、その上保存寿命は、せいぜい最小限しか向上しない。

【0009】

国際公開第WO95/09383号(1995年4月6日公開)は、

10

(1) 高分子バインダー、

(2) 少なくとも1種のラジカル重合性エチレン系不飽和化合物、

(3) メタロセン化合物、

(4) N-フェニルグリシンもしくは置換N-フェニルグリシン又はN-フェニルグリシン誘導体、及び

(5) 所望の光源に対して分光感度を与える化合物を含んでなる光重合性組成物を記載している。

【0010】

光重合性組成物にヨードニウム塩を使用することを記載しているさらなる文献には、3-ケトクマリンとジアリールヨードニウム塩とを含んでなる光重合開始剤系を記載している日本国特許第1660964号〔特願昭58-198085号(1983年10月21日出願)、特開昭60-88005号(1985年5月17日公開、特公平3-62162号(1991年9月25日公告))〕；拘束アルキルアミノ基を含有する少なくとも1種のメロシアニン増感剤と、感光性ヨードニウム塩、スルホニウム塩及びハロメチルス-トリアジンからなる群から選ばれる開始剤とを含んでなる光重合開始剤系を記載している米国特許第4,921,827号(1990年5月1日発行)；並びにアリールヨードニウム塩、増感剤、及びゼロより大きくて、p-ジメトキシベンゼンに等しいかそれよりも小さい酸化電位を有する電子供与体とを含んでなる光重合開始剤系を記載しているヨーロッパ特許出願第0290133号などがある。

20

【0011】

30

【発明が解決しようとする課題】

従来技術の光重合性組成物は、平版印刷版産業の必要性の多くを満足するが、必要に迫られている高フォトスピードと良好な保存寿命の2つの要件をまだ十分に満足しない。本発明の目的は、上記の2つの要件をよりよく満たすことである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明による平版印刷版の製造に適した新規な光重合性組成物は、

(1) 少なくとも一種の付加重合性エチレン系不飽和化合物、並びに

(2) (A) スペクトルの紫外もしくは可視領域において増感する分光増感剤、及び

(B) 窒素、酸素及びイオウから選ばれるヘテロ原子で置換された芳香族部分を含み、そして少なくとも1個が前記ヘテロ原子に結合している少なくとも2個のカルボキシル基を含んでなるポリカルボン酸、

40

を含んでなる光重合開始剤系を含んでなる。

【0013】

本発明において共開始剤として利用されるポリカルボン酸は、芳香族部分を含んでなる。ここで使用される用語「芳香族部分」とは、ベンゼン、ビフェニル、ナフタリンもしくはアントラセン基等の単核又は多核炭化水素基を意味する。芳香族部分は、窒素、酸素もしくはイオウ原子で置換されているので、N-アリール、O-アリールもしくはS-アリールポリカルボン酸と称することができる。窒素、酸素もしくはイオウ原子による置換の他に、芳香族部分は、さらに一個以上の置換基を任意に含むことができる。

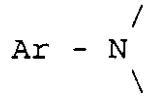
50

【0014】

N-アリールポリカルボン酸は、式：

【0015】

【化2】



10

【0016】

(式中、Arは置換もしくは非置換のアリール基である)で表すことができるN-アリール核を含んでなる。同様に、O-アリールポリカルボン酸は、式：

Ar-O-

で表すことができるO-アリール核を含んでなり、S-アリールポリカルボン酸は、式：

Ar-S-

で表すことができるS-アリール核を含んでなる。

【0017】

本発明で利用されるポリカルボン酸は、構造内に少なくとも2個のカルボキシル基を含み、これらのカルボキシル基のうちの少なくとも1個はヘテロ原子に結合している。したがって、O-アリール及びS-アリールポリカルボン酸は、それぞれ酸素もしくはイオウ原子に結合したカルボキシル基を有しており、且つ1個以上のカルボキシル基がAr基に結合している。

20

【0018】

N-アリールポリカルボン酸は、窒素原子に結合した1個のカルボキシル基とAr基に結合した1個以上のカルボキシル基を有するものであってもよく、窒素原子に結合した2個のカルボキシル基を有し且つAr基に結合したカルボキシル基を有さないものであってもよく、窒素原子に結合した2個のカルボキシル基とAr基に結合した1個以上のカルボキシル基を有するものであってもよい。

【0019】

N-アリール、O-アリールもしくはS-アリール化合物にかかわらず、本発明の共開始剤はポリカルボン酸である。これに対して、共開始剤として利用されてきたNPG等のN-アリール-α-アミノカルボン酸は、モノカルボン酸である。

30

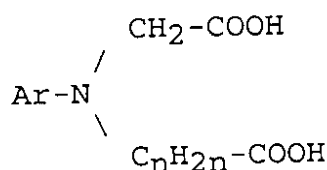
本発明では、ヘテロ原子が窒素原子であり、したがってポリカルボン酸がN-アリールポリカルボン酸であることが好ましく、少なくとも1個のカルボキシル基がメチレン(-CH₂-)結合基によりN-アリール核の窒素原子に結合しているN-アリールポリカルボン酸を利用することが特に好ましい。

【0020】

本発明の一つの好ましい態様では、共開始剤は、式：

【0021】

【化3】



40

【0022】

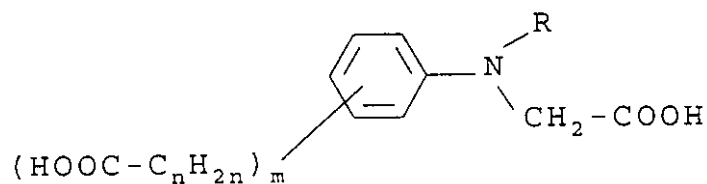
50

(式中、Arは置換もしくは非置換のアリール基であり、nは1～5の整数である)
で表されるポリカルボン酸である。

本発明の第二の好ましい態様では、共開始剤は、式：

【0023】

【化4】



10

【0024】

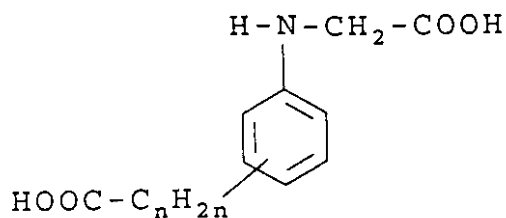
(式中、nは1～5の整数であり、mは1～5の整数であり、Rは水素もしくは炭素数1～6のアルキル基である)

で表されるポリカルボン酸である。

本発明の第三の好ましい態様では、共開始剤は、式：

【0025】

【化5】



20

30

【0026】

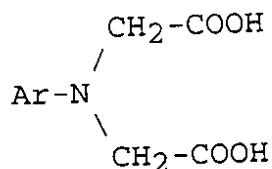
(式中、nは1～5の整数である)

で表されるジカルボン酸である。

本発明の第四の好ましい態様では、共開始剤は、式：

【0027】

【化6】



40

【0028】

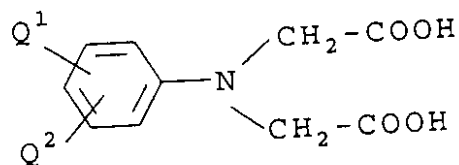
(式中、Arは置換もしくは非置換のアリール基である)

で表される二酢酸である。

本発明の第五の好ましい態様では、共開始剤は、式：

【0029】

【化7】



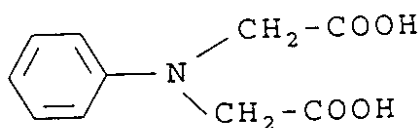
【0030】

(式中、Q¹ 及び Q² はそれぞれ独立して水素、アルキル、アルコキシ、チオアルキル、アリール、アリールオキシもしくはハロゲンである) で表される二酢酸である。

本発明の最も好ましい態様では、共開始剤は、式：

【0031】

【化8】



【0032】

で表されるアニリン二酢酸である。この化合物は、N-フェニルイミノ二酢酸もしくはN-(カルボキシメチル)-N-フェニル酢酸と称されることがある。

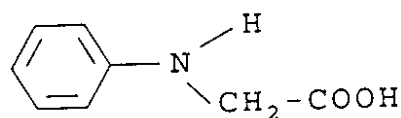
用語「光重合」は、本明細書では、光誘発開始ビニル重合の説明だけでなく高分子の光架橋及び光二量化を含む広い意味で使用される。したがって、本発明の新規な光重合開始剤系が有用である光重合性組成物は、組成及び性質が広範囲に渡ることができる。

【0033】

上記したように、式：

【0034】

【化9】



【0035】

で表される化合物N-フェニルグリシン(NPG)を、スペクトルの紫外もしくは可視領域において増感する分光増感剤を含んでなる光重合開始剤系での共開始剤として使用することは当該技術分野において周知である。しかしながら、本発明の共開始剤は、N-フェニルグリシンよりもさらに高感光度と良好な保存寿命の2つの目的を満たすのに効果的である。

【0036】

光重合開始剤系において従来共開始剤として使用されることが提案されてきたNPG等のN-アリールーα-アミノカルボン酸は、モノカルボン酸である。これらの共開始剤とは大きく異なり、本発明の共開始剤は、2個以上のカルボキシル基を含有するポリカルボン酸である。この追加のカルボキシル置換があることが、非常に思いがけないことに、高感光度と良好な保存寿命の2つの要件を満たすのに大きく寄与することが判明した。出願人は本発明が作用する方法のいずれの理論的な説明によっても拘束されることを意図しない

10

20

30

40

50

が、この向上した性能は、ポリカルボン酸共開始剤の熱脱カルボキシ化に対する耐性能力に関連があると思われる。

【0037】

【発明の実施の形態】

本発明の特定の態様によれば、本発明は、(A) スペクトルの紫外もしくは可視光領域において増感する分光増感剤、及び (B) 本明細書に記載のポリカルボン酸共開始剤を含んでなる新規な光重合開始剤系に関する。

さらに特定の態様によれば、本発明は、(1) 少なくとも一種の付加重合性エチレン系不飽和化合物、並びに (2) (A) スペクトルの紫外もしくは可視領域において増感する分光増感剤及び (B) 本明細書に記載のポリカルボン酸共開始剤とを含有する光重合開始剤系、を含んでなる新規な光重合性組成物に関する。

10

【0038】

さらなる態様によれば、本発明は、放射線感受性層が前記した新規な光重合性組成物を含んでなる平版印刷面を形成するように設けた放射線感受性層をその上に有してなる支持体を含んでなる新規な平版印刷版に関する。

さらに別の態様によれば、本発明は、

(I) 支持体と、上記した新規な光重合性組成物を含んでなる放射線感受性層をその上に有する支持体を含んでなる平版印刷版を準備する工程、

(II) このような平版印刷版の放射線感受性層を紫外もしくは可視光放射レーザーで像様露光する工程、及び

20

(III) 前記像様露光した平版印刷版を現像して、前記放射線感受性層の非露光部を除去し且つその下に位置する支持体を露出させる工程、
を含んでなる平版印刷面の新規な形成方法に関する。

【0039】

本発明の向上した光重合性組成物は、少なくとも3つの必須成分、即ち、付加重合性エチレン系不飽和化合物、スペクトルの紫外もしくは可視領域において増感する分光増感剤、及び本明細書に記載のポリカルボン酸共開始剤を含んでなる。多種多様な他の成分を任意に組成物に含有させて、その性能を向上できる。

非常に広範な付加重合性エチレン系不飽和化合物のいずれも、本発明に利用できる。これらの化合物としては、例えば、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、アリル化合物、ビニルエーテル、ビニルエステル、N-ビニル化合物、スチレン、イタコネート、クロトネート、マレエート等が挙げられる。付加重合性エチレン系不飽和化合物は、モノマー；ダイマー、トリマーもしくは他のオリゴマー等のプレポリマー；ホモポリマー；コポリマー；又はそれらの混合物であることができる。

30

【0040】

アクリル化合物が、付加重合性エチレン系不飽和化合物としてとりわけ有用である。有用なアクリル化合物には単官能モノマー及び多官能モノマーなどがある。本発明の組成物に有用な単官能アクリルモノマーとしては、例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルが挙げられる。

40

【0041】

有用な多官能アクリルモノマーとしては、例えば、

ネオペンチルグリコールジアクリレート、

ペンタエリトリトールトリアクリレート、

1, 6-ヘキサンジオ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、

テトラエチレングリコールジアクリレート、

1, 3-ブチレン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メタクリレート、

50

1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、
 エチレングリコールジメタクリレート、
 ペンタエリトリールテトラアクリレート、
 テトラエチレングリコールジメタクリレート、
 1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、
 エチレングリコールジアクリレート、
 ジエチレングリコールジアクリレート、
 グリセロールジアクリレート、
 グリセロールトリアクリレート、
 1, 3-プロパンジオールジアクリレート、
 1, 3-プロパンジオールジメタクリレート、
 1, 2, 4-ブタントリオールトリメタクリレート、
 1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、
 1, 4-シクロヘキサンジオールジメタクリレート、
 ペンタエリトリールジアクリレート、
 1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート等が挙げられる。

10

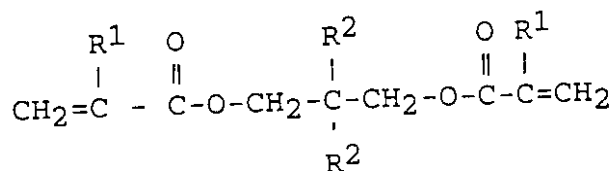
【0042】

好ましい多官能アクリルモノマーは、下式で表されるものである：

【0043】

【化10】

20



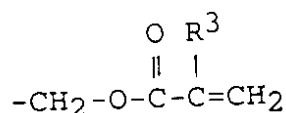
【0044】

〔式中、各 R^1 は独立して水素原子及び炭素数 1～2 のアルキル基からなる群から選ばれ、各 R^2 は独立して炭素数 1～6 のアルキル基及び式：

30

【0045】

【化11】



【0046】

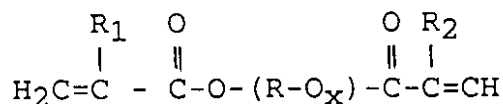
〔式中、 R^3 は水素原子もしくは炭素数 1～2 のアルキル基である）
 で表される基からなる群から選ばれる〕。

40

ポリ（アルキレングリコール）ジアクリレートも、本発明において付加重合性エチレン系不飽和化合物としてとりわけ有用である。ポリ（アルキレングリコール）ジアクリレートの例としては、下式：

【0047】

【化12】



【0048】

(式中、Rは炭素数2～4のアルキレン基であり、R₁及びR₂はそれぞれ独立してHもしくはCH₃であり、xは3～50の整数である)で表される化合物がある。

有用なポリ(アルキレングリコール)ジアクリレートには、エチレンオキシ、プロピレンオキシもしくはブチレンオキシ基を含有するもの含まれる。上記式で示されるように、末端基は、アクリル酸基もしくはメタクリル酸基であることができる。

10

【0049】

本発明の光重合性組成物は、光架橋性ポリマーを含有できる。このような光架橋性ポリマーの典型的なものは、感光性基—CH=CH—CO—をポリマー主鎖の一体部分として含有するもの、とりわけp-フェニレンジアクリレートポリエステルである。これらのポリマーは、例えば、米国特許第3,030,208号、第3,622,320号、第3,702,765号及び第3,929,489号に記載されている。このような光架橋性ポリマーの典型例は、ジエチルp-フェニレンジアクリレートと1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)シクロヘキサンから製造されるポリエステルである。

20

【0050】

本発明の光重合性組成物の必須成分は、スペクトルの紫外もしくは可視領域において増感する分光増感剤である。非常に広範な分光増感剤のいずれをも、この目的に使用できる。好ましい分光増感剤としては、例えば、クマリン、フルオレセイン、フルオロン、キサントン、メロシアニン、チオキサントンもしくはイソアロキサニン等が挙げられる。

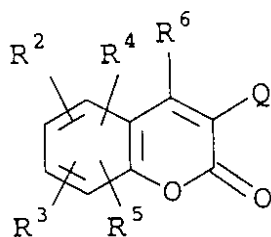
【0051】

本発明に使用するのに特に好ましい分光増感剤は、米国特許第4,147,552号(Specht等、1979年4月3日発行)に記載されているような3-置換のクマリンである。これらの化合物は、約250nmと約550nmとの間に吸収極大を有する。米国特許第4,147,552号に記載されているように、上記クマリンは、下式で表すことができる：

30

【0052】

【化13】



40

【0053】

(式中、Qは、—CNもしくは—Z—R¹ (ここで、Zはカルボニル、スルホニル、スルフィニルもしくはアリーレンジカルボニルである)であり；

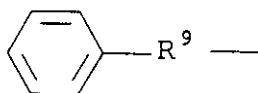
R¹はアルケニル；炭素数1～12のアルキル、核炭素数6～10のアリール、炭素数5～12の炭素環基、もしくは核炭素及びヘテロ原子数5～15の複素環式基であり；

R²、R³、R⁴、及びR⁵は各々独立して水素、炭素数1～6のアルコキシ、ジアルキルアミノ(ジアルキルアミノ基の各アルキルは炭素数1～4である)、ハロゲン、アシルオキシ、ニトロ、5員もしくは6員複素環式基又は式：

50

【0054】

【化14】



【0055】

(式中、 R^9 は炭素数 1～5 のアルキレン基である) で表される基であり；
 R^6 は水素、炭素数 1～4 のアルキル、炭素数 6～10 のアリールであり；そして
 $R^2 \sim R^5$ のうちの 2 個もしくは 3 個と、それらが結合する核炭素原子とが、一緒に縮合
 環もしくは縮合環系（各環は 5 員～6 員環）を形成することができる〕。

10

【0056】

有用な 3-置換クマリンの典型例としては、例えば、

3-ベンゾイル-5, 7-ジメトキシクマリン、

3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、

3-ベンゾイル-6-メトキシクマリン、

3-ベンゾイル-8-エトキシクマリン、

7-メトキシ-3-(p-ニトロベンゾイル)クマリン、

20

3-ベンゾイルクマリン、

3-(p-ニトロベンゾイル)クマリン、

3-ベンゾイルベンゾ[f]クマリン、

3, 3'-カルボニルビス(7-メトキシクマリン)、

3-アセチル-7-メトキシクマリン、

3-ベンゾイル-6-ブロモクマリン、

3, 3'-カルボニルビスクマリン、

3-ベンゾイル-7-ジメチルアミノクマリン、

3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、

3-カルボキシクマリン、

30

3-カルボキシ-7-メトキシクマリン、

3-メトキシカルボニル-6-メトキシクマリン、

3-エトキシカルボニル-6-メトキシクマリン、

3-エトキシカルボニル-7-メトキシクマリン、

3-メトキシカルボニル-7-メトキシクマリン、

3-アセチルベンゾ[f]クマリン、

3-アセチル-7-メトキシクマリン、

3-(1-アダマンチル)-7-メトキシクマリン、

3-ベンゾイル-7-ヒドロキシクマリン、

3-ベンゾイル-6-ニトロクマリン、

40

3-ベンゾイル-7-アセトキシクマリン、

3-[3-(p-エトキシフェニル)アクリロイル]-7-メトキシクマリン、

3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、

7-ジメチルアミノ-3-(4-ヨードベンゾイル)クマリン、

7-ジエチルアミノ-3-(4-ヨードベンゾイル)クマリン、

3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジエトキシクマリン)、

3-(2-ベンゾフロイル)-7-(1-ピロリジニル)クマリン、

7-ジエチルアミノ-3-(4-ジメチルアミノベンゾイル)クマリン、

7-メトキシ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、

3-(4-ニトロベンゾイル)ベンゾ[f]クマリン、

50

3- (4-エトキシシンナモイル) -7-メトキシクマリン、
 3- (4-ジメチルアミノシンナモイル) クマリン、
 3- (4-ジフェニルアミノシンナモイル) クマリン、
 3- [(3-メチルベンゾチアゾ) -2-イリデン) アセチル] クマリン、
 3- [(1-メチルナフト [1, 2-d] チアゾール-2-イリデン) アセチル] -クマリン、
 3, 3'-カルボニルビス (6-メトキシクマリン)、
 3, 3'-カルボニルビス (7-アセトキシクマリン)、
 3, 3'-カルボニルビス (7-ジメチルアミノクマリン)、
 3, 3'-カルボニルビス (5, 7-ジ-イソプロポキシクマリン)、
 3, 3'-カルボニルビス (5, 7-ジ-n-プロポキシクマリン)、
 3, 3'-カルボニルビス (5, 7-ジ-n-ブトキシクマリン)、
 3, 3'-カルボニルビス [5, 7-ジ (2-フェニルエトキシ) クマリン]、
 3, 3'-カルボニルビス [5, 7-ジ (2-クロロエトキシ) クマリン]、
 3-シアノ-6-メトキシクマリン、
 3-シアノ-7-メトキシクマリン、
 7-メトキシ-3-フェニルスルホニルクマリン、
 7-メトキシ-3-フェニルスルフィニルクマリン、
 1, 4-ビス (7-ジエチルアミノ-3-クマリルカルボニル) ベンゼン、
 7-ジエチルアミノ-5', 7'-ジメトキシ-3, 3'-カルボニルビスクマリン、
 7-ジメチルアミノ-3-テノイルクマリン、
 7-ジエチルアミノ-3-フロイルクマリン、
 7-ジエチルアミノ-3-テノイルクマリン、
 3-ベンゾイル-7- (1-ピロリジニル) クマリン、
 3- (4-フルオロスルホニル) ベンゾイル-7-メトキシクマリン、
 3- (3-フルオロスルホニル) ベンゾイル-7-メトキシクマリン、
 5, 7, 6'-トリメトキシ-3, 3'-カルボニルビスクマリン、
 5, 7, 7'-トリメトキシ-3, 3'-カルボニルビスクマリン、
 7-ジエチルアミノ-6'-メトキシ-3, 3'-カルボニルビスクマリン、
 3-ニコチノイル-7-メトキシクマリン、
 3- (2-ベンゾフロイル) -7-メトキシクマリン、
 3- (7-メトキシ-3-クマリノイル) -1-メチルピリジニウムフルオロスルフェート、
 3- (5, 7-ジエトキシ-3-クマリノイル) -1-メチルピリジニウムフルオロボレート、
 N- (7-メトキシ-3-クマリノイルメチル) ピリジニウムブロミド、
 3- (2-ベンゾフロイル) -7-ジエチルアミノクマリン、
 7- (1-ピロリジニル) -3-テノイルクマリン、
 7-メトキシ-3- (4-ピリジノイル) クマリン、
 3, 6-ジベンゾイルクマリン、
 N- (7-メトキシ-3-クマリノイルメチル) -N-フェニルアセトアミド、及び
 9- (7-ジエチルアミノ-3-クマリノイル) -1, 2, 4, 5-テトラヒドロ-3H, 6H, 10H [1] ベンゾピラノ [9, 9a, 1-g h] キノラジン-10-オンが挙げられる。

【0057】

クマリン増感剤のうち、3-ケトクマリンが、本発明に使用するのにとりわけ好ましい。本発明に使用するのに適当な多種多様な増感剤のうち、拘束アルキルアミノ基を含有するメロシアニン増感剤が、高感光度を付与できることから特に好ましい。このような増感剤は、例えば、米国特許第4, 921, 827号に記載されており、ここでは、拘束アルキルアミノ基は、メロシアニンの存在する芳香環に直接結合した少なくとも1個の窒素原子

10

20

30

40

50

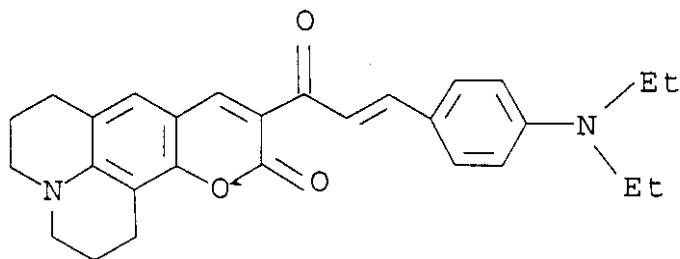
を含有する飽和複素環構造として定義されている。

【0058】

本発明に使用するのに好ましい増感剤は、式：

【0059】

【化15】



10

【0060】

で表される10-(3-(4-ジエチルアミノ)フェニル)-1-oxo-2-プロペニル)-2,3,6,7-テトラヒドロ-1H,5H,11H-(1)ベンゾピラノ(6,7,8-ij)キノリジン-11-オンである。この増感剤は、米国特許第4,289,844号及び第4,366,228号に記載され、米国特許第4,921,827号では「増感剤A」として同定しており、以下「増感剤A」と称する。

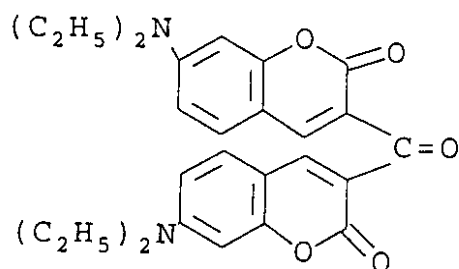
20

【0061】

本発明に使用するのに好ましい別の増感剤は、式：

【0062】

【化16】



30

【0063】

で表される3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)である。この増感剤とその合成については、米国特許第4,147,552号に記載されている。この増感剤を、以下「増感剤B」と称する。

本発明においては、分光増感剤の混合物を使用するのが有利であり、特に有用な混合物は、増感剤Aと増感剤Bとの混合物である。増感剤Bは、発振波長が488nmであるアルゴンイオンレーザーで露光する場合には特に効果的であるが、発振波長が532nmである周波数二倍Nd:YAGレーザーとともに使用する場合には効果的ではない。増感剤Aは、波長488nmと532nmでの効果は同等であるが、その有効性は増感剤Bよりも著しく小さい。増感剤Aと増感剤Bとの混合物を使用することにより、選択される露光源がアルゴンイオンレーザーであろうと周波数二倍Nd:YAGレーザーであろうと最適な結果が得られる。

40

【0064】

上記したように、本発明の光重合開始剤系は、スペクトルの紫外もしくは可視領域において増感する分光増感剤と、窒素、酸素及びイオウから選ばれたヘテロ原子で置換された芳

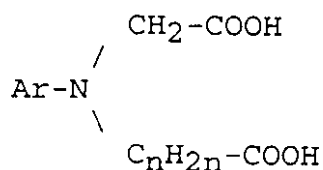
50

香族部分を含有し且つ少なくとも 1 個が前記ヘテロ原子に結合している少なくとも 2 個のカルボキシル基を含有するポリカルボン酸共開始剤とを含む。N-アリールポリカルボン酸共開始剤はとりわけ本発明に有効であり、好ましい N-アリールポリカルボン酸共開始剤としては、例えば、下式 I、II、III、IV 及び V で表されるものが挙げられる：

【0065】

【化17】

I



10

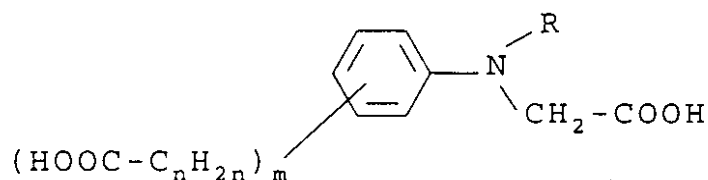
【0066】

(式中、Ar は置換もしくは非置換のアリール基であり、n は 1 ～ 5 の整数である)。

【0067】

【化18】

II



20

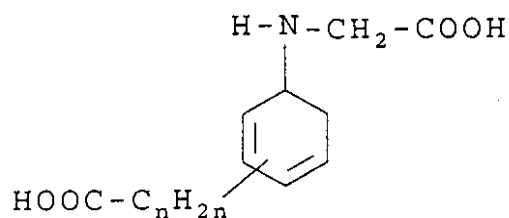
【0068】

(式中、n は 1 ～ 5 の整数であり、m は 1 ～ 5 の整数であり、そして R は水素もしくは炭素数 1 ～ 6 のアルキル基である)。

【0069】

【化19】

III



40

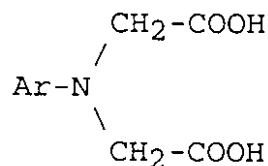
【0070】

(式中、n は 1 ～ 5 の整数である)。

【0071】

【化20】

IV



【0072】

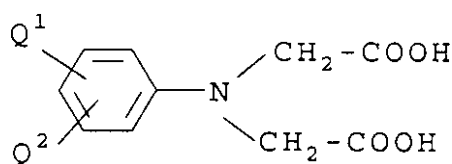
(式中、Arは置換もしくは非置換のアリール基である)。

10

【0073】

【化21】

V



20

【0074】

(式中、 Q^1 及び Q^2 はそれぞれ独立して水素、アルキル、アルコキシ、チオアルキル、アリール、アリールオキシもしくはハロゲンである)。好ましくは、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立して水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、チオメチル、チオエチル及びクロロからなる群から選ばれる。

【0075】

本発明において共開始剤として使用できるN-アリール、O-アリール及びS-アリールポリカルボン酸の具体例としては、

30

アニリン二酢酸、

(p-アセトアミドフェニルイミノ)二酢酸、

3-(ビス(カルボキシメチル)アミノ)安息香酸、

4-(ビス(カルボキシメチル)アミノ)安息香酸、

2[(カルボキシメチル)フェニルアミノ]安息香酸、

2[(カルボキシメチル)メチルアミノ]安息香酸、

2[(カルボキシメチル)メチルアミノ]-5-メトキシ安息香酸、

3-[ビス(カルボキシメチル)アミノ]-2-ナフタレンカルボン酸、

N-(4-アミノフェニル)-N-(カルボキシメチル)グリシン、

N, N'-1, 3-フェニレンビスグリシン、

40

N, N'-1, 3-フェニレンビス[N-(カルボキシメチル)]グリシン、

N, N'-1, 2-フェニレンビス[N-(カルボキシメチル)]グリシン、

N-(カルボキシメチル)-N-(4-メトキシフェニル)グリシン、

N-(カルボキシメチル)-N-(3-メトキシフェニル)グリシン、

N-(カルボキシメチル)-N-(3-ヒドロキシフェニル)グリシン、

N-(カルボキシメチル)-N-(3-クロロフェニル)グリシン、

N-(カルボキシメチル)-N-(4-ブロモフェニル)グリシン、

N-(カルボキシメチル)-N-(4-クロロフェニル)グリシン、

N-(カルボキシメチル)-N-(2-クロロフェニル)グリシン、

N-(カルボキシメチル)-N-(4-エチルフェニル)グリシン、

50

N－（カルボキシメチル）－N－（2，3－ジメチルフェニル）グリシン、
 N－（カルボキシメチル）－N－（3，4－ジメチルフェニル）グリシン、
 N－（カルボキシメチル）－N－（3，5－ジメチルフェニル）グリシン、
 N－（カルボキシメチル）－N－（2，4－ジメチルフェニル）グリシン、
 N－（カルボキシメチル）－N－（2，6－ジメチルフェニル）グリシン、
 N－（カルボキシメチル）－N－（4－ホルミルフェニル）グリシン、
 N－（カルボキシメチル）－N－エチルアントラニル酸、
 N－（カルボキシメチル）－N－プロピルアントラニル酸、
 5－プロモ－N－（カルボキシメチル）アントラニル酸、
 N－（2－カルボキシフェニル）グリシン、
 o－ジアニシジン－N，N，N'，N'－四酢酸、
 N，N'－〔1，2－エタンジイルビス（オキシ－2，1－フェニレン）〕ビス〔N－（
 カルボキシメチル）グリシン〕、
 4－カルボキシフェノキシ酢酸、
 カテコール－O，O'－二酢酸、
 4－メチルカテコール－O，O'－二酢酸、
 レゾルシノール－O，O'－二酢酸、
 ヒドロキノン－O，O'－二酢酸、
 α－カルボキシ－o－アニス酸、
 4，4'－イソプロピリデンジフェノキシ酢酸、
 2，2'－（ジベンゾフラン－2，8－ジイルジオキシ）二酢酸、
 2－（カルボキシメチルチオ）安息香酸、
 5－アミノ－2－（カルボキシメチルチオ）安息香酸、
 3－〔（カルボキシメチル）チオ〕－2－ナフタリンカルボン酸が挙げられる。

10

20

【0076】

分光増感剤及びポリカルボン酸共開始剤の他に、本発明の光重合開始剤系において、（1）ヨードニウム塩、（2）チタノセン、（3）ハロアルキル置換されたs－トリアジン、（4）ヘキサアリアルビスイミダゾール、（5）例えば、N－アルコキシピリジニウム塩等のアルコキシ基もしくはアシルオキシ基により置換された複素環窒素原子を含有する光酸化体及び（6）アルキルトリアリアルボレート塩からなる群から選ばれる第二共開始剤

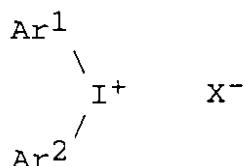
30

【0077】

本発明に使用するのに好ましいヨードニウム塩は、式：

【0078】

【化22】



40

【0079】

（式中、 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ独立して置換もしくは非置換の芳香族基を表し、 X^- はアニオンを表す）

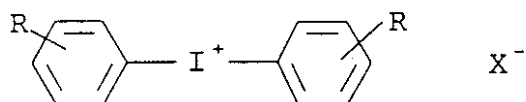
で表されるヨードニウム塩である。

本発明で使用するのに特に好ましいヨードニウム塩は、式：

【0080】

50

【化 2 3】



【0081】

(式中、各 R はそれぞれ独立して水素、ハロゲン、アルキル、アルコキシもしくはニトロであり、X は Cl^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- もしくは SbF_6^- 等のアニオンである)

で表されるジアリールヨードニウム塩である。

本発明に有用なヨードニウム塩の具体例としては、例えば、

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、

4-オクチルオキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、

ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、

4-イソオクチルオキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、

4-オクチルオキシフェニルフェニルヨードニウムトシレート、

4, 4'-ジ-tert-ブチルジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、

4-ブトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、

ジフェニルヨードニウムナフタリンスルホネート、

3, 3'-ジニトロジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、

4, 4'-ジクロロジフェニルヨードニウムトシレート、

4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。

【0082】

ヨードニウム塩を分光増感剤と組み合わせて使用して光重合開始系を形成することは、当該技術分野において周知である。このような組み合わせを開示している文献は、本明細書の「従来の技術」の欄に説明されている。このような文献には、3-ケトクマリンとジアリールヨードニウム塩とを含んでなる光重合開始剤系を記載している日本国特許第1660964号(特公平3-62162号、科学技術庁)、分光増感剤と、アリールヨードニウム塩と、酸化電位がゼロより大きく且つp-ジメトキシベンゼンと同等かそれよりも小さい電子供与体とを含んでなる光重合開始剤系を記載しているヨーロッパ特許出願第0290133号(1988年11月9日公開)；及び拘束アルキルアミノ基含有メロシアニン増感剤と、ジアリールヨードニウム塩、ハロゲン化トリアジン及びトリアリールスルホニウム塩から選ばれる共開始剤とを含んでなる光重合開始剤系を記載している米国特許第4,921,827号などがある。しかしながら、N-アリール、O-アリールもしくはS-アリールポリカルボン酸を共開始剤として分光増感剤及びヨードニウム塩の両方を含有する光重合開始剤系に含有させることは、従来知られていなかった。

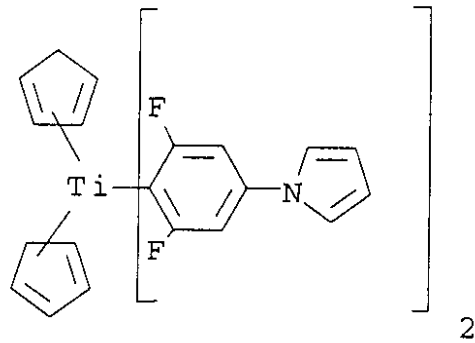
【0083】

ヨードニウム塩を第二共開始剤として本発明に使用することにより得られる利点とは大きく異なり、この目的にスルホニウム塩もしくはジアゾニウム塩を使用しても、フォトスピードが変化したりフォトスピードが減少することがないことが判明した。

本発明の光重合開始剤系に第二共開始剤としてとりわけ有用であるチタノセンには、米国特許第5,306,600号に記載されているものなどがある。特に重要なものは、式：

【0084】

【化 2 4】



10

【0085】

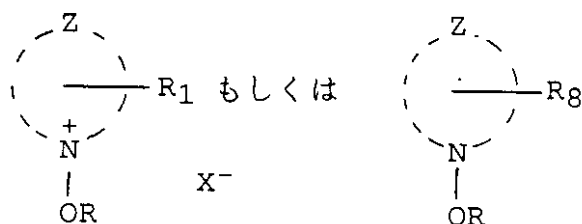
で表されるチタノセン化合物ビス(η⁵-2,4-シクロペンタジエニル-1-イル)-ビス[2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル]チタニウムである。

第二共開始剤として本発明において有用な別の種類の化合物は、米国再発行特許第28,240号(ここに開示されている内容は、引用することにより本明細書の開示の一部とされる)に記載されている光酸化体である。これらの酸化体は、アルコキシ基もしくはアシルオキシ基により置換された複素環窒素原子を含有する光酸化体である。米国再発行特許第28,240号に記載されているように、この種の典型的な光酸化体は、下式の一つにより表される：

20

【0086】

【化25】



30

【0087】

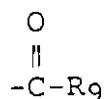
[式中、R₁ は以下に示すもののいずれかである：

- シアニン色素に含有されるような複素環核を末端とするメチン結合、例えば、Mees及びJames、「The Theory of the Photographic Process」、Macmillan社、第3版、198~232頁に記載されているもの；メチン結合は、置換もしくは非置換でよく、例えば-CH=、-C(CH₃)=、-C(C₆H₅)=、-CH=CH-、-CH=CH-CH=等であることができる；
- 好ましくは置換アルキル基を含む炭素数1~8のアルキル基；
- フェニル基、ナフチル基、トリル基等の置換アリール基を含むアリール基；
- 水素原子；
- 式：

40

【0088】

【化26】



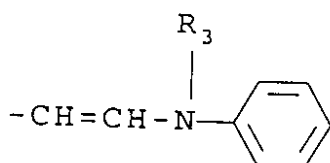
【0089】

(式中、 R_9 は水素もしくは好ましくは炭素数1～8のアルキル基である)で表されるアシル基；

f. 式：

【0090】

【化27】



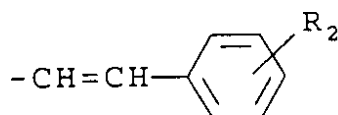
【0091】

(式中、 R_3 は水素、アシルもしくはアルキルである)で表される基等のアニリノビニル基；又は

g. 置換スチリル基を含むスチリル基、例えば、

【0092】

【化28】



【0093】

(式中、 R_2 は水素、アルキル、アリール、ジメチルアミノ等のジアルキルアミノを含むアミノである)；

R_8 は以下のどちらかであることができる：

a. メロシアニン色素に含有されるような複素環核を末端とするメチン結合、例えば、Mees及びJames(上記した)に記載されているもの；メチン結合は、置換もしくは非置換でよい；もしくは

b. シアノアリリデン基、アルキルカルボキシアリリデン基もしくはアルキルスルホニルアリリデン基等の置換されたアリリデン基を含むアリリデン基；

R は以下のどちらかであることができる：

a. 好ましくはスルホアルキル、例えば $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3-$ 等の置換されたアルキル基、アラルキル、例えばベンジルもしくはピリジナトオキシアルキル塩[例えば $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{Y}$ (式中、 Y は置換もしくは非置換のピリジニウム塩である)]を包含する、メチル、エチル、プロピル、ブチル等の炭素数1～8のアルキル基、

b. アシル基、例えば、

【0094】

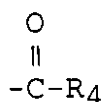
【化29】

10

20

30

40



【0095】

(式中、 R_4 は好ましくは炭素数1～8のアルキル基もしくはアリール基、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ナフチル等)；

Zは5員～6員複素環核(この核は酸素、イオウ、セレンもしくは窒素等の少なくとも1個のさらなるヘテロ原子を含有できる)、例えば、ピリジン核、キノリン核等を完成する
10

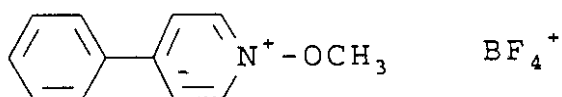
のに必要な原子団を表し；そして
 X^- は酸アニオン、例えば、塩化物、臭化物、ヨウ化物、パークロレート、スルファメート、チオシアネート、p-トルエンスルホネート、メチルスルフェート、テトラフルオロボレート等を表す]。

【0096】

本発明に使用するのにとりわけ好ましい米国再発行特許第28, 240号に記載されている種類の光酸化体としては、例えば以下に示すものが挙げられる：

【0097】

【化30】

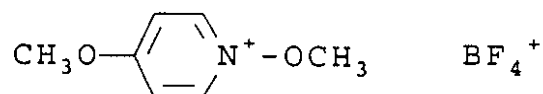


【0098】

N-メチル-4-フェニルピリジニウムテトラフルオロボレート

【0099】

【化31】

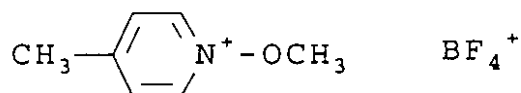


【0100】

N-4-ジメトキシピリジニウムテトラフルオロボレート

【0101】

【化32】



【0102】

N-メトキシ-4-メチルピリジニウムテトラフルオロボレート

【0103】

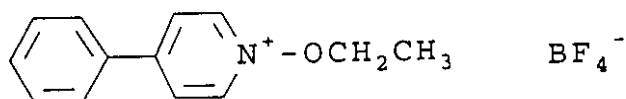
【化33】

10

20

30

40



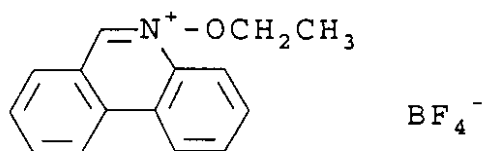
【0104】

N-エトキシ-4-フェニルピリジニウムテトラフルオロボレート

【0105】

【化34】

10



【0106】

N-エトキシフェナントリジニウムテトラフルオロボレート。

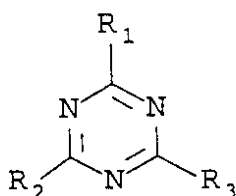
米国再発行特許第28,240号の光酸化体のうち、本発明に使用するのに最も好ましいものは、N-アルコキシピリジニウム塩である。

ハロアルキル置換されたs-トリアジンも、本発明における第二共開始剤として有用である。本発明に使用するのに好ましいハロアルキル置換されたs-トリアジンは、式：

20

【0107】

【化35】



30

【0108】

(式中、 R_1 は置換もしくは非置換の脂肪族又は芳香族基であり、 R_2 及び R_3 は独立してハロアルキル基である)

で表される化合物である。

上記式において、 R_2 及び R_3 が炭素数1～4のハロアルキルであるのがとりわけ好ましい。

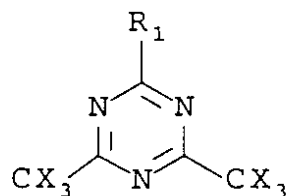
【0109】

本発明に使用するのに特に好ましいハロアルキル置換されたs-トリアジンは、式：

【0110】

40

【化36】



【0111】

50

(式中、 R_1 は置換もしくは非置換の脂肪族又は芳香族基であり、各 X は独立してハロゲン原子である)

で表される化合物である。

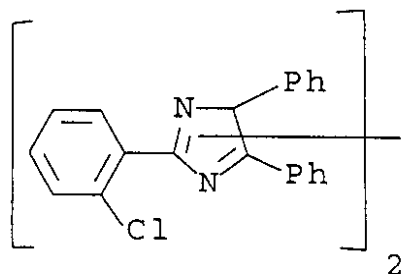
本発明に使用するのに好ましいハロアルキル置換された s -トリアジンの具体例は、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)- s -トリアジンである。

【0112】

ヘキサアリールビスイミダゾールは、本発明において第二共開始剤として有用なさらなる種類の化合物である。有用なヘキサアリールビスイミダゾールの一例として、式：

【0113】

【化37】



10

【0114】

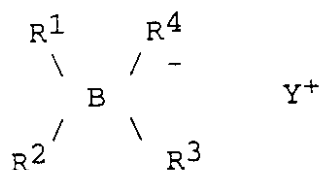
(式中、Ph はフェニル基を表す)

で表される化合物 2, 2'-ビス(4-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾリルである。

アルキルトリアリールボレートは、本発明における第二共開始剤として使用するのに有用なさらなる種類の化合物である。とりわけ有用なアルキルトリアリールボレート塩は、式：

【0115】

【化38】



20

30

【0116】

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、独立して炭素数 6～12 のアリール基であり、 R^4 は炭素数 1～12 のアルキル基であり、そして Y はアンモニウム、テトラメチルアンモニウムもしくはアルカリ金属等の対イオンである)

で表される塩である。3 個のアリール基は、好ましくはフェニル、もしくはトリル及びキシリル等の低級アルキル置換されたフェニル基である。アルキル基は、好ましくはメチル、エチルもしくは n -ブチル等の低級アルキルである。

【0117】

ヨードニウム塩は、フォトスピードの実質的な向上と保存寿命の実質的な向上の両方が可能となることから本発明に特に有用である。したがって、 N -アリール、 O -アリールもしくは S -アリールポリカルボン酸と、ヨードニウム塩の両方を含有する組成物は、本発明の好ましい態様である。ヨードニウム塩とポリカルボン酸の他に、組成物にチタノセンを含有させることにより、単純にヨードニウム塩かポリカルボン酸の一方の濃度を増加さ

40

50

せることによっては得られない追加のフォトスピードが得られる。

【0118】

本発明に使用するのに好ましいヨードニウム塩は、米国特許第4, 882, 201号、第4, 981, 881号、第5, 010, 118号、第5, 082, 686号及び第5, 144, 051号に記載されている無毒性アルコキシ置換塩である。これらの化合物は、平版印刷版にアルミニウム支持体を利用するときには、ヘキサフルオロアンチモネート塩としてよりはむしろヘキサフルオロホスフェート塩として利用するのが好ましい。この理由は、ヘキサフルオロアンチモネート対イオンはアルミニウム基板と適合しないために、印刷版の保存寿命が損なわれるからである。

【0119】

本発明の光重合性組成物では、分光増感剤は典型的には付加重合性エチレン系不飽和化合物1重量部当たり約0.001～約0.1部の量で使用され、一方、ポリカルボン酸共開始剤は典型的には付加重合性エチレン系不飽和化合物1重量部当たり約0.05～約0.5部の量で使用される。第二共開始剤を使用するときには、典型的には付加重合性エチレン系不飽和化合物1重量部当たり約0.05～約0.5部の量で使用する。

【0120】

本発明の光重合性組成物は、必要に応じて膜形成バインダーを含有できる。このように膜形成性バインダーを使用することは、光重合性組成物から形成される層の耐磨耗性を向上するのに特に有利である。有用な膜形成バインダーには、スチレンーブタジエン共重合体；シリコーン樹脂；スチレンーアルキド樹脂；シリコーンーアルキド樹脂；大豆アルキド樹脂；ポリ（塩化ビニル）；ポリ（塩化ビニリデン）；塩化ビニリデンーアクリロニトリル共重合体；ポリ（酢酸ビニル）；酢酸ビニルー塩化ビニル共重合体；ポリ（ビニルブチラール）等のポリ（ビニルアセタール）；ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（*n*-ブチルメタクリレート）及びポリ（イソブチルメタクリレート）等のポリアクリル酸エステル及びポリメタクリル酸エステル；ポリスチレン；ニトロ化ポリスチレン；ポリメチルスチレン；イソブチレン重合体；ポリ（エチレンー*c*oーアルカリールオキシアルキレンテレフタレート）等のポリエステル；フェノールホルムアルデヒド樹脂；ケトン樹脂；ポリアミド；ポリカーボネート；ポリチオカーボネート、ポリ（エチレン4, 4'-イソプロピリデンジフェニレンテレフタレート）；ポリ（ビニルー*m*-ブロモベンゾエートー*c*oー酢酸ビニル）等の酢酸ビニル共重合体；エチルセルロース、ポリ（ビニルアルコール）、酢酸セルロース、セルロースニトレート、塩素化ゴム及びゼラチンなどがある。

【0121】

アセタールポリマーを膜形成バインダーとして使用することにより、特定の利点が得られる。有用なアセタールポリマーとしては、例えば、米国特許第4, 652, 604号、第4, 741, 985号、第4, 940, 646号、第5, 169, 897号及び第5, 169, 898号に記載されているものがある。

米国特許第4, 652, 604号におけるアセタールポリマーは、3種のアセタール基、即ち、6員環状アセタール、5員環状アセタール及び分子間アセタールを含有している。米国特許第4, 741, 985号におけるアセタールポリマーは、6員環状アセタール基を含有するモノアセタールである。米国特許第4, 940, 646号におけるアセタールポリマーは、ヒドロキシル基を含有するアルデヒド基から誘導したビニルアセタール単位を含有している。米国特許第5, 169, 897号におけるアセタールポリマーは、2個の6員環状アセタール基を含む反復単位を含有する2成分アセタールポリマーである。この2個の6員環状アセタール基のうちの1個は非置換であるかアルキルもしくはヒドロキシルアルキル基で置換されており、他の6員環状アセタール基は芳香族もしくは複素環成分で置換されている。米国特許第5, 169, 898号におけるアセタールポリマーは、3個の6員環状アセタール基を含む反復単位を含有する3成分アセタールポリマーである。3個の6員環状アセタール基のうちの1個は非置換であるかアルキルもしくはヒドロキシルアルキル基で置換されており、もう一つの6員環状アセタール基は芳香族もしくは複素環状成分で置換されており、第三の6員環状アセタール基は酸基、酸置換アルキル基もしくは

10

20

30

40

50

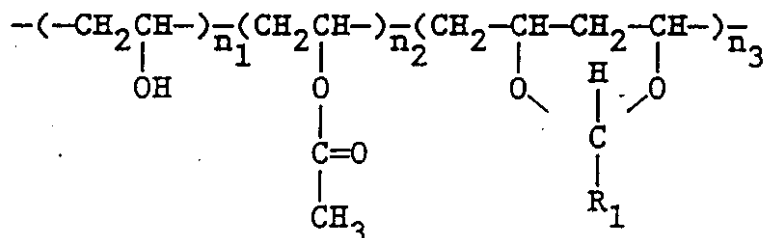
は酸置換アリール基で置換されている。

【0122】

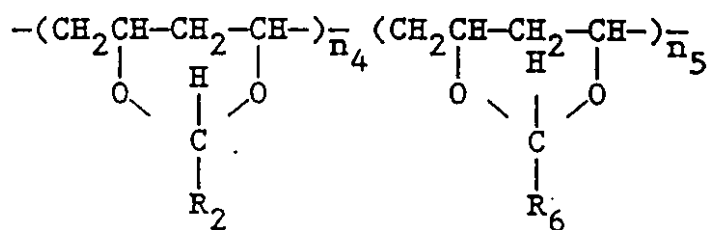
米国特許第5, 169, 898号の酸置換3成分アセタールポリマーは、本発明においてとりわけ有用である。米国特許第5, 169, 898号に記載のように、これらの酸置換3成分アセタールポリマーは、下式で表される反復単位を有する：

【0123】

【化39】



10



20

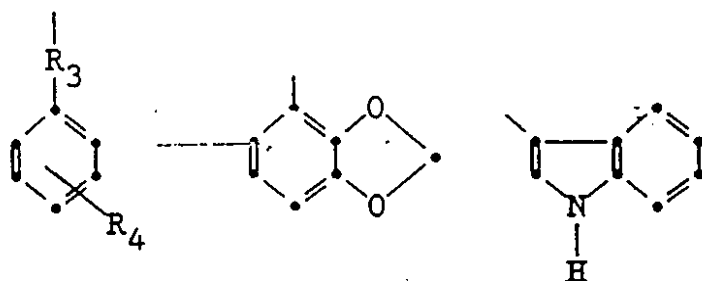
【0124】

〔式中、 R_1 は、 $-\text{H}$ 、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ もしくは $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{OH}$ (ここで、 n は、 $1 \sim 12$) であり、

R_2 は、

【0125】

【化40】



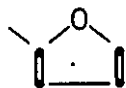
40

【0126】

もしくは

【0127】

【化41】



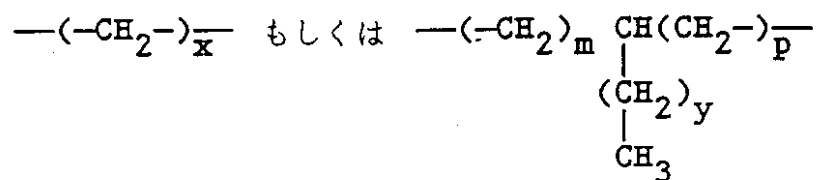
【0128】

(式中、 R_3 は、

【0129】

【化42】

10



【0130】

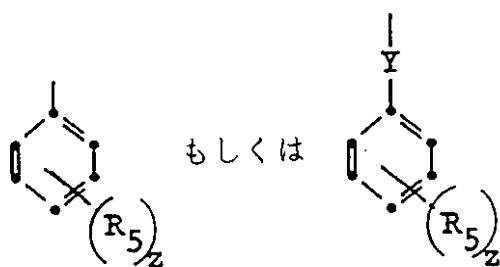
) であり、そして

 x は、0～8であり、 m は、0～8であり、 y は、0～8であり、 p は、0～8であり、 R_4 は、 ---H 、 $\text{---}R_5$ 、

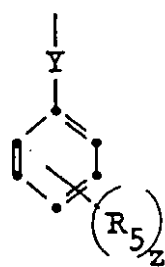
【0131】

【化43】

20



もしくは



30

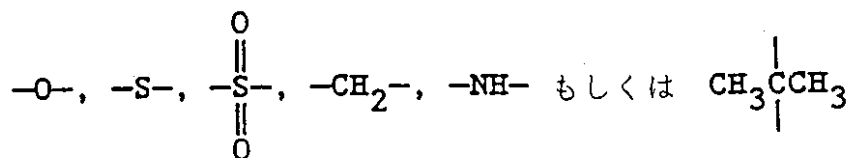
【0132】

(式中、 Y は、

【0133】

【化44】

40



【0134】

50

)であり、

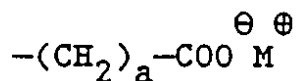
R_5 は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{COOH}$ もしくは $-\text{SO}_3\text{H}$ であり、

z は、1～3であり、

R_6 は、 $-(\text{CH}_2)_a-\text{COOH}$ 、

【0135】

【化45】



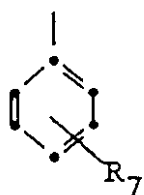
10

【0136】

もしくは

【0137】

【化46】



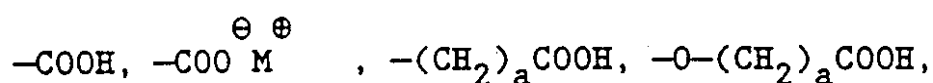
20

【0138】

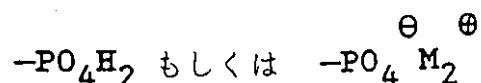
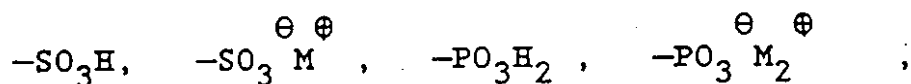
(式中、 R_7 は、

【0139】

【化47】



30



40

【0140】

)であり、

a は、0～8であり、

M は、 Na 、 K 、 Li もしくは NH_4 であり、そして

n_1 は、0～25モル%、好ましくは3～15モル%であり、

n_2 は、2～25モル%、好ましくは5～15モル%であり、

n_3 は、10～70モル%、好ましくは15～50モル%であり、

n_4 は、10～60モル%、好ましくは12～45モル%であり、

n_5 は、10～45モル%、好ましくは15～30モル%である]。

【0141】

50

上記構造式により示すように、酸置換 3 成分アセタールポリマーは、反復単位が酢酸ビニル成分と、第一、第二及び第三環状アセタール基とを含んでなる 4 量体でもよいし、反復単位がビニルアルコール成分と、酢酸ビニル成分と、第一、第二及び第三環状アセタール基とを含んでなる 5 量体でもよい。

アセタール基の 3 個全ては 6 員環状アセタール基であり、それらのうちの一つは非置換であるかアルキルもしくはヒドロキシアルキル基で置換されており、別の一つは芳香族もしくは複素環状成分で置換されており、第三の 6 員環状アセタール基は酸基、酸置換アルキル基もしくは酸置換アリール基で置換されている。

【0142】

酸置換 3 成分アセタールポリマーにより、本発明のアセタールポリマーと比較して、向上した耐磨耗性、向上した耐薬品性、延長されたプレス性能及び高められたロールアップ性を特徴とする平版印刷版が得られる。また、酸置換 3 成分アセタールポリマーを高分子バインダーとして利用した平版印刷版も、有機溶媒を非常に低濃度で含有するアルカリ性現像液で処理できる重要な利点がある。このことは、有機溶媒の使用に伴う高コスト及び環境上の懸念から見て非常に有利である。酸置換 3 成分アセタールポリマーは、アルカリ性現像液に完全に溶解するので、塗膜が粒状にばらばらになるバインダーの問題が回避される。

10

【0143】

本発明に使用するのに特に好ましいバインダーは、米国特許第 5, 169, 898 号の実施例 1 に記載されている酸置換 3 成分アセタールポリマー（以下「バインダー A T A P」と称する）である。

20

本発明において、ジアリールヨードニウム塩と、N-アリール、O-アリールもしくはS-アリールポリカルボン酸との組み合わせにより、優れた高フォトスピードと長保存寿命との組み合わせが得られ、即ち本発明の好ましい態様を示す。ジフェニルヨードニウム塩とアニリン二酢酸との組み合わせは、特に好ましい態様である。最適な配合物は、ジフェニルヨードニウム塩、アニリン二酢酸及びバインダー A T A P を含有している。

【0144】

紫外もしくは可視光放射レーザーで像様露光できる平版印刷版は、本明細書に記載の光重合性組成物を適当な支持体に塗布し、周囲温度もしくは高温で乾燥することにより溶媒を除去することによって製造できる。押出し塗布、ドクターブレード塗布、スプレー塗布、浸漬塗布、旋回塗布、スピン塗布、ロール塗布等の種々の通常の塗布法のいずれも用いることができる。

30

【0145】

塗布組成物は、上記成分をいずれかの適当な溶媒もしくは複数の溶媒の組み合わせに溶解もしくは分散することにより調製できる。溶媒は、成分とは実質的に非反応性であり且つ塗布に用いられる基板と適合するものを選択する。溶媒の最良の選択は、企図する正確な用途により異なるが、典型的な好ましい溶媒には、ブタノール及びベンジルアルコール等のアルコール類；アセトン、2-ブタノン及びシクロヘキサン等のケトン類；テトラヒドロフラン及びジオキサン等のエーテル類；2-メトキシエチルアセテート；N, N'-ジメチルホルムアミド；クロロホルム、トリクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、ジクロロメタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン等の塩素化炭化水素類；及びそれらの混合物などがある。

40

【0146】

適当な支持体は、塗布組成物と直接化学的に反応しない種々の材料から選択できる。このような支持体には、紙、ポリエチレンコート紙、ポリプロピレンコート紙、パーチメント、布等の繊維系材料、アルミニウム、銅、マグネシウム、亜鉛等の材料からなるシート及び箔；ガラス及びクロム合金、銅、銀、金、白金等の金属を被覆したガラス；ポリ（アルキルアクリレート）、例えばポリ（メチルメタクリレート）、ポリエステルフィルムベース、例えばポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（ビニルアセタール）、ポリアミド、例えばナイロン及びセルロースエステルフィルムベース、例えば硝酸セルロース、酢酸セ

50

ルロース、酢酸プロピオン酸セルロース、酢酸酪酸セルロース等の合成樹脂及び高分子材料などがある。

【0147】

好ましい支持体材料には、亜鉛、陽極酸化アルミニウム、砂目アルミニウム並びに砂目立てと陽極酸化処理の両方を施したアルミニウムなどがある。

支持体には、放射線感受性被膜を施す前に、塩化ビニリデン並びにアクリルモノマー（例えばアクリロニトリル、アクリル酸メチル等）及びイタコン酸等の不飽和二カルボン酸の共重合体；カルボキシメチルセルロース、ゼラチン；ポリアクリルアミド；並びに類似のポリマー材料等の公知の下塗り層を予め塗布できる。

【0148】

放射線感受性層の最適膜厚は、印刷版が用いられる特定の用途及び塗膜に存在する他の成分等の因子に依存する。膜厚は、典型的には約0.05～約10.0 μm もしくはそれ以上であり、好ましくは0.1～2.5 μm である。

アルミニウムは長年平版印刷版の支持体として使用されており、本発明の印刷版とともに使用するのに特に好ましい。このような目的に使用されるアルミニウムを製造するために、典型的には、アルミニウムを砂目立て工程と、それに続いて陽極酸化工程の両方に附する。砂目立て工程は、続いて適用される放射線感受性被膜の接着性を向上させる役割りと、印刷版のバックグラウンド部の水受容特性を高める役割りを果たす。砂目立ては、印刷版の性能と耐久性の両方に影響し、砂目立ての品質は、印刷版の総合品質を決定する重要な因子である。ピットのない微細で均一な砂目は、最高の品質性能を得るのに欠くことが

10

20

【0149】

機械的及び電解砂目立て法の両方が周知であり、平版印刷版の製造に広く使用されている。通常、当該技術分野においては電気化学的砂目立てもしくは電気化学的粗面化とも称せられる電解砂目立てを使用することにより最適な結果が得られ、平版印刷版製造に使用される電解砂目立て法として非常に数多くの異なる種々が提案された。電解砂目立て法は、例えば米国特許第3,755,116号、第3,887,447号、第3,935,080号、第4,087,341号、第4,201,836号、第4,272,342号、第4,294,672号、第4,301,229号、第4,396,468号、第4,427,500号、第4,468,295号、第4,476,006号、第4,482,434号、第4,545,875号、第4,538,683号、第4,564,429号、第4,582,996号、第4,618,405号、第4,735,696号、第4,897,168号及び第4,919,774号に記載されている。

30

【0150】

平版印刷版の製造において、砂目立て工程の後には典型的には、硫酸もしくはリン酸等の酸を用いる陽極酸化工程を行い、陽極酸化工程の後には典型的には、熱シリケーションもしくは電気シリケーション工程等の表面を親水性にする工程を行う。陽極酸化工程は、陽極酸化層を形成する役割りを果たし、好ましくは少なくとも0.3 g/m^2 の層を形成するように制御する。アルミニウムを陽極酸化して陽極酸化皮膜を形成後ケイ酸化等の方法により陽極酸化面を親水化する方法は、当該技術分野において周知であり、ここでさらに説明する必要はない。

40

【0151】

平版印刷版の陽極酸化法に関する数多くの特許の中には、米国特許第2,594,289号、第2,703,781号、第3,227,639号、第3,511,661号、第3,804,731号、第3,915,811号、第3,988,217号、第4,022,670号、第4,115,211号、第4,229,266号及び第4,647,346号が含まれる。親水性バリア層を形成するのに有用な数多くの材料の実例としては、ポリビニルホスホン酸、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、シリケート、ジルコネート及びチタネートがある。

【0152】

50

平版印刷版に利用される親水性バリアー層に関する数多くの特許の中には、米国特許第2, 714, 066号、第3, 181, 461号、第3, 220, 832号、第3, 265, 504号、第3, 276, 868号、第3, 549, 365号、第4, 090, 880号、第4, 153, 461号、第4, 376, 914号、第4, 383, 987号、第4, 399, 021号、第4, 427, 765号、第4, 427, 766号、第4, 448, 647号、第4, 452, 674号、第4, 458, 005号、第4, 492, 616号、第4, 578, 156号、第4, 689, 272号及び第4, 935, 332号並びにヨーロッパ特許第190643号が含まれる。

【0153】

本発明の平版印刷版の放射線感受性層は、酸化防止剤、界面活性剤、スカミング防止剤等の種々の任意成分を含有することができる。

10

また、放射線感受性層は、好ましくは最大平均粒子サイズが約3 μm 未満である顔料を含有できる。これらの顔料により、印刷版の現像前もしくは現像後の画像に対して可視色が付与される。有用な顔料は当該技術分野において周知であり、二酸化チタン、酸化亜鉛、銅フタロシアニン、ハロゲン化銅フタロシアニン、キナクリジン、及び商品名Hostalpermとして市販されているもの等の着色剤などがある。顔料は、一般的に組成物において総乾燥組成物重量基準で0～約50重量%範囲の量で存在する。好ましい量は、約5～約20重量%の範囲である。

【0154】

露光済み印刷版は、フラッシング、ソーキング、スワビングによるか、放射線感受性層の未露光面を選択的に可溶化（即ち、除去する）溶液（以下「現像液」と称する）で放射線感受性層を処理することにより現像できる。現像液は、好ましくはpHができるだけ中性に近い水溶液である。

20

好ましい態様では、現像液は、水、及び水混和性であるか共溶媒もしくは界面活性剤の使用により混和性となるアルコールの組み合わせを溶媒系として含有する。水及びアルコールの割合は、広範囲に渡ることができるが、典型的には水40～99容積%の範囲及びアルコール1～60容積%の範囲である。最も好ましくは、水の含量は、60～90容積%の範囲内に維持される。現像中に放射線感受性層を化学的に反対に攻撃せず且つ選択された使用割合の水と混和するいずれか一つのアルコールもしくは複数のアルコールの組み合わせを用いることができる。有用なアルコールの典型例には、グリセロール、ベンジルアルコール、2-フェノキシエタノール、1, 2-プロパンジオール、sec-ブチルアルコール及びアルキレングリコールから誘導したエーテル類、即ち、ジヒドロキシポリ（アルキレンオキシド）、例えば、ジヒドロキシポリ（エチレンオキシド）、ジヒドロキシポリ（プロピレンオキシド）等がある。

30

【0155】

現像液は、必要に応じてさらなる添加物を含有できる。例えば、現像液は、色素及び／もしくは顔料を含有できる。現像液に、当該技術分野において周知のスカミング防止剤及び／もしくはブラインディング防止剤を含有させることが有利である。

現像後、印刷版を、意図する使用目的と一致する公知の方法で処理できる。例えば、平版印刷版を、典型的には減感エッチに附する。

40

【0156】

本発明の光重合性組成物においては、付加重合性エチレン系不飽和化合物のラジカル開始重合により得られる化学増幅効果により、0.1 mJ/cm^2 のオーダーの高レベルの感度が得られる。ラジカル反応の成長は、酸素により抑制されるので、酸素バリアーを備えた光重合性塗膜を設ける必要がある。

即ち、本発明の平版印刷版は、好ましくは放射線感受性層の上に酸素バリアー層を含む。この酸素バリアー層は、光重合工程に含まれるラジカルを開始及び成長が抑制されるのを防止する役割を果たす。特に効果的な酸素バリアー層は、ポリビニルアルコールから構成されるものである。

【0157】

50

酸素バリアー層として使用するのに適当なポリビニルアルコールは、周知の市販材料である。ポリビニルアルコールは、好ましくは平均分子量が約3,000～約120,000の範囲のものである。適当なポリビニルアルコールとしては、例えば、AIR PRODUCTS CORPORATIONからAIRVOL107、AIRVOL203、AIRVOL205、AIRVOL523及びAIRVOL540の商品名で入手できる一連の分子量のものが挙げられる。他の適当なポリビニルアルコールとして、HOECHST-CELANESES社からMOWIOL4-88、MOWIOL4-98、MOWIOL5-88、MOWIOL18-88、MOWIOL26-88及びMOWIOL40-88の商品名で入手できるものが挙げられる。本発明に使用するのに好ましいポリビニルアルコールは、AIRVOL107もしくはMOWIOL4-98等の実質的に完全に加水分解（例えば約98%加水分解）されたものである。完全に加水分解されたポリビニルアルコールを酸素バリアーとして使用することは、部分加水分解ポリビニルアルコールを使用するよりも、保護に優れ、したがって感光度がもっとよくなり、且つ中間層の接着性がよくなるので好ましい。

10

【0158】

効果的な酸素バリアー層を形成するために、ポリビニルアルコールを、好ましくは約0.5～約5 g/m²、より好ましくは約1～約3 g/m²の量で塗布する。

本発明の平版印刷版は、約50～約500マイクロジュール/cm²の範囲の感度等の高感度を有する。平版印刷版は、約488nmにピーク感度を有するようにしてアルゴンイオンレーザーによる露光に適合させるか、約532nmにピーク感度を有するようにして周波数二倍Nd:YAGレーザーによる露光に適合させるのが有利である。上記したように、本発明の平版印刷版は、488nmと532nmの両方に極めて高感度を有するようにして汎用性を増加させることができる。

20

【0159】

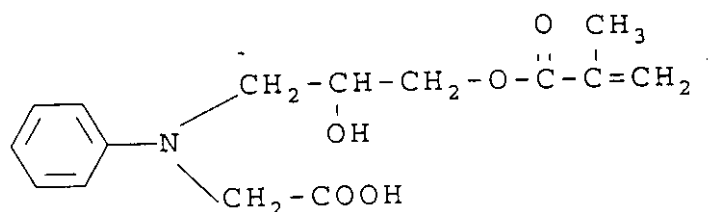
【実施例】

以下、本発明を、比較例とともに、本発明のポリカルボン酸共開始剤により得られる性能の向上を示す例によりさらに説明する。比較例Aでは共開始剤はNPGであり、一方比較例Bでは共開始剤は、ヨーロッパ特許出願第0522568号に記載されているようにしてNPGをグリシジルメタクリレートで誘導することにより下式で表される化合物を調製することにより得たN-アリアル α -アミノカルボン酸である：

30

【0160】

【化48】



40

【0161】

この共開始剤を、以下、「共開始剤NPG/GM」と称する。

例1並びに比較例A及びB

バインダーATAP及び顔料銅フタロシアニン20重量%を含有する分散体3.60重量部、バインダーATAP10重量%を1-メトキシ-2-プロパノールに添加して調製した溶液21.57重量部、ペンタエリトリートトリアクリレート2.16重量部、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)0.05重量部、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート0.22重量部、2-ブタノン14.16重量部、トルエン23.59重量部並びに1-メトキシ-2-プロパノール34.33重量部とを

50

混合することにより、原液を調製した。

【0162】

アニリン二酢酸0.31重量部を上記原液100重量部に添加することにより、塗膜組成物（「組成物1」と称する）を得た。組成物1を砂目立て・陽極酸化アルミニウム支持体上に乾燥塗布重量1.2g/m²で塗布して、平版印刷版を形成した。次に、印刷版に、88%加水分解ポリ（ビニルアルコール）の水溶液を乾燥塗布重量2.2g/m²で塗布した。印刷版を、OLEC真空フレーム上で20ステップタブレットを介して露光し、100℃で1分間加熱し、水ですすぎ、そして同時係属の米国特許出願第268,100号（出願日1994年6月29日）、「Aqueous Developer For Lithographic Printing Plates Which Exhibits Reduced Sludge Formation」（発明者：Gary R. Miller、John E. Walls及びMelanie A. Felker）の例1に記載の現像組成物により現像した。

【0163】

NPG0.23重量部を原液100重量部に添加することにより、塗膜組成物（「組成物A」と称する）を調製した。また、NPG/GM0.44重量部を原液100重量部に添加することにより塗膜組成物（「組成物B」と称する）を調製した。NPGとNPG/GMの使用量は、組成物1で使用されるアニリン二酢酸に対して等モルとなるようにした。組成物A及びBを使用して、組成物1と同様の方法により平版印刷版を作成し、印刷版を同様の方法で露光及び処理した。

【0164】

ステップタブレットの画像の光学濃度を、コントロール評価単位（30単位の差がフォトスピード差2に相当する）に換算した。印刷版を50℃の温度で促進老化に附し、フォトスピードを表示の間隔で測定した。得られた結果を、以下の表1にまとめて示す。

【0165】

表 1

コントロール評価単位

日数 (50℃)	例1	比較例A	比較例B
0	261	300	345
1	244	253	218
2	247	236	240
4	239	227	220
7	238	198	199
14	237	163	175

【0166】

表1のデータに示すように、50℃で14日間定温保持したところ、例1のフォトスピードが1.7倍しか減少しなかったのに対して、比較例Aのフォトスピードは23倍減少し、比較例Bのフォトスピードが50倍減少した。即ち、例1の印刷版は、比較例の印刷版よりもはるかに優れた保存寿命を示す。比較例A及びBの印刷版は初期フォトスピードは高いが、急速にスピードを失い、したがって有効フォトスピードの点で大きく劣る。

【0167】

例2

砂目立て・陽極酸化アルミニウム支持体に、銅フタロシアニン顔料分散液140mg/m²、バインダーATAP 410mg/m²、ペンタエリトリートトリアクリレート210mg/m²、アルコキシ化トリアクリレート（SARTOMER CORPORA

TION、SARTOMER 9008（商標）） 150 mg/m^2 、リン酸のビスー（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）エステル（中外貿易株式会社、KAYAMER PM-2 二官能モノマー） 30 mg/m^2 、増感剤 A 10 mg/m^2 、増感剤 B 10 mg/m^2 、アニリン二酢酸 70 mg/m^2 、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート 50 mg/m^2 、及びビスー（ η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル）ビス〔2, 6-ジフルオロ-3-（1H-ピロール-1-イル）フェニル〕チタン（チバガイギー社、CGI-784（商標）） 40 mg/m^2 を含有する放射線感受性層を塗布した、例 1 の平版印刷版と類似の平版印刷版を作成した。次に、印刷版に、98%加水分解ポリ（ビニルアルコール）水溶液を乾燥塗布重量 2.2 g/m^2 で塗布した。

【0168】

平版印刷版を露光し、処理し、例 1 と同様の方法により評価した。コントロール評価単位に換算した初期フォトスピード値は 306 であり、この印刷版は高フォトスピードを示した。

例 3

砂目立て・陽極酸化アルミニウム支持体に、銅フタロシアニン顔料分散液 140 mg/m^2 、バインダー ATAP 480 mg/m^2 、ペンタエリトリールトリアクリレート 480 mg/m^2 、増感剤 A 10 mg/m^2 、及びアニリン二酢酸 69 mg/m^2 を含有する放射線感受性層を塗布した、例 1 の平版印刷版と類似の平版印刷版を作成した。この平版印刷版を露光し、処理し、例 1 と同様の方法により評価した。コントロール評価単位に換算した初期フォトスピード値は、211 であった。

【0169】

例 4

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート 48 mg/m^2 をさらに含有させた以外は、例 3 と同様にして平版印刷版を作成した。コントロール評価単位値は、初期フォトスピードについて 272 であり、 50°C で 14 日間保持した後のフォトスピードについては 246 であり、例 3 の組成物にヨードニウム塩を添加することによりフォトスピードが実質的に向上することが示された。

【0170】

比較例 C

ジアゾニウム塩 4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミンヘキサフルオロホスフェート 45 mg/m^2 をさらに含有させた以外は、例 3 と同様にして平版印刷版を作成した。初期フォトスピードについてのコントロール評価単位を測定したところ 115 であり、このジアゾニウム塩を添加することにより例 3 の組成物のフォトスピードが大きく減少することが分かった。

【0171】

比較例 D

トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートとジフェニル〔フェニルチオフェニル〕スルホニウムヘキサフルオロホスフェートとの混合物（Minnesota Mining and Manufacturing Company、FX-512（商標）） 59 mg/m^2 をさらに含有させた以外は、例 3 と同様にして平版印刷版を作成した。初期フォトスピードについてのコントロール評価単位を測定したところ 210 であり、このスルホニウム塩を添加しても例 3 の組成物のフォトスピードは向上しないことが示された。

【0172】

例 5

2, 4, 6-トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン 53 mg/m^2 をさらに含有させた以外は、例 3 と同様にして平版印刷版を作成した。コントロール評価単位値は、初期フォトスピードについて 249 であり、 50°C で 14 日間保持した後のフォトスピードについては 233 であり、例 3 の組成物にトリアジンを添加することによりフォトスピードが実質的に向上することが示された。

10

20

30

40

50

【0173】

例6

N-メトキシ-4-フェニルピリジニウムテトラフルオロボレート 33 mg/m^2 をさらに含有させた以外は、例3と同様にして平版印刷版を作成した。コントロール評価単位値は、初期フォトスピードについて246であり、 50°C で14日間保持した後のフォトスピードについては209であり、例3の組成物にN-アルコキシピリジニウム塩を添加することによりフォトスピードが実質的に向上することが示された。

【0174】

例7

2, 2'-ビス(4-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビスイミダゾール 81 mg/m^2 をさらに含有させた以外は、例3と同様にして平版印刷版を作成した。コントロール評価単位値は、初期フォトスピードについて242であり、 50°C で14日間保持した後のフォトスピードについては192であり、例3の組成物にヘキサアリアルビスイミダゾールを添加することによりフォトスピードが実質的に向上することが示された。

【0175】

例8及び9並びに比較例E及びF

以下の表IIに記載の塗膜組成物を調製し、砂目立て・陽極酸化アルミニウム支持体に塗布して、印刷版を形成した。印刷版を、例1と同様にして露光し、処理し、評価した。

【0176】

表 II

成分	重量部			
	例8	例9	比較例E	比較例F
銅フタロシアニン	2.97	2.97	2.97	2.97
分散液(1)				
アセタール重合体(2)	20.82	20.82	20.82	20.82
ペンタエリトリトール	2.19	2.19	2.19	2.19
トリアクリレート				
エチルエオシン	0.11	0.11	0.11	0
ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート	0.21	0	0.21	
アニン二酢酸	0.26	0.26	0	0.26
2-ブタノン	13.83	13.86	13.87	13.84
トルエン	23.05	23.10	23.11	23.07
1-メトキシ-2-プロパノール	36.45	36.58	36.61	36.52

備考) (1) バインダーATAPと、銅フタロシアニン20重量%とを含有する分散体。

【0177】

(2) 1-メトキシ-2-プロパノールにバインダーATAP10重量%添加して調製した溶液。

10

20

30

40

50

【0178】

印刷版の各々について、ステップタブレットの画像の光学濃度をコントロール評価単位に換算した。結果を、以下の表3にまとめて示す。

【0179】

表 III
コントロール評価単位

日数 (50° C)	例8	例9	比較例E	比較例F
0	162	93	97	0
1	162	84	98	0
5	161	86	74	0
7	161	89	60	0
14	150	78	71	0

10

【0180】

表IIIに示された結果から、エチルエオシン（キサンテン色素）は、本発明において増感剤として効果的であることが分かる。例8において、アニリン二酢酸を第一共開始剤として使用し、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートを第二共開始剤として使用し、高フォトスピードと良好な保存寿命の両方が得られた。例9は、例8とは、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートを使用しなかった点で異なり、その結果、フォトスピードが著しく低下した。比較例Eは、例8とは、アニリン二酢酸を使用しなかった点で異なり、その結果、フォトスピードと保存寿命の両方が著しく低下した。比較例Fは、例8とは、増感剤を使用しなかった点で異なり、その結果、使用した露光条件下では画像が得られなかった。

20

【0181】

表IIIに示したデータから、アニリン二酢酸とジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートの両方は、高フォトスピードと良好な保存寿命の2つの目的を満たすのにかなり効果的であるが、例8のようにこれらを組み合わせて使用するとさらにはるかに良好な結果が得られることが分かる。

30

例10

砂目立て・陽極酸化アルミニウム支持体に、銅フタロシアニン顔料分散液 140 mg/m^2 、バインダーATAP 410 mg/m^2 、ペンタエリトリールトリアクリレート 325 mg/m^2 、アルコキシル化トリアクリレート（SARTOMER CORPORATIION、SARTOMER9008（商標）） 150 mg/m^2 、リン酸のビスー（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）エステル（中外貿易株式会社、KAYAMERPM-2二官能モノマー） 25 mg/m^2 、増感剤A 10 mg/m^2 、N-メトキシ-4-フェニルピリジニウムテトラフルオロボレート 33 mg/m^2 、アニリン二酢酸 70 mg/m^2 、及びビスー（ η^5 -2,4-シクロペンタジエン-1-イル）ビス〔2,6-ジフルオロ-3-（1H-ピロール-1-イル）フェニル〕チタン 40 mg/m^2 を含有する放射線感受性層を塗布した、例1の平版印刷版と類似の平版印刷版を作成した。次に、印刷版に、98%加水分解ポリ（ビニルアルコール）水溶液を乾燥塗布重量 2.2 g/m^2 で塗布した。

40

【0182】

印刷版の各試料について、ステップタブレットの画像の光学濃度をコントロール評価単位に換算した。結果を、以下の表IVにまとめて示す。

【0183】

表 IV

日数 (38° C)		
日数 (50° C)	相対湿度	コントロール
	80%	評価単位
0	—	273
3	—	257
7	—	259
14	—	260
—	7	257

10

【0184】

表IVに示された結果から、例10の配合より、高フォトスピードと良好な保存寿命の両方が得られることが分かる。

例11

N-メトキシ-4-フェニルピリジニウムテトラフルオロボレート 33 mg/m^2 を1-メトキシ-3-(メトキシカルボニル)-ピリジニウムヘキサフルオロホスフェート 36 mg/m^2 で置き換えた、例10と類似の平版印刷版を作成した。コントロール評価単位は、初期フォトスピードについて271であった。

20

【0185】

例12

N-メトキシ-4-フェニルピリジニウムテトラフルオロボレート 33 mg/m^2 を1-メトキシ-3-(2-フェニル-1-エトキシカルボニル)ピリジニウムヘキサフルオロホスフェート 46 mg/m^2 で置き換えた、例10と類似の平版印刷版を作成した。コントロール評価単位は、初期フォトスピードについて278であった。

【0186】

例13

N-メトキシ-4-フェニルピリジニウムテトラフルオロボレート 33 mg/m^2 を1-メトキシ-4-シアノピリジニウムテトラフルオロボレート 36 mg/m^2 で置き換えた、例10と類似の平版印刷版を作成した。コントロール評価単位は、初期フォトスピードについて298であった。

30

【0187】

例14

N-メトキシ-4-フェニルピリジニウムテトラフルオロボレート 33 mg/m^2 を1-メトキシピリジニウムヘキサフルオロホスフェート 30 mg/m^2 と置き換えた、例10と類似の平版印刷版を作成した。コントロール評価単位は、初期フォトスピードについて299であった。

40

【0188】

例15

アニリン二酢酸 70 mg/m^2 を2-[(カルボキシメチル)メチルアミノ]安息香酸 70 mg/m^2 で置き換えた、例2と類似の平版印刷版を作成した。得られた平版印刷版を、例1と同様の方法で露光し、処理し、評価した。コントロール評価単位に換算した初期フォトスピードと50℃で14日間保持した後のフォトスピードの値は、それぞれ281及び283であり、この印刷版が高フォトスピードと良好な保存寿命の両方を示すことが分かる。

【0189】

例16

50

アニリン二酢酸 0.31 重量部を等モル量の p-クロロフェニルイミノ二酢酸で置き換えた、例 1 と類似の平版印刷版を作成した。

得られた平版印刷版を、例 1 と同様の方法で露光し、処理し、評価した。コントロール評価単位に換算した初期フォトスピードの値は、268 であった。

【0190】

例 17

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート 50 mg/m^2 を 4-（オクチルオキシフェニル）フェニルヨードニウムトシレート 70 mg/m^2 で置き換えた、例 2 と類似の平版印刷版を作成した。

得られた平版印刷版を、例 1 と同様の方法で露光し、処理し、評価した。コントロール評価単位に換算した初期フォトスピードと 50°C で 14 日間保持した後のフォトスピードの値は、それぞれ 309 及び 287 であり、この印刷版が高フォトスピードと良好な保存寿命の両方を示すことが分かる。

【0191】

例 18

ペンタエリトリートトリアクリレート、ヘキサメチレンジイソシアネートと 2 当量の 2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応生成物の等モル量で置き換えた、例 1 と類似の平版印刷版を作成した。

得られた平版印刷版を、例 1 と同様の方法で露光し、処理し、評価した。コントロール評価単位に換算した初期フォトスピードの値は、301 であった。

【0192】

例 19

テトラメチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルボレート 70 mg/m^2 と 2-（1-ナフタレニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン 50 mg/m^2 とをさらに含有させた以外は、例 3 と同様にして平版印刷版を作成した。コントロール評価単位値は、初期フォトスピードについて 249 であり、 50°C で 7 日間定温保持した後のフォトスピードについては 173 であった。

【0193】

例 20

砂目立て・陽極酸化アルミニウム支持体に、以下の表 V に記載の放射線感受性配合物を乾燥重量約 1.1 g/m^2 で塗布した、例 1 と類似の平版印刷版を作成した。また、各印刷版に、98% 加水分解ポリ（ビニルアルコール）水溶液を乾燥塗布重量 2.2 g/m^2 で塗布した。

【0194】

10

20

30

表 V

成分	A	B	C	D
20%銅フタロシアニン 顔料分散液	3.33	3.33	3.33	3.33
10%t-ビニル アセタールバインダー樹脂	18.07	18.07	18.07	18.07
ペンタエリトリトール トリアクリレート	1.33	1.33	1.33	1.33
SARTOMER 9008	0.67	0.67	0.67	0.67
KAYAMER PM-2	1.11	1.11	1.11	1.11
3,3'-カルボニルビス (5,7-ジプロポキシ -クマリン)	0.04	0.04	0.04	0.04
共開始剤	0.00	0.33	0.35	0.31
2-ブタノン	14.29	14.24	14.24	14.25
トルエン	23.82	23.74	23.74	23.75
1-メトキシ-2- プロパノール	37.33	37.13	37.12	37.15

10

20

【0195】

対照配合物Aは共開始剤を含有せず、レゾルシノール-*o*, *o*'-二酢酸を配合物Bの共開始剤として使用し、4-メチルカテコール-*o*, *o*'-二酢酸を配合物Cの共開始剤として使用し、2-(カルボキシメチルチオ)安息香酸を配合物Dの共開始剤として使用した。

30

各平版印刷版を、例1と同様にして露光し、処理し、評価した。コントロール評価単位に換算した初期フォトスピードの値を、下表に示す。

【0196】

	A	B	C	D
フォトスピード	136	151	143	146

【0197】

上記の結果から、共開始剤を添加した塗膜は、共開始剤を欠いた比較Aよりもフォトスピードが大きいことが分かる。

40

フロントページの続き

(74)代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

(74)代理人 100106046

弁理士 杉山 弘子

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(72)発明者 ポール リチャード ウエスト

アメリカ合衆国, コロラド 80551, フォート コリンズ, リージェンシー コート 1437

(72)発明者 ジェフリー アレン ガーニー

アメリカ合衆国, コロラド 80634, グリーレイ, フォーティーエイトス アベニュー コート 204

審査官 中澤 俊彦

(56)参考文献 特開平04-239505 (JP, A)

特開昭52-121086 (JP, A)

特表平09-503871 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

G03F 7/027~7/031

G03F 7/00 503

G03F 7/004 503