

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4951454号
(P4951454)

(45) 発行日 平成24年6月13日 (2012.6.13)

(24) 登録日 平成24年3月16日 (2012.3.16)

(51) Int. Cl.	F 1
G 0 3 F 7/035 (2006.01)	G O 3 F 7/035
G 0 3 F 7/00 (2006.01)	G O 3 F 7/00 5 O 3
G 0 3 F 7/32 (2006.01)	G O 3 F 7/32
G 0 3 F 7/038 (2006.01)	G O 3 F 7/038 5 O 1

請求項の数 6 (全 94 頁)

(21) 出願番号	特願2007-256787 (P2007-256787)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成19年9月28日 (2007.9.28)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2009-86359 (P2009-86359A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成21年4月23日 (2009.4.23)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成22年2月16日 (2010.2.16)		弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100151194
			弁理士 尾澤 俊之
		(74) 代理人	100177105
			弁理士 木村 伸也
		(72) 発明者	藤井 重克
			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	足立 圭一
			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】 平版印刷版の作成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、(A)増感色素と、(B)重合開始剤と、(C)重合性化合物と、(D)バインダーポリマーと、を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版に、露光装置を用いて画像様に露光する工程と、露光後の平版印刷版原版に、界面活性剤を含有し、pHが2.0から10.0の水溶液で現像処理を施して前記平版印刷版原版の非露光部の画像記録層を除去する工程を含む平版印刷版の作成方法であって、

前記(D)バインダーポリマーが親水性基として、スルホン酸基、スルホン酸を中和した塩、リン酸基、および、リン酸を中和した塩から選択される少なくとも1つの官能基を含み、

前記(D)バインダーポリマーが、主鎖にウレタン結合を有する化合物、又は、主鎖にポリエチレンオキシド鎖および/またはポリプロピレンオキシド鎖を有する化合物であり、かつ、

前記水溶液が、芳香族環およびスルホン酸を中和した塩の構造を含む界面活性剤を1種以上含有してなることを特徴とする平版印刷版の作成方法。

【請求項 2】

前記(D)バインダーポリマーが、スルホン酸基および/またはスルホン酸を中和した塩を有することを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版の作成方法。

【請求項 3】

前記(D)バインダーポリマーの親水性基の含有量が、バインダーポリマーを構成する

全構成単位的全モル量に対して 1 ~ 20 モル%であることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版の作成方法。

【請求項 4】

前記界面活性剤が芳香族環としてベンゼン環またはナフタレン環を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版の作成方法。

【請求項 5】

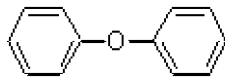
前記界面活性剤が、アルキレンオキシド鎖を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版の作成方法。

【請求項 6】

前記界面活性剤が、芳香族環として下記式で示される構造を含む化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版の作成方法。

10

【化 1】



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は平版印刷版の作成方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

一般に平版印刷版は、親油性の画像部と親水性の非画像部からなる表面を有する。平版印刷は、この版表面に湿し水と油性インキとを交互に与え、水と油が互いに反発する性質を利用して、親水性の非画像部を湿し水受容部（インキ非受容部）とし、親油性の画像部のみにインキを受容させた後、紙等の被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

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層（画像記録層）を設けてなる平版印刷版原版（PS版）が広く用いられている。通常は、平版印刷版原版を、リスフィルム等の原画を通した露光を行った後、画像部となる画像記録層を残存させ、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して除去することで親水性の支持体の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。

30

【0003】

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等によって溶解除去する工程が必要であるが、このような付加的に行われる湿式処理を簡易化することが課題の一つとして挙げられている。簡易化の一つとして、中性に近い水溶液または単なる水で現像できることが望まれている。

【0004】

一方、近年、画像情報を、コンピュータを用いて電子的に処理し、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。

40

【0005】

上述のような背景から、現在、製版作業の簡易化とデジタル化の両面への適合が、従来にも増して、強く望まれるようになってきている。

【0006】

これに対して、アルミニウム支持体上にエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、光

50

重合開始剤、及び、高分子結合剤からなる光重合型感光性組成物の感光層を有する感光性平版印刷版を、画像露光した後、無機のアルカリ剤とポリオキシアルキレンエーテル基を有するノニオン系界面活性剤を含有し、 $\text{pH} 10.0 \sim 12.5$ 、導電率 $3 \sim 30 \text{ mS/cm}$ の現像液で現像することを特徴とする平版印刷版の製版方法が開示されている（特許文献 1）。

【0007】

また、支持体上に少なくとも感光層を有する平版印刷版原版に、 $360 \text{ nm} \sim 450 \text{ nm}$ の範囲に発振波長を有する光源を搭載した露光装置を用いて露光した後、擦り部材を備えた自動処理機により、 pH が $2 \sim 10$ の現像液の存在下、擦り部材で版面を擦ることにより、非露光部の感光層を除去する方式の平版印刷版原版において、前記感光層が、（A） $360 \text{ nm} \sim 450 \text{ nm}$ の光を吸収する増感色素、（B）重合開始剤、（C）重合性化合物および（D）バインダーポリマーを含有する感光性組成物により形成されており、前記（D）が親水性基を有するユニットを有するポリウレタン樹脂であることを特徴とする平版印刷版原版が開示されている（特許文献 2）。

10

【0008】

しかしながら、アルカリ剤を用いる現像処理は、環境上の問題や、炭酸ガス吸収による pH の低下を補うための補充液、装置の付与、およびそれに伴う廃液量の増加、現像液のランニングコストの問題があった。

また、 $\text{pH} 2.0 \sim 10.0$ の水性現像液に対する現像性を維持するためには、感光層は親水性または高水浸透性であることが必要であり、露光により硬化した感光層の耐水性や皮膜強度が不十分であった。

20

【特許文献 1】特開 2002 - 91016 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 187836 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、上記従来の技術の課題を解決し、酸性から中性領域で現像可能であり、かつ優れた現像性および耐刷性を付与する平版印刷版の作成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

30

【0010】

本発明者らは、鋭意検討した結果、下記構成により前記目的を達成することに成功した。

即ち、本発明は以下の通りである。

〔1〕

支持体上に、（A）増感色素と、（B）重合開始剤と、（C）重合性化合物と、（D）バインダーポリマーと、を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版に、露光装置を用いて画像様に露光する工程と、露光後の平版印刷版原版に、界面活性剤を含有し、 pH が 2.0 から 10.0 の水溶液で現像処理を施して前記平版印刷版原版の非露光部の画像記録層を除去する工程を含む平版印刷版の作成方法であって、

40

前記（D）バインダーポリマーが親水性基として、スルホン酸基、スルホン酸を中和した塩、リン酸基、および、リン酸を中和した塩から選択される少なくとも 1 つの官能基を含み、

前記（D）バインダーポリマーが、主鎖にウレタン結合を有する化合物、又は、主鎖にポリエチレンオキシド鎖および／またはポリプロピレンオキシド鎖を有する化合物であり、かつ、

前記水溶液が、芳香族環およびスルホン酸を中和した塩の構造を含む界面活性剤を 1 種以上含有してなることを特徴とする平版印刷版の作成方法。

〔2〕

前記（D）バインダーポリマーが、スルホン酸基および／またはスルホン酸を中和した

50

塩を有することを特徴とする上記〔１〕に記載の平版印刷版の作成方法。

〔３〕

前記（Ｄ）バインダーポリマーの親水性基の含有量が、バインダーポリマーを構成する全構成単位的全モル量に対して１～２０モル％であることを特徴とする上記〔１〕に記載の平版印刷版の作成方法。

〔４〕

前記界面活性剤が芳香族環としてベンゼン環またはナフタレン環を有する化合物であることを特徴とする上記〔１〕に記載の平版印刷版の作成方法。

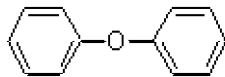
〔５〕

前記界面活性剤が、アルキレンオキシド鎖を有する化合物であることを特徴とする上記〔１〕に記載の平版印刷版の作成方法。

〔６〕

前記界面活性剤が、芳香族環として下記式で示される構造を含む化合物であることを特徴とする上記〔１〕に記載の平版印刷版の作成方法。

【化１】



本発明は、上記〔１〕～〔６〕に係る発明であるが、以下、参考のため、他の事項も含めて記載している。

【００１１】

１．支持体上に、（Ａ）増感色素と、（Ｂ）重合開始剤と、（Ｃ）重合性化合物と、（Ｄ）バインダーポリマーと、を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版に、露光装置を用いて画像様に露光する工程と、露光後の平版印刷版原版に、界面活性剤を含有し、ｐＨが２．０から１０．０の水溶液で現像処理を施して前記平版印刷版原版の非露光部の画像記録層を除去する工程を含む平版印刷版の作成方法であって、前記（Ｄ）バインダーポリマーが親水性基として、スルホン酸基、スルホン酸を中和した塩、リン酸基、およびリン酸を中和した塩から選択される少なくとも１つの官能基を含み、かつ、

前記水溶液が、芳香族環およびスルホン酸を中和した塩の構造を含む界面活性剤を１種以上含有してなることを特徴とする平版印刷版の作成方法。

２．前記（Ｄ）バインダーポリマーが、主鎖にウレタン結合を有する化合物であることを特徴とする前記１に記載の平版印刷版の作成方法。

３．前記（Ｄ）バインダーポリマーが、主鎖にポリエチレンオキシド鎖および／またはポリプロピレンオキシド鎖を有する化合物であることを特徴とする前記１に記載の平版印刷版の作成方法。

４．前記（Ｄ）バインダーポリマーが、スルホン酸基および／またはスルホン酸を中和した塩を有することを特徴とする前記１に記載の平版印刷版の作成方法。

【００１２】

５．前記（Ｄ）バインダーポリマーの親水性基の含有量が、バインダーポリマーを構成する全構成単位的全モル量に対して１～２０モル％であることを特徴とする前記１に記載の平版印刷版の作成方法。

６．前記界面活性剤が芳香族環としてベンゼン環またはナフタレン環を有する化合物であることを特徴とする前記１に記載の平版印刷版の作成方法。

７．前記界面活性剤が、アルキレンオキシド鎖を有する化合物であることを特徴とする前記１に記載の平版印刷版の作成方法。

８．前記界面活性剤が、芳香族環として下記式で示される構造を含む化合物であることを特徴とする前記１に記載の平版印刷版の作成方法。

【００１３】

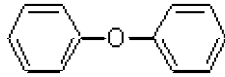
10

20

30

40

【化 1】



【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、酸性から中性領域で現像可能であり、かつ優れた現像性および耐刷性を付与する平版印刷版の作成方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0015】

本発明における平版印刷版原版は、支持体上に、(A) 360 nmから450 nmの光を吸収する増感色素と、(B) 重合開始剤と、(C) 重合性化合物と、(D) バインダーポリマーと、を含有する画像記録層（以下、感光層ともいう）を有する。

また、本発明における平版印刷版原版には、感光層と支持体との間の密着性や汚れを改善する目的で、中間層（下塗り層）を設けてもよい。また、露光を大気中で行うために、感光層の上に、更に、保護層（オーバーコート層とも呼ばれる）を設けてもよい。保護層は、感光層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の感光層への混入を防止し、大気中での露光を可能とする。

以下、本発明の平版印刷版原版を構成する要素について詳細に説明する。

20

【0016】

〔感光層〕

本発明の平版印刷版原版の感光層は、必須成分として、(A) 360 nmから450 nmの光を吸収する増感色素と、(B) 重合開始剤と、(C) 重合性化合物と、(D) バインダーポリマーを含有し、更に必要に応じて、着色剤や他の任意成分を含む感光性組成物により形成された重合性ネガ型の感光層である。

感光層の未露光部の現像速度や硬化後の感光層に対する現像液の浸透速度の制御は、上記バインダーポリマーを使用する方法に加えて、常法により行うことができ、例えば、未露光部の現像速度の向上には、親水性の化合物の添加が有用であり、露光部への現像液浸透抑制には、疎水性の化合物の添加手段が有用である。

30

【0017】

本発明における重合性ネガ型の感光層は、360 nm～450 nmの光に感応するため、CTPに有用な青色レーザーに感光することができる。かかる、360 nm～450 nmの光を吸収する増感色素は、青色レーザーの照射（露光）に対し高感度で電子励起状態となり、かかる電子励起状態に係る電子移動、エネルギー移動などが、感光層中に併存する重合開始剤に作用して、該重合開始剤に化学変化を生起させてラジカルを生成させる。そして、生成したラジカルにより重合性化合物が重合反応を起こし、露光部が硬化して画像部となる。

【0018】

本発明における平版印刷版原版は、感光層が360 nm～450 nmの光を吸収する増感色素を含有することにより、360 nm～450 nmの波長を有する青色レーザー光での直接描画される製版に特に好適であり、従来の平版印刷版原版に比べ、高い画像形成性を発現することができる。

40

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

【0019】

(A) 増感色素

本発明で使用される増感色素は特に限定されず、露光装置の光源が発する波長を吸収する色素であることが好ましい。露光装置の光源として赤外光を用いる場合は、公知の赤外線吸収剤を用いることが好ましい。

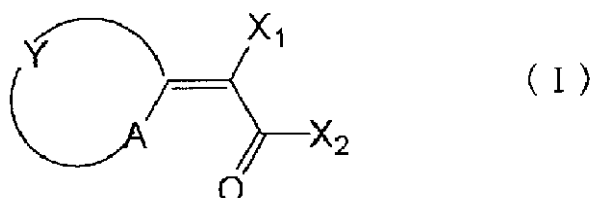
50

本発明で使用される増感色素として特に好ましい色素は、360nm～450nmの光を吸収する増感色素であり、特に、360nmから450nmの波長域に吸収極大を持つことが好ましい。

このような増感色素としては、例えば、下記一般式(I)に示されるメロシアニン色素類、下記一般式(II)で示されるベンゾピラン類、クマリン類、下記一般式(III)で表される芳香族ケトン類、下記一般式(IV)で表されるアントラセン類、等を挙げることができる。

【0020】

【化2】



10

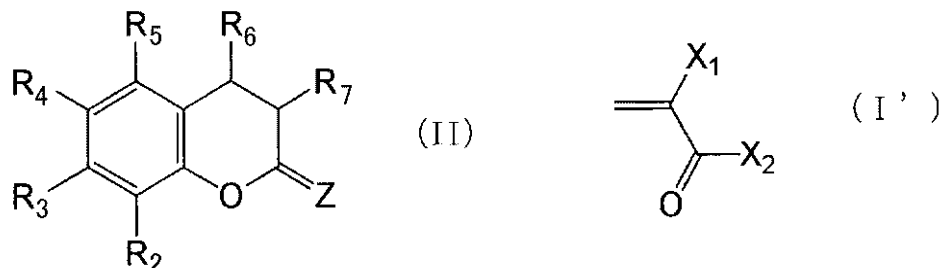
【0021】

(式中、AはS原子もしくは、NR₁を表し、R₁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。)

20

【0022】

【化3】



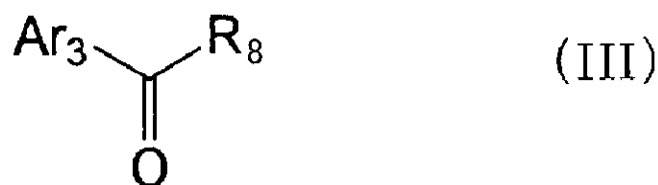
30

【0023】

(式中、=Zは、カルボニル基、チオカルボニル基、イミノ基または上記部分構造式(I')で表されるアルキリデン基を表し、X₁、X₂は一般式(II)と同義であり、R₂～R₇はそれぞれ独立に一価の非金属原子団を表す。)

【0024】

【化4】



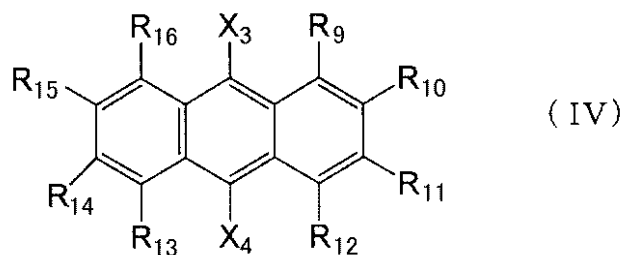
40

【0025】

(式中Ar₃は、置換基を有していてもよい芳香族基またはヘテロ芳香族基を表し、R₈は一価の非金属原子団を表す。より好ましいR₈は、芳香族基またはヘテロ芳香族基であって、Ar₃とR₈が互いに結合して環を形成してもよい。)

【0026】

【化 5】



【 0 0 2 7 】

(式中、 X_3 、 X_4 、 $R_9 \sim R_{16}$ は、それぞれ独立に、1価の非金属原子団を表し、より好ましい X_3 、 X_4 はハメットの置換基定数が負の電子供与性基である。)

【 0 0 2 8 】

一般式(I)から(IV)における、 X_1 から X_4 、 R_1 から R_{16} で表される1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、ブロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N,N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N,N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、-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、ブロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等)、ヘテロアリール基(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、キサントフェン、フェノキサジン、ピロール、

10

20

30

40

50

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
 ゴール、カルボリン、フェナンスリン、アクリジン、ペリミジン、フェナンスロリン、フ
 タラジン、フェナルザジン、フェノキサジン、フラザン、フェノキサジン等)、アルケニ
 ル基(例えばビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1
 -エテニル基、等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニ
 ル基、トリメチルシリルエチニル基等)、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒ
 ドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリー
 ルチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N
 , N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N , N-ジアリールアミノ基、N-アル
 キル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカル
 バモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N , N-ジアルキルカルバモイル
 オキシ基、N , N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモ
 イルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルア
 ミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N -
 アルキルウレイド基、N' , N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N' ,
 N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイ
 ド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N
 -アリールウレイド基、N' , N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N , N -ジア
 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(以下、スルホナト基と称
 す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-
 アルキルスルフィナモイル基、N , N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスル
 フィナモイル基、N , N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスル
 フィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N , N-ジアルキル
 スルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N , N-ジアリールスルファモイル基
 、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基(-PO₃H₂)およびその共
 役塩基(以下、ホスフォナト基と称す)、ジアルキルホスフォノ基(-PO₃(alkyl)₂)
 、ジアリールホスフォノ基(-PO₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスフォノ基(-PO₃(
 alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノ基(-PO₃H(alkyl))およびその共役塩基
 (以後、アルキ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(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(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(-OP
 O₃(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(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(ary
 l))およびその共役塩基(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、以上の置換基のうち、水素原子、アルキル基、アリール基、ハ

10

20

30

40

50

ロゲン原子、アルコキシ基、アシル基が特に好ましい。

【 0 0 2 9 】

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

【 0 0 3 0 】

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-メチルベンゾチアゾール、5-プロモベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、4-メトキシベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-ヨードベンゾチアゾール、6-ヨードベンゾチアゾール、4-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5, 6-ジメトキシベンゾチアゾール、5, 6-ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ジメチルアミノベンゾチアゾール、5-エトキシカルボニルベンゾチアゾール等)、ナフトチアゾール類 (例えば、ナフト [1, 2] チアゾール、ナフト [2, 1] チアゾール、5-メトキシナフト [2, 1] チアゾール、5-エトキシナフト [2, 1] チアゾール、8-メトキシナフト [1, 2] チアゾール、7-メトキシナフト [1, 2] チアゾール等)、チアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール類 (例えば、4'-メトキシチアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール等)、オキサゾール類 (例えば、4-メチルオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4, 5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール、4, 5-ジメチルオキサゾール、5-フェニルオキサゾール等)、ベンゾオキサゾール類 (ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、4, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、4-エトキシベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール等)、ナフトオキサゾール類 (例えば、ナフト [1, 2] オキサゾール、ナフト [2, 1] オキサゾール等)、セレナゾール類 (例えば、4-メチルセレナゾール、4-フェニルセレナゾール等)、ベンゾセレナゾール類 (例えば、ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、テトラヒドロベンゾセレナゾール等)、ナフトセレナゾール類 (例えば、ナフト [1, 2] セレナゾール、ナフト [2, 1] セレナゾール等)、チアゾリン類 (例えば、チアゾリン、4-メチルチアゾリン等)、2-キノリン類 (例えば、キノリン、3-メチルキノリン、5-メチルキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、6-クロロキノリン、8-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン等)、4-キノリン類 (例えば、キノリン、6-メトキシキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン等)、1-イソキノリン類 (例えば、イソキノリン、3, 4-ジヒドロイソキノリン、等)、3-イソキノリン類 (例えば、イソキノリン等)、ベンズイミダゾール類 (例えば、1, 3-ジエチルベンズイミダゾール、1-エチル-3-フェニルベンズイミダゾール等)、3, 3-ジアルキルインドレニン類 (例えば、3, 3-ジメチルインドレニン、3, 3, 5, -トリメチルインドレニン、3, 3, 7, -トリメチルインドレニン等)、2

10

20

30

40

50

-ピリジン類（例えば、ピリジン、5-メチルピリジン等）、4-ピリジン（例えば、ピリジン等）等を挙げることができる。

【0031】

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

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

10

【0032】

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

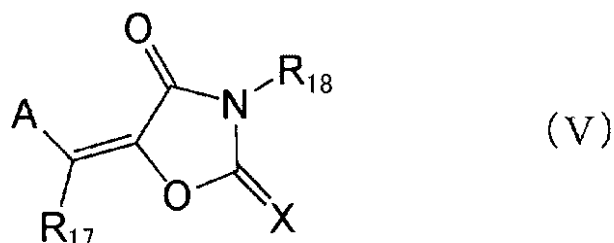
【0033】

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

20

【0034】

【化6】



30

【0035】

(一般式(V)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(R₁₉)をあらわす。R₁₇、R₁₈およびR₁₉は、それぞれ独立に、水素原子または一価の非金属原子団を表し、AとR₁₇およびR₁₈とR₁₉はそれぞれ互いに、脂肪族性または芳香族性の環を形成するため結合してもよい。)

【0036】

一般式(V)について更に詳しく説明する。R₁₇、R₁₈およびR₁₉は、それぞれ独立に、水素原子または、一価の非金属原子団であり、好ましくは、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、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。

40

【0037】

R₁₇、R₁₈およびR₁₉の好ましい例について具体的に述べる。好ましいアルキル基の例としては、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、および環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基を挙げることができる。これら

50

の中では、炭素原子数 1 から 12 までの直鎖状、炭素原子数 3 から 12 までの分岐状、ならびに炭素原子数 5 から 10 までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0038】

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'-ジアリール-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 (-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、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。

【0039】

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

10

20

30

40

50

シリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることができる。

【0040】

R₁₇、R₁₈およびR₁₉として好ましい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、チオフエン、チアスレン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサテン、フェノキサジン、ピロール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドリジン、インドイール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、シノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナンスリン、アクリジン、ペリミジン、フェナンスロリン、フタラジン、フェナルザジン、フェノキサジン、フラザン、フェノキサジン等があげられ、これらは、さらにベンゾ縮環してもよく、また置換基を有していてもよい。

【0041】

また、R₁₇、R₁₈およびR₁₉として好ましいアルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。アシル基(G₁CO-)におけるG₁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、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N-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。

【0042】

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、好ましくは炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキレン基を挙げることができる。

【0043】

該置換基とアルキレン基を組み合わせることにより得られるR₁₇、R₁₈およびR₁₉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、ブromo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

10

20

30

40

50

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

【0044】

R₁₇、R₁₈およびR₁₉として好ましいアリー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。

【0045】

R₁₇、R₁₈およびR₁₉として好ましい置換アリール基の具体例としては、前述のアリー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。このような、置換アリール基の好ましい具体例としては、ピフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフェニル基、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、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基、等を挙げることができる。

【0046】

次に、一般式(V)におけるAについて説明する。Aは置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環の具体例としては

10

20

30

40

50

、一般式 (V) 中の R_{17} 、 R_{18} および R_{19} で記載したものと同様のものが挙げられる。

【0047】

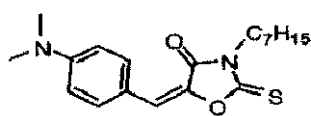
上記一般式 (V) で表される増感色素は、上に示したような酸性核や、活性メチレン基を有する酸性核と、置換、もしくは非置換の、芳香族環またはヘテロ環との縮合反応によって得られるが、これらは特公昭59-28329号公報を参照して合成することができる。

【0048】

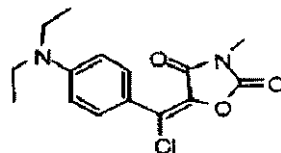
以下に一般式 (V) で表される化合物の好ましい具体例 (D1) から (D41) を示す。また、酸性核と塩基性核を結ぶ2重結合による異性体については、どちらかの異性体に限定されるものではない。

【0049】

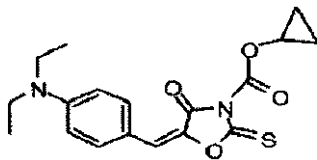
【化7】



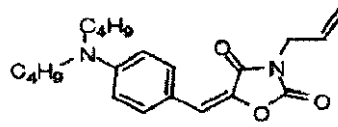
(D1)



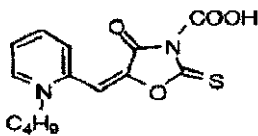
(D2)



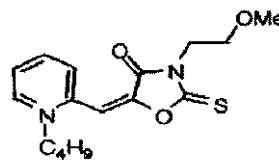
(D3)



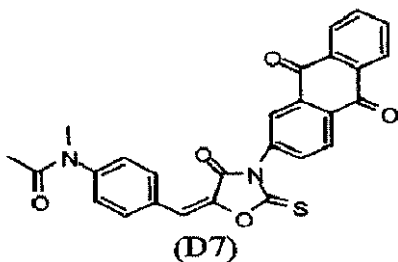
(D4)



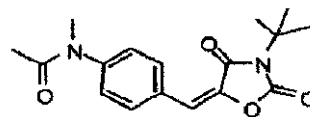
(D5)



(D6)



(D7)



(D8)

【0050】

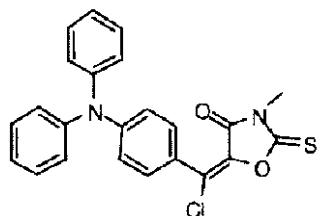
10

20

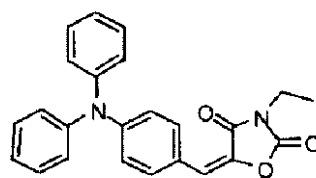
30

40

【化 8】

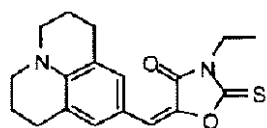


(D9)

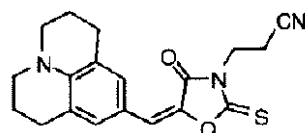


(D10)

10

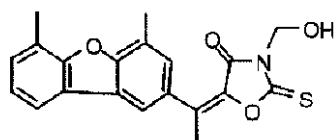


(D11)

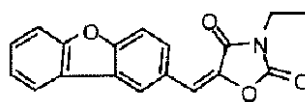


(D12)

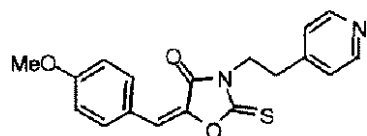
20



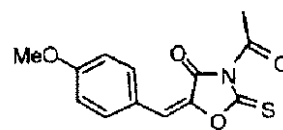
(D13)



(D14)



(D15)

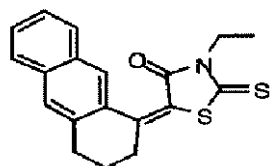


(D16)

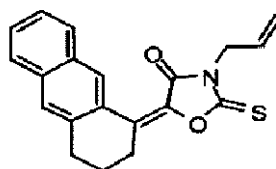
30

【 0 0 5 1 】

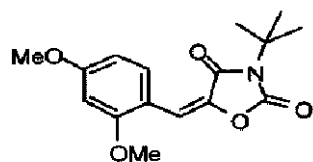
【化 9】



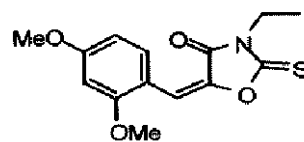
(D17)



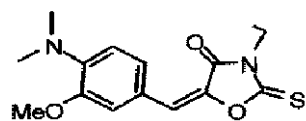
(D18)



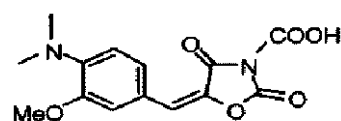
(D19)



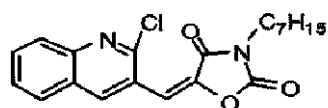
(D20)



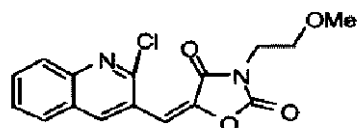
(D21)



(D22)



(D23)



(D24)

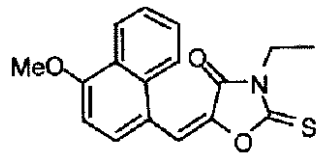
【 0 0 5 2 】

10

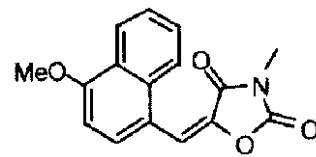
20

30

【化 1 0】

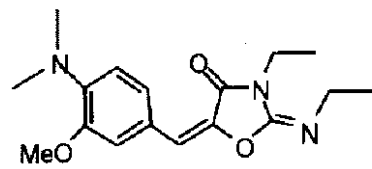


(D25)

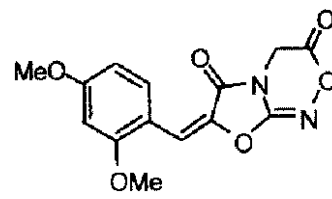


(D26)

10



(D27)

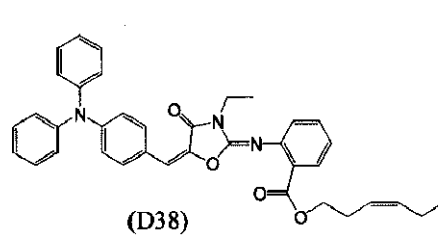
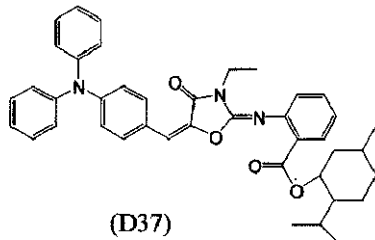
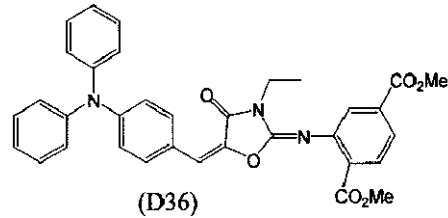
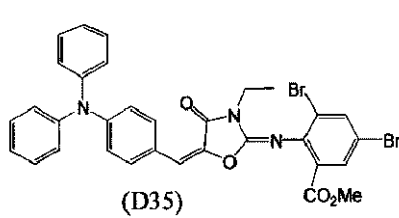
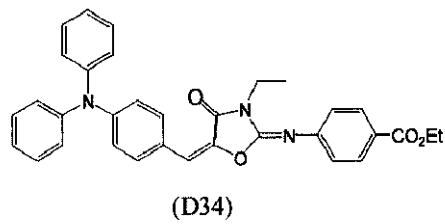
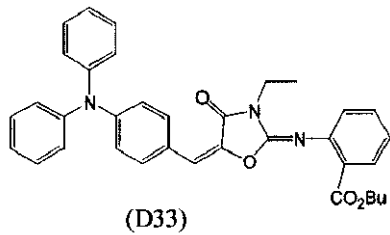
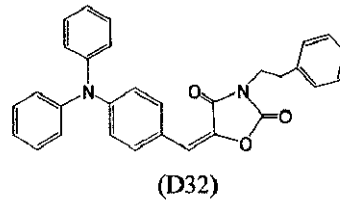
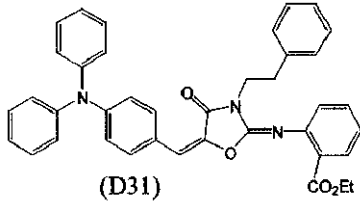
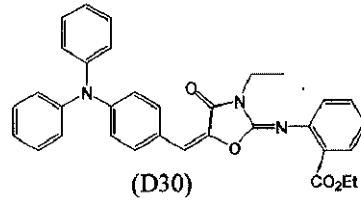
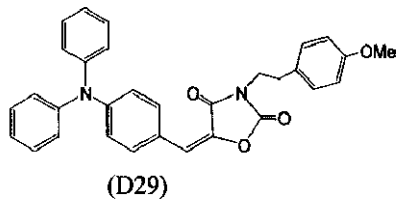


(D28)

20

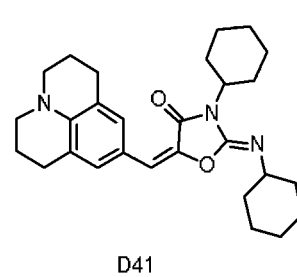
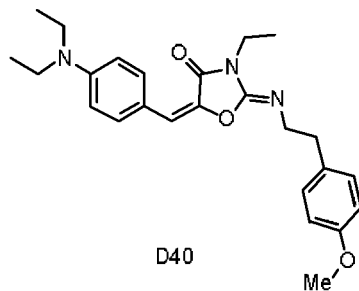
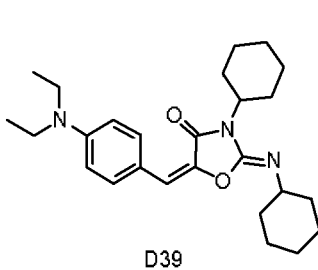
【 0 0 5 3 】

【化 1 1】



【 0 0 5 4】

【化 1 2】



【 0 0 5 5】

上記 360 nm ~ 450 nm の光を吸収する増感色素は、感光性組成物全成分中の 1 . 0 ~ 10 . 0 質量% の範囲で使用されるのが好ましい。より好ましくは 1 . 5 ~ 5 . 0 質量% の範囲である。

【 0 0 5 6】

10

20

30

40

50

(B) 重合開始剤

本発明に用いられる重合開始剤は、光または熱エネルギーによりラジカルを発生し、重合性不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進する化合物である。このようなラジカル発生剤としては、公知の重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などから、適宜、選択して用いることができる。

【0057】

上記のラジカルを発生する化合物としては、例えば、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ系重合開始剤、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化・BR> イ、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、が挙げられる。

10

【0058】

上記有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等、「Bull Chem. Soc. Japan」42、2924(1969)、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開53-133428号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号の公報、M. P. Hutt, "Journal of Heterocyclic Chemistry", 1(No. 3)(1970)に記載の化合物が挙げられる。中でも、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物およびS-トリアジン化合物が好適である。

20

【0059】

より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、またはトリハロゲン置換メチル基が、s-トリアジン環に結合したs-トリアジン誘導体およびオキサジアゾール環に結合したオキサジアゾール誘導体が挙げられる。具体的には、例えば、2,4,6-トリス(モノクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(ジクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-プロピル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(, , -トリクロロエチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3,4-エポキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[1-(p-メトキシフェニル)-2,4-ブタジエニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-スチリル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-i-プロピルオキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニルチオ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(ジブロモメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ビス(トリブロ

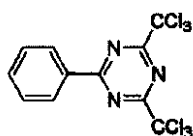
30

40

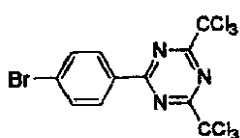
【0060】

【化 1 3】

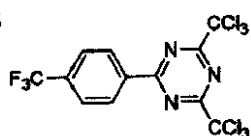
(I)-1



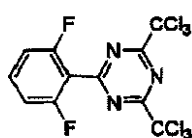
(I)-3



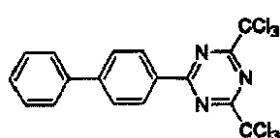
(I)-5



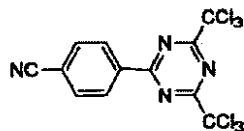
(I)-7



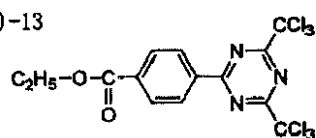
(I)-9



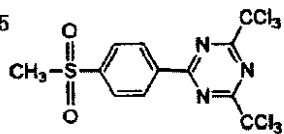
(I)-11



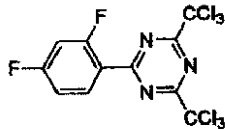
(I)-13



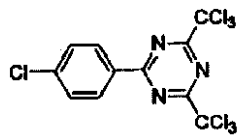
(I)-15



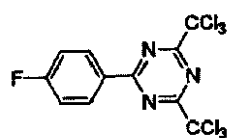
(I)-17



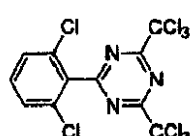
(I)-2



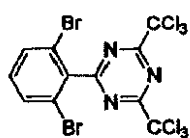
(I)-4



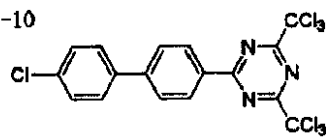
(I)-6



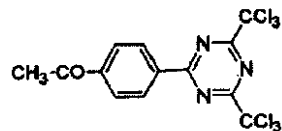
(I)-8



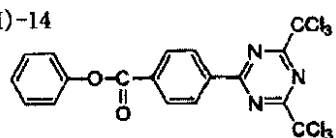
(I)-10



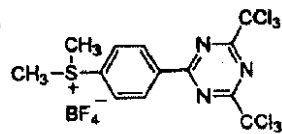
(I)-12



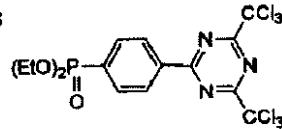
(I)-14



(I)-16

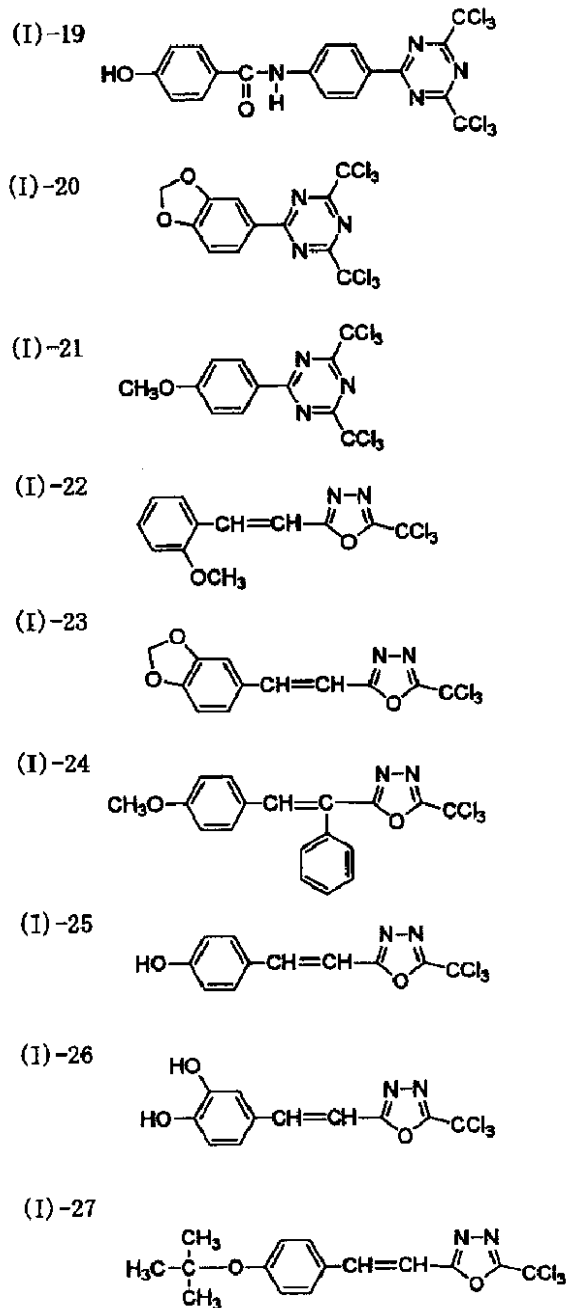


(I)-18



【 0 0 6 1】

【化 1 4】



10

20

30

【 0 0 6 2】

上記カルボニル化合物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2 - メチルベンゾフェノン、3 - メチルベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、2 - クロロベンゾフェノン、4 - ブロモベンゾフェノン、2 - カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニルプロパノン、1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル - (p - イソプロピルフェニル) ケトン、1 - ヒドロキシ - 1 - (p - ドデシルフェニル) ケトン、2 - メチル - (4' - (メチルチオ) フェニル) - 2 - モルホリノ - 1 - プロパノン、1, 1, 1 - トリクロロメチル - (p - ブチルフェニル) ケトン等のアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2 - エチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - ジメチルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2, 4 - ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、p - ジメチルアミノ安息香酸エチル、p - ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体等を挙げることがで

40

50

きる。

【 0 0 6 3 】

上記アゾ化合物としては例えば、特開平 8 - 1 0 8 6 2 1 号公報に記載のアゾ化合物等を使用することができる。

【 0 0 6 4 】

上記有機過酸化物としては、例えば、トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1 - ビス (t e r t - ブチルパーオキシ) - 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサノール、1, 1 - ビス (t e r t - ブチルパーオキシ) シクロヘキサノール、2, 2 - ビス (t e r t - ブチルパーオキシ) ブタン、t e r t - ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、2, 5 - ジメチルヘキサノール、2, 5 - ジハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、t e r t - ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t e r t - ブチルパーオキシ) ヘキサノール、2, 5 - オキサノイルパーオキシド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ (3 - メチル - 3 - メトキシブチル) パーオキシジカーボネート、t e r t - ブチルパーオキシアセテート、t e r t - ブチルパーオキシピバレート、t e r t - ブチルパーオキシネオデカノエート、t e r t - ブチルパーオキシオクタノエート、t e r t - ブチルパーオキシラウレート、ターシルカーボネート、3, 3', 4, 4' - テトラ - (t - ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ - (t - ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ - (p - イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、カルボニルジ (t - ブチルパーオキシニ水素ニフタレート)、カルボニルジ (t - ヘキシルパーオキシニ水素ニフタレート) 等が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

上記メタロセン化合物としては、特開昭 5 9 - 1 5 2 3 9 6 号公報、特開昭 6 1 - 1 5 1 1 9 7 号公報、特開昭 6 3 - 4 1 4 8 4 号公報、特開平 2 - 2 4 9 号公報、特開平 2 - 4 7 0 5 号公報、特開平 5 - 8 3 5 8 8 号公報記載の種々のチタノセン化合物、例えば、ジ - シクロペンタジエニル - T i - ビス - フェニル、ジ - シクロペンタジエニル - T i - ビス - 2, 6 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - T i - ビス - 2, 4 - ジ - フルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - T i - ビス - 2, 4, 6 - トリフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - T i - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - T i - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - T i - ビス - 2, 6 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - T i - ビス - 2, 4, 6 - トリフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - T i - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - T i - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル、ビス (シクロペンタジエニル) - ビス (2, 6 - ジフルオロ - 3 - (ピル - 1 - イル) フェニル) チタニウム、特開平 1 - 3 0 4 4 5 3 号公報、特開平 1 - 1 5 2 1 0 9 号公報記載の鉄 - アレーン錯体等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

上記ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、例えば、特公平 6 - 2 9 2 8 5 号公報、米国特許第 3, 4 7 9, 1 8 5 号、同第 4, 3 1 1, 7 8 3 号、同第 4, 6 2 2, 2 8 6 号の明細書等に記載の種々の化合物、具体的には、2, 2' - ビス (o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o - プロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (o, p - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2,

10

20

30

40

50

2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)パイジダゾール、2,2'-ビス(o,o'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルパイミダゾール、2,2'-ビス(o-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルパイミダゾール、2,2'-ビス(o-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルパイミダゾール、2,2'-ビス(o-トリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルパイミダゾール等が挙げられる。

【0067】

上記有機ホウ素化合物としては、例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号、特開2000-131837号、特開2002-107916号の公報、特許第2764769号明細書、特開2002-116539号公報、および、Kunz, Martin"Rad Tech'98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載される有機ホウ酸塩、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体あるいは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が挙げられる。

【0068】

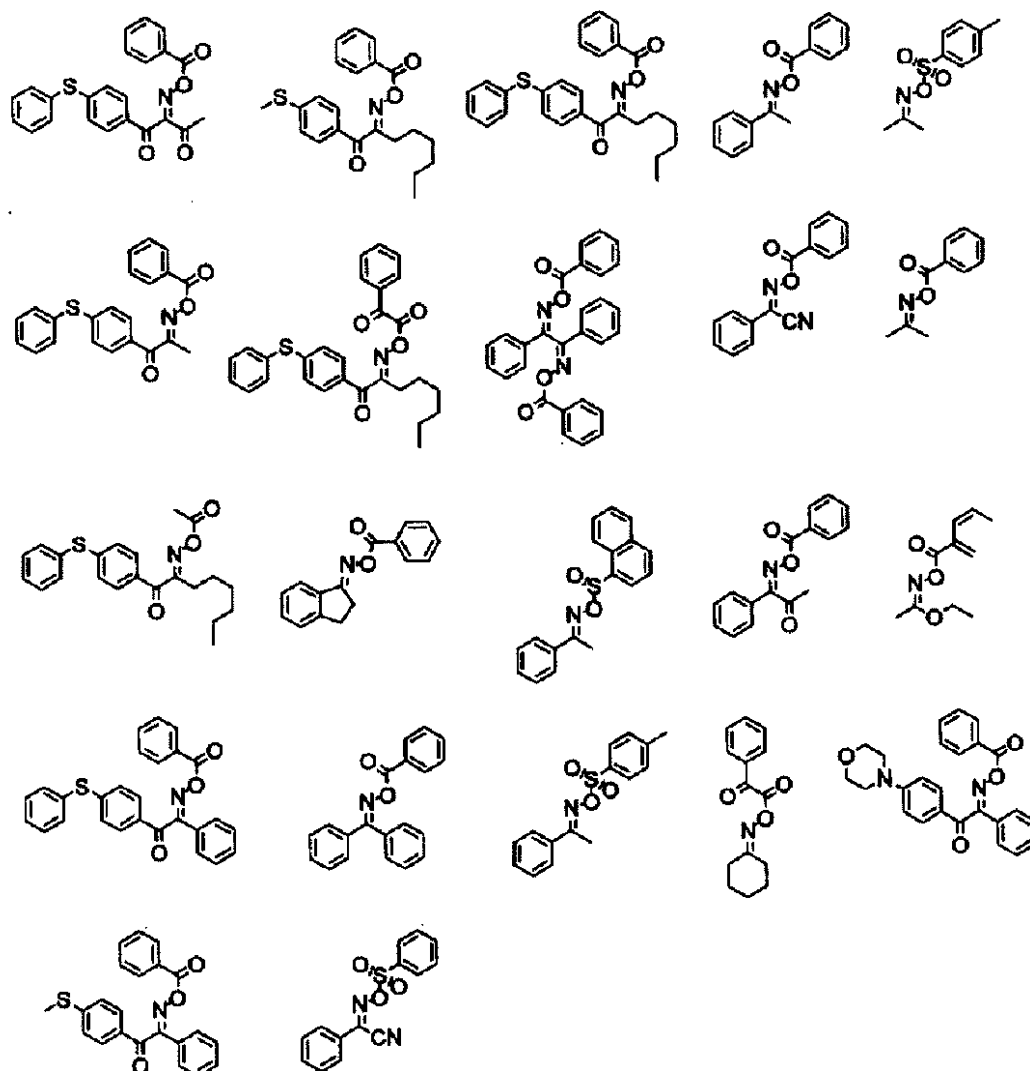
上記ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号公報、特開2003-328465号公報等に記載される化合物が挙げられる。

【0069】

上記オキシムエステル化合物としては、J. C. S. Perkin II (1979) 1653-1660、J. C. S. Perkin II (1979) 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995) 202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物が挙げられる。具体例としては、下記の構造式で示される化合物が挙げられる。

【0070】

【化 15】



10

20

30

【0071】

上記オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、特開平4-365049号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、同第4,069,056号の明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号の明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号の公報に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370,693号、同第390,214号、同第233,567号、同第297,443号、同第297,442号、米国特許第4,933,377号、同第161,811号、同第410,201号、同第339,049号、同第4,760,013号、同第4,734,444号、同第2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同第3,604,580号、同第3,604,581号の明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

40

【0072】

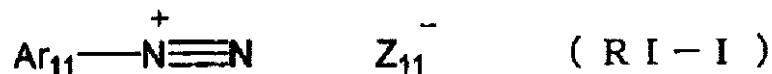
50

本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合開始剤として機能する。

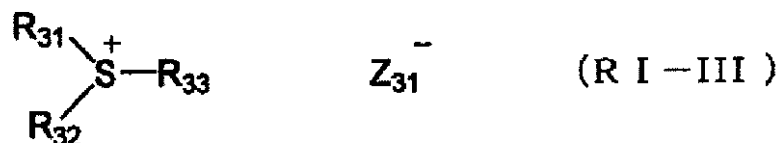
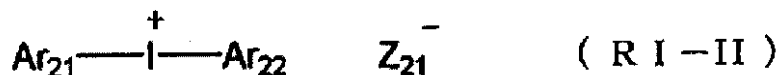
本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式 (R I - I) ~ (R I - II) で表されるオニウム塩である。

【 0 0 7 3 】

【 化 1 6 】



10



20

【 0 0 7 4 】

式 (R I - I) 中、 Ar_{11} は置換基を 1 ~ 6 個有していてもよい炭素数 20 以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 6 ~ 18 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 18 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、炭素数 2 ~ 12 のジアルキルアミノ基、炭素数 2 ~ 12 のアルキルアミド基または炭素数 7 ~ 19 のアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアルキル基、炭素数 6 ~ 18 のチオアリール基が挙げられる。 Z_{11}^{-} は 1 価の陰イオンを表し、具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオンおよびスルフィン酸イオンが好ましい。

30

【 0 0 7 5 】

式 (R I - II) 中、 Ar_{21} および Ar_{22} は、各々独立に置換基を 1 ~ 6 個有していてもよい炭素数 20 以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 6 ~ 18 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 18 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、炭素数 2 ~ 12 のジアルキルアミノ基、炭素数 2 ~ 12 のアルキルアミド基または炭素数 7 ~ 19 のアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアルキル基、炭素数 6 ~ 18 のチオアリール基が挙げられる。 Z_{21}^{-} は 1 価の陰イオンを表す。具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも、安定性、反応性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。

40

【 0 0 7 6 】

式 (R I - III) 中、 R_{31} 、 R_{32} および R_{33} は、各々独立に置換基を 1 ~ 6 個有してい

50

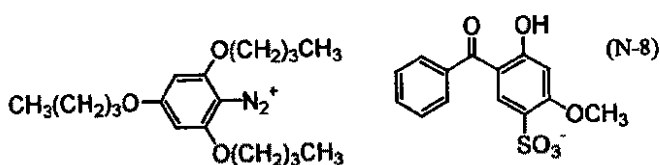
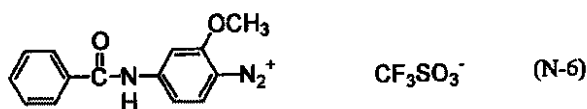
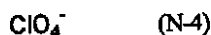
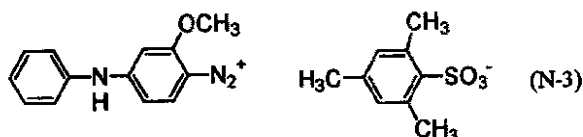
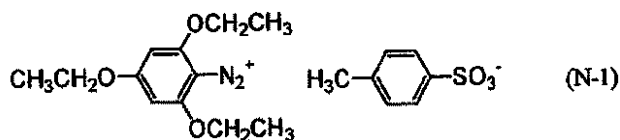
てもよい炭素数20以下のアリール基、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。中でも反応性、安定性の面から好ましいのは、アリール基である。置換基としては炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数2～12のアルキニル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～18のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキルアミノ基、炭素数2～12のジアルキルアミノ基、炭素数2～12のアルキルアミド基または炭素数7～19のアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1～12のチオアルキル基、炭素数6～18のチオアリール基が挙げられる。 Z_{31}^{-} は1価の陰イオンを表す。具体例としては、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性、反応性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。より好ましいものとして特開2001-343742号公報記載のカルボン酸イオン、特に好ましいものとして特開2002-148790号公報記載のカルボン酸イオンが挙げられる。

【0077】

以下に一般式(RI-I)～(RI-III)で表されるオニウム塩の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0078】

【化17】



【0079】

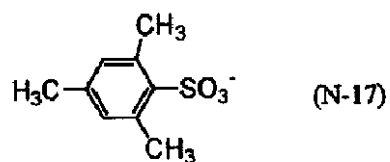
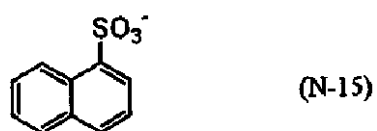
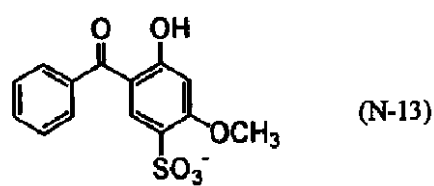
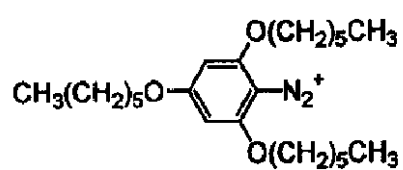
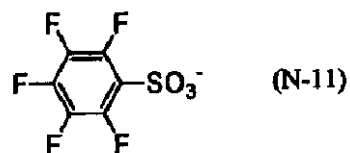
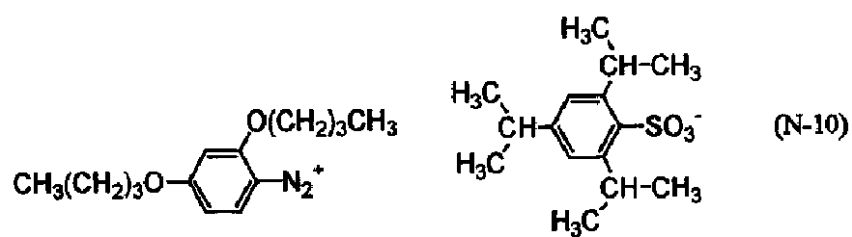
10

20

30

40

【化 1 8】



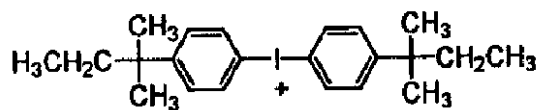
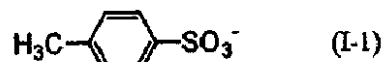
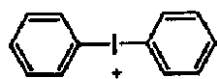
【 0 0 8 0 】

10

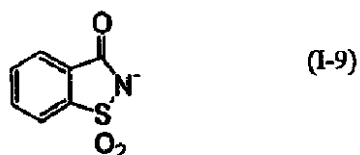
20

30

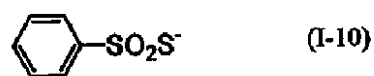
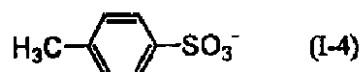
【化 1 9】



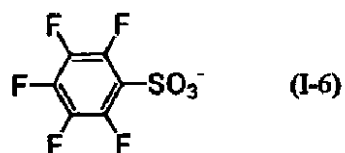
10



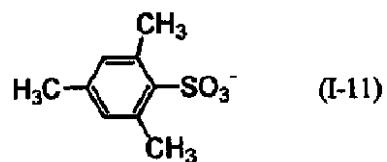
(I-9)



(I-10)



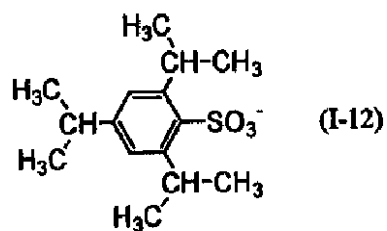
(I-6)



(I-11)



(I-7)



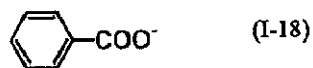
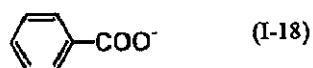
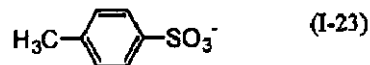
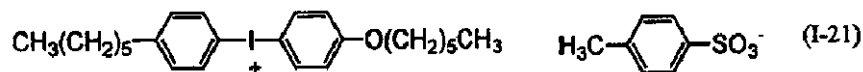
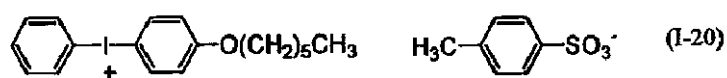
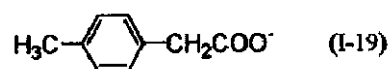
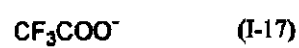
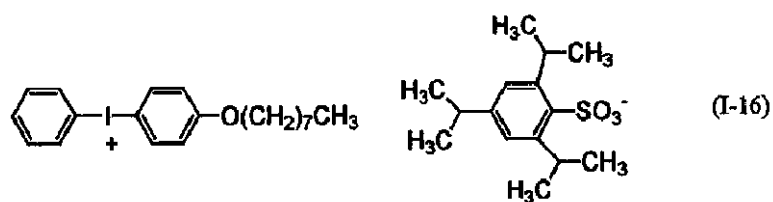
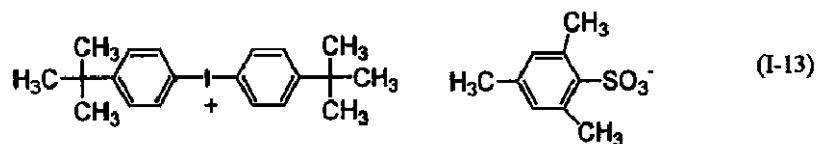
(I-12)

20

30

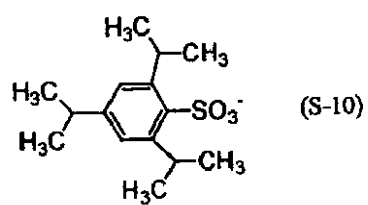
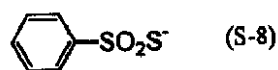
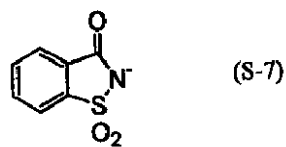
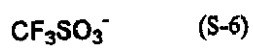
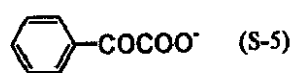
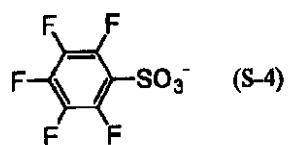
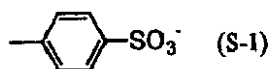
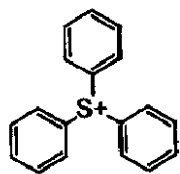
【 0 0 8 1 】

【化 20】



【 0 0 8 2 】

【化 2 1】



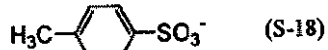
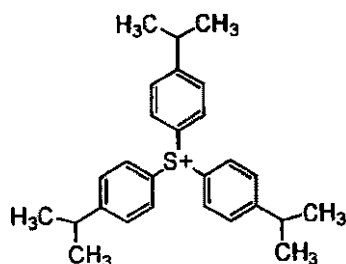
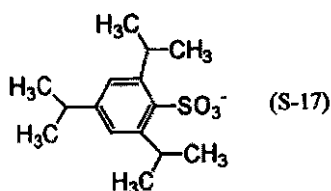
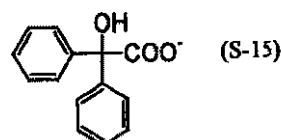
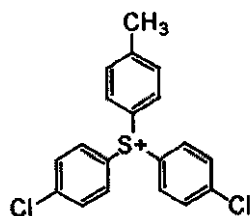
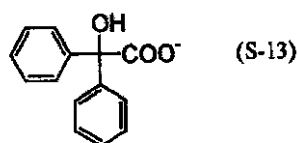
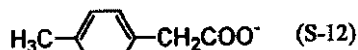
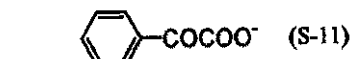
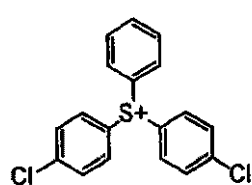
【 0 0 8 3 】

10

20

30

【化 2 2】



【0084】

重合開始剤としては、上記に限定されないが、特に反応性、安定性の面から、トリアジン系開始剤、有機ハロゲン化合物、オキシムエステル化合物、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩がより好ましい。

【0085】

これらの重合開始剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、これらの重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこに添加してもよい。これらの重合開始剤は、感光層を構成する全固形分に対し0.1～50質量%が好ましく、より好ましくは0.5～30質量%、特に好ましくは0.8～20質量%の割合で添加することができる。

【0086】

(C) 重合性化合物

本発明における感光層に用いる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、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

10

20

30

40

50

一、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸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類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、および単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【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、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトール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、イソシアヌール酸エチレンオキシド（EO）変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0088】

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

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

10

20

30

40

50

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、ソルピトールテトラマレート等がある。

【0090】

その他のエステル为例として、例えば、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号の各公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号の各公報に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

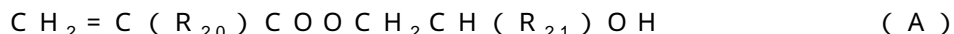
【0091】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレ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ある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

【0092】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0093】



(ただし、 R_{20} および R_{21} は、Hまたは CH_3 を示す。)

【0094】

また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平1-105238号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

【0095】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号各公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0096】

これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能

10

20

30

40

50

以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。

また、感光層中の他の成分（例えばバインダーポリマー、重合開始剤、着色剤等）との相溶性、分散性に対しても、重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうることがある。また、支持体や後述の保護層等との密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

【0097】

10

上記の重合性化合物は、感光層の全固形分に対して、好ましくは5～80質量%、更に好ましくは25～75質量%の範囲で使用される。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、更に場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施する。

【0098】

(D) バインダーポリマー

本発明で使用される(D)バインダーポリマーは、親水性基として、スルホン酸基、スルホン酸を中和した塩、リン酸基、および、リン酸を中和した塩から選択される少なくとも1つの官能基を含む。上記の酸基の塩は金属塩、アンモニウム塩等制限無く利用できるが、ナトリウム塩、カリウム塩であることがより好ましい。

20

また(D)バインダーポリマーは、親水性基として、スルホン酸基、スルホン酸を中和した塩を側鎖に有することが、現像性の観点からさらに好ましい。

また(D)バインダーポリマーは、主鎖にポリエチレンオキシド鎖および/またはポリプロピレンオキシド鎖を有する化合物であることがとくに好ましい。

このようなバインダーポリマーの例としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂から選ばれる高分子が好ましく、なかでも主鎖にウレタン結合を有する化合物、具体的にはポリウレタン樹脂が好ましい。

30

【0099】

本発明において、親水性基は、(D)バインダーポリマーを構成する全構成単位的全モル量に対して1～70モル%含まれることが現像性の観点で好ましく、現像性と塗布適性の両立の観点から1～50モル%含まれることがより好ましく、1.0～20モル%含まれることが最も好ましい。

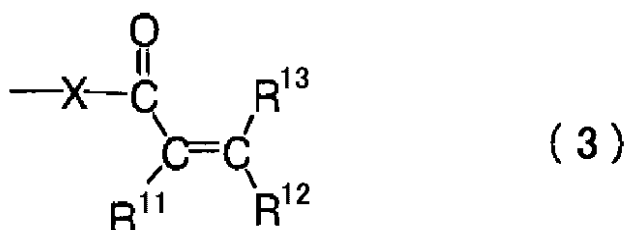
【0100】

本発明で使用される(D)バインダーポリマーは、さらにエチレン性不飽和結合を有するユニットを有することが好ましい。エチレン性不飽和結合を有するユニットを有するポリウレタン樹脂は、樹脂の側鎖に、下記の一般式(3)～(5)で表される重合性官能基のうち少なくとも1つを有することが好ましい。

40

【0101】

【化23】



【0102】

50

上記一般式(3)において、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表すが、 R^{11} 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、ラジカル反応性が高いことから好ましい。また、 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が、ラジカル反応性が高いことから好ましい。

10

【0103】

Xは、酸素原子、硫黄原子、または $N(R^{22})-$ を表し、 R^{22} は、水素原子、または1価の有機基を表す。ここで、 R^{22} は、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

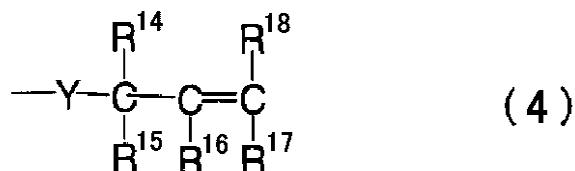
【0104】

ここで、導入し得る置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシ基、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。

20

【0105】

【化24】



【0106】

上記一般式(4)において、 $R^{14} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表すが、 $R^{14} \sim R^{18}$ 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、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

30

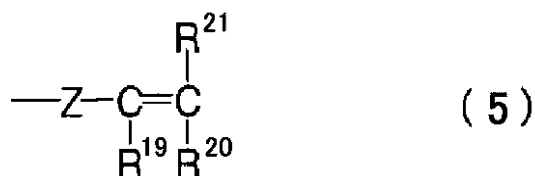
【0107】

導入し得る置換基としては、一般式(3)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 $N(R^{22})-$ を表す。 R^{22} は、一般式(1)の R^{22} の場合と同義であり、好ましい例も同様である。

40

【0108】

【化 2 5】



【0109】

上記一般式(5)において、 R^{19} 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、ラジカル反応性が高いことから好ましい。 R^{20} 、 R^{21} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が、ラジカル反応性が高いことから好ましい。

【0110】

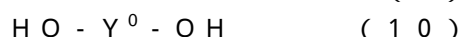
ここで、導入し得る置換基としては、一般式(3)と同様のものが例示される。また、Zは、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{N}(\text{R}^{23})-$ 、または置換基を有してもよいフェニレン基を表す。 R^{23} としては、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

【0111】

次に、本発明に係るポリウレタン樹脂の基本骨格について説明する。

本発明に係るポリウレタン樹脂は、下記一般式(9)で表されるジイソシアネート化合物の少なくとも1種と、一般式(10)で表されるジオール化合物の少なくとも1種と、の反応生成物で表される構造単位を基本骨格とするポリウレタン樹脂である。

【0112】



【0113】

一般式(9)および(10)中、 X^0 、 Y^0 は、それぞれ独立に2価の有機残基を表す。 X^0 および Y^0 の少なくともどちらか一方は、親水性基を有するユニットであることが好ましい。さらに、合成上の観点から、 Y^0 が親水性基を有するユニットであることがより好ましい。

【0114】

上記一般式(9)で表されるジイソシアネート化合物、または、一般式(10)で表されるジオール化合物の少なくともどちらか一方が、一般式(3)~(5)で表される基のうち少なくとも1つを有していれば、当該ジイソシアネート化合物と当該ジオール化合物との反応生成物として、側鎖に上記一般式(3)~(5)で表される基が導入される。

【0115】

上記の一般式(9)および一般式(10)で表される化合物を用いることにより、親水性基を有するユニットとを有するポリウレタン樹脂、および、さらにエチレン性不飽和結合を有するユニットを有するポリウレタン樹脂が生成される。かかる方法によれば、ポリウレタン樹脂の反応生成後に所望の親水性基やエチレン性不飽和結合を置換、導入するよりも、容易に本発明に係るポリウレタン樹脂(以下、特定ポリウレタン樹脂ともいう。)を製造することができる。

【 0 1 1 6 】

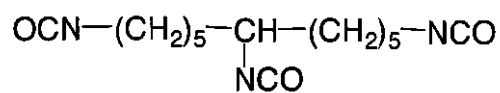
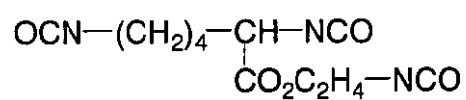
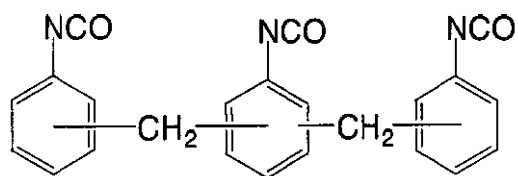
1) ジイソシアネート化合物

上記一般式(9)で表されるジイソシアネート化合物としては、例えば、トリイソシアネート化合物と、不飽和基を有する単官能のアルコール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。

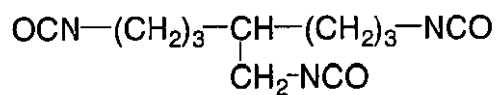
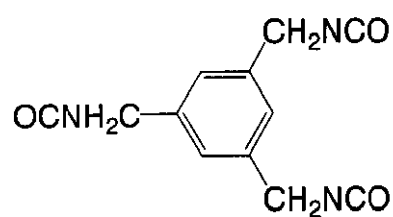
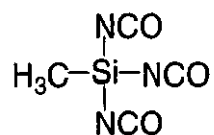
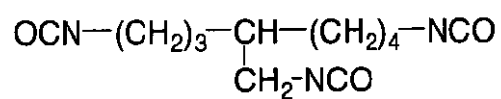
トリイソシアネート化合物としては、例えば下記に示すものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【 0 1 1 7 】

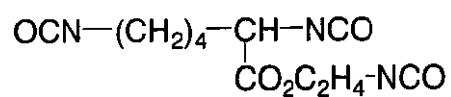
【化 2 6】



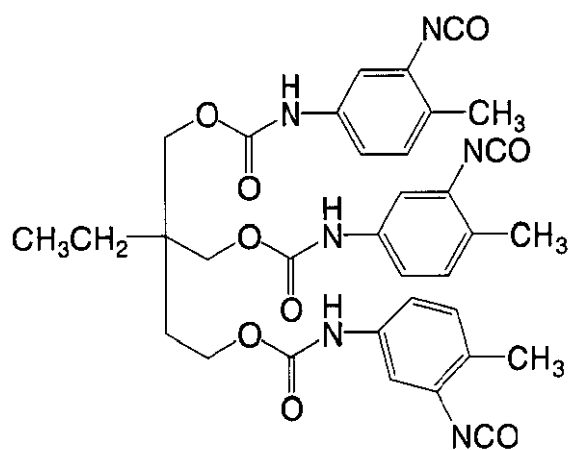
10



20



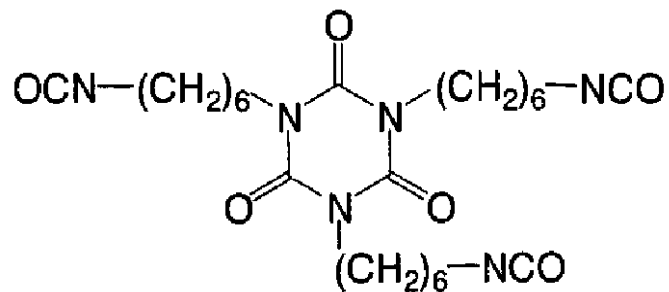
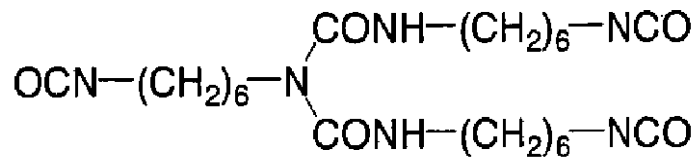
30



40

【 0 1 1 8 】

【化 2 7】



10

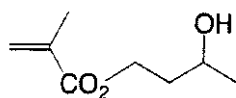
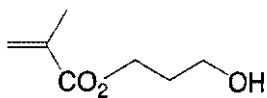
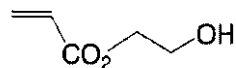
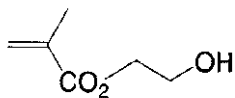
【 0 1 1 9】

不飽和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。

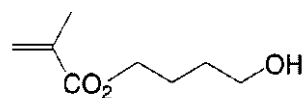
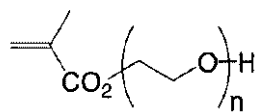
20

【 0 1 2 0】

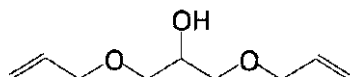
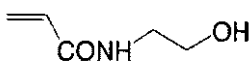
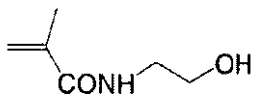
【化 2 8】



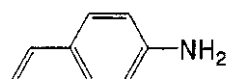
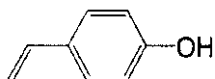
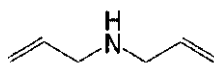
30



n は2 ~10の整数

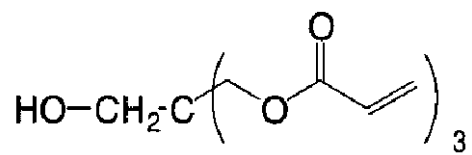
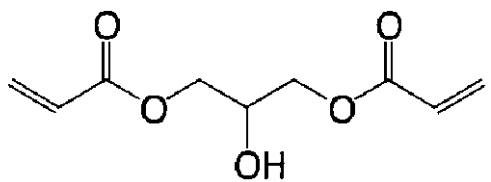
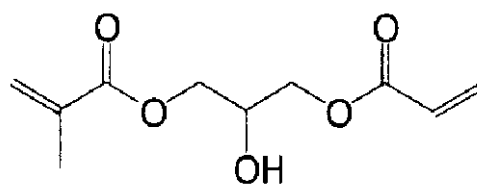


40

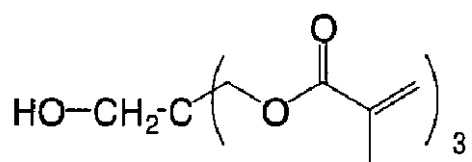


【 0 1 2 1】

50

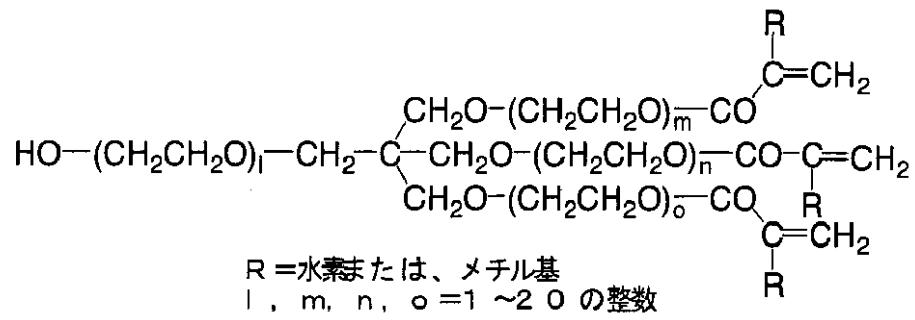
CC(=C)C(=O)OCC(O)COC(=O)C(=C)C

10

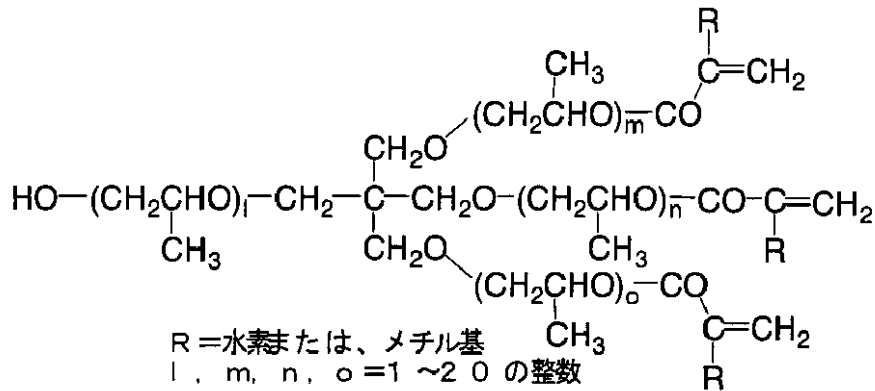


20

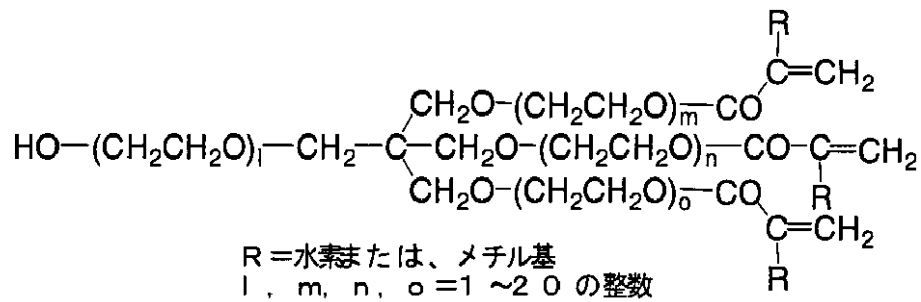
【化 3 0】



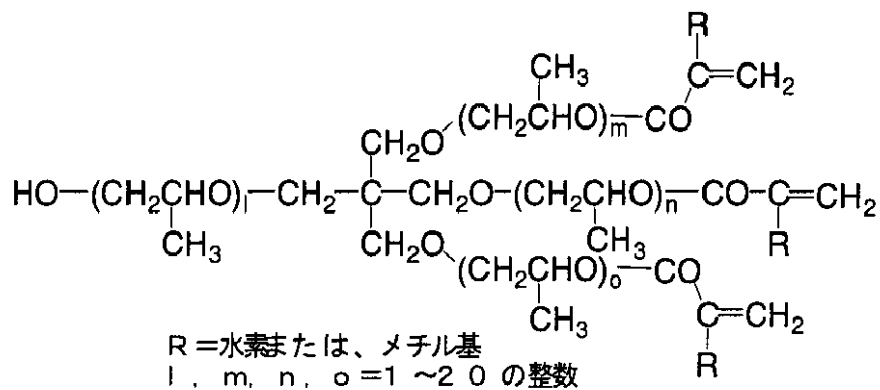
10



20



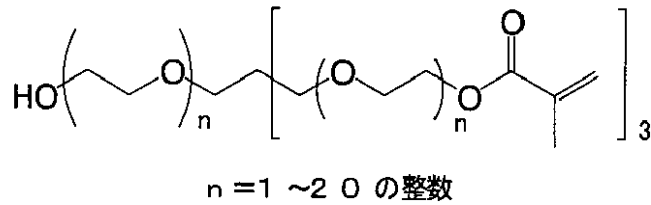
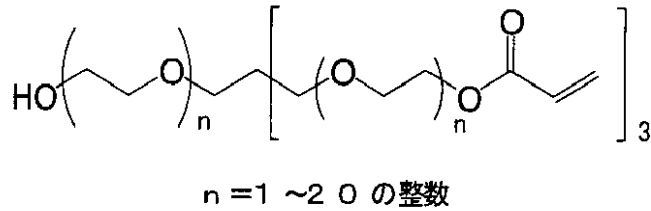
30



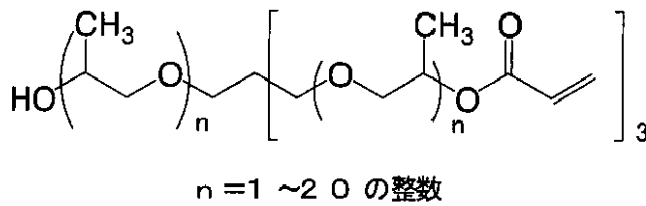
40

【 0 1 2 3 】

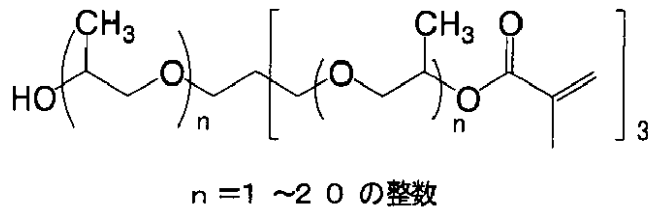
【化 3 1】



10



20

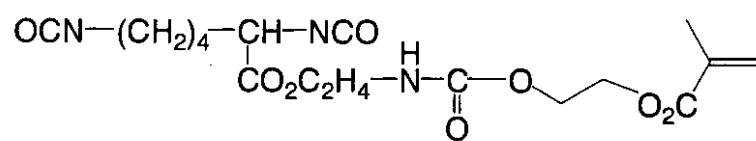
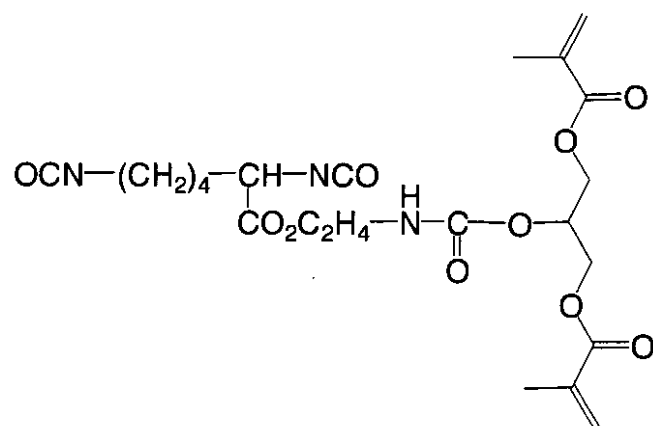


【 0 1 2 4 】

ここで、ポリウレタン樹脂の側鎖に不飽和基を導入する方法としては、ポリウレタン樹脂製造の原料として、側鎖に不飽和基を含有するジイソシアネート化合物を用いる方法が好適である。トリイソシアネート化合物と不飽和基を有する単官能のアルコール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、側鎖に不飽和基を有するものとしては、例えば、下記に示すものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

30

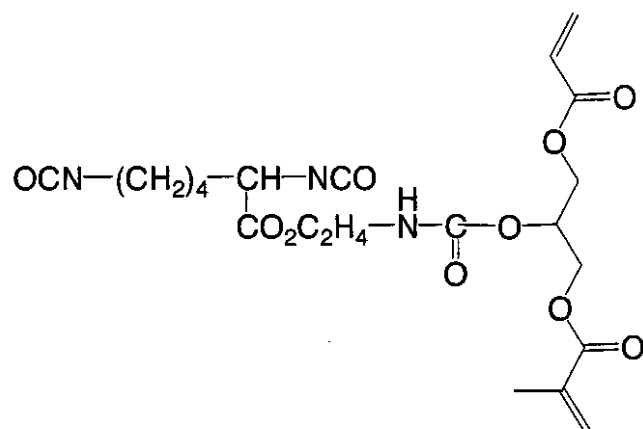
【 0 1 2 5 】

$$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4}{\text{CH}}-\text{NCO}-\underset{\text{O}}{\text{H}}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$$
C=C(C)C(=O)NCCOC(=O)NC(=O)OCC(=O)NCCC(=O)N

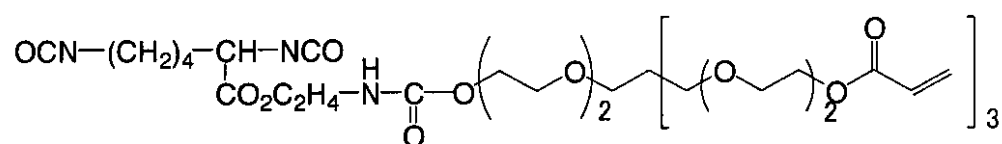
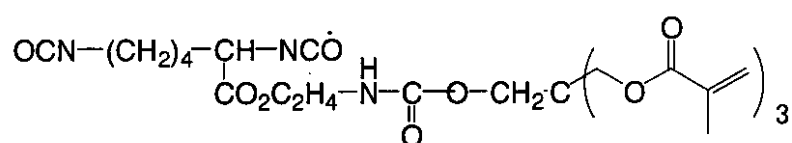
【 0 1 2 6 】

30

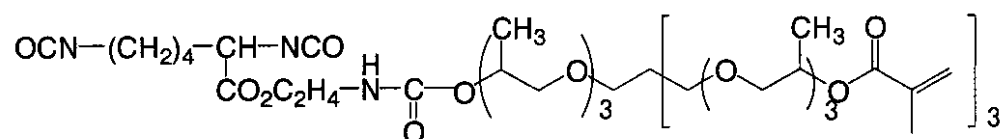
【化 3 3】



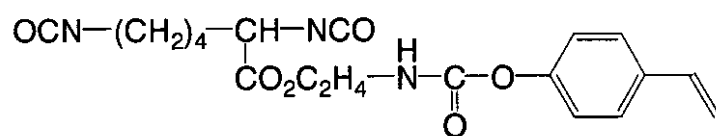
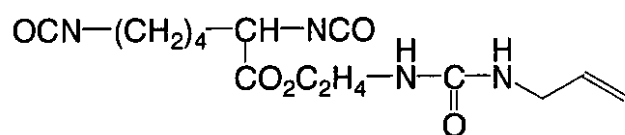
10



20

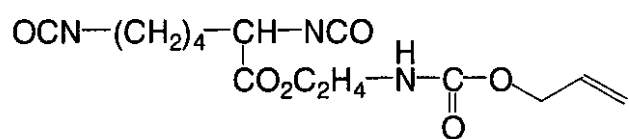
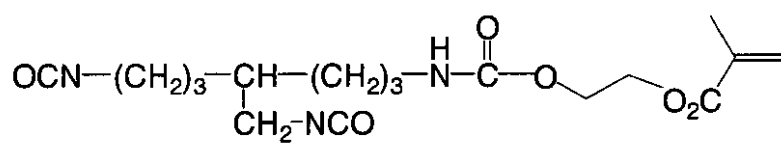


30



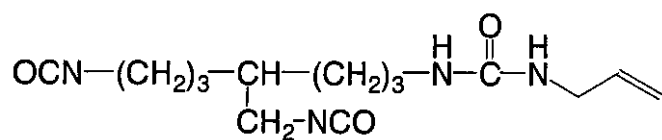
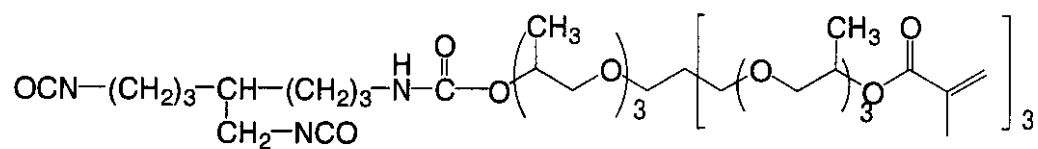
40

【 0 1 2 7 】

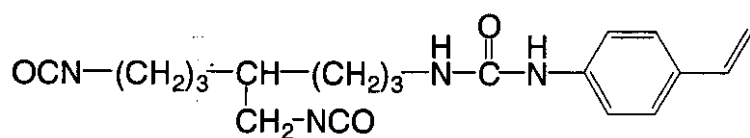
OCNCCCC(C(=O)OCCNC(=O)Nc1ccc(C=C)cc1)C(=O)N
$$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{CH}_2\text{-NCO}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$$
CC(C)=CC(=O)OCCOC(=O)NCC(C)CCN=O
$$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{CH}_2-\text{NCO}}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_2\left[\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2\right]_3$$

【 0 1 2 8 】

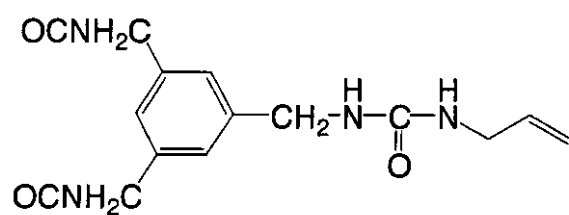
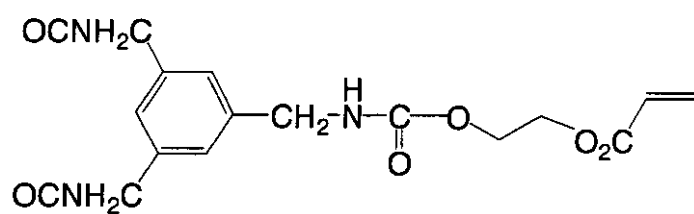
【化 3 5】



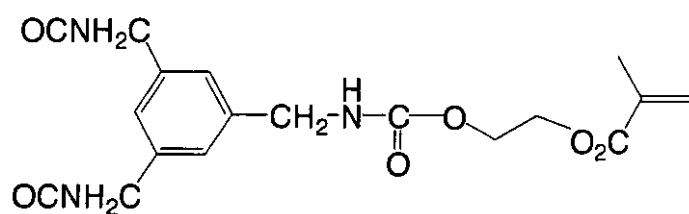
10



20



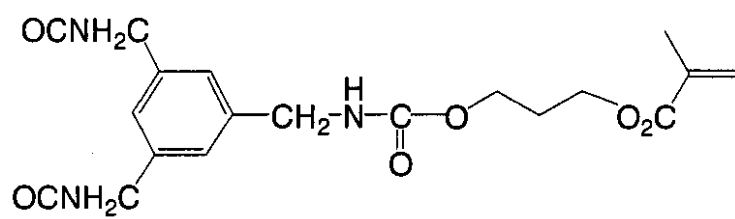
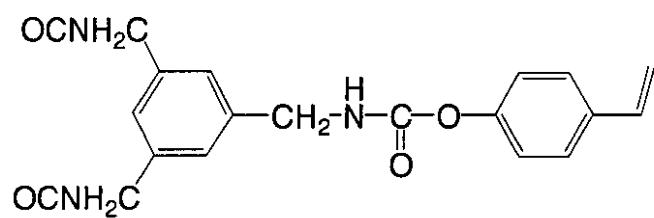
30



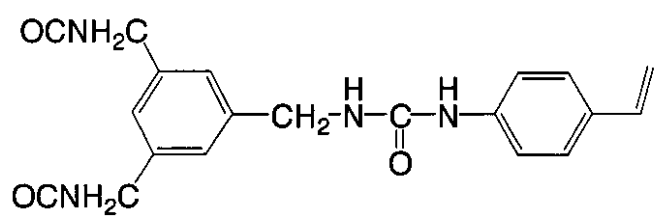
40

【 0 1 2 9 】

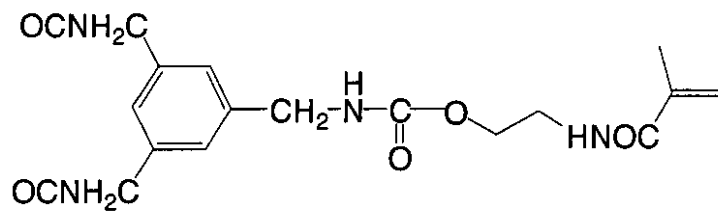
【化 3 6】



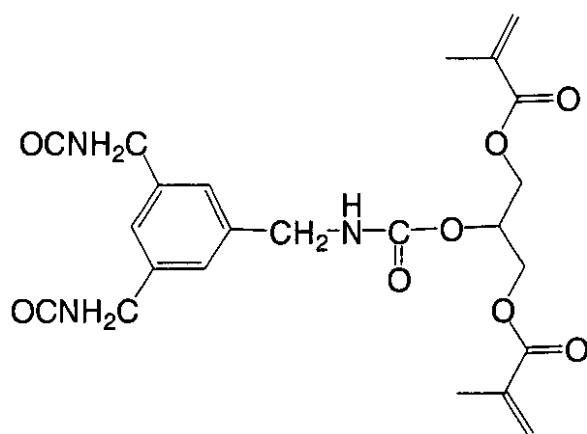
10



20



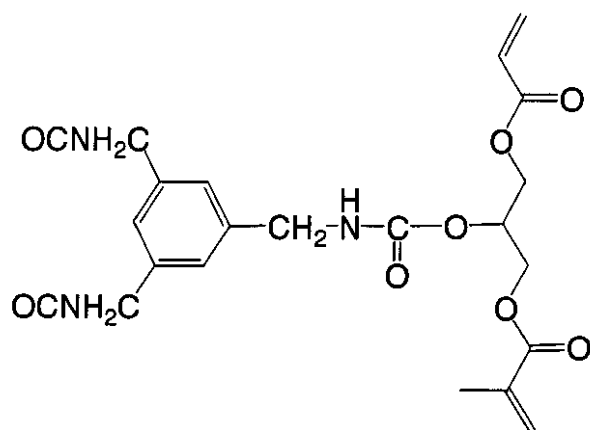
30



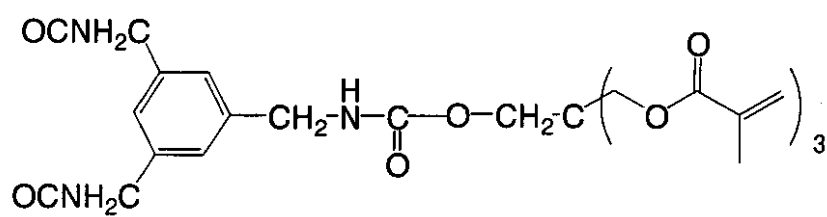
40

【 0 1 3 0 】

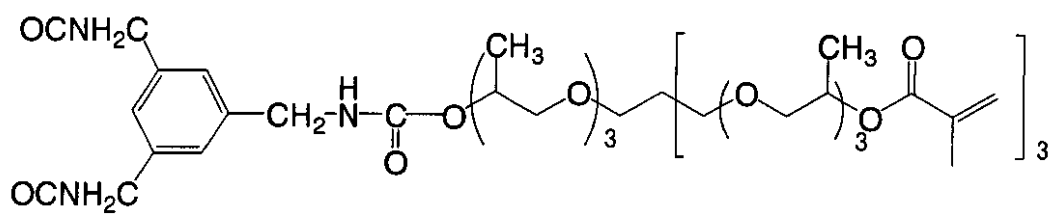
【化 3 7】



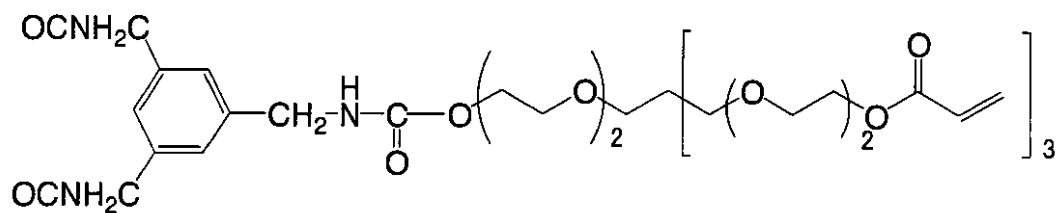
10



20



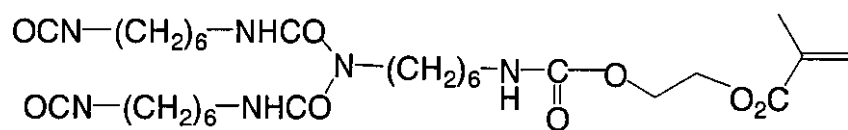
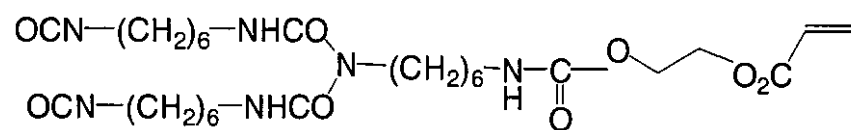
30



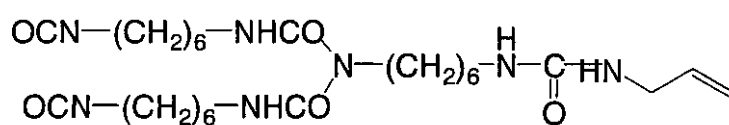
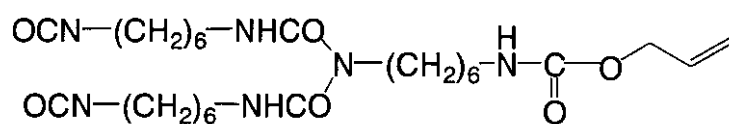
【 0 1 3 1】

40

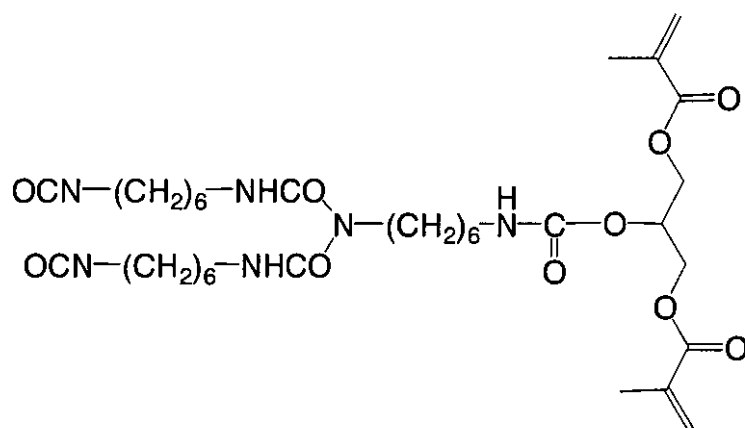
【化 3 8】



10



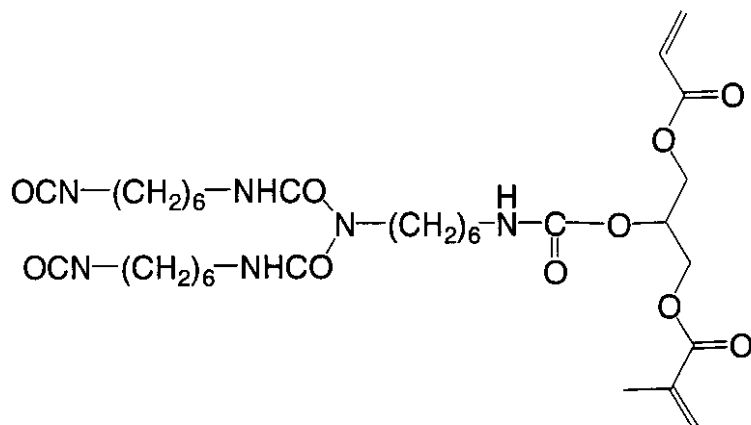
20



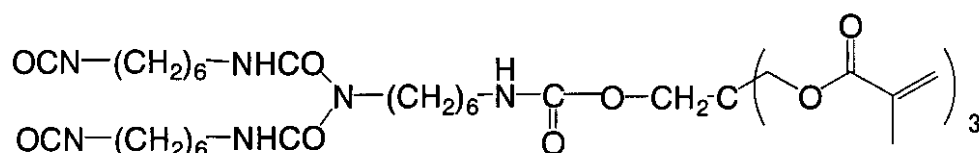
30

【 0 1 3 2 】

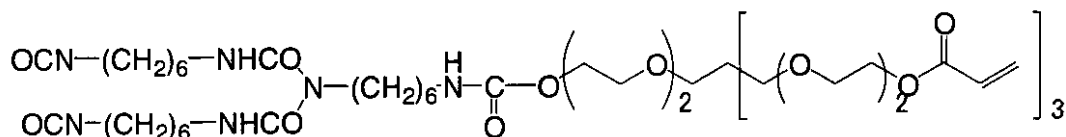
【化 3 9】



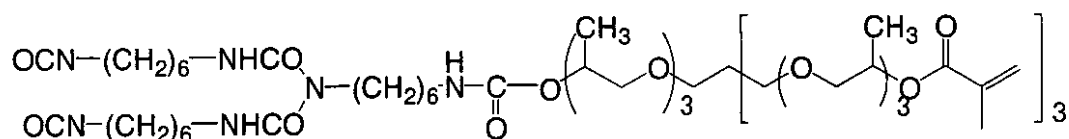
10



20



30



【0133】

本発明で使用する特定ポリウレタン樹脂は、例えば、重合性組成物中の他の成分との相溶性を向上させ、保存安定性を向上させるといった観点から、上述のエチレン性不飽和結合を含有するジイソシアネート化合物以外のジイソシアネート化合物を共重合させることができる。

40

【0134】

共重合させるジイソシアネート化合物としては下記のことを挙げることもできる。好ましいものは、下記一般式(11)で表されるジイソシアネート化合物である。

【0135】



【0136】

一般式(11)中、 L^1 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表す。必要に応じ、 L^1 中はイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエ

50

ステル、ウレタン、アミド、ウレイド基を有していてもよい。

【0137】

上記一般式(11)で表されるジイソシアネート化合物としては、具体的には以下に示すものが含まれる。

すなわち、2,4-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートの二量体、2,6-トリレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシ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族ジイソシアネート化合物；1,3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等のようなジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物；等が挙げられる。

10

【0138】

2)ジオール化合物 上記一般式(10)で表されるジオール化合物としては、広くは、ポリエーテルジオール化合物、ポリエステルジオール化合物、ポリカーボネートジオール化合物等が挙げられる。

20

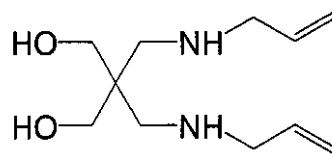
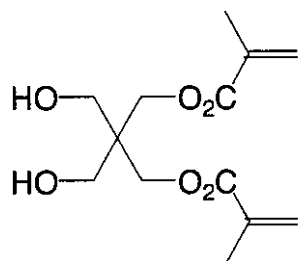
【0139】

ここで、ポリウレタン樹脂の側鎖にエチレン性不飽和結合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、側鎖にエチレン性不飽和結合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、エチレン性不飽和結合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。

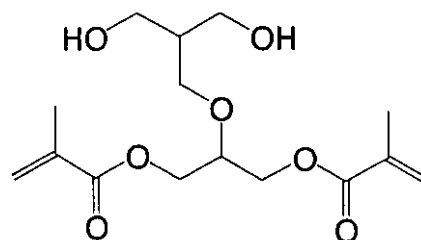
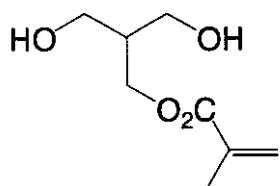
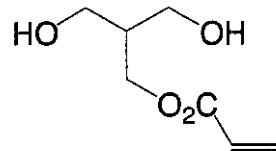
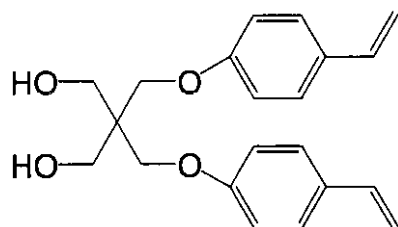
30

【0140】

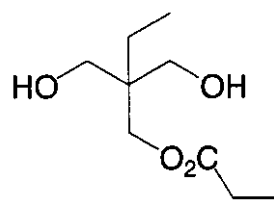
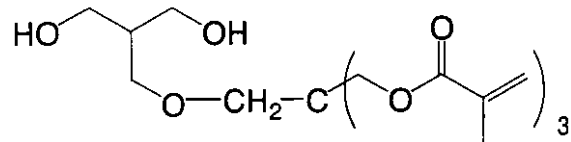
【化 4 0】



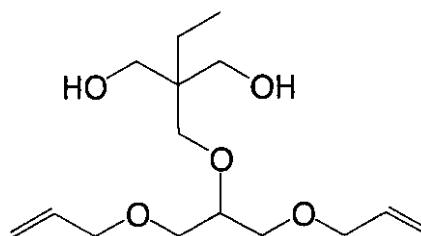
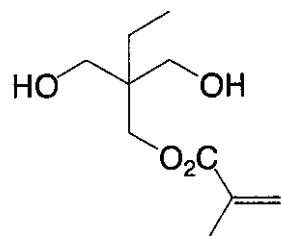
10



20



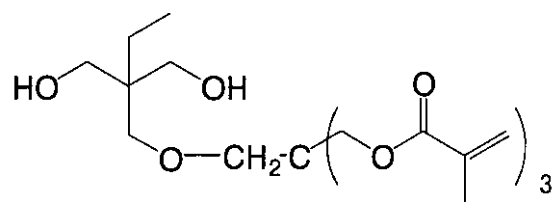
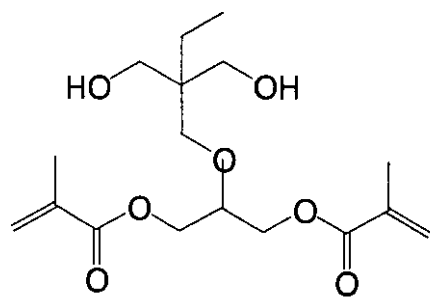
30



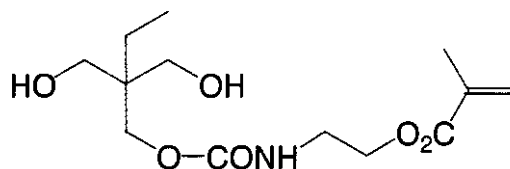
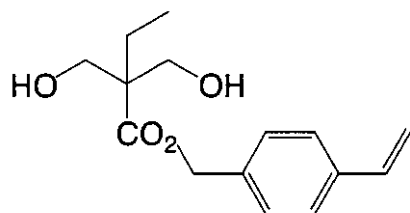
40

【 0 1 4 1】

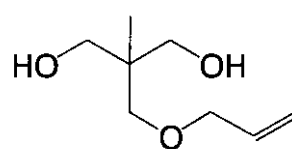
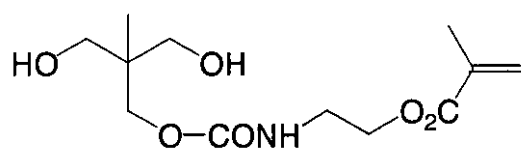
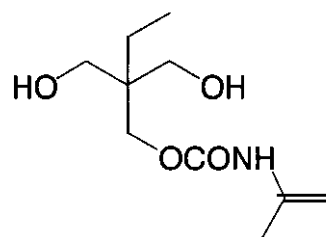
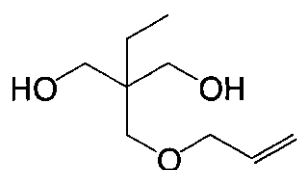
【化 4 1】



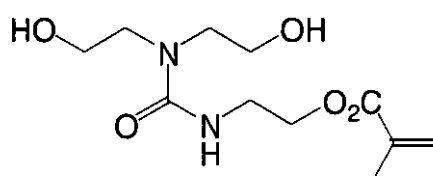
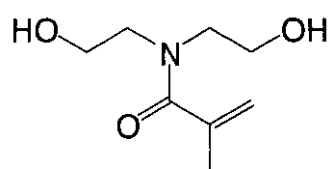
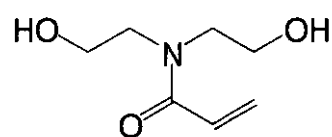
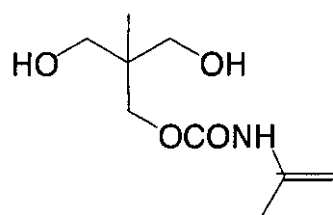
10



20



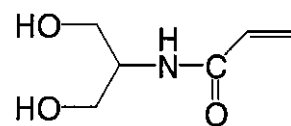
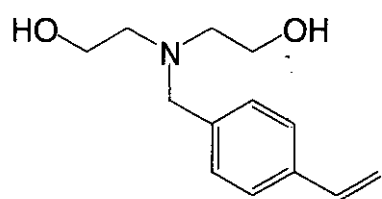
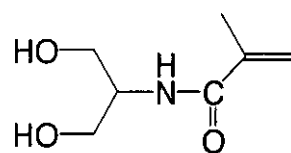
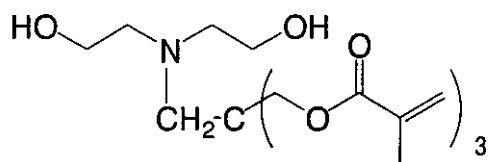
30



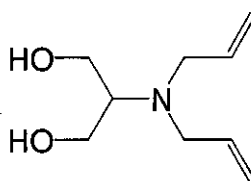
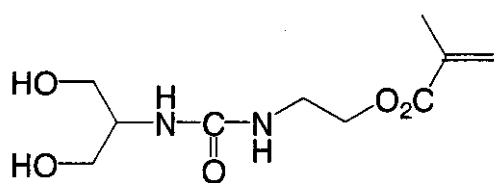
40

【 0 1 4 2 】

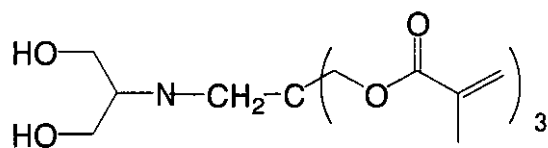
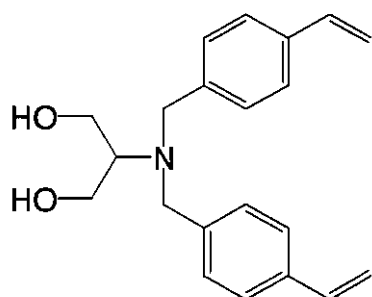
【化 4 2】



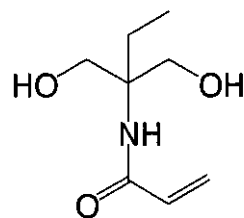
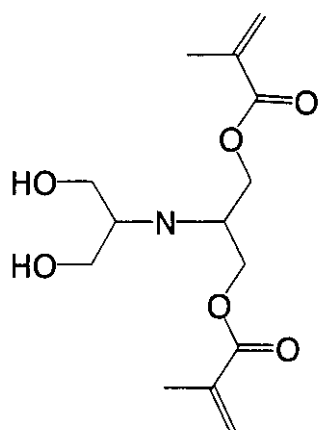
10



20



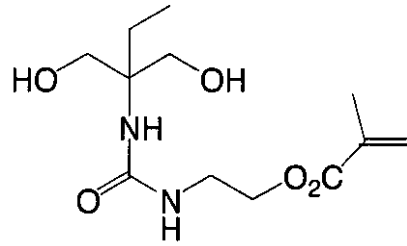
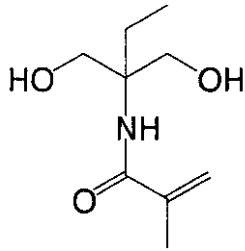
30



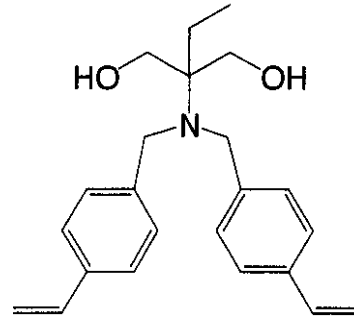
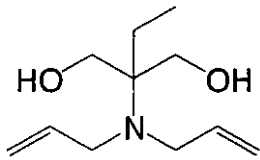
40

【 0 1 4 3 】

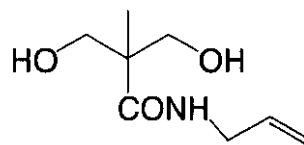
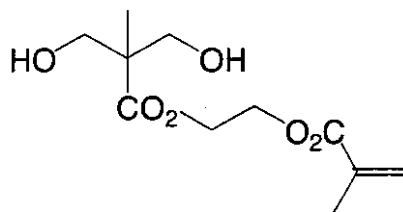
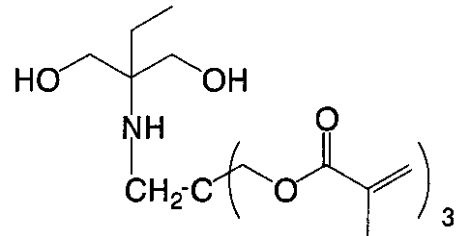
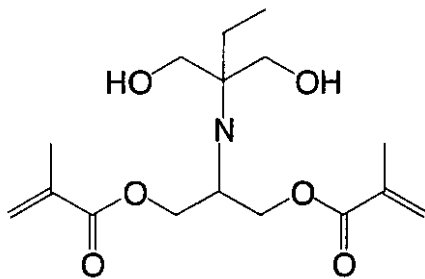
【化 4 3】



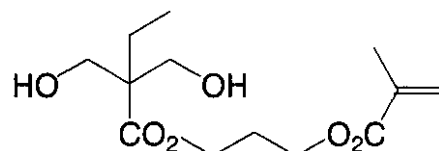
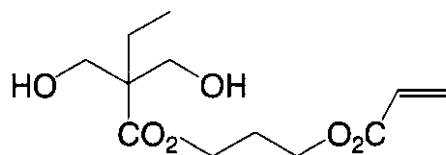
10



20



30



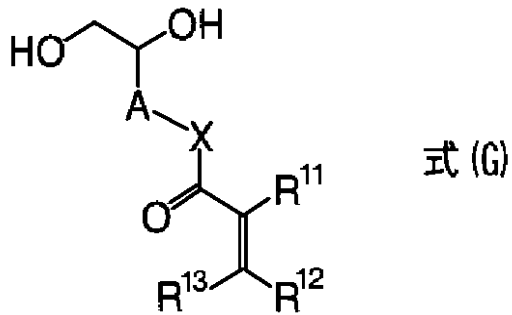
40

【 0 1 4 4 】

また、本発明におけるより好ましいバインダー樹脂として、ポリウレタンの合成に際して、エチレン性不飽和結合基を有するジオール化合物の少なくとも1つとして、下記一般式(G)で表されるジオール化合物を用いて得られたポリウレタン樹脂を挙げることができる。

【 0 1 4 5 】

【化 4 4】



10

【 0 1 4 6 】

前記一般式 (G) 中、 $R^{11} \sim R^{13}$ はそれぞれ独立に水素原子または 1 価の有機基を表し、 A は 2 価の有機残基を表し、 X は、酸素原子、硫黄原子、または $N(R^{22})-$ を表し、 R^{22} は、水素原子、または 1 価の有機基を表す。

なお、この一般式 (G) における $R^{11} \sim R^{13}$ および X は、前記一般式 (3) における $R^{11} \sim R^{13}$ および X と同義であり、好ましい態様もまた同様である。

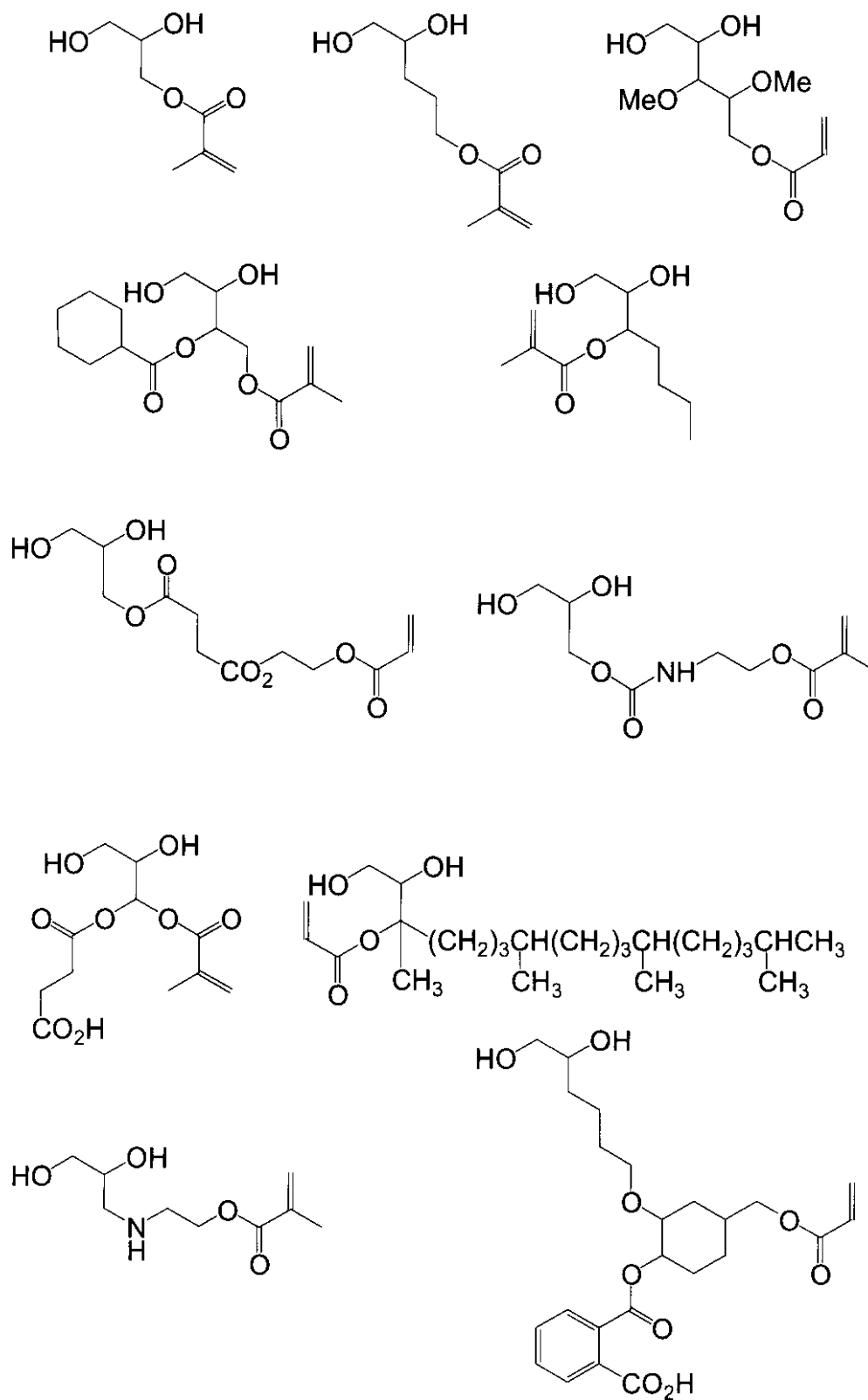
このようなジオール化合物に由来するポリウレタン樹脂を用いることにより、立体障害の大きい 2 級アルコールに起因するポリマー主鎖の過剰な分子運動を抑制効果により、層の被膜強度の向上が達成できるものと考えられる。

以下、特定ポリウレタン樹脂の合成に好適に用いられる一般式 (G) で表されるジオール化合物の具体例を示す。

20

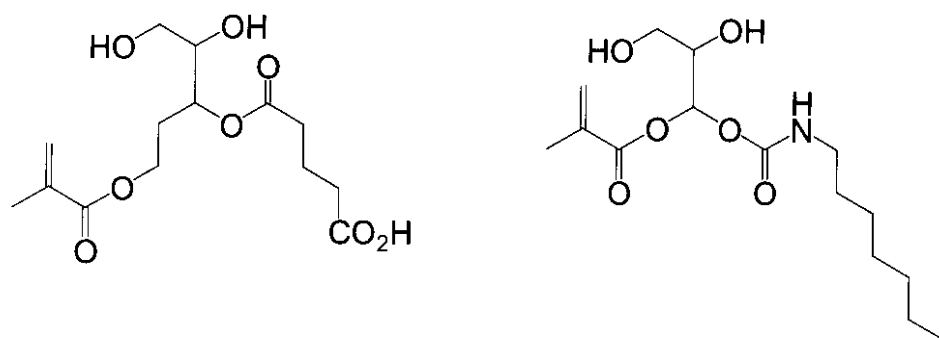
【 0 1 4 7 】

【化 4 5】

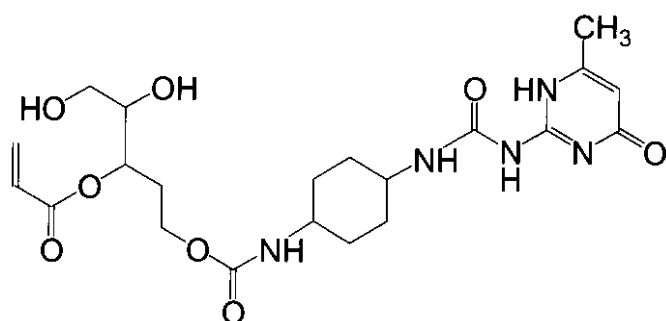


【 0 1 4 8 】

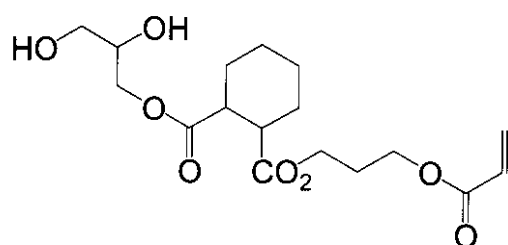
【化 4 6】



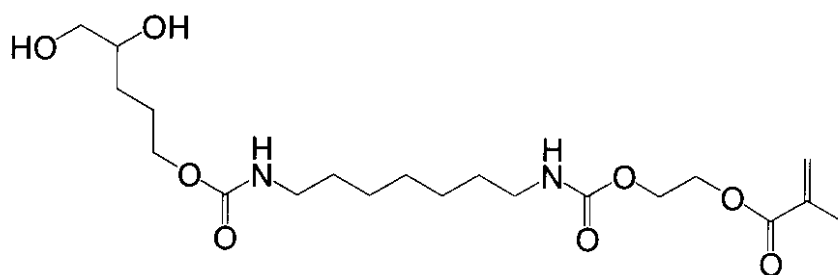
10



20



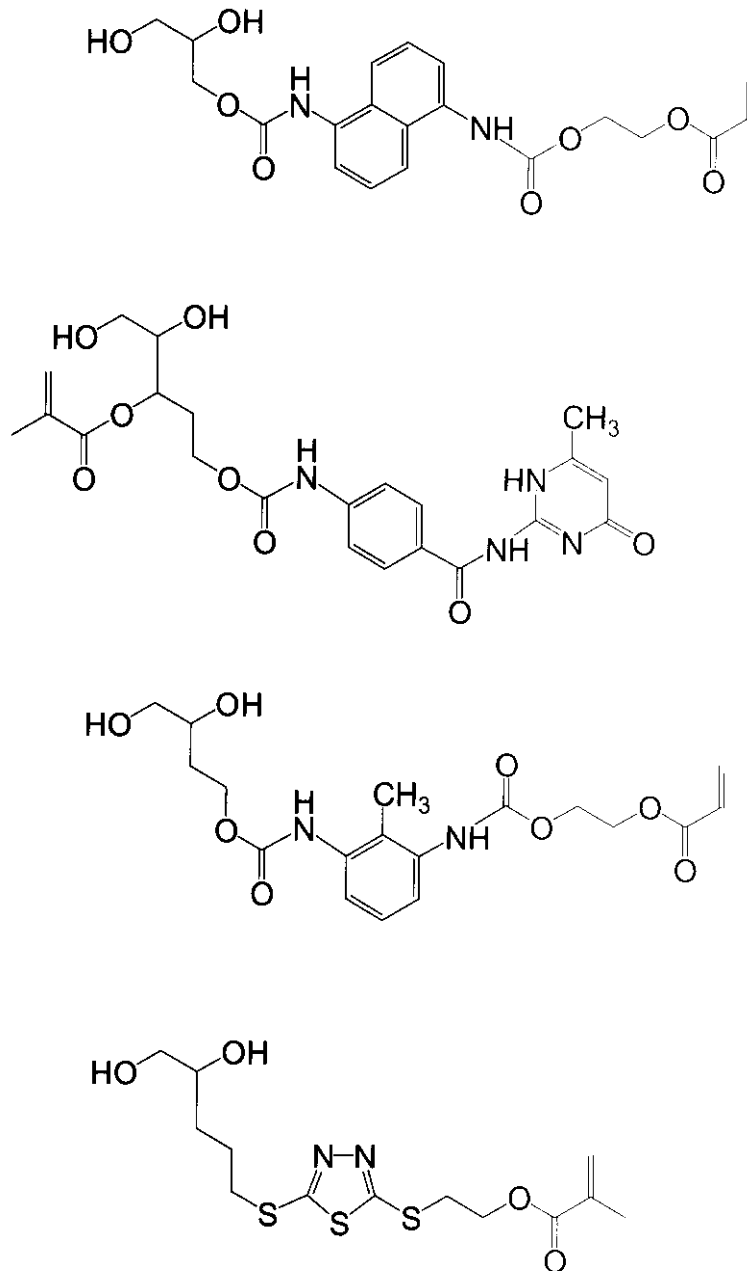
30



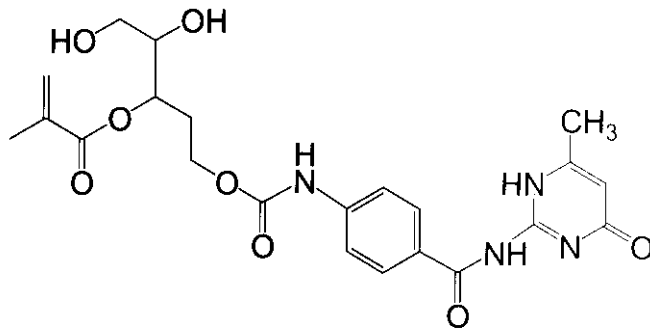
40

【 0 1 4 9 】

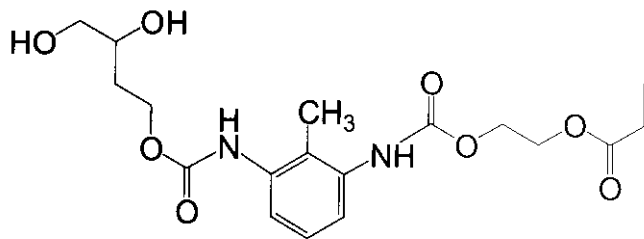
【化 4 7】



10



20



30

【 0 1 5 0】

本発明で使用する特定ポリウレタン樹脂は、例えば、重合性組成物中の他の成分との相溶性を向上させ、保存安定性を向上させるといった観点から、上述のエチレン性不飽和結合を含有するジオール化合物以外のジオール化合物を共重合させることができる。

40

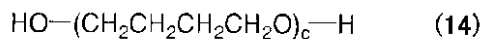
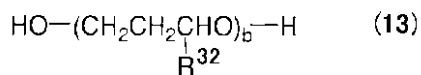
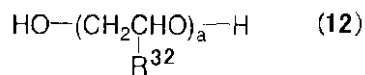
そのようなジオール化合物としては、例えば、上述したポリエーテルジオール化合物、ポリエステルジオール化合物、ポリカーボネートジオール化合物を挙げることができる。

【 0 1 5 1】

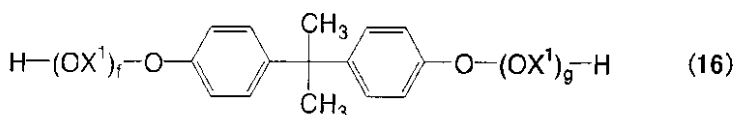
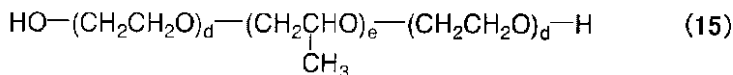
ポリエーテルジオール化合物としては、下記一般式(12)、(13)、(14)、(15)、(16)で表される化合物、および、末端に水酸基を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダム共重合体が挙げられる。

【 0 1 5 2】

【化 4 8】



10



【 0 1 5 3】

式 (12) ~ (16) 中、 R^{32} は水素原子またはメチル基を表し、 X^1 は、以下の基を表す。また、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g はそれぞれ 2 以上の整数を表し、好ましくは 2 ~ 100 の整数である。

20

【 0 1 5 4】

【化 4 9】



【 0 1 5 5】

上記一般式 (12)、(13) で表されるポリエーテル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。

30

すなわち、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、オクタエチレングリコール、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、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、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、重量平均分子量 1000 のポリエチレングリコール、重量平均分子量 1500 のポリエチレングリコール、重量平均分子量 2000 のポリエチレングリコール、重量平均分子量 3000 のポリエチレングリコール、重量平均分子量 7500 のポリエチレングリコール、重量平均分子量 4000 のポリプロピレングリコール、重量平均分子量 700 のポリプロピレングリコール、重量平均分子量 1000 のポリプロピレングリコール、重量平均分子量 2000 のポリプロピレングリコール、重量平均分子量 3000 のポリプロピレングリコール、重量平均分子量 4000 のポリプロピレングリコール等である。

40

【 0 1 5 6】

上記式 (14) で表されるポリエーテル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。

すなわち、三洋化成工業 (株) 製、(商品名) PTMG650、PTMG1000、PTMG2000、PTMG3000 等である。

50

【 0 1 5 7 】

上記式 (1 5) で表されるポリエーテル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。

すなわち、三洋化成工業 (株) 製、(商品名) ニューポール P E - 6 1、ニューポール P E - 6 2、ニューポール P E - 6 4、ニューポール P E - 6 8、ニューポール P E - 7 1、ニューポール P E - 7 4、ニューポール P E - 7 5、ニューポール P E - 7 8、ニューポール P E - 1 0 8、ニューポール P E - 1 2 8、ニューポール P E - 6 1 等である。

【 0 1 5 8 】

上記式 (1 6) で表されるポリエーテル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。

すなわち、三洋化成工業 (株) 製、(商品名) ニューポール B P E - 2 0、ニューポール B P E - 2 0 F、ニューポール B P E - 2 0 N K、ニューポール B P E - 2 0 T、ニューポール B P E - 2 0 G、ニューポール B P E - 4 0、ニューポール B P E - 6 0、ニューポール B P E - 1 0 0、ニューポール B P E - 1 8 0、ニューポール B P E - 2 P、ニューポール B P E - 2 3 P、ニューポール B P E - 3 P、ニューポール B P E - 5 P 等である。

【 0 1 5 9 】

末端に水酸基を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダム共重合体としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

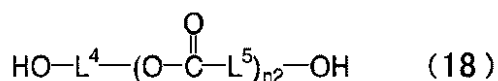
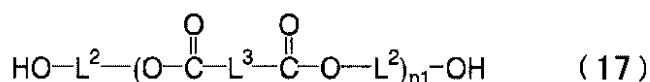
すなわち、三洋化成工業 (株) 製、(商品名) ニューポール 5 0 H B - 1 0 0、ニューポール 5 0 H B - 2 6 0、ニューポール 5 0 H B - 4 0 0、ニューポール 5 0 H B - 6 6 0、ニューポール 5 0 H B - 2 0 0 0、ニューポール 5 0 H B - 5 1 0 0 等である。

【 0 1 6 0 】

ポリエステルジオール化合物としては、下記一般式 (1 7)、(1 8) で表される化合物が挙げられる。

【 0 1 6 1 】

【 化 5 0 】



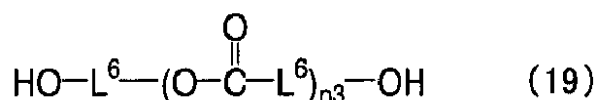
【 0 1 6 2 】

式 (1 7)、(1 8) 中、 L^2 、 L^3 および L^4 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表し、 L^5 は 2 価の脂肪族炭化水素基を表す。好ましくは、 $\text{L}^2 \sim \text{L}^4$ 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、アリレン基を表し、 L^5 はアルキレン基を表す。また $\text{L}^2 \sim \text{L}^5$ 中にはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエーテル、カルボニル、エステル、シアノ、オレフィン、ウレタン、アミド、ウレイド基またはハロゲン原子等が存在していてもよい。 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ 2 以上の整数であり、好ましくは 2 ~ 1 0 0 の整数を表す。

ポリカーボネートジオール化合物としては、下記一般式 (1 9) で表される化合物がある。

【 0 1 6 3 】

【 化 5 1 】



10

20

30

40

50

【 0 1 6 4 】

式 (1 9) 中、 L^6 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表す。好ましくは、 L^6 はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基を表す。また L^6 中にはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエーテル、カルボニル、エステル、シアノ、オレフィン、ウレタン、アミド、ウレイド基またはハロゲン原子等が存在していてもよい。 n は 2 以上の整数であり、好ましくは 2 ~ 1 0 0 の整数を表す。

【 0 1 6 5 】

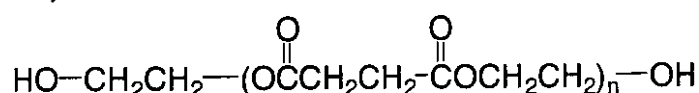
上記式 (1 7)、(1 8) または (1 9) で表されるジオール化合物としては具体的には以下に示す (例示化合物 N o . 1) ~ (例示化合物 N o . 1 8) が挙げられる。具体例中の n は 2 以上の整数を表す。

10

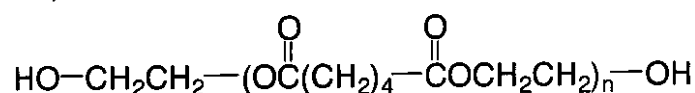
【 0 1 6 6 】

【 化 5 2 】

(No. 1)

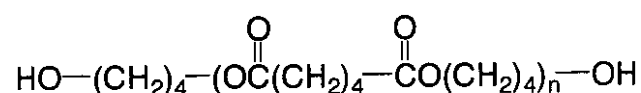


(No. 2)



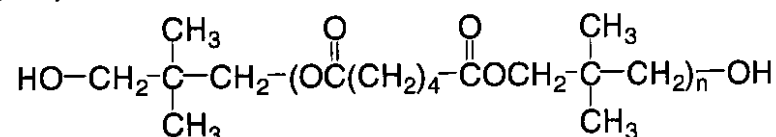
20

(No. 3)

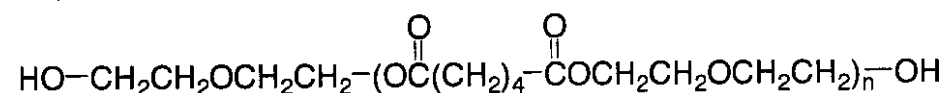


30

(No. 4)



(No. 5)

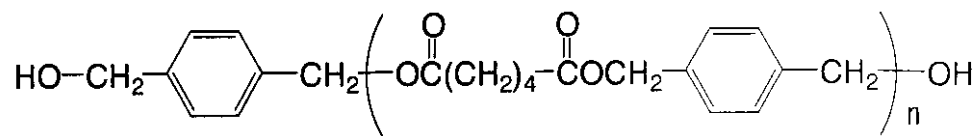


40

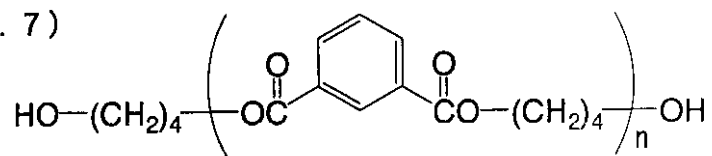
【 0 1 6 7 】

【化 5 3】

(No. 6)

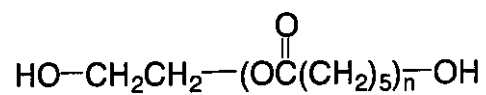


(No. 7)



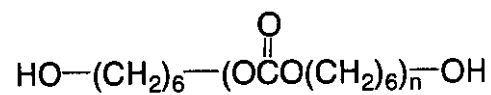
10

(No. 8)

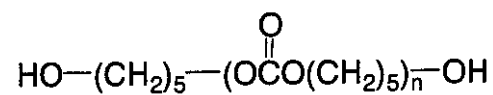


20

(No. 9)

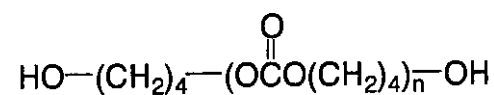


(No. 10)

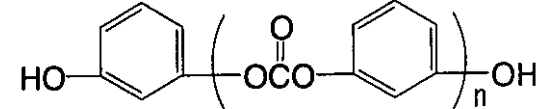


30

(No. 11)



(No. 12)

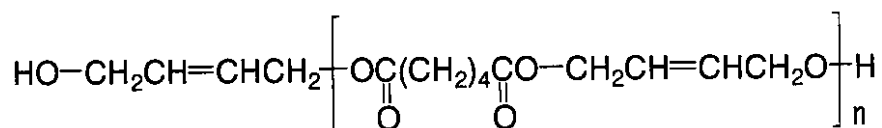


40

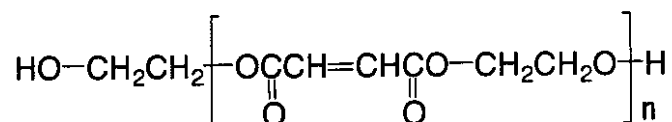
【 0 1 6 8 】

【化 5 4】

(No. 1 3)

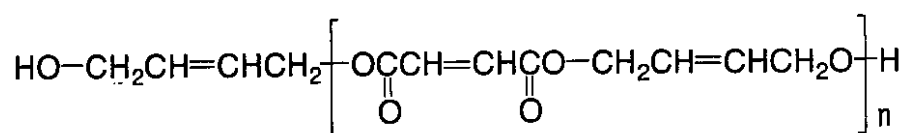


(No. 1 4)



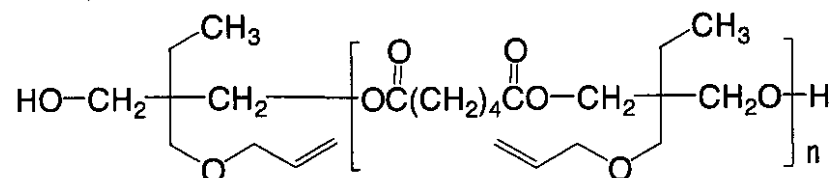
10

(No. 1 5)

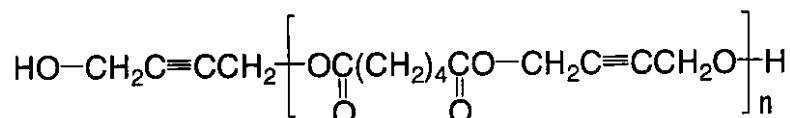


(No. 1 6)

20

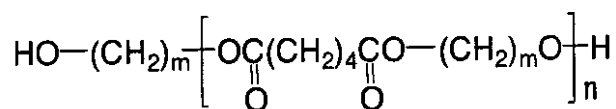


(No. 1 7)



30

(No. 1 8)

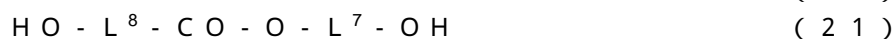
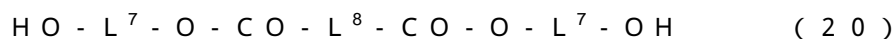
 $m = 2, 4$

【 0 1 6 9 】

40

また、特定ポリウレタン樹脂の合成には、上記ジオール化合物の他に、イソシアネート基と反応しない置換基を有するジオール化合物を併用することもできる。このようなジオール化合物としては、例えば、以下に示すものが含まれる。

【 0 1 7 0 】



【 0 1 7 1 】

式(20)、(21)中、 L^7 、 L^8 はそれぞれ同一でも相違していてもよく、置換基(例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、-F、-Cl、-Br、-I等のハロゲン原子などの各基が含まれる。)を有していてもよい

50

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表す。必要に応じ、 L^7 、 L^8 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、カルボニル基、エステル基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基などを有していてもよい。なお L^7 、 L^8 で環を形成してもよい。

【 0 1 7 2 】

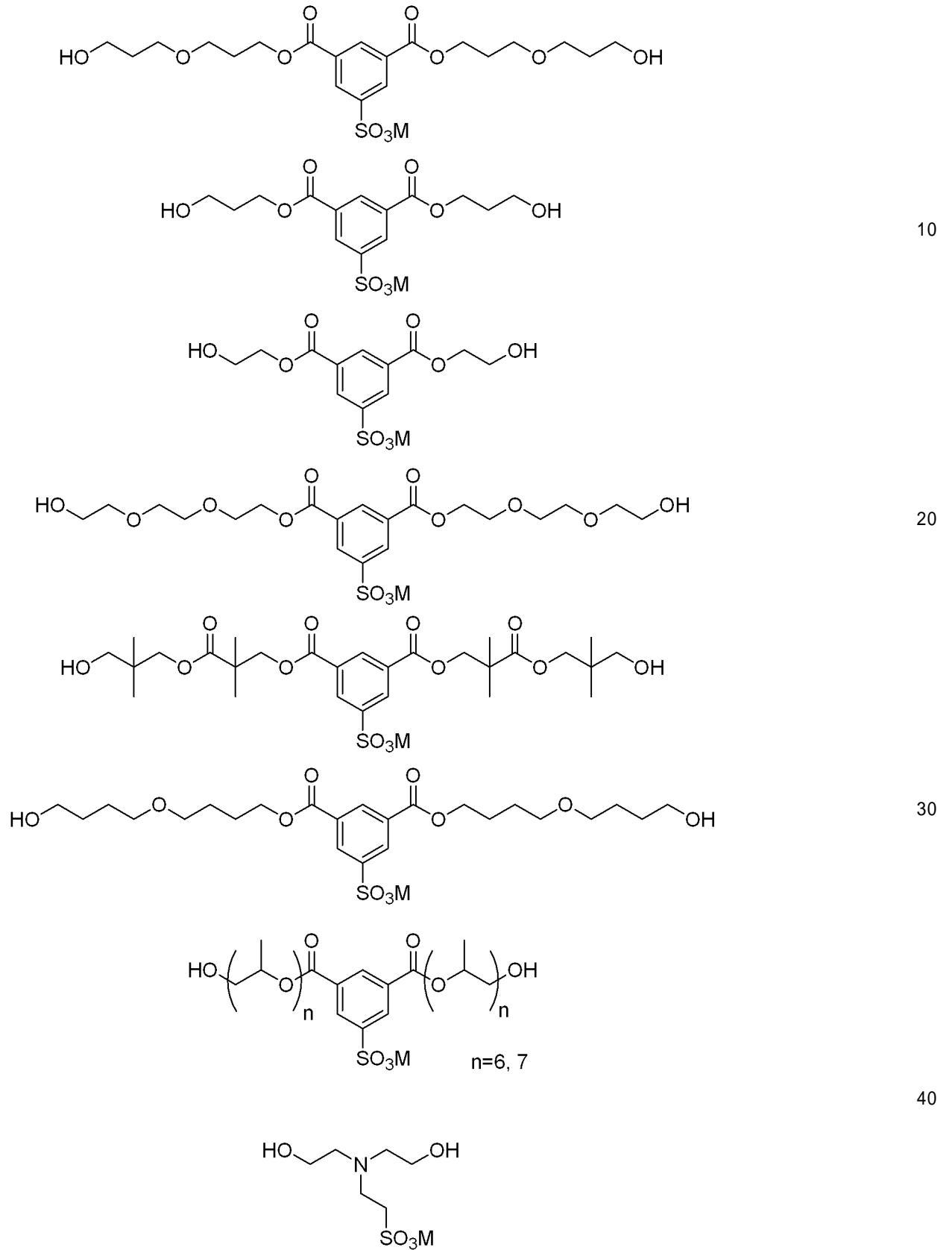
特定ポリウレタン樹脂に、親水性基として、スルホン酸基またはリン酸基を導入するには、スルホン基またはリン酸基を有するジオールを使用する方法が挙げられる。また、スルホン酸を中和した塩、リン酸を中和した塩を導入するには、酸基を塩の形で含有するジオールを用いることができる。

【 0 1 7 3 】

スルホン酸基を有するジオールとしては、例えば、下記のジオールを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 7 4 】

【化 5 5】



【 0 1 7 5】

上記化学式中、Mは水素原子、アルカリ金属原子を表す。

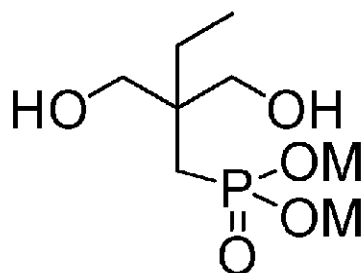
【 0 1 7 6】

リン酸基を有するジオールとしては、例えば下記のジオールを挙げることができるが、

これに限定されるものではない。

【 0 1 7 7 】

【 化 5 6 】



10

【 0 1 7 8 】

本発明に用い得る特定ポリウレタン樹脂は、上記ジイソシアネート化合物およびジオール化合物を、非プロトン性溶媒中、それぞれの反応性に応じた活性の公知の触媒を添加し、加熱することにより合成される。合成に使用されるジイソシアネートおよびジオール化合物のモル比 ($M_a : M_b$) は、 $1 : 1 \sim 1.2 : 1$ が好ましく、アルコール類またはアミン類等で処理することにより、分子量あるいは粘度といった所望の物性の生成物が、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。

【 0 1 7 9 】

また、本発明に係る特定ポリウレタン樹脂は、ポリマー末端および／またはポリマー主鎖にエチレン性不飽和結合を有するものも好適に使用される。

20

【 0 1 8 0 】

ポリマー末端に不飽和基を導入する方法としては、以下に示す方法がある。すなわち、前述のポリウレタン樹脂合成の工程での、ポリマー末端の残存イソシアネート基と、アルコール類またはアミン類等で処理する工程において、不飽和基を有するアルコール類またはアミン類等を用いればよい。このような化合物としては、具体的には、先に不飽和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挙げられた例示化合物と同様のものを挙げることができる。

【 0 1 8 1 】

ポリマー主鎖に不飽和基を導入する方法としては、主鎖方向に不飽和基を有するジオール化合物をポリウレタン樹脂の合成に用いる方法がある。主鎖方向に不飽和基を有するジオール化合物としては、具体的に以下の化合物を挙げることができる。

30

すなわち、*c i s* - 2 - ブテン - 1 , 4 - ジオール、*t r a n s* - 2 - ブテン - 1 , 4 - ジオール、ポリブタジエンジオール等である。

【 0 1 8 2 】

エチレン性不飽和結合は、導入量の制御が容易で導入量を増やすことができ、また、架橋反応効率が向上するといった観点から、ポリマー末端よりもポリマー側鎖に導入されることが好ましい。

【 0 1 8 3 】

導入されるエチレン性不飽和結合基としては、架橋硬化膜形成性の観点から、メタクリロイル基、アクリロイル基、スチリル基が好ましく、より好ましくはメタクリロイル基、アクリロイル基である。架橋硬化膜の形成性と生保存性との両立の観点からは、メタクリロイル基がさらに好ましい。

40

【 0 1 8 4 】

本発明に係る特定ポリウレタン樹脂中に含まれるエチレン性不飽和結合の導入量としては、当量で言えば、側鎖にエチレン性不飽和結合基を 0.3 meq/g 以上、さらには $0.35 \sim 1.50 \text{ meq/g}$ 含有することが好ましい。すなわち、側鎖にメタクロイル基を $0.35 \sim 1.50 \text{ meq/g}$ 含有するポリウレタン樹脂が最も好ましい。

【 0 1 8 5 】

本発明に係る特定ポリウレタン樹脂の分子量としては、好ましくは重量平均分子量で 1

50

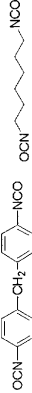

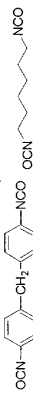

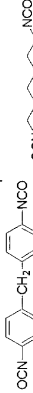

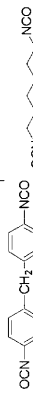

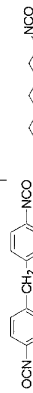

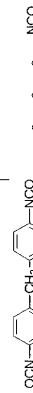

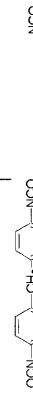

0、000以上であり、より好ましくは、40、000～20万の範囲である。特に、本発明の重合性組成物を平版印刷版原版の感光層に用いた場合には、重量平均分子量がこの範囲内において画像部の強度に優れ、アルカリ性現像液による非画像部の現像性に優れる。

【0186】

以下に、本発明に用いられるポリウレタン樹脂の具体例を表1に示すが、これらに限定されない。

【0187】

【表1】

ポリマー No.	使用したジイソシアネート化合物(モル%)	使用したジオール化合物(モル%)	Mw
P-1	 80	 52	70000
P-2	 80	 48	55000
P-3	 80	 60	104000
P-4	 80	 50	120000
P-5	 80	 80	81000
P-6	 80	 70	78000
P-7	 80	 50	54000

【0188】

(共増感剤)

ある種の添加剤を用いることで、該感光層の感度をさらに向上させることができる。そのような化合物を、本発明では共増感剤という。これらの作用機構は、明確ではないが、多くは次のような化学プロセスに基づくものと考えられる。すなわち、先述の光重合開始系の光吸収により開始される光反応と、それに引き続く付加重合反応の過程で生じる様々

な中間活性種（ラジカル、過酸化物、酸化剤、還元剤等）と、共増感剤が反応し、新たな活性ラジカルを生成するものと推定される。これらは、大きくは、（a）還元されて活性ラジカルを生成しうるもの、（b）酸化されて活性ラジカルを生成しうるもの、（c）活性の低いラジカルと反応し、より活性の高いラジカルに変換するか、もしくは連鎖移動剤として作用するもの、に分類できるが、個々の化合物がこれらのどれに属するかに関しては、通説がない場合も多い。

【0189】

（a）還元されて活性ラジカルを生成する化合物

炭素 - ハロゲン結合を有する化合物：還元的に炭素 - ハロゲン結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、トリハロメチル - s - トリアジン類や、トリハロメチルオキサジアゾール類等が好適に使用できる。

10

窒素 - 窒素結合を有する化合物：還元的に窒素 - 窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的にはヘキサアリアルビイミダゾール類等が好適に使用される。

酸素 - 酸素結合を有する化合物：還元的に酸素 - 酸素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、有機過酸化物類等が好適に使用される。

オニウム化合物：還元的に炭素 - ヘテロ結合や、酸素 - 窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には例えば、ジアリアルヨードニウム塩類、トリアリアルスルホニウム塩類、N - アルコキシピリジニウム（アジニウム）塩類等が好適に使用される。

20

フェロセン、鉄アレーン錯体類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。

【0190】

（b）酸化されて活性ラジカルを生成する化合物

アルキルアート錯体：酸化的に炭素 - ヘテロ結合が解裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる。具体的には例えば、トリアリアルアルキルボレート類が好適に使用される。

アルキルアミン化合物：酸化により窒素に隣接した炭素上のC - X結合が解裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる。Xとしては、水素原子、カルボキシル基、トリメチルシリル基、ベンジル基等が好適である。具体的には、例えば、エタノールアミン類、N - フェニルグリシン類、N - トリメチルシリルメチルアニリン類等が挙げられる。

含硫黄、含錫化合物：上述のアミン類の窒素原子を硫黄原子、錫原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成しうる。また、S - S結合を有する化合物もS - S解裂による増感が知られる。

30

【0191】

- 置換メチルカルボニル化合物：酸化により、カルボニル - 炭素間の結合解裂により、活性ラジカルを生成しうる。また、カルボニルをオキシムエーテルに変換したのも同様の作用を示す。具体的には、2 - アルキル - 1 - [4 - (アルキルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロノン - 1類、ならびに、これらと、ヒドロキシアミン類とを反応したのち、N - OHをエーテル化したオキシムエーテル類を挙げることができる。

スルフィン酸塩類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。具体的は、アリアルスルフィン酸ナトリウム等を挙げることができる。

40

【0192】

（c）ラジカルと反応し高活性ラジカルに変換、もしくは連鎖移動剤として作用する化合物

ラジカルと反応し高活性ラジカルに変換、もしくは連鎖移動剤として作用する化合物としては、例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。具体的には、例えば、2 - メルカプトベンズイミダゾール類等が挙げられる。

【0193】

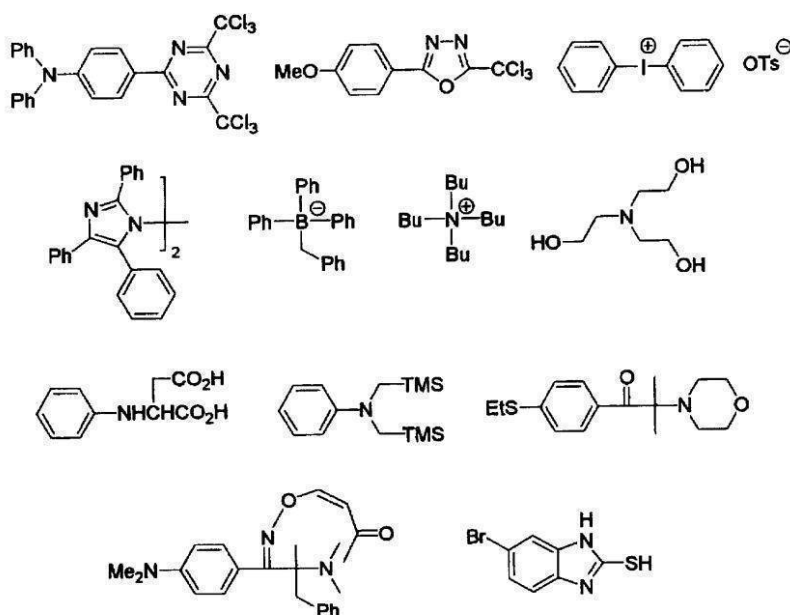
これらの共増感剤のより具体的な例は、例えば、特開平9 - 236913号公報中に、

50

感度向上を目的とした添加剤として、多く記載されている。以下に、その一部を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 9 4 】

【 化 5 7 】



10

20

【 0 1 9 5 】

これらの共増感剤に関しても、先の増感色素と同様、さらに、平版印刷版原版の感光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、増感色素やチタノセン、付加重合性不飽和化合物その他のラジカル発生パートとの結合、親水性部位の導入、相溶性向上、結晶析出抑制のための置換基導入、密着性を向上させる置換基導入、ポリマー化等の方法が利用できる。これらの共増感剤は、単独でまたは2種以上併用して用いることができる。使用量はエチレン性不飽和二重結合を有する化合物100質量部に対し0.05～100質量部、好ましくは1～80質量部、さらに好ましくは3～50質量部の範囲が適当である。

30

【 0 1 9 6 】

(その他の感光層成分)

本発明の感光層には、さらに、必要に応じて種々の添加剤を含有させることができる。以下、それらについて説明する。

【 0 1 9 7 】

(界面活性剤)

本発明において、感光層には、現像性の促進および塗布面状を向上させるために界面活性剤を用いるのが好ましい。界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。界面活性剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【 0 1 9 8 】

本発明に用いられるノニオン界面活性剤は、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、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エス

50

テル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N, N - ビス - 2 - ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体が挙げられる。

【 0 1 9 9 】

本発明に用いられるアニオン界面活性剤は、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、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアлкンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、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塩、N - アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、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が挙げられる。

【 0 2 0 0 】

本発明に用いられるカチオン界面活性剤は、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。

本発明に用いられる両性界面活性剤は、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、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミタゾリン類が挙げられる。

【 0 2 0 1 】

なお、上記界面活性剤の中で、「ポリオキシエチレン」とあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等の「ポリオキシアлкレン」に読み替えることもでき、本発明においては、それらの界面活性剤も用いることができる。

【 0 2 0 2 】

更に好ましい界面活性剤としては、分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系界面活性剤が挙げられる。このようなフッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル等のアニオン型；パーフルオロアルキルベタイン等の両性型；パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン型；パーフルオロアルキルアミノオキシド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するウレタン等のノニオン型が挙げられる。また、特開昭 6 2 - 1 7 0 9 5 0 号、同 6 2 - 2 2 6 1 4 3 号および同 6 0 - 1 6 8 1 4 4 号の公報に記載されているフッ素系界面活性剤も好適に挙げられる。

【 0 2 0 3 】

界面活性剤は、単独でまたは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

界面活性剤の含有量は、感光層の全固形分に対して、0 . 0 0 1 ~ 1 0 質量 % であるのが好ましく、0 . 0 1 ~ 7 質量 % であるのがより好ましい。

【 0 2 0 4 】

(着色剤)

本発明では、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー # 101、オイルイエロー # 103、オイルピンク # 312、オイルグリーン BG、オイルブルー BOS、オイルブルー # 603、オイルブラック BY、オイルブラック BS、オイルブラック T - 505 (以上オリエント化学工業 (株) 製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット (CI 42555)、メチルバイオレット (CI 42535)、エチルバイオレット、ローダミン B (CI 145170B)、マラカイトグリーン (CI 42000)、メチレンブルー (CI 52015) 等、および特開昭 62 - 293247 号公報に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。

10

【0205】

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、画像記録材料全固形分に対し、0.01 ~ 10 質量%の割合が好ましい。

【0206】

(焼き出し剤)

本発明の感光層には、焼き出し画像生成のため、酸またはラジカルによって変色する化合物を添加することができる。このような化合物としては、例えばジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、チアジン系、オキサジン系、キサンテン系、アンスラキノ系、イミノキノ系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

20

【0207】

具体例としては、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベシックフクシン、メチルバイオレット 2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、パラメチルレッド、コンゴフレッド、ベンゾブルプリン 4B、
- ナフチルレッド、ナイルブルー 2B、ナイルブルー A、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ピクトリアピュアブルー BOH [保土ケ谷化学 (株) 製]、オイルブルー # 603 [オリエント化学工業 (株) 製]、オイルピンク # 312 [オリエント化学工業 (株) 製]、オイルレッド 5B [オリエント化学工業 (株) 製]、オイルスカーレット # 308 [オリエント化学工業 (株) 製]、オイルレッド OG [オリエント化学工業 (株) 製]、オイルレッド RR [オリエント化学工業 (株) 製]、オイルグリーン # 502 [オリエント化学工業 (株) 製]、スピロンレッド BEH スペシャル [保土ケ谷化学工業 (株) 製]、m - クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミン B、ローダミン 6G、スルホローダミン B、オーラミン、4 - p - ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2 - カルボキシアニリノ - 4 - p - ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2 - カルボキシステアリルアミノ - 4 - p - N, N - ビス (ヒドロキシエチル) アミノ - フェニルイミノナフトキノン、1 - フェニル - 3 - メチル - 4 - p - ジエチルアミノフェニルイミノ - 5 - ピラゾロン、1 -
- ナフチル - 4 - p - ジエチルアミノフェニルイミノ - 5 - ピラゾロン等の染料や p, p', p" - ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン (ロイコクリスタルバイオレット)、Pergascript Blue SRB (チバガイギー社製) 等のロイコ染料が挙げられる。

30

40

【0208】

上記の他に、感熱紙や感圧紙用の素材として知られているロイコ染料も好適なものとして挙げられる。具体例としては、クリスタルバイオレトラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、2 - (N - フェニル - N - メチルアミノ) - 6 - (N - p - トリル - N - エチル) アミノ - フルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - (N - エチル - p - トルイジノ) フルオラン、3, 6 - ジメトキシフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 5 - メチル - 7 - (N, N - ジベンジルアミノ) - フルオラン、3 - (N - シクロヘキシル - N - メチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3

50

- (N, N - ジエチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - キシリジノフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - クロロフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 6 - メトキシ - 7 - アミノフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 7 - (4 - クロロアニリノ)フルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 7 - クロロフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 7 - ベンジルアミノフルオラン、3 - (N, N - ジエチルアミノ) - 7, 8 - ベンゾフルオラン、3 - (N, N - ジブチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N, N - ジブチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - キシリジノフルオラン、3 - ピペリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ピロリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3, 3 - ビス(1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル)フタリド、3, 3 - ビス(1 - n - ブチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル)フタリド、3, 3 - ビス(p - ジメチルアミノフェニル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、3 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - ザフタリド、3 - (4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル)フタリド、などが挙げられる。

【0209】

酸またはラジカルによって変色する染料の好適な添加量は、それぞれ、感光層固形分に対して0.01 ~ 15質量%の割合である。

【0210】

(重合禁止剤)

本発明の感光層には、感光層の製造中または保存中において、ラジカル重合性化合物の不要な熱重合を防止するために、少量の熱重合防止剤を添加するのが好ましい。

熱重合防止剤としては、例えば、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 - N - フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩が好適に挙げられる。

熱重合防止剤の添加量は、感光層の全固形分に対して、約0.01 ~ 約5質量%であるのが好ましい。

【0211】

(高級脂肪酸誘導体等)

本発明の感光層には、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、感光層の全固形分に対して、約0.1 ~ 約10質量%であるのが好ましい。

【0212】

(可塑剤)

本発明の感光層は可塑剤を含有してもよい。可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカプリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジアリルフタレート等のフタル酸エステル類；ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステル等のグリコールエステル類；トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；ジイソブチルアジベート、ジオクチルアジベート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレエート等の脂肪族二塩基酸エステル類；ポリグリシジルメタクリレート、クエン酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル等が好適に挙げられる。可塑剤の含有量は、感光層の全固形分に対して、約30質量%以下であるのが好ましい。

【0213】

(無機微粒子)

本発明の感光層は、画像部の硬化皮膜強度向上のために、無機微粒子を含有してもよい。無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムまたはこれらの混合物が好適に挙げられる。これらは光熱変換性でなくても、皮膜の強化、表面粗面化による界面接着性の強化等に用いることができる。無機微粒子は、平均粒径が5 nm ~ 10 μmであるのが好ましく、0.5 ~ 3 μmであるのがより好ましい。上記範囲内であると、感光層中に安定に分散して、感光層の膜強度を十分に保持し、印刷時の汚れを生じにくい親水性に優れる非画像部を形成することができる。

10

上述したような無機微粒子は、コロイダルシリカ分散物等の市販品として容易に入手することができる。

無機微粒子の含有量は、感光層の全固形分に対して、20質量%以下であるのが好ましく、10質量%以下であるのがより好ましい。

【0214】

(低分子親水性化合物)

本発明の感光層は、現像性向上のため、親水性低分子化合物を含有することができる。親水性低分子化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類およびそのエーテルまたはエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類およびその塩、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類およびその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類およびその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類およびその塩や、テトラエチルアミン塩酸塩等の有機4級アンモニウム塩等が挙げられる。

20

【0215】

(感光層の形成)

本発明の感光層は、必要な上記各成分を溶剤に分散または溶解して塗布液を調製し、塗布して形成される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独または混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1 ~ 50質量%である。

30

本発明の感光層は、同一または異なる上記各成分を同一または異なる溶剤に分散、または溶かした塗布液を複数調製し、複数回の塗布、乾燥を繰り返して形成することも可能である。

40

【0216】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の感光層塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、一般的に0.3 ~ 3.0 g/m²が好ましい。この範囲内で、良好な感度と感光層の良好な皮膜特性が得られる。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

【0217】

〔保護層〕

50

本発明の平版印刷版原版には、露光時の重合反応を妨害する酸素の拡散侵入を遮断するため、感光層上に保護層（酸素遮断層）を設けることが好ましい。本発明に用いられる保護層は25、1気圧下における酸素透過性Aが1.0 A 20 (mL/m²・day)であることが好ましい。酸素透過性Aが1.0 (mL/m²・day)未満で極端に低い場合は、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。逆に、酸素透過性Aが20 (mL/m²・day)を超えて高すぎる場合は感度の低下を招く。酸素透過性Aは、より好ましくは1.5 A 12 (mL/m²・day)、更に好ましくは2.0 A 10.0 (mL/m²・day)の範囲である。また、保護層に望まれる特性としては、上記酸素透過性以外に、さらに、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できることが望ましい。この様な保護層に関する工夫が従来なされており、米国特許第3,458,311号明細書、特公昭55-49729号公報に詳しく記載されている。

10

【0218】

保護層に使用できる材料としては例えば、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることが好ましく、具体的には、ポリビニルアルコール、ビニルアルコール/フタル酸ビニル共重合体、酢酸ビニル/ビニルアルコール/フタル酸ビニル共重合体、酢酸ビニル/クロトン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドなどのような水溶性ポリマーが挙げられ、これらは単独または混合して使用できる。これらの内、ポリビニルアルコールを主成分として用いることが、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。

20

【0219】

保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。ポリビニルアルコールの具体例としては71~100モル%加水分解され、重合繰り返し単位が300から2400の範囲のものを挙げることができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、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、これらは単独または混合して使用できる。好ましい態様としてはポリビニルアルコールの保護層中の含有率が20~95質量%、より好ましくは、30~90質量%である。

30

【0220】

また、公知の変性ポリビニルアルコールも好ましく用いることができる。例えば、カルボキシル基、スルホ基等のアニオンで変性されたアニオン変性部位、アミノ基、アンモニウム基等のカチオンで変性されたカチオン変性部位、シラノール変性部位、チオール変性部位等種々の親水性変性部位をランダムに有す各種重合度のポリビニルアルコール、前記のアニオン変性部位、前記のカチオン変性部位、シラノール変性部位、チオール変性部位、更にはアルコキシル変性部位、スルフィド変性部位、ビニルアルコールと各種有機酸とのエステル変性部位、前記アニオン変性部位とアルコール類等とのエステル変性部位、エポキシ変性部位等種々の変性部位をポリマー鎖末端に有す各種重合度のポリビニルアルコール等が挙げられる。

40

【0221】

ポリビニルアルコールと混合して使用する成分としてはポリビニルピロリドンまたはその変性物が酸素遮断性、現像除去性といった観点から好ましく、保護層中の含有率が3.5~80質量%、好ましくは10~60質量%、さらに好ましくは15~30質量%であ

50

る。

【0222】

保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用）、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性
 の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水
 分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程）、膜厚が厚い程
 酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。上記ポリビニルアルコール（PVA）等
 の（共）重合体の分子量は、2000～1000万の範囲のものが使用でき、好ましくは
 2万～300万範囲のものが適当である。

【0223】

保護層の他の組成物として、グリセリン、ジブロピレングリコール等を（共）重合体に
 対して数質量%相当量添加して可撓性を付与することができ、また、アルキル硫酸ナトリ
 ウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤；アルキルアミノカルボン
 酸塩、アルキルアミノジカルボン酸塩等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキル
 フェニルエーテル等の非イオン界面活性剤を（共）重合体に対して数質量%添加すること
 ができる。

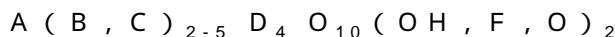
【0224】

また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。すなわち、水
 溶性ポリマーからなる親水性の層を親油性の感光層に積層すると、接着力不足による膜剥
 離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす
 。これに対し、これら2層間の接着性を改良すべく種々の提案がなされている。例えば米
 国特許出願番号第292,501号、米国特許出願番号第44,563号には、主にポリ
 ビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョンまたは水不溶性
 ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20～60質量%混合し、感光層の
 上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明におけ
 る保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。このような
 保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号明細書、特公昭5
 5-49729号公報に詳しく記載されている。

【0225】

さらに、本発明の平版印刷版原版における保護層には、酸素遮断性や感光層表面保護性
 を向上させる目的で、無機質の層状化合物を含有させることも好ましい。

ここで無機質の層状化合物とは、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K、Na、Caの何れか、BおよびCはFe(II)、Fe(III)、Mn
 、Al、Mg、Vの何れかであり、DはSiまたはAlである。〕

で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群、式 $3MgO \cdot 4SiO \cdot H_2O$ で表されるタ
 ルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、りん酸ジルコニウ
 ムなどが挙げられる。

【0226】

上記雲母群においては、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母および
 鱗雲母が挙げられる。また、合成雲母としては、フッ素金雲母 $KMg_3 (AlSi_3O_{10})F_2$ 、カリ四
 ケイ素雲母 $KMg_{2.5} Si_4 O_{10} F_2$ 等の非膨潤性雲母、およびNaテ
 ラシリリックマイカ $NaMg_{2.5} (Si_4 O_{10})F_2$ 、NaまたはLiテニオライト $(Na, Li)Mg_2 Li(Si_4 O_{10})F_2$ 、
 モンモリロナイト系のNaまたはLiヘクトラ
 イト $(Na, Li)_{1/8} Mg_{2/5} Li_{1/8} (Si_4 O_{10})F_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられ
 る。更に合成スメクタイトも有用である。

【0227】

本発明においては、上記の無機質の層状化合物の中でも、合成の無機質の層状化合物で
 あるフッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。すなわち、この膨潤性合成雲母や、モンモ
 リロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ベントナイト等の膨潤性粘度鉱物類等は、10

10

20

30

40

50

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

【0228】

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

【0229】

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

【0230】

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。

【0231】

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 $5/1 \sim 1/100$ であることが好ましい。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。

【0232】

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

【0233】

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

上するための公知の添加剤を加えてもよい。

【0234】

このように調製された保護層塗布液を、支持体上に備えられた感光層の上に塗布し、乾燥して保護層を形成する。塗布溶剤はバインダーとの関連において適宜選択することができるが、水溶性ポリマーを用いる場合には、蒸留水、精製水を用いることが好ましい。保護層の塗布方法は、特に制限されるものではなく、米国特許第3,458,311号明細書または特公昭55-49729号公報に記載されている方法など公知の方法を適用することができる。具体的には、例えば、保護層は、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、グラビア塗布法、ロールコーティング塗布法、スプレー塗布法、ディップ塗布法、バー塗布法等が挙げられる。

10

【0235】

保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、 $0.05 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、無機質の層状化合物を含有する場合には、 $0.1 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがさらに好ましく、無機質の層状化合物を含有しない場合には、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがさらに好ましい。

【0236】

〔支持体〕

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体は、特に限定されず、寸度的に安定な板状な親水性支持体であればよい。例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上述した金属がラミネートされまたは蒸着された紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルムおよびアルミニウム板が挙げられる。中でも、寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が好ましい。

20

【0237】

アルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、または、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガ、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下であるのが好ましい。本発明においては、純アルミニウム板が好ましいが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、わずかに異元素を含有するものでもよい。アルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のものを適宜利用することができる。

30

【0238】

支持体の厚さは $0.1 \sim 0.6 \text{ mm}$ であるのが好ましく、 $0.15 \sim 0.4 \text{ mm}$ であるのがより好ましく、 $0.2 \sim 0.3 \text{ mm}$ であるのが更に好ましい。

【0239】

アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化処理、陽極酸化処理等の表面処理を施すのが好ましい。表面処理により、親水性の向上および感光層と支持体との密着性の確保が容易になる。アルミニウム板を粗面化処理するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための界面活性剤、有機溶剤、アルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

40

【0240】

アルミニウム板表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的粗面化処理、電気化学的粗面化処理（電気化学的に表面を溶解させる粗面化処理）、化学的粗面化処理（化学的に表面を選択溶解させる粗面化処理）が挙げられる。

機械的粗面化処理の方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。

50

電気化学的粗面化処理の方法としては、例えば、塩酸、硝酸等の酸を含有する電解液中で交流または直流により行う方法が挙げられる。また、特開昭54-63902号公報に記載されているような混合酸を用いる方法も挙げられる。

【0241】

粗面化処理されたアルミニウム板は、必要に応じて、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液を用いてアルカリエッチング処理を施され、更に、中和処理された後、所望により、耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施される。

【0242】

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成させる種々の電解質の使用が可能である。一般的には、硫酸、塩酸、シュウ酸、クロム酸またはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

10

陽極酸化処理の条件は、用いられる電解質により種々変わるので一概に特定することはできないが、一般的には、電解質濃度1~80質量%溶液、液温度5~70、電流密度5~60 A/dm²、電圧1~100V、電解時間10秒~5分であるのが好ましい。形成される陽極酸化皮膜の量は、1.0~5.0 g/m²であるのが好ましく、1.5~4.0 g/m²であるのがより好ましい。この範囲内で、良好な耐刷性と平版印刷版の非画像部の良好な耐傷性が得られる。

【0243】

本発明で用いられる支持体としては、上記のような表面処理をされた陽極酸化皮膜を有する基板そのままでもよいが、上層との接着性、親水性、汚れ難さ、断熱性などの一層改良のため、必要に応じて、特開2001-253181号や特開2001-322365号の公報に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理、マイクロポアの封孔処理、および親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化処理などを適宜選択して行うことができる。もちろんこれら拡大処理、封孔処理は、これらに記載のものに限られたものではなく従来公知の何れの方法も行うことができる。

20

【0244】

封孔処理としては、蒸気封孔のほかフッ化ジルコン酸の単独処理、フッ化ナトリウムによる処理など無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、塩化リチウムを添加した蒸気封孔、熱水による封孔処理でも可能である。

30

なかでも、無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、水蒸気による封孔処理および熱水による封孔処理が好ましい。

【0245】

親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号および同第3,902,734号の明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケート法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウム等の水溶液で浸漬処理し、または電解処理する。そのほかに、特公昭36-22063号公報に記載されているフッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号および同第4,689,272号の明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が挙げられる。

40

【0246】

本発明の支持体としてポリエステルフィルムなど表面の親水性が不十分な支持体を用いる場合は、親水層を塗布して表面を親水性にすることが望ましい。親水層としては、特開2001-199175号公報に記載の、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモンおよび遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物または水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層や、特開2002-79772号公報に記載の、有機親水性ポリマーを架橋あるいは疑似架橋することにより得られる有機親水性マトリックスを有する親水層や、ポリアルコキシシラン、チタネート、ジルコネートまたはアルミネートの加水分解、縮合反応からなるゾル-ゲル変換により得られる無機親水性マトリック

50

スを有する親水層、あるいは、金属酸化物を含有する表面を有する無機薄膜からなる親水層が好ましい。中でも、珪素の酸化物または水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。

【0247】

また、本発明の支持体としてポリエステルフィルム等を用いる場合には、支持体の親水性層側または反対側、あるいは両側に、帯電防止層を設けるのが好ましい。帯電防止層を支持体と親水性層との間に設けた場合には、親水性層との密着性向上にも寄与する。帯電防止層としては、特開2002-79772号公報に記載の、金属酸化物微粒子やマト剤を分散したポリマー層等が使用できる。

【0248】

支持体は、中心線平均粗さが $0.10 \sim 1.2 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。この範囲内で、感光層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られる。

また、支持体の色濃度としては、反射濃度値として $0.15 \sim 0.65$ であるのが好ましい。この範囲内で、画像露光時のハレーション防止による良好な画像形成性と現像後の良好な検版性が得られる。

【0249】

〔下塗り層〕

本発明の平版印刷版原版においては、支持体上に重合性基を含有する化合物の下塗り層を設けることが好ましい。下塗り層が用いられるときは、感光層は下塗り層の上に設けられる。下塗り層は、露光部においては支持体と感光層との密着性を強化し、また、未露光部においては、感光層の支持体からの剥離を生じやすくさせるため、現像性が向上する。

下塗り層としては、具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物などが好適に挙げられる。特に好ましい化合物として、メタクリル基、アリル基などの重合性基とスルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基などの支持体吸着性基を有する化合物が挙げられる。重合性基と支持体吸着性基に加えてエチレンオキシド基などの親水性付与基を有する化合物も好適な化合物として挙げることができる。

下塗り層の塗布量（固形分）は、 $0.1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であるのが好ましく、 $1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ であるのがより好ましい。

【0250】

〔バックコート層〕

支持体に表面処理を施した後または下塗り層を形成させた後、必要に応じて、支持体の裏面にバックコートを設けることができる。

バックコートとしては、例えば、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されている有機金属化合物または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。中でも、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等のケイ素のアルコキシ化合物を用いるのが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

【0251】

<製版方法>

以下、上述の平版印刷版原版の製版方法（本発明の製版方法）について説明する。

本発明の平版印刷版原版の製版方法は、上述の平版印刷版原版を、 $360 \text{ nm} \sim 450 \text{ nm}$ の範囲に発振波長を有する光源を搭載した露光装置を用いて露光後、擦り部材を備えた自動処理機により、pHが2～10の現像液の存在下、擦り部材で版面を擦ることにより、非露光部の感光層を除去して平版印刷版を得る。

【0252】

本発明に使用する露光装置は、特に限定されないが、 $360 \text{ nm} \sim 450 \text{ nm}$ の範囲に発光極大を有する光源を搭載しているものが好ましく、特に、日亜化学（株）などから市

10

20

30

40

50

販されている 405 nm のレーザーが好ましく用いられる。

【0253】

本発明に使用する露光装置は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等の何れでもよい。また、マルチビーム露光方式で同時に画像を記録することにより、高精度な画像を高速に記録することができる。

また、本発明の平版印刷版原版の露光時において、F M スクリーンにて画像記録を行うことができる。

【0254】

本発明においては、露光処理された平版印刷版原版は、必要に応じ、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。このような加熱により、感光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。また、感光層の上に保護層を有する場合は、現像処理前に水洗処理を行うことも好ましい。

【0255】

〔現像〕

本発明における平版印刷版原版を、画像露光した後、pH が 2 ~ 10 の現像液の存在下、擦り部材で版面を擦ることにより、非露光部の感光層を除去し（さらに、保護層がある場合には、保護層も除去し）、アルミニウム板支持体表面に画像を形成することができる。

【0256】

本発明で使用される水溶液（現像液）は、芳香族環およびスルホン酸を中和した塩の構造を含む界面活性剤を 1 種以上含有してなる。現像液の pH は、感光層非露光部の除去の点で 2 ~ 10 が好ましく、3 ~ 9 が特に好ましい。

界面活性剤の構造として芳香族環に結合する疎水性部は、有機基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。水への溶解性の観点から、疎水性部の炭素数の総和は 24 以下であり、より好ましくは 20 以下であり、特に好ましくは 16 以下である（ここで芳香族環の炭素は総和から除く）。疎水性部がアルキル鎖である場合、その構造は直鎖であってもよく、分岐状であってもかまわない。スルホン酸を中和した塩については、アルカリ金属塩が特に水系溶媒への溶解性が良好であり、好ましい。中でも、ナトリウム塩、カリウム塩が特に好ましい。

また、感光層非露光部の除去の点で界面活性剤の芳香族環はベンゼン環またはナフタレン環であることが好ましく、ナフタレン環であることが特に好ましい。

また、界面活性剤は、アルキレンオキシド鎖を有する化合物であることが、水系溶媒への溶解性の点から好ましい。アルキレンオキシド鎖としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシドが挙げられる。また、アルキレンオキシド鎖の繰り返し数 n は、1 ~ 20 が好ましく、3 ~ 15 がさらに好ましい。

本発明における現像液において、当該界面活性剤の濃度は、1 ~ 30 質量% が好ましく、3 ~ 20 質量% がさらに好ましい。

【0257】

本発明における現像液において、好適な界面活性剤を以下の表に示す。

【0258】


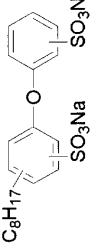

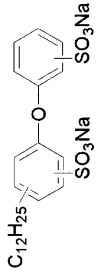

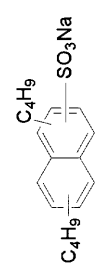

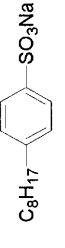
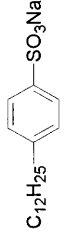
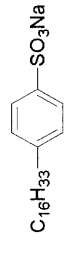
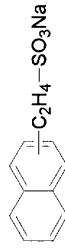
10

20

30

40

【表 2】

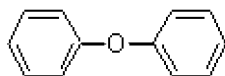
界面活性剤 No.	使用した界面活性剤	界面活性剤 No.	使用した界面活性剤
W-1			
W-2		W-6	
W-3		W-7	
W-4		W-8	
W-5		W-9	
		W-10	
		W-11	

【0259】

前記界面活性剤は、芳香族環として下記式で示される構造を含む化合物であることが、耐刷性および現像性の両立の点から好ましい。なお、下記化合物は、炭素数3～15のアルキル基などの置換基を有していもよい。

【0260】

【化58】



【0261】

また、本発明の現像液に用いられる水溶性高分子化合物としては、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。

【0262】

上記大豆多糖類は、公知のものが使用でき、例えば市販品として商品名ソヤファイブ（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。

【0263】

上記変性澱粉も、公知のものが使用でき、トウモロコシ、じゃがいも、タピオカ、米、小麦等の澱粉を酸または酵素等で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。

10

【0264】

水溶性高分子化合物は2種以上を併用することもできる。水溶性高分子化合物の現像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。

【0265】

また、本発明の現像液には、有機溶剤を含有しても良い。含有可能な有機溶剤としては、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。

20

【0266】

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、トリクレジルホスフェート、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。

30

【0267】

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り、現像液に、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。

40

【0268】

本発明の現像液には上記の他に、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機酸、無機酸、無機塩などを含有することができる。

【0269】

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、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

50

ブromo - 1 - ニトロ - 2 - プロパノール等が好ましく使用できる。

【0270】

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。

10

【0271】

消泡剤としては一般的なシリコーン系の自己乳化タイプ、乳化タイプ、ノニオン系界面活性剤のHLBが5以下等の化合物を使用することができる。シリコーン消泡剤が好ましい。

その中で乳化分散型および可溶化型等がいずれも使用できる。

【0272】

有機酸としては、クエン酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、サリチル酸、カプリル酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、p - トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、フィチン酸、有機ホスホン酸などが挙げられる。有機酸は、そのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩の形で用いることもできる。

20

【0273】

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。

【0274】

本発明の現像液に、水溶性高分子を含有する場合、感光層成分をより現像液に溶解または分散させやすくする観点から、該高分子中に水酸基を有していることが好ましく、該高分子を構成する構成単位中に2つ以上の水酸基を有していることがさらに好ましく、アラビアガムやカルボキシメチルセルロースのような多糖類およびこれらの変性体であることが特に好ましい。

30

【0275】

上記の現像液は、露光されたネガ型平版印刷版原版の現像液および現像補充液として用いることができ、後述の自動処理機に適用することが好ましい。自動処理機を用いて現像する場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。本発明の平版印刷版の作成方法においてもこの補充方式が好ましく適用される。

40

【0276】

本発明におけるpH2～10の水溶液による現像処理は、現像液の供給手段および擦り部材を備えた自動処理機により好適に実施することができる。自動処理機としては、例えば、画像記録後の平版印刷版原版を搬送しながら擦り処理を行う、特開平2 - 220061号、特開昭60 - 59351号各公報に記載の自動処理機や、シリンダー上にセットされた画像記録後の平版印刷版原版を、シリンダーを回転させながら擦り処理を行う、米国特許5148746号、同5568768号、英国特許2297719号に記載の自動処理機等が挙げられる。なかでも、擦り部材として、回転ブラシロールを用いる自動処理機が特に好ましい。

【0277】

50

本発明に好ましく使用できる回転ブラシロールは、画像部の傷つき難さ、さらには、平版印刷版原版支持体の腰の強さ等を考慮して適宜選択することができる。

上記回転ブラシロールとしては、ブラシ素材をプラスチックまたは金属のロールに植え付けて形成された公知のものが使用できる。例えば、特開昭58-159533号公報や、特開平3-100554号公報記載のものや、実公昭62-167253号公報に記載されているような、ブラシ素材を列状に植え込んだ金属またはプラスチックの溝型材を芯とするプラスチックまたは金属のロールに隙間なく放射状に巻き付けたブラシロールが使用できる。

また、ブラシ素材としては、プラスチック繊維（例えば、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等のポリエステル系、ナイロン6・6、ナイロン6・10等のポリアミド系、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系、および、ポリプロピレン、ポリスチレン等のポリオレフィン系の合成繊維）を使用することができ、例えば、繊維の毛の直径は、20～400μm、毛の長さは、5～30mmのものが好適に使用できる。

さらに、回転ブラシロールの外径は、30～200mmが好ましく、版面を擦るブラシの先端の周速は、0.1～5m/secが好ましい。

また、回転ブラシロールは、2本以上の複数本用いることが好ましい。

【0278】

本発明に用いる回転ブラシロールの回転方向は、本発明の平版印刷版原版の搬送方向に対し、同一方向であっても、逆方向であってもよいが、図1に例示した自動処理機のように、2本以上の回転ブラシロールを使用する場合は、少なくとも1本の回転ブラシロールが、同一方向に回転し、少なくとも1本の回転ブラシロールが、逆方向に回転することが好ましい。これにより、非画像部の感熱層の除去が、さらに確実となる。さらに、回転ブラシロールを、ブラシロールの回転軸方向に揺動させることも効果的である。

【0279】

上記現像液の温度は、任意の温度で使用できるが、好ましくは10～50である。

【0280】

なお、本発明において、擦り処理後の平版印刷版を、引き続いて、水洗、乾燥処理、不感脂化处理することも任意に可能である。不感脂化处理では、公知の不感脂化液を用いることができる。

【0281】

その他、本発明の平版印刷版原版からの平版印刷版の製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。このような加熱により、該感光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。さらに、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは全面露光を行うことも有効である。通常現像前の加熱は150以下の穏和な条件で行うことが好ましい。温度が高すぎると、非画像部迄がかぶってしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は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。

【0282】

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

印刷時、版上の汚れ除去のため使用するプレートクリーナーとしては、従来知られているPS版用プレートクリーナーが使用され、例えば、CL-1、CL-2、CP、CN-4、CN、CG-1、PC-1、SR、IC（富士写真フイルム株式会社製）等が挙げられる。

【実施例】

【0283】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 2 8 4 】

ポリマーバインダーの合成例

〔合成例 1：ポリマーバインダー P - 1〕

コンデンサー、攪拌機を備えた 1 0 0 0 m l 三口フラスコに N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) アミノエタンスルホン酸 1 3 g、ポリプロピレングリコール (和光純薬 (株) 製、平均分子量 1 0 0 0) 3 0 0 g、1, 4 - ブタンジオール 3 5 g を 1 - メチル - 2 - ピロリドン 4 3 0 g に溶解した。これに 4 - ジフェニルメタンジイソシアネート 1 5 0 g、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート 2 5 g、ジブチル錫ラウレリレート 0 . 1 g を添加し、1 0 0 にて 8 時間加熱攪拌した。その後 1 - メトキシ - 2 - プロパノール 2 0 0 g にて希釈し、3 0 分間攪拌した。反応溶液を水 3 L 中に攪拌しながら投入し、白色のポリマーを析出させた。このポリマーを濾別し、水で洗浄後真空させることにより化合物 P - 6 を得た。ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (GPC) により、化合物 P - 6 の平均分子量を測定した結果、7 万であった。

上記合成例 1 と同様の方法で実施例で使用した各バインダーポリマーの合成を行った。

【 0 2 8 5 】

支持体の作製

厚み 0 . 3 m m のアルミニウム板 (材質 1 0 5 0) の表面の圧延油を除去するため、1 0 質量 % アルミン酸ソーダ水溶液を用いて 5 0 で 3 0 秒間、脱脂処理を施した後、毛径 0 . 3 m m の束植ナイロンブラシ 3 本とメジアン径 2 5 μ m のパミス - 水懸濁液 (比重 1 . 1 g / c m ³) を用いアルミニウム表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を 4 5 の 2 5 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液に 9 秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに 6 0 で 2 0 質量 % 硝酸に 2 0 秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約 3 g / m ² であった。

【 0 2 8 6 】

次に、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。このときの電解液は、硝酸 1 質量 % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0 . 5 質量 % 含む)、液温 5 0 であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 T P が 0 . 8 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 3 0 A / d m ²、補助陽極には電源から流れる電流の 5 % を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量 1 7 5 C / d m ² であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【 0 2 8 7 】

次に、塩酸 0 . 5 質量 % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0 . 5 質量 % 含む)、液温 5 0 の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量 5 0 C / d m ² の条件で、硝酸電解と同様の方法で、電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。この板を 1 5 質量 % 硫酸 (アルミニウムイオンを 0 . 5 質量 % 含む) を電解液として電流密度 1 5 A / d m ² で 2 . 5 g / m ² の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥した。

このようにして得た支持体の中心線平均粗さ (R a) を直径 2 μ m の針を用いて測定したところ、0 . 5 1 μ m であった。

【 0 2 8 8 】

更に、下記下塗り液 (1) をバー塗布した後、8 0 、1 0 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量が 1 0 m g / m ² になるよう塗布し、以下の実験に用いる下塗り層を有する支持体 1 を作製した。

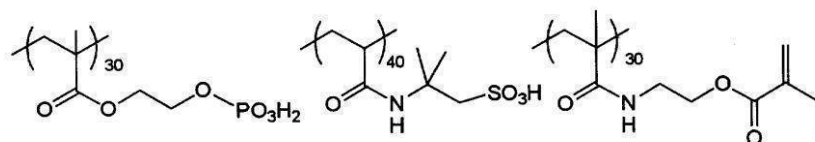
【 0 2 8 9 】

< 下塗り液 (1) >

・下記下塗り化合物 (1)	0 . 0 1 7 g
・メタノール	9 . 0 0 g
・水	1 . 0 0 g

【 0 2 9 0 】

【化 5 9】



下塗り化合物 (1)

【 0 2 9 1】

〔実施例 1〕

10

上記の下塗り層を付与した支持体上 1 に、下記組成の感光層塗布液 (1) をバー塗布した後、70、60 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.1 g/m^2 の感光層を形成し、この上に下記組成よりなる保護層塗布液 (1) を、乾燥塗布量が 0.75 g/m^2 となるようにバーを用いて塗布した後、125、70 秒で間乾燥して平版印刷版原版 (1) を得た。

【 0 2 9 2】

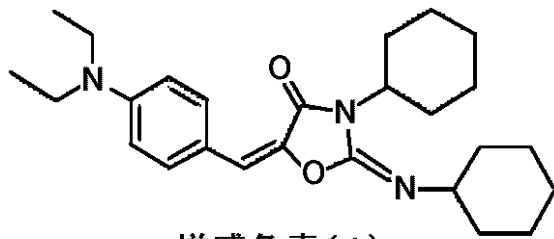
< 感光層塗布液 (1) >

・ 前記表 1 記載のバインダーポリマー P - 1	0.54 g	
・ 重合性化合物	0.40 g	
イソシアヌール酸 EO 変性トリアクリレート		20
(東亜合成 (株) 製、アロニックス M - 315)		
・ 重合性化合物		
エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート	0.08 g	
(日本化薬 (株) 製、SR9035、EO 付加モル数 15、分子量 1000)		
・ 下記増感色素 (1)	0.06 g	
・ 下記重合開始剤 (1)	0.18 g	
・ 下記共増感剤 (1)	0.07 g	
・ フタロシアニン顔料の分散物	0.40 g	
(顔料: 15 質量部、分散剤としてバインダーポリマー P - 1 10 質量部、溶剤としてシクロヘキサノン / メトキシプロピルアセテート / 1 - メトキシ - 2 - プロパノール = 15 質量部 / 20 質量部 / 40 質量部)		30
・ 熱重合禁止剤	0.01 g	
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		
・ 下記水溶性フッ素系界面活性剤 (1)	0.001 g	
・ ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレン縮合物	0.04 g	
(旭電化工業 (株) 製、ブルロニック L44)		
・ テトラエチルアミン塩酸塩	0.01 g	
・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール	3.5 g	
・ メチルエチルケトン	8.0 g	

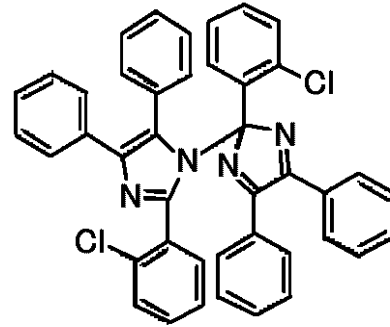
【 0 2 9 3】

40

【化 6 0】

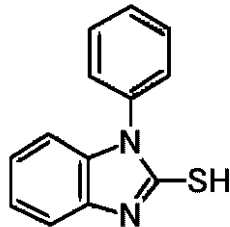


増感色素(1)



重合開始剤(1)

10

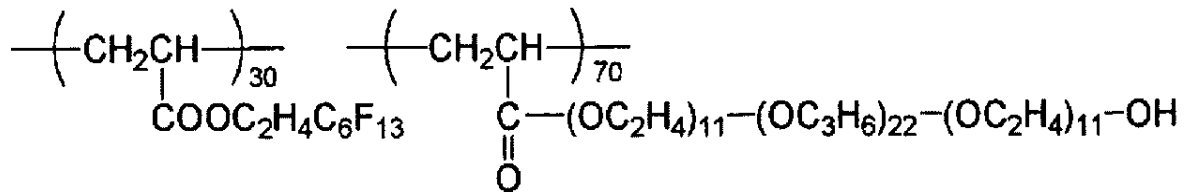


共増感剤(1)

20

【 0 2 9 4】

【化 6 1】



フッ素系界面活性剤 (1)

30

【 0 2 9 5】

< 保護層塗布液 (1) >

ポリビニルアルコール (ケン化度 98 モル %、重合度 500)	40 g
ポリビニルピロリドン (分子量 5 万)	5 g
ポリ (ビニルピロリドン / 酢酸ビニル (1 / 1)) 分子量 7 万	0.5 g
界面活性剤 (エマレックス 710、日本エマルジョン (株) 製)	0.5 g
水	950 g

【 0 2 9 6】

露光

上記平版印刷版原版 (1) について、 $90 \mu\text{J} / \text{cm}^2$ の露光量で、解像度 2438 dpi で、富士写真フイルム製 FM スクリーン、TAFETA 20 で網点とベタを含む画像を描画した。

40

露光装置には、FUJIFILM Electronic Imaging Ltd 製 Violet 半導体レーザーセッター Vx9600 (InGaN 系半導体レーザー $405 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ 発光 / 出力 30 mW) を使用した。

現像

露光後の平版印刷版原版を、下記組成の現像液 1 を用い、図 1 に示す構造の自動現像処理機にて、現像処理を実施した。現像液の pH は、4.5 であった。自動現像処理機は、回転ブラシロールを 2 本有する自動処理機であり、回転ブラシロールとしては、1 本目のブラシロールに、ポリブチレンテレフタレート製の繊維 (毛の直径 $200 \mu\text{m}$ 、毛の長さ

50

17 mm) を植え込んだ外径 90 mm のブラシロールを用い、搬送方向と同一方向に毎分 200 回転 (ブラシの先端の周速 0.94 m/sec) をさせ、2 本目のブラシロールには、ポリブチレンテレフタレート製の繊維 (毛の直径 200 μm、毛の長さ 17 mm) を植え込んだ外径 60 mm のブラシロールを用い、搬送方向と反対方向に毎分 200 回転 (ブラシの先端の周速 0.63 m/sec) をさせた。平版印刷版原版の搬送は、搬送速度 100 cm/min (現像条件 1) あるいは搬送速度 200 cm/min (現像条件 2) で行った。

現像液は、循環ポンプによりスプレーパイプからシャワーリングして、版面に供給した。現像液のタンク容量は、10 リットルであった。

【0297】

10

< 現像液 1 >

・ 水	90 g
・ アラビアガム	1 g
・ 第 1 リン酸アンモニウム	0.05 g
・ クエン酸	0.05 g
・ エチレンジアミンテトラアセテート 4 ナトリウム塩	0.05 g
・ 上記表 2 の界面活性剤 W - 1	10 g

【0298】

現像性の評価

段落番号 [0296] 内、現像の欄の条件にて現像をおこなった。現像条件 1 は、100 cm/min、現像条件 2 は、200 cm/min の搬送速度である。現像性の評価は目視によりおこなった。

20

評価基準：

良好：残色が発生しない。

やや残色：完全に現像できた版と比較すると僅かに残色が視認できるが、印刷しても支障ない許容レベル。

残色：OD 濃度がやや減少するのが視認できるが、残膜濃度が高く、印刷に支障を来すレベル。

現像不良：現像後にも非画像部が殆ど除去されない状況。

【0299】

30

耐刷性の評価

得られた平版印刷版を、(株)小森コーポレーション製印刷機リスロンを用いて印刷した。この際、どれだけの枚数が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて測定し、耐刷性を評価した。結果を表 3 に示す。

【0300】

[実施例 2 ~ 9]

実施例 1 において、バインダーポリマーおよび現像液 1 に用いた界面活性剤の種類を表 3 のように変更したこと以外は、実施例 1 を繰り返した。結果を表 3 に示す。

【0301】

[比較例 1 ~ 5]

40

実施例 1 において、バインダーポリマーおよび現像液 1 に用いた界面活性剤の種類を表 3 のように変更したこと以外は、実施例 1 を繰り返した。結果を表 3 に示す。なお、比較例 1 ~ 5 で用いたバインダーポリマーおよび現像液 1 に用いた界面活性剤を以下の表 4 および 5 に示す。なお、NW - 2 は、現像液 1 に替えて、表 5 に示した組成を有する水溶液を現像液として使用したものである。

【0302】

【表 3】

実施例 No.	バンダー ポリマー	現像液	耐刷性 現像条件1	現像性 現像条件1	現像性 現像条件2
1	P-1	W-1	9万枚	良好	やや残色
2	P-1	W-4	12万枚	良好	良好
3	P-1	W-6	10万枚	良好	良好
4	P-3	W-1	7万枚	良好	やや残色
5	P-3	W-4	10万枚	良好	良好
6	P-3	W-6	8.5万枚	良好	良好
7	P-6	W-1	6万枚	良好	やや残色
8	P-6	W-4	7万枚	良好	良好
9	P-6	W-6	7万枚	良好	良好
比較例 No.					
1	P-1	NW-1	現像不良	現像不良	現像不良
2	P-1	NW-2	3万枚	残色	残色
3	NP-1	W-1	4万枚	残色	残色
4	NP-1	W-4	4万枚	残色	残色
5	NP-2	W-4	3万枚	残色	残色

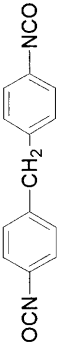

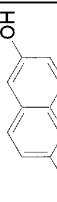
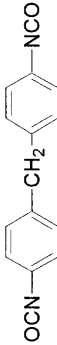

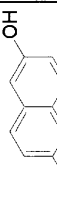
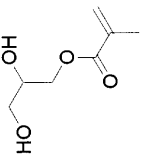
10

20

30

40

【表 4】

ポリマー No.	使用したジイソシアネート化合物 (モル%)		使用したジオール化合物 (モル%)		Mw
NP-1		80			56000
NP-2		80			60000
					

【表 5】

界面活性剤 No.	使用した界面活性剤
NW-1	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\overset{\overset{\text{CH}_3}{ }}{\overset{\overset{\text{CH}_3}{ }}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3 \quad \text{Cl}^-$
NW-2	水酸化カリウム(0.0177g)と水(1000g)とを混合して得た液(pH=10.5)

10

20

【0305】

表3から、本発明の構成によれば、バインダーポリマーが親水性基として、スルホン酸基、スルホン酸を中和した塩、リン酸基、および、リン酸を中和した塩から選択される少なくとも1つの官能基を含み、かつ、現像液が、芳香族環およびスルホン酸を中和した塩の構造を含む界面活性剤を1種以上含有してなることから、比較例に比べて、現像性および耐刷性が良好となることが分かる。

30

【図面の簡単な説明】

【0306】

【図1】自動現像処理機の構造を示す説明図である。

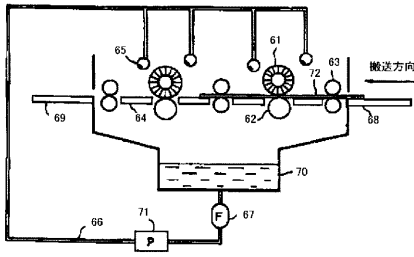
【符号の説明】

【0307】

- 61 回転ブラシロール
- 62 受けロール
- 63 搬送ロール
- 64 搬送ガイド板
- 65 スプレーパイプ
- 66 管路
- 67 フィルター
- 68 給版台
- 69 排版台
- 70 現像液タンク
- 71 循環ポンプ
- 72 版

40

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 山口 修平

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

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特開2007-249037(JP,A)

特開2007-171406(JP,A)

特開2001-264978(JP,A)

特開2003-215801(JP,A)

特開平02-287547(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F7/00; G03F7/004-7/18; 7/26-7/42