

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3841397号
(P3841397)

(45) 発行日 平成18年11月1日(2006.11.1)

(24) 登録日 平成18年8月18日(2006.8.18)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 3 F 7/039 (2006.01)

G O 3 F 7/039

G 0 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 5

G 0 3 F 7/00 (2006.01)

G O 3 F 7/00 5 O 3

B 4 1 N 1/14 (2006.01)

B 4 1 N 1/14

請求項の数 1 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2001-380184 (P2001-380184)
 (22) 出願日 平成13年12月13日(2001.12.13)
 (65) 公開番号 特開2003-177533 (P2003-177533A)
 (43) 公開日 平成15年6月27日(2003.6.27)
 審査請求日 平成16年3月9日(2004.3.9)

(73) 特許権者 000005201
 富士写真フイルム株式会社
 神奈川県南足柄市中沼2 1 〇番地
 (74) 代理人 100105647
 弁理士 小栗 昌平
 (74) 代理人 100105474
 弁理士 本多 弘徳
 (74) 代理人 100108589
 弁理士 市川 利光
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (72) 発明者 河内 幾生
 静岡県榛原郡吉田町川尻4 〇〇〇番地 富
 士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感赤外線感光性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

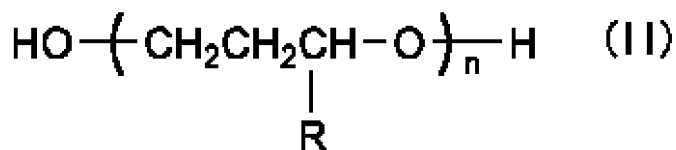
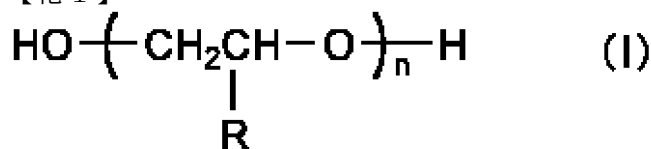
【請求項 1】

- (A) ポリウレタン樹脂、
 (B) ノボラック樹脂、
 (C) 光熱変換剤

を含有し、且つ (A) ポリウレタン樹脂が、下記一般式 (I) 又は (II) で表されるジオールを構成成分として有する感赤外線感光性組成物であって、

(A) ポリウレタン樹脂が、酸性水素原子を持つ置換基を含有し、且つ、前記感赤外線感光性組成物中の (A) ポリウレタン樹脂の含量が、固形分換算で 1 ~ 3 0 重量%であることを特徴とする感赤外線感光性組成物。

【化 1】



式中、Rはそれぞれ水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を示し、nは2以上の整数を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は感赤外線感光性組成物に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用のポジ型の平版印刷版用原版の画像形成層等を使用することができる感赤外線感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、コンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムとしては、▲1▼電子写真法によるもの、▲2▼Arレーザによる露光と後加熱の組み合わせによる光重合系、▲3▼感光性樹脂上に銀塩感材を積層したもの、▲4▼シルバーマスタータイプのもの、▲5▼放電破壊やレーザ光によりシリコンゴム層を破壊することによるもの等が知られている。

【0003】

しかしながら▲1▼の電子写真法を用いるものは、帯電、露光、現像等処理が煩雑であり、装置が複雑で大きくなりやすいものになる。▲2▼の方法では後加熱工程を要するほか、高感度な版材を要し、明室での取扱いが難しくなる。▲3▼、▲4▼の方法では銀塩を使用するため処理が煩雑になり、コストが高くなる欠点がある。また▲5▼の方法は比較的完成度の高い方法であるが、版面に残るシリコン滓の除去に問題点を残している。一方、近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザは高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザは非常に有用である。

【0004】

従来の平版印刷版材料として、特公昭46-27919号公報には、加熱する前には不溶性もしくは僅かに可溶性であり、熱の影響下に溶媒中でより可溶性になし得る重合体化合物または組成物を混入した記録層を含む記録材料を情報に従って加熱し、画像形成する方法が記載されている。また、特開昭56-69192号公報にはノボラック型フェノール樹脂とカーボンブラックを含有する感熱層を有する感熱記録材料が開示されている。しかしながら、これらは、レーザ光を用いずに画像を記録した場合の実施例しか開示されておらず、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、上記の近赤外から赤外に発光領域を持つレーザを用いて画像を記録した場合には、地汚れや耐刷力の低下などで必ずしも良好な印刷物を得ることができなかった。良好な印刷物を得るためには、露光後アルカリ現像処理される際に、光の照射された部分（非画像部）が容易に溶解され、光の当たらなかった部分（画像部）が残存し更にこの残存した画像部の耐久性が良好である必要がある。即ち、上記公知技術では、レーザ光を用いた場合、画像の記録性が良好でないため、非画像部が溶解しにくく、また画像部が溶解され易くなっていると考

10

20

30

40

50

えられた。

【0005】

このような上記の公知技術の問題点に対しては、特開平7-285275号公報では、画像形成層に、結着剤と、光を吸収し熱を発生する物質と、熱分解性でありかつ分解しない状態では該結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を含む画像記録材料を用いることにより、従来の処理装置や印刷装置をそのまま利用できる、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版可能な記録性の良いものを提供することができる旨を開示している。しかしながら、上記特開平7-285275号公報で開示された技術においても、活性度の落ちた疲労現像液での処理性（現像ラチチュード）が十分なものではなかった。

【0006】

10

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記従来の技術の欠点を克服し、平版印刷版用原版の画像形成層等に用いた場合に、活性度の落ちた疲労現像液での処理性（現像ラチチュード）に優れる感赤外線感光性組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究を進めた結果、例えば、平版印刷版用原版の画像形成層に使用することができる感赤外線感光性組成物に特定のポリウレタン樹脂を添加することにより、上記目的が達成されることを見いだした。

即ち、本発明は下記構成により達成される。

20

【0008】

- (1) (A) ポリウレタン樹脂、
- (B) ノボラック樹脂、
- (C) 光熱変換剤

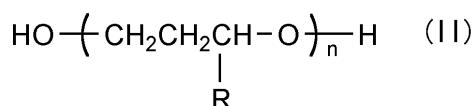
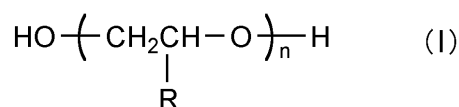
を含有し、且つ (A) ポリウレタン樹脂が、下記一般式 (I) 又は (II) で表されるジオールを構成成分として有する感赤外線感光性組成物であって、

(A) ポリウレタン樹脂が、酸性水素原子を持つ置換基を含有し、且つ、前記感赤外線感光性組成物中の (A) ポリウレタン樹脂の含量が、固形分換算で 1～30 重量%であることを特徴とする感赤外線感光性組成物。

【0009】

30

【化2】



40

【0010】

式中、Rはそれぞれ水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を示し、nは2以上の整数を示す。

【0011】

以下に、好ましい態様を記載する。

(2) (C) 光熱変換剤がシアニン染料であることを特徴とする前記 (1) に記載の感赤外線感光性組成物。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の感赤外線感光性組成物について、詳細に説明する。

50

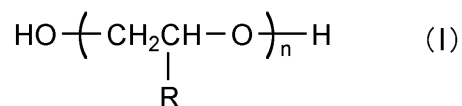
まず、(A) ポリウレタン樹脂 (「(A) 成分」、「(A) 樹脂」と略記することもある) について詳細に説明する。

【0013】

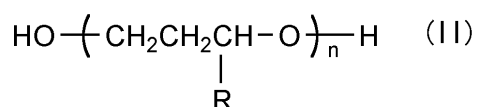
本発明の(A) 樹脂は、下記一般式 (I) 又は (II) で表されるジオールを構成成分として有する。

【0014】

【化3】



10



【0015】

式中、Rはそれぞれ水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を示し、nは2以上の整数を示す。

Rにおける炭素数1～8のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基等が挙げられる。 20

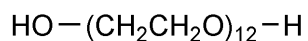
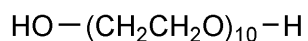
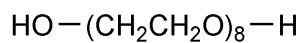
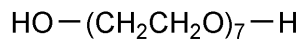
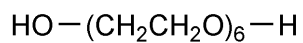
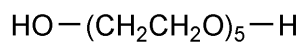
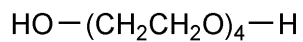
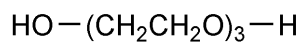
【0016】

以下に、本発明の上記一般式 (I) 又は (II) で表されるジオールの具体例を示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0017】

【化4】

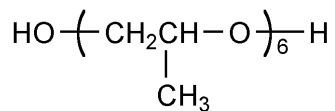
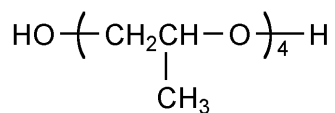
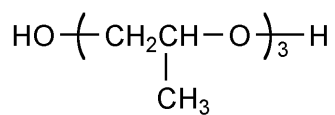
(I) の具体例



ポリエチレングリコール (平均分子量1000)

ポリエチレングリコール (平均分子量2000)

ポリエチレングリコール (平均分子量4000)



ポリプロピレングリコール (平均分子量1000)

ポリプロピレングリコール (平均分子量2000)

ポリプロピレングリコール (平均分子量4000)

【 0 0 1 8 】

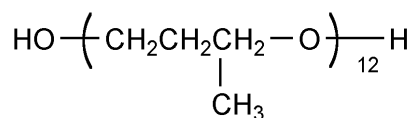
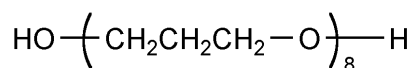
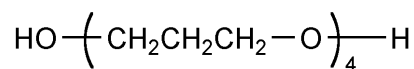
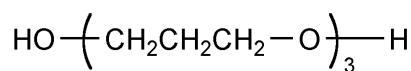
【 化 5 】

10

20

30

(II) の具体例



10

【0019】

上記 (A) ポリウレタン樹脂は種々の方法で製造することができる。例えば、下記一般式 (III) で表わされるジイソシアネート化合物と、上記一般式 (I)、(II) で表されるジオール化合物との反応生成物を基本骨格とするポリウレタン樹脂が挙げられる。



20

【0020】

式中、 R^1 は置換基（例えば、アルキル、アルケニル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノの各基が好ましい。）を有していてもよい二価の脂肪族又は芳香族炭化水素を示す。必要に応じ、 R^1 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエステル、ウレタン、アミド、ウレイド基、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよい。

【0021】

一般式 (III) で示されるジイソシアネート化合物として、具体的には以下に示すものが含まれる。即ち、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートの二量体、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等の如き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如き脂肪族ジイソシアネート化合物、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサン-2, 4（又は2, 6）-ジイソシアネート、1, 3-（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等の如き脂肪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如き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。

30

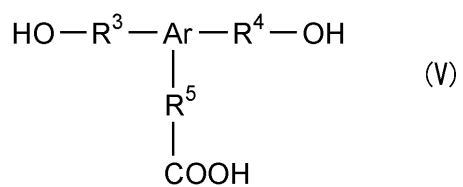
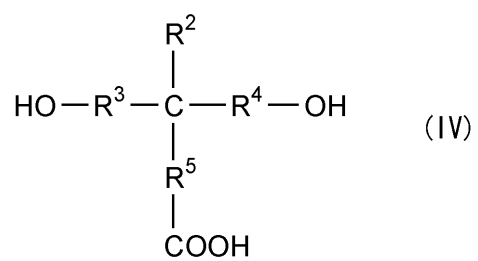
【0022】

(A) ポリウレタン樹脂は、下記一般式 (IV) ~ (X) で表わされる酸性水素原子を持つ置換基を有するジオールを組み合わせた反応生成物であると好ましい。

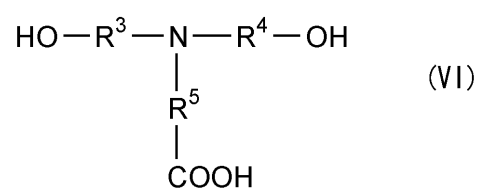
40

【0023】

【化6】



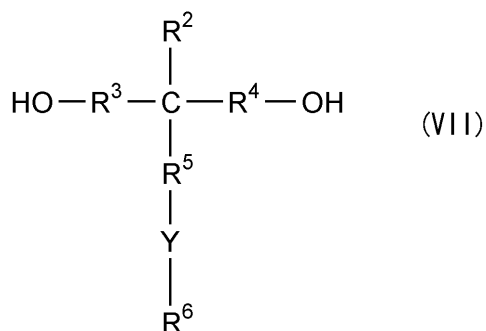
10



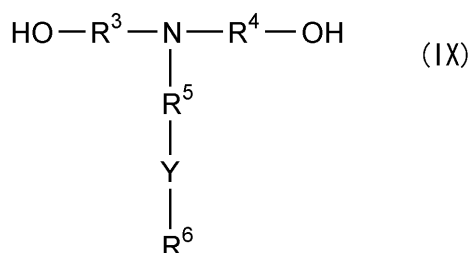
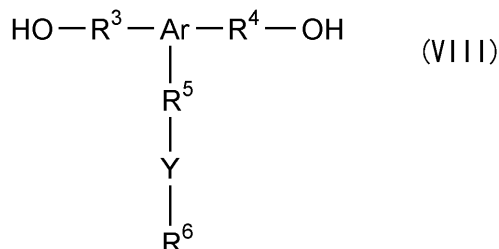
20

【 0 0 2 4 】

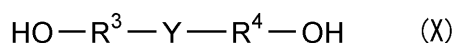
【 化 7 】



10



20



30

【0025】

R^2 は水素原子、置換基（例えば、アルキル、アリアル、アルコキシ、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド、ハロゲノの各基が好ましい。）を有していてもよいアルキル、アルケニル、アラルキル、アリアル、アルコキシ、アリーロキシ基を示し、好ましくは水素原子、炭素数1～8個のアルキル基もしくは炭素数2～8個のアルケニル基、炭素数6～15個のアリアル基を示す。 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ同一でも相異していてもよい、単結合、置換基（例えば、アルキル、アルケニル、アラルキル、アリアル、アルコキシ及びハロゲノの各基が好ましい。）を有していてもよい二価の脂肪族又は芳香族炭化水素を示す。好ましくは炭素数1～20個のアルキレン基、炭素数6～15個のアリーレン基、更に好ましくは炭素数1～8個のアルキレン基を示す。

40

また、必要に応じ、 R^3 、 R^4 、 R^5 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエステル基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基、炭素-炭素不飽和結合を有していてもよい。なお、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 のうちの2又は3個で環を形成してもよい。

Ar は置換基を有していてもよい三価の芳香族炭化水素を示し、好ましくは炭素数6～15個の芳香族基を示す。

【0026】

式中、 R^6 は置換基（例えば、アルキル、アルコキシ、ハロゲノの各基が好ましい。）を有していてもよい一価の脂肪族又は芳香族炭化水素を示す。好ましくは炭素数1～20個のアルキル基又は炭素数2～20個のアルケニル基、炭素数6～15個のアリアル基、炭

50

素数 7～15 個のアラルキル基を示す。更に好ましくは炭素数 1～8 個のアルキル基、又は炭素数 2～8 個のアルケニル基、炭素数 6～10 個のアリール基を示す。

Y は N-スルホニルアミド基 ($-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-$)、N-スルホニルウレイド基 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-$)、N-アミノスルホニルアミド基 ($-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-$) 又はスルホニルウレタン基 ($-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-$) を示す。

【0027】

一般式 (IV)、(V) 又は (VI) で示されるカルボキシル基を有するジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。

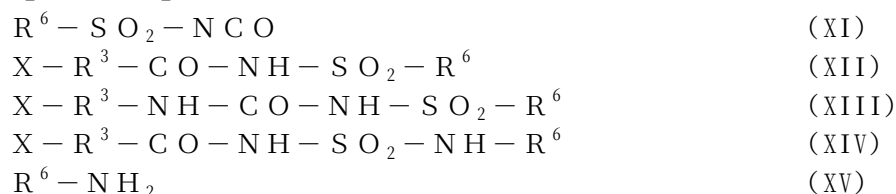
即ち、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-カルボキシープロピオンアミド等が挙げられる。

10

【0028】

一般式 (VII)、(VIII)、(IX) 又は (X) で示されるジオール化合物は、例えば一般式 (IV)、(V)、(VI) で示されるカルボキシル基を有するジオール化合物のヒドロキシ基を保護した後、塩基存在下、一般式 (XI)、(XII)、(XIII)、(XIV) の化合物との反応により合成される。更に、クロロスルホニルイソシアネートと反応させた後、一般式 (XI) のアミン化合物と反応させることにより合成される。

【0029】



20

【0030】

式中、X は塩素原子又は臭素原子を示す。スルホニルウレタン基の場合、トリヒドロキシ化合物の 1 つはヒドロキシ基を一般式 (XI) の化合物と反応させることにより合成できる。

【0031】

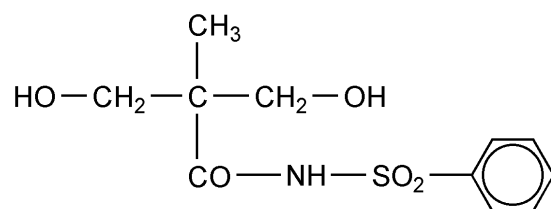
具体的には一般式 (VII)、(VIII) (IX) 及び (X) で示されるジオール化合物としては、以下に示すものが含まれる。

30

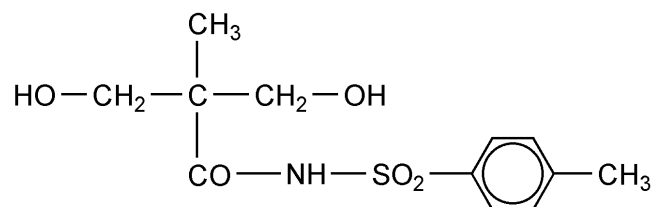
【0032】

【化 8】

(No. 1)

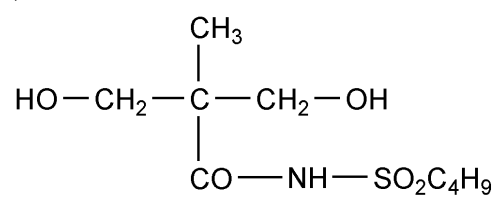


(No. 2)



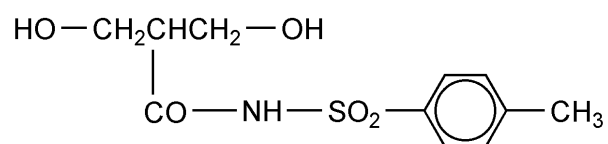
10

(No. 3)



20

(No. 4)

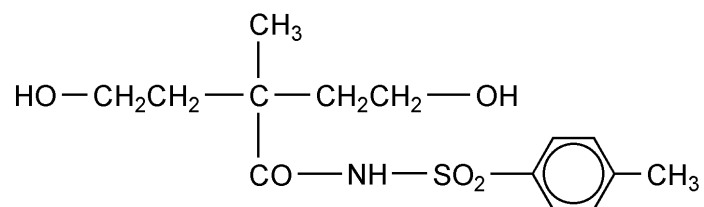


30

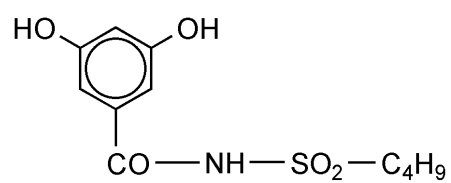
【 0 0 3 3 】

【化 9】

(No. 5)

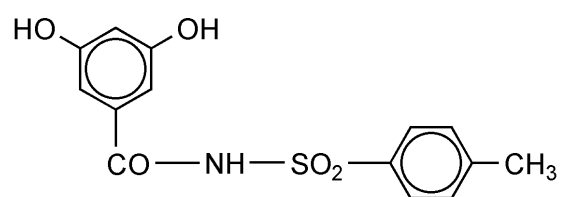


(No. 6)



10

(No. 7)

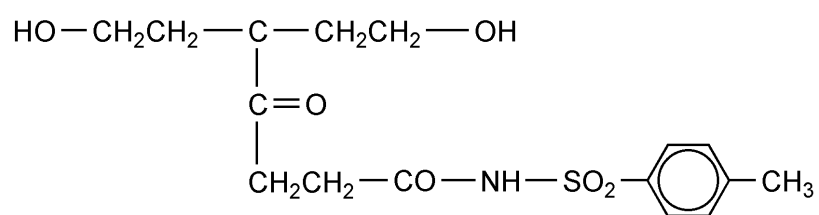


20

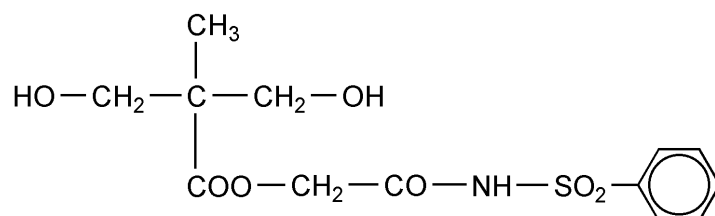
【 0 0 3 4 】

【 化 1 0 】

(No. 8)

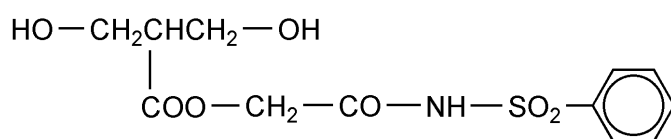


(No. 9)



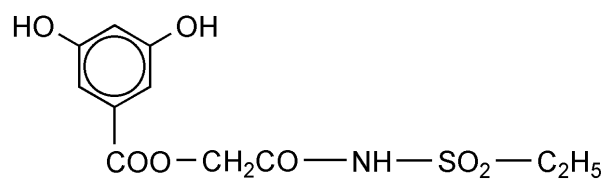
10

(No. 10)



20

(No. 11)

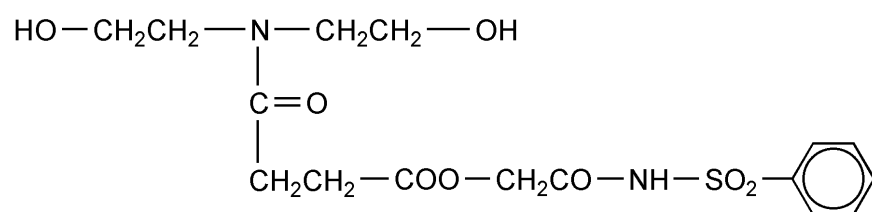


30

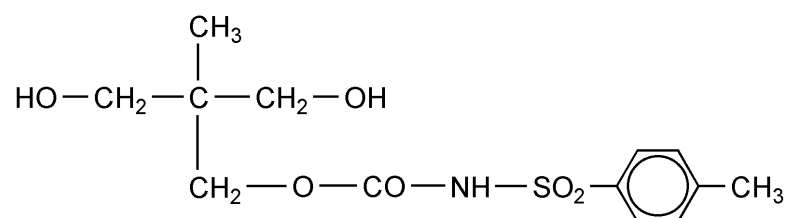
【 0 0 3 5 】

【 化 1 1 】

(No. 12)

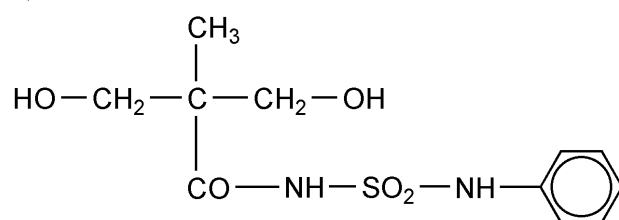


(No. 13)



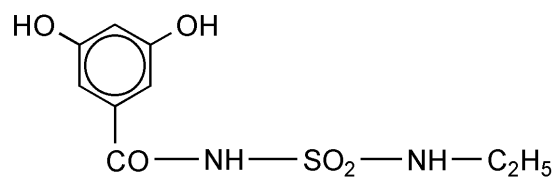
10

(No. 14)



20

(No. 15)

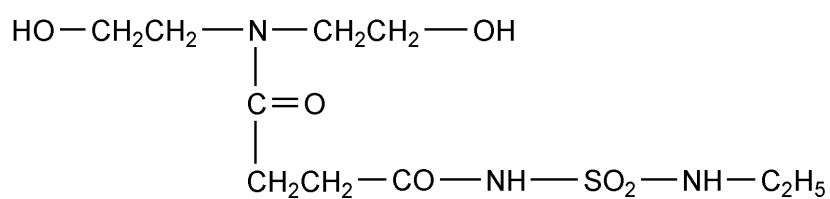


30

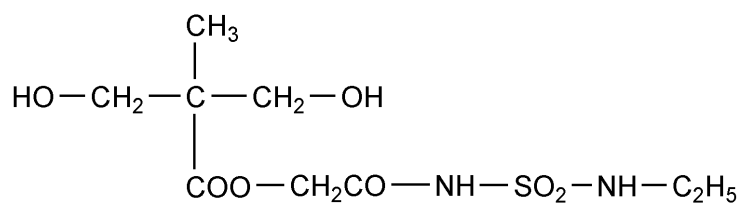
【 0 0 3 6 】

【 化 1 2 】

(No. 16)

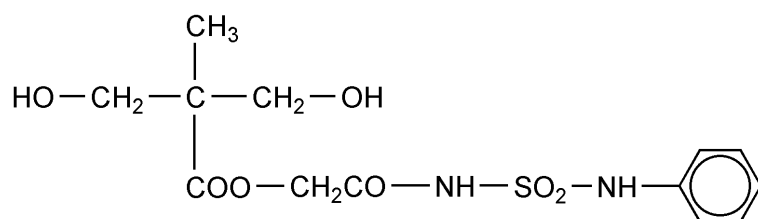


(No. 17)



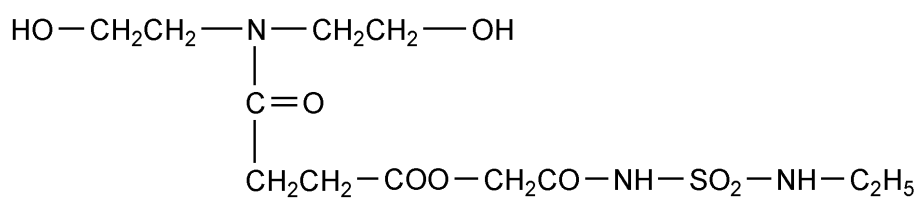
10

(No. 18)



20

(No. 19)

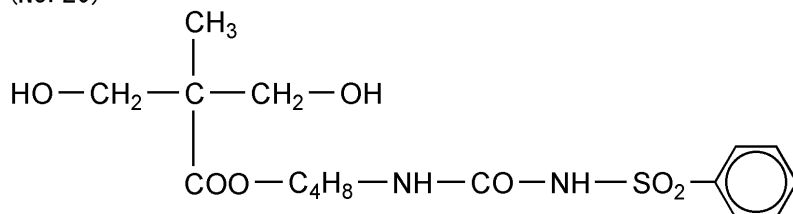


30

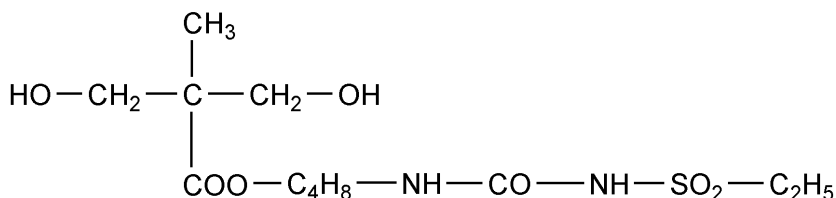
【 0 0 3 7 】

【 化 1 3 】

(No. 20)

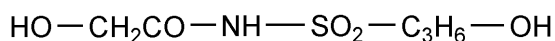


(No. 21)



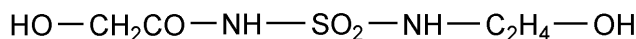
10

(No. 22)

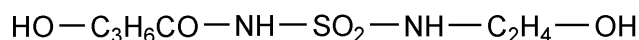


20

(No. 23)



(No. 24)



30

【0038】

また本発明に好適に使用される上記ポリウレタン樹脂の分子量は重量平均（ポリスチレン標準）で5000～800,000である。好ましい重量平均分子量は10,000～500,000であり、更に好ましくは20,000～200,000である。このときの分散度（ M_w/M_n ）は20以下であり、好ましくは16以下、更に好ましくは14以下である。分子量が低いと効果が小さく、分子量が高いと現像性が著しく低下する。

【0039】

本発明のポリウレタン樹脂の感光性組成物中の含量は、固形分換算で1～30重量%、好ましくは2～20重量%である。本発明のポリウレタン樹脂は上記ジイソシアネート化合物及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な触媒を添加し、加熱することにより合成される。

40

使用するジイソシアネート及びジオール化合物のモル比は好ましくは0.8：1～1.2：1であり、ポリマー末端にイソシアネート基が残存した場合、アルコール類又はアミン類等で処理することにより、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成される。

【0040】

次に本発明に用いられる（A）ポリウレタン樹脂の合成例を示す。

（合成例1）

コンデンサー、かくはん機を備えた500mlの3つ口丸底フラスコに、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸14.6g（0.109mole）、テトラエチレングリコール13.3g（0.0686mole）および1,4-ブタンジオール2.05g（0.0

50

228 mole) を加え、N, N-ジメチルアセトアミド 118 g に溶解した。これに、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 30.8 g (0.123 mole)、ヘキサメチレンジイソシアネート 13.8 g (0.0819 mole) および触媒としてジラウリン酸ジ-n-ブチルスズ 0.1 g を添加し、攪拌下、90℃、7 時間加熱した。この反応液に、N, N-ジメチルアセトアミド 100 ml、メタノール 50 ml および酢酸 50 ml を加え、攪拌した後に、これを水 4 リットル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、水にて洗浄後、減圧乾燥させることにより、60 g のポリマー（ポリウレタン樹脂（a））を得た。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）にて分子量を測定したところ、重量平均（ポリスチレン標準）で 70000 であった。又滴定によりカルボキシル基含量を測定したところ 1.43 meq/g であった。

【0041】

（合成例 2～6）

〔表 1〕に示したジイソシアネート、〔表 2〕に示したジオール化合物を用いて、合成例 1 と同様にしてポリウレタン樹脂（b）～（f）を合成した。滴定により測定した酸含量及び GPC により測定した分子量をあわせて〔表 2〕に示す。

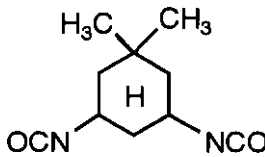
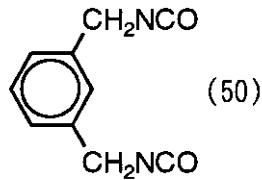
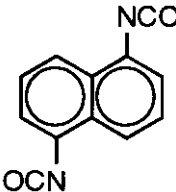
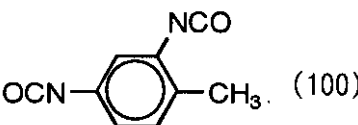
（比較合成例 1）

比較のため一般式（1）で表わされるジオール成分を含まないポリウレタン樹脂（g）、（h）を合成した、使用したジイソシアネートを〔表 3〕に、ジオール化合物、酸含量及び分子量を〔表 4〕に示す。

【0042】

【表 1】

表1

合成例	ポリウレタン樹脂	使用したジイソシアネート化合物 (モル%)
2	b	$\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$ (70) $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ (30)
3	c	 (50)  (50)
4	d	$\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$ (80) $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ (20)
5	e	 (30) $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ (70)
6	f	 (100)

10

20

30

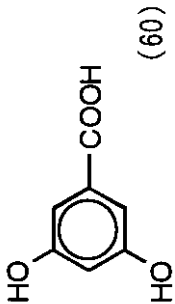
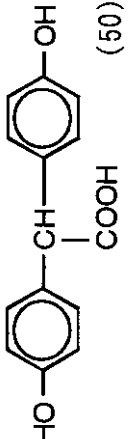
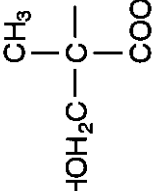
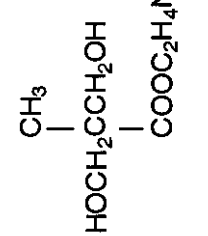
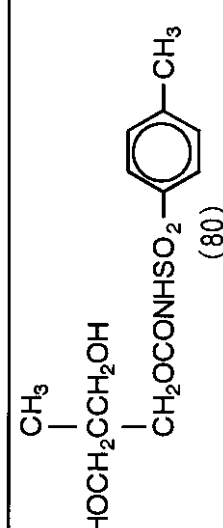
40

50

【 0 0 4 3 】

【表 2】

表2

合成例	ポリウレタン 樹脂	使用したジオール化合物(モル%)	酸含有 [mg/m ²]	重量平均分子量 (ポリスチレン換算)
2	b	 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}$ (40)	1.68	80,000
3	c	 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{H}$ (50)	1.20	60,000
4	d	 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{H}$ (25)	1.68	50,000
5	e	 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H}$ (20)	1.60	32,000
6	f	 平均分子量1000 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (20)	1.66	30,000

【 0 0 4 4 】

【表 3】

10

20

30

40

表3

比較 合成例	ポリウレタン 樹脂	使用したジイソシアネート化合物 (モル%)
1	g	$\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$ (60) $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ (40)
2	h	$\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$ (80) $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ (20)

【0045】

【表4】

表4

比較 合成例	ポリウレタン 樹脂	使用したジオール化合物 (モル%)	酸含有 [mg/m ²]	重量平均分子量 (ポリスチレン換算)
1	g	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2\text{CCH}_2\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ (54) $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ (46)	1.63	70,000
2	h	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2\text{CCH}_2\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ (65) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (35)	1.69	120,000

【0046】

次に、本発明に係る前記（B）ノボラック樹脂について詳細に説明する。

本発明に用いるノボラック樹脂としては、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール（m-，p-，又はm-/p-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が好ましく挙げられる。

【0047】

また更に、米国特許第4，123，279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3-8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体が挙げられる。また、その重量平均分子量が500以上であることが好ましく、1，000-700，000であることがより好ましい。また、その数平均分子量が500以上であることが好ましく、750-650，000であることがより好ましい。分散度（重量平均分子量/数平均分子量）は、1.1-10であることが好ましい。

【0048】

また、本発明に用いるノボラック樹脂は、本発明の感赤外線感光性組成物を平版印刷版の

10

20

30

40

50

感光層に用いる際、その感光層全固形分中、50重量%以上であることが必要で、それ以下の場合、バーニング処理による耐刷向上効果が低くて使用できない。70重量%以上であることがより好ましく、80重量%以上であることが特に好ましい。

【0049】

本発明の感赤外線感光性組成物には、(C)光熱変換剤(以下、(C)成分ともいう)を添加する。

【0050】

本発明において用いられる(C)光熱変換剤は、赤外光を吸収し熱を発生する物質であれば特に制限はなく、赤外線吸収染料のほか、赤外線吸収顔料として知られる種々の顔料もしくは、例示した以外の赤外線吸収染料を用いることができる。

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

【0051】

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

【0052】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0053】

顔料の粒径は0.01 μ m~10 μ mの範囲にあることが好ましく、0.05 μ m~1 μ mの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 μ m~1 μ mの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 μ m未満のときは分散物の記録層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 μ mを越えると記録層の均一性の点で好ましくない。

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

【0054】

染料としては、市販の染料及び文献(例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。

本発明において、これらの顔料、もしくは染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【0055】

そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する顔料としてはカーボンブラックが好適に用いられる。また、赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては、例えば特開昭5

10

20

30

40

50

8-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0056】

また、染料として米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4,327,169号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物等が、市販品としては、エポリン社製のEpolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125等が、特に好ましく用いられる。

【0057】

また、染料として特に好ましい別の例として、米国特許第4,756,993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。これらの顔料もしくは染料は、全固形分に対し0.01～50重量%、好ましくは0.1～10重量%、染料の場合特に好ましくは0.5～10重量%、顔料の場合特に好ましくは3.1～10重量%の割合で添加することができる。

【0058】

顔料もしくは染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると画像形成層の均一性が失われ、画像形成層の耐久性が悪くなる。これらの染料もしくは顔料は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【0059】

本発明の感赤外線感光性組成物には、更にノボラック樹脂以外の（D）水不溶アルカリ水可溶性樹脂（以下、アルカリ可溶性樹脂という）を添加することが好ましい。

【0060】

アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、N-（4-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミドの共重合体、ヒドロキノモノメタクリレート共重合体の他、特開平7-28244号公報記載のスルホニルイミド系ポリマー、特開平7-36184号公報記載のカルボキシル基含有ポリマーなどが挙げられる。その他特開昭51-34711号公報に開示されているようなフェノール性水酸基を含有するアクリル系樹脂、特開平2-866号に記載のスルホンアミド基を有するアクリル系樹脂や、ウレタン系の樹脂等、種々のアルカリ可溶性の高分子化合物も用いることができる。これらのアルカリ可溶性高分子化合物は、重量平均分子量が500～20,000で数平均分子量が200～60,000のものが好ましい。かかるアルカリ可溶性の高分子化合物は1種類あるいは2種類以上を組合せて使用してもよく、全組成物の80重量%以下の添加量で用いられる。

【0061】

更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物を

併用することは画像の感脂性を向上させる上で好ましい。かかるアルカリ可溶性樹脂は、通常、組成物全重量の90重量%以下の添加量で用いられる。

【0062】

本発明において、他のアルカリ可溶性樹脂として、特に好ましくは、(a-1)フェノール性水酸基、(a-2)スルホンアミド基、(a-3)活性イミド基のいずれかの官能基を分子内に有する高分子化合物が挙げられ、例えば以下のものが例示される。

【0063】

(a-1)フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いることができる。側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、あるいは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を挙げることができる。

フェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはヒドロキシスチレン等が挙げられる。具体的には、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。

かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、1種類以上あるいは2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

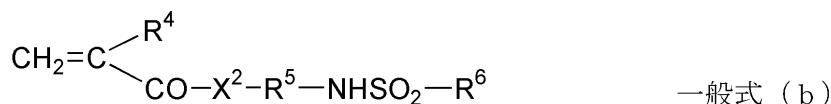
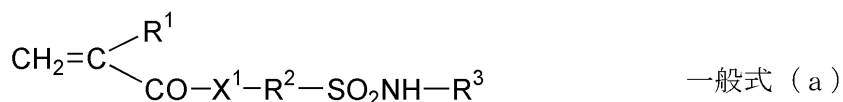
【0064】

(a-2)スルホンアミド基を有する高分子化合物としては、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を挙げることができる。スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも1つの水素原子が結合したスルホンアミド基-NH-SO₂-と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基、またはビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホン基または置換スルホンイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。

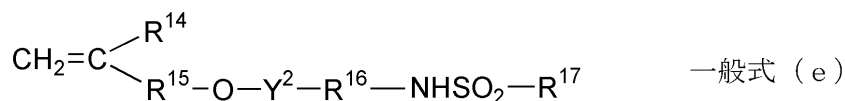
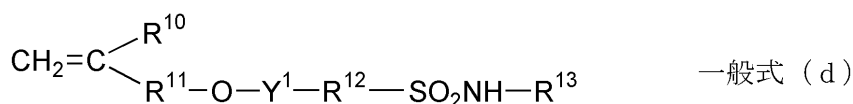
このような化合物としては、例えば、下記一般式(a)~(e)で表される化合物が挙げられるが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

【0065】

【化14】



10



20

【0066】

式中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に酸素原子又は NR^7 を表す。 R^1 、 R^4 は、それぞれ独立に水素原子又は CH_3 を表す。 R^2 、 R^5 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{16} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 R^3 、 R^7 、 R^{13} は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、 R^6 、 R^{17} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。 R^8 、 R^{10} 、 R^{14} は、それぞれ独立に水素原子又は CH_3 を表す。 R^{11} 、 R^{15} は、それぞれ独立に単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ独立に単結合又は CO を表す。

30

【0067】

中でも、 m -アミノスルホニルフェニルメタクリレート、 N -(p -アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、 N -(p -アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、 N -(p -アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

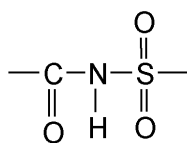
40

【0068】

(a-3) 活性イミド基を有する高分子化合物は、下記式で表される活性イミド基を分子内に有するものであり、この高分子化合物としては、1分子中に、下記の式で表わされる活性イミノ基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を挙げることができる。

【0069】

【化15】



【0070】

このような化合物としては、具体的には、N-（p-トルエンスルホニル）メタクリルアミド、N-（p-トルエンスルホニル）アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0071】

10

さらに、他のアルカリ可溶性樹脂としては、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、及び活性イミド基を有する重合性モノマーのうちの2種以上を重合させた高分子化合物、或いはこれらの2種以上の重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を使用することができる。

フェノール性水酸基を有する重合性モノマーに、スルホンアミド基を有する重合性モノマー及び／又は活性イミド基を有する重合性モノマーを共重合させる場合には、これら成分の配合重量比は50：50から5：95の範囲にあることが好ましく、40：60から10：90の範囲にあることが特に好ましい。

【0072】

20

他のアルカリ可溶性樹脂が前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと、他の重合性モノマーとの共重合体である場合には、アルカリ可溶性を付与するモノマーは10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。共重合成分が10モル%より少ないと、アルカリ可溶性が不十分となりやすく、現像ラチチュードの向上効果が十分達成されないことがある。

【0073】

前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと共重合させるモノマー成分としては、例えば、下記（1）～（12）に挙げるモノマーを用いることができるがこれらに限定されるものではない。

30

【0074】

（1）例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、およびメタクリル酸エステル類。

（2）アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

（3）メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

40

（4）アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド。

（5）エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル

50

、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

【0075】

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0076】

他のアルカリ可溶性樹脂が、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーの単独重合体あるいは共重合体の場合、重量平均分子量が2000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましい。さらに好ましくは、重量平均分子量が5000~300000で、数平均分子量が800~250000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が、1.1~10のものである。

【0077】

次に本発明による画像形成層用の組成物としての感光性組成物を調製するに際して添加することのできる他の成分について説明する。

ポジ型感光性組成物としては、露光の前後で現像液に対する溶解性または膨潤性が変化するものならば使用できるが、その中に含まれる好ましいものとしては、o-キノンジアジド化合物が挙げられる。例えば、アルカリ可溶性樹脂とo-キノンジアジド化合物とを含有するポジ型感光性組成物の場合、o-キノンジアジド化合物は、少なくとも1つのo-キノンジアジド基を有する化合物で、活性光線によりアルカリ水溶液に対する溶解性を増すものが好ましい。

【0078】

この様なものとしては、種々の構造のものが知られており、例えば、J.KOSAR著「Light-Sensitive Systems」(John Wiley & Sons, Inc, 1965年発行) P.336~P.352に詳細に記載されている。ポジ型感光性樹脂組成物の感光性化合物としては、特に種々のヒドロキシル化合物とo-ベンゾキノンジアジドあるいはo-ナフトキノンジアジドのスルホン酸エステルが好適である。

【0079】

上記のようなo-キノンジアジド化合物としては、例えば、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとフェノール・ホルムアルデヒド樹脂またはクレゾール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル；米国特許第3,635,709号明細書に記載されている1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとピロガロール・アセトン樹脂とのエステル；特公昭63-13,528号公報に記載されている1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとレゾルシン-ベンズアルデヒド樹脂とのエステル；特公昭62-44,257号公報に記載されている1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとレゾルシン-ピロガロール・アセトン共縮合樹脂とのエステル；

【0080】

特公昭56-45, 127号公報に記載されている末端にヒドロキシ基を有するポリエステルに1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニクロライドをエステル化させたもの; 特公昭50-24, 641号公報に記載されているN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドのホモポリマーまたは他の共重合しうるモノマーとの共重合体に1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニクロライドをエステル化させたもの; 特公昭54-29, 922号公報に記載されている1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニクロライドとビスフェノール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル; 特公昭52-36, 043号公報に記載されているp-ヒドロキシスチレンのホモポリマーまたは他の共重合しうるモノマーとの共重合体に1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニクロライドをエステル化させたもの; 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニクロライドとポリヒドロキシベンゾフェノンとのエステルがある。

10

【0081】

その他、本発明に使用できる公知のo-キノンジアジド化合物としては、特開昭63-80, 254号、特開昭58-5, 737号、特開昭57-111, 530号、特開昭57-111, 531号、特開昭57-114, 138号、特開昭57-142, 635号、特開昭51-36, 129号、特公昭62-3, 411号、特公昭62-51, 459号、特公昭51-483号などの各明細書に記載されているものなどを上げることができる。前記のo-キノンジアジド化合物の含有量は、感光性組成物の全固形分に対して、通常5~60重量%で、より好ましくは10~40重量%である。

【0082】

20

感光性組成物中には、更に必要に応じて、感度を高めるための環状酸無水物、露光後直ちに可視像を得るための焼き出し剤、画像着色剤としての染料、その他のフィラーなどを加えることができる。

【0083】

本発明における感光性組成物中には、感度を高めるために環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を添加することが好ましい。

環状酸無水物としては米国特許第4, 115, 128号明細書に記載されているように無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ~ Δ 4~テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸等がある。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

30

【0084】

有機酸類としては、特開昭60-88942号公報、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、ホスフィン酸類、リン酸エステル類、カルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、1, 4-シクロヘキセン-2, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。

40

上記の環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類の感光性組成物中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは、0.1~5重量%である。

【0085】

露光後、直ちに可視像を得るための焼き出し剤としては、露光によって酸を放出する感光性化合物と、酸と塩を形成して色調を変える有機染料との組み合わせを挙げることができる。

50

【0086】

露光によって酸を放出する感光性化合物としては、例えば、特開昭50-36, 209号公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲン；特開昭53-36223号公報に記載されているトリハロメチル-2-ピロンやトリハロメチル-s-トリアジン；特開昭55-62444号公報に記載されている種々のo-ナフトキノンジアジド化合物；特開昭55-77742号公報に記載されている2-トリハロメチル-5-アリール-1, 3, 4-オキサジアゾール化合物；ジアゾニウム塩などを挙げることができる。これらの化合物は、単独または混合して使用することができ、その添加量は、組成物全重量に対し、0.3～15重量%の範囲が好ましい。

【0087】

本発明における、感光性組成物中には、光分解して酸性物質を発生する化合物の光分解生成物と相互作用することによってその色調を変える有機染料が少なくとも一種以上用いられる。

このような有機染料としては、ジフェニルメタン系、トリアリールメタン系、チアジン系、オキサジン系、フェナジン系、キサンテン系、アントラキノ系、イミノナフトキノ系、アゾメチン系の色素を用いることができる。具体的には次のようなものである。

【0088】

ブリリアントグリーン、エオシン、エチルバイオレット、エリスロシンB、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、フェノールフタレイン、1, 3-ジフェニルトリアジン、アリザリンレッドS、チモールフタレイン、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、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、オレンジIV、ジフェニルチオカルバゾン、2, 7-ジクロロフルオレセイン、パラメチルレッド、コンゴーレッド、ベンゾプルプリン4B、 α -ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、フェナセタリン、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、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〔保土谷化学工業（株）製〕、ビクトリアピュアブルーBOH〔保土谷化学工業（株）製〕、

【0089】

パテントピュアブルー〔住友三国化学工業（株）製〕、スーダンブルーII〔BASF社製〕、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、ファーストアッシュバイオレットR、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、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、2-カルボステアールアミノ-4-p-ジヒドロオキシエチル-アミノ-フェニルイミノナフトキノ、p-メトキシベンゾイル-p'-ジエチルアミノ-o'-メチルフェニルイミノアセトアニリド、シアノ-p-ジエチルアミノフェニルイミノアセトアニリド、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 $\sim$ β -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。

【0090】

特に好ましい有機染料は、トリアリールメタン系染料である。トリアリールメタン系染料では、特開昭62-2932471号公報、特許第2969021号公報に示されているような対アニオンとしてスルホン酸化合物を有するものが特に有用である。

これらの染料は単独又は混合して使用することができ、添加量は感光性組成物の総重量に対して0.3～15重量%が好ましい。また必要に応じて他の染料、顔料と併用でき、その使用量は染料及び顔料の総重量に対して70重量%以下、より好ましくは50重量%以下である。

【0091】

本発明は上記のポジ型平版印刷版用原版（ポジ型PS版ともいう）のほかにも、例えば次のタイプの平版印刷版材料にも同様に用いることができる。

（１） アルカリ可溶バインダー、酸発生剤、酸（熱）架橋性化合物を含むネガ型のレーザー直描型平版印刷材料。

（２） 光熱変換剤／熱ラジカル発生剤／ラジカル重合性化合物を含有するネガ型のレーザー直描型平版印刷版

【００９２】

（１）に使用するアルカリ可溶バインダーは前記と同様のものであり、酸発生剤は従来公知のものを使用することができる。

酸（熱）架橋性化合物とは、酸の存在下で架橋する化合物を指し、例えば、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基、若しくはアルコキシメチル基でポリ置換されている芳香族化合物及び複素環化合物が挙げられるが、その中でも好ましい例として、フェノール類とアルデヒド類を塩基性条件下で縮合させた化合物が挙げられる。

前記の化合物のうち好ましいものとしては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドを前記のように塩基性条件下で縮合させた化合物、同様にして、*m*-クレゾールとホルムアルデヒドから得られる化合物、ビスフェノールAとホルムアルデヒドから得られる化合物、4, 4'-ビスフェノールとホルムアルデヒドから得られる化合物、その他、GB第2, 082, 339号にレゾール樹脂として開示された化合物等が挙げられる。

【００９３】

これらの酸架橋性化合物は、重量平均分子量が500～100, 000で数平均分子量が200～50, 000のものが好ましい。他の好ましい例としては、EP-A第0, 212, 482号に開示されているアルコキシメチル又はオキシラニルメチル基で置換された芳香族化合物、EP-A第0, 133, 216号、DE-A第3, 634, 671号、DE第3, 711, 264号に開示された単量体及びオリゴマーメラミン-ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EP-A第0, 212, 482号に開示されたアルコキシ置換化合物等がある。さらに他の好ましい例は、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル、N-アルコキシメチル又はN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒド誘導体である。このなかでは、N-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

【００９４】

また、低分子量又はオリゴマーシラノールは、ケイ素含有架橋剤として使用できる。これらの例は、ジメチル-及びジフェニル-シランジオール、並びに既に予備縮合され且つこれらの単位を含有するオリゴマーであり、例えば、EP-A第0, 377, 155号に開示されたものを使用できる。

アルコキシメチル基でポリ置換された芳香族化合物及び複素環化合物のなかでは、ヒドロキシル基に隣接する位置にアルコキシメチル基を有し、且つそのアルコキシメチル基のアルコキシ基が炭素数18以下の化合物を好ましい例として挙げることができ、特に好ましい例として、下記一般式（B）～（E）の化合物を挙げるができる。

【００９５】

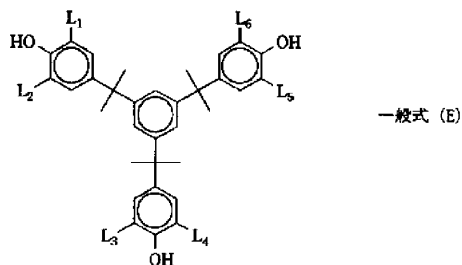
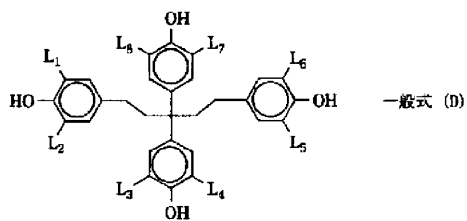
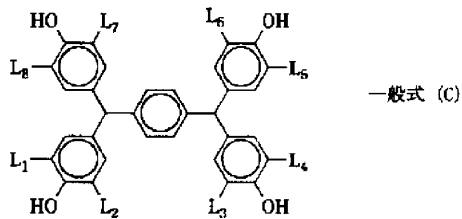
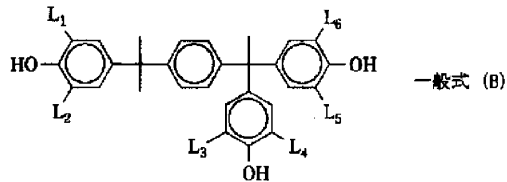
【化１６】

10

20

30

40



【0096】

式中 $L_1 \sim L_8$ は同じであっても異なってもよく、メトキシメチル、エトキシメチル等のように炭素数18以下のアルコキシ基で置換された、アルコキシメチル基を示す。これらは架橋効率がよく、耐刷性を向上させることができる点で好ましい。上記の熱により架橋する化合物は、1種類のみで使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

本発明に使用される酸架橋性化合物は、平版印刷版材料の全固形分中、5～80重量%、好ましくは10～75重量%、特に好ましくは20～70重量%の添加量で用いられる。酸架橋性化合物の添加量が5重量%未満であると得られる平版印刷版材料の感光層の耐久性が悪化し、また、80重量%を越えると保存時の安定性の点で好ましくない。

【0097】

(2) に使用される素材の具体例としては、その主な成分として、付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物、熱ラジカル発生剤、光熱変換剤等を含むものである。

【0098】

付加重合可能な二重結合を含む化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物の中から任意に選択することができる。例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつものである。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）と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等があげられる。

【0099】

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ペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

10

【0100】

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アクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

20

【0101】

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。

30

【0102】

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。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。さらに、前述のエステルモノマーの混合物もあげることができる。

40

【0103】

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



50

(ただし、R5およびR6はHあるいはCH₃を示す。)

【0104】

また、特開昭51-37193号に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。さらに日本接着協会誌 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。

なお、これらの二重結合を含む化合物の使用量は、全成分に対して5~70重量%(以下%と略称する。)、好ましくは10~50%である。 10

【0105】

熱ラジカル発生剤としては、従来公知の光重合開始剤として用いられている多くのものが有用である。また、アゾビス化合物(アゾビスイソブチロニトリル)やジアゾニウム化合物等も熱重合開始剤として使用できる。

また、光熱変換剤は、前記と同様のものである。

【0106】

その他本発明の組成物中には、画像のインキ着肉性を向上させるための、疎水基を有する各種樹脂、例えばオクチルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、t-ブチルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、t-ブチルフェノール・ベンズアルデヒド樹脂、ロジン変性ノボラック樹脂、及びこれら変性ノボラック樹脂のo-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル等;塗膜の可撓性を改良するための可塑剤、例えばフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、ブチルグリコレート、リン酸トリクレジル、アジピン酸ジオクチル等、種々の目的に応じて各種添加剤を加えることができる。これらの添加量は組成物全重量に対して、0.01~30重量%の範囲が好ましい。 20

【0107】

更にこれらの組成物中には、皮膜の耐摩耗性を更に向上させるための公知の樹脂を添加できる。これらの樹脂としては、例えばポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、ナイロン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等があり、単独または混合して使用することができる。添加量は組成物全重量に対して、2~40重量%の範囲が好ましい。 30

【0108】

また、本発明における感光性組成物中には、現像のラチチュードを広げるために、特開昭62-251740号公報や、特開平4-68355号公報に記載されているような非イオン性界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン性界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルなどが挙げられ、両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、アモーゲンK(商品名、第一工業製薬(株)製、N-テトラデシル-N,N-ベタイン型)、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、レボン15(商品名、三洋化成(株)製、アルキルイミダゾリン系)などが挙げられる。 40

上記非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤の感光性組成物中に占める割合は0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは、0.1~5重量%である。

【0109】

塗布面質の向上;本発明における感光性組成物中には、塗布面質を向上するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。 50

好ましい添加量は、全感光性組成物の0.001～1.0重量%であり、更に好ましくは0.005～0.5重量%である。

【0110】

また本発明における感光性組成物中には黄色系染料、好ましくは417nmの吸光度が436nmの吸光度の70%以上ある黄色系染料を添加することができる。

【0111】

本発明のフッ素系ポリマーを含んだ感光性樹脂組成物から平版印刷版用感光材料を得る場合には、まずそれが適当な支持体上に画像形成層として設けられる。本発明のフッ素系ポリマーを含んだ感光性樹脂組成物は、下記の有機溶剤の単独あるいは混合したものに溶解または分散され、支持体に塗布され乾燥される。有機溶剤としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、沸点40℃～200℃、特に60℃～160℃の範囲のものが、乾燥の際における有利さから選択される。勿論、本発明の界面活性剤が溶解するものを選択するのが良い。

【0112】

有機溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-またはイソ-プロピルアルコール、n-またはイソ-ブチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メトキシベンゼン等の炭化水素類、エチルアセテート、n-またはイソ-プロピルアセテート、n-またはイソ-ブチルアセテート、エチルブチルアセテート、ヘキシルアセテート等の酢酸エステル類、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼン等のハロゲン化物、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、

【0113】

エチレングリコール、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、ジエチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール等の多価アルコールとその誘導体、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド等の特殊溶剤などが単独あるいは混合して好適に使用される。そして、塗布する組成物中の固形分の濃度は、2～50重量%とするのが適当である。

【0114】

本発明の組成物の塗布方法としては、例えばロールコーティング、ディップコーティング、エアナイフコーティング、グラビアコーティング、グラビアオフセットコーティング、ホッパーコーティング、ブレードコーティング、ワイヤドクターコーティング、スプレーコーティング等の方法が用いられ、乾燥後の重量にして0.3～4.0g/m²が好ましい。塗布量が小さくなるにつれて画像を得るための露光量は小さくて済むが、膜強度は低下する。塗布量が大きくなるにつれ、露光量を必要とするが感光膜は強くなり、例えば、印刷版として用いた場合、印刷可能枚数の高い（高耐刷の）印刷版が得られる。

【0115】

支持体上に塗布された感光性組成物の乾燥は、通常加熱された空気によって行われる。加熱は30℃～200℃特に、40℃～140℃の範囲が好適である。乾燥の温度は乾燥中に一定に保たれる方法だけでなく段階的に上昇させる方法も実施し得る。また、乾燥風は除湿することによって好結果が得られる場合もある。加熱された空気は、塗布面に対し0.1m/秒～30m/秒、特に0.5m/秒～20m/秒の割合で供給するのが好適である

10

20

30

40

50

。

【0116】

マット層；上記のようにして設けられた感光層の表面には、真空焼き枠を用いた密着露光の際の真空引きの時間を短縮し、且つ焼きボケを防ぐため、マット層を設けることが好ましい。具体的には、特開昭50-125805号、特公昭57-6582号、同61-28986号の各公報に記載されているようなマット層を設ける方法、特公昭62-62337号公報に記載されているような固体粉末を熱融着させる方法などが挙げられる。

【0117】

感光性平版印刷版等を使用される支持体は、寸度的に安定な板状物であり、これ迄印刷版の支持体として使用されたものが含まれ、好適に使用することができる。かかる支持体としては、紙、プラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙、例えばアルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、鉄、銅などのような金属の板、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酪酸酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記のような金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが含まれるが、特にアルミニウム板が好ましい。アルミニウム板には純アルミニウム板及びアルミニウム合金板が含まれる。アルミニウム合金としては種々のものが使用でき、例えばケイ素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルなどの金属とアルミニウムの合金が用いられる。これらの組成物は、いくらかの鉄およびチタンに加えてその他無視し得る程度の量の不純物をも含むものである。

【0118】

支持体は、必要に応じて表面処理される。例えば感光性平版印刷版の場合には、支持体の表面に、親水化処理が施される。また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、ケイ酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、リン酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。また、米国特許第2,714,066号明細書に記載されているように、砂目立てしたのちケイ酸ナトリウム水溶液に浸漬処理したアルミニウム板、米国特許第3,181,461号明細書に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理を行った後にアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液に浸漬処理したものも好適に使用される。

上記陽極酸化処理は、例えば、リン酸、クロム酸、硫酸、ホウ酸等の無機酸、若しくはシュウ酸、スルファミン酸等の有機酸またはこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

【0119】

また、米国特許第3,658,662号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とする為に施される以外に、その上に設けられる感光性組成物との有害な反応を防ぐ為や、感光層との密着性を向上させる為に施されるものである。アルミニウム板を砂目立てするに先立って、必要に応じて表面の圧延油を除去すること及び清浄なアルミニウム面を表出させるためにその表面の前処理を施しても良い。

前者のためには、トリクレン等の溶剤、界面活性剤等が用いられている。又後者のためには水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ・エッチング剤を用いる方法が広く行われている。

【0120】

砂目立て方法としては、機械的、化学的および電気化学的な方法のいずれの方法も有効である。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラスト研磨法、軽石のような研磨剤の水分散スラリーをナイロンブラシで擦りつけるブラシ研磨法などがあり、化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているような鉍酸のアルミニウム塩の飽和水

10

20

30

40

50

溶液に浸漬する方法が適しており、電気化学的方法としては塩酸、硝酸またはこれらの組合せのような酸性電解液中で交流電解する方法が好ましい。このような粗面化方法の内、特に特開昭55-137993号公報に記載されているような機械的粗面化と電気化学的粗面化を組合せた粗面化方法は、感脂性画像の支持体への接着力が強いので好ましい。上記の如き方法による砂目立ては、アルミニウム板の表面の中心線表面粗さ(Ra)が0.3~1.0 μm となるような範囲で施されることが好ましい。このようにして砂目立てされたアルミニウム板は必要に応じて水洗および化学的にエッチングされる。

【0121】

エッチング処理液は、通常アルミニウムを溶解する塩基あるいは酸の水溶液より選ばれる。この場合、エッチングされた表面に、エッチング液成分から誘導されるアルミニウムと異なる被膜が形成されないものでなければならない。好ましいエッチング剤を例示すれば、塩基性物質としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二カリウム等；酸性物質としては硫酸、過硫酸、リン酸、塩酸及びその塩等であるが、アルミニウムよりイオン化傾向の低い金属例えば亜鉛、クロム、コバルト、ニッケル、銅等の塩はエッチング表面に不必要な被膜を形成するから好ましくない。これ等のエッチング剤は、使用濃度、温度の設定において、使用するアルミニウムあるいは合金の溶解速度が浸漬時間1分あたり0.3グラムから40 g/m^2 になる様に行なわれるのが最も好ましいが、これを上回るあるいは下回るものであっても差支えない。

【0122】

エッチングは上記エッチング液にアルミニウム板を浸漬したり、該アルミニウム板にエッチング液を塗布すること等により行われ、エッチング量が0.5~10 g/m^2 の範囲となるように処理されることが好ましい。上記エッチング剤としては、そのエッチング速度が早いという特長から塩基の水溶液を使用することが望ましい。この場合、スマットが生成するので、通常デスマット処理される。デスマット処理に使用される酸は、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。エッチング処理されたアルミニウム板は、必要により水洗及び陽極酸化される。陽極酸化は、この分野で従来より行なわれている方法で行なうことができる。

具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはそれらの二種類以上を組み合わせた水溶液又は非水溶液中でアルミニウムに直流または交流の電流を流すと、アルミニウム支持体表面に陽極酸化被膜を形成させることができる。

【0123】

陽極酸化の処理条件は使用される電解液によって種々変化するので一般には決定され得ないが一般的には電解液の濃度が1~80重量%、液温5~70℃、電流密度0.5~60アンペア/ dm^2 、電圧1~100V、電解時間30秒~50分の範囲が適当である。これらの陽極酸化処理の内でも、とくに英国特許第1,412,768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法および米国特許第3,511,661号明細書に記載されているリン酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。上記のように粗面化され、さらに陽極酸化されたアルミニウム板は、必要に応じて親水化处理しても良く、その好ましい例としては米国特許第2,714,066号及び同第3,181,461号に開示されているようなアルカリ金属シリケート、例えばケイ酸ナトリウム水溶液または特公昭36-22063号公報に開示されている弗化ジルコニウム酸カリウムおよび米国特許第4,153,461号明細書に開示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がある。

【0124】

有機下塗層；本発明の感光性平版印刷版には感光層を塗設する前に有機下塗層を設けることが非画像部の感光層残りを減らす上で好ましい。かかる有機下塗層に用いられる有機化合物としては例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフ

10

20

30

40

50

フェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩などから選ばれるが、二種以上混合して用いてもよい。

【0125】

その他ポリ（p-ビニル安息香酸）などで代表される構造単位を分子中に有する高分子化合物群の中から選ばれる少なくとも1種の化合物を用いることができる。より具体的にはp-ビニル安息香酸とビニルベンジルトリエチルアンモニウム塩との共重合体、p-ビニル安息香酸とビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリドとの共重合体などがあげられる。

10

【0126】

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

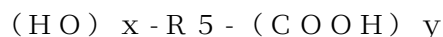
20

【0127】

これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpHを調節し、pH1～12の範囲で使用することもできる。また、感光性平版印刷版の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。さらにこの溶液には、下記一般式（a）で示される化合物を添加することもできる。

30

一般式（a）



但し、R5は置換基を有してもよい炭素数14以下のアリーレン基を表し、x, yは独立して1から3の整数を表す。上記一般式（a）で示される化合物の具体的な例として、3-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、10-ヒドロキシ-9-アントラセンカルボン酸などが挙げられる。有機下塗層の乾燥後の被覆量は、1～100mg/m²が適当であり、好ましくは2～70mg/m²である。上記の被覆量が2mg/m²より少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、100mg/m²より大きくても同様である。

40

【0128】

バックコート；支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物および特開平6-35174号公報記載の有機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ましく用いられる。これらの被覆層のうち、Si(OC₂H₅)₄、Si(OC₂H₅)₄、Si(OC₃H₇)₄、Si(OC₄H₉)₄などのケイ素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから得られる金属酸化物の被覆層が耐現像液に優れており特に好ましい。

【0129】

50

上記のようにして作成された平版印刷版は、通常、像露光、現像処理を施される。像露光に用いられる活性光線の光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザー、半導体レーザーが特に好ましい。

【0130】

本発明の感光性樹脂組成物を用いる平版印刷版の現像液として好ましいものは、(a) 非還元糖から選ばれる少なくとも一種の糖類および(b) 少なくとも一種の塩基を含有し、pHが9.0～13.5の範囲にある現像液である。以下この現像液について詳しく説明する。なお、本明細書中において、特にことわりのない限り、現像液とは現像開始液(狭義の現像液)と現像補充液とを意味する。

【0131】

この現像液は、その主成分が、非還元糖から選ばれる少なくとも一つの化合物と、少なくとも一種の塩基からなり、液のpHが9.0～13.5の範囲であることが好ましい。かかる非還元糖とは、遊離のアルデヒド基やケトン基を持たず、還元性を示さない糖類であり、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体および糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類され、何れも好適に用いられる。トレハロース型少糖類には、サッカロースやトレハロースがあり、配糖体としては、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体などが挙げられる。また糖アルコールとしてはD、L-アラビット、リビット、キシリット、D、L-ソルビット、D、L-マンニット、D、L-イジット、D、L-タリット、ズリシットおよびアロズルシットなどが挙げられる。更に二糖類の水素添加で得られるマルチトールおよびオリゴ糖の水素添加で得られる還元体(還元水あめ)が好適に用いられる。

これらの中で特に好ましい非還元糖は糖アルコールとサッカロースであり、特にD-ソルビット、サッカロース、還元水あめが適度なpH領域に緩衝作用があることと、低価格であることで好ましい。

【0132】

これらの非還元糖は、単独もしくは二種以上を組み合わせ使用でき、それらの現像液中に占める割合は0.1～30重量%が好ましく、更に好ましくは、1～20重量%である。

この範囲以下では十分な緩衝作用が得られず、またこの範囲以上の濃度では、高濃縮化し難く、また原価アップの問題が出てくる。尚、還元糖を塩基と組み合わせて使用した場合、経時的に褐色に変色し、pHも徐々に下がり、よって現像性が低下するという問題点がある。

【0133】

非還元糖に組み合わせる塩基としては従来より知られているアルカリ剤が使用できる。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

【0134】

これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせ用いられる。これらの中で好ましいのは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである、その理由は、非還元糖に対するこれらの量を調整することにより広いpH領域でpH調整が可能となるためである。また、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどもそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。

10

20

30

40

50

これらのアルカリ剤は現像液のpHを9.0～13.5の範囲になるように添加され、その添加量は所望のpH、非還元糖の種類と添加量によって決められるが、より好ましいpH範囲は10.0～13.2である。

【0135】

現像液には更に、糖類以外の弱酸と強塩基からなるアルカリ性緩衝液が併用できる。かかる緩衝液として用いられる弱酸としては、解離定数(pKa)が10.0～13.2のものが好ましい。

このような弱酸としては、Pergamon Press社発行のIONISATION CONSTANTS OF ORGANIC ACIDS IN AQUEOUS SOLUTIONなどに記載されているものから選ばれ、例えば2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール-1 (PKa 12.74)、トリフルオロエタノール (同12.37)、トリクロロエタノール (同12.24)などのアルコール類、ピリジン-2-アルデヒド (同12.68)、ピリジン-4-アルデヒド (同12.05)などのアルデヒド類、サリチル酸 (同13.0)、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 (同12.84)、カテコール (同12.6)、没食子酸 (同12.4)、スルホサリチル酸 (同11.7)、3, 4-ジヒドロキシスルホン酸 (同12.2)、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸 (同11.94)、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン (同11.82)、ハイドロキノン (同11.56)、ピロガロール (同11.34)、o-クレゾール (同10.33)、レゾルシノール (同11.27)、p-クレゾール (同10.27)、m-クレゾール (同10.09)などのフェノール性水酸基を有する化合物、

【0136】

2-ブタノンオキシム (同12.45)、アセトキシム (同12.42)、1, 2-シクロヘプタンジオンジオキシム (同12.3)、2-ヒドロキシベンズアルデヒドオキシム (同12.10)、ジメチルグリオキシム (同11.9)、エタンジアミドジオキシム (同11.37)、アセトフェノンオキシム (同11.35)などのオキシム類、アデノシン (同12.56)、イノシン (同12.5)、グアニン (同12.3)、シトシン (同12.2)、ヒポキサンチン (同12.1)、キサンチン (同11.9)などの核酸関連物質、他に、ジエチルアミノメチルホスホン酸 (同12.32)、1-アミノ-3, 3, 3-トリフルオロ安息香酸 (同12.29)、イソプロピリデンジホスホン酸 (同12.10)、1, 1-エチリデンジホスホン酸 (同11.54)、1, 1-エチリデンジホスホン酸 1-ヒドロキシ (同11.52)、ベンズイミダゾール (同12.86)、チオベンズアミド (同12.8)、ピコリンチオアミド (同12.55)、バルビツル酸 (同12.5)などの弱酸が挙げられる。

【0137】

これらの弱酸の中で好ましいのは、スルホサリチル酸、サリチル酸である。これらの弱酸に組み合わせる塩基としては、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムが好適に用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせ用いられる。上記の各種アルカリ剤は濃度および組み合わせによりpHを好ましい範囲内に調整して使用される。

【0138】

現像液には、現像性の促進や現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。

【0139】

界面活性剤の好ましい例としては、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、しょ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

10

20

30

40

50

酸部分エステル類、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、トリアルキルアミンオキシドなどの非イオン性界面活性剤、

【0140】

脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ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-アルキルスルホ琥珀酸モノアミド二ナトリウム塩、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鹼化物類、オレフィン／無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、

10

【0141】

ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類などのアニオン界面活性剤、アルキルアミン塩類、テトラブチルアンモニウムブロミド等の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などのカチオン性界面活性剤、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、イミダゾリン類などの両性界面活性剤が挙げられる。以上挙げた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などのポリオキシアルキレンに読み替えることもでき、それらの界面活性剤もまた包含される。

20

【0142】

更に好ましい界面活性剤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の界面活性剤である。かかるフッ素系界面活性剤としては、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などのアニオン型、パーフルオロアルキルベタインなどの両性型、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩などのカチオン型およびパーフルオロアルキルアミンオキサイド、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含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有ウレタンなどの非イオン型が挙げられる。上記の界面活性剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせ使用することができ、現像液中に0.001～10重量%、より好ましくは0.01～5重量%の範囲で添加される。

30

【0143】

現像液には、種々の現像安定化剤を用いることができる。それらの好ましい例として、特開平6-282079号公報記載の糖アルコールのポリエチレングリコール付加物、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルアンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムブロマイドなどのホスホニウム塩およびジフェニルヨードニウムクロライドなどのヨードニウム塩が好ましい例として挙げられる。更には、特開昭50-51324号公報記載のアニオン界面活性剤または両性界面活性剤、また特開昭55-95946号公報記載の水溶性カチオン性ポリマー、特開昭56-142528号公報に記載されている水溶性の両性高分子電解質を挙げることができる。

40

【0144】

更に、特開昭59-84241号公報のアルキレングリコールが付加された有機ホウ素化

50

合物、特開昭60-111246号公報記載のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック重合型の水溶性界面活性剤、特開昭60-129750号公報のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンを置換したアルキレンジアミン化合物、特開昭61-215554号公報記載の重量平均分子量300以上のポリエチレングリコール、特開昭63-175858号公報のカチオン性基を有する含フッ素界面活性剤、特開平2-39157号公報の酸またはアルコールに4モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物と、水溶性ポリアルキレン化合物などが挙げられる。

【0145】

現像液には更に必要により有機溶剤が加えられる。かかる有機溶剤としては、水に対する溶解度が約10重量%以下のものが適しており、好ましくは5重量%以下のものから選ばれる。例えば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニル-1-プロパノール、4-フェニル-1-ブタノール、4-フェニル-2-ブタノール、2-フェニル-1-ブタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノールおよび4-メチルシクロヘキサノール、N-フェニルエタノールアミンおよびN-フェニルジエタノールアミンなどを挙げることができる。

有機溶剤の含有量は使用液の総重量に対して0.1～5重量%である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶剤の量が増すにつれ、界面活性剤の量は増加させることが好ましい。これは界面活性剤の量が少なく、有機溶剤の量を多く用いると有機溶剤が完全に溶解せず、従って、良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

【0146】

現像液には更に還元剤を加えることができる。これは印刷版の汚れを防止するものであり、特に感光性ジアゾニウム塩化合物を含むネガ型感光性平版印刷版を現像する際に有効である、好ましい有機還元剤としては、チオサリチル酸、ハイドロキノン、メトール、メトキシキノン、レゾルシン、2-メチルレゾルシンなどのフェノール化合物、フェニレンジアミン、フェニルヒドラジンなどのアミン化合物が挙げられる。更に好ましい無機の還元剤としては、亜硫酸、亜硫酸水素酸、亜リン酸、亜リン酸水素酸、亜リン酸二水素酸、チオ硫酸および亜ジチオン酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。

これらの還元剤のうち汚れ防止効果が特に優れているのは亜硫酸塩である。これらの還元剤は使用時の現像液に対して好ましくは、0.05～5重量%の範囲で含有される。

【0147】

現像液には更に有機カルボン酸を加えることもできる。好ましい有機カルボン酸は炭素原子数6～20の脂肪族カルボン酸および芳香族カルボン酸である。脂肪族カルボン酸の具体的な例としては、カプロン酸、エナンチル酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸およびステアリン酸などがあり、特に好ましいのは炭素数8～12のアルカン酸である。また炭素鎖中に二重結合を有する不飽和脂肪酸でも、枝分かれした炭素鎖のものでもよい。芳香族カルボン酸としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などにカルボキシル基が置換された化合物で、具体的には、o-クロロ安息香酸、p-クロロ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、o-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸などがあるがヒドロキシナフトエ酸は特に有効である。

【0148】

上記脂肪族および芳香族カルボン酸は水溶性を高めるためにナトリウム塩やカリウム塩またはアンモニウム塩として用いるのが好ましい。本発明で用いる現像液の有機カルボン酸の含有量は格別な制限はないが、0.1重量%より低いと効果が十分でなく、また10重

10

20

30

40

50

量%以上ではそれ以上の効果の改善が計れないばかりか、別の添加剤を併用する時に溶解を妨げることがある。従って、好ましい添加量は使用時の現像液に対して0.1～10重量%であり、より好ましくは0.5～4重量%である。

【0149】

現像液には、更に必要に応じて、防腐剤、着色剤、増粘剤、消泡剤および硬水軟化剤などを含有させることもできる。硬水軟化剤としては例えば、ポリリン酸およびそのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ニトリロトリ酢酸、1, 2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸および1, 3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸などのアミノポリカルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、トリエチレントトラミンヘキサ（メチレンホスホン酸）、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ（メチレンホスホン酸）および1-ヒドロキシタエン-1, 1-ジホスホン酸やそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩を挙げることができる。

10

【0150】

このような硬水軟化剤はそのキレート化と使用される硬水の硬度および硬水の量によって最適値が変化するが、一般的な使用量を示せば、使用時の現像液に0.01～5重量%、より好ましくは0.01～0.5重量%の範囲である。この範囲より少ない添加量では所期の目的が十分に達成されず、添加量がこの範囲より多い場合は、色抜けなど、画像部への悪影響がでてくる。現像液の残余の成分は水である。現像液は、使用時よりも水の含有量を少なくした濃縮液としておき、使用時に水で希釈するようにしておくことが運搬上有利である。この場合の濃縮度は、各成分が分離や析出を起こさない程度が適当である。

20

【0151】

本発明の感光性組成物を用いる平版印刷版の現像液としてはまた、特開平6-282079号公報記載の現像液も使用できる。これは、 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ （Mはアルカリ金属を示す）のモル比が0.5～2.0の珪酸アルカリ金属塩と、水酸基を4以上有する糖アルコールに5モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物を含有する現像液である。糖アルコールは糖のアルデヒド基およびケトン基を還元してそれぞれ第一、第二アルコール基としたものに相当する多価アルコールである。糖アルコールの具体的な例としては、D, L-トレイット、エリトリット、D, L-アラビット、リビット、キシリット、D, L-ソルビット、D, L-マンニット、D, L-イジット、D, L-タリット、ズルシット、アロズルシットなどであり、更に糖アルコールを縮合したジ、トリ、テトラ、ペンタおよびヘキサグリセリンなども挙げられる。上記水溶性エチレンオキシド付加化合物は上記糖アルコール1モルに対し5モル以上のエチレンオキシドを付加することにより得られる。さらにエチレンオキシド付加化合物には必要に応じてプロピレンオキシドを溶解性が許容できる範囲でブロック共重合させてもよい。これらのエチレンオキシド付加化合物は単独もしくは二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの水溶性エチレンオキシド付加化合物の添加量は現像液（使用液）に対して0.001～5重量%が適しており、より好ましくは0.001～2重量%である。

30

40

【0152】

この現像液にはさらに、現像性の促進や現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて、前述の種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

【0153】

かかる組成の現像液で現像処理されたPS版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を主成分とするフィニッシャーや保護ガム液で後処理を施される。本発明のPS版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせ用いることができる。

【0154】

50

近年、型版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、P S版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、P S版を搬送する装置と、各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みのP S版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像および後処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによってP S版を浸漬搬送させて現像処理する方法や、現像後一定量の少量の水洗水を版面に供給して水洗し、その廃水を現像液原液の希釈水として再利用する方法も知られている。

【0155】

このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼動時間等に応じてそれぞれの補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0156】

【実施例】

以下本発明を実施例に基づいて更に説明する。ただし本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0157】

(実施例1～6、比較例1～3)

〔支持体の作製〕

J I S A 1050アルミニウムシートをパミュー水懸濁液を研磨剤として回転ナイロンブラシで表面を砂目立てした。このときの表面粗さ(中心線平均粗さ)は $0.5\mu\text{m}$ であった。水洗後、10%苛性ソーダ水溶液を 70°C に温めた溶液中に浸漬して、アルミニウムの溶解量が $6\text{g}/\text{m}^3$ になるようにエッチングした。水洗後、30%硝酸水溶液に1分間浸漬して中和し、十分水洗した。その後、0.7%硝酸水溶液中で、陽極時電圧13ボルト、陰極時電圧6ボルトの矩形波交番波形電圧を用いて20秒間電解粗面化を行ない、20%硫酸の 50°C 溶液中に浸漬して表面を洗浄した後、水洗した。

粗面化後のアルミニウムシートに、20%硫酸水溶液中で直流を用いて多孔性陽極酸化皮膜形成処理を行なった。電流密度 $5\text{A}/\text{dm}^2$ で電解を行ない、電解時間を調節して、表面に重量 $4.0\text{g}/\text{m}^2$ の陽極酸化皮膜を有する基板を作製した。この基板を 100°C 1気圧において飽和した蒸気チャンバーの中で10秒間処理して封孔率60%の基板(a)を作成した。

基板(a)をケイ酸ナトリウム2.5重量%水溶液で 30°C 10秒間処理して表面親水化を行なった後、下記下塗り液を塗布し、塗膜を 80°C で15秒間乾燥し平版印刷版用支持体[A]を得た。乾燥後の塗膜の被覆量は $15\text{mg}/\text{m}^2$ であった。

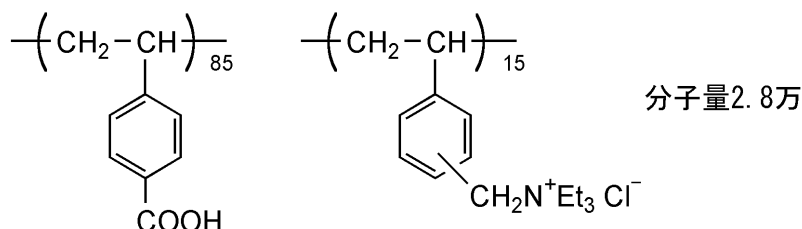
【0158】

〔下塗り液〕

・分子量2.8万の下記共重合体	0.3g
・メタノール	100g
・水	1g

【0159】

〔化17〕



【0160】

〔記録層の形成〕

得られた下塗り済の支持体〔A〕に以下の感光液1を塗布量が 1.8 g/m^2 になるよう塗布、乾燥して感光層（記録層）を形成し、平版印刷版用原版1を得た。

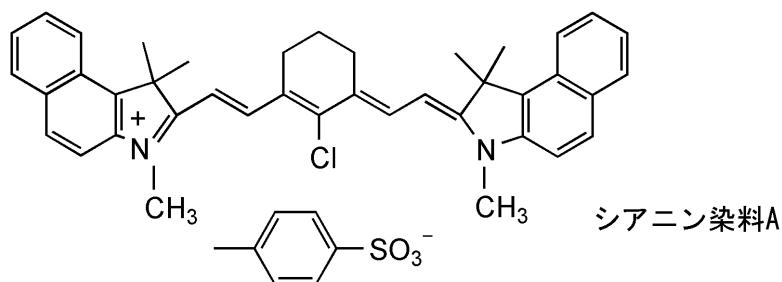
【0161】

〔感光液1〕

・ノボラック樹脂	1.0 g
（m/p-クレゾール（6/4）、重量平均分子量、7,000、未反応クレゾール0.5重量%）	
・ポリウレタン樹脂	表5参照
・シアニン染料A（下記構造）	0.1 g
・無水フタル酸	0.05 g
・p-トルエンスルホン酸	0.002 g
・エチルバイオレットの対イオンを	
6-ヒドロキシ-β-ナフタレンスルホン酸にしたもの	0.02 g
・フッ素系ポリマー（メガファックF-176（固形分20%）、大日本インキ化学工業（株）製）	0.015 g
・フッ素系ポリマー（メガファックMCF-312（固形分30%）、大日本インキ化学工業（株）製）	0.035 g
・メチルエチルケトン	12 g

【0162】

〔化18〕



【0163】

〔現像ラチチュードの評価〕

得られた平版印刷版用原版をCreo社製Trendsetterにてビーム強度9w、ドラム回転速度150rpmでテストパターンを画像状に描き込みを行った。

まず、上記の条件で露光した平版印刷版原版を、下記アルカリ現像液Aを仕込んだ富士写真フイルム（株）製PSプロセッサ900Hを用い、液温を30℃に保ち、現像時間20秒で現像した。

次に、現像液を徐々に水で希釈しながら、処理を繰り返した。この時、現像不良の記録層残膜に起因する汚れや着色がないかを確認した。更に、水で希釈しながら処理を繰り返し、現像が行なえた現像液の電導度を測定した。

結果を下記表5に示す。上限値と下限値との差が大きいものを現像ラチチュードに優れると評価する。

10

20

30

40

50

【0164】

＜アルカリ現像液A組成＞

- ・ $\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ ($\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1/1$ (モル比)) 4.0質量%
- ・ クエン酸 0.5質量%
- ・ ポリエチレングリコールラウリルエーテル (重量平均分子量1,000) 0.5質量%
- ・ 水 50.0質量%

10

【0165】

【表5】

表5

実施例	ポリウレタン樹脂	添加量 (g)	現像ラチチュード(ms/cm)		
			上限	下限	Δ
1	a	0.05	78	64	14
2	b	0.08	80	66	14
3	c	0.06	78	66	12
4	d	0.06	78	66	12
5	e	0.08	80	66	14
6	f	0.10	78	66	12
比較例1	g	0.06	76	72	4
比較例2	h	0.06	78	74	4
比較例3	—	—	72	70	2

20

【0166】

表5の結果より、本発明の感赤外線感光性組成物を平版印刷版用原版の画像形成層に適用することで、優れた現像ラチチュードが実現できた。

30

【0167】

(実施例7～12、比較例4～6)

実施例1で用いたのと同じ支持体〔A〕基板に、以下の感光液2Aを塗布し、100℃で2分間乾燥して、(A)層を形成した。乾燥後の塗布量は1.04 g/m²であった。その後、以下の感光液2Bを塗布し、100℃で2分間乾燥して、(B)層(上層)を形成し、平版印刷版用原版2を得た。乾燥後の感光液の合計塗布量は1.2 g/m²であった。

【0168】

40

〔感光液 2 A〕

・共重合体 1（以下に詳述する）	0.75 g
・ポリウレタン樹脂	表 6 参照
・シアニン染料 A	0.04 g
・p-トルエンスルホン酸	0.002 g
・テトラヒドロ無水フタル酸	0.05 g
・ピクトリアピュアブルー BOH の対アニオンを 1-ナフタレン スルホン酸アニオンにした染料	0.015 g
・フッ素系ポリマー（メガファック F-176（固形分 20%）、大日本インキ 化学工業（株）製）	0.010 g
・γ-ブチラクトン	8 g
・メチルエチルケトン	7 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	7 g

10

【0169】

20

〔感光液 2 B〕

・ノボラック樹脂	0.25 g
（m/p-クレゾール（6/4）、重量平均分子量、4,500、未反応クレ ゾール 0.5 重量%）	
・ポリウレタン樹脂	表 6 参照
・シアニン染料 A	0.05 g
・ステアリン酸 n-ドデシル	0.02 g
・フッ素系ポリマー（メガファック F-780-F（固形分 30%）、大日本イ ンキ化学工業（株）製）	0.010 g
・フッ素系ポリマー（メガファック MCF-770F（固形分 10%）、大日本 インキ化学工業（株）製）	0.100 g
・メチルエチルケトン	7 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	7 g

30

【0170】

40

〔共重合体 1 の合成〕

攪拌後、冷却管及び滴下ロートを備えた 500 ml 三ツ口フラスコにメタクリル酸 31.0 g（0.36 モル）、クロロギ酸エチル 39.1 g（0.36 モル）及びアセトニトリル 200 ml を入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌した。この混合物にトリエチルアミン 36.4 g（0.36 モル）を約 1 時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴をとり去り、室温下で 30 分間混合物を攪拌した。

【0171】

この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド 51.7 g（0.30 モル）を加え、油浴にて 70℃ に温めながら混合物を 1 時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水 1 リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30 分間得られた混合物を攪拌した。この混

50

合物をろ過して析出物を取り出し、これを水500mlでスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することによりN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミドの白色固体が得られた(収量46.9g)。

【0172】

次に攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた20ml三ツ口フラスコに、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61g(0.0192モル)、メタクリル酸エチル2.58g(0.0258モル)、アクリロニトリル0.80g(0.015モル)及びN,N-ジメチルアセトアミド20gを入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V-65」(和光純薬(株)製)0.15gを加え65℃に保ちながら窒素気流下2時間混合物を攪拌した。この反応混合物にさらにN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61g、メタクリル酸メチル2.58g、アクリロニトリル0.80g、N,N-ジメチルアセトアミド及び「V-65」0.15gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに65℃で2時間得られた混合物を攪拌した。反応終了後メタノール40gを混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水2リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより15gの白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこの特定の共重合体1の重量平均分子量(ポリスチレン標準)を測定したところ53,000であった。

【0173】

〔現像ラチチュードの評価〕

得られた平版印刷版用原版をCreo社製Trendsetterにてビーム強度9w、ドラム回転速度150rpmでテストパターンを画像状に描き込みを行った。

まず、上記の条件で露光した平版印刷版原版を、下記アルカリ現像液Aを仕込んだ富士写真フイルム(株)製PSプロセッサ900Hを用い、液温を30℃に保ち、現像時間20秒で現像した。

次に、現像液を徐々に水で希釈しながら、処理を繰り返した。この時、現像不良の記録層残膜に起因する汚れや着色がないかを確認した。更に、水で希釈しながら処理を繰り返して、現像が行なえた現像液の電導度を測定した。

結果を下記表6に示す。上限値と下限値との差が大きいものを現像ラチチュードに優れると評価する。

【0174】

＜アルカリ現像液A組成＞

・SiO ₂ ・K ₂ O (K ₂ O/SiO ₂ =1/1 (モル比))	4.0質量%
・クエン酸	0.5質量%
・ポリエチレングリコールラウリルエーテル (重量平均分子量1,000)	0.5質量%
・水	50.0質量%

【0175】

【表6】

10

20

30

40

表6

実施例	ポリウレタン樹脂		添加量(g)		現像ラチチュード(ms/cm)		
	2A	2B	2A	2B	上限	下限	Δ
7	a	—	0.05	—	52	38	14
8	b	—	0.04	—	50	36	14
9	c	—	0.08	—	52	38	14
10	—	d	—	0.02	54	38	16
11	e	e	0.04	0.03	52	36	16
12	f	—	0.06	—	52	40	12
比較例 4	g	—	0.06	—	50	46	4
比較例 5	—	h	—	0.02	52	48	4
比較例 6	—	—	—	—	44	40	4

10

【0176】

表6の結果より、本発明の感赤外線感光性組成物を平版印刷版用原版の画像形成層に適用することで、優れた現像ラチチュードが実現できた。

20

【0177】

【発明の効果】

本発明により、平版印刷用原版の画像形成層として用いる場合、活性度の落ちた疲労現像液での処理性（現像ラチチュード）に優れる感赤外線感光性組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 芹川 健

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 伊藤 裕美

(56)参考文献 特開平10-153863 (JP, A)

特開平10-268516 (JP, A)

特開2000-330268 (JP, A)

特開2001-188339 (JP, A)

特開2002-107918 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00 -7/18

B41N 1/14