

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-85500

(P2010-85500A)

(43) 公開日 平成22年4月15日(2010.4.15)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
G03F 7/32	(2006.01)	G03F 7/32		2H025
G03F 7/00	(2006.01)	G03F 7/00	503	2H096
G03F 7/028	(2006.01)	G03F 7/028		
G03F 7/032	(2006.01)	G03F 7/032		
G03F 7/11	(2006.01)	G03F 7/11	501	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 73 頁)				

(21) 出願番号 特願2008-251922 (P2008-251922)
 (22) 出願日 平成20年9月29日 (2008.9.29)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版の作製方法

(57) 【要約】

【課題】低pH領域（例えばpH1以下）において、現像性、処理性、汚れ防止性、及び、耐刷性に関して十分な特性を両立するとともに、安全かつ、優れた現像性及び処理能力を示し、また現像後印刷までに印刷版を保存した場合でも耐刷性の低下が起こらない、1液処理が可能な平版印刷版の作製方法を提供することにある。

【解決手段】親水性支持体上に、下記(i)、(ii)、(iii)および(iv)を含有する画像記録層を有するネガ型平版印刷版原版を、画像露光した後、炭酸イオンと炭酸水素イオンとを含有する水溶液で処理することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

(i) 増感色素

(ii) 光重合開始剤

(iii) エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物

(iv) 一般式(I)で表わされる構造を側鎖に有するバインダーポリマー

$$-L_1-X-NH-Y-R_1 \quad (I)$$

(式中、 L_1 は、ポリマー主鎖に結合する単結合または2価の連結基を表す。X、Yは、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表す。ただし、X、Yの少なくとも一方は、 $-SO_2-$ を表す。 R_1 は水素原子または1価の有機基を表す。)

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

親水性支持体上に、下記 (i)、(ii)、(iii) および (iv) を含有する画像記録層を有するネガ型平版印刷版原版を、画像露光した後、炭酸イオンと炭酸水素イオンとを含有する水溶液で処理することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

(i) 増感色素

(ii) 光重合開始剤

(iii) エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物

(iv) 一般式 (I) で表わされる構造を側鎖に有するバインダーポリマー

$-L_1-X-NH-Y-R_1$ (I)

(式中、 L_1 は、ポリマー主鎖に結合する単結合または 2 価の連結基を表す。X、Y は、それぞれ独立に、単結合または 2 価の連結基を表す。ただし、X、Y の少なくとも一方は、 $-SO_2-$ を表す。 R_1 は水素原子または 1 価の有機基を表す。)

【請求項 2】

前記一般式 (I) において X 及び Y の各々が、 $-CO-$ または $-SO_2-$ 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製方法。

【請求項 3】

前記 (i) 増感色素が、350 nm から 450 nm の波長域に吸収極大を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 4】

前記画像露光が、350 nm から 450 nm の光を発するレーザーを用いて行われることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 5】

前記水溶液の pH が、8.5～10.8 であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 6】

前記平版印刷版原版が、画像記録層上に保護層をさらに有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 7】

前記保護層が酸変性ポリビニルアルコールを含有することを特徴とする請求項 6 に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 8】

前記水溶液が、さらに水溶性高分子化合物を含有することを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 9】

前記水溶液による処理を、1 液で行うことを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷版の作製方法に関するものであり、特に、処理能力が高く、1 液での処理が可能な平版印刷版の作製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷は、水と印刷インキが互いに反発する性質を利用して、平版印刷版の親油性の画像部をインキ受容部、親水性の非画像部を湿し水受容部（インキ非受容部）として、平版印刷版の表面にインキの付着性の差異を生じさせ、画像部のみにインキを着肉させた後、紙などの被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

10

20

30

40

50

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

【0003】

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

10

【0004】

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

20

【0005】

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

【0006】

これに対して、例えば、特許文献1には、アルカリ金属の炭酸塩及び炭酸水素塩を有するp H 8 . 5 ~ 1 1 . 5、導電率3 ~ 3 0 m S / c mの現像液で処理する現像方法が提案されているが、水洗及びガム液処理工程を必要としており、環境およびランニングコスト面の課題解決には至らない。

30

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

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

40

特許文献4にはスルホンアミド基含有高分子化合物をバインダーとして含有する、ヒートモード露光により画像を形成する画像記録材料が提案されている。しかしながら、この画像記録材料を用いても、リンス液及び不感脂化液による後処理工程が必要とされるため、上記特許文献1と同様、環境及びランニングコスト面の課題解決には至らない。

【特許文献1】特開平11-65126号公報

【特許文献2】欧州特許出願公開第1868036号明細書

【特許文献3】特表2007-538279号公報

【特許文献4】特開2001-242612号公報

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明の目的は、上記従来技術の欠点を克服した平版印刷版の作製方法を提供することであり、具体的には、低pH領域（例えばpH1以下）において、現像性、処理性、汚れ防止性、及び、耐刷性に関して十分な特性を両立するとともに、現像後印刷までに印刷版を保存した場合でも耐刷性の低下が起こらない、1液処理が可能な平版印刷版の作製方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、鋭意検討した結果、下記構成により前記目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は以下の通りである。

【0009】

(1) 親水性支持体上に、下記(i)、(ii)、(iii)および(iv)を含有する画像記録層を有するネガ型平版印刷版原版を、画像露光した後、炭酸イオンと炭酸水素イオンとを含有する水溶液で処理することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

(i) 増感色素

(ii) 光重合開始剤

(iii) エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物

(iv) 一般式(I)で表わされる構造を側鎖に有するバインダーポリマー

—L₁—X—NH—Y—R₁ (I)

(式中、L₁は、ポリマー主鎖に結合する単結合または2価の連結基を表す。X、Yは、それぞれ独立に、単結合または2価の連結基を表す。ただし、X、Yの少なくとも一方は、—SO₂—を表す。R₁は水素原子または1価の有機基を表す。)

(2) 前記一般式(I)においてX及びYの各々が、—CO—または—SO₂—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製方法。

(3) 前記(i)増感色素が、350nmから450nmの波長域に吸収極大を有することを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の平版印刷版の作製方法。

(4) 前記画像露光が、350nmから450nmの光を発するレーザーを用いて行われることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれか1項に記載の平版印刷版の作製方法

(5) 前記水溶液のpHが、8.5～10.8であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の平版印刷版の作製方法。

(6) 前記平版印刷版原版が、画像記録層上に保護層をさらに有することを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の平版印刷版の作製方法。

(7) 前記保護層が酸変性ポリビニルアルコールを含有することを特徴とする前記(6)に記載の平版印刷版の作製方法。

(8) 前記水溶液が、さらに水溶性高分子化合物を含有することを特徴とする前記(1)～(7)のいずれかに記載の平版印刷版の作製方法。

(9) 前記水溶液による処理を、1液で行うことを特徴とする前記(1)～(8)のいずれかに記載の平版印刷版の作製方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、低pH領域（例えばpH1以下）において、現像性、処理性、汚れ防止性、及び、耐刷性に関して十分な特性を両立するとともに、現像後印刷までに印刷版を保存した場合でも耐刷性の低下が起こらない、1液処理が可能な平版印刷版の作製方法を提供できる。

より具体的には、本発明によれば、レーザー光による、スクリーン線数200線以上の高精細AMスクリーン印刷やFMスクリーン印刷、特にFMスクリーンを使用した露光により、中間調の平網ムラのない良好な印刷物を与える印刷版が提供される。また現像後印

10

20

30

40

50

刷までに印刷版を保存した場合でも、耐刷性の低下が起こらない。さらに、弱アルカリ性処理液で1液現像が可能になるため、処理工程の簡素化、地球環境への配慮、省スペース、低ランニングコストへの適合等のメリットを提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

〔ネガ型平版印刷版原版〕

本発明におけるネガ型平版印刷版原版について、その構成を順次説明する。

【0012】

〔支持体〕

最初に、本発明で使用する平版印刷版原版的親水性支持体について説明する。

支持体は、表面が親水性であれば如何なるものでも使用され得るが、寸度的に安定な板状物が好ましく、例えば、紙、プラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、また、例えばアルミニウム（アルミニウム合金も含む。）、亜鉛、銅等のような金属またはその合金（例えばケイ素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルとの合金）の板、更に、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酪酸酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等のようなプラスチックのフィルム、上記の如き金属または合金がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルム等が挙げられる。これらの支持体のうち、アルミニウム板は寸度的に著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。更に、特公昭48-18327号公報に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。通常その厚さは0.05mm~1mm程度である。

【0013】

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

〔砂目立て処理〕

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

具体的には、有用な表面粗さを作る方法は、塩酸または硝酸電解液中で化学的に砂目立てする電気化学的方法であり、適する電流密度は $100\text{C}/\text{dm}^2 \sim 400\text{C}/\text{dm}^2$ の範囲である。さらに具体的には、0.1~50%の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 、時間1秒~30分、電流密度 $100\text{C}/\text{dm}^2 \sim 400\text{C}/\text{dm}^2$ の条件で電解を行うことが好ましい。

【0014】

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

好適に用いられるアルカリ剤は、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられ、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ1~50%、 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ であり、アルミニウムの溶解量が $5 \sim 20\text{g}/\text{m}^3$ となるような条件が好ましい。

エッチングの後、表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる

。用いられる酸としては、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が挙げられる。特に電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、特開昭53-12739号に記載されているような50～90℃の温度で15～65質量%の硫酸と接触させる方法、および、特公昭48-28123号に記載されているアルカリエッチングする方法が好ましく挙げられる。

好ましいアルミニウム支持体の表面粗さ(Ra)は、0.3～0.7μmである。

【0015】

〔陽極酸化処理〕

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

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

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

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

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

【0016】

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

【0017】

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

【0018】

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

具体的には、有機下塗層に用いられる有機化合物としては例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸等のアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、ポリビニルホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸等の有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸等の有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸等の有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニン等のアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩等から選

10

20

30

40

50

ばれる。これらは二種以上混合して用いてもよい。

【0019】

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

10

、溶液の濃度は0.01～20質量%、好ましくは0.05～5質量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。

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

20

【0020】

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

【0021】

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

30

【0022】

〔画像記録層〕

本発明で使用する平版印刷版原版の画像記録層（以下、感光層とも云う）は、基本成分として、(i)増感色素、(ii)光重合開始剤、(iii)エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物及び(iv)一般式(I)で表わされる構造を側鎖に有するバインダーポリマーを含有する。

【0023】

〔増感色素〕

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

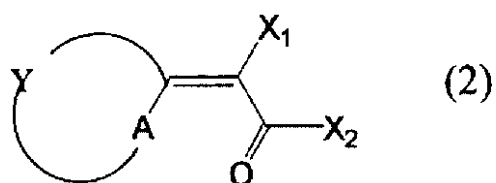
40

上記機能を有する増感色素であれば特に吸収波長は限定されず、露光に用いるレーザーの波長により適宜選択されるが、本発明では、例えば、350nmから450nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素や後述する赤外線吸収剤を挙げることができる。

350nmから450nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素としては、例えば、下記一般式(2)に示されるメロシアニン色素類、下記一般式(3)で示されるベンゾピラン類、クマリン類、下記一般式(4)で表される芳香族ケトン類、下記一般式(5)で表されるアントラセン類、等を挙げることができる。

【0024】

【化 1】



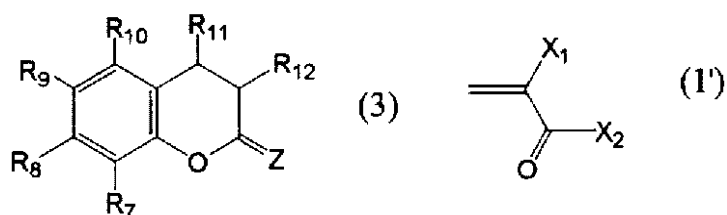
10

【0025】

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

【0026】

【化 2】



20

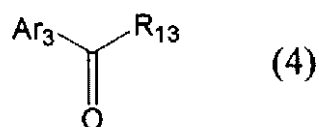
【0027】

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

30

【0028】

【化 3】



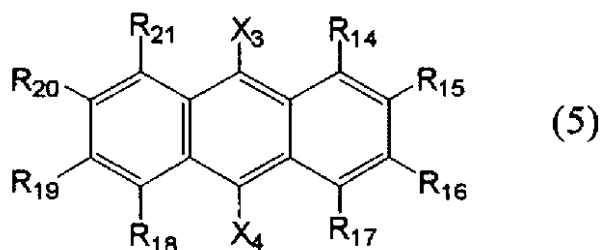
40

【0029】

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

【0030】

【化 4】



10

【0031】

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

【0032】

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

20

30

40

50

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、チオフエン、チアスレン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサントレン、フェノキサジン、ピロール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドリジン、インドイール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、シノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナンスリン、アクリジン、ベリミジン、フェナンスロリン、フタラジン、フェナルザジン、フェノキサジン、フラザン、フェノキサジン等のヘテロアリール環から誘導される基）、アルケニル基（例えばビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等）、ハロゲン原子（-F、-Br、-Cl、-I）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N', N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、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（-O

10

20

30

40

50

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

【0033】

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

【0034】

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, 532 6-5358 (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)、チアナフテノー 7', 6', 4, 5-チアゾール類 (例えば、4'-メトキシチアナフテノー 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)、キノリン類 (例えば、キノリン、3-メチルキノリン、5-メチルキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、6-クロロキノリン、8-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン等)、イソキノリン類 (例えば、イソ

10

20

30

40

50

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

【0035】

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

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

【0036】

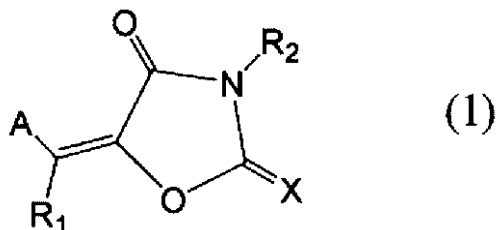
以上、述べた複素環に関する説明に用いた記述は、便宜上、慣例上、複素環母骨格の名称を用いたが、増感色素の塩基性骨格部分構造をなす場合、例えばベンゾチアゾール骨格の場合は3-置換-2(3H)-benzothiazolylidene基のように、不飽和度を一つ下げたアルキリデン型の置換基形で導入される。

【0037】

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

【0038】

【化5】



【0039】

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

【0040】

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

【0041】

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

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

【0042】

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-ジアアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N, N-ジアアリールアミノ基、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-ジアアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジア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'-ジアアルキルウレイド基、

10

【0043】

N'-アリールウレイド基、N', N'-ジア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'-ジアアルキル-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアアルキル-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'-ジアアリール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアアリール-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、アシル基、カルボキシ基、

20

30

【0044】

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）、

40

【0045】

ジアアルキルホスフォノ基（-PO₃(alkyl)₂）、ジア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）、ジアアルキルホスフォノオキシ基（-OPO

50

$_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリーールホスフォノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリーールホスフォノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスフォノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) およびその共役塩基基 (以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリーールホスフォノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{aryl})$) およびその共役塩基基 (以後、アリーールホスフォナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリーール基、ヘテロアリーール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0046】

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

10

【0047】

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

20

【0048】

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 ($\cdot\text{BR}>\text{F}_1\text{CO}-$) における G_1 としては、水素ならびに上記のアルキル基、アリー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 ($-\text{F}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{I}$)、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリーールチオ基、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-アリーールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、アシル基、カルボキシル基、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-アリーールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリー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-アリーールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリー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、モノアリーールホスフォノ基、アリー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、アリーール基、アルケニル基が挙げられる。

30

40

【0049】

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

50

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

【0050】

前記置換基とアルキレン基を組み合わせることにより得られる R_1 、 R_2 および R_3 として好ましい置換アルキル基の具体例としては、クロロメチル基、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-オキシエチル基、2-オキシプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N、N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、

10

【0051】

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。

20

【0052】

R_1 、 R_2 および R_3 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。

30

【0053】

R_1 、 R_2 および R_3 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。この様な、置換アリール基の好ましい具体例としては、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、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、

40

【0054】

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

50

ニル基、N，N－ジプロピルカルバモイルフェニル基、N－（メトキシフェニル）カルバモイルフェニル基、N－メチル－N－（スルホフェニル）カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N－エチルスルファモイルフェニル基、N，N－ジプロピルスルファモイルフェニル基、N－トリルスルファモイルフェニル基、N－メチル－N－（ホスフォノフェニル）スルファモイルフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基、ジエチルホスフォノフェニル基、ジフェニルホスフォノフェニル基、メチルホスフォノフェニル基、メチルホスフォナトフェニル基、トリルホスフォノフェニル基、トリルホスフォナトフェニル基、アリルフェニル基、1－プロペニルメチルフェニル基、2－ブテニルフェニル基、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。

10

【0055】

R₁、R₂およびR₃として好ましい置換もしくは非置換のアルケニル基及び置換もしくは非置換の芳香族複素環残基の具体例としては、前述のアルケニル基及びヘテロアリール基に関して記載したものと同様のものを挙げることができる。また、R₁、R₂およびR₃として好ましい置換もしくは非置換のアルコキシ基及び置換もしくは非置換のアルキルチオ基のアルキル基としては、前述のアルキル基が挙げられる。これらの基の置換基としては、前述の置換アルキル基における置換基と同様のものを挙げることができる。

【0056】

次に、一般式（1）におけるAについて説明する。Aは置換基を有してもよい芳香族環基またはヘテロ環基を表し、置換基を有してもよい芳香族環基またはヘテロ環基の具体例としては、一般式（1）中のR₁、R₂およびR₃で記載したアリール基及びヘテロアリール基と同様のものが挙げられる。

20

【0057】

本発明の一般式（1）で表される増感色素は、上に示したような酸性核や活性メチレン基を有する酸性核と、置換もしくは非置換の芳香族環またはヘテロ環との縮合反応によって得られる。具体的には特公昭59-28329号の記載を参照して合成することができる。

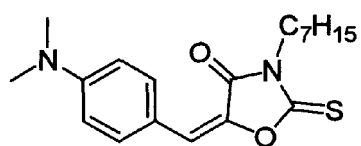
【0058】

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

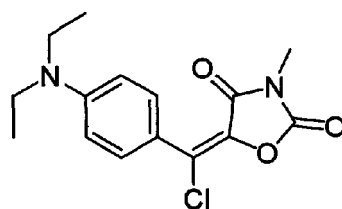
30

【0059】

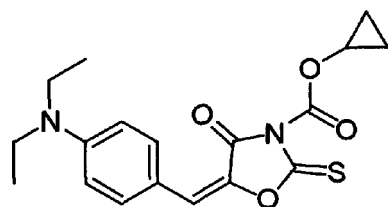
【化 6】



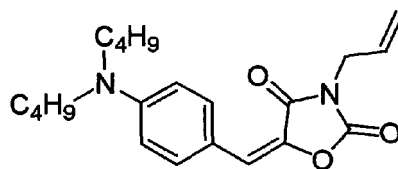
(D1)



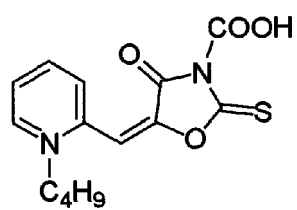
(D2)



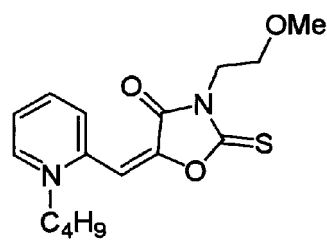
(D3)



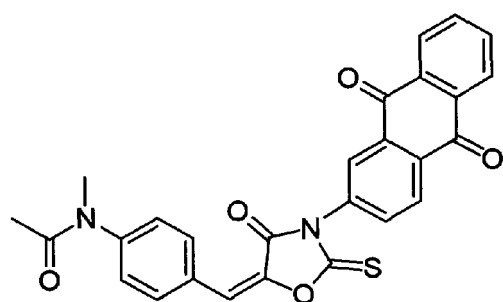
(D4)



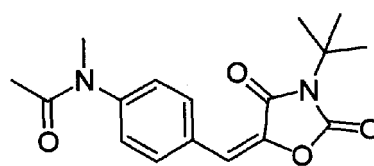
(D5)



(D6)



(D7)



(D8)

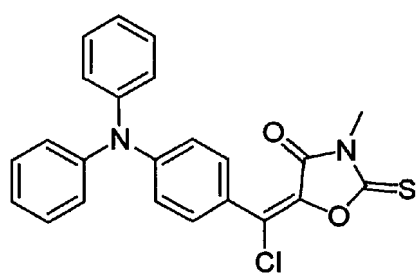
【 0 0 6 0 】

10

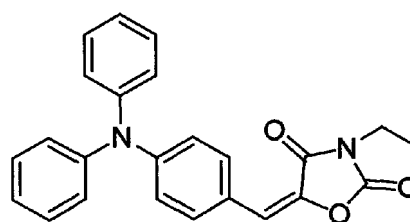
20

30

【化 7】

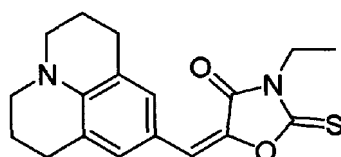


(D9)

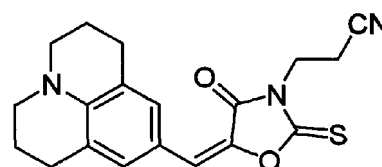


(D10)

10

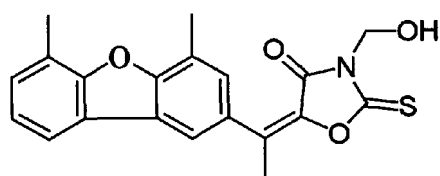


(D11)

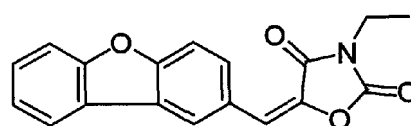


(D12)

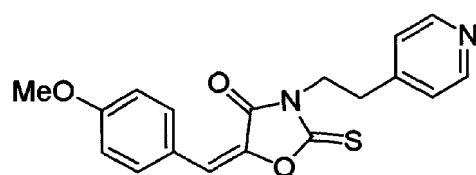
20



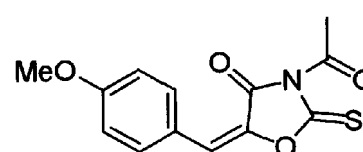
(D13)



(D14)



(D15)

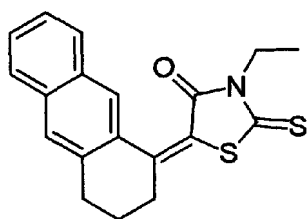


(D16)

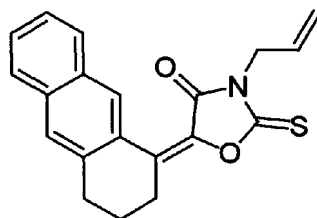
30

【 0 0 6 1 】

【化 8】

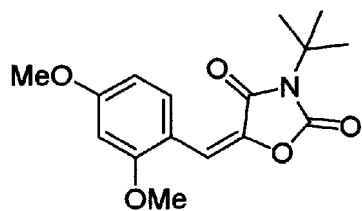


(D17)

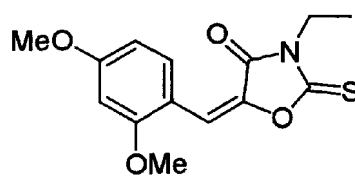


(D18)

10

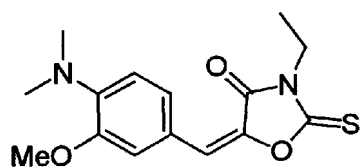


(D19)

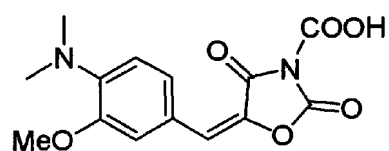


(D20)

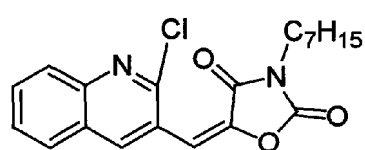
20



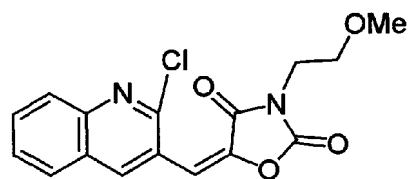
(D21)



(D22)



(D23)

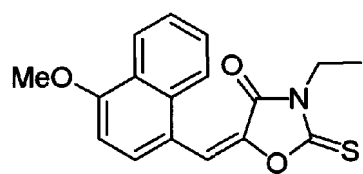


(D24)

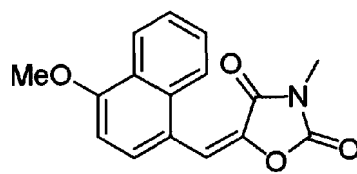
30

【 0 0 6 2 】

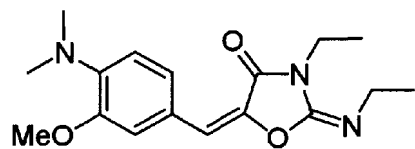
【化 9】



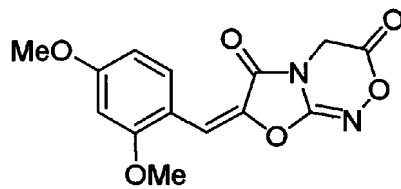
(D25)



(D26)



(D27)

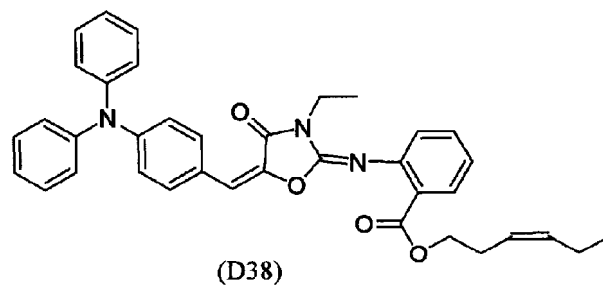
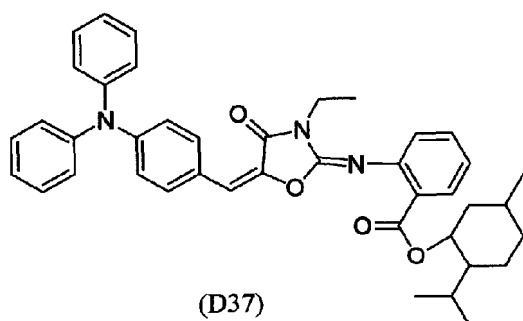
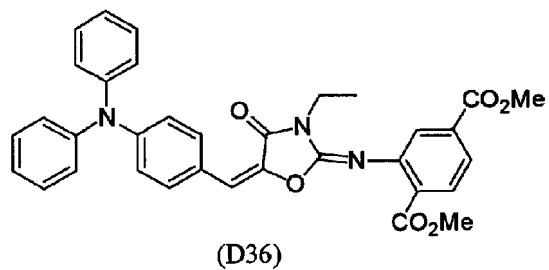
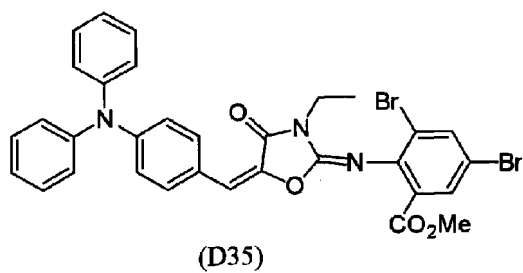
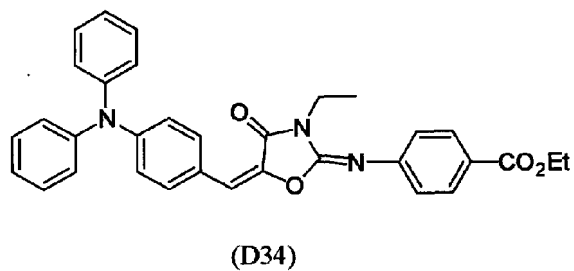
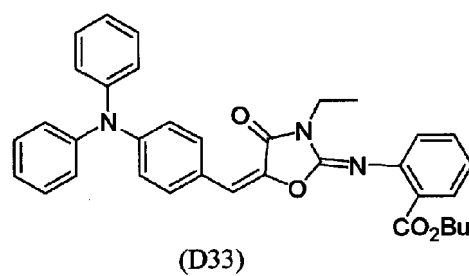
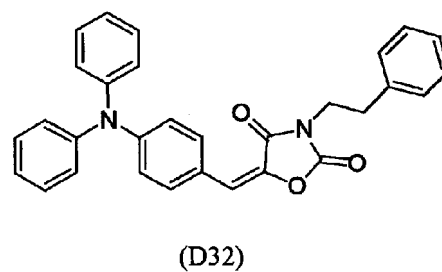
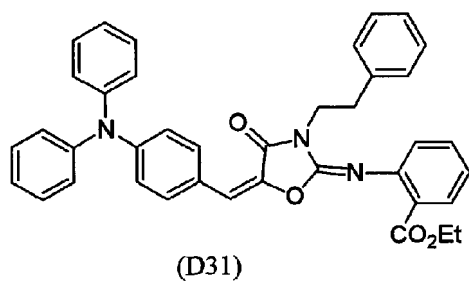
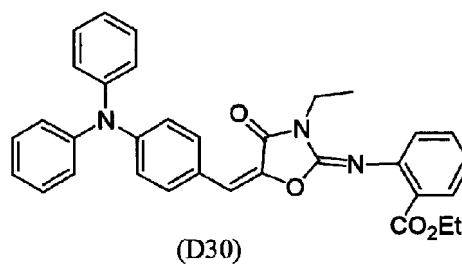
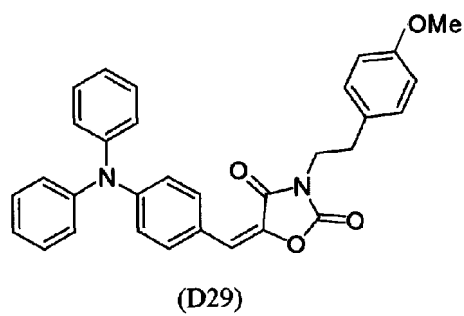


(D28)

10

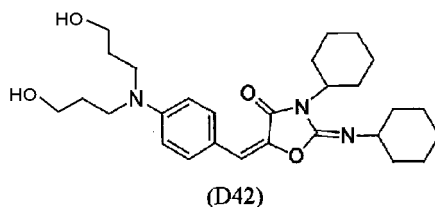
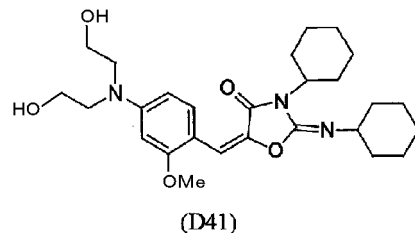
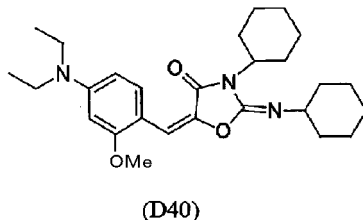
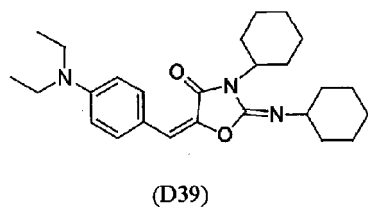
【 0 0 6 3 】

【化 10】



【 0 0 6 4 】

【化 1 1】



10

【0065】

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

20

【0066】

上記赤外線吸収剤は、赤外線レーザーに対する感度を高めるために用いられる成分である。該赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有している。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760～1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料であるのが好ましい。

【0067】

染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献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、ナフトキノン染料、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、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

30

【0068】

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356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号等の公報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号等の公報に記載されているスクワリリウム色素、英国特許第434,875号明細書記載のシアニン染料等を挙げることができる。

40

【0069】

また、米国特許第5,156,938号明細書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号明細書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号公報（米国特許第4,327,169号明細書）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号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4,283,4

50

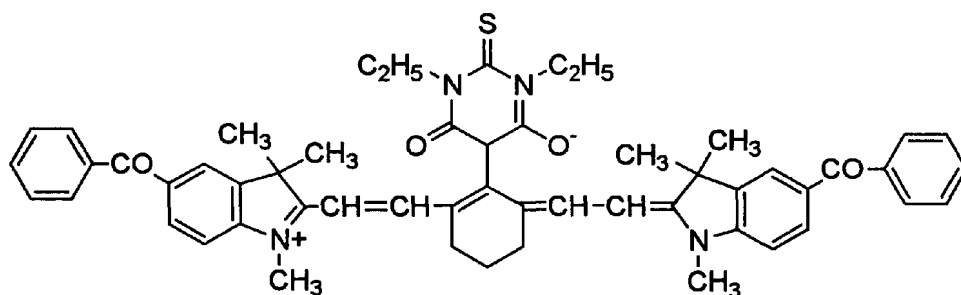
75号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0070】

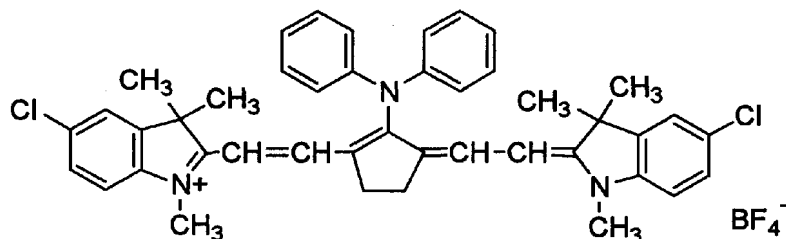
また、上記赤外線吸収色素の好ましい他の例としては、以下に例示するような特開2002-278057号公報記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

【0071】

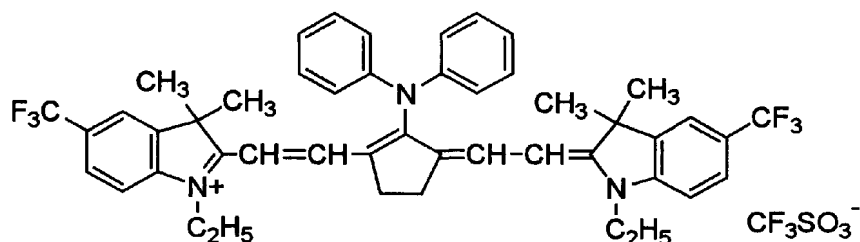
【化12】



10



20



30

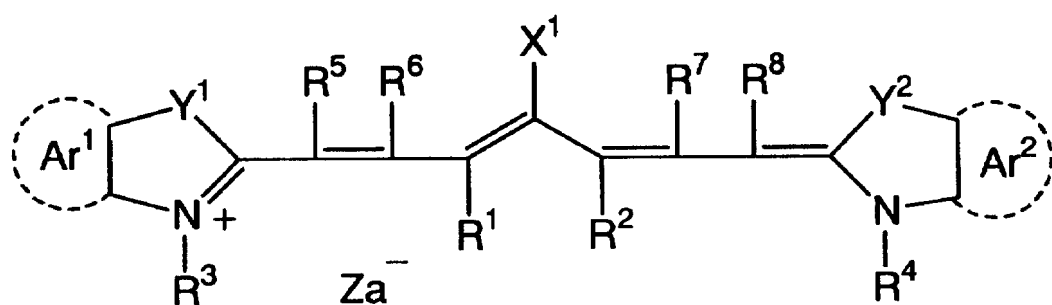
【0072】

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。さらに、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい一つの例として下記一般式(I)で示されるシアニン色素が挙げられる。

【0073】

【化 1 3】

一般式(I)



10

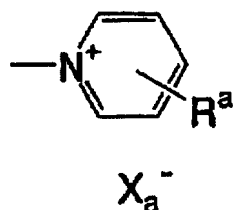
【0074】

一般式(I)中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 又は以下に示す基を表す。ここで、 X^2 は酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数1～12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。

20

【0075】

【化 1 4】



30

【0076】

(式中、 Xa^- は後述する Za^- と同義であり、 R^a は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。)

【0077】

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、 R^1 及び R^2 は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、更に、 R^1 と R^2 とは互いに結合し、5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

40

【0078】

Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 、 R^4 はそれぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数12個以下の炭化水

50

素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Za^- は、対アニオンを示す。ただし、一般式(Ⅰ)で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には Za^- は必要ない。好ましい Za^- は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリアルスルホン酸イオンである。

【0079】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(Ⅰ)で示されるシアニン色素の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落番号[0017]～[0019]

10

【0080】

また、特に好ましい他の例としてさらに、前記した特開2002-278057号公報に記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

【0081】

本発明において使用される顔料としては、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。

【0082】

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、ロソ顔料、ニトロ顔料、天然料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

20

【0083】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。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、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。

30

【0084】

顔料の粒径は0.01～10 μ mの範囲にあることが好ましく、0.05～1 μ mの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1～1 μ mの範囲にあることが好ましい。この範囲で、顔料分散物の感光層中での良好な安定性と均一性が得られる。

【0085】

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)に記載されている。

40

【0086】

これらの赤外線吸収剤はマイクロカプセルに内包させて添加することもできる。

【0087】

添加量としては、感光層の波長760nm～1200nmの範囲における極大吸収波長での吸光度が、反射測定法で0.3～1.3の範囲にあるように添加することが好ましく、より好ましくは、0.4～1.2の範囲である。この範囲で、感光層の深さ方向での均

50

一な重合反応が進行し、良好な画像部の膜強度と支持体に対する密着性が得られる。

【0088】

感光層の吸光度は、感光層に添加する赤外線吸収剤の量と感光層の厚みにより調整することができる。吸光度の測定は常法により行うことができる。測定方法としては、例えば、アルミニウム等の反射性の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの感光層を形成し、反射濃度を光学濃度計で測定する方法、積分球を用いた反射法により分光光度計で測定する方法等が挙げられる。

【0089】

〔光重合開始剤〕

本発明の感光層に用いられる光重合開始剤は、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重合開始剤としては、公知のラジカル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。

上記のラジカル重合開始剤としては、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、アゾ化合物、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合物、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。

【0090】

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。

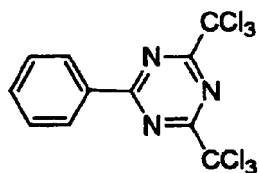
【0091】

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-（ α , α , β -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（トリプロモメチル）-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス（トリプロモメチル）-s-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ビス（トリプロモメチル）-s-トリアジンや下記化合物等が挙げられる。

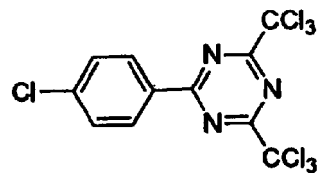
【0092】

【化 1 5】

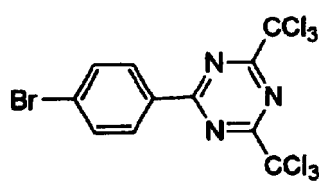
(I)-1



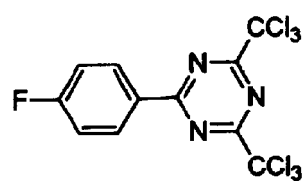
(I)-2



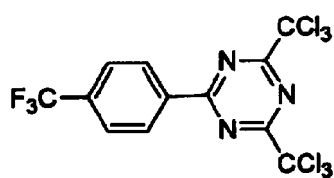
(I)-3



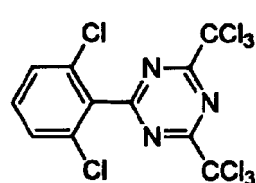
(I)-4



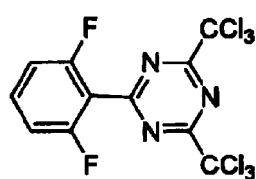
(I)-5



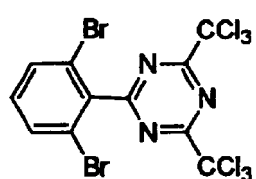
(I)-6



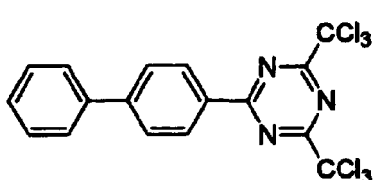
(I)-7



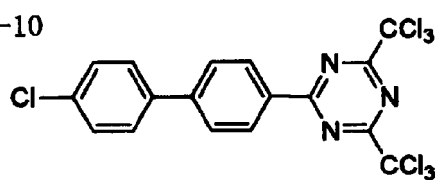
(I)-8



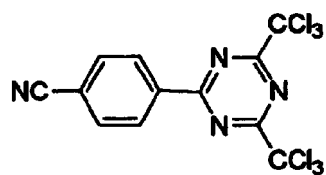
(I)-9



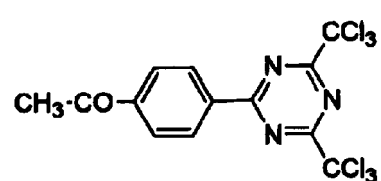
(I)-10



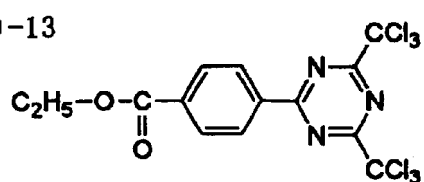
(I)-11



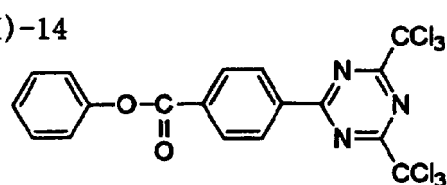
(I)-12



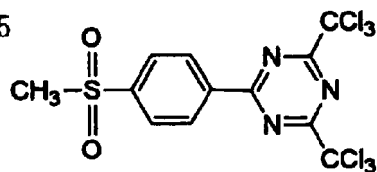
(I)-13



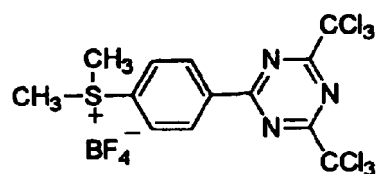
(I)-14



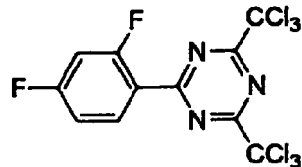
(I)-15



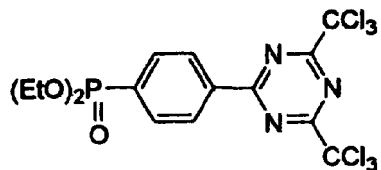
(I)-16



(I)-17



(I)-18



10

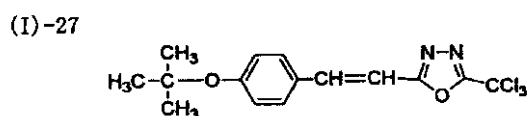
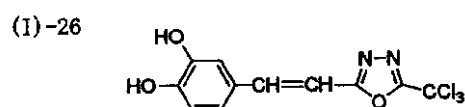
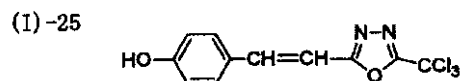
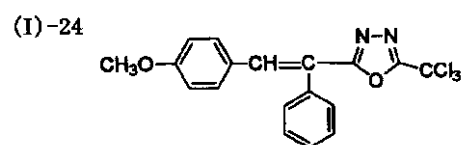
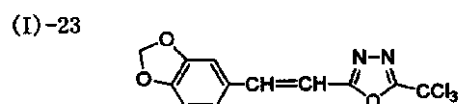
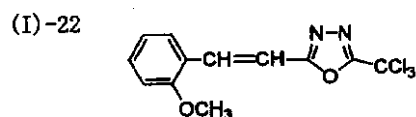
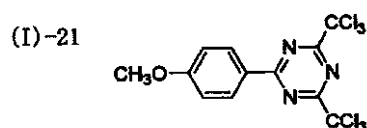
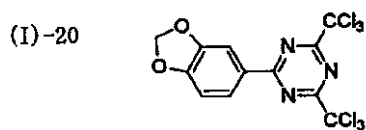
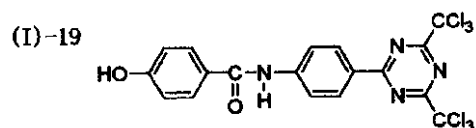
20

30

40

【 0 0 9 3 】

【化 1 6】



【 0 0 9 4 】

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romo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、 α -ヒドトキシ-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きる。

10

20

30

40

50

【0095】

上記アゾ化合物としては例えば、特開平8-108621号公報に記載のアゾ化合物等を使用することができる。

【0096】

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サイド、アセチルアセトンパーオキサイド、1, 1-ビス(tert-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(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノール、2, 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサノール-2, 5-ジヒドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-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サイド、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サイド、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、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシオクタノエート、tert-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- (tert-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- (tert-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(tert-ブチルパーオキシニ水素二フタレート)、カルボニルジ(tert-ヘキシルパーオキシニ水素二フタレート) 等が挙げられる。

10

20

【0097】

上記メタロセン化合物としては、特開昭59-152396号公報、特開昭61-151197号公報、特開昭63-41484号公報、特開平2-249号公報、特開平2-4705号公報、特開平5-83588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-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-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-Ti-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-Ti-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-Ti-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-Ti-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-Ti-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-Ti-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-Ti-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-Ti-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1-304453号公報、特開平1-152109号公報記載の鉄-アレーン錯体等が挙げられる。

30

40

【0098】

上記ヘキサアリールビスイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6-29285号公報、米国特許第3, 479, 185号、同第4, 311, 783号、同第4, 622, 286号、EP24629号、EP107792号、US4410621号、EP215453号およびDE3211312号等に記載の種々の化合物を使用することが可能である。好ましいものとしては、例えば、2, 4, 5, 2', 4', 5'-ヘキサフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5'

50

ーテトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2-ブロモフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラキス(3-メトキシフェニル)-ビスイミダゾール、2, 5, 2', 5'-テトラキス(2-クロロフェニル)-4, 4'-ビス(3, 4-ジメトキシフェニル)ビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 6-ジクロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2-ニトロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ジ-ortho-トリル-4, 5, 4', 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2-エトキシフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 6-ジフルオロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、および2, 2'-ビス(ortho-トリフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール等を挙げることができる。

10

ヘキサアリールビスイミダゾール化合物は2種以上併用してもよい。

【0099】

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。

20

【0100】

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号公報等記載される化合物が挙げられる。

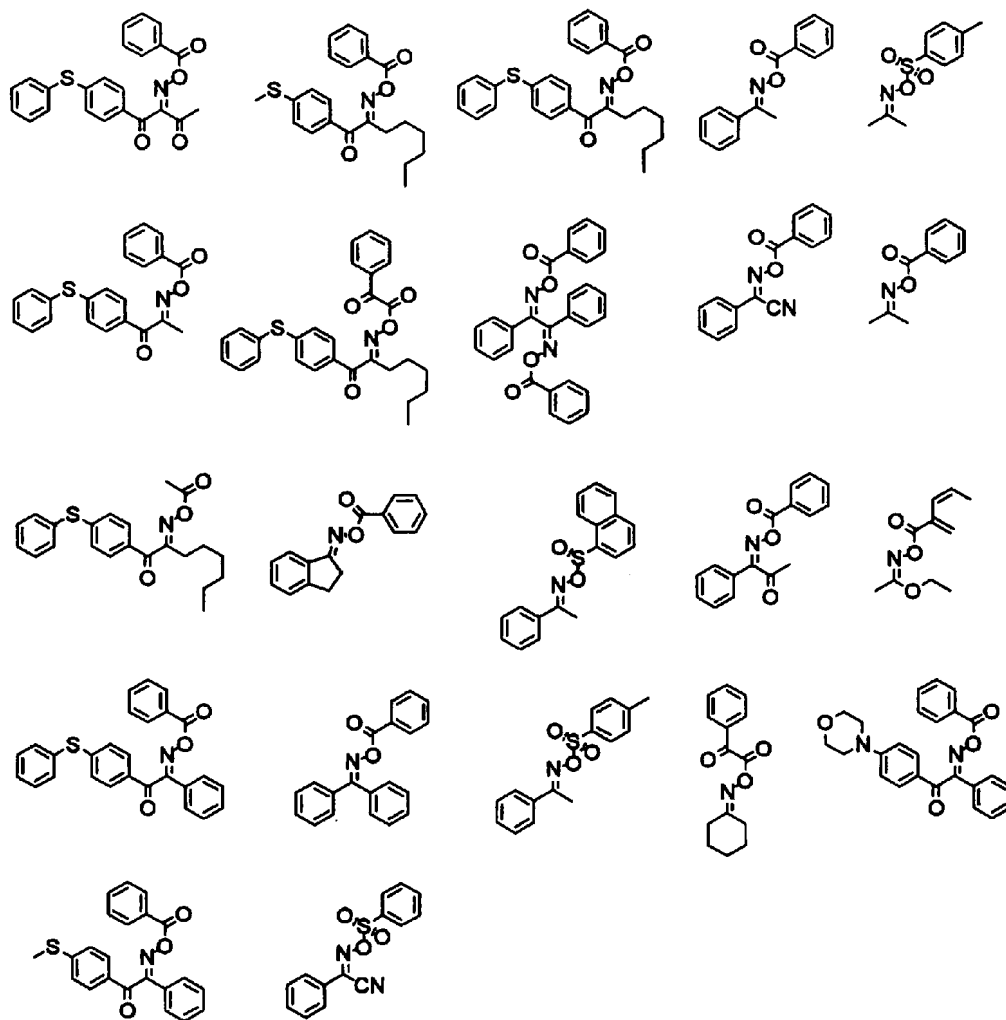
30

【0101】

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。

【0102】

【化 17】



10

20

【0103】

30

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、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, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing A SIA, 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

【0104】

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。

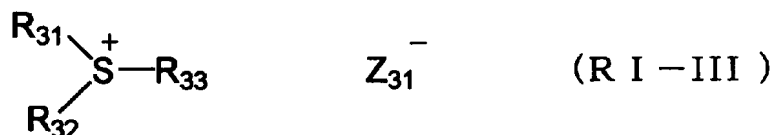
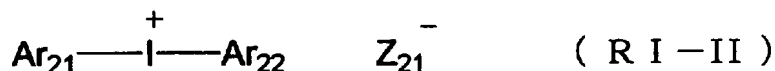
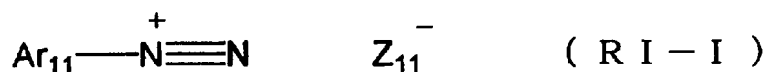
【0105】

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 - I I I)で表されるオニウム塩である。

【0106】

50

【化 18】



10

【0107】

式(RI-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1～12のアルケニル基、炭素数1～12のアルキニル基、炭素数1～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12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1～12のジアルキルアミノ基、炭素数1～12のアルキルアミド基またはアリールアミド基、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1～12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。

20

【0108】

式(RI-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1～12のアルケニル基、炭素数1～12のアルキニル基、炭素数1～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12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1～12のジアルキルアミノ基、炭素数1～12のアルキルアミド基またはアリールアミド基、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1～12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。

30

40

【0109】

式(RI-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1～12のアルケニル基、炭素数1～12のアルキニル基、炭素数1～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数1～12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1

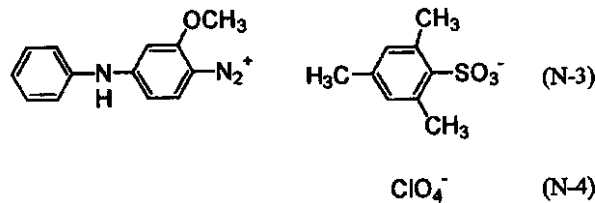
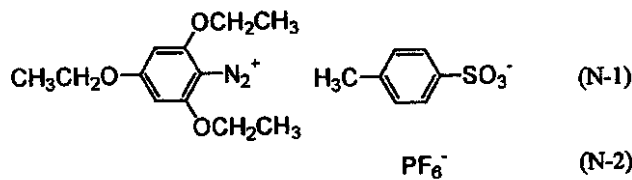
50

～12のジアルキルアミノ基、炭素数1～12のアルキルアミド基またはアリールアミド基、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1～12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。

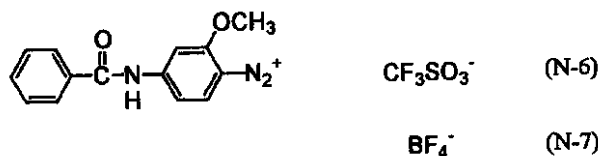
10

【0110】

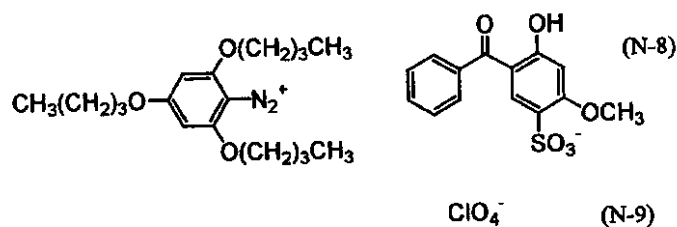
【化19】



20



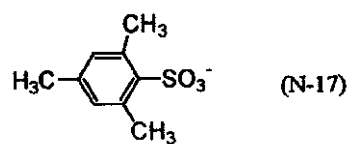
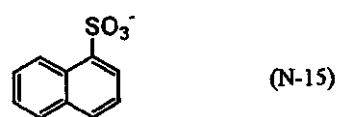
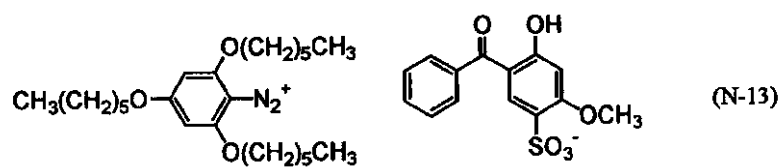
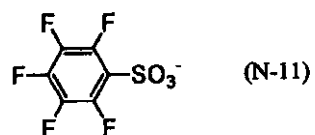
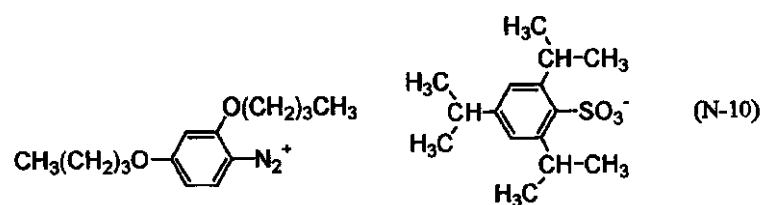
30



40

【0111】

【化 2 0】



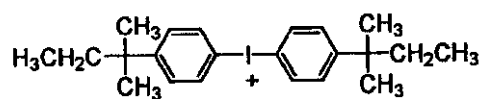
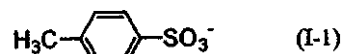
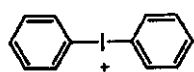
10

20

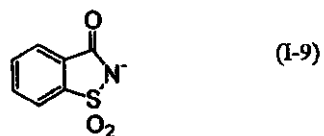
30

【 0 1 1 2】

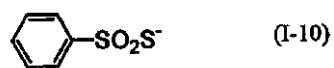
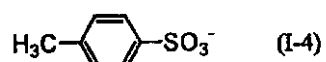
【化 2 1】



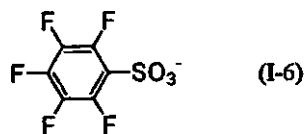
10



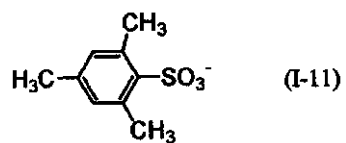
(I-9)



(I-10)



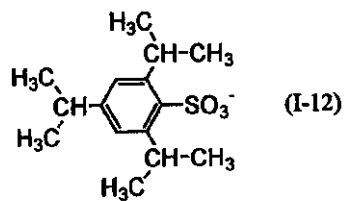
(I-6)



(I-11)



(I-7)



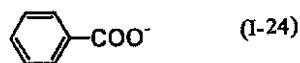
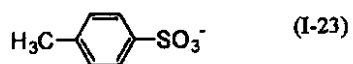
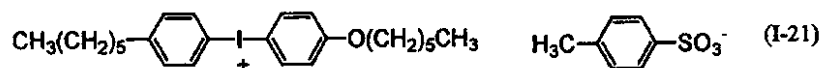
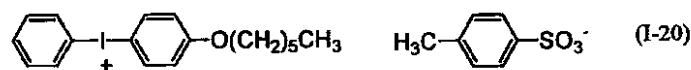
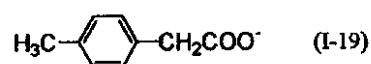
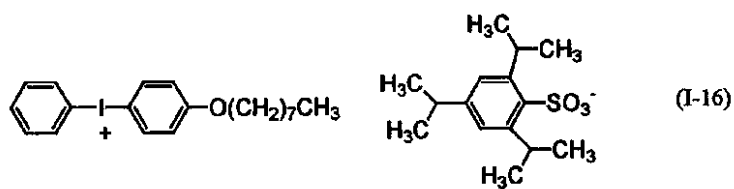
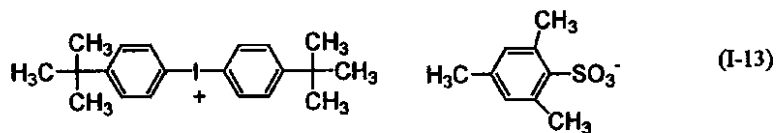
(I-12)

20

【 0 1 1 3 】

30

【化 2 2】



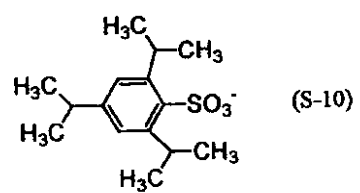
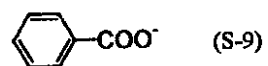
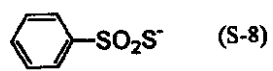
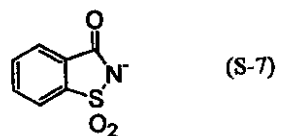
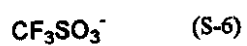
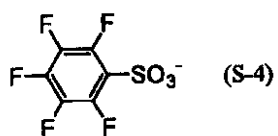
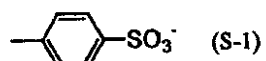
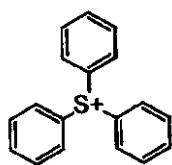
10

20

30

【 0 1 1 4】

【化 2 3】



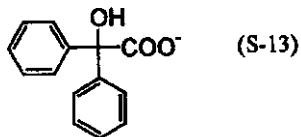
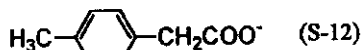
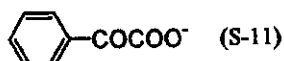
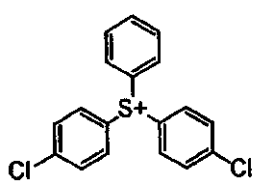
10

20

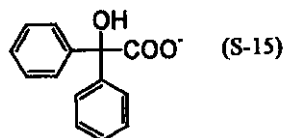
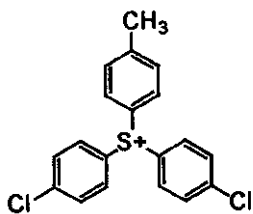
30

【 0 1 1 5】

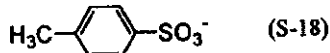
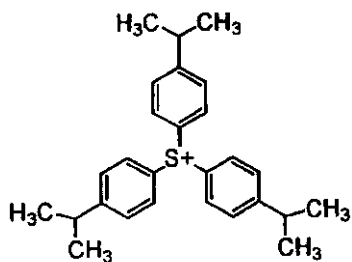
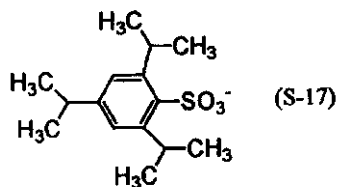
【化 2 4】



10



20



30

【0116】

ラジカル重合開始剤は、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、メタロセン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物が好ましく、より好ましくはトリアジン系開始剤、有機ハロゲン化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、オニウム塩化合物である。

40

【0117】

光重合開始剤は、感光層全固形分に対し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。

【0118】

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

50

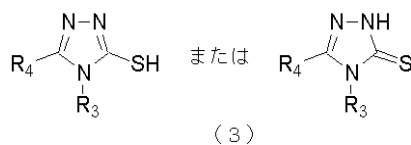
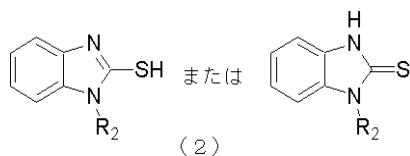
上げられる。

【0119】

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

【0120】

【化25】



10

【0121】

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

【0122】

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

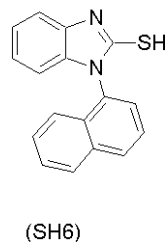
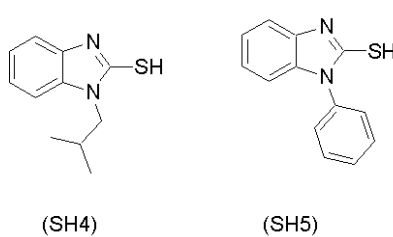
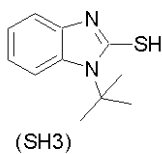
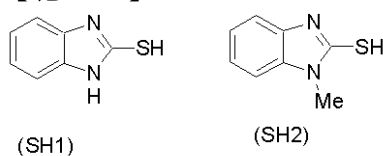
20

【0123】

一般式(2)の具体例

【0124】

【化26】



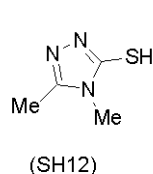
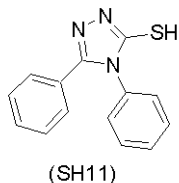
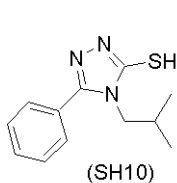
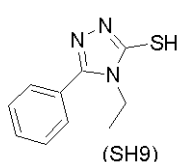
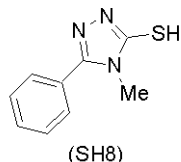
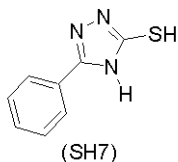
30

【0125】

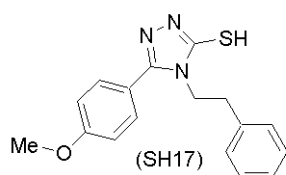
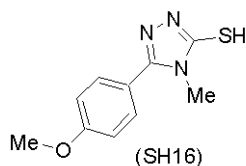
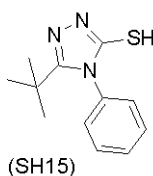
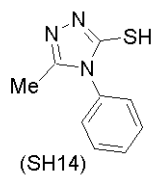
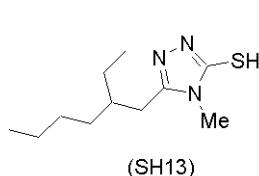
一般式(3)の具体例

【0126】

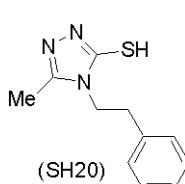
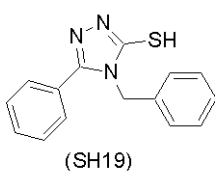
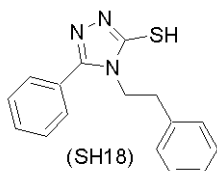
【化 27】



10



20



30

【0127】

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

【0128】

〔エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物〕

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

40

【0129】

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

50

リ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アク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。

【0130】

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

【0131】

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。

【0132】

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。

【0133】

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。

【0134】

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

【0135】

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

具体的には、NKオリゴ U-4HA、U-4H、U-6HA、U-6ELH、U-1

08A、U-1084A、U-200AX、U-122A、U-340A、U-324A、UA-100（新中村化学工業製）、UA-306H、AI-600、UA-101T、UA-101I、UA-306T、UA-306I（共栄社油脂製）、アートレジンUN-9200A、UN-3320HA、UN-3320HB、UN-3320HC、SH-380G、SH-500、SH-9832（根上工業製）、PLEX6661-O（独・Degussa社製）等を挙げることができる。

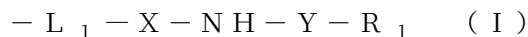
エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物の使用量は、感光層の全固形分に対して5～90質量%の範囲が好ましく、より好ましくは20～75質量%の範囲である。

【0136】

10

〔バインダーポリマー〕

本発明のバインダーポリマーは、一般式（I）で表される構造を側鎖に少なくとも1つ有する高分子化合物（以下、適宜、特定高分子と称する）である。



バインダーとしては、（メタ）アクリル樹脂、スチレン樹脂、ビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、アミド樹脂、エステル樹脂、カーボネート樹脂、エポキシ樹脂から選ばれる高分子化合物が好ましく、（メタ）アクリル樹脂がより好ましい。本発明の特定高分子は、上記のような構造を側鎖に有する重合成分を重合することにより製造することができる。

【0137】

20

本発明の平版印刷版原版においては、バインダーの機能を果たす高分子化合物として、一般式（I）で表される構造を含むものを用いているが、その特定構造内の酸性水素原子が水溶液処理による現像性を示すとともに、この酸性水素原子の水素結合性が画像記録層に高い膜強度を付与するため、処理後の画像部の耐刷性低下を効果的に防止しているものと考えられる。

【0138】

式中、 L_1 は、ポリマー主鎖に結合する単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_3-$ 、（ R_3 は、水素原子、アルキル基、またはアリール基を表す。）または、これら2つ以上の組み合わせによる連結基が挙げられる。

30

【0139】

アルキレン基としては炭素数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、好ましくは炭素数1から12までの直鎖状、炭素数3から12までの分岐状ならびに炭素数5から10までの環状のアルキレン基を挙げることができる。アルキレン基は、さらに置換基を有していてもよい。

【0140】

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7～12のアルキニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、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6～12のチオアリール基が挙げられる。

40

【0141】

アリーレン基としては、炭素数6から20までのアリール基上の水素原子のいずれか1つを除き、2価の有機残基としたものを挙げることができ、好ましくはフェニレン、ナフチレン基を挙げることができる。アリーレン基は、さらに置換基を有していてもよい。

【0142】

アリーレン基が有してもよい置換基としては、アルキレン基が有してもよい前記の置換基と同様である。

【0143】

L_1 は、単結合または、アルキレン基、アリーレン基、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$

50

、 $-NR_3-$ 、(R_3 は、水素原子、アルキル基、またはアリール基を表す。)または、これら2つ以上の組み合わせからなる2価の連結基であることが好ましい。

【0144】

X、Yは、それぞれ独立に単結合または、2価の連結基を表す。X、Yで表される2価の連結基は、 L_1 で表されるそれと同義である。好ましくは、 $-CO-$ または $-SO_2-$ である。X、Yの少なくとも一方は、 $-SO_2-$ を表す。

【0145】

R_1 は、水素原子、または、1価の有機基を表す。 R_1 で表される1価の有機基としては、例えば、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シクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基もしくは置換基を有してもよいアラルキル基などが挙げられる。好ましくは、置換基を有してもよい炭素数6～12のアルキル基、置換基を有してよい炭素数6～10のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基である。ここで、置換基はアルキレン基が有していてもよい前記の置換基と同様である。

【0146】

本発明に係る特定高分子のうち(メタ)アクリル樹脂は、一般式(I)で表される基を構造内に有するラジカル重合性化合物の1種以上を重合させるか、或いは、一般式(I)で表される基を構造内に有するラジカル重合性化合物の1種以上と、他の、即ち前記のような基を有さないラジカル重合性化合物の1種以上と、を通常のラジカル重合法によって共重合させることで製造することができ、高分子化合物の製造には、一般的に公知の懸濁重合法あるいは溶液重合法などを適用することができる。

【0147】

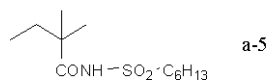
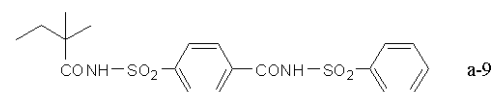
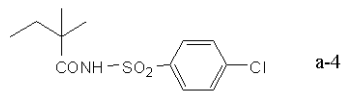
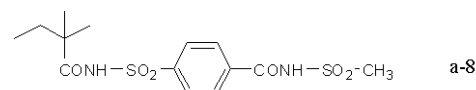
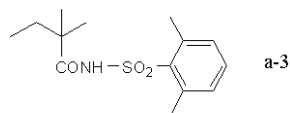
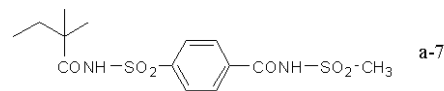
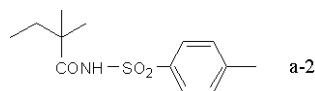
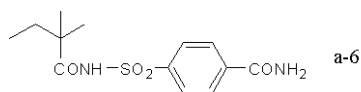
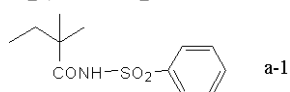
一般式(I)で表される基を構造内に有するラジカル重合性化合物に由来する繰り返し単位は、本発明の特定高分子の全繰り返し単位に対して、好ましくは5mol%～90mol%、より好ましくは10mol%～80mol%で含まれる。

【0148】

一般式(I)で表される基を構造内に有する繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0149】

【化28】



【0150】

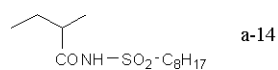
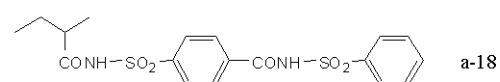
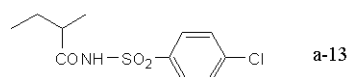
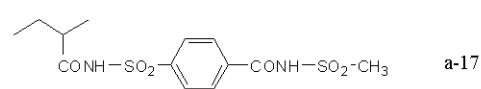
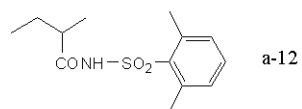
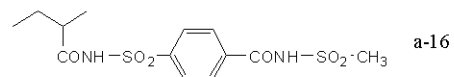
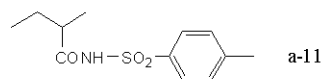
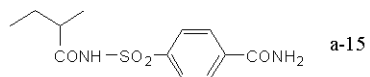
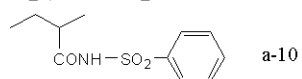
10

20

30

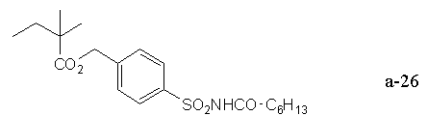
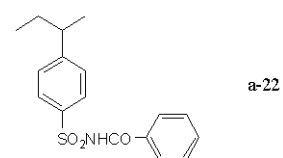
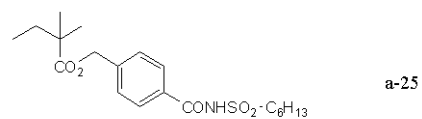
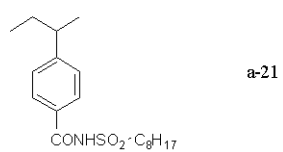
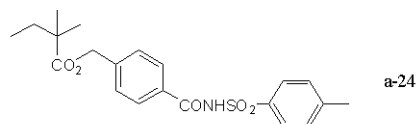
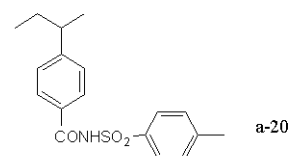
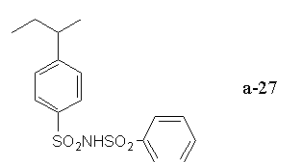
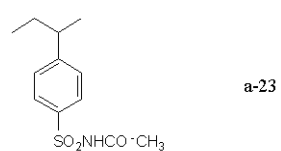
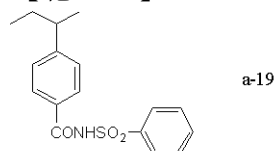
40

【化 2 9】



【 0 1 5 1】

【化 3 0】



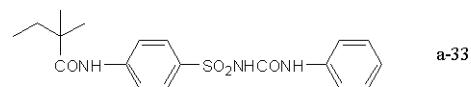
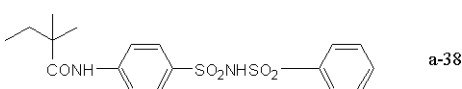
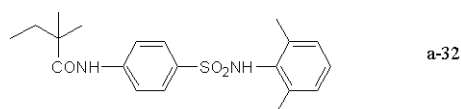
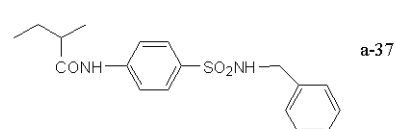
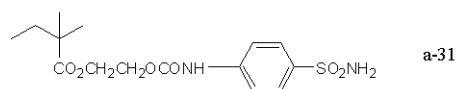
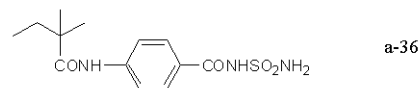
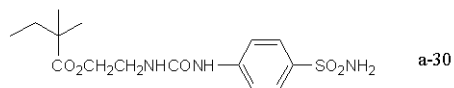
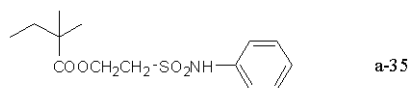
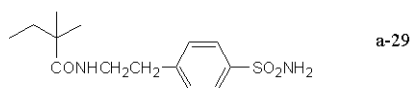
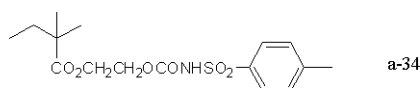
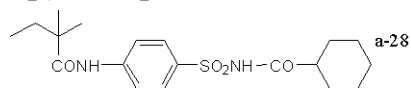
【 0 1 5 2】

10

20

30

【化 3 1】



【0153】

本発明の特定高分子は、画像強度などの諸性能を向上する目的で、前記のような基を有するラジカル重合性化合物に加えて、前記のような基を有さないラジカル重合性化合物を共重合させることも好ましい態様である。このようなラジカル重合性化合物としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、N，N－2置換アクリルアミド類、N，N－2置換メタクリルアミド類、スチレン類、アクリロニトリル類、メタクリロニトリル類などから選ばれるラジカル重合性化合物が挙げられる。

【0154】

具体的には、例えば、アルキルアクリレート（該アルキル基の炭素原子数は1～20のものが好ましい）等のアクリル酸エステル類、（具体的には、例えば、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、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸－ｓ－オクチル、クロルエチルアクリレート、2，2－ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5－ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど）、アリールアクリレート（例えば、フェニルアクリレートなど）、

【0155】

側鎖置換基に炭素、炭素不飽和結合を有する（メタ）アクリル酸エステル（例えば、アリルアクリレート、2－アリロキシエチルアクリレート、プロパギルアクリレート、アリルメタクリレート、2－アリロキシエチルメタクリレート、プロパギルメタクリレートなど）、アルキルメタクリレート（該アルキル基の炭素原子は1～20のものが好ましい）等のメタクリル酸エステル類（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、4－ヒドロキシブチルメタクリレート、5－ヒドロキシペンチルメタクリレート、2，2－ジメチル－3－ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒド

10

20

30

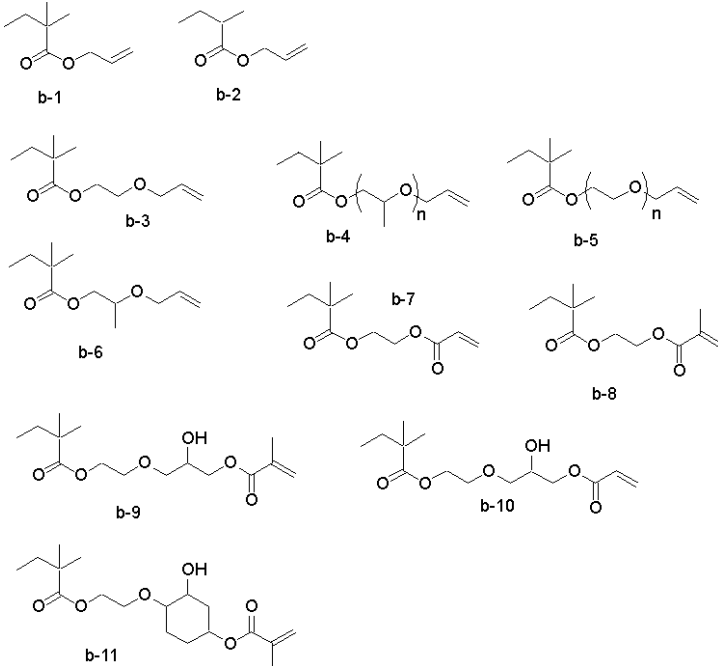
40

50

ロフルフリルメタクリレートなど)、アリールメタクリレート(例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど)、下記繰り返し単位に対応する重合性化合物、

【0156】

【化32】



10

20

【0157】

スチレン、アルキルスチレン等のスチレン類、(例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えばメトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲンスチレン(例えばクロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

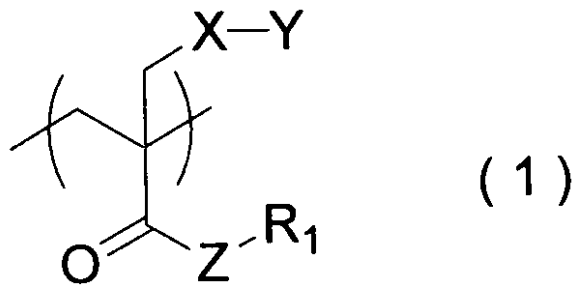
30

【0158】

本発明の特定高分子は、さらに下記式(1)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位(1)ともいう)を有しても良い。

【0159】

【化 3 3】



10

【0160】

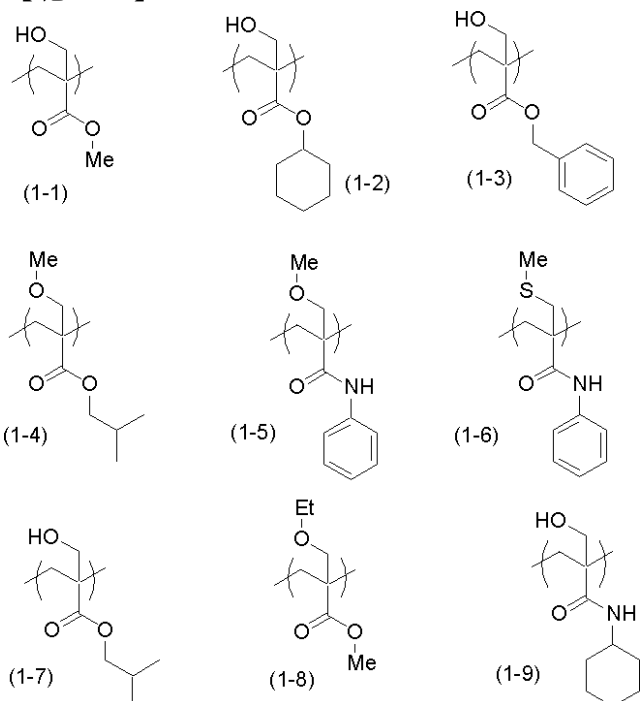
式(1)中、Xは酸素原子、硫黄原子または-NH-基を表し、Yは水素原子、炭素数1から12のアルキル基、炭素数5から12の脂環式アルキル基、炭素数6から20の芳香環を有する基を表す。Zは酸素原子、硫黄原子または-NH-基を表し、R₁は炭素数1から18のアルキル基、炭素数5から20の脂環構造を有するアルキル基または炭素数6から20の芳香環を有する基を表す。

20

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

【0161】

【化 3 4】



30

【0162】

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

【0163】

これらラジカル重合性化合物のうち、好適に使用されるのは、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、側鎖置換基に炭素-炭素不飽和結合を有する(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン類である。これらを1種あるいは2種以上用いることができ、これら共重合成分の好適に使用される含有量は、95モル%以下であり、特に好ましくは、

50

20～90モル%である。

【0164】

本発明に係る特定高分子には、非画像部除去性などの諸性能を向上させるために、酸基を有するラジカル重合性化合物を共重合させてもよい。このようなラジカル重合性化合物が有する酸基としては、例えば、カルボン酸、スルホン酸、リン酸基などがあり、特に好ましいものは、カルボン酸である。カルボン酸を含有するラジカル重合性化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、インクロトン酸、マレイン酸、p-カルボキシルスチレンなどがあり、特に好ましいものは、アクリル酸、メタクリル酸、p-カルボキシルスチレンである。これらを1種あるいは1種以上用いることができ、これら共重合成分の好適に使用される含有量は、50モル%以下であり、特に好ましくは、20モル%以下である。

10

【0165】

本発明に係る特定高分子は単独重合体であってもよいが、一般式(I)で表される基を有するラジカル重合性化合物の異なる2種以上の共重合体、或いは、一般式(I)で表される基を有するラジカル重合性化合物1種以上と上述の他のラジカル重合性化合物1種以上との共重合体である場合、その共重合体の構成としては、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体等のいずれであってもよい。

【0166】

このような高分子化合物を合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、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、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどが挙げられる。これらの溶媒は単独あるいは2種以上混合してもよい。

20

【0167】

本発明の高分子化合物は、重量平均分子量で、好ましくは2,000以上であり、さらに好ましくは、5,000～30万の範囲である。また、本発明に係る特定高分子中には、未反応の単量体を含んでいてもよい。この場合、単量体の高分子化合物中に占める割合は、15重量%以下が望ましい。

30

【0168】

本発明に係る高分子化合物は単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。また、一般式(I)で表される基を有しない他の高分子化合物を混合して用いてもよい。この場合、一般式(I)で表される基を有しない高分子化合物は、高分子化合物中で50重量%以下で、更に好ましくは30重量%以下である。本発明の画像記録材料中に含まれる特定高分子の含有量は固形分で約5～95重量%であり、好ましくは、約10～85重量%である。

【0169】

本発明の特定高分子の(メタ)アクリル樹脂の具体例としては、下記表1に示す(PP-1)～(PP-11)があげられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

40

【0170】

【表 1】

表 1

具体例No.	繰り返し単位 (モル%)	繰り返し単位 (モル%)	繰り返し単位 (モル%)
PP-1	a-2 (30)		メタクリル酸メチル (70)
PP-2	a-5 (30)		メタクリル酸メチル (70)
PP-3	a-2 (30)	b-1 (20)	メタクリル酸メチル (50)
PP-4	a-2 (30)	b-8 (20)	メタクリル酸メチル (50)
PP-5	a-2 (20)	b-9 (30)	メタクリル酸メチル (50)
PP-6	a-6 (30)	b-1 (20)	メタクリル酸メチル (50)
PP-7	a-2 (40)	b-1 (20)	1-2 (40)
PP-8	a-11 (20)	b-1 (20)	メタクリル酸メチル (60)
PP-9	a-19 (30)	b-9 (30)	メタクリル酸メチル (40)
PP-10	a-27 (30)	b-1 (70)	
PP-11	a-38 (30)	b-9 (70)	

10

20

【0171】

感光層の現像性を維持するためには、本発明の特定高分子は適当な分子量を有することが好ましく、質量平均分子量は5000～300000であるのが好ましい。より好ましい範囲は、20000～150000である。

30

【0172】

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

【0173】

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

【0174】

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

40

【0175】

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

【0176】

50

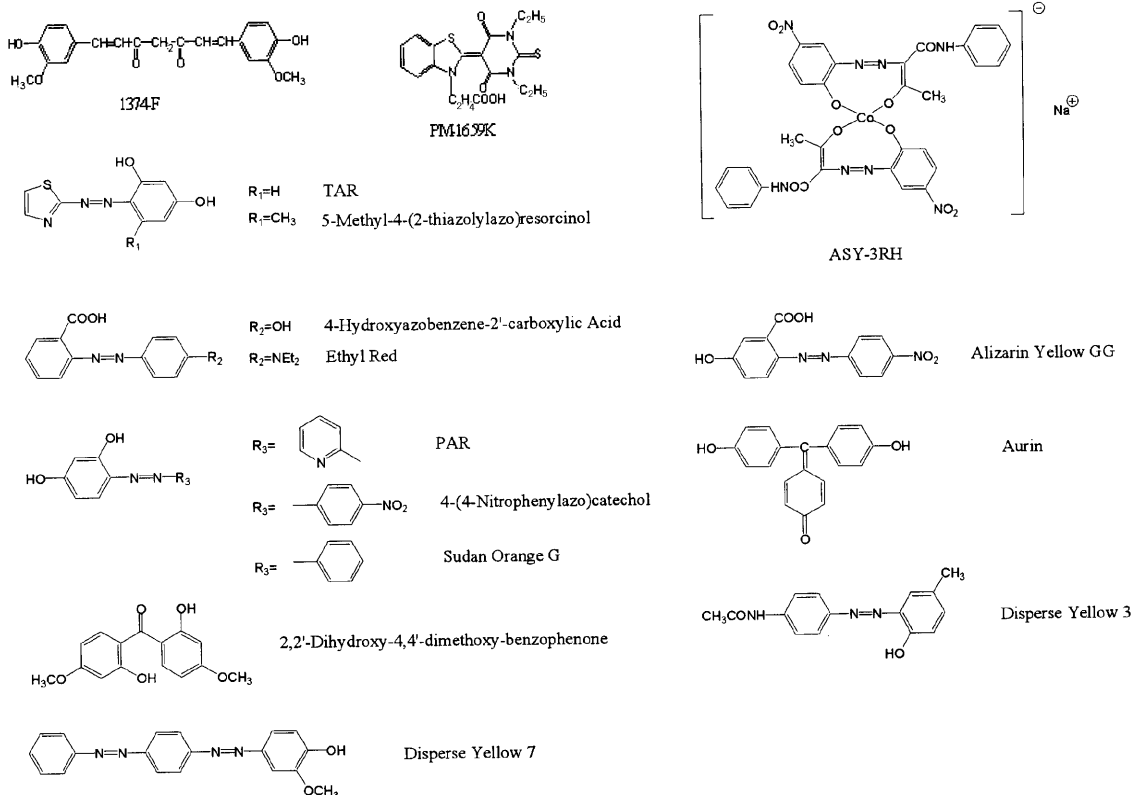
黄色の染料の例としては、黄色酸性染料が挙げられる。具体的な例としては、染料便覧に掲載されている酸性染料、C.I. Acid Yellowの一群が挙げられる。特に有効な染料としては、C.I. Acid Yellow 17、C.I. Acid Yellow 19、C.I. Acid Yellow 23、C.I. Acid Yellow 38、C.I. Acid Yellow 42、C.I. Acid Yellow 61、C.I. Acid Yellow 72、C.I. Acid Yellow 141が挙げられる。

【0177】

また、以下に示す染料も好ましく用いられる。

【0178】

【化35】



【0179】

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

【0180】

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

【0181】

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

【0182】

また、本発明で使用する感光層においては、感光層を形成するための組成物（光重合型感光性組成物）の製造中あるいは保存中においてエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ

ー t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、前記組成物の全成分の約0.01質量%~約5質量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するために、ペヘン酸やペヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、光重合型感光性組成物の全成分の約0.5質量%~約10質量%が好ましい。

【0183】

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

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

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

【0184】

本発明において、感光層用組成物は、後に詳述する支持体上に、塗工され感光層を形成する。感光層用組成物を支持体上に塗工する際には有機溶剤に溶かして塗布液が作製される。使用し得る溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル等がある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。塗布溶液中の固形分濃度は、1~50質量%が適当である。

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

【0185】

〔保護層〕

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

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

【0186】

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

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

【0187】

保護層には、変性ポリビニルアルコールも用いることができる。特に酸変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。

(酸変性ポリビニルアルコール)

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

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

【0188】

スルホン酸基を有する単量体としては、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びそれらの塩等があげられる。スルホン酸基を有する化合物としては、P-スルホン酸ベンズアルデヒド及びそれら塩等のスルホン酸基を有するアルデヒド誘導体があげられ、従来公知のアセタール化反応による導入が可能である。

【0189】

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

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

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

このような高ケン化度の酸変性ポリビニルアルコールの具体例としては、カルボキシ変性ポリビニルアルコールとして、例えば、株式会社クラレ製KL-118 (ケン化度97モル%、平均重合度1800)、KM-618 (ケン化度94モル%、平均重合度1800)、KM-118 (ケン化度97モル%、平均重合度1800)、KM-106 (ケン化度98.5モル%、平均重合度600)、日本合成化学工業株式会社製の、ゴーセナールT-330H (ケン化度99モル%、平均重合度1700)、ゴーセナールT-330 (ケン化度96.5モル%、平均重合度1700)、ゴーセナールT-350 (ケン化度94モル%、平均重合度1700)、ゴーセナールT-230 (ケン化度96.5モル%

、平均重合度 1500)、ゴーセナル T-215 (ケン化度 96.5 モル%、平均重合度 1300)、ゴーセナル T-HS-1 (ケン化度 99 モル%、平均重合度 1300)、日本酢ビ・ポパール株式会社製の、AF-17 (ケン化度 96.5 モル%、平均重合度 1700)、AT-17 (ケン化度 93.5 モル%、平均重合度 1700) が挙げられる。

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

【0190】

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

【0191】

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

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

【0192】

保護層塗布液を作製する際に用いる溶媒としては、純水が好ましいが、メタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類を純水と混合して用いてもよい。塗布液中の固形分の濃度は 1~20 質量%が適当である。保護層には、さらに塗布性を向上させるための界面活性剤、皮膜の物性を改良するための水溶性の可塑剤等の公知の添加剤を加えてもよい。水溶性の可塑剤としては、たとえばプロピオンアミド、シクロヘキサジオール、グリセリン、ソルビトール等がある。また、水溶性の(メタ)アクリル系ポリマーなどを添加してもよい。保護層の被覆量は乾燥後の質量で約 0.1 g/m²~約 15 g/m²の範囲が好ましく、より好ましくは 1.0 g/m²~約 5.0 g/m²である。

【0193】

[平版印刷版の作製方法]

次に本発明に係る平版印刷版原版を用いた平版印刷版の作製方法について詳細に説明する。本発明の平版印刷版の作製方法は、平版印刷版原版を画像露光(露光工程)した後、炭酸イオン及び炭酸水素イオン、好ましくは炭酸イオン及び炭酸水素イオンに加えて水溶性高分子化合物及び/又は界面活性剤を含有する水溶液で処理(現像工程)することを特徴とする。必要により、上記露光工程と現像工程の間及び/又は現像工程の後に、平版印刷版原版を全面露光及び/又は加熱する工程を設けてもよい。

【0194】

平版印刷版原版の画像露光は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通して露光する方法、デジタルデータによるレーザー光走査する方法等で行なわれる。望ましい露光光源の波長は 350 nm~450 nm、または、760 nm~1200 nm である。

【0195】

350 nm~450 nm の光を発する入手可能なレーザー光源としては以下のものを利用することができる。ガスレーザーとして、Ar イオンレーザー(364 nm、351 nm、10 mW~1 W)、Kr イオンレーザー(356 nm、351 nm、10 mW~1 W)、He-Cd レーザー(441 nm、325 nm、1 mW~100 mW)、固体レーザーとして、Nd:YAG (YVO₄) と SHG 結晶×2 回の組み合わせ(355 nm、5 mW~1 W)、Cr:LiSAF と SHG 結晶の組み合わせ(430 nm、10 mW)、半導体

レーザー系として、 KNbO_3 リング共振器 (430nm、30mW)、導波型波長変換素子と AlGaAs 、 InGaAs 半導体の組み合わせ (380nm~450nm、5mW~100mW)、導波型波長変換素子と AlGaInP 、 AlGaAs 半導体の組み合わせ (300nm~350nm、5mW~100mW)、 AlGaInN (350nm~450nm、5mW~30mW)、その他、パルスレーザとして N_2 レーザ (337nm、パルス0.1~10mJ)、 XeF (351nm、パルス10~250mJ)。この中で AlGaInN 半導体レーザー (市販 InGaN 系半導体レーザー 400~410nm、5~30mW) が波長特性、コストの面で好適である。

【0196】

また、使用可能なレーザーとしては、赤外レーザーも挙げられる。赤外線レーザーは、特に限定されないが、波長760~1200nmの赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーが好適に挙げられる。赤外線レーザーの出力は、100mW以上であるのが好ましい。また、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザーデバイスを用いるのが好ましい。

1画素あたりの露光時間は、20 μ 秒以内であるのが好ましい。また、照射エネルギー量は、10~300mJ/cm² であるのが好ましい。

【0197】

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

【0198】

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

【0199】

次に、現像工程について詳述する。通常の処理工程においては、前水洗工程により保護層を除去し、次いでアルカリ現像を行い、後水洗工程でアルカリを除去し、ガム引き工程でガム処理を行い、乾燥工程で乾燥するのに対して、本発明においては、一液で現像することができる。好ましくは、炭酸イオンと炭酸水素イオンとを含有する水溶液を用いることにより、現像処理（水溶液による処理）を一液で行ったのち、乾燥工程を行うことができる。さらに好ましくは、炭酸イオン及び炭酸水素イオンに加えてさらに水溶性高分子化合物及び／又は界面活性剤を含有する水溶液を使用することにより、現像とガム引きを同時に行うことができる。ガム引きとは、水溶性高分子化合物及び／又は界面活性剤を用いることにより、版面を親水化処理することである。よって後水洗工程は特に必要とせず、一液で現像とガム引きを行ったのち、乾燥工程を行うことができる。さらに、保護層の除去も現像及びガム引きと同時に行うことができるので、前水洗工程も必要としない。現像及びガム引きの後、スクイブローラー等を用いて余剰の処理液を除去してから乾燥を行うことが好ましい。

【0200】

現像工程は、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、画像露光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露光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。

【0201】

本発明に使用する回転ブラシロールは、画像部の傷つき難さ、さらには、平版印刷版原版の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。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、特開平 3-100554 号に記載のものや、実公昭 62-167253 号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な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。

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、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 20~400 μm 、毛の長さは 5~30 mm のものが好適に使用できる。

回転ブラシロールの外径は 30~200 mm が好ましく、版面を擦るブラシの先端の周速は 0.1~5 m/sec が好ましい。回転ブラシロールは、複数本用いることが好ましい。

【0202】

回転ブラシロールの回転方向は、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、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、非画像部の感光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。

【0203】

現像工程のあと、連続的又は不連続的に乾燥工程を設けることが好ましい。乾燥は熱風、赤外線、遠赤外線等によって行う。

【0204】

本発明の平版印刷版の作製方法において好適に用いられる自動処理機の構造の 1 例を図 1 に模式的に示す。図 1 の自動処理機は、基本的に現像部 6 と乾燥部 10 からなり、平版印刷版原版 4 は現像槽 20 で、現像とガム引きを行い、乾燥部 10 で乾燥される。より具体的には、自動現像装置は、平版印刷版原版（以下「PS 版」という。）4 を現像する現像部 6 と、現像後の PS 版 4 を乾燥する乾燥部 10 とを備えている。自動現像装置の側板には挿入口が形成されており（図 1 左側部分）、挿入口から挿入された PS 版 4 は、自動現像装置の側板の内側面に設けられた搬入ローラ 16 により現像部 6 へ搬送される。現像部 6 の現像槽 20 内には、搬送方向上流側から順に、搬送ローラ 22、ブラシローラ 24、スクイズローラ 26 が備えられ、これらの間の適所にバックアップローラ 28 が備えられている。PS 版 4 は搬送ローラ 22 により搬送されながら現像液中を浸漬されてブラシローラ 24 を回転させることにより PS 版 4 の非画像部の除去を行なって現像処理される。現像処理された PS 版 4 はスクイズローラ（搬出ローラ）26 により次の乾燥部 10 へ搬送される。

乾燥部 10 は、搬送方向上流側から順に、ガイドローラ 36、一對の串ローラ 38 が設けられている。また、乾燥部 10 には図示しない温風供給手段、発熱手段等の乾燥手段が設けられている。乾燥部 10 には排出口が設けられ、乾燥手段により乾燥された PS 版 4 は排出口 40 排出されて、PS 版に対する自動現像装処理が完了する。

【0205】

現像工程に使用される処理液（以下現像液とも云う）は、炭酸イオンと炭酸水素イオンとを含有する水溶液である。好ましくは、処理液は、さらに水溶性高分子化合物を含有する。炭酸イオン、炭酸水素イオンが存在することで緩衝作用を発揮し、現像液を長期間使用しても pH の変動を抑制でき、pH の変動による現像性低下、現像カス発生等を抑制できる。炭酸イオン、炭酸水素イオンを現像液中に存在させるには、炭酸塩と炭酸水素塩を現像液に加えてもよいし、炭酸塩又は炭酸水素塩を加えた後に pH を調整することで、炭酸イオンと炭酸水素イオンを発生させてもよい。炭酸塩及び炭酸水素塩は、特に限定されないが、アルカリ金属塩であることが好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナト

リウム、カリウムが挙げられ、ナトリウムが特に好ましい。これらは単独でも、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

現像液のpHは、緩衝作用を生じるpHであれば特に限定されないが、pH 8.5～10.8の範囲であることが好ましい。8.5を下回ると非画像部の現像性が低下し、10.8を上回ると空気中の炭酸ガスの影響により処理能力が低下する。

【0206】

炭酸塩及び炭酸水素塩の総量は、アルカリ水溶液の質量に対して1～20質量%が好ましく、3～15質量%がより好ましく、4～12質量%が特に好ましい。総量が1質量%以上であると現像性、処理能力が低下せず、20質量%以下であると沈殿や結晶を生成し難くなり、さらに現像液の廃液処理時の中和の際にゲル化し難くなり、廃液処理に支障をきたさない。

10

【0207】

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

20

【0208】

本発明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。水溶性高分子化合物の好ましい酸価は、0～3.0meq/gである。

【0209】

30

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

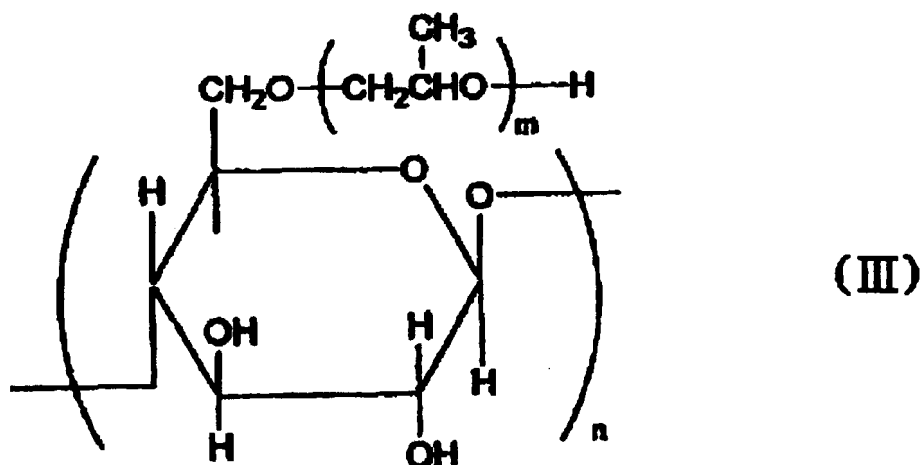
【0210】

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

40

【0211】

【化 3 6】



10

【0 2 1 2】

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

【0 2 1 3】

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

20

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処理液中における含有量は、0.1 ~ 20 質量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 10 質量% である。

【0 2 1 4】

処理液は、界面活性剤 (アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤等) を含有してもよい。

アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、 N -メチルー N -オレイルタウリンナトリウム類、 N -アルキルスルホコハク酸モノアミド二ナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ヒマシ油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。これらの中でもジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類およびアルキルナフタレンスルホン酸塩類が特に好ましく用いられる。

30

40

【0 2 1 5】

カチオン系界面活性剤としては、特に限定されず、従来公知のものを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。

【0 2 1 6】

ノニオン系界面活性剤としては、ポリエチレングリコール型の高級アルコールエチレン

50

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

【0217】

10

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。

【0218】

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「ポリオキシアルキレン」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。

【0219】

中でも、本発明の現像液中に用いられる界面活性剤としては、ソルビトールおよび／またはソルビタン脂肪酸エステルのエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシロキサン-エチレンオキサイドブロックコポリマー、ジメチルシロキサン-（プロピレンオキサイド-エチレンオキサイド）ブロックコポリマー、多価アルコールの脂肪酸エステル、N-オクチルジメチルベタイン、N-ラウリルジメチルベタイン（竹本油脂（株）製パイオニンC157K）ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル（竹本油脂（株）製パイオニンD3110）等のカルボキシベタイン類、ジオクチルスルホコハク酸のナトリウム塩、ポリオキシエチレンナフチルエーテル硫酸エステル塩（日本乳化剤（株）製ニューコールB4SN）、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム（花王（株）製ベレックスNB-L）、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸および硫酸アニオン系の界面活性剤が挙げられる。

20

【0220】

30

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

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

【0221】

本発明の処理液には上記の他に、湿潤剤、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機酸、有機溶剤、無機酸、無機塩などを含有することができる。

40

【0222】

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

【0223】

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-

50

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

【0224】

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

【0225】

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

【0226】

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。有機酸の含有量は処理液に対して0.01~0.5質量%が好ましい。

【0227】

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。

【0228】

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、トリクレジルフォスフェート、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン等）等が挙げられる。

【0229】

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

【0230】

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

【0231】

現像の温度は、通常60℃以下、好ましくは15～40℃程度である。自動現像機を用いる現像処理においては、処理量に応じて現像液が疲労してくることがあるので、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。

【0232】

本発明の平版印刷版の作製方法においては、必要に応じ、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。この様な加熱により、画像記録層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や感度の安定化といった利点が生じ得る。

【0233】

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

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

【0234】

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

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

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

また、耐刷性等の向上を目的として、現像後の印刷版を非常に強い条件で加熱すること

もできる。加熱温度は、通常200～500℃の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる恐れがある。

このようにして得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

【実施例】

【0235】

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

<実施例1～28及び比較例1～2>

〔支持体の作製〕

厚さ0.03mmのアルミニウム板（JIS A1050）を用いて以下の表面処理を行った。

（a）機械的粗面化処理

比重1.12の研磨剤（パミス）と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的粗面化処理を行った。研磨剤の平均粒径は30μm、最大粒径は100μmであった。ナイロンブラシの材質は6・10ナイロン、毛長は45mm、毛の直径は0.3mmであった。ナイロンブラシはφ300mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラ（φ200mm）の距離は300mmであった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7kWプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は200rpmであった。

【0236】

（b）アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度2.6質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%、温度70℃の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を10g/m²溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0237】

（c）デスマット処理

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

【0238】

（d）電気化学的粗面化処理

60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸10.5g/L水溶液（アルミニウムイオンを5g/L、アンモニウムイオンを0.007質量%含む。）、液温50℃であった。電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8msec、duty比1：1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。電流密度は電流のピーク値で30A/dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で220C/dm²であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0239】

（e）アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度2.6質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を32℃で行い、アルミニウム板を0.

10

20

30

40

50

50 g/m²溶解し、前段の交流を用いて電気化学的粗面化処理を行ったときに生成した。

水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0240】

(f) デスマット処理

温度30℃の硫酸濃度15質量%水溶液（アルミニウムイオンを4.5質量%含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

【0241】

(g) 電気化学的粗面化処理

60 Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸5.0 g/L水溶液（アルミニウムイオンを5 g/L含む。）、温度35℃であった。電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8 msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。電流密度は電流のピーク値で25 A/dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で50 C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0242】

(h) 陽極酸化処理

二段給電電解処理法の陽極酸化装置（第一及び第二電解部長各6 m、第一及び第二給電部長各3 m、第一及び第二給電極部長各2.4 m）を用いて陽極酸化処理を行った。第一および第二電解部に供給した電解液は、いずれも、硫酸濃度50 g/L（アルミニウムイオンを0.5質量%含む。）、温度20℃であった。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は2.7 g/m²であった。

【0243】

上記(a)～(h)工程を全て実施したアルミニウム板を支持体1、(d)～(h)工程のみを実施したアルミニウム板を支持体2、(d)～(f)及び(h)工程のみを実施したアルミニウム板を支持体3とした。各支持体の中心線平均粗さ(JIS B0601によるRa表示)を直径2 μmの針を用いて測定したところ、支持体1は0.52 μm、支持体2は0.28 μm、支持体3は0.25 μmであった。

【0244】

支持体1～3を、4 g/Lのポリビニルホスホン酸を含有する40℃の水溶液に10秒間浸漬し、20℃の水道水で2秒間洗浄し、乾燥して支持体4～6を作製した。

支持体1～3に下記の下塗り液1を、バーコーターを用いて乾燥塗布量2 mg/m²となるよう塗布し、80℃で20秒間乾燥して支持体7～9を作製した。

【0245】

〔下塗り液1〕

下記ポリマー (SP1)

0.3 g

純水

60.0 g

メタノール

939.7 g

【0246】

ポリマー (SP1)

【0247】

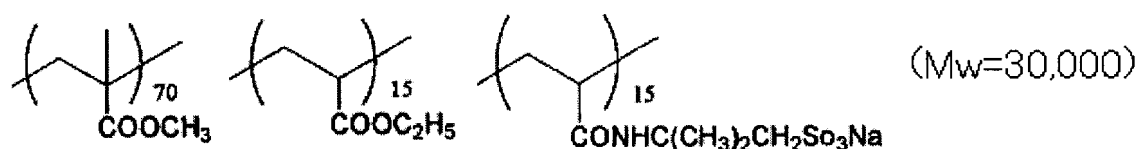
10

20

30

40

【化 3 7】



【0 2 4 8】

支持体 1～3 に下記の下塗り液 2 を、バーコーターを用いて乾燥塗布量 20 mg/m^2 となるよう塗布し、 80°C で 20 秒間乾燥し、支持体 10～12 を作製した。

10

【0 2 4 9】

〔下塗り液 2〕

・下記ゾル液	200 g
・メタノール	800 g

【0 2 5 0】

ゾル液

・ホスマー P E (ユニケミカル (株) 製)	52 g
・メタノール	44 g
・水	14 g
・85 質量%リン酸	11 g
・テトラエトキシシラン	36 g
・3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン	12 g

20

【0 2 5 1】

支持体 1～3 に下記の下塗り液 3 を、バーコーターを用いて乾燥塗布量 2 mg/m^2 となるよう塗布し、 80°C で 20 秒間乾燥して支持体 13～15 を作製した。

【0 2 5 2】

〔下塗り液 3〕

下記ポリマー (S P 2)	0.3 g
純水	60.0 g
メタノール	939.7 g

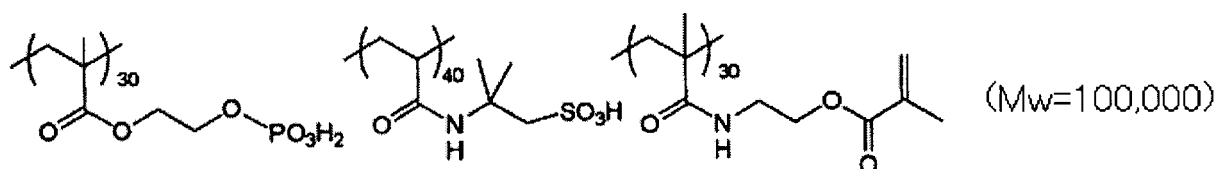
30

【0 2 5 3】

ポリマー (S P 2)

【0 2 5 4】

【化 3 8】



40

【0 2 5 5】

〔感光層の形成〕

<感光層 1>

支持体上にバーコーターを用いて下記組成の感光層塗布液 1 を塗布した後、 90°C で 1 分間乾燥し感光層 1 を形成した。感光層 1 の乾燥塗布量は 1.35 g/m^2 であった。

【0 2 5 6】

(感光層塗布液 1)

下記重合性化合物 (化合物 A)	1.69 質量部
表 1 に記載のバインダーポリマーあるいは下記化合物 1	1.87 質量部
下記増感色素 (化合物 B)	0.13 質量部

50

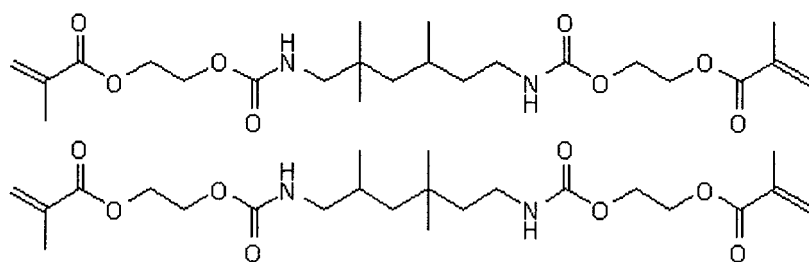
下記重合開始剤（化合物 C）	0.46 質量部
下記 ε-フタロシアニン（F 1）の 25%MEK 分散物	1.70 質量部
下記メルカプト基含有ヘテロ環化合物（化合物 D）	0.34 質量部
フッ素系ノニオン界面活性剤　メガファック F-780F （大日本インキ化学工業（株）製）	0.03 質量部
クペロン AL（和光（株）社製）（トリクレジルホスフェート 10% 溶液）	0.12 質量部
メチルエチルケトン	27.0 質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	26.7 質量部
Novoperm Yellow H2G（Clariant（株）社製）	0.20 質量部

10

【 0 2 5 7 】

【化 3 9】

化合物A



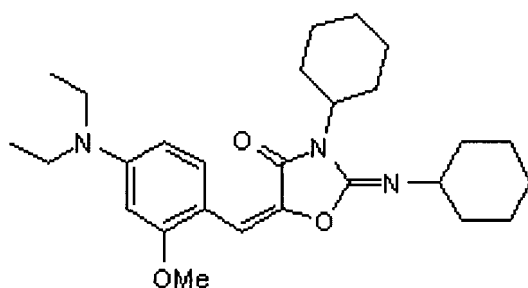
20

上記異性体の混合物

【 0 2 5 8 】

【化 4 0】

化合物B (吸収極大: 401nm (メタノール中))

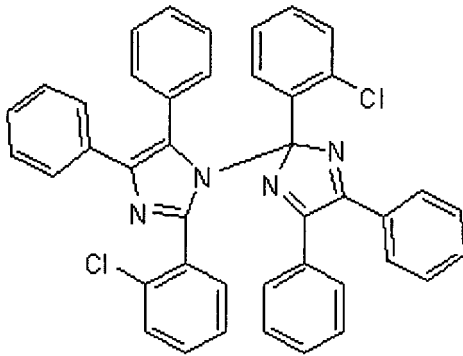


30

【 0 2 5 9 】

【化 4 1】

化合物C

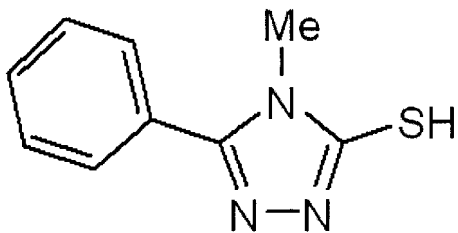


10

【 0 2 6 0】

【化 4 2】

化合物D

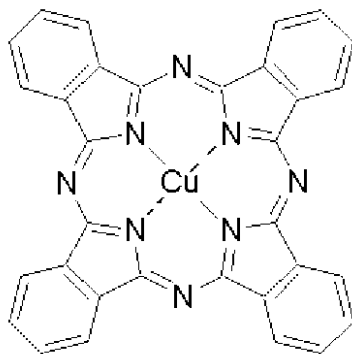


20

【 0 2 6 1】

【化 4 3】

〔ε-フタロシアニン（F 1）〕



30

【 0 2 6 2】

40

< 感光層 2 >

支持体上に、下記組成の感光層塗布液 2 をバー塗布した後、100℃、44秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.3 g/m²の感光層 2 を形成した。

【 0 2 6 3】

(感光層塗布液 2)

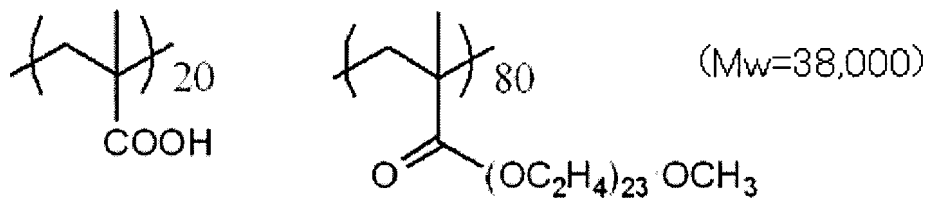
重合性化合物（化合物 A）	0.52 g
表 1 記載のバインダーポリマー	0.45 g
増感色素（化合物 B）	0.04 g
重合開始剤（化合物 C）	0.08 g
メルカプト基含有ヘテロ環化合物（化合物 D）	0.05 g

50

ε-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 下記ポリマー(1)：10質量部、 溶剤：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)	
熱重合禁止剤	0.006 g
(N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩)	
下記フッ素系界面活性剤(1)	0.002 g
1-メトキシ-2-プロパノール	8.0 g
メチルエチルケトン	8.0 g
【0264】	
【化44】	

10

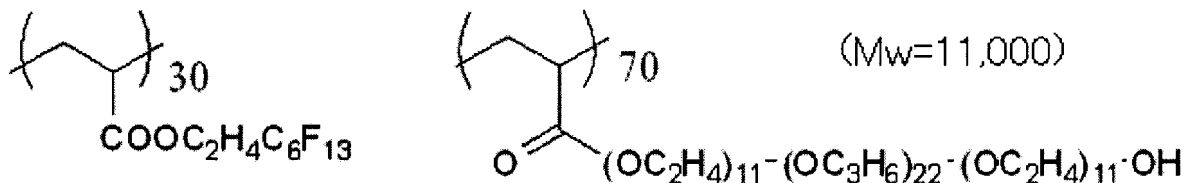
ポリマー(1)



20

【0265】
【化45】

フッ素系界面活性剤(1)



30

【0266】
[保護層の形成]

<保護層1>

感光性層上に、下記組成の保護層塗布液を乾燥塗布質量が2.5 g/m²となるようにバーコーターで塗布し、120℃で1分間乾燥して保護層1を形成した。

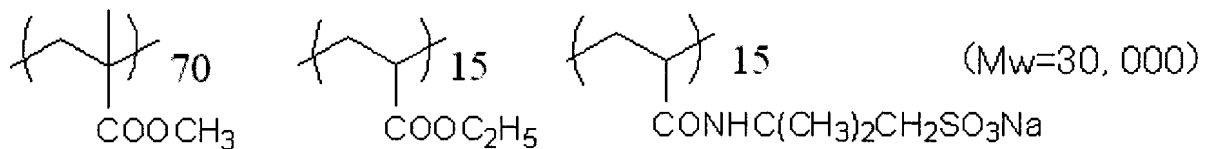
(保護層塗布液)

PVA105 (ケン化度98モル%、クラレ(株)製)	1.80 質量部
ポリビニルピロリドン	0.40 質量部
EMALEX710 (日本乳化剤(株)製ノニオン界面活性剤)	0.04 質量部
バイオニンD230 (竹本油脂(株)製界面活性剤)	0.05 質量部
ルビスコールV64W (BASF社製)	0.06 質量部
下記ポリマーの13%水溶液	0.36 質量部
純水	36.0 質量部

40

【0267】

【化 4 6】



【0268】

<保護層 2>

保護層 1 において、PVA105 をゴーセラン C K S - 50 (日本合成化学 (株) 製、ケン化度: 99 モル %、平均重合度: 300、変性度: 約 0.4 モル %) に変更した以外保護層 1 の形成と同様にして保護層 2 を形成した。

10

【0269】

<保護層 3>

感光層上に、ポリビニルアルコール (ケン化度 98 モル %、重合度 500) 80 質量 %、ポリビニルピロリドン (BASF 社製、ルビスコール K-30) 17 質量 % および界面活性剤パイオニン D 230 (竹本油脂 (株) 製) を 3 質量 % の混合水溶液をワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて 125 °C で 75 秒間乾燥して乾燥塗布量 2.45 g/m² の保護層 3 を形成した。

【0270】

20

<保護層 4>

感光層上に、下記組成の保護層塗布液をバー塗布した後、125 °C で 70 秒間オープン乾燥し、乾燥塗布量 1.25 g/m² の保護層を形成した。

(保護層塗布液)

下記雲母分散液	0.6 g
---------	-------

スルホン酸変性ポリビニルアルコール	0.8 g
-------------------	-------

(ゴーセラン C K S - 50、日本合成化学 (株) 製 (ケン化度: 99 モル %、平均重合度: 300、変性度: 約 0.4 モル %))

ポリ (ビニルピロリドン / 酢酸ビニル (1 / 1)) (分子量: 7 万)	0.001 g
--	---------

界面活性剤 (エマレックス 710、日本エマルジョン (株) 製)	0.002 g
-----------------------------------	---------

水	13 g
---	------

30

【0271】

(雲母分散液)

水 368 g に合成雲母 (ソマシフ ME-100、コープケミカル社製、アスペクト比: 1000 以上) 32 g を添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径 (レーザー散乱法) 0.5 μm になる迄分散し、雲母分散液を得た。

【0272】

上記支持体 4 ~ 15、感光層 1 ~ 2 及び保護層 1 ~ 4 を、下記表 2 に示すように組み合わせて平版印刷版原版を作製した。

【0273】

40

〔露光、現像および印刷〕

上記各平版印刷版原版を、FFEI 製 Violet 半導体レーザープレートセッター Vx9600 (InGaN 系半導体レーザー (発光波長 405 nm ± 10 nm / 出力 30 mW) を搭載) により画像露光した。画像は、解像度 2438 dpi で、富士フイルム (株) 製 FM スクリーン (TAFFETA 20) を用い、50 % の平網を、版面露光量 0.05 mJ/cm² で描画した。

次いで、100 °C、30 秒間のプレヒートを行った後、下記組成の各処理液を用い、図 1 に示すような構造の自動現像処理機にて現像処理を実施した。自動現像処理機は、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 50 mm のブラシロールを 1 本有し、搬送方向と同一方向に毎分 200 回転 (ブラ

50

シの先端の周速 0.52 m/sec) させた。処理液の温度は 30°C であった。平版印刷版原版の搬送は、搬送速度 100 cm/min で行った。現像処理後、乾燥部にて乾燥を行った。乾燥温度は 80°C であった。

【0274】

処理液 1 (pH 9.7)

水	8329.8 g	
炭酸ナトリウム	130 g	
炭酸水素ナトリウム	70 g	
ニューコール B13 (日本乳化剤 (株) 製)	500 g	
アラビアガム ($M_w = 200,000$)	250 g	10
ヒドロキシアルキル化デンプン (日澱化学: ペノン JE66)	700 g	
リン酸第一アンモニウム	20 g	
2-ブロモ-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール	0.1 g	
2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.1 g	

【0275】

処理液 2 (pH 9.7)

水	8260 g	
炭酸カリウム	150 g	
炭酸水素カリウム	80 g	20
エレミノール MON (100% 換算) (三洋化成 (株) 製)	350 g	
黄色デキストリン (日澱化学: 赤玉デキストリン 102)	800 g	
第一リン酸アンモン	180 g	
ヘキサメタリン酸ソーダ	180 g	

【0276】

処理液 3 (pH 9.5)

水	8260 g	
炭酸ナトリウム	160 g	
炭酸水素ナトリウム	160 g	30
pionin C157K (100% 換算) (竹本油脂 (株) 製)	500 g	
黄色デキストリン (日澱化学: 赤玉デキストリン 102)	800 g	
第一リン酸アンモン	180 g	
ヘキサメタリン酸ソーダ	180 g	

【0277】

処理液 4 (pH 10.7)

水	8329.8 g	
炭酸カリウム	150 g	
炭酸水素カリウム	20 g	40
ニューコール B13 (日本乳化剤 (株) 製)	500 g	
アラビアガム ($M_w = 200,000$)	250 g	
ヒドロキシアルキル化デンプン (日澱化学: ペノン JE66)	700 g	
リン酸第一アンモニウム	20 g	
2-ブロモ-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール	0.1 g	
2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.1 g	

【0278】

処理液 5 (pH 8.7)

水	8260 g	50
---	--------	----

炭酸カリウム	1 0 g
炭酸水素カリウム	1 3 0 g
エレミノールMON (100%換算) (三洋化成(株)製)	3 5 0 g
黄色デキストリン	8 0 0 g
(日澱化学：赤玉デキストリン102)	
第一燐酸アンモン	1 8 0 g
ヘキサメタリン酸ソーダ	1 8 0 g

【0279】

処理液6 (pH 9.9)

水	9 3 7 9.8 g	10
炭酸ナトリウム	1 3 0 g	
炭酸水素ナトリウム	7 0 g	
ニューコールB13 (日本乳化剤(株)製)	5 0 0 g	
燐酸第一アンモニウム	2 0 g	
2-ブロモ-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール	0.1 g	
2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.1 g	

【0280】

比較用処理液1 (pH 11.9)

水	8 4 9 8.8 g	
炭酸カリウム	1 7 g	20
水酸化カリウム (48%)	1 4 g	
ニューコールB13 (日本乳化剤(株)製)	5 0 0 g	
アラビアガム (Mw=200,000)	2 5 0 g	
ヒドロキシアルキル化デンプン	7 0 0 g	
(日澱化学：ペノンJE66)		
燐酸第一アンモニウム	2 0 g	
2-ブロモ-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール	0.1 g	
2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.1 g	

【0281】

得られた平版印刷版を、ハイデルベルグ社製印刷機SOR-Mに取り付け、湿し水 (EU-3 (富士フイルム(株)製エッチ液) / 水 / イソプロピルアルコール = 1 / 89 / 10 (容量比)) とTRANS-G (N) 墨インキ (大日本インキ化学工業(株)製) とを用い、毎時6000枚の印刷速度で印刷を行った。

【0282】

〔評価〕

各平版印刷版原版を用いて、現像性、処理性および耐刷性を以下のように評価した。

<現像性>

平版印刷版を用いて上記の条件で印刷を行い、1000枚目の印刷物において、非画像部の汚れによる平網画像のムラ (インキ濃度のムラ) を評価した。平網画像にインキ濃度ムラがなく、良好な画像が得られた場合：○、平網画像にわずかにインキ濃度ムラがあるが許容レベルの場合：△、平網画像にインキ濃度ムラがある場合：×と評価した。

【0283】

<処理性>

各平版印刷版原版を上記の条件で10日間かけて500m² 現像処理した際に、自動現像機の槽壁に付着したカスの発生状況を目視観察した。発生したカスは、主として保護層のバインダーに起因するものである。カスの発生がない場合：○、カスの発生があるが許容レベルの場合：△、カス発生が顕著な場合：×と評価した。

【0284】

<汚れ防止性>

各平版印刷版について上記の条件で印刷を行い、1万枚印刷した後における非画像部の

ブランケットの汚れを目視で評価した。ブランケットの汚れが無しの場合：○、ブランケットの汚れが殆ど無しの場合：△、ブランケットの汚れがある場合：×、と評価した。

【0285】

<耐刷性>

印刷枚数を増やしていくと徐々に平版印刷版上に形成された感光層の画像が磨耗しインキ受容性が低下するため、これに伴い、印刷物における画像のインキ濃度が低下する。そこで、インキ濃度（反射濃度）が印刷開始時よりも0.1低下したときの印刷枚数により、耐刷性（作製直後）を評価した。また、平版印刷版を作製後、温度28℃、湿度60%の環境下で2週間放置した後、上記の条件で印刷を行い、耐刷性（2週間後）を同様に評価した。

10

評価の結果を表2に示す。

【0286】

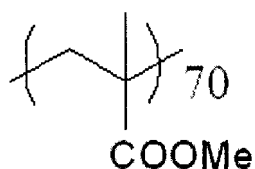
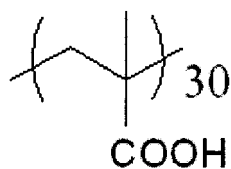
【表 2】

表 2

	支持体	感光層	ハインダー	保護層	処理液	現像性	処理性	汚れ防 止性	耐刷性 (×1000 枚)	
									作業直後	2 週間後
実施例 1	5	1	PP-1	2	1	○	○	○	5 0	5 0
実施例 2	5	1	PP-3	2	1	○	○	○	5 5	5 5
実施例 3	5	1	PP-4	2	1	○	○	○	6 5	6 5
実施例 4	5	1	PP-5	2	1	○	○	○	6 0	5 5
実施例 5	5	1	PP-6	2	1	○	○	○	6 0	6 0
実施例 6	5	1	PP-7	2	1	○	○	○	5 5	5 5
実施例 7	5	1	PP-9	2	1	○	○	○	6 0	6 0
実施例 8	5	1	PP-10	2	1	○	○	○	6 0	6 0
実施例 9	5	1	PP-11	2	1	○	○	○	6 0	6 0
実施例 10	5	1	PP-4	2	2	○	○	○	6 5	6 5
実施例 11	5	1	PP-4	2	3	○	○	○	6 5	6 5
実施例 12	5	1	PP-4	2	4	○	○	○	6 5	6 5
実施例 13	5	1	PP-4	2	5	○	○	○	6 5	6 5
実施例 14	4	1	PP-4	2	5	○	○	○	7 0	6 5
実施例 15	6	1	PP-4	2	5	○	○	○	6 0	6 0
実施例 16	7	1	PP-4	2	5	○	○	○	6 5	6 5
実施例 17	8	1	PP-4	2	5	○	○	○	6 0	6 0
実施例 18	9	1	PP-4	2	5	○	○	○	5 5	5 5
実施例 19	10	1	PP-4	2	5	○	○	○	7 0	7 0
実施例 20	11	1	PP-4	2	5	○	○	○	6 5	6 5
実施例 21	12	1	PP-4	2	5	○	○	○	5 5	5 5
実施例 22	5	1	PP-5	1	1	△	△	○	6 0	5 5
実施例 23	5	2	PP-5	3	1	△	○	○	6 0	5 5
実施例 24	5	1	PP-1	2	6	○	○	△	5 0	5 0
実施例 25	13	1	PP-4	2	5	○	○	○	6 5	6 5
実施例 26	14	1	PP-4	2	5	○	○	○	6 0	5 5
実施例 27	15	1	PP-4	2	5	○	○	○	5 5	5 5
実施例 28	5	2	PP-5	4	1	○	○	○	6 0	5 5
比較例 1	5	1	PP-1	2	比較用 1	△	×	△	4 5	1 0
比較例 2	5	1	化合物 1	2	1	○	○	○	5 0	3 0

【0 2 8 7】

【化 4 7】



(化合物1)

10

20

30

40

50

【0288】

表2の結果から、本発明の平版印刷版の作製方法によると、現像性が良いために平網にムラのない印刷物が得られ、また現像槽中にカスを生じないことが分かる。更に、現像処理後の置き版による耐刷性の低下が殆どない。

【図面の簡単な説明】

【0289】

【図1】自動現像処理機の自動現像装置の概略構成図である。

【符号の説明】

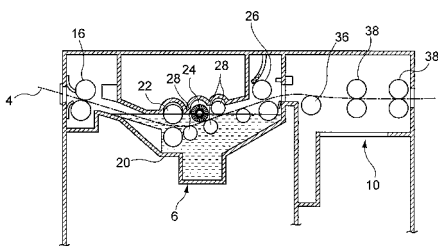
【0290】

- 4 平版印刷版原版
- 6 現像部
- 10 乾燥部
- 16 搬送ローラ
- 20 現像槽
- 22 搬送ローラ
- 24 ブラシローラ
- 26 スクイズローラ
- 28 バックアップローラ
- 36 ガイドローラ
- 38 串ローラ

10

20

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA04 AA12 AB03 AC01 AC08 AD01 BC14 BC19 BC43 BC53
BC83 CA14 CA28 CA31 CA43 CB07 CB08 CB14 CB15 CC01
CC04 CC08 CC12 DA04 FA10 FA12 FA17
2H096 AA06 BA06 EA02 EA04 EA23 FA01 GA10