

(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2007-230105

(P2007-230105A)

(43) 公開日 平成19年9月13日(2007.9.13)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 F 31/30 (2006.01)	B 4 1 F 31/30	2 C 0 3 4
G 0 3 F 7/004 (2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 5	2 C 2 5 0
G 0 3 F 7/00 (2006.01)	G 0 3 F 7/00 5 0 3	2 H 0 2 5
B 4 1 F 33/10 (2006.01)	B 4 1 F 33/10 S	2 H 0 8 4
B 4 1 F 7/24 (2006.01)	B 4 1 F 7/24	2 H 0 9 6
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 61 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-55424 (P2006-55424)

(22) 出願日 平成18年3月1日(2006.3.1)

(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 100105647

弁理士 小栗 昌平

(74) 代理人 100105474

弁理士 本多 弘徳

(74) 代理人 100108589

弁理士 市川 利光

(74) 代理人 100115107

弁理士 高松 猛

(74) 代理人 100132986

弁理士 矢澤 清純

最終頁に続く

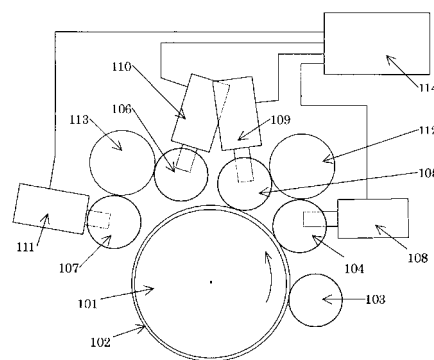
(54) 【発明の名称】 機上現像印刷方法および印刷装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 損紙枚数を大幅に削減できる機上現像印刷方法およびそのための印刷装置を提供する。

【解決手段】 インキ着けローラ104、105、106、107を複数本有する印刷装置による機上現像印刷のインキ着け工程において、インキ着けローラの少なくとも1本は版面に接触させないことを特徴とする機上現像印刷方法、および、3本以上のインキ着けローラを有し、該インキ着けローラが版面への離接を別個に制御できる2群に分割されているインキ着けローラ離接制御手段114を備えていることを特徴とする印刷装置。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インキ着けローラを複数本有する印刷装置による機上現像印刷のインキ着け工程において、インキ着けローラの少なくとも 1 本は版面に接触させないことを特徴とする機上現像型平版印刷版原版の機上現像印刷方法。

【請求項 2】

3 本以上のインキ着けローラを有し、該インキ着けローラが機上現像型平版印刷版原版版面への離接を別個に制御できる 2 群に分割されているインキ着けローラ離接制御手段を備えていることを特徴とする印刷装置。

【請求項 3】

水着け工程において水元ローラの回転速度の増加が可能な水元ローラ回転速度制御手段を有する請求項 2 に記載の印刷装置。

【請求項 4】

該機上現像型平版印刷版原版が、支持体上に、重合開始剤、重合性化合物および増感色素を含有する感光層を有する平版印刷版原版であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の機上現像印刷方法または印刷装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、機上現像型平版印刷版原版を用いて印刷を行うための機上現像印刷方法および印刷装置に関する。

【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、水と油性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、紙等の被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

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

【0003】

上記のように従来の平版印刷版原版の製版工程では、現像液等による湿式処理工程が必要であるが、このような付加的に行われる湿式処理を不要化または簡易化することが、製版工程の合理化および処理に伴って生じる廃液の削減の点から重要な課題になっている。

【0004】

これに対して、簡易な製版方法の一つとして、湿し水および／またはインキに溶解もしくは分散可能な感光層を用い、露光後の感光層不要部分の除去を印刷機上で通常の印刷工程の中で行うことによって印刷版を得る印刷機上現像（以下では単に機上現像ともいう。）と呼ばれる方法が提案されている。

【0005】

本発明に関わる機上現像型平版印刷版原版の現像メカニズムは以下のように考えられている。（１）水着け工程：水着けローラから版面へ供給された湿し水が感光層に浸透する。浸透が進むと感光層と支持体の界面に湿し水の層が生じ、感光層と支持体間の密着力を低下させる。（２）インキ着け工程：版面にインキ着けローラを接触させ、インキの粘性により支持体との密着力の低下した感光層を剥離除去し、現像が終了する。現像終了後は

10

20

30

40

50

そのまま引き続きいて、通常の印刷工程により印刷物が得られる。

【0006】

このような機上現像の具体例としては、画像描画の済んだ機上現像可能な平版印刷版原版を印刷機シリンダーに取り付けて、印刷機の湿し水ローラを版面に落下させて湿し水を平版印刷版原版に供給し、そして印刷シリンダーを10回転させた後にインキローラを落下させてインキを供給し、さらに10回の回転後に、非画像部の汚れのない印刷物が得られることが開示されている（特許文献1および2参照。）。

【0007】

しかし、上述のような機上現像においては、汚れのない印刷物が得られるまでの印刷用紙枚数は、一般の湿式現像による製版で得た平版印刷版に比べて、数倍多くなる。これは、損紙枚数の増加であり、機上現像型平版印刷版原版のウィークポイントとなる。 10

【0008】

機上現像を促進させ、損紙枚数を少なくする方法として、機上現像の水着け工程における湿し水の供給量を機上現像終了時の供給量に比べて多くする方法、機上現像時の印刷シリンダー（版胴）の周速度を変化させる方法、等が知られている（例えば、特許文献2参照。）。

【特許文献1】特開平9-123387号公報

【特許文献2】特開平9-123388号公報

【特許文献3】特開2004-314530号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上述の機上現像促進方法は効果があるものの、湿式処理による製版で得られる平版印刷版並みの損紙枚数には至っていない。本発明はこの課題を解決するものである。すなわち、本発明の目的は、機上現像に費やす時間を短縮し、損紙枚数を大幅に減らすことである。より具体的には、湿式現像により製版された平版印刷版に匹敵する損紙枚数を実現するための機上現像印刷方法およびそのための印刷装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、鋭意研究の結果、機上現像のインキ着け工程においてインキ着けローラを版胴上の平版印刷版原版と接触させる方法を工夫することによって上記課題を解決できた。すなわち、本発明は以下のとおりである。 30

【0011】

1. インキ着けローラを複数本有する印刷装置による機上現像印刷のインキ着け工程において、インキ着けローラの少なくとも1本は版面に接触させないことを特徴とする機上現像印刷方法。

2. 3本以上のインキ着けローラを有し、該インキ着けローラが版面への離接を別個に制御できる2群に分割されているインキ着けローラ離接制御手段を備えていることを特徴とする印刷装置。

3. 水着け工程において水元ローラの回転速度の増加が可能な水元ローラ回転速度制御手段を有する請求項2に記載の印刷装置。 40

4. 該機上現像型平版印刷版原版が、支持体上に、重合開始剤、重合性化合物および増感色素を含有する感光層を有する平版印刷版原版であることを特徴とする前記1～3のいずれかに記載の機上現像印刷方法または印刷装置。

【0012】

本発明によって機上現像が促進される理由は、下記のように推定される。

機上現像は、水着け工程において湿し水が刷版の全面で支持体／感光層界面まで浸透し、支持体／感光層間の密着性が低下するのがあるべき姿である。しかし、従来のプロセスで機上現像した場合、水着け工程だけでは支持体／感光層界面全体に湿し水が行き渡らず、密着性が低下しない場所も存在し、このような密着性の低下しない部分が現像不良箇所 50

となり損紙枚数の増加につながると考えている。

よって、機上現像を早期に完了させ損紙枚数を減らすためには、インキ着け工程になってからも多量の湿し水を版に供給する必要がある。しかし、インキ着け工程における実質的な版面湿し水量は、水着け工程より大幅に少ない。その理由は、水着けローラで版面に供給された湿し水がインキ着けローラ（のインキ）で奪われるからである。

本発明では、インキ着け工程において版に接触するインキ着けローラ数が、印刷工程において版に接触するインキ着けローラ数より少ないので、版から奪われる湿し水量は少なくなり、インキ着け工程においても版面に多量の湿し水が保持されるので、感光層への湿し水の浸透が速まり、現像が促進される。

【発明の効果】

10

【0013】

本発明によれば、機上現像型平版印刷版原版の機上現像において、従来の湿式現像によって製版された平版印刷版に匹敵する損紙枚数が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明の機上現像方法、印刷装置およびこれらの方法および装置で用いられる機上現像型平版印刷版原版について説明する。

【0015】

〔機上現像印刷方法〕

本発明の機上現像印刷方法は、インキ着けローラを複数本有する印刷装置による機上現像印刷のインキ着け工程において、インキ着けローラの少なくとも1本は版面に接触させないことを特徴とする。

20

インキ着け工程で、印刷工程で版面に接触させるインキ着けローラの本数より少ない数のインキ着けローラを版面に接触させることによって機上現像が促進される。これは、前述のように、水着けローラによって供給された湿し水がインキ着けローラのインキによって奪われるのが軽減されるためと考えられる。複数本あるインキ着けローラのどのローラを接触させ、どのローラを非接触とするかは、機上現像促進効果にほとんど影響しない。機上現像促進効果は、インキ着け工程で版面に接触させる水着けローラの本数によって影響され、本数が少ないほど効果が顕著であり、水着けローラを1本だけ接触させるのが、最も好ましい。

30

【0016】

また、本発明の機上現像印刷方法においては、水着け工程において水元ローラの回転速度を増加することが好ましい。水元ローラの回転速度を増加によって、湿し水の供給量が増加し、機上現像が促進される。

【0017】

本発明の機上現像印刷方法では、インキ着け工程後の印刷工程では全てのインキ着けローラを版面に接触させて、通常と同じ印刷作業を行う。

【0018】

本発明の機上現像印刷方法における湿し水およびインキとしては、通常のオフセット印刷用の湿し水と印刷インキを用いることができる。

40

【0019】

〔印刷装置〕

本発明の印刷装置は、(1) 3本以上のインキ着けローラを有し、該インキ着けローラが版面への離接を別個に制御できる2群に分割されているインキ着けローラ離接制御手段を備えていることを特徴とする。また、(2) 水着け工程において水元ローラの回転速度の増加が可能な水元ローラ回転速度制御手段を有することが好ましい。

【0020】

また、本発明の印刷装置は、(3) 前記2群の一方は水着け工程直後に平版印刷版原版版面に接触し、その後版胴が所定回回転した後に他方が版面に接触するように制御されることが好ましい。特に、水着け工程直後に平版印刷版原版版面に接触するインキ着けロー

50

ラが1本であるように制御できることがより好ましい。

【0021】

本発明の印刷装置の実施形態は、図1に示す印刷装置の模式図で表される。

本発明の印刷装置は、3本以上のインキ着けローラを有し、各インキ着けローラは駆動系（アクチュエータ）によって、版胴上の平版印刷版原版への離接を行い、離接は2群に分けて行えるように制御装置によって制御される。

【0022】

図2は装置をスタートさせる前の状態を表し、版胴上の平版印刷版原版版面と、水着けローラおよびインキ着けローラとは非接触の状態にある。

図3は水着け工程を表し、版面と水着けローラは接触し、インキ着けローラは非接触の状態である。 10

図4はインキ着け工程を表し、版面には水着けローラと1本のインキ着けローラが接触している。図1もインキ着け工程を表し、版面には水着けローラと2本のインキ着けローラが接触している。

図5は印刷工程を表し、版面には水着けローラと全てのインキ着けローラが接触している。

【0023】

上記の印刷装置によって、前述の本発明の機上現像印刷方法を容易に行うことができ、機上現像における損紙削減が達成される。

【0024】

20

〔機上現像型平版印刷版原版〕

本発明に用いる機上現像型平版印刷版原版としては、機上現像可能な平版印刷版原版であれば特に限定はないが、好ましもものとして、支持体上に重合性感光層を有する平版印刷版原版を挙げられる。重合性感光層は、湿し水および／またはインキによって溶解または分散除去が可能であるため、良好な機上現像性と同時に良好な耐刷性が得られる。

以下、重合性の感光層を有する平版印刷版原版について説明する。

【0025】

（感光層）

本発明に用いる機上現像型平版印刷版原版の感光層は、重合開始剤、重合性化合物、増感色素を含有することができる。さらに、バインダーポリマーやその他の添加剤成分を含有できる。 30

【0026】

＜重合開始剤＞

本発明に用いられる重合開始剤としては、光、熱あるいはその両方のエネルギーによりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進する化合物を示す。本発明に使用できる重合開始剤としては、公知の熱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、光重合開始剤などを使用することができ、本発明において好適に用いられるラジカルを発生する化合物は、熱エネルギーによりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を、開始、促進させる化合物を指す。本発明に係る熱ラジカル発生剤としては、公知の重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などを、適宜、選択して用いることができる。また、ラジカルを発生する化合物は、単独または2種以上を併用して用いることができる。 40

【0027】

ラジカルを発生する化合物としては、例えば、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、有機過酸化化合物、アゾ系重合開始剤、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン酸化合物、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。

【0028】

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 50

書、特公昭46-4605号、特開昭48-36281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、M. P. H u t t “ J u r n a l o f H e t e r o c y c l i c C h e m i s t r y ” 1 (N o 3) , (1 9 7 0) 」 筆 に 記 載 の 化 合 物 が 挙 げ ら れ 、 特 に 、 ト リ ハ ロ メ チ ル 基 が 置 換 し た オ キ サ ゾ ール 化 合 物 : S - ト リ ア ジ ン 化 合 物 が 挙 げ ら れ る 。

【0029】

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、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-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-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-(p-クロロフェニル)-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-ナトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニルチオ-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジブロモメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

【0030】

上記カルボニル化合物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-ブロモベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 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。

【0031】

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。

【0032】

上記有機過酸化化合物としては、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ン、1, 1-ビス (tert-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、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-ジメチルヘキサン-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) ヘキサン、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-ブチルパーオキシ二水素二フタレート)、カルボニルジ (tert-ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート) 等が挙げられる。

10

20

【0033】

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、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

【0034】

上記ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6-29285号、米国特許第3, 479, 185号、同第4, 311, 783号、同第4, 622, 286号等の各公報記載の種々の化合物、具体的には、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-ブromoフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o, p-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラ (m-メトキシフェニル) ビイジダゾール、2, 2'-ビス (o, o'-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-ニトロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-メチルフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-トリフルオロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

40

【0035】

50

上記有機ホウ酸塩化合物としては、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、特開二千-131837号、特開2002-107916号、特許第2764769号、特開2002-116539号、等の各公報、および、Kunz, Martin "Rad Tech '98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載される有機ホウ酸塩、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体あるいは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が具体例として挙げられる。

10

【0036】

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。

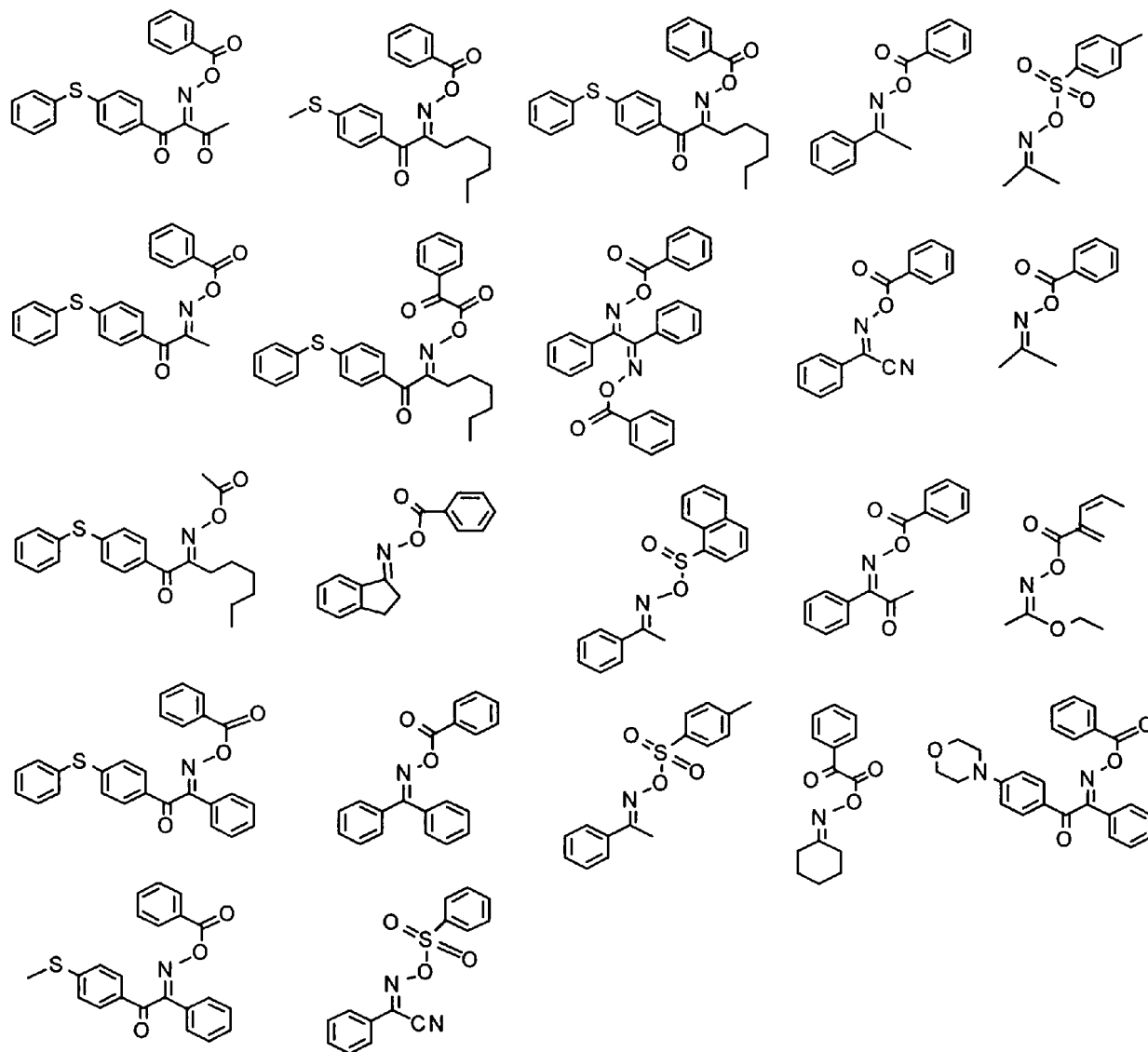
【0037】

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、具体的には下記の構造式で示される化合物が挙げられる。

20

【0038】

【化 1】



10

20

30

【0039】

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号等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104, 143号、米国特許第339, 049号、同第410, 201号の各明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370, 693号、同390, 214号、同233, 567号、同297, 443号、同297, 442号、米国特許第4, 933, 377号、同161, 811号、同410, 201号、同339, 049号、同4, 760, 013号、同4, 734, 444号、同2, 833, 827号、独国特許第2, 904, 626号、同3, 604, 580号、同3, 604, 581号の各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 S I A, 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

50

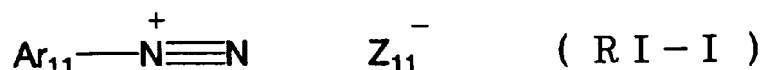
特に反応性、安定性の面から上記オキシムエステル化合物あるいはジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合開始剤として機能する。

【0040】

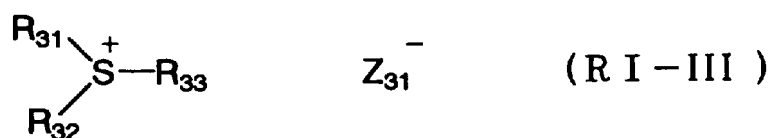
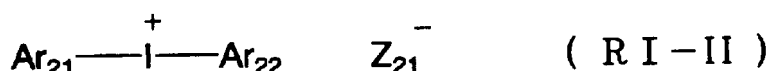
本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(R I - I)～(R I - III)で表されるオニウム塩である。

【0041】

【化2】



10



20

【0042】

式(R I - I)中、 Ar_{11} は置換基を1～6個有していてもよい炭素数20以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数1～12のアルキル基、炭素数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、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオンおよびスルフィン酸イオンが好ましい。

30

【0043】

式(R I - II)中、 Ar_{21} および Ar_{22} は、各々独立に置換基を1～6個有していてもよい炭素数20以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数1～12のアルキル基、炭素数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。

40

【0044】

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

50

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1～12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、カルボン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。

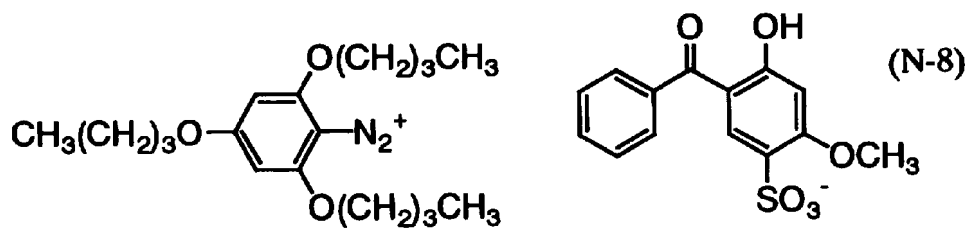
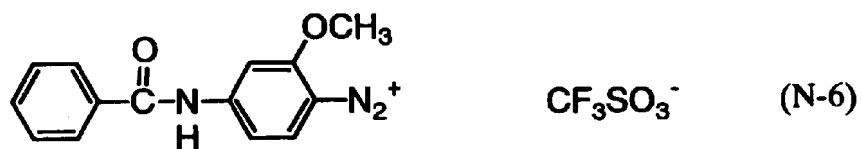
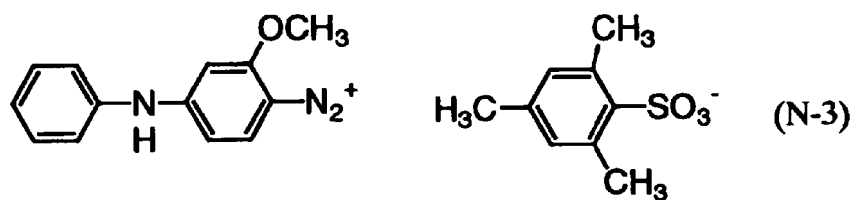
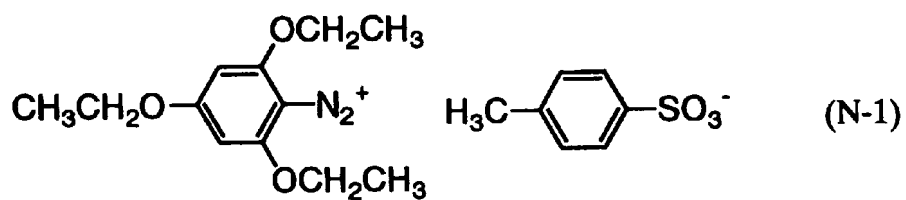
10

【0045】

以下に本発明に好適なオニウム塩化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されない。

【0046】

【化 3】



【0047】

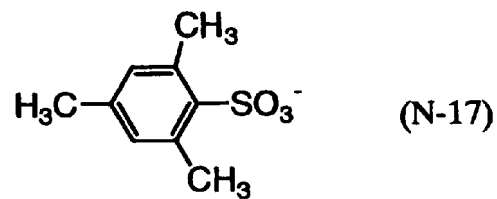
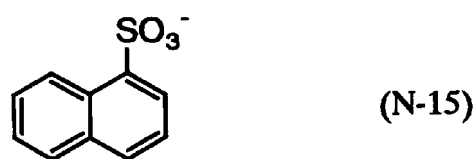
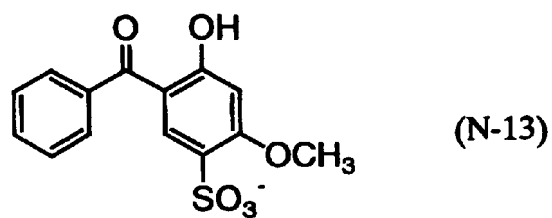
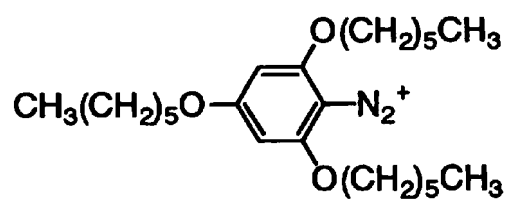
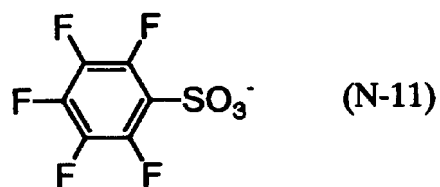
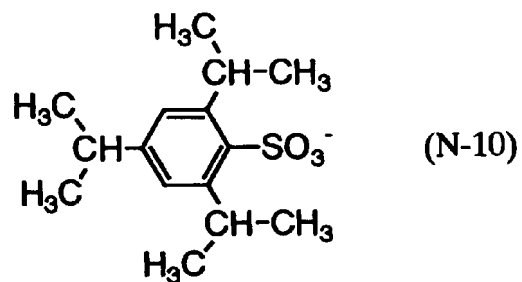
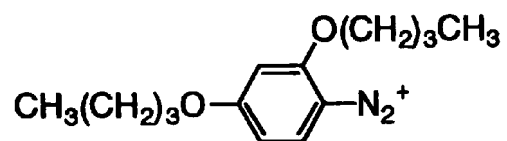
10

20

30

40

【化 4】



【0048】

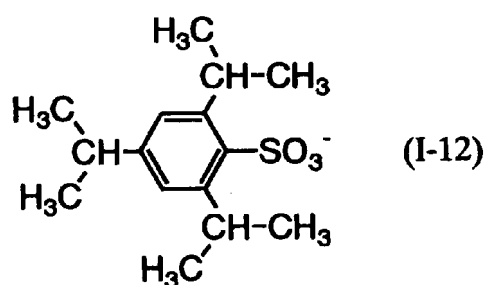
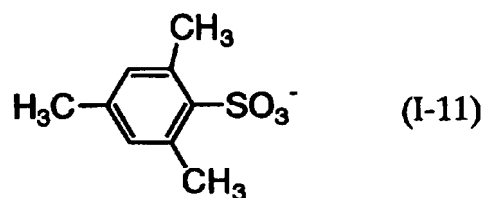
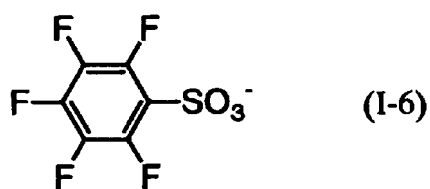
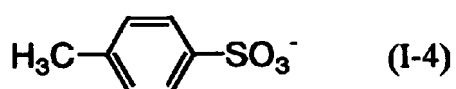
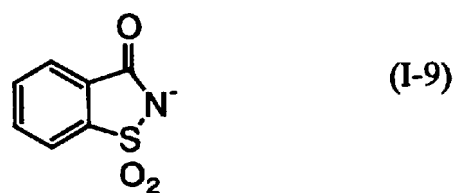
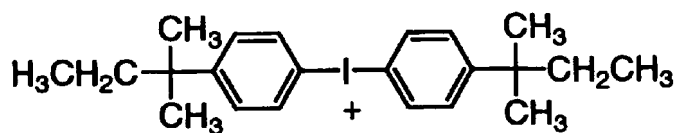
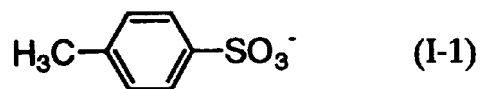
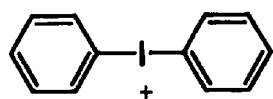
10

20

30

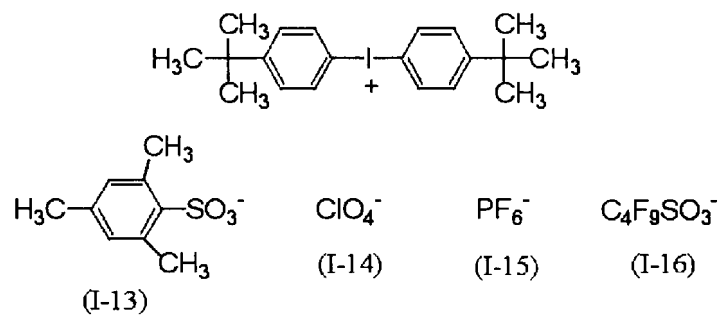
40

【化 5】

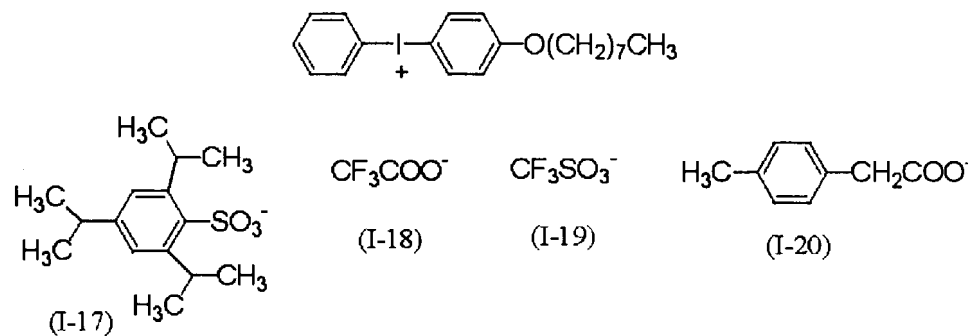


【 0 0 4 9 】

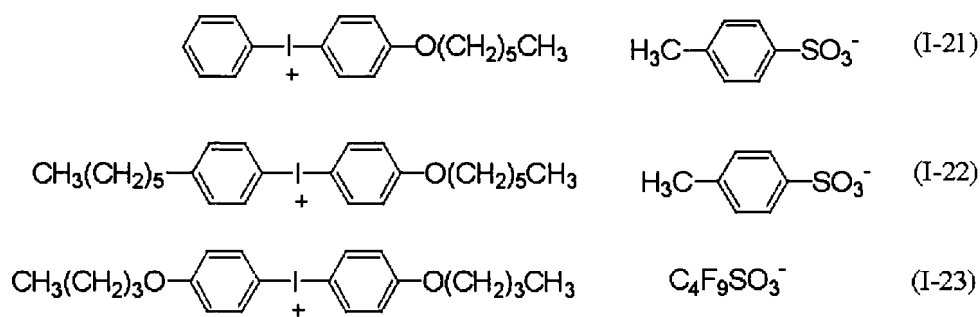
【化 6】



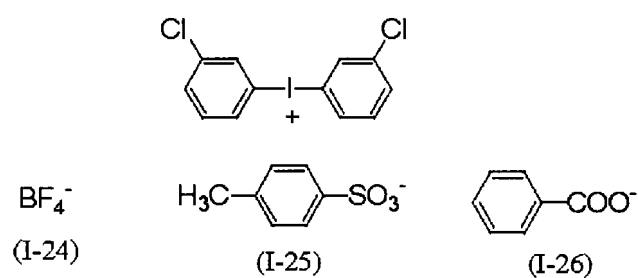
10



20



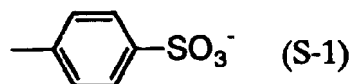
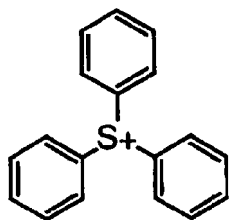
30



【 0 0 5 0 】

40

【化 7】



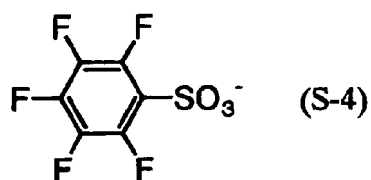
(S-1)



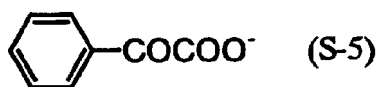
(S-2)



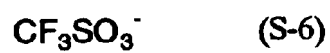
(S-3)



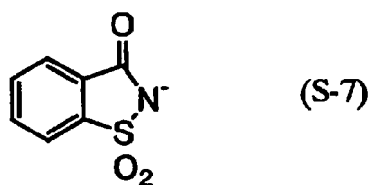
(S-4)



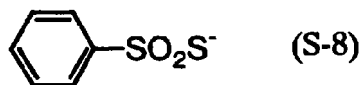
(S-5)



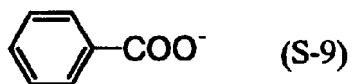
(S-6)



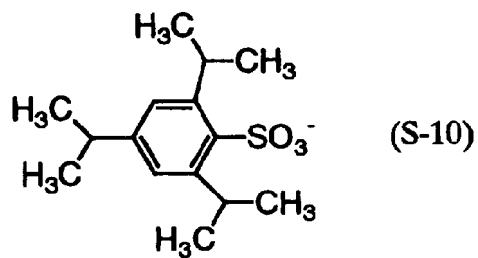
(S-7)



(S-8)



(S-9)



(S-10)

【 0 0 5 1 】

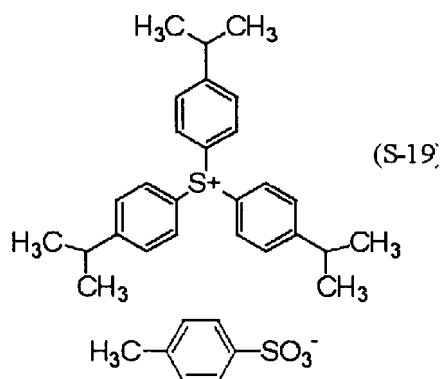
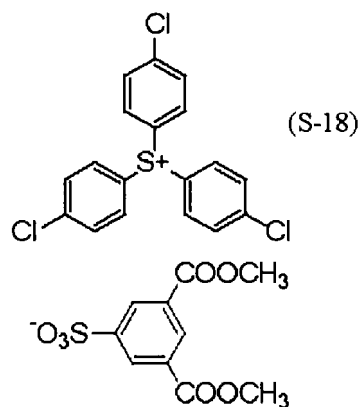
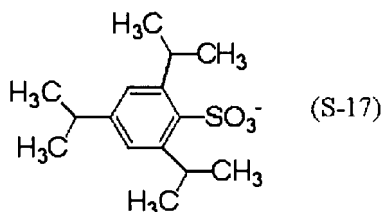
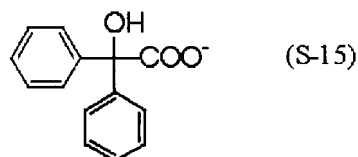
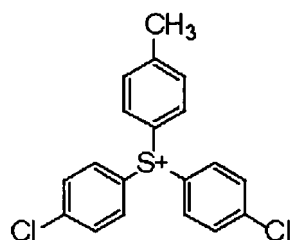
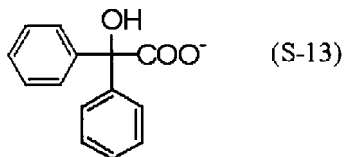
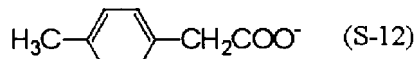
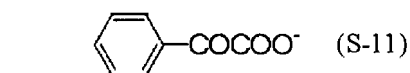
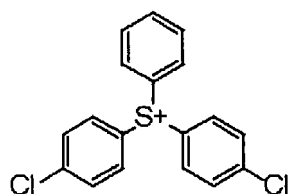
10

20

30

40

【化 8】



【0052】

これらの重合開始剤は、感光層を構成する全固形分に対して好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは0.5～30質量%、特に好ましくは1～20質量%の割合で添加することができる。この範囲で、良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。これらの重合開始剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、これらの重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【0053】

<重合性化合物>

本発明における感光層に用いる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野にお

10

20

30

40

50

いて広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、および単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

10

20

30

40

50

【0054】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、イソシアヌール酸エチレンオキシド（EO）変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート等がある。

【0055】

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

【0056】

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

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

【0057】

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

10

【0058】

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

【0059】

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

20

【0060】



(ただし、 R_4 および R_5 は、Hまたは CH_3 を示す。)

【0061】

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

30

【0062】

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

40

【0063】

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

50

ような観点から選択される。

感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。

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

10

【0064】

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

【0065】

<増感色素>

本発明の感光層には、露光に用いるレーザーの波長に対応した吸収波長を有する増感色素を含有することができる。なかでも、好ましい増感色素としては、平版印刷版原版を明室または黄色灯下で取り扱うことを可能にする点で、360nm～450nmの光を吸収する増感色素および赤外線吸収剤を挙げることができる。

20

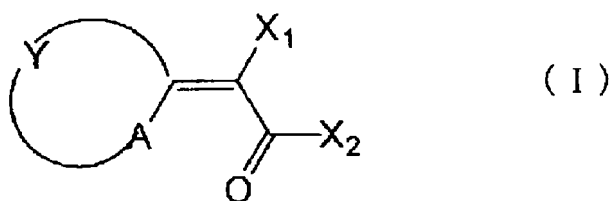
【0066】

(A) 360nm～450nmの光を吸収する増感色素

本発明で使用される360nm～450nmの光を吸収する増感色素は、360nmから450nmの波長域に吸収極大を持つことが好ましい。この様な増感色素としては、例えば、下記一般式(I)に示されるメロシアニン色素類、下記一般式(II)で示されるベンゾピラン類、クマリン類、下記一般式(III)で表される芳香族ケトン類、下記一般式(IV)で表されるアントラセン類、等を挙げることができる。

【0067】

【化9】



30

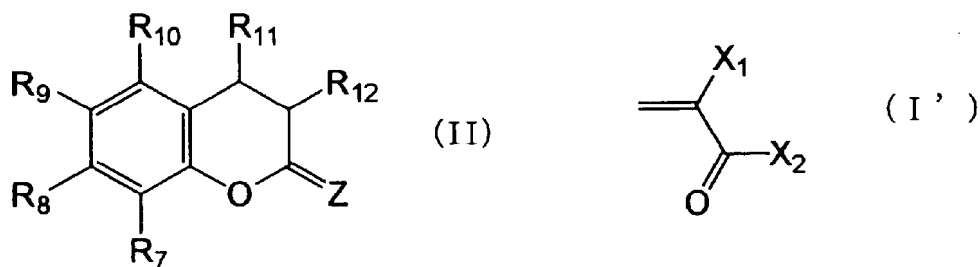
【0068】

(式中、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。)

40

【0069】

【化 1 0】



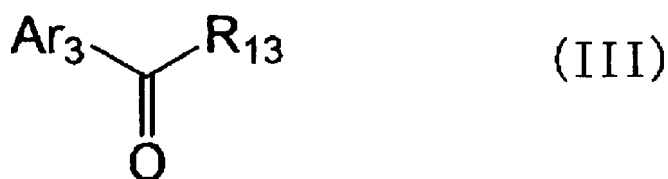
【0 0 7 0】

10

(式中、=Zは、カルボニル基、チオカルボニル基、イミノ基または上記部分構造式 (I') で表されるアルキリデン基を表し、X₁、X₂は一般式 (I I) 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。)

【0 0 7 1】

【化 1 1】



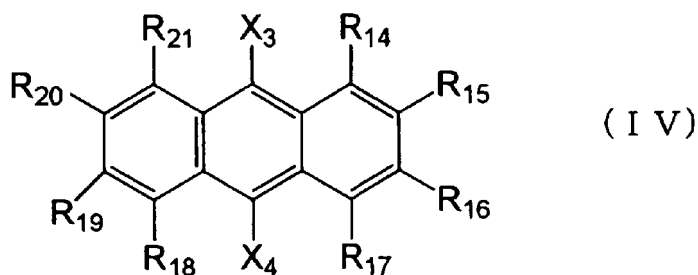
20

【0 0 7 2】

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

【0 0 7 3】

【化 1 2】



30

【0 0 7 4】

(式中、X₃、X₄、R₁₄ ~ R₂₁はそれぞれ独立に、1 価の非金属原子団を表し、より好ましい X₃、X₄はハメットの置換基定数が負の電子供与性基である。)

【0 0 7 5】

一般式 (I) から (I V) における、X₁ から X₄、R₆ から R₂₁ で表される一価の非金属原子団の好ましい例としては、水素原子、アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基、クロロメチル基、プロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-

40

50

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、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、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等)、ヘテロアリール基(例えば、チオフェン、チアスレン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサントフェン、フェノキサジン、ピロール、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)、アルケニル基(例えばビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等)、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N', N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、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 ($-SO_3H$) 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 ($-PO_3H_2$) 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 ($-PO_3(alkyl)_2$)、ジアリールホスフォノ基 ($-PO_3(aryl)_2$)、アルキルアリールホスフォノ基 ($-PO_3(alkyl)(aryl)$)、モノアルキルホスフォノ基 ($-PO_3H(alkyl)$) 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 ($-PO_3H(aryl)$) 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 ($-OPO_3H_2$) 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 ($-OPO_3(alkyl)_2$)、ジアリールホスフォノオキシ基 ($-OPO_3(aryl)_2$)、アルキルアリールホスフォノオキシ基 ($-OPO_3(alkyl)(aryl)$)、モノアルキルホスフォノオキシ基 ($-OPO_3H(alkyl)$) 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 ($-OPO_3H(aryl)$) 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、以上の置換基のうち、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。

10

20

40

50

【0076】

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

30

【0077】

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

トキシナフト [1, 2] チアゾール、7-メトキシナフト [1, 2] チアゾール等)、チアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール類 (例えば、4'-メトキシチアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール等)、オキサゾール類 (例えば、4-メチルオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4, 5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール、4, 5-ジメチルオキサゾール、5-フェニルオキサゾール等)、ベンゾオキサゾール類 (ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、4, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、4-エトキシベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール等)、ナフトオキサゾール類 (例えば、ナフト [1, 2] オキサゾール、ナフト [2, 1] オキサゾール等)、セレナゾール類 (例えば、4-メチルセレナゾール、4-フェニルセレナゾール等)、ベンゾセレナゾール類 (例えば、ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、テトラヒドロベンゾセレナゾール等)、ナフトセレナゾール類 (例えば、ナフト [1, 2] セレナゾール、ナフト [2, 1] セレナゾール等)、チアゾリン類 (例えば、チアゾリン、4-メチルチアゾリン等)、2-キノリン類 (例えば、キノリン、3-メチルキノリン、5-メチルキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、6-クロロキノリン、8-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン等)、4-キノリン類 (例えば、キノリン、6-メトキシキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン等)、1-イソキノリン類 (例えば、イソキノリン、3, 4-ジヒドロイソキノリン、等)、3-イソキノリン類 (例えば、イソキノリン等)、ベンズイミダゾール類 (例えば、1, 3-ジエチルベンズイミダゾール、1-エチル-3-フェニルベンズイミダゾール等)、3, 3-ジアルキルインドレニン類 (例えば、3, 3-ジメチルインドレニン、3, 3, 5, -トリメチルインドレニン、3, 3, 7, -トリメチルインドレニン等)、2-ピリジン類 (例えば、ピリジン、5-メチルピリジン等)、4-ピリジン (例えば、ピリジン等) 等を挙げることができる。

【0078】

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

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

【0079】

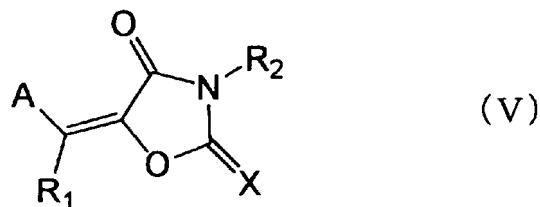
以上、述べた複素環に関する説明に用いた記述は、便宜上、慣例上、複素環母骨格の名称を用いたが、増感色素の塩基性骨格部分構造をなす場合は例えばベンゾチアゾール骨格の場合は3-置換-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン基のように、不飽和度を一つ下げたアルキリデン型の置換基形で導入される。

【0080】

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

【0081】

【化 1 3】



【0082】

(一般式 (V) 中、A は置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、X は酸素原子、硫黄原子または =N (R₃) をあらわす。R₁、R₂ および R₃ は、それぞれ独立に、水素原子または一価の非金属原子団を表し、A と R₁ および R₂ と R₃ はそれぞれ互いに、脂肪族性または芳香族性の環を形成するため結合してもよい。)

【0083】

一般式 (V) 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、水素原子または、一価の非金属原子団であり、好ましくは、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子を表す。

【0084】

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、炭素原子数が 1 から 20 までの直鎖状、分岐状、および環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数 1 から 12 までの直鎖状、炭素原子数 3 から 12 までの分岐状、ならびに炭素原子数 5 から 10 までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0085】

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

【0086】

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

【0087】

R₁、R₂およびR₃として好ましいヘテロアリール基としては、窒素、酸素、硫黄原子
 の少なくとも一つを含有する単環、もしくは多環芳香族環が用いられ、特に好ましいヘテ
 ロアリール基の例としては、例えば、チオフェン、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
 ザール、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、フェノキサジンや等があげられ、これらは、さらにベ
 ンゾ縮環してもよく、また置換基を有していてもよい。

【0088】

また、R₁、R₂およびR₃として好ましいアルケニル基の例としては、ビニル基、1-ブ
 ロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等が挙げられ、

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

【0089】

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

【0090】

該置換基とアルキレン基を組み合わせることにより得られる R_1 、 R_2 および R_3 として好ましい置換アルキル基の、具体例としては、クロロメチル基、プロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N,N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N,N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、 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。

【0091】

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る。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る。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。

【0092】

R₁、R₂およびR₃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を用いられる。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romoフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N-メチルカルバモイルフェニル基、N, N-ジプロピルカルバモイルフェニル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルフェニル基、N-メチル-N-スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N-エチルスルファモイルフェニル基、N, N-ジプロピルスルファモイルフェニル基、N-トリルスルファモイルフェニル基、N-メチル-N-(ホスフォノフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基、ジエチルホスフォノフェニル基、ジフェニルホスフォノフェニル基、メチルホスフォノフェニル基、メチルホスフォナトフェニル基、トリルホスフォノフェニル基、トリルホスフォナトフェニル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基、等を挙げるができる。

【0093】

次に、一般式(V)におけるAについて説明する。Aは置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環の具体例としては、一般式(V)中のR₁、R₂およびR₃で記載したものと同様のものが挙げられる。

【0094】

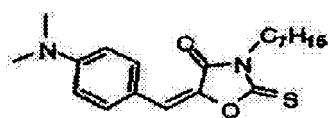
上記一般式(V)で表される増感色素は、上に示したような酸性核や、活性メチレン基を有する酸性核と、置換、もしくは非置換の、芳香族環またはヘテロ環との縮合反応によって得られるが、これらは特公昭59-28329号公報を参照して合成することができる。

【0095】

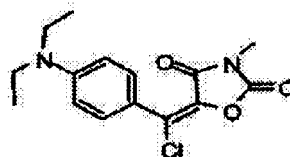
以下に一般式(V)で表される化合物の好ましい具体例(D1)から(D41)を示す。また、酸性核と塩基性核を結ぶ2重結合による異性体については、どちらかの異性体に限定されるものではない。

【0096】

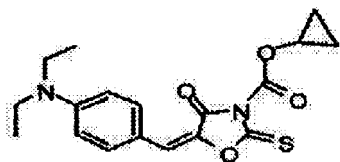
【化 1 4】



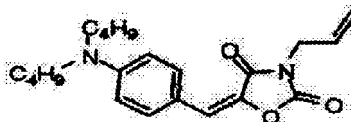
(D1)



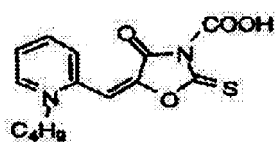
(D2)



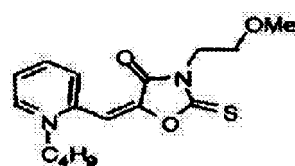
(D3)



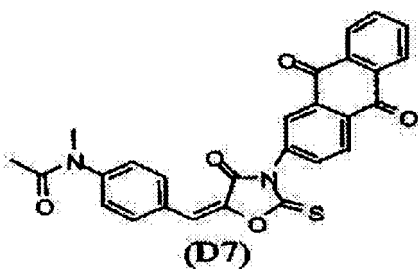
(D4)



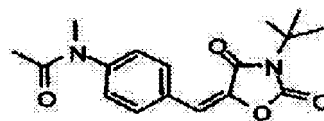
(D5)



(D6)



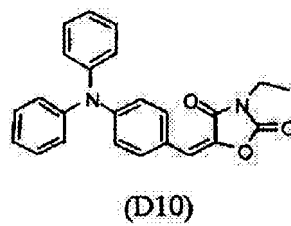
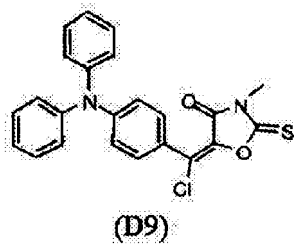
(D7)



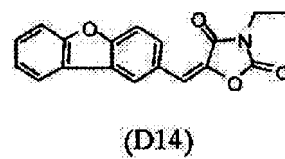
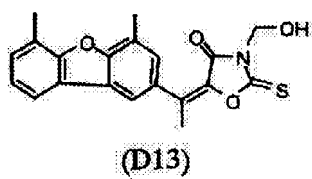
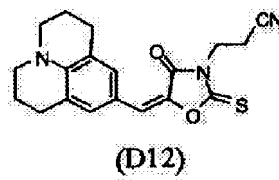
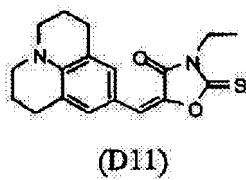
(D8)

【 0 0 9 7 】

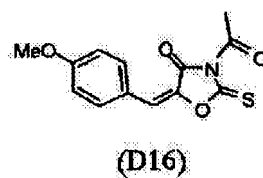
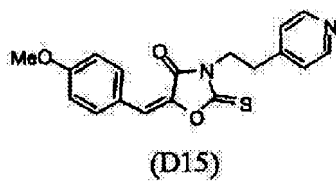
【化 1 5】



10



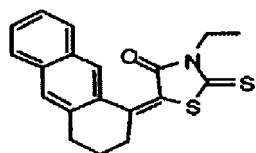
20



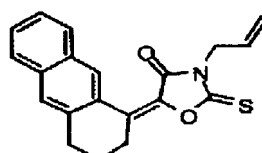
30

【 0 0 9 8 】

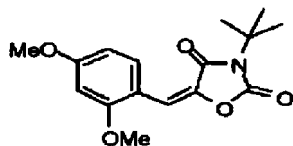
【化 1 6】



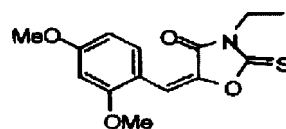
(D17)



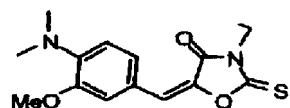
(D18)



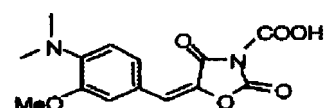
(D19)



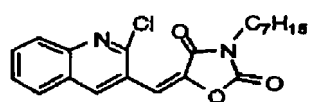
(D20)



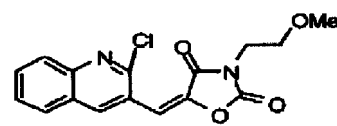
(D21)



(D22)



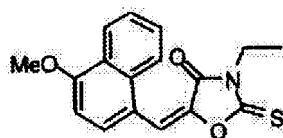
(D23)



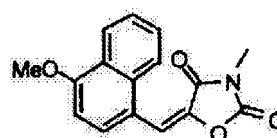
(D24)

【 0 0 9 9 】

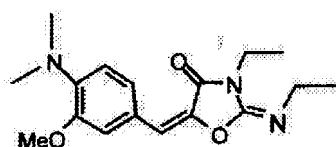
【化 1 7】



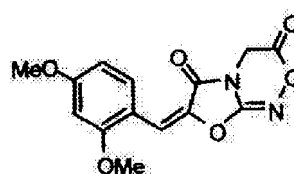
(D25)



(D26)



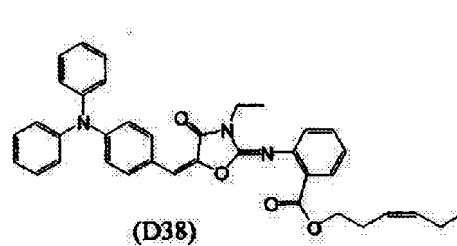
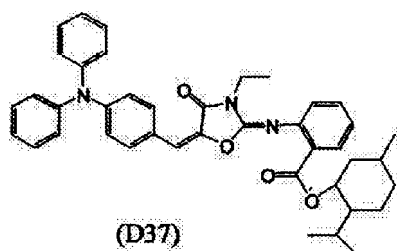
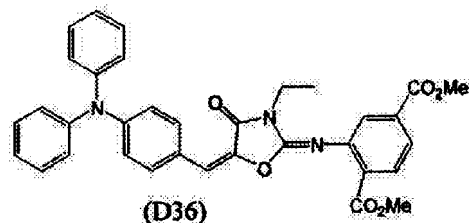
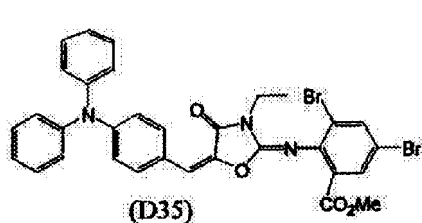
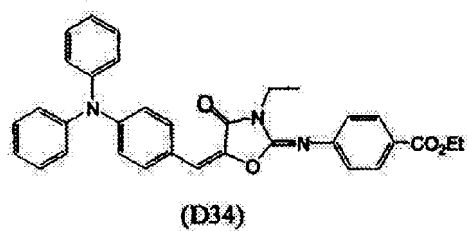
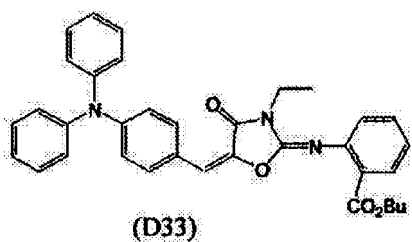
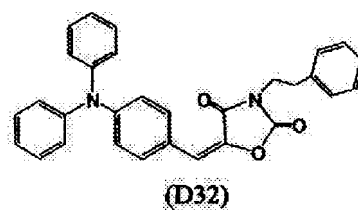
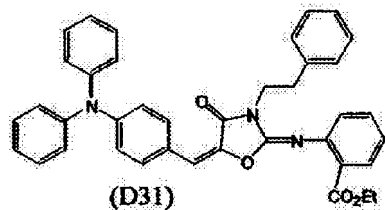
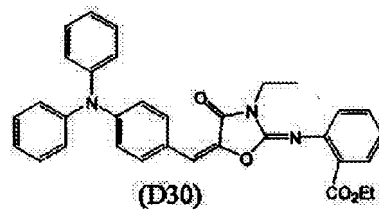
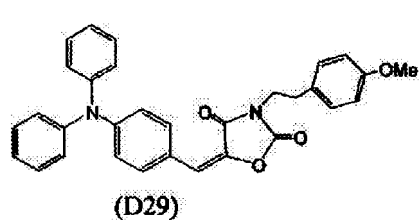
(D27)



(D28)

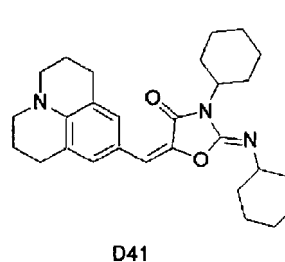
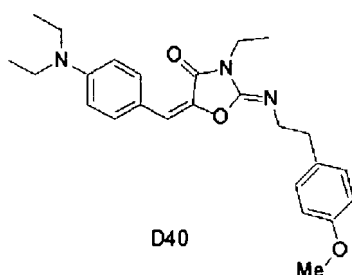
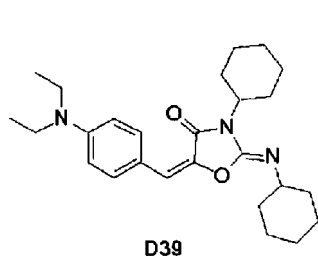
【 0 1 0 0 】

【化 1 8】



【 0 1 0 1】

【化 1 9】



【 0 1 0 2】

上記 360 nm ~ 450 nm の光を吸収する増感色素は、感光層全固形分の 1.0 ~ 10.0 質量% の範囲で使用されるのが好ましい。より好ましくは 1.5 ~ 5.0 質量% の範囲である。

10

20

30

40

50

【0103】

(B) 赤外線吸収剤

本発明において用いられる赤外線吸収剤は、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または顔料であるのが好ましい。

【0104】

染料としては、市販の染料および例えば「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、ピラゾロンアゾ染料、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。

10

【0105】

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。

20

【0106】

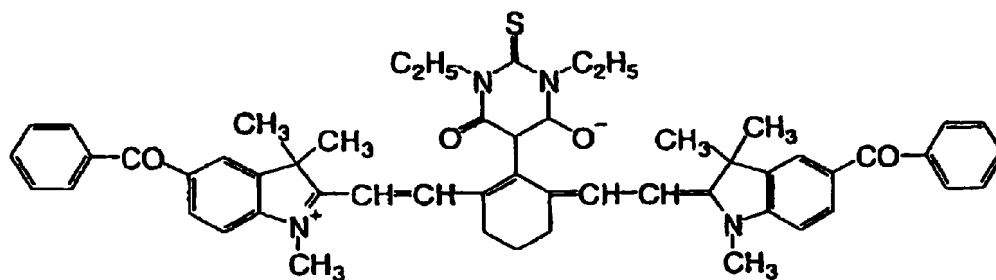
また、米国特許第5,156,938号明細書記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号明細書記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報（米国特許第4,327,169号明細書）記載のトリメチンチオピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平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。

30

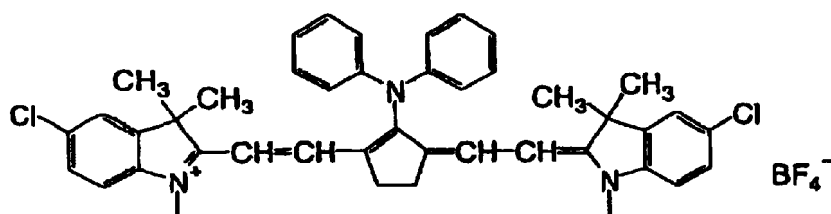
また、上記赤外線吸収色素の好ましい他の例としては、以下に例示するような特開2002-278057号公報記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

【0107】

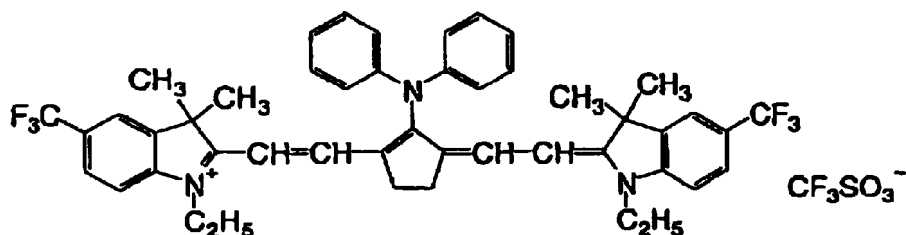
【化 2 0】



10



20



【0108】

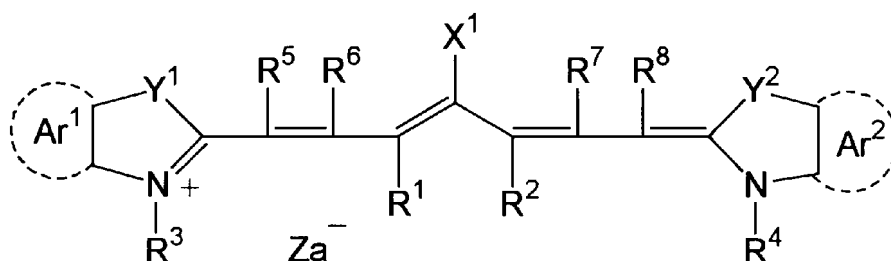
これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。さらに、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい一つの例として下記一般式（V I）で示されるシアニン色素が挙げられる。

【0109】

【化 2 1】

30

一般式（V I）



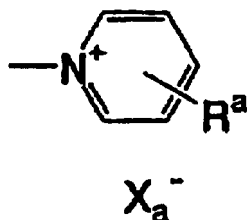
【0110】

40

一般式（V I）中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 または以下に示す基を表す。ここで、 X^2 は酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を示し、 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。 Xa^- は後述する Za^- と同様に定義され、 R^a は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換また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。

【0111】

【化 2 2】



【0112】

R^1 および 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。記録層塗布液の保存安定性から、 R^1 および 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員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

【0113】

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、ベンゼン環およ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、硫黄原子または炭素原子数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、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。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(VI)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、記録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、およ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、およびアリールスルホン酸イオンである。

【0114】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(VI)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]から[0019]に記載されたものを挙げることができる。

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。

【0115】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料およ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。

【0116】

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、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。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。

【0117】

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、「金属石鹸の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）および「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0118】

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塗布液中での良好な安定性と感光層の良好な均一性が得られる。

10

【0119】

顔料を分散する方法としては、インキ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。

【0120】

これらの赤外線吸収剤は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、感光層を2層以上の層で構成して他の成分とは別々の層に添加してもよい。また、マイクロカプセルに内包させて添加することもできる。

20

添加量としては、ネガ型の平版印刷版原版を作製した際に、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0.3～1.2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、0.4～1.1の範囲である。この範囲で、感光層の深さ方向での均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。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

30

【0121】

＜マイクロカプセルおよびマイクロゲル＞

本発明においては、上記の感光層構成成分および後述のその他構成成分を感光層に含有させる方法として、いくつかの態様を用いることができる。一つは、例えば、特開2002-287334号公報に記載のごとく、該構成成分を適当な溶媒に溶解して塗布する分子分散型感光層である。他の一つの態様は、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、該構成成分の全てまたは一部をマイクロカプセルに内包させて感光層に含有させるマイクロカプセル型感光層である。さらに、マイクロカプセル型感光層において、該構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。ここで、マイクロカプセル型感光層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。更に他の態様として、感光層に架橋樹脂粒子、すなわちマイクロゲルを含有する態様が挙げられる。該マイクロゲルは、その中および／または表面に該構成成分の一部を含有することが出来る。特に重合性化合物をその表面に有することによって反応性マイクロゲルとした態様が、画像形成感度や耐刷性の観点から特に好ましい。

40

より良好な機上現像性を得るためには、感光層は、マイクロカプセル型もしくはマイクロゲル型感光層であることが好ましい。

【0122】

50

感光層構成成分をマイクロカプセル化、もしくはミクロゲル化する方法としては、公知の方法が適用できる。

例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第2800457号、同第2800458号明細書にみられるコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号の各明細書、特公昭38-19574号、同42-446号の各公報にみられる界面重合法による方法、米国特許第3418250号、同第3660304号明細書にみられるポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号明細書に見られるイソシアナートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号明細書に見られるイソシアナート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同第4087376号、同第4089802号の各明細書にみられる尿素-ホルムアルデヒド系または尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025445号明細書にみられるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭36-9163号、同51-9079号の各公報にみられるモノマー重合による *in situ* 法、英国特許第930422号、米国特許第3111407号明細書にみられるスプレードライニング法、英国特許第952807号、同第967074号の各明細書にみられる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0123】

本発明に用いられる好ましいマイクロカプセル壁は、3次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプセルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、およびこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレアおよびポリウレタンが好ましい。また、マイクロカプセル壁に、後述のバインダーポリマーに導入可能なエチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を有する化合物を導入してもよい。

【0124】

一方、ミクロゲルを調製する方法としては、特公昭38-19574号、同42-446号明細書に記載されている界面重合による造粒、特開平5-61214号明細書に記載されているような非水系分散重合による造粒を利用することが可能である。但し、これらの方法に限定されるものではない。

上記界面重合を利用する方法としては、上述した公知のマイクロカプセル製造方法を応用することができる。

【0125】

本発明に用いられる好ましいミクロゲルは、界面重合により造粒され3次元架橋を有するものである。このような観点から、使用する素材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、およびこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレアおよびポリウレタンが好ましい。

【0126】

上記のマイクロカプセルやミクロゲルの平均粒径は、0.01~3.0 μm が好ましい。0.05~2.0 μm がさらに好ましく、0.10~1.0 μm が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

【0127】

＜その他の成分＞

本発明の感光層には、バインダーポリマー、界面活性剤など、さらにその他の成分を含有することができる。以下、それらについて説明する。

【0128】

(a) バインダーポリマー

本発明では、感光層の皮膜特性や機上現像性の向上のため、バインダーポリマーを用いることができる。バインダーポリマーは、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有するポリマーが好ましい。このようなバインダーポリマーの例としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポ

リアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム、天然ゴムが挙げられる。

バインダーポリマーは、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性を有していてもよい。バインダーポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の主鎖中または側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよい。

分子の主鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、ポリ-1, 4-ブタジエン、ポリ-1, 4-イソプレンなどが挙げられる。

分子の側鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドのポリマーであって、エステルまたはアミドの残基（ $-COOR$ または $-CONHR$ のR）がエチレン性不飽和結合を有するポリマーを挙げることができる。 10

【0129】

エチレン性不飽和結合を有する残基（上記R）の例としては、 $-(CH_2)_n CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2 O)_n CH_2 CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2 CH_2 O)_n CH_2 CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2)_n NH-CO-O-CH_2 CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2)_n -O-CO-CR^1 = CR^2 R^3$ および $-(CH_2 CH_2 O)_2 -X$ （式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基もしくはアリールオキシ基を表し、 R^1 と R^2 または R^3 とは互いに結合して環を形成してもよい。nは、1～10の整数を表す。Xは、ジシクロペンタジエニル残基を表す。）を挙げることができる。 20

エステル残基の具体例としては、 $-CH_2 CH=CH_2$ （特公平7-21633号公報に記載されている。）、 $-CH_2 CH_2 O-CH_2 CH=CH_2$ 、 $-CH_2 C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2 CH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2 CH_2 OCOCH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2 CH_2 -NHCOO-CH_2 CH=CH_2$ および $-CH_2 CH_2 O-X$ （式中、Xはジシクロペンタジエニル残基を表す。）が挙げられる。

アミド残基の具体例としては、 $-CH_2 CH=CH_2$ 、 $-CH_2 CH_2 -Y$ （式中、Yはシクロヘキセン残基を表す。）、 $-CH_2 CH_2 -OCO-CH=CH_2$ が挙げられる。

【0130】

架橋性を有するバインダーポリマーは、例えば、その架橋性官能基にフリーラジカル（重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル）が付加し、ポリマー間で直接にまたは重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。または、ポリマー中の原子（例えば、官能性架橋基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。 30

【0131】

バインダーポリマー中の架橋性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量）は、バインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.1～10.0mmol、より好ましくは1.0～7.0mmol、最も好ましくは2.0～5.5mmolである。この範囲で、良好な感度と良好な保存安定性が得られる。 40

【0132】

また、感光層未露光部の機上現像性の観点から、バインダーポリマーは、インキおよび/または湿し水に対する溶解性または分散性が高いことが好ましい。

インキに対する溶解性または分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親油的な方が好ましく、湿し水に対する溶解性または分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親水的な方が好ましい。このため、本発明においては、親油的なバインダーポリマーと親水的なバインダーポリマーを併用することも有効である。

【0133】

親水的なバインダーポリマーとしては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カル 50

ボキシレート基、ヒドロキシエチル基、ポリオキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ポリオキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アンモニウム基、アミド基、カルボキシメチル基、スルホン酸基、リン酸基などの親水性基を有するものが好適に挙げられる。

【0134】

具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、デンプン誘導体、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニルマレイン酸コポリマー類、スチレンマレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、加水分解度が60モル%以上、好ましくは80モル%以上である加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、ポリビニルピロリドン、アルコール可溶性ナイロン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとエピクロロヒドリンとのポリエーテルなどが挙げられる。

【0135】

バインダーポリマーは、質量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万~30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000~25万であるのがより好ましい。多分散度(質量平均分子量/数平均分子量)は、1.1~1.0であるのが好ましい。

【0136】

バインダーポリマーの含有量は、感光層の全固形分に対して、好ましくは5~90質量%であり、5~80質量%であるのがより好ましく、10~70質量%であるのがさらに好ましい。この範囲で、良好な画像部の強度と画像形成性が得られる。

また、重合性化合物とバインダーポリマーは、質量比で0.5/1~4/1となる量で用いるのが好ましい。

【0137】

(b) 界面活性剤

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

【0138】

本発明に用いられるノニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N,N-ビス(2-ヒドロキシアルキル)アミン

類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体が挙げられる。

【0139】

本発明に用いられるアニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、脂肪酸塩類、アピエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム塩、N-アルキルスルホコハク酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン/無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン/無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類が挙げられる。

10

【0140】

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

20

【0141】

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。

【0142】

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。

30

【0143】

更に好ましい界面活性剤としては、分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系界面活性剤が挙げられる。このようなフッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル等のアニオン型；パーフルオロアルキルベタイン等の両性型；パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン型；パーフルオロアルキルアミンオキシド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するウレタン等のノニオン型が挙げられる。また、特開昭62-170950号、同62-226143号および同60-168144号の各公報に記載されているフッ素系界面活性剤も好適に挙げられる。

40

【0144】

界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

界面活性剤の含有量は、感光層の全固形分に対して、0.001~10質量%であるのが好ましく、0.01~5質量%であるのがより好ましい。

【0145】

(c) 焼き出し剤

本発明の感光層には、焼き出し画像生成のため、酸またはラジカルによって変色する化

50

化合物を添加することができる。ただし未露光部は印刷機で現像除去されるため、インキ汚染の観点から、変色前には実質的に可視域に吸収を有さないことが望ましい。このような化合物としては、例えばジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、チアジン系、オキサジン系、キサンテン系、アンスラキノ系、イミノキノ系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が挙げられる。

上記の他に、感熱紙や感圧紙用の素材として知られているロイコ染料も好適なものとし、酸またはラジカルによって変色する染料の好適な添加量は、それぞれ前述したように実質的に可視域に吸収を有さない程度、具体的には吸収極大の吸光度が0.1以下であることが望ましい。

【0146】

10

(d) 重合禁止剤

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

熱重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-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-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩が好適に挙げられる。

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

20

【0147】

(e) 高級脂肪酸誘導体等

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

【0148】

(f) 可塑剤

本発明の感光層は、機上現像性を向上させるために、可塑剤を含有してもよい。

可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカプリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジアリルフタレート等のフタル酸エステル類；ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステル等のグリコールエステル類；トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；ジイソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレエート等の脂肪族二塩基酸エステル類；ポリグリシジルメタクリレート、クエン酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル等が好適に挙げられる。

30

40

可塑剤の含有量は、感光層の全固形分に対して、約30質量%以下であるのが好ましい。

【0149】

(g) 低分子親水性化合物

本発明の感光層は、機上現像性向上のため、親水性低分子化合物を含有してもよい。親水性低分子化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類およびそのエーテルまたはエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類およびその塩、ト

50

ルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類およびその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類およびその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類およびその塩等が上げられる。

【0150】

＜感光層の形成＞

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

【0151】

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

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

【0152】

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

【0153】

（保護層）

本発明の平版印刷版原版には、酸素遮断性付与、感光層での傷等の発生防止、高照度レーザー露光時に生じるアブレーション防止等のために、必要に応じて感光層の上に保護層（オーバーコート層）を設けることができる。

【0154】

通常、平版印刷版の露光処理は大気中で実施する。露光処理によって生じる感光層中の画像形成反応は、大気中に存在する酸素、塩基性物質等の低分子化合物によって阻害され得る。保護層は、この酸素、塩基性物質等の低分子化合物が感光層へ混入することを防止し、結果として大気中での画像形成阻害反応を抑制する。従って、保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性を低くすることであり、更に、露光に用いられる光の透過性が良好で、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の機上現像処理工程で容易に除去することができるものである。このような特性を有する保護層については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書および特公昭55-49729号公報に記載されている。

【0155】

保護層に用いられる材料としては、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができる。具体的には例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニルの部分鹼化物、エチレン-ビニルアルコール共重合体、水溶性セルロース誘導体、ゼラチン、デンプン誘導体、アラビアゴム等の水溶性ポリマーや、ポリ塩化ビニリデン、ポリ（メタ）アクリロニトリル、ポリサルホン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアミド、セロハン等のポリマー等が挙げられる。これらは、必要に応じて2種以上を併用して用いることもできる

。

【0156】

上記材料中で比較的有用な素材としては、結晶性に優れる水溶性高分子化合物が挙げられる。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、ポリアクリル酸等の水溶性アクリル樹脂、ゼラチン、アラビアゴム等が好適であり、なかでも、水を溶媒として塗布可能であり、且つ、印刷時における湿し水により容易に除去されるという観点から、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾールが好ましい。その中でも、ポリビニルアルコール（PVA）は、酸素遮断性、現像除去性等の基本的な特性に対して最も良好な結果を与える。

【0157】

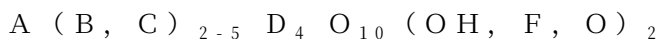
保護層に用い得るポリビニルアルコールは、必要な水溶性を有する実質的量の未置換ビニルアルコール単位を含有するかぎり、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を含有していてもよい。例えば、カルボキシ基、スルホ基等のアニオンで変性されたアニオン変性部位、アミノ基、アンモニウム基等のカチオンで変性されたカチオン変性部位、シラノール変性部位、チオール変性部位等種々の親水性変性部位をランダムに有す各種重合度のポリビニルアルコール、前記のアニオン変性部位、前記のカチオン変性部位、シラノール変性部位、チオール変性部位、更にはアルコキシ変性部位、スルフィド変性部位、ビニルアルコールと各種有機酸とのエステル変性部位、前記アニオン変性部位とアルコール類等とのエステル変性部位、エポキシ変性部位等種々の変性部位をポリマー鎖末端に有す各種重合度のポリビニルアルコール等も好ましく用いられる。

【0158】

これら変性ポリビニルアルコールは71～100モル%加水分解された重合度300～2400の範囲の化合物が好適に挙げられる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA124H、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。また変性ポリビニルアルコールとしては、アニオン変性部位を有すKL-318、KL-118、KM-618、KM-118、SK-5102、カチオン変性部位を有すC-318、C-118、CM-318、末端チオール変性部位を有すM-205、M-115、末端スルフィド変性部位を有すMP-103、MP-203、MP-102、MP-202、高級脂肪酸とのエステル変性部位を末端に有すHL-12E、HL-1203、その他反応性シラン変性部位を有すR-1130、R-2105、R-2130等が挙げられる。

【0159】

さらに、本発明の平版印刷版原版における保護層には、酸素遮断性や感光層表面保護性を向上させる目的で、無機質の層状化合物を含有させることも好ましい。ここで無機質の層状化合物とは、薄い平板状の形状を有する粒子であり、例えば、下記一般式



〔ただし、AはK、Na、Caの何れか、BおよびCはFe(II)、Fe(III)、Mn、Al、Mg、Vの何れかであり、DはSiまたはAlである。〕で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群、式 $3MgO \cdot 4SiO \cdot H_2O$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、りん酸ジルコニウムなどが挙げられる。

【0160】

上記雲母群においては、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母および鱗雲母が挙げられる。また、合成雲母としては、フッ素金雲母 $KMg_3 (AlSi_3O_{10}) F_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $KMg_{2.5} Si_4 O_{10} F_2$ 等の非膨潤性雲母、およびNaテトラシリリックマイカ $NaMg_{2.5} (Si_4 O_{10}) F_2$ 、NaまたはLiテニオライト(Na, Li) $Mg_2 Li (Si_4 O_{10}) F_2$ 、モンモリロナイト系のNaまたはLiヘクト

ライト (Na, Li)_{1/8} $\text{Mg}_{2/5} \text{Li}_{1/8}$ (Si_4O_{10}) F_2 等の膨潤性雲母等が挙げられる。更に合成スメクタイトも有用である。

【0161】

本発明においては、上記の無機質の層状化合物の中でも、合成の無機質の層状化合物であるフッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。すなわち、この膨潤性合成雲母や、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ベントナイト等の膨潤性粘度鉱物類等は、10～15 Å程度の厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘度鉱物より著しく大きい。その結果、格子層は正電荷不足を生じ、それを補償するために層間に Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等の陽イオンを吸着している。これらの層間に介在している陽イオンは交換性陽イオンと呼ばれ、いろいろな陽イオンと交換する。特に層間の陽イオンが Li^+ 、 Na^+ の場合、イオン半径が小さいため層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。ベントナイトおよび膨潤性合成雲母はこの傾向が強く、本発明において有用であり、特に膨潤性合成雲母が好ましく用いられる。 10

【0162】

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

【0163】

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

【0164】

このようにアスペクト比が大きい無機質の層状化合物の粒子を保護層に含有させると、塗膜強度が向上し、また、酸素や水分の透過を効果的に防止しうるため、変形などによる保護層の劣化を防止し、高湿条件下において長期間保存しても、湿度の変化による平版印刷版原版における画像形成性の低下もなく保存安定性に優れる。 30

【0165】

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

【0166】

次に、保護層に用いる無機質層状化合物の一般的な分散方法の例について述べる。まず、水100質量部に先に無機質層状化合物の好ましいものとして挙げた膨潤性の層状化合物を5～10質量部添加し、充分水になじませ、膨潤させた後、分散機にかけて分散する。ここで用いる分散機としては、機械的に直接力を加えて分散する各種ミル、大きな剪断力を有する高速攪拌型分散機、高強度の超音波エネルギーを与える分散機等が挙げられる。具体的には、ボールミル、サンドグライNDERミル、ビスコミル、コロイドミル、ホモジナイザー、ティゾルバー、ポリトロン、ホモミキサー、ホモブレンダー、ケディミル、ジェットアジター、毛細管式乳化装置、液体サイレン、電磁歪式超音波発生機、ポールマン笛を有する乳化装置等が挙げられる。上記の方法で分散した無機質層状化合物の5～10質量%の分散物は高粘度あるいはゲル状であり、保存安定性は極めて良好である。この分散物を用いて保護層塗布液を調製する際には、水で希釈し、充分攪拌した後、バインダー溶液と配合して調製するのが好ましい。 40 50

【0167】

保護層の他の組成物として、グリセリン、ジプロピレングリコール等を（共）重合体に対して数質量%相当量添加して可撓性を付与することができ、また、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤；アルキルアミノカルボン酸塩、アルキルアミノジカルボン酸塩等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン界面活性剤を添加することができる。これら活性剤の添加量は（共）重合体に対して0.1～100質量%添加することができる。

【0168】

また、画像部との密着性を良化させるため、例えば、特開昭49-70702号公報および英国特許出願公開第1303578号明細書には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルション、水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体等を20～60質量%混合させ、感光層上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明においては、これらの公知の技術をい

10

【0169】

この保護層塗布液には、塗布性を向上させるためのアニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、フッ素系界面活性剤や皮膜の物性改良のため水溶性可塑剤などの公知の添加剤を加えることができる。水溶性の可塑剤としては、例えば、プロピオンアミド、シクロヘキサジオール、グリセリン、ソルビトール等が挙げられる。また、水溶性の（メタ）アクリル系ポリマーを加えることもできる。さらに、この塗布液には、感光層との密着性、塗布液の経時安定性を向上するための公知の添加剤を加えてもよい。

20

【0170】

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

30

【0171】

保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、 $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $0.02 \sim 3 \text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましく、最も好ましくは $0.02 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

【0172】

（支持体）

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

40

【0173】

アルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、または、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マ

50

ンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下であるのが好ましい。本発明においては、純アルミニウム板が好ましいが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、わずかに異元素を含有するものでもよい。アルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のものを適宜利用することができる。

【0174】

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

【0175】

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

【0176】

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

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

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

【0177】

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

【0178】

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

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

【0179】

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

たとえば封孔処理としては、蒸気封孔のほかフッ化ジルコン酸の単独処理、フッ化ナトリウムによる処理、塩化リチウムを添加した蒸気封孔でも可能である。

【0180】

本発明に用いられる封孔処理は、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができるが、中でも、無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、水蒸気による封孔処

理および熱水による封孔処理が好ましい。以下にこれらの方法について説明する。

【0181】

無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理に用いられる無機フッ素化合物としては、金属フッ化物が好適に挙げられる。

具体的には、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ジルコン酸ナトリウム、フッ化ジルコン酸カリウム、フッ化チタン酸ナトリウム、フッ化チタン酸カリウム、フッ化ジルコン酸アンモニウム、フッ化チタン酸アンモニウム、フッ化チタン酸カリウム、フッ化ジルコン酸、フッ化チタン酸、ヘキサフルオロケイ酸、フッ化ニッケル、フッ化鉄、フッ化リン酸、フッ化リン酸アンモニウムが挙げられる。中でも、フッ化ジルコン酸ナトリウム、フッ化チタン酸ナトリウム、フッ化ジルコン酸、フッ化チタン酸が好ましい。

10

【0182】

水溶液中の無機フッ素化合物の濃度は、陽極酸化皮膜のマイクロポアの封孔を十分に行う点で、0.01質量%以上であるのが好ましく、0.05質量%以上であるのがより好ましく、また、耐汚れ性の点で、1質量%以下であるのが好ましく、0.5質量%以下であるのがより好ましい。

【0183】

無機フッ素化合物を含有する水溶液は、更に、リン酸塩化合物を含有するのが好ましい。リン酸塩化合物を含有すると、陽極酸化皮膜の表面の親水性が向上するため、機上現像性および耐汚れ性を向上させることができる。

20

【0184】

リン酸塩化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属のリン酸塩が好適に挙げられる。

具体的には、例えば、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸一アンモニウム、リン酸一カリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸カルシウム、リン酸水素アンモニウムナトリウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸第一鉄、リン酸第二鉄、リン酸二水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸鉛、リン酸二アンモニウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸リチウム、リンタングステン酸、リンタングステン酸アンモニウム、リンタングステン酸ナトリウム、リンモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムが挙げられる。中でも、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウムが好ましい。

30

無機フッ素化合物とリン酸塩化合物の組み合わせは、特に限定されないが、水溶液が、無機フッ素化合物として、少なくともフッ化ジルコン酸ナトリウムを含有し、リン酸塩化合物として、少なくともリン酸二水素ナトリウムを含有するのが好ましい。

【0185】

水溶液中のリン酸塩化合物の濃度は、機上現像性および耐汚れ性の向上の点で、0.01質量%以上であるのが好ましく、0.1質量%以上であるのがより好ましく、また、溶解性の点で、20質量%以下であるのが好ましく、5質量%以下であるのがより好ましい。

40

【0186】

水溶液中の各化合物の割合は、特に限定されないが、無機フッ素化合物とリン酸塩化合物の質量比が、1/200~10/1であるのが好ましく、1/30~2/1であるのがより好ましい。

また、水溶液の温度は、20℃以上であるのが好ましく、40℃以上であるのがより好ましく、また、100℃以下であるのが好ましく、80℃以下であるのがより好ましい。

また、水溶液は、pH1以上であるのが好ましく、pH2以上であるのがより好ましく、また、pH11以下であるのが好ましく、pH5以下であるのがより好ましい。

50

【0187】

無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理の方法は、特に限定されず、例えば、浸漬法、スプレー法が挙げられる。これらは単独で1回または複数回用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

中でも、浸漬法が好ましい。浸漬法を用いて処理する場合、処理時間は、1秒以上であるのが好ましく、3秒以上であるのがより好ましく、また、100秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

【0188】

水蒸気による封孔処理は、例えば、加圧または常圧の水蒸気を連続的にまたは非連続的に、陽極酸化皮膜に接触させる方法が挙げられる。

水蒸気の温度は、80℃以上であるのが好ましく、95℃以上であるのがより好ましく、また、105℃以下であるのが好ましい。

水蒸気の圧力は、(大気圧-50mmAq)から(大気圧+300mmAq)までの範囲($1.008 \times 10^5 \sim 1.043 \times 10^5$ Pa)であるのが好ましい。

また、水蒸気を接触させる時間は、1秒以上であるのが好ましく、3秒以上であるのがより好ましく、また、100秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

【0189】

熱水による封孔処理は、例えば、陽極酸化皮膜を形成させたアルミニウム板を熱水に浸漬させる方法が挙げられる。

熱水は、無機塩(例えば、リン酸塩)または有機塩を含有していてもよい。

熱水の温度は、80℃以上であるのが好ましく、95℃以上であるのがより好ましく、また、100℃以下であるのが好ましい。

また、熱水に浸漬させる時間は、1秒以上であるのが好ましく、3秒以上であるのがより好ましく、また、100秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

【0190】

本発明においては、上記封孔に先立って、特開2001-322365号公報に記載のごとき陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理を行うこともできる。また、封孔後、表面親水化処理を行うこともできる。

【0191】

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

【0192】

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

10

20

30

40

50

してなる親水層が好ましい。

【0193】

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

【0194】

本発明の支持体は、中心線平均粗さが0.10～1.2 μmであるのが好ましい。この範囲で、感光層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られる。

10

【0195】

(バックコート層)

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

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

20

【0196】

(下塗り層)

本発明の平版印刷版原版においては、特に機上現像型平版印刷版原版の場合、必要に応じて、感光層と支持体との間に下塗り層を設けることができる。下塗り層は、未露光部において、感光層の支持体からのはく離を生じやすくさせるため、機上現像性が向上する。また、赤外線レーザー露光の場合は、下塗り層が断熱層として機能することにより、露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率よく利用されるようになるため、高感度化が図れるという利点がある。

下塗り層用化合物(下塗り化合物)としては、具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物等が好適に挙げられる。

30

最も好ましい下塗り化合物としては、支持体吸着性基を有するモノマー／親水性基を有するモノマー／架橋性基を有するモノマーを共重合した高分子樹脂が挙げられる。

【0197】

下塗り用高分子樹脂の必須成分は、支持体吸着性基(親水性支持体表面への吸着性基)である。親水性支持体表面への吸着性の有無に関しては、例えば以下のような方法で判断できる。

試験化合物を易溶性の溶媒に溶解させた塗布液を作製し、その塗布液を乾燥後の塗布量が30 mg/m²となるように支持体上に塗布・乾燥させる。次に試験化合物を塗布した支持体を、易溶性溶媒を用いて十分に洗浄した後、洗浄除去されなかった試験化合物の残存量を測定して支持体吸着量を算出する。ここで残存量の測定は、残存化合物量を直接定量してもよいし、洗浄液中に溶解した試験化合物量を定量して算出してもよい。化合物の定量は、例えば蛍光X線測定、反射分光吸光度測定、液体クロマトグラフィー測定などで実施できる。支持体吸着性がある化合物は、上記のような洗浄処理を行っても1 mg/m²以上残存する化合物である。

40

【0198】

親水性支持体表面への吸着性基は、親水性支持体表面に存在する物質(例えば、金属、金属酸化物)あるいは官能基(例えば、水酸基)と、化学結合(例えば、イオン結合、水素結合、配位結合、分子間力による結合)を引き起こすことができる官能基である。吸着性

50

基は、酸基または塩基性基が好ましい。

酸基は、酸解離定数 (pK_a) が 7 以下であることが好ましい。酸基の例は、フェノール性水酸基、カルボキシル基、 $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHSO_2-$ 、 $-SO_2NHSO_2-$ および $-COCH_2COCH_3$ を含む。なかでも $-OPO_3H_2$ および $-PO_3H_2$ が特に好ましい。またこれら酸基は、金属塩であっても構わない。

塩基性基は、オニウム基であることが好ましい。オニウム基の例は、アンモニウム基、ホスホニウム基、アルソニウム基、スチボニウム基、オキソニウム基、スルホニウム基、セレノニウム基、スタンニウム基、ヨードニウム基を含む。アンモニウム基、ホスホニウム基およびスルホニウム基が好ましく、アンモニウム基およびホスホニウム基がさらに好ましく、アンモニウム基が最も好ましい。

10

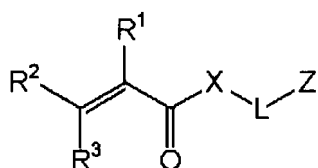
【0199】

吸着性基を有するモノマーの特に好ましい例としては、下記式 (VII) または (VIII) で表される化合物が挙げられる。

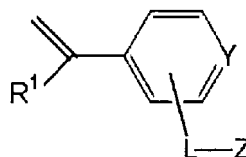
【0200】

【化23】

(VII)



(VIII)



20

【0201】

式 (VII) において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基である。 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 3 のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子またはメチル基であることが最も好ましい。 R^2 および R^3 は、水素原子であることが特に好ましい。

30

式 (VII) において、X は、酸素原子 ($-O-$) またはイミノ ($-NH-$) である。X は、酸素原子であることがさらに好ましい。式 (VII) において、L は、2 価の連結基である。L は、2 価の脂肪族基 (アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基)、2 価の芳香族基 (アリレン基、置換アリレン基) または 2 価の複素環基であるか、あるいはそれらと、酸素原子 ($-O-$)、硫黄原子 ($-S-$)、イミノ ($-NH-$)、置換イミノ ($-NR-$ 、R は脂肪族基、芳香族基または複素環基) またはカルボニル ($-CO-$) との組み合わせであることが好ましい。

脂肪族基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1 乃至 20 が好ましく、1 乃至 15 がさらに好ましく、1 乃至 10 が最も好ましい。脂肪族基は、不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、芳香族基および複素環基を含む。

40

芳香族基の炭素原子数は、6 乃至 20 が好ましく、6 乃至 15 がさらに好ましく、6 乃至 10 が最も好ましい。芳香族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、脂肪族基、芳香族基および複素環基を含む。複素環基は、複素環として 5 員環または 6 員環を有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環または芳香族環が縮合していてもよい。複素環基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、オキソ基 ($=O$)、チオキソ基 ($=S$)、イミノ基 ($=NH$)、置換イミノ基 ($=N-R$ 、R は脂肪族基、芳香族基または複素環基)、脂

50

肪族基、芳香族基および複素環基を含む。

Lは、複数のポリオキシアルキレン構造を含む二価の連結基であることが好ましい。ポリオキシアルキレン構造は、ポリオキシエチレン構造であることがさらに好ましい。言い換えると、Lは、 $-(OCH_2CH_2)_n-$ (nは2以上の整数)を含むことが好ましい。

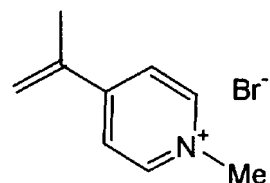
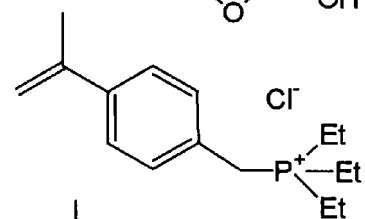
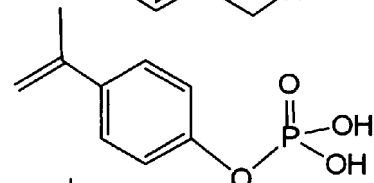
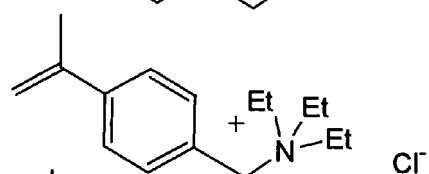
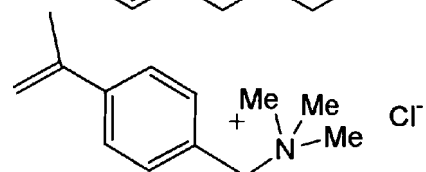
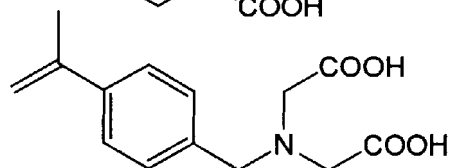
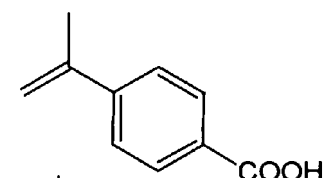
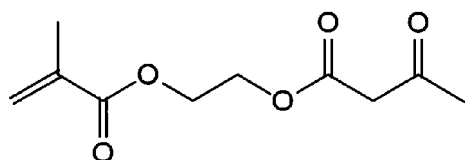
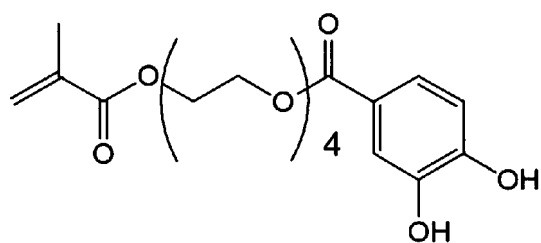
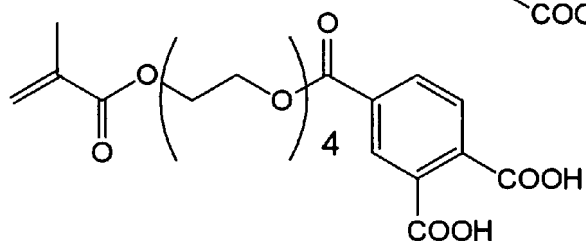
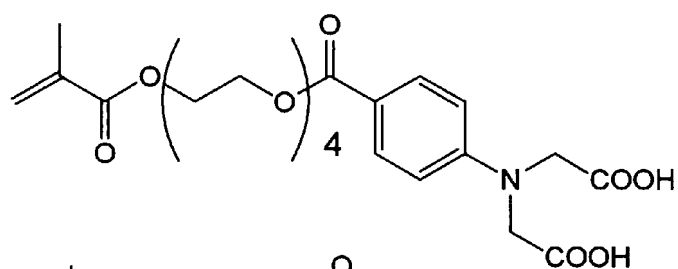
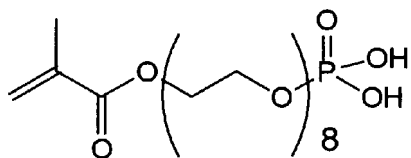
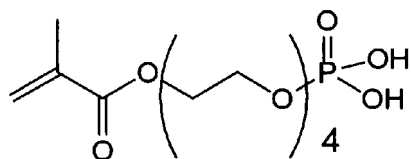
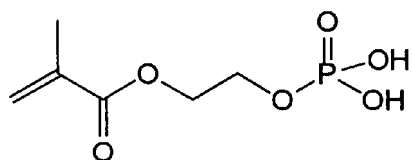
式(VII)において、Zは、親水性支持体表面に吸着する官能基である。また、Yは、炭素原子または窒素原子である。Y=窒素原子でY上にLが連結し四級ピリジニウム基になった場合、それ自体が吸着性を示すことからZは必須ではない。

【0202】

以下に、式(VII)または(VIII)で表される代表的なモノマーの例を示す。

【0203】

【化 2 4】



10

20

30

40

【0204】

本発明に用いることができる下塗り用高分子樹脂の親水性基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボキシレート基、ヒドロキシエチル基、ポリオキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ポリオキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アンモニウム基、アミド基、カルボキシメチル基、スルホン酸基、リン酸基等が好適に挙げられる。中でも高親水性を示すスルホン酸基を有するモノマーが好ましい。スルホン酸基を有するモノマーの具体例としては、メタリルオキシベンゼンスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、メタリルスルホン酸、アクリルアミド-t-ブチルスルホ

50

ン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(3-アクリロイルオキシプロピル)ブチルスルホン酸のナトリウム塩、アミン塩が挙げられる。中でも親水性能および合成の取り扱いから2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩が好ましい。

【0205】

本発明の下塗り層用の水溶性高分子樹脂は、架橋性を有することが好ましい。架橋性基によって画像部との密着の向上が得られる。下塗り層用の高分子樹脂に架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の側鎖中に導入したり、高分子樹脂の極性置換基と対荷電を有する置換基とエチレン性不飽和結合を有する化合物で塩構造を形成させたりして導入することができる。

10

【0206】

分子の側鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドのポリマーであって、エステルまたはアミドの残基(—COORまたは—CONHRのR)がエチレン性不飽和結合を有するポリマーを挙げることができる。

【0207】

エチレン性不飽和結合を有する残基(上記R)の例としては、 $-(CH_2)_n CR_1 = CR_2 R_3$ 、 $-(CH_2 O)_n CH_2 CR_1 = CR_2 R_3$ 、 $-(CH_2 CH_2 O)_n CH_2 CR_1 = CR_2 R_3$ 、 $-(CH_2)_n NH-CO-O-CH_2 CR_1 = CR_2 R_3$ 、 $-(CH_2)_n -O-CO-CR_1 = CR_2 R_3$ 、および $-(CH_2 CH_2 O)_2 -X$ (式中、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基もしくはアリールオキシ基を表し、 R_1 と R_2 または R_3 とは互いに結合して環を形成してもよい。 n は、1~10の整数を表す。 X は、ジシクロペンタジエニル残基を表す。)を挙げることができる。

20

エステル残基の具体例としては、 $-CH_2 CH = CH_2$ (特公平7-21633号公報に記載されている。)、 $-CH_2 CH_2 O-CH_2 CH = CH_2$ 、 $-CH_2 C(CH_3) = CH_2$ 、 $-CH_2 CH = CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2 CH_2 OCOCH = CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2 CH_2 NHCOO-CH_2 CH = CH_2$ 、および $-CH_2 CH_2 O-X$ (式中、 X はジシクロペンタジエニル残基を表す。)が挙げられる。

アミド残基の具体例としては、 $-CH_2 CH = CH_2$ 、 $-CH_2 CH_2 O-Y$ (式中、 Y はシクロヘキセン残基を表す。)、 $-CH_2 CH_2 OCO-CH = CH_2$ が挙げられる。

30

下塗り層用高分子樹脂の架橋性を有するモノマーとしては、上記架橋性を有するアクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドが好適である。

【0208】

下塗り層用高分子樹脂中の架橋性基の含有量(ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量)は、高分子樹脂1g当たり、好ましくは0.1~10.0mmol、より好ましくは1.0~7.0mmol、最も好ましくは2.0~5.5mmolである。この範囲で、良好な感度と汚れ性の両立、および良好な保存安定性が得られる。

【0209】

下塗り層用の高分子樹脂は、質量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万~30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000~25万であるのがより好ましい。多分散度(質量平均分子量/数平均分子量)は、1.1~10であるのが好ましい。

40

下塗り層用の高分子樹脂は、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよいが、ランダムポリマーであるのが好ましい。

【0210】

下塗り用高分子樹脂は単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。下塗り層の塗布量(固形分)は、0.1~100mg/m²であるのが好ましく、1~30mg/m²であるのがより好ましい。

50

【0211】

重合性基を有する化合物が、さらに、支持体吸着性基および親水性付与基とを分子中に有することは、接着性の一層の向上および機上現像性、汚れ性の観点から特に好ましい態様である。ここで支持体吸着性基とは、例えば陽極酸化処理または親水化処理を施した支持体上に存在する金属、金属酸化物、水酸基等と、一般的にイオン結合、水素結合、配位結合あるいは分子間力による結合を引き起こす基である。支持体吸着性基としては、酸基またはオニウム基が好ましい。酸基としては酸解離定数 (pK_a) が7以下の基が好ましく、具体的には $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHHSO_2-$ 、 $-SO_2NHHSO_2-$ 等が挙げられる。この中で特に好ましくは $-PO_3H_2$ である。また、オニウム基としては、周期律表第5B族(15族)あるいは第6B族(16族)の原子から生ずるオニウム基であり、より好ましくは窒素原子、リン原子またはイオウ原子から生ずるオニウム基であり、特に好ましくは窒素原子から生ずるオニウム基である。親水性付与基としては、エチレンオキシド基 ($-OCH_2CH_2-$)、スルホン酸基などが挙げられる。

10

下塗り層の塗布量(固形分)は、 $0.1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ であるのが好ましく、 $3 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ であるのがより好ましい。

【0212】

〔露光〕

本発明の平版印刷版原版を画像様に露光する時の好適な光源としては、カーボンアーク灯、水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、ストロボ、紫外線、赤外線、レーザー光線などが挙げられる。特にレーザーが好ましく、 $760 \sim 1200 \text{ nm}$ の赤外線を放射する固体レーザーおよび半導体レーザー、 $360 \text{ nm} \sim 450 \text{ nm}$ の光を放射する紫外線半導体レーザー、可視光を放射するアルゴンイオンレーザー、FD-YAGレーザーなどが挙げられる。なかでも、製版の簡易化の点からは、白灯または黄色灯下で作業を行うことができる赤外線または紫外線を放射するレーザーが好ましく、赤外線を放射するレーザーが特に好ましい。

20

赤外線レーザーの出力は、 100 mW 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、 $20 \mu\text{s}$ 以内であるのが好ましい。また、照射エネルギー量は、 $10 \sim 300 \text{ mJ/cm}^2$ であるのが好ましい。

30

紫外線レーザーとしては、具体的にはInGaN系半導体レーザーが好適である。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等の何れでもよいが、総出力 20 mW 以上となる様な、マルチビームの露光装置が好ましい。

機上現像型平版印刷版原版は、上記のような画像様露光の後、機上現像される。

【実施例】

【0213】

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。

【0214】

〔機上現像型平版印刷版原版の作製〕

40

1. 支持体の作製

厚み 0.3 mm のアルミニウム板(材質1050)の表面の圧延油を除去するため、 10 質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて 50°C で 30 秒間、脱脂処理を施した後、毛径 0.3 mm の束植ナイロンプラシ3本とメジアン径 $25 \mu\text{m}$ のパミスー水懸濁液(比重 1.1 g/cm^3)を用いアルミ表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を 45°C の 25 質量%水酸化ナトリウム水溶液に 9 秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに 60°C で 20 質量%硝酸に 20 秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約 3 g/m^2 であった。

次に、 60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 1 質量%水溶液(アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む)、液温 5

50

0℃であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8 msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で30 A/dm²、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量175 C/dm²であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

次に、塩酸0.5質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温50℃の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量50 C/dm²の条件で、硝酸電解と同様の方法で、電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。この板を15質量%硫酸（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）を電解液として電流密度15 A/dm²で2.5 g/m²の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥して支持体Aを得た。この支持体の中心線平均粗さ（Ra）を直径2 μmの針を用いて測定したところ、0.51 μmであった。

【0215】

2. 下塗り層の作製

上記支持体の下塗り液を、バーを用いて乾燥塗布量が10 mg/m²になるよう塗布した後、80℃20秒間オーブンにて乾燥させて下塗り層を作製した。

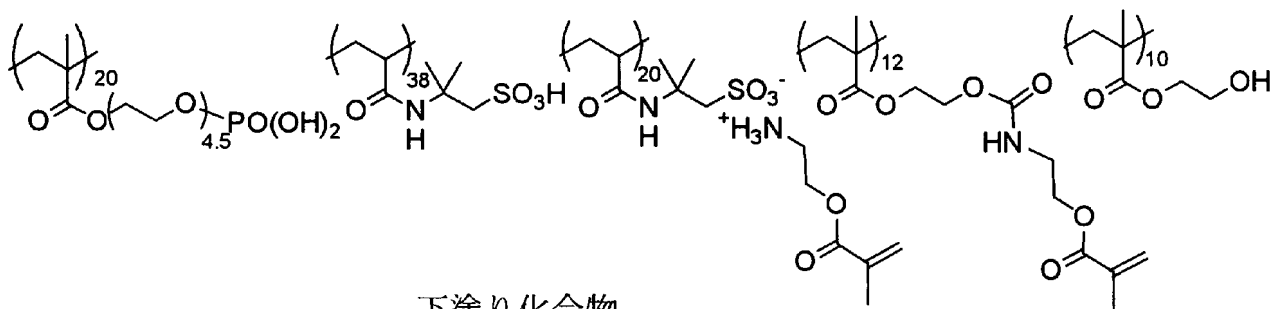
【0216】

下塗り液

・下記の下塗り化合物	0.017 g	20
・メタノール	9.00 g	
・水	1.00 g	

【0217】

【化25】



【0218】

3. 感光層および保護層の作製

得られた下塗り層の上に、下記組成の感光層塗布液をバー塗布した後、100℃、60秒でオーブン乾燥し、乾燥塗布量1.0 g/m²の感光層を形成して平版印刷版原版を得た。引き続き、下記組成の保護層塗布液を前記感光層上にバー塗布し、120℃、60秒でオーブン乾燥し、乾燥塗布量0.15 g/m²の保護層を形成して平版印刷版原版を得た。

。なお、感光層塗布液は、下記感光液（1）およびマイクロゲル液（1）を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

【0219】

感光液（1）

・バインダーポリマー（1）	0.162 g	
・重合開始剤（1）	0.100 g	
・赤外吸収染料（1）	0.020 g	
・重合性モノマー、アロニックスM-215(東亜合成(株)製)	0.385 g	
・フッ素系界面活性剤（1）	0.044 g	
・メチルエチルケトン	1.091 g	50

・ 1-メトキシ-2-プロパノール	8.609 g
マイクロゲル液 (1)	
・ 下記の通り合成したマイクロゲル液	2.640 g
・ 水	2.425 g

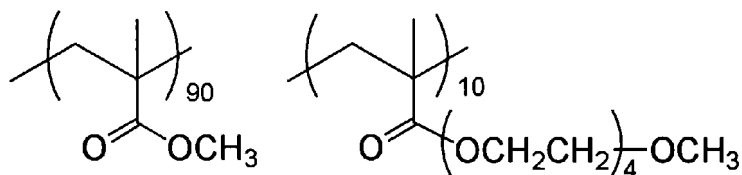
【0220】

保護層塗布液

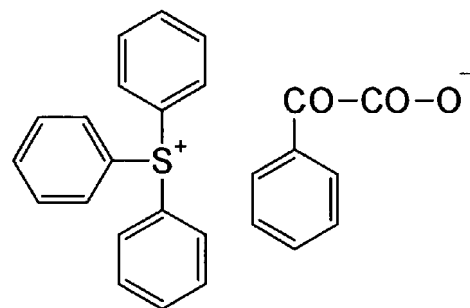
・ 下記層状化合物水分散液	1.5 g
・ ポリビニルアルコール PVA 105 ((株) クラレ製、ケン化度 98.5 モル%、重合度 500)	0.06 g
・ ポリビニルピロリドン K30 (東京化成工業 (株) 製、分子量 Mw = 4 万)	0.01 g
・ ビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体 LUVITEC VA64W (ISP 社製、共重合比 = 6/4)	0.01 g
・ ノニオン系界面活性剤エマレックス 710 (日本エマルジョン (株) 製)	0.01 g
・ イオン交換水	6.0 g

【0221】

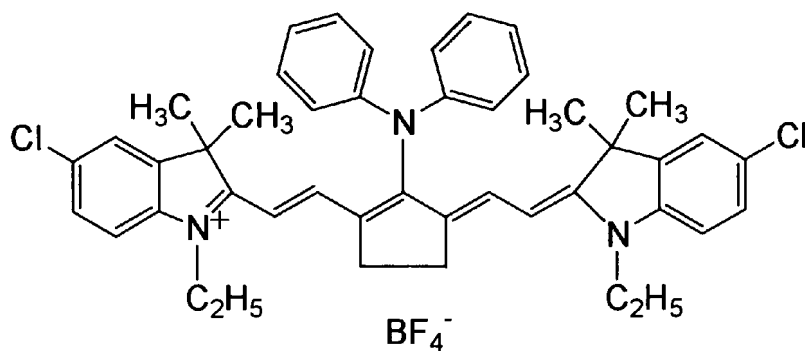
【化26】



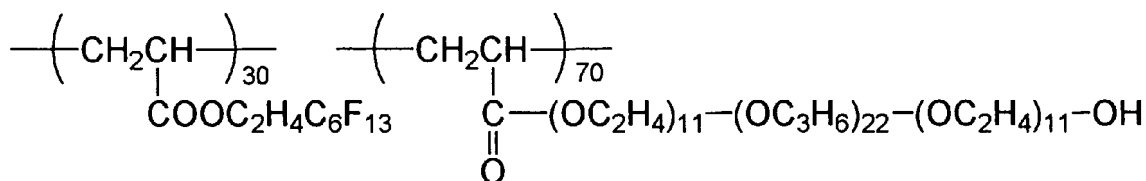
バインダーポリマー (1)



重合開始剤 (1)



赤外線吸収剤 (1)



フッ素系界面活性剤 (1)

【0222】

＜マイクロゲルの合成＞

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート付加体（三井武田ケミカル(株)製、タケネートD-110N、75質量%酢酸エチル溶液）10g、アロニックスM-215（東亜合成（株）製）6.00g、パイオニンA-41C（竹本油脂(株)製）0.12gを酢酸エチル16.67gに溶解した。水相成分としてPVA-205の4質量%水溶液37.5gを調製した。油相成分および水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水25gに添加し、室温で30分攪拌後、40℃で2時間攪拌した。このようにして得られたマイクロゲル液の固形分濃度を、15質量%になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径は0.2μmであった。

10

【0223】

＜層状化合物水分散液の調製＞

イオン交換水193.6gに合成雲母ソマシフME-100（コープケミカル（株）製）6.4g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）が3μmになるまで分散した。得られた分散無機粒子のアスペクト比は100以上であった。

【0224】

〔印刷装置〕

実施例では、平版印刷機ダイヤ1F（三菱重工業（株）製）にインキ着けローラを全て独立で版胴上の平版印刷版原版版面に接離可能となるようにアクチュエータの増設および関連する制御系などの改造を施し、図1に示した実施形態のオフセット印刷機を印刷装置

20

【0225】

〔露光〕

上記のようにして得た平版印刷版原版を、1Wの半導体レーザーを32個搭載する32チャンネルマルチヘッドプレートセッターLuxel T6M（富士写真フイルム（株）製）にて、出力0.24W/チャンネル、外面ドラム回転数10000rpm、解像度2400dpiで、GATFチャートおよび印刷方向に長さ20mmのベタ（網点面積率100%）画像を露光した。

【0226】

〔印刷機の調整〕

露光済み平版印刷版原版を通常条件で機上現像して得た平版印刷版を用いて、印刷物上のインキ濃度（反射濃度）が1.6になるようにインキ量と水目盛りを調整した。この時、水目盛りは1～100までの目盛り（数字が大きいほど水の量が多い。）の50であった。湿し水は、エコリティー2（富士写真フイルム（株）製）の水希釈液（エコリティー2/水=4/96（容量比））を用い、インキは、GEOS-G(N)墨インキ（大日本インキ化学工業（株）製）を用いた。

30

条件変更の記載がない限りこの印刷条件で以下の実験を行った。

【0227】

〔実施例1〕

印刷機のスタートから水着けローラを版胴に取り付けた露光済み平版印刷版原版の版面に接触させ、10回転目から水着けローラはそのままの状態で、水着けローラに近い方のインキ着けローラ2本を版面に接触させ、その6回転後に残りの水着けローラを版面に接触させた。

40

【0228】

〔実施例2〕

印刷機のスタートから水着けローラを版胴に取り付けた露光済み平版印刷版原版の版面に接触させ、10回転目から水着けローラはそのままの状態で、水着けローラに最も近い方のインキ着けローラ1本を版面に接触させ、その6回転後に残りの水着けローラを版面に接触させた。

【0229】

50

〔実施例 3〕

印刷機のスタートから水着けローラを版胴に取り付けた露光済み平版印刷版原版の版面に接触させ、10回転目から水着けローラはそのままの状態、水着けローラから最も遠いインキ着けローラ1本のみを版面に接触させ、その6回転後に残りの水着けローラを版面に接触させた。

【0230】

〔実施例 4〕

水着けローラを版面に接触させてから10回転の間、水目盛りを80に上げた以外は実施例2と同様にして機上現像を行った。

【0231】

10

〔比較例 1〕

印刷機のスタートから水着けローラを版胴に取り付けた露光済み平版印刷版原版の版面に接触させ、10回転目から水着けローラはそのままの状態、全ての水着けローラを版面に接触させ、印刷を開始した。

【0232】

〔比較例 2〕

水着けローラを版面に接触させてから10回転の間、水目盛りを80に上げた以外は比較例1と同様にして機上現像を行った。

【0233】

〔比較例 3〕

20

サーマルCTPプレートHP-S（富士写真フイルム（株）製）に実施例1と同じ画像を同条件で露光した後、富士写真フイルム（株）製自動現像機LP-1310HII、現像液DT-2（1：8希釈）、フィニッシャー液FG-1（1：1希釈）で現像処理を行い、平版印刷版を得た。

この平版印刷版原版を実施例1と同じ印刷装置に取り付け、スタートから水着けローラを版面に接触させ、10回転目から水着けローラはそのままの状態、全ての水着けローラを版面に接触させ、印刷を開始した。

【0234】

〔評価と結果〕

大面積の非画像部と90%の網部中の非画像部、それぞれの汚れが解消する刷りだしからの印刷枚数を調べた。その結果を表1に示す。

30

【0235】

【表1】

表1：評価結果

	汚れ解消枚数（枚）	
	大面積非画像部	90%網中非画像部
実施例1	13	21
実施例2	5	11
実施例3	5	11
実施例4	4	9
比較例1	33	43
比較例2	25	32
比較例3	3	9

40

【0236】

表1の結果から、本発明の効果は明らかである。また、インキ着け工程において水着けロールに隣接する1本のみを版面に接触させることにより、従来の湿式現像によって製版された平版印刷版に匹敵する損紙枚数で印刷ができ、さらに、水元ロールの回転の増速と併用によって一層の損紙枚数軽減が可能であることが示された。

50

【図面の簡単な説明】

【0237】

【図1】本発明の印刷装置の実施形態模式図

【図2】スタート前の状態の印刷装置

【図3】水着け工程の印刷装置

【図4】インキ着け工程の印刷装置

【図5】印刷工程の印刷装置

【符号の説明】

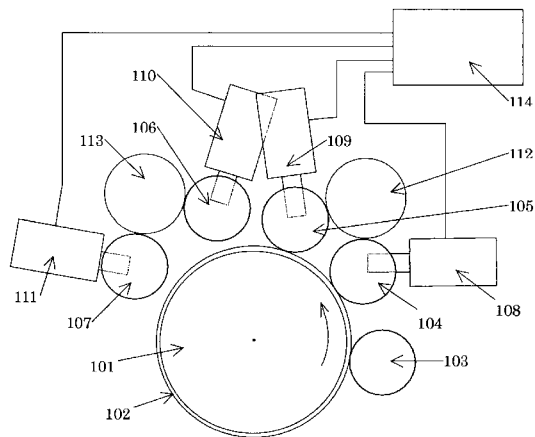
【0238】

- 101：版胴
- 102：平版印刷版原版
- 103：水着けローラ
- 104：インキ着けローラ
- 105：インキ着けローラ
- 106：インキ着けローラ
- 107：インキ着けローラ
- 108：アクチュエータ
- 109：アクチュエータ
- 110：アクチュエータ
- 111：アクチュエータ
- 112：インキ均しローラ
- 113：インキ均しローラ
- 114：制御装置

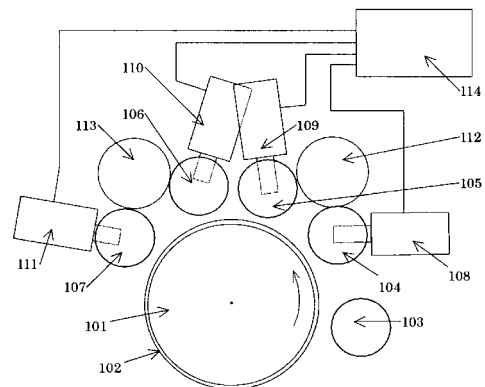
10

20

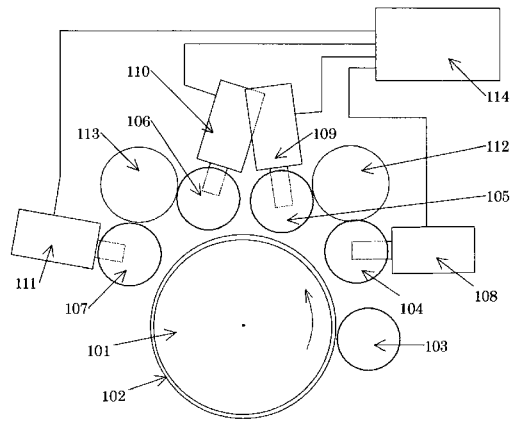
【図1】



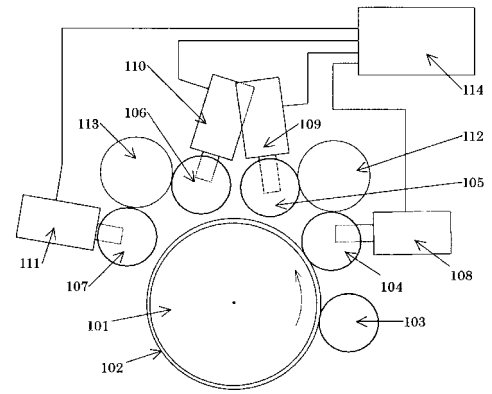
【図2】



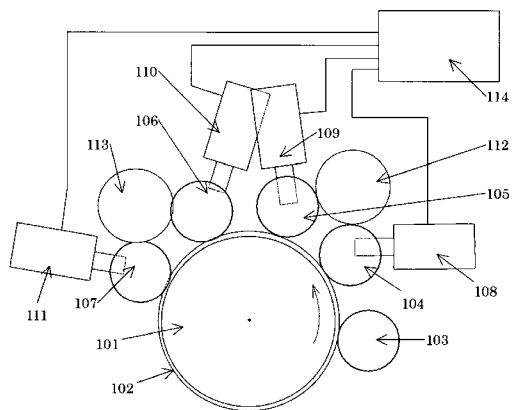
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
B 4 1 N	1/14	(2006.01)	B 4 1 N 1/14
B 4 1 C	1/10	(2006.01)	2 H 1 1 4
		B 4 1 C	1/10

(72)発明者 浪華 睦

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2C034 BB01 BB32

2C250 DC04 DC24 EA27 EA29

2H025 AA00 AA12 AB03 AC08 AD01 BC13 BC42 BJ03 CA00 CA42

CB54 CC13 DA01 DA36 FA10

2H084 AA30 AA38 BB02 BB13 CC05

2H096 AA06 BA05 CA03 EA04 EA23

2H114 AA04 AA23 BA01 EA06