

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3843673号  
(P3843673)

(45) 発行日 平成18年11月8日(2006.11.8)

(24) 登録日 平成18年8月25日(2006.8.25)

(51) Int. Cl. F I  
**G03F 7/029 (2006.01)** G O 3 F 7/029  
**C08F 2/50 (2006.01)** C O 8 F 2/50  
**G03F 7/00 (2006.01)** G O 3 F 7/00 5 O 3  
**G03F 7/028 (2006.01)** G O 3 F 7/028

請求項の数 6 (全 25 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平11-326303                  (22) 出願日 平成11年11月17日(1999.11.17)                  (65) 公開番号 特開2001-154355(P2001-154355A)                  (43) 公開日 平成13年6月8日(2001.6.8)                  審査請求日 平成15年12月15日(2003.12.15)                  (31) 優先権主張番号 特願平11-176337                  (32) 優先日 平成11年6月23日(1999.6.23)                  (33) 優先権主張国 日本国(JP)                  (31) 優先権主張番号 特願平11-258279                  (32) 優先日 平成11年9月13日(1999.9.13)                  (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 000005968                  三菱化学株式会社                  東京都港区芝五丁目33番8号                  (74) 代理人 100103997                  弁理士 長谷川 暁司                  (72) 発明者 浦野 年由                  神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番                  地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内                  審査官 伊藤 裕美</p>
--	--

最終頁に続く

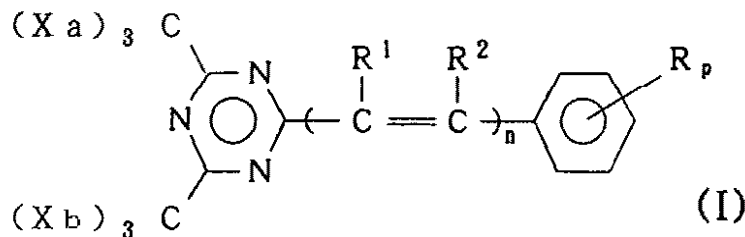
(54) 【発明の名称】 感光性組成物及び感光性平版印刷版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(I)で表されるジ(トリハロメチル)-s-トリアジン誘導体、並びに(B)少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する付加重合可能な化合物及び/又は芳香族ジアゾニウム化合物、を含有することを特徴とする感光性組成物。

【化1】



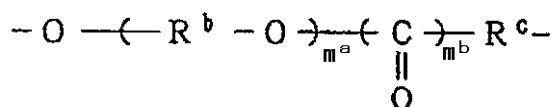
10

(式(I)中、Xa, Xbは独立に臭素原子又は塩素原子を、nは0~3の整数を、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は独立に水素原子、置換基を有してもよいC<sub>1-15</sub>のアルキル基、置換基を有してもよいC<sub>6-15</sub>のアリール基を、Rは置換基を有していてもよいC<sub>1-15</sub>のアルキル基、置換基を有してもよいC<sub>2-15</sub>のアシル基、置換基を有していてもよいC<sub>1-15</sub>のアルコキシ基、置

20

換基を有してもよいC<sub>2-15</sub>のアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいC<sub>2-15</sub>のアシルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、又は-Q-COOHを表わし、Qは

【化2】



(R<sup>b</sup>は置換基を有していてもよいC<sub>1-10</sub>のアルキレン基、m<sup>a</sup>は1~30の整数、m<sup>b</sup>は1、R<sup>c</sup>は置換基を有していてもよいC<sub>1-10</sub>のアルキレン基、置換基を有していてもよいC<sub>2-10</sub>のアルケニレン基、又は置換基を有していてもよいC<sub>6-15</sub>のアレニレン基を表わす。)を表わし、pは1~5の整数を示す。但し、Rの少なくとも1つは-Q-COOHであり、pが2以上の場合、複数のRは同一でも異なっていてもよい。)

【請求項2】

一般式(1)において、m<sup>a</sup>が1~10の整数を表わす請求項1に記載の感光性組成物。

【請求項3】

一般式(1)において、R<sup>c</sup>が置換基を有していてもよいC<sub>1-5</sub>のアルキレン基、置換基を有していてもよいC<sub>2-5</sub>のアルケニレン基、又は置換基を有していてもよいC<sub>6-10</sub>のフェニレン基を表わす請求項1又は2に記載の感光性組成物。

【請求項4】

一般式(1)において、pが1又は2である請求項1~3のいずれかに記載の感光性組成物。

【請求項5】

一般式(1)において、Rが-Q-COOHを表わす請求項1~4のいずれかに記載の感光性組成物。

【請求項6】

支持体上に請求項1~5のいずれかに記載の感光性組成物からなる感光性層を設けてなる感光性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は特定のジ(トリハロメチル)-s-トリアジン誘導体を含有する感光性組成物に関する。更に詳しくは、耐疲労現像性に優れ、感光性平版印刷版、フォトレジスト、カラーフィルター用着色レジスト、ホログラフィー、配線板及びグラビア用銅エッチングレジスト、無機微粒子を含有するプラズマディスプレイ用レジスト等に適した特定のジ(トリハロメチル)-s-トリアジン誘導体を含有する感光性組成物に関する。

【0002】

【従来技術】

従来より種々のトリアジン化合物を含有する感光性組成物は、感光性平版印刷版、フォトレジスト、カラーフィルター用レジスト、ホログラフィー等の分野で使用されてきた。トリアジン化合物は250~1300nmの光による直接光分解、或いは、増感光分解によりラジカル又は酸を発生させるため、酸又はラジカルにより退色或いは発色する色素と組合せ、露光部分の色調を変化させる露光可視画材料(AA)の光開始剤として使用される。または、酸又はラジカルにより架橋する化合物と組合せ、露光部分のアルカリ溶解性を低下させネガ画像を形成させるネガ型感光性材料(BB)の光開始剤として使用される。或いは、反対に酸により解離する化合物を組合せ、露光部のアルカリへの溶解性を増加させ、ポジ画像を形成させるポジ型感光性材料(CC)の光開始剤として使用される。

【0003】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

これらトリアジン化合物を含有する感光性組成物は、通常、画像露光後、アルカリ剤を含有する水系現像液（アルカリ現像液）により、現像処理を施し、非画像部分の感光性層を溶解除去して支持体上に感光性画像を形成させるが、1リットルの現像液に対し20m<sup>2</sup>以上の感光性組成物塗設試料（感光性試料）の処理を行うと、現像液中に、トリアジン化合物の析出が発生しやすく、また過飽和に溶解したトリアジン化合物と感光性組成物中の有機高分子物質とが互いに作用し、有機高分子物質の疲労現像液（感光性組成物の現像処理に繰り返し使用された現像液）中における溶解安定性を低下させ、現像液の増粘、さらには有機高分子物質の析出を誘起させる問題が生じることがわかった。

## 【0004】

またさらに、疲労現像液による現像処理を行った際に、析出した有機高分子物質の印刷版非画像部への再付着が原因の現像不良が生じやすくなる問題も判明した。

本発明の目的は、疲労現像液処理においても現像液の著しい増粘、有機高分子物質の析出がなく、印刷版の非画像部分に有機高分子物質が付着する現像不良が発生しない感光性組成物及び感光性平版印刷版を提供するものである。

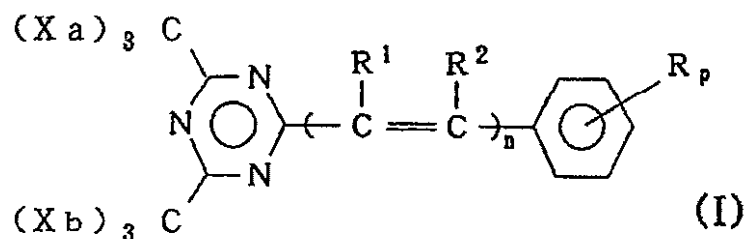
## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記目的のため、鋭意検討した結果、かかる本発明の目的は、特定のジ（トリハロメチル）-s-トリアジン誘導体を含有することを特徴とする感光性組成物、により達成されることを見出した。

即ち、本発明の要旨は、(A) 下記一般式(I)で表されるジ（トリハロメチル）-s-トリアジン誘導体、並びに(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する付加重合可能な化合物及び/又は芳香族ジアゾニウム化合物、を含有することを特徴とする感光性組成物に存する。他の要旨は、支持体上に上記の感光性組成物からなる感光層を設けてなる感光性平版印刷版に存する。

## 【化1】



以下に本発明につき、詳細に説明する。

## 【0006】

## 【発明の実施の形態】

本発明に使用されるジ（トリハロメチル）-s-トリアジン誘導体は、光（具体的には250～1300nmの光）による直接光分解又は色素増感分解により、高効率でトリハロメチル上の炭素-ハロゲン結合を解離して、メチルラジカルとハロゲンラジカルを発生させると共に、該ハロゲンラジカルは他の化合物の水素原子を引き抜きハロゲン化水素（酸）を発生させると共に、該ラジカルによるエチレン性不飽和結合を有する付加重合可能な化合物（エチレン性化合物）の付加重合、または、該酸と反応し発色する色素或いは、酸と反応し退色する色素の発色又は退色反応或いは、カチオン重合性エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、レゾール化合物、メチロールメラミン、尿素、樹脂等の重合を誘起させる機能を有する。

## 【0007】

さらに、本発明に使用されるビス(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体は、多数枚の感光性画像形成材料を処理、疲労した現像液に対する現像性に優れる。具体的には、現像液中に溶出したビス(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体は溶解安定性に優れると共に、該溶解したビス(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体が、現像液中の他の感光性組成物との相溶性に優れる。その為疲労現像液における沈殿物の発生及び該沈殿物の現像処理時における感光性画像形成材料への付着による現像不良の発生を抑制する機能を有する。

【0008】

上記の機能は、水に不溶性で且つアルカリ可溶性のジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体により発現される。該ジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体のアルカリ可溶性とは、具体的には該ジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体が1モル/dm<sup>3</sup>の水酸化ナトリウム水溶液に対して、25℃において、重量パーセント(%)で0.01重量%以上、好ましくは0.025重量%以上の溶解性を有することを示し、一方水不溶性とは、中性の水に対する25℃における該ジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体の溶解性が0.025重量%以下、好ましくは0.01重量%以下であることを示している。

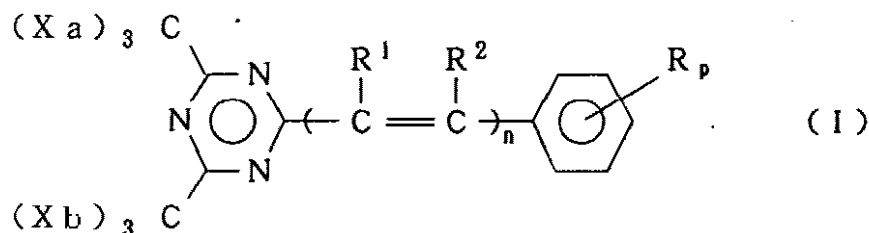
【0009】

該ジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体が水に対する溶解性を有すると、現像時、感光性層の画像が溶解消失しやすくなると共に、雨期の高湿度保存下において、空気中の水分が過度に感光性層中に吸湿されやすく、それが感光性組成物の変質を招き問題となる。

本発明のジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体は、好ましくは、その構造中にカルボキシル基及び/又はフェノール性水酸基の如きの親水性基を有するジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体であり、さらに好ましくは下記一般式(I)に記載される特定の骨格を有するジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体により発現される。

【0010】

【化3】



【0011】

(式(I)中、Xa, Xbは独立に臭素原子又は塩素原子を、nは0~3の整数を、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は独立に水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基を、Rはハロゲン原子又は有機残基を示し、pが2以上の場合複数のRは同一でも異なってもよいが、Rの少なくとも1つは水酸基、カルボキシル基又は-Q-COOHを(但しQは2個の連結基を示す)、pは1~5の整数を示す)

【0012】

中でも式(I)中、nは0~3の整数、Xa及びXbはそれぞれ臭素原子又は塩素原子、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は独立に水素原子、置換基を有していてもよいC<sub>1-15</sub>のアルキル基、置換基を有していてもよいC<sub>6-15</sub>のアリール基を、Rは置換基を有していてもよいC<sub>1-15</sub>のアルキル基、置換基を有していてもよいC<sub>2-15</sub>のアシル基、置換基を有していてもよいC<sub>1-15</sub>のアルコキシ基、置換基を有していてもよいC<sub>2-15</sub>のアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよいC<sub>2-15</sub>のアシルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、または-Q-COOHを表わし、Qは

10

20

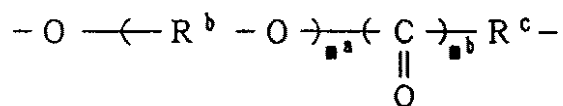
30

40

50

【0013】

【化4】



【0014】

( $R^b$  は置換基を有していてもよい $C_{1-10}$ のアルキレン基、 $m^a$  は0~30の整数、 $m^b$  は0又は1の整数、 $R^c$  は置換基を有していてもよい $C_{1-10}$ のアルキレン基、置換基を有していてもよい $C_{2-10}$ のアルケニレン基、又は置換基を有していてもよい $C_{6-15}$ のアレニレン基を表わす。)

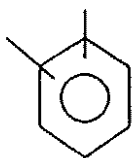
を表わすがRの少なくとも1つは水酸基、カルボキシル基又は $-Q-COOH$ であるのが好ましい。

【0015】

さらに好ましくは一般式(I)のジ(トリハロメチル)-s-トリアジン、 $X_a$ 及び $X_b$ が塩素原子であり、 $R^1$ 、 $R^2$ が水素原子、Rが置換基を有していてもよい $C_{1-10}$ のアルキル基(好ましくは $C_{1-5}$ )、置換基を有していてもよい $C_{2-10}$ のアシル基(好ましくは $C_{2-5}$ )、置換基を有していてもよい $C_{1-10}$ のアルコキシ基(好ましくは $C_{1-5}$ )、置換基を有していてもよい $C_{2-10}$ のアシルオキシ基(好ましくは $C_{2-5}$ )、置換基を有していてもよい $C_{2-10}$ のアルコキシカルボニル基(好ましくは $C_{2-5}$ )、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、水酸基、カルボキシル基、又は、 $-Q-COOH$ を表わし、Qに於ける $R^b$ が置換基を有していてもよい $C_{1-5}$ のアルキレン基、 $m^a$ は0~10の整数、 $m^b$ は0又は1の整数、 $R^c$ が置換基を有していてもよい $C_{1-5}$ のアルキレン基、置換基を有していてもよい $C_{2-5}$ のアルケニレン基、置換基を有していてもよい $C_{6-10}$ のフェニレン基を表わす。)を表わす。)である。又、R、 $R^b$ 、 $R^c$ がアルキル基、アシル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、である時の好ましい置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基である。さらに好ましくは、Rが $C_{1-5}$ のアルキル基、 $C_{1-5}$ のアルコキシ基、水酸基、カルボキシル基又は $-Q-COOH$ であり、Qにおける $R^b$ が $C_{1-3}$ のアルキレン基、 $R^c$ が $C_{1-3}$ のアルキレン基、 $-CH=CH-$ 又は

【0016】

【化5】



【0017】

であるのが好ましい。又、pは1~5の整数を示すが1又は2が好ましい。

以下に本発明のジ(トリハロメチル)-s-トリアジン誘導体について具体例を挙げて説明する。本発明のジ(トリハロメチル)-s-トリアジン誘導体は、これら具体例に限定されることはない。

【0018】

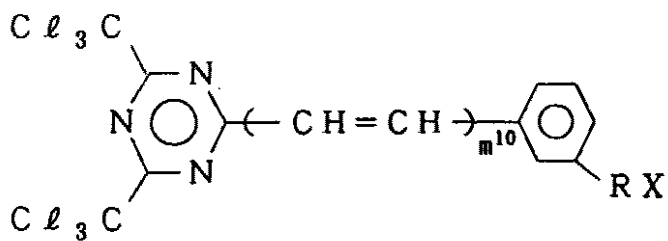
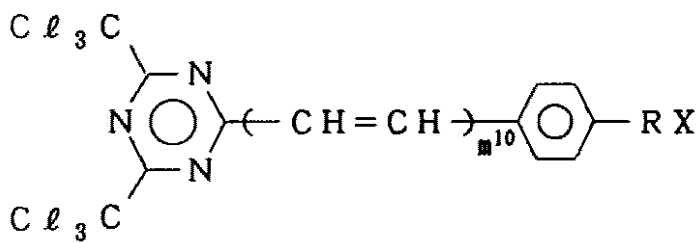
【化6】

10

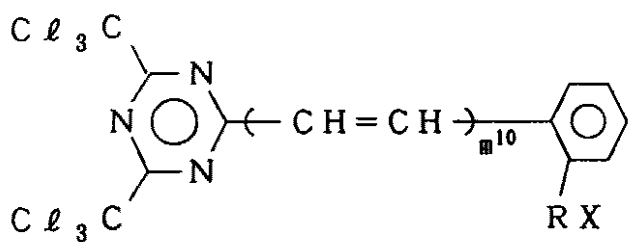
20

30

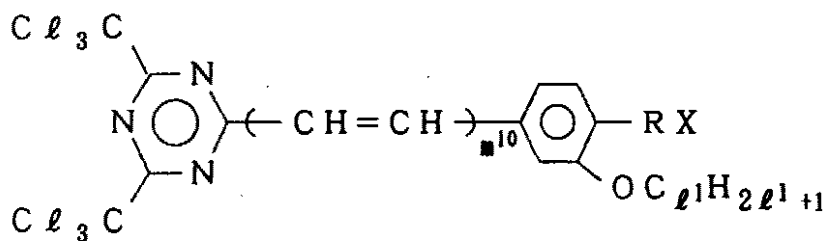
40



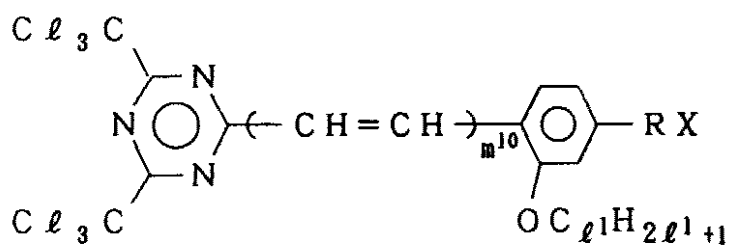
10



20

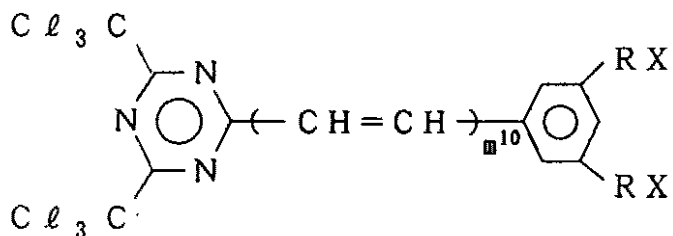
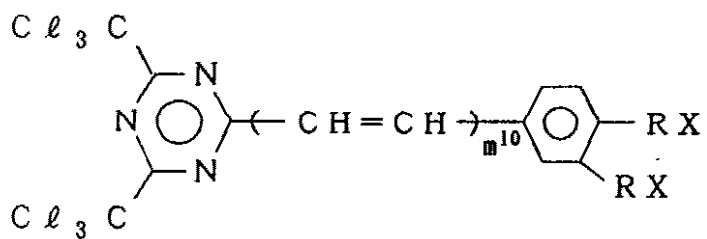


30

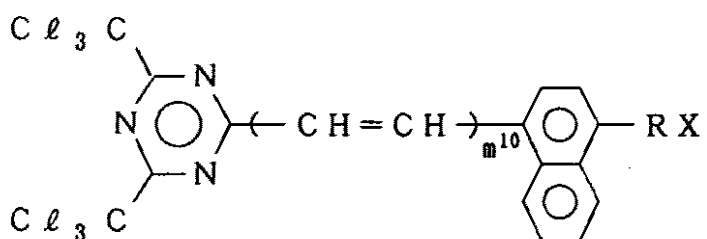


【0019】  
【化7】

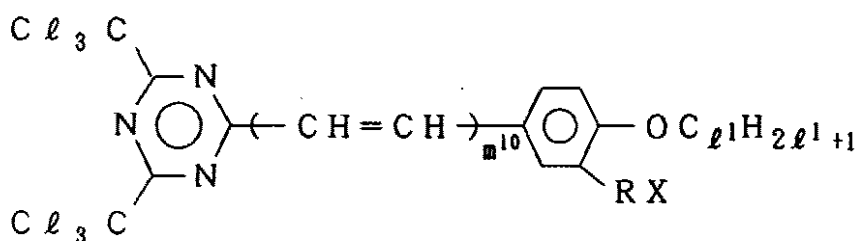
40



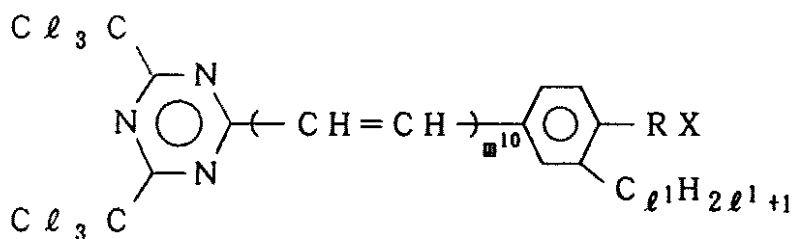
10



20

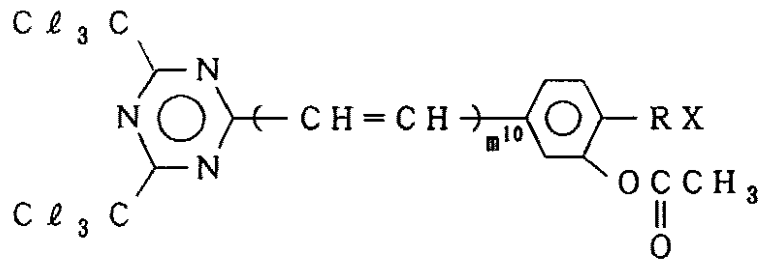
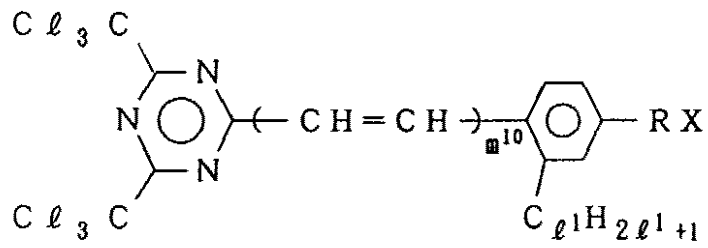


30

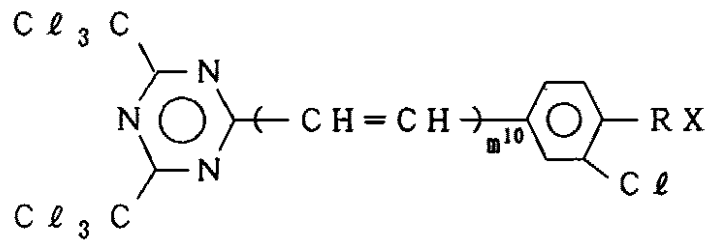


【0020】  
【化8】

40



10



20

【0021】

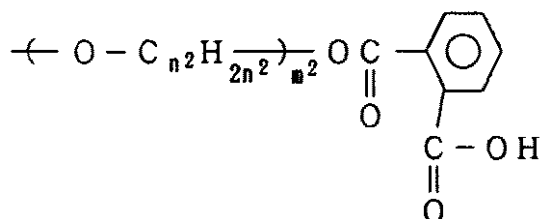
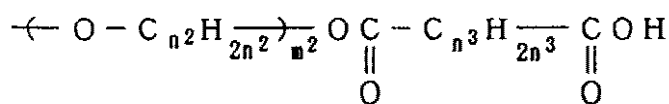
ここで、上記具体例中  $m^{10}$  は 0 ~ 2 の整数、 $l^1$  は 0 ~ 5 の整数である。

【0022】

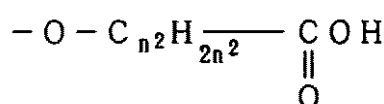
【化9】

30

又、-RXは水酸基又は下記の基を示す。



10



$$\left( \begin{array}{l} m^2 : 0 \sim 10 \text{の整数} \\ n^2 : 1 \sim 3 \text{の整数} \\ n^3 : 1 \sim 3 \text{の整数} \end{array} \right)$$

20

【0023】

等を挙げることが出来る。

より具体的には、例えば、2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3 - ヒドロキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - ヒドロキシ - 3 - 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 - (4 - ヒドロキシ - 2 - 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 - ジヒドロキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3, 5 - ジヒドロキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3 - ヒドロキシ - 4 - 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 - (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - ヒドロキシ - 3 - アセチルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - ヒドロキシ - 3 - 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 - (4 - ヒドロキシステリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - ヒドロキシ - 3 - メトキシステリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3, 4 - ジヒドロキシステリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3 - ヒドロキシ - 4 - メトキシステリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルステリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - ヒドロキシ - 3 - アセチルオキシステリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - ヒドロキシ - 3 - クロロステリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2

30

40

50

- (4 - ヒドロキシナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - カルボキシエトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3 - カルボキシエトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (2 - カルボキシエトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - カルボキシエトキシ - 3 - 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 - (4 - カルボキシエトキシ - 2 - 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 - ジカルボキシエトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3, 5 - ジカルボキシエトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3 - カルボキシエトキシ - 4 - 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 - (4 - カルボキシエトキシ - 3 - メチルフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - カルボキシエトキシ - 2 - メチルフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - カルボキシエトキシ - 3 - アセチルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - カルボキシエトキシ - 3 - 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 - (4 - カルボキシエトキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - カルボキシエトキシ - 3 - 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 - (3, 4 - ジカルボキシエトキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3 - カルボキシエトキシ - 4 - 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 - (4 - カルボキシエトキシ - 3 - メチルスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - カルボキシエトキシ - 3 - アセチルオキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - カルボキシエトキシ - 3 - クロロスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - カルボキシアセチルオキシエトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - カルボキシアセチルオキシエトキシ - 3 - 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 - ジカルボキシアセチルオキシエトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3 - カルボキシアセチルオキシエトキシ - 4 - 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 - (4 - カルボキシアセチルオキシエトキシ - 3 - メチルフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - カルボキシアセチルオキシエトキシ - 3 - アセチルオキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - カルボキシアセチルオキシエトキシ - 3 - 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 - (4 - カルボキシアセチルオキシエトキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - カルボキシアセチルオキシエトキシ - 3 - 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 - (3, 4 - ジカルボキシアセチルオキシエトキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3 - カルボキシアセチルオキシエトキシ - 4 - 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 - (4 - カルボキシアセチルオキシエトキシ - 3 - メチルスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - カルボキシアセチルオキシエトキシ - 3 - アセチルオキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - カルボキシアセチルオキシエトキシ - 3 - クロロスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、等が挙げられる。

## 【0024】

本発明のジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体の配合率は、感光性組成物中の全固形分に対して0.1 ~ 30重量%、好ましくは0.5 ~ 20重量%、さらに好ましくは

10

20

30

40

50

0.5 ~ 15 重量%である。

また本発明のジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体は、特公昭59 - 1280、特公昭57 - 1819、特開平5 - 197142、特開平10 - 237119、に記載の公知の方法により容易に合成される。

【0025】

本発明のジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体は、酸又はラジカルにより退色或いは発色する色素(以下、併せて酸発色性又は酸退色性職色素と称することがある)との組合せで露光部分の色調を変化させる露光可視画材料(AA)の光開始剤として使用される。または、酸又はラジカルにより架橋する化合物と組合せ、露光部分のアルカリ溶解性を低下させネガ画像を形成させるネガ型感光性材料(BB)の光開始剤として使用される。或いは、反対に酸により解離する化合物と組合せ、露光部のアルカリへの溶解性を増加させ、ポジ画像を形成させるポジ型感光性材料(CC)の光開始剤として使用される。

10

【0026】

また、本発明のジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体を含有し、該誘導体がポジ又はネガの画像形成に関与するネガ型或いはポジ型の感光性材料に酸発色性又は酸退色性色素を添加することにより、疲労現像性に優れ、露光可視画性を有する感光性組成物又は感光性平版印刷版を提供することができる。そのほか、上記の感光性材料以外のジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体を含有せず、ポジ又はネガの画像形成に該誘導体に関与しないポジ型或いはネガ型の感光性材料に、該誘導体及び酸発色性又は酸退色性色素を含有させることにより同様の感光性組成物又は感光性平版印刷版を製作することもできる。

20

【0027】

尚、酸又はラジカルにより色調が変化する色素としては、例えば、ピクトリアピュアブルーBOH〔保土谷化学社製〕、オイルブルー#603〔オリエント化学工業社製〕、パテントピュアブルー〔住友三国化学社製〕、クリスタルバイオレット、プリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルバイオレット、メチルグリーン、エリスロシンB、ベシクフクシン、マラカイトグリーン、オイルレッド、m-クレゾールパープル、ローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、シアノ-p-ジエチルアミノフェニルアセトアニリド等に代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサントン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系またはアントラキノン系の色素が有色から無色あるいは異なる有色の色調へ変化する変色剤の例として挙げられる。

30

【0028】

一方、無色から有色に変化する変色剤としては、ロイコ色素及び、例えばトリフェニルアミン、ジフェニルアミン、o-クロロアニリン、1,2,3-トリフェニルグアニジン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、p,p'-ビス-ジメチルアミノジフェニルアミン、1,2-ジアニリノエチレン、p,p',P'-トリス-ジメチルアミノトリフェニルメタン、p,p'-ビス-ジメチルアミノジフェニルメチルイミン、p,p',P'-トリアミノ-o-メチルトリフェニルメタン、p,p',P'-トリアミノトリフェニルメタンに代表される第1級または第2級アリールアミン系色素が挙げられる。

40

【0029】

特に好ましくはトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系色素が有効に用いられ、さらに好ましくはトリフェニルメタン系色素であり、特にピクトリアピュアブルーBOHである。

上記色素を含有する場合、感光性組成物の全固形分中に通常0.5 ~ 10重量%含有され、好ましくは約1 ~ 5重量%含有させる。

【0030】

以下、本発明のs-トリアジン誘導体を含有する感光性組成物について説明する。

(1) 画像形成に、該ジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体に関与しないネガ型

50

の感光性材料。

スチルバゾール系化合物、カルコン系化合物等の光二量化する化合物、芳香族ジアゾニウム化合物、ジ(トリハロメチル)-s-トリアジン誘導体以外のラジカル発生剤とラジカル架橋する化合物の組合せ、ジ(トリハロメチル)-s-トリアジン誘導体以外の特開平7-20629に記載のオニウム塩、特公平1-28369に記載のモノ-ハロメチルオキサジアゾール化合物等の光酸発生剤と酸で架橋する化合物、或いは酸で解離する化合物との組合せを上げることが出来る。

上記の内好ましくは、芳香族ジアゾニウム化合物を含有する感光性組成物又は、ジ(トリハロメチル)-s-トリアジン誘導体以外のラジカル発生剤及びラジカル架橋する化合物の組合せを含有する感光性組成物である。

10

#### 【0031】

本発明で使用される芳香族ジアゾニウム化合物は、この種印刷版に使用される芳香族ジアゾニウム化合物であれば特に限定されないが、例えば特公昭49-48001号公報に挙げられているようなジアゾニウム塩を用いることができるが、中でも、ジアゾ樹脂が好ましく、特に、ジフェニルアミン-4-ジアゾニウム塩類を縮合したジアゾ樹脂が好ましい。

#### 【0032】

ジフェニルアミン-4-ジアゾニウム塩類は、4-アミノ-ジフェニルアミン類のジアゾニウム塩であり、このような4-アミノ-ジフェニルアミン類としては、4-アミノ-ジフェニルアミン、4-アミノ-3-メトキシ-ジフェニルアミン、4-アミノ-2-メトキシ-ジフェニルアミン、4-アミノ-2-メトキシ-ジフェニルアミン、4-アミノ-4-メトキシ-ジフェニルアミン、4-アミノ-3-メチルジフェニルアミン、4-アミノ-3-エトキシ-ジフェニルアミン、4-アミノ-3-ヒドロキシ-エトキシジフェニルアミン、4-アミノ-ジフェニルアミン-2-スルホン酸、4-アミノ-ジフェニルアミン-2-カルボン酸、4-アミノ-ジフェニルアミン-2-カルボン酸等の置換基を有していても良い4-アミノ-ジフェニルアミンが挙げられる。置換基としては $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ のヒドロキシアルコキシ基、スルホ基、カルボキシル基等が挙げられる。4-アミノ-ジフェニルアミン類の中でも $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基で置換されていても良い4-アミノ-ジフェニルアミンが好ましく、特に好ましくは、4-アミノ-4-メトキシ-ジフェニルアミン又は4-アミノ-ジフェニルアミンである。

20

30

#### 【0033】

上記縮合ジアゾ樹脂は、公知の方法、例えば、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photo.Sci.Eng.)第17巻、第33頁(1973)、米国特許第2,063,631号、同第2,679,498号各明細書に記載の方法に従い、硫酸やリン酸あるいは塩酸中でジフェニルアミン-4-ジアゾニウム塩の様な芳香族ジアゾニウム塩化合物と、必要によりカルボキシル基および/またはヒドロキシル基を有する芳香族化合物、好ましくはフェノール又は安息香酸とをアルデヒド類、例えばパラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒドあるいはケトン類、例えばアセトン、アセトフェノンと重縮合させることによって得られ縮合ジアゾ樹脂である。

40

#### 【0034】

これら縮合ジアゾ樹脂は、分子中にカルボキシル基および/またはヒドロキシル基を有する芳香族化合物、芳香族ジアゾ化合物およびアルデヒド類またはケトン類は相互に組合せ自由であり、さらに各々2種以上を混ぜて共縮合することも可能である。カルボキシル基及び/又はヒドロキシル基を有する芳香族化合物と芳香族ジアゾ化合物の仕込みモル比は、通常1:0.1~0.1:1、好ましくは1:0.5~0.2:1、より好ましくは1:1~0.2:1である。またこの場合、カルボキシル基及び/又はヒドロキシル基を有する芳香族化合物と芳香族ジアゾ化合物との合計と、アルデヒド類またはケトン類との仕込みをモル比は通常1:0.6~1.5、好ましくは1:0.7~1.2である。共縮合ジアゾ樹脂は、低温で短時間、例えば3時間程度反応させることにより得られる。

50

## 【 0 0 3 5 】

本発明において使用される縮合ジアゾ樹脂の対アニオンは、該ジアゾ樹脂と安定に塩を形成し、かつ該樹脂を有機溶媒に可溶となすアニオンを含む。これらは、デカン酸および安息香酸等の有機カルボン酸、フェニルリン酸等の有機リン酸およびスルホン酸を含み、典型的な例としては、メタンスルホン酸、クロロエタンスルホン酸、ドデカンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、メシチレンスルホン酸、およびアントラキノンスルホン酸、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン - 5 - スルホン酸、ヒドロキシルスルホン酸、4 - アセチルベンゼンスルホン酸、ジメチル - 5 - スルホイソフタレート等の脂肪族並びに芳香族スルホン酸、2, 2, 4, 4 - テトラヒドロキシベンゾフェノン、1, 2, 3 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン等の水酸基含有芳香族化合物、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸等のハロゲン化ルイス酸、 $ClO_4$ 、 $IO_4$ 等の過ハロゲン酸等が挙げられるが、これらに限られるものではない。これらの中で、特に好ましいものは、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン - 5 - スルホン酸、メシチレンスルホン酸である。

10

## 【 0 0 3 6 】

上記共縮合ジアゾ樹脂は、各単量体のモル比および縮合条件を種々変えることにより、その分子量は任意の値として得ることができるが、本発明の目的とする用途に有効に供するためには重量平均分子量約400 ~ 10,000の範囲から選択されることが一般的であるが、好ましくは約800 ~ 5,000である。

20

また、本発明に用いられる芳香族ジアゾニウム化合物の配合率は、感光性組成物の固形分中に通常1 ~ 20重量%、好ましくは2 ~ 10重量%である。

## 【 0 0 3 7 】

(2) 画像形成に該ジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体が関与するネガ型感光性組成物

代表的には、ラジカルにより架橋する化合物(BB1)として、付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する化合物(以下、「エチレン性化合物」と略す。)を含有する感光性組成物である。エチレン性化合物は好ましくはアクリロイル基またはメタクリロイル基を含有するものである。

付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を1個有するものの例としては、鎖状または環状のアルキル(メタ)アクリレート、芳香族アルコールの(メタ)アクリレート、多価アルコールのモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシド(メタ)アクリレート、ポリプロピレンオキシド(メタ)アクリレート、フッ化アルキル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシ基含有アルキル(メタ)アクリレート、アルコキシ基含有アルキル(メタ)アクリレート等が一般的である。

30

## 【 0 0 3 8 】

付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を2個以上有するものの例としては、多価アルコールまたは多価フェノールにエチレン性不飽和二重結合含有基を導入した物が好ましく用いられる。

これらの付加重合性不飽和結合を導入する方法として、多価アルコールまたは多価フェノールに、アクリロイル基またはメタクリロイル基をエステル結合により導入する方法が第一に挙げられる。この方法に用いることのできる多価アルコールの例として、鎖状または環状のアルカンジオール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドで変成したアルカンジオール、プロピレンオキシドで変成したアルカンジオール、エチレンオキシドで変成した多価フェノール類、プロピレンオキシドで変成した多価フェノール類、エチレンオキシドで変成したビスフェノール類、プロピレンオキシドで変成したビスフェノール類、ポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドの縮合体等、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ジグリセロール、トリグリセロール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート等が好ましく用いられる。またはこれらの多価アルコールの水酸基を、エチ

40

50

レンオキサイド、ポリエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エピクロロヒドリン、カプロラクトン等で変成したポリオールに、2以上のアクリロイル基またはメタクリロイル基を導入した物も好ましく用いることができる。

【0039】

その他の例としては上記の多価アルコール類に対し、アクリロイルオキシエチルイソシアネート、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等のイソシアネート基含有(メタ)アクリレートと反応させたり、多価イソシアネート化合物に2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレートと反応させたりして得られるウレタンアクリレート類も用いる事ができる。

また、燐酸のアクリロイルオキシエチルエステル、メタクリロイルオキシエチルエステルの誘導体も用いることができる。

10

【0040】

また、上記の例以外にも「UV/EB硬化ハンドブック-原料編-」加藤清視編(高分子刊行会)の11ページから65ページ、「UV・EB硬化技術の応用と市場」田畑米穂監修、ラドテック研究会編集(シーエムシー)の7ページから55ページに記載された光重合モノマー・オリゴマーも用いることができる。

また、本発明に用いることのできるエチレン性化合物は、上記に挙げた誘導方法や具体例により限定されるものではない。

さらにこれらのエチレン性化合物は感光性組成物中に複数を併用することも可能である。エチレン性化合物の使用量は、感光性組成物の全固形分中に、通常5~70重量%、好ましくは、10~60重量%である。

20

【0041】

ラジカル重合開始剤としての本発明のs-トリアジン誘導体の配合量はエチレン性化合物に対し、通常0.1~30重量%、好ましくは0.5~10重量%である。尚、かかるエチレン性化合物を含む感光性組成物は前述の芳香族ジアゾ化合物を含有していてもよい。

【0042】

他の例として酸により架橋する化合物(BB2)を含有する感光性化合物が挙げられる。酸により架橋する化合物としては分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基またはビニルエーテル基を有し、これらの基がベンゼン環に結合している化合物である。具体的には、メチロールメラミン、レゾール樹脂、エポキシ化されたノボラック樹脂、尿素樹脂等が挙げられる。さらに、「架橋剤ハンドブック」(山下晋三、金子東助著、大成社(株))に記載されている化合物も好ましい。特に、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、画像形成した際の画像部の強度が良好であり好ましい。具体的には、レゾール樹脂を挙げることができる。

30

また、本発明に用いることのできる酸により架橋する化合物の配合率は、感光性組成物の全固形分中に、通常5~70重量%、好ましくは10~60重量%である。

【0043】

本発明で使用されるジ(トリハロメチル)-s-トリアジン誘導体以外のラジカル発生剤としては、例えば紫外光を吸収してラジカルを発生する光重合開始剤としてファインケミカル、1991年3月1日号Vol 20, No. 4, 頁16~26に記載のジアルキルアセトフェノン系、ベンジルジアルキルケタール系、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル系、チオキサントン誘導体、アシルホスフィンオキサイド系等、その他、特開昭58-40302号公報、特開昭59-152396号公報に記載のチタノセン系等を用いることができる。

40

【0044】

また、例えば、紫外~550nmの可視光に感応する光重合開始剤として、ヘキサアリアルピイミダゾールとラジカル発生剤及び染料の系(特公昭45-37377号公報)、ヘキサアリアルピイミダゾールと(p-ジアルキルアミノベンジリデン)ケトンの系(特開昭47-2528号、特開昭54-155292号各公報)、環状シス-ジカルボニ

50

ル化合物と染料の系（特開昭48-84183号公報）、ビミダゾール、スチレン誘導体、チオールの系（特開昭59-56403号公報）、ジアルキルアミノフェニル基を含有する増感剤とビミダゾール（特開平2-69号、特開昭57-168088号、特開平5-107761号、特開平5-210240号、特開平4-288818号各公報）、有機過酸化物と色素の系（特開昭59-140203号、特開昭59-189340号各公報）、チタノセンの系（特開昭59-152396号、特開昭61-151197号、特開昭63-10602号、特開昭63-41484号、特開平2-291号、特開平3-12403号、特開平3-20293号、特開平3-27393号、特開平3-52050号各公報）、チタノセンとキサンテン色素さらにアミノ基或いはウレタン基を有する付加重合可能なエチレン性飽和二重結合含有化合物を組合せた系（特開平4-221958号、特開平4-219756号各公報）等が挙げられる。

#### 【0045】

紫外～550nmの光に感応する光重合開始剤の好適例としては、波長400～500nmに吸収を有する増感色素と、2,2-ビス(o-クロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビミダゾール、2,2-ビス(o-クロロフェニル)-4,4,5,5-テトラ(p-カルボエトキシフェニル)ビミダゾール、2,2-ビス(o-クロロフェニル)-4,4,5,5-テトラ(p-ブromoフェニル)ビミダゾール、2,2-ビス(o-クロロフェニル)-4,4,5,5-テトラ(o,p-ジクロロフェニル)ビミダゾール等のヘキサリールビミダゾール、及び、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール等の有機チオール化合物からなる複合光重合開始剤、或いは、波長400～500nmに吸収を有する増感色素とジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロ-3-(ピロール-1-イル)-フェニル-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ル-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ル-1-イル等のチタノセン化合物、更に、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル、ミヒラーズケトン等のジアルキルアミノフェニル化合物からなる複合光重合開始剤が挙げられる。

#### 【0046】

なお、上記のヘキサビミダゾールを増感する色素としては、例えば特開平2-69号公報、特開昭57-168088号公報、特開平5-107761号公報、特開平5-210240号公報、特開平6-116313号公報に記載の増感色素を挙げることができる。

また、チタノセンを増感する色素としては、例えば特開平6-295061号公報、特開平6-301208号公報、特開平7-219223号公報、特開平7-281434号公報、特開平8-6245号公報に記載の増感色素を挙げることができる。

#### 【0047】

また、550nm以上のシアニンホウ素酸塩の系（特開昭62-143044号公報）、可視から近赤外光に感応する光重合開始剤としては、例えば、アジニウム化合物とシアニン色素或いはスクアリウム塩色素の系（特開昭63-142346号公報）また近赤外光に対する他の増感色素としては、特願平11-108895号に記載の近赤外光吸収色素等が挙げられる。

このような光重合開始系の配合率は、感光性層の全固形分に対して0.1～50重量%、特に0.2～40重量%、とりわけ0.5～30重量%とするのが好ましい。

#### 【0048】

光重合開始系は、増感剤を0.01～20重量%、特に0.05～10重量%の範囲で含み、活性剤を0.1～80重量%、特に0.5～50重量%の範囲で含むことが好ましい。

尚、また本発明に使用されるジ(トリハロメチル)-s-トリアジン誘導体は直接光分解のみならず、増感色素による増感分解の2つの方法により、ラジカル或いは酸を発生させることができる。

10

20

30

40

50

好ましい増感色素としては前記のジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体を含まないラジカル発生剤で用いられる紫外から近赤外光領域に吸収を有する増感色素の中から適宜選択してジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体を含まないラジカル発生剤で用いられる増感色素と同様の配合率で使用される。

【0049】

(3) 画像形成に、該ジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体が関与するポジ型感光性組成物

前記のポジ型感光性材料(CC)を与えるジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体の光分解で発生した酸で解離し、アルカリ溶解性を増加させる酸解離性化合物としては、例えばアルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をt-ブチルエステル基やt-ブトキシカルボニル基で保護した樹脂(特公平2-27660号公報参照)、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をシリル基で保護し樹脂(特公平3-44290号公報参照)、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をケタール基で保護した樹脂(特開平7-140666号公報参照)、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をアセタール基で保護した樹脂(特開平2-161436号公報および特開平5-249682号公報参照)等を挙げることができる。

また、該酸で解離する化合物の配合率は、感光性組成物の全固形分中に、通常5~70重量%、好ましくは10~60重量%である。

【0050】

(4) 画像形成に本発明のジ(トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体が関与しないポジ型の感光性組成物

光を吸収し、光異性化反応によりインデンカルボン酸を生成、アルカリへの溶解性を増加させるo-キノンジアジド化合物、特に有利には、o-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物を含有する感光性組成物を挙げることが出来る。

【0051】

o-キノンジアジド化合物とは、分子中にオルトキノンジアジド基を有する化合物であって、本発明で使用することができるo-キノンジアジド化合物は特に限定されるものではなく、感光性平版印刷版に用いられている公知のオルトキノンジアジド化合物、例えば、オルトキノンジアジド基を有する重縮合樹脂、好ましくは、o-ナフトキノンジアジドスルホン酸と、フェノール酸及び、アルデヒド類又はケトン類との重縮合樹脂とのエステル化合物などを用いることができる。

【0052】

上記フェノール類及び、アルデヒド類またはケトン類との重縮合樹脂におけるフェノール類としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3,5-キシレノール、カルバクロール、チモールなどの一価フェノール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノンなどの二価フェノール、ピロガロール、フロログルシンなどの三価フェノール等が挙げられる。アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、フルフラールなどが挙げられる。これらのうちで好ましいものはホルムアルデヒド及びベンズアルデヒドである。ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。

【0053】

フェノール類およびアルデヒド類またはケトン類との重縮合樹脂の具体的な例としては、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、m-、p-混合クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシン・ベンズアルデヒド樹脂、ピロガロール・アセトン樹脂などが挙げられる。かかる樹脂の重量平均分子量Mwは通常500~5×10<sup>14</sup>、特に700~3×10<sup>14</sup>が好ましい。

【0054】

前記o-ナフトキノンジアジド化合物において、フェノール類のOH基に対するo-ナフトキノンジアジドスルホン酸の縮合率(OH基1個に対する反応率)は、15%~80%が好ましく、より好ましくは20%~45%である。

10

20

30

40

50

o - キノンジアジド化合物の感光性組成物中に占める割合は、5 ~ 60 重量%が好ましく、特に好ましいのは、10 ~ 50 重量%である。

【0055】

以上、本発明のs - トリアジン誘導体を含む感光性組成物について説明したが、本発明に係る感光性組成物は本質的に前記の各構成成分から成る。但し、これらに加えて本組成物の改質、光反応後の物性改善の為にアルカリ可溶性有機高分子物質を更に含有させることが好ましい。アルカリ可溶性有機高分子化合物の種類は、感光性層膜強度、相溶性、皮膜形成性、現像性、接着性など改善しようとする目的に応じて適宜選択使用することが出来る。

【0056】

本発明において使用されるアルカリ可溶性有機高分子物質とは、アルカリ可溶性基を分子内に含む樹脂を指し、例えば、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、アセトン - ピロガロール樹脂、ポリヒドロキシスチレン類、ヒドロキシスチレン - N - 置換マレイミド共重合体、ヒドロキシスチレン - 無水マレイン酸共重合体、アルカリ可溶性基を有するアクリル系共重合体またはウレタン型重合体であって、アクリル酸等の酸性基を有する構成単位を1モル%以上反応させた高分子化合物、などが挙げられる。ここで、アルカリ可溶性基としてはカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、イミド基などが挙げられる。保存時の安定性の点から好ましくはポリヒドロキシスチレン樹脂あるいはアルカリ可溶性基を有するアクリル系共重合体またはウレタン系共重合体である。

【0057】

本発明において使用されるノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を酸性条件下で縮合させた樹脂である。好ましいノボラック樹脂としては、例えばフェノールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、m - クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、p - クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、o - クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、オクチルフェノールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、m - / p - 混合クレゾールとホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂、フェノール / クレゾール ( m - , p - , o - または m - / p - , m - / o - , o - / p - 混合のいずれでもよい ) の混合物とホルムアルデヒドから得られるノボラック樹脂などが挙げられる。これらのノボラック樹脂は、重量平均分子量が800 ~ 200,000のものが好ましい。

【0058】

本発明において使用されるレゾール樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を塩基性条件下で縮合させた樹脂である。好ましいレゾール樹脂としては、例えばフェノールとホルムアルデヒドから得られるレゾール樹脂、m - クレゾールとホルムアルデヒドから得られるレゾール樹脂、ビスフェノールAとホルムアルデヒドから得られるレゾール樹脂、4,4 - ビスフェノールとホルムアルデヒドから得られるメチル樹脂等が挙げられる。これらのレゾール樹脂は、重量平均分子量が500 ~ 100,000のものが好ましい。

【0059】

本発明において使用されるヒドロキシスチレン系ポリマーの例としては、ポリ - p - ヒドロキシスチレン、ポリ - m - ヒドロキシスチレン、p - ヒドロキシスチレン - N - 置換マレイミド共重合体、p - ヒドロキシスチレン - 無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。このようなヒドロキシスチレン系ポリマーを用いる場合には重量平均分子量が2,000 ~ 500,000のものが好ましい。

【0060】

アルカリ可溶性基を有するアクリル系共重合体の例としては、メタクリル酸 - アリルメタクリレート共重合体、メタクリル酸 - ベンジルメタクリレート共重合体、メタクリル酸 - ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、ポリ ( ヒドロキシフェニルメタクリルアミド )、ポリ ( ヒドロキシフェニルカルボニルオキシエチルアクリレート )、ポリ ( 2,4 - ジヒドロキシフェニルカルボニルオキシエチルアクリレート )、等が挙げられる。これらのアクリル系樹脂は、カルボキシル基やヒドロキシフェニル基等の様な酸性基を分子内に

10

20

30

40

50

有する構成単位であり、例えば、(メタ)アクリル酸、ヒドロキシスチレン、またヒドロキシフェニル(メタ)アクリルアミド等を全構成単位の1モル%以上反応させた樹脂であって、重量平均分子量が2,000~500,000のものが好ましい。

【0061】

アルカリ可溶性基を有するウレタン型重合体の例としては、ジフェニルメタンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネート、テトラエチレングリコール、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸を反応させた得られる樹脂、などが挙げられる。このウレタン型重合体も、カルボキシ基やヒドロキシフェニル基等の如き酸性基を分子内に有する構成単位を1モル%以上反応させた樹脂であることが好ましい。

【0062】

本発明で使用されるアルカリ可溶性有機高分子物質単独で用いても混合して用いてもよい。これらアルカリ可溶性有機高分子化合物の配合率は、感光層の全固形分に対し20~95重量%、好ましくは40~90重量%の割合で画像記録材料中に添加される。配合率が20重量%未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度が不足する。また添加量が95重量%を超える場合は、画像形成されない。

【0063】

本発明の感光性組成物は、種々の支持体の上に塗設、感光性シートとして使用することができるが、特に感光性平版印刷版の製造に適用する場合には適当な支持体上に塗設される。

前記の感光性平版印刷版に使用される支持体としては、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど)ラミネート紙、アルミニウム(アルミニウム合金も含む)、亜鉛、銅などのような金属の板、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、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルム、アルミニウムもしくはクロームメッキが施された鋼板などがあげられ、これらのうち特に、アルミニウム及びアルミニウム被覆された複合支持体が好ましい。

【0064】

また、アルミニウム材の表面は、保水性を高め、感光層との密着性を向上させる目的で粗面化処理されていることが望ましい。

粗面化方法としては、一般に公知のブラシ研磨法、ボール研磨法、電解エッチング、化学的エッチング、液体ホーニング、サンドブラスト等の方法およびこれらの組合せがあげられ、好ましくはブラシ研磨法、電解エッチング、化学的エッチングおよび液体ホーニングがあげられ、これらのうちで、特に電解エッチングの使用を含む粗面化方法が好ましい。また、電解エッチングの際に用いられる電解浴としては、酸、アルカリまたはそれらの塩を含む水溶液あるいは有機溶剤を含む水性溶液が用いられ、これらのうちで特に塩酸、硝酸またはそれらの塩を含む電解液が好ましい。さらに、粗面化処理の施されたアルミニウム板は、必要に応じて酸またはアルカリの水溶液にてデスマット処理される。こうして得られたアルミニウム板は、陽極酸化処理されることが望ましく、特に好ましくは、硫酸またはリン酸を含む浴で処理する方法があげられる。また、さらに必要に応じて、ケイ酸アルカリや熱水による処理、その他水溶性高分子化合物や弗化ジルコニウム酸カリウム水溶液への浸漬などによる表面処理を行うことができる。

【0065】

上記水溶性高分子化合物としては、カルボキシメチルセルロース、及びそのアルカリ金属塩、ポリビニルホスホン酸、デキストリン、アラビアガム、ペクチン、カラゲナン、ヒドロキシエチルセルロース、アルギン酸及びそのアルカリ金属塩、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

上述の感光性組成物を支持体上に設けるには、前の感光性組成物を適当な溶媒(メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、プロピレングリコー

10

20

30

40

50

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、乳酸メチル、乳酸エチル、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、メチルジグリコール、水又はこれらの混合物等)中に溶解させ感光性組成物の塗布液を調整し、これを支持体上に塗布、乾燥すればよい。塗布する際の感光性組成物の濃度は1~50重量%の範囲とすることが望ましい。この場合、感光性組成物の塗布量は、おおむね、 $0.2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 程度とすればよく、好ましくは1~5g、特に1~2gが好ましい。

#### 【0066】

支持体上に設けられた感光性組成物の層の上には、空気中の酸素による重合作用を防止する為、例えばポリビニルアルコール、酸性セルロース類などのような酸素遮断性に優れたポリマーよりなる保護層を設けてもよい。

支持体上に塗布された感光材料の露光、現像には、常法が適用される。すなわち、線画像、網点画像等を有する透明原画を通して露光し、次いで、水性現像液で現像することにより、原画に対してポジ又はネガのレリーフ像が得られる。露光に好適な活性光の光源としては、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、ストロボ等が挙げられる。又、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、近赤外半導体レーザー等の350~1300nmの光源を用いてコンピュータからのデジタルデータに基づいて透明原画を使用せず露光する方法もある。

#### 【0067】

本発明の感光性組成物の現像液は特に限定されないが、特に好ましいのは実質的に有機溶媒を含まないアルカリ性の水性溶液である。

有機溶剤を「実質的に含有しない」とは、衛生上、安全性上における効果を損うほどは含有しない、の意であり、一般的に現像液組成物中1重量%以下であれば問題はない。

#### 【0068】

好ましい有機溶剤含有量は0.5重量%以下、より好ましくは全く含有しない態様である。現像液に用いるアルカリ剤として好ましくはケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。これらの中でもケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム等のケイ酸アルカリを含有する現像液は現像階調性が良好なため最も好ましく、ケイ酸アルカリの組成がモル比で $[\text{SiO}_2] / [\text{M}] = 0.5 \sim 1.5$ (ここに $[\text{SiO}_2]$ 、 $[\text{M}]$ はそれぞれ $\text{SiO}_2$ のモル濃度と総アルカリ金属のモル濃度を示す。)であり、かつ $\text{SiO}_2$ を0.8~8重量%含有する現像液が好ましく用いられる。このケイ酸アルカリ組成のうち、特にモル比で $[\text{SiO}_2] / [\text{M}] = 0.5 \sim 0.75$ であり、かつ $\text{SiO}_2$ が0.8~4重量%の現像液は、低濃度のため現像廃液の中和が容易なことから好ましく用いられ、一方0.75~1.3までのモル比であり、かつ $\text{SiO}_2$ が1~8重量%の現像液は緩衝力が高く、処理能力が高いことから好適に用いられる。本発明に係わる現像液のpH(25)は12以上であり、好ましくは、12.5~14である。また、該現像液中には、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸マグネシウムなどの水溶性亜硫酸塩を添加することができる。亜硫酸塩の現像液組成物における好ましい含有量は、0.05~4重量%で、より好ましくは0.1~1重量%である。

#### 【0069】

また、該現像液中に特開昭50-51324号公報に記載されているような、アニオン性界面活性剤、および両性界面活性剤、特開昭59-75255号公報、同60-111246号公報に記載されているような非イオン性界面活性剤のうち少なくとも一つ含有させることにより、または特開昭55-95946号公報、同56-142528号公報に記載されるように高分子電解質を含有させることにより、現像液の感光性組成物への濡れ性を高めたり、階調性をさらに高めることができ好ましく用いられる。かかる界面活性剤の添加量は特に制限はないが、0.003~3重量%が好ましく、特に0.006~1重量%の濃度が好ましい。さらに該ケイ酸アルカリのアルカリ金属として全アルカリ金属中、カ

10

20

30

40

50

リウムを20モル%以上含むことが、現像液中の不溶物発生が少ないため好ましく、より好ましくはカリウムを90モル%以上含むことであり、最も好ましくはカリウムが100モル%の場合である。

さらに、本発明に使用される現像液には消泡剤を含有させることができる。好適な消泡剤には有機シラン化合物が挙げられる。

【0070】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1、及び比較例1～3<芳香族ジアゾジアゾニウム化合物含有感光性組成物例>

10

砂目立て及び陽極酸化を施したアルミニウムシート上に、ホワラーを用い、下記組成の感光性組成物塗布液を乾燥膜厚1.55g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、感光試料を作成した。

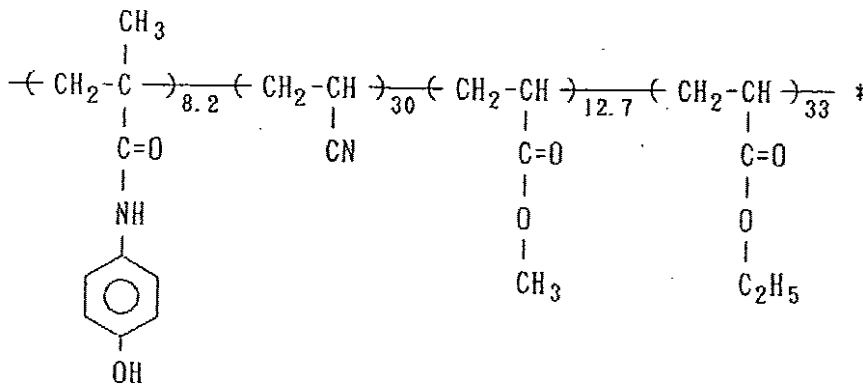
【0071】

感光性組成物塗布液(1)

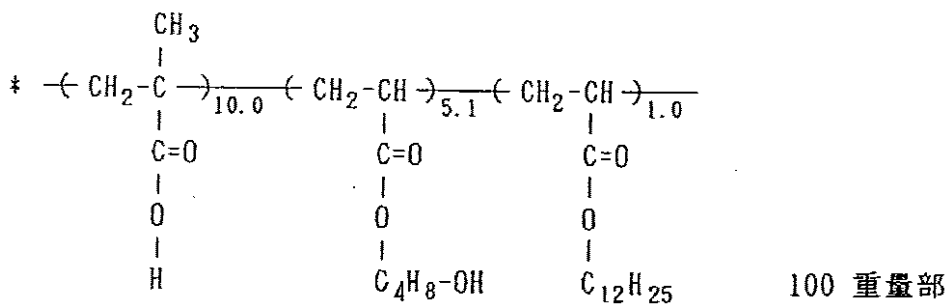
[有機高分子物質]

【0072】

【化10】



20



30

重量平均分子量(Mw)

Mw = 110,000

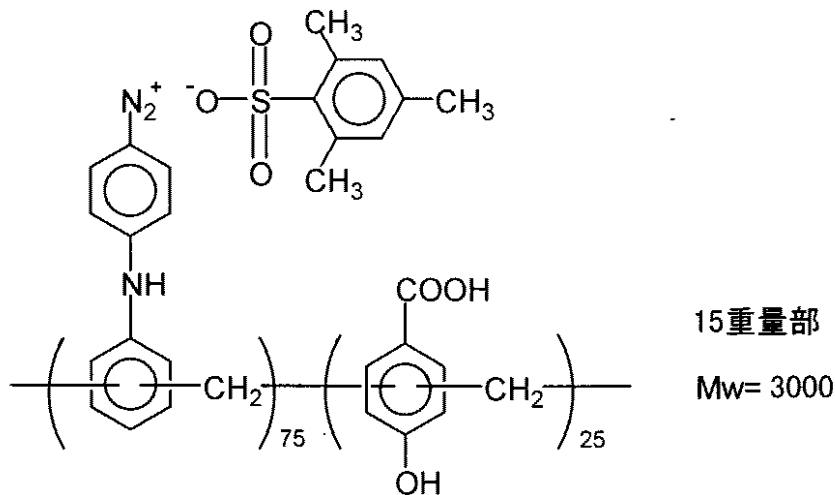
40

【0073】

[芳香族ジアゾ化合物]

【0074】

【化11】



10

## 【0075】

## 〔露光可視画剤〕

- ・ジ（トリハロメチル）-s-トリアジン誘導體 3重量部
- （表1に記載の化合物） 20
- ・ピクトリアピュアブルーBOH（商品名、保土谷化学（株）製） 2重量部

## 〔塗布溶媒〕

メチルセロソルブ 1000重量部

## 【0076】

感光性試料のそれぞれにネガ透明原画を真空密着させて、2kWのメタルハライドランプで60cmの距離から30秒間露光し、富士写真フィルム（株）社製ネガ型平版印刷版用現像液（DN-6）の2倍希釈現像液に25、40秒間浸漬した後、脱脂綿で軽くこすり現像した。

30

この様にして得られた平版印刷版を用いて、三菱重工業（株）製ダイヤ印刷機で市販のインキ（商品名“東洋ハイプラス M 紅”東洋インキ（株）製）を用いて上質紙6万枚に印刷したところ高品質の印刷物が得られた。

次に、該感光性試料の表1に挙げる下記評価項目について以下の方法により評価を行った。

## 【0077】

## 〔疲労現像液評価〕

未露光の前記感光試料40m<sup>2</sup>相当を1リットルの前記希釈現像液に浸漬し（15.5μm×40m<sup>2</sup>に相当する感光性組成物を溶解）た後、内径4cm、高さ10cmのサンプルびんに該現像液を採取、該サンプルびんを3日間放置した。該サンプルびんをゆっくりと横に寝かし、サンプルびんの底に析出したヘドロ状物質（ポリマーを主体とする残渣）の量を下記の様に評価を行った。

40

A：ヘドロ状物質（ポリマーを主体とする残渣）沈殿で覆われたサンプルびんの底の面積が、びんの底の面積全体の10%未満であった。

B：ヘドロ状物質（ポリマーを主体とする残渣）沈殿で覆われたサンプルびんの底の面積が、びんの底の面積全体の10%以上、50%未満であった。

C：ヘドロ状物質（ポリマーを主体とする残渣）沈殿で覆われたサンプルびんの底の面積が、びんの底の面積全体の50%以上、80%未満であった。

50

D：ヘドロ状物質（ポリマーを主体とする残渣）沈殿で覆われたサンプルびんの底の面積が、びんの底の面積全体の80%以上であった。

【0078】

〔ジ（トリハロメチル）-s-トリアジン誘導体の析出〕

疲労現像液評価と同様の評価を行った際にジ（トリハロメチル）-s-トリアジン誘導体の結晶の有無を目視にて評価した。

〔ジ（トリハロメチル）-s-トリアジン誘導体のアルカリ溶解性〕

1 mol/dm<sup>3</sup>のNaOH水溶液（pH12.3）100 ml中に10 mg又は25 mgのジ（トリハロメチル）-s-トリアジン誘導体（表1に記載）をそれぞれ添加し、1時間攪拌した後、目視で溶液に残留するジ（トリハロメチル）-s-トリアジン誘導体の有無の評価を行った。

A：10 mg及び25 mg添加したNaOH水溶液共に残留トリアジンが認められなかった。

B：10 mg添加したNaOH水溶液の残留トリアジンは認められなかったが、25 mg添加したNaOH水溶液には残留トリアジンが認められた。

C：10 mg及び25 mg添加したNaOH水溶液共に残留トリアジンが認められた。

【0079】

〔露光可視画性の評価〕

感光試料を前記と同様に露光して得た未現像の露光済み感光性試料の光退色した露光部分と光退色していない未露光部分の色素濃度の変化（光吸収度の変化：ABS）をシアン色測定用のフィルターを装着したマクベス反射濃度計（RD-514）により測定した。

【0080】

〔ジ（トリハロメチル）-s-トリアジン誘導体の水溶解性〕

また、下記表2に記載の各ジ（トリハロメチル）-s-トリアジン誘導体（SA-1～SA-6）をそれぞれ、25 で中性の水1リットルに10 mg又は5 mg添加し、1時間攪拌したがいずれもジ（トリハロメチル）-s-トリアジン誘導体の残留が確認された。

【0081】

【表1】

表1

実施例	ジ（トリハロメチル） -s-トリアジン 誘導体*	疲 労 現像液 評 価	ジ（トリハロメチル） -s-トリアジン の析出	ジ（トリハロメチル） -s-トリアジン のアルカリ溶解性	露光可視画性 ΔABS
1	SA-1	A	無し	A	0.19
比較例1	SA-3	D	有り	C	0.18
比較例2	SA-4	D	有り	C	0.18
比較例3	SA-5	C	有り	C	0.18

【0082】

\*：ジ（トリハロメチル）-s-トリアジン誘導体

【0083】

【化12】

表 2

サンプルNo.	Raa	
SA-1		10
SA-2		
SA-3		20
SA-4		
SA-5		
SA-6		30

## 【0089】

実施例 2 < エチレン性化合物含有感光性組成物 >

実施例 1 において、感光性組成物塗布液を下記の塗布液 (3) に変更する以外は同様に感光性試料を作製した。次に該試料にネガ透明原画を真空密着させて、2 kW のメタルハ  
 ライドランプで 60 cm の距離から 60 秒間露光し、富士写真フィルム (株) 社製ネガ型  
 平版印刷版用現像液 (DN-6) の 2 倍希釈現像液に、25、30 秒間浸漬した後、脱  
 脂綿で軽くこすり現像した。現像後、感光性平版印刷版のベタ部および網点部に傷は発生  
 せず優れたアルカリ現像性を示した。

## 【0090】

ネガ型感光性組成物塗布液 (3)

〔光重合開始剤兼光酸発生剤〕

ジ (トリハロメチル) - s - トリアジン誘導体 ; 前記 SA - 1 3 重量部

〔エチレン性化合物〕

・テトラメチロールメタンテトラアクリレート

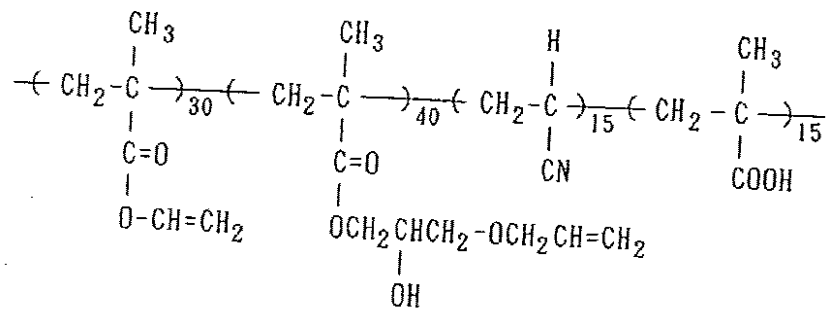
2.5 重量部

50

〔有機高分子物質〕

【0091】

【化14】



10

75重量部

 $M_w = 500000$ 

【0092】

〔露光可視画剤〕

・ピクトリアピュアブルーBOH（商品名、保土谷化学（株）製）

20

2重量部

〔芳香族ジアゾ化合物〕

実施例1と同じジアゾ化合物

3重量部

〔塗布溶媒〕

・メチルセロソルブ

500重量部

・シクロヘキサノン

500重量部

【0093】

30

1リットルの前記希釈現像液に対して未露光の感光性試料を10m<sup>2</sup>相当を浸漬した所、ジ（トリハロメチル）-s-トリアジン誘導体による析出は認められず、また露光感光性試料の露光部分と未露光部分の吸光度の変化（ABS）は0.16と良好であった。

【0096】

比較例4

実施例2において、ジ（トリハロメチル）-s-トリアジン誘導体を前記SA-3に変更した所、ジ（トリハロメチル）-s-トリアジン誘導体の析出が見られた。

【0097】

【発明の効果】

本発明の感光性組成物は、特に該感光性組成物からなる感光層を有する印刷版を多量に処理した疲労現像液での現像性に優れている。

40

現像に於て、現像液への不溶解物であるスラッジの析出が少なく、又、感光性組成物に由来するs-トリアジン誘導体結晶の析出がなく、特に疲労現像液での現像処理で良好な現像性を示す。

特に、ジアゾ樹脂及び本発明のs-トリアジン誘導体を含有する感光性樹脂組成物に於いて顕著な効果を有する。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭61-151644(JP,A)  
特開昭62-254141(JP,A)  
特開昭63-068831(JP,A)  
特開平05-165212(JP,A)  
特開2001-154344(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18

C08F 2/50