(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3814961号

(P3814961)

(45)発行日　平成18年8月30日(2006.8.30)　(24)登録日　平成18年6月16日(2006.6.16)

| (51)Int.Cl. | | | F I | | |
|---|---|---|---|---|---|
| G03F | 7/00 | (2006.01) | G03F | 7/00 | 503 |
| G03F | 7/004 | (2006.01) | G03F | 7/004 | 505 |
| G03F | 7/039 | (2006.01) | G03F | 7/039 | |
| G03F | 7/20 | (2006.01) | G03F | 7/20 | 505 |

請求項の数 6　(全 44 頁)

(21)出願番号　特願平9-205789
(22)出願日　平成9年7月31日(1997.7.31)
(65)公開番号　特開平10-268512
(43)公開日　平成10年10月9日(1998.10.9)
審査請求日　平成15年11月13日(2003.11.13)
(31)優先権主張番号　特願平8-207013
(32)優先日　平成8年8月6日(1996.8.6)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平8-302722
(32)優先日　平成8年11月14日(1996.11.14)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平9-9264
(32)優先日　平成9年1月22日(1997.1.22)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(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　曉司
(72)発明者　村田　昌久
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
(72)発明者　長坂　英樹
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　倉持　俊輔

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポジ型感光性印刷版

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

露光部と非露光部においてアルカリ現像液に対する溶解性に差異を生ずるポジ型感光性組成物を支持体上に設けてなるポジ型感光性印刷版であって、該ポジ型感光性組成物が、該溶解性に差異を生ぜしめる本質的成分として（ａ）波長域６５０ｎｍ～１．０６μｍの一部又は全部に吸収帯を有する光吸収色素、及び、（ｂ）高分子化合物としてノボラック樹脂及び／又はポリビニルフェノール樹脂を含有し、該組成物が、更に、（ｃ）本質的に（ａ）成分の光吸収色素及び（ｂ）成分の高分子化合物からなる配合物のアルカリ性現像液に対する溶解速度を低減し得る溶解抑止剤を含有し、該組成物が紫外光に対して感光性を有しないことを特徴とするポジ型感光性印刷版。

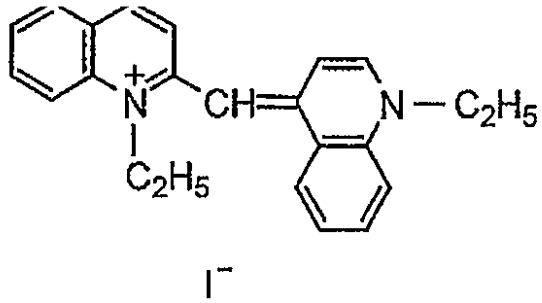
（但し、下記（ア）又は（イ）の場合を除く。

（ア）感光性組成物が、下記染料Ａ及びカーボンブラックを含有する場合

（イ）感光性組成物が、下記染料Ｂ及び、下記染料Ａ、１－エチル－４－メチルキノリニウムブロミド、イミダゾリン化合物、ベンゾチアゾリウム化合物、セチルピリジニウムブロミド、エチルバイオロゲンジブロミド並びにセトルイミドの何れかを含有する場合）。

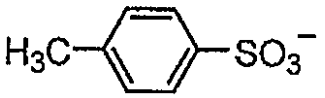
染料Ａ

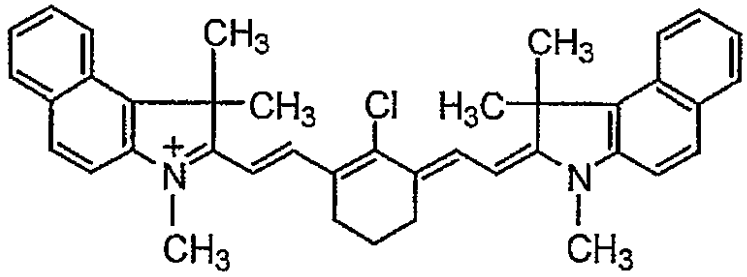
【化１】



染料Ｂ

【化２】





【請求項２】

前記光吸収色素が、シアニン色素、ポリメチン色素、スクアリリウム色素　、クロコニウム色素、ピリリウム色素及びチオピリリウム色素より選ばれた少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項１に記載のポジ型感光性印刷版。

【請求項３】

前記高分子化合物がノボラック樹脂を含むことを特徴とする請求項１又は２に記載のポジ型感光性印刷版。

【請求項４】

前記溶解抑止剤が（ａ）成分の光吸収色素及び（ｂ）成分の高分子化合物からなる配合物のアルカリ性現像液に対する溶解速度を５０％以下に低減し得る化合物であることを特徴とする請求項１～３の何れか１項に記載のポジ型感光性印刷版。

【請求項５】

前記溶解抑止剤が、スルホン酸エステル類、リン酸エステル類、芳香族カルボン酸エステル類、カルボン酸無水物類、芳香族ケトン類、芳香族アルデヒド類、芳香族アミン類及び芳香族エーテル類から選ばれた少なくとも１つであることを特徴とする請求項１～４の何れか１項に記載のポジ型感光性印刷版。

【請求項６】

４０Ｗの白色蛍光灯２本の光源から２ｍの距離において２時間全面暴露した後にポジ画像形成可能であることを特徴とする請求項１～５の何れか１項に記載のポジ型感光性印刷版。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、６５０～１３００ｎｍの波長域の光線に対する新規なポジ型感光性組成物に関

する。更に詳しくは、半導体レーザーやＹＡＧレーザー等を用いた直接製版に好適なポジ型感光性組成物、それを用いたポジ型感光性平版印刷版、及びポジ型感光性平版印刷版の製版方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

コンピュータ画像処理技術の進歩に伴い、デジタル画像情報から、銀塩マスクフィルムへの出力を行わずに、レーザー光あるいはサーマルヘッド等により、直接レジスト画像を形成する感光または感熱ダイレクト製版システムが注目されている。

特に、高出力の半導体レーザーやＹＡＧレーザーを用いる、高解像度のレーザー感光ダイレクト製版システムは、小型化、製版作業時の環境光や版材コストの面から、その実現が強く望まれていた。

【０００３】

一方、従来より、レーザー感光または感熱を利用した画像形成方法としては、昇華転写色素を利用し色材画像を形成する方法ならびに平版を作成する方法などが知られている。後者においては、例えば、ジアゾ化合物の架橋反応を利用し、平版印刷版を作成する方法（例えば、特開昭５２－１５１０２４号、特公平２－５１７３２号、特開昭５０－１５６０３号、特公平３－３４０５１号、特公昭６１－２１８３１号、特公昭６０－１２９３９号、米国特許第３６６４７３７号の公報または明細書等参照）、ニトロセルロースの分解反応を利用し、平版印刷版を作製する方法（例えば、特開昭５０－１０２４０３号、特開昭５０－１０２４０１号等の公報参照）等が知られている。

【０００４】

近年、化学増幅型のフォトレジストに長波長光線吸収色素を組み合せた技術が散見される様になった。例えば特開平６－４３６３３号明細書には特定なスクアリリウム色素に光酸発生剤およびバインダー等を組合せた感光材料が開示されている。

また、更にこれに類する技法として赤外線吸収色素、潜伏性ブレンステッド酸、レゾール樹脂およびノボラック樹脂を含む感光層を半導体レーザー等により像状に露光し平版印刷版を作製する技術が提案されており（特開平７－２０６２９号明細書）、更に、前記潜伏性ブレンステッド酸に代えｓ－トリアジン化合物を用いる技術も開示されている（特開平７－２７１０２９号明細書）。

【０００５】

これら従来の技術は、実用上、その特性が必ずしも充分ではなかった。

更に、大きな問題点として、通常、このような化学増幅型感光版の場合は露光後の加熱処理工程が必須であり、この後、加熱処理条件等の振れに起因して、得られる画像の品質安定性は必ずしも充分でなく、従ってこの工程を含まない技術が望まれていた。前述の特開平７－２０６２９号、７－２７１０２９号各明細書には、前記の後加熱処理を経ずにポジ画像を得る手法が提案されているが具体的な実施例は示されておらず、ポジ画像を得た事実及びその具体的手法は全く示されていない。また、これらの技術は、感材が紫外光に対しても感光するため、紫外光を含まない黄色灯の下で作業する必要があり、作業性の点で問題があった。

【０００６】

また、米国特許第５，４９１，０４６号明細書には、それらの組成物に対する製版方法、特に露光方法が示されているが、やはりポジ作用の実施例は示されていない。

又、特開昭６０－１７５０４６号には、アルカリ可溶性フェノール樹脂と輻射線感光性オニウム塩とからなり、組成物が光可溶化性である輻射線感光性組成物が開示され、該組成物は、オニウム塩の光分解的分解が樹脂に溶解度を回復させ、光可溶化系の基本的要請を満たすこと、更に、オニウム塩はＵＶから可視へそして赤外の中に至る広範囲の電磁スペクトルに対して増感されうることが示されている。

【０００７】

ところで、これらの画像形成は、本質的には露光部と非露光部とで現像液に対する溶解性の差異を生ずることによって得られるものであるが、その差異を生ずるためには組成物中

の成分の何れかが化学変化を起こすことが通常であり、そのような化学変化を起こすために、例えば光酸発生剤、ラジカル開始剤、架橋剤さらには増感剤等の添加剤がしばしば必要とされ、そのため系が複雑になるという問題もあった。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の諸問題に鑑みなされたものであり、即ち、本発明の目的は、その成分構成が極めて単純であり、半導体レーザーやＹＡＧレーザー等による直接記録に適し、しかも高感度で保存性も良好なポジ型感光性組成物及びポジ型感光性平版印刷版を提供することにある。更に別の目的は赤外線に高感度で露光後、後加熱処理を必要としない新規なポジ型感光材料及びポジ型感光性平版印刷版を提供するものである。更に、本発明の他の目的は、黄色灯下での作業を必要とせず、紫外光を含む通常の白色灯下での作業が可能な感光材料及びポジ型感光性平版印刷版を提供することにある。更に、本発明の他の目的は平版印刷版としてのバーニング適性の優れたポジ型感光性平版印刷版を提供することにある。更に、本発明の他の目的は該ポジ型感光性平版印刷版を高感度で露光し得る製版方法を提供することにある。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

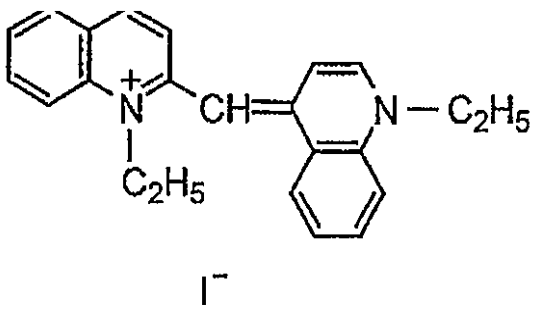
本発明の要旨は、露光部と非露光部においてアルカリ現像液に対する溶解性に差異を生ずるポジ型感光性組成物を支持体上に設けてなるポジ型感光性印刷版であって、該ポジ型感光性組成物が、該溶解性に差異を生ぜしめる本質的成分として（ａ）波長域６５０ｎｍ～１．０６μｍの一部又は全部に吸収帯を有する光吸収色素、及び、（ｂ）高分子化合物としてノボラック樹脂及び／又はポリビニルフェノール樹脂を含有し、該組成物が、更に、（ｃ）本質的に（ａ）成分の光吸収色素及び（ｂ）成分の高分子化合物からなる配合物のアルカリ性現像液に対する溶解速度を低減し得る溶解抑止剤を含有し、該組成物が紫外光に対して感光性を有しないことを特徴とするポジ型感光性印刷版（但し、下記（ア）又は（イ）の場合を除く。

（ア）感光性組成物が、下記染料Ａ及びカーボンブラックを含有する場合

（イ）感光性組成物が、下記染料Ｂ及び、下記染料Ａ、１－エチル－４－メチルキノリニウムブロミド、イミダゾリン化合物、ベンゾチアゾリウム化合物、セチルピリジニウムブロミド、エチルバイオロゲンジブロミド並びにセトルイミドの何れかを含有する場合）。

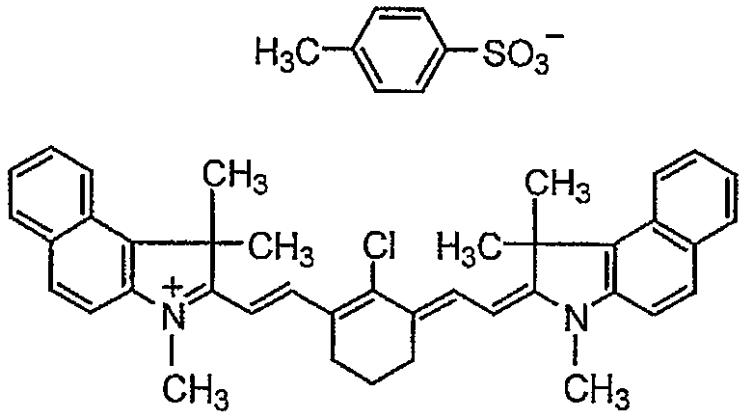
染料Ａ

【化３】



染料Ｂ

【化４】



、に存する。
【００１０】
【発明の実施の形態】
以下、本発明について詳細に説明する。
従来より、ポジ型感光性組成物としては、アルカリ可溶性樹脂及び感光性付与成分としてｏ－キノンジアジド基含有化合物を含んだ系が知られている。この系では、ｏ－キノンジアジド基含有化合物が吸収可能な紫外光を照射することにより、ジアゾ部分が分解し最終的にカルボン酸が生成することによって、樹脂のアルカリ可溶性が増加し、即ち露光部分のみがアルカリ現像液に溶解することによって画像が形成するものと考えられている。又、前述の特開昭６０－１７５０４６号に記載の組成物は、オニウム塩の光分解的分解が樹脂の溶解性に関与している。従って、これらの系は感光性組成物中の成分が化学変化を伴うものである。
【００１１】
本発明は、驚くべきことに、光熱変換分解物質とアルカリ可溶性樹脂という化学変化を期待し得ない極めて単純な系で、ポジ画像を形成することができる感光性組成物を提供するものである。
本発明の感光性組成物がこのような優れた効果を奏する理由は必ずしも明らかではないが、光熱変換分解物質によって吸収された光エネルギーが、熱に変換され、その熱を受けた部分のアルカリ可溶性樹脂がコンフォメーション変化等の何らかの化学変化以外の変化を起こし、その部分のアルカリ可溶性が高まることによって、アルカリ現像液により画像が形成されるものと考えられる。
【００１２】
このような効果が主として化学変化以外の変化によっておこることは、例えば一旦光照射を行った本発明の感光性組成物を５０℃付近で２４時間加温した場合、露光直後には増加した露光部のアルカリ可溶性が、しばしば露光前に近い状態へ戻るという可逆現象がみられることからも推察できる。従って、本発明は、光熱変換物質及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型感光性組成物であって、該組成物の露光部に於けるアルカリ現像液に対する溶解性（Ａ）と、該露光部の加熱後のアルカリ現像液に対する溶解性（Ｂ）とがＢ＜Ａなる性質を有することを特徴とするポジ型感光性組成物をも提供するものである。尚、該感光性組成物自体のガラス転移温度（又は軟化点）と該可逆現象の難易度との関係を調べた結果、前記転移温度が低い程、同可逆現象が起こり易い傾向が認められたことも前述の機構を裏付けるものである。
【００１３】
従って、本発明のポジ型感光性組成物の必須構成成分としては成分（ａ）の光熱変換物質、及び成分（ｂ）の高分子化合物のみであり、活性放射線の作用によりアルカリ可溶性樹脂のアルカリ可溶性を増加させるような物質、例えば前記したｏ－キノンジアジド基含有化合物や、特開昭６１－１４３７４７号公報に記載されている活性放射線により酸を発生する化合物（光酸発生剤）と酸の作用により現像液に対する溶解度が増加する化合物との

組み合わせ等の物質は実質的に不必要なものであることを理解すべきである。また、本発明のポジ型感光性組成物はもっぱらポジ画像の形成に供されるものであって、ネガ型感光性組成物の成分として用いられる、活性放射線の作用により現像液に不溶となる物質、例えばジアゾ樹脂や、架橋剤、エチレン性単量体と重合開始剤との組み合わせ、及びこれらを活性化する増感剤等もまた、実質的に不必要なものである。従って、ポジ型及びネガ型のいずれにも使用できる感光性組成物とも明らかに区別されるものである。又、本発明の組成物は、オニウム塩のような光熱変換物質により光化学的増感作用を受ける化合物を含まず、特開昭６０－１７５０４６号の組成物とも明らかに区別されるものである。

【００１４】

また、本発明のポジ型感光性組成物には、後述するように露光前の感光性層のアルカリ溶解性を低下させる作用を有する溶解抑止剤を含んでいてもよい。

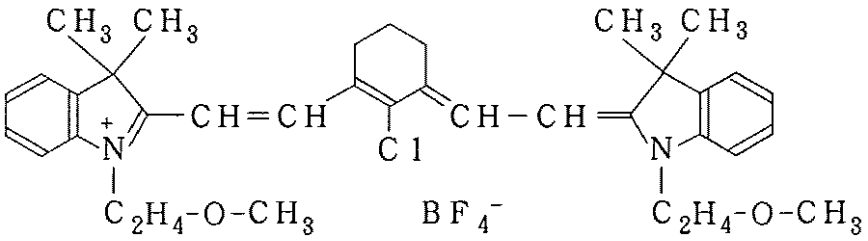
先ず、本発明のポジ型感光性組成物に用いられる第１成分である、光熱変換物質（以下、光吸収色素と称す）について説明する。該物質としては、吸収した光を熱に変換しうる化合物であれば特に限定されないが、波長域６５０～１３００ｎｍの一部又は全部に吸収帯を有する光吸収色素（ａ）が特に有効である。本発明に用いられる光吸収色素は、６５０～１３００ｎｍの波長域の光を効率よく吸収する一方、紫外領域の光は、ほとんど吸収しないか、吸収しても実質的に感応せず、白色灯に含まれるような弱い紫外線によっては、感光性組成物を変成させる作用のない化合物である。これらの光吸収色素の具体例を第１表に示す。

【００１５】

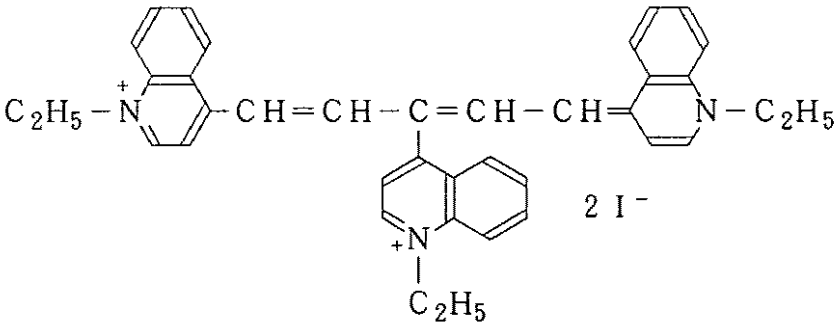
【表１】

第　1　表

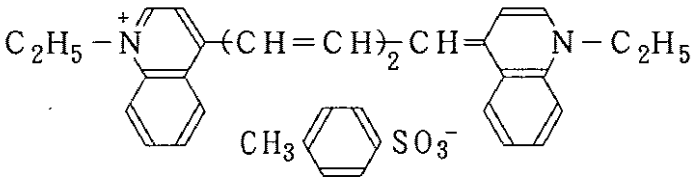
S－1



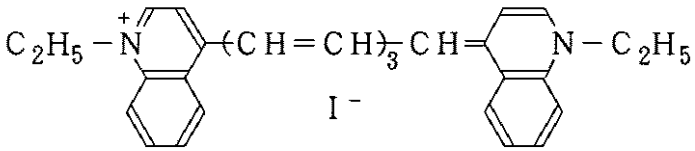
S－2



S－3



S－4

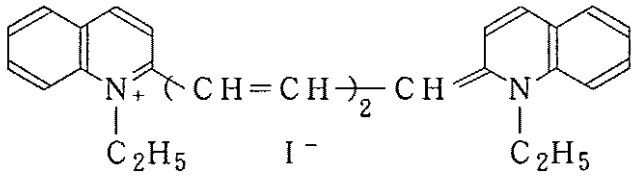


【００１６】

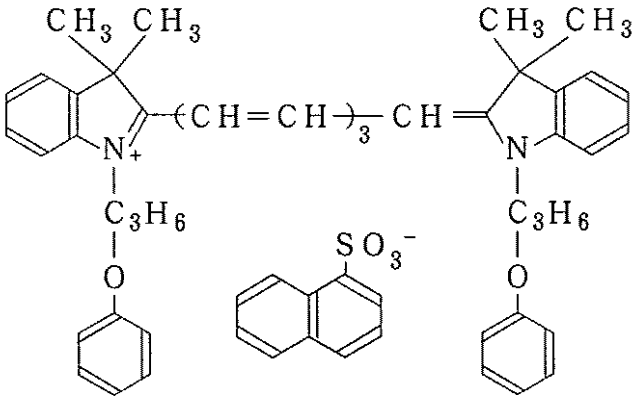
【表２】

第 1 表 （つづき）

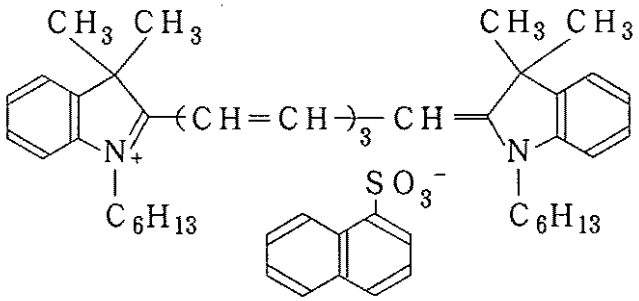
S－5



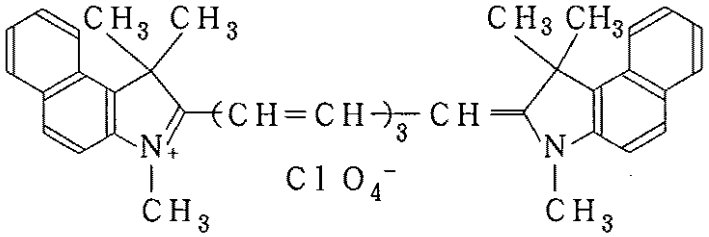
S－6



S－7



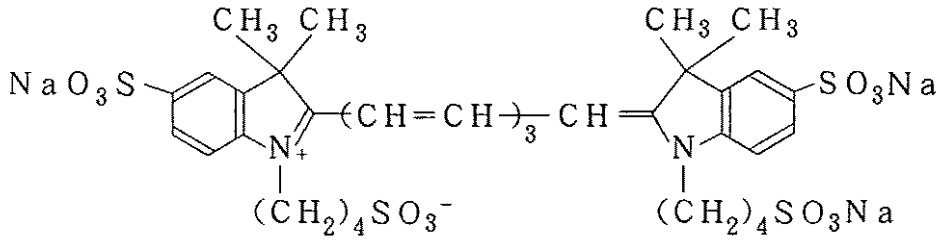
S－8



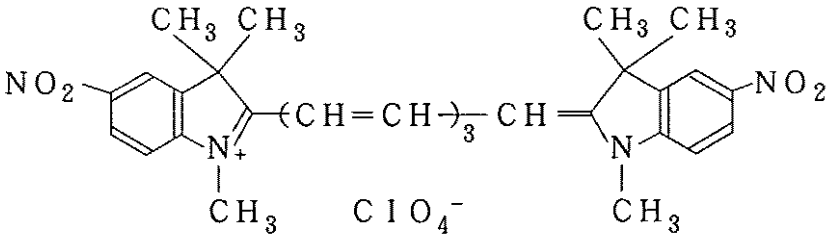
【００１７】
【表３】

第 1 表 （つづき）

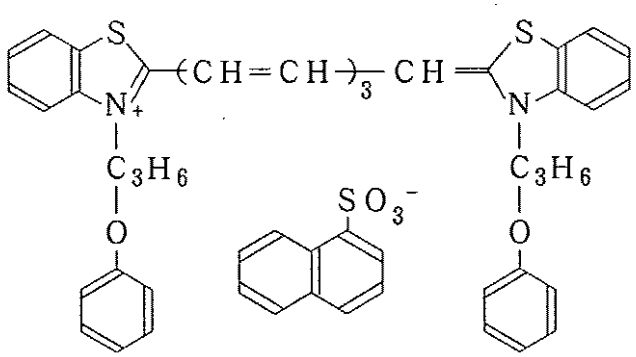
S－9



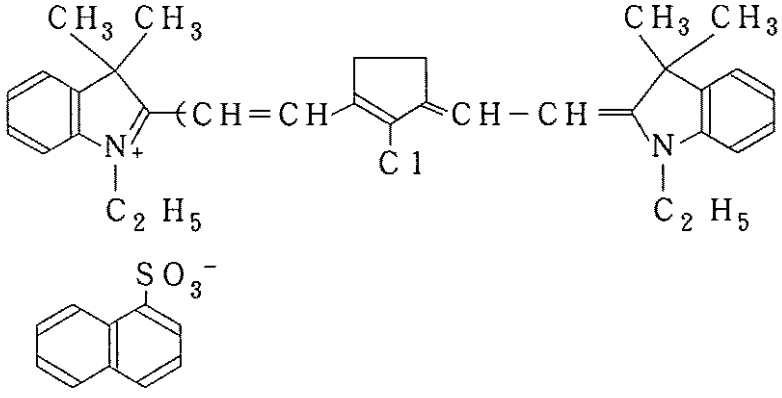
S－10



S－11



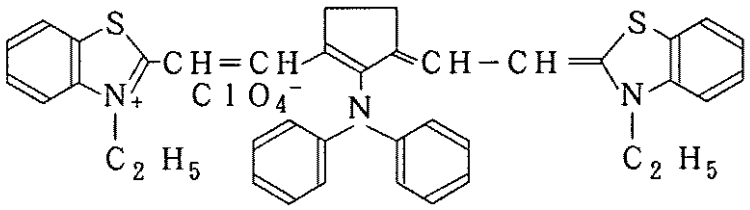
S－12



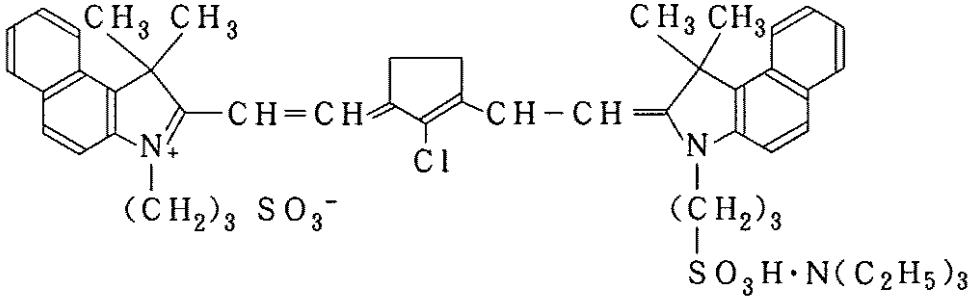
【００１８】
【表４】

第 1 表 （つづき）

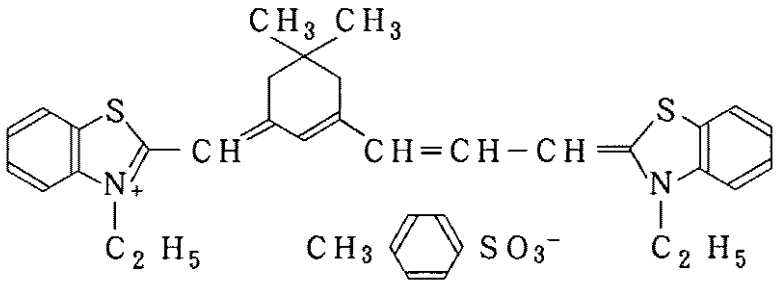
S－13



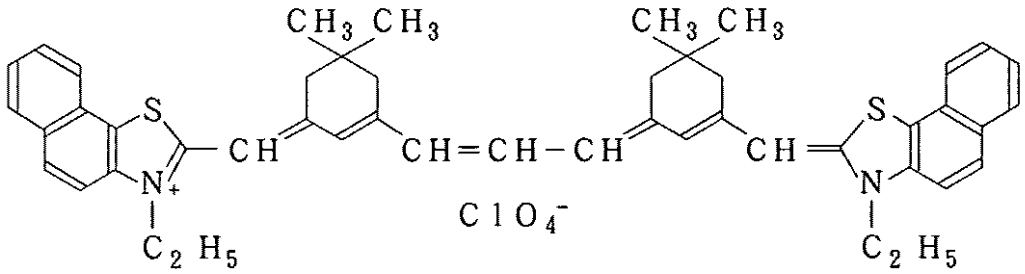
S－14



S－15



S－16

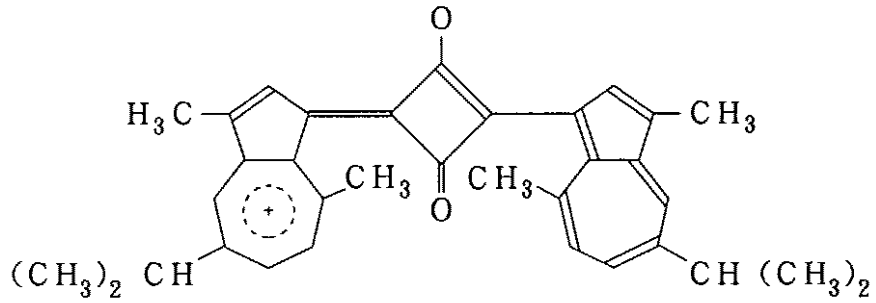


【００１９】

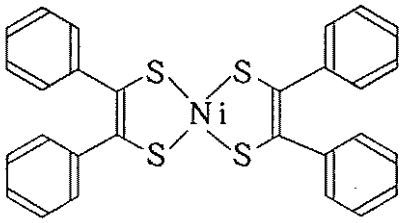
【表５】

第 1 表 （つづき）

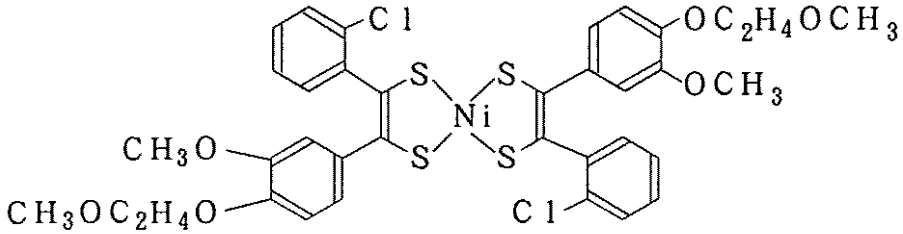
S－17



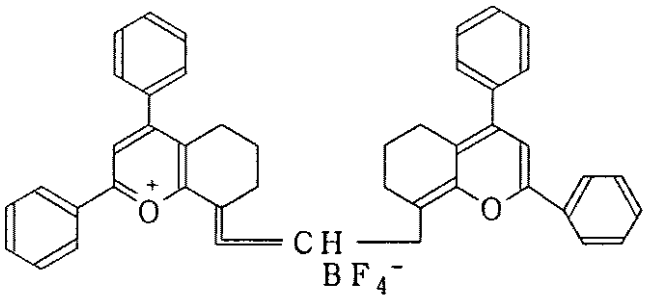
S－18



S－19



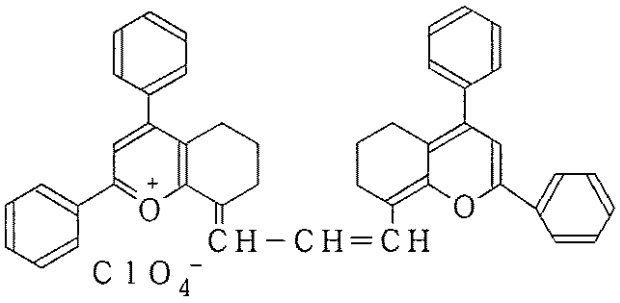
S－20



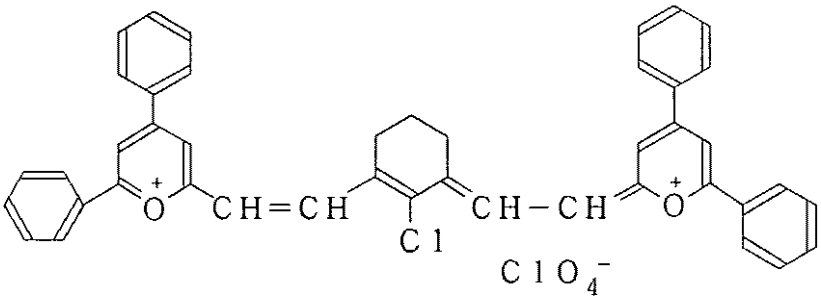
【００２０】
【表６】

第　1　表　（つづき）

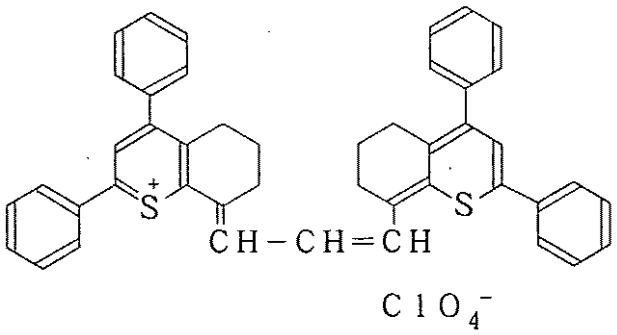
S－21



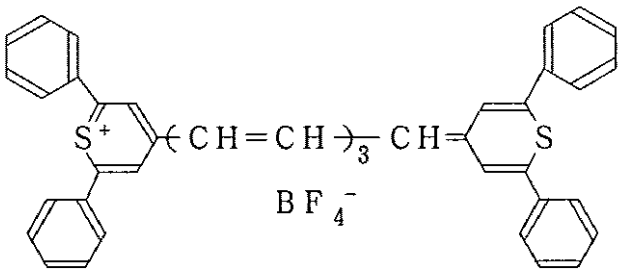
S－22



S－23



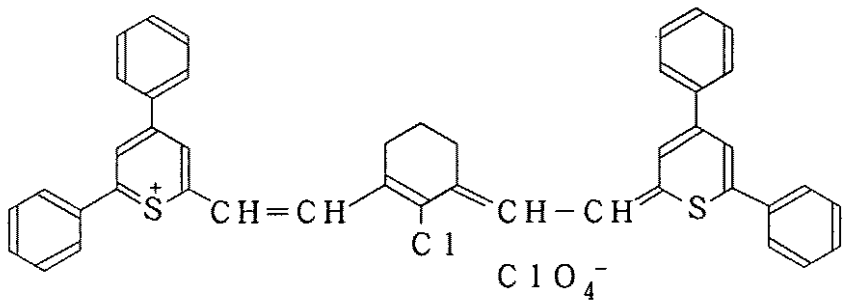
S－24



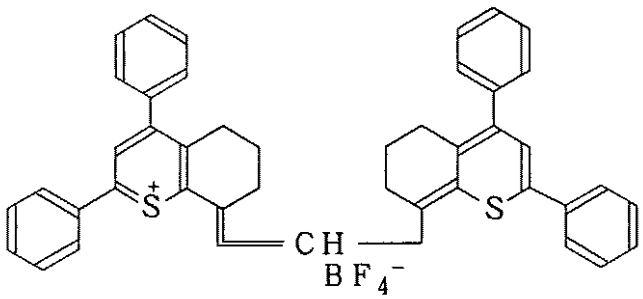
【００２１】
【表７】

第 1 表 （つづき）

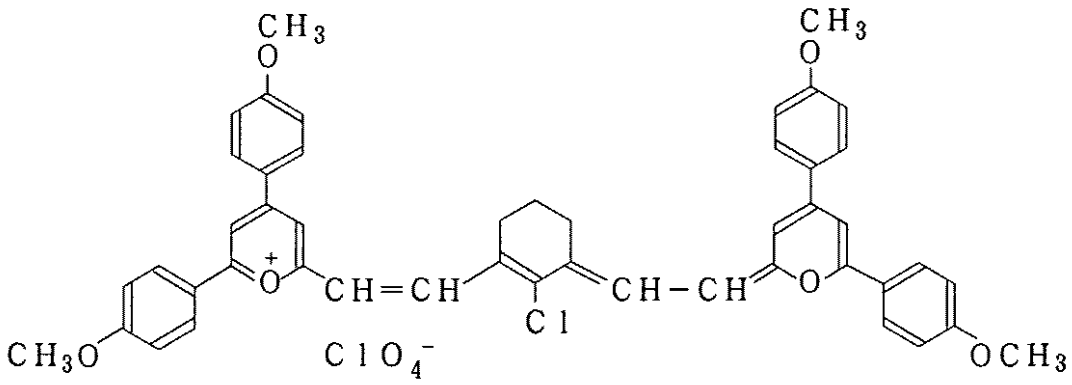
S－25




S－26



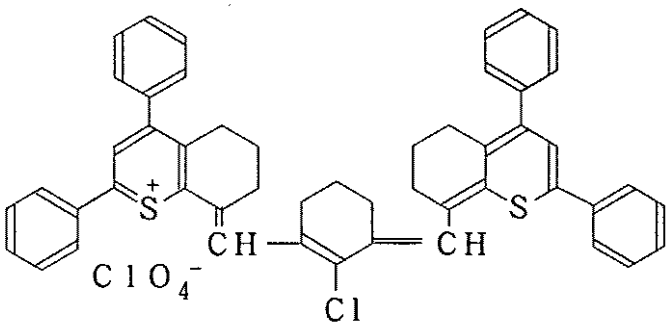

S－27



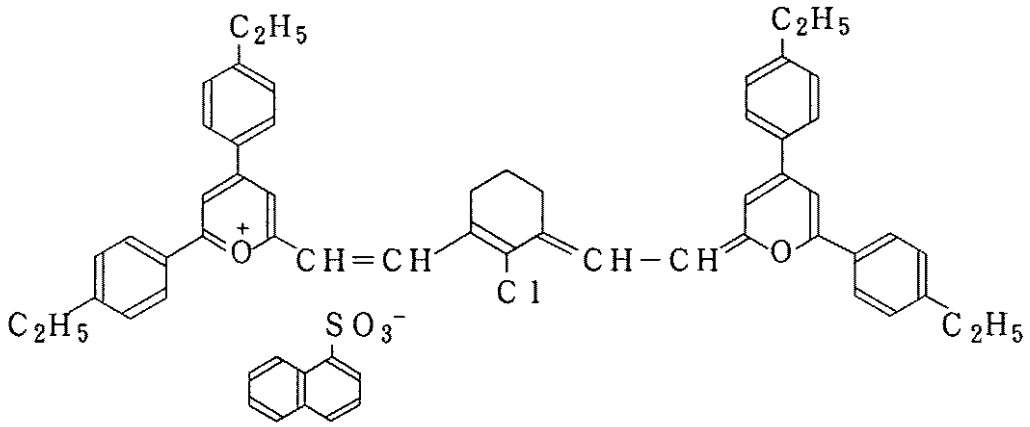

【００２２】
【表８】

第 1 表 （つづき）

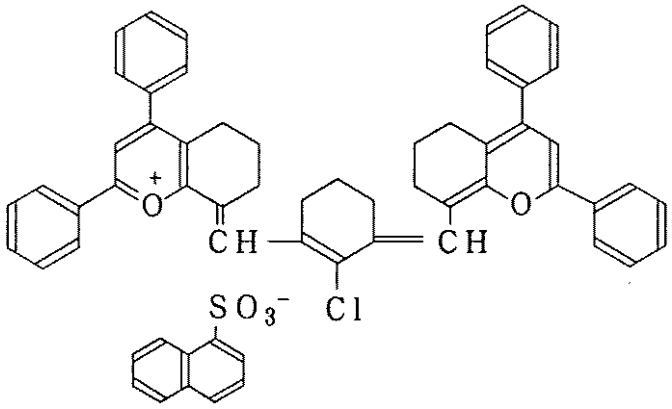
S－28



S－29



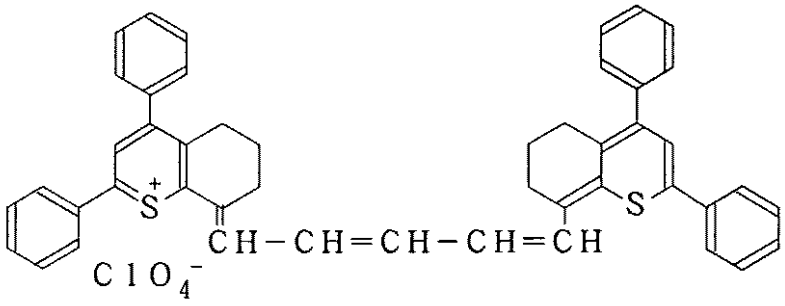
S－30



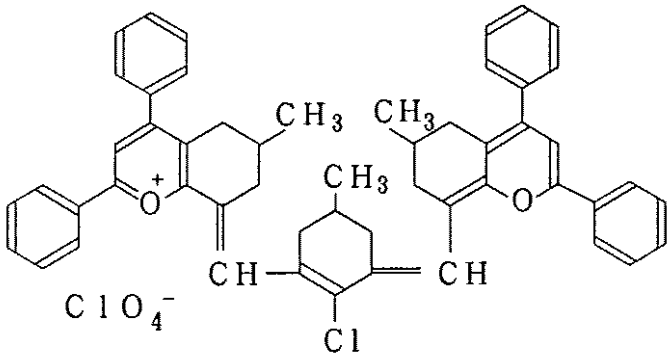
【００２３】
【表９】

第 1 表 （つづき）

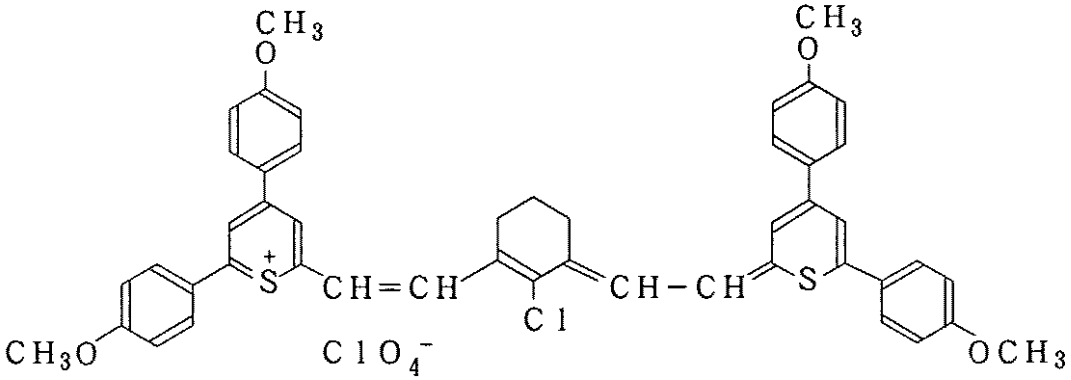
S－31



S－32



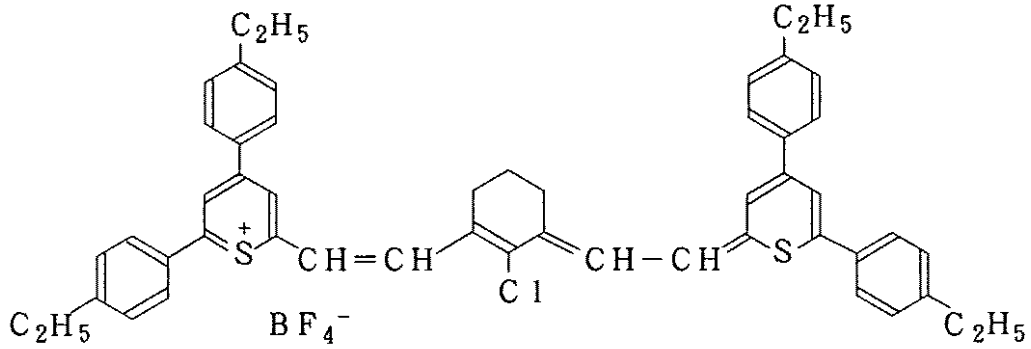
S－33



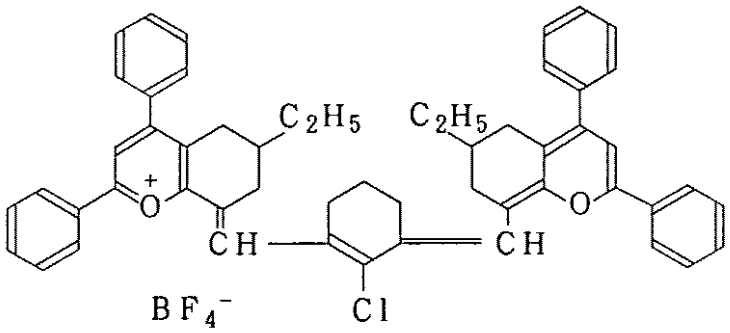
【００２４】
【表１０】

第 1 表 （つづき）

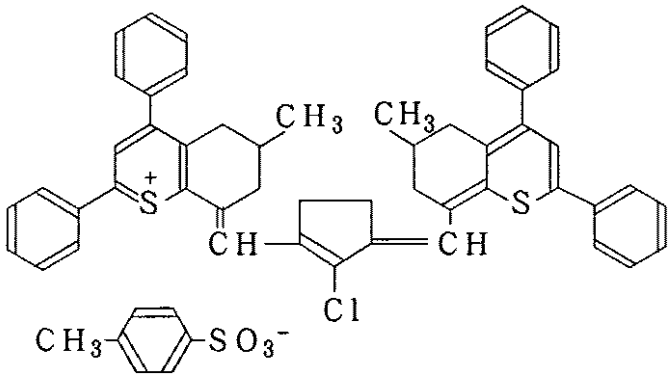
S－34



S－35



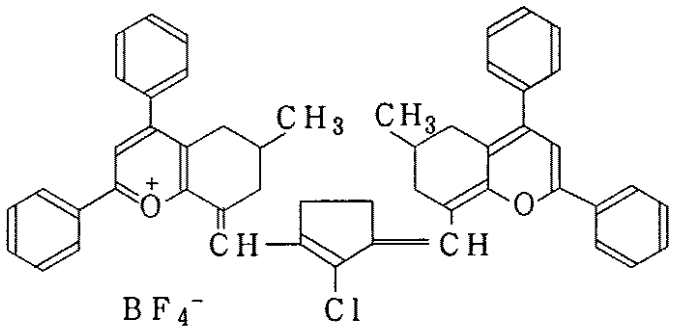
S－36



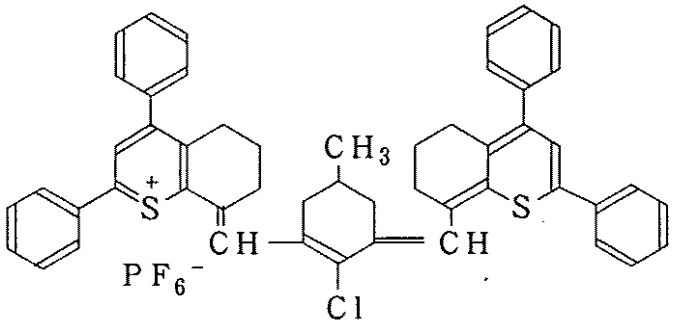
【００２５】
【表１１】

第 1 表 （つづき）

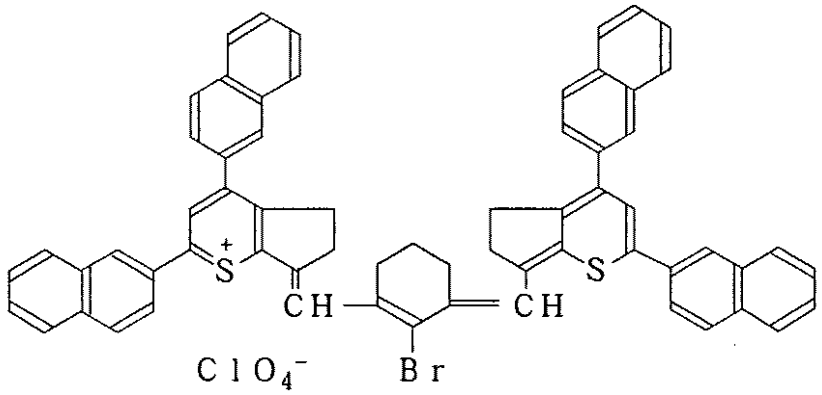
S－37



S－38



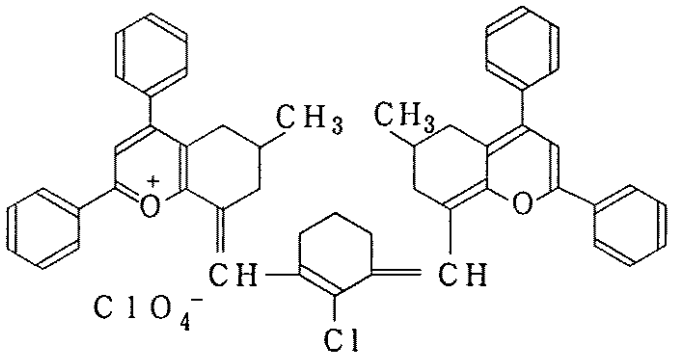
S－39



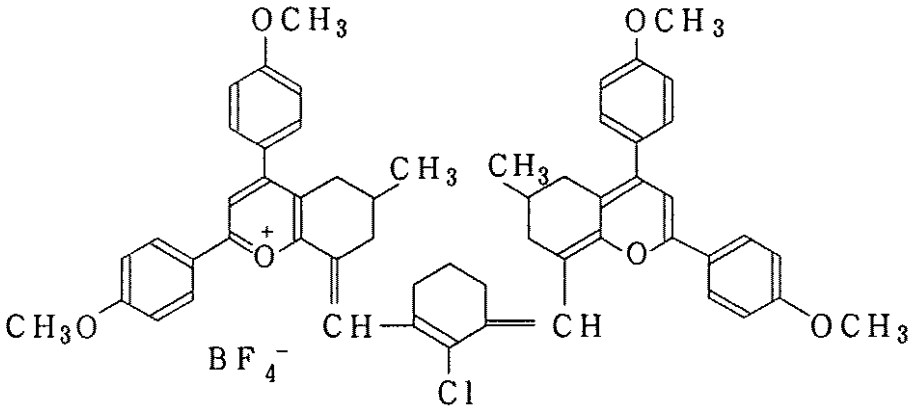
【００２６】
【表１２】

第 1 表 （つづき）

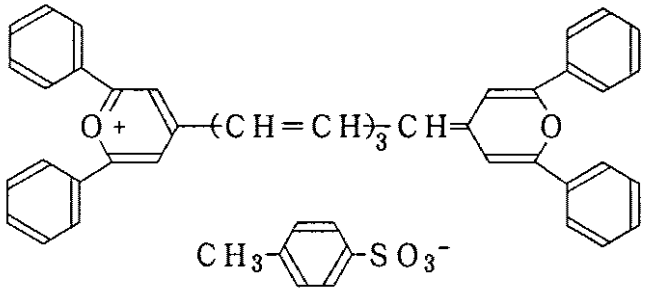
S－40



S－41



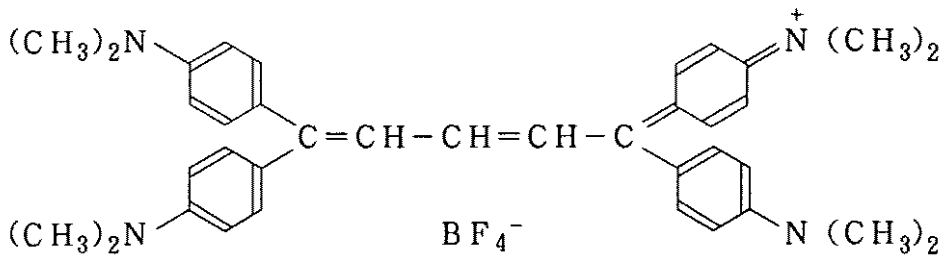
S－42



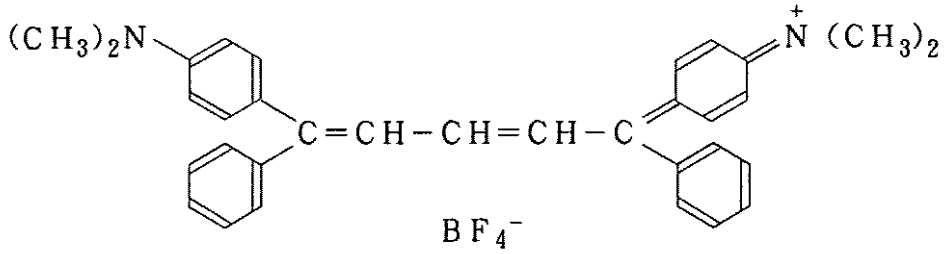
【００２７】
【表１３】

第 1 表 （つづき）

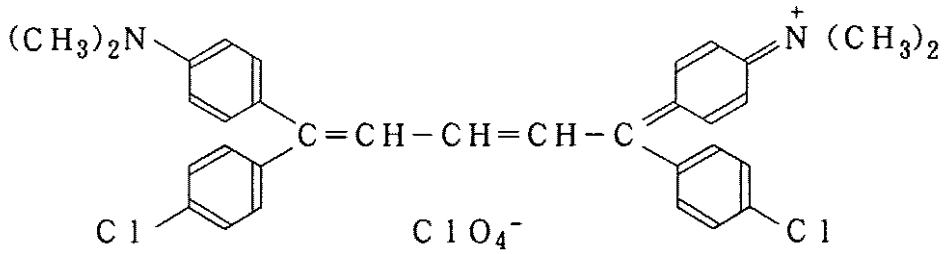
S－43



S－44



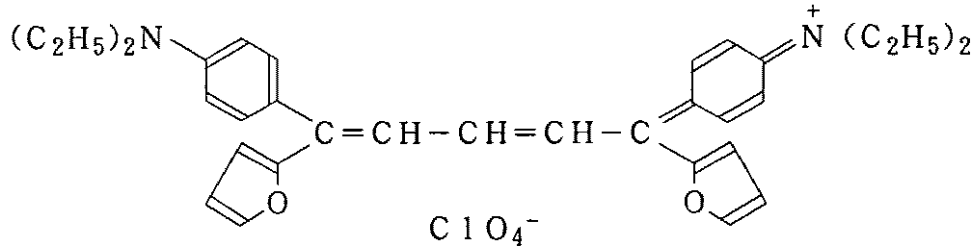
S－45



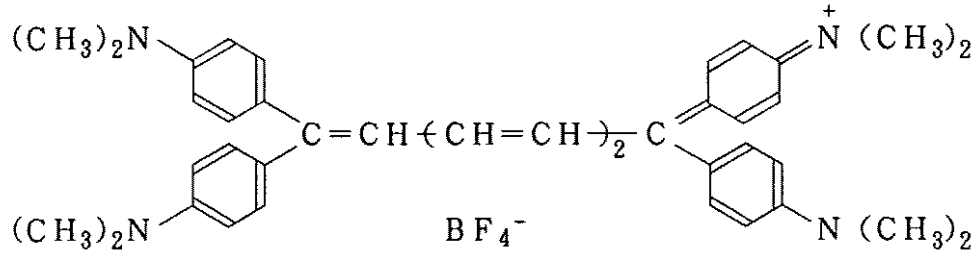
【００２８】
【表１４】

第 1 表 （つづき）

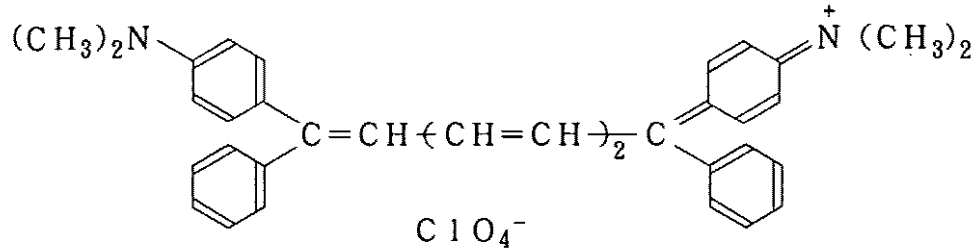
S－46



S－47



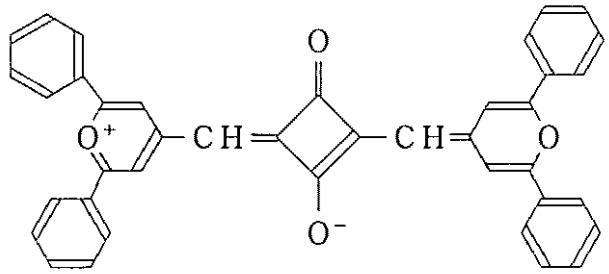
S－48



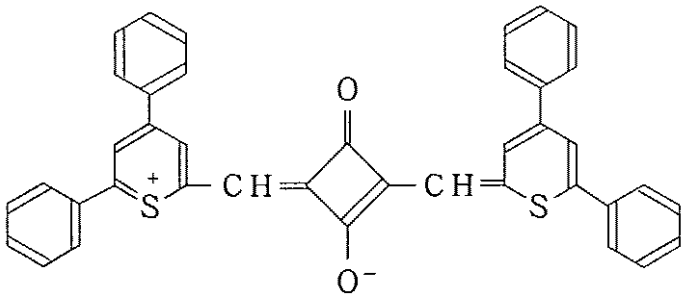
【００２９】
【表１５】

第　1　表　（つづき）

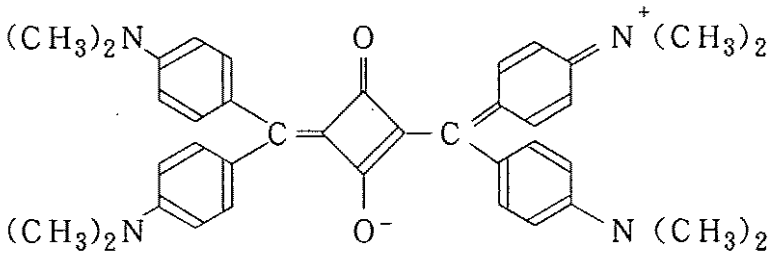
S－49



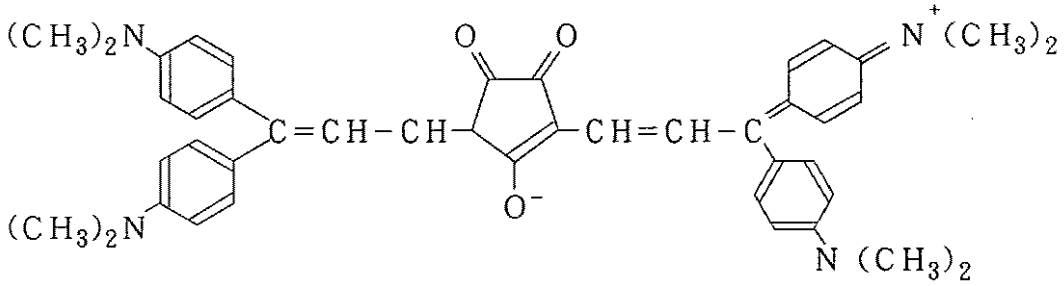
S－50



S－51



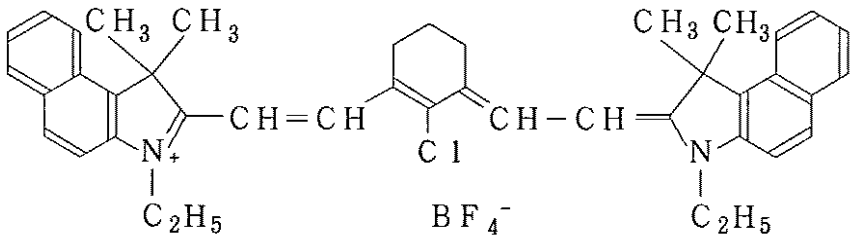
S－52



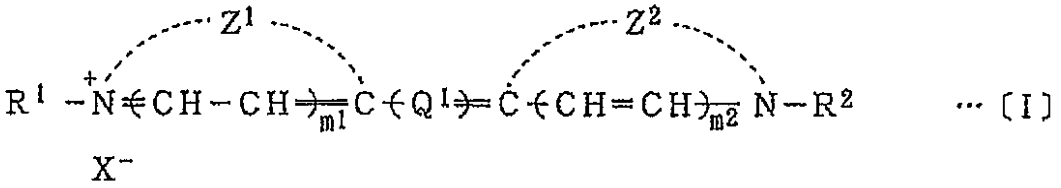
【００３０】
【表１６】

第 1 表 （つづき）

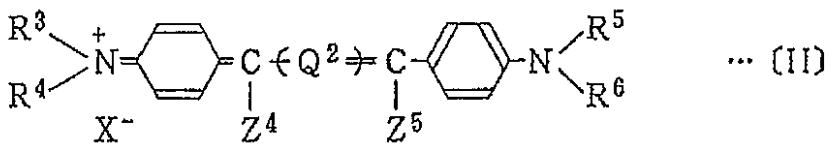
S－53



【００３１】
これらの色素は常法に従って合成し得る。
これらの内、シアニン色素、ポリメチン色素、スクアリリウム色素、クロコニウム色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素が好ましい。更に、シアニン色素、ポリメチン色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素がより好ましい。
これらの内、特に好ましい色素は、波長域６５０～９００ｎｍにおいては下記一般式［Ｉ］で表されるシアニン色素または一般式［II］で表されるポリメチン色素であり、波長域８００～１３００ｎｍにおいては下記一般式［III]表されるピリリウム色素またはチオピリリウム色素である。
【００３２】
【化５】



【００３３】
［式中、$R^1$ 、$R^2$ は置換基を有していても良い$C_8$ 以下のアルキル基であり、該置換基は、フェニル基、フェノキシ基、アルコキシ基、スルホン酸基、カルボキシル基であり；$Q^1$ は置換基を有していても良いヘプタメチン基であり、該置換基は、$C_8$ 以下のアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基であるか、該ヘプタメチン基がその２つのメチン炭素上の置換基が相互に結合して形成された置換基を有していても良いシクロヘキセン環またはシクロペンテン環を含むものであっても良く、該置換基は$C_6$ 以下のアルキル基またはハロゲン原子であり；$m^1$ 、$m^2$ は各々が０または１であり；$Z^1$ 、$Z^2$ は含窒素複素環を形成するに必要な原子群であり；$X^-$ は対アニオンを示す。］
【００３４】
【化６】

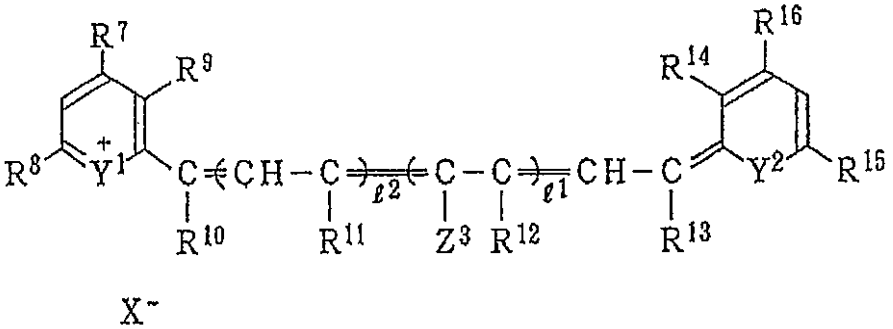


【００３５】
［式中、$R^3$ ～$R^6$ は$C_8$ 以下のアルキル基であり；$Z^4$ 、$Z^5$ は置換基を有していても

良いアリール基であり、該アリール基は、フェニル基、ナフチル基、フリル基またはチエニル基であり、該置換基は$C_4$以下のアルキル基、$C_8$以下のアルキル基を有するジアルキルアミノ基、$C_8$以下のアルコキシ基およびハロゲン原子である。$Q^2$はトリメチン基またはペンタメチン基を示し；$X^-$は対アニオンを示す。］

【００３６】

【化７】



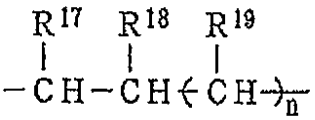
… 〔III〕

【００３７】

［式中、$Y^1$、$Y^2$は酸素または硫黄原子；$R^7$、$R^8$、$R^{15}$および$R^{16}$は置換基を有していても良いフェニル基またはナフチル基であり、該置換基は$C_8$以下のアルキル基もしくは$C_8$以下のアルコキシ基であり；$l^1$と$l^2$は各々独立に０または１を示し；$R^9$～$R^{14}$は水素原子または$C_8$以下のアルキル基を示すかあるいは各々独立に$R^9$と$R^{10}$、$R^{11}$と$R^{12}$または$R^{13}$と$R^{14}$とが相互に結合して

【００３８】

【化８】



【００３９】

（但し$R^{17}$～$R^{19}$は水素原子または$C_6$以下のアルキル基であり、ｎは０または１を示す。）の連結基を形成しても良く；$Z^3$はハロゲン原子または水素原子；$X^-$は対アニオンを示す。］

以上の［Ｉ］、［II］および［III]式における対アニオン$X^-$を具体的に示すに、例えば、$Cl^-$、$Br^-$、$I^-$、$ClO_4^-$、$BF_4^-$、$PF_6^-$等の無機酸アニオン、ベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、ナフタレン－１－スルホン酸、酢酸の様な有機酸アニオンを挙げることができる。

これらの光吸収色素の本発明のポジ型感光性組成物中における使用割合は、重量比で好ましくは０．１～３０％、より好ましくは１～２０％である。

【００４０】

次に、本発明のポジ型感光性組成物に用いられる第２成分である主として化学変化以外の変化によって、アルカリ現像液に対する溶解性が変化し得る高分子化合物（以下、高分子または樹脂と称す）（ｂ）について説明する。このような高分子としては、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、アクリル酸誘導体の共重合体等のアルカリ可溶性樹脂等が挙げられるが、これらのうちノボラック樹脂またはポリビニルフェノール樹脂が好ましい。

【００４１】

ノボラック樹脂としては、フェノール、ｍ－クレゾール、ｏ－クレゾール、ｐ－クレゾール、２，５－キシレノール、３，５－キシレノール、レゾルシン、ピロガロール、ビスフェノール、ビスフェノール－Ａ、トリスフェノール、ｏ－エチルフェノール、ｍ－エチル

フェノール、ｐ－エチルフェノール、プロピルフェノール、ｎ－ブチルフェノール、ｔ－ブチルフェノール、１－ナフトール、２－ナフトール等の芳香族炭化水素類の少なくとも１種を酸性触媒下、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類及び、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類から選ばれた少なくとも１種のアルデヒド類又はケトン類と重縮合させたものが挙げられる。

【００４２】

ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの代わりに、それぞれパラホルムアルデヒド及びパラアルデヒドを使用してもよい。ノボラック樹脂のゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（以下、ＧＰＣと略す）測定によるポリスチレン検算重量平均分子量（以下、ＧＰＣ測定による重量平均分子量をＭｗと略す）が好ましくは１，０００～１５，０００、特に好ましくは１，５００～１０，０００のものが用いられる。

【００４３】

ノボラック樹脂の芳香族炭化水素類としては、より好ましくは、フェノール、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、２，５－キシレノール、及び３，５－キシレノール、レゾルシンから選ばれる少なくとも１種のフェノール類をホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類の中から選ばれる少なくとも１種と重縮合したノボラック樹脂が挙げられる。

【００４４】

中でも、ｍ－クレゾール：ｐ－クレゾール：２，５－キシレノール：３，５－キシレノール：レゾルシンの混合割合がモル比で４０～１００：０～５０：０～２０：０～２０：０～２０のフェノール類または、フェノール：ｍ－クレゾール：ｐ－クレゾールの混合割合がモル比で１～１００：０～７０：０～６０のフェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック樹脂が好ましい。アルデヒド類の中でも、特にホルムアルデヒドが好ましい。尚、後述する如く、本発明の感光性組成物は、更に溶解抑止剤を含んでいても良く、その場合、ｍ－クレゾール：ｐ－クレゾール：２，５－キシレノール：３，５－キシレノール：レゾルシンの混合割合がモル比で７０～１００：０～３０：０～２０：０～２０のフェノール類または、フェノール：ｍ－クレゾール：ｐ－クレゾールの混合割合がモル比で１０～１００：０～６０：０～４０のフェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック樹脂が好ましい。

【００４５】

ポリビニルフェノール樹脂としては、ｏ－ヒドロキシスチレン、ｍ－ヒドロキシスチレン、ｐ－ヒドロキシスチレン、２－（ｏ－ヒドロキシフェニル）プロピレン、２－（ｍ－ヒドロキシフェニル）プロピレン、２－（ｐ－ヒドロキシフェニル）プロピレンなどのヒドロキシスチレン類の単独または２種以上の重合体が挙げられる。ヒドロキシスチレン類は芳香環に塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲンあるいは$C_1$～$C_4$のアルキル置換基等の置換基を有していてもよく、従ってポリビニルフェノール類としては、芳香環にハロゲン又は$C_1$～$C_4$のアルキル置換基を有していても良いポリビニルフェノールが挙げられる。

【００４６】

ポリビニルフェノール樹脂は、通常、置換基を有していてもよいヒドロキシスチレン類を単独で又は２種以上をラジカル重合開始剤またはカチオン重合開始剤の存在下で重合することにより得られる。かかるポリビニルフェノール樹脂は、一部水素添加を行なったものでもよい。

又、ｔ－ブトキシカルボニル基、ピラニル基、フラニル基などでポリビニルフェノール類の一部のＯＨ基を保護した樹脂でもよい。ポリビニルフェノール樹脂のＭｗは、好ましくは１，０００～１００，０００、特に好ましくは１，５００～５０，０００のものが用いられる。

【００４７】

ポリビニルフェノール樹脂としては、より好ましくは、芳香環に$C_1$～$C_4$のアルキル置

換基を有していてもよいポリビニルフェノールが挙げられ、未置換のポリビニルフェノールが特に好ましい。
以上のノボラック樹脂またはポリビニルフェノール樹脂のＭｗが、上記範囲よりも小さいと十分な塗膜が得られず、この範囲よりも大きいと未露光部分のアルカリ現像液に対する溶解性が小さくなり、パターンが得られない傾向にある。
【００４８】
上述の樹脂のうち、特に、ノボラック樹脂が好ましい。
本発明で用いられる前記の成分（ａ）及び成分（ｂ）から成るポジ型感光性組成物中におけるこれら樹脂の使用割合は重量比で好ましくは７０％～９９．９％であり、特に好ましくは８０％～９９％である。
本発明の感光性組成物は、その成分として、光吸収色素（ａ）と、前記アルカリ可溶性樹脂（ｂ）から成る配合物のアルカリ性現像液に対する溶解速度を低減し得る溶解抑止剤（ｃ）（以下、単に溶解抑止剤と称す）を更に含んでいてもよい。
【００４９】
本発明の感光性組成物において、溶解抑止剤を含有させた場合、感光性組成物がしばしば良好なポジ型感光特性を示すことがある。本組成物において、該溶解抑止剤の作用については必ずしも明らかでないが、少なくとも、本組成物による感光材料は非露光部において該溶解抑止剤の添加による現像液に対する溶解抑止特性を示す一方、露光部においてはその効果が解消するばかりではなく、しばしば溶解促進効果を示し、即ち、露光部と未露光部とのコントラストを増大させる効果を示し、その結果、良好なポジ画像をもたらすものと考えられる。但し、本発明の組成物は、化学変化以外の変化によってアルカリ現像液に対する溶解性が変化するものであるため、溶解抑止剤も露光による化学変化をうけない化合物であるべきであり、換言すれば光熱変換物質により、実質的に光化学的増感作用を受けない化合物である。
【００５０】
また、本願発明の感光性組成物には、アルカリ可溶性樹脂（ｂ）と光吸収色素（ａ）が必須成分として含まれているので、溶解抑止剤（ｃ）は上述の通り、成分（ａ）及び（ｂ）の配合物の溶解を抑止する作用を示すものであるが、実質的には、アルカリ可溶性樹脂（ｂ）の溶解を抑止しているものと考えられる。
該溶解抑止剤は、少なくとも、それの添加により前記成分（ａ）及び（ｂ）からなる配合物のアルカリ現像液に対する溶解速度を８０％以下に抑制する化合物でなければならないが、好ましくは、該溶解速度が５０％以下に、更に好ましくは３０％以下に抑制する化合物である。
【００５１】
簡便な溶解抑止効果の測定方法としては、例えば、先ず、支持体上に前記成分（ａ）及び成分（ｂ）の所定量の配合物を塗布し、それを当該アルカリ性現像液に浸漬し、その浸漬時間と膜厚減少量との相関性を求める。次に溶解抑止剤、試料の所定量を前記の配合物に添加した後、前と同一膜厚にて塗布し、同様にして浸漬時間と膜厚減少量との関係を求める。これらの測定値から両者の溶解速度比を求めることができるから、用いた溶解抑止剤の試料の溶解速度低減効果をその相対速度として測定し得る。具体例として、ノボラック樹脂の２０重量相当％の量、抑止剤を付加的に添加した場合のそれらの事例を実施例中に記載した。
【００５２】
本発明に用いられる有効な溶解抑止剤としては広範な化合物が適用し得ることが分った。しかし該溶解抑止剤は感光層中に安定して残留しなければならないから、常温、常圧で固体、もしくは常圧で沸点１８０℃以上の液体であることが好ましい。有効なこれらの化合物を例示するに、スルホン酸エステル、リン酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、芳香族ジスルホン、カルボン酸無水物、芳香族ケトン、芳香族アルデヒド、芳香族アミン及び芳香族エーテル化合物を挙げることができ、これらは単独で又は２種以上混合して使用できる。

【００５３】
更に、それらを具体的に例示するに、例えば、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸－ｎ－ヘキシル、ベンゼンスルホン酸フェニル、ベンゼンスルホン酸ベンジル、ベンゼンスルホン酸フェニルエチル、ｐ－トルエンスルホン酸エチル、ｐ－トルエンスルホン酸－ｔ－ブチル、ｐ－トルエンスルホン酸－ｎ－オクチル、ｐ－トルエンスルホン酸－２－エチルヘキシル、ｐ－トルエンスルホン酸フェニル、ｐ－トルエンスルホン酸フェニルエチル、１－ナフタレンスルホン酸エチル、２－ナフタレンスルホン酸フェニル、１－ナフタレンスルホン酸ベンジル、１－ナフタレンスルホン酸フェニルエチル、ビスフェノールＡジメチルスルホネート等のスルホン酸エステル類；リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリ（２－エチルヘキシル）、リン酸トリフェニル、リン酸トリトリル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ－（１－ナフチル）等のリン酸エステル類；安息香酸メチル、安息香酸ｎ－ヘプチル、安息香酸フェニル、安息香酸１－ナフチル、１－ピリジンカルボン酸ｎ－オクチル、トリス（ｎ－ブトキシカルボニル）－ｓ－トリアジン等の芳香族カルボン酸エステル類；モノ、ジまたはトリクロル酢酸無水物、フェニルコハク酸無水物、マレイン酸無水物、無水フタル酸、無水安息香酸等のカルボン酸無水物；ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンジル、４，４′－ジメチルアミノベンゾフェノン等の芳香族ケトン類；ｐ－ジメチルアミノベンズアルデヒド、ｐ－メトキシベンズアルデヒド、ｐ－クロロベンズアルデヒド、１－ナフトアルデヒド等の芳香族アルデヒド類；トリフェニルアミン、ジフェニルアミン、トリトリルアミン、ジフェニルナフチルアミン等の芳香族アミン類；エチレングリコールジフェニルエーテル、２－メトキシナフタレン、ジフェニルエーテル、４，４′－ジエトキシビスフェノールＡ等の芳香族エーテル類を挙げることができる。これらの化合物には本発明の効果を損なわない種類の置換基、例えばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基等で置換されていても良い。更に、また、ポリマーや樹脂等に組み込まれた構造を有していても良く、例えば、ノボラック樹脂やポリビニルフェノールの水酸基へエステル結合により担持させたスルホン酸エステル等が挙げられ、これらはしばしば良好な抑止効果を与える。

【００５４】
これらの溶解抑止剤として、その構造中に紫外光に対し感光性を有する種類のもの、例えば、ｏ－キノンジアジドスルホン酸エステル等のｏ－キノンジアジド基含有化合物やジフェニルジスルホン等の芳香族ジスルホン類を含んでいる場合は、通常、黄色灯下で作業を行う必要があるのに対して、本発明の具体的態様は紫外光に対し実質的な感光性を有しない溶解抑止剤を用いた技術である。本発明における感光性組成物は本明細書の実施例に於て例示した様に、白色灯の環境下での長時間作業に耐えられる感光材料であって、実技上、更に、大きな利点をもたらす。所望により用いられるこれらの溶解抑止剤（ｃ）は前述の成分（ａ）、成分（ｂ）の合計重量に対し、好ましくは５０重量％以下、より好ましくは４０重量％以下の量、付加的に添加しても良い。

【００６０】
本発明に使用する感光性組成物は、通常、上記各成分を適当な溶媒に溶解して用いられる。溶媒としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与える溶媒であれば特に制限はないが、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、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどのプロピレングリコール系溶媒、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチル－２－ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチルなどのエステル系溶媒、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコールなどのアルコール系溶媒、シクロヘキサノン、メチルアミルケトンなどのケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチル

アセトアミド、Ｎ－メチルピロリドンなどの高極性溶媒、あるいはこれらの混合溶媒、さらにはこれらに芳香族炭化水素を添加したものなどが挙げられる。溶媒の使用割合は、感光性組成物の総量に対して通常重量比として１～２０倍程度の範囲である。

【００６１】

なお、本発明の感光性組成物は、その性能を損なわない範囲で種々の添加剤、例えば染料、顔料、塗布性改良剤、現像改良剤、密着性改良剤、感度改良剤、感脂化剤等を含有することも可能である。

本発明に使用する感光性組成物を支持体表面に設ける際に用いる塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアーナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等を用いることが可能である。塗布量は用途により異なるが、例えば０．１～１０．０ｇ／$m^2$（固形分として）が好ましい。また乾燥温度としては、例えば２０～１５０℃、好ましくは３０～１２０℃が採用される。

【００６２】

本発明に使用する感光性組成物を用いた感光層を設ける支持体としては、アルミニウム、亜鉛、鋼、銅等の金属板、並びにクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄等がメッキ又は蒸着された金属板、紙、プラスチックフィルム及びガラス板、樹脂が塗布された紙、アルミニウム等の金属箔が張られた紙、親水化処理したプラスチックフィルム等が挙げられる。このうち好ましいのはアルミニウム板である。本発明の感光性平版印刷版の支持体としては、塩酸または硝酸溶液中での電解エッチングまたはブラシ研磨による砂目立て処理、硫酸溶媒中での陽極酸化処理および必要に応じて封孔処理等の表面処理が施されているアルミニウム板を用いることがより好ましい。

【００６３】

本発明の感光性平版印刷版を画像露光する光源としては６５０～１３００ｎｍの近赤外レーザー等の光線を発生する光源が好ましく、例えばＹＡＧレーザー、半導体レーザー、ＬＥＤ等を挙げることが出来、特に小型で長寿命な半導体レーザーやＹＡＧレーザーが好ましい。これらのレーザー光源により、通常、走査露光後、現像液にて現像し画像を有する平版印刷版を得ることができる。

【００６４】

また、レーザー光源は、通常、レンズにより集光された高強度の光線（ビーム）として感光材表面を走査するが、それに感応する本発明のポジ型平版印刷版の感度特性（ｍＪ／ｃ$m^2$）は感光材表面で受光するレーザービームの光強度（ｍＪ／ｓ・ｃ$m^2$）に依存することがある。ここで、レーザービームの光強度（ｍＪ／ｓ・ｃ$m^2$）は、版面上でのレーザービームの単位時間当たりのエネルギー量（ｍＪ／ｓ）を光パワーメーターにより測定し、また感光材表面におけるビーム径（照射面積；ｃ$m^2$）を測定し、単位時間当たりのエネルギー量を照射面積で除することにより求めることができる。レーザービームの照射面積は、通常、レーザーピーク強度の１／$e^2$ 強度を超える部分の面積で定義されるが、簡易的には相反則を示す感光材を感光させて測定することもできる。

【００６５】

本発明に用いられる光源の光強度としては、２．０×$10^6$ ｍＪ／ｓ・ｃ$m^2$ 以上であることが好ましく、１．０×$10^7$ ｍＪ／ｓ・ｃ$m^2$ 以上であることが更に好ましい。光強度が上記の範囲であれば、本発明のポジ型平版印刷版の感度特性が向上し、走査露光時間が短くすることができ実用的に大きな利点が得られる。

【００６６】

本発明の感光性平版印刷版の現像に用いる現像液としては特にアルカリ水溶液を主体とするアルカリ現像液が好ましい。

上記アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩の水溶液が挙げられる。アルカリ金属塩の濃度は０．１～２０重量％が好ましい。又、該現像液中に必要に応じアニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等やアルコール等の有機溶媒を加えることができる。

【００６７】
【実施例】
以下に本発明を実施例により更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、これらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中のエステル化率は仕込み比より求めた値で示した。
〔平版印刷版の作製〕
〔アルミニウム板（１）の作製〕
厚さ０．２４ｍｍのアルミニウム板（材質１０５０、調質Ｈ１６）を、５重量％の水酸化ナトリウム水溶液中で６０℃で１分間脱脂処理を行なった後、０．５モル／リットルの濃度の塩酸水溶液中において、温度２５℃、電流密度６０Ａ／ｄｍ$^2$、処理時間３０秒の条件で電解エッチング処理を行なった。次いで５重量％水酸化ナトリウム水溶液中で６０℃、１０秒間のデスマット処理を施した後、２０重量％硫酸溶液中で、温度２０℃、電流密度３Ａ／ｄｍ$^2$、処理時間１分の条件で陽極酸化処理を行なった。更に、８０℃の熱水で２０秒間熱水封孔処理を行ない、平版印刷版用支持体のアルミニウム板（１）を作製した。
【００６８】
実施例１～１０
下記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板（１）上にワイヤーバーで塗布し、８５℃にて２分間乾燥させた後、５５℃のオーブン中で安定させ、膜厚２４ｍｇ／ｄｍ$^2$の感光性層を設け、感光性平版印刷版を得た。
〔感光液〕

| | |
|---|---|
| 高分子化合物：第２表記載のノボラック樹脂 | ０．９ｇ |
| 光吸収色素：第２表記載の化合物 | 第２表記載の配合量 |
| 色材：ビクトリアピュアーブルーＢＯＨ | ０．００８ｇ |
| 溶媒：シクロヘキサノン | ９ｇ |

【００６９】
次に、上記感光性平版印刷版を回転ドラム上に取り付け、黄色灯下で半導体レーザー（アプライドテクノ社製、８３０ｎｍ）をレンズで２５μｍのビーム径に絞ったレーザー光（４０ｍＷ）により走査露光を行った。次いでアルカリ性現像液ＳＤＲ－１（コニカ社製、ポジ型平版用）を第２表記載の倍率に希釈し、２５℃、３０秒間現像を行った。得られたポジ画線が２５μｍ幅を与える最大ドラム回転数より、感度をエネルギー値として求めた。結果を第２表に示した。
【００７０】
【表１７】

第　2　表

| 実施例 | ノボラック樹脂 | 光吸収色素〔添加%〕 | ＳＤＲ－１の希釈倍率 | 感　度〔mJ/cm²〕 |
|---|---|---|---|---|
| 実施例１ | ＳＫ－１８８ | Ｓ－５３〔３%〕 | １２倍 | １１０ |
| 実施例２ | ＳＫ－１３５ | Ｓ－５３〔３%〕 | ６倍 | ８０ |
| 実施例３ | ＳＫ－１３６ | Ｓ－５３〔３%〕 | １２倍 | １００ |
| 実施例４ | ＳＫ－２２３ | Ｓ－５３〔３%〕 | ６倍 | ８０ |
| 実施例５ | ＳＫ－２２３ | Ｓ－５３〔６%〕 | ６倍 | ７５ |
| 実施例６ | ＳＫ－１３５ | Ｓ－４〔３%〕 | ６倍 | １８０ |
| 実施例７ | ＳＫ－１３５ | Ｓ－４３〔３%〕 | ６倍 | ８０ |
| 実施例８ | ＳＫ－１３５ | Ｓ－１１〔３%〕 | ６倍 | １２０ |
| 実施例９ | ＳＫ－１３５ | Ｓ－２２〔３%〕 | ６倍 | １４０ |
| 実施例10 | ＳＫ－１３５ | Ｓ－２３〔３%〕 | ６倍 | １４０ |

第２表中、ノボラック樹脂の欄の略号は、それぞれ以下のノボラック樹脂を表わす。なお（　）内はフェノール／ｍ－クレゾール／ｐ－クレゾールのモル%比である。

ＳＫ－１８８；住友ジュレス社製ＳＫ－１８８（５０／３０／２０）
ＳＫ－１３５；住友ジュレス社製ＳＫ－１３５（　０／７０／３０）
ＳＫ－１３６；住友ジュレス社製ＳＫ－１３６（　０／９０／１０）
ＳＫ－２２３；住友ジュレス社製ＳＫ－２２３（　５／５７／３８）

第２表中、光吸収色素の欄の略号は、それぞれ第１表に挙げた化合物を表わす。

【００７１】

実施例１１～１９、参考例１～３

次にこれらの感光性平版印刷版の一部に関し次の方法によりレーザー光の光強度の影響を調べた。

即ち、感光材表面での前記半導体レーザー（８３０ｎｍ）の受光エネルギーを４０ｍｗに固定し、光強度はレンズによる集光度を調節し適宜変化させ、それぞれに対応した感度を求めた。感度は露光ビーム径を再現する画線（ポジ）を与えるドラム回転数より求めた。なおレーザー受光エネルギーは光パワーメーターＴＱ８２１０（アドバンテスト社製）を

用いて測定した。
得られた感度ｍＪ／ｃｍ$^2$ の結果を第３表に示した。
【００７２】
【表１８】

第　３　表

| 感光性平版印刷版 / 光強度 | 実施例２の平版印刷版 | | 実施例４の平版印刷版 | | 実施例５の平版印刷版 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $12.7\times10^6$ mJ/s・cm$^2$ | 実施例11 | 100 mJ/cm$^2$ | 実施例14 | 100 mJ/cm$^2$ | 実施例17 | 90 mJ/cm$^2$ |
| $8.13\times10^6$ | 実施例12 | 300 | 実施例15 | 240 | 実施例18 | 160 |
| $5.66\times10^6$ | 実施例13 | 3,600 | 実施例16 | 2,700 | 実施例19 | 1,800 |
| $1.04\times10^6$ | 参考例1 | >7,200 | 参考例2 | >7,200 | 参考例3 | >7,200 |

なお、第３表中「>7,200」とあるのは、7,200mJ/cm$^2$ では画像形成されなかった（画線部の抜けなし）ことを意味する。

【００７３】
実施例２０～２６、２８～３５、３７～４２、参考例４～８
　下記成分によりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板（１）上のワイヤーバーで塗布し、８５℃にて２分間乾燥させた後、５５℃のオーブン中で安定させ、膜厚２０ｍｇ／ｄｍ$^2$ の感光性層を設け、感光性平版印刷版を得た。
【００７４】
〔感光液〕

| | |
|---|---|
| 光吸収色素：第４表記載の化合物 | ０．０１５ｇ |
| 高分子化合物：ノボラック樹脂：前記のＳＫ－１８８ | ０．５ｇ |
| 溶解抑止剤：第４表に記載の化合物 | ０．１ｇ |
| 溶媒：シクロヘキサノン | ５．３ｇ |

続いて以下の項目について評価した。その結果を第４表に示す。
【００７５】
〔感度〕
上記感光性平版印刷版に関して実施例１と同様な方法により、感度をエネルギー値として求めた。但し、アルカリ性現像液ＳＤＲ－１を標準倍率（６倍）で希釈し使用した。
【００７６】
〔溶解抑止効果〕
上記感光性平版印刷版をアルカリ性現像液に浸漬し、感光性層が全て溶解するまでの時間（秒）を計測した。溶解抑止効果の値を下記式により求めた。

【００７７】
【数１】

$$\text{溶解抑止効果} = \frac{\text{参考例－４における感光性層の溶解時間}}{\text{各例における感光性層の溶解時間}}$$

【００７８】
溶解抑止効果の値の低いほど、溶解に要する時間が長く、即ち溶解抑止効果が高いことを表す。

【００７９】
【表１９】

第 4 表

| | 光吸収色素 | 溶解抑止剤 | 感度 (mJ/cm$^2$) | 溶解抑止効果 |
|---|---|---|---|---|
| 実施例20 | S－1 | p-トルエンスルホン酸フェニルエチル | 110 | 0.25 |
| 実施例21 | S－1 | p-トルエンスルホン酸エチル | 110 | 0.4 |
| 実施例22 | S－1 | p-トルエンスルホン酸フェニル | 110 | 0.3 |
| 実施例23 | S－1 | 1,2,3-ピロガロールジトシレート | 80 | 0.2 |
| 実施例24 | S－1 | リン酸トリス(2-エチルヘキシル) | 110 | 0.15 |
| 実施例25 | S－1 | リン酸トリフェニル | 110 | 0.1 |
| 実施例26 | S－1 | フタル酸ジメチル | 110 | 0.4 |
| 実施例28 | S－1 | ベンゾフェノン | 80 | 0.1 |
| 実施例29 | S－1 | p-ジメチルアミノベンズアルデヒド | 80 | 0.2 |
| 実施例30 | S－1 | トリフェニルアミン | 80 | 0.1 |
| 実施例31 | S－1 | エチレングリコールジフェニルエーテル | 80 | 0.15 |
| 実施例32 | S－1 | 2－メトキシナフタレン | 80 | 0.35 |
| 実施例33 | S－1 | 無水モノクロロ酢酸 | 110 | 0.05 |
| 実施例34 | S－1 | 無水フェニルマレイン酸 | 80 | 0.3 |
| 実施例35 | S－1 | ピロガロール-アセトン樹脂のp-トルエンスルホン酸エステル *1 | 110 | 0.25 |
| 実施例37 | S－4 | p-トルエンスルホン酸フェニルエチル | 220 | 0.3 |
| 実施例38 | S－43 | p-トルエンスルホン酸フェニルエチル | 80 | 0.25 |
| 実施例39 | S－8 | p-トルエンスルホン酸フェニルエチル | 80 | 0.2 |
| 実施例40 | S－13 | p-トルエンスルホン酸フェニルエチル | 110 | 0.25 |

【００８０】
【表２０】

第　4　表　（つづき）

| | 光吸収色素 | 溶解抑止剤 | 感度 ($mJ/cm^2$) | 溶解抑止効果 |
|---|---|---|---|---|
| 実施例41 | S－21 | p-ﾄﾙｴﾝｽﾙﾎﾝ酸ﾌｪﾆﾙｴﾁﾙ | １４０ | 0.25 |
| 実施例42 | S－25 | p-ﾄﾙｴﾝｽﾙﾎﾝ酸ﾌｪﾆﾙｴﾁﾙ | １６０ | 0.2 |
| 参考例４ | S－１ | 添加せず | 画像形成せず | 1 |
| 参考例５ | S－１ | トリメチロールエタン | 画像形成せず | 0.9 |
| 参考例６ | S－１ | 1,4-ｼｸﾛﾍｷｻﾝｼﾞｵﾝ | 画像形成せず | 1 |
| 参考例７ | S－１ | 1,4-ｼｸﾛﾍｷｻﾝｼﾞｵｰﾙ | 画像形成せず | ＞1 |
| 参考例８ | S－１ | 安息香酸 | 画像形成せず | ＞1 |

＊１：ピロガロール－アセトン樹脂の重量平均分子量：２５００（エステル化率２０％）
尚、第４表中、光吸収色素の欄の略号は、それぞれ第１表に挙げた化合物を表す。また、感度の欄に「画像形成せず」とあるのは、感光層が全面溶解したことを示す。

【００８１】

実施例４３

実施例２０と同一の組成比から成る感光層を塗設した感光性平版印刷版を作成、同例と同条件の半導体レーザーを用いて１５０ｍＪ／ｃｍ$^2$ の露光量で印刷用パターンを焼き付け、印刷版を作成した。これを用いて４万枚の印刷を行なった結果、良好な印刷画像を得ることができた。

【００８２】

実施例４４

実施例２０と同一の感光材料を４０Ｗの白色蛍光灯２本（ＦＬＲ４０ＳＷ、三菱電機社製）の光源から２ｍの距離において２時間全面暴露した後実施例２０と同様な方法により画像露光を行なった。その結果、実施例２０と同様な良好なポジ画像が得られ特に異状は認められなかった。

【００８３】

実施例４５

実施例３３と同一の感光材料を実施例４４と同様な条件下で評価し同様な良好なポジ画像を得た。

実施例４６

実施例２５と同一の感光材料を実施例４４と同様な条件下で評価し、同様に良好なポジ画像を得た。

【００８４】

比較例１

実施例２０と同一の光吸収色素を用いて下記組成から成る感光液を用いて同様に塗布、乾燥し化学増幅型のネガ型感光材料を作成した。

| | |
|---|---|
| 高分子化合物；実施例２０と同一のもの | ０．５ｇ |
| 光吸収色素；実施例２０と同一のもの | ０．０１５ｇ |
| 架橋剤サイメル３００（三井サイアナミッド社製） | ０．１ｇ |

トリス－（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン　　０．０１５ｇ
得られた感光材料を実施例４４と同様な条件で全面暴露の後同様に画像露光し、１００℃３分間加熱後、同様な現像液で現像した。その結果全面に強いカブリが生じネガ画像は得られなかった。
【００８５】
比較例２
市販ポジ型ＰＳ版ＫＭ－３（コニカ社製）を用いて実施例４４と同一の条件で全面暴露し同様な現像液で現像した。その結果、画像は全面溶解しポジ画像は全く得られなかった。
【００８６】
実施例４７～４９、５３～６０、参考例９、１１～１４
　下記成分によりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板（１）上のワイヤーバーで塗布し、８５℃にて２分間乾燥させた後、５５℃のオーブン中で安定させ、膜厚２４ｍｇ／ｄｍ$^2$ の感光性層を設け、第５表に記載の感光性平版印刷版（Ａ、Ｃ～Ｆ）を得た。
【００８７】
〔感光液〕

| | |
|---|---|
| 光吸収色素：Ｓ－５３（第１表記載の化合物） | ０．０１３５ｇ |
| 高分子化合物：前記のＳＫ－１８８ | ０．５ｇ |
| 溶解抑止剤：第５表に記載の化合物 | ０．１５ｇ |
| 色材：ビクトリアピュアーブルーＢＯＨ | ０．００４ｇ |
| 溶媒：シクロヘキサノン | ５．５ｇ |

【００８８】
【表２１】

第　５　表

| 感光性平版印刷版 | 溶　解　抑　止　剤 |
|---|---|
| A | ピロガロールーアセトン樹脂のｐ－トルエンスルホン酸エステル*1 |
| C | トリフェニルアミン |
| D | エチレングリコールジフェニルエーテル |
| E | リン酸トリフェニル |
| F | 無水モノクロロ酢酸 |

＊１　ピロガロールアセトン樹脂の重量平均分子量：２５００（エステル化率２０％）

【００８９】
次にこれらの感光性平版印刷版に関し実施例１１と同様の方法により同一の半導体レーザーを用い光強度の影響を調べた。
光強度は第６表に示す通り、４段階に変化させ、それぞれに対応した感度を求めた。
得られた結果を第６表に示す。
【００９０】
【表２２】

第６表

| 感光性平版印刷版 / 光強度 | A | | C | | D | | E | | F | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $12.7\times10^{8}$ mJ/s・cm² | 実施例47 | 100 mJ/cm² | 実施例53 | 80 mJ/cm² | 実施例55 | 100 mJ/cm² | 実施例57 | 100 mJ/cm² | 実施例59 | 120 mJ/cm² |
| $8.13\times10^{6}$ | 実施例48 | 690 | | — | | — | | — | | — |
| $5.66\times10^{6}$ | 実施例49 | 3,600 | 実施例54 | 1,300 | 実施例56 | 3,000 | 実施例58 | 3,000 | 実施例60 | 3,600 |
| $1.04\times10^{6}$ | 参考例9 | >7,200 | 参考例11 | >7,200 | 参考例12 | >7,200 | 参考例13 | >7,200 | 参考例14 | >7,200 |

なお、第６表中「>7,200」とあるのは、7,200mJ/cm² では画像形成されなかったこと（画線部の抜けなし）を意味する。

【００９１】

実施例６１～６７

下記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板（１）上にワイヤーバーで塗布し、８５℃にて２分間乾燥させた後、５５℃のオーブン中で安定させ、膜厚２４ｍｇ／ｄｍ² の感光性層を設け、感光性平版印刷版を得た。

［感光液］

高分子化合物：ノボラック樹脂ＳＫ－１３５　０．９ｇ
光吸収色素：第７表記載の化合物　０．０２７ｇ
色材：ビクトリアピュアーブルーＢＯＨ　０．００８ｇ
溶媒：シクロヘキサノン／クロロホルム（＝３Ｖ／１Ｖ）　１２ｇ

【００９２】

次に、上記感光性平版印刷版を回転ドラム上に取り付け、黄色灯下でＹＡＧレーザー（アプライドテクノ社製、１０６４ｎｍ）をレンズで３０μｍのビーム径に絞ったレーザー光（４８０ｍＷ）により走査露光を行った。次いでアルカリ性現像液ＳＤＲ－１（コニカ社製、ポジ型平版用）を６倍に希釈し、２５℃、３０秒間現像を行った。得られたポジ画線が３０μｍ幅を与える最大ドラム回転数より、感度をエネルギー値として求めた。結果を第７表に示した。

【００９３】

【表２３】

第７表

| | 光吸収色素 | 感度（ｍＪ／ｃｍ$^2$） |
|---|---|---|
| 実施例６１ | Ｓ－４０ | ２３０ |
| 実施例６２ | Ｓ－２５ | １７０ |
| 実施例６３ | Ｓ－３１ | １９０ |
| 実施例６４ | Ｓ－２２ | １７０ |
| 実施例６５ | Ｓ－２３ | ２１０ |
| 実施例６６ | Ｓ－２８ | １９０ |
| 実施例６７ | Ｓ－３５ | １９０ |

【００９４】

実施例６８～７３、参考例１５、１６

次にこれらの感光性平版印刷版の一部に関し次の方法によりＹＡＧレーザー光の光強度の影響を調べた。

即ち、実施例１１において半導体レーザー（８３０ｎｍ、４０ｍｗ）を前記のＹＡＧレーザー（１０６４ｎｍ、４８０ｍｗ）に変更した以外は同様の方法、即ち、光強度はレンズによる集光度を調節し、適宜変化させ、それぞれのビーム径に対応した感度を実施例１１と同様の方法により感度を求めた。

得られた感度の結果を第８表に示した。

【００９５】

【表２４】

第８表

| 感光性平版印刷版 / 光強度 | 実施例６１の平版印刷版 | | 実施例６４の平版印刷版 | |
|---|---|---|---|---|
| ５３×１０$^{6}$ mJ/s・cm$^{2}$ | 実施例68 | ２３０ mJ/cm$^{2}$ | 実施例71 | １７０ mJ/cm$^{2}$ |
| ９．８×１０$^{6}$ | 実施例69 | ２，１４０ | 実施例72 | １，４３０ |
| ４．８×１０$^{6}$ | 実施例70 | ６，０００ | 実施例73 | ４，５００ |
| １．７５×１０$^{6}$ | 参考例15 | ＞８，０００ | 参考例16 | ＞８，０００ |

【００９６】
なお、表中「＞８，０００」とあるのは８，０００ｍＪ／ｃｍ$^{2}$ ではポジ画線が形成されなかった（画線部の抜けなし）事を意味する。
【００９７】
［参考例］
本発明のポジ画像の形成機構は以下の参考例に示される様に従来の光化学変化を伴うポジ画像のそれとは顕著に異なる。即ち、本発明の感光層に於いてはレーザー露光部分に生じた溶解性の増加現象が加温処理することにより容易に減退もしくは消失する挙動を示す。以下、それを具体的に例示する。
【００９８】
［アルミニウム板（２）の作製］
厚さ０．２４ｍｍのアルミニウム板（材質１０５０、調質Ｈ１６）を、５重量％の水酸化ナトリウム水溶液中で６０℃で１分間脱脂処理を行なった後、０．５モル／リットルの濃度の塩酸水溶液中において、温度２８℃、電流密度５５Ａ／ｄｍ$^{2}$ 、処理時間４０秒の条件で電解エッチング処理を行なった。次いで４重量％水酸化ナトリウム水溶液中で６０℃、１２秒間のデスマット処理を施した後、２０重量％硫酸溶液中で、温度２０℃、電流密度３．５Ａ／ｄｍ$^{2}$ 、処理時間１分の条件で陽極酸化処理を行なった。更に、８０℃の熱水で２０秒間熱水封孔処理を行ない、平版印刷版用支持体のアルミニウム板（２）を作製した。
【００９９】
参考例１７～２３
下記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板（２）上にワイヤーバーで塗布し、８５℃にて２時間、乾燥した。感光層の塗膜量は２．５ｇ／ｍ$^{2}$ であった。得られた感光性印刷版の試料に関し、以下の手順に従って、露光部の溶解特性の変化挙動を調べた。
【０１００】

【表２５】

［感光液］

| | |
|---|---|
| 高分子化合物：第９表に記載のもの | ３．６ｇ |
| 光吸収色素：Ｓ－５３ | ０．１２ｇ |
| 溶解抑止剤：使用する場合は第９表記載のもの | ０．７２ｇ |
| 色材：ビクトリアピュアーブルーＢＯＨ | ０．０３２ｇ |
| シクロヘキサノン | ３７ｇ |

【０１０１】

先ず、各試料を半導体レーザーまたは高圧水銀燈で露光、現像した。前者の場合、実施例１同様の方法で露光量２００ｍＪ／ｃｍ$^2$ にて行ない、後者の場合、ステップタブレットを介し、クリヤー段数１段を与える光量で行なった。次いで、それら試料を実施例１同様に現像した。

か様にして得られたポジ画像の露光部に於ける感光層残存率は当然０％であるが、次に、これと同一で他の感光性印刷版を同様の条件で露光した後、現像工程前に５５℃にて２０時間保持する加温処理工程を挿入した場合、露光部の可溶化特性は減退し、得られるポジ画像部分は、もはや、必ずしも感光層が充分除去されず、通常、残膜が観察される。この場合の露光部に於ける感光層残存率［Ｘ］はそれら露光部、未露光部の溶解速度を測定することにより求める事ができ、この値は可逆性の度合いを示す目安となる。得られた結果を第９表に示す。

【０１０２】

【表２６】

第９表

| | 感光層成分 | | | 露光 | 露光部の感光層残存率[X] |
|---|---|---|---|---|---|
| | 高分子化合物 | 光吸収色素 | 溶解抑止剤 | 光源* | |
| 参考例17 | ＰＲ－４*1 | Ｓ－５３ | ＮＱＤ | ＩＲ | ６６％ |
| 参考例18 | ＰＲ－４ | Ｓ－５３ | ＮＱＤ | ＵＶ | ＜５％ |
| 参考例19 | ＳＫ－135*2 | Ｓ－５３ | － | ＩＲ | ３７％ |
| 参考例20 | ＰＲ－４ | Ｓ－５３ | － | ＩＲ | ６２％ |
| 参考例21 | ＰＲ－４ | Ｓ－５３ | トリフェニルアミン | ＩＲ | ７１％ |
| 参考例22 | ＰＲ－４ | Ｓ－５３ | エチレングリコールジフェニルエーテル | ＩＲ | ７６％ |
| 参考例23 | ＰＲ－４ | Ｓ－５３ | ピロガロール－アセトン樹脂のｐ－トルエンスルホン酸エステル（Mw2500） | ＩＲ | ８７％ |

【０１０３】
第９表中、露光光源の欄の略号のうち、ＩＲは実施例１で用いたものと同一の半導体レーザー、ＵＶは高圧水銀燈を示す。第９表中、溶解抑止剤の欄の略号（ＮＱＤ）は、ペンタヒドロキシベンゾフェノンナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（エステル化率８５％）を表す。
＊１，＊２：住友デュレス社製
【０１０４】
第９表に示された結果より、以下の事項が推定される。先ず、参考例１７および１８で用いている感光層はナフトキノンジアジドならびに赤外吸収色素を含む同一のものであるが、ＵＶ露光を行なった参考例１８の場合は公知の光化学変化を生じ加温処理を介しても露

光による可溶化特性を保持している。一方、参考例１７に示された様に赤外線レーザー露光を行なった場合は可溶化特性が可成り減退して露光部の感光層は部分的に残存する。これは後者においては主として光化学変化以外の何らかの熱物性変化の機構に基づく為と考えられる。更に、参考例１９～２３に示された種々の感光層に対して赤外レーザーを適用した場合も参考例１７と類似の挙動を示しており、同例と同様な機構に基づくものと推察される。

【０１０５】

実施例７４～７７、比較例３～４

下記成分よりなる感光液を前述の方法で作成したアルミニウム板（１）上にワイヤーバーで塗布し、８５度にて２分間乾燥させた後、５５度のオーブンで安定させ、膜厚２０ｍｇ／ｄｍ$^2$ の感光層を設け、感光性平版印刷版を得た。

**［感光液］**

| | |
|---|---|
| **光吸収色素；第１０表記載の化合物** | **０．０２ｇ** |
| **アルカリ可溶樹脂；ｍ－クレゾール／ｐ－クレゾール／フェノールノボラック樹脂（ＳＫ－１８８）** | **０．５ｇ** |
| **溶解抑止剤；第１０表記載の化合物** | **第１０表に記載の量** |
| **溶媒；シクロヘキサノン** | **５．５ｇ** |

尚、続いて以下の項目について評価した。その結果を第１０表に示す。

【０１０６】

（セーフライト性）

上記感光性平版印刷版を４０Ｗ２本の白色灯下１．５ｍの位置にて５時間曝露し、コニカ社製ポジ現像液ＳＤＲ－１の６倍希釈現像液にて現像し、マクベス社製反射濃度計にて反射濃度を測定し残膜率に換算した。

【０１０７】

【表２７】

第１０表

| | 光吸収色素 | 溶解抑止剤 | | セーフライト性（残膜率） |
|---|---|---|---|---|
| | | 種類 | 量（ｇ） | |
| 実施例７４ | Ｓ－５３ | １ | ０．１ | １００％ |
| 実施例７５ | Ｓ－５３ | ２ | ０．１ | １００％ |
| 実施例７６ | Ｓ－５３ | ３ | ０．１ | １００％ |
| 実施例７７ | Ｓ－５３ | 無し | － | １００％ |
| 比較例　３ | Ｓ－５３ | ４ | ０．０２５ | ６７％ |
| 比較例　４ | Ｓ－５３ | ５ | ０．０２５ | ８６％ |

【０１０８】
溶解抑止剤種類
１；ピロガロール－アセトン樹脂（Ｍｗ＝２５００）のナフチルスルホン酸エステル（エステル化率２０％）
２；ピロガロール－アセトン樹脂（Ｍｗ＝２５００）のｐ－トルエンスルホン酸エステル（エステル化率２０％）
３；ｐ－トルエンスルホン酸２－フェニルエチル
４；ジフェニルヨードニウムｐ－トルエンスルホネート
５；トリフェニルスルホニウム－トリフルオロメタンスルホネート
【０１０９】
比較例５～７
下記成分よりなる感光液を前述の方法で作成したアルミニウム板（１）上にワイヤーバーで塗布し、８５度にて２分間乾燥させた後、５５度のオーブンで安定させ、膜厚２０ｍｇ／ｄｍ$^2$ の感光層を設け、感光性平版印刷版を得た。
［感光液］
光吸収色素；第１１表記載の化合物　０．０２ｇ
アルカリ可溶性樹脂；ｍ－クレゾール／ｐ－クレゾール／フェノールノボラック樹脂（ＳＫ－１８８）　０．５ｇ
溶解抑止剤；第１１表記載の化合物　第１１表に記載の量
溶媒；シクロヘキサン　５．５ｇ
続いて以下の項目について評価した。その結果を第１１表に示す。
【０１１０】
（バーニング適性）

上記感光性平版印刷版を２００度、６分オーブンにて加熱し、松井洗浄剤（印刷用洗い油）に５分間浸漬した後マクベス社製反射濃度計にて反射濃度を測定し、残膜率を評価した。

【０１１１】

【表２８】

第１１表

| | 光吸収色素 | 溶解抑止剤 | | パーニング適性（残膜率） |
|---|---|---|---|---|
| | | 種類 | 量（g） | |
| 比較例　5 | S－53 | 4 | 0．025 | 0％ |
| 比較例　6 | S－53 | 5 | 0．025 | 0％ |
| 比較例　7 | S－53 | なし | | 0％ |

【０１１２】

溶解抑止剤種類

４；ジフェニルヨードニウムｐ－トルエンスルホネート

５；トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

なお、溶解抑止剤の内、オニウム塩類はそれ自体感光性を有するため、同波長における吸収度が過大にならぬ量添加した。

【０１１３】

【発明の効果】

本発明により、特に近赤外レーザー光に対し、優れた感度特性を有し、後加熱処理を必要とせず、更に白色灯下での作業が可能であり、しかもその構成が極めて単純なポジ型感光性組成物、それを用いたポジ型感光性平版印刷版、及びポジ型感光性平版印刷版の製版方法を提供することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０７－２８５２７５（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１５３８６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２０９８５８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－０６９１９２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２９３２４７（ＪＰ，Ａ）
特公昭４８－０１１８９６（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０９－０４３８４７（ＪＰ，Ａ）
特表平１１－５０６５５０（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９６／０２０４２９（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03F 7/00-7/18