

(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2006-276238

(P2006-276238A)

(43) 公開日 平成18年10月12日(2006.10.12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038 501	2H025
C08F 290/12 (2006.01)	C08F 290/12	2H096
G03F 7/00 (2006.01)	G03F 7/00 503	4J127

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 113 頁)

(21) 出願番号	特願2005-92438 (P2005-92438)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成17年3月28日 (2005.3.28)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(72) 発明者	菅▲崎▼ 敦司 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光重合性組成物及び平版印刷版原版

(57) 【要約】

【課題】耐刷性と画像形成性に優れ、レーザー光による描画に適した光重合性組成物及び平版印刷版原版を提供すること。

【解決手段】(A)糖構造含有ユニットとともにエチレン性不飽和結合含有ユニットをもつアルカリ可溶性バインダーポリマー、(B)重合性化合物、および(C)重合開始剤を含有することを特徴とする光重合性組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 糖構造含有ユニットとともにエチレン性不飽和結合含有ユニットをもつアルカリ可溶性バインダーポリマー、

(B) 重合性化合物、および

(C) 重合開始剤

を含有することを特徴とする光重合性組成物。

【請求項 2】

支持体上に、請求項 1 に記載の光重合性組成物を含む感光層を備えてなることを特徴とする平版印刷版原版。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はネガ型の光重合性組成物及び平版印刷版原版に関し、特に、レーザー光による高感度で書き込み可能なネガ型の光重合性組成物及び平版印刷版原版に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、平版印刷版原版としては親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けた構成を有する PS 版が広く用いられ、その製版方法として、通常は、リスフィルムを介してマスク露光（面露光）後、非画像部を溶解除去することにより所望の印刷版を得ていた。近年、画像情報をコンピューターを用いて電子的に処理、蓄積、出力する、デジタル化技術が広く普及してきている。そして、そのようなデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきた。その結果、レーザー光のような指向性の高い光をデジタル化された画像情報に従って走査し、リスフィルムを介すこと無く、直接印刷版を製造するコンピュータートゥ プレート（CTP）技術が切望されており、これに適應した平版印刷版原版を得ることが重要な技術課題となっている。

20

【0003】

このような走査露光可能な平版印刷版原版としては、親水性支持体上にレーザー露光によりラジカルやブロンズテッド酸などの活性種を発生しうる感光性化合物を含有した親油性感光性樹脂層（以下、感光層ともいう）を設けた構成が提案され、既に上市されている。この平版印刷版原版をデジタル情報に基づきレーザー走査し活性種を発生せしめ、その作用によって感光層に物理的、或いは化学的な変化を起こし不溶化させ、引き続き現像処理することによってネガ型の平版印刷版を得ることができる。特に、親水性支持体上に感光スピードに優れる光重合開始剤、付加重合可能なエチレン性不飽和化合物、及びアルカリ現像液に可溶性バインダーポリマーとを含有する光重合型の感光層、及び必要に応じて酸素遮断性の保護層とを設けた平版印刷版原版は、生産性に優れ、更に現像処理が簡便であり、解像度や着肉性もよいといった利点から、望ましい印刷性能を有する刷版となりうる。

30

【0004】

従来、感光層を構成するバインダーポリマーとしては、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等のアルカリ現像可能な有機高分子ポリマーが用いられてきた（例えば、特許文献 1～8 参照）。しかし、従来のこうしたバインダーポリマーを含有する感光層を設けた平版印刷版原版では、硬化しているはずの画像部において硬化が不十分であることに起因して、現像液が、硬化が不十分である画像部に浸透してしまい、結果的に、感光層にダメージを与え、耐刷性を低下させていた。この問題に対して、画像部への現像液の浸透を抑制しようとした場合、非画像部の現像性が犠牲になるのが常であり、画像部の現像液浸透抑制と、非画像部の高現像性と、の両立は非常に困難な問題であった。

40

【特許文献 1】特公昭 59 - 44615 号公報

50

- 【特許文献2】特公昭54-34327号公報
- 【特許文献3】特公昭58-12577号公報
- 【特許文献4】特公昭54-25957号公報
- 【特許文献5】特開昭54-92723号公報
- 【特許文献6】特開昭59-53836号公報
- 【特許文献7】特開昭59-71048号公報
- 【特許文献8】特開2002-40652号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

10

従って、本発明の目的は、上記の画像部の現像液浸透抑制と非画像部の高現像性との両立の課題を解決し、耐刷性及び画像形成性に優れた平版印刷版原版及びその感光層に好適な光重合性組成物、特に、レーザー光による描画に適した平版印刷版原版及びその感光層に好適な光重合性組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のバインダーポリマーを含有する光重合性組成物、及び該光重合性組成物を用いた感光層により上記目的が達成されることを見出し、本発明を成すに至った。

即ち、本発明は以下の通りである。

20

【0007】

(1) (A) 糖構造含有ユニットとともにエチレン性不飽和結合含有ユニットをもつアルカリ可溶性バインダーポリマー、

(B) 重合性化合物、および

(C) 重合開始剤

を含有することを特徴とする光重合性組成物。

(2) 支持体上に、上記(1)に記載の光重合性組成物を含む感光層を備えてなることを特徴とする平版印刷版原版。

【0008】

本発明の作用は明確ではないが以下のように推測される。

30

糖はその構造中に水酸基(OH)を多く有するため、これを側鎖に有するバインダーを用いて感光層(塗膜)を形成させると、膜中で多点水素結合によるネットワークが出来上がる。その結果、露光での架橋硬膜形成時(この際、バインダー側鎖のC=Cと重合性化合物のC=C間で共有結合が形成される。)に加えて、上記の多点水素結合による非共有結合相互作用が加算されることによる架橋硬膜強度向上、ひいては感度(耐刷性)向上に繋がったものと推定される。

一方、非画像部(=未露光部)については、糖間で形成されている多点水素結合が非共有結合であり、水(例えば、現像液)のようなプロトン性の媒体が介在する状況では、水分子が官能基間の水素結合形成を阻害するために、一般に、水素結合形成は不可能となる。その結果、露光しないにもかかわらず架橋反応や重合反応が多少生じても、現像液の膜中への浸透が糖構造中のOHにより促進されるため、感光層の未露光部は経時させた場合においても容易に現像されうるものと推測される。その結果、生保存性に優れた(=経時であっても、現像不良に起因する汚れのない)良好な印刷版を得ることができると思われる。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明のアルカリ可溶性バインダーポリマーは、糖構造含有ユニットとともにエチレン性不飽和結合含有ユニットを持つ。このバインダーポリマーを含有する感光層を設けることによって、非常に高い感度および耐刷性を有するとともに、生保存性に優れた平版印刷版原版の製造が可能になる。

50

更に、本発明の平版印刷版原版は、レーザー光による走査露光に適しており、高速での書き込みが可能であり、高い生産性を併せ持つ。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明について説明する。

<重合性組成物>

本発明の光重合性組成物は、糖構造含有ユニットとともにエチレン性不飽和結合含有ユニットをもつアルカリ可溶性バインダーポリマー、波長300～600nmに吸収極大を有する増感色素、重合開始剤、及び重合性化合物を含有することを特徴とする。

このような光重合性組成物は、光または熱により重合開始剤が分解し、ラジカルを発生させ、この発生したラジカルにより重合性化合物が重合反応を起こすという機構を有する。更に、本発明の光重合性組成物は、好ましくは増感色素を含有しているため、300～600nmの波長を有するレーザー光にて露光すると、その露光部分のみが光増感し、重合反応が進行し硬化する。この光重合性組成物は、これらの機構を利用する種々の用途に適用可能であり、例えば、レーザー光などにより直接描画することが可能な平版印刷版原版の感光層、画像記録材料、又は、高感度な光造形用材料としても好適であり、重合にともなう屈折率の変化を利用してホログラム材料に、また、フォトレジスト等の電子材料製造などに適用することもできる。中でも、特に、レーザー光などにより直接描画することが可能な平版印刷版原版の感光層として好適である。

本発明の光重合性組成物については、最も好適な用途である平版印刷版原版を参照して、詳細に説明する。

【0011】

<平版印刷版原版>

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、本発明の光重合性組成物を含む感光層を備えてなることを特徴とする。

【0012】

〔感光層〕

まず、本発明の平版印刷版原版における感光層について詳細に説明する。

本発明における感光層は、糖構造含有ユニットとともにエチレン性不飽和結合含有ユニットをもつアルカリ可溶性バインダーポリマー、波長300～600nmに吸収極大を有する増感色素、重合開始剤、及び重合性化合物を含有することを特徴とする。

以下、本発明における感光層を構成する各成分について説明する。

【0013】

〔(A)バインダーポリマー〕

本発明の平版印刷版原版における感光層に含まれるバインダーポリマーは、糖構造含有ユニットとともにエチレン性不飽和結合含有ユニットを有する。以下、糖構造含有ユニットとともにエチレン性不飽和結合含有ユニットを有するバインダーポリマーを、適宜、特定バインダーポリマーと称し、詳細に説明する。

【0014】

上記アルカリ可溶性バインダーポリマーは、側鎖に糖構造を有することが好ましい。

側鎖の糖構造としては、単糖類から多糖類までいずれの糖を導入してもよい。合成の簡便さの点で、単糖から5糖類であることが好ましい。さらに非画像部の現像性(これは糖構造中のOH基同士の水素結合に依存)の観点で、OH基の数は単糖程度であることがより好ましい。また、感度および生保存性を両立させる上でも、OH基の数を単糖程度とすると水素結合量が最適になることから、単糖であることがより好ましい。

【0015】

アルカリ可溶性ポリマー中の糖構造を有するユニットの含有量は、アルカリ可溶性ポリマー1g当たり、好ましくは0.01～10.0mmol、より好ましくは0.1～6.0mmol、最も好ましくは0.5～4.0mmolである。また、このようなユニットは、アルカリ可溶性ポリマー中に1種類だけであってもよいし、2種類以上含有して

10

20

30

40

50

もよい。

以下に好ましい糖類の具体例を記載する。

【0016】

グルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース、グロース、アロース、イドース、キシロース、リボース、アラビノース、リキソース、エリトロース、トレオース等の単糖類、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、サッカロース等の2糖類、ゲンチアノースなどが、メチレン基、エーテル基、エステル基、アミド基、アミノ基、チオエーテル基、アリール基、ウレタン基、ウレア基等を有する連結基で結合させることにより、側鎖に導入することが出来る。

【0017】

また、上記の糖類は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロ環基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エチレンオキシ基、スルホ酸基、リン酸基、ウレタン基、ウレア基、チオール基、アセタール基、あるいはこれらを組み合わせたものなどで置換することが可能である。

【0018】

5員環及び/又は6員環構造を2個以上有し、かつ該環構造が親水性基を含有する化合物における親水性基としては、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エチレンオキシ基、スルホ酸基、リン酸基、ウレタン基、ウレア基、チオール基などが挙げられる。これらは直接5員環あるいは6員環に結合することが可能であるが、必要に応じメチレン基、メチレンオキシ基、アリール基等連結基を介して結合することも可能である。また、上記に挙げた水酸基、カルボキシル基、スルホ酸基、リン酸基、チオール基等はプロトン体でも、塩基で中和されても使用することが可能である。

また、アミノ基は酸で中和されアンモニウム基であっても構わない。

【0019】

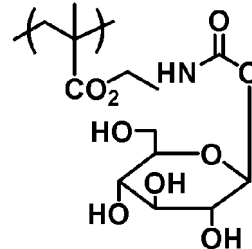
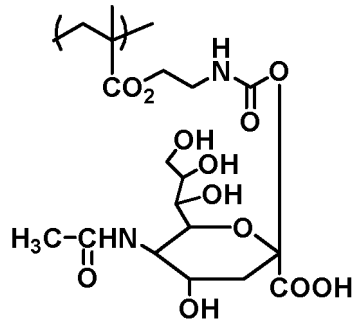
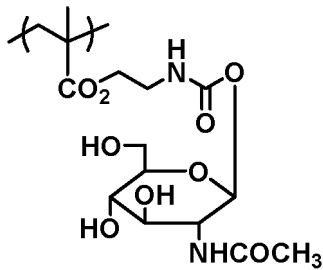
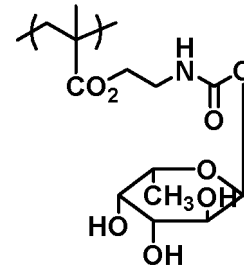
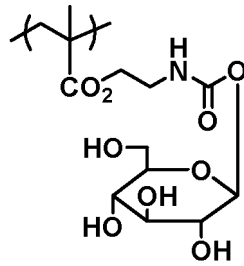
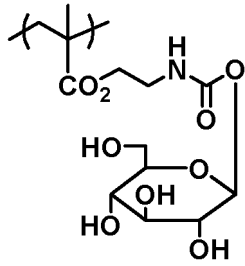
以下に、糖類含有ユニットの具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0020】

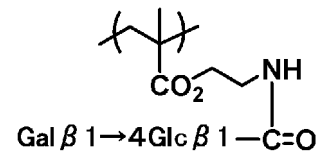
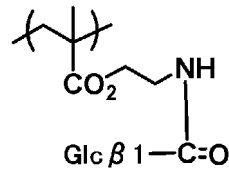
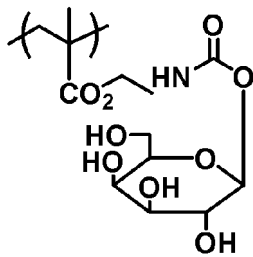
10

20

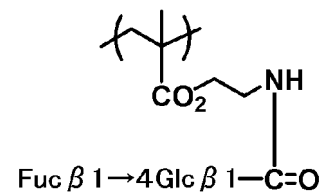
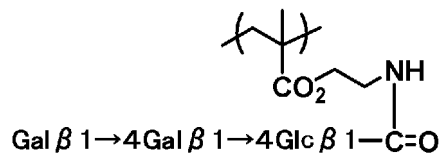
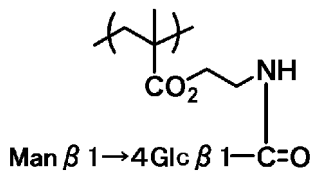
【化 1】



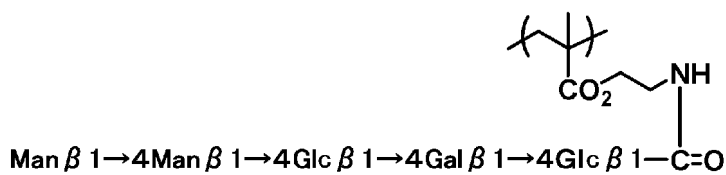
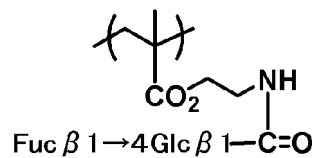
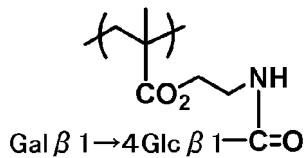
10



20



30



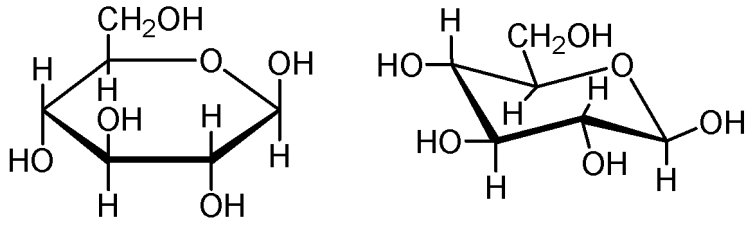
40

【 0 0 2 1 】

上記糖類含有ユニットにおいて、糖類の構造として、以下の略号も使用した。

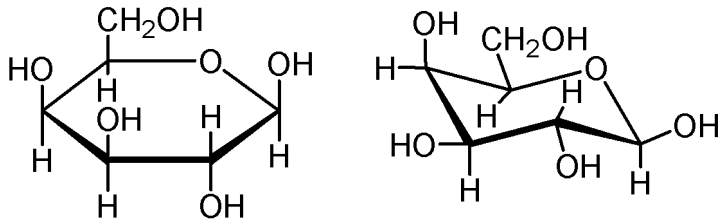
【 0 0 2 2 】

【化2】



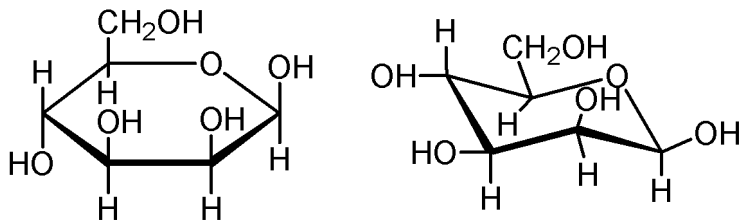
D-グルコース(Glc)

10



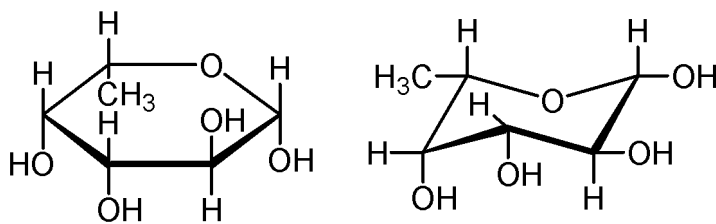
D-ガラクトース(Gal)

20



D-マンノース(Man)

30



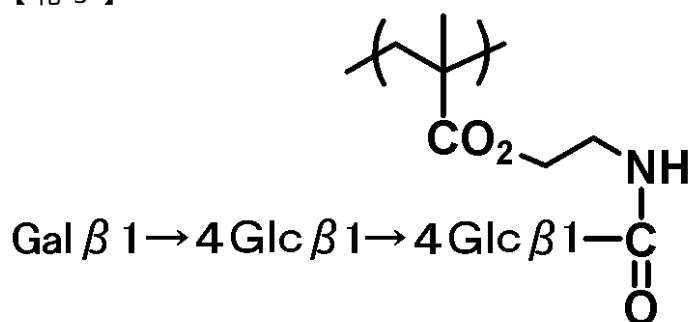
L-フコース(Fuc)

【0023】

例えば、

【0024】

【化3】



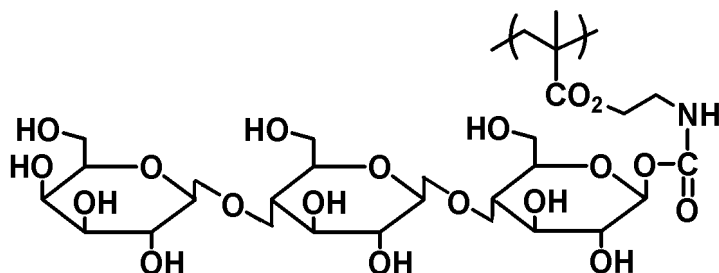
50

【0025】

は、下記の構造と同義である。

【0026】

【化4】



10

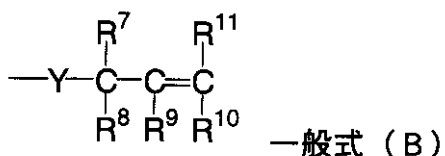
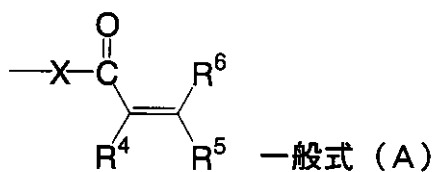
【0027】

さらに、本発明のアルカリ可溶性ポリマーには、その側鎖に、エチレン性不飽和二重結合（以下、適宜「ラジカル重合性基」と称する）を有することが好ましい。本発明のアルカリ可溶性ポリマーの側鎖に、ラジカル重合性基を導入する方法としては、前記糖構造を有するユニットに加えて、下記一般式（A）～（E）で表される構造のラジカル重合性基を有するユニットを組み合わせる方法が挙げられる。アルカリ可溶性ポリマー中のラジカル重合性基の含有量（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、アルカリ可溶性ポリマー1g当たり、好ましくは0.1～10.0mmol、より好ましくは1.0～8.0mmol、最も好ましくは1.5～7.0mmolである。また、このようなユニットは、アルカリ可溶性ポリマー中に1種類だけであってもよいし、2種類以上含有していてもよい。

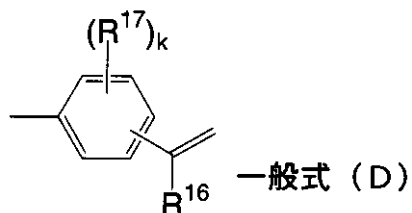
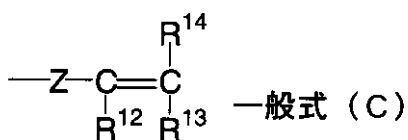
20

【0028】

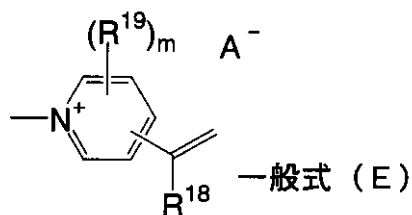
【化5】



30



40



【0029】

まず、一般式（A）～（C）について説明する。一般式（A）～（C）中、 $R^4 \sim R^{14}$

50

は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。X、Yは、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又はN - R¹⁵を表し、Zは、酸素原子、硫黄原子、- N - R¹⁵又はフェニレン基を表す。ここで、R¹⁵は、水素原子、又は1価の有機基を表す。

【0030】

前記一般式(A)において、R⁴ ~ R⁶は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の置換基を表すが、R⁴としては、水素原子、又は置換基を有してもよいアルキル基など有機基が挙げられ、中でも具体的には、水素原子、メチル基、メチルアルコキシ基、メチルエステル基が好ましい。また、R⁵、R⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アルキル基、アリール基が好ましい。

10

上記各基は置換基を有してよく、導入しうる置換基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロピオキシカルボニル基、メチル基、エチル基、フェニル基等が挙げられる。

Xは、酸素原子、硫黄原子、又は、- N - R¹⁵を表し、ここで、R¹⁵としては、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。

【0031】

前記一般式(B)において、R⁷ ~ R¹¹は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の置換基を表すが、R⁷ ~ R¹¹は、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アルキル基、アリール基が好ましい。

20

上記各基は置換基を有してよく、導入しうる置換基としては、一般式(A)において導入しうる置換基として挙げたものが例示される。

Yは、酸素原子、硫黄原子、又は - N - R¹⁵を表す。R¹⁵としては、一般式(A)におけるのと同様のものが挙げられる。

30

【0032】

前記一般式(C)において、R¹² ~ R¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の置換基を表すが、具体的には例えば、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アルキル基、アリール基が好ましい。

上記各基は置換基を有してよく、導入しうる置換基としては、一般式(A)において導入しうる置換基として挙げたものが例示される。

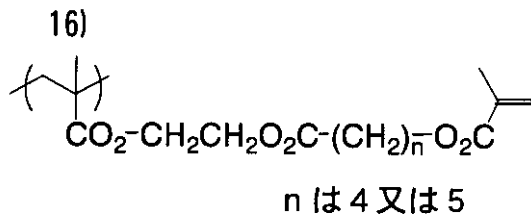
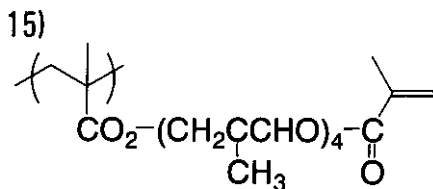
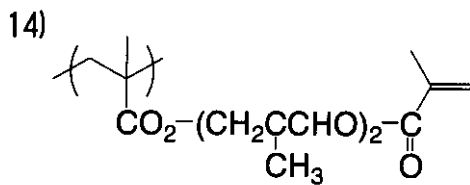
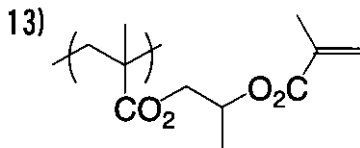
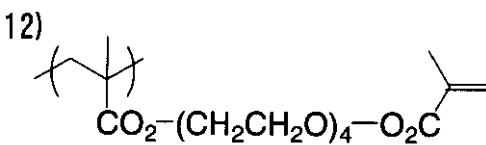
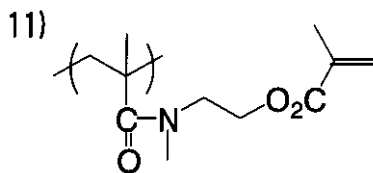
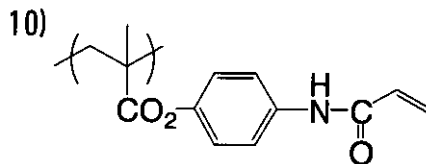
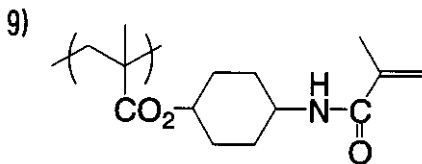
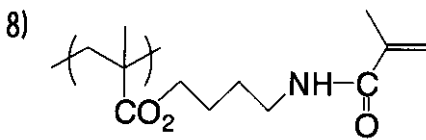
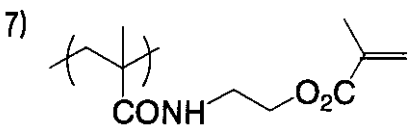
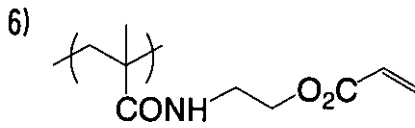
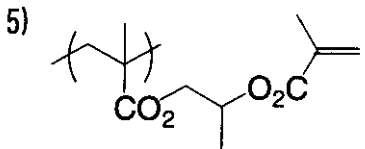
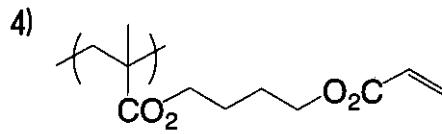
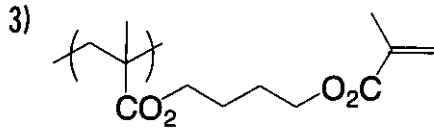
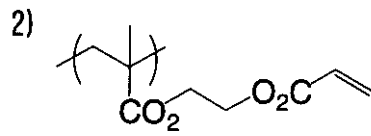
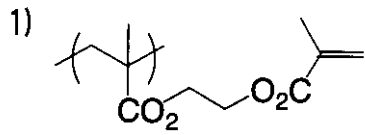
Zは、酸素原子、硫黄原子、- N - R¹⁵又はフェニレン基を表す。R¹⁵としては、一般式(A)におけるR⁴ ~ R⁶と同様のものが挙げられる。

40

このような一般式(A) ~ (C)で表される構造のラジカル重合性基を有するユニットとして好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】

【化6】



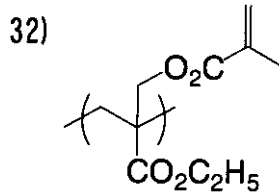
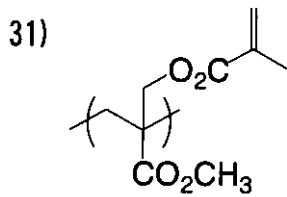
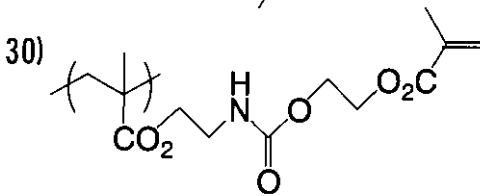
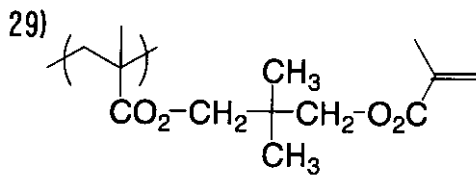
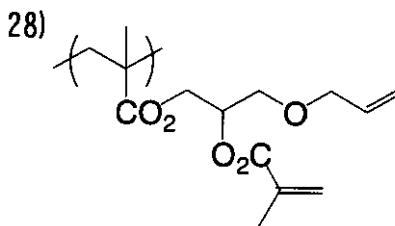
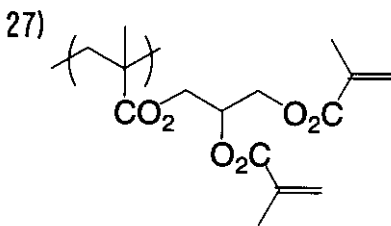
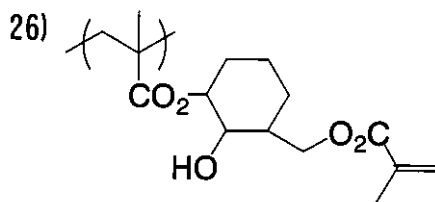
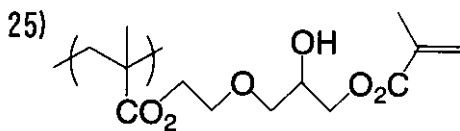
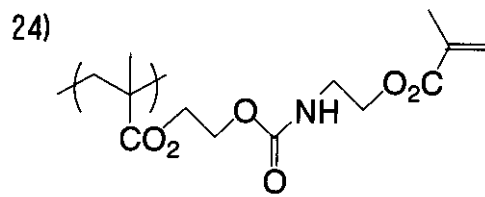
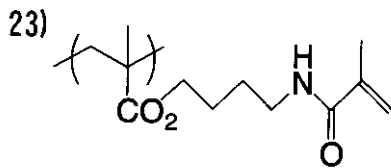
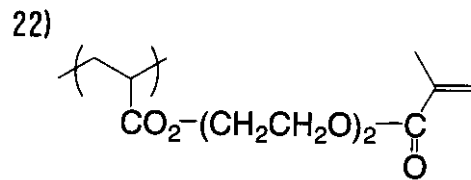
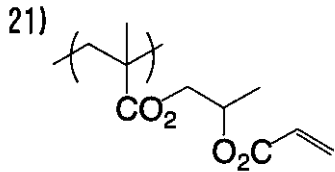
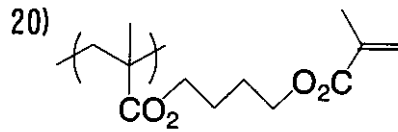
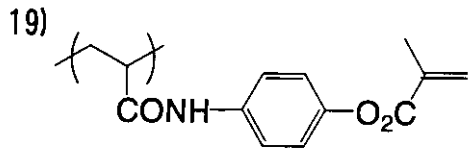
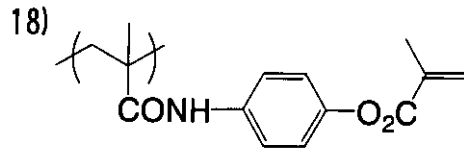
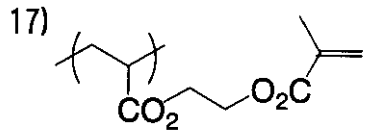
10

20

30

40

【化7】



10

20

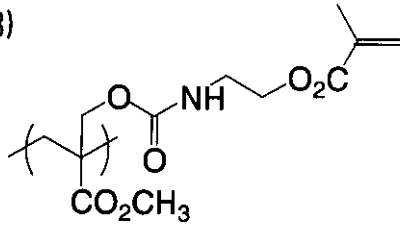
30

40

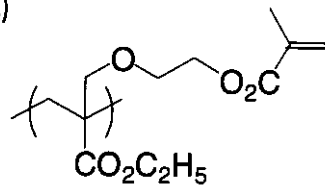
【0035】

【化 8】

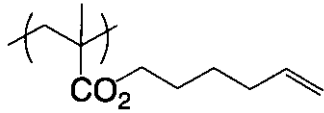
33)



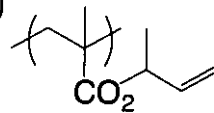
34)



35)

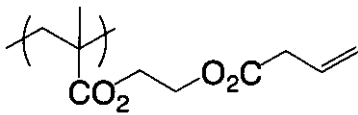


36)

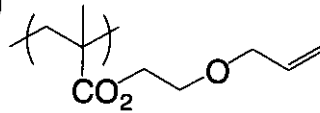


10

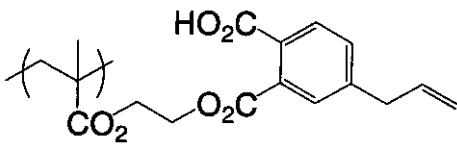
37)



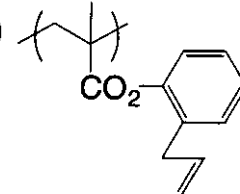
38)



39)

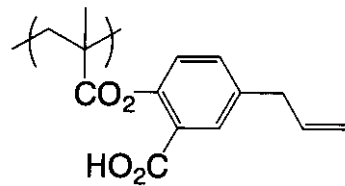


40)

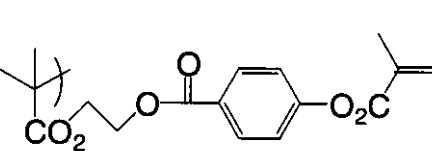


20

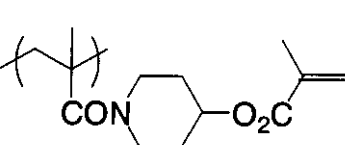
41)



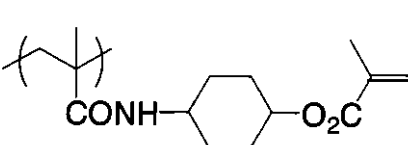
42)



43)

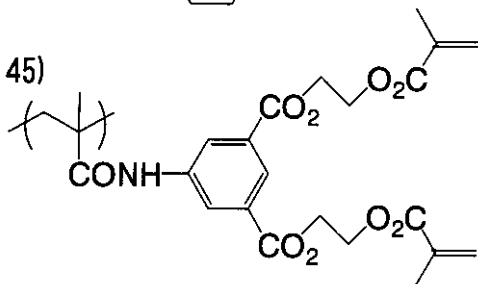


44)

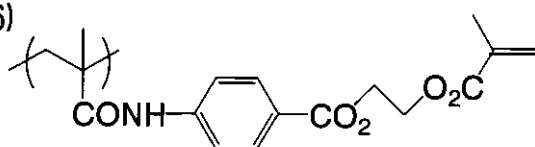


30

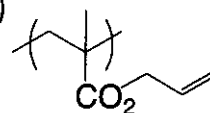
45)



46)



47)



40

【0036】

本発明に係る前記一般式(A)で表される構造のラジカル重合性基を有するポリマーは、下記に示す(i)、(ii)の合成方法の少なくともどちらか一方により製造することができる。

【0037】

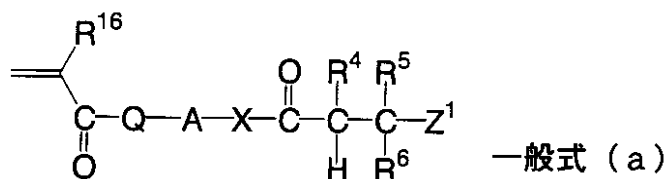
(合成方法(i))

50

下記一般式 (a) で表されるラジカル重合性化合物の 1 種以上を用い、重合させて高分子化合物を合成した後に、塩基を用いて、プロトンを引き抜き、 Z^1 を脱離させて所望の高分子化合物を得る方法。

【0038】

【化9】



10

【0039】

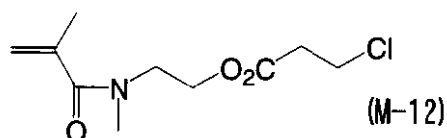
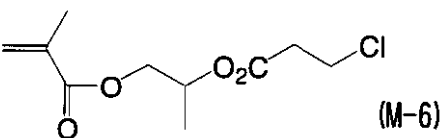
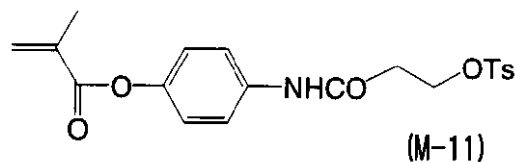
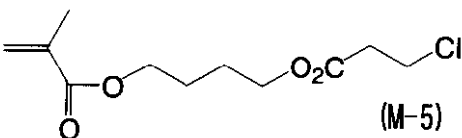
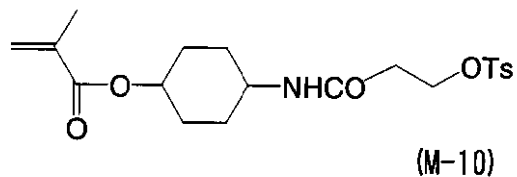
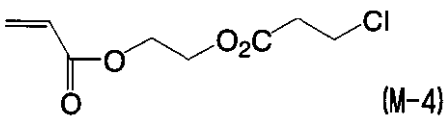
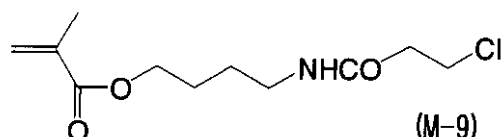
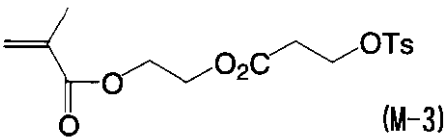
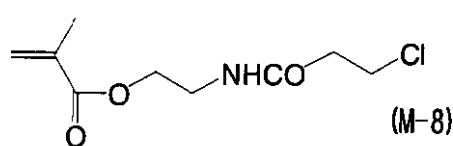
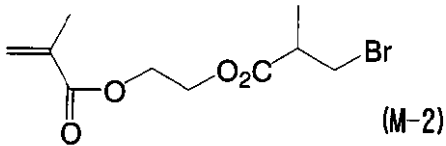
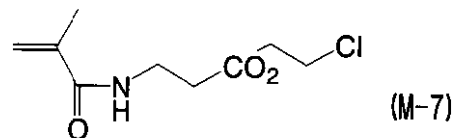
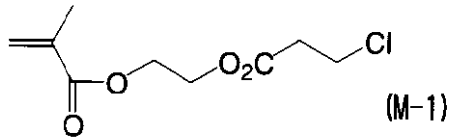
一般式 (a) 中、 $R^4 \sim R^6$ は、上記一般式 (A) における $R^4 \sim R^6$ と同義である。 Z^1 は、アニオン性脱離基を表す。Q は、酸素原子、 $-\text{NH}-$ 、又は $\text{NR}^{17}-$ を表す (ここで、 R^{17} は置換基を有していてもよいアルキル基を表す)。 R^{16} は水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、水素原子、メチル基、メチルアルコキシ基、メチルエステル基が好ましい。A は、2 価の有機連結基を表す。

【0040】

一般式 (a) で表されるラジカル重合性化合物としては、下記の化合物を例として挙げる 20
 ことができるがこれらに限定されるものではない。

【0041】

【化10】



【0042】

これらの一般式(a)で表されるラジカル重合性化合物は、市販品として容易に入手できる。

これらの一般式(a)で表されるラジカル重合性化合物を1種以上と、必要に応じて他のラジカル重合性化合物を用いて、通常ラジカル重合法によって重合させ、高分子化合物を合成した後に、所望の量の塩基を高分子溶液中に、冷却或いは加熱条件下で滴下、反応を行い、必要に応じて、酸による中和処理を行うことで、一般式(A)で表される基を導入することができる。高分子化合物の製造には、一般的に公知の懸濁重合法或いは溶液重合法などを適用することができる。

ここで、用いられる塩基としては、無機化合物(無機塩基)、有機化合物(有機塩基)のどちらを使用してもよい。好ましい無機塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等が挙げられ、有機塩基としては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム-t-ブトキシドのような金属アルコキシド、トリエチルアミン、ピリジン、ジイソプロピルエチルアミンのような有機アミン化合物等が挙げられる。

【0043】

(合成方法(ii))

10

20

30

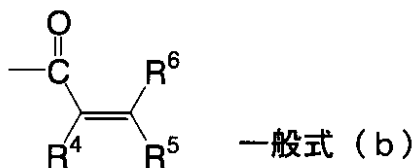
40

50

官能基を有するラジカル重合性化合物を1種以上を用い、重合させて幹高分子化合物（主鎖を構成する高分子化合物）を合成した後に、前記幹高分子化合物の側鎖官能基と下記一般式（b）で表される構造を有する化合物を反応させて所望の高分子化合物を得る方法。

【0044】

【化11】



10

【0045】

一般式（b）中の $R^4 \sim R^6$ は、上記一般式（A）における $R^4 \sim R^6$ と同義である。

【0046】

合成方法（ii）において幹高分子化合物の合成に用いる、官能基を有するラジカル重合性化合物の官能基の例としては、水酸基、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基、カルボン酸無水物基、アミノ基、ハロゲン化アルキル基、イソシアネート基、エポキシ基等が挙げられる。かかる官能基を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、2-ヒドロキシルエチルアクリレート、2-ヒドロキシルエチルメタクリレート、4-ヒドロキシ
20
ブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、メタクリル酸無水物、N,N-ジメチル-2-アミノエチルメタクリレート、2-クロロエチルメタクリレート、2-イソシアヌ酸エチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。

20

このような官能基を有するラジカル重合性化合物を1種以上重合させて、必要に応じて他のラジカル重合性化合物と共重合させ、幹高分子化合物を合成した後に、上記一般式（b）で表される基を有する化合物を反応させて所望の高分子化合物を得ることができる。

ここで、一般式（b）で表される基を有する化合物の例としては、前述のかかる官能基を有するラジカル重合性化合物の具体例として挙げた化合物が挙げられる。

30

【0047】

本発明に係る前記一般式（B）で表される構造のラジカル重合性基を有するポリマーは、下記に示す（iii）、（iv）の合成方法の少なくともどちらか一方により製造することができる。

【0048】

（合成方法（iii））

一般式（B）で表される不飽和基と、該不飽和基よりも更に付加重合性に富んだエチレン性不飽和基とを有するラジカル重合性化合物を1種以上と、更に必要に応じて、他のラジカル重合性化合物を重合させて、高分子化合物を得る方法。この方法は、一分子中に付加重合性の異なるエチレン性不飽和基を複数有する化合物、例えば、アリルメタクリレート
40
のような化合物を用いる方法である。

40

【0049】

一般式（B）で表される不飽和基よりも更に付加重合性に富んだエチレン性不飽和基とを有するラジカル重合性化合物としては、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、2-アリロキシエチルアクリレート、2-アリロキシエチルメタクリレート、プロパルギルアクリレート、プロパルギルメタクリレート、N-アリルアクリレート、N-アリルメタクリレート、N,N-ジアリルアクリレート、N,N-ジアリルメタクリルアミド、アリルアクリルアミド、アリルメタクリルアミド等が例として挙げられる。

【0050】

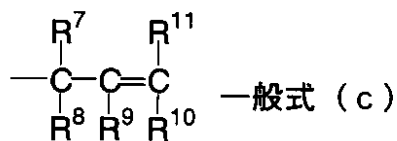
（合成方法（iv））

50

官能基を有するラジカル重合性化合物を1種以上重合させて高分子化合物を合成した後に、側鎖官能基と下記一般式(c)で表される構造を有する化合物を反応させて一般式(B)で表される基を導入する方法。

【0051】

【化12】



10

【0052】

一般式(c)中の $\text{R}^7 \sim \text{R}^{11}$ は、上記一般式(B)における $\text{R}^7 \sim \text{R}^{11}$ と同義である。

【0053】

合成方法(iv)において官能基を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、前述の合成方法(ii)で示した官能基を有するラジカル重合性化合物の具体例が挙げられる。

一般式(c)で表される構造を有する化合物としては、アリルアルコール、アリルアミン、ジアリルアミン、2-アリロキシエチルアルコール、2-クロロ-1-ブテン、アリルイソシアネート等が例として挙げられる。

20

【0054】

本発明に係る前記一般式(C)で表される構造のラジカル重合性基を有するポリマーは、下記に示す(v)、(vi)の合成方法の少なくともどちらか一方により製造することができる。

【0055】

(合成方法(v))

一般式(C)で表される不飽和基と、該不飽和基よりも更に付加重合性に富んだエチレン性不飽和基とを有するラジカル重合性化合物を1種以上と、更に必要に応じて、他のラジカル重合性化合物と共重合させて、高分子化合物を得る方法。

【0056】

一般式(C)で表される不飽和基よりも更に付加重合性に富んだエチレン性不飽和基とを有するラジカル重合性化合物としては、ビニルアクリレート、ビニルメタクリレート、2-フェニルビニルアクリレート、2-フェニルビニルメタクリレート、1-プロペニルアクリレート、1-プロペニルメタクリレート、ビニルアクリルアミド、ビニルメタクリルアミド等が例として挙げられる。

30

【0057】

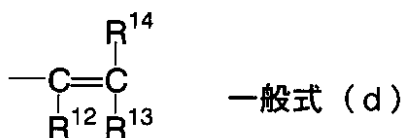
(合成方法(vi))

官能基を有するラジカル重合性化合物を1種以上重合させて高分子化合物を合成した後に、側鎖官能基と一般式(d)で表される構造を有する化合物を反応させて導入する方法。

40

【0058】

【化13】



【0059】

一般式(d)中の $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ は、上記一般式(C)における $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ と同義である。

50

【0060】

合成方法(vi)において官能基を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、前述の合成方法(ii)で示した官能基を有するラジカル重合性化合物の具体例が挙げられる。

一般式(d)で表される構造を有する化合物としては、2-ヒドロキシエチルモノビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、4-クロロメチルスチレン等が例として挙げられる。

【0061】

以上、本発明に係る前記一般式(A)~(C)で表される構造のラジカル重合性基を有するポリマーの合成方法(i)~(vi)について説明したが、この合成方法を用いて、本発明の特定バインダーポリマーを合成するためには、各合成方法(i)~(vi)においてラジカル重合性化合物を重合する際に、該ラジカル重合性化合物と前記糖構造含有ユニットとを所定の割合で共重合させることで達成される。

10

【0062】

次に、一般式(D)、(E)について説明する。

一般式(D)中、 R^{16} は水素原子またはメチル基を表す。 R^{17} は置換可能な任意の原子または原子団を表す。 k は0~4の整数を表す。なお、一般式(D)で表されるラジカル重合性基は、単結合、或いは、任意の原子又は原子団からなる連結基を介してポリマー主鎖と結合しており、結合の仕方にも特に制限はない。

【0063】

一般式(E)中、 R^{18} は水素またはメチル基を表す。 R^{19} は置換可能な任意の原子または原子団を表す。 m は0~4の整数を表す。 A^- はアニオンを表す。また、このようなピリジニウム環は置換基としてベンゼン環を縮合したベンゾピリジニウムの形をとっても良く、この場合に於いてはキノリウム基およびイソキノリウム基を含む。なお、一般式(E)で表されるラジカル重合性基は、単結合、或いは、任意の原子又は原子団からなる連結基を介してポリマー主鎖と結合しており、結合の仕方にも特に制限はない。

20

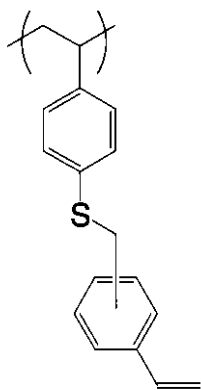
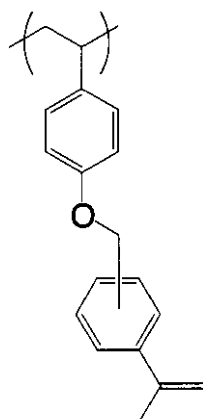
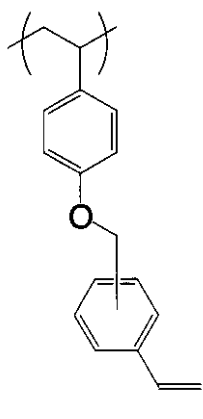
【0064】

以下に、一般式(D)、(E)で表されるラジカル重合性基を含むユニット(繰り返し単位)として好ましい例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

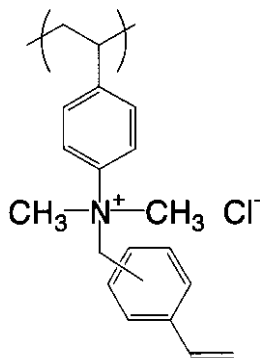
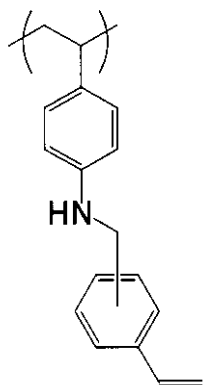
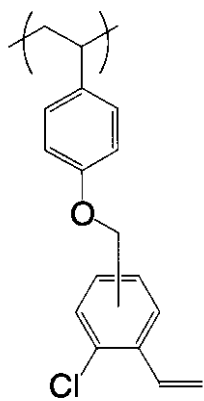
【0065】

30

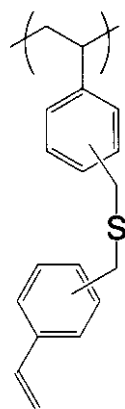
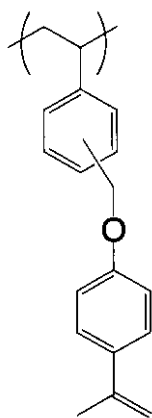
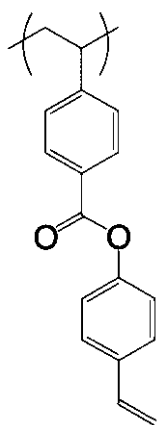
【化 1 4】



10



20

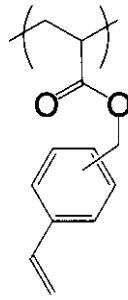
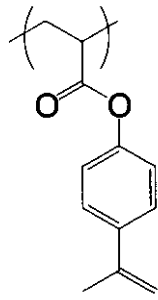
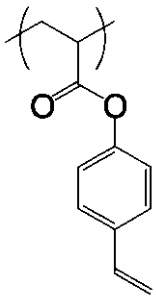


30

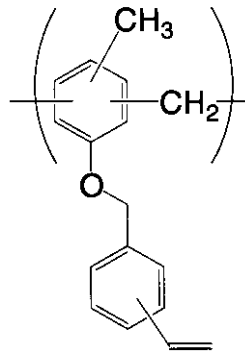
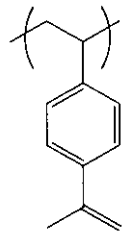
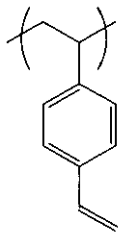
【 0 0 6 6 】

40

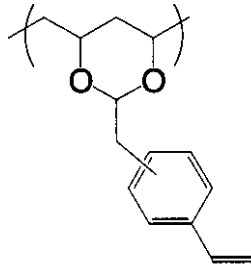
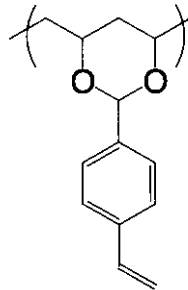
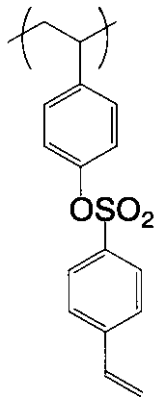
【化 1 5】



10



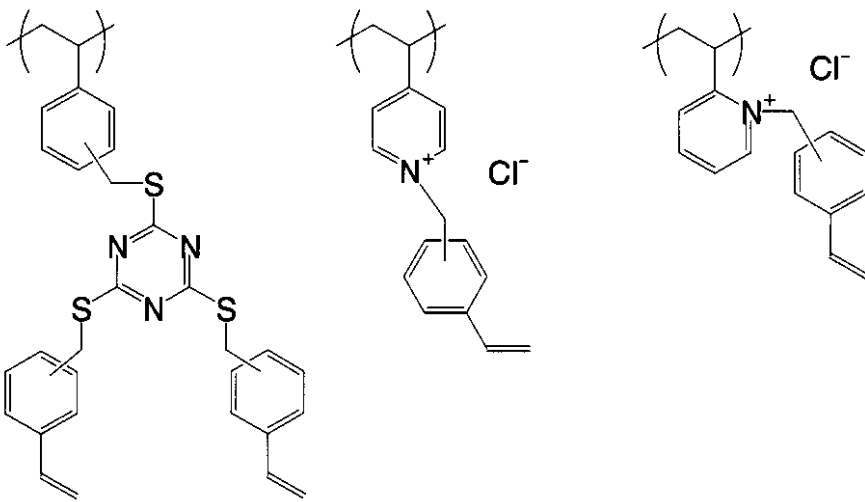
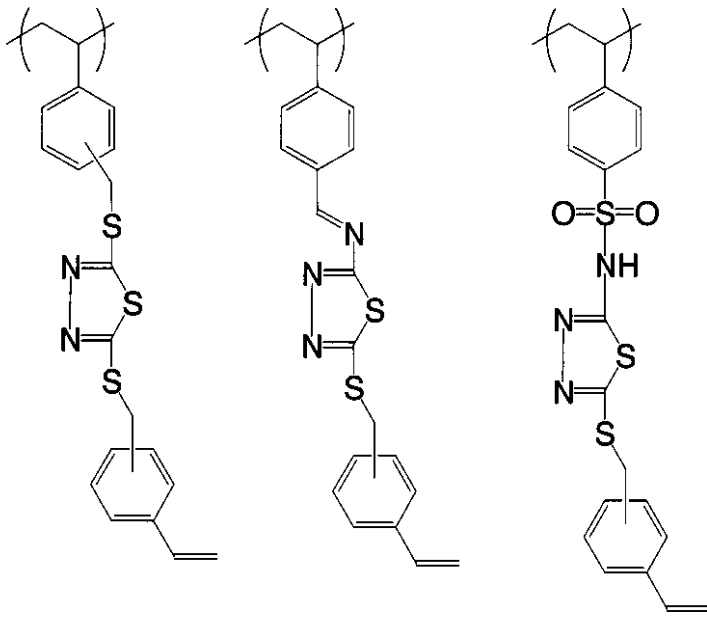
20



30

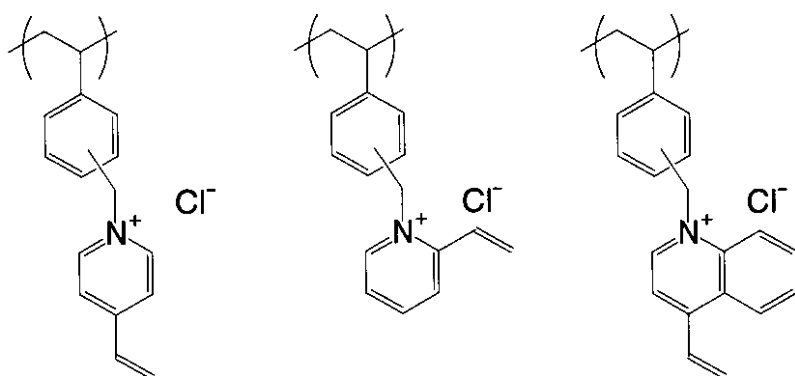
【 0 0 6 7 】

【化 1 6】

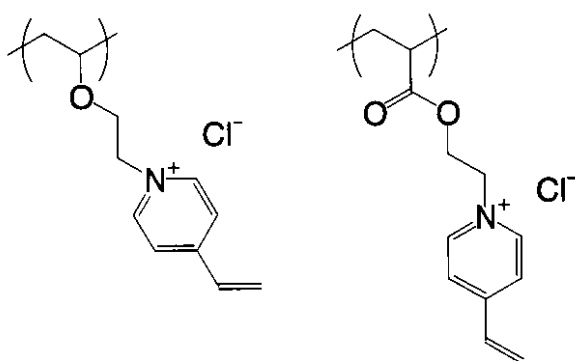


【 0 0 6 8 】

【化 17】



10



20

【0069】

以上、一般式(A)~(E)で表されるラジカル重合性基の中でも、前記一般式(A)及び(B)で表される構造のラジカル重合性基であることが好ましい。その中でも特に好ましくは、前記一般式(A)で表される構造のラジカル重合性基であり、更に、 R^4 が、水素原子、又はメチル基、Xが酸素原子又は窒素原子であるものが最も好ましい。

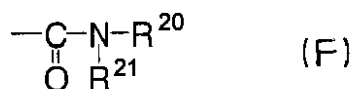
30

【0070】

本発明のバインダーポリマーは、さらに、糖構造含有ユニットとの共重合成成分として、アミド基を含有するユニットを有してよい。かかるアミド基としては、下記一般式(F)で表される構造のアミド基であることが好ましい。

【0071】

【化 18】



40

【0072】

一般式(F)中、 R^{20} 、 R^{21} は、互いに独立して、水素原子、それぞれ置換基を有していてもよい、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、又は置換スルホニル基を表し、 R^{20} 、 R^{21} とが互いに結合して脂環構造を形成してもよい。

【0073】

50

R²⁰及びR²¹の好ましい例について詳述する。R²⁰及びR²¹で表されるアルキル基としては炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、及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、並びに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

10

【0074】

R²⁰及びR²¹で表される置換アルキル基の置換基としては、水素原子を除く一価の非金属原子団からなる基が挙げられ、好ましい例としては、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシル基、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(R⁰¹CO-)、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)及びその共役塩基基(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、ホスホノ基(-PO₃H₂)及びその共役塩基基(ホスホナト基と称す)、ジアルキルホスホノ基(-PO₃(alkyl)₂; alkyl=アルキル基、以下同)、ジアリールホスホノ基(-PO₃(aryl)₂; aryl=アリール基、以下同)、アルキルアリールホスホノ基(-PO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスホノ基(-PO₃(alkyl))及びその共役塩基基(アルキルホスホナト基と称す)、モノアリールホスホノ基(-PO₃H(aryl))及びその共役塩基基(アリールホスホナト

20

30

40

50

基と称す)、ホスホノオキシ基(-OPO₃H₂)及びその共役塩基基(ホスホナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスホノオキシ基(-OPO₃H(alkyl)₂)、ジアリールホスホノオキシ基(-OPO₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスホノオキシ基(-OPO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスホノオキシ基(-OPO₃H(alkyl))及びその共役塩基基(アルキルホスホナトオキシ基と称す)、モノアリールホスホノオキシ基(-OPO₃H(aryl))及びその共役塩基基(アリールホスホナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロ環基、シリル基等が挙げられる。

【0075】

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、ピフェニル基、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、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、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基等を挙げることができる。

【0076】

また、これらの置換基における、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。

更に、これらの置換基における、アシル基(R⁰¹CO-)におけるR⁰¹としては、水素原子、並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。

【0077】

これらの置換基の中でも、更に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-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、ホスホノ基、ホスホナト基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、モノアルキルホスホノ基、アルキルホスホナト基、モノアリールホスホノ基、アリールホスホナト基、ホスホノオキシ基、ホスホナトオキシ基、アリール基、アルケニル基が挙げられる。加えて、ヘテロ環基としてはピリジル基、ピペリジニル基等が挙げられる。シリル基としてはトリメチルシリル基等が挙げられる。

【0078】

一方、置換アルキル基を構成す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、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までの分岐状並びに炭素原子数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。このようなアルキレン基と置換基とを組み合わせることによって得られる置換アルキル基の、好ましい具体例としては、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、イソプロポキシメチル基、ブトキシメチル基、s-ブトキシブチル基、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、ピリジルメチル基、テトラメチルピペリジニルメチル基、N - アセチルテトラメチルピペリジニルメチル基、トリメチルシリルメチル基、メトキシエチル基、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 - (ホスホフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスホブチル基、ホスホナトヘキシル基、ジエチルホスホブチル基、ジフェニルホスホプロピル基、メチルホスホブチル基、メチルホスホナトブチル基、トリルホスホヘキシル基、トリルホスホナトヘキシル基、ホスホオキシプロピル基、ホスホ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。

【0079】

次に、 R^{20} 及び R^{21} としてのアリール基としては、1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したものの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げることができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基を挙げることができ、これらの中では、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【0080】

R^{20} 及び R^{21} で表される置換アリール基としては、前述のアリール基の環形成炭素原子上に、置換基として、水素原子を除く一価の非金属原子団からなる基を有するものが挙げられる。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、並びに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げることができる。このような、置換アリール基の好ましい具体例としては、ピフェニル基、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、プロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N - シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N - フェニルカルバモイルオキシフェニル基、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 - (ホスホフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスホフェニル基、ホスホナトフェニル基、ジエチルホスホフェニル基、ジフェニルホスホフェニル基、メチルホスホフェニル基、メチルホスホナトフェニル基、トリルホスホフェニル基、トリルホスホナトフェニル基、アリルフェニル基、1 - プロペニルメチルフェニル基、2 - ブテニルフェニル基、2 - メチルアリル

フェニル基、2 - メチルプロペニルフェニル基、2 - プロピニルフェニル基、2 - ブチニルフェニル基、3 - ブチニルフェニル基等を挙げることができる。

【0081】

R^{20} 及び R^{21} で表されるアルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、並びに置換アルキニル基 ($-C(R^{02})=C(R^{03})(R^{04})$)、並びに、 $-C-C(R^{05})$) としては、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 、 R^{05} が一価の非金属原子団からなる基のものが挙げられる。好ましい R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 、 R^{05} の例としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基並びに置換アリール基を挙げることができる。これらの具体例としては、前述の例として示したものを挙げることができる。 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 、 R^{05} のより好ましい基としては、水素原子、ハロゲン原子並びに炭素原子数 1 から 10 までの直鎖状、分岐状、環状のアルキル基を挙げることができる。このような R^{20} 及び R^{21} で表されるアルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基の好ましい具体例としては、ビニル基、1 - プロペニル基、1 - ブテニル基、1 - ペンテニル基、1 - ヘキセニル基、1 - オクテニル基、1 - メチル - 1 - プロペニル基、2 - メチル - 1 - プロペニル基、2 - メチル - 1 - ブテニル基、2 - フェニル - 1 - エテニル基、2 - クロロ - 1 - エテニル基、エチニル基、1 - プロピニル基、1 - ブチニル基、フェニルエチニル基を挙げることができる。

10

【0082】

R^{20} 及び R^{21} で表されるヘテロ環基としては、置換アルキル基の置換基として例示したピリジル基等が挙げられる。

20

【0083】

R^{20} 及び R^{21} で表される置換スルホニル基 ($R^{011}-SO_2-$) としては、 R^{011} が一価の非金属原子団からなる基のものが挙げられる。より好ましい例としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を挙げることができる。これらにおけるアルキル基、アリール基としては前述のアルキル基、置換アルキル基、並びにアリール基、置換アリール基として示したものを挙げることができる。このような、置換スルホニル基の具体例としては、ブチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、クロロフェニルスルホニル基等が挙げられる。

【0084】

また、一般式 (F) において R^{20} 及び R^{21} とが互いに結合して形成される環としては、モルホリン、ピペラジン、ピロリジン、ピロール、インドリン等が挙げられる。これらは、更に前述のような置換基で置換されていてもよい。中でも脂環を形成する場合は好ましい。

30

【0085】

一般式 (F) において、 R^{20} 及び R^{21} としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、置換スルホニル基であることが好ましい態様である。また、 R^{20} と R^{21} とで脂環を形成する場合も好ましい。

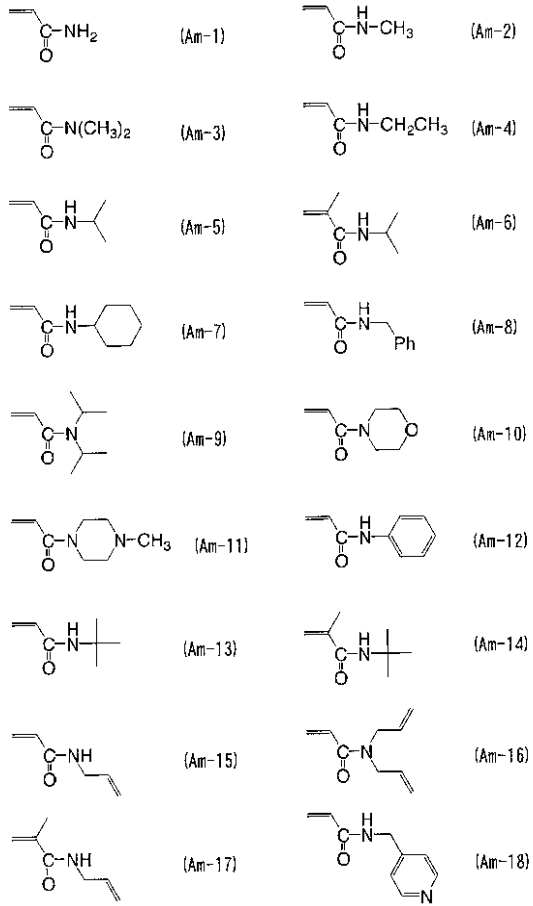
【0086】

一般式 (F) で表される構造のアミド基を有するモノマー又は繰り返し単位として好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

40

【0087】

【化 1 9】

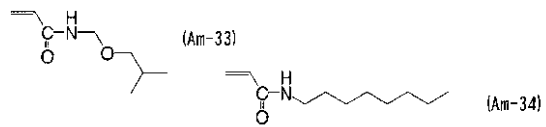
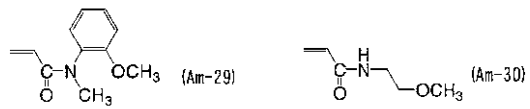
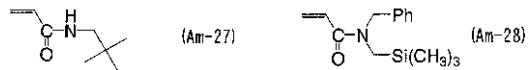
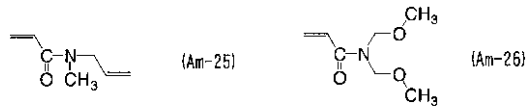
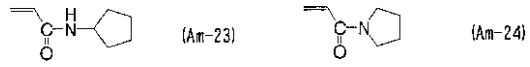
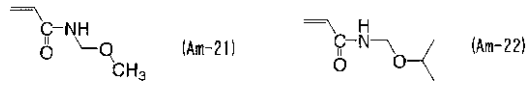
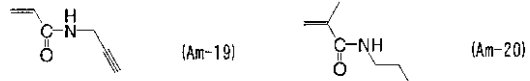


10

20

【 0 0 8 8 】

【化 2 0】

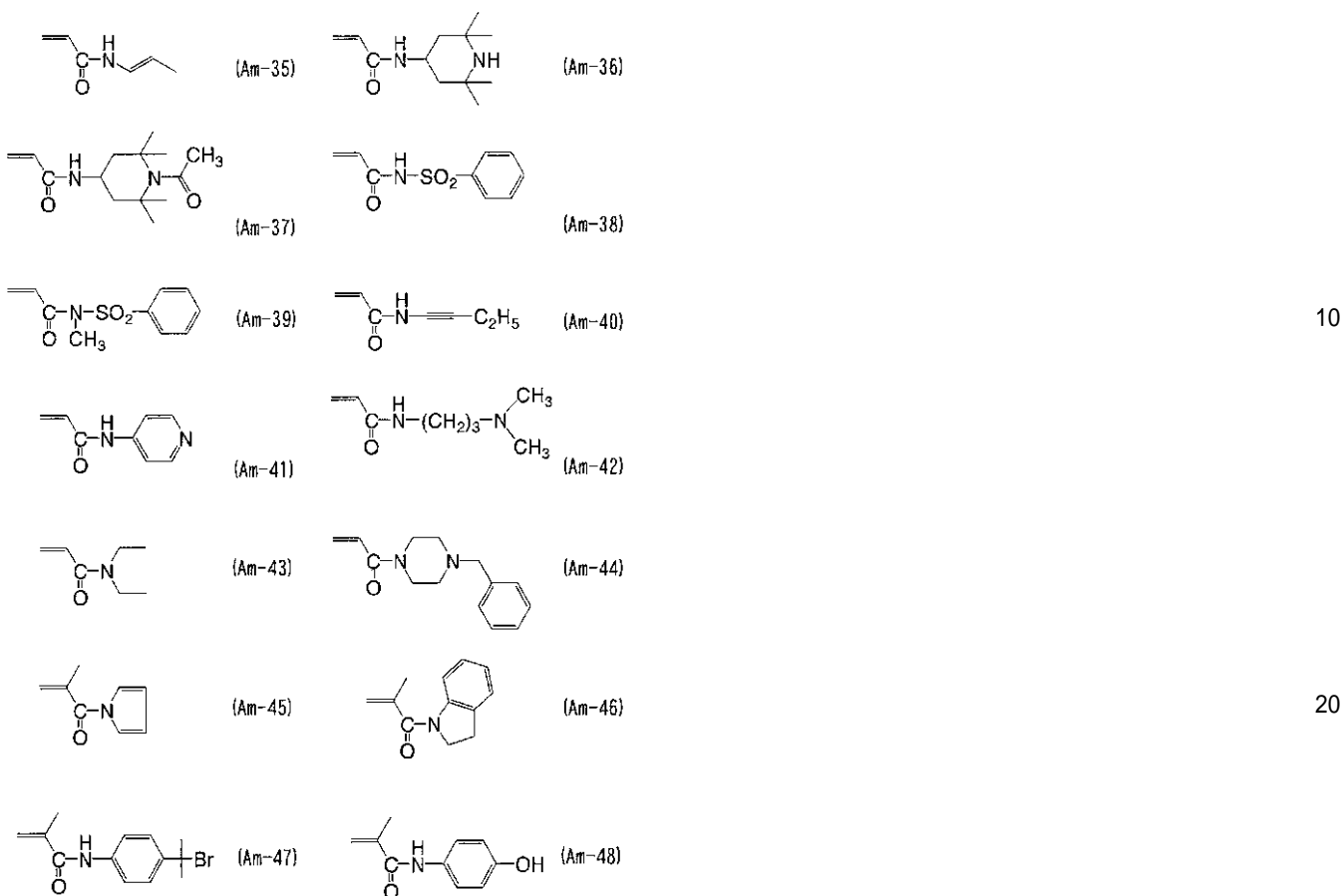


10

20

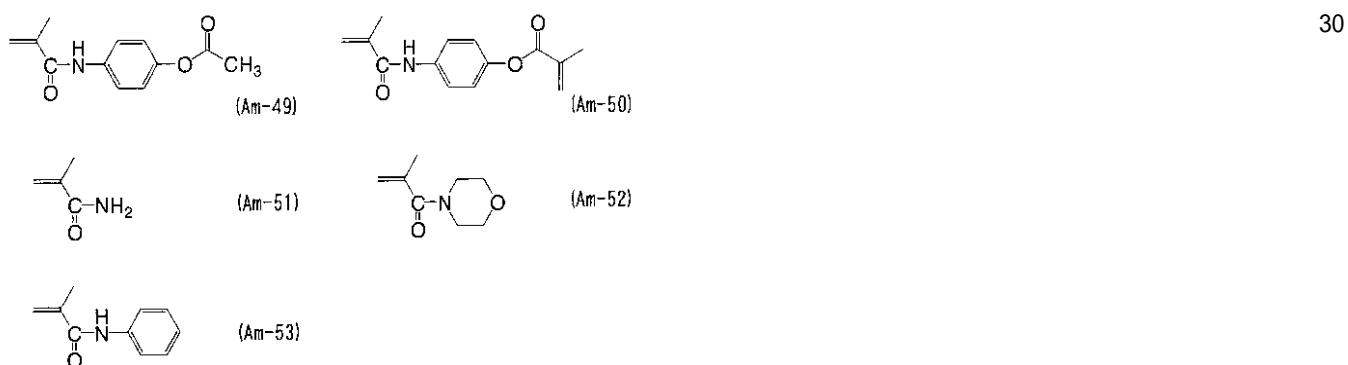
【 0 0 8 9 】

【化 2 1】



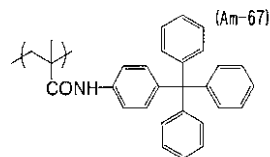
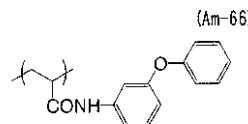
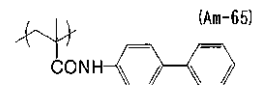
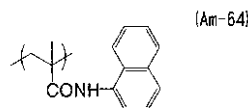
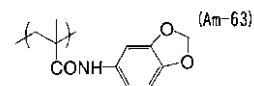
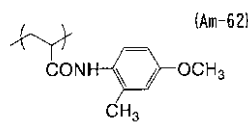
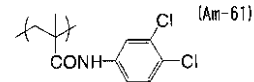
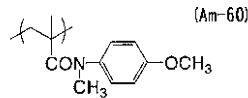
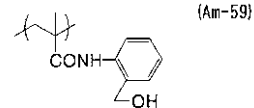
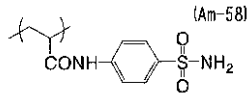
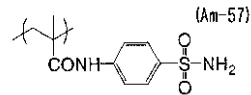
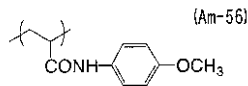
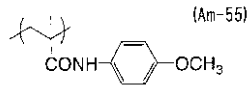
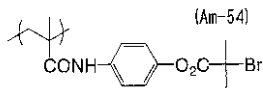
【 0 0 9 0 】

【化 2 2】



【 0 0 9 1 】

【化 2 3】

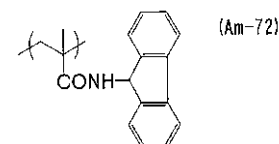
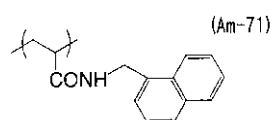
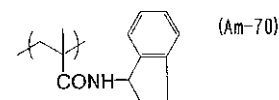
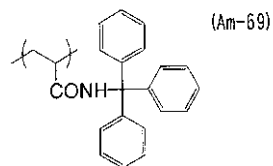
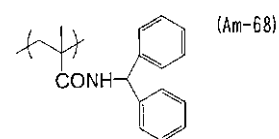


10

20

【 0 0 9 2 】

【化 2 4】



30

40

【 0 0 9 3 】

本発明のアルカリ可溶性バインダーポリマーは、さらに下記一般式(Ⅰ)で表されるカルボン酸基を有するユニットを含有することが好ましい。

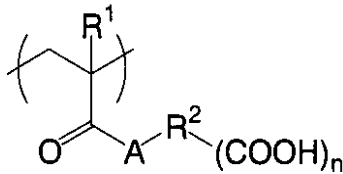
アルカリ可溶性ポリマー中の下記一般式(Ⅰ)で表されるカルボン酸基の含有量は、アルカリ可溶性ポリマー1gあたり、好ましくは0.1~10.0mmol、より好ましくは0.3~5.0mmol、最も好ましくは0.5~4.0mmolである。また、一般式(Ⅰ)で表されるユニットは、アルカリ可溶性ポリマー中に1種類だけであってもよい

50

し、2種類以上含有していてもよい。

【0094】

【化25】



一般式 (I)

10

【0095】

一般式 (I) 中、R¹は、水素原子又はメチル基を表し、特にメチル基が好ましい。

R²は、(n + 1) 価の連結基を表し、このような連結基としては、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及びハロゲン原子からなる群から選択される1以上の原子から構成され、- O (C = O) - で表されるエステル基を含有する (n + 1) 価の有機連結基が挙げられる。

【0096】

R²で表される連結基としては、さらに、原子数が5 ~ 20のものが好ましく、構造的には、鎖状構造を有し、且つ、その構造中にエステル結合を有するものが好ましい。

【0097】

R²で表される連結基に導入可能な置換基としては、水素を除く1価の非金属原子団を挙げることができ、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' , 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 - アリールウレイド基、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、ホルミル基、アシル基、

20

30

40

【0098】

カルボキシ基及びその共役塩基基、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 (- S O₃H) 及びその共役塩基基、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

50

イナモイル基、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、N - アシルスルファモイル基及びその共役塩基基、N - アルキルスルホニルスルファモイル基 ($-SO_2NH_2SO_2(alkyl)$) 及びその共役塩基基、N - アリールスルホニルスルファモイル基 ($-SO_2NH_2SO_2(aryl)$) 及びその共役塩基基、N - アルキルスルホニルカルバモイル基 ($-CONH_2SO_2(alkyl)$) 及びその共役塩基基、N - アリールスルホニルカルバモイル基 ($-CONH_2SO_2(aryl)$) 及びその共役塩基基、アルコキシシリル基 ($-Si(Oalkyl)_3$)、アリーロキシシリル基 ($-Si(Oaryl)_3$)、ヒドロキシシリル基 ($-Si(OH)_3$) 及びその共役塩基基、ホスホノ基 ($-PO_3H_2$) 及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノ基 ($-PO_3(alkyl)_2$)、ジアリールホスホノ基 ($-PO_3(aryl)_2$)、アルキルアリールホスホノ基 ($-PO_3(alkyl)(aryl)$)、モノアルキルホスホノ基 ($-PO_3H(alkyl)$) 及びその共役塩基基、モノアリールホスホノ基 ($-PO_3H(aryl)$) 及びその共役塩基基、ホスホノオキシ基 ($-OPO_3H_2$) 及びその共役塩基基、

【0099】

ジアルキルホスホノオキシ基 ($-OPO_3(alkyl)_2$)、ジアリールホスホノオキシ基 ($-OPO_3(aryl)_2$)、アルキルアリールホスホノオキシ基 ($-OPO_3(alkyl)(aryl)$)、モノアルキルホスホノオキシ基 ($-OPO_3H(alkyl)$) 及びその共役塩基基、モノアリールホスホノオキシ基 ($-OPO_3H(aryl)$) 及びその共役塩基基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルボリル基 ($-B(alkyl)_2$)、ジアリールボリル基 ($-B(aryl)_2$)、アルキルアリールボリル基 ($-B(alkyl)(aryl)$)、ジヒドロキシボリル基 ($-B(OH)_2$) 及びその共役塩基基、アルキルヒドロキシボリル基 ($-B(alkyl)(OH)$) 及びその共役塩基基、アリールヒドロキシボリル基 ($-B(aryl)(OH)$) 及びその共役塩基基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0100】

特に、本発明のアルカリ可溶性ポリマーを平版印刷版原版の記録層成分として用いた場合には、該記録層の設計にもよるが、水素結合可能な水素原子を有する置換基や、特に、カルボン酸よりも酸解離定数 (pKa) が小さい酸性を有する置換基は、耐刷性を下げる傾向にあるので好ましくない。一方、ハロゲン原子や、炭化水素基 (アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基)、アルコキシ基、アリーロキシ基などの疎水性置換基は、耐刷性を向上する傾向にあるのでより好ましく、特に、環状構造がシクロペンタンやシクロヘキサン等の6員環以下の単環脂肪族炭化水素である場合には、このような疎水性の置換基を有していることが好ましい。これら置換基は可能であるならば、置換基同士、又は置換している炭化水素基と結合して環を形成してもよく、置換基は更に置換されていてもよい。

【0101】

一般式 (I) における A が NR^3 - である場合の R^3 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の一価の炭化水素基を表す。この R^3 で表される炭素数 1 ~ 10 までの一価の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

アルキル基の具体例としては、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、イソプロピル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - 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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1 - アダマンチル基、2 - ノルボルニル基等の炭素数 1 ~ 10 までの直鎖状、分枝状、又は環状のアルキル基が挙げられる。

アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、インデニル基等の炭素数 1 ~ 10 までのアリール基、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれるヘテロ

原子を1個含有する炭素数1～10までのヘテロアリール基、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基等が挙げられる。

アルケニル基の具体例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基等の炭素数1～10までの直鎖状、分枝状、又は環状のアルケニル基が挙げられる。

アルキニル基の具体例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、1-オクチニル基等の炭素数1～10までのアルキニル基が挙げられる。 R^3 が有してもよい置換基としては、 R^2 が導入し得る置換基として挙げたものと同様である。但し、 R^3 の炭素数は、置換基の炭素数を含めて1～10である。

【0102】

10

一般式(I)におけるAは、合成が容易であることから、酸素原子又は-NH-であることが好ましい。

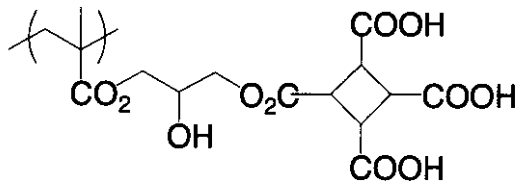
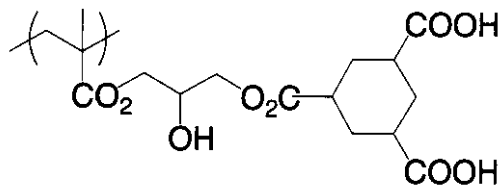
一般式(I)におけるnは、1～5の整数を表し、耐刷の点で好ましくは1である。

【0103】

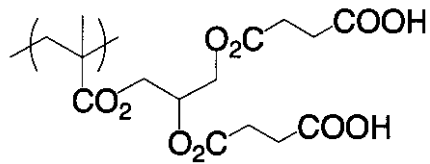
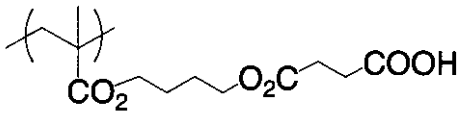
以下に、一般式(I)で表されるユニットの好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0104】

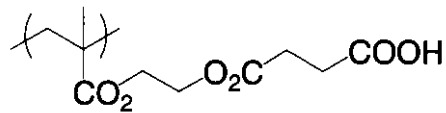
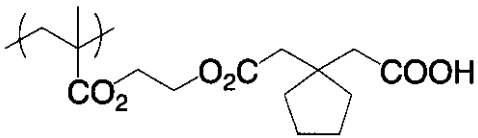
【化 2 6】



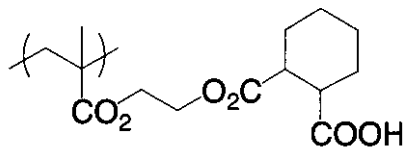
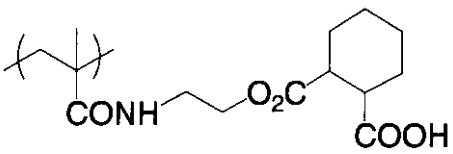
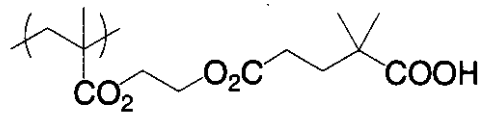
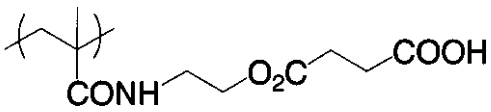
10



20



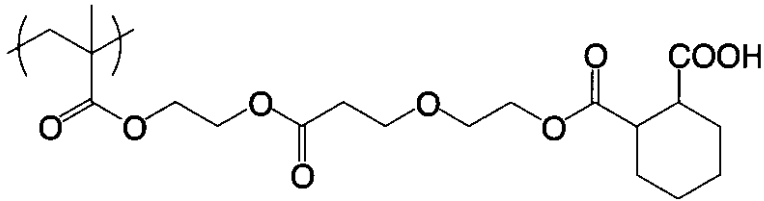
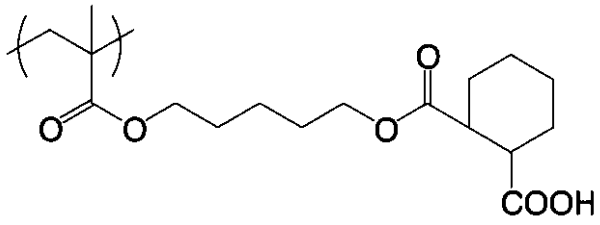
30



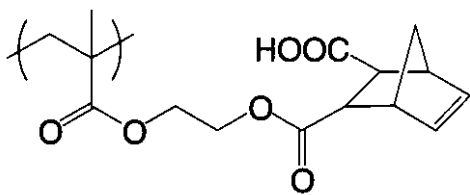
40

【 0 1 0 5 】

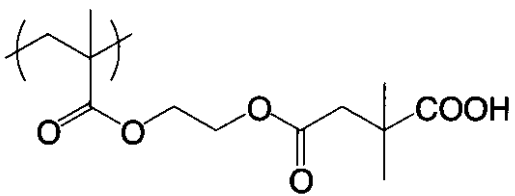
【化 2 8】



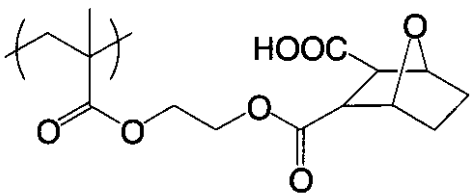
10



20

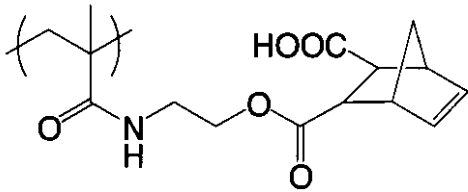
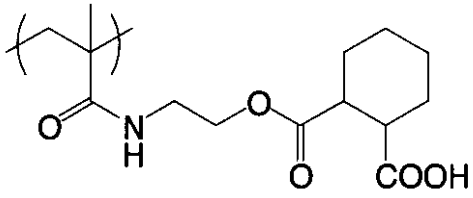


30

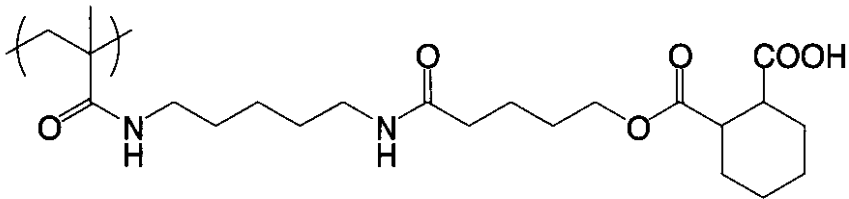


【 0 1 0 7 】

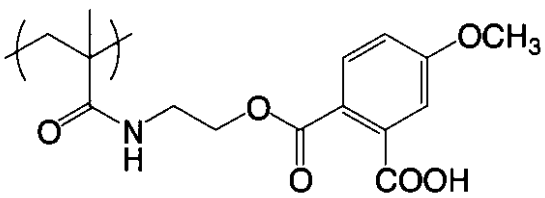
【化 2 9】



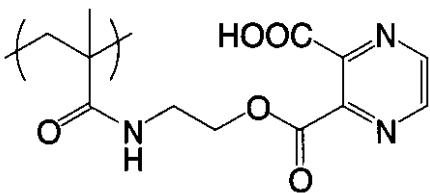
10



20

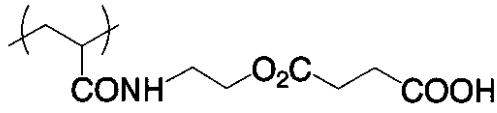
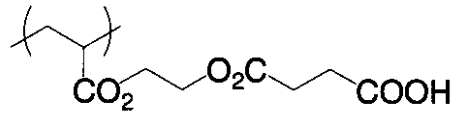


30

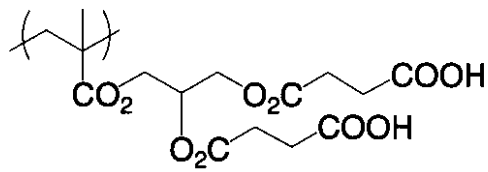
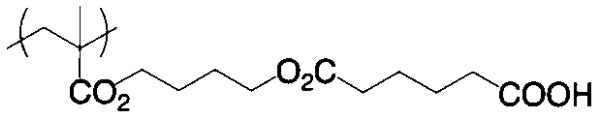


【 0 1 0 8】

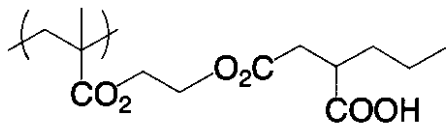
【化 3 0】



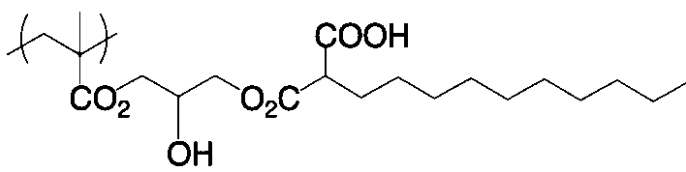
10



20

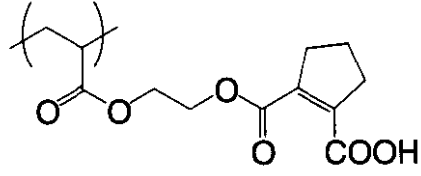
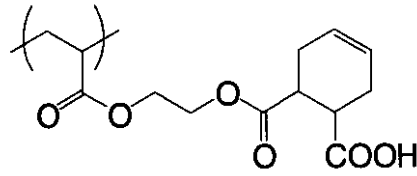
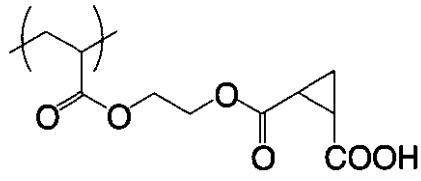
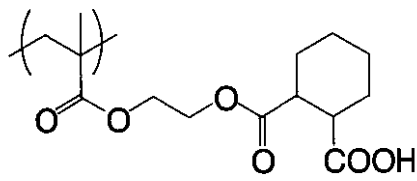


30

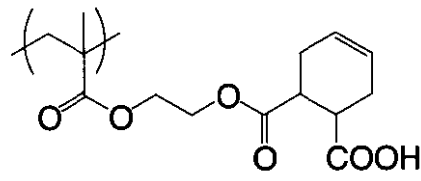
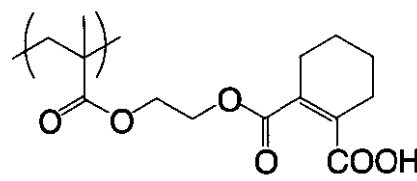


【 0 1 0 9 】

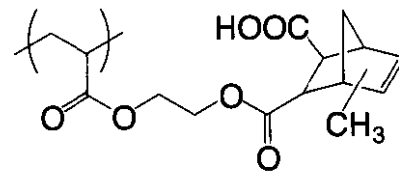
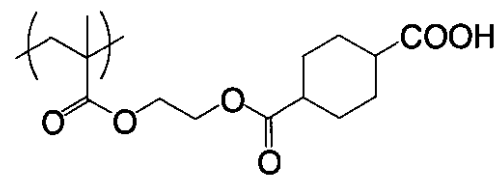
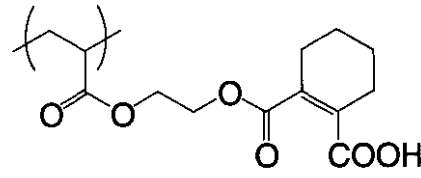
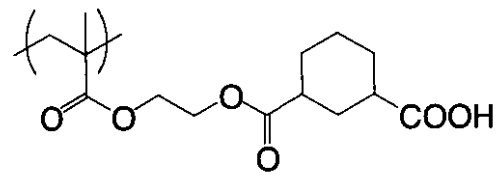
【化 3 1】



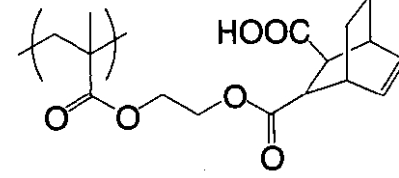
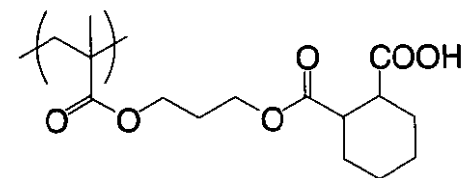
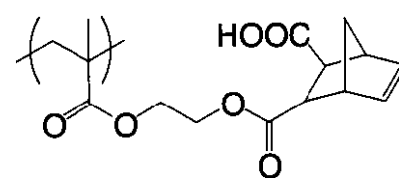
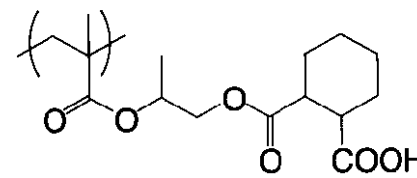
10



20



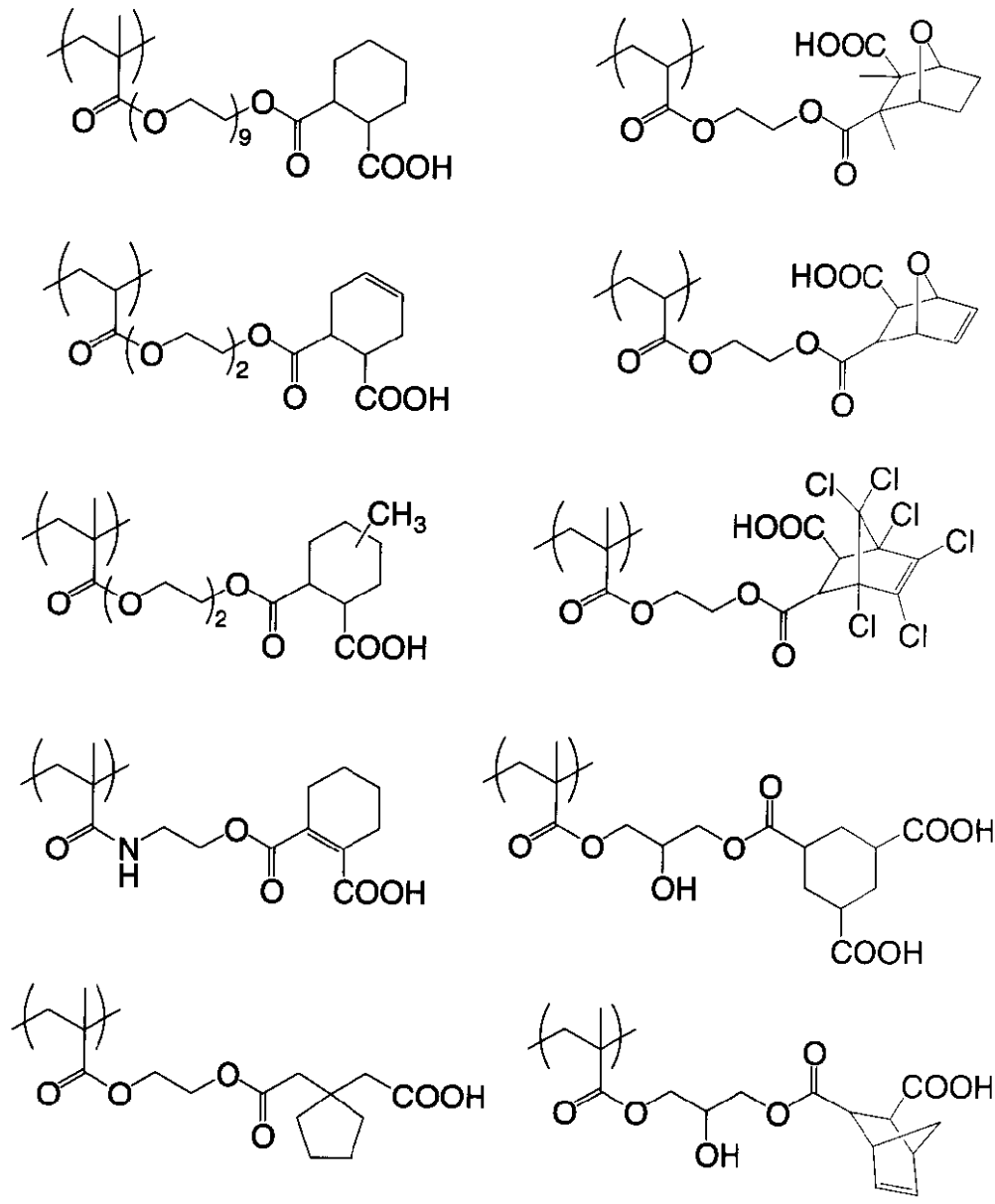
30



40

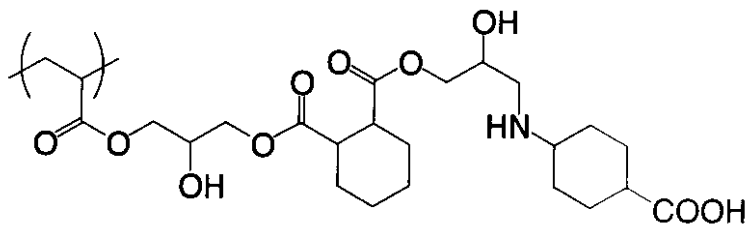
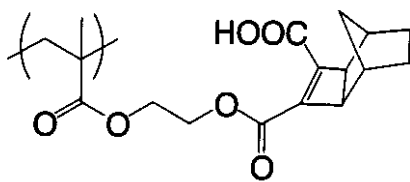
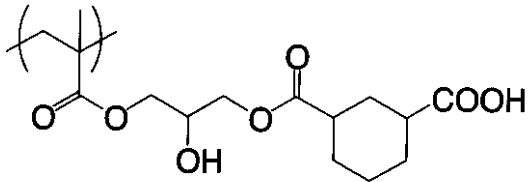
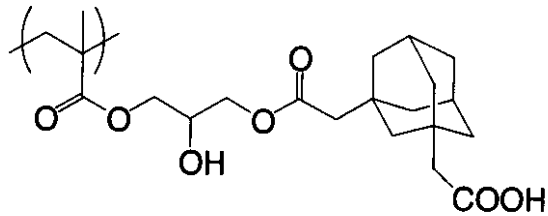
【 0 1 1 0 】

【化 3 2】



【 0 1 1 1 】

【化 3 3】



10

20

【0 1 1 2】

本発明の平版印刷版原版における感光層に用いられる特定バインダーポリマーとしては、前記単糖～3糖の糖構造を有するユニットを含有することが好ましく、前記単糖構造を有するユニットを含有することがより好ましい。また、単糖～3糖のいずれかの糖構造を有するユニット、および前記一般式(A)～(D)のいずれかで表されるラジカル重合性基を有するユニット、を含有する共重合体であることもより好ましい態様である。

30

特定バインダーポリマーは、前記単糖構造を有するユニット、および前記一般式(A)～一般式(D)のいずれかで表されるラジカル重合性基を有するユニットを含有する共重合体であることがさらに好ましい。

さらに、特定バインダーポリマーは、前記単糖構造を有するユニット、前記一般式(A)～一般式(D)のいずれかで表されるラジカル重合性基、およびカルボン酸基を有するユニット、の3つのユニットからなる共重合体であることが最も好ましい。なお、これらのユニットの他に、前記アミド基やエステル基などの官能基を有するユニットを含有する共重合体でもよい。

40

【0 1 1 3】

本発明における特定バインダーポリマーの分子量は、画像形成性や耐刷性の観点から適宜決定される。通常、分子量が高くなると、耐刷性は優れるが、画像形成性は劣化する傾向にある。逆に、低いと、画像形成性は向上するが、耐刷性は低下する傾向がある。好ましい分子量としては、2,000～1,000,000、より好ましくは5,000～500,000、更に好ましくは10,000～300,000の範囲である。

【0 1 1 4】

アルカリ可溶性ポリマー中の糖構造を有するユニットの含有量は、アルカリ可溶性ポリ

50

マー 1 g 当たり、好ましくは 0.01 ~ 10.0 mmol、より好ましくは 0.1 ~ 6.0 mmol、最も好ましくは 0.5 ~ 4.0 mmol である。

【0115】

また、特定バインダーポリマー中のラジカル重合性基の含有量（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、感度や保存性の観点から、バインダーポリマー 1 g 当たり、好ましくは 0.1 ~ 10.0 mmol、より好ましくは 1.0 ~ 8.0 mmol、最も好ましくは 2.0 ~ 7.0 mmol である。

【0116】

更に、特定バインダーポリマー中のアルカリ可溶性基の含有量（中和滴定による酸価）は、現像性や耐刷性の観点から、バインダーポリマー 1 g 当たり、好ましくは 0.1 ~ 3.0 mmol、より好ましくは 0.2 ~ 2.0 mmol、最も好ましくは 0.3 ~ 1.5 mmol である。

10

【0117】

また、このような特定バインダーポリマーのガラス転移点（Tg）は、保存安定性や感度の観点から、好ましくは 70 ~ 300、より好ましくは 80 ~ 250、最も好ましくは 90 ~ 200 の範囲である。

【0118】

また、本発明の平版印刷版原版における感光層に用いられるバインダーポリマーは、特定バインダーポリマー単独であってもよいし、他のバインダーポリマーを 1 種以上併用して、混合物として用いてもよい。併用されるバインダーポリマーは、バインダーポリマー成分の総質量に対し 1 ~ 60 質量%、好ましくは 1 ~ 40 質量%、更に好ましくは 1 ~ 20 質量% の範囲で用いられる。併用できるバインダーポリマーとしては、従来公知のものを制限なく使用でき、具体的には、本業界においてよく使用されるアクリル主鎖バインダーや、ウレタンバインダー等が好ましく用いられる。

20

【0119】

感光層中に含有される特定バインダーポリマー及び併用してもよいバインダーポリマーの合計量は、適宜、決めることができるが、感光層中の不揮発性成分の総質量に対し、通常 10 ~ 90 質量%、好ましくは 20 ~ 80 質量%、更に好ましくは 30 ~ 70 質量% の範囲である。

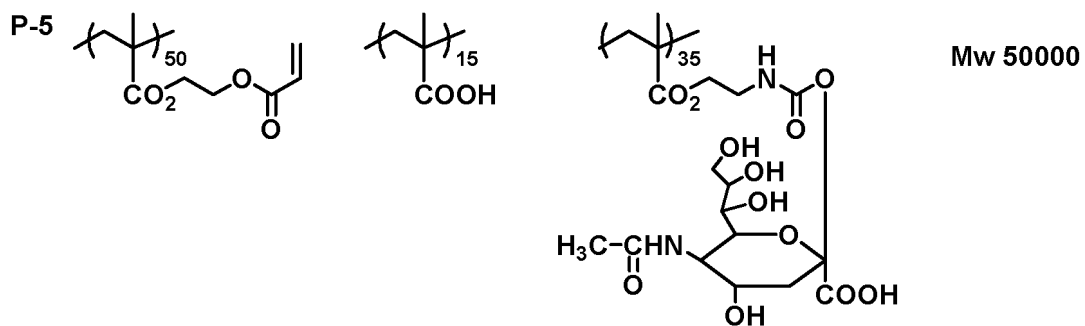
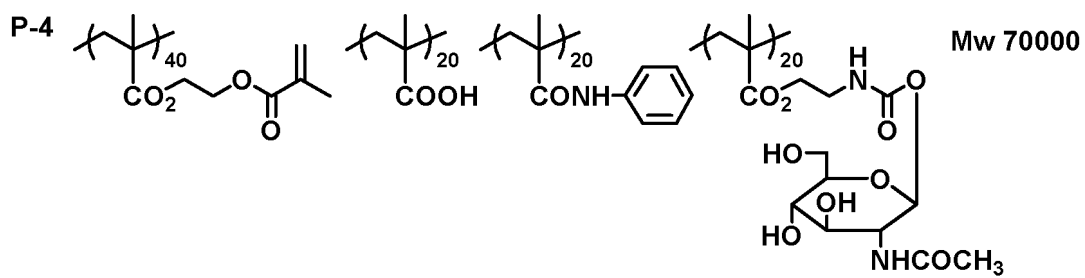
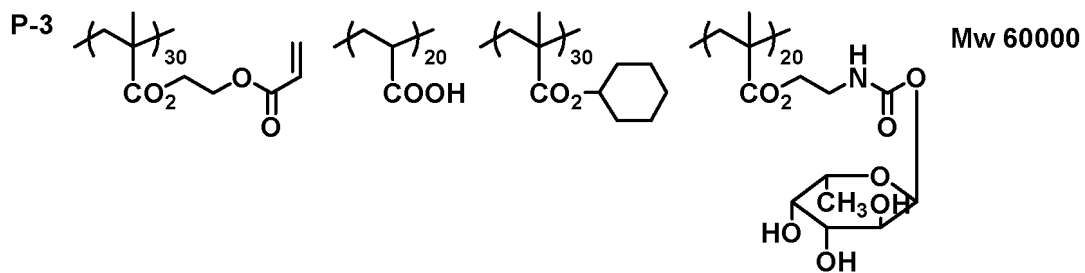
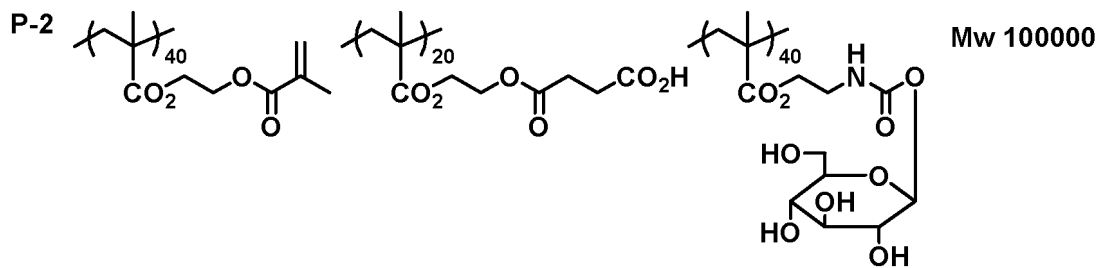
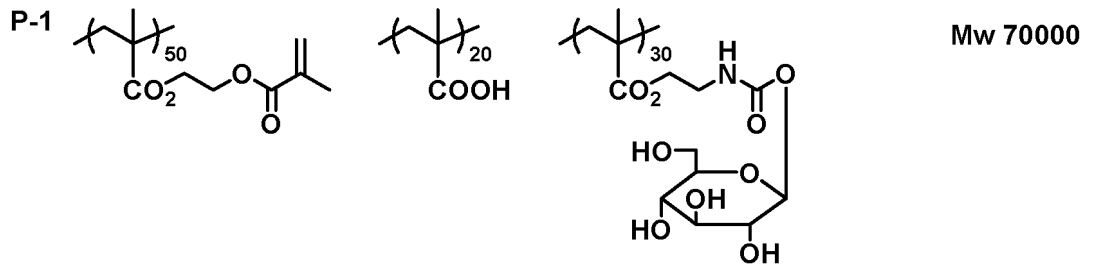
【0120】

ここで、本発明の平版印刷版原版における感光層に用いられるバインダーポリマーの好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。なお、ここで具体例を示すバインダーポリマーは、本発明における特定バインダーポリマーである。

30

【0121】

【化 3 4】



10

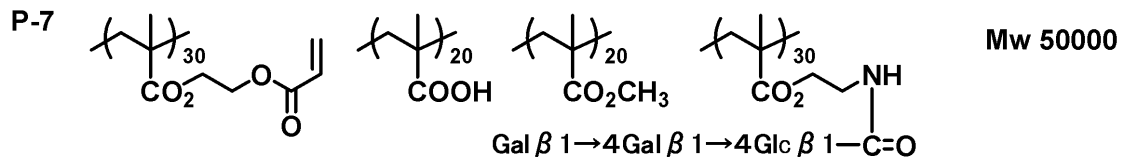
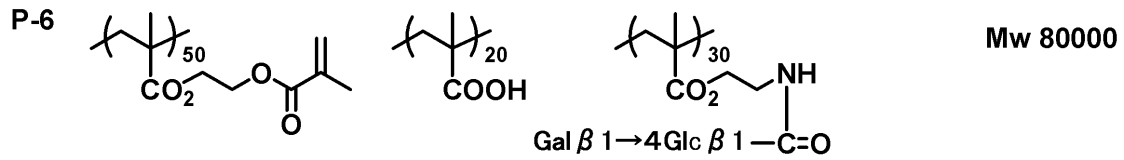
20

30

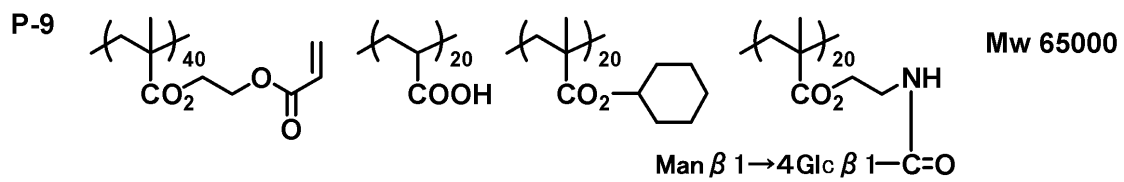
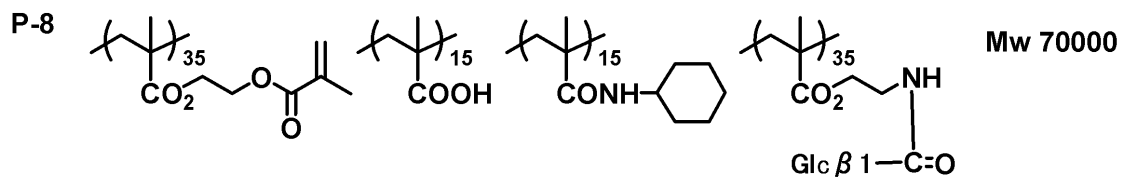
40

【 0 1 2 2 】

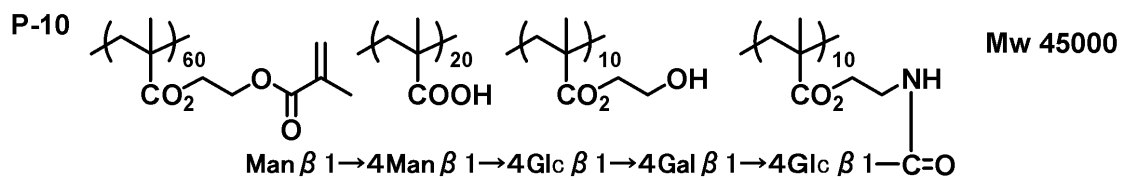
【化 3 5】



10



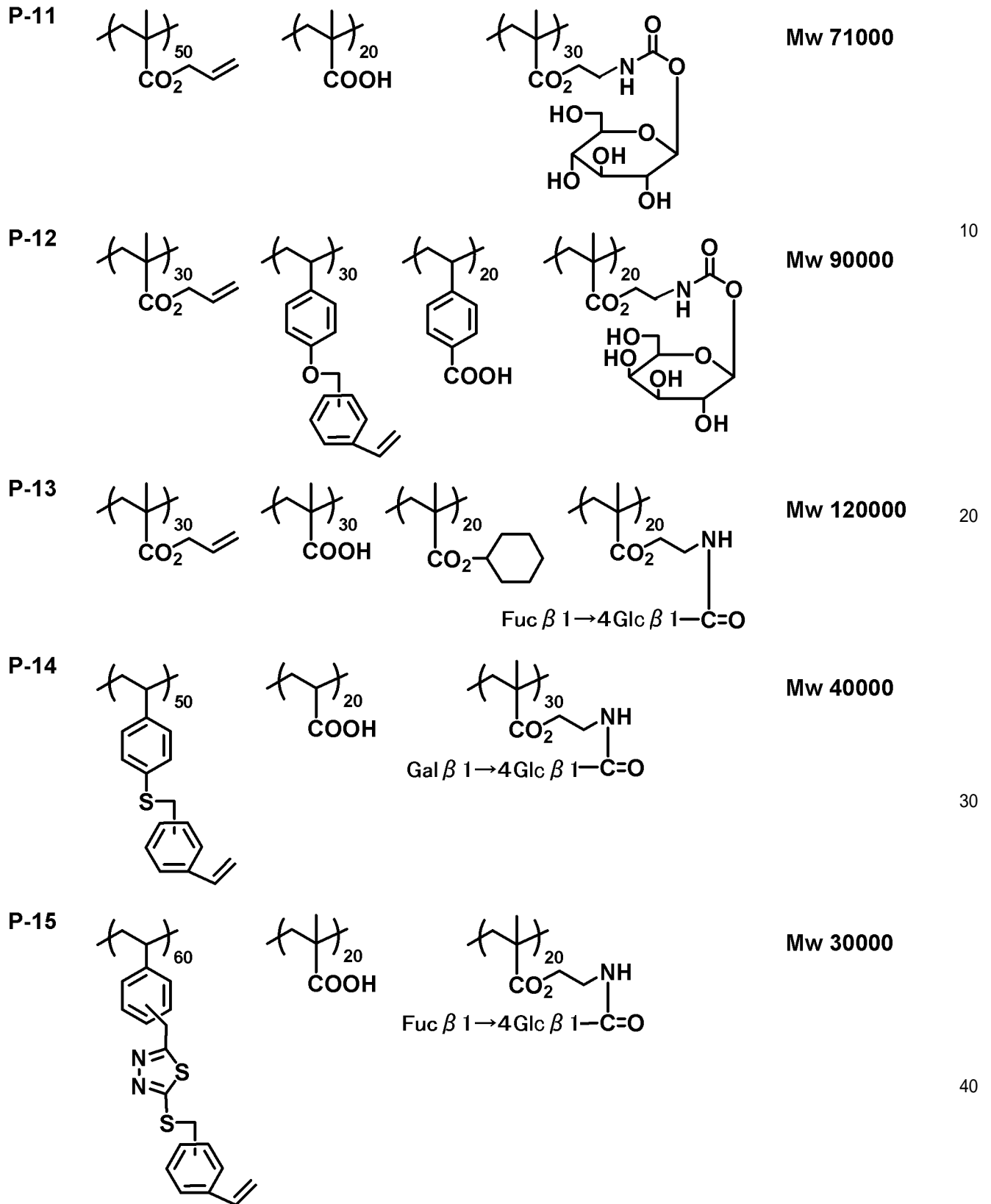
20



30

【 0 1 2 3 】

【化 3 6】



【 0 1 2 4 】

〔 (B) 重合性化合物 〕

本発明におけるネガ型感光層に使用される重合性化合物とは、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は、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量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物並びにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマー及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或いはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、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或いはアミド類と単官能若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或いはアミド類と単官能若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

【0125】

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、トリ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、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

20

30

【0126】

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

40

【0127】

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

50

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。

【0128】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号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号記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号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。

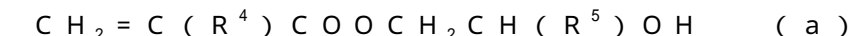
【0129】

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号記載のシクロヘキシレン構造を有すものを挙げるることができる。

【0130】

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号公報中に記載されている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。

【0131】



(ただし、 R^4 及び R^5 は、H又は CH_3 を示す。)

【0132】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号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、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号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、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、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は、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。

【0133】

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号の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号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げるることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号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及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。

【0134】

これらの付加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、次のような観点から選択される。感光スピードの点では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

10

20

30

40

50

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、ビニルエステル系化合物）のものを併用することで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や疎水性の高い化合物は、感光スピードや膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、感光層中の他の成分（例えば、バインダーポリマー、開始剤、着色剤等）との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・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うることがある。また、支持体や後述のオーバーコート層等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。感光層中の付加重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましく無い相分離が生じたり、感光層の粘着性による製造工程上の問題（例えば、感光層成分の転写、粘着に由来する製造不良）や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、付加重合性化合物は、感光層中の不揮発性成分に対して、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、付加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。

10

【0135】

〔（C）重合開始剤〕

本発明における（C）重合開始剤は、（B）重合性化合物の硬化反応を開始、進行させるために用いられるものであり、光または熱により分解してラジカルを発生する化合物（以下、適宜、ラジカル発生剤と称する。）である。このようなラジカル発生剤を後述する増感色素と併用することで、露光用レーザーを照射した際に増感色素がレーザー光を吸収して発熱し、その光や熱によりラジカルを発生することが可能となり、これらの組合せにより高感度の画像形成が可能となる。

20

【0136】

上記（C）成分としてのラジカル発生剤としては、好ましくは、（a）芳香族ケトン類、（b）オニウム塩化合物、（c）有機過酸化物、（d）チオ化合物、（e）ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、（f）ケトオキシムエステル化合物、（g）ボレート化合物、（h）アジニウム化合物、（i）メタロセン化合物、（j）活性エステル化合物、（k）炭素ハロゲン結合を有する化合物等が挙げられる。以下に、上記（a）～（k）の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

【0137】

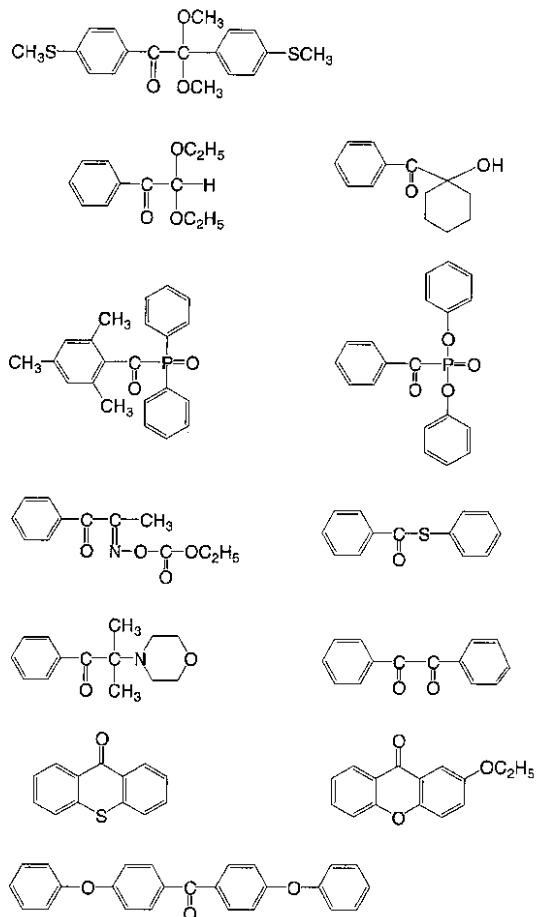
（a）芳香族ケトン類

前記（a）芳香族ケトン類としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. Fouassier, J. F. Rabek (1993), p77-117記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物が挙げられる。例えば、下記化合物が挙げられる。

【0138】

40

【化 3 7】



10

20

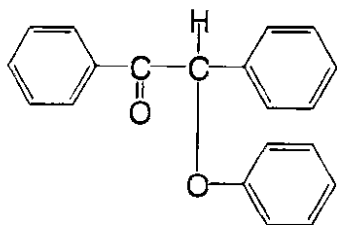
【0139】

中でも、特に好ましい(a)芳香族ケトン類の例としては、特公昭47-6416号公報に記載の -チオベンゾフェノン化合物、特公昭47-3981号公報に記載のベンゾインエーテル化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

30

【0140】

【化 3 8】



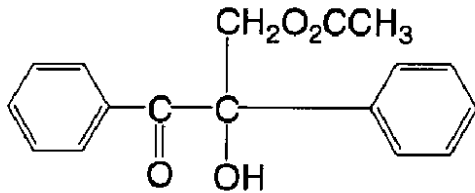
40

【0141】

特公昭47-22326号公報に記載の -置換ベンゾイン化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0142】

【化39】

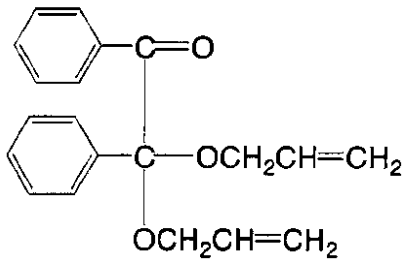


【0143】

特公昭47-23664号公報に記載のベンゾイン誘導体、特開昭57-30704号公報に記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭60-26483号公報に記載のジアルコキシベンゾフェノン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0144】

【化40】

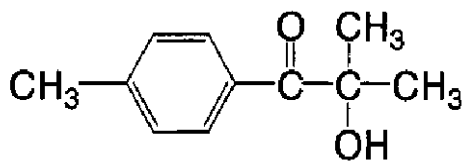


【0145】

特公昭60-26403号公報、特開昭62-81345号公報に記載のベンゾインエーテル類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0146】

【化41】

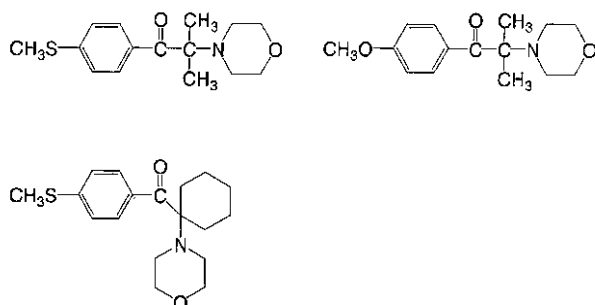


【0147】

特公平1-34242号公報、米国特許第4,318,791号明細書、ヨーロッパ特許0284561A1号明細書に記載の - アミノベンゾフェノン類、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0148】

【化42】



10

20

30

40

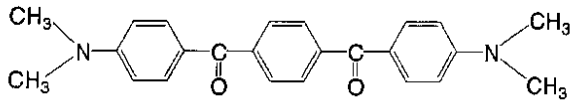
50

【 0 1 4 9 】

特開平 2 - 2 1 1 4 5 2 号公報に記載の p - ジ (ジメチルアミノベンゾイル) ベンゼン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 1 5 0 】

【 化 4 3 】

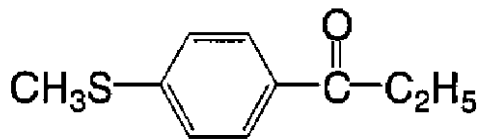


【 0 1 5 1 】

特開昭 6 1 - 1 9 4 0 6 2 号公報に記載のチオ置換芳香族ケトン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 1 5 2 】

【 化 4 4 】



10

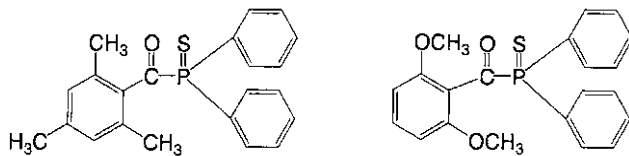
20

【 0 1 5 3 】

特公平 2 - 9 5 9 7 号公報に記載のアシルホスフィン sulfid、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 1 5 4 】

【 化 4 5 】



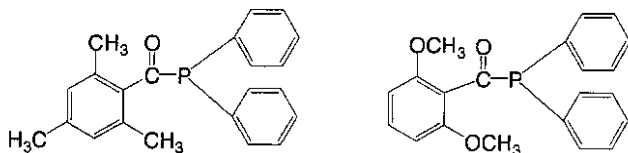
30

【 0 1 5 5 】

特公平 2 - 9 5 9 6 号公報に記載のアシルホスフィン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 1 5 6 】

【 化 4 6 】



40

【 0 1 5 7 】

また、特公昭 6 3 - 6 1 9 5 0 号公報に記載のチオキサントン類、特公昭 5 9 - 4 2 8 6 4 号公報に記載のクマリン類等を挙げることができる。

【 0 1 5 8 】

(b) オニウム塩化合物

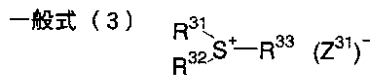
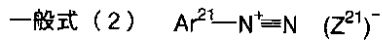
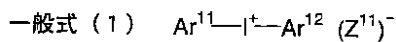
前記 (b) オニウム塩化合物としては、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩が挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩化合物は酸発生剤ではなく、ラ

50

ジカル発生剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩化合物としては、下記一般式(1)~(3)で表される化合物が挙げられる。

【0159】

【化47】



10

【0160】

一般式(1)中、 Ar^{11} と Ar^{12} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{11} はハロゲンイオン、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、カルボキシレートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、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、カルボキシレートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

20

【0161】

一般式(2)中、 Ar^{21} は、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 Z^{21} は Z^{11} と同義の対イオンを表す。

30

【0162】

一般式(3)中、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} 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、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{31} は Z^{11} と同義の対イオンを表す。

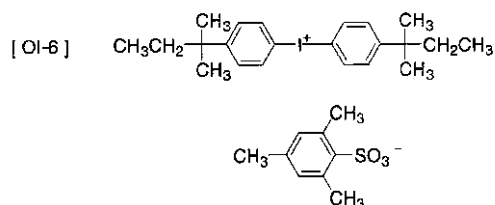
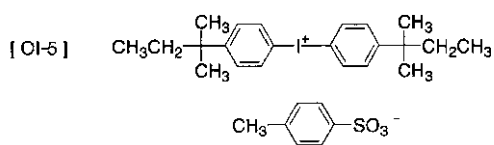
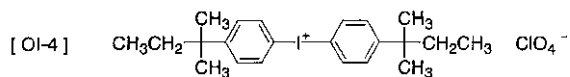
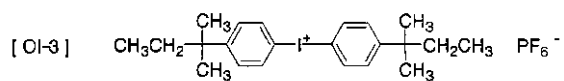
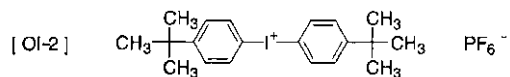
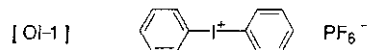
【0163】

本発明において、(C)光又は熱によりラジカルを発生する化合物(ラジカル発生剤)として好適に用いることのできるオニウム塩化合物の具体例としては、特開2001-133696号公報に記載されたもの等を挙げることができる。以下に、本発明において、好適に用いることのできる一般式(1)で示されるオニウム塩化合物([OI-1]~[OI-10])、一般式(2)で示されるオニウム塩化合物([ON-1]~[ON-5])、及び一般式(3)で示されるオニウム塩化合物([OS-1]~[OS-7])の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

40

【0164】

【化 4 8】

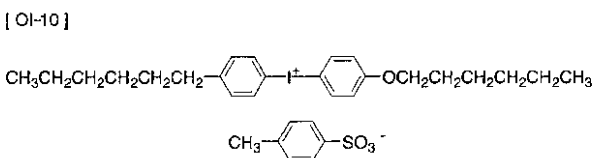
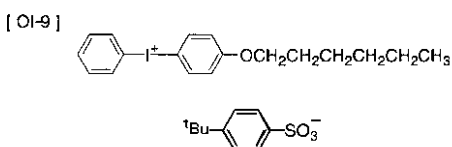
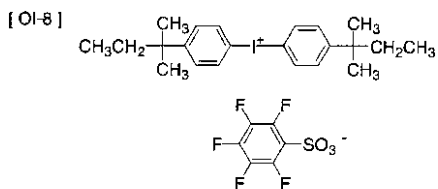
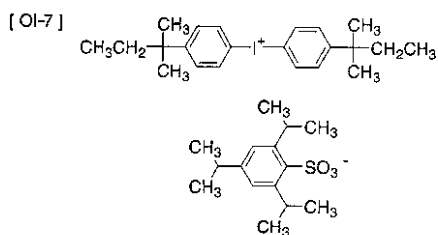


10

20

【 0 1 6 5 】

【化 4 9】



30

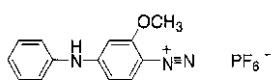
40

50

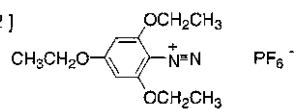
【 0 1 6 6 】

【 化 5 0 】

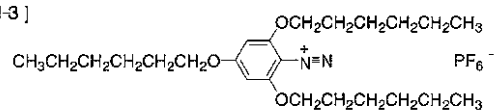
[ON-1]



[ON-2]

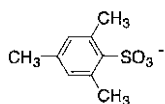
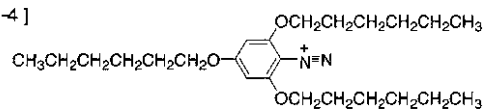


[ON-3]

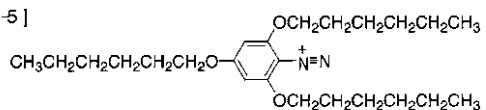


10

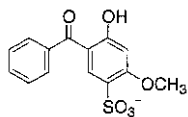
[ON-4]



[ON-5]

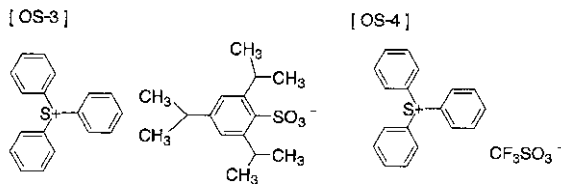
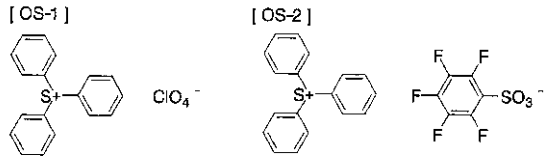


20

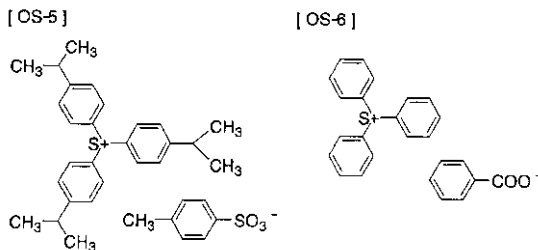


【 0 1 6 7 】

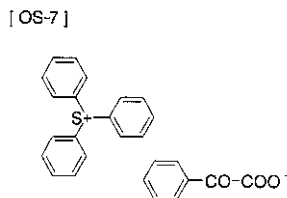
【化 5 1】



10



20



【0168】

本発明において用いられるオニウム塩化合物は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、更に360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、本発明のネガ型画像記録材料の取り扱いを白灯下で実施することができる。

30

【0169】

(c) 有機過酸化物

前記(c)有機過酸化物としては、分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1,1-ビス(ターシャリブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(ターシャリブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(ターシャリブチルパーオキシ)ブタン、ターシャリブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメタンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジターシャリブチルパーオキシド、ターシャリブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス(ターシャリブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-キサノイルパーオキシド、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シド、メタ-トルオイルパーオキシド、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

40

50

シブチル)パーオキシジカーボネート、ターシャリイブチルパーオキシアセテート、ターシャリイブチルパーオキシピバレート、ターシャリイブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリイブチルパーオキシオクタノエート、ターシャリイブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、ターシャリイブチルパーオキシラウレート、ターシャリーカーボネート、3,3',4,4'-テトラ-(t-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-(t-アミ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-(t-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-(t-オク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-(クミ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(t-ブチルパーオキシニ水素ニフタレート)、カルボニルジ(t-ヘキシルパーオキシニ水素ニフタレート)等がある。

10

【0170】

中でも、3,3',4,4'-テトラ-(t-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-(t-アミ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-(t-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-(t-オク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-(クミ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、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましい。

20

【0171】

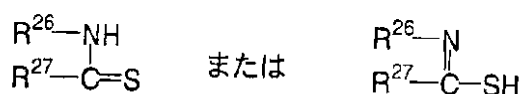
(d)チオ化合物

前記(d)チオ化合物としては、下記一般式(4)で示される構造を有する化合物が挙げられる。

【0172】

【化52】

一般式(4)



30

【0173】

一般式(4)中、 R^{26} はアルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 R^{27} は水素原子又はアルキル基を示す。また、 R^{26} と R^{27} は、互いに結合して酸素、硫黄及び窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい5員ないし7員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。

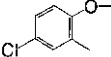
上記一般式(4)におけるアルキル基としては、炭素原子数1~4個のものが好ましい。またアリール基としてはフェニル、ナフチルのような炭素原子数6~10個のものが好ましく、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基のようなアルキル基、メトキシ基、エトキシ基のようなアルコキシ基で置換されたものが含まれる。 R^{27} は、好ましくは炭素原子数1~4個のアルキル基である。一般式(4)で示されるチオ化合物の具体例としては、下記表1に示すような化合物が挙げられる。

40

【0174】

【表 1】

表1

No.	R ²⁶	R ²⁷
1	-H	-H
2	-H	-CH ₃
3	-CH ₃	-H
4	-CH ₃	-CH ₃
5	-C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅
6	-C ₆ H ₅	-C ₄ H ₉
7	-C ₆ H ₄ Cl	-CH ₃
8	-C ₆ H ₄ Cl	-C ₄ H ₉
9	-C ₆ H ₄ -CH ₃	-C ₄ H ₉
10	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-CH ₃
11	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₂ H ₅
12	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅	-CH ₃
13	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
14	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₄ H ₉
15	-(CH ₂) ₂ -	
16	-(CH ₂) ₂ -S-	
17	-CH(CH ₃)-CH ₂ -S-	
18	-CH ₂ -CH(CH ₃)-S-	
19	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -S-	
20	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -S-	
21	-(CH ₂) ₂ -O-	
22	-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-	
23	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -O-	
24	-CH=CH-N(CH ₃)-	
25	-(CH ₂) ₃ -S-	
26	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-S-	
27	-(CH ₂) ₃ -O-	
28	-(CH ₂) ₅ -	
29	-C ₆ H ₄ -O-	
30	-N=C(SCH ₃)-S-	
31	-C ₆ H ₄ -NH-	
32		

10

20

【0175】

(e) ヘキサアリアルピイミダゾール化合物

前記(e)ヘキサアリアルピイミダゾール化合物としては、特公昭45-37377号、特公昭44-86516号記載のロフィンダイマー類、例えば2,2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(ο-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(ο,p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(ο,ο'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(ο-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(ο-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(ο-トリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール等が挙げられる。

30

40

【0176】

(f) ケトオキシムエステル化合物

前記(f)ケトオキシムエステル化合物としては、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-p-トルエンシルホニルオキシイミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。

【0177】

(g) ボレート化合物

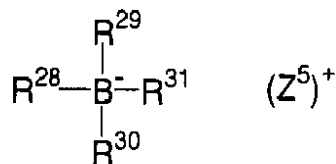
50

前記 (g) ボレート化合物の例としては、下記一般式 (5) で表される化合物を挙げる
ことができる。

【0178】

【化53】

一般式 (5)



10

【0179】

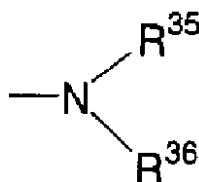
一般式 (5) 中、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は互いに同一でも異なってもよく、各々置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアルキニル基、又は置換若しくは非置換の複素環基を示し、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} はその2個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} のうち、少なくとも1つは置換若しくは非置換のアルキル基である。 $(\text{Z}^5)^+$ はアルカリ金属カチオン又は第4級アンモニウムカチオンを示す。

20

上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数1~18のものが好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。また置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、ハロゲン原子 (例えば -Cl、-Br など)、シアノ基、ニトロ基、アリール基 (好ましくはフェニル基)、ヒドロキシ基、 $-\text{COOR}^{32}$ (ここで R^{32} は水素原子、炭素数1~14のアルキル基、又はアリール基を示す)、 $-\text{OCOR}^{33}$ 又は $-\text{OR}^{34}$ (ここで R^{33} 、 R^{34} は炭素数1~14のアルキル基、又はアリール基を示す)、及び下記式で表されるものを置換基として有するものが含まれる。

【0180】

【化54】



30

【0181】

ここで R^{35} 、 R^{36} は独立して水素原子、炭素数1~14のアルキル基、又はアリール基を示す。

40

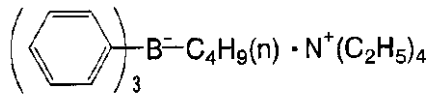
上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの1~3環のアリール基が含まれ、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に前述の置換アルキル基の置換基又は、炭素数1~14のアルキル基を有するものが含まれる。上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルケニル基としては、炭素数2~18の直鎖、分枝、環状のものが含まれ。置換アルケニル基の置換基としては、前記の置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルキニル基としては、炭素数2~28の直鎖又は分枝のものが含まれ、置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。また、上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ の複素環基としてはN、S及びOの少なくとも1つ

50

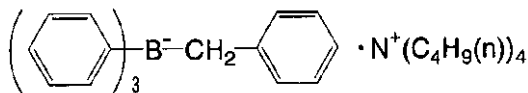
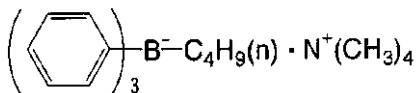
を含む5員環以上、好ましくは5～7員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。更に置換基として前述の置換アリール基の置換基として挙げたものを有していてもよい。一般式(5)で示される化合物例としては具体的には米国特許3,567,453号、同4,343,891号、ヨーロッパ特許109,772号、同109,773号の各明細書に記載されている化合物及び以下に示すものが挙げられる。

【0182】

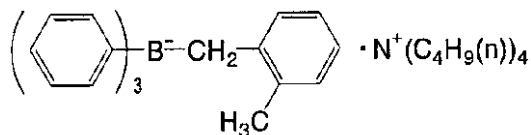
【化55】



10



20



【0183】

(h) アジニウム化合物

前記(h)アジニウム塩化合物としては、特開昭63-138345号公報、特開昭63-142345号公報、特開昭63-142346号公報、特開昭63-143537号公報、及び特公昭46-42363号公報記載のN-O結合を有する化合物群を挙げる

30

【0184】

(i) メタロセン化合物

前記(i)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号公報に記載のチタノセン化合物ならびに、特開平1-304453号公報、特開平1-152109号公報に記載の鉄-アレーン錯体を挙げる

【0185】

上記チタノセン化合物の具体例としては、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ジ-クロライド、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-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-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-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-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-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、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-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウムビス(シクロペンタジエニル)ビス(2,6-ジフルオロ-3-(

40

50

メチルスルホンアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6 - ジフルオロ - 3 - (N - ブチルピアロイル - アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6 - ジフルオロ - 3 - (N - ブチル - (4 - クロロベンゾイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6 - ジフルオロ - 3 - (N - ベンジル - 2, 2 - ジメチルペンタノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6 - ジフルオロ - 3 - (N - (2 - エチルヘキシル) - 4 - トリル - スルホニル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6 - ジフルオロ - 3 - (N - (3 - オキサヘプチル)ベンゾイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6 - ジフルオロ - 3 - (N - (3, 6 - ジオキサデシル)ベンゾイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6 - ジフルオロ - 3 - (トリフルオロメチルスルホニル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6 - ジフルオロ - 3 - (トリフルオロアセチルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6 - ジフルオロ - 3 - (2 - クロロベンゾイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6 - ジフルオロ - 3 - (4 - クロロベンゾイル)アミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6 - ジフルオロ - 3 - (N - (3, 6 - ジオキサデシル) - 2, 2 - ジメチルペンタノイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6 - ジフルオロ - 3 - (N - (3, 7 - ジメチル - 7 - メトキシオクチル)ベンゾイルアミノ)フェニル]チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6 - ジフルオロ - 3 - (N - シクロヘキシルベンゾイルアミノ)フェニル]チタン、等を挙げることができる。

10

20

【0186】

(j) 活性エステル化合物

前記(j) 活性エステル化合物としては、特公昭62 - 6223号公報に記載のイミドスルホネート化合物、特公昭63 - 14340号公報、特開昭59 - 174831号公報に記載の活性スルホネート類を挙げることができる。

【0187】

(k) 炭素ハロゲン結合を有する化合物

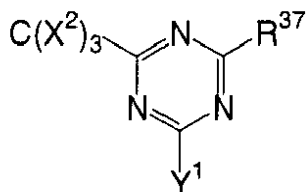
前記(k) 炭素ハロゲン結合を有する化合物としては、下記一般式(6)から一般式(12)のものを挙げることができる。

30

【0188】

【化56】

一般式(6)



40

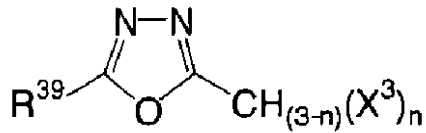
【0189】

一般式(6)中、X²はハロゲン原子を表し、Y¹は - C(X²)₃、- NH₂、- NHR³₈、- NR³⁸、- OR³⁸を表す。ここでR³⁸はアルキル基、置換アルキル基、アリアル基、置換アリアル基を表す。またR³⁷は - C(X²)₃、アルキル基、置換アルキル基、アリアル基、置換アリアル基、置換アルケニル基、を表す。

【0190】

【化57】

一般式(7)



10

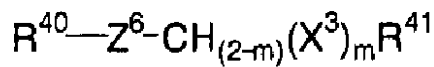
【0191】

一般式(7)中、 R^{39} は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、ニトロ基又はシアノ基であり、 X^3 はハロゲン原子であり、 n は1~3の整数である。

【0192】

【化58】

一般式(8)



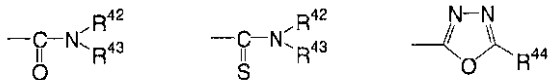
20

【0193】

一般式(8)中、 R^{40} は、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{41} は、以下に示す基又はハロゲンであり、 Z^6 は $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{S})-$ 又は $-\text{SO}_2-$ である。

【0194】

【化59】



30

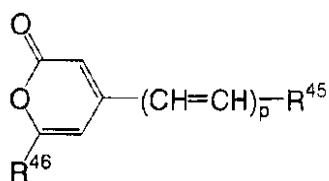
【0195】

上記 R^{42} 、 R^{43} は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{44} は一般式(6)中の R^{38} と同じであり、 X^3 はハロゲン原子であり、 m は1又は2である。

【0196】

【化60】

一般式(9)



40

【0197】

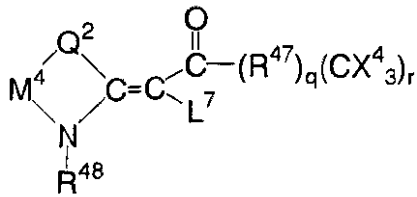
一般式(9)中、 R^{45} は置換されていてもよいアリール基又は複素環式基であり、 R^{46} は炭素原子1~3個を有するトリハロアルキル基又はトリハロアルケニル基であり、 p は1、2又は3である。

【0198】

50

【化 6 1】

一般式 (10)



【0199】

10

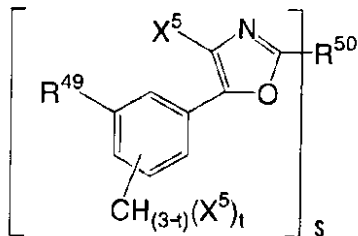
一般式 (10) は、トリハロゲノメチル基を有するカルボニルメチレン複素環式化合物であり、式中、 L^7 は水素原子又は式： $CO - (R^{47})_q (C(X^4)_3)_r$ の置換基であり、 Q^2 はイオウ、セレン又は酸素原子、ジアルキルメチレン基、アルケン - 1, 2 - イレン基、1, 2 - フェニレン基又は N - R 基であり、 M^4 は置換又は非置換のアルキレン基又はアルケニレン基であるか、又は 1, 2 - アリーレン基であり、 R^{48} はアルキル基、アラルキル基又はアルコキシアルキル基であり、 R^{47} は炭素環式又は複素環式の 2 価の芳香族基であり、 X^4 は塩素、臭素又はヨウ素原子であり、 $q = 0$ 及び $r = 1$ であるか又は $q = 1$ 及び $r = 1$ 又は 2 である。) で表わされる。

【0200】

20

【化 6 2】

一般式 (11)



30

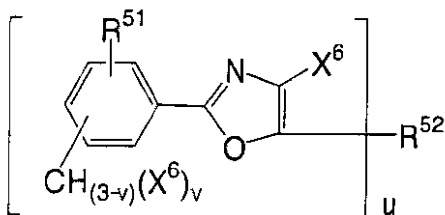
【0201】

一般式 (11) は、4 - ハロゲノ - 5 - (ハロゲノメチル - フェニル) - オキサゾール誘導体であり、式中、 X^5 はハロゲン原子であり、 t は 1 ~ 3 の整数であり、 s は 1 ~ 4 の整数であり、 R^{49} は水素原子又は $CH_{3-t}X^5_t$ 基であり、 R^{50} は s 価の置換されていてもよい不飽和有機基を表す。

【0202】

【化 6 3】

一般式 (12)



40

【0203】

一般式 (12) は、2 - (ハロゲノメチル - フェニル) - 4 - ハロゲノ - オキサゾール

50

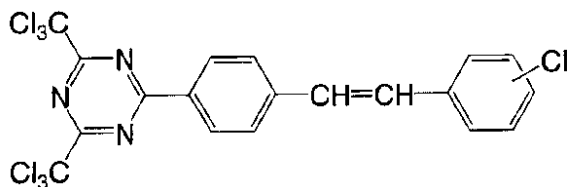
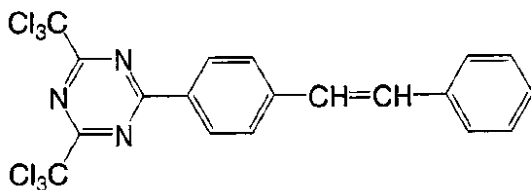
誘導体であり、式中、 X^6 はハロゲン原子であり、 v は1～3の整数であり、 u は1～4の整数であり、 R^{51} は水素原子又は CH_3 、 X^6_v 基であり、 R^{52} は u 個の置換されていてもよい不飽和有機基を表す。

【0204】

このような炭素 - ハロゲン結合を有する化合物の具体例としては、例えば、若林ら著、*Bull. Chem. Soc. Japan*, 42、2924 (1969)記載の化合物、たとえば、2 - フェニル 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - クロルフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (2', 4' - ジクロルフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - n - ノニル - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (, , - トリクロルエチル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許1388492号明細書記載の化合物、たとえば、2 - スチリル - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - メチルスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - メトキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - メトキシスチリル) - 4 - アミノ - 6 - トリクロルメチル - S - トリアジン等、特開昭53-133428号公報記載の化合物、たとえば、2 - (4 - メトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロルメチル - S - トリアジン、2 - (4 - エトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロルメチル - S - トリアジン、2 - [4 - (2 - エトキシエチル) - ナフト - 1 - イル] - 4, 6 - ビス - トリクロルメチル - S - トリアジン、2 - (4, 7 - ジメトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロルメチル - S - トリアジン、2 - (アセナフト - 5 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロルメチル - S - トリアジン等、独国特許3337024号明細書記載の化合物、例えば、下記化合物等を挙げる事ができる。

【0205】

【化64】



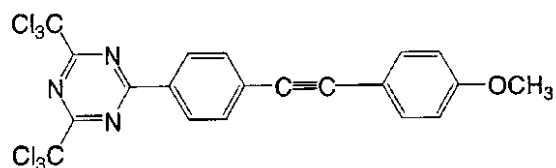
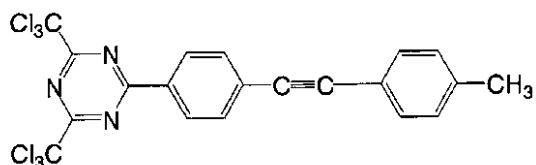
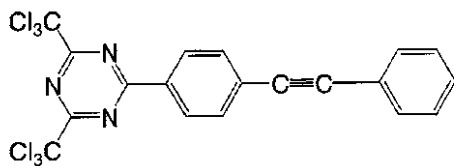
【0206】

また、F. C. Schaefer等による*J. Org. Chem.*, 29、1527 (1964)記載の化合物、たとえば2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリプロムメチル) - S - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリプロムメチル) - S - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(ジプロムメチル) - S - トリアジン、2 - アミノ - 4 - メチル - 6 - トリプロムメチル - S - トリアジン、2 - メトキシ - 4 - メチル - 6 - トリクロルメチル - S - トリ

アジン等を挙げることができる。更に特開昭62-58241号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0207】

【化65】



10

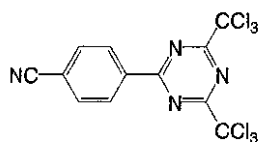
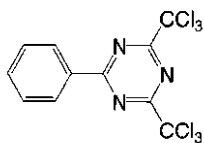
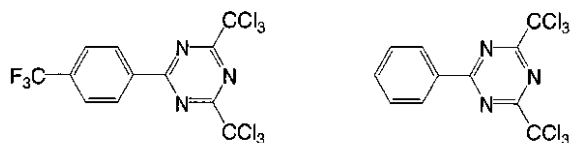
20

【0208】

更に、特開平5-281728号公報記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0209】

【化66】



30

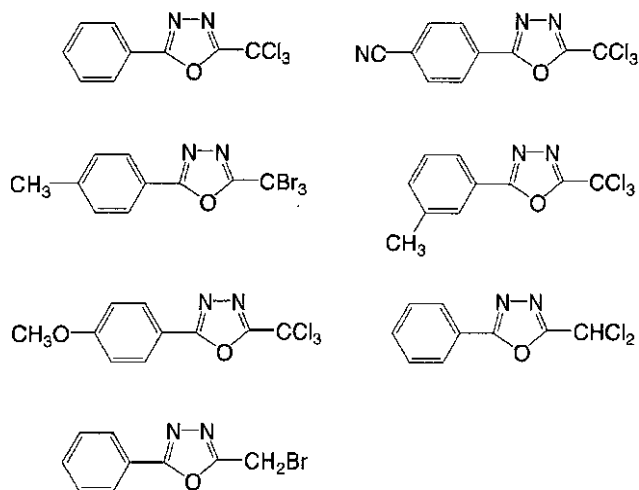
【0210】

或いは、更にM. P. Hutt、E. F. Elslager及びL. M. Herbel著「Journal of Heterocyclic chemistry」第7巻(N o. 3)、第511頁以降(1970年)に記載されている合成方法に準じて、当業者が容易に合成することができる次のような化合物群、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

40

【0211】

【化 6 7】



10

【 0 2 1 2】

本発明における重合開始剤の更により好ましい例としては、上述の (a) 芳香族ケトン類、 (b) オニウム塩化合物、 (c) 有機過酸化物、 (e) ヘキサアリールビイミダゾール化合物、 (i) メタロセン化合物、 (k) 炭素ハロゲン結合を有する化合物、を挙げることができ、更に最も好ましい例としては、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、チタノセン化合物、一般式 (6) で表されるトリハロメチル - S - トリアジン化合物を挙げることができる。

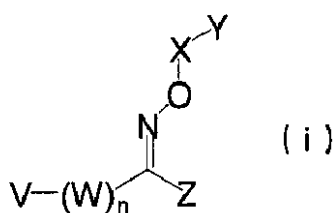
20

【 0 2 1 3】

また、以下に、本発明において重合開始剤として好適に用い得るオキシムエステル化合物について説明する。好ましいオキシムエステル化合物としては、下記一般式 (i) のようなものが挙げられる。

【 0 2 1 4】

【化 6 8】



30

【 0 2 1 5】

一般式 (i) 中、X はカルボニル基、スルホン基、スルホキシド基を表し、Y は炭素数 1 ~ 12 の環状又は鎖状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、炭素数 6 ~ 18 のアリール基、複素環基を表す。アリール基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン基、ピレン基、トリフェニレン基等の芳香族炭化水素化合物が挙げられる。複素環としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子を環構造に少なくとも 1 つ有する芳香族化合物が挙げられ、例えば、ピロール基、フラン基、チオフェン基、セレンフェノン基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、テトラゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、インドール基、ベンゾフラン基、ベンズイミダゾール基、ベンズオキサゾール基、ベンズチアゾール基、ピリジン基、ピリミジン基、ピラジン基、トリアジン基、キノリン基、カルバゾール基、アクリジン基、フェノキサジン、フェノチアジン等の化合物が挙げられる。これら Y で表される置換基は、ハロゲン原子、水酸基、ニトリル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルデヒド基、アルキル基、チオール基、アリール

40

50

基、又はアルケニル基、アルキニル基、エーテル基、エステル基、ウレア基、アミノ基、アミド基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホキシド基、スルホ基、スルホン基、ヒドラジン基、カルボニル基、イミノ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトリル基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボニル基、ウレタン基、アルキル基、チオール基、アリール基、ホスホロソ基、ホスホ基、カルボニルエーテル基を含有する化合物により置換可能である。

【0216】

一般式(i)におけるZは、Yと同義又はニトリル基、ハロゲン原子、又は水素原子、アミノ基を表す。これらのZの化合物はハロゲン原子、水酸基、ニトリル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルデヒド基、アルキル基、チオール基、アリール基又はアルケニル基、アルキニル基、エーテル基、エステル基、ウレア基、アミノ基、アミド基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホキシド基、スルホ基、スルホン基、ヒドラジン基、カルボニル基、イミノ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトリル基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボニル基、ウレタン基、アルキル基、チオール基、アリール基、ホスホロソ基、ホスホ基、カルボニルエーテル基を含有する化合物により置換可能である。

10

【0217】

一般式(i)におけるWは、2価の有機基を表し、メチレン基、カルボニル基、スルホキシド基、スルホン基、イミノ基を表し、メチレン基及びイミノ基はアルキル基、アリール基、エステル基、ニトリル基、カルボニルエーテル基、スルホ基、スルホエーテル基、エーテル基等を含有する化合物により置換可能である。nは0又は1の整数を表す。

【0218】

一般式(i)におけるVは、炭素数1~12の環状又は鎖状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、炭素数6~18のアリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基であり、アリール基とはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン基、ピレン基、トリフェニレン基等の芳香族炭化水素化合物、ピロール基、フラン基、チオフェン基、セレノフェン基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、テトラゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、インドール基、ベンゾフラン基、ベンズイミダゾール基、ベンズオキサゾール基、ベンズチアゾール基、ピリジン基、ピリミジン基、ピラジン基、トリアジン基、キノリン基、カルバゾール基、アクリジン基、フェノキサジン、フェノチアジン等のヘテロ原子含有芳香族化合物が挙げられる。これらVの化合物はハロゲン原子、水酸基、ニトリル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルデヒド基、アルキル基、チオール基、アリール基又はアルケニル基、アルキニル基、エーテル基、エステル基、ウレア基、アミノ基、アミド基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホキシド基、スルホ基、スルホン基、ヒドラジン基、カルボニル基、イミノ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトリル基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボニル基、ウレタン基、アルキル基、チオール基、アリール基、ホスホロソ基、ホスホ基、カルボニルエーテル基を含有する化合物により置換可能である。

20

30

また、VとZは互いに結合して環を形成してもよい。

【0219】

上記一般式(i)で表されるオキシムエステル化合物としては、感度の面から、Xはカルボニル、Yはアリール基又はベンゾイル基、Z基はアルキル基又はアリール基、Wはカルボニル基であり、Vはアリール基であることが好ましい。更に好ましくは、Vのアリール基がチオエーテル置換基を有することが好ましい。

40

なお、上記一般式(i)におけるN-O結合の構造はE体であってもZ体であっても構わない。

【0220】

その他、本発明に好適に用いることのできるオキシムエステル化合物は、Progress in Organic Coatings、13(1985)123-150; J. C. S. Perkin II(1979)1653-1660; Journal of Photopolymer Science and Technology(1995)205-232; J. C. S. Perkin II(1979)156-162; 特開2

50

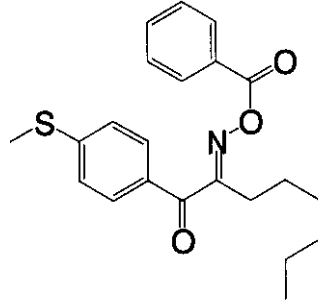
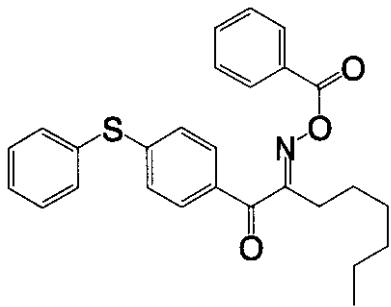
000-66385; 特開2000-80068に記載の化合物である。

【0221】

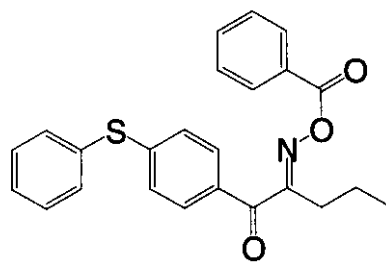
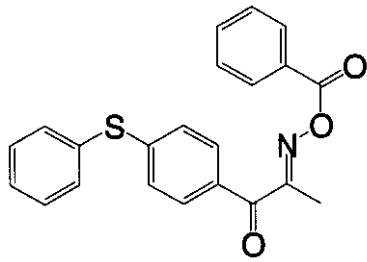
本発明に好適に用いることのできるオキシムエステル化合物の具体例を以下に示すが、これに限定されるものではない。

【0222】

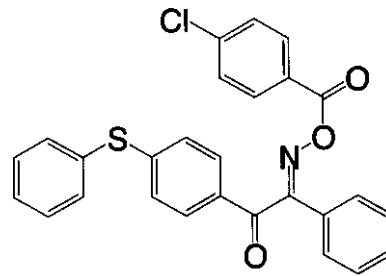
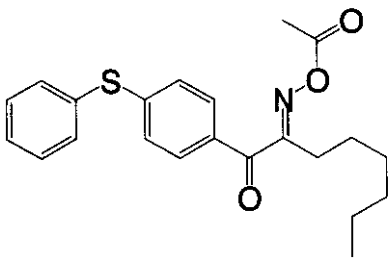
【化69】



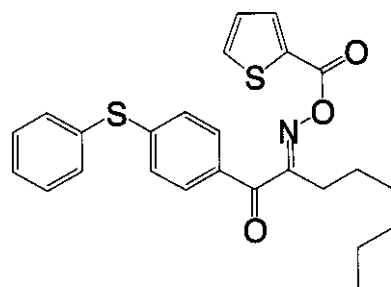
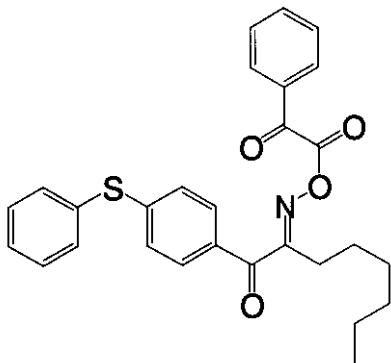
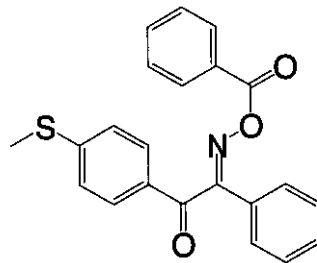
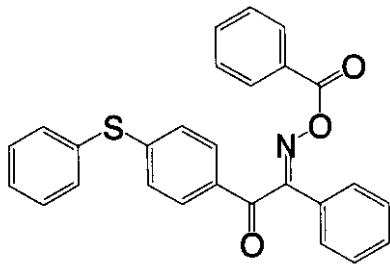
10



20



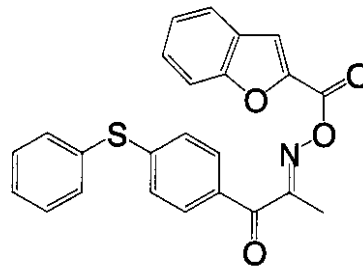
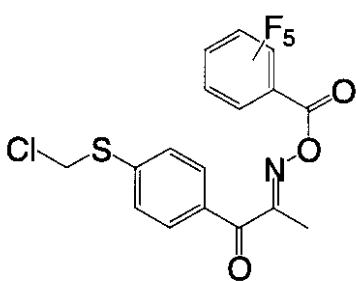
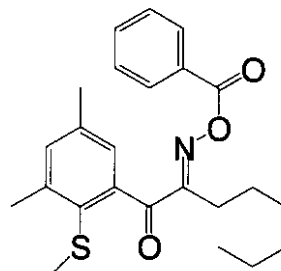
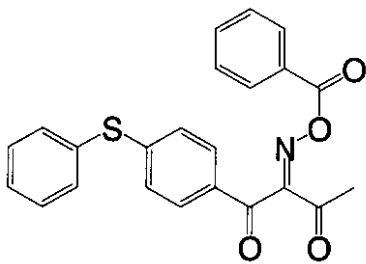
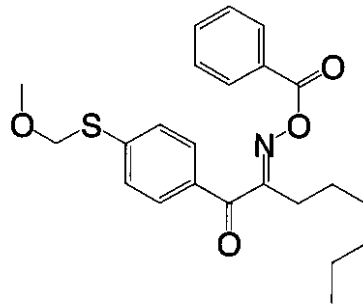
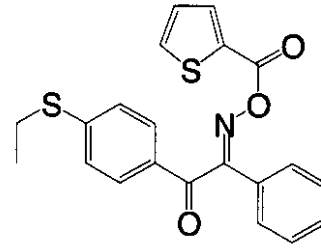
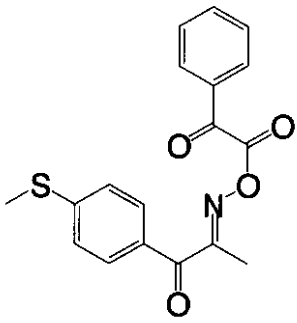
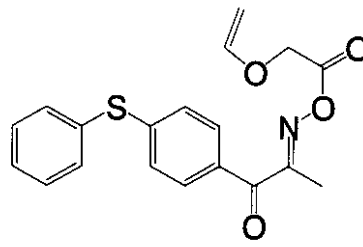
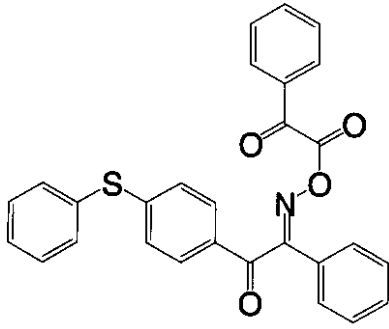
30



40

【0223】

【化 7 0】



10

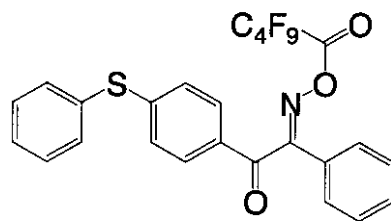
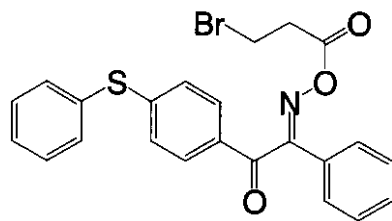
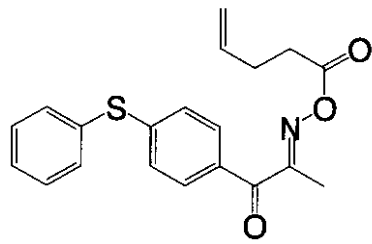
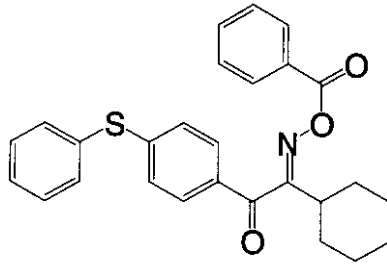
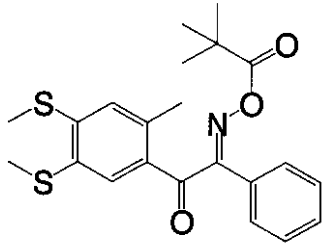
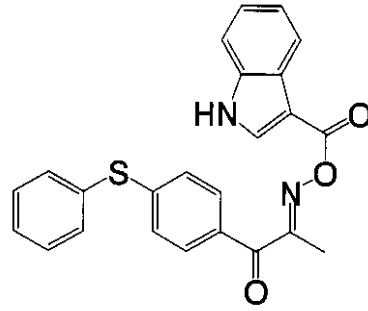
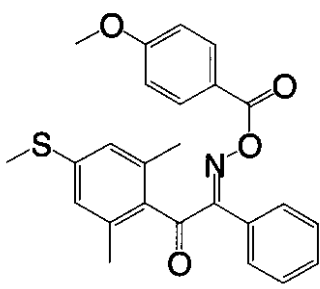
20

30

40

【 0 2 2 4】

【化 7 1】



【 0 2 2 5 】

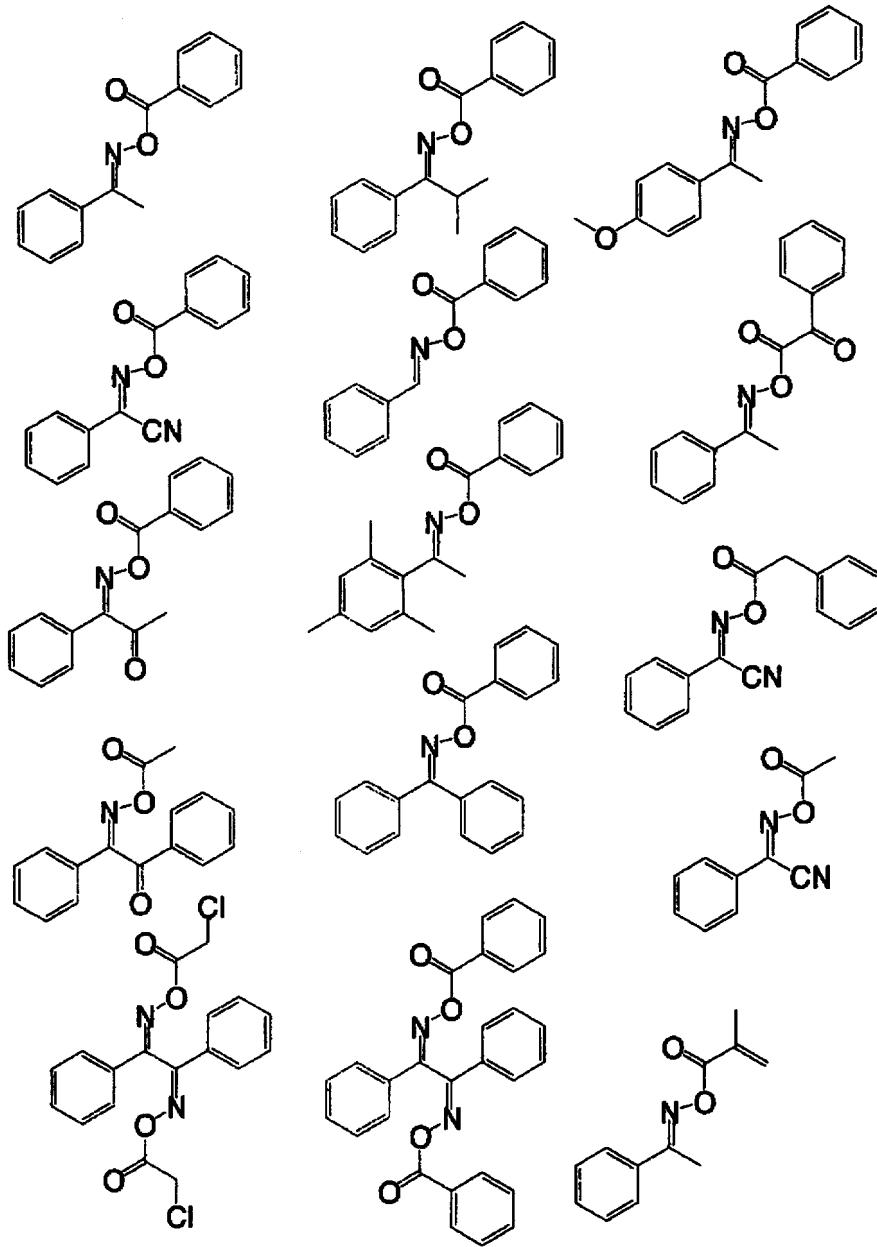
10

20

30

40

【化 7 2】



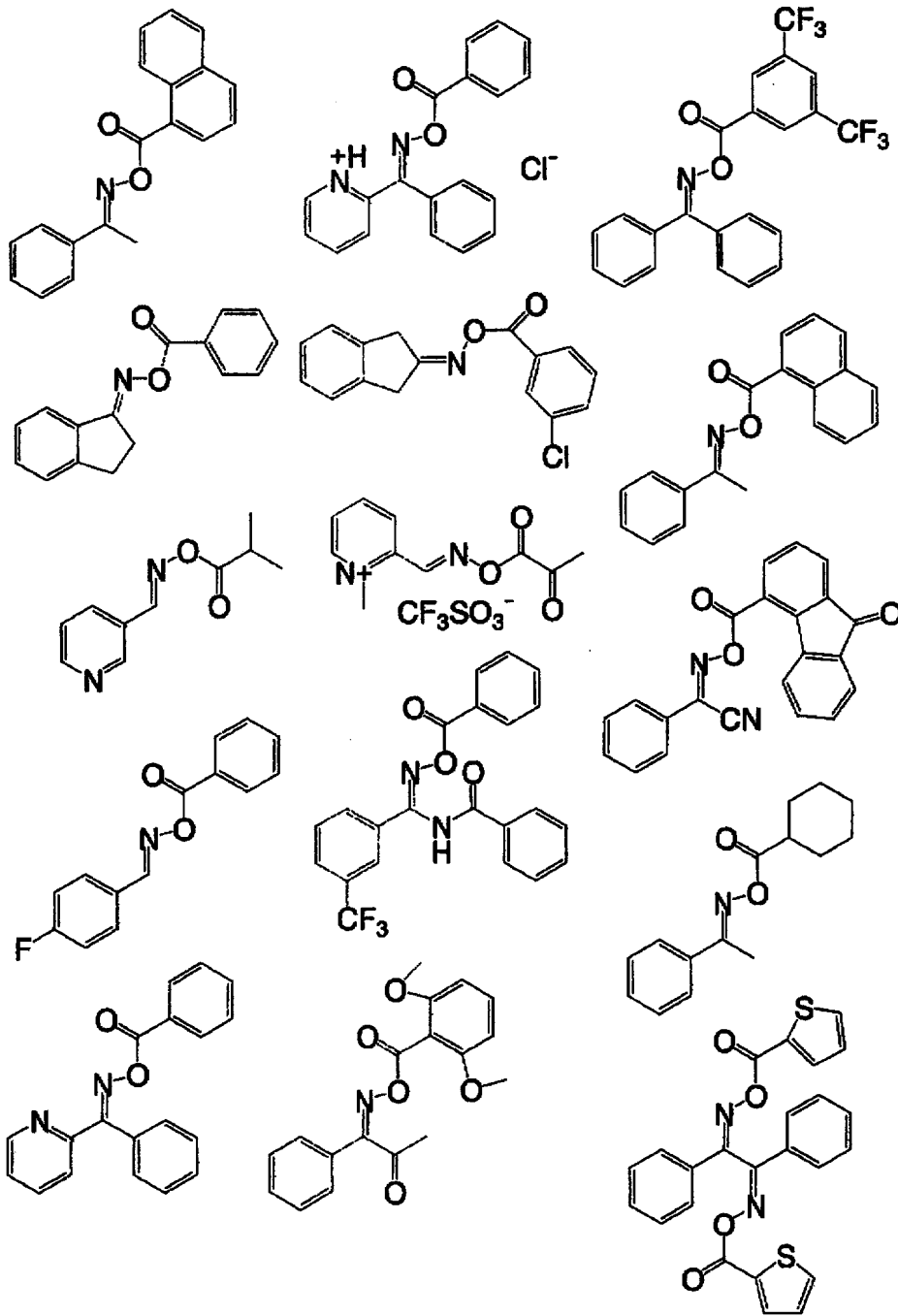
10

20

30

【 0 2 2 6 】

【化 7 3】



10

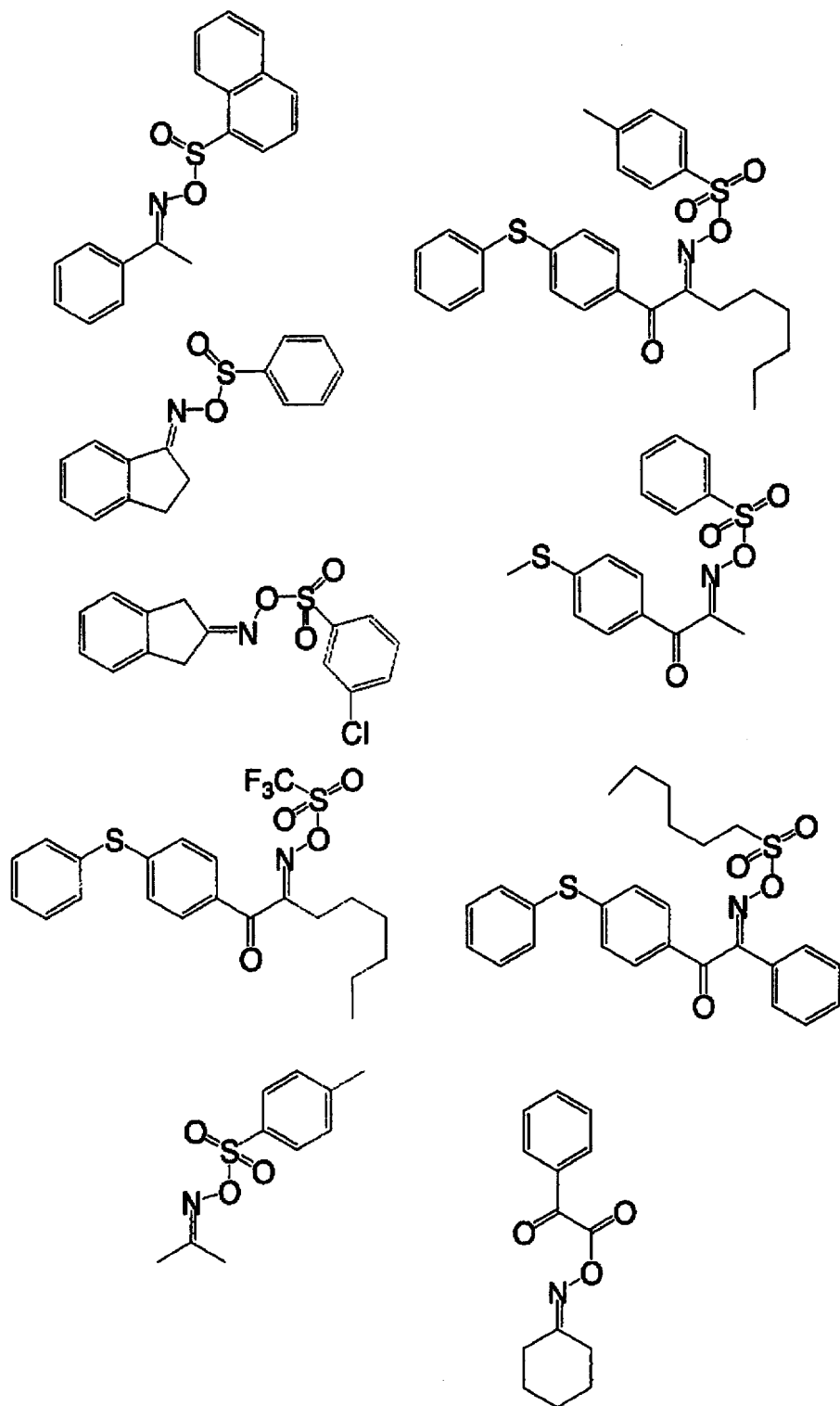
20

30

【 0 2 2 7 】

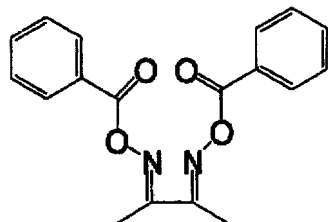
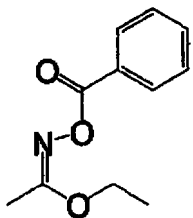
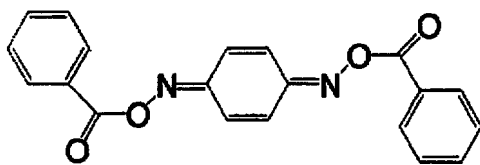
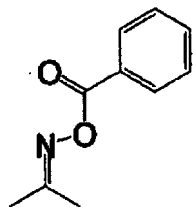
40

【化 7 5】

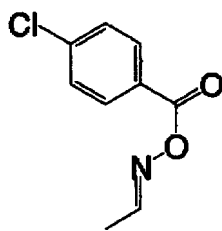
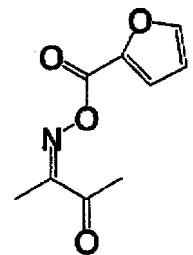


【 0 2 2 9 】

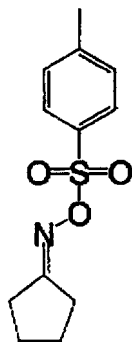
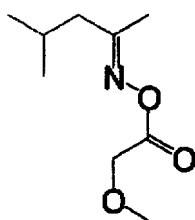
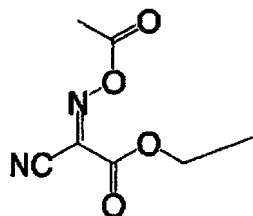
【化 7 6】



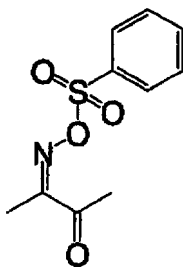
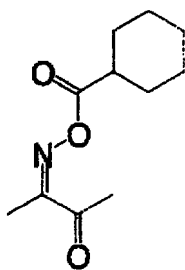
10



20



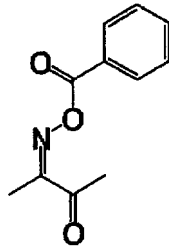
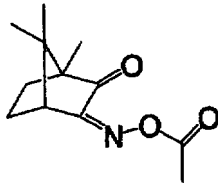
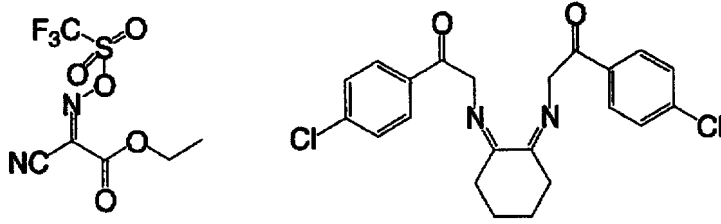
30



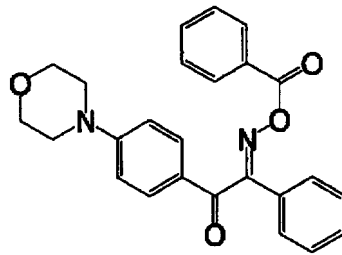
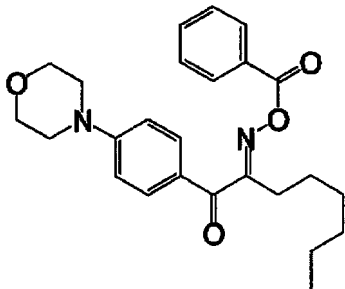
40

【 0 2 3 0 】

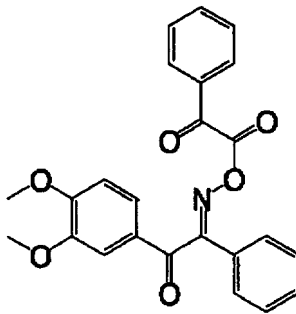
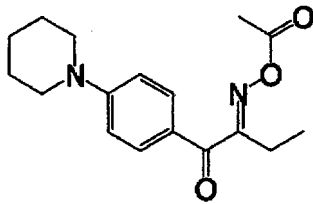
【化 7 7】



10



20



30

【 0 2 3 1】

これらの(C)重合開始剤は、感度や、印刷時に発生する非画像部の汚れの観点から、本発明のネガ型画像記録材料の画像記録層を構成する全固形分に対し好ましくは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。これらの(C)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(C)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。

40

なお、平版印刷版原版に適用する場合も同様の含有量であることが好ましい。

【 0 2 3 2】

〔増感色素〕

本発明においては、上記した必須成分の他に、所定の波長の光を吸収する増感色素を添加することが好ましい。この増感色素が吸収し得る波長の露光により上記(C)成分のラジカル発生反応や、それによる上記(B)成分の重合反応が促進されるものである。このような増感色素としては、公知の分光増感色素又は染料、又は光を吸収して光重合開始剤

50

と相互作用する染料又は顔料が挙げられる。この増感色素の吸収する光の波長により、本発明の重合性組成物は、紫外線から可視光線及び赤外線まで種々の波長に感応することができる。例えば、増感色素として赤外線吸収剤を用いる場合には、波長760nmから1200nmの赤外光に対して感応することになる。また、波長350nmから450nmに極大吸収波長を有する色素を用いることで、青色～紫の可視光に対して感応することになる。

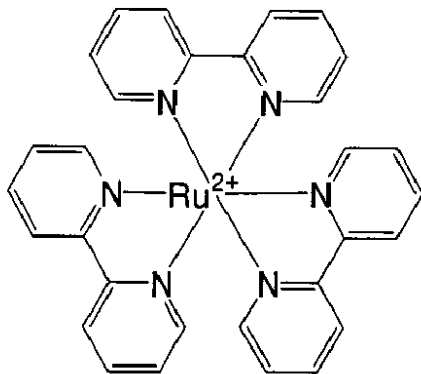
【0233】

(分光増感色素又は染料)

本発明に用いられる増感色素として好ましい分光増感色素又は染料は、多核芳香族類(例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン)、キサンテン類(例えば、フルオレッセイ
10
ン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル)、シアニン類(例えば、チアカルボシアニン、オキサカルボシアニン)、メロシアニン類(例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン)、チアジン類(例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー)、アクリジン類(例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン)、フタロシアニン類(例えば、フタロシアニン、メタルフタロシアニン)、ポルフィリン類(例えば、テトラフェニルポルフィリン、中心金属置換ポルフィリン)、クロロフィル類(例えば、クロロフィル、クロロフィリン、中心金属置換クロロフィル)、金属錯体(例えば、下記化合物)、アントラキノン類、例えば(アントラキノン)、スクアリウム類、例えば(スクアリウム)、等が挙げられる。

【0234】

【化78】



【0235】

より好ましい分光増感色素又は染料の例を以下に例示する。

特公平37-13034号公報に記載のスチリル系色素；特開昭62-143044号
公報に記載の陽イオン染料；特公昭59-24147号公報記載のキノキサリニウム塩；
特開昭64-33104号公報記載の新メチレンブルー化合物；特開昭64-56767
号公報記載のアントラキノン類；特開平2-1714号公報記載のベンゾキサンテン染料
；特開平2-226148号公報及び特開平2-226149号公報記載のアクリジン類
40
；特公昭40-28499号公報記載のピリリウム塩類；特公昭46-42363号公報
記載のシアニン類；特開平2-63053号記載のベンゾフラン色素；特開平2-858
58号公報、特開平2-216154号公報の共役ケトン色素；特開昭57-10605
号公報記載の色素；特公平2-30321号公報記載のアゾシンナミリデン誘導体；特開
平1-287105号公報記載のシアニン系色素；特開昭62-31844号公報、特開
昭62-31848号公報、特開昭62-143043号公報記載のキサンテン系色素；
特公昭59-28325号公報記載のアミノスチリルケトン；特開平2-179643号
公報記載の色素；特開平2-244050号公報記載のメロシアニン色素；特公昭59-
28326号公報記載のメロシアニン色素；特開昭59-89303号公報記載のメロシ
アニン色素；特開平8-129257号公報記載のメロシアニン色素；特開平8-334
50

897号公報記載のベンゾピラン系色素が挙げられる。

【0236】

(赤外線吸収剤)

その他、増感色素として特に以下の赤外線吸収剤(染料又は顔料)も好適に使用される

。染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、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

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

【0237】

また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリアルベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号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。

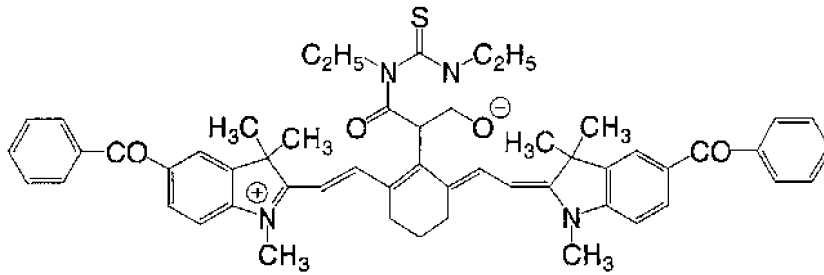
20

30

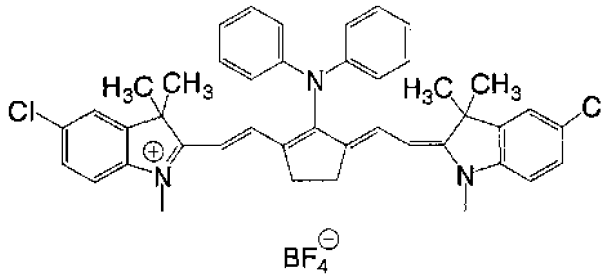
また、本発明における赤外線吸収色素の好ましい他の例としては、以下に例示するような特願2001-6326、特願2001-237840記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

【0238】

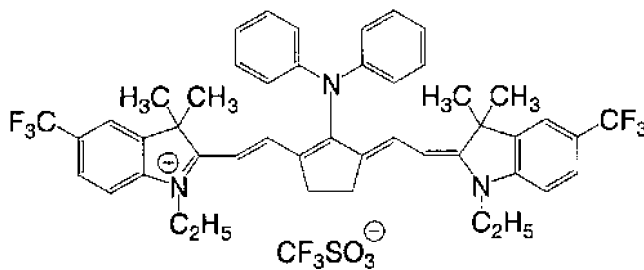
【化 7 9】



10



20



30

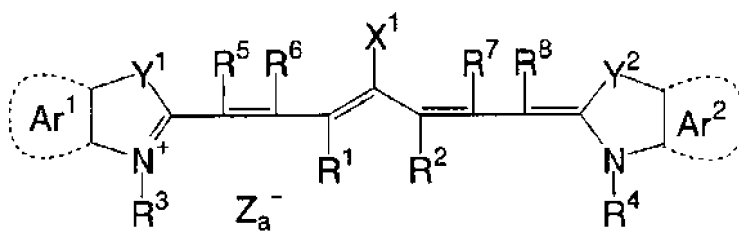
【 0 2 3 9】

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。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい例として下記一般式 (a) で示されるシアニン色素が挙げられる。

【 0 2 4 0】

【化 8 0】

一般式 (a)



40

【 0 2 4 1】

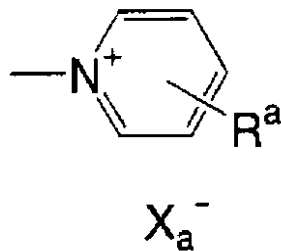
一般式 (a) 中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 又は以下に示す基を表す。ここで、 X^2 は酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数 1

50

~ 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。X_a⁻は後述するZ_a⁻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、置換又は無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

【0242】

【化81】



10

【0243】

R¹及びR²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、R¹及びR²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、R¹とR²とは互いに結合し、5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

【0244】

Ar¹、Ar²は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y¹、Y²は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R³、R⁴は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z_a⁻は、対アニオンを示す。ただし、一般式(a)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Z_a⁻は必要ない。好ましいZ_a⁻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、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

20

30

【0245】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(a)で示されるシアニン色素の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落番号[0017]~[0019]、特開2002-40638号公報の段落番号[0012]~[0038]、特開2002-23360号公報の段落番号[0012]~[0023]に記載されたものを挙げることができる。

40

【0246】

(350~450nmに極大吸収波長を有する色素)

増感色素の他の好ましい態様として、以下の化合物群に属しており、且つ、350~450nmに極大吸収波長を有する色素が挙げられる。

例えば、多核芳香族類(例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン)、キサンテン類(例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル)、シアニン類(例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン)、メロシアニン類(例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン)、チアジン類(例えば、チオニン、メチ

50

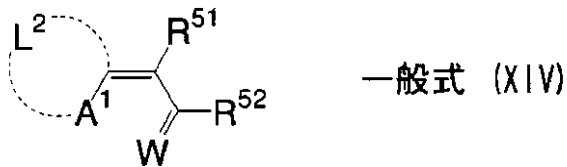
レンブルー、トリジンブルー)、アクリジン類(例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン)、アントラキノン類(例えば、アントラキノン)、スクアリウム類(例えば、スクアリウム)が挙げられる。

【0247】

更に好ましい増感色素の例としては、下記一般式(XIV)~(XVIII)で表される化合物が挙げられる。

【0248】

【化82】



10

【0249】

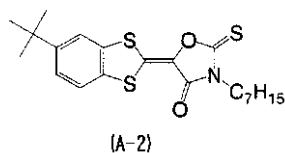
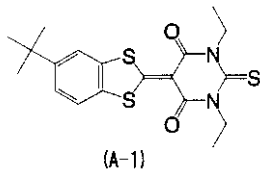
(式(XIV)中、A¹は硫黄原子又はNR⁵⁰を表し、R⁵⁰はアルキル基又はアリアル基を表し、L²は隣接するA¹及び隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、R⁵¹、R⁵²はそれぞれ独立に水素原子又は一価の非金属原子団を表し、R⁵¹、R⁵²は互いに結合して、色素の酸性核を形成してもよい。Wは酸素原子又は硫黄原子を表す。)

20

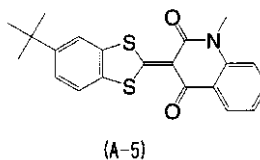
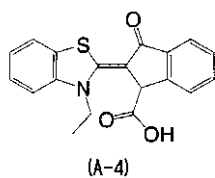
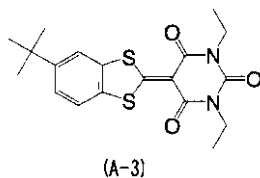
以下に一般式(XIV)で表される化合物の好ましい具体例[(A-1)~(A-5)]を示す。

【0250】

【化83】



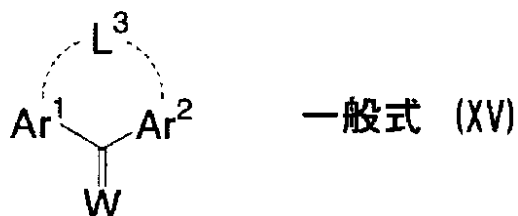
30



40

【0251】

【化 8 4】



【0252】

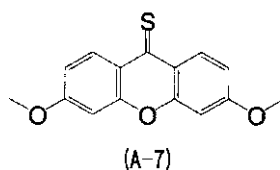
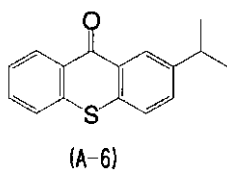
10

(式(XV)中、 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ独立にアリール基を表し、 $-L^3-$ による結合を介して連結している。ここで L^3 は $-O-$ 又は $-S-$ を表す。また、 W は一般式(XIV)に示したものと同義である。)

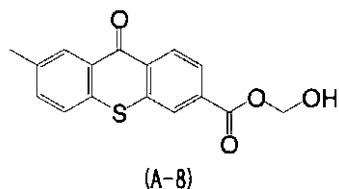
一般式(XV)で表される化合物の好ましい例としては、以下のもの〔(A-6)~(A-8)〕が挙げられる。

【0253】

【化 8 5】



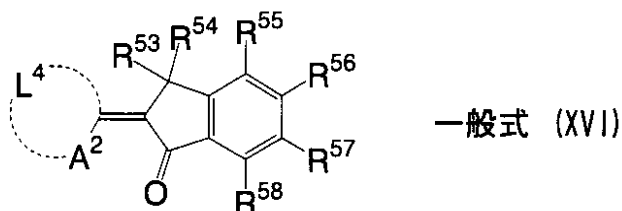
20



30

【0254】

【化 8 6】



40

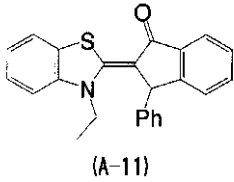
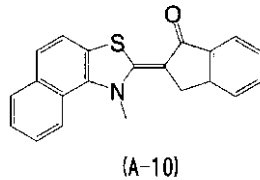
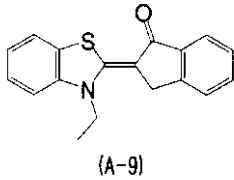
【0255】

(式(XVI)中、 A^2 は硫黄原子又は NR^{59} を表し、 L^4 は隣接する A^2 及び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、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 及び R^{58} はそれぞれ独立に一価の非金属原子団の基を表し、 R^{59} はアルキル基又はアリール基を表す。)

一般式(XVI)で表される化合物の好ましい例としては、以下のもの〔(A-9)~(A-11)〕が挙げられる。

【0256】

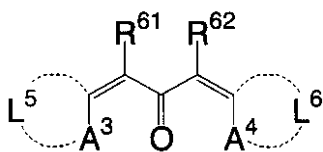
【化 8 7】



10

【 0 2 5 7】

【化 8 8】



一般式 (XVII)

20

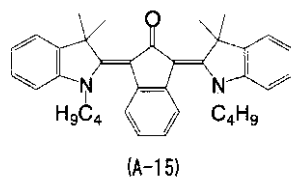
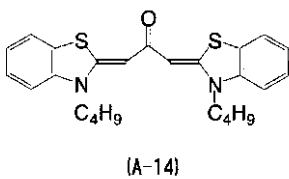
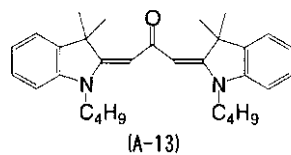
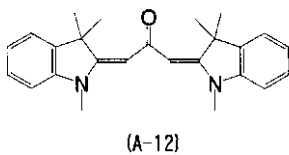
【 0 2 5 8】

(式 (XVII) 中、 A^3 、 A^4 はそれぞれ独立に $-S-$ 又は $-NR^{63}-$ 又は $-NR^{64}-$ を表し、 R^{63} 、 R^{64} はそれぞれ独立に置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基を表し、 L^5 、 L^6 はそれぞれ独立に、隣接する A^3 、 A^4 及び隣接炭素原子と共同してして色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、 R^{61} 、 R^{62} はそれぞれ独立に一価の非金属原子団であるか又は互いに結合して脂肪族性又は芳香族性の環を形成することができる。)

一般式 (XVII) で表される化合物の好ましい例としては、以下のもの〔(A-12) ~ (A-15)〕が挙げられる。 30

【 0 2 5 9】

【化 8 9】



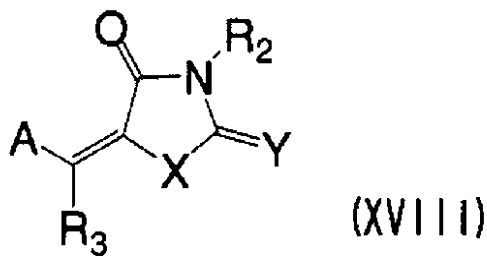
40

【 0 2 6 0】

また、そのほかに、本発明に用いられる好適な増感色素として、下記式 (XVIII) で表されるものが挙げられる。

【 0 2 6 1】

【化 9 0】



10

【0262】

前記一般式 (XVIII) 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 は酸素原子または硫黄原子ないし -N(R¹)- を表し、Y は酸素原子または -N(R¹)- を表す。R¹、R²、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、R²、R³ とは、それぞれ互いに結合して、脂肪族性または芳香族性の環を形成することができる。

【0263】

ここで、R¹、R²、R³ が一価の非金属原子団をあらわすとき、好ましくは、置換もしくは無置換のアルキル基またはアリール基を表す。

次に、R¹、R²、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る。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。

20

【0264】

置換アルキル基の置換基としては、水素を除く 1 価の非金属原子団の基が用いられ、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、アシルオキシ基、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-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、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

30

40

50

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 (- S O₃H) 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、ホスホノ基 (- P O₃H₂) 及びその共役塩基基 (以下、ホスホナト基と称す)、ジアルキルホスホノ基 (- P O₃(a l k y l)₂)、ジアリールホスホノ基 (- P O₃(a r y l)₂) を、アルキルアリーールホスホノ基 (- P O₃(a l k y l) (a r y l))、モノアルキルホスホノ基 (- P O₃H (a l k y l)) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスホナト基と称す)、モノアリーールホスホノ基 (- P O₃H (a r y l)) 及びその共役塩基基 (以後、アリーールホスホナト基と称す)、ホスホノオキシ基 (- O P O₃H₂) 及びその共役塩基基 (以後、ホスホナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスホノオキシ基 (- O P O₃(a l k y l)₂)、ジアリールホスホノオキシ基 (- O P O₃(a r y l)₂)、アルキルアリーールホスホノオキシ基 (- O P O₃(a l k y l) (a r y l))、モノアルキルホスホノオキシ基 (- O P O₃H (a l k y l)) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスホナトオキシ基と称す)、モノアリーールホスホノオキシ基 (- O P O₃H (a r y l)) 及びその共役塩基基 (以後、アリーールホスホナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリーール基、ヘテロアリーール基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基が挙げられる。

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、これらはさらに置換基を有していてもよい。

【 0 2 6 5 】

また、アリーール基の具体例としては、フェニル基、ピフェニル基、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。

【 0 2 6 6 】

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

【0267】

また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。アシル基 (G^1CO-) における G^1 としては、水素、ならびに上記のアルキル基、アリール基を挙げることができる。これら置換基のうち、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-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、アルキリデン基 (メチレン基等) が挙げられる。

10

【0268】

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。

20

【0269】

上記置換基とアルキレン基を組み合わせることにより得られる R^1 、 R^2 、または 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、スルホナトプロピル基、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、-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。

30

40

【0270】

R^1 、 R^2 、または 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個のべ

50

ンゼン環が縮合環を形成したものの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げることができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、を挙げる事ができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【0271】

R¹、R²、または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、(水素原子以外の)1価の非金属原子団の基を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げる事ができる。このような、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、プロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、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、アリルフェニル基、1-プロペニルメチルフェニル基、2-ブテニルフェニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基、等を挙げる事ができる。

【0272】

なお、R²及びR³のさらに好ましい例としては、置換もしくは無置換のアルキル基が挙げられる。また、R¹のさらに好ましい例としては、置換もしくは無置換のアリール基が挙げられる。その理由は定かではないが、このような置換基を有することで、光吸収により生じる電子励起状態と開始剤化合物との相互作用が特に大きくなり、開始剤化合物のラジカル、酸または塩基を発生させる効率が向上するためと推定される。

【0273】

次に、一般式(XVIII)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(XVIII)におけるR¹、R²、またはR³前の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。

なかでも、好ましいAとしては、アルコキシ基、チオアルキル基、アミノ基を有するアリール基が挙げられ、特に好ましいAとしてはアミノ基を有するアリール基が挙げられる。

【0274】

次に、式(XVIII)におけるYについて説明する。Yは上述のAおよび隣接炭素原子と共同して、複素環を形成するのに必要な非金属原子団を表す。このような複素環としては縮合環を有していてもよい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。

【0275】

10

20

30

40

50

含窒素複素環の例としては例えば、L. G. Brookerら著、ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサエティ (J. Am. Chem. Soc.) 第73巻 (1951年)、p. 5326-5358 および参考文献に記載されるメロシア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、4, 5 - ジ (2 - フリル)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 - 10
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 - 20
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 - 20
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 - 30
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 - 30
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 - 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 - 40
メチルチアゾリン、4, 5 - ジメチルチアゾリン、4 - フェニルチアゾリン、4, 5 - ジ (2 - フリル)チアゾリン、4, 5 - ジフェニルチアゾリン、4, 5 - ジ (p - メトキシフェニル)チアゾリン等)、2 - キノリン類 (例えば、キノリン、3 - 40
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 - 40
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 - ジメチルベンズイミダゾール、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 - 40
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)、

10

20

30

40

50

4 - ピリジン（例えば、ピリジン等）等を挙げることができる。また、これらの環の置換基同士が結合して環を形成していてもよい。

【0276】

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

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ジチオール類、4,5-ジエトキシカルボニルジチオール類、4,5-ジトリフルオロメチルジチオール、4,5-ジシアノジチオール、4-メトキシカルボニルメチルジチオール、4-カルボキシメチルジチオール、等）等を挙げることができる。

10

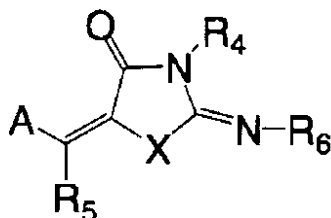
【0277】

以上に述べた一般式(XVIII)における、Yが上述のAおよび隣接する炭素原子と共同して、形成する含窒素あるいは含硫黄複素環の例のうち、下記一般式(XVIII-2)の部分構造式で表される構造を有する色素は、高い増感能を有する上、保存安定性にも非常に優れた、感光性組成物を与えるため、特に好ましい。一般式(XVIII-2)で表される構造を有する色素は新規化合物として、先に本出願人が、特願2003-311253明細書に詳細に記載した化合物である。

20

【0278】

【化91】



(XVIII-2)

30

【0279】

(前記一般式(XVIII-2)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は酸素原子または硫黄原子ないし-N(R¹)-を表す。R¹、R⁴、R⁵、R⁶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、R⁴、R⁵、R⁶は、それぞれ互いに結合して、脂肪族性または芳香族性の環を形成することができる。)

一般式(XVIII-2)中、A及びR¹は一般式(XVIII)におけるのと同義であり、R⁴は一般式(XVIII)におけるR²と、R⁵は一般式(XVIII)におけるR³と、R⁶は一般式(XVIII)におけるR¹と、それぞれ同義である。

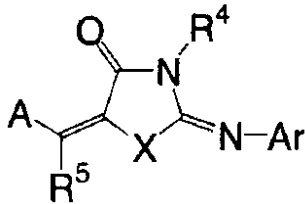
40

【0280】

次に本発明に用いられる一般式(XVIII)で表される化合物の好ましい態様である一般式(XVIII-3)で表される化合物について説明する。

【0281】

【化 9 2】



(XVIII-3)

10

【0 2 8 2】

前記一般式 (XVIII - 3) 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 は酸素原子または硫黄原子ないし - N(R¹) - を表す。R¹、R⁴、R⁵ 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、A と R¹、R⁴、R⁵ 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に結合することができる。Ar は置換基を有する芳香族環またはヘテロ環を表す。但し、Ar 骨格上の置換基は、そのハメット値の総和が 0 より大きいことを要する。ここでハメット値の総和が 0 より大きいとは、1 つの置換基を有し、その置換基のハメット値が 0 より大きいものであってもよく、複数の置換基を有し、それらの置換基におけるハメット値の総和が 0 より大きいものであってもよい。

20

【0 2 8 3】

一般式 (XVIII - 3) 中、A 及び R¹ は一般式 (XVIII) におけるものと同義であり、R⁴ は一般式 (1) における R² と、R⁵ は一般式 (XVIII) における R³ と同義である。また、Ar は置換基を有する芳香族環またはヘテロ環を表し、具体例としては、先に一般式 (XVIII) における A の説明に記載されたもののうち、置換基を有する芳香族環またはヘテロ環に係る具体例が同様に挙げられる。ただし、一般式 (XVIII - 3) における Ar に導入可能な置換基としては、ハメット値の総和が 0 以上であることが必須であり、そのような置換基の例としては、トリフルオロメチル基、カルボニル基、エステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホキシド基、アミド基、カルボキシ基等を挙げることができる。これら置換基のハメット値を以下に示す。トリフルオロメチル基 (-CF₃、m: 0.43、p: 0.54)、カルボニル基 (例えば -COH、m: 0.36、p: 0.43)、エステル基 (-COOCH₃、m: 0.37、p: 0.45)、ハロゲン原子 (例えば Cl、m: 0.37、p: 0.23)、シアノ基 (-CN、m: 0.56、p: 0.66)、スルホキシド基 (例えば -SOCH₃、m: 0.52、p: 0.45)、アミド基 (例えば -NHCOCH₃、m: 0.21、p: 0.00)、カルボキシ基 (-COOH、m: 0.37、p: 0.45) 等が挙げられる。かっこ内は、その置換基のアリール骨格における導入位置と、そのハメット値を表し、(m: 0.50) とは、当該置換基がメタ位に導入された時のハメット値が 0.50 であることを示す。このうち、Ar の好ましい例としては置換基を有するフェニル基を挙げることができ、Ar 骨格上の好ましい置換基としてはエステル基、シアノ基が挙げられる。置換の位置としては Ar 骨格上のオルト位に位置していることが特に好ましい。

30

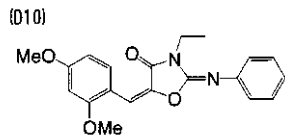
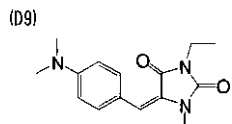
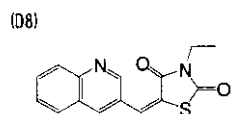
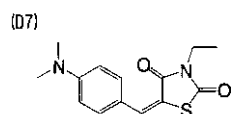
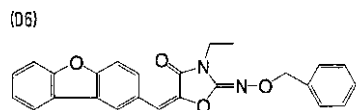
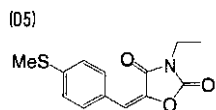
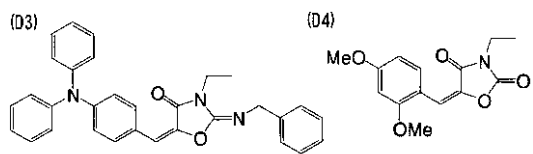
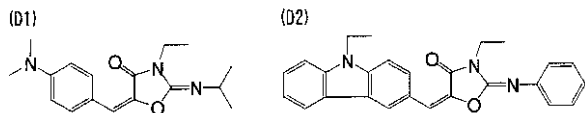
40

【0 2 8 4】

以下に、本発明に係る一般式 (XVIII) で表される増感色素の好ましい具体例 (例示化合物 D1 ~ 例示化合物 D56) を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0 2 8 5】

【化 9 3】



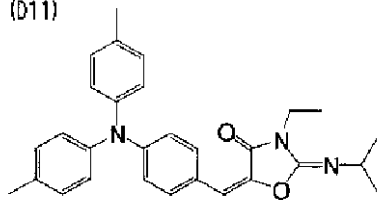
【 0 2 8 6 】

10

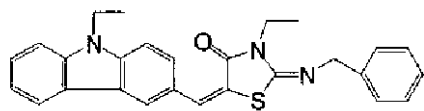
20

【化 9 4】

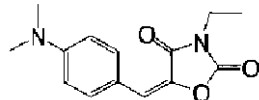
(D11)



(D12)

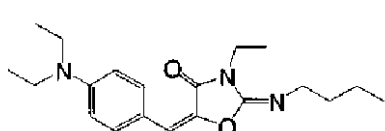


(D13)

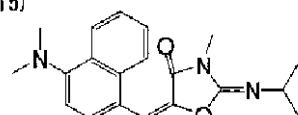


10

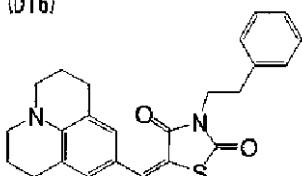
(D14)



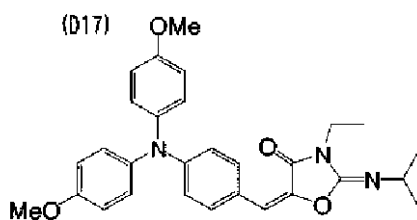
(D15)



(D16)

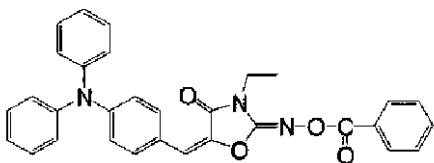


(D17)

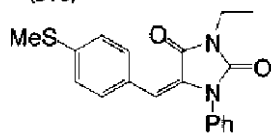


20

(D18)



(D19)

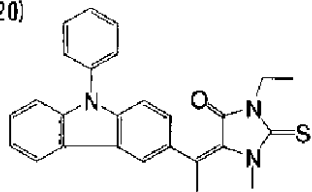


30

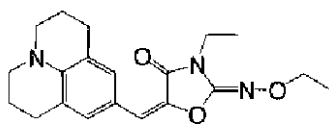
【 0 2 8 7 】

【化 9 5】

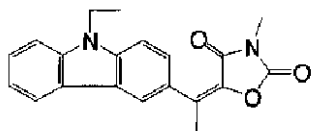
(D20)



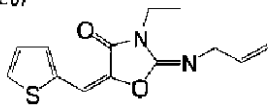
(D21)



(D22)

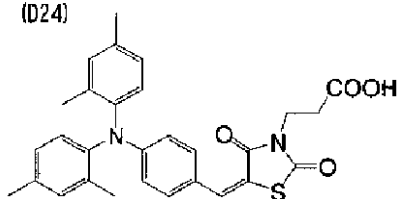


(D23)

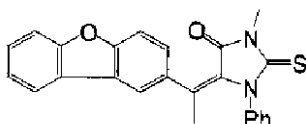


10

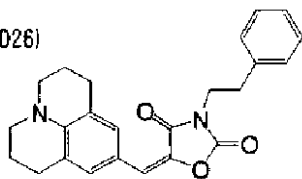
(D24)



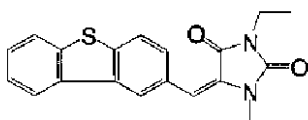
(D25)



(D26)

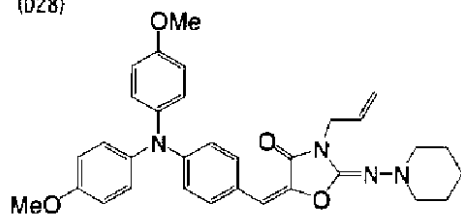


(D27)



20

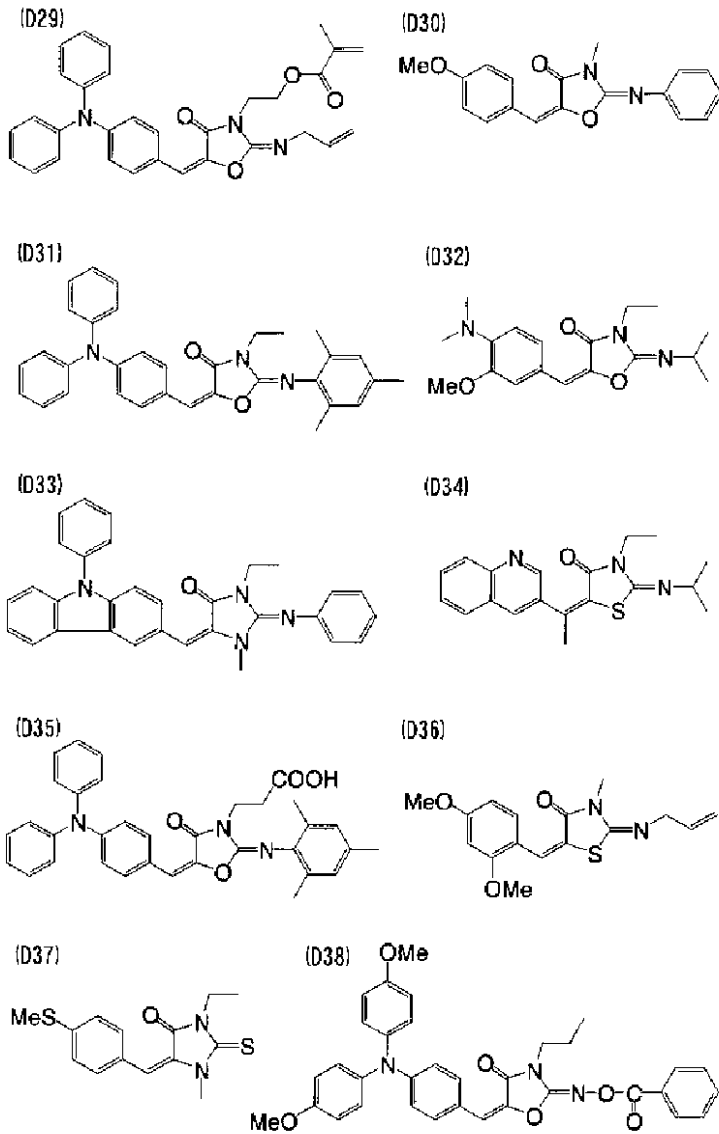
(D28)



30

【 0 2 8 8 】

【化 9 6】



10

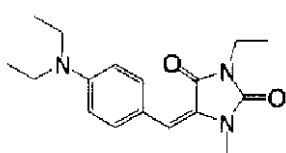
20

30

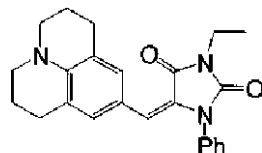
【 0 2 8 9 】

【化 9 7】

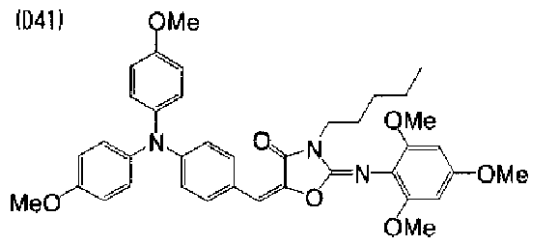
(D39)



(D40)

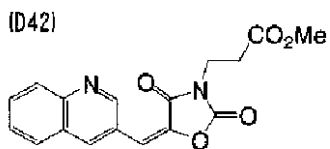


(D41)

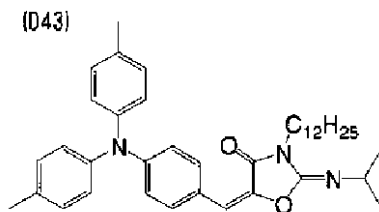


10

(D42)

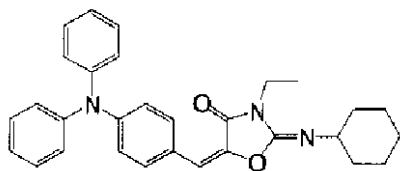


(D43)



20

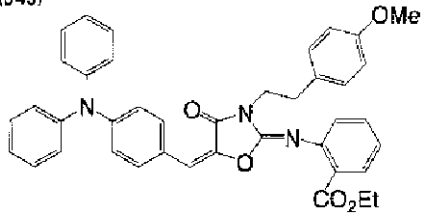
(D44)



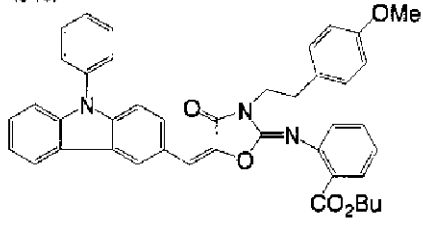
【 0 2 9 0 】

【化 9 8】

(D45)

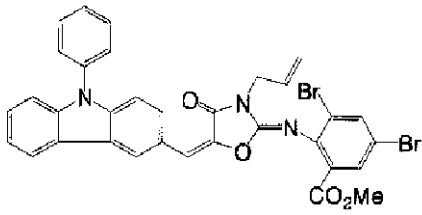


(D46)



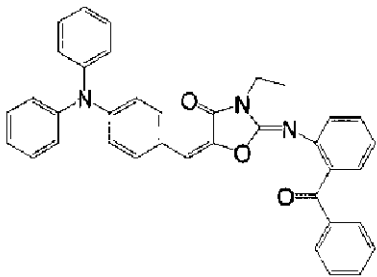
10

(D47)



20

(D48)

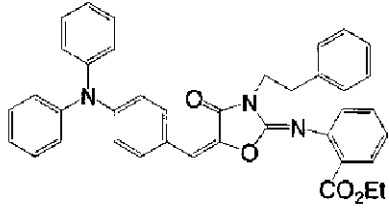


30

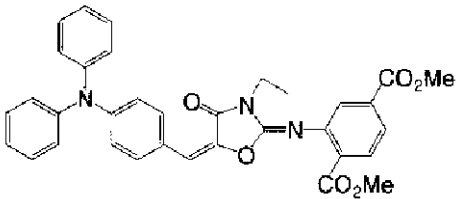
【 0 2 9 1 】

【化 9 9】

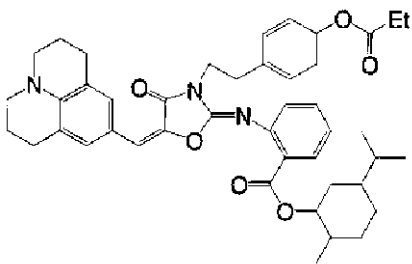
(D49)



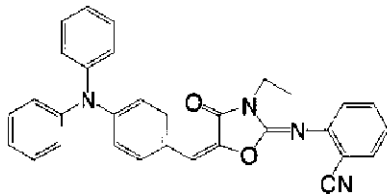
(D50)



(D51)



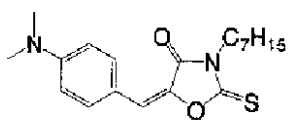
(D52)



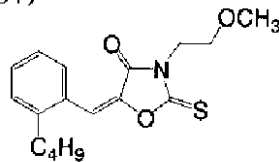
【 0 2 9 2】

【化 1 0 0】

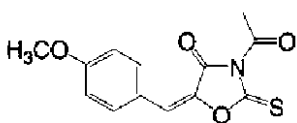
(D53)



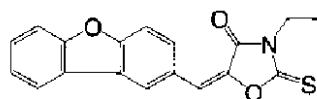
(D54)



(D55)



(D56)



【 0 2 9 3】

本発明に適用可能な前記増感色素の中でも、前記一般式 (XVIII) で表される化合物が、感度の観点から好ましい。

【 0 2 9 4】

上記の増感色素に関しては、本発明の重合性組成物の特性を改良する目的で、以下のよ

10

20

30

40

50

うな種々の化学修飾を行うことが可能である。例えば、増感色素と、付加重合性化合物構造（例えば、アクリロイル基やメタクリロイル基）とを、共有結合、イオン結合、水素結合等の方法により結合させることで、架橋硬化膜の高強度化や、架橋硬化膜からの色素の不要な析出抑制効果向上を得ることができる。

【0295】

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

【0296】

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

【0297】

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

【0298】

顔料の粒径は、塗布液中の安定性や感光層の均一性の観点から、 $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の範囲にあることが更に好ましく、特に $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

【0299】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が利用できる。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。

【0300】

また、本発明の重合性組成物を平版印刷版原版に適用する場合、これらの増感色素は、記録層の他の成分と同一の層に添加しても、別の層を設けそこへ添加しても、同様の効果を得ることができるが、ネガ型平版印刷版原版を作製した際に、記録層の波長 $300\text{nm} \sim 1200\text{nm}$ の範囲における吸収極大での光学濃度が、 $0.1 \sim 3.0$ の間にあることが好ましい。この範囲をはずれた場合、感度が低くなる傾向がある。光学濃度は前記増感色素の添加量と記録層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。

記録層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、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記録層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に記録層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

【0301】

本発明の重合性組成物中に含まれる増感色素の含有量としては、組成物中に分散される増感色素の均一性や、形成された膜の耐久性の観点から、重合性組成物の全固形分に対し

10

20

30

40

50

、0.01～50質量%の範囲であることが好ましく、0.1～30質量%の範囲であることがより好ましく、0.5～10質量%であることが最も好ましい。

【0302】

本発明の重合性組成物の好ましい成分については、前記したとおりであるが、これらの成分の組成物として好ましい組み合わせとしては、(A)バインダーポリマーとして、単糖構造を側鎖に有するユニット、一般式(A)又は(B)で表される重合性基を有するユニット、及び一般式(I)で表されるカルボン酸基を有するユニットからなる共重合体を用い、さらに増感色素として、一般式(XVIII-3)で表される化合物を含む組成物であり、さらに好ましくは、ここで、(C)重合開始剤として、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、オニウム塩化合物、又はメタロセン化合物を用いる組成物であり、最も好ましくは、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物を用いたものである。

10

【0303】

[その他の成分]

本発明の平版印刷版原版における感光層には、以上の必須成分の他に、更にその用途、製造方法等に適したその他の成分を適宜添加することができる。以下、好ましい添加剤に関し例示する。

【0304】

(重合禁止剤)

本発明の平版印刷版原版における感光層においては、その感光層の製造中或いは保存中において、重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、全組成物中の不揮発性成分の質量に対して約0.01質量%～約5質量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにペヘン酸やペヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物中の不揮発性成分に対して約0.5質量%～約10質量%が好ましい。

20

30

【0305】

(着色剤)

本発明の平版印刷版原版における感光層に、その着色を目的として染料若しくは顔料を添加してもよい。これにより、印刷版としての、製版後の視認性や、画像濃度測定機適性といったいわゆる検版性を向上させることができる。着色剤としては、多くの染料は光重合系感光層の感度の低下を生じるので、特に顔料の使用が好ましい。具体例としては、例えば、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料などの染料がある。染料及び顔料の添加量は全組成物中の不揮発性成分に対して約0.5質量%～約5質量%が好ましい。

40

【0306】

(その他の添加剤)

更に、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他可塑剤、感光層表面のインク着肉性を向上させうる感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。

可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、バインダーポリマーと付加重合性化合物との合計質量に対し一般的に10質量%以下の範囲で添加することができる。

また、後述する膜強度(耐刷性)向上を目的とした、現像後の加熱・露光の効果を強化

50

するための、UV開始剤や、熱架橋剤等の添加もできる。

【0307】

このような感光層は、感光層成分を種々の有機溶剤に溶解させて、その塗布液を、支持体又は後述する中間層上に塗布することで形成される。

ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 ϵ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独或いは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、2~50質量%が適当である。

【0308】

前記感光層の被覆量は、主に、感光層の感度、現像性、露光膜の強度・耐刷性に影響しうるもので、用途に応じ適宜選択することが望ましい。被覆量が少なすぎる場合には、耐刷性が十分でなくなる。一方多すぎる場合には、感度が下がり、露光に時間がかかる上、現像処理にもより長い時間を要するため好ましくない。本発明の主要な目的である走査露光用平版印刷版原版としては、その被覆量は乾燥後の質量で約0.1g/m²~約10g/m²の範囲が適当である。より好ましくは0.5~5g/m²である。

【0309】

〔支持体〕

本発明の平版印刷版原版の支持体としては、従来公知の、平版印刷版原版に使用される親水性支持体を限定無く使用することができる。

使用される支持体は寸度的に安定な板状物であることが好ましく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、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）、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙若しくはプラスチックフィルム等が含まれ、これらの表面に対し、必要に応じ親水性の付与や、強度向上等の目的で、適切な公知の物理的、化学的処理を施してもよい。

【0310】

特に、好ましい支持体としては、紙、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられ、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であり、必要に応じた表面処理により親水性や強度にすぐれた表面を提供できるアルミニウム板は更に好ましい。また、特公昭48-18327号に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。

【0311】

アルミニウム板とは、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属板であり、純アルミニウム板の他、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、又はアルミニウム（合金）がラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルム又は紙の中から選ばれる。以下の説明において、上記に挙げたアルミニウム又はアルミニウム合金からなる

支持体をアルミニウム支持体と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがあり、合金中の異元素の含有量は10質量%以下である。本発明では純アルミニウム板が好適であるが、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、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えば、JISA 1050、JISA 1100、JISA 3103、JISA 3005などを適宜利用することができる。

また、本発明に用いられるアルミニウム支持体の厚みは、およそ0.1mm~0.6mm程度である。この厚みは印刷機の大きさ、印刷版の大きさ及びユーザーの希望により適宜変更することができる。アルミニウム支持体には適宜必要に応じて後述の支持体表面処理が施されてもよい。もちろん施されなくてもよい。

【0312】

(粗面化処理)

粗面化処理方法は、特開昭56-28893号に開示されているような機械的粗面化、化学的エッチング、電解グレインなどがある。更に塩酸又は硝酸電解液中で電気化学的に粗面化する電気化学的粗面化方法、及びアルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立とするポールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を粗面化するブラシグレイン法のような機械的粗面化法を用いることができ、上記粗面化方法を単独或いは組み合わせて用いることもできる。その中でも粗面化に有用に使用される方法は塩酸又は硝酸電解液中で化学的に粗面化する電気化学的方法であり、適する陽極時電気量は $50\text{C}/\text{dm}^2 \sim 400\text{C}/\text{dm}^2$ の範囲である。更に具体的には、0.1~50%の塩酸又は硝酸を含む電解液中、温度 $20 \sim 80$ 、時間1秒~30分、電流密度 $100\text{C}/\text{dm}^2 \sim 400\text{C}/\text{dm}^2$ の条件で交流及び/又は直流電解を行うことが好ましい。

【0313】

このように粗面化処理したアルミニウム支持体は、酸又はアルカリにより化学的にエッチングされてもよい。好適に用いられるエッチング剤は、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等であり、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ1~50%、 $20 \sim 100$ である。エッチングのあと表面に残留する汚れ(スマット)を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸は硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。特に電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような $50 \sim 90$ の温度の15~65質量%の硫酸と接触させる方法及び特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッチングする方法が挙げられる。以上のように処理された後、処理面の中心線平均粗さRaが好ましくは $0.2 \sim 0.5\mu\text{m}$ であれば、特に方法条件は限定しない。

【0314】

(陽極酸化処理)

以上のようにして処理されたアルミニウム支持体には、その後に陽極酸化処理がなされることが好ましい。

陽極酸化処理は硫酸、リン酸、シュウ酸若しくは硼酸/硼酸钠トリウムの水溶液が単独若しくは複数種類組み合わせで電解浴の主成分として用いられる。この際、電解液中に少なくともAl合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分はもちろん含まれても構わない。更には第2、第3成分が添加されていても構わない。ここでいう第2、3成分とは、例えば、Na、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属のイオンやアンモニウムイオン等に陽イオンや、硝酸イオン、炭酸イオン、塩素イオン、リン酸イオン、フッ素イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、硼酸イオン等の陰イオンが挙げられ、その濃度としては $0 \sim 10000\text{ppm}$ 程度含まれてもよい。陽極酸化処理の条件に特に限定はないが、好ましくは $30 \sim$

500g/リットル、処理液温10~70で、電流密度0.1~40A/m²の範囲で直流又は交流電解によって処理される。形成される陽極酸化皮膜の厚さは0.5~1.5μmの範囲である。好ましくは0.5~1.0μmの範囲である。以上の処理によって作製された支持体が、陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアのポア径が5~10nm、ポア密度が $8 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{16}$ 個/m²の範囲に入るように処理条件が選択されることが好ましい。

【0315】

前記支持体表面の親水化処理としては、広く公知の方法が適用できる。特に好ましい処理としては、シリケート又はポリビニルホスホン酸等による親水化処理が施される。皮膜はSi、又はP元素量として2~40mg/m²、より好ましくは4~30mg/m²で形成される。塗布量はケイ光X線分析法により測定できる。

10

【0316】

上記の親水化処理は、アルカリ金属ケイ酸塩、又はポリビニルホスホン酸が1~30質量%、好ましくは2~15質量%であり、25のpHが10~13である水溶液に、陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム支持体を、例えば、15~80で0.5~120秒浸漬することにより実施される。

【0317】

前記親水化処理に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属ケイ酸塩水溶液のpHを高くするために使用される水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩若しくは第IVB族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第IVB族金属塩としては、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げることができる。

20

【0318】

アルカリ土類金属塩若しくは、第IVB族金属塩は単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は0.01~10質量%であり、更に好ましい範囲は0.05~5.0質量%である。また、米国特許第3,658,662号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。特公昭46-27481号、特開昭52-58602号、特開昭52-30503号に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記陽極酸化処理及び親水化処理を組合せた表面処理も有用である。

30

【0319】

〔中間層〕

本発明における平版印刷版原版には、感光層と支持体との間の密着性や汚れ性を改善する目的で、中間層(下塗り層とも呼ばれる。)を設けてもよい。このような中間層の具体例としては、特公昭50-7481号、特開昭54-72104号、特開昭59-101651号、特開昭60-149491号、特開昭60-232998号、特開平3-56177号、特開平4-282637号、特開平5-16558号、特開平5-246171号、特開平7-159983号、特開平7-314937号、特開平8-202025号、特開平8-320551号、特開平9-34104号、特開平9-236911号、特開平9-269593号、特開平10-69092号、特開平10-115931号、特開平10-161317号、特開平10-260536号、特開平10-282682号、特開平11-84674号、特願平8-225335号、特願平8-270098号、特願平9-195863号、特願平9-195864号、特願平9-89646号、特願平9-106068号、特願平9-183834号、特願平9-264311号、特願平9-127232号、特願平9-245419号、特願平10-127602号、特願

40

50

平10-170202号、特願平11-36377号、特願平11-165861号、特願平11-284091号、特願2000-14697号等に記載のものを挙げる事ができる。

【0320】

〔保護層〕

本発明のように、ネガ型感光層を有する平版印刷版原版には、通常、露光を大気中で行うため、前述の感光層の上に、更に、保護層（オーバーコート層とも呼ばれる。）を設けることが好ましい。保護層は、感光層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の感光層への混入を防止し、大気中での露光を可能とする。従って、このような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が低いことであり、更に、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できることが望ましい。このような、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第3、458、311号、特公昭55-49729号に詳しく記載されている。

10

【0321】

保護層に使用できる材料としては、例えば、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることがよく、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、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られているが、これらの中でも、ポリビニルアルコールを主成分として用いることが、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル及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有していてもよい。ポリビニルアルコールの具体例としては71~100%加水分解され、分子量が300から2400の範囲のものを挙げる事ができる。

20

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、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217E、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。

30

【0322】

保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用）、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程）、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また、画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を親油性の感光層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。これに対し、これら2層間の接着性を改善すべく種々の提案がなされている。例えば、米国特許出願番号第292,501号、米国特許出願番号第44,563号には、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、アクリル系エマルジョン又は水不溶性ビニルピロリドン・ビニルアセテート共重合体などを20~60質量%混合し、感光層の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。

40

本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。このような保護層の塗布方法については、例えば、米国特許第3,458,311号、特公昭55-49729号に詳しく記載されている。

【0323】

50

〔製版〕

本発明の平版印刷版原版を製版するために、少なくとも、露光及び現像のプロセスが行われる。本発明の平版印刷版原版の露光光源としては、300～800nmの波長で露光できるものであれば、公知のものを制限なく用いることができる。具体的には、各種レーザーを光源として用いることが好適である。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。

【0324】

また、本発明の平版印刷版原版に対するその他の露光光線としては、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、可視及び紫外の各種レーザーランプ、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等も使用できる。

【0325】

本発明の平版印刷版原版は、露光された後、現像処理される。かかる現像処理に使用される現像液としては、pH14以下のアルカリ水溶液が特に好ましく、より好ましくはアニオン系界面活性剤を含有するpH8～12のアルカリ水溶液が使用される。例えば、第三リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及びトリチウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は、単独若しくは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0326】

また本発明の平版印刷版原版の現像処理においては、現像液中にアニオン界面活性剤を1～20質量%加えるが、より好ましくは、3～10質量%で使用される。少なすぎると現像性が悪化し、多すぎると画像の耐摩耗性などの強度が劣化するなどの弊害が出る。アニオン界面活性剤としては、例えば、ラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、オクチルアルコールサルフェートのナトリウム塩、例えば、イソプロピルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、イソブチルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、ポリオキシエチレングリコールモノナフチルエーテル硫酸エステルナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、メタニトロベンゼンスルホン酸のナトリウム塩などのようなアルキルアリアルスルホン酸塩、第2ナトリウムアルキルサルフェートなどの炭素数8～22の高級アルコール硫酸エステル類、セチルアルコールリン酸エステルのナトリウム塩などの様な脂肪族アルコールリン酸エステル塩類、例えば、 $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$ などのようなアルキルアミドのスルホン酸塩類、例えば、ナトリウムスルホコハク酸ジオクチルエステル、ナトリウムスルホコハク酸ジヘキシルエステルなどの二塩基性脂肪族エステルのスルホン酸塩類などが含まれる。

【0327】

必要に応じてベンジルアルコール等の水と混合するような有機溶媒を現像液に加えてもよい。有機溶媒としては、水に対する溶解度が約10質量%以下のものが適しており、好ましくは5質量%以下のものから選ばれる。例えば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニルプロパノール、1,4-フェニルブタノール、2,2-フェニルブタノール、1,2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、*o*-メトキシベンジルアルコール、*m*-メトキシベンジルアルコール、*p*-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール及び3-メチルシクロヘキサノール等を挙げるこ

10

20

30

40

50

できる。有機溶媒の含有量は、使用時の現像液の総質量に対して1～5質量%が好適である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶媒の量が増すにつれ、アニオン界面活性剤の量は増加させることが好ましい。これはアニオン界面活性剤の量が少ない状態で、有機溶媒の量を多く用いると有機溶媒が溶解せず、従って良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

【0328】

また、更に必要に応じ、消泡剤及び硬水軟化剤のような添加剤を含有させることもできる。硬水軟化剤としては、例えば、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}(\text{NaO}_3\text{P})\text{PO}_3\text{Na}_2$ 、カルゴン（ポリメタリン酸ナトリウム）などのポリリン酸塩、アミノポリカルボン酸類（例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1,2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩）、他のポリカルボン酸類（例えば、2-ホスホノブタントリカルボン酸-1,2,4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；2-ホスホノブタノントリカルボン酸-2,3,4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩など）、有機ホスホン酸類（例えば、1-ホスホノエタントリカルボン酸-1,2,2、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩など）を挙げることができる。このような硬水軟化剤の最適量は使用される硬水の硬度及びその使用量に応じて変化するが、一般的には、使用時の現像液中に0.01～5質量%、より好ましくは0.01～0.5質量%の範囲で含有させられる。

【0329】

更に、自動現像機を用いて、該平版印刷版原版を現像する場合には、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。この場合、米国特許第4,882,246号に記載されている方法で補充することが好ましい。また、特開昭50-26601号、同58-54341号、特公昭56-39464号、同56-42860号、同57-7427号の各公報に記載されている現像液も好ましい。

【0330】

このようにして現像処理された平版印刷版原版は、特開昭54-8002号、同55-115045号、同59-58431号等の各公報に記載されているように、水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を含む不感脂化液で後処理されてもよい。本発明の平版印刷版原版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせることができる。

【0331】

本発明の平版印刷版原版の製版プロセスとして、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。このような加熱により、感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上、感度の安定化といった利点が生じ得る。更に、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱若しくは、全面露光を行うことも有効である。

通常、現像前の加熱は、所望されない硬化反応の発生の観点から、150以下の穏和な条件で行うことが好ましい。また、現像後の加熱には非常に強い条件を利用することができる。通常は、画像強化作用や画像部の熱分解の発生の観点から、加熱温度が200～500の範囲で実施される。

【0332】

以上の処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

10

20

30

40

50

なお、印刷に供された平版印刷版の汚れは、プレートクリーナーにより除去することができる。印刷時、版上の汚れ除去のため使用するプレートクリーナーとしては、従来より知られているPS版用プレートクリーナーが使用され、例えば、CL-1、CL-2、CP、CN-4、CN、CG-1、PC-1、SR、IC（富士写真フイルム株式会社製）等が挙げられる。

【実施例】

【0333】

以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0334】

10

〔合成例1：モノマー1の合成〕

MOI（昭和電工（株）製）（155g）、D-グルコース（東京化成製）（181g）、ネオスタンU-600（日東化成（株）製）（0.5g）、1,4-ベンゾキノン（東京化成製）（0.5g）およびTHF（和光純薬（株）製）（1000g）を3Lナスフラスコ（攪拌子、コンデンサー付き）に入れて60℃で48時間加熱・攪拌した。放冷後、この溶液を減圧濃縮し、得られた濃縮液をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル=1/3（v/v））にて精製することによって、モノマー1（30g）を得た。

モノマー2の同定は、NMR、IRスペクトルにより行った。

【0335】

20

〔合成例2：バインダーポリマー（P-1）の合成〕

下記モノマー2（140g）、メタクリル酸（東京化成製）（17g）、モノマー1（101g）、およびジメチル-2,2'-アソピス（2-メチルプロピオネート）（和光純薬製）（1.4g）のN,N-ジメチルアセトアミド（300g）溶液を、窒素気流下、80℃でN,N-ジメチルアセトアミド（300g）中に、2.5時間かけて滴下した。滴下後さらに80℃で2時間攪拌した。

放冷後、この溶液にN,N-ジメチルアセトアミド（862g）、p-メトキシフェノール（和光純薬製）（1.5g）、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセン（和光純薬製）（266g）を加え、室温で12時間攪拌した。その後、0℃でメタンスルホン酸（和光純薬製）（170g）を滴下後、この溶液を、激しく攪拌している水（20L）に投入し、30分攪拌した。析出した白色固体をろ別・乾燥することによりバインダーポリマーP-1を得た。

30

P-1の同定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法、酸価滴定（0.1M水酸化ナトリウム水溶液）、NMR、IRスペクトルにより行った。重量平均分子量はポリスチレン換算で70000、酸価は0.91mmol/gであった。

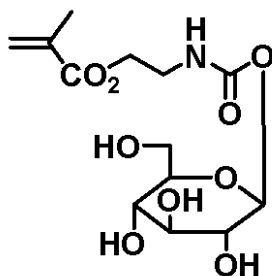
【0336】

上記モノマー1および2、バインダーポリマー（P-1）の構造を以下に示す。

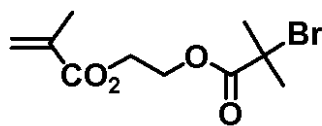
【0337】

【化101】

40



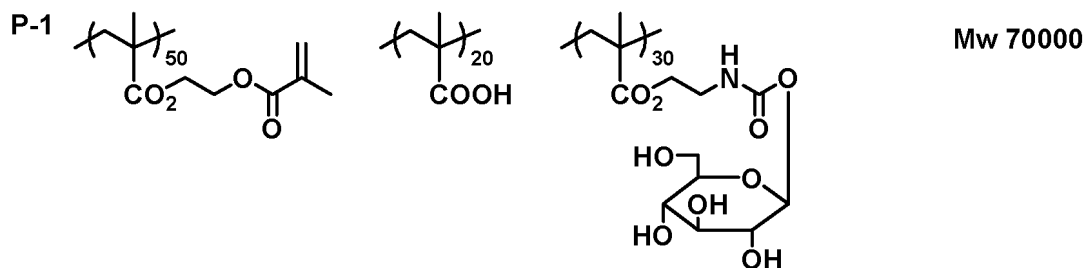
モノマー1



モノマー2

【0338】

【化 1 0 2】



【 0 3 3 9 】

10

[実施例 1 ~ 4 5、比較例 1 ~ 6]

(支持体 1 の作製)

厚さ 0.30 mm の材質 1 S のアルミニウム板を 8 号ナイロンブラシと 800 メッシュのパミストンの水懸濁液を用い、その表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10% 水酸化ナトリウムに 70 で 60 秒間浸漬してエッチングした後、流水で、水洗後、20% HNO_3 で中和洗浄後、水洗した。これを $V_A = 12.7 \text{ V}$ の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて 1% 硝酸水溶液中で 300 クーロン / dm^2 の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ 0.45 μm (Ra 表示) であった。ひきつづいて 30% の H_2SO_4 水溶液中に浸漬し、55 で 2 分間デスマットした後、33、20% H_2SO_4 水溶液中で、砂目立てした面に陰極を配置して、電流密度 5 A / dm^2 に

20

【 0 3 4 0 】

次に、支持体 1 に下記の表面処理用の下塗り用液状組成物を Si 量が約 0.001 g / m^2 となるように塗布し、100 で 1 分間乾燥させた。

【 0 3 4 1 】

(下塗り用液状組成物)

下塗り用液状組成物は、下記成分を混合攪拌することにより、約 5 分後に発熱が見られ、そのまま 60 分間反応させた後、内容物を別の容器に移し、メタノールを更に 3 万質量部加えたものとする。

【 0 3 4 2 】

- 下塗り用液状組成物の組成 -

・ユニケミカル (株) ホスマー P E	20 質量部
・メタノール	130 質量部
・水	20 質量部
・パラトルエンスルホン酸	5 質量部
・テトラエトキシシラン	50 質量部
・3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン	50 質量部

30

【 0 3 4 3 】

(支持体 2 の作製)

支持体 1 の作製において下塗り処理を施していないものを作製し、これを支持体 2 とした。

40

【 0 3 4 4 】

そして、このように処理された支持体の裏面 (後述する記録層を設けない面) に、下記のバックコート塗布液をバーコーターで塗布し、100 で 1 分間乾燥して、乾燥後の塗布量が 70 mg / m^2 のバックコート層を設けた。

【 0 3 4 5 】

(バックコート塗布液)

ゾル - ゲル反応液は、下記の成分 (ゾル - ゲル反応液) を混合、攪拌することにより、約 5 分で発熱が見られ、そのまま 60 分間反応させた後、下記の成分の溶液 A を加えることによりバックコート塗布液を調製した。

50

【0346】

- ゾル - ゲル反応液 -

・テトラエチルシリケート	50 質量部
・水	20 質量部
・メタノール	15 質量部
・リン酸	0.05 質量部

【0347】

- 溶液 A の組成 -

・ピロガロールホルムアルデヒド縮合樹脂 (分子量2000)	4 質量部	10
・ジメチルフタレート	5 質量部	
・フッ素系界面活性剤 (N-ブチルペルフルオロオクタンスルホンアミドエチルアクリレート/ ポリオキシエチレンアクリレート共重合体：分子量2万)	0.7 質量部	
・メタノールシリカゾル (日産化学工業(株)製、メタノール30質量%)	50 質量部	
・メタノール	800 質量部	

【0348】

(記録層の形成)

このように処理されたアルミニウム支持体表面(バックコート層を設けていない面)に 20
、下記組成の記録層用塗布液を乾燥塗布量が 1.5 g/m^2 となるように塗布し、100
で1分乾燥させ記録層を形成した。

【0349】

(記録層用塗布液)

・バインダーポリマー	(表2~4に記載)	
・重合性化合物	(表2~4に記載)	
・重合開始剤物	(表2~4に記載)	
・増感色素	(表2~4に記載)	
・添加剤[S]	(表2~4に記載)	
・フッ素系界面活性剤 (メガファックF-177：大日本インキ化学工業(株)製)	0.03 g	30
・熱重合禁止剤 (N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩)	0.01 g	
・顔料分散物(下記組成)	2.0 g	
・メチルエチルケトン	20 g	
・プロピレングリコールモノメチルエーテル	20 g	

【0350】

(顔料分散物の組成)

・Pigment Blue 15:6	15 質量部	
・アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (共重合モル比83/17)	10 質量部	40
・シクロヘキサノン	15 質量部	
・メトキシプロピルアセテート	20 質量部	
・プロピレングリコールモノメチルエーテル	40 質量部	

【0351】

【表 2】

No.	バインダー ポリマー	重合性 化合物	重合 開始剤	増感 色素	その他の 添加剤	保護層 の有無	支持 体	現像 液	耐刷性	非画像部 汚れ	保存安定性 (経時で の汚れ)	光源 (nm)
1	P-1	M-1	I-1	S-1	H-1	有り	2	1	10万枚	なし	なし	400
2	P-2	M-1	I-1	S-1	H-1	有り	2	1	11万枚	なし	なし	400
3	P-3	M-1	I-1	S-1	H-1	有り	2	1	10万枚	なし	なし	400
4	P-4	M-1	I-1	S-1	H-1	有り	2	1	10万枚	なし	なし	400
5	P-5	M-1	I-1	S-1	H-1	有り	2	1	10万枚	なし	なし	400
6	P-6	M-1	I-1	S-1	H-1	有り	2	1	9万枚	なし	なし	400
7	P-7	M-1	I-1	S-1	H-1	有り	2	1	9万枚	なし	なし	400
8	P-8	M-1	I-1	S-1	H-1	有り	2	1	9万枚	なし	なし	400
9	P-9	M-1	I-1	S-1	H-1	有り	2	1	8万枚	なし	なし	400
10	P-10	M-1	I-1	S-1	H-1	有り	2	1	9万枚	なし	なし	400
11	P-11	M-1	I-1	S-1	H-1	有り	2	1	7.5万枚	なし	なし	400
12	P-12	M-1	I-1	S-1	H-1	有り	2	1	7万枚	なし	なし	400
13	P-13	M-1	I-1	S-1	H-1	有り	2	1	7.5万枚	なし	なし	400
14	P-14	M-1	I-1	S-1	H-1	有り	2	1	7万枚	なし	なし	400
15	P-15	M-1	I-1	S-1	H-1	有り	2	1	7万枚	なし	なし	400
1	CP-1	M-1	I-1	S-1	H-1	有り	2	1	9万枚	汚れ有り	汚れ有り	400
2	CP-2	M-1	I-1	S-1	H-1	有り	2	1	6万枚	なし	汚れ有り	400

表 2

実施例

比較例

【 0 3 5 2 】

【 表 3 】

表 3

No.	バンダー ポリマー	重合性 化合物	重合 開始剤	増感 色素	その他の 添加剤	保護層 の有無	支持 体	現像 液	耐刷性	非画像部 汚れ	保存安定性 (経時で の汚れ)	光源 (nm)
16	P-1	M-1	I-2	S-2	なし	有り	1	2	11万枚	なし	なし	532
17	P-2	M-1	I-2	S-2	なし	有り	1	2	12万枚	なし	なし	532
18	P-3	M-1	I-2	S-2	なし	有り	1	2	10万枚	なし	なし	532
19	P-4	M-1	I-2	S-2	なし	有り	1	2	11万枚	なし	なし	532
20	P-5	M-1	I-2	S-2	なし	有り	1	2	11万枚	なし	なし	532
21	P-6	M-1	I-2	S-2	なし	有り	1	2	9万枚	なし	なし	532
22	P-7	M-1	I-2	S-2	なし	有り	1	2	9万枚	なし	なし	532
23	P-8	M-1	I-3	S-2	なし	有り	1	2	8万枚	なし	なし	532
24	P-9	M-1	I-3	S-2	なし	有り	1	2	9万枚	なし	なし	532
25	P-10	M-1	I-3	S-2	なし	有り	1	2	8万枚	なし	なし	532
26	P-11	M-1	I-3	S-2	なし	有り	1	2	7万枚	なし	なし	532
27	P-12	M-1	I-3	S-2	なし	有り	1	2	7万枚	なし	なし	532
28	P-13	M-1	I-3	S-2	なし	有り	1	2	7万枚	なし	なし	532
29	P-14	M-1	I-3	S-2	なし	有り	1	2	7万枚	なし	なし	532
30	P-15	M-1	I-3	S-2	なし	有り	1	2	7万枚	なし	なし	532
3	CP-1	M-1	I-2	S-2	なし	有り	1	2	8万枚	汚れ有り	汚れ有り	532
4	CP-2	M-1	I-3	S-2	なし	有り	1	2	5万枚	なし	汚れ有り	532

実施例

比較例

【 0 3 5 3 】

【表 4】

No.	バインダー ポリマー	重合性 化合物	重合 開始剤	増感 色素	その他の 添加剤	保護層 の有無	支持 体	現像 液	耐 刷性	非画像部 汚れ	保存安定性 (経時で の汚れ)	光源 (nm)
31	P-1	M-2	I-4	S-3	H-2	有り	2	2	9万枚	なし	なし	830
32	P-2	M-2	I-4	S-3	H-2	有り	2	2	10万枚	なし	なし	830
33	P-3	M-2	I-4	S-3	H-2	有り	2	2	9万枚	なし	なし	830
34	P-4	M-2	I-4	S-3	H-2	有り	2	2	9万枚	なし	なし	830
35	P-5	M-2	I-4	S-3	H-2	有り	2	2	9万枚	なし	なし	830
36	P-6	M-2	I-4	S-3	H-2	有り	2	2	8万枚	なし	なし	830
37	P-7	M-2	I-4	S-3	H-2	有り	2	2	8万枚	なし	なし	830
38	P-8	M-2	I-4	S-3	H-2	有り	2	2	8万枚	なし	なし	830
39	P-9	M-2	I-4	S-3	H-2	有り	2	2	8万枚	なし	なし	830
40	P-10	M-2	I-4	S-3	H-2	有り	2	2	8万枚	なし	なし	830
41	P-11	M-2	I-4	S-3	H-2	有り	2	2	7万枚	なし	なし	830
42	P-12	M-2	I-4	S-3	H-2	有り	2	2	7万枚	なし	なし	830
43	P-13	M-2	I-4	S-3	H-2	無し	2	2	5万枚	なし	なし	830
44	P-14	M-2	I-4	S-3	H-2	無し	2	2	5万枚	なし	なし	830
45	P-15	M-2	I-4	S-3	H-2	無し	2	2	5万枚	なし	なし	830
5	CP-1	M-2	I-4	S-3	H-2	有り	2	2	6万枚	なし	汚れ有り	830
6	CP-2	M-2	I-4	S-3	H-2	有り	2	2	4万枚	なし	汚れ有り	830
実施例												
比較例												

表 4

10

20

30

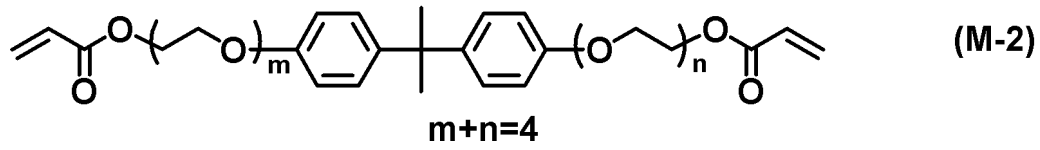
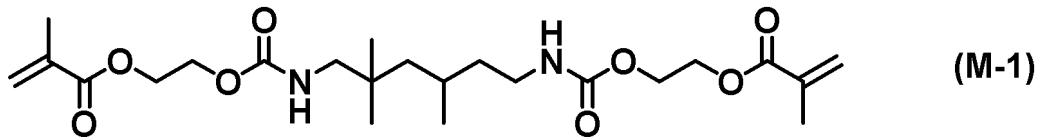
【0354】

表 2 ~ 4 に記載の、重合性化合物〔(M-1)および(M-2)〕、重合開始剤〔(I-1)~(I-4)〕、増感色素〔(S-1)~(S-3)〕、添加剤〔(H-1)および(H-2)〕、比較例に使用した比較高分子バインダー〔(CP-1)および(CP-2)〕について、構造を以下に示す。実施例に使用したバインダーポリマー〔(P-1)~(P-15)〕は前述の本発明の例示ポリマーである。

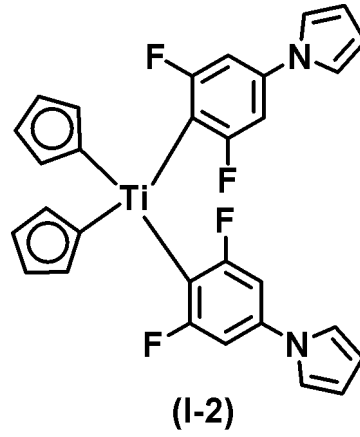
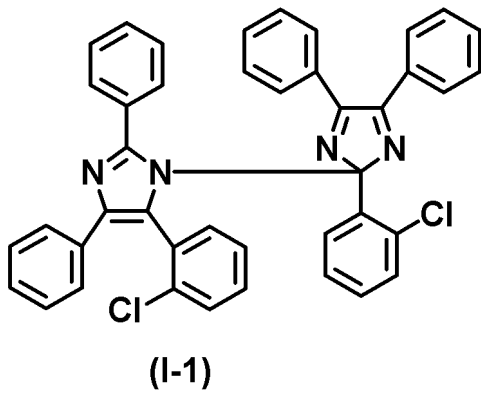
40

【0355】

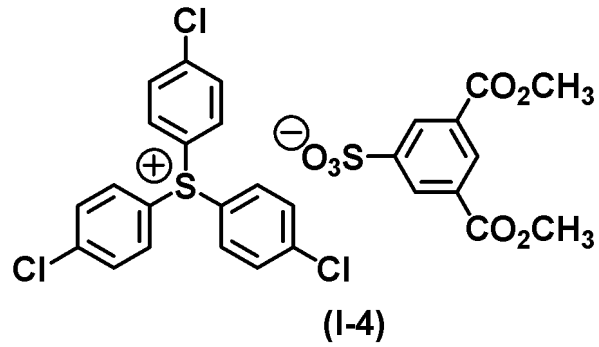
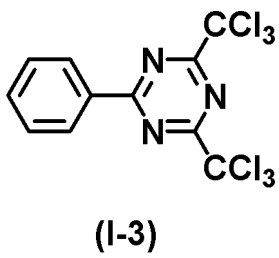
【化 1 0 3】



10



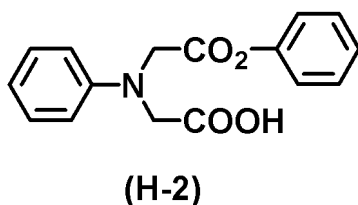
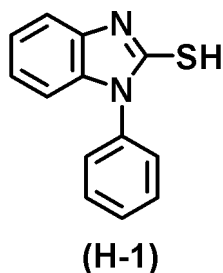
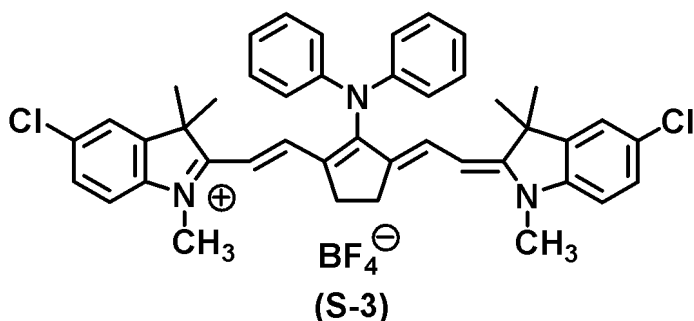
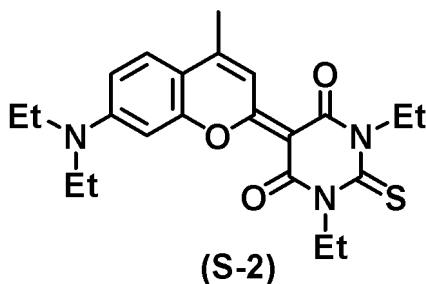
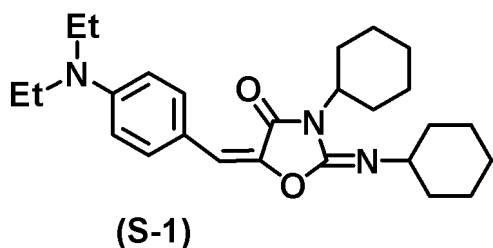
20



30

【 0 3 5 6】

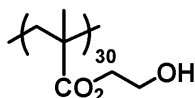
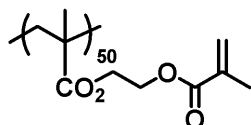
【化104】



【0357】

【化105】

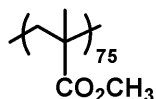
CP-1



Mw 70000

30

CP-2



Mw 80000

【0358】

(保護層の形成)

上述のごとく記録層を形成した後、その一部(表2~4に示す)については、記録層上にポリビニルアルコール(ケン化度98モル%、重合度550)の3質量%の水溶液を乾燥塗布質量が2g/m²となるように塗布し、100で2分間乾燥することにより保護層を形成した。

40

以上のようにして、実施例及び比較例の各平版印刷版原版を得た。

【0359】

(露光)

上記のようにして得られた各平版印刷版原版は、その露光波長に応じてそれぞれ異なる光源を利用して露光した。本実施例においては、波長として、400nmの半導体レーザ、532nmのFD-YAGレーザ、830nmの赤外線半導体レーザを用い、大気中で露光した。

【0360】

50

(現像処理)

露光後、富士写真フィルム(株)製自動現像機スタブロン900NPを用い、現像処理した。現像液としては、下記現像液1又は2のいずれかを用いた。現像浴の温度は30、現像時間を12秒で処理した。

以上のようにして、各平版印刷版を得た。

【0361】

<現像液1>

富士写真フィルム(株)製DP-4の1:8水希釈液

<現像液2>

富士写真フィルム(株)製DV-2の1:4水希釈液

10

【0362】

(耐刷性及び汚れ性の評価)

得られた各平版印刷版を、小森コーポレーション(株)製印刷機リスロンを用いて印刷した。この際、どれだけの枚数が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて測定し、耐刷性、非画像部の汚れを評価した。結果を表2~4に併記した。

【0363】

表2~4から明らかなように、本発明の光重合性組成物を感光層に含む平版印刷版原版から作製された平版印刷版は、耐刷性に優れ、汚れ難い。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AA12 AB02 AB14 AC08 AD01 BC13 BC42 BC62
BC84 CA00 CB01 CC11
2H096 AA06 BA05 BA06 EA04
4J127 AA03 BA161 BB032 BB041 BB081 BB112 BB161 BB221 BB222 BC022
BC031 BC122 BC151 BD041 BD061 BD422 BD452 BE11X BE111 BE24X
BE24Y BE241 BE242 BE34X BE341 BE43X BE431 BE44X BE441 BE51X
BE511 BE53X BE531 BF03X BF031 BF58Y BF581 BF62Y BF622 BG04X
BG041 BG05X BG051 BG10X BG101 BG12X BG121 BG16X BG161 BG17X
BG17Y BG171 BG172 BG19X BG191 BG25X BG251 BG27X BG27Y BG271
BG272 BG28X BG28Y BG281 BG282 BG33X BG331 CB281 CC031 CC131
FA19