

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4815270号  
(P4815270)

(45) 発行日 平成23年11月16日(2011.11.16)

(24) 登録日 平成23年9月2日(2011.9.2)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>G03F 7/30</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/30	501
<b>G03F 7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/00	503
<b>G03F 7/32</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/32	
<b>G03F 7/38</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/38	511

請求項の数 17 (全 75 頁)

(21) 出願番号	特願2006-139200 (P2006-139200)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成18年5月18日(2006.5.18)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2007-79540 (P2007-79540A)	(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
(43) 公開日	平成19年3月29日(2007.3.29)	(72) 発明者	足立 圭一 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
審査請求日	平成21年2月9日(2009.2.9)	審査官	中村 博之
(31) 優先権主張番号	特願2005-237774 (P2005-237774)		
(32) 優先日	平成17年8月18日(2005.8.18)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版の作製方法及び作製装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に画像記録層と保護層とを順に有する平版印刷版原板を画像露光した後、少なくとも1つの擦り部材を備えかつpH2~10の範囲にある水溶液の液溜まりを設けた現像処理部において、前記液溜まりに浸漬された状態で前記擦り部材による非画像部の除去が行われる平版印刷版用原板の作製方法であって、

前記現像処理部において1浴だけで前記平版印刷版原板に現像と同時に不感脂化処理を行い、その後、

少なくとも1つの前記擦り部材による非画像部の除去が、水溶液に浸漬後、2sec以上経過後になされ、前記水溶液を出た後で前記平版印刷版原板を乾燥することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

10

【請求項2】

前記擦り部材による非画像部の除去が、少なくとも平版印刷版が水溶液に浸漬している時間の中間もしくは後半で、行われることを特徴とする請求項1記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項3】

水溶液への浸漬に先立ち、前記平版印刷版の感光層を設けた面を水溶液と接触させることを特徴とする請求項1または2記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項4】

前記浸漬現像処理後、液溜まりから出てきた平版印刷版に、液溜まり内の水溶液より

20

も感光層成分の含有比率以下のフレッシュな液に近い水溶液をスプレから吹きかけることを特徴とする請求項 1 ~ 3 記載の平版印刷版の作製方法

【請求項 5】

前記水溶液の pH が 3 ~ 9 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ~ 4 記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 6】

前記現像処理に用いる水溶液が、少なくともノニオン系界面活性剤、またはアニオン系界面活性剤、または双方を 1 質量 % 以上含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 7】

前記現像処理に用いる水溶液が、水溶性高分子を含むことを特徴とする請求項 6 記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 8】

前記画像記録層が、重合開始剤、重合性化合物、及び疎水性バインダーポリマーを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 7 記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 9】

前記画像記録層に含まれる成分の少なくとも一部がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする請求項 8 記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 10】

前記画像記録層を有する平版印刷版原版が 760 nm ~ 1200 nm の範囲のいずれかの波長の光を放射するレーザーを用いて前記画像露光を行うことを特徴とする請求項 1 ~ 9 記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 11】

前記画像記録層を有する平版印刷版原版が 250 nm ~ 420 nm の範囲のいずれかの波長の光を放射するレーザーを用いて前記画像露光を行うことを特徴とする請求項 1 ~ 9 記載の平版印刷版の作製方法。

【請求項 12】

支持体上に画像記録層と保護層とを順に有する平版印刷版原板を画像露光した後、少なくとも 1 つの擦り部材を備えかつ pH 2 ~ 10 の範囲にある水溶液の液溜まりを設けた現像処理部において、前記液溜まりに浸漬された状態で前記擦り部材による非画像部の除去が行われる平版印刷版用原板の作製装置であって、

前記現像処理部において 1 浴だけで前記平版印刷版原板に現像と同時に不感脂化処理を行い、

少なくとも 1 つの前記擦り部材による非画像部の除去が、水溶液に浸漬後、2 sec 以上経過後になされ、前記水溶液を出た後で前記平版印刷版原板を乾燥することを特徴とする平版印刷版の作製装置。

【請求項 13】

支持体上に画像記録層と保護層とを順に有する平版印刷版原板の作製装置であって、水溶液の液溜まりを設け、1 浴だけで前記平版印刷版原板に現像と同時に不感脂化処理を行う現像処理槽と、前記画像記録層を画像露光した平版印刷版原板を前記現像処理槽内に搬入する搬入口ーラと、前記平版印刷版原板を前記現像処理槽内から搬出する搬出口ーラと、前記平版印刷版原板を乾燥する乾燥部とを備え、少なくとも 1 つの擦り部材前記えかつ pH 2 ~ 10 の範囲にある水溶液の液溜まりを設けた現像処理部において、前記液溜まりに浸漬された状態で前記擦り部材による非画像部の除去が行われる平版印刷版用原板の作製装置であって、

前記平版印刷版原板を擦ることによってその非画像部を前記平版印刷版原板から除去する擦り部材を前記水溶液の液溜まりの搬送方向の距離の中間より下流に配置したことを特徴とする平版印刷版の作製装置。

【請求項 14】

前記搬入口ーラの下流側近傍に水溶液を吹きかけるスプレを搬入側に設けたことを特徴

10

20

30

40

50

とする請求項 1 3 記載の平版印刷版の作製装置。

【請求項 1 5】

前記搬出口ーラの下流側近傍にフレッシュな液に近い水溶液を吹きかけるスプレを搬出側に設けたことを特徴とする請求項 1 3 又は 1 4 記載の平版印刷版の作製装置。

【請求項 1 6】

露光から現像までの間に、さらに、露光された平版印刷版原版を加熱処理することを特徴とする請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項記載の平版印刷版作成方法。

【請求項 1 7】

露光から現像までの間に、さらに、露光された平版印刷版原版を加熱処理することを特徴とする請求項 1 2 ~ 1 5 のいずれか 1 項記載の平版印刷版の作製装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、平版印刷版を作製する方法及び作製装置に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

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

20

【0 0 0 3】

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

【0 0 0 4】

30

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

【0 0 0 5】

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

40

【0 0 0 6】

上述のように、水溶液の低アルカリ化、処理工程の簡素化は、地球環境への配慮とスペース、低ランニングコストへの適合化との両面から、従来にも増して強く望まれるようになってきている。しかし前述のように現像処理工程は一般にpH10以上のアルカリ水溶液で現像した後、水洗浴にてアルカリ剤を流し、その後、親水性樹脂を主とするガム液で処理するという3つの工程からなっており、自動現像機自体も大きくスペースを取ってしまい、現像廃液、水洗廃液、ガム廃液がでてしまい環境、ランニングコスト面での課題を

50

残している。

【 0 0 0 7 】

これに対して、例えば、特許文献 1 には、pH 10 ~ 12.5 のノニオン界面活性剤を含むアルカリ液での現像法が提案されているが、感光性組成物にアルカリ可溶ポリマーを含有することでなっており、それ以下の pH にすると現像できなくなるという問題がある。また例えば、特許文献 2 には、親水性結合剤中に疎水性熱可塑性重合体粒子を分散させた像形成層を親水性支持体上に設けた平版印刷版原版が記載されている。この平版印刷版原版は、赤外線レーザーを用いた画像露光によって、疎水性熱可塑性重合体粒子を熱により合体させて画像を形成させた後、印刷機のシリンダー上に取り付け、湿し水および/またはインキにより機上現像することが可能である。しかしながら、このように微粒子の単なる熱融着による合体で画像を形成させる方法は、良好な機上現像性を示すものの、画像強度（支持体との密着性）が極めて弱く、耐刷性が不十分であるという問題を有していた。

10

【 0 0 0 8 】

そこで、上記課題を解決する方法として、支持体上に微粒子ポリマーを含有する感熱層を有する平版印刷版原版に画像記録を行った後、擦り部材を備えた自動処理機により、水溶液の存在下で平版印刷版用原版の記録面を擦り部材により擦って非露光部の画像記録層を除去することで、平版印刷版を作製する方法が提案されている（特許文献 3 参照）。

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】特開 2002 - 91016 号公報

20

【特許文献 2】特許第 2938397 号明細書

【特許文献 3】特開 2003 - 316021 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

ところが、低アルカリ化、工程の簡素化は現像処理工程に大きな負荷を与える。例えば、アルカリ水溶液では、感光層を容易に溶解除去できていたが、低アルカリ水溶液では、容易に感光層を除去することはできない。このため、必然的に溶解できずに残存した感光層が再び、版に付着し、版上カスとなり、外観不良、ひいては印刷時の汚れを引き起こしていた。また、時には、残像した感光層により、処理機内が汚染され、メンテに時間や労力を要する度合いが大きくなった。

30

これまで、低アルカリ化、工程の簡素化に伴い、処理機の方も、水溶液に浸漬する構成ではなく、水平に搬送し、スプレにより水溶液を供給するタイプの物が使用されていた。しかしながら、この水平搬送式の構成は、液はねにより液が飛散しやすく、飛散した液が乾燥し、カス化する問題があった。本質的に、水平搬送式の構成は、非稼動時に水溶液が乾燥しやすく、擦り材（ブラシ）、ローラ等も乾燥により、汚れが生じやすいし、汚れからカスが生じる問題を避けて通れない。このため水平搬送式の設計は、非常に困難で、技術的ハードルが高かった。

【 0 0 1 1 】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、高品質の平版印刷版を作製することが可能な平版印刷版の作製方法および作製装置を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明の上記目的は、下記構成によって達成される。

（ 1 ）支持体上に画像記録層と保護層とを順に有する平版印刷版原版を画像露光した後、少なくとも 1 つの擦り部材を備えかつ pH 2 ~ 10 の範囲にある水溶液の液溜まりを設けた現像処理部において、前記液溜まりに浸漬された状態で前記擦り部材による非画像部の除去が行われる平版印刷版用原版の作製方法であって、

前記現像処理部において 1 浴だけで前記平版印刷版原版に現像と同時に不感脂化処理を行い、その後、

50

少なくとも1つの前記擦り部材による非画像部の除去が、水溶液に浸漬後、2 sec以上経過後になされ、前記水溶液を出た後で前記平版印刷版原版を乾燥することを特徴とする平版印刷版の作製方法。

(2) 前記擦り部材による非画像部の除去が、少なくとも平版印刷版が水溶液に浸漬している時間の中間もしくは後半で、行われることを特徴とする(2)記載の平版印刷版の作製方法。

(3) 水溶液への浸漬に先立ち、前記平版印刷版の感光層を設けた面を水溶液と接触させることを特徴とする(1)または(2)記載の平版印刷版の作製方法。

(4) 前記浸漬現像処理後、液溜まりから出てきた平版印刷原版に、液溜まり内の水溶液よりも感光層成分の含有比率以下のフレッシュな液に近い水溶液をスプレから吹きかけることを特徴とする(1)~(3)記載の平版印刷版の作製方法

10

(5) 前記水溶液のpHが3~9の範囲にあることを特徴とする(1)~(4)記載の平版印刷版の作製方法。

(6) 前記現像処理に用いる水溶液が、少なくともノニオン系界面活性剤、またはアニオン系界面活性剤、または双方を1質量%以上含有することを特徴とする(1)~(5)記載の平版印刷版の作製方法。

(7) 前記現像処理に用いる水溶液が、水溶性高分子を含むことを特徴とする(6)記載の平版印刷版の作製方法。

(8) 前記画像記録層が、重合開始剤、重合性化合物、及び疎水性バインダーポリマーを含むことを特徴とする(1)~(7)記載の平版印刷版の作製方法。

20

(9) 前記画像記録層に含まれる成分の少なくとも一部がマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする(8)記載の平版印刷版の作製方法。

(10) 前記画像記録層を有する平版印刷版原版が760nm~1200nmの範囲のいずれかの波長の光を放射するレーザーを用いて前記画像露光を行うことを特徴とする(1)~(9)記載の平版印刷版の作製方法。

(11) 前記画像記録層を有する平版印刷版原版が250nm~420nmの範囲のいずれかの波長の光を放射するレーザーを用いて前記画像露光を行うことを特徴とする(1)~(9)記載の平版印刷版の作製方法。

(12) 支持体上に画像記録層と保護層とを順に有する平版印刷版原板を画像露光した後、少なくとも1つの擦り部材を備えかつpH2~10の範囲にある水溶液の液溜まりを設けた現像処理部において、前記液溜まりに浸漬された状態で前記擦り部材による非画像部の除去が行われる平版印刷版用原板の作製装置であって、

30

前記現像処理部において1浴だけで前記平版印刷版原版に現像と同時に不感脂化処理を行い、

少なくとも1つの前記擦り部材による非画像部の除去が、水溶液に浸漬後、2 sec以上経過後になされ、前記水溶液を出た後で前記平版印刷版原版を乾燥することを特徴とする平版印刷版の作製装置。

(13) 支持体上に画像記録層と保護層とを順に有する平版印刷版原版の作製装置であって、

水溶液の液溜まりを設け、1浴だけで前記平版印刷版原版に現像と同時に不感脂化処理を行う現像処理槽と、前記画像記録層を画像露光した平版印刷版原板を前記現像処理槽内に搬入する搬入口ーラと、前記平版印刷版原板を前記現像処理槽内から搬出する搬出口ーラと、前記平版印刷版原板を乾燥する乾燥部とを備え、少なくとも1つの擦り部材前記かつpH2~10の範囲にある水溶液の液溜まりを設けた現像処理部において、前記液溜まりに浸漬された状態で前記擦り部材による非画像部の除去が行われる平版印刷版用原板の作製装置であって、

40

前記平版印刷版原板を擦ることによってその非画像部を前記平版印刷版原板から除去する擦り部材を前記水溶液の液溜まりの搬送方向の距離の中間より下流に配置したことを特徴とする平版印刷版の作製装置。

(14) 前記搬入口ーラの下流側近傍に水溶液を吹きかけるスプレを搬入側に設けたこと

50

を特徴とする(13)記載の平版印刷版の作製装置。

(15)前記搬出口ーラの下流側近傍にフレッシュな液に近い水溶液を吹きかけるスプレを搬出側に設けたことを特徴とする(13)又は(14)記載の平版印刷版の作製装置。

(16)露光から現像までの間に、さらに、露光された平版印刷版原版を加熱処理することを特徴とする(1)~(11)のいずれか1項記載の平版印刷版作成方法。

(17)露光から現像までの間に、さらに、露光された平版印刷版原版を加熱処理することを特徴とする(12)~(15)のいずれか1項記載の平版印刷版の作製装置。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、自現機内の汚染の問題やカスの問題が生じることなく、一定品質の平版印刷版を生産することができる。また、本簡易処理システムにより、水溶液補充量、廃液量低減によるランニングコストダウン、更に環境面にも有利な平版印刷版の作製方法および作製装置を提供することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明における現像処理は、水溶液の供給手段及び擦り部材を備えた自動処理機であればいかなるものでも使用できる。自動処理機としては、現像部に擦り部材を装着できればよい。基本的に擦り部材は、版材の表面を擦ることによって、感光層除去できればよく、その種類は限定されるものではない。しかしながら、一般的には擦り部材として、回転ブラシロールが容易に効力を発現できる。

20

【0015】

図1は、本発明に係る平版印刷版の作製方法を実現するための自動現像処理機の概略構成例を示す図である。

図1に示す自動現像処理機は、現像槽106と、現像槽106の両端部に設けられた2つの搬送ローラ対108とを備える。現像槽106の中には水溶液107が満たされており、水溶液107中には擦り部材112が設けられている。平版印刷版を作製するには、まず、図示しない露光装置により、支持体上に画像記録層を有する平版印刷版原版104の画像記録層を画像様露光し、画像様露光後の平版印刷版原版104を自動現像処理機によって現像処理する。自動現像処理機では、図1中の右側の搬送ローラ対108を通過した平版印刷版原版104の画像記録面を、その画像記録面が水溶液107に浸かった状態で擦り部材112により擦り、平版印刷版原版104の画像記録層の非露光部を除去することで、現像を行う。ここで、液だまりに浸漬された状態で擦ることによって、水溶液の飛散が殆ど生じない。これにより、飛散による現像機内の汚染、カス発生が生じることはない。特に、回転ブラシロール等を用いて、水溶液に浸漬した状態で擦る際には、液の飛散の観点から、擦り部材は、直径の1/3以上は水溶液中に浸漬している状態が好ましく、より好ましくは、1/2以上が浸漬している状態である。

30

水溶液だまりを形成するために、平版印刷版原版は、水平よりも下側に搬送され、水溶液に浸漬され、水溶液中を搬送される。

擦り部材による擦り処理は、液に浸漬して、ある時間経過してから行われた際に効果が大きい。本システムにおける現像は、まず、水溶液が平版印刷版原版感光層内に浸透し、その後非画像部の感光層除去が簡便に行えるようになる。従って、擦り動作を行うまでに予め、水溶液に浸した状態とするほうが、効果的に感光層を除去することが可能となる。その経過時間は2sec以上であり、より好ましくは、5sec以上、更に好ましくは10sec以上である。現像処理は、通常60sec以内で行われるため、経過時間も必然的に50secよりも短くなる。

40

ここで、水溶液に浸漬する前に、スプレ管S1等を用いて、平版印刷版感光層を水溶液と接触させることができる。この場合、水溶液に接触させてから、現像は水溶液中で行われる擦りまでの時間が長くとれるためより効果的に現像を行うことができる。また、水溶液に接触させることにより、適宜、水溶液中に浸漬させてから、擦り取るまでの時間を適宜短縮することができる。また、液の浸透を促進させるために、水溶液に接触させた状態

50

で、版を振動させる手法も適宜用いることができる。

よって、水溶液中に浸漬した後、平版印刷原版が水溶液から出るまでの間を  $t$  sec とれば、擦り材による擦り処理は、 $t / 2$  sec 後、もしくはそれ以降に行われることが好ましい。従って、液溜まりの中間もしくは後半部で、現像を行うことが望ましい。勿論、浴槽を長くしたり、搬送速度を遅くしたりして、水溶液中に浸漬する時間を長くすれば、擦り処理を液だまり前半部で行うことも可能であるが、本システムは、常に安定した現像処理を付与するために、擦り材による擦り処理を中間、もしくは後半で行うこととするものである。

さて、擦り部材を用いて現像処理を行った後、平版印刷原版は水溶液を出す。この時、使用状況にもよるが、水溶液が疲労してくると、場合によってはカスが付着しやすい状況になってくる。このような場合でも、浸漬処理時に用いる水溶液よりも、疲労度の少ない水溶液をスプレ管 S 2 等により、平版印刷原版に吐出することによって、版上に付着したカス等の異物を落とすことができる。このスプレによるカスの除去は、前述したように液たまりの水溶液の疲労度が高くなってきたときに効果が著しい。このスプレ管 S 2 から吐出される液は、フレッシュ (Fresh) 補充液の補充液でも良いし、fresh 補充液が一部含有されたものを用いてもよい。また、このスプレ管 S 2 から吐出される循環系には、特に目の細かいフィルタを適宜用いることができる。

この場合には、処理浴内だけで汚れのない平版印刷版を得ることができ、適宜、処理浴以降の工程を省略することができる。1 浴だけで処理を行う場合には、前記処理浴の後に、乾燥部が設けられ、1 浴目で現像と同時に不感脂化処理された版が、乾燥部にて乾燥される。このように 1 浴だけで、処理を完結させる場合、装置コストを下げられると同時に、省スペース化が可能になる。

自動現像機を用いる場合、例えば、現像槽に仕込んだ水溶液をポンプで汲み上げてスプレーノズルから吹き付けて処理する方式 (特許文献 3 参照)、水溶液が満たされた槽中に液中ガイドロールなどによって平版印刷版原板を浸漬搬送させて処理する方式、実質的に未使用の水溶液を一版毎に必要な分だけ供給して処理するいわゆる使い捨て処理方式のいずれの方式が一般的には、用いられるが、液の飛散防止という観点からすれば、平版印刷版原板を浸漬搬送させて処理する方式が優れている。また、露光装置と自動現像処理機とが一体に組み込まれた装置によって平版印刷版を作製することもできる。

#### 【 0 0 1 6 】

なお、本発明において、現像処理後の平版印刷版原板 (以下、平版印刷版という) を、引き続いて、水洗、乾燥処理、不感脂化処理することも任意に可能である。また、現像と同時に不感脂化処理を行っても良い。上記水溶液の温度は、任意の温度で使用できるが、好ましくは  $10 \sim 50$  である。

#### 【 0 0 1 7 】

露光装置による露光処理において、平版印刷版原板は、線画像や網点画像等を有する透明原画を通して露光するかデジタルデータによるレーザー光走査等で画像様に露光される。露光に好適な光源としては、カーボンアーク灯、水銀灯、キセノンランプ、メタルハイドランプ、ストロボ、紫外線、赤外線、レーザー光線などが挙げられる。特にレーザー光線が好ましく、波長  $760 \sim 1200$  nm の赤外線を放射する固体レーザーおよび半導体レーザー、波長  $250 \sim 420$  nm の光を放射する紫外線半導体レーザー、可視光を放射するアルゴンイオンレーザー、FD-YAG レーザーなどが挙げられる。なかでも、製版の簡易化の点からは、白灯または黄色灯下で作業を行うことができる赤外線または紫外線を放射するレーザーが好ましい。

#### 【 0 0 1 8 】

本発明に使用される擦り部材は、平版印刷版原板の画像記録面を擦ることができる部材であれば何でも良いが、特に、回転軸を中心に回転することで画像記録面を擦ることが可能な部材 (例えば、公知のチャンネルブラシ、ねじりブラシ、植え込みブラシ、絨毯ブラシ、およびモルトンローラなど) を使用することが好ましい。

#### 【 0 0 1 9 】

チャンネルブラシとしては、実開昭62-167253号、実開平4-63447号、実開平4-64128号、特開平6-186751号の各公報に開示されているような、長尺のいわゆるチャンネルブラシ（帯状ブラシ）を、ローラ本体表面に螺旋状に巻付けたものが用いられる。

【0020】

ねじりブラシとしては、特開平3-87832号の各公報に開示されているようなシャフトに設けられた螺旋状の溝内にねじりブラシを挿入してシャフトへ螺旋状に巻き付けたものが用いられる。

【0021】

植え込みブラシとしては、シャフトローラに小穴をあけ、ブラシ材料を植え込む方法で作成されるものが用いられる。

10

【0022】

絨毯ブラシとしては、特開2001-5193号、特開2001-66788号の各公報に開示されているようなシャフトローラの周面に織物に毛材が織り込まれた細長の帯体を巻き付けたものが用いられる。

【0023】

モルトンローラとしては、特開平10-198044号の広報に開示されているようなローラ部に繊維製の編成物からなる筒状の摺接材を被せて装着側の端部を緊締したものが使用できる。

【0024】

20

擦り部材として回転する部材を用いる場合、その擦り部材の回転数は、平版印刷版原板の非露光部の画像記録層の除去性を向上させるために、なるべく速いことが好ましいが、自動現像処理機の耐久性、製造コスト、水溶液の飛散及び平版印刷版原板の露光部の損傷等の観点から、30～1000rpm、より好ましくは50～500rpmが好ましい。

【0025】

擦り部材としてブラシを用いる場合、そのブラシの本数は、一本以上有ればよく、複数本有していても良い。2本以上の場合は、一本以上を、平版印刷版原板の処理方向と逆の方向に回転させても良い。さらに、回転する擦り部材を用いる場合には、擦り部材を回転軸方向に揺動させながら現像処理を行っても良い。擦り部材を回転軸方向に揺動させることで、平版印刷版原板の非画像部の除去をより効果的に行うことができ、より高品質の平版印刷版を作製することが可能となる。

30

【0026】

擦り部材に用いるブラシの材質は、馬の毛、豚の毛等の天然繊維、人造繊維、金属繊維などが知られているが、耐薬品性より人造繊維が好ましい。人造繊維としては、ナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン6・10、ナイロン6・12、ナイロン12等のポリアミド類、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート（PBT）等のポリエステル類、ポリアクリロニトリル、ポリ（メタ）アクリル酸アルキル等のポリアクリル類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のポリオレフィン類、アセチルセルロース等のセルロース類、ポリウレタン等のポリウレタン類、ポリフェニレンサルファイト、エチレン・4弗化エチレン共重合体、ポリ弗化ビニリデン等の弗素樹脂類が用いられるが、弾性、剛性、耐摩耗性、耐熱性、耐薬品性、給水性、吸湿性等を考慮すると、ナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン6・10、ナイロン6・12、ナイロン12、ポリプロピレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートが好ましく、より好ましくはナイロンナイロン6・6、ナイロン6・10、6・12、ナイロン12、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリプロピレンが用いられる。ポリエステル類ではとくにポリブチレンテレフタレート（PBT）が好ましい。ポリオレフィン類では特にポリプロピレンが好ましい。

40

【0027】

ブラシの毛の太さは特に限定はされないが、0.01mmから1.0mmが好ましく、より好ましくは、0.1mmから0.5mmが好ましい。ブラシの太さが0.01mmよ

50



り細いと擦り性が劣り、1.0 mmより太いと、版面に擦り傷を付けやすくなるためである。また、ブラシの毛の長さは特に限定されないが、通常3 mmから50 mmの範囲で用いられる。3 mmより短くすると平版印刷版原板へのあたりが不均一になって版面に擦り傷を付けやすくなるためである。また、50 mmより長い場合には、長くすることによる現像処理上のメリットが見出されなくなり、経済的にも不利である。モルトンローラの場合は、編成物からなる筒状の摺接材を被せるため、毛材の太さや長さの規定は不要である。

また、上記現像処理に先立って、適宜プレヒート、プレ水洗を用いる事ができる。これらの工程が導入される事で全体の処理機が大きくなってしまふデメリットはあるが、耐刷性等の品質を向上させたり、品質を安定化させることができる。上記2つの工程は双方入れられることもあるし、何れか一方導入される場合もある。

10

#### 【0028】

<非アルカリ水溶液の記載例>

本発明における平版印刷版原版を、350 nm~450 nmの光源で画像露光した後、pHが2~10の水溶液の存在下、擦り部材で版面を擦ることにより、保護層および非露光部の感光層を除去し、アルミニウム板支持体表面に画像を形成することができる。

本発明において用いられる水溶液は、pHが2~10の水溶液である。例えば、水単独または水を主成分(水を60質量%以上含有)とする水溶液が好ましく、特に、一般的に公知な湿し水と同様組成の水溶液、界面活性剤(アニオン系、ノニオン系、カチオン系等)を含有する水溶液や、水溶性高分子化合物を含有する水溶液が好ましい。特に、界面活性剤と水溶性高分子化合物の両方を含有する水溶液が好ましい。該水溶液のpHは、より好ましくは3~9、さらに好ましくは4~8である。

20

#### 【0029】

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

30

#### 【0030】

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

40

#### 【0031】

本発明に用いられるノニオン系界面活性剤としては、ポリエチレングリコール型の高級アルコールエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、脂肪酸エチレンオキシド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキシド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキシド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキシド付加物、油脂のエチレンオキシド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキシド付加物、ジメチルシロキサン-エチレンオキシドブロックコポリマー、ジメチルシロ

50

キサン - (プロピレンオキサイド - エチレンオキサイド) ブロックコポリマー等や、多価アルコール型のグリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトールおよびソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられる。

【0032】

これらノニオン性界面活系剤は、単独でも、2種以上を混合して用いても良い。本発明においては、ソルビトール及び/又はソルビタン脂肪酸エステルのエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシロキサン - エチレンオキサイドブロックコポリマー、ジメチルシロキサン - (プロピレンオキサイド - エチレンオキサイド) ブロックコポリマー、多価アルコールの脂肪酸エステルがより好ましい。

10

【0033】

また、水に対する安定な溶解性あるいは混濁性の観点から、本発明の水溶液に使用するノニオン系界面活性剤としては、HLB (Hydrophilic-Lipophile Balance) 値が、6以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましい。さらに、水溶液中に含有するノニオン性界面活性剤の比率は、0.01~10重量%が好ましく、0.01~5重量%がより好ましい。また、アセチレングリコール系とアセチレンアルコール系のオキシエチレン付加物、フッ素系、シリコン系等の界面活性剤も同様に使用することができる。

【0034】

また、本発明の水溶液には、有機溶剤を含有しても良い。含有可能な有機溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類(ヘキサン、ヘプタン、"アイソパー-E、H、G"(エッソ化学(株)製)あるいはガソリン、灯油等)、芳香族炭化水素類(トルエン、キシレン等)、あるいはハロゲン化炭化水素(メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクレン、モノクロルベンゼン等)や、下記の極性溶剤が挙げられる。

20

極性溶剤としては、例えば、アルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、メチルフェニルカルビノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール等)・ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等)・エステル類(酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、乳酸メチル、乳酸ブチル、エチレングリコールモノブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールアセテート、ジエチルフタレート、レブリン酸ブチル等)・その他(トリエチルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン等)が挙げられる。また、上記有機溶剤が水に不溶な場合は、界面活性剤等を用いて水に可溶化して使用することも可能であり、水溶液に、有機溶剤を含有する場合は、安全性、引火性の観点から、溶剤の濃度は40重量%未満が望ましい。

30

40

【0035】

また、本発明の水溶液には、水溶性高分子化合物を含有しても良い。水溶性高分子化合物としては、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、繊維素誘導体(例えばカルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等)およびその変性体、プルラン、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミドおよびアクリルアミド共重合体、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル/無水マレイン酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸

50

共重合体などが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

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

【 0 0 3 7 】

上記変性澱粉も、公知のものが使用でき、トウモロコシ、じゃがいも、タピオカ、米、小麦等の澱粉を酸または酵素等で1分子当たりグルコース残基数5～30の範囲で分解し、更にアルカリ中でオキシプロピレンを付加する方法等で作ることができる。

水溶性高分子化合物は2種以上を併用することもできる。水溶性高分子化合物の水溶液中における含有量は、0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは0.5～10質量%である。

【 0 0 3 8 】

本発明の水溶液には上記の他に、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機酸、無機酸、無機塩などを含有することができる。

【 0 0 3 9 】

防腐剤としては、フェノールまたはその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4-イソチアゾリン-3-オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン-3-オン、ベンズトリアゾール誘導体、アミジングアニジン誘導体、四級アンモニウム塩類、ピリジン、キノリン、グアニジン等の誘導体、ダイアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジン誘導体、ニトロプロモアルコール系の2-プロモ-2-ニトロプロパン-1,3ジオール、1,1-ジプロモ-1-ニトロ-2-エタノール、1,1-ジプロモ-1-ニトロ-2-プロパノール等が好ましく使用できる。

【 0 0 4 0 】

キレート化合物としては、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類あるいはホスホノアルカントリカルボン酸類を挙げることができる。上記キレート剤のナトリウム塩、カリウム塩の代りに有機アミンの塩も有効である。

【 0 0 4 1 】

消泡剤としては一般的なシリコン系の自己乳化タイプ、乳化タイプ、ノニオン系界面活性剤のHLBが5以下等の化合物を使用することができる。シリコン消泡剤が好ましい。その中で乳化分散型および可溶化等がいずれも使用できる。

【 0 0 4 2 】

有機酸としては、クエン酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、サリチル酸、カプリル酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、フィチン酸、有機ホスホン酸などが挙げられる。有機酸は、そのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩の形で用いることもできる。

【 0 0 4 3 】

無機酸および無機塩としては、リン酸、メタリン酸、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第一リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第一リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸ニッケルなどが挙げられる。

【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

50

〔平版印刷版原版〕

最初に本発明に用いる平版印刷版原版について説明する。

【0045】

<感光層>

本発明の製版方法に用いる平版印刷版原版は、露光部の感光層が硬化するネガ型感光層を有する。ネガ型感光層としては、特に限定はされないが、現像されやすさおよび良好な耐刷性が得られる点から、疎水性バインダーポリマー、重合開始剤および重合性化合物を含有するラジカル重合性の感光層が好ましい。以下、感光層の構成成分について説明する。

【0046】

(疎水性バインダーポリマー)

本発明の感光層に使用可能な疎水性バインダーポリマーとしては、非水溶性ポリマーが好ましく用いられる。さらに、本発明に使用可能な疎水性バインダーポリマーは、カルボキシル基、スルホン基、リン酸基などの酸基を実質的に含有しないものが好ましく、

バインダーポリマーの酸価(ポリマー1gあたりの酸含率を化学等量数で表したもの)は、0.3meq/g以下であることが好ましく、さらに好ましくは、0.1meq/g以下である。

すなわち、本発明に使用可能な疎水性バインダーポリマーは、水およびpH10以上の水溶液に対し不溶であることが好ましく、疎水性バインダーポリマーの水およびpH10以上の水溶液に対する溶解度が、0.5質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは、0.1質量%以下である。このような疎水性バインダーポリマーを用いることによって、感光層の膜強度、耐水性および着肉性が向上して、耐刷性の向上が得られる。

【0047】

疎水性バインダーポリマーとしては、本発明の平版印刷版の性能を損なわない限り、好ましくは、上記範囲であれば、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有する線状有機ポリマーが好ましい。

このような疎水性バインダーポリマーの例としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂から選ばれる高分子が好ましい。なかでも、アクリル樹脂が好ましく、(メタ)アクリル酸エステル共重合体が好ましい。より具体的には、(メタ)アクリル酸アルキルまたはアラキルエステルと(メタ)アクリル酸エステルのエステル残基(-COOR)のRに-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-単位または-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH-単位を含む(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体が特に好ましい。上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルの好ましいアルキル基は、炭素数1~5のアルキル基であり、メチル基がより好ましい。好ましい(メタ)アクリル酸アラキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸ベンジルが挙げられる。

【0048】

さらに、疎水性バインダーポリマーは、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性をもたせることができる。

バインダーポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の主鎖中または側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよいし、高分子反応によって導入してもよい。

【0049】

ここで架橋性基とは、平版印刷版原版を露光した際に感光層中で起こるラジカル重合反応の過程で高分子バインダーを架橋させる基のことである。このような機能の基であれば特に限定されないが、例えば、付加重合反応し得る官能基としてエチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。また光照射によりラジカルになり得る官能基であってもよく、そのような架橋性基としては、例えば、チオール基、ハロゲン基、オニウム塩構造等が挙げられる。なかでも、エチレン性不飽和結合基が好ましく、下記一般式(1)~(3)で表される官能基が特に好ましい。

10

20

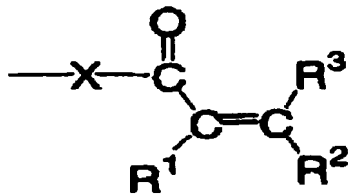
30

40

50

【 0 0 5 0 】

【化 1】



一般式 ( 1 )

【 0 0 5 1 】

上記一般式 ( 1 ) において、 $R^1 \sim R^3$  はそれぞれ独立に、1 価の有機基を表すが、 $R^1$  としては、好ましくは、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。また、 $R^2$ 、 $R^3$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、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、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

10

20

【 0 0 5 2 】

X は、酸素原子、硫黄原子、または  $N(R^{12})-$  を表し、 $R^{12}$  は、水素原子、または 1 価の有機基を表す。ここで、 $R^{12}$  は、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

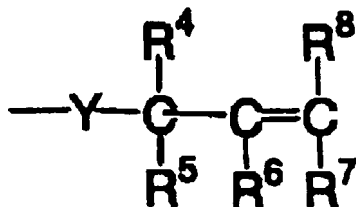
【 0 0 5 3 】

ここで、導入し得る置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、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、アミド基、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る。

30

【 0 0 5 4 】

【化 2】



一般式 ( 2 )

【 0 0 5 5 】

上記一般式 ( 2 ) において、 $R^4 \sim R^8$  は、それぞれ独立に 1 価の有機基を表すが、 $R^4 \sim R^8$  は、好ましくは、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、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

40

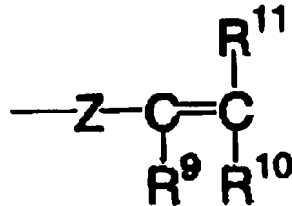
50

## 【0056】

導入し得る置換基としては、一般式(1)と同様のものが例示される。また、Yは、酸素原子、硫黄原子、またはN(R<sup>12</sup>)-を表す。R<sup>12</sup>は、一般式(1)のR<sup>12</sup>の場合と同義であり、好ましい例も同様である。

## 【0057】

## 【化3】



## 一般式(3)

10

## 【0058】

上記一般式(3)において、R<sup>9</sup>としては、好ましくは、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>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、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

20

## 【0059】

ここで、導入し得る置換基としては、一般式(1)と同様のものが例示される。また、Zは、酸素原子、硫黄原子、-N(R<sup>13</sup>)-、または置換基を有してもよいフェニレン基を表す。R<sup>13</sup>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、なかでも、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

30

上記の中でも、側鎖に架橋性基を有する(メタ)アクリル酸共重合体およびポリウレタンがより好ましい。

## 【0060】

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

## 【0061】

疎水性バインダーポリマー中の架橋性基の含有量(ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量)は、疎水性バインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.1~10.0mmol、より好ましくは1.0~7.0mmol、最も好ましくは2.0~5.5mmolである。

40

## 【0062】

また、水溶液に対する現像性向上という観点からバインダーポリマーは親水的であることが好ましく、さらに耐刷性向上という観点からバインダーポリマーは感光層中に含まれる重合性化合物と相溶性が良いことが重要であり、すなわち親油的であることが好ましい。このような見地から本発明では、現像性と耐刷性を向上させるため疎水性バインダーポリマー中に親水性基と親油性基とを共重合させることも有効である。親水性基としては、

50

例えば、ヒドロキシ基、カルボキシレート基、ヒドロキシエチル基、エチレンオキシ基、ヒドロキシプロピル基、ポリオキシエチル基、ポリオキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アンモニウム基、アミド基、カルボキシメチル基等の親水性基を有するものが好適に挙げられる。

【0063】

疎水性バインダーポリマーは、重量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万～30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000～25万であるのがより好ましい。多分散度（重量平均分子量/数平均分子量）は、1.1～10であるのが好ましい。

疎水性バインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよいが、ランダムポリマーであるのが好ましい。

10

【0064】

疎水性バインダーポリマーは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

疎水性バインダーポリマーの含有量は、感光層の全固形分に対して、5～90質量%であり、10～70質量%であるのが好ましく、10～60質量%であるのがより好ましい。この範囲内で、良好な画像部の強度と画像形成性が得られる。

【0065】

（重合開始剤）

本発明に用いられる重合開始剤は、光または熱エネルギーによりラジカルを発生し、重合性不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進する化合物である。このようなラジカル発生剤としては、公知の重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物などから、適宜、選択して用いることができる。

20

【0066】

上記のラジカルを発生する化合物としては、例えば、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、有機過酸化物、アゾ系重合開始剤、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、有機ホウ素化合物、ジスルホン化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、が挙げられる。

【0067】

上記有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等、「Bull Chem. Soc Japan」42、2924（1969）、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開53-133428号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号の公報、M. P. Hutt, "Journal of Heterocyclic Chemistry", 1 (No. 3) (1970)に記載の化合物が挙げられる。中でも、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物およびS-トリアジン化合物が好適である。

30

【0068】

より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、またはトリハロゲン置換メチル基が、s-トリアジン環に結合したs-トリアジン誘導体およびオキサジアゾール環に結合したオキサジアゾール誘導体が挙げられる。具体的には、例えば、2,4,6-トリス（モノクロロメチル）-s-トリアジン、2,4,6-トリス（ジクロロメチル）-s-トリアジン、2,4,6-トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-n-プロピル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（, , -トリクロロエチル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（3,4-エポキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-〔1-（p-メトキシフェニル）-2,4-ブタジエニル〕-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-スチリル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-メトキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-i-プロピルオ

40

50

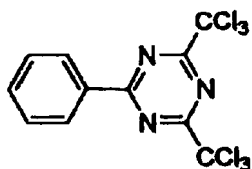
キシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - フェニルチオ - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - ベンジルチオ - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(ジブロモメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリブロモメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリブロモメチル) - s - トリアジン、2 - メトキシ - 4, 6 - ビス(トリブロモメチル) - s - トリアジンや下記化合物等が挙げられる。

【0069】

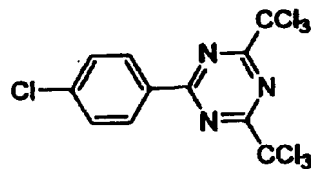


## 【化4】

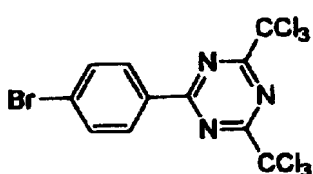
(I)-1



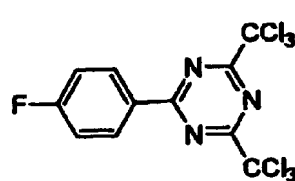
(I)-2



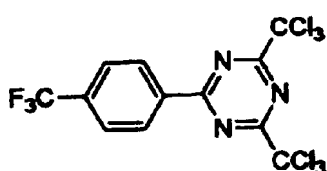
(I)-3



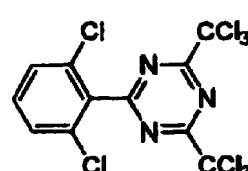
(I)-4



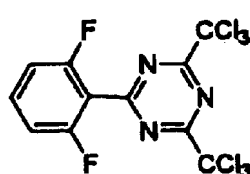
(I)-5



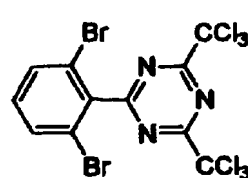
(I)-6



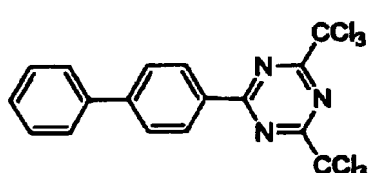
(I)-7



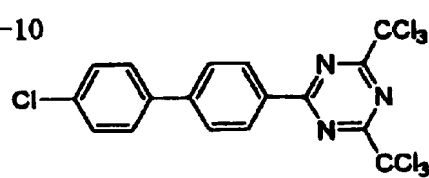
(I)-8



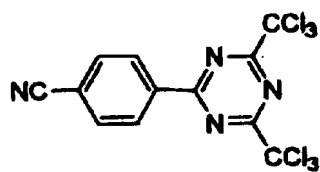
(I)-9



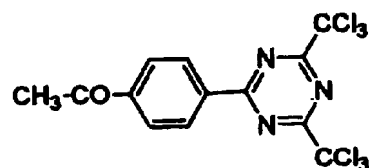
(I)-10



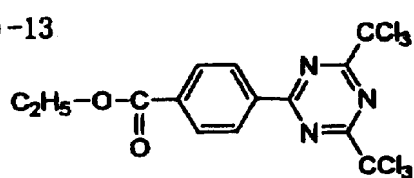
(I)-11



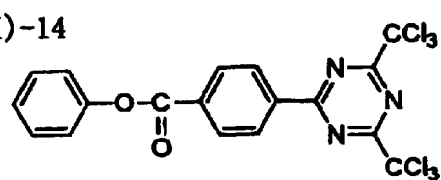
(I)-12



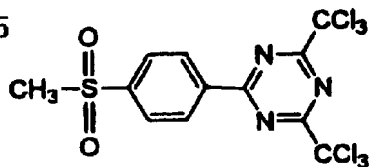
(I)-13



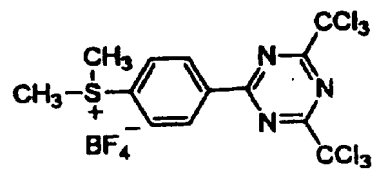
(I)-14



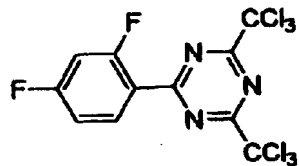
(I)-15



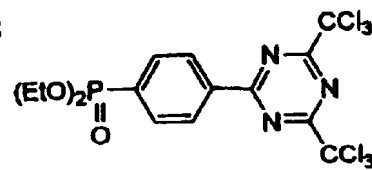
(I)-16



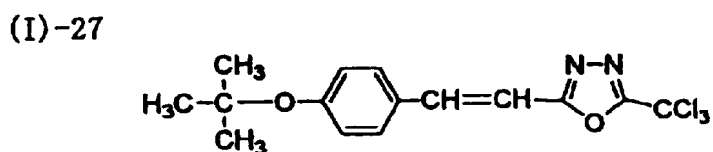
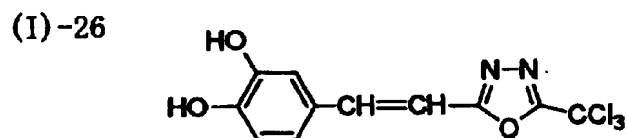
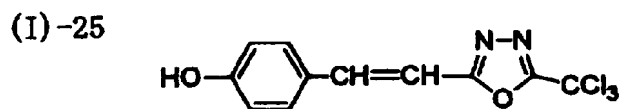
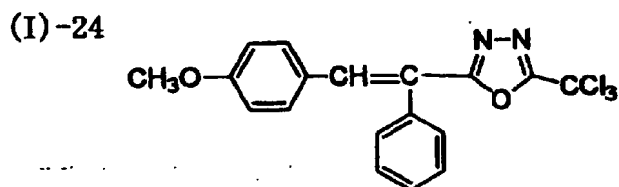
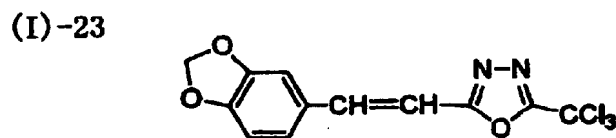
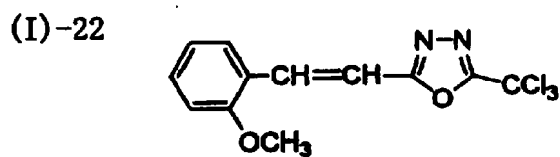
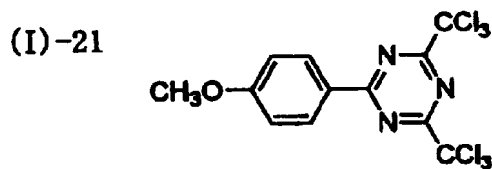
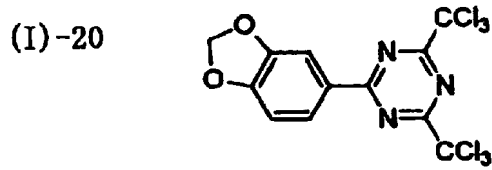
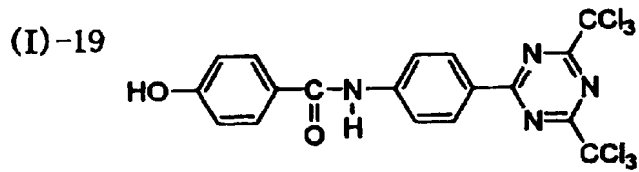
(I)-17



(I)-18



## 【化5】



## 【0071】

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

10

20

30

40

50

フェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 - ヒドトキシ - 2 - メチルフェニルプロパノン、1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル - ( p - イソプロピルフェニル ) ケトン、1 - ヒドロキシ - 1 - ( p - ドデシルフェニル ) ケトン、2 - メチル - ( 4' - (メチルチオ)フェニル ) - 2 - モルホリノ - 1 - プロパノン、1, 1, 1 - トリクロロメチル - ( p - ブチルフェニル ) ケトン等のアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2 - エチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - ジメチルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2, 4 - ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、p - ジメチルアミノ安息香酸エチル、p - ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体等を挙げることができる。

10

## 【0072】

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

## 【0073】

上記有機過酸化物としては、例えば、トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1 - ビス(tert - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(tert - ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2 - ビス(tert - ブチルパーオキシ)ブタン、tert - ブチルヒドロパーオキシド、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、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、tert - ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(tert - ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5 - オキサノイルパーオキシド、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、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カーボネート、ジ(3 - メチル - 3 - メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、tert - ブチルパーオキシアセテート、tert - ブチルパーオキシピバレート、tert - ブチルパーオキシネオデカノエート、tert - ブチルパーオキシオクタノエート、tert - ブチルパーオキシラウレート、ターシルカーボネート、3, 3', 4, 4' - テトラ - (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 - ヘキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ - (p - イソプロピルクミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、カルボニルジ(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)等が挙げられる。

20

30

## 【0074】

上記メタロセン化合物としては、特開昭59 - 152396号公報、特開昭61 - 151197号公報、特開昭63 - 41484号公報、特開平2 - 249号公報、特開平2 - 4705号公報、特開平5 - 83588号公報記載の種々のチタノセン化合物、例えば、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - フェニル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 6 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4 - ジ - フルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4, 6 - トリフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 6 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4, 6 - トリフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル、ビス(シクロペンタジエニル) - ビス(2, 6 - ジフルオロ - 3 - (ピル - 1 -

40

50

イル)フェニル)チタニウム、特開平1-304453号公報、特開平1-152109号公報記載の鉄-アレーン錯体等が挙げられる。

【0075】

上記ヘキサアリアルピイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6-29285号公報、米国特許第3,479,185号、同第4,311,783号、同第4,622,286号の明細書等に記載の種々の化合物、具体的には、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-ブロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o,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(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ピイジダゾール、2,2'-ビス(o,o'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-トリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール等が挙げられる。

10

【0076】

上記有機ホウ素化合物としては、例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号、特開2000-131837号、特開2002-107916号の公報、特許第2764769号明細書、特開2002-116539号公報、および、Kunz, Martin"Rad Tech'98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載される有機ホウ酸塩、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体或いは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が挙げられる。

20

【0077】

上記ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号公報、特開2003-328465号公報等記載される化合物が挙げられる。

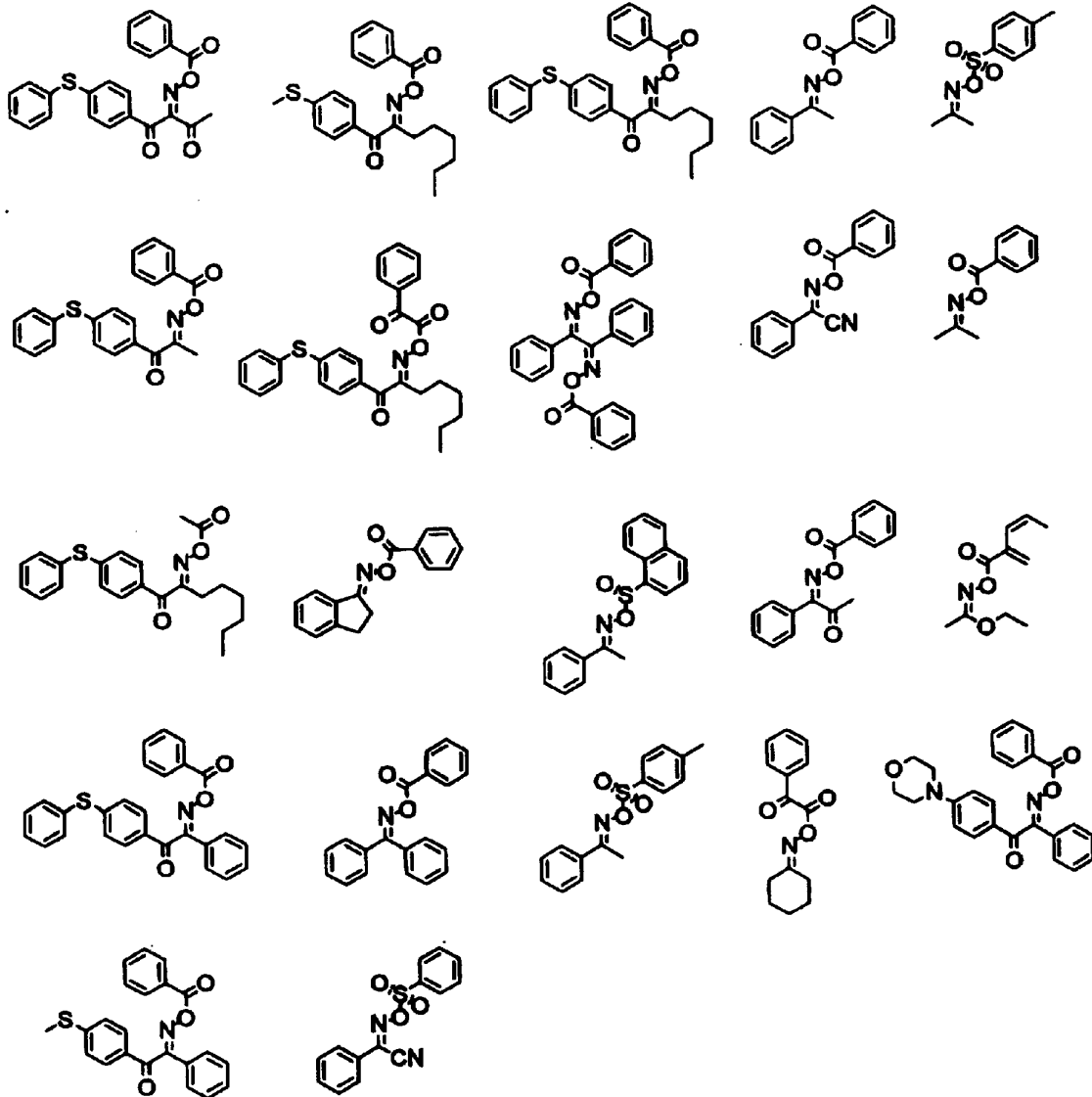
30

【0078】

上記オキシムエステル化合物としては、J.C.S. Perkin II (1979)1653-1660)、J.C.S. Perkin II (1979)156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995)202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物が挙げられる。具体例としては、下記の構造式で示される化合物が挙げられる。

【0079】

## 【化6】



10

20

30

## 【0080】

上記オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、特開平4-365049号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、同第4,069,056号の明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号の明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号の公報に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370,693号、同第390,214号、同第233,567号、同第297,443号、同第297,442号、米国特許第4,933,377号、同第161,811号、同第410,201号、同第339,049号、同第4,760,013号、同第4,734,444号、同第2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同第3,604,580号、同第3,604,581号の明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

40

50

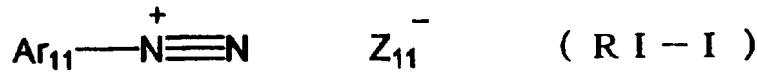
## 【 0 0 8 1 】

本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合開始剤として機能する。

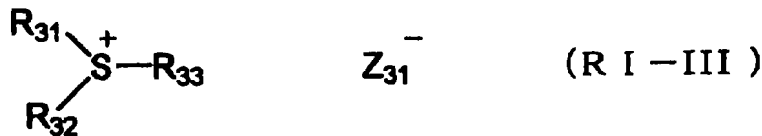
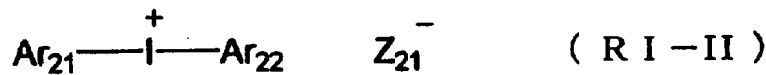
本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(R I - I) ~ (R I - I I I)で表されるオニウム塩である。

## 【 0 0 8 2 】

【化 7】



10



20

## 【 0 0 8 3 】

式(R I - I)中、 $\text{Ar}_{11}$ は置換基を1~6個有していてもよい炭素数20以下のアリアル基を表し、好ましい置換基としては炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルケニル基、炭素数1~12のアルキニル基、炭素数1~12のアリアル基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数1~12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキルアミノ基、炭素数1~12のジアルキルアミノ基、炭素数1~12のアルキルアミド基またはアリアルアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1~12のチオアルキル基、炭素数1~12のチオアリアル基が挙げられる。 $\text{Z}_{11}^{-}$ は1価の陰イオンを表し、具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオンおよびスルフィン酸イオンが好ましい。

30

## 【 0 0 8 4 】

式(R I - I I)中、 $\text{Ar}_{21}$ および $\text{Ar}_{22}$ は、各々独立に置換基を1~6個有していてもよい炭素数20以下のアリアル基を表し、好ましい置換基としては炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルケニル基、炭素数1~12のアルキニル基、炭素数1~12のアリアル基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数1~12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキルアミノ基、炭素数1~12のジアルキルアミノ基、炭素数1~12のアルキルアミド基またはアリアルアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1~12のチオアルキル基、炭素数1~12のチオアリアル基が挙げられる。 $\text{Z}_{21}^{-}$ は1価の陰イオンを表す。具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも、安定性、反応性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。

40

## 【 0 0 8 5 】

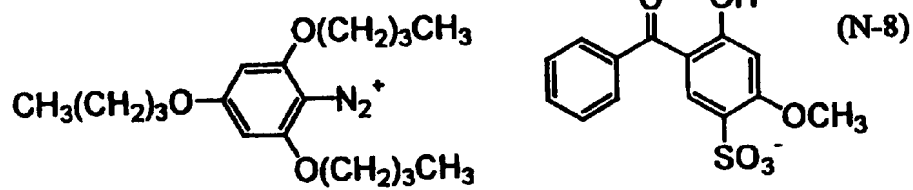
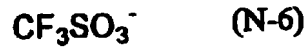
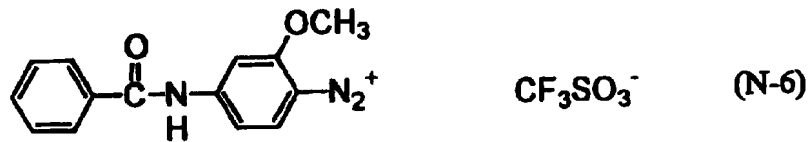
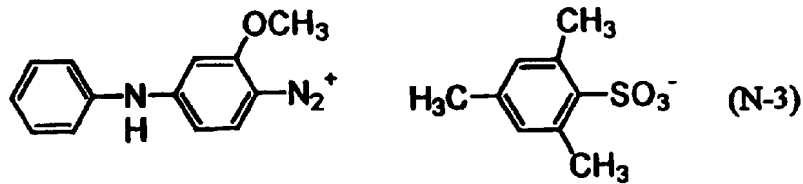
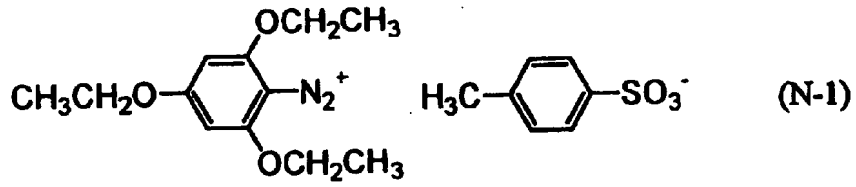
式(R I - I I I)中、 $\text{R}_{31}$ 、 $\text{R}_{32}$ および $\text{R}_{33}$ は、各々独立に置換基を1~6個有して

50

いてもよい炭素数20以下のアリール基、アルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表す。中でも反応性、安定性の面から好ましいのは、アリール基である。置換基としては、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルケニル基、炭素数1~12のアルキニル基、炭素数1~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数1~12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキルアミノ基、炭素数1~12のジアルキルアミノ基、炭素数1~12のアルキルアミド基またはアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1~12のチオアルキル基、炭素数1~12のチオアリール基が挙げられる。 $Z_{31}^{-}$ は1価の陰イオンを表す。具体例としては、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性、反応性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。より好ましいものとして特開2001-343742号公報記載のカルボン酸イオン、特に好ましいものとして特開2002-148790号公報記載のカルボン酸イオンが挙げられる。

【0086】

【化 8】



【 0 0 8 7 】

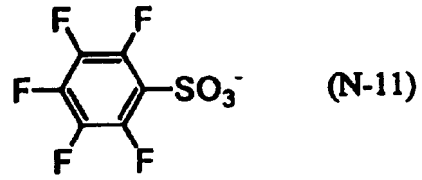
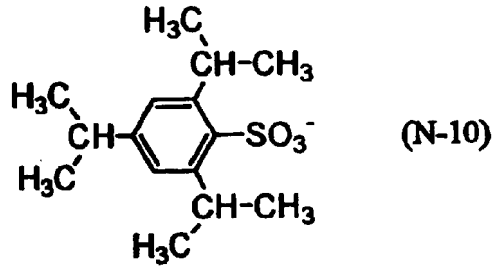
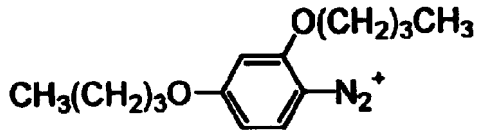
10

20

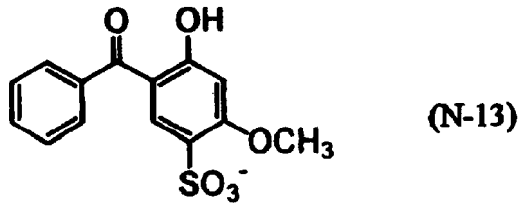
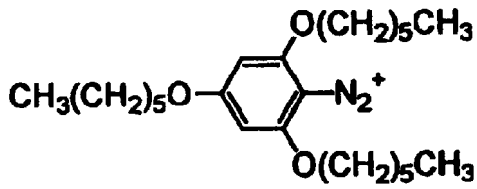
30



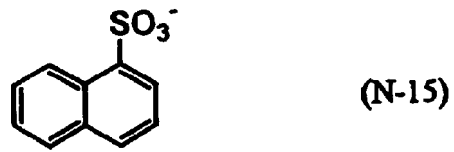
【化9】



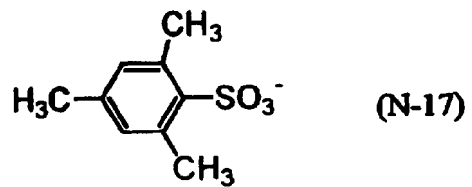
10



20



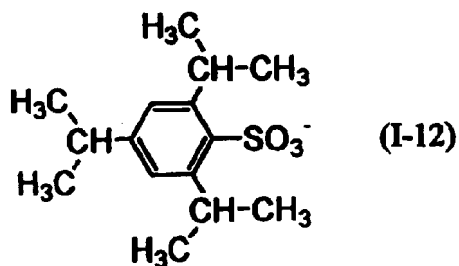
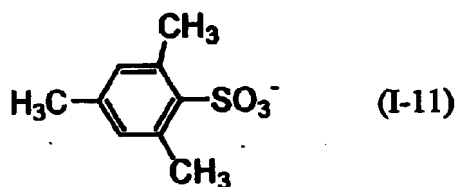
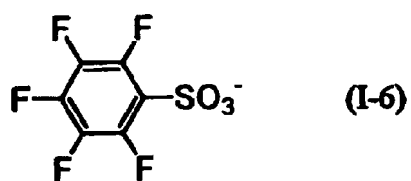
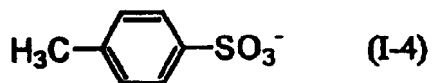
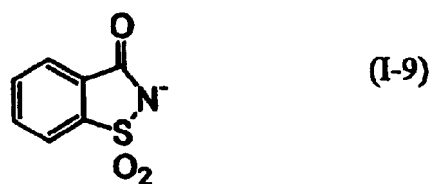
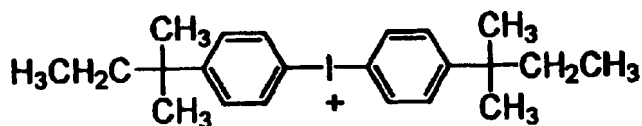
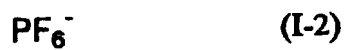
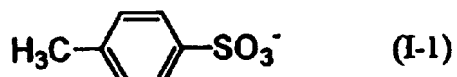
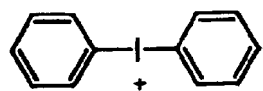
30



40

【0088】

【化 1 0】



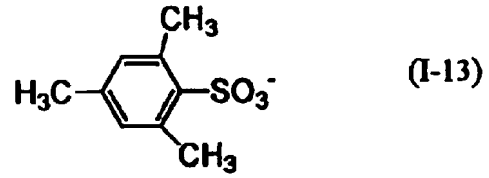
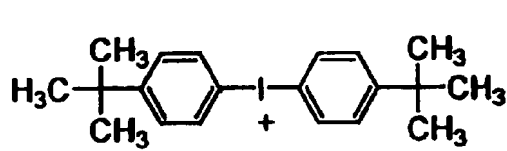
【 0 0 8 9】

10

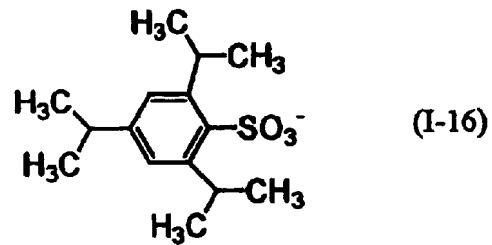
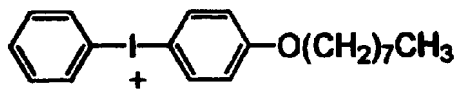
20

30

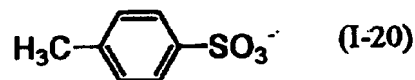
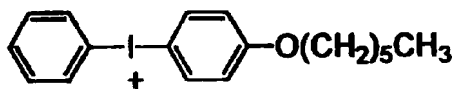
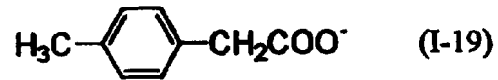
【化 1 1】



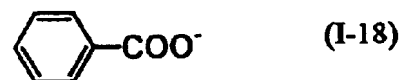
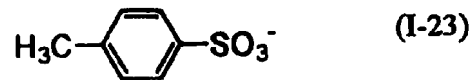
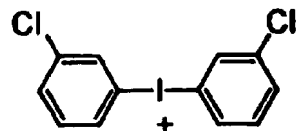
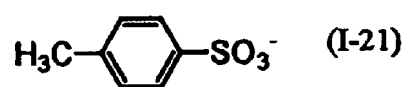
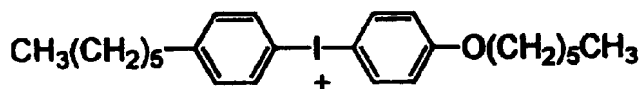
10



20



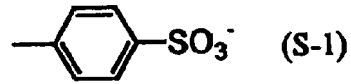
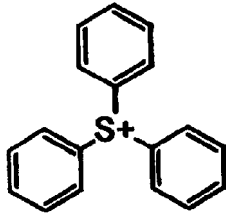
30



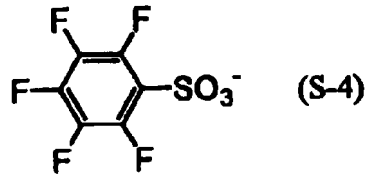
40

【 0 0 9 0 】

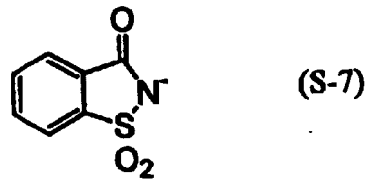
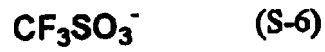
【化 1 2】



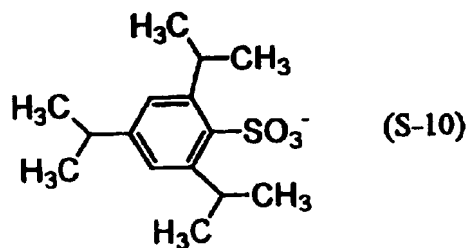
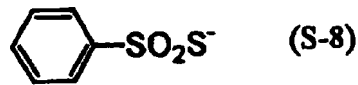
10



20



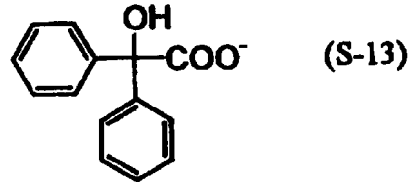
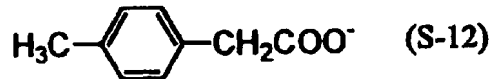
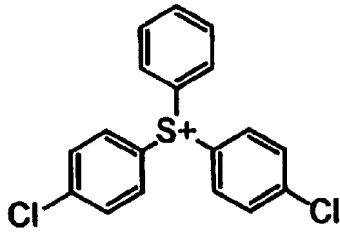
30



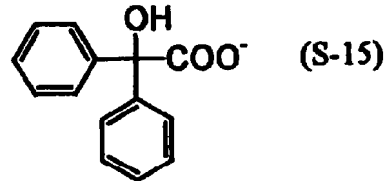
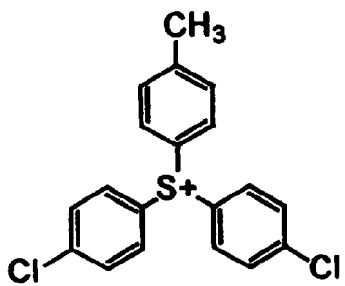
40

【 0 0 9 1】

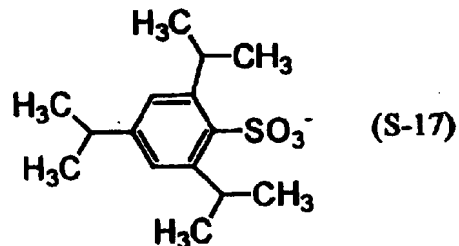
## 【化13】



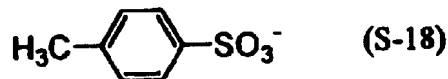
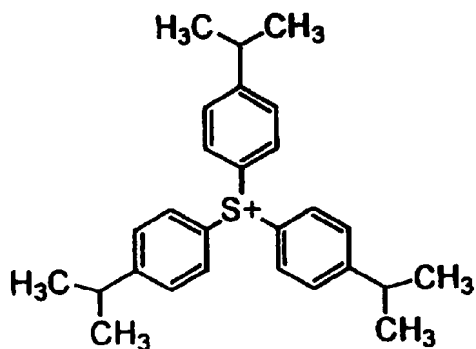
10



20



30



40

## 【0092】

重合開始剤としては、上記に限定されないが、特に反応性、安定性の面から、トリアジン系開始剤、有機ハロゲン化合物、オキシムエステル化合物、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩がより好ましい。

## 【0093】

これらの重合開始剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、これらの重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこに添

50

加してもよい。これらの重合開始剤は、感光層を構成する全固形分に対し0.1～50質量%が好ましく、より好ましくは0.5～30質量%、特に好ましくは0.8～20質量%の割合で添加することができる。

【0094】

(赤外線吸収剤)

赤外線を放射する光源を用いて画像様露光を行う平版印刷版原版の感光層には、前記の重合開始剤と組み合わせて赤外線吸収剤を用いることができる。一般的に、赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有しており、この際発生した熱により、重合開始剤が熱分解し、ラジカルを発生する。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760～1200nmに吸収極大を有する染料または顔料である。

10

【0095】

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

【0096】

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭60-78787号などの公報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号などの公報に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号などの公報に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号などの公報に記載されているスクワリリウム色素、英国特許第434,875号明細書記載のシアニン染料などを挙げる事ができる。

20

【0097】

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

30

【0098】

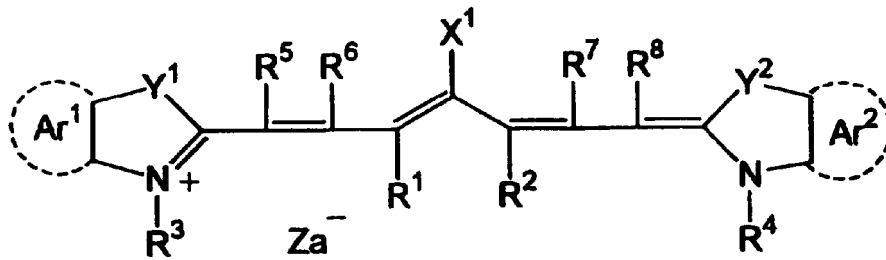
これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。さらに、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい一つの例として下記一般式(I)で示されるシアニン色素が挙げられる。

40

【0099】

【化14】

一般式(I)



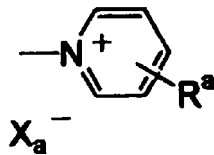
10

【0100】

一般式(I)中、 $X^1$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 $X^2-L^1$ または以下に示す基を表す。

【0101】

【化15】



20

【0102】

$X^2$ は酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を示し、 $L^1$ は、炭素原子数1~12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。 $Xa^-$ は後述する $Za^-$ と同様に定義され、 $R^a$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

【0103】

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

30

【0104】

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。 $Y^1$ 、 $Y^2$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 $Za^-$ は、対アニオンを示す。ただし、一般式(I)で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合には $Za^-$ は必要ない。好ましい $Za^-$ は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびア

40

50

リールスルホン酸イオンである。

【0105】

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

また、特に好ましい他の例としてさらに、特開2002-278057号公報に記載の特定インドレンシアニン色素が挙げるができる。

【0106】

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

10

【0107】

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

20

好ましいものはカーボンブラックである。

【0108】

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など)を顔料表面に結合させる方法などが考えられる。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)および「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0109】

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

30

【0110】

顔料を分散する方法としては、インキ製造やトナー製造などに用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダーなどが挙げられる。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。

【0111】

これらの赤外線吸収剤の感光層への添加は、重合反応を阻害する副作用を抑制するため、必要最小量とすることが好ましい。

40

【0112】

これらの赤外線吸収剤は、感光層の全固形分に対し0.001~50質量%、好ましくは0.005~30質量%、特に好ましくは0.01~10質量%の割合で添加することができる。この範囲内で、感光層の均一性や膜強度に好ましくない影響を与えることなく、高感度が得られる。

【0113】

(増感色素)

250~420nmの光を放射する光源を用いて画像様露光を行う平版印刷版原版の感

50



光層には、前記の重合開始剤と組み合わせて増感色素を用いることによりラジカル発生効率を高めることもできる。

【0114】

増感色素の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-プロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9,10-アントラキノン、2-エチル-9,10-アントラキノン、2-t-ブチル-9,10-アントラキノン、2,6-ジクロロ-9,10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルp-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(またはミヒラーケトン)、p-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンズアントロン、2,5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールなどを挙げるることができる。

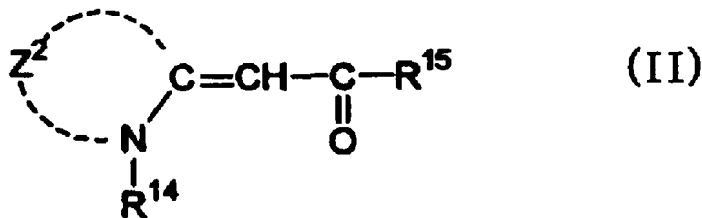
10

【0115】

さらに、本発明における好ましい増感色素としては、特公昭51-48516号公報中に記載されている一般式(II)で表わされる化合物があげられる。

【0116】

【化16】



20

【0117】

式中、R<sup>14</sup>はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基など)、または置換アルキル基(例えば、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基など)を表わす。R<sup>15</sup>はアルキル基(例えば、メチル基、エチル基など)、またはアリアル基(例えば、フェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、ナフチル基、チエニル基など)を表わす。

30

【0118】

Z<sup>2</sup>は通常シアニン色素で用いられる窒素を含む複素環核を形成するのに必要な非金属原子群、例えばベンゾチアゾール類(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など)、ナフトチアゾール類(1-ナフトチアゾール、2-ナフトチアゾールなど)、ベンゾセレナゾール類(ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、6-メトキシベンゾセレナゾールなど)、ナフトセレナゾール類(1-ナフトセレナゾール、2-ナフトセレナゾールなど)、ベンゾオキサゾール類(ベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾールなど)、ナフトオキサゾール類(1-ナフトオキサゾール、2-ナフトオキサゾールなど)を表わす。

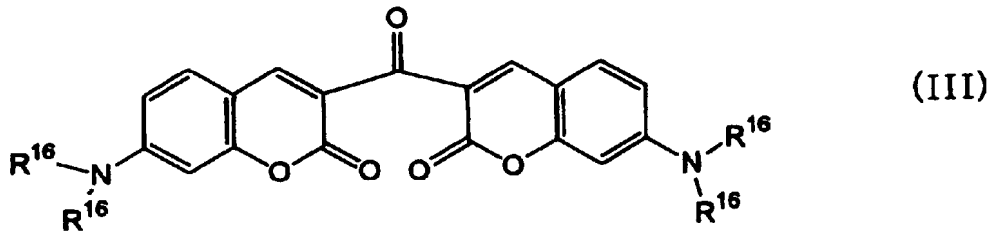
40

【0119】

一般式(II)で表わされる化合物の具体例としては、これらZ<sup>2</sup>、R<sup>14</sup>およびR<sup>15</sup>を組み合わせた化学構造を有するものであり、多くのが公知物質として存在する。従って、これらの公知のものから適宜選択して使用することができる。さらに、本発明における好ましい増感色素としては、特公平5-47095号公報に記載のメロシアニン色素、また下記一般式(III)で示されるケトクマリン系化合物も挙げるることができる。

【0120】

【化17】



【0121】

ここでR<sup>16</sup>はメチル基、エチル基等のアルキル基を表わす。

10

【0122】

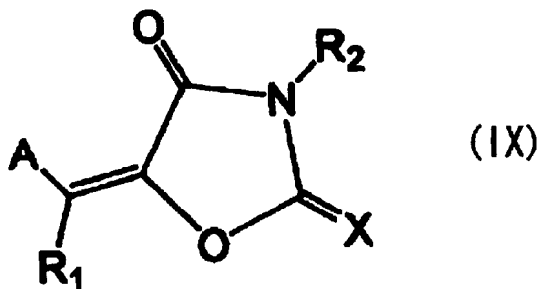
また、増感色素としては特開2000-147763号公報に記載のメロシアニン系色素も使用できる。また、特開2001-100412号公報の増感色素も好適である。

【0123】

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

【0124】

【化18】



20

【0125】

(一般式(IX)中、Aは置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、Xは酸素原子、硫黄原子またはN-(R<sub>3</sub>)をあらわす。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>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R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>はそれぞれ互いに、脂肪族性または芳香族性の環を形成するため結合してもよい。)

30

【0126】

一般式(IX)について更に詳しく説明する。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、それぞれ独立に、水素原子または、一価の非金属原子団であり、好ましくは、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換の芳香族複素環残基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子を表す。

【0127】

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

40

50

## 【 0 1 2 8 】

置換アルキル基の置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子 ( - F、 - Br、 - Cl、 - I )、ヒドロキシル基、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 - ジアルキル - N - アリールウレイド基、N - アリール - N - アルキルウレイド基、N - アリール - N - アリールウレイド基、N, N - ジアリール - N - アルキルウレイド基、N, N - ジアリール - N - アリールウレイド基、N - アルキル - N - アリール - N - アルキルウレイド基、N - アルキル - N - アリール - N - アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N - アルキル - N - アルコキシカルボニルアミノ基、N - アルキル - N - アリーロキシカルボニルアミノ基、N - アリール - N - アルコキシカルボニルアミノ基、N - アリール - N - アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N - アルキルカルバモイル基、N, N - ジアルキルカルバモイル基、N - アリールカルバモイル基、N, N - ジアリールカルバモイル基、N - アルキル - N - アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基 ( - S O<sub>3</sub>H ) およびその共役塩基基 ( 以下、スルホナト基と称す )、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N - アルキルスルフィナモイル基、N, N - ジアルキルスルフィナモイル基、N - アリールスルフィナモイル基、N, N - ジアリールスルフィナモイル基、N - アルキル - N - アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N - アルキルスルファモイル基、N, N - ジアルキルスルファモイル基、N - アリールスルファモイル基、N, N - ジアリールスルファモイル基、N - アルキル - N - アリールスルファモイル基、ホスフォノ基 ( - P O<sub>3</sub>H<sub>2</sub> ) およびその共役塩基基 ( 以下、ホスフォナト基と称す )、ジアルキルホスフォノ基 ( - P O<sub>3</sub> ( a l k y l )<sub>2</sub> )、ジアリールホスフォノ基 ( - P O<sub>3</sub> ( a r y l )<sub>2</sub> )、アルキルアリールホスフォノ基 ( - P O<sub>3</sub> ( a l k y l ) ( a r y l ) )、モノアルキルホスフォノ基 ( - P O<sub>3</sub>H ( a l k y l ) ) およびその共役塩基基 ( 以後、アルキルホスフォナト基と称す )、モノアリールホスフォノ基 ( - P O<sub>3</sub>H ( a r y l ) ) およびその共役塩基基 ( 以後、アリールホスフォナト基と称す )、ホスフォノオキシ基 ( - O P O<sub>3</sub>H<sub>2</sub> ) およびその共役塩基基 ( 以後、ホスフォナトオキシ基と称す )、ジアルキルホスフォノオキシ基 ( - O P O<sub>3</sub> ( a l k y l )<sub>2</sub> )、ジアリールホスフォノオキシ基 ( - O P O<sub>3</sub> ( a r y l )<sub>2</sub> )、アルキルアリールホスフォノオキシ基 ( - O P O<sub>3</sub> ( a l k y l ) ( a r y l ) )、モノアルキルホスフォノオキシ基 ( - O P O<sub>3</sub>H ( a l k y l ) ) およびその共役塩基基 ( 以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す )、モノアリールホスフォノオキシ基 ( - O P O<sub>3</sub>H ( a r y l ) ) およびその共役塩基基 ( 以後、アリールホスフォナトオキシ基と称す )、シアノ基、ニトロ基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

## 【 0 1 2 9 】

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

10

20

30

40

50

、アリアル基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシ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。

【0130】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>として好ましいヘテロアリアル基としては、窒素、酸素、硫黄原子の少なくとも一つを含有する単環、もしくは多環芳香族環が用いられ、特に好ましいヘテロアリアル基の例としては、例えば、チオフェン、チアスレン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサテン、フェノキサジン、ピロール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドリジン、インドール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、シノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナンスリン、アクリジン、ペリミジン、フェナンスロリン、フタラジン、フェナルザジン、フェノキサジン、フラザン、フェノキサジンや等があげられ、これらは、さらにベンゾ縮環してもよく、また置換基を有していてもよい。

【0131】

また、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>として好ましい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<sub>1</sub>CO - ) におけるG<sub>1</sub>としては、水素、ならびに上記のアルキル基、アリアル基を挙げることができる。これら置換基の内、更により好ましいものとしてはハロゲン原子 (- F、- Br、- Cl、- I)、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、N - アルキルアミノ基、N, N - ジアルキルアミノ基、アシルオキシ基、N - アルキルカルバモイルオキシ基、N - アリア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 - アリアルカルバモイル基、N - アルキル - N - アリアルカルバモイル基、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 - アリアルスルファモイル基、N - アルキル - N - アリア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、ジアリアルホスフォノ基、モノアルキルホスフォノ基、アルキルホスフォナト基、モノアリアルホスフォノ基、アリールホスフォナト基、ホスフォノオキシ基、ホスフォナトオキシ基、アリール基、アルケニル基が挙げられる。

【0132】

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、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。

【0133】

該置換基とアルキレン基を組み合わせることにより得られるR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>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

10

20

30

40

50

オキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N - シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N - フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N - メチルベンゾイルアミノプロピル基、2 - オキソエチル基、2 - オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N - メチルカルバモイルエチル基、N , N - ジプロピルカルバモイルメチル基、N - (メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N - メチル - N - (スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N - エチルスルファモイルメチル基、N , N - ジプロピルスルファモイルプロピル基、N - トリルスルファモイルプロピル基、N - メチル - N - (ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、  
-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、等を挙げる事ができる。

【0134】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>として好ましいアリール基の具体例としては、1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げる事ができ、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。

【0135】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>として好ましい置換アリール基の具体例としては、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げる事ができる。この様な、置換アリール基の好ましい具体例としては、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 - (ホスフォノフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基、ジエチルホスフォノフェニル基、ジフェニルホスフォノフェニル基、メチルホスフォノフェニル基、メチルホスフォナトフェニル基、トリルホスフォノフェニル基、トリルホスフォナトフェニル基、アリル基、1 - プロペニルメチル基、2 - ブテニル基、2 - メチルアリルフェニル基、2 - メチルプロペニルフェニル基、2 - プロピニルフェニル基、2 - ブチニルフェニル基、3 - ブチニルフェニル基、等を挙げる事ができる。

【0136】

次に、一般式 (IX) 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 (IX) 中の R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> で記載したものと同様のものが挙げられる。

【0137】

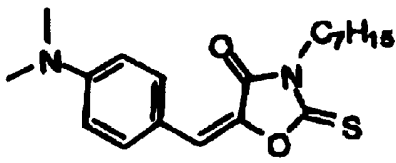
本発明の一般式 (IX) で表される増感色素は、上に示したような酸性核や、活性メチレン基を有する酸性核と、置換、もしくは非置換の、芳香族環またはヘテロ環との縮合反応によって得られるが、これらは特公昭 59 - 28329 号公報を参照して合成することができる。

【0138】

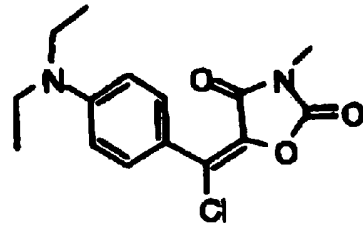
以下に一般式 (IX) で表される化合物の好ましい具体例 (D1) から (D75) を示す。また、酸性核と塩基性核を結ぶ 2 重結合による異性体については、どちらかの異性体に限定されるものではない。

【0139】

【化 1 9】

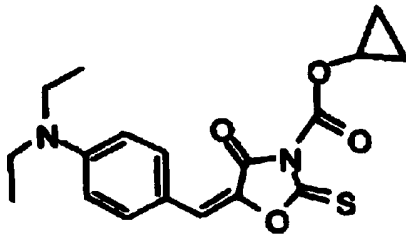


(D1)

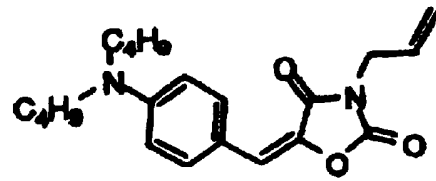


(D2)

10

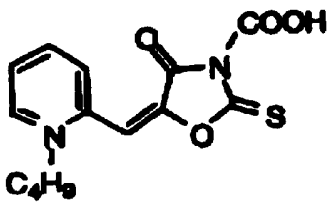


(D3)

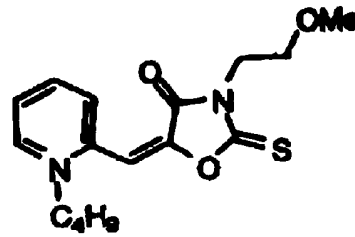


(D4)

20

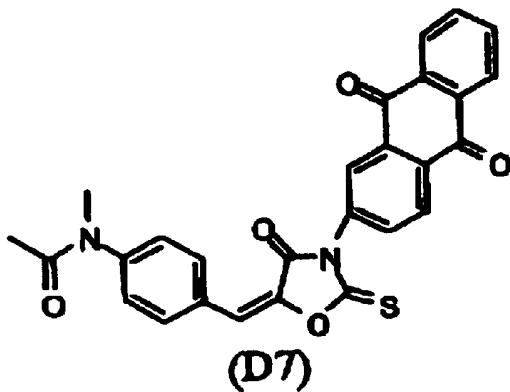


(D5)

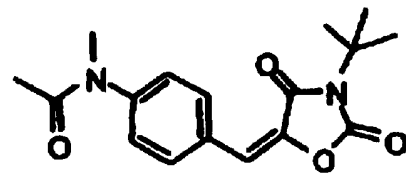


(D6)

30



(D7)



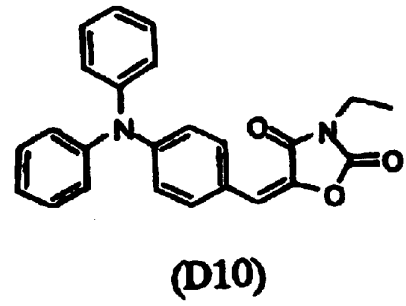
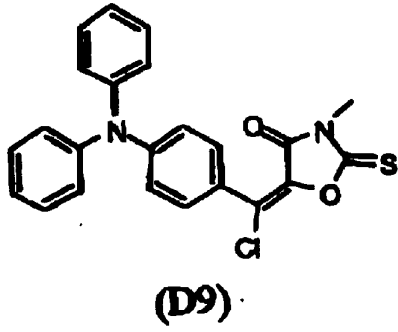
(D8)

40

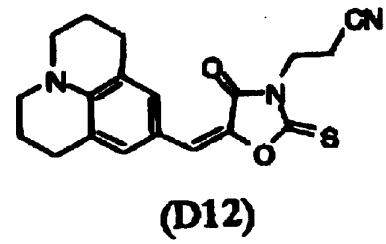
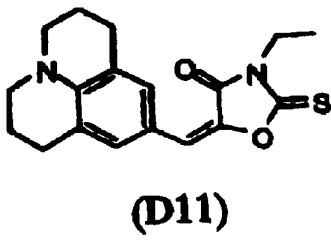
【 0 1 4 0 】

50

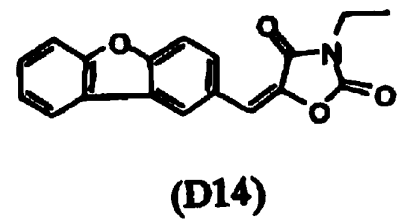
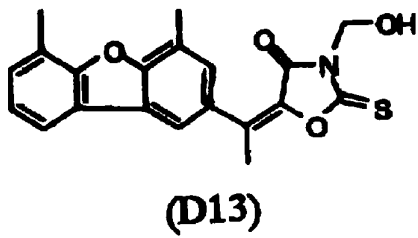
[化 2 0]



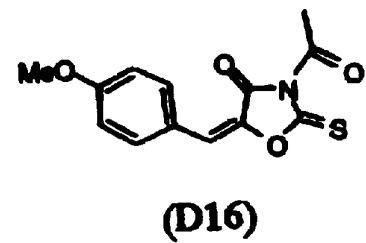
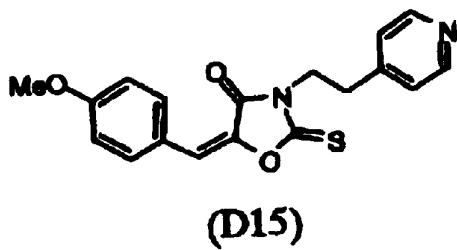
10



20



30

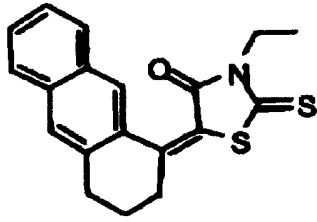


40

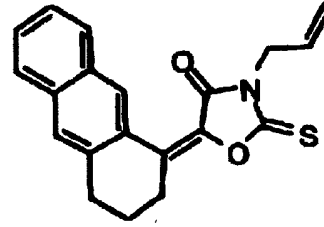
[ 0 1 4 1 ]



【化 2 1】

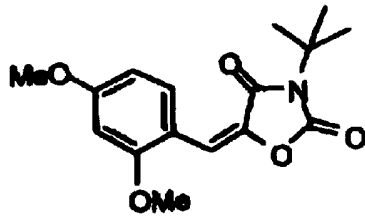


(D17)

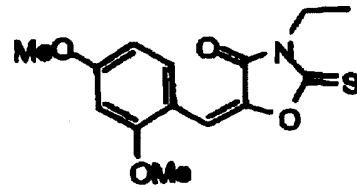


(D18)

10

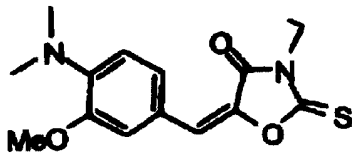


(D19)

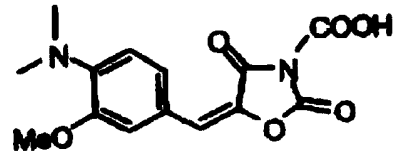


(D20)

20

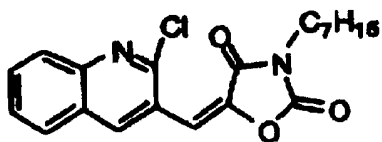


(D21)

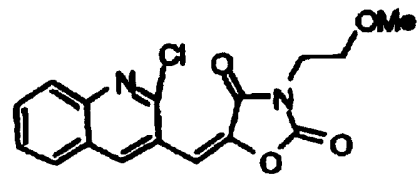


(D22)

30



(D23)

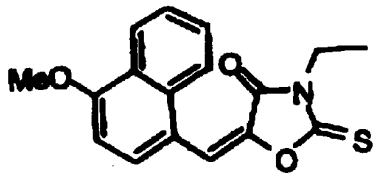


(D24)

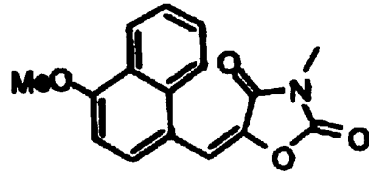
40

【 0 1 4 2 】

【化 2 2】

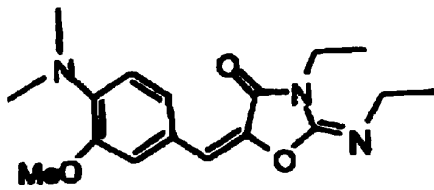


(D25)

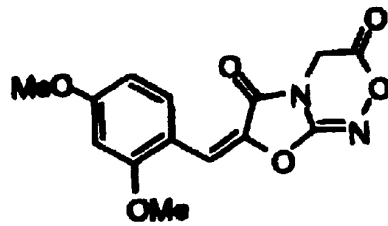


(D26)

10



(D27)

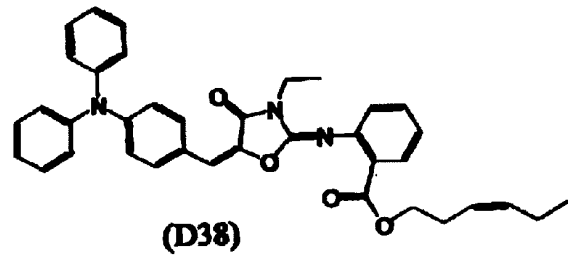
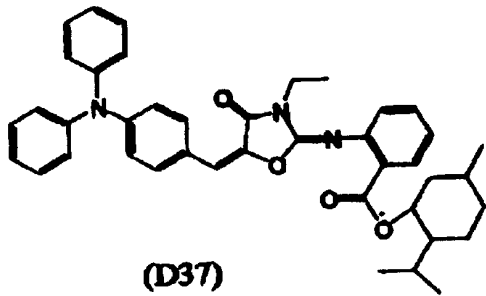
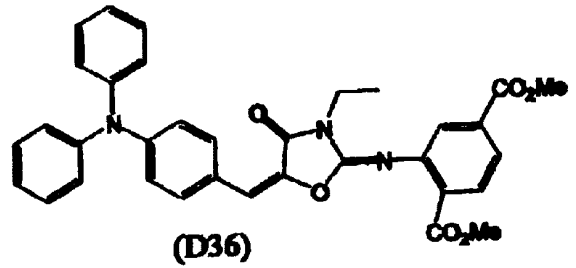
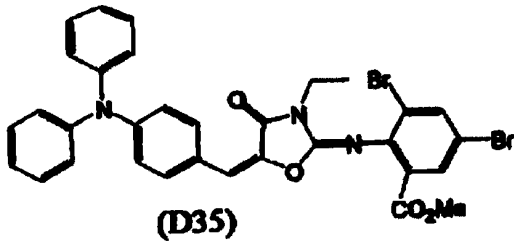
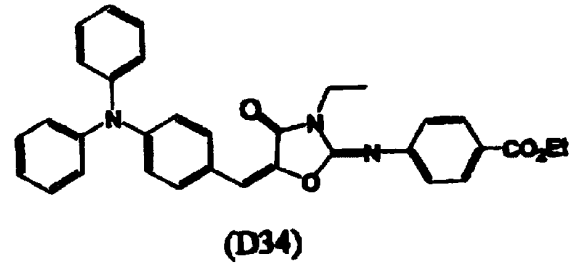
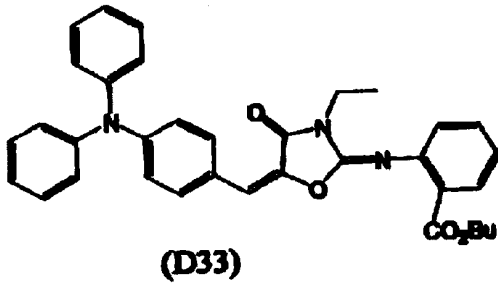
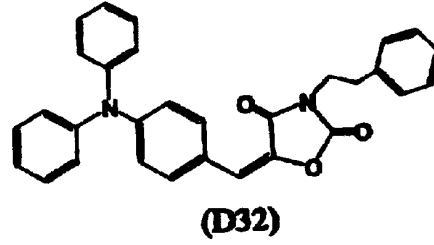
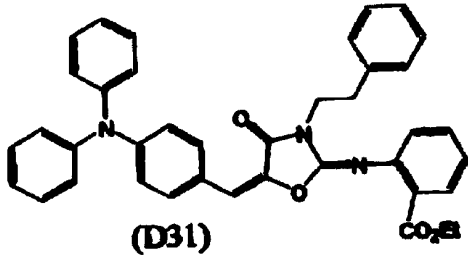
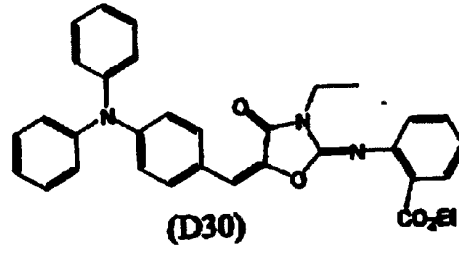
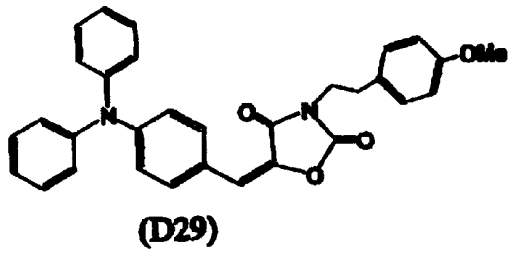


(D28)

20

【 0 1 4 3】

【化 2 3】



【 0 1 4 4 】

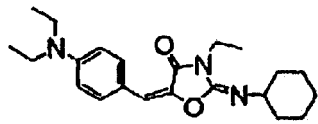
10

20

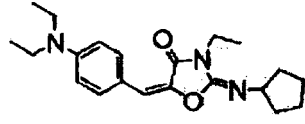
30

40

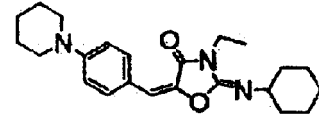
【化 2 4】



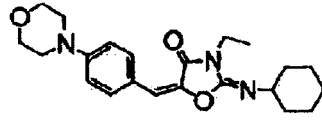
(D39)



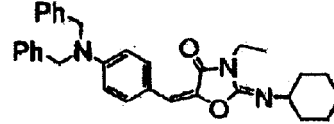
(D40)



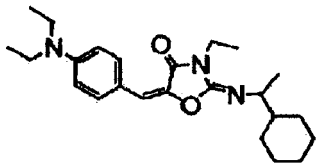
(D41)



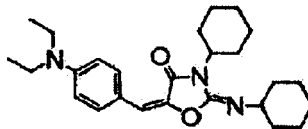
(D42)



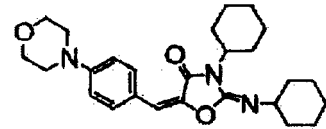
(D43)



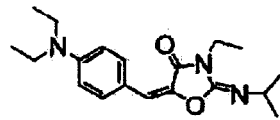
(D44)



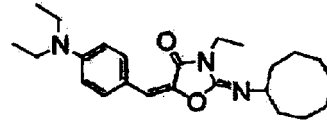
(D45)



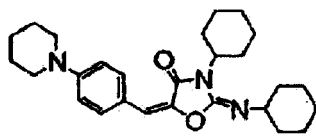
(D46)



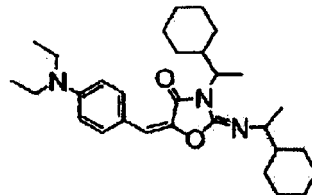
(D47)



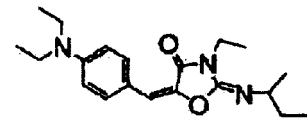
(D48)



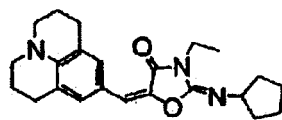
(D49)



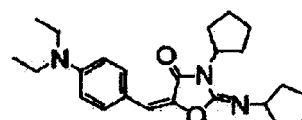
(D50)



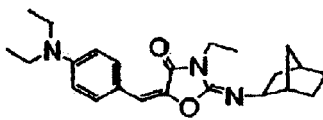
(D51)



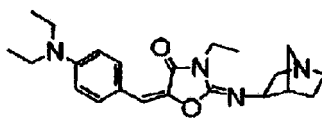
(D52)



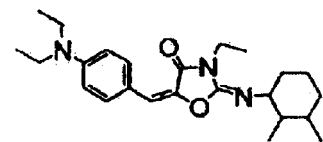
(D53)



(D54)



(D55)



(D56)

【 0 1 4 5】

10

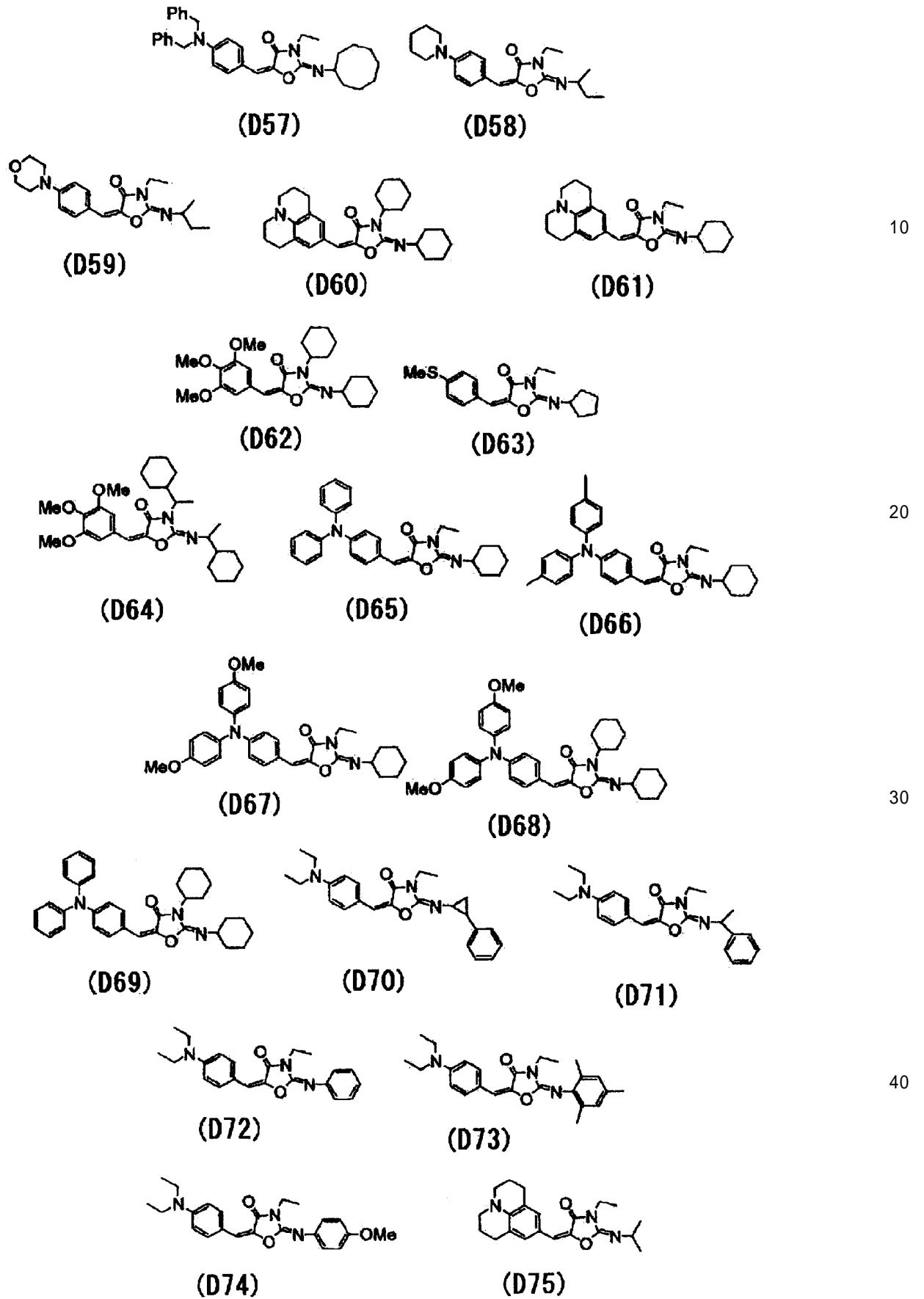
20

30

40

50

【化25】



【0146】

これらの増感色素のどの構造を用いるか、単独で使用するか2種以上併用するか、添加 50

量はどうか、といった使用法の詳細は、最終的な感材の性能設計にあわせて適宜設定できる。

例えば、増感色素を2種以上併用することで、感光性組成物層への相溶性を高めることができる。増感色素の選択は、感光性の他、使用する光源の発光波長でのモル吸光係数が重要な因子である。モル吸光係数の大きな色素を使用することにより、色素の添加量は比較的少なくできるので、経済的であり、かつ平版印刷版用原版に用いた場合、その感光層の膜物性の点からも有利である。該感光層の感光性、解像度や、露光膜の物性は光源波長での吸光度に大きな影響を受けるので、これらを考慮して増感色素の添加量を適宜選択する。

【0147】

これら増感色素は、感光層を構成する全固形分に対し0.1~50質量%が好ましく、より好ましくは0.5~30質量%、特に好ましくは0.8~20質量%の割合で添加することができる。

【0148】

(重合性化合物)

本発明における感光層に用いる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、および単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【0149】

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リアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、イソシアヌール酸エチレンオキシド(EO)変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 5 0 】

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

10

## 【 0 1 5 1 】

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

20

## 【 0 1 5 2 】

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

## 【 0 1 5 3 】

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

30

## 【 0 1 5 4 】

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

40

## 【 0 1 5 5 】



(ただし、 $\text{R}_4$ および $\text{R}_5$ は、Hまたは $\text{CH}_3$ を示す。)

## 【 0 1 5 6 】

また、特開昭51 - 37193号公報、特公平2 - 32293号公報、特公平2 - 16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58 - 49860号公報、特公昭56 - 17654号公報、特公昭62 - 39417号公報、特公昭62 - 39418号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適で

50

ある。更に、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平1-105238号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによっては、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。

#### 【0157】

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

10

#### 【0158】

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

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

20

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

#### 【0159】

上記の重合性化合物は、感光層の全固形分に対して、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、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。

30

#### 【0160】

(共増感剤)

ある種の添加剤(以後、共増感剤という)を用いることで、該感光層の感度をさらに向上させることができる。これらの作用機構は、明確ではないが、多くは次のような化学プロセスに基づくものと考えられる。即ち、先述の光重合開始系の光吸収により開始される光反応、と、それに引き続く付加重合反応の過程で生じる様々な中間活性種(ラジカル、過酸化物、酸化剤、還元剤等)と、共増感剤が反応し、新たな活性ラジカルを生成するものと推定される。これらは、大きくは、(a)還元されて活性ラジカルを生成しうるもの、(b)酸化されて活性ラジカルを生成しうるもの、(c)活性の低いラジカルと反応し、より活性の高いラジカルに変換するか、もしくは連鎖移動剤として作用するもの、に分類できるが、個々の化合物がこれらのどれに属するかに関しては、通説がない場合も多い。

40

#### 【0161】

(a)還元されて活性ラジカルを生成する化合物

50



炭素 - ハロゲン結合を有する化合物：還元的に炭素 - ハロゲン結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、トリハロメチル - s - トリアジン類や、トリハロメチルオキサジアゾール類等が好適に使用できる。

窒素 - 窒素結合を有する化合物：還元的に窒素 - 窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的にはヘキサアリアルピイミダゾール類等が好適に使用される。

酸素 - 酸素結合を有する化合物：還元的に酸素 - 酸素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、有機過酸化物類等が好適に使用される。

オニウム化合物：還元的に炭素 - ヘテロ結合や、酸素 - 窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には例えば、ジアリアルヨードニウム塩類、トリアリアルスルホニウム塩類、N - アルコキシピリジニウム（アジニウム）塩類等が好適に使用される。

10

フェロセン、鉄アレーン錯体類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。

#### 【0162】

(b) 酸化されて活性ラジカルを生成する化合物

アルキルアート錯体：酸化的に炭素 - ヘテロ結合が解裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる。具体的には例えば、トリアリアルアルキルボレート類が好適に使用される。

アルキルアミン化合物：酸化により窒素に隣接した炭素上のC - X結合が解裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる。Xとしては、水素原子、カルボキシル基、トリメチルシリル基、ベンジル基等が好適である。具体的には、例えば、エタノールアミン類、N - フェニルグリシン類、N - トリメチルシリルメチルアニリン類等が挙げられる。

20

含硫黄、含錫化合物：上述のアミン類の窒素原子を硫黄原子、錫原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成しうる。また、S - S結合を有する化合物もS - S解裂による増感が知られる。

- 置換メチルカルボニル化合物：酸化により、カルボニル - 炭素間の結合解裂により、活性ラジカルを生成しうる。また、カルボニルをオキシムエーテルに変換したのも同様の作用を示す。具体的には、2 - アルキル - 1 - [4 - (アルキルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロノン - 1類、並びに、これらと、ヒドロキシアミン類とを反応したのち、N - OHをエーテル化したオキシムエーテル類をあげることができる。

スルフィン酸塩類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。具体的は、アリアルスルフィン酸ナトリウム等を挙げるができる。

30

#### 【0163】

(c) ラジカルと反応し高活性ラジカルに変換、もしくは連鎖移動剤として作用する化合物

ラジカルと反応し高活性ラジカルに変換、もしくは連鎖移動剤として作用する化合物としては、例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。具体的には、例えば、2 -メルカプトベンズイミダゾール類等が挙げられる。

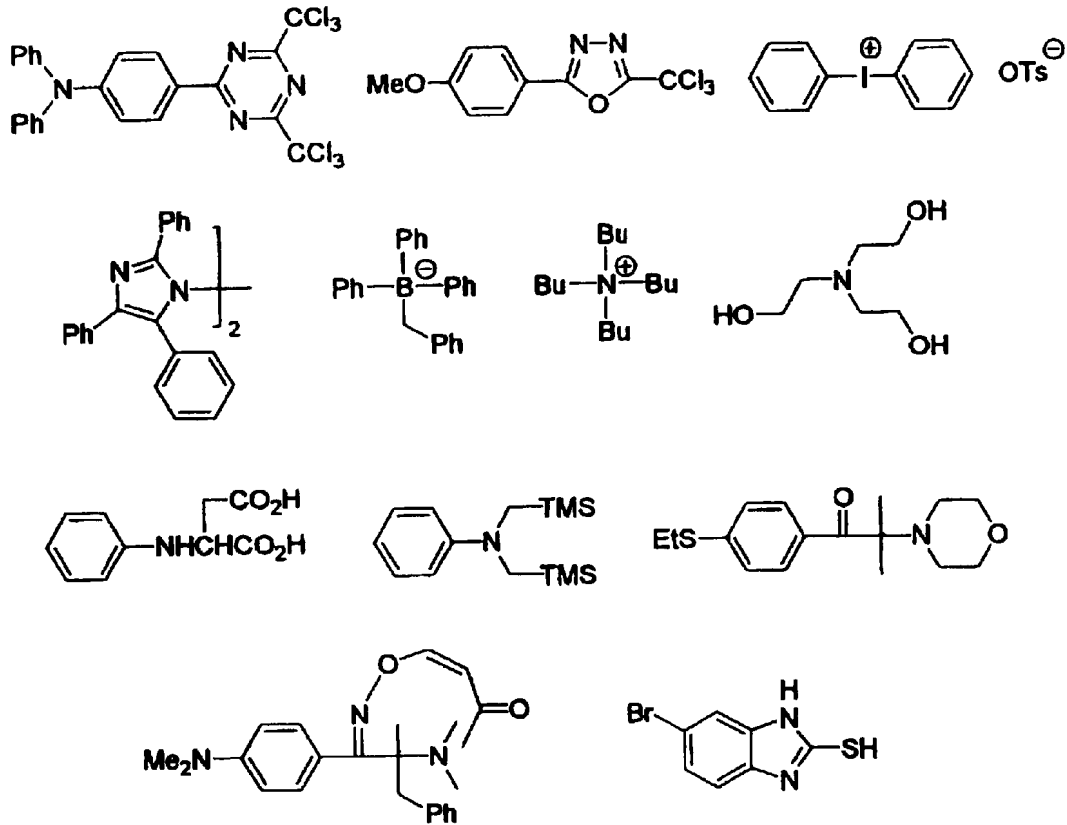
#### 【0164】

40

これらの共増感剤のより具体的な例は、例えば、特開平9 - 236913号公報中に、感度向上を目的とした添加剤として、多く記載されている。以下に、その一部を例示するが、本発明はこれらに限定されるものはない。

#### 【0165】

## 【化 2 6】



10

20

## 【0166】

これらの共増感剤に関しても、先の増感色素と同様、さらに、平版印刷版用原版の感光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、増感色素やチタノセン、付加重合性不飽和化合物その他のラジカル発生パートとの結合、親水性部位の導入、相溶性向上、結晶析出抑制のための置換基導入、密着性を向上させる置換基導入、ポリマー化等の方法が利用できる。これらの共増感剤は、単独でまたは2種以上併用して用いることができる。使用量はエチレン性不飽和二重結合を有する化合物100質量部に対し0.05~100質量部、好ましくは1~80質量部、さらに好ましくは3~50質量部の範囲が適当である。

30

## 【0167】

(マイクロカプセル)

本発明においては、上記の感光層構成成分および後述のその他の構成成分を感光層に含有させる方法として、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、該構成成分の一部をマイクロカプセルに内包させて感光層に添加することができる。その場合、各構成成分はマイクロカプセル内および外に、任意の比率で含有させることが可能である。

40

## 【0168】

感光層構成成分をマイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる。例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第2800457号、同第2800458号明細書にみられるコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号の各明細書、特公昭38-19574号、同42-446号の各公報にみられる界面重合法による方法、米国特許第3418250号、同第3660304号明細書にみられるポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号明細書に見られるイソシアナートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号明細書に見られるイソシアナート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同第4087376号、同第4089802号の各明細書にみられる尿素ホルムアルデヒド系または尿素ホルム

50

アルデヒド - レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第 4 0 2 5 4 4 5 号明細書にみられるメラミン - ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭 3 6 - 9 1 6 3 号、同 5 1 - 9 0 7 9 号の各公報にみられるモノマー重合による *in situ* 法、英国特許第 9 3 0 4 2 2 号、米国特許第 3 1 1 1 4 0 7 号明細書にみられるスプレードライイング法、英国特許第 9 5 2 8 0 7 号、同第 9 6 7 0 7 4 号の各明細書にみられる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 6 9 】

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

10

【 0 1 7 0 】

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

【 0 1 7 1 】

(その他の感光層成分)

本発明の感光層には、さらに、必要に応じて種々の添加剤を含有させることができる。以下、それらについて説明する。

20

【 0 1 7 2 】

(界面活性剤)

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

【 0 1 7 3 】

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

30

40

【 0 1 7 4 】

本発明に用いられるアニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N - メチル - N - オレイルタウリンナトリウム塩、N - アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステ

50

ル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン/無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン/無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類が挙げられる。

【0175】

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

10

本発明に用いられる両性界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミタゾリン類が挙げられる。

【0176】

なお、上記界面活性剤の中で、「ポリオキシエチレン」とあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等の「ポリオキシアルキレン」に読み替えることもでき、本発明においては、それらの界面活性剤も用いることができる。

【0177】

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

20

30

【0178】

界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

界面活性剤の含有量は、感光層の全固形分に対して、0.001~10質量%であるのが好ましく、0.01~7質量%であるのがより好ましい。

【0179】

(親水性ポリマー)

本発明においては、現像性の向上、マイクロカプセルの分散安定性の向上などのため、親水性ポリマーを含有させることができる。

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

40

【0180】

具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、デンプン誘導体、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニル-マレイン酸コポリマー類、スチレン-マレイン酸コポリマー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリ

50

マー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、加水分解度が60モル%以上、好ましくは80モル%以上である加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、ポリビニルピロリドン、アルコール可溶性ナイロン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンとのポリエーテル等が挙げられる。

10

## 【0181】

親水性ポリマーは、重量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万~30万であるのがより好ましい。親水性ポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよい。

親水性ポリマーの感光層への含有量は、感光層全固形分の20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

## 【0182】

(着色剤)

本発明では、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等、および特開昭62-293247号公報に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。

20

## 【0183】

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、画像記録材料全固形分に対し、0.01~10質量%の割合が好ましい。

30

## 【0184】

(焼き出し剤)

本発明の感光層には、焼き出し画像生成のため、酸またはラジカルによって変色する化合物を添加することができる。このような化合物としては、例えばジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、チアジン系、オキサジン系、キサンテン系、アンスラキノ系、イミノキノ系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

## 【0185】

具体例としては、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、パラメチルレッド、コンゴフレッッド、ベンゾプルプリン4B、ナフチルレッド、ニールブルー2B、ニールブルーA、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ピクトリアピュアブルーBOH[保土ケ谷化学(株)製]、オイルブルー#603[オリエント化学工業(株)製]、オイルピンク#312[オリエント化学工業(株)製]、オイルレッド5B[オリエント化学工業(株)製]、オイルスカレット#308[オリエント化学工業(株)製]、オイルレッドOG[オリエント化学工業(株)製]、オイルレッドRR[オリエント化学工業(株)製]、オイルグリーン#502[オリエント化学工業(株)製]、スピロンレッドBEHスペシャル[保土ケ谷化

40

50

学工業（株）製]、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシアニリノ-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシステアリルアミノ-4-p-N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-フェニルイミノナフトキノン、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン、1-ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン等の染料やp,p',p"-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン(ロイコクリスタルバイオレット)、Pergascript Blue SRB(チバガイギー社製)等のロイコ染料が挙げられる。

【0186】

上記の他に、感熱紙や感圧紙用の素材として知られているロイコ染料も好適なものとして挙げられる。具体例としては、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、2-(N-フェニル-N-メチルアミノ)-6-(N-p-トリル-N-エチル)アミノ-フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、3,6-ジメトキシフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)-フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メトキシ-7-アミノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7-(4-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7-クロロフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7-ベンジルアミノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-7,8-ベンゾフルオラン、3-(N,N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジブチルアミノ)-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3,3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-ザフタリド、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、などが挙げられる。

【0187】

酸またはラジカルによって変色する染料の好適な添加量は、それぞれ、感光層固形分に対して0.01~15質量%の割合である。

【0188】

(重合禁止剤)

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

熱重合防止剤としては、例えば、ヒドロキノン、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-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩が好適に挙げられる。

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

【0189】

(高級脂肪酸誘導体等)

本発明の感光層には、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミ

10

20

30

40

50

ドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、感光層の全固形分に対して、約0.1～約10質量%であるのが好ましい。

#### 【0190】

(可塑剤)

本発明の感光層は可塑剤を含有してもよい。可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカプリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジアリルフタレート等のフタル酸エステル類；ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステル等のグリコールエステル類；トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；ジイソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレエート等の脂肪族二塩基酸エステル類；ポリグリシジルメタクリレート、クエン酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル等が好適に挙げられる。可塑剤の含有量は、感光層の全固形分に対して、約30質量%以下であるのが好ましい。

10

#### 【0191】

(無機微粒子)

本発明の感光層は、画像部の硬化皮膜強度向上のために、無機微粒子を含有してもよい。無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムまたはこれらの混合物が好適に挙げられる。これらは光熱変換性でなくても、皮膜の強化、表面粗面化による界面接着性の強化等に用いることができる。無機微粒子は、平均粒径が5nm～10 $\mu$ mであるのが好ましく、0.5～3 $\mu$ mであるのがより好ましい。上記範囲内であると、感光層中に安定に分散して、感光層の膜強度を十分に保持し、印刷時の汚れを生じにくい親水性に優れた非画像部を形成することができる。

20

上述したような無機微粒子は、コロイダルシリカ分散物等の市販品として容易に入手することができる。

30

無機微粒子の含有量は、感光層の全固形分に対して、20質量%以下であるのが好ましく、10質量%以下であるのがより好ましい。

#### 【0192】

(低分子親水性化合物)

本発明の感光層は、現像性向上のため、親水性低分子化合物を含有することができる。親水性低分子化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類およびそのエーテルまたはエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類およびその塩、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類およびその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類およびその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類およびその塩や、テトラエチルアミン塩酸塩等の有機4級アンモニウム塩等が挙げられる。

40

#### 【0193】

本発明の感光層には上記以外に、たとえば共増感剤を含有することができる。

#### 【0194】

<感光層の形成>

本発明の感光層は、必要な上記各成分を溶剤に分散または溶解して塗布液を調製し、塗布して形成される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロリド、シクロヘキサノ

50

ン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $\epsilon$ -ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独または混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1~50質量%である。

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

10

#### 【0195】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の感光層塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、一般的に0.3~3.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。この範囲内で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

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

#### <保護層>

本発明の平版印刷版原版には、露光時の重合反応を妨害する酸素の拡散侵入を遮断するため、感光層上に保護層(酸素遮断層)を設けることが好ましい。本発明に用いられる保護層は25、1気圧下における酸素透過性Aが1.0 A 20 (mL/m<sup>2</sup>・day)であることが好ましい。酸素透過性Aが1.0 (mL/m<sup>2</sup>・day)未満で極端に低い場合は、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。逆に、酸素透過性Aが20 (mL/m<sup>2</sup>・day)を超えて高すぎる場合は感度の低下を招く。酸素透過性Aは、より好ましくは1.5 A 12 (mL/m<sup>2</sup>・day)、更に好ましくは2.0 A 10.0 (mL/m<sup>2</sup>・day)の範囲である。また、保護層に望まれる特性としては、上記酸素透過性以外に、さらに、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。この様な保護層に関する工夫が従来なされており、米国特許第3,458,311号明細書、特公昭55-49729号公報に詳しく記載されている。

20

30

#### 【0196】

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好ましく、具体的には、ポリビニルアルコール、ビニルアルコール/フタル酸ビニル共重合体、酢酸ビニル/ビニルアルコール/フタル酸ビニル共重合体、酢酸ビニル/クロトン酸共重合体、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、ポリアクリルアミドなどのような水溶性ポリマーが挙げられ、これらは単独または混合して使用できる。これらの内、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。

40

#### 【0197】

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、およびアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。ポリビニルアルコールの具体例としては71~100モル%加水分解され、重合繰り返し単位が300から2400の範囲のものをあげることができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA

50



- 217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられ、これらは単独または混合して使用できる。好ましい態様としてはポリビニルアルコールの保護層中の含有率が20~95質量%、より好ましくは、30~90質量%である。

#### 【0198】

また、公知の変性ポリビニルアルコールも好ましく用いることができる。例えば、カルボキシル基、スルホ基等のアニオンで変性されたアニオン変性部位、アミノ基、アンモニウム基等のカチオンで変性されたカチオン変性部位、シラノール変性部位、チオール変性部位等種々の親水性変性部位をランダムに有す各種重合度のポリビニルアルコール、前記のアニオン変性部位、前記のカチオン変性部位、シラノール変性部位、チオール変性部位、更にはアルコキシル変性部位、スルフィド変性部位、ビニルアルコールと各種有機酸とのエステル変性部位、前記アニオン変性部位とアルコール類等とのエステル変性部位、エポキシ変性部位等種々の変性部位をポリマー鎖末端に有す各種重合度のポリビニルアルコール等が挙げられる。

10

#### 【0199】

ポリビニルアルコールと混合して使用する成分としてはポリビニルピロリドンまたはその変性物が酸素遮断性、現像除去性といった観点から好ましく、保護層中の含有率が3.5~80質量%、好ましくは10~60質量%、さらに好ましくは15~30質量%である。

20

#### 【0200】

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・現像除去性その他、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。上記ポリビニルアルコール(PVA)等の(共)重合体の分子量は、2000~1000万の範囲のものが使用でき、好ましくは2万~300万範囲のものが適当である。

#### 【0201】

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

30

#### 【0202】

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。すなわち、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障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層間の接着性を改良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また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。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号明細書、特公昭55-49729号公報に詳しく記載されている。

40

さらに、本発明の平版印刷版原版における保護層には、酸素遮断性や感光層表面保護性を向上させる目的で、無機質の層状化合物を含有させることも好ましい。

ここで無機質の層状化合物とは、薄い平板状の形状を有する粒子であり、例えば、下記一般式

50

$A(B, C)_{2-5} D_4 O_{10} (OH, F, O)_2$   
 [ただし、AはK, Na, Caの何れか、BおよびCはFe(II), Fe(III), Mn, Al, Mg, Vの何れかであり、DはSiまたはAlである。]で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群、式 $3MgO \cdot 4SiO \cdot H_2O$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、りん酸ジルコニウムなどが挙げられる。

#### 【0203】

上記雲母群においては、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母および鱗雲母が挙げられる。また、合成雲母としては、フッ素金雲母 $KMg_3 (AlSi_3O_{10})F_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $KMg_{2.5} Si_4 O_{10})F_2$ 等の非膨潤性雲母、およびNaテトラシリリックマイカ $NaMg_{2.5} (Si_4 O_{10})F_2$ 、NaまたはLiテニオライト $(Na, Li)Mg_2 Li(Si_4 O_{10})F_2$ 、モンモリロナイト系のNaまたはLiヘクトライト $(Na, Li)_{1/8} Mg_{2/5} Li_{1/8} (Si_4 O_{10})F_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられる。更に合成スメクタイトも有用である。

#### 【0204】

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

#### 【0205】

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

#### 【0206】

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

#### 【0207】

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

#### 【0208】

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

#### 【0209】

10

20

30

40

50

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

10

**【0210】**

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

**【0211】**

20

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

**【0212】**

保護層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、 $0.05 \sim 10 \text{ g/m}^2$  の範囲であることが好ましく、無機質の層状化合物を含有する場合には、 $0.1 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$  の範囲であることがさらに好ましく、無機質の層状化合物を含有しない場合には、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$  の範囲であることがさらに好ましい。

30

**【0213】**

<支持体>

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

40

**【0214】**

アルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、または、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金

50

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

#### 【0215】

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

#### 【0216】

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

#### 【0217】

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

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

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

#### 【0218】

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

#### 【0219】

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

陽極酸化処理の条件は、用いられる電解質により種々変わるので一概に特定することはできないが、一般的には、電解質濃度1~80質量%溶液、液温度5~70、電流密度5~60A/dm<sup>2</sup>、電圧1~100V、電解時間10秒~5分であるのが好ましい。形成される陽極酸化皮膜の量は、1.0~5.0g/m<sup>2</sup>であるのが好ましく、1.5~4.0g/m<sup>2</sup>であるのがより好ましい。この範囲内で、良好な耐刷性と平版印刷版の非画像部の良好な耐傷性が得られる。

#### 【0220】

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

#### 【0221】

封孔処理としては、蒸気封孔のほかフッ化ジルコン酸の単独処理、フッ化ナトリウムによる処理など無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、塩化リチウムを添加した蒸気封孔、熱水による封孔処理でも可能である。

なかでも、無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、水蒸気による封孔処理および熱水による封孔処理が好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0222】

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

## 【0223】

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

## 【0224】

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

## 【0225】

支持体は、中心線平均粗さが0.10~1.2 $\mu\text{m}$ であるのが好ましい。この範囲内で、感光層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られる。

また、支持体の色濃度としては、反射濃度値として0.15~0.65であるのが好ましい。この範囲内で、画像露光時のハレーション防止による良好な画像形成性と現像後の良好な検版性が得られる。

## 【0226】

## &lt;下塗り層&gt;

本発明の平版印刷版原版においては、支持体上に重合性基を含有する化合物の下塗り層を設けることが好ましい。下塗り層が用いられるときは、感光層は下塗り層の上に設けられる。下塗り層は、露光部においては支持体と感光層との密着性を強化し、また、未露光部においては、感光層の支持体からはく離を生じやすくさせるため、現像性が向上する。

下塗り層としては、具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物などが好適に挙げられる。特に好ましい化合物として、メタクリル基、アリル基などの重合性基とスルホン酸基、リン酸基、リン酸エステルなどの支持体吸着性基を有する化合物が挙げられる。重合性基と支持体吸着性基に加えてエチレンオキシド基などの親水性付与基を有する化合物も好適な化合物として挙げることができる。

下塗り層の塗布量(固形分)は、0.1~100 $\text{mg}/\text{m}^2$ であるのが好ましく、1~30 $\text{mg}/\text{m}^2$ であるのがより好ましい。

## 【0227】

10

20

30

40

50

### < バックコート層 >

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

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

【0228】

### < 露光 >

本発明の製版方法においては、平版印刷版原版は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通して露光するかデジタルデータによりレーザー走査露光することにより画像様に露光される。露光光源としては、例えば、カーボンアーク、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプ、ハロゲンランプ、紫外光レーザー、可視光レーザー、赤外光レーザーが挙げられる。特にレーザーが好ましく、250 ~ 420 nmの範囲の光を放射する半導体レーザー、760 ~ 1200 nmの範囲の赤外線放射する固体レーザーおよび半導体レーザーなどが挙げられる。レーザーを用いる場合は、デジタルデータに従って、画像様に走査露光することが好ましい。また、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザーデバイスを用いるのが好ましい。

これらレーザーはコンピュータ制御により画像様露光を行なう、所謂プレートセッタに搭載されて使用される。

【0229】

本発明においては、上記露光工程の後、直ちに現像処理を行ってもよいが、露光工程と現像工程との間に加熱処理工程（プレヒート）を設けることもできる。この加熱処理は、耐刷性を向上させ、さらに画像硬化度の版面内での均一性を高める効果があり、その条件はそれら効果のある範囲で適宜設定することができる。加熱手段としては、慣用の対流オープン、IR照射装置、IRレーザー、マイクロ波装置、ウィスコンシンオープン等を挙げることができる。具体的には、版面到達温度が70 ~ 150 の範囲で、1秒 ~ 5分間の間で保持することにより行なうことができる。好ましくは80 ~ 140 で5 ~ 1分間、より好ましくは90 ~ 130 で10 ~ 30秒間である。この範囲であると上記の効果効率よく得られ、また熱による印刷版の変形などの悪影響が無い点で好ましい。

【0230】

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

使用する印刷版が作業環境における周囲の光の影響を受け易い場合は、上記の製版ラインがフィルタまたはカバーなどで遮光されていることが好ましい。勿論、加熱処理がない場合は、露光手段は、直接、現像処理手段に接続されており、自動的に連続処理が行われる。

【0231】

上記のように現像処理を終え、画像形成した後、紫外線光などの活性光線で全面露光を行い、画像部の硬化促進を行っても良い。該全面露光時の光源としては、例えば、カーボンアーク灯、水銀灯、ガリウム灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプ、各種レーザー光などが挙げられる。さらに、十分な耐刷性を得るためには全面露光量としては少なくとも10 mJ/cm<sup>2</sup>以上が好ましく、より好ましくは100 mJ/cm<sup>2</sup>以上である。

【0232】

10

20

30

40

50

更に、上記全面露光時に同時に加熱を行ってもよく、加熱を行うことによりさらに耐刷性の向上が認められる。加熱装置としては、慣用の対流オープン、I R照射装置、I Rレーザー、マイクロ波装置、ウイスコンシンオープン等を挙げることができる。このとき版面温度は30 ~ 150 であることが好ましく、より好ましくは、35 ~ 130 であり、更に好ましくは、40 ~ 120 である。

【実施例】

【0233】

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

【0234】

支持体の作製

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

【0235】

次に、60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む)、液温50 であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが0.8msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で30A/dm<sup>2</sup>、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。

硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量175C/dm<sup>2</sup>であった。

その後、スプレーによる水洗を行った。

【0236】

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

【0237】

次に、下記下塗り液(1)を乾燥塗布量が10mg/m<sup>2</sup>になるよう塗布して、以下の実験に用いる支持体を作製した。

【0238】

下塗り液(1)

・下記の下塗り化合物(1)	0.017g
・メタノール	9.00g
・水	1.00g

【0239】

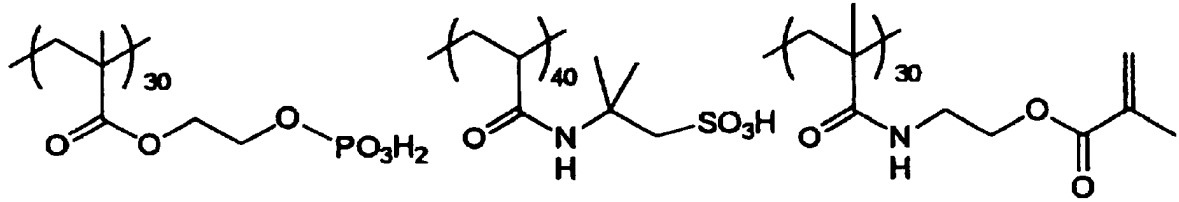
10

20

30

40

【化27】



## 下塗り化合物 (1)

【0240】

10

平版印刷版原版Aの作製

上記の下塗り層を付与した支持体上に、画像記録層塗布液(1)をバー塗布した後、100、75秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 $1.0 \text{ g/m}^2$ の画像記録層を形成してその上に、更に下記組成の保護層塗布液を乾燥時の塗布量が $1.0 \text{ g/m}^2$ となるようにバーを用いて塗布した後、100、90秒の条件にてオープンで乾燥し、平版印刷版原版Aを得た。

画像記録層塗布液(1)は下記感光液(1)およびマイクロカプセル液(1)を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

【0241】

20

感光液(1)

・バインダーポリマー(1)(重量平均分子量8万)	0.162 g
・下記重合開始剤(1)	0.100 g
・下記赤外線吸収剤(1)	0.020 g
・重合性化合物、アロニックスM-215(東亜合成(株)製)	0.385 g
・下記フッ素系界面活性剤(1)	0.044 g
・メチルエチルケトン	1.091 g
・1-メトキシ-2-プロパノール	8.609 g

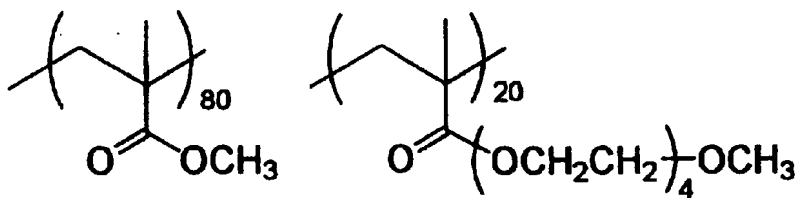
【0242】

マイクロカプセル液(1)

・下記の通り合成したマイクロカプセル(1)	2.640 g	30
・水	2.425 g	

【0243】

【化28】



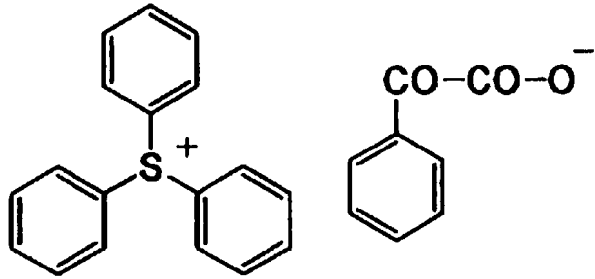
## バインダーポリマー (1)

40

【0244】



【化29】

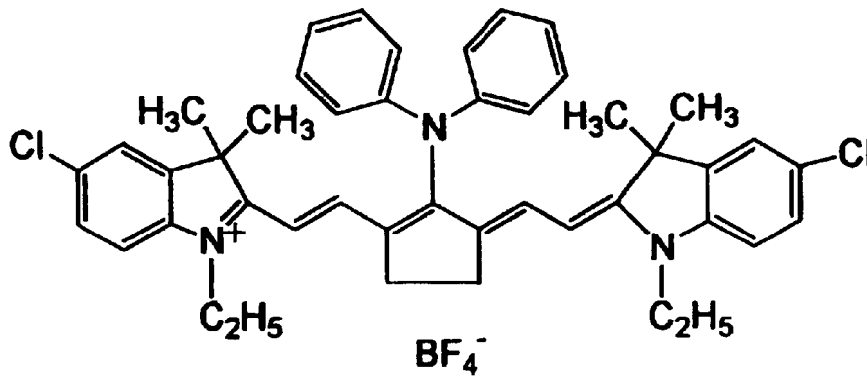


重合開始剤 (1)

10

【0245】

【化30】

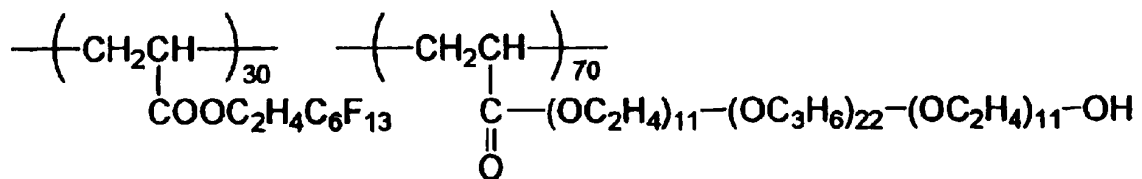


赤外線吸収剤 (1)

20

【0246】

【化31】



フッ素系界面活性剤 (1)

30

【0247】

マイクロカプセル (1) の合成

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

40

【0248】

保護層塗布液

・水

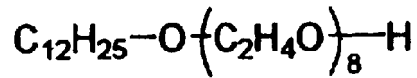
88g

50

- |                                 |      |
|---------------------------------|------|
| ・ポリビニルアルコール PVA 105 ( (株)クラレ製 ) | 10 g |
| ・ポリエチレングリコール (重量平均分子量 2000)     | 2 g  |
| ・下記の界面活性剤                       | 1 g  |

【0249】

【化32】



## 界面活性剤

10

【0250】

平版印刷版原版 B の作製

上記の下塗り層を付与した支持体 (A) に、下記組成の画像記録層塗布液 (3) をバー塗布した後、100、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量  $1.4 \text{ g/m}^2$  の画像記録層を形成し、この上に上記組成よりなる保護層塗布液 (1) を、乾燥塗布質量が  $0.5 \text{ g/m}^2$  となるように塗布し、120 で1分間乾燥して平版印刷版前駆体 (12) を得た。

【0251】

画像記録層塗布液 (3)

20

- |  |        |
|--|--------|
| ・上記バインダーポリマー (1)                                       | 2.0 g  |
| ・重合性化合物  | 1.5 g  |
| イソシアヌール酸 EO 変性 トリアクリレート<br>(東亜合成 (株) 製、アロニックス M - 315) |        |
| ・下記 (1) で表される化合物                                       | 0.15 g |
| ・下記 (2) で表される化合物                                       | 0.20 g |
| ・下記 (3) で表される化合物                                       | 0.4 g  |
| ・エチルバイオレット   | 0.1 g  |
| ・熱重合禁止剤  | 0.1 g  |

N - ニトロソフェニルヒドロキシアルミニウム塩

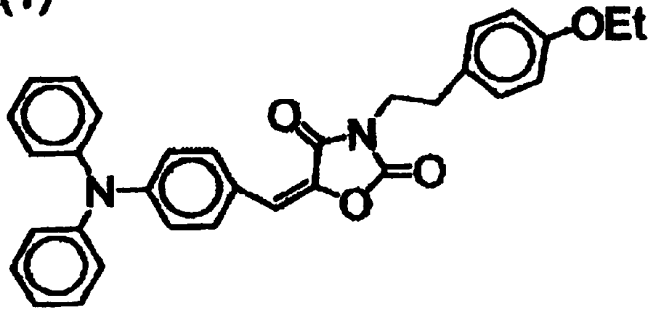
30

- |                        |        |
|------------------------|--------|
| ・上記水溶性フッ素系界面活性剤 (1)    | 0.02 g |
| ・テトラエチルアミン塩酸塩          | 0.06 g |
| ・1 - メトキシ - 2 - プロパノール | 17.5 g |
| ・メチルエチルケトン             | 19.0 g |

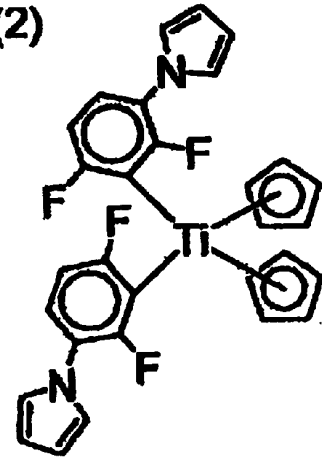
【0252】

## 【化 3 3】

(1)

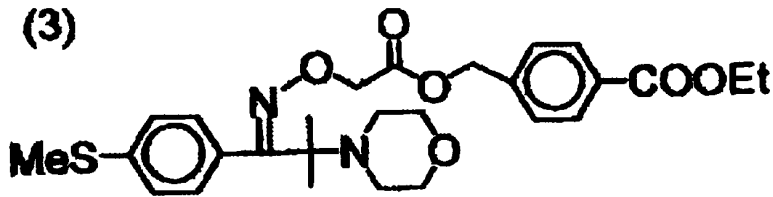


(2)



10

(3)



20

## 【 0 2 5 3】

&lt; 平版印刷版原版 C の作製 &gt;

上記の下塗り層を付与した支持体上に、下記組成の感光層塗布液(1)をバー塗布した後、70、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 $1.1 \text{ g/m}^2$ の画像記録層を形成し、この上に下記組成よりなる保護層塗布液(1)を、乾燥塗布量が $0.75 \text{ g/m}^2$ となるようにバーを用いて塗布した後、125、70秒で間乾燥して平版印刷版原版(1)を得た。

## 【 0 2 5 4】

&lt; 感光層塗布液(1) &gt;

・ 下記バインダーポリマー(1) (重量平均分子量 8 万)	0.54 g	
・ 重合性化合物 イソシアヌール酸 EO 変性トリアクリレート (東亜合成(株)製、アロニックス M-315)	0.40 g	
・ 重合性化合物 エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート (日本化薬(株)製、SR9035、EO付加モル数 15、分子量 1000)	0.08 g	
・ 下記増感色素(1)	0.06 g	
・ 下記重合開始剤(2)	0.18 g	
・ 下記連鎖移動剤(1)	0.07 g	40
・ フタロシアニン顔料の分散物 (顔料: 15 質量部、分散剤 バインダーポリマー(1): 10 質量部、溶剤 シクロヘキサノン/メトキシプロピルアセテート/1-メトキシ-2-プロパノール = 15 質量部/20 質量部/40 質量部)	0.40 g	
・ 熱重合禁止剤	0.01 g	
・ N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩		
・ 下記水溶性フッ素系界面活性剤(1)	0.001 g	
・ ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物 (旭電化工業(株)製、プルロニック L44)	0.04 g	
・ テトラエチルアミン塩酸塩	0.01 g	50

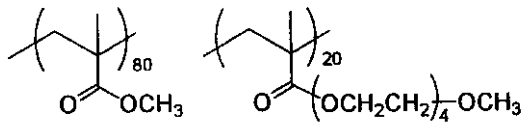
- ・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール
- ・ メチルエチルケトン

3 . 5 g

8 . 0 g

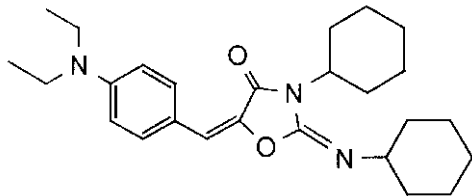
【 0 2 5 5 】

【 化 3 4 】



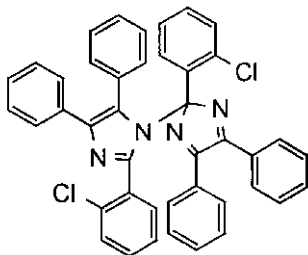
バインダーポリマー (1)

10



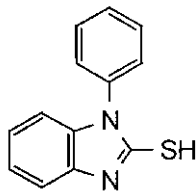
増感色素 (1)

20



重合開始剤 (2)

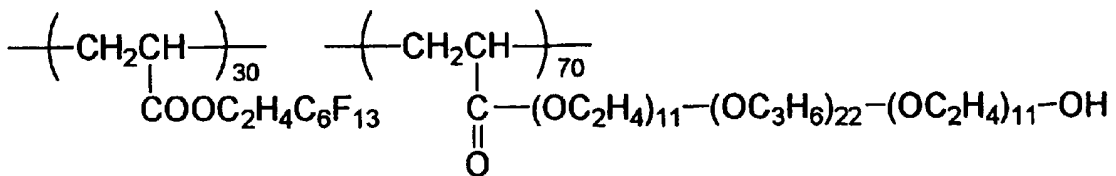
30



連鎖移動剤 (1)

【 0 2 5 6 】

【 化 3 5 】



フッ素系界面活性剤 (1)

40

【 0 2 5 7 】

保護層塗布液 (1)

- |   |         |
|---|---------|
| ポリビニルアルコール (ケン化度 98 モル%、重合度 500)            | 40 g    |
| ポリビニルピロリドン (重量平均分子量 5 万)                    | 5 g     |
| ポリ (ビニルピロリドン / 酢酸ビニル (1 / 1)) (重量平均分子量 7 万) | 0 . 5 g |
| 界面活性剤 (エマレックス 710、日本エマルジョン (株) 製)           | 0 . 5 g |
| 水   | 950 g   |

【 0 2 5 8 】

50

さらに、保護層の酸素透過率を以下の条件で測定したところ、上記保護層の酸素透過率は、 $3.8 \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atom})$ であった。

(酸素透過率の測定)

両面を厚さ約  $20 \mu\text{m}$  のポリエチレンでコートした厚さ約  $200 \mu\text{m}$  の印画紙表面に、前記光重合性層上に塗布するのと同様に酸素遮断層を塗布、乾燥し、測定用の試料を作製した。予め測定した印画紙の酸素透過率は、下記測定条件において約  $700 \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atom})$  であり、酸素遮断層における透過率を測定する際には十分無視できる値であった。

このようにして得られた試料を用い、JIS K7126B及びASTM D3985に記載の気体透過度試験方法に準じて、モコン社製OX-TRAN2/20を用いて、 $25 \sim 60\% \text{ RH}$  の条件で酸素透過率 [ $\text{ml} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atom})$ ] を測定した。

10

【0259】

水溶液の作製

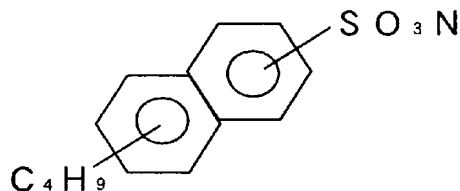
水溶液1を作製した。単位は [g] である。水溶液1のpHは4.3であった。

【0260】

水	8970	g
アニオン界面活性剤(下式)	400	g

【0261】

【化36】



20

【0262】

アラビアガム	150	g
酵素変性馬鈴薯澱粉	400	g
ジオクチルスルホコハク酸エステルのナトリウム塩	50	g
第一燐酸アンモニウム	10	g
クエン酸	10	g
EDTA-4-ナトリウム塩	10	g

30

【0263】

2. 製版評価(現像性の評価)

得られた平版印刷版原板Aは、水冷式40W赤外線半導体レーザー搭載のCreo社製Trendsetter3244VXにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、解像度2400dpiの条件で画像様露光を行った。平版印刷版原板Bは、出力30mWの405nm半導体レーザーを用いて、エネルギー密度 $0.5 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 解像度2400dpiの条件にて画像様露光を行った。

40

【0264】

次に、図1に示すような自動現像処理機を用いて平版印刷版原板A、Bを現像処理した。水溶液107の液温は25に保ち、平版印刷版原板A、Bが現像槽106入口の搬送ローラ対108から搬入されて、現像槽106出口の搬送ローラ対108から搬出されるまでの通過時間が12秒となるように搬送ローラの駆動速度を設定した。また、擦り部材112として回転軸を中心に回転する部材を用い、その回転方向を搬送方向に対して順転方向に駆動するよう設定した。また、擦り部材112の外径は50mmとした。現像槽106から搬出された平版印刷版原板A、Bは図示されないドライヤーにより乾燥させた。

50

表1は、液たまりを設けて平版印刷原版を浸漬処理する本発明の実施例1に係る浸漬型現像方式と液たまりを設けない従来装置に係る水平搬送型現像方式によるそれぞれの処理機内の汚染状況、版上カスの発生状況の実験結果を示している。

【0265】

【表1】

表1. 現像型による処理評価 (ランニング処理テスト)

	現像タイプ	処理機内汚染	版上カス発生
実施例1	浸漬型	○	○
比較例1	水平搬送型	×	×

10

【0266】

表1から判ることは、本発明の実施例1に係る浸漬型であれば処理機内は汚染がなく、また版上にもカスが発生しなかったが、水平搬送型だと処理機内の汚染状況および版上カスの発生状況が不良であったということである。この結果は、平版印刷版原版Cを用いた場合も同様であった。

【0267】

表2は、液たまりを設けた本発明の実施例1に係る浸漬型現像方式において、水溶液浸漬からブラシ擦りまでの時間、およびブラシ擦り位置と平版印刷原版の現像処理性についての実験結果を示している。

20

実施例2は平版印刷原版が水溶液の中に浸漬してからブラシ擦りが行われるまでの時間を5secとした場合、実施例3は同じくブラシ擦りが行われるまでの時間を2secとした場合、実施例4は実施例3と同じであるが、浸漬前にスプレ1で水溶液を平版印刷原版に接触させた場合、比較例2はブラシ擦りが行われるまでの時間を1secと短縮した場合である。上記の場合、ブラシはいずれも1本だけを用い、その設置位置を液たまりの底部中央としている。また、実施例5はブラシ擦りが行われるまでの時間を3.5secとし、ブラシの設置位置を底部中央から平版印刷原版の搬送方向後半に設置した場合、比較例2はブラシ擦りが行われるまでの時間を1secとし、ブラシの設置位置を底部中央から平版印刷原版の搬送方向前半に設置した場合である。

30

実施例6はブラシを2本とし、1本目はブラシの設置位置を底部中央から平版印刷原版の搬送方向前半に設置し、したがってブラシ擦りが行われるまでの時間を1secとし、2本目はブラシの設置位置を底部中央から平版印刷原版の搬送方向後半に設置し、したがってブラシ擦りが行われるまでの時間を3secとした場合である。

【0268】

【表 2】

表 2. 浸漬型現像処理における処理条件と実技性能

	水溶液浸漬～ブラシ擦り までの時間	ブラシ位置	浸漬前のスプレ 1 によ る水溶液との接触	実験結果
実施例 2	5 sec	中央	なし	◎：良好
実施例 3	2 sec	中央	なし	○△：許容
実施例 4	2 sec	中央	あり	◎：良好
比較例 2	1 sec	中央	なし	×：現像不良
実施例 5	3. 5 sec	後半	なし	◎：良好
比較例 3	1 sec	前半	なし	×：現像不良
実施例 6	2 本ブラシ（前半ブラシ 1sec/後半ブラシ 3sec）	前半/後半	なし	◎：良好

## 【 0 2 6 9 】

表 2 から判ることは、基本的には、ブラシ擦りまでの時間が現像には効いており、1 sec では満足な結果が得られないということである。したがって、浸漬からブラシ擦りまでの時間を 2 sec 以上に稼ぐためには、ブラシ位置を液たまりの底部中央、もしくは底部中央から平版印刷原版の搬送方向後半にもってこることが好ましいということである。更に、浸漬前に平版印刷原版を水溶液と接触させることで、いっそう効果的に現像処理を行うことができるということである。以上の結果は、平版印刷版原版 C を用いた場合も同様であった。

## 【 0 2 7 0 】

表 3 は、液たまりを設けた本発明の実施例 3 に係る浸漬型現像方式において、浸漬終了後にスプレ 2 で液を平版印刷原版に追い掛けした場合はカス付着についての実験結果を示している。すなわち、実施例 3 は浸漬してからブラシ擦りが行われるまでの時間を 2 sec とした場合であり、実施例 7 は実施例 3 と同じであるが、浸漬終了後にスプレ 2 で更に新液を平版印刷原版に掛けた場合、実施例 8 はスプレ 2 で浸漬部と同じ疲労液を掛けた場合を示している。以上の結果は、平版印刷版原版 C を用いた場合も同様であった。

## 【 0 2 7 1 】

## 【表 3】

表 3. スプレ 2 有り/無しによる処理評価(疲労液による処理テスト)

	浸漬後のスプレ	スプレから吐出する液	カス付着
実施例 7	あり	新液	◎
実施例 8	あり	疲労液(浸漬部と同じ)	○
実施例 3	なし	—	○△：許容

## 【 0 2 7 2 】

表 3 から判ることは、実施例 3 は上述のようにカスの付着が許容範囲であったが、実施例 7 によれば浸漬終了後にスプレ 2 から新鮮な (Fresh に近い) 液を掛けることで、カスの付着を大きく防止することができ、実施例 8 によれば実施例 7 ほどではないがカスの付着を防止することができることが判る。

以上の結果は、平版印刷版原版 C を用いた場合も同様であった。

## 【 0 2 7 3 】

< プレヒート (前加熱) 工程導入による刷版性能の確認 >

本発明は、プレヒートが導入された製版方法に関しても有効であり、以下にプレヒート

10

20

30

40

50

工程を持つ製版方法に関して記載する。以下に示すテスト1、テスト2として平版印刷現版A~Cを用いたが、いずれも結果は同じであった。

【0274】

プレヒートテスト1

画像露光を行った後、30秒以内に、平版印刷版原版をオープンに入れ、熱風を吹き付けて平版印刷版原版の全面を加熱し、110℃に、15秒間保持した。その後、30秒以内に上記現像処理を行う以外は、上述した方法の画像露光、現像処理及び印刷を実施した。

上述した実施例1~7について、プレヒートを適用した結果、本発明の効果を十分に得ることができた。(表4参照)

更に、プレヒートを設けた系では、感度が加熱処理することで、 $0.05\text{ mJ/cm}^2$ となり、セーフライト適性は、かぶりの発生なく良好であった。

【0275】

プレヒートテスト2

更に、実際に加熱ユニットを露光部の後ろに設けた製版方法について、以下に記載する。

平版印刷版原版(1)をFUJIFILM Electronic Imaging Ltd 製Violet半導体レーザープレートセッターVx9600(InGaN系半導体レーザー405nm $\pm$ 10nm発光/出力30mWを搭載)により画像露光を実施した。画像は、解像度2438dpiで、富士写真フイルム(株)製FMスクリーン(TAFFETA 20)を用い、35%の平網を、版面露光量 $0.09\text{ mJ/cm}^2$ で描画した。露光後の平版印刷版原版を画像露光後、30秒以内に、富士写真フイルム(株)製自動現像機LP1250PLXを用いて、現像処理を実施した。前記自動現像機は、加熱ユニット/水洗ユニット/現像ユニット/リンスユニット/フィニッシングユニットの順番に構成されており、加熱ユニットの加熱条件は、100℃、10秒間で行い、水洗ユニット、現像ユニット、リンスユニット/フィニッシングユニットの全ての浴には、前記現像液を仕込んで実施した。現像液の温度は、28℃であり、平版印刷版の搬送は、搬送速度 $110\text{ cm/min}$ で行った。その後、上述した方法の現像処理及び印刷を実施した。

【0276】

プレヒートテスト1の結果と同様に、プレヒートを設けた場合でも、本発明の効果が得られ、更に感度が加熱処理することで、 $0.05\text{ mJ/cm}^2$ となった。セーフライト適性についても、かぶりの発生なく良好であった。

現像処理後に、平版印刷版の非画像部および画像を目視で確認したところ、非画像部の感光層の残存はなく、ムラのない均一な平網画像が形成された(処理性)。さらに、この平版印刷版を上記の印刷条件で印刷したところ、非画像部の汚れなく、ムラのない均一な平網画像の良好な印刷物が得られた(印刷性)。(表4参照)

【0277】

10

20

30



## 【表 4】

表 4. プレヒートを用いた場合の実験結果

現像部実施態様	プレヒート実施態様	処理機内汚染	版上カス付着	処理性	印刷性
実施例 1	テスト 2	○	○	○	○
実施例 2	テスト 2	○	○	○	○
実施例 3	テスト 2	○	○	○	○
実施例 4	テスト 2	○	○	○	○
実施例 5	テスト 2	○	○	○	○
実施例 6	テスト 2	○	○	○	○
実施例 7	テスト 2	○	○	○	○
実施例 1	テスト 1	○	○	○	○
実施例 2	テスト 1	○	○	○	○
実施例 4	テスト 1	○	○	○	○
実施例 6	テスト 1	○	○	○	○
実施例 7	テスト 1	○	○	○	○

10

## 【 0 2 7 8 】

上記の結果から分かるように、水溶液 1 0 7 として p h 4 . 3 のものを用いて現像処理することにより、実施例 1 ~ 7 のすべてにおいて、平版印刷版原板 A , B のいずれの原板  
 に対して、非露光部の画像記録層が確実に除去されて、良好な現像性が得られた。そして、  
 これら処理後の平版印刷版を用いて印刷を実施したところ、良好な印刷物を得ることが  
 できた。

20

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 2 7 9 】

【図 1】本発明に係る平版印刷版の作製方法を実現するための自動現像処理機の概略構成  
 例を示す図

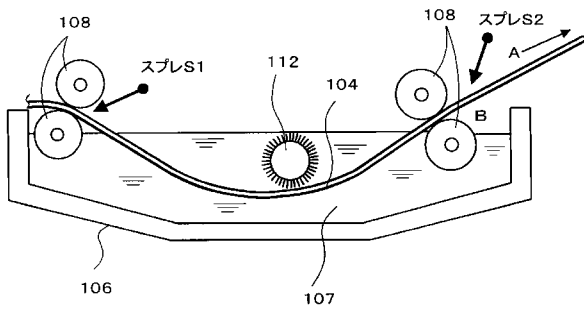
## 【符号の説明】

## 【 0 2 8 0 】

- 1 0 4 平版印刷版原板
- 1 0 6 現像槽
- 1 0 7 水溶液
- 1 0 8 搬送ローラ対
- 1 1 2 擦り部材
- S 1 スプレ管
- S 2 スプレ管

30

【図1】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平05 - 188601 (JP, A)  
特開2001 - 092151 (JP, A)  
特開2001 - 201869 (JP, A)  
特開2004 - 294966 (JP, A)  
特表平04 - 507007 (JP, A)  
特開2005 - 119273 (JP, A)  
特開平10 - 090911 (JP, A)  
特開平03 - 266846 (JP, A)  
特開2002 - 365814 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00 - 7/42