

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4084622号
(P4084622)

(45) 発行日 平成20年4月30日(2008.4.30)

(24) 登録日 平成20年2月22日(2008.2.22)

(51) Int.Cl.		F 1			
G03F	7/027	(2006.01)	G03F	7/027	502
G03F	7/00	(2006.01)	G03F	7/00	503
G03F	7/028	(2006.01)	G03F	7/028	

請求項の数 7 (全 81 頁)

(21) 出願番号	特願2002-278889 (P2002-278889)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成14年9月25日(2002.9.25)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2004-117639 (P2004-117639A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成16年4月15日(2004.4.15)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成17年2月18日(2005.2.18)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	高桑 英希
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

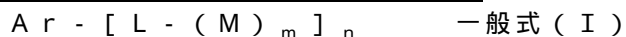
支持体上に、

アルカリ可溶性ポリマーと、下記のいずれかの縮合多環式炭化水素を有し、I/O値が0.3以上1.0以下であるラジカル重合性モノマーと、該ラジカル重合性モノマーとは異なる増感色素と、重合開始剤と、を含有する記録層を設けてなる平版印刷版原版。

縮合多環式炭化水素：ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、ピフェニレン、as-インダセン、s-インダセン、アセナフチレン、フルオレン、ペンタレン、フェナントレン、アントラセン、フルオロアントラセン、アセフェナンチレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、ヘキサフェン、ヘキサセン、ルビセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ヘプタセン、ピランスレン、オバレン、ジベンゾフェナントレン

【請求項2】

前記ラジカル重合性モノマーが、下記一般式(I)で表される構造を有することを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版原版。



(一般式(I)中、Arはペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、ピフェニレン、as-インダセン、s-インダセン、アセナフチレン、フルオレン、ペンタレン、フェナントレン、アントラセン、フルオロアントラセン、アセフェナンチレン、

アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、ヘキサフェン、ヘキサセン、ルピセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ヘプタセン、ピランスレン、オバレン、又はジベンゾフェナントレンを表し、Lは(m+1)価の有機基からなる連結基である。Mはラジカル重合性基を表す。mは1以上10以下の整数、nは2以上10以下の整数を表す。)

【請求項3】

前記縮合多環式炭化水素基が、アントラセン、フェナントレン、又はトリフェニレンであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の平版印刷版原版。

【請求項4】

前記縮合多環式炭化水素基がトリフェニレンであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の平版印刷版原版。

【請求項5】

前記増感色素が赤外線吸収剤であることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項6】

重合開始剤がオニウム塩であることを特徴とする請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【請求項7】

前記ラジカル重合性モノマーの含有量が、記録層の全成分の重量に対して40～75%であることを特徴とする請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は平版印刷版原版に関し、詳細には、コンピュータ等のデジタル信号から各種レーザーを用いて高感度で記録可能な、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

波長300nm～1200nmの紫外光、可視光、赤外光を放射する固体レーザー及び半導体レーザー、ガスレーザーは高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになっており、これらのレーザーはコンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、非常に有用である。これら各種レーザー光に感応する記録材料については種々研究されており、代表的なものとして、第一に、感光波長760nm以上の赤外線レーザーで記録可能な材料である酸触媒架橋型のネガ型記録材料等がある(例えば、特許文献1参照)。また、第二に、300nm～700nmの紫外光又は可視光レーザー対応型の記録材料としてラジカル重合型のネガ型記録材料等が多数挙げられる(例えば、特許文献2及び3参照)。

【0003】

通常、このような各種レーザーを用いるネガ型の画像記録材料は、光又は熱により発生したラジカルを開始剤として、重合反応を生起させ、露光部の記録層を硬化させて画像部を形成する記録方式を利用している。

このようなネガ型の画像記録材料を記録層として用いた平版印刷版原版において、印刷物の製造する際には、非画像部へのインクの付着を抑制するためにインクと共に湿し水が用いられる。記録層において、重合反応により形成された画像部中に残留モノマーが多く存在する場合、この残留モノマーが湿し水に溶解して画像部中に湿し水が浸透しやすくなり、結果的に、耐刷性を低下させてしまうという問題を有していた。

【0004】

【特許文献1】

特開平8-276558号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】

米国特許 2, 850, 445号明細書

【特許文献3】

特公昭44-20189号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は上記問題を考慮してなされたものであり、湿し水による耐刷性の低下が抑制され、耐刷性の良好な光又は熱重合性ネガ型の平版印刷版原版を提供することにある。

【0006】

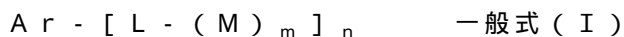
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定のラジカル重合性モノマーを用いることにより高耐刷化が実現できることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、アルカリ可溶性ポリマーと、下記のいずれかの縮合多環式炭化水素を有し、I/O値が0.3以上1.0以下であるラジカル重合性モノマーと、該ラジカル重合性モノマーとは異なる増感色素と、重合開始剤と、を含有する記録層を設けてなる。

縮合多環式炭化水素：ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、ピフェニレン、as-インダセン、s-インダセン、アセナフチレン、フルオレン、ペンタレン、フェナントレン、アントラセン、フルオロアントラセン、アセフェナンチレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、ヘキサフェン、ヘキサセン、ルビセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ヘプタセン、ピランスレン、オバレン、ジベンゾフェナントレン

また、前記ラジカル重合性モノマーが、下記一般式(I)で表される構造を有することが好ましい。



(一般式(I)中、Arはペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、ピフェニレン、as-インダセン、s-インダセン、アセナフチレン、フルオレン、ペンタレン、フェナントレン、アントラセン、フルオロアントラセン、アセフェナンチレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、ヘキサフェン、ヘキサセン、ルビセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ヘプタセン、ピランスレン、オバレン、又はジベンゾフェナントレンを表し、Lは(m+1)価の有機基からなる連結基である。Mはラジカル重合性基を表す。mは1以上10以下の整数、nは2以上10以下の整数を表す。)

更に、前記縮合多環式炭化水素基が、アントラセン、フェナントレン、又はトリフェニレンであることが好ましく、トリフェニレンであることがより好ましい。

加えて、前記増感色素が赤外線吸収剤であることが好ましく、また、重合開始剤がオニウム塩であることが好ましい。

本発明において、ラジカル重合性モノマーの含有量が、記録層の全成分の重量に対して40~75%であることが好ましい態様である。

【0007】

本発明の作用機構は明確ではないが、記録層中に、上記の特定なラジカル重合性モノマーを用いているため、このラジカル重合性モノマーが画像部において重合せず、残留モノマーとなってしまうとしても、所定のI/O値を有するため湿し水に対して溶解することなく、その結果、耐刷性の低下が抑制されるものと推測される。また、このラジカル重合性モノマーは、分子内に有する縮合多環式炭化水素同士が強く相互作用するため、塗膜中でモノマー同士が良好な形態で配向することができる。従って、耐刷性低下の抑制効果がより向上するものと思われる。

また、本発明の平版印刷版原版は、特にレーザー光の波長が800nm以上のヒートモードレーザー対応のダイレクト平版印刷版原版に対し、経時安定性と反応性の両立ができるため好適に用いられる。その理由は、未露光時は縮合多環式炭化水素同士の相互作用の影響によりラジカル活性が低下しているため経時安定性が良好となり、ヒートモードレーザー露光時は高い熱が発生するため、縮合多環式炭化水素同士の相互作用の影響を受けずに重合が進行するものと考えられる。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の平版印刷版原版について、詳細に説明する。

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、アルカリ可溶性ポリマーと、下記のいずれかの縮合多環式炭化水素を有し、I/O値が0.3以上1.0以下であるラジカル重合性モノマーと、該ラジカル重合性モノマーとは異なる増感色素と、重合開始剤と、を含有する記録層を設けてなる。

縮合多環式炭化水素：ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、ピフェニレン、as-インダセン、s-インダセン、アセナフチレン、フルオレン、ペンタレン、フェナントレン、アントラセン、フルオロアントラセン、アセフェナンチレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、ヘキサフェン、ヘキサセン、ルピセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ヘプタセン、ピランスレン、オバレン、ジベンゾフェナントレン

まず、本発明における記録層について説明する。

【0009】

〔記録層〕

<縮合多環式炭化水素を有し、I/O値が0.3以上1.0以下であるラジカル重合性モノマー（特定ラジカル重合性モノマー）>

本発明に係る特定ラジカル重合性モノマーは、分子内に、上記のいずれかの縮合多環式炭化水素を有し、上記の特定のI/O値の範囲を有していれば、いかなるラジカル重合性モノマーをも使用することができる。

【0010】

ここで、I/O値とは、甲田善生著「有機概念図 - 基礎と応用 -」（三共出版、1984年）に記載されている方法により求められるI値とO値とを用いたもので、I値をO値で割った値である。I値は化合物の無機性を表し、O値は化合物の有機性を示すため、I/O値が大きな化合物は親水性物質であり、この値が小さい化合物は親油性物質であることを指す。このI/O値が0.3以上1.0以下の範囲である場合、特定ラジカル重合性モノマーの湿し水への溶解が抑制される。このため、画像部の湿し水によるダメージが抑制され、結果的に、高耐刷性を達成することができる。一方、I/O値が0.3より小さい場合、親油性が高すぎるため、現像性が大きく低下してしまう場合がある。

このI/O値の範囲の中でも、湿し水に対する耐性と、現像性と、を良好にするという観点から、0.33以上0.8以下の範囲であることがより好ましく、0.35以上0.6以下の範囲であることが更に好ましい。

【0011】

次に、本発明における特定ラジカル重合性モノマーが有する縮合多環式炭化水素について説明する。縮合多環式炭化水素とは、2個以上の環がそれぞれ2個（ときにはそれ以上）の原子を共有した縮合環構造を持つものであり、本発明においては、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、ピフェニレン、as-インダセン、s-インダセン、アセナフチレン、フルオレン、ペンタレン、フェナントレン、アントラセン、フルオロアントラセン、アセフェナンチレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、ヘキサフェン、ヘキサセン、ルピセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ヘプタセン、ピランスレン、オバレン、又はジベンゾフェナントレンであることを要す

る。これらの中でより好ましくは、アントラセン、フェナントレン、トリフェニレンが挙げられる。特に好ましくはトリフェニレンが挙げられる。

【0012】

更に、本発明における特定ラジカル重合性モノマーにおけるラジカル重合性基について詳述する。本発明における特定ラジカル重合性モノマーにおけるラジカル重合性基は、ラジカル重合する基であれば特に限定はない。好ましい例としては、 $\text{-OC(=O)-C(-C}_n\text{H}_{2n+1})=\text{CH}_2$ 、 $n=2\sim 12$]、 - 置換メチルアクリル基 [$\text{-OC(=O)-C(-CH}_2\text{Z)=CH}_2$ 、 Z= ヘテロ原子から始まる炭化水素基]、アクリル基、メタクリル基、アリル基、スチリル基、ビニル基、クロトニル基、イソクロトニル基、イタコニル基等が挙げられ、この中でも特に好ましくはアクリル基、メタクリル基を挙げることができる。

10

【0013】

以上、本発明に用いられる特定ラジカル重合性モノマーについて説明してきたが、かかる特定ラジカル重合性モノマーは、下記一般式 (I) で表される構造を有するものがより好ましい。

【0014】

$\text{Ar-[L-(M)}_m\text{)]}_n$ 一般式 (I)

【0015】

(一般式 (I) 中、Ar は縮合多環式炭化水素基、L は (m+1) 価の有機基からなる連結基である。M はラジカル重合性基を表す。m は 1 以上 10 以下の整数、n は 2 以上 10 以下の整数を表す。)

20

【0016】

一般式 (I) の Ar で表わされる縮合多環式炭化水素基としては、上に列記した縮合多環式炭化水素において、環を構成するいずれかの炭素上から n 個の水素原子を除いたものが挙げられる。よって、特定ラジカル重合性モノマーは、この縮合多環式炭化水素基が、n 個の [L - (M) _m] 構造と結合している構造を有する。

【0017】

次に、一般式 (I) の L で表わされる連結基について説明する。連結基としては、アルキル基又はアリール基から水素を m 個除いた (m+1) 価の有機基、及び、 -O-X 、 -O-CO-X 、 $\text{-CH}_2\text{-O-CO-X}$ 、 -CO-O-X 、 -CO-N(X')-X 、 -N(X')-CO-X で表わされる基の X から m 個の水素を除いた (m+1) 価の有機基、更にはこれらの有機基を組み合わせてなる有機基のいずれかが挙げられる。ここで、X は、存在しないか、アルキル基又はアリール基を表わす。なお、上記の有機基を組み合わせて連結基を形成する場合、単結合により各々を結合してもよいし、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、若しくはウレイド結合等を介して結合してもよい。また、X' は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

30

ここでのアルキル基又はアリール基は、置換基を有してもよく、より詳細には、以下に示すような基が挙げられる。

【0018】

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

40

【0019】

これらのアルキル基は置換基とアルキレン基との結合により置換アルキル基を構成し得る

50

。置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子 (- F、- Br、- Cl、- I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N - アルキルアミノ基、N, N - ジアルキルアミノ基、N - アリールアミノ基、N, N - ジアリールアミノ基、N - アルキル - N - アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N - アルキルカルバモイルオキシ基、N - アリールカルバモイルオキシ基、N, N - ジアルキルカルバモイルオキシ基、N, N - ジアリールカルバモイルオキシ基、N - アルキル - N - アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N - アルキルアシルアミノ基、N - アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N' - アルキルウレイド基、N', N' - ジアルキルウレイド基、N' - アリールウレイド基、N', N' - ジアリールウレイド基、N' - アルキル - N' - アリールウレイド基、N - アルキルウレイド基、N - アリールウレイド基、N' - アルキル - N - アルキルウレイド基、N' - アルキル - N - アリールウレイド基、N', N' - ジアルキル - N - アルキルウレイド基、N', N' - ジアリール - N - アリールウレイド基、N' - アリール - N - アルキルウレイド基、N' - アリール - N - アリールウレイド基、N', N' - ジアルキル - N - アリールウレイド基、N', N' - ジアリール - N - アリールウレイド基、N' - アルキル - N' - アリール - N - アルキルウレイド基、N' - アルキル - N' - アリール - N - アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N - アルキル - N - アルコキシカルボニルアミノ基、N - アリール - N - アルコキシカルボニルアミノ基、N - アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基及びその共役塩基基（以下、カルボキシラートと称す）、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N - アルキルカルバモイル基、N, N - ジアルキルカルバモイル基、N - アリールカルバモイル基、N, N - ジアリールカルバモイル基、N - アルキル - N - アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基 (- SO₃H) 及びその共役塩基基（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、N - アシルスルファモイル基及びその共役塩基基、N - アルキルスルホニルスルファモイル基 (- SO₂NHSO₂(alkyl)) 及びその共役塩基基、N - アリールスルホニルスルファモイル基 (- SO₂NHSO₂(aryl)) 及びその共役塩基基、N - アルキルスルホニルカルバモイル基 (- CONHSO₂(alkyl)) 及びその共役塩基基、N - アリールスルホニルカルバモイル基 (- CONHSO₂(aryl)) 及びその共役塩基基、アルコキシシリル基 (- Si(Oalkyl)₃)、アリーロキシシリル基 (- Si(Oaryl)₃)、ヒドロキシシリル基 (- Si(OH)₃) 及びその共役塩基基、ホスホノ基 (- PO₃H₂) 及びその共役塩基基（以下、ホスホナト基と称す）、ジアルキルホスホノ基 (- PO₃(alkyl)₂)、ジアリールホスホノ基 (- PO₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスホノ基 (- PO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスホノ基 (- PO₃H(alkyl)) 及びその共役塩基基（以後、アルキルホスホナト基と称す）、モノアリールホスホノ基 (- PO₃H(aryl)) 及びその共役塩基基（以後、アリールホスホナト基と称す）、ホスホノオキシ基 (- OPO₃H₂) 及びその共役塩基基（以後、ホスホナトオキシ基と称す）、ジアルキルホスホノオキシ基 (- OPO₃(alkyl)₂)、ジアリールホスホノオキシ基 (- OPO₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスホノオキシ基 (- OPO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスホノオキシ基 (- OPO₃H(alkyl)) 及びその共役塩基基（以後、アルキル

10

20

30

40

50

ホスホナトオキシ基と称す)、モノアリールホスホノオキシ基(-OPO₃H(aryl))及びその共役塩基(以後、アリールホスホナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0020】

これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、フルオロフェニル基、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、エトキシカルボニルフェニル基、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、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスホフェニル基、ホスホナトフェニル基などを挙げることができる。また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基、フェニルエチニル基等が挙げられる。

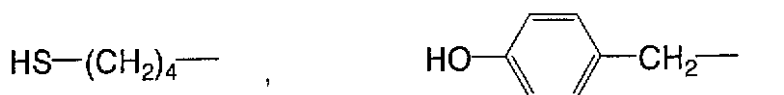
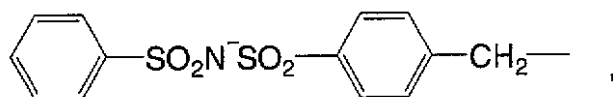
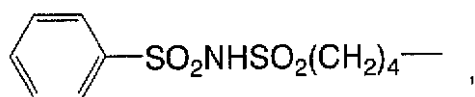
上述のアシル基(R¹⁰CO-)としては、R¹⁰が水素原子及び上記のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基を挙げることができる。

【0021】

一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることができる。好ましくは炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状並びに炭素原子数5から10までの環状のアルキレン基を挙げることができる。好ましい置換アルキル基の具体例としては、クロロメチル基、プロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキシエチル基、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、メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルブチル基、エトキシカルボニルメチル基、プトキシカルボニルメチル基、アリルオキシカルボニルメチル基、ベンジルオキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルフェニルメチル基、トリクロロメチルカルボニルメチル基、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、スルホプロピル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N,N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスホフェニル)スルファモイルオクチル基、

【0022】

【化1】



10

【 0 0 2 3 】

ホスホノブチル基、ホスホナトヘキシル基、ジエチルホスホノブチル基、ジフェニルホスホノプロピル基、メチルホスホノブチル基、メチルホスホナトブチル基、トリルホスホノヘキシル基、トリルホスホナトヘキシル基、ホスホノオキシプロピル基、ホスホナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、*p*-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-ブチニル基、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。

20

【 0 0 2 4 】

前記アリール基としては、1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したものの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げる事ができ、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、これらの中では、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

30

【 0 0 2 5 】

これらのアリール基は、置換基がアリール基に結合した置換アリール基を構成し得る。置換アリール基は、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、並びに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げる事ができる。これらの、置換アリール基の好ましい具体例としては、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、メンチル基、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、フェニルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、ホルリノフェニル基、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

40

50

イルフェニル基、N - メチル - N - (スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N - エチルスルファモイルフェニル基、N , N - ジプロピルスルファモイルフェニル基、N - トリルスルファモイルフェニル基、N - メチル - N - (ホスホノフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基、ジエチルホスホノフェニル基、ジフェニルホスホノフェニル基、メチルホスホノフェニル基、メチルホスホナトフェニル基、トリルホスホノフェニル基、トリルホスホナトフェニル基、アリルフェニル基、1 - プロピニルメチルフェニル基、2 - ブチニルフェニル基、2 - メチルアリルフェニル基、2 - メチルプロピニルフェニル基、2 - プロピニルフェニル基、2 - ブチニルフェニル基、3 - ブチニルフェニル基、等を挙げることができる。

10

【0026】

次に、一般式(I)のMで表わされるラジカル重合性基としては、上述のラジカル重合性基と同義であり、好ましい例も同様である。

このラジカル重合性基の特定ラジカル重合性モノマー中における含有量(臭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、モノマー1gあたり5.0mmol以上であることが好ましい。より好ましくは、モノマー中の重合性基の含有量が7.0以上である。ラジカル重合性基の含有量が高いほど露光による硬化性が良好となり、高耐刷となる。

【0027】

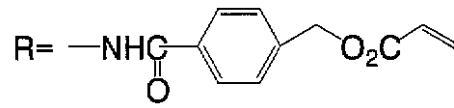
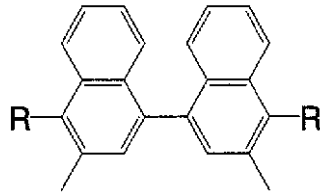
また、mは1以上10以下の整数、nは2以上10以下の整数を表す。好ましくは、m×nの値が4以上、より好ましくはm×nの値が6以上となるものである。

20

以下に、特定ラジカル重合性モノマーの具体例(X-1~X-48)を挙げるが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

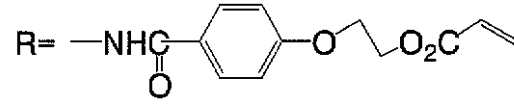
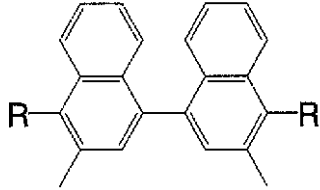
【0028】**【化2】**

X-1



I/O値 0.77

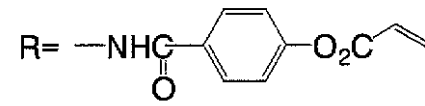
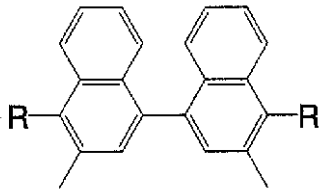
X-2



I/O値 0.78

10

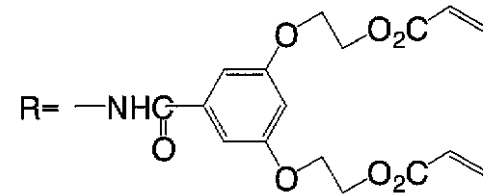
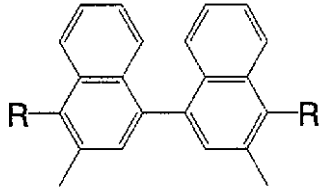
X-3



I/O値 0.80

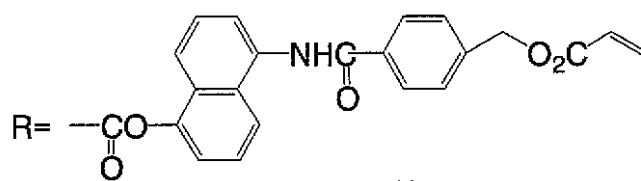
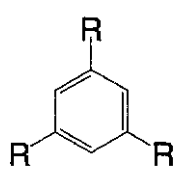
20

X-4



I/O値 0.78

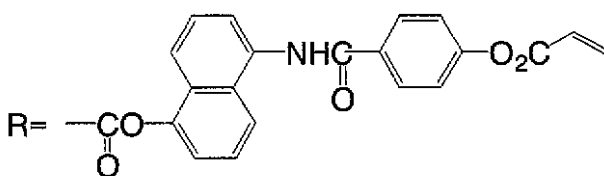
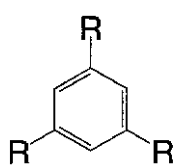
X-5



I/O値 0.84

30

X-6



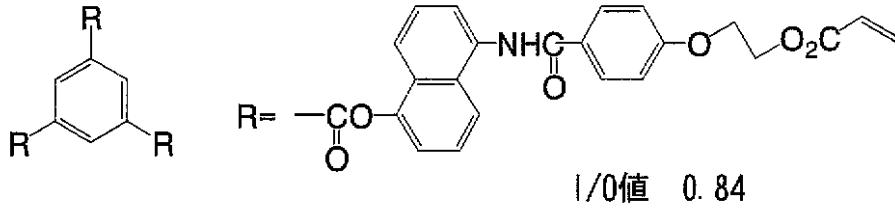
I/O値 0.87

40

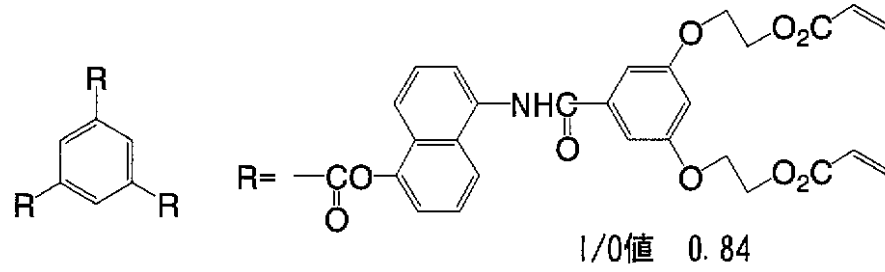
【 0 0 2 9 】

【 化 3 】

X-7

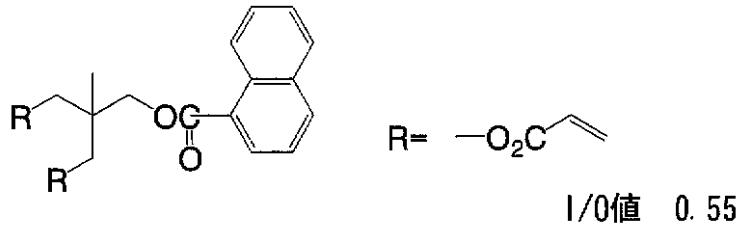


X-8



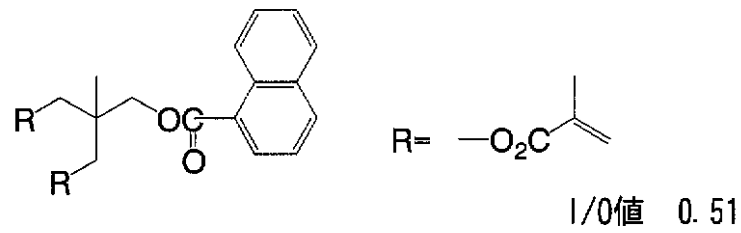
10

X-9



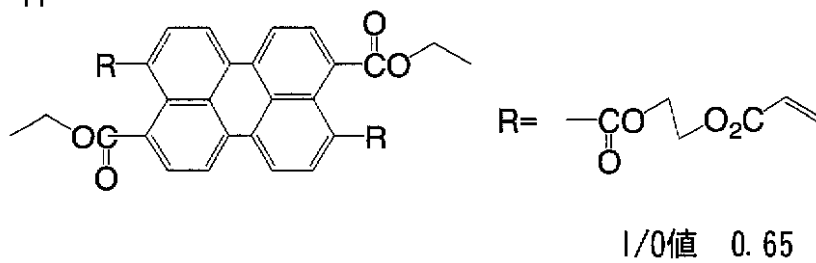
20

X-10



30

X-11

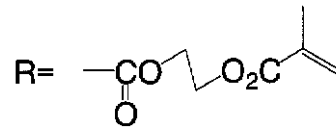
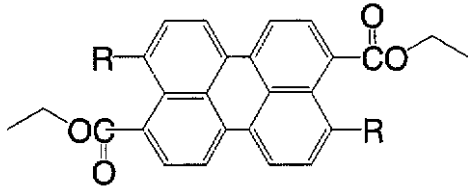


40

【 0 0 3 0 】

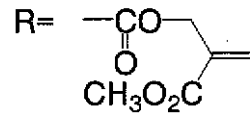
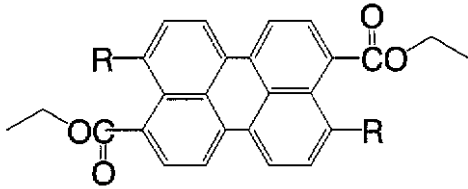
【 化 4 】

X-12



I/O値 0.62

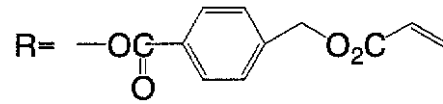
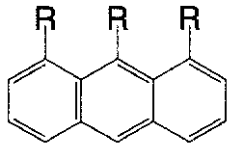
X-13



I/O値 0.65

10

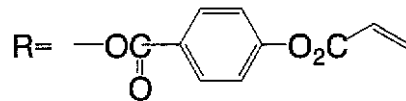
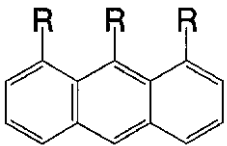
X-14



I/O値 0.55

20

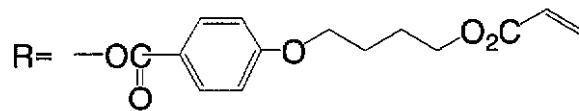
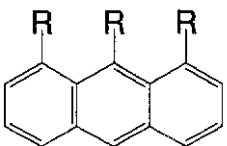
X-15



I/O値 0.59

30

X-16



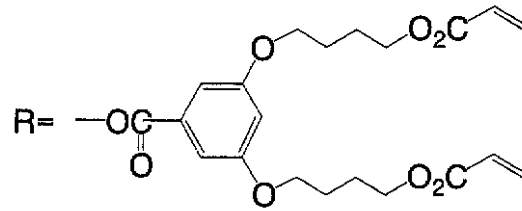
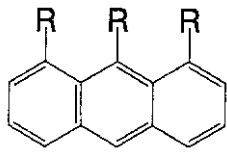
I/O値 0.51

40

【 0 0 3 1 】

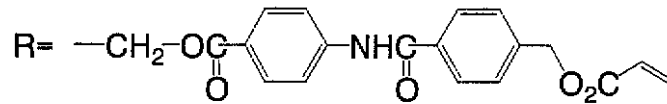
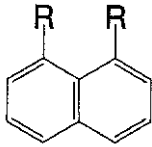
【 化 5 】

X-17



I/O値 0.53

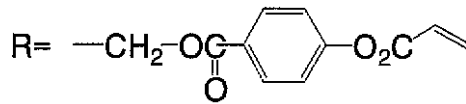
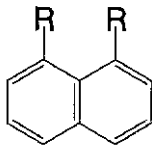
X-18



I/O値 0.80

10

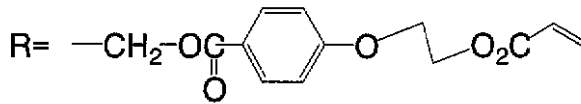
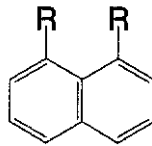
X-19



I/O値 0.52

20

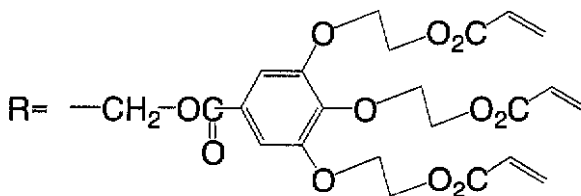
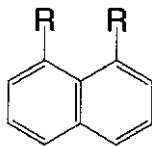
X-20



I/O値 0.52

30

X-21



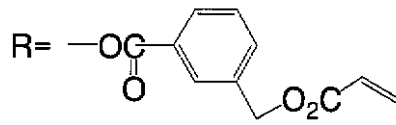
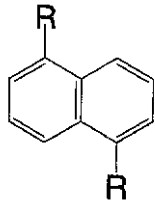
I/O値 0.63

40

【 0 0 3 2 】

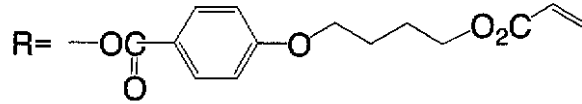
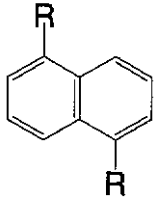
【 化 6 】

X-22



I/O値 0.52

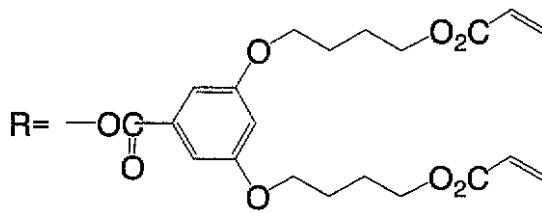
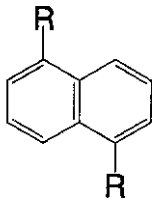
X-23



I/O値 0.49

10

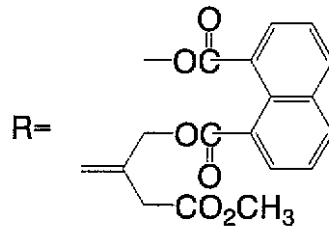
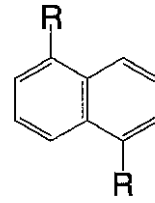
X-24



I/O値 0.52

20

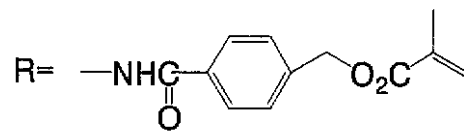
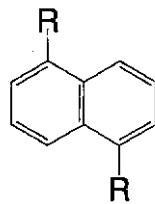
X-25



I/O値 0.62

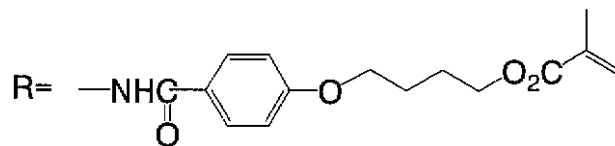
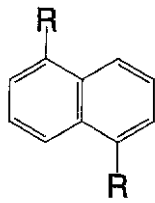
30

X-26



I/O値 0.90

X-27

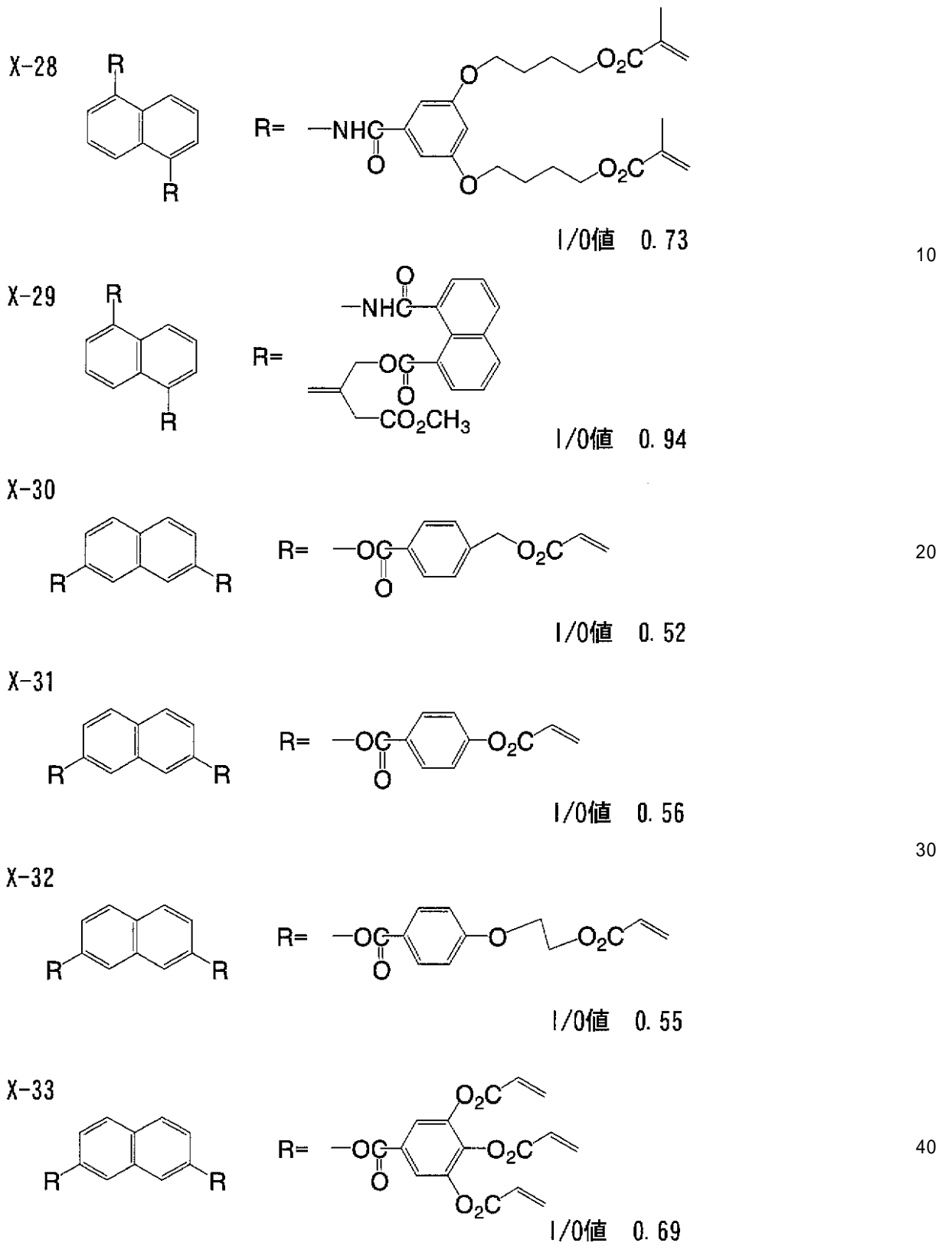


I/O値 0.82

40

【 0 0 3 3 】

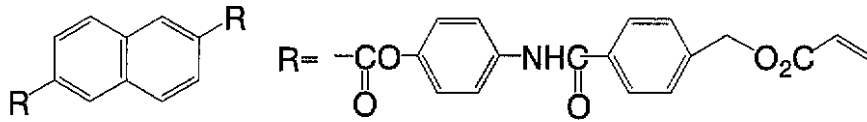
【 化 7 】



【 0 0 3 4 】

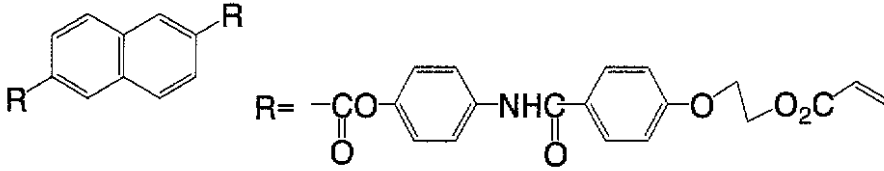
【 化 8 】

X-34



I/O値 0.83

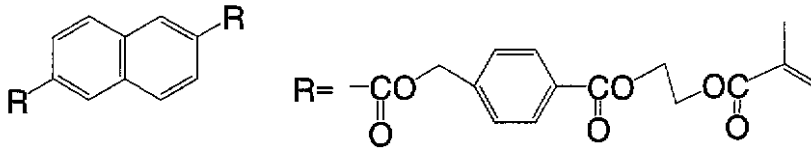
X-35



I/O値 0.84

10

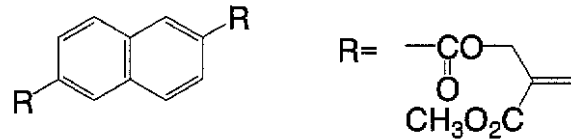
X-36



I/O値 0.57

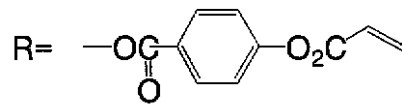
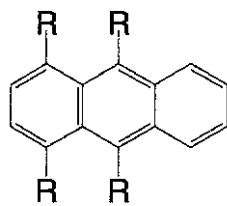
20

X-37



I/O値 0.69

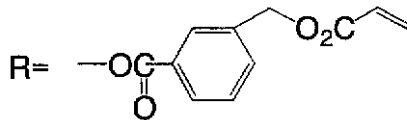
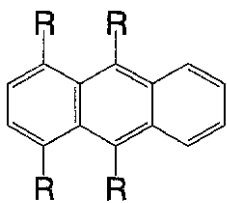
X-38



I/O値 0.60

30

X-39



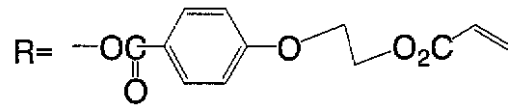
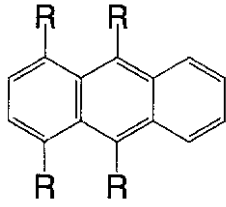
I/O値 0.56

40

【 0 0 3 5 】

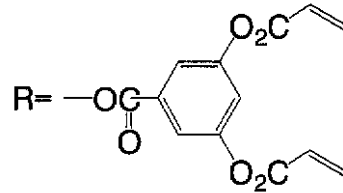
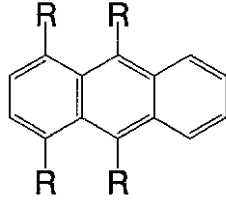
【 化 9 】

X-40



I/O値 0.64

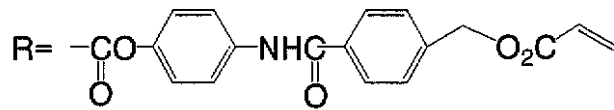
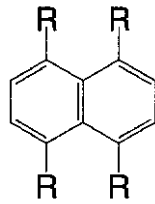
X-41



I/O値 0.68

10

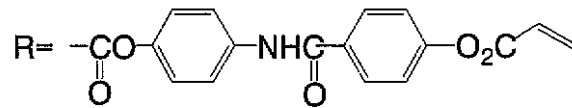
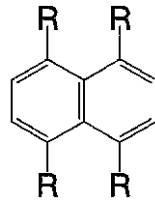
X-42



I/O値 0.90

20

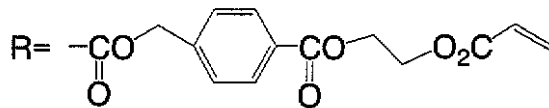
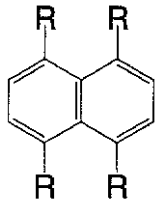
X-43



I/O値 0.94

30

X-44



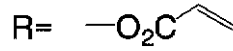
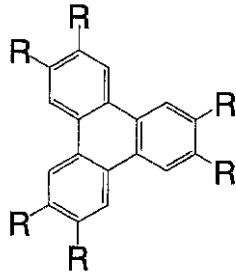
I/O値 0.64

【 0 0 3 6 】

【 化 1 0 】

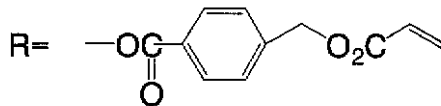
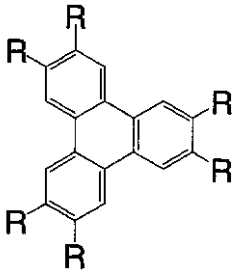
40

X-45



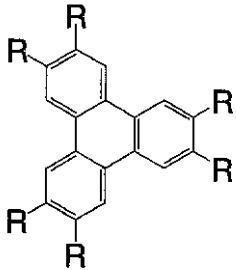
I/O値 0.58

X-46



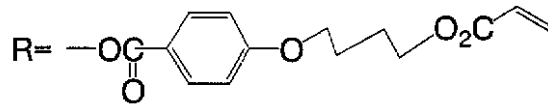
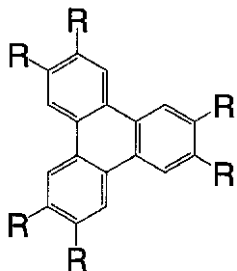
I/O値 0.52

X-47



I/O値 0.57

X-48



I/O値 0.49

【0037】

本発明において用いられる特定ラジカル重合性モノマーは、分子量が100以上2500以下の範囲であることが好ましい。より好ましくはモノマーの分子量は300以上2000以下、より好ましくは500以上1900以下である。特定ラジカル重合性モノマーの分子量が2500より大きくなると現像液への拡散性が低下するため現像除去性が低下し、印刷汚れが発生しやすくなる。一方、分子量が100より低い場合、現像液への拡散性が大きいため未反応（未架橋）のモノマーの抜け出しが起りやすく、耐刷性が低下してしまう。

本発明においては、架橋剤として、液晶性を有するものが好ましい。

【0038】

本発明において用いられる特定ラジカル重合性モノマーの含有量としては、記録層の組成物の全成分の重量に対して5～90%、より好ましくは20～80%、更に好ましくは40～75%である。含有量が5%以下では低感度となり、90%以上では被膜性が低下し耐刷性が低下する場合がある。

10

20

30

40

50

【0039】

<アルカリ可溶性ポリマー>

本発明におけるアルカリ可溶性ポリマーとしては、線状有機高分子重合体が用いられることが好ましい。このような「線状有機高分子重合体」としては、光重合可能なエチレン性不飽和化合物と相溶性を有している線状有機高分子重合体である限り、いかなるものを使用しても構わない。好ましくは水現像或いは弱アルカリ水現像を可能とする水或いは弱アルカリ水可溶性又は膨潤性である線状有機高分子重合体を選択される。線状有機高分子重合体は、平版印刷版原版の記録層の皮膜形成剤としてだけでなく、現像剤として水、弱アルカリ水或いは有機溶剤のいずれが使用されるかに応じて適宜選択使用される。例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば、特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

10

【0040】

特にこれらの中で〔ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体及び〔アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体が好適である。この他に水溶性線状有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また、硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ポリアミドや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のポリエーテル等も有用である。また、上記の特定ラジカル重合性モノマーとの組み合わせにおいて、側鎖に環状構造を有する線状有機高分子重合体であることが好ましい。かかる環状構造の例としては、芳香環、複素芳香環、ヘテロ環が挙げられる。

20

【0041】

次に、本発明におけるアルカリ可溶性ポリマーのアルカリ可溶性基について詳述する。本発明におけるアルカリ可溶性ポリマーが有するアルカリ可溶性基は、pH10~13のアルカリ現像液に溶解する機能を有するものであれば特に限定しない。好ましい例としては、スルホン酸、カルボン酸、フェノール、スルホン酸アミド、スルホン酸イミド、ヒドロキサム酸、バルビツル酸、チオール、燐酸、ホスホン酸、及びその他pKa10以下の活性プロトンを有する官能基が挙げられる。この中でも特に好ましくは、カルボン酸が挙げられる。

30

また、本発明におけるアルカリ可溶性ポリマーの酸価は、0.5meq./g以上7.0meq./g未満であることが好ましい。より好ましくは、アルカリ可溶性ポリマーの酸価が1.0meq./g以上5.0meq./g未満、更に好ましくは、1.5meq./g以上3.0meq./g未満である。アルカリ可溶性ポリマーが低酸価の場合、本発明の特徴的な化合物である上述の特定ラジカル重合性モノマーの使用により非画像部の現像除去性が低下しているため、非画像部に汚れが発生しやすい。一方、アルカリ可溶性ポリマーが高酸価の場合、画像部のアルカリ現像液に対する耐性が低下し、耐刷性が低下する場合がある。これらの線状有機高分子重合体は、記録層の全組成中に任意な量を混和させることができる。しかし、記録層の組成物の全成分の重量に対して90重量%を超える場合には、形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。そのため、好ましい量は、記録層の組成物の全成分の重量に対して30~75重量%である。

40

【0042】

<その他の成分>

本発明の平版印刷版原版の記録層には、前記の必須成分の他、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。

50

【0043】

[重合開始剤]

本発明に係る平版印刷版原版の記録層は、重合開始剤を含有する。好ましい重合開始剤としては(a)芳香族ケトン類、(b)オニウム塩化合物、(c)有機過酸化物、(d)チオ化合物、(e)ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(f)ケトオキシムエステル化合物、(g)ボレート化合物、(h)アジニウム化合物、(i)メタロセン化合物、(j)活性エステル化合物、(k)炭素ハロゲン結合を有する化合物等が挙げられる。以下に、上記(a)~(k)の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

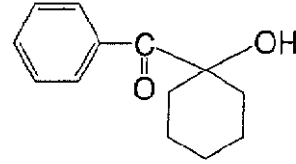
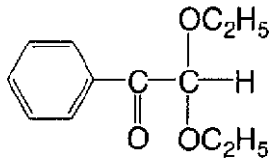
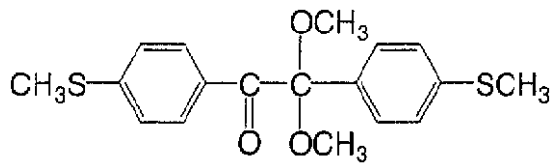
【0044】

(a)芳香族ケトン類

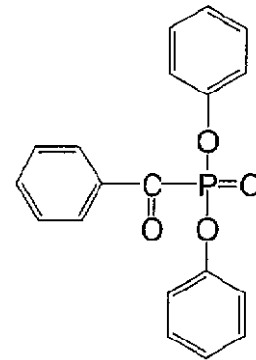
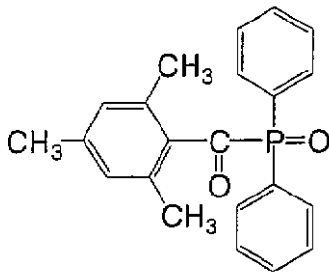
本発明に用いられる重合開始剤として好ましい(a)芳香族ケトン類としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. Fouassier, J. F. Rabek (1993), p 77-117記載のベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物が挙げられる。例えば、下記化合物が挙げられる。

【0045】

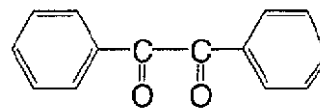
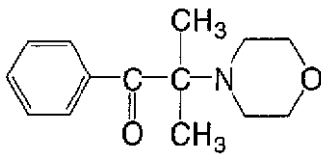
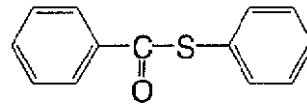
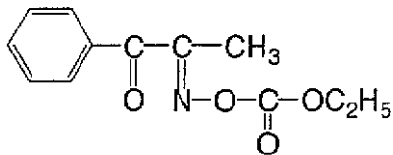
【化11】



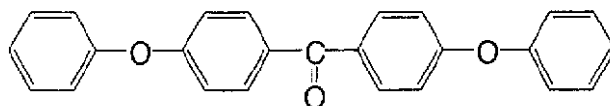
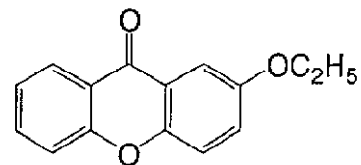
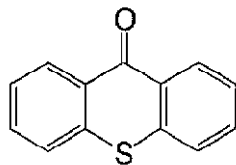
10



20



30



40

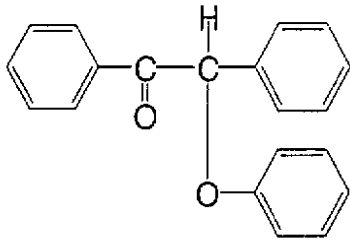
【 0 0 4 6 】

中でも、特に好ましい (a) 芳香族ケトン類の例を以下に列記する。

特公昭 4 7 - 6 4 1 6 記載の - チオベンゾフェノン化合物、特公昭 4 7 - 3 9 8 1 記載のベンゾインエーテル化合物、例えば、下記化合物が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

【 化 1 2 】



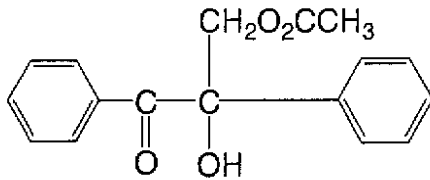
【 0 0 4 8 】

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

10

【 0 0 4 9 】

【 化 1 3 】



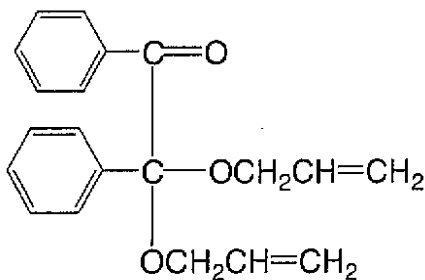
20

【 0 0 5 0 】

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

【 0 0 5 1 】

【 化 1 4 】



30

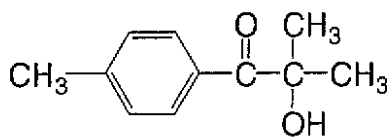
【 0 0 5 2 】

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

【 0 0 5 3 】

【 化 1 5 】

40



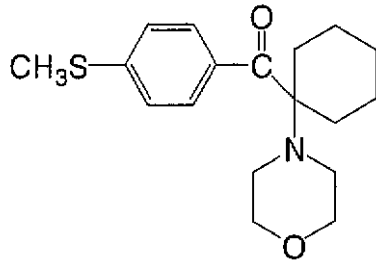
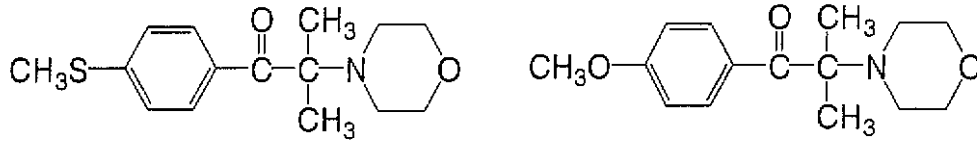
【 0 0 5 4 】

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

【 0 0 5 5 】

50

【化16】



10

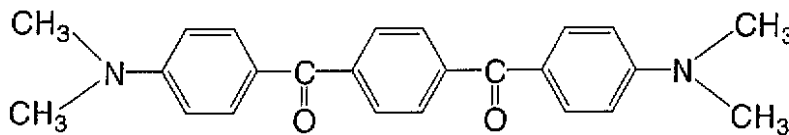
【0056】

特開平2-211452記載のp-ジ(ジメチルアミノベンゾイル)ベンゼン、例えば、下記化合物が挙げられる。

【0057】

20

【化17】



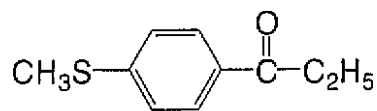
【0058】

特開昭61-194062記載のチオ置換芳香族ケトン、例えば、下記化合物が挙げられる。

30

【0059】

【化18】



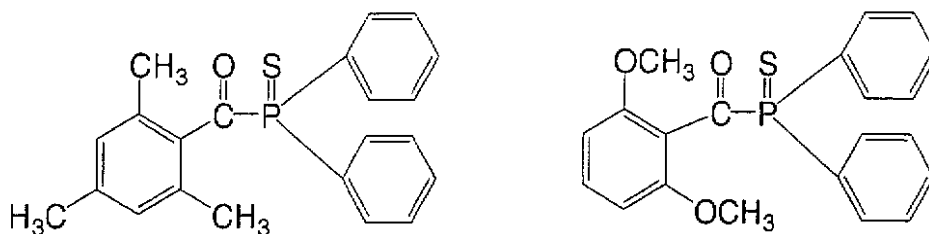
【0060】

特公平2-9597記載のアシルホスフィン sulfid、例えば、下記化合物が挙げられる。

40

【0061】

【化19】



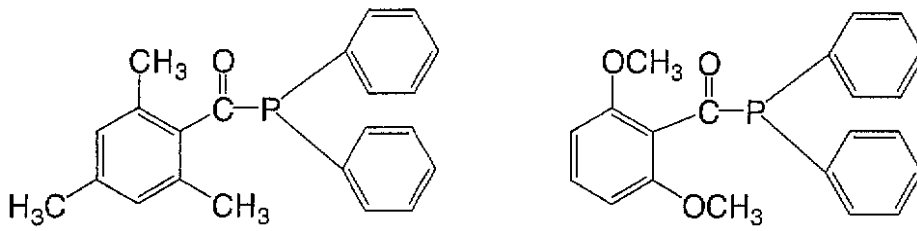
50

【 0 0 6 2 】

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

【 0 0 6 3 】

【 化 2 0 】



10

【 0 0 6 4 】

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

【 0 0 6 5 】

(b) オニウム塩化合物

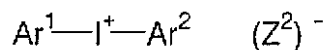
本発明に用いられる重合開始剤として好ましい (b) オニウム塩化合物としては、下記一般式 (1) ~ (3) で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

【 化 2 1 】

20

一般式 (1)

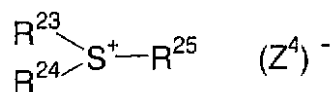


一般式 (2)



30

一般式 (3)



40

【 0 0 6 7 】

一般式 (1) 中、 Ar^1 と Ar^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数 2 0 個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 1 2 個以下のアルキル基、炭素原子数 1 2 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 1 2 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $(\text{Z}^2)^-$ はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、カルボン酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【 0 0 6 8 】

50

一般式(2)中、 Ar^3 は、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、炭素原子数12個以下のアリールオキシ基、炭素原子数12個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数12個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数12個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 $(Z^3)^-$ は $(Z^2)^-$ と同義の対イオンを表す。

【0069】

一般式(3)中、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $(Z^4)^-$ は $(Z^2)^-$ と同義の対イオンを表す。

10

【0070】

本発明において、好適に用いることのできる(b)オニウム塩化合物の具体例としては、特開2001-133969号公報の段落番号[0030]~[0033]、特開2001-92127号公報の段落番号[0096]~[0101]、及び、特開2001-343742号公報の段落番号[0015]~[0046]に記載されたものなどを挙げることができる。

【0071】

本発明において用いられる(b)オニウム塩化合物は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、更に360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、平版印刷版原版の取り扱いを白灯下で実施することができる。

20

【0072】

(c)有機過酸化物

本発明に用いられる重合開始剤として好ましい(c)有機過酸化物としては、分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1,1-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)ブタン、ターシャリーブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメタンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド、ターシャリーブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス(ターシャリーブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-キサノイルパーオキシド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、メタ-トルオイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシアセテート、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ターシャリーブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリーブチルパーオキシオクタノエート、ターシャリーブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、ターシャリーブチルパーオキシラウレート、ターシャリーカーボネート、3,3',4,4'-テトラ-(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(t-アミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(t-ヘキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(t-オ

30

40

50

クチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(クミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、カルボニルジ(t-ブチルパーオキシニ水素ニフタレート)、カルボニルジ(t-ヘキシルパーオキシニ水素ニフタレート)等が挙げられる。

【0073】

これらの中でも、3,3',4,4'-テトラ-(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(t-アミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(t-ヘキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(t-オクチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(クミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系が好ましく用いられる。

10

【0074】

(d)チオ化合物

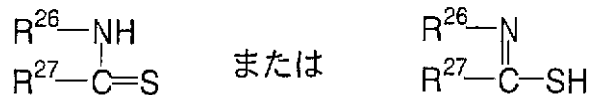
本発明で用いられる重合開始剤として好ましい(d)チオ化合物としては、下記一般式(4)で示される構造を有する化合物が挙げられる。

【0075】

【化22】

20

一般式(4)



【0076】

(一般式(4)中、R²⁶はアルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、R²⁷は水素原子又はアルキル基を示す。また、R²⁶とR²⁷は、互いに結合して酸素、硫黄及び窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい5員ないし7員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。)

30

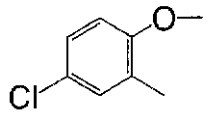
【0077】

上記一般式(4)におけるアルキル基としては炭素原子数1~4個のものが好ましい。また、アリール基としてはフェニル、ナフチルのような炭素原子数6~10個のものが好ましく、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基のようなアルキル基、メトキシ基、エトキシ基のようなアルコキシ基で置換されたものが含まれる。R²⁷は、好ましくは炭素原子数1~4個のアルキル基である。一般式(4)で示されるチオ化合物の具体例としては、下記に示すような化合物が挙げられる。

40

【0078】

【表1】

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

10

20

30

40

【0079】

(e) ヘキサアリアルピイミダゾール化合物

本発明に用いられる重合開始剤として好ましい(e)ヘキサアリアルピイミダゾール化合物としては、特公昭45-37377号、特公昭44-86516号記載のロフィンダイマー類、例えば、2,2'-ビス(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-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,

50

4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス(o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ(m - メトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2' - ビス(o, o' - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス(o - ニトロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス(o - メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス(o - トリフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

【0080】

(f) ケトオキシムエステル化合物

本発明に用いられる重合開始剤として好ましい(f) ケトオキシムエステル化合物としては、3 - ベンゾイロキシイミノブタン - 2 - オン、3 - アセトキシイミノブタン - 2 - オン、3 - プロピオニロキシイミノブタン - 2 - オン、2 - アセトキシイミノペンタン - 3 - オン、2 - アセトキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、2 - ベンゾイロキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、3 - p - トルエンシルホニロキシイミノブタン - 2 - オン、2 - エトキシカルボニロキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン等が挙げられる。

10

【0081】

(g) ボレート化合物

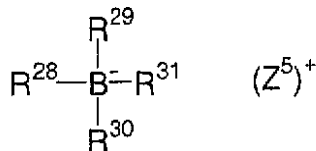
本発明に用いられる重合開始剤として好ましい(g) ボレート化合物の例としては、下記一般式(5)で表される化合物を挙げることができる。

20

【0082】

【化23】

一般式(5)



30

【0083】

(一般式(5)中、R²⁸、R²⁹、R³⁰及びR³¹は互いに同一でも異なってもよく、各々置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアルキニル基、又は置換若しくは非置換の複素環基を示し、R²⁸、R²⁹、R³⁰及びR³¹はその2個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、R²⁸、R²⁹、R³⁰及びR³¹のうち、少なくとも1つは置換若しくは非置換のアルキル基である。(Z⁵)⁺はアルカリ金属カチオン又は第4級アンモニウムカチオンを示す。)

【0084】

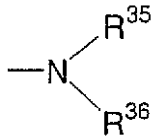
上記R²⁸ ~ R³¹のアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数1 ~ 18のものが好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。また置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、ハロゲン原子(例えば、-Cl、-Brなど)、シアノ基、ニトロ基、アリール基(好ましくは、フェニル基)、ヒドロキシ基、-COOR³²(ここでR³²は、水素原子、炭素数1 ~ 14のアルキル基、又はアリール基を示す)、-OCOR³³又は-OR³⁴(ここでR³³、R³⁴は炭素数1 ~ 14のアルキル基、又はアリール基を示す)、及び下記式で表されるものを置換基として有するものが含まれる。

40

【0085】

【化24】

50



【0086】

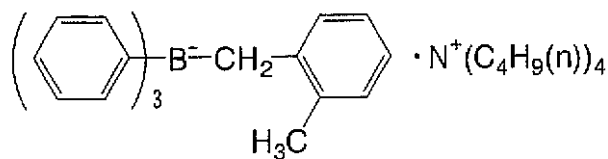
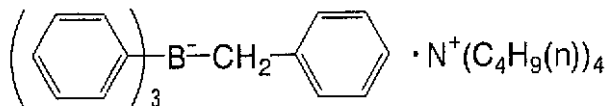
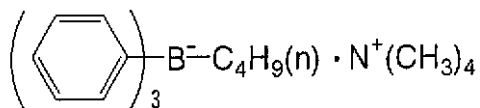
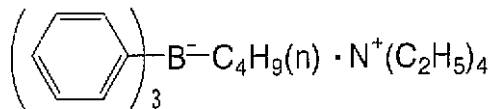
(式中、R³⁵、R³⁶は独立して水素原子、炭素数1～14のアルキル基、又はアリアル基を示す。)

【0087】

上記R²⁸～R³¹のアリアル基としては、フェニル基、ナフチル基などの1～3環のアリアル基が含まれ、置換アリアル基としては、上記のようなアリアル基に前述の置換アルキル基の置換基又は、炭素数1～14のアルキル基を有するものが含まれる。上記R²⁸～R³¹のアルケニル基としては、炭素数2～18の直鎖、分枝、環状のものが含まれ、置換アルケニル基の置換基としては、前記の置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。上記R²⁸～R³¹のアルキニル基としては、炭素数2～28の直鎖又は分枝のものが含まれ、置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。また、上記R²⁸～R³¹の複素環基としてはN、S及びOの少なくとも1つを含む5員環以上、好ましくは5～7員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。更に置換基として前述の置換アリアル基の置換基として挙げたものを有していてもよい。一般式(5)で示される化合物例としては具体的には米国特許3,567,453号、同4,343,891号、ヨーロッパ特許109,772号、同109,773号に記載されている化合物及び以下に示すものが挙げられる。

【0088】

【化25】



【0089】

(h) アジニウム化合物

本発明に用いられる重合開始剤として好ましい(h)アジニウム塩化合物としては、特開昭63-138345号、特開昭63-142345号、特開昭63-142346号、

10

20

30

40

50

特開昭63-143537号並びに特公昭46-42363号記載のN-O結合を有する化合物群を挙げることができる。

【0090】

(i)メタロセン化合物

本発明に用いられる重合開始剤として好ましい(i)メタロセン化合物としては、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号、特開昭63-41484号、特開平2-249号、特開平2-4705号記載のチタノセン化合物並びに、特開平1-304453号、特開平1-152109号記載の鉄-アレーン錯体を挙げることができる。

【0091】

上記チタノセン化合物の具体例としては、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ジ-クロライド、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウムビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(メチルスルホンアミド)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(N-ブチルピアロイル-アミノ)フェニル〕チタン、

【0092】

ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(N-ブチル-(4-クロロベンゾイル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(N-ベンジル-2,2-ジメチルペンタノイルアミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(N-(2-エチルヘキシル)-4-トリル-スルホニル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(N-(3-オキサヘプチル)ベンゾイルアミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(N-(3,6-ジオキサデシル)ベンゾイルアミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(トリフルオロメチルスルホニル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(トリフルオロアセチルアミノ)フェニル〕チタン、

【0093】

ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(2-クロロベンゾイル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(4-クロロベンゾイル)アミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(N-(3,6-ジオキサデシル)-2,2-ジメチルペンタノイルアミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(N-(3,7-ジメチル-7-メトキシオクチル)ベンゾイルアミノ)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(N-シクロヘキシルベンゾイルアミノ)フェニル〕チタン、等を挙げることができる。

【0094】

(j)活性エステル化合物

本発明に用いられる重合開始剤として好ましい(j)活性エステル化合物としては、特公昭62-6223記載のイミドスルホネート化合物、特公昭63-14340号、特開昭59-174831号記載の活性スルホネート類を挙げることができる。

【 0 0 9 5 】

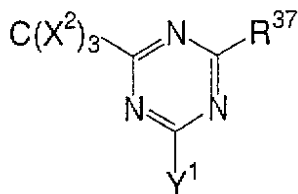
(k) 炭素ハロゲン結合を有する化合物

本発明に用いられる重合開始剤として好ましい(k)炭素ハロゲン結合を有する化合物としては、下記一般式(6)から(12)のものを挙げるができる。

【 0 0 9 6 】

【化26】

一般式(6)



10

【 0 0 9 7 】

上記一般式(6)で表される化合物。

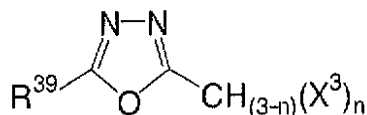
(一般式(6)中、 X^2 はハロゲン原子を表わし、 Y^1 は $-C(X^2)_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{38}$ 、 $-NR^{38}$ 、 $-OR^{38}$ を表わす。ここで R^{38} はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。また R^{37} は $-C(X^2)_3$ 、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換アルケニル基を表わす。)

20

【 0 0 9 8 】

【化27】

一般式(7)



30

【 0 0 9 9 】

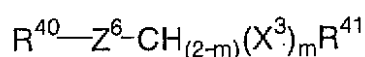
上記一般式(7)で表される化合物。

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

【 0 1 0 0 】

【化28】

一般式(8)



40

【 0 1 0 1 】

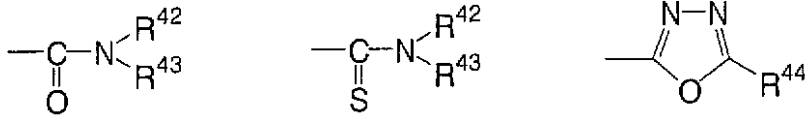
上記一般式(8)で表される化合物。

(一般式(8)中、 R^{40} は、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{41} は、以下に示す基又はハロゲンであり、 Z^6 は $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 又は $-SO_2-$ である。また、 X^3 はハロゲン原子であり、 m は1又は2を表わす。)

【 0 1 0 2 】

50

【化29】



【0103】

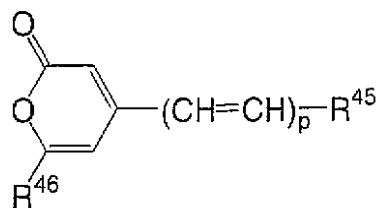
(式中、 R^{42} 、 R^{43} はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{44} は一般式(6)中の R^{38} と同じである。)

10

【0104】

【化30】

一般式(9)



20

【0105】

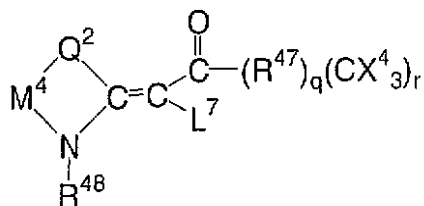
上記一般式(9)で表される化合物。

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

【0106】

【化31】

一般式(10)



30

【0107】

上記一般式(10)で表わされるトリハロゲノメチル基を有するカルボニルメチレン複素環式化合物。

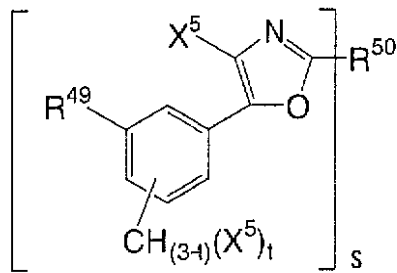
40

(一般式(10)中、 L^7 は水素原子又は式： $CO - (R^{47})_q (C(X^4)_3)_r$ の置換基であり、 Q^2 はイオウ、セレン又は酸素原子、ジアルキルメチレン基、アルケン-1,2-イレン基、1,2-フェニレン基又はN-R基であり、 M^4 は置換又は非置換のアルキレン基又はアルケニレン基であるか、又は1,2-アリーレン基であり、 R^{48} はアルキル基、アラルキル基又はアルコシアルキル基であり、 R^{47} は炭素環式又は複素環式の2価の芳香族基であり、 X^4 は塩素、臭素又はヨウ素原子であり、 $q = 0$ 及び $r = 1$ であるか又は $q = 1$ 及び $r = 1$ 又は2を表わす。)

【0108】

【化32】

一般式 (11)



10

【0109】

上記一般式(11)で表わされる4-ハロゲノ-5-(ハロゲノメチル-フェニル)-オキサゾール誘導体。

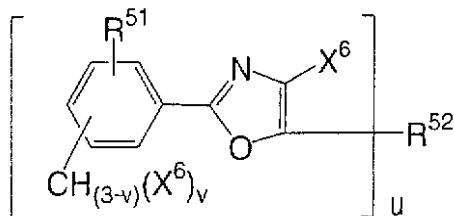
(一般式(11)中、 X^5 はハロゲン原子であり、 t は1~3の整数であり、 s は1~4の整数であり、 R^{49} は水素原子又は $CH_{3-t}X^5_t$ 基であり、 R^{50} は s 価の置換されていてよい不飽和有機基を表わす。)

【0110】

【化33】

20

一般式 (12)



30

【0111】

上記一般式(12)で表わされる2-(ハロゲノメチル-フェニル)-4-ハロゲノ-オキサゾール誘導体。

(一般式(12)中、 X^6 はハロゲン原子であり、 v は1~3の整数であり、 u は1~4の整数であり、 R^{51} は水素原子又は $CH_{3-v}X^6_v$ 基であり、 R^{52} は u 価の置換されていてよい不飽和有機基を表わす。)

【0112】

このような炭素-ハロゲン結合を有する化合物の具体例としては、例えば、若林ら著、*Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 2924 (1969)記載の化合物、例えば、2-フェニル4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(2',4'-ジクロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-n-ノニル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(, , -トリクロルエチル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許1388492号明細書記載の化合物、例えば、2-スチリル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メチルスチリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p

40

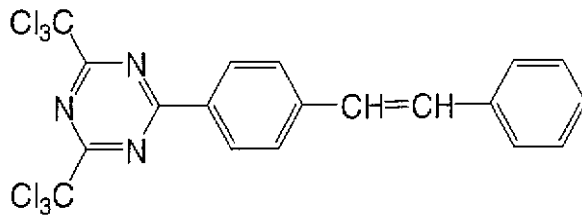
50

-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、例えば、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4,7-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン)、2-(アセナフト-5-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン等、独国特許3337024号明細書記載の化合物、例えば、下記化合物等を挙げるができる。

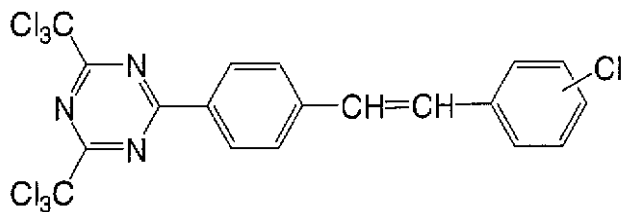
10

【0113】

【化34】



20



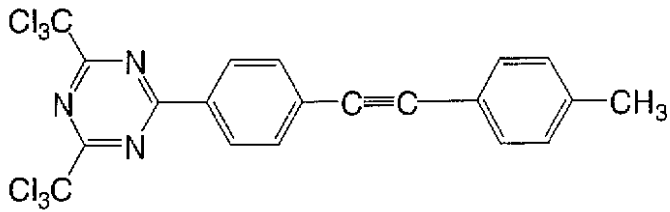
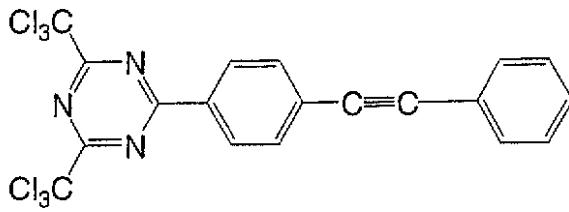
【0114】

また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem. 29、1527(1964)記載の化合物、例えば、2-メチル-4,6-ビス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(ジブロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げるができる。更に特開昭62-58241号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

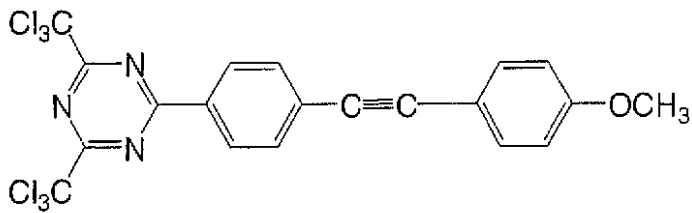
30

【0115】

【化35】



10



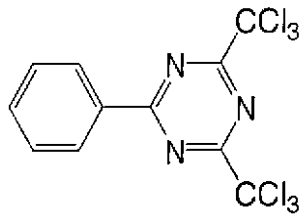
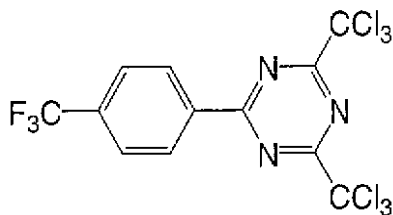
20

【0116】

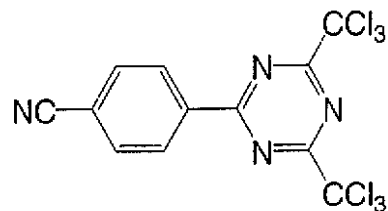
更に、特開平5 - 281728号記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0117】

【化36】



30



40

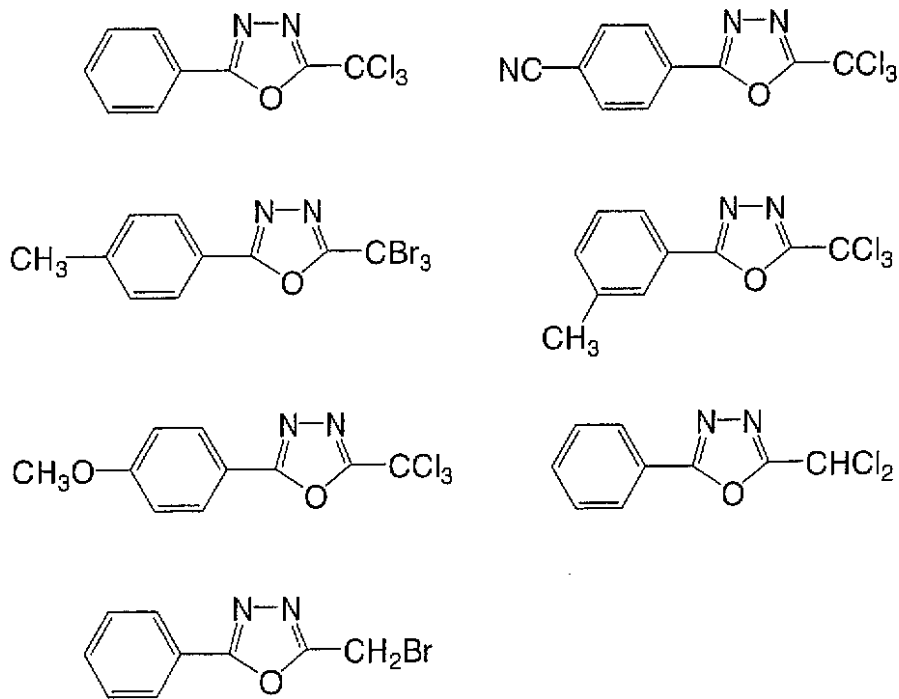
【0118】

或いは更に、M. P. Hutt、E. F. Elslager及びL. M. Herbel著「Journal of Heterocyclic Chemistry」第7巻(No. 3)、第511頁以降(1970年)に記載されている合成方法に準じて、当業者が容易に合成することができる次のような化合物群、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0119】

【化37】

50



10

20

【 0 1 2 0 】

また、本発明におけるラジカル開始剤の更により好ましい例としては、上述の (a) 芳香族ケトン類、 (b) オニウム塩化合物、 (c) 有機過酸化物、 (e) ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、 (i) メタロセン化合物、 (k) 炭素ハロゲン結合を有する化合物、を挙げることができ、更に最も好ましい例としては、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、チタノセン化合物、一般式 (1 6) で表わされるトリハロメチル - S - トリアジン化合物を挙げることができる。

このような重合開始剤は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらの重合開始剤は、記録層の組成物に固形分として 0 . 0 1 ~ 6 0 重量% 添加することが好ましい。

30

【 0 1 2 1 】

[増感色素]

また、本発明の平版印刷版原版の記録層には、感度向上の観点から、所定の波長の光を吸収する増感色素を添加する。この増感色素が吸収し得る波長の露光により上記重合開始剤のラジカル発生反応や、それによる上記特定ラジカル重合性モノマーの重合反応が促進される。このような増感色素としては、公知の分光増感色素、又は、光を吸収して重合開始剤と相互作用する染料或いは顔料が挙げられる。この増感色素の吸収する光の波長により、記録層は、紫外線から可視光線及び赤外線まで種々の波長に感応することが可能となる。

【 0 1 2 2 】

(分光増感色素又は染料)

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

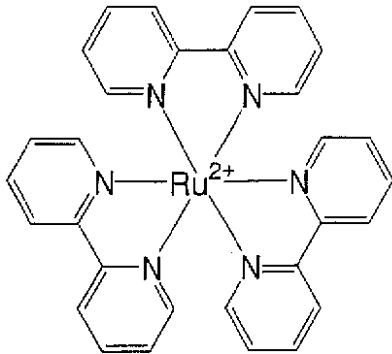
40

50

キノン類（例えばアントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）、金属錯体（例えば、下記化合物）等が挙げられる。

【0123】

【化38】



10

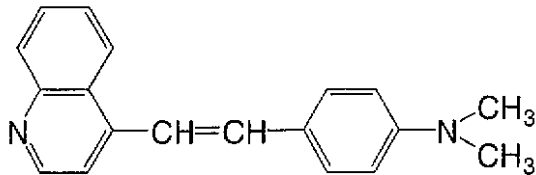
【0124】

より好ましい分光増感色素又は染料の例を以下に示す。

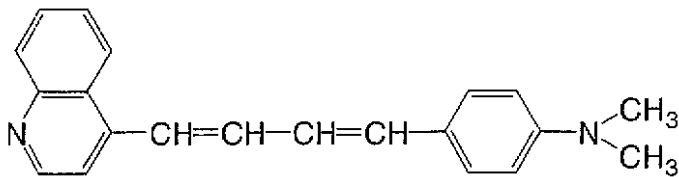
特公平37-13034号記載のスチリル系色素。具体例としては、以下に示すような構造を有する。

【0125】

【化39】



20



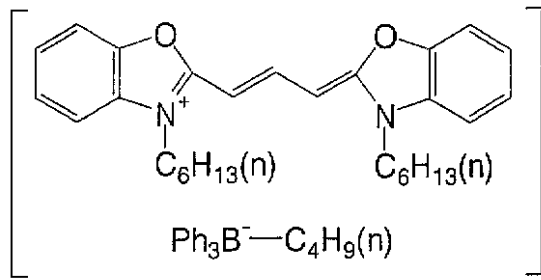
30

【0126】

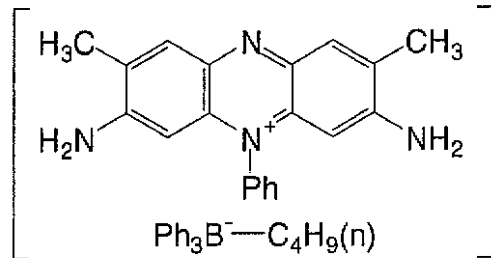
特開昭62-143044号記載の陽イオン染料。具体例としては、以下に示すような構造を有する。

【0127】

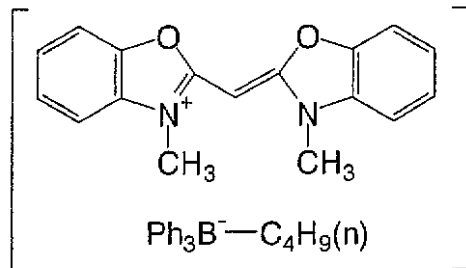
【化40】



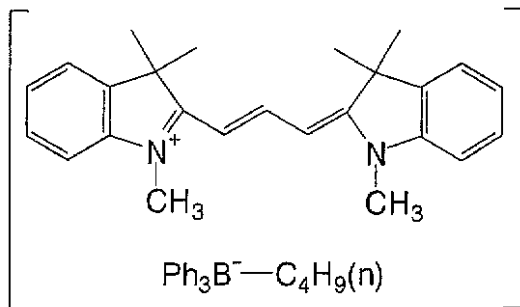
10



20



30



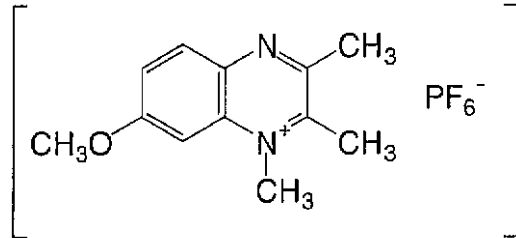
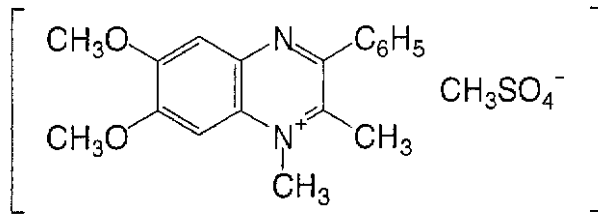
【 0 1 2 8 】

特公昭 5 9 - 2 4 1 4 7 号記載のキノキサリニウム塩。具体例としては、以下に示すような構造を有する。

40

【 0 1 2 9 】

【 化 4 1 】



10

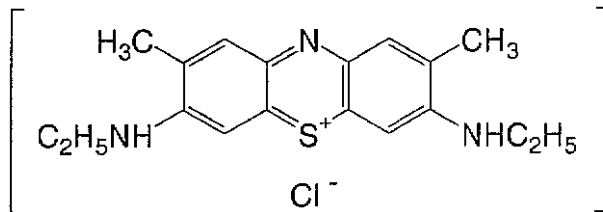
【0130】

特開昭64-33104号記載の新メチレンブルー化合物。具体例としては、以下に示すような構造を有する。

【0131】

20

【化42】



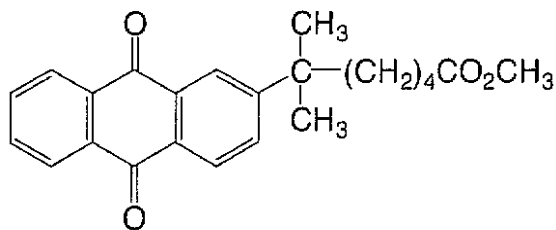
【0132】

30

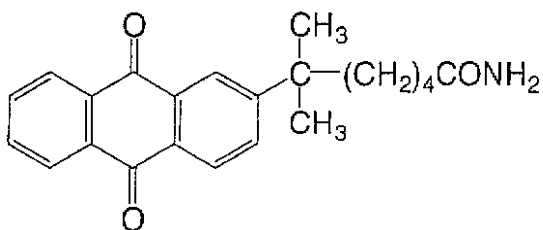
特開昭64-56767号記載のアントラキノン類。具体例としては、以下に示すような構造を有する。

【0133】

【化43】



40



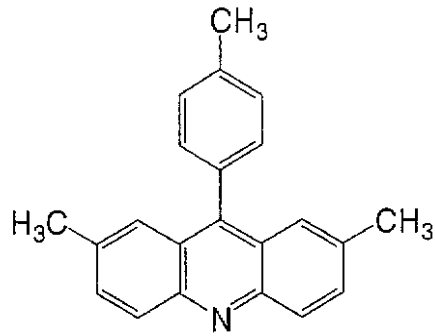
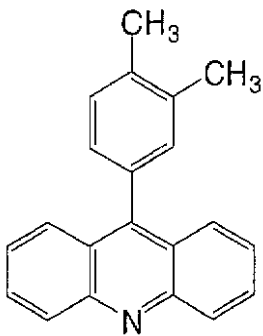
【0134】

50

特開平 2 - 1 7 1 4 号記載のベンゾキサンテン染料、特開平 2 - 2 2 6 1 4 8 号及び特開平 2 - 2 2 6 1 4 9 号記載のアクリジン類。具体例としては、以下に示すような構造を有する。

【 0 1 3 5 】

【 化 4 4 】



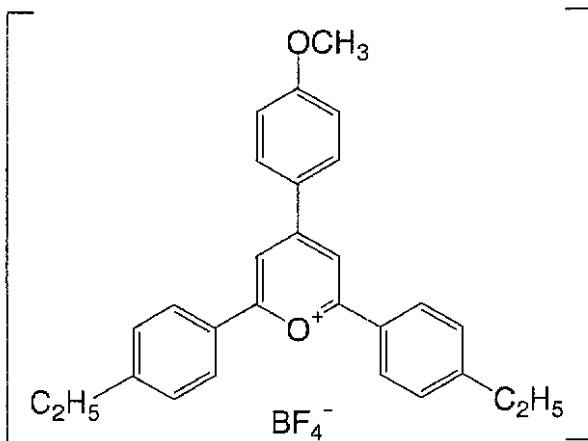
10

【 0 1 3 6 】

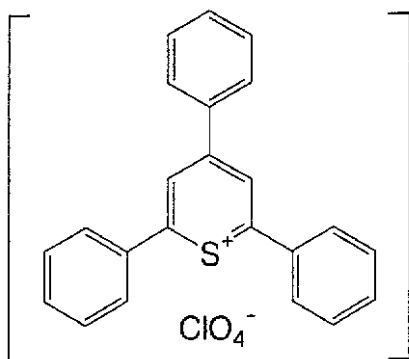
特公昭 4 0 - 2 8 4 9 9 号記載のピリリウム塩類。具体例としては、以下に示すような構造を有する。

【 0 1 3 7 】

【 化 4 5 】



30



40

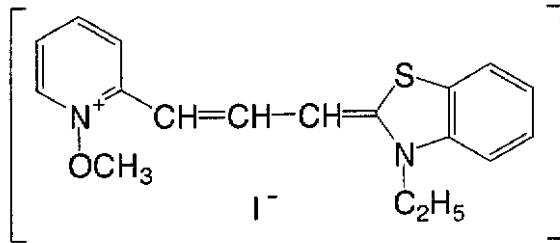
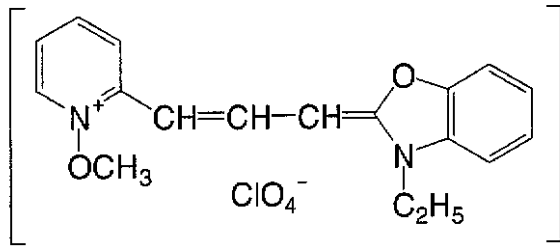
【 0 1 3 8 】

特公昭 4 6 - 4 2 3 6 3 号記載のシアニン類。具体例としては、以下に示すような構造を有する。

【 0 1 3 9 】

50

【化46】



10

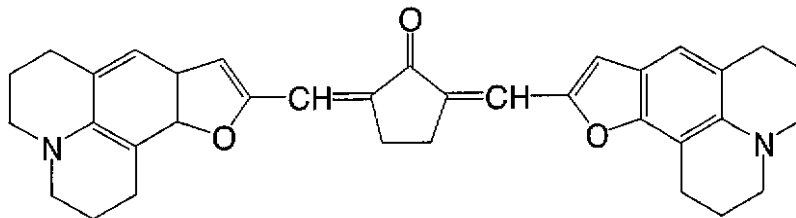
【0140】

特開平2-63053号記載のベンゾフラン色素。具体例としては、以下に示すような構造を有する。

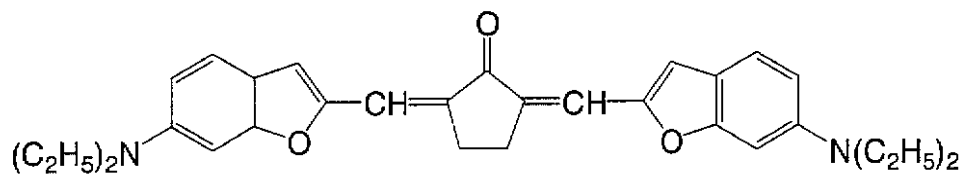
20

【0141】

【化47】



30



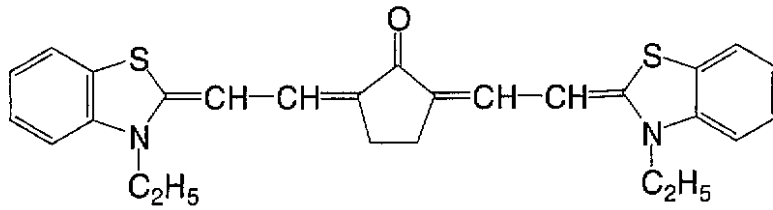
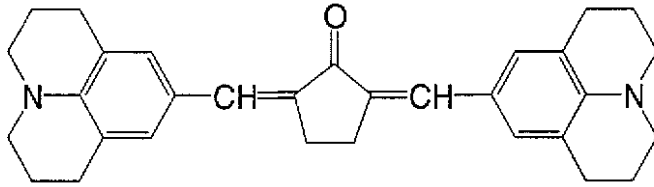
【0142】

特開平2-85858号、特開平2-216154号の共役ケトン色素。具体例としては、以下に示すような構造を有する。

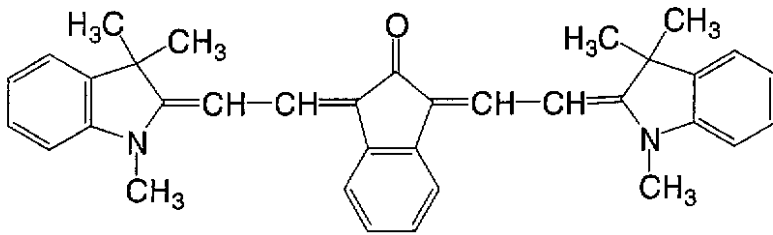
40

【0143】

【化48】



10



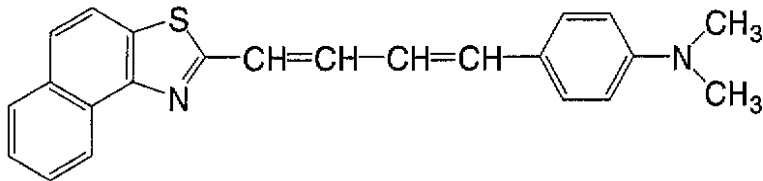
20

【0144】

特開昭57-10605号記載の色素、特公平2-30321号記載のアゾシンナミリデン誘導体。具体例としては、以下に示すような構造を有する。

【0145】

【化49】



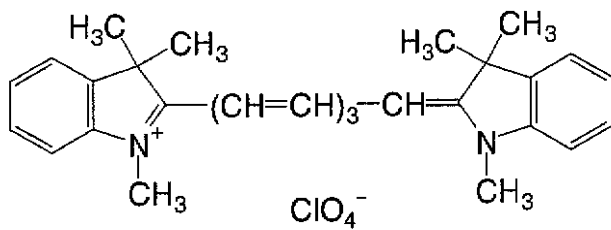
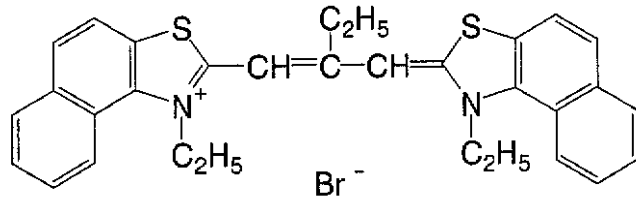
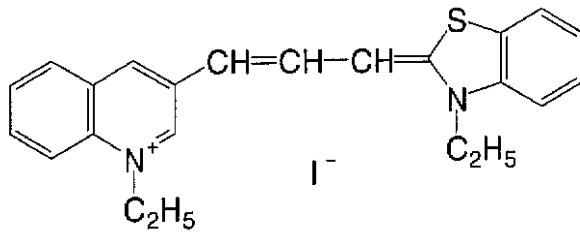
30

【0146】

特開平1-287105号記載のシアニン系色素。具体例としては、以下に示すような構造を有する。

【0147】

【化50】

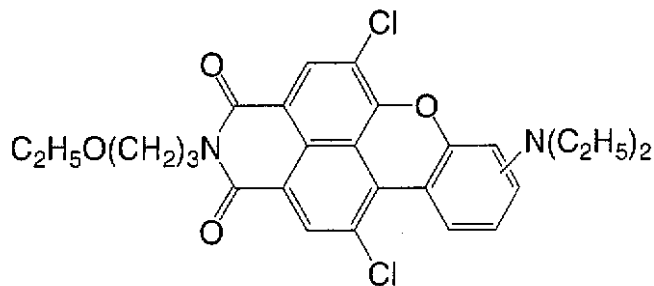
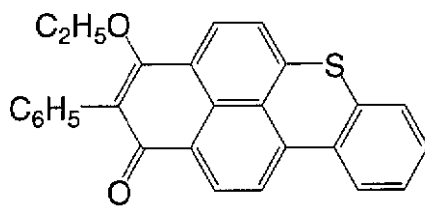


【 0 1 4 8 】

特開昭 6 2 - 3 1 8 4 4 号、特開昭 6 2 - 3 1 8 4 8 号、特開昭 6 2 - 1 4 3 0 4 3 号記載のキサンテン系色素。具体例としては、以下に示すような構造を有する。

【 0 1 4 9 】

【 化 5 1 】

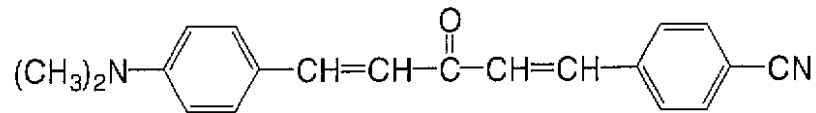
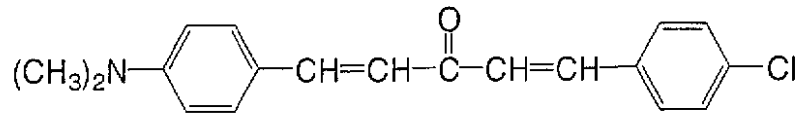


【 0 1 5 0 】

特公昭 5 9 - 2 8 3 2 5 号記載のアミノスチリルケトン。具体例としては、以下に示すような構造を有する。

【 0 1 5 1 】

【化52】



10

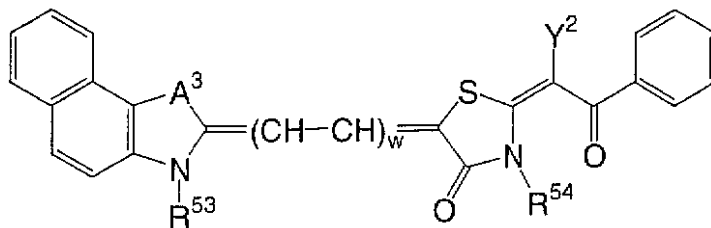
【0152】

特開平2-179643号記載の下記一般式(13)~(15)で表わされる色素。

【0153】

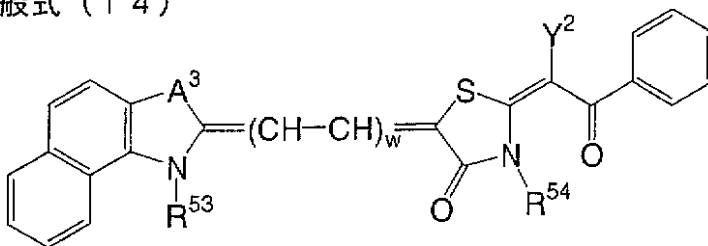
【化53】

一般式(13)



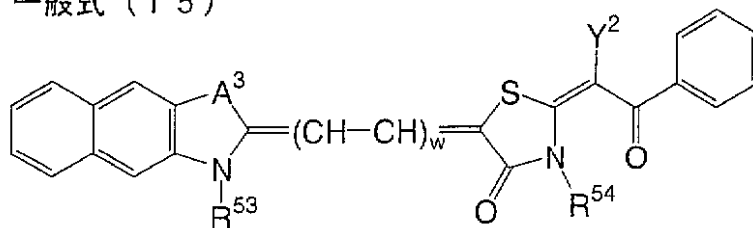
20

一般式(14)



30

一般式(15)



40

【0154】

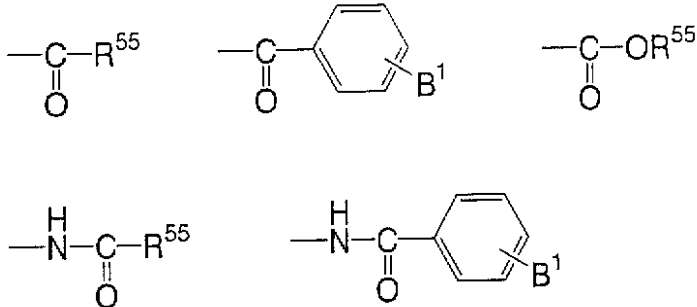
(一般式(13)~(15)中、 A^3 は、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、テルル原子、アルキル又はアリール置換された窒素原子又はジアルキル置換された炭素原子を表し、 Y^2 は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、アシル基、又は置換アルコキシカルボニル基を表し、 R^{53} 、 R^{54} は、水素原子、炭素数1~18のアルキル基、若しくは置換基として、 $-\text{OR}^{55}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$

50

w - R^{55} 、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I)、及び下記式で表される基を有する炭素数 1 ~ 18 の置換アルキル基 (但し、 R^{55} は水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表し、 B^1 は、ジアルキルアミノ基、水酸基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基を表す。) また、 w は 0 ~ 4 の整数を表す。)

【0155】

【化54】



10

【0156】

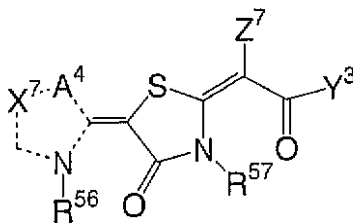
特開平 2 - 244050 号記載の下記一般式 (16) で表されるメロシアニン色素。

【0157】

【化55】

一般式 (16)

20



【0158】

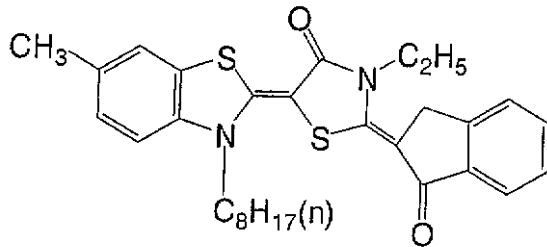
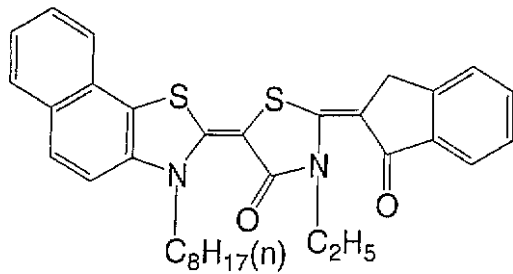
(一般式 (16) 中、 R^{56} 及び R^{57} は各々独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、置換アリール基又はアラルキル基を表わす。 A^4 は、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、テルル原子、アルキルないしはアリール置換された窒素原子、又はジアルキル置換された炭素原子を表わす。 X^7 は含窒素ヘテロ五員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。 Y^3 は置換フェニル基、無置換ないし置換された多核芳香環、又は無置換ないしは置換されたヘテロ芳香環を表わす。 Z^7 は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基、アシル基、又はアルコキシカルボニル基を表し、 Y^3 と互いに結合して環を形成していてもよい。) かかるメロシアニン色素の好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。

30

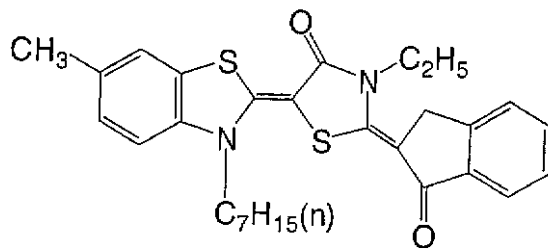
【0159】

【化56】

40



10



20

【 0 1 6 0 】

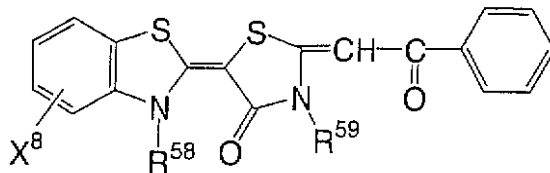
特公昭 5 9 - 2 8 3 2 6 号記載の下記一般式 (1 7) で表されるメロシアニン色素。

【 0 1 6 1 】

【 化 5 7 】

一般式 (1 7)

30



【 0 1 6 2 】

(一般式 (1 7) 中、 R^{58} 及び R^{59} はそれぞれ水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基又はアラルキル基を表わし、それらは互いに等しくても異ってもよい。 X^8 はハメット (Hammett) のシグマ () 値が -0.9 から $+0.5$ までの範囲内の置換基を表す。)

40

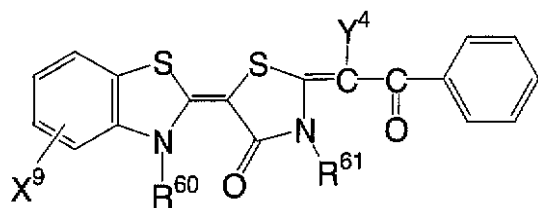
【 0 1 6 3 】

特開昭 5 9 - 8 9 3 0 3 号記載の下記一般式 (1 8) で表されるメロシアニン色素。

【 0 1 6 4 】

【 化 5 8 】

一般式 (18)



【0165】

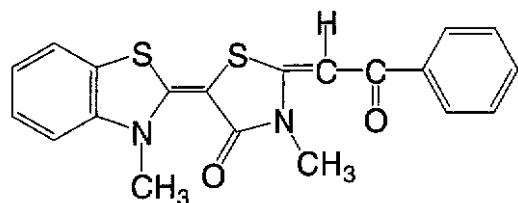
10

(一般式(18)中、 R^{60} 及び R^{61} は各々独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基又はアラルキル基を表わす。 X^9 はハメット(Hammett)のシグマ()値が -0.9 から $+0.5$ までの範囲内の置換基を表わす。 Y^4 は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、アシル基又はアルコキシカルボニル基を表す。)

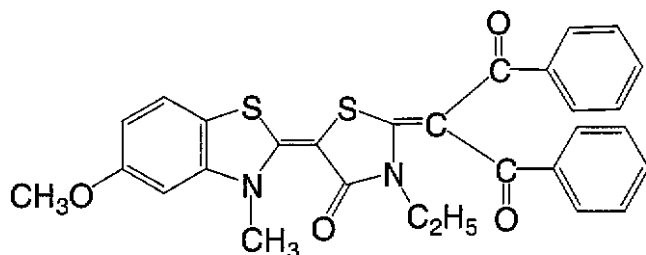
かかるメロシアニン色素の好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0166】

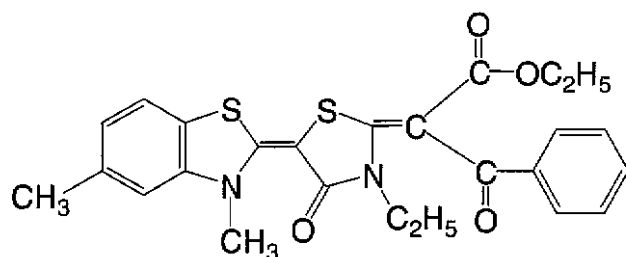
【化59】



20



30



40

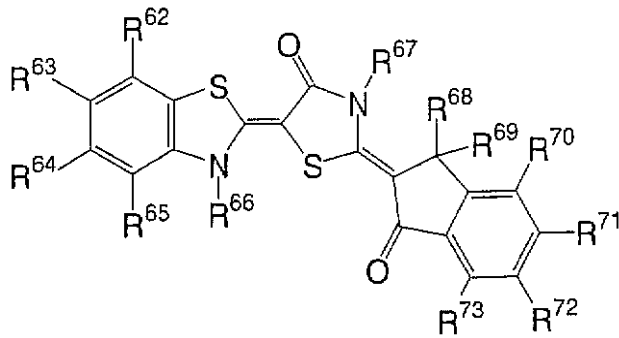
【0167】

特願平6-269047号記載の下記一般式(19)で表されるメロシアニン色素。

【0168】

【化60】

一般式 (19)



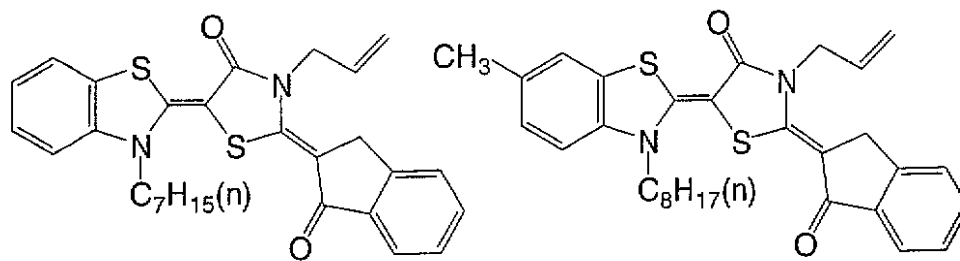
10

【0169】

(一般式(19)中、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵、R⁷⁰、R⁷¹、R⁷²、R⁷³はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、ヒドロキシル基、置換オキシ基、メルカプト基、置換チオ基、アミノ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、スルホ基、スルホナト基、置換スルフィニル基、置換スルホニル基、ホスフォノ基、置換ホスフォノ基、ホスフォナト基、置換ホスフォナト基、シアノ基、ニトロ基を表すか、若しくは、R⁶²とR⁶³、R⁶³とR⁶⁴、R⁶⁴とR⁶⁵、R⁷⁰とR⁷¹、R⁷¹とR⁷²、R⁷²とR⁷³が互いに結合して脂肪族又は芳香族環を形成していてもよい。また、R⁶⁶は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、又は置換アリール基を表し、R⁶⁷は置換、又は無置換のアルケニルアルキル基、又は置換若しくは無置換のアルキニルアルキル基を表し、R⁶⁸、R⁶⁹はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換カルボニル基を表す。) 20

【0170】

【化61】



30

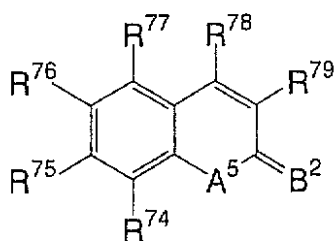
【0171】

特願平7-164583号記載の下記一般式(20)で表されるベンゾピラン系色素。

【0172】

【化62】

一般式 (20)



50

【 0 1 7 3 】

(一般式(20)中、 $R^{74} \sim R^{77}$ は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、水酸基、アルコキシ基又はアミノ基を表す。また $R^{74} \sim R^{77}$ はそれらが各々結合できる炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成していてもよい。 R^{78} は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ芳香族基、シアノ基、アルコキシ基、カルボキシ基又はアルケニル基を表す。 R^{79} は R^{78} で表される基又は $Z^7 - R^{78}$ であり、 Z^7 はカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基又はアリーレンジカルボニル基を表す。また R^{78} 及び R^{79} は共に非金属原子から成る環を形成してもよい。 A^5 はO原子、S原子、NH又は置換基を有するN原子を表す。 B^2 はO原子、又は $=C(G^7)(G^8)$ の基を表す。 G^7 、 G^8 は同一でも異なってもよく、水素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシル基、アリールカルボニル基、アルキルチオ基、アリーロチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はフルオロスルホニル基を表す。但し、 G^7 、 G^8 は同時に水素原子となることはない。また G^7 及び G^8 は炭素原子と共に非金属原子からなる環を形成していてもよい。)

10

【 0 1 7 4 】

その他、増感色素として特に以下の赤外線吸収剤(染料或いは顔料)も好適に使用される。好ましい前記染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号公報等に記載されているシアニン染料、英国特許434,875号明細書記載のシアニン染料等を挙げることができる。

20

【 0 1 7 5 】

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

30

【 0 1 7 6 】

また、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、EP916513A2号明細書に記載のフタロシアニン系染料も好ましい染料として挙げることができる。

【 0 1 7 7 】

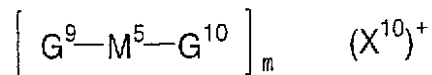
更に、特願平10-79912号公報に記載のアニオン性赤外線吸収剤も、好適に使用することができる。アニオン性赤外線吸収剤とは、実質的に赤外線を吸収する色素の母核にカチオン構造がなく、アニオン構造を有するものを示す。例えば、例えば、(c1)アニオン性金属錯体、(c2)アニオン性カーボンブラック、(c3)アニオン性フタロシアニン、更に(c4)下記一般式(21)で表される化合物などが挙げられる。これらのアニオン性赤外線吸収剤の対カチオンは、プロトンを含む一価の陽イオン、或いは多価の陽イオンである。

40

【 0 1 7 8 】

【化63】

一般式 (21)



【0179】

ここで、(c1)アニオン性金属錯体とは、実質的に光を吸収する錯体部の中心金属及び配位子全体でアニオンとなるものを示す。

10

【0180】

(c2)アニオン性カーボンブラックは、置換基としてスルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸基等のアニオン基が結合しているカーボンブラックが挙げられる。これらの基をカーボンブラックに導入するには、カーボンブラック便覧第三版(カーボンブラック協会編、1995年4月5日、カーボンブラック協会発行)第12頁に記載されるように、所定の酸でカーボンブラックを酸化する等の手段をとればよい。

【0181】

(c3)アニオン性フタロシアニンは、フタロシアニン骨格に、置換基として、先に(c2)の説明において挙げたアニオン基が結合し、全体としてアニオンとなっているものを示す。

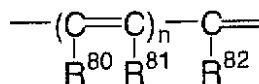
20

【0182】

次に、前記(c4)一般式(21)で表される化合物について、詳細に説明する。前記一般式(21)中、 G^9 はアニオン性置換基を表し、 G^{10} は中性の置換基を表す。 $(X^{10})^+$ は、プロトンを含む1~m価のカチオンを表し、mは1ないし6の整数を表す。 M^5 は共役鎖を表し、この共役鎖 M^5 は置換基や環構造を有していてもよい。共役鎖 M^5 は、下記式で表すことができる。

【0183】

【化64】



30

【0184】

(式中、 R^{80} 、 R^{81} 、 R^{82} はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基を表し、これらは互いに連結して環構造を形成していてもよい。nは、1~8の整数を表す。)

【0185】

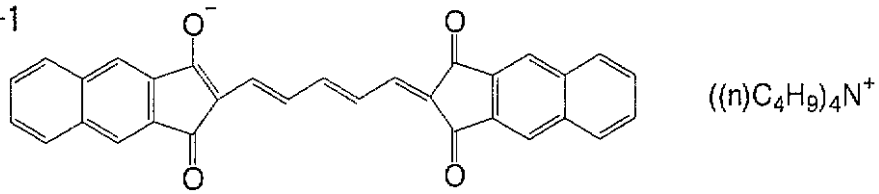
前記一般式(21)で表されるアニオン性赤外線吸収剤のうち、以下のIRA-1~IRA-5のものが、好ましく用いられる。

40

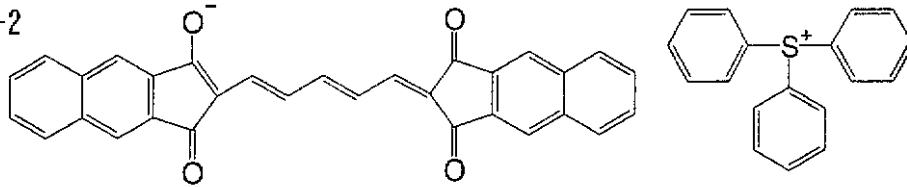
【0186】

【化65】

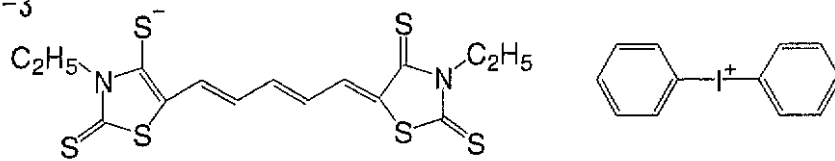
IRA-1



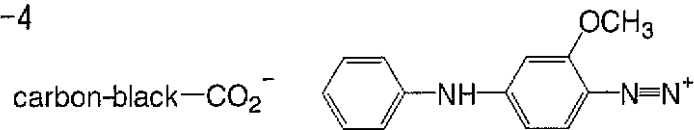
IRA-2



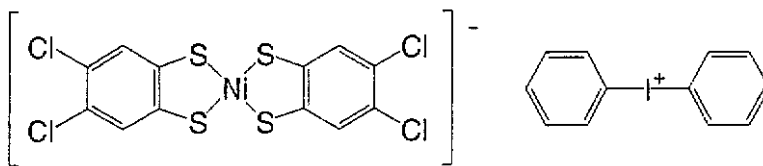
IRA-3



IRA-4



IRA-5



【 0 1 8 7 】

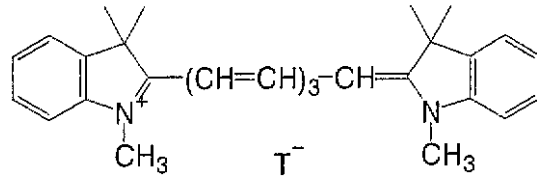
また、以下のIRC-1～IRC-44に示すカチオン性赤外線吸収剤も好ましく使用できる。

【 0 1 8 8 】

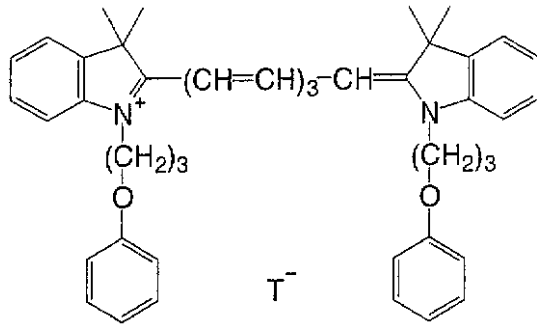
【 化 6 6 】

40

IRC-1

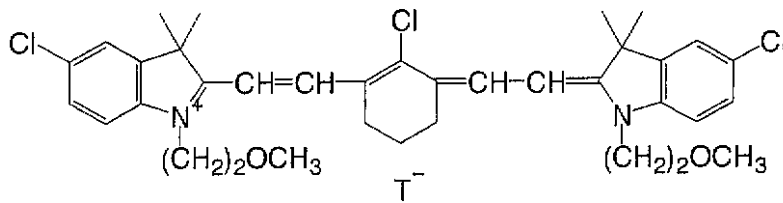


IRC-2



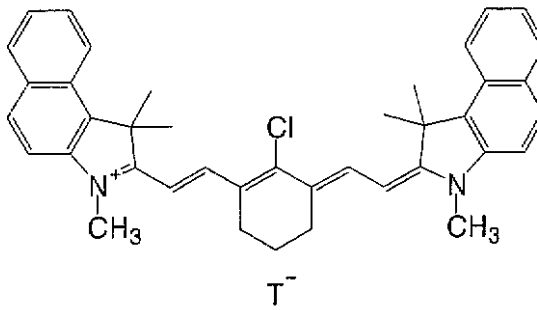
10

IRC-3



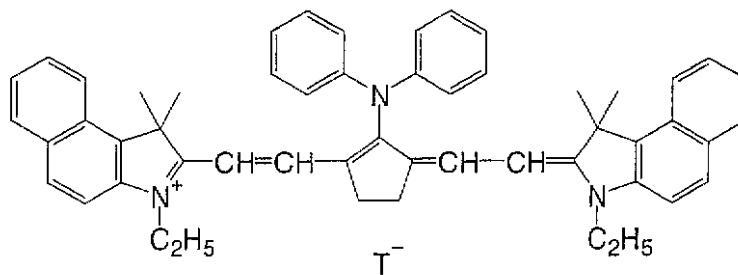
20

IRC-4



30

IRC-5

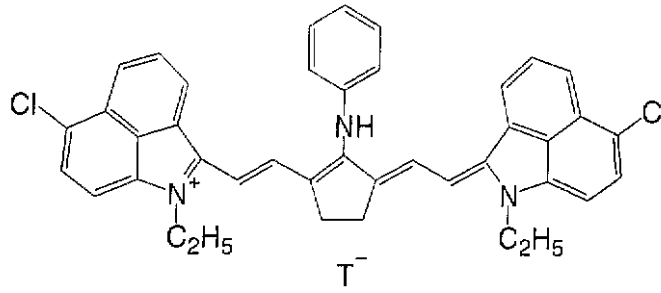


40

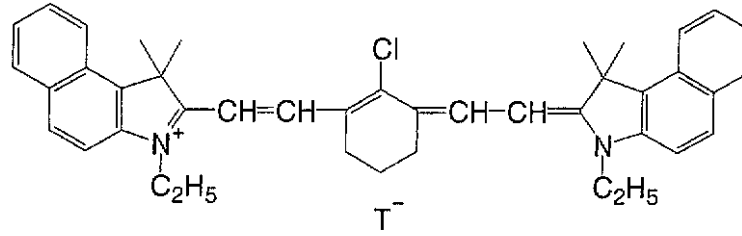
【 0 1 8 9 】

【 化 6 7 】

IRC-6

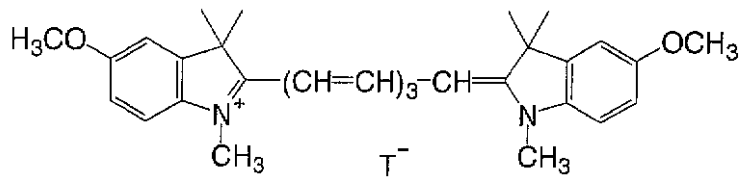


IRC-7



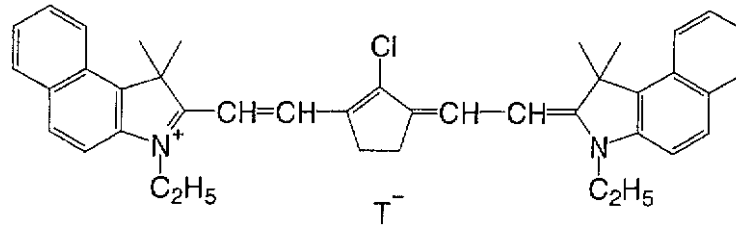
10

IRC-8



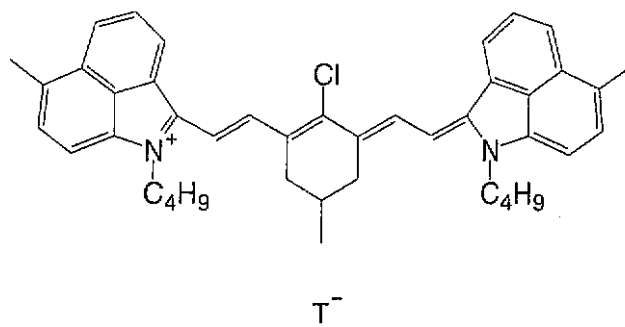
20

IRC-9



30

IRC-10

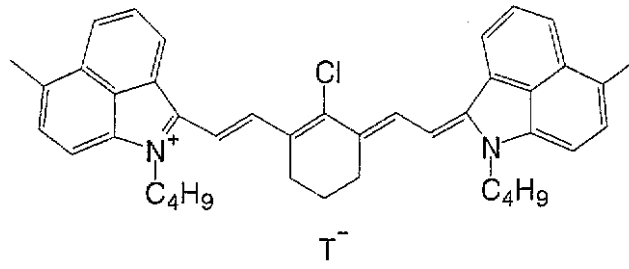


40

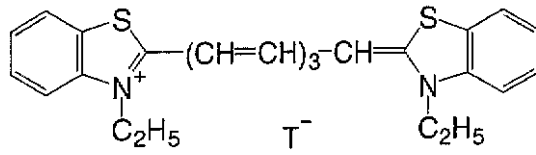
【 0 1 9 0 】

【 化 6 8 】

IRC-11

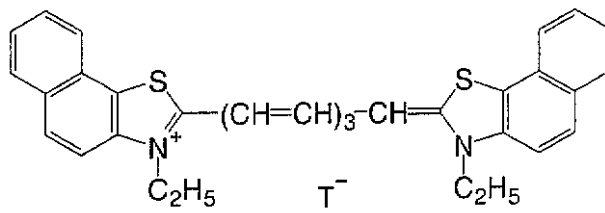


IRC-12



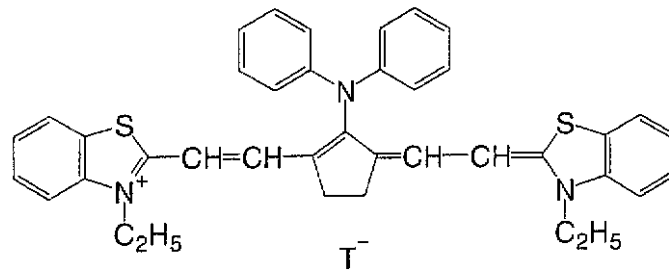
10

IRC-13



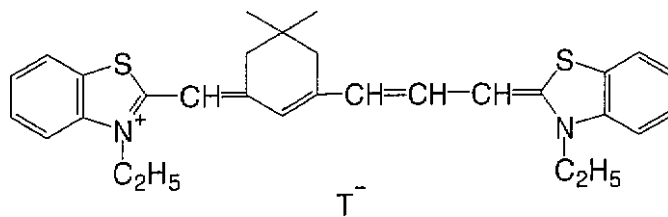
20

IRC-14



30

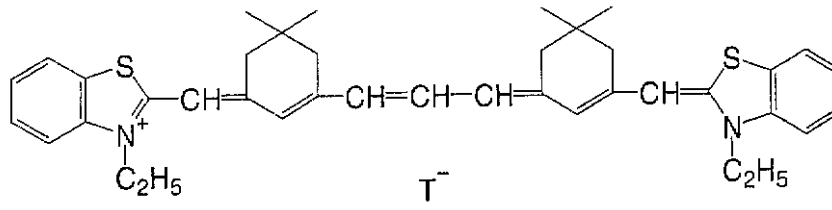
IRC-15



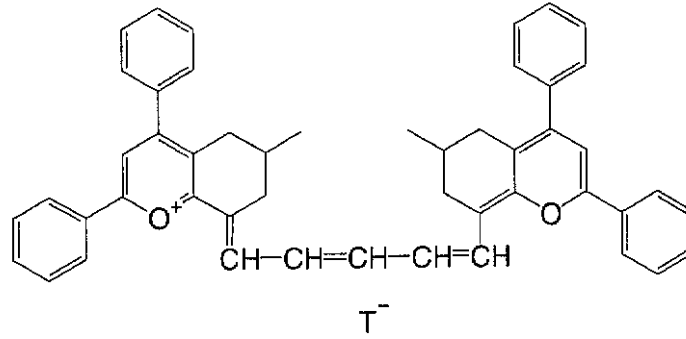
【 0 1 9 1 】

【 化 6 9 】

IRC-16

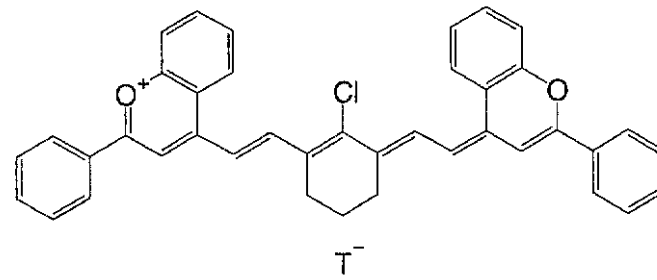


IRC-17



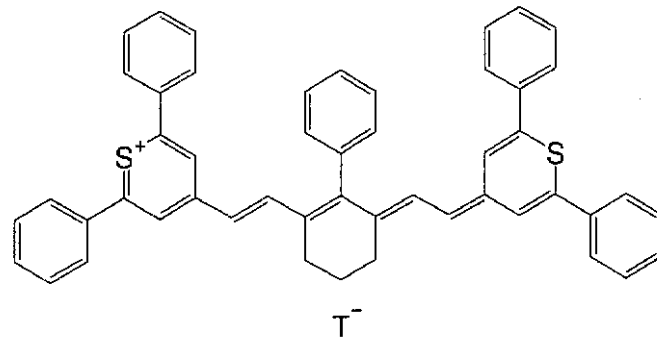
10

IRC-18



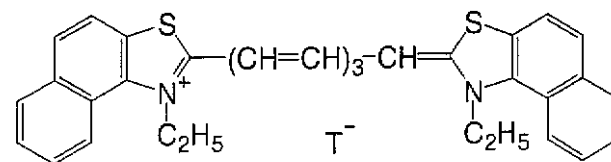
20

IRC-19



30

IRC-20

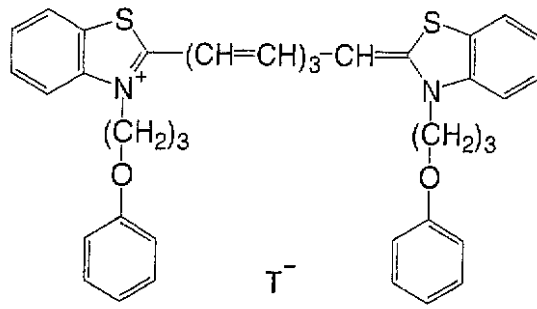


40

【 0 1 9 2 】

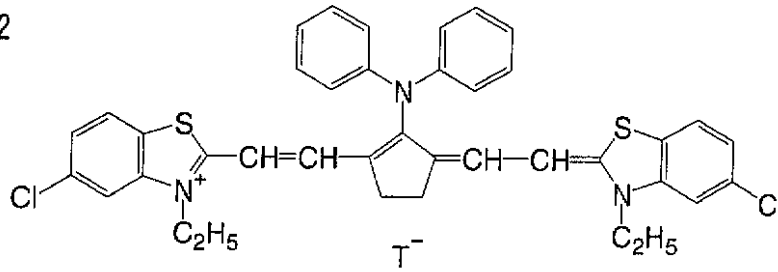
【 化 7 0 】

IRC-21

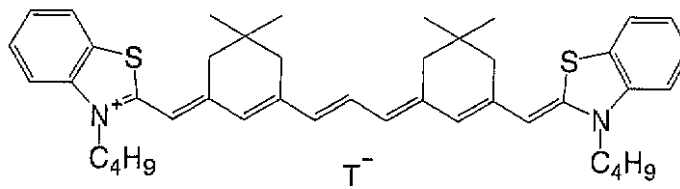


10

IRC-22

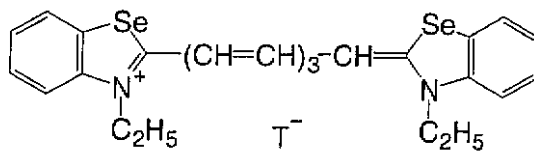


IRC-23



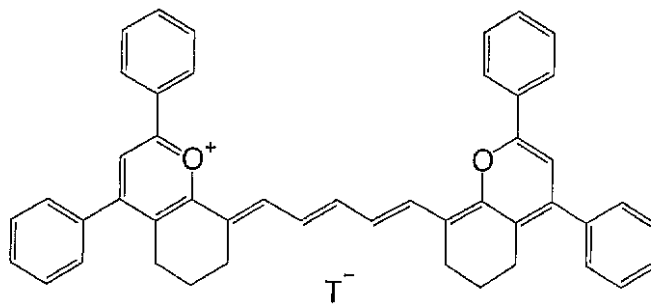
20

IRC-24



30

IRC-25

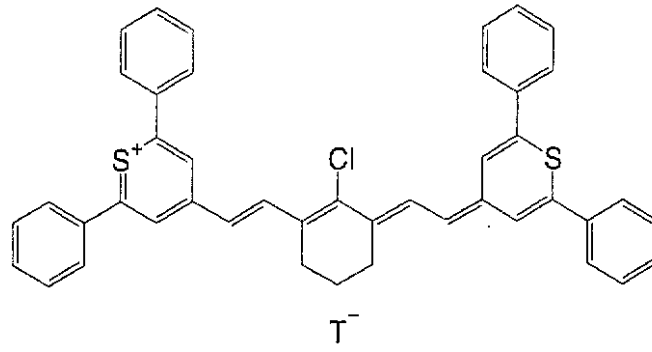


40

【 0 1 9 3 】

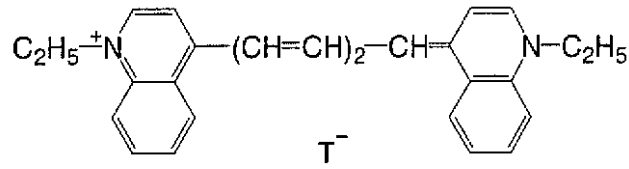
【 化 7 1 】

IRC-26

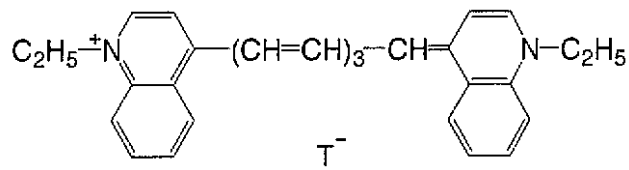


10

IRC-27

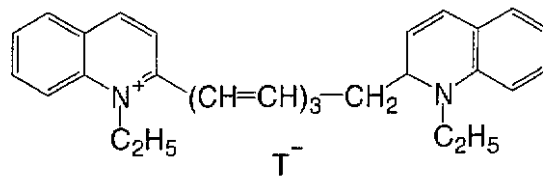


IRC-28



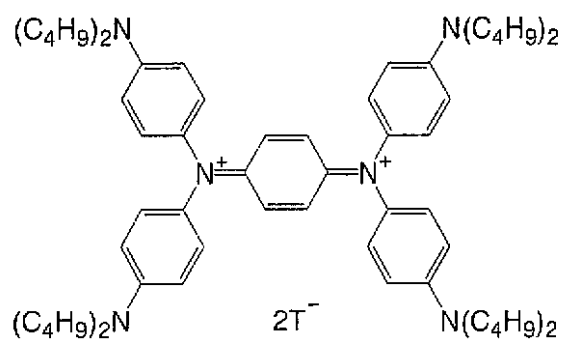
20

IRC-29



30

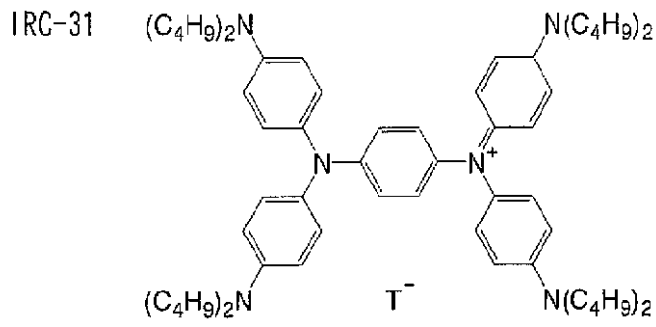
IRC-30



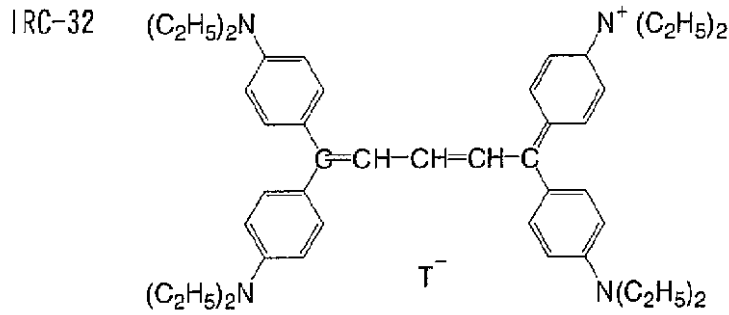
40

【 0 1 9 4 】

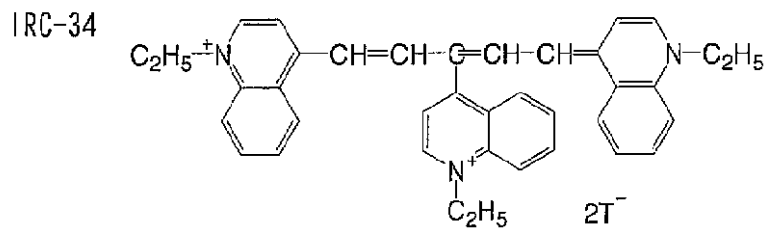
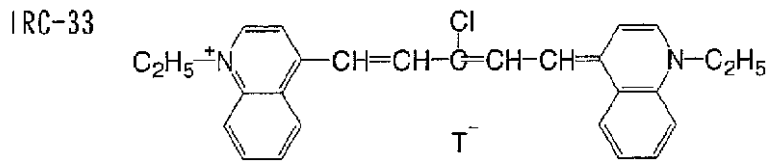
【 化 7 2 】



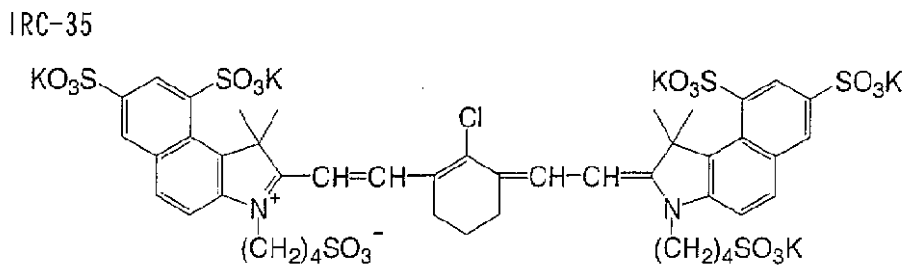
10



20



30

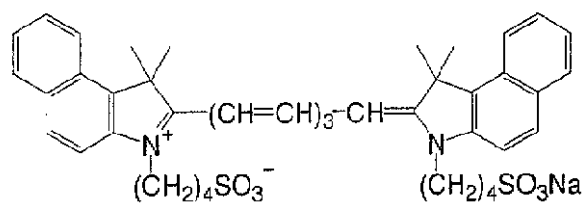


40

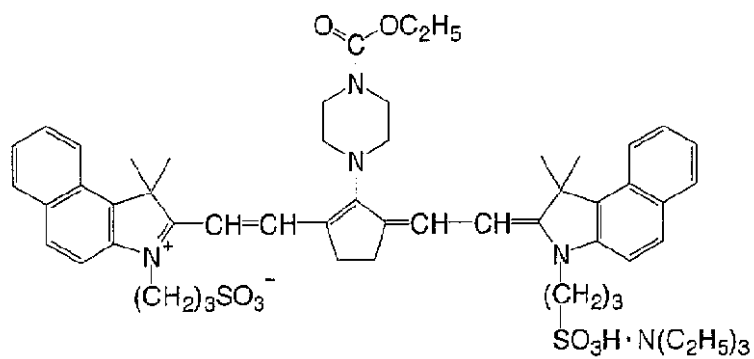
【 0 1 9 5 】

【 化 7 3 】

IRC-36

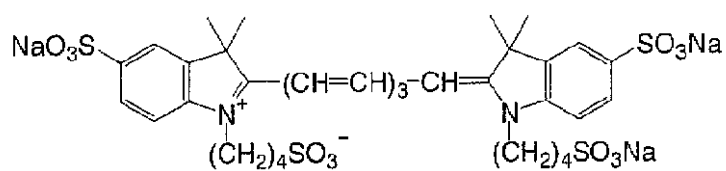


IRC-37



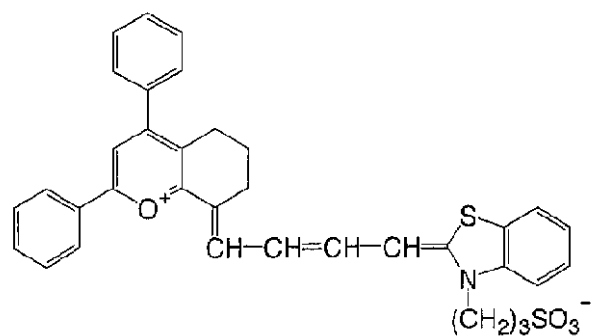
10

IRC-38



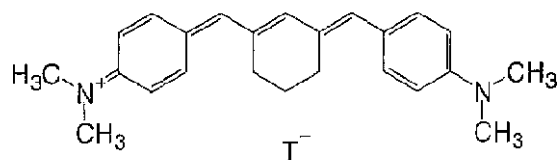
20

IRC-39



30

IRC-40

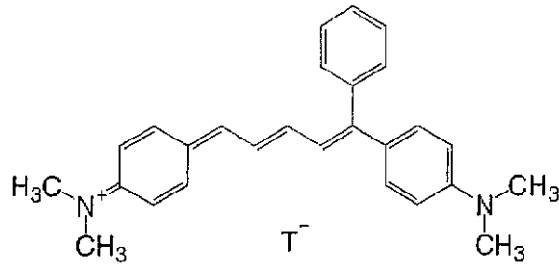


40

【 0 1 9 6 】

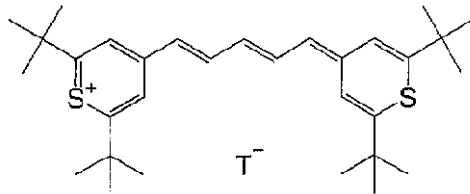
【 化 7 4 】

IRC-41

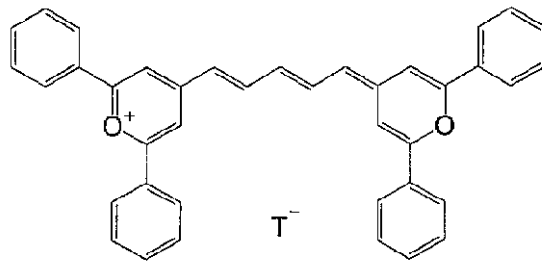


10

IRC-42

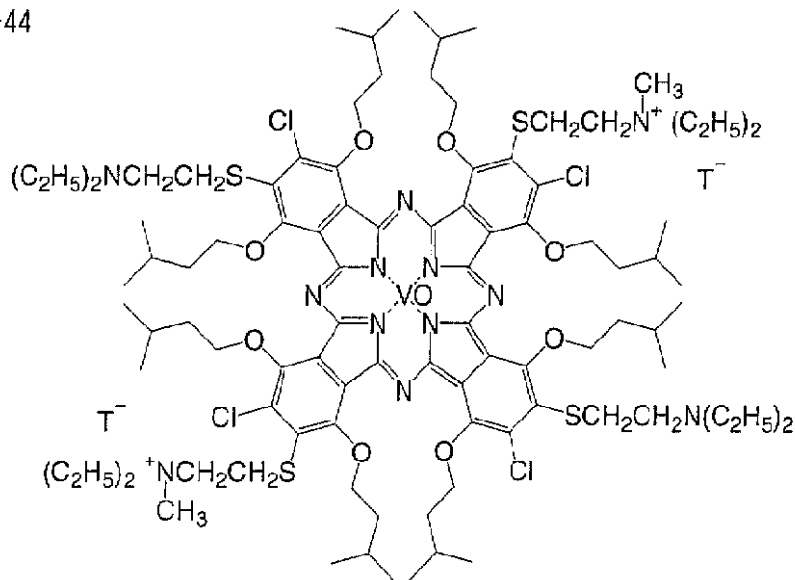


IRC-43



20

IRC-44



30

40

【0197】

前記構造式中、 T^- は、1価の対アニオンを表し、好ましくは、ハロゲンアニオン (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、ルイス酸アニオン (BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbCl_6^- 、 ClO_4^-)、アルキルスルホン酸アニオン、アールルスルホン酸アニオンである。

【0198】

前記アルキルスルホン酸のアルキルとは、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を意味し、具体的には、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、

50

イソプロピル基、イソブチル基、s - ブチル基、t - ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1 - メチルブチル基、イソヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、2 - メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2 - ノルボルニル基を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数 1 から 12 までの直鎖状、炭素原子数 3 から 12 までの分岐状、並びに炭素原子数 5 から 10 までの環状のアルキル基がより好ましい。

【0199】

また、前記アリールスルホン酸のアリールとは、1 個のベンゼン環からなるもの、2 又は 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表し、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、アセナプテニル基、フルオレニル基、を挙げることができ、これらの中でも、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

10

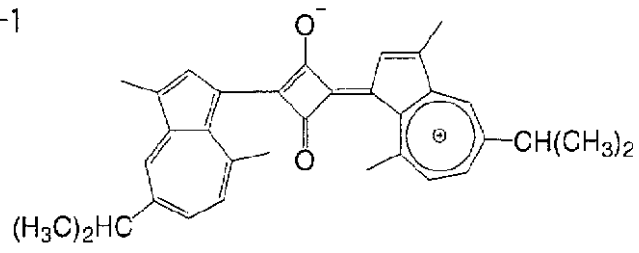
【0200】

また、以下の I R N - 1 ~ I R N - 9 に示す非イオン性赤外線吸収剤も好ましく使用できる。

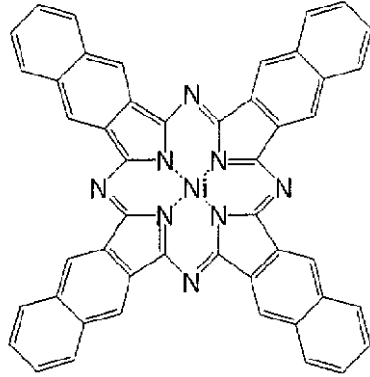
【0201】

【化75】

IRN-1

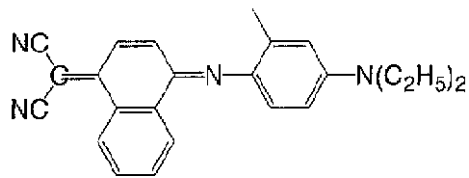


IRN-2



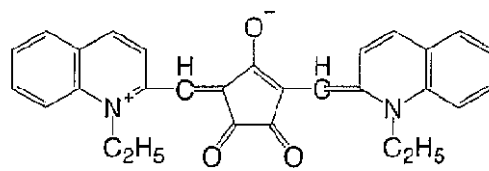
10

IRN-3



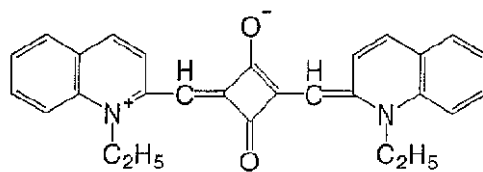
20

IRN-4



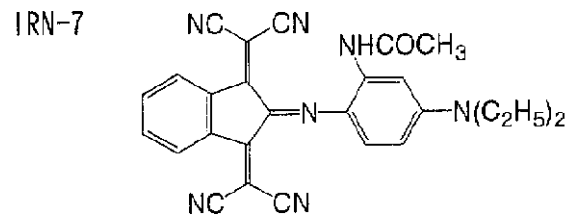
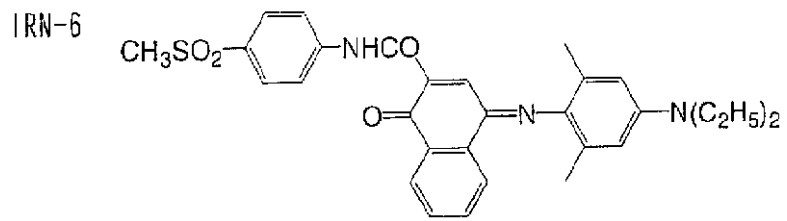
30

IRN-5



【 0 2 0 2 】
【 化 7 6 】

40

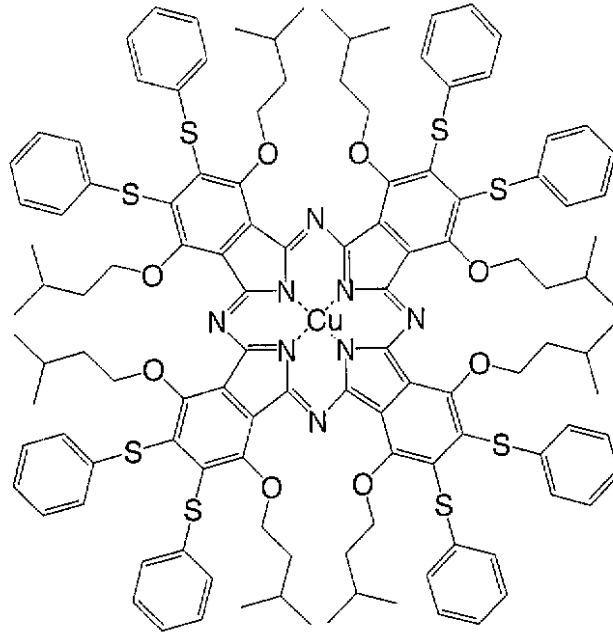


10

【 0 2 0 3 】

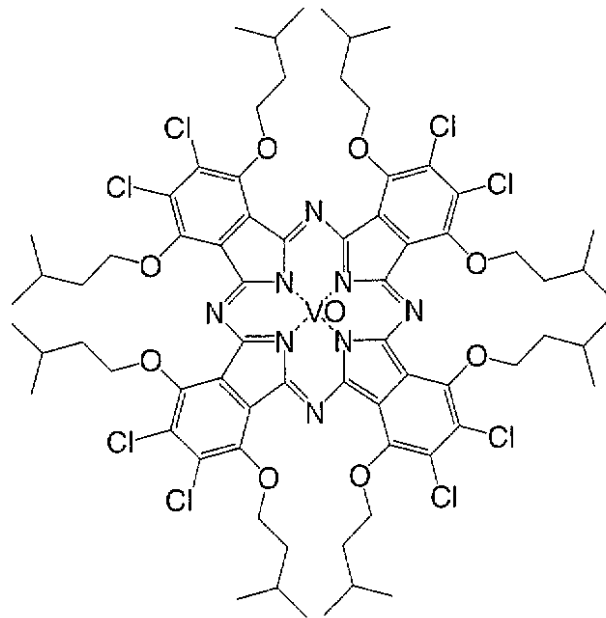
【 化 7 7 】

IRN-8



10

IRN-9



20

30

【0204】

前記例示化合物中、特に好ましいアニオン性赤外線吸収剤としてはIRA-1が、カチオン性赤外線吸収剤としてはIRC-7、IRC-30、IRC-40、及びIRC-42が、非イオン性赤外線吸収剤としてはIRN-9が挙げられる。

40

【0205】

(顔料)

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

【0206】

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

50

れる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0207】

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

10

【0208】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の範囲にあることが更に好ましく、特に $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満の場合には、分散物の記録層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると記録層の均一性の点で好ましくない。

【0209】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

20

【0210】

なお、本発明の平版印刷版原版において、硬化反応を促進するために添加される増感色素は、記録層の組成物中に他の成分とともに直接添加してもよいが、これに隣接する別の層を設けて、そこへ添加しても同様の効果を得ることができる。また、記録層の波長 $300\text{nm} \sim 1200\text{nm}$ の範囲における吸収極大での光学濃度が、 $0.1 \sim 3.0$ の間にあることが好ましい。この範囲をはずれた場合、感度が低くなる傾向がある。光学濃度は前記増感色素の添加量と記録層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。記録層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの記録層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に記録層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

30

増感色素を用いる場合、記録層中の重合開始剤と増感色素のモル比は $100:0 \sim 1:99$ であり、より好ましくは、 $90:10 \sim 10:90$ であり、最も好ましくは $80:20 \sim 20:80$ である。

【0211】

[共増感剤]

更に、本発明の平版印刷版原版の記録層には、感度を一層向上させる、或いは酸素による重合阻害を抑制する等の作用を有する公知の化合物を共増感剤として加えてもよい。

このような共増感剤の例としては、アミン類、例えばM. R. Sanderら著「Journal of Polymer Society」第10巻3173頁(1972)、特公昭44-20189号、特開昭51-82102号、特開昭52-134692号、特開昭59-138205、特開昭60-84305号、特開昭62-18537号、特開昭64-33104号、Research Disclosure 33825号記載の化合物等が挙げられ、具体的には、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ホルミルジメチルアニリン、p-メチルチオジメチルアニリン等

40

50

が挙げられる。

【0212】

共増感剤の別の例としてはチオール及びスルフィド類、例えば、特開昭53-702号、特公昭55-500806号、特開平5-142772号記載のチオール化合物、特開昭56-75643号のジスルフィド化合物等が挙げられ、具体的には、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリン、2-メルカプトナフタレン等が挙げられる。

【0213】

また別の例としては、アミノ酸化合物(例、N-フェニルグリシン等)、特公昭48-42965号記載の有機金属化合物(例、トリブチル錫アセテート等)、特公昭55-34414号記載の水素供与体、特願平5-91089号記載のイオウ化合物(例、トリチアン等)、特願平5-32147号記載のリン化合物(ジエチルホスファイト等)、特願平6-191605号記載のSi-H、Ge-H化合物等が挙げられる。

10

【0214】

上記共増感剤を使用する場合には、重合開始剤1重量部に対して、0.01~50重量部使用するのが適当であり、より好ましくは0.02~20重量部、最も好ましくは0.05~10重量部である。

【0215】

[熱重合禁止剤]

本発明においては、記録層を構成する組成物に、その製造中或いは保存中において組成物中に含まれる重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。

20

適当な熱重合防止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。

熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01重量%~約5重量%が好ましい。

30

また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5重量%~約10重量%が好ましい。

【0216】

[着色剤]

更に、記録層の着色を目的として染料若しくは顔料を添加してもよい。これにより、本発明の平版印刷版原版では、製版後の視認性や、画像濃度測定機適性といったいわゆる検版性を向上させることができる。ここで用いる着色剤としては、特に顔料の使用が好ましい。これは、多くの染料が、記録層の露光感度の低下を生じさせる恐れがあるためであり、着色剤として染料を使用する場合、この点も考慮することが必要であるからである。着色剤としては、具体的には、例えば、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料などの染料が挙げられる。染料及び顔料の添加量は全組成物の約0.5重量%~約5重量%が好ましい。

40

【0217】

[その他の添加剤]

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

【0218】

50

可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、結合剤を使用した場合、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物と結合剤との合計重量に対し10重量%以下添加することができる。

【0219】

また、後述する膜強度（耐刷性）向上を目的とした現像後の加熱・露光処理の効果を強化するための、UV開始剤や、熱架橋剤等の添加剤を使用することもできる。

【0220】

なお、本発明の平版印刷版原版においては、記録層と支持体との密着性向上や、記録層の未露光領域における現像除去性を高めるために、両者の間に中間層を設けることも可能である。また、記録層中に支持体基板と相互作用を形成し得る化合物を添加することも可能である。そのような化合物としては、例えば、ジアゾニウム構造を有する化合物や、ホスホン化合物等が挙げられ、これらは記録層に添加したり、下塗り層形成用塗布組成物に添加して用いられ、これにより、密着性が向上し、耐刷性を高めることが可能となる。また、非画像部領域の除去性を向上させるためには、ポリアクリル酸や、ポリスルホン酸のような親水性ポリマーを添加したり、これを含有する下塗り層を形成するといった手段をとればよく、これにより、非画像部の現像性が向上し、非画像部領域の汚れを効果的に抑制することが可能となる。

【0221】

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に記録層塗布液を塗布して記録層を形成することにより作製される。かかる記録層塗布液を調製する際には、以下のような溶媒が用いられる。

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

【0222】

記録層の塗布量は、主に、記録層の感度、現像性、露光膜の強度・耐刷性に影響しうるので、用途に応じ適宜選択することが望ましい。被覆量が少なすぎる場合には、耐刷性が低下する傾向があり、多すぎる場合には、感度が下がり、露光に時間がかかる上、現像処理にもより長い時間を要することになる。本発明の平版印刷版原版が、走査露光可能である場合の記録層塗布量は、乾燥後の重量で約0.1~約10g/m²の範囲が適当であり、より好ましくは0.5~5g/m²である。

【0223】

〔支持体〕

本発明の平版印刷版原版に用い得る支持体としては、表面が親水性の支持体が望ましく、従来公知の、平版印刷版に使用される親水性支持体であれば、特に限定無く使用することができる。

10

20

30

40

50

支持体基板は、寸度的に安定な板状物であることが好ましく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のような金属がラミネート若しくは蒸着された紙若しくはプラスチックフィルム等が含まれる。支持体としては、これらの基材表面に、必要に応じ親水性の付与や、強度向上等の目的で適切な公知の物理的、化学的処理を施したものをを用いることができる。

【0224】

特に、好ましい支持体としては、紙、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられ、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であり、必要に応じた表面処理により親水性や強度にすぐれた表面を提供できるアルミニウム板は特に好ましい。

また、特公昭48-18327号に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましく用いられる。

【0225】

好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にはアルミニウムがラミネート又は蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。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。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。

このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を、適宜、利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。

【0226】

また、金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、粗面化（砂目立て）処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、燐酸塩等の水溶液への浸漬処理、或いは陽極酸化処理などの表面処理が施されていることが好ましい。

【0227】

アルミニウム板の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、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、パフ、磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸、硝酸等の電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。また、アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するために、例えば、界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

【0228】

更に、粗面化したのちに珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理され、表面親水化されたアルミニウム板が好ましく使用でき、例えば、特公昭47-5125号に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理したのちに、アルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬処理したものが好適に使用される。陽極酸化処理は、例えば、燐酸、クロム酸、硫酸、硼酸等の無機酸、若しくは蔞酸、スルファミン酸等の有機酸又はそれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

【0229】

10

20

30

40

50

このような、支持体表面の珪酸化合物による親水化処理としては、米国特許第3658662号に記載されているようなシリケート電着が有効である。更に、特公昭46-27481号、特開昭52-58602号、特開昭52-30503号に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記陽極酸化処理及び珪酸ソーダ処理を組合せた表面処理も有用である。

また、特開昭56-28893号に開示されているような機械的粗面化、化学的エッチング、電解グレイン、陽極酸化処理更に珪酸ソーダ処理を順に行ったものも好適である。

【0230】

更に、これらの処理を行った後に、水溶性の樹脂、例えば、ポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体及び共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩（例えば硼酸亜鉛）若しくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたものも好適である。

10

【0231】

支持体表面の親水化処理の他の例として、特願平5-304358号に開示されているようなラジカルによって付加反応を起こし得る官能基を共有結合させたゾル-ゲル処理基板も好適に挙げられる。

その他好ましい例として、任意の支持体上に表面層として耐水性の親水性層を設けたものも上げることができる。このような表面層としては例えばUS3055295号や、特開昭56-13168号記載の無機顔料と結着剤とからなる層、特開平9-80744号記載の親水性膨潤層、特表平8-507727号記載の酸化チタン、ポリビニルアルコール、珪酸類からなるゾルゲル膜等を挙げることができる。

20

【0232】

これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とするために施される以外に、その上に設けられる重合性組成物の有害な反応を防ぐため、かつ記録層の密着性の向上等のために施されるものである。

【0233】

〔保護層〕

本発明の平版印刷版原版には、記録層の上に、必要に応じて保護層を設けることができる。このような平版印刷版原版は、通常、露光を大気で行うが、保護層は、記録層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の記録層への混入を防止し、大気中での露光による画像形成反応の阻害を防止する懸念がある。従って、このような保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、更に、露光に用いる光の透過性が良好で、記録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。

30

【0234】

このような、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第3、458、311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。保護層に使用できる材料としては例えば、比較的、結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることがよく、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られていが、これらのうち、ポリビニルアルコールを主成分として用いることが、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、及びアセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を有していてもよい。

40

【0235】

ポリビニルアルコールの具体例としては、71~100%加水分解され、分子量が300から2400の範囲のものを挙げることができる。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-217、PV

50

A - 2 2 0、P V A - 2 2 4、P V A - 2 1 7 E E、P V A - 2 1 7 E、P V A - 2 2 0 E、P V A - 2 2 4 E、P V A - 4 0 5、P V A - 4 2 0、P V A - 6 1 3、L - 8 等が挙げられる。

【 0 2 3 6 】

保護層の成分（P V A の選択、添加剤の使用）、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用する P V A の加水分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程）、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を新油性の重合層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。

10

【 0 2 3 7 】

これに対し、これら 2 層間の接着性を改すべく種々の提案がなされている。例えば、米国特許第 2 9 2、5 0 1 号、米国特許第 4 4、5 6 3 号には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョン又は水不溶性ビニルピロリドン - ビニルアセテート共重合体などを 2 0 ~ 6 0 重量 % 混合し、重合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、4 5 8、3 1 1 号、特開昭 5 5 - 4 9 7 2 9 号に詳しく記載されている。

20

【 0 2 3 8 】

更に、保護層に他の機能を付与することもできる。例えば、露光に使う光（例えば、赤外線レーザならば波長 7 6 0 ~ 1 2 0 0 n m）の透過性に優れ、かつ、露光に係わらない波長の光を効率よく吸収しうる、着色剤（水溶性染料等）の添加により、感度低下を起こすことなく、セーフライト適性を更に高めることができる。

【 0 2 3 9 】

加えて、保護層には他の機能を付与することもできる。例えば、光源としてレーザー光を使用する場合、感光性の記録層としてはその光源波長での感光性には優れるが、他の波長では感光してほしくない場合がある。例えば、光源が 7 5 0 n m 以上の赤外領域のものであれば、実質上明室で使用することができるが、実際には蛍光灯の光など短波の光でも感光する場合がある。その場合には、光源の光透過性に優れ、かつ 7 0 0 n m 未満の波長光を効率よく吸収しうる着色剤（水溶性染料等）の添加が好ましい。また、別の例として光源が 4 5 0 n m 以下の紫外領域のものであれば、実質上セーフライト下で使用することができる。しかし実際には、5 0 0 n m 以上の可視光により感光する場合がある。その場合には、光源の光透過性に優れ、かつ 5 0 0 n m 以上の光を効率よく吸収しうる、着色剤（水溶性染料等）の添加により、感度低下を起こすことなく、セーフライト適性を更に高めることができる。

30

【 0 2 4 0 】

〔バックコート層〕

本発明の平版印刷版原版には、支持体の裏面に、必要に応じてバックコートが設けられてもよい。かかるバックコート層としては、特開平 5 - 4 5 8 8 5 号公報記載の有機高分子化合物、及び特開平 6 - 3 5 1 7 4 号公報記載の有機又は無機金属化合物を加水分解及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ましく用いられる。

これらの被覆層のうち、 $S i (O C H _ 3) _ 4$ 、 $S i (O C _ 2 H _ 5) _ 4$ 、 $S i (O C _ 3 H _ 7) _ 4$ 、 $S i (O C _ 4 H _ 9) _ 4$ などの珪素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、その珪素のアルコキシ化合物から与られる金属酸化物の被覆層が耐現像性に優れており特に好ましい。

【 0 2 4 1 】

本発明の平版印刷版原版の露光方法は、公知の方法を制限なく用いることができる。光源

50

としてはレーザが好ましく。例えば、350～450 nmの波長の入手可能なレーザ光源としては以下のものを利用することができる。

ガスレーザとして、Arイオンレーザ(364 nm、351 nm、10 mW～1 W)、Krイオンレーザ(356 nm、351 nm、10 mW～1 W)、He-Cdレーザ(441 nm、325 nm、1 mW～100 mW)、固体レーザとして、Nd:YAG(YVO₄)とSHG結晶×2回の組み合わせ(355 nm、5 mW～1 W)、Cr:LiSAFとSHG結晶の組み合わせ(430 nm、10 mW)、半導体レーザ系として、KNbO₃、リング共振器(430 nm、30 mW)、導波型波長変換素子とAlGaAs、InGaAs半導体の組み合わせ(380 nm～450 nm、5 mW～100 mW)、導波型波長変換素子とAlGaInP、AlGaAs半導体の組み合わせ(300 nm～350 nm、5 mW～100 mW)、AlGaInN(350 nm～450 nm、5 mW～30 mW)、その他、パルスレーザとしてN₂レーザ(337 nm、パルス0.1～10 mJ)、XeF(351 nm、パルス10～250 mJ)が挙げられる。特に、この中でも、AlGaInN半導体レーザ(市販InGaAs系半導体レーザ400～410 nm、5～30 mW)が波長特性、コストの面で好適である。

【0242】

その他、450 nm～700 nmの入手可能な光源としては、Ar⁺レーザ(488 nm)、YAG-SHGレーザ(532 nm)、He-Neレーザ(633 nm)、He-Cdレーザ、赤色半導体レーザ(650～690 nm)、及び700 nm～1200 nmの入手可能な光源としては半導体レーザ(800～850 nm)、Nd-YAGレーザ(1064 nm)が好適に利用できる。

【0243】

その他にも、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、紫外のレーザランプ(ArFエキシマレーザ、KrFエキシマレーザなど)、放射線としては電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線なども利用できる。

上記の中でも、本発明の平版印刷版原版の像露光に用いられる光線の光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

また、露光機構は内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等のいずれでもよい。

【0244】

本発明の平版印刷版原版の記録層においては、通常、画像露光したのち、現像液で記録層の未露光部を除去し、画像を得る。ここで、本発明の平版印刷版原版の好ましい現像液としては、特公昭57-7427号に記載されているような現像液が挙げられ、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタケイ酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などのような無機アルカリ剤やモノエタノールアミン又はジエタノールアミンなどのような有機アルカリ剤の水溶液が適当である。このようなアルカリ溶液の濃度が0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%になるように添加される。

【0245】

また、このようなアルカリ性水溶液には、必要に応じて界面活性剤やベンジルアルコール、2-フェノキシエタノール、2-プトキシエタノールのような有機溶媒を少量含むことができる。例えば、米国特許第3375171号及び同第3615480号に記載されているものを挙げることができる。

更に、特開昭50-26601号、同58-54341号、特公昭56-39464号、同56-42860号の各公報に記載されている現像液も好適に用いられる。

【0246】

上記現像液及び補充液を用いて現像処理された平版印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有

10

20

30

40

50

するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の平版印刷版の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

その他、本発明の平版印刷版原版の製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。このような加熱により、記録層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や、感度の安定化といった利点が生じ得る。更に、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱若しくは、全面露光を行うことも有効である。通常現像前の加熱は150以下の穏和な条件で行うことが好ましい。温度が高すぎると、非画像部までがかぶってしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は200～500の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。本発明の平版印刷版原版の露光方法は、公知の方法を制限なく用いることができる。

10

【0247】

【実施例】

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

〔特定ラジカル重合性モノマーの合成〕

<合成例1：特定ラジカル重合性モノマー(X-14)>

フラスコ内に、1, 8, 9-トリヒドロキシアントラセン(1.0mol)、アセトン(500ml)、トリエチルアミン(3.0mol)を入れ、氷冷下で4-クロロメチルベンゾイルクロリド(3.0mol)を滴下し1時間攪拌後、室温で3時間攪拌した。減圧濃縮し、水を加え、中間体をろ取した。これをフラスコに入れ、N,N-ジメチルアセトアミド(500ml)、アクリル酸(3.0mol)、ヨウ化カリウム(3.0mol)、DBU(3.0mol)を入れ12時間攪拌する。水を入れ、ろ取して、特定ラジカル重合性モノマー(X-14)を収率75%で得た。化合物の構造は、NMR、MASS、IRにより確認した。

20

【0248】

<合成例2：特定ラジカル重合性モノマー(X-45)>

フラスコ内に、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサヒドロキシトリフェニレン(1.0mol)、THF(500ml)、トリエチルアミン(10.0mol)を加え、氷冷下でアクリル酸クロリド(6.0mol)を滴下し1時間攪拌後、室温で3時間攪拌した。これに1Mの塩酸水を加え、ろ取して、特定ラジカル重合性モノマー(X-45)を収率80%で得た。化合物の構造は、NMR、MASS、IRにより確認した。

30

出発物質を選択することで、以上の合成例と同様にして、具体例に示した全ての化合物を合成できる。

【0249】

(実施例1)

<支持体の調製>

厚さ0.24mmのアルミニウム板を10重量%水酸化ナトリウムに60で25秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後20重量%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これを正弦波の交番波形電流を用いて1重量%硝酸水溶液中で300クーロン/dm²の陽極時電氣量で電解粗面化処理を行った。引き続き1重量%水酸化ナトリウム水溶液中に40で5秒間浸漬後30重量%の硫酸水溶液中に浸漬し、60で40秒間デスマット処理した後、20重量%硫酸水溶液中、電流密度2A/dm²において、陽極酸化皮膜の厚さが2.7g/m²になるように、2分間陽極酸化処理した。その表面粗さを測定したところ、0.3μm(JIS B0601によるRa表示)であった。

40

【0250】

このように処理された基板の裏面に下記のゾル-ゲル反応液用いたバックコート層塗布液をバーコーターで塗布し100で1分間乾燥し、乾燥後の塗布量が70mg/m²のバックコート層を設けた支持体を作成した。

50

(ゾル - ゲル反応液)

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

【0251】

上記成分を混合、攪拌すると約5分で発熱が開始し、60分間反応させた後、以下に示す液を加えることによりバックコート層塗布液を調製した。

【0252】

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

【0253】

<記録層の調製> 20

このように処理されたアルミニウム板上に下記組成の記録層塗布液を乾燥塗布量が1.5 g/m²となるように塗布し、100 で1分乾燥させ記録層を形成させた。

(記録層塗布液)

・下記表2に記載の特定ラジカル重合性モノマー [X]	1.5 g	
・下記表2に記載の重合開始剤 [Y]	0.34 g	
・下記表2に記載のアルカリ可溶性ポリマー [Z]	2.0 g	
・下記表2に記載の添加剤 [S]	0.4 g	
・フッ素系界面活性剤 (メガファックF - 177：大日本インキ化学工業(株)製)	0.03 g	
・熱重合禁止剤 (2,4 - ジプロベンゾキノン)	0.01 g	30
・顔料分散物(下記組成)	2.0 g	
・メチルエチルケトン	20 g	
・プロピレングリコールモノメチルエーテル	20 g	

【0254】

(顔料分散物の組成)

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

【0255】

【表2】

	X	Y	Z	S	保護層	光源(nm)
実施例1	X-2	Y-1	Z-2	なし	あり	400
実施例2	X-16	Y-2	Z-3	なし	あり	400
実施例3	X-25	Y-2	Z-1	S-1	あり	400
実施例4	X-33	Y-3	Z-4	S-2	あり	400
実施例5	X-46	Y-3	Z-3	S-1	あり	400
比較例1	XA-1	Y-3	Z-1	S-1	あり	400
比較例2	XA-1	Y-2	Z-2	なし	あり	400
比較例3	XA-2	Y-1	Z-3	S-2	あり	400
比較例4	XA-2	Y-3	Z-4	S-1	あり	400
実施例6	X-8	Y-4	Z-2	なし	あり	532
実施例7	X-10	Y-5	Z-1	S-1	あり	532
実施例8	X-18	Y-5	Z-3	S-2	あり	532
実施例9	X-38	Y-4	Z-2	S-1	あり	532
実施例10	X-48	Y-5	Z-4	S-1	あり	532
比較例5	XA-1	Y-5	Z-1	S-1	あり	532
比較例6	XA-1	Y-6	Z-2	S-2	あり	532
比較例7	XA-2	Y-5	Z-3	なし	あり	532
比較例8	XA-2	Y-6	Z-4	S-1	あり	532
実施例11	X-4	Y-6	Z-1	なし	なし	830
実施例12	X-12	Y-6	Z-3	なし	なし	830
実施例13	X-32	Y-6	Z-3	なし	なし	830
実施例14	X-39	Y-7	Z-4	S-3	なし	830
実施例15	X-45	Y-7	Z-4	なし	なし	830
比較例9	XA-1	Y-6	Z-1	なし	なし	830
比較例10	XA-1	Y-7	Z-2	S-3	なし	830
比較例11	XA-2	Y-6	Z-3	なし	なし	830
比較例12	XA-2	Y-7	Z-4	なし	なし	830

10

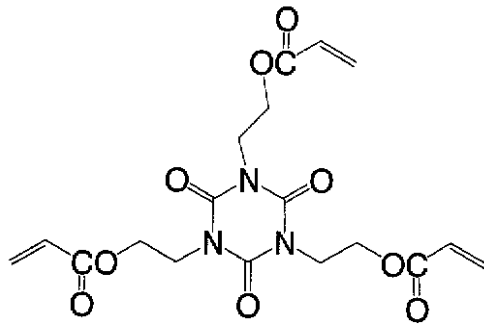
20

30

【 0 2 5 6 】

【 化 7 8 】

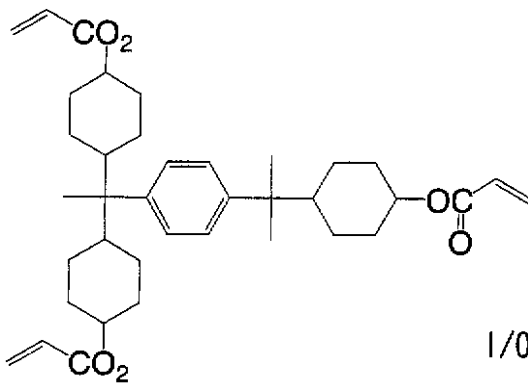
XA-1



I/O値 1.67

10

XA-2



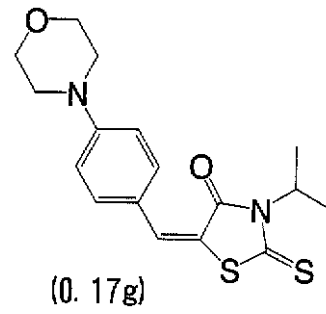
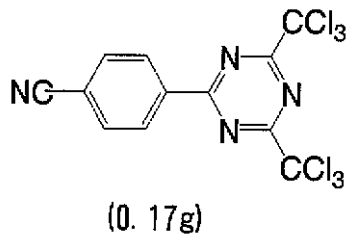
I/O値 0.26

20

【 0 2 5 7 】

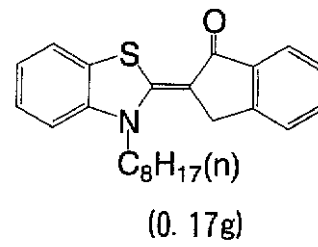
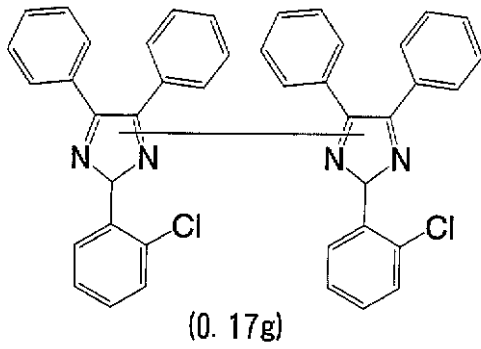
【 化 7 9 】

Y-1



10

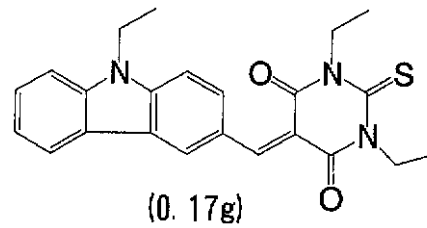
Y-2



20

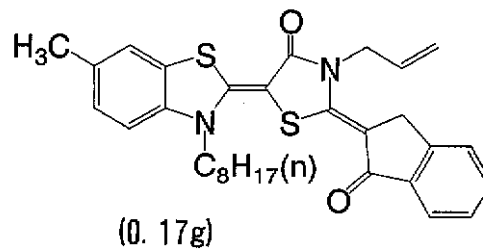
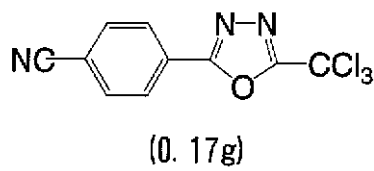
Y-3

CGI-784
(チバーガイギー社製)
(0.17g)



30

Y-4



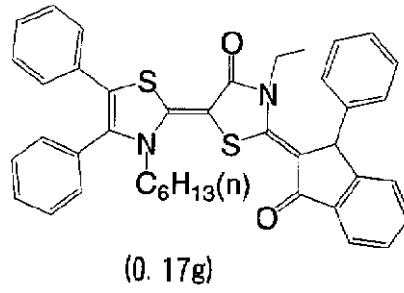
40

【 0 2 5 8 】

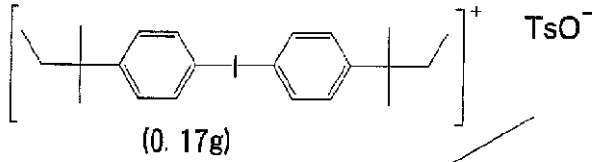
【 化 8 0 】

Y-5

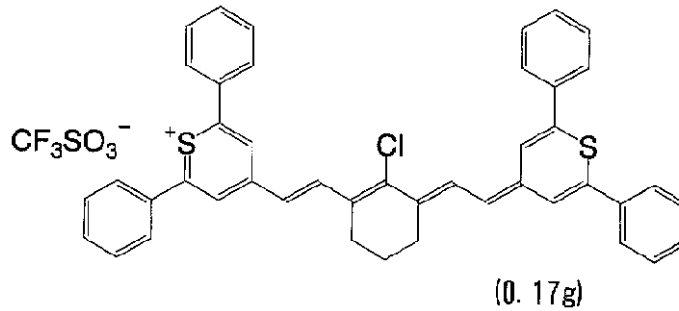
CGI-784
(チバーガイギー社製)
(0.17g)



Y-6

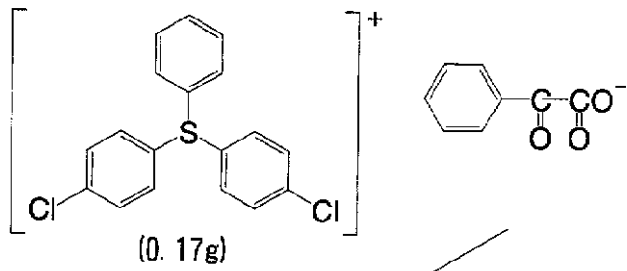


10

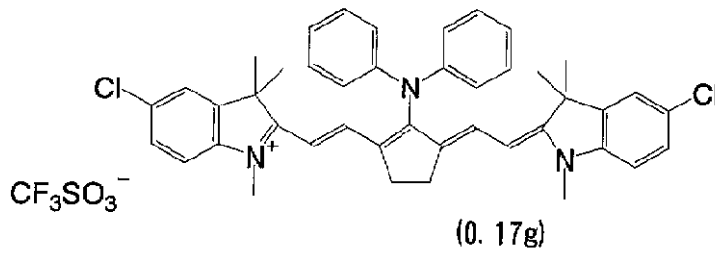


20

Y-7



30

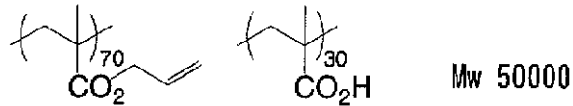


40

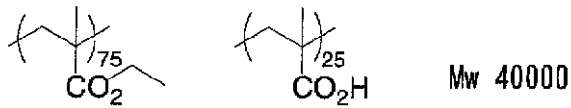
【 0 2 5 9 】

【 化 8 1 】

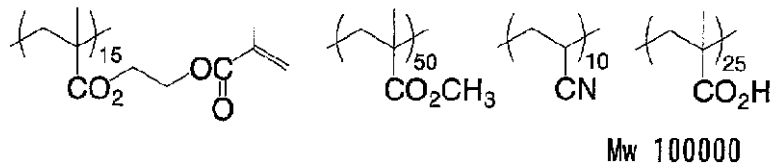
Z-1



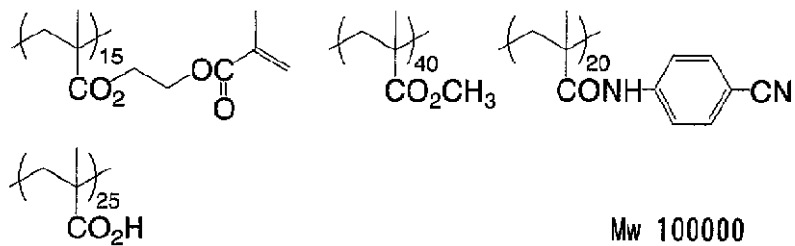
Z-2



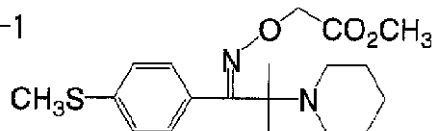
Z-3



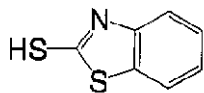
Z-4



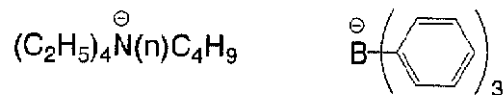
S-1



S-2



S-3



【 0 2 6 0 】

< 保護層の調整 >

前記記録層の一部には、その記録層上にポリビニルアルコール（ケン化度 98 モル%、重合度 550）の 3 重量%の水溶液を乾燥塗布重量が 2 g / m²となるように塗布し、100 で 2 分間乾燥して、保護層を設け、平版印刷版原版を得た。なお、保護層の有無は前記表 2 に併記した。

【 0 2 6 1 】

< 平版印刷版原版の評価 >

得られた平版印刷版原版を、以下の方法で評価した。結果を下記表 3 に示す。

10

20

30

40

50

(耐刷性及び印刷汚れの評価)

上記平版印刷版原版を、記録層に対応したレーザで走査露光し、3%網点(ハイライト)を形成し、露光後、下記組成の現像液で現像した。その後、マン・ローランド社製R201型印刷機で、大日本インキ社製GEOS G墨(N)を使用して印刷し、印刷初期における非画像部の印刷汚れの有無を目視により評価した。また、そのまま印刷を継続し、網点が版飛びを起こした印刷枚数を耐刷性の評価の指標とした。

露光光源としては、実施例1~5及び比較例1~4については、400nmの半導体レーザー、実施例6~10及び比較例5~8については532nmのFD-YAGレーザー、実施例11~15及び比較例9~12については830nmの半導体レーザーを用い、それぞれ大気中で露光した。

10

(現像液の組成)

・トリエタノールアミン	1.5重量部
・水酸化カリウム	0.20重量部
・ポリオキシエチレンナフチルエーテル(n=12)	5.0重量部
・水	93.3重量部

【0262】

(保存安定性の評価)

レーザ露光前の上記平版印刷版原版を高温条件下(60℃)に6日間放置し、その後、この保存後の平版印刷版原版を前記と同様にレーザ露光し、記録に必要なエネルギー量を算出し、高温保存前後のエネルギー比(高温保存後のエネルギー/高温保存前のエネルギー)を求めた。このエネルギー比が1.1以下であることが製造上好ましく、保存安定性においても良好といえる。

20

【0263】

【表3】

	耐刷性(万枚)	汚れ	経時安定性
実施例1	15	なし	1.05
実施例2	17	なし	1.05
実施例3	16	なし	1.05
実施例4	16	なし	1.05
実施例5	18	なし	1.05
比較例1	12	なし	1.2
比較例2	12	なし	1.2
比較例3	17	あり	1.2
比較例4	17	あり	1.2
実施例6	15	なし	1.05
実施例7	17	なし	1.05
実施例8	16	なし	1.05
実施例9	17	なし	1.05
実施例10	18	なし	1.05
比較例5	12	なし	1.2
比較例6	12	なし	1.2
比較例7	17	あり	1.2
比較例8	17	あり	1.2
実施例11	12	なし	1.0
実施例12	13	なし	1.0
実施例13	14	なし	1.0
実施例14	14	なし	1.0
実施例15	15	なし	1.0
比較例9	9	なし	1.1
比較例10	9	なし	1.1
比較例11	13	あり	1.1
比較例12	13	あり	1.1

10

20

30

【0264】

表3より、本実施例における平版印刷版原版は、耐刷性に優れ、保存安定性も良好であることがわかった。また、本実施例における平版印刷版原版は、印刷初期における印刷汚れも無いことが判明した。

【0265】

【発明の効果】

本発明によれば、湿し水による耐刷性の低下が抑制され、耐刷性の良好な光又は熱重合性ネガ型の平版印刷版原版を提供することができる。

40

フロントページの続き

(72)発明者 國田 一人

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

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開2002-069109(JP,A)

特開平10-292005(JP,A)

特開平08-027284(JP,A)

特開2002-221788(JP,A)

特開2002-214424(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00-7/18,

CAplus(STN),

REGISTRY(STN)