

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-257949

(P2005-257949A)

(43) 公開日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/038	G03F 7/038 501	2H025
C08F 290/12	C08F 290/12	2H096
C08F 299/00	C08F 299/00	4J127
G03F 7/00	G03F 7/00 503	
G03F 7/029	G03F 7/029	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 111 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-68073 (P2004-68073)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成16年3月10日 (2004.3.10)	(74) 代理人	100079049 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	園田 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

最終頁に続く

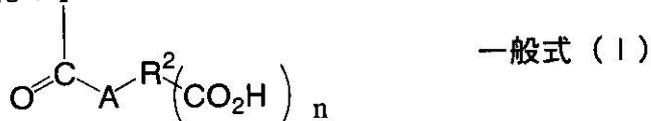
(54) 【発明の名称】 重合性組成物及び画像記録材料

(57) 【要約】

【課題】 レーザー光などの露光により高感度で、重合、硬化し、保存安定性、現像処理安定性に優れた、ネガ型平版印刷版原版に代表される画像記録材料の記録層に有用な重合性組成物およびそれを用いた画像記録材料を提供する。

【解決手段】 (A) 側鎖にスチレン基と下記一般式(I)で表されるアルカリ可溶性基とを同時に有するラジカル架橋性アルカリ可溶性ポリマーを含有することを特徴とする重合性組成物であり、さらに、(B) 重合性化合物、及び(C) 重合開始剤を含有することが好ましい。下記一般式(I)中、R²は芳香環或いは脂肪環を含有する(n+1)価の有機連結基を表し、Aは2価の有機連結基を表す。

【化1】



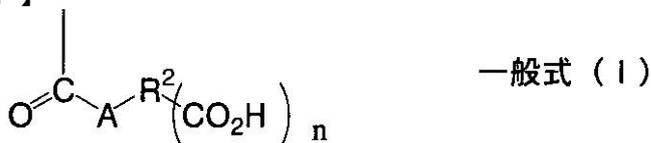
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 側鎖にスチレン基と下記一般式 (I) で表されるアルカリ可溶性基とを同時に有するラジカル架橋性アルカリ可溶性ポリマーを含有することを特徴とする重合性組成物。

【化 1】



10

前記一般式 (I) 中、 R^2 は芳香環或いは脂肪環を含有する ($n+1$) 価の有機連結基を表し、A は 2 価の有機連結基を表す。

【請求項 2】

さらに、(B) 重合性化合物、及び (C) 重合開始剤を含有する請求項 1 に記載の重合性組成物。

【請求項 3】

さらに、(D) 増感色素を含有する請求項 1 又は請求項 2 に記載の重合性組成物。

【請求項 4】

支持体上に、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物を含有する記録層を有する画像記録材料。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は光又は熱により重合、硬化する重合性組成物及びそれを用いた画像記録材料に関し、より詳細には、ネガ型画像記録材料の記録層として有用な、高感度で重合し、安定性に優れる重合性組成物及びそれを記録層として用いた画像記録材料に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、平版印刷版原版などの記録材料として、光又は熱により重合、硬化する樹脂層を設けた構成を有するものが広く用いられている。

30

近年、画像情報をコンピューターを用いて電子的に処理、蓄積、出力する、デジタル化技術が広く普及してきている。そして、その様なデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきた。その結果、レーザー光のような指向性の高い光をデジタル化された画像情報に従って走査し、リスフィルムを介すること無く、直接印刷版を製造するコンピューター トゥ プレート (CTP) 技術が切望されており、これに対応した画像記録材料を得ることが重要な技術課題となっている。

【0003】

このような走査露光可能な記録材料として、親水性支持体上にレーザー露光によりラジカルやブロンズテッド酸などの活性種を発生しうる感光性化合物を含有した親油性感光性樹脂層 (以下、「感光層」ともいう) を設けた構成が提案され、平版印刷版原版として既に上市されている。この平版印刷版原版をデジタル情報に基づきレーザー走査して活性種を発生させ、その作用によって感光層に物理的、或いは化学的な変化を起し不溶化させ、引き続き現像処理することによってネガ型の平版印刷版を得ることができる。

40

特に、親水性支持体上に感光スピードに優れる光重合開始剤、付加重合可能なエチレン性不飽和化合物、及びアルカリ現像液に可溶なバインダーポリマーとを含有する光重合型の感光層 (記録層)、及び必要に応じて酸素遮断性の保護層とを設けた平版印刷版原版は、生産性に優れ、更に現像処理が簡便であり、解像度や着肉性もよいといった利点から、望ましい印刷性能を有する刷版となり得る。

50

【 0 0 0 4 】

平版印刷版の記録層に適した高感度なラジカル重合系の記録材料としては、通常、アルカリ可溶性ポリマーバインダーと重合性架橋剤（モノマー、オリゴマー）の組み合わせが使用されており、この重合性組成物の感度を向上させる試みとして、例えばバインダーにラジカル重合性基を付与した技術（例えば、特許文献1参照。）や、バインダーの側鎖にビニル基が置換したフェニル基を導入した技術（例えば、特許文献2参照。）が提案されている。バインダーポリマーへのラジカル重合性基の導入により、高分子であるバインダーが直接架橋に寄与しうるため分子量効果による架橋反応の嵩上げが起こり、確かに感度向上は実現しうる。しかしながら、重合性基の導入によりポリマー、さらには、それを含む重合性組成物が熱的に不安定となり、架橋性バインダーのゲル効率の高さによる保存安定性の劣化や、画像細線部に挟まれた非画像部の現像性の低下に起因する細線の切れの悪さなどの問題が生じ、低画質化が懸念されている。これは重合性基、架橋性基などの反応性の官能基を導入したポリマーを使用した場合の一般的なジレンマであり、高感度化、優れた硬化性、及び高画質性のすべてを満足するような重合性組成物が求められていた。

10

【特許文献1】特開平2000-187322公報

【特許文献2】特開平2001-290271公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

上記従来課題を考慮した本発明の目的は、レーザー光などの露光により高感度で重合硬化し、保存安定性、処理安定性に優れた重合性組成物を提供することにある。また、本発明の更なる目的は、網点や細線などの微細な画像をも高画質で記録しうるネガ型画像記録材料の記録層に有用な重合性組成物及び画像記録材料を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明者らは、鋭意検討した結果、それぞれ特定の側鎖重合性基を有する、2種のラジカル架橋性アルカリ可溶性ポリマーを組み合わせることで上記問題点を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

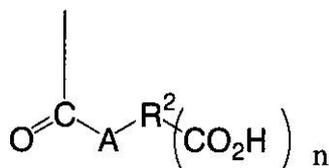
【 0 0 0 7 】

即ち、本発明の重合性組成物は、(A)側鎖にスチレン基と下記一般式(I)で表されるアルカリ可溶性基とを同時に有するラジカル架橋性アルカリ可溶性ポリマーを含有することを特徴とする。

30

【 0 0 0 8 】

【化1】



一般式 (I)

40

【 0 0 0 9 】

前記一般式(I)中、 R^2 は芳香環或いは脂肪環を含有する(n+1)価の有機連結基を表し、Aは2価の有機連結基を表す。

なお、本発明の重合性組成物には、前記ラジカル架橋性アルカリ可溶性ポリマーに加えて、(B)重合性化合物、及び(C)重合開始剤を含有することが好ましく、感度の観点からは、さらに(D)増感色素を併用することが好ましい。

また、本発明の請求項4に係る画像記録材料は、支持体上に、前記した本発明の各重合性組成物のいずれか1種を含有する記録層を有することを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

50

本発明の作用機構は明確ではないが、本発明のポリマーバインダーは、疎水的で硬化皮膜強度の高い、スチレン基と、アルカリ可溶化速度の高い一般式(Ⅰ)のアルカリ可溶性基とを同一分子内に有することによる相乗効果によるものと推察される。

すなわち、露光硬化部では疎水的なスチレン基の架橋により、一般式(Ⅰ)で表されるアルカリ可溶性基疎水部(具体的には、式中、 R^2 で示される環構造を有する連結基)との相互作用によりアルカリ可溶性の酸基部位が効果的に封鎖されるために、現像液に対する耐浸透性に一層の向上が見られる。一方、未露光部では、アルカリ可溶性基が本来の特性である高い現像性を示す。従って、本発明の重合性組成物は、高感度で硬化され、未露光部の除去性に優れることから、画像形成材料に適用した場合に、高画質を形成し得るものと考えられる。

10

【0011】

また、上記アルカリ可溶性基とスチレン基との相互作用は、露光後の硬化した領域程は強くないものの、この重合性組成物の膜形成時には弱いながらも存在することから、保存温度程度の低温での熱的反応が抑制され、保存安定性の向上が起こり、さらに、該一般式(Ⅰ)で示されるアルカリ可溶性基のアルカリ可溶化速度が高いことから、未露光部におけるアルカリ可溶化速度が向上し、現像液からの経時析出が防止され、処理安定性が改善されたものと考えている。

【0012】

このような本発明の重合性組成物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ダイレクト平版印刷版原版の画像記録層として好適に用いられる。その理由は、赤外線レーザー露光によるヒートモード対応の画像記録材料は、光を熱に変換し、その熱によりラジカルを発生するため保存安定性(熱安定性)と感度との両立が、光によりラジカルを発生するフォトンモード感材よりも厳しい実状がある。しかし本発明の重合性組成物は、その構造に起因して保存安定性が良好で、且つ、高感度で硬化しうることから、その双方を満たすものとなった。さらに、短波長の光により重合硬化するフォトンモード対応の画像形成材料とは異なり、ヒートモード感材では熱拡散のために支持体近傍におけるラジカル反応による硬化が十分でないという問題を有しているが、本発明の重合性組成物は、露光部(画像部)におけるスチレン基に由来する疎水性と高い被膜形成性により、印刷時の湿し水等が浸み込みにくい強靱な硬化皮膜性が形成され、さらに、その疎水性に起因して優れた耐アルカリ現像性が発現されることから、本発明の重合性組成物がこのような用途に特に有効であることがわかる。

20

30

【発明の効果】

【0013】

本発明の重合性組成物は、保存安定性が良好であるとともに、レーザー光などの露光により高感度で、重合、硬化し、優れた硬化皮膜を形成することができる。さらに、未反応の領域(未露光部)では、良好なアルカリ可溶性を維持しうるため、現像性に優れ、現像液中での経時的な析出も抑制され、処理安定性に優れる。このため、画像形成材料の記録層に適用した場合、網点や細線などの切れがよく、高画質の画像を形成することができるという利点をも有するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0014】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の重合性組成物は、(A)側鎖にスチレン基と一般式(Ⅰ)で表されるアルカリ可溶性基とを同時に有するラジカル架橋性アルカリ可溶性ポリマーを含有することを特徴とする。また、該重合性組成物には、さらに(B)重合性化合物、及び(C)重合開始剤を含有することが好ましく、また、感度の観点からは、(D)増感色素を併用することが好ましい。以下、本発明の特徴的な成分である(A)側鎖にスチレン基と一般式(Ⅰ)で表されるラジカル架橋性アルカリ可溶性ポリマー(以下、適宜、特定ポリマー(A)と称する)について説明する。

【0015】

50

〔(A)側鎖にスチレン基と一般式(I)で表されるアルカリ可溶性基とを同時に有するラジカル架橋性アルカリ可溶性ポリマー〕

本発明に係る特定ポリマー(A)は、以下に詳述する、側鎖にスチレン基と一般式(I)で表されるアルカリ可溶性基とを同時に有するものであれば特に制限はなく、アルカリ可溶性ポリマーの構造単位としては公知のものを任意に組み合わせて構成することができる。なお、特定アルカリ可溶性ポリマーの分子内において、側鎖にスチレン基と一般式(I)で表されるアルカリ可溶性基と、を同時に有するその形態は任意であり、例えば、側鎖にスチレン基を有する構造単位と、側鎖に一般式(I)で表されるアルカリ可溶性基を有する構造単位と、その他、所望により併用される任意の構造単位と、を共重合させたものであっても、スチレン基と一般式(I)で表されるアルカリ可溶性基の双方を同時に有する構造単位を含むものでもあっても、また、ポリマー主鎖にこれらの側鎖構造を導入したものであってもよい。

10

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、水又は弱アルカリ水に可溶性或いは膨潤性である有機高分子重合体が選択される。

【0016】

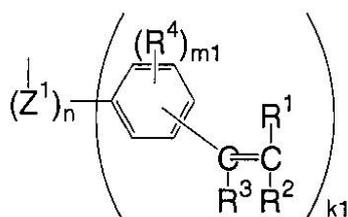
本発明における側鎖にスチレン基を有するポリマーとは、このスチレン構造が直接もしくは連結基を介してポリマー主鎖と結合したものであり、連結基としては特に限定されず、任意の連結基、N、Oなどの原子、及びこれらが複数結合してなる連結基が挙げられる。また、前記スチレン基におけるフェニル基及びビニル基は置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基等が挙げられる。

20

側鎖にスチレン基を導入する態様としては、下記一般式で表される側鎖構造を有する構造単位を共重合成分として含む態様が挙げられる。

【0017】

【化2】



30

【0018】

前記一般式中、 Z^1 は連結基を表し、 R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、又はアリーロキシ基を表し、更にこれらの基は、アルキル基、アミノ基、アリール基、アルケニル基、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基等の置換基を有するものであってもよい。 R^4 は置換可能な基または原子、例えば、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子などを表し、具体的には、例えば、置換オキシ基、置換チオ基、置換アミノ基、置換カルボニル基などが挙げられる。 R^4 に導入可能な置換基としては、 R^1 乃至 R^3 の説明において挙げたものと同様のものが挙げられる。 n は0または1を表し、 m_1 は0~4の整数を表し、 k_1 は1~4の整数を表す。

40

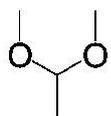
【0019】

Z^1 で表される連結基としては、好ましくは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-N(R^5)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(R^6)=N-$ 、 $-C(=O)-$ 、スルホニル基、複素環基、及び以下に示す基等が挙げられ、また、これらが複数結合した連結基も好ましく挙げられる。ここで、 R^5 及び R^6 は、水素原子、アルキル基、アリール基等を表す。

50

【 0 0 2 0 】

【 化 3 】



【 0 0 2 1 】

なお、上記連結基は、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

また、このようなスチレン構造を主鎖と連結する連結基として、その構造内に複素環基を含むものが好ましく挙げられる。この複素環基としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、イソキサゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズセレナゾール環、ベンゾチアジアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環等の含窒素複素環、フラン環、チオフェン環等が挙げられる。これらの複素環基はさらに置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、

10

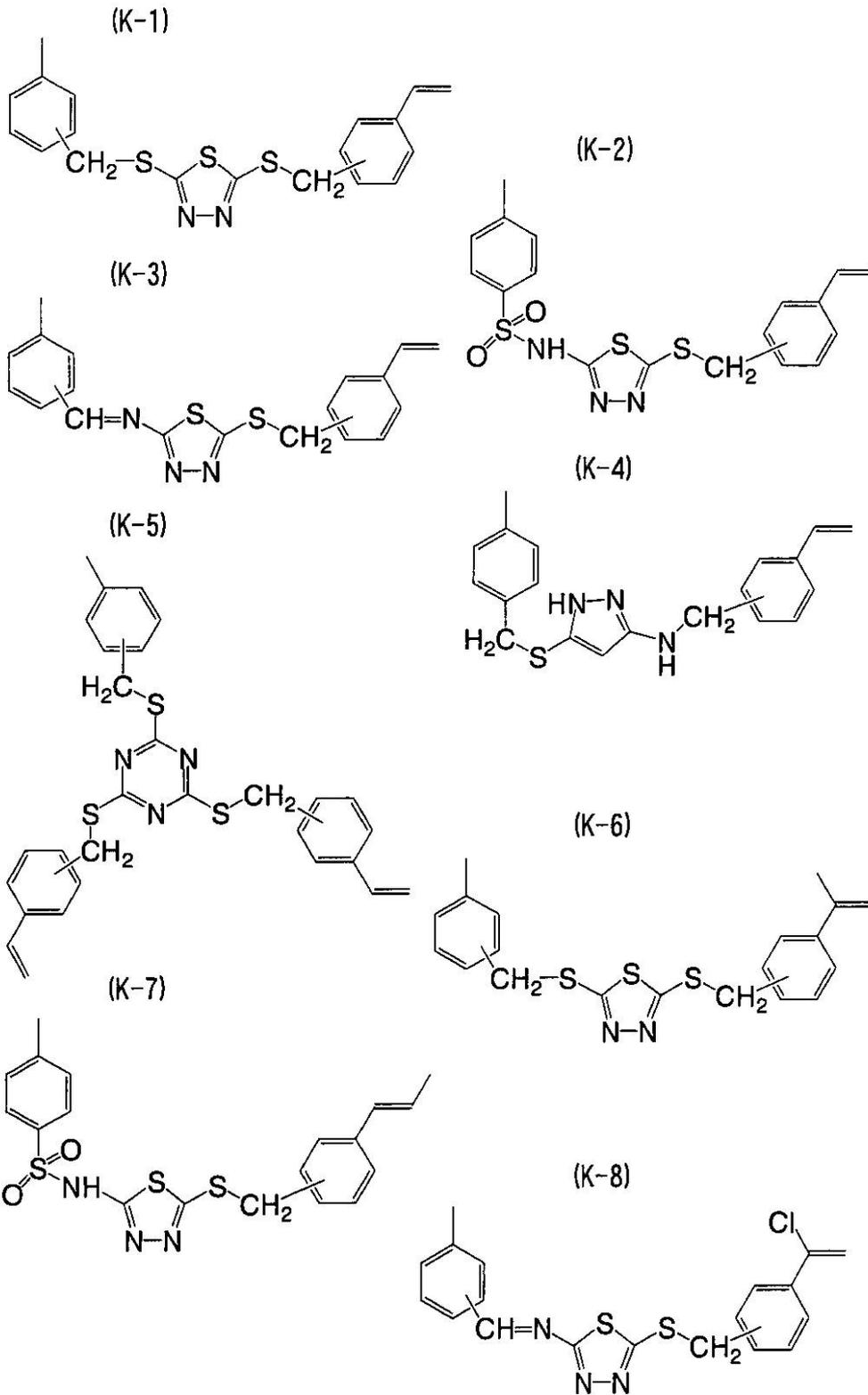
20

ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。

前記一般式で表されるスチレン基を含む側鎖構造を有する構造単位の例 (K - 1 ~ K - 2 0) を以下に示すが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【 0 0 2 2 】

【化 4】



10

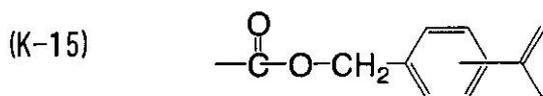
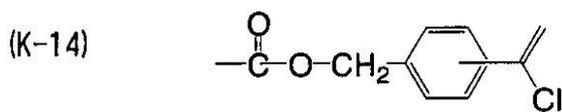
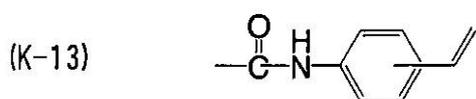
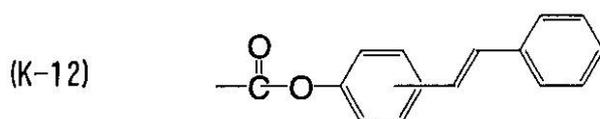
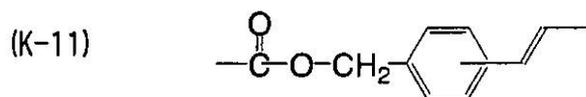
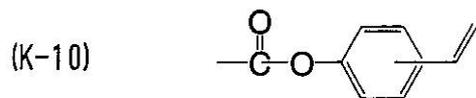
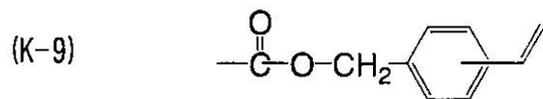
20

30

40

【 0 0 2 3 】

【化 5】



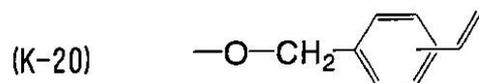
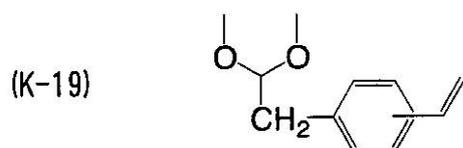
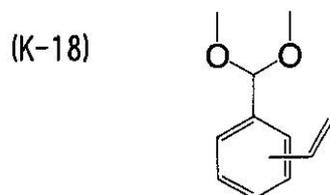
10

20

30

【 0 0 2 4 】

【化6】



10

20

【0025】

前記一般式で表される構造単位としては、 R^1 及び R^2 が水素原子で、 R^3 が水素原子又は炭素数4以下のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基等）であるものが好ましい。さらに、連結基としては複素環を含むものが好ましく、 k_1 は1または2であるものが好ましい。

30

【0026】

上記の構造単位は、本発明に係る特定ポリマー（A）中に、1種のみが用いられていてもよく、2種以上を含んでもよい。

これらの構造単位は、感度と保存安定性の観点から、特定ポリマー（A）中に、0.01~20mol%含有されていることが好ましく、より好ましくは0.01~5.0mol%の範囲である。また、上記構造単位の含有率としては、特定アルカリ可溶性ポリマー1g中に、好ましくは0.01~3.0mmol、より好ましくは0.01~1.0mmol、最も好ましくは0.01~0.5mmolの範囲である。

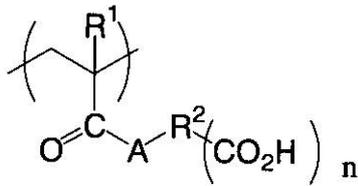
40

【0027】

また、本発明に係る特定ポリマー（A）は、さらに、側鎖に前記一般式（I）で表されるアルカリ可溶性基を有する。このようなアルカリ可溶性基の導入する態様としては、ポリマー中に、側鎖に一般式（I）で示されるアルカリ可溶性基を有する下記一般式（I-2）で示される如き構造単位を共重合成分として含む態様が好ましい。

【0028】

【化7】



一般式 (1-2)

【0029】

前記一般式 (I - 2) 中、 R^1 は水素原子またはアルキル基を表し、 R^2 は芳香環或いは脂肪環を含有する ($n+1$) 価の有機連結基を表し、A は2価の有機連結基を表す。

【0030】

一般式 (I - 2) について詳細に説明する。

一般式 (I - 2) における R^1 は、水素原子又はアルキル基を表すが、アルキル基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましい。 R^1 は、好ましくは、水素原子又はメチル基であり、メチル基が好ましい。

【0031】

一般式 (I - 2) における R^2 で表される連結基は、芳香環或いは脂肪環を含有する ($n+1$) 価の有機連結基を表し、この芳香環或いは脂肪環はさらに置換基が導入されていてもよい。 R^2 としては、炭素原子数 3 から 30 までの脂肪族環状構造及び鎖状構造を有する ($n+1$) 価の炭化水素基であることが好ましい。より具体的には、任意の置換基によって一個以上置換されていてもよいシクロプロパン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、ジシクロヘキシル、ターシクロヘキシル、ノルボルナン等の脂肪族環状構造を有する化合物や、原子数が 5 ~ 20 の脂肪族鎖状構造を有する化合物を構成する任意の炭素原子上の水素原子を ($n+1$) 個除き、($n+1$) 価の炭化水素基としたものを挙げるができる。

【0032】

脂肪族環状構造及び鎖状構造を構成する化合物の任意の炭素原子は、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子から選ばれるヘテロ原子で、一個以上置き換えられていてもよい。

【0033】

R^2 で表される連結基に導入可能な置換基としては、水素を除く 1 価の非金属原子団を挙げることができ、ハロゲン原子 (-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、

【0034】

N'-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N',N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-

10

20

30

40

50

アリーール - N - アリーールウレイド基、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、

【0035】

N - アルキル - N - アルコキシカルボニルアミノ基、N - アルキル - N - アリーロキシカルボニルアミノ基、N - アリーール - N - アルコキシカルボニルアミノ基、N - アリーール - N - アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基及びその共役塩基基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N - アルキルカルバモイル基、N, N - ジアルキルカルバモイル基、N - アリーールカルバモイル基、N, N - ジアリーールカルバモイル基、N - アルキル - N - アリーールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリーールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリーールスルホニル基、スルホ基 (- S O₃H) 及びその共役塩基基、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N - アルキルスルフィナモイル基、N, N - ジアルキルスルフィナモイル基、N - アリーールスルフィナモイル基、

10

【0036】

N, N - ジアリーールスルフィナモイル基、N - アルキル - N - アリー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 - アリーールスルファモイル基、N, N - ジアリーールスルファモイル基、N - アルキル - N - アリー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 (- S O₂NH S O₂(a l k y l)) 及びその共役塩基基、N - アリーールスルホニルスルファモイル基 (- S O₂NH S O₂(a r y l)) 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 (- C O N H S O₂(a l k y l)) 及びその共役塩基基、N - アリーールスルホニルカルバモイル基 (- C O N H S O₂(a r y l)) 及びその共役塩基基、アルコキシシリル基 (- S i (O a l k y l)₃)、アリーロキシシリル基 (- S i (O a r y l)₃)、

20

【0037】

ヒドロキシシリル基 (- S i (O H)₃) 及びその共役塩基基、ホスホノ基 (- P O₃H₂) 及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノ基 (- P O₃(a l k y l)₂)、ジアリーールホスホノ基 (- P O₃(a r y l)₂)、アルキルアリーールホスホノ基 (- P O₃(a l k y l) (a r y l))、モノアルキルホスホノ基 (- P O₃H (a l k y l)) 及びその共役塩基基、モノアリーールホスホノ基 (- P O₃H (a r y l)) 及びその共役塩基基、ホスホノオキシ基 (- O P O₃H₂) 及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノオキシ基 (- O P O₃(a l k y l)₂)、ジアリーールホスホノオキシ基 (- O P O₃(a r y l)₂)、アルキルアリーールホスホノオキシ基 (- O P O₃(a l k y l) (a r y l))、モノアルキルホスホノオキシ基 (- O P O₃H (a l k y l)) 及びその共役塩基基、モノアリーールホスホノオキシ基 (- O P O₃H (a r y l)) 及びその共役塩基基、

30

【0038】

シアノ基、ニトロ基、ジアルキルボリル基 (- B (a l k y l)₂)、ジアリーールボリル基 (- B (a r y l)₂)、アルキルアリーールボリル基 (- B (a l k y l) (a r y l))、ジヒドロキシボリル基 (- B (O H)₂) 及びその共役塩基基、アルキルヒドロキシボリル基 (- B (a l k y l) (O H)) 及びその共役塩基基、アリーールヒドロキシボリル基 (- B (a r y l) (O H)) 及びその共役塩基基、アリーール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

40

【0039】

上記したものの中でも、ハロゲン原子や、炭化水素基 (アルキル基、アリーール基、アルケニル基、アルキニル基)、アルコキシ基、アリーロキシ基などの疎水性置換基は、耐刷を向上する傾向にあるのでより好ましく、特に、環状構造がシクロペンタンやシクロヘキサン等の6員環以下の単環脂肪族炭化水素である場合には、このような疎水性の置換基を有していることが好ましい。これら置換基は可能であるならば、置換基同士、又は置換している炭化水素基と結合して環を形成してもよく、置換基は更に置換されていてもよい。

【0040】

50

一般式 (I - 2) 中、A は 2 価の有機連結基を表す。A として、より具体的には、酸素原子、アルキレン基、 $-NR^3-$ 、カルボニル基 $[-C(=O)-]$ 、及びこれらを複数組み合わせて構成される基などが挙げられ、なかでも、酸素原子又は $-NR^3-$ が好ましい。A が $-NR^3-$ である場合の R^3 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の一価の炭化水素基を表す。この R^3 で表される炭素数 1 ~ 10 までの一価の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

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

10

アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、インデニル基等の炭素数 1 ~ 10 までのアリール基、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれるヘテロ原子を 1 個含有する炭素数 1 ~ 10 までのヘテロアリール基、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基等が挙げられる。

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

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

20

【0041】

一般式 (I - 2) における A は、合成が容易であることから、酸素原子又は $-NH-$ であることが好ましい。

一般式 (I - 2) における n は、1 ~ 5 の整数を表し、優れた膜性を得るという観点からは 1 であることが好ましい。

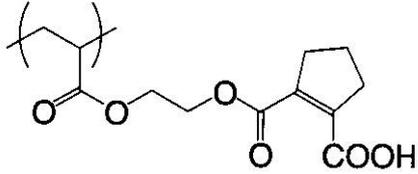
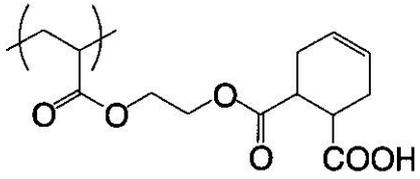
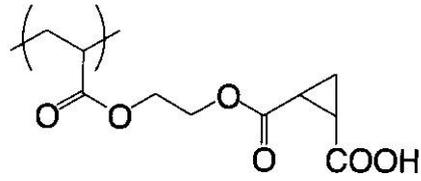
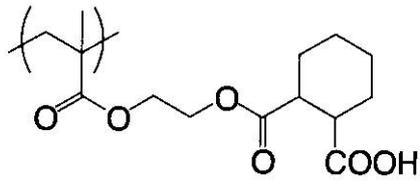
【0042】

以下に、前記一般式 (I) で表されるアルカリ可溶性基を側鎖に有する好ましい構造単位である一般式 (I - 2) で表される構造単位の例を示すが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

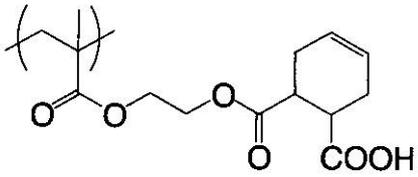
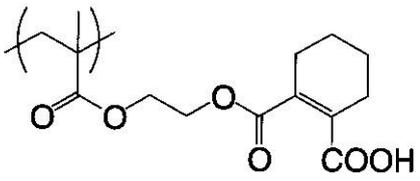
30

【0043】

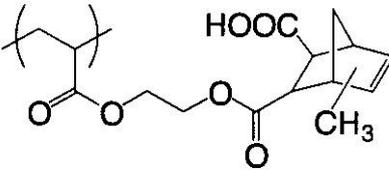
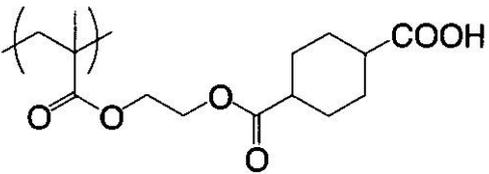
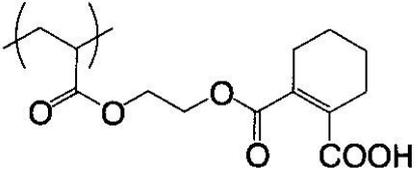
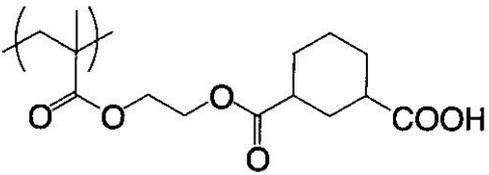
【化 8】



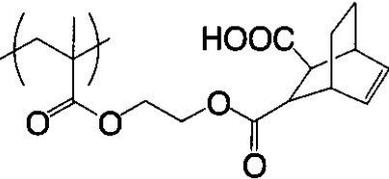
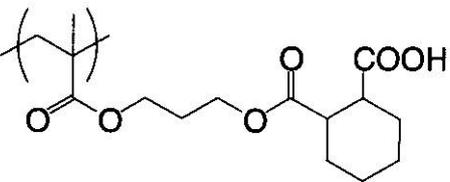
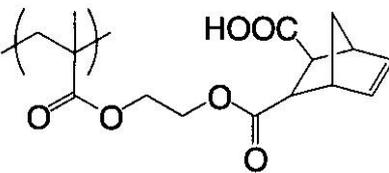
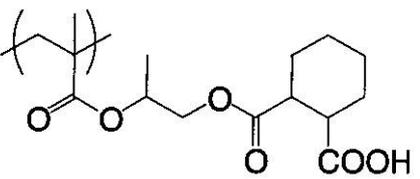
10



20



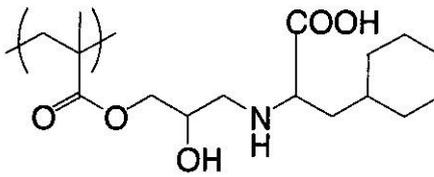
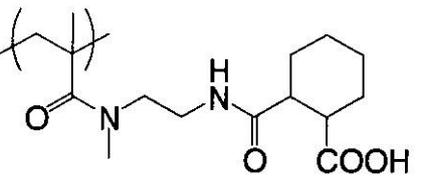
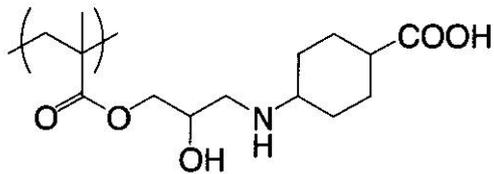
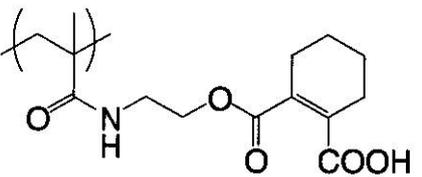
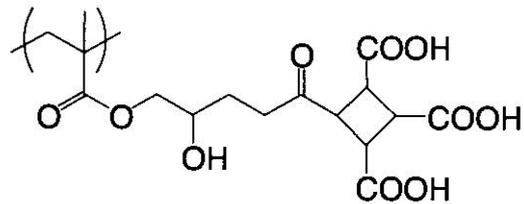
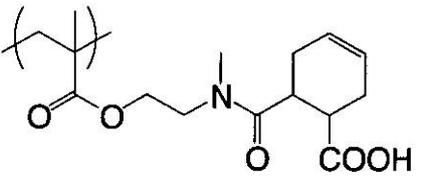
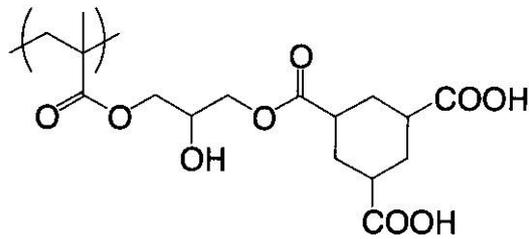
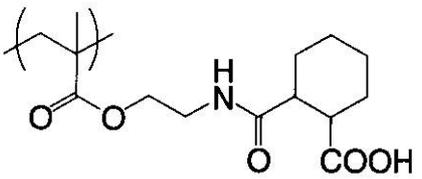
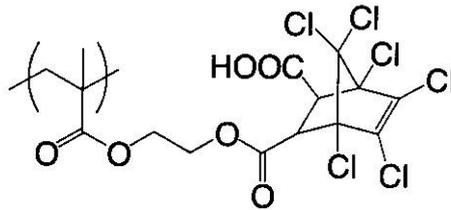
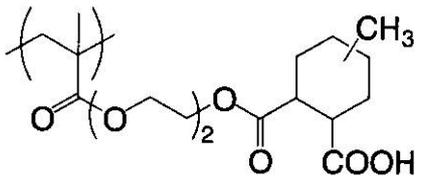
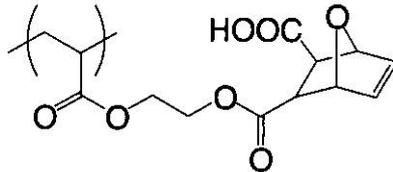
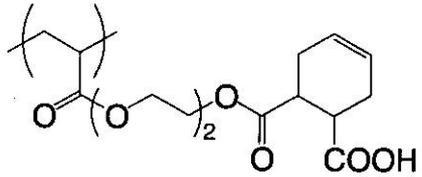
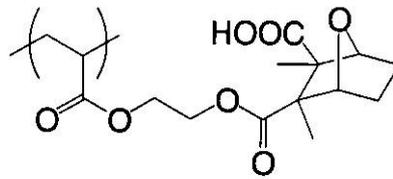
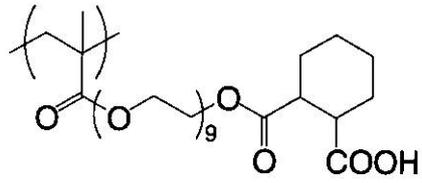
30



40

【 0 0 4 4 】

【化 9】



10

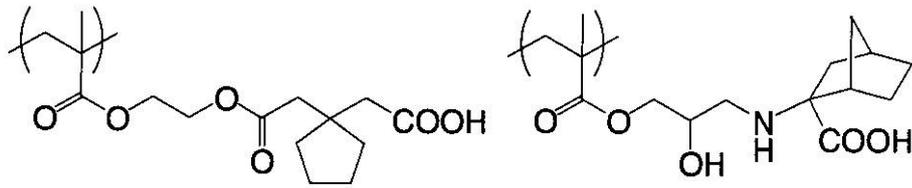
20

30

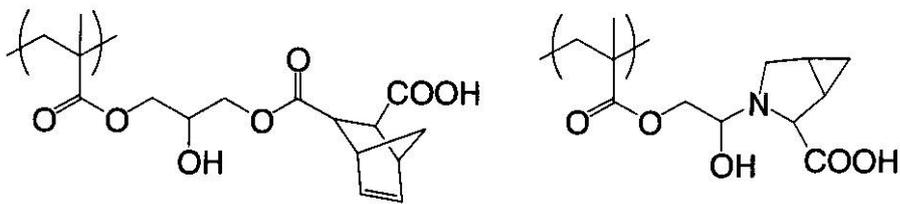
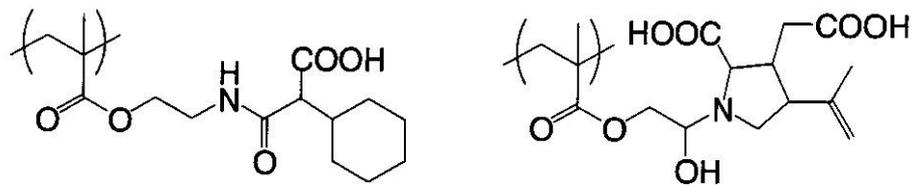
40

【 0 0 4 5 】

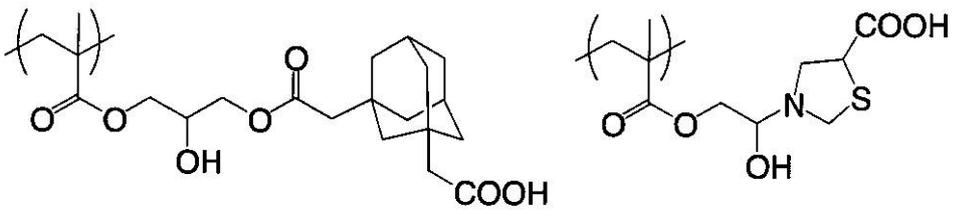
【化 1 0】



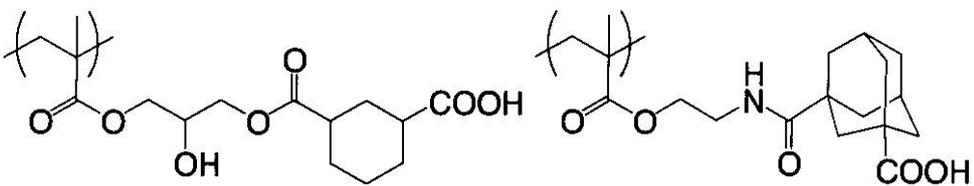
10



20



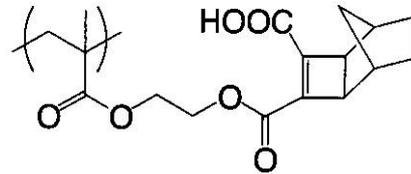
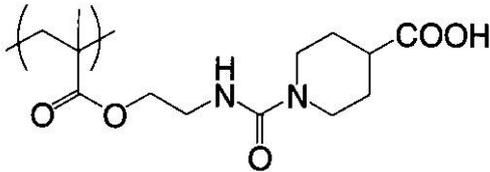
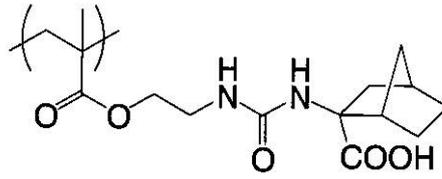
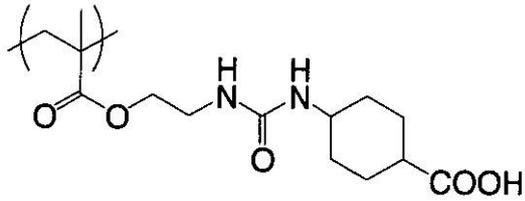
30



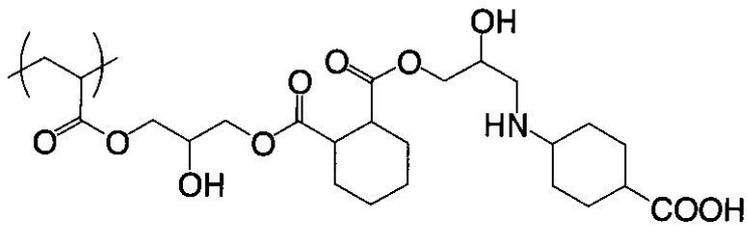
40

【 0 0 4 6 】

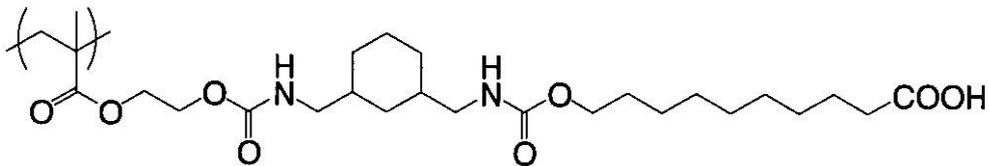
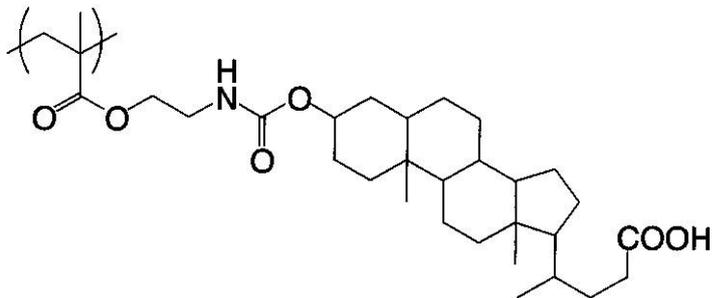
【化 1 1】



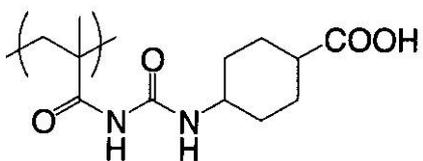
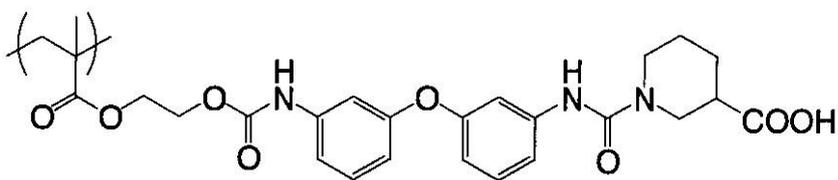
10



20



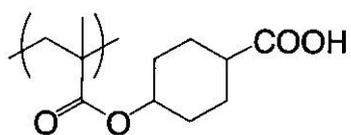
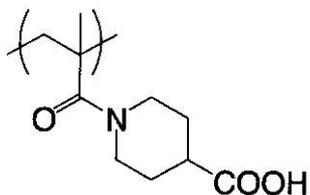
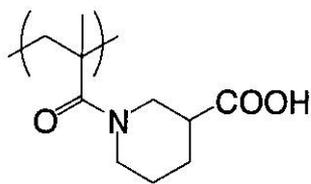
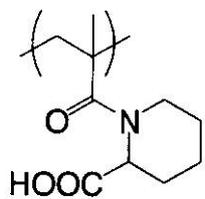
30



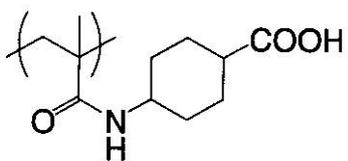
40

【 0 0 4 7 】

【化 1 2】



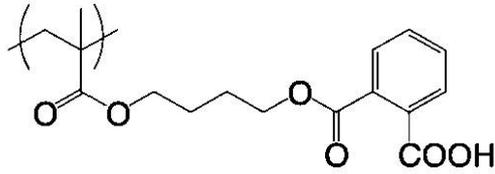
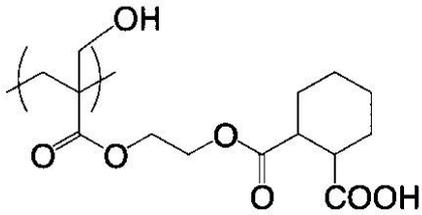
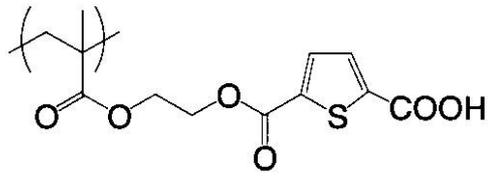
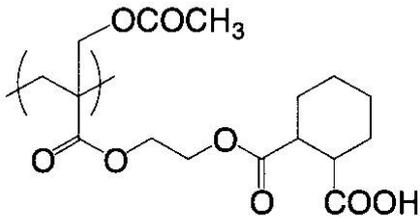
10



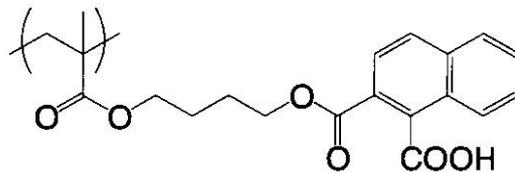
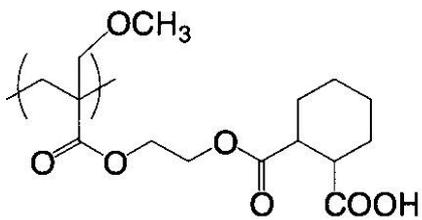
20

【 0 0 4 8 】

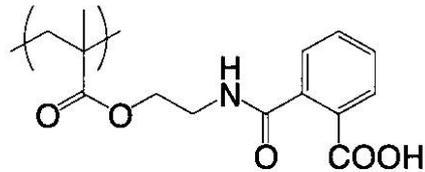
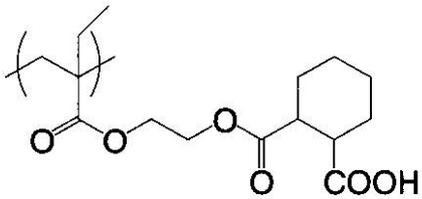
【化 1 3】



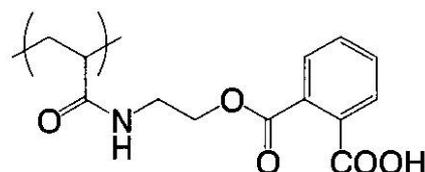
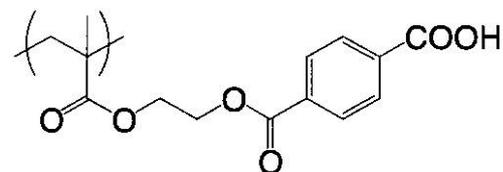
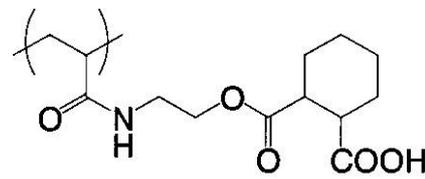
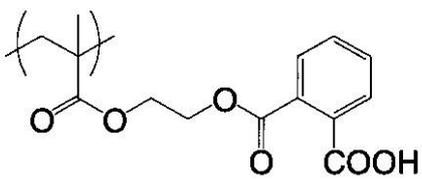
10



20



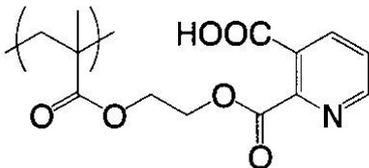
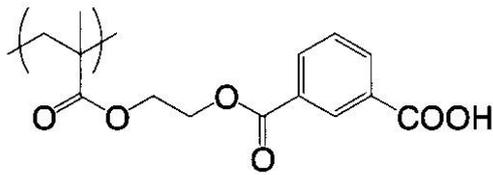
30



40

【 0 0 4 9 】

【化 1 4】



10

【0050】

上記の構造単位は、本発明に係る特定ポリマー（A）中に、1種のみが用いられていてもよく、2種以上を含んでもよい。

20

これらの構造単位は、現像性と耐刷性（被膜強度）の観点から、特定ポリマー（A）中に、1～50mol%含有されていることが好ましく、より好ましくは1～40mol%の範囲である。また、上記構造単位の含有率としては、特定アルカリ可溶性ポリマー1g中に、好ましくは0.01～7.0mmol、より好ましくは0.01～5.0mmol、最も好ましくは0.01～4.0mmolの範囲である。

【0051】

また、前記スチレン基を含む側鎖構造を有する構造単位やアルカリ可溶性基を有する構造単位に加えて、膜性向上などの種々の目的で、後述する他の構造単位を共重合させてもよい。

【0052】

この共重成分としては、該特定ポリマー（A）のアルカリ性現像液に対する溶解性の点から、下記（1）～（6）からなる群より選択されるアルカリ可溶性基を少なくとも1種含む構造単位が好ましく挙げられる。

30

【0053】

（1）フェノール性水酸基（-Ar-OH）

（2）スルホンアミド基（-SO₂NH-R）

（3）置換スルホンアミド系酸基（以下、「活性イミド基」という。）

〔-SO₂NHCOR、-SO₂NHSO₂R、-CONHSO₂R〕

（4）前記一般式（I）で表される特定アルカリ可溶性基以外のカルボン酸基（-CO₂H）

40

（5）スルホン酸基（-SO₃H）

（6）リン酸基（-OPO₃H₂）

【0054】

上記（1）～（6）中、Arは置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、Rは、水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

【0055】

上記（1）～（6）より選ばれるアルカリ可溶性基を有する構造単位の中でも、（1）フェノール性水酸基、（2）スルホンアミド基、及び（4）本発明に係る特定構造以外のカルボン酸基を有する構造単位が好ましく、特に（4）本発明に係る特定構造以外のカルボン酸基をアルカリ可溶性基として有する構造単位が、溶解性又は膨潤性、および強固な

50

被膜形成性を確保する点から最も好ましい。

【 0 0 5 6 】

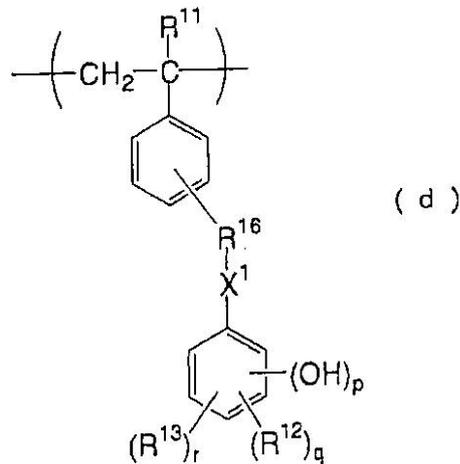
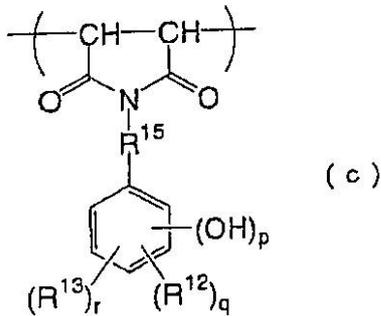
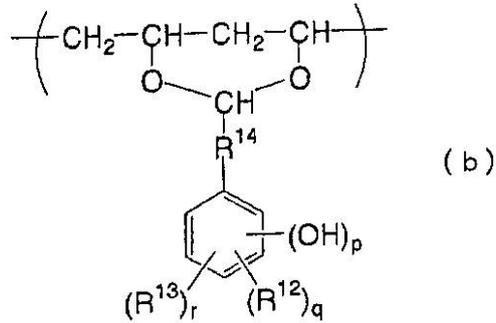
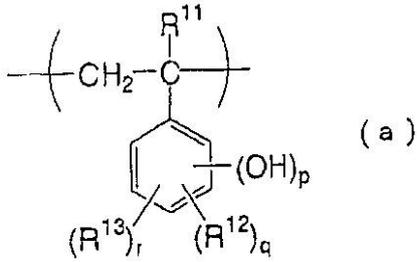
上記(1)～(6)より選ばれるアルカリ可溶性基を有する構造単位としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

(1)フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性構造単位としては、側鎖にヒドロキシアシル基を有する構造単位等が挙げられる。

また、側鎖にヒドロキシアシル基を有する構造単位としては、例えば、下記一般式(a)～(d)で表される構造単位のうちのいずれか1種を含むものを挙げることができる。

【 0 0 5 7 】

【化 1 5】



【 0 0 5 8】

一般式 (a) ~ (d) 中、 R^{11} は、水素原子又はメチル基を表す。 R^{12} 及び R^{13} は、同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 10 以下の炭化水素基、炭素数 10 以下のアルコキシ基又は炭素数 10 以下のアリアルコキシ基を表す。また、 R^{12} と R^{13} が結合、縮環してベンゼン環やシクロヘキサン環を形成していてもよい。 R^{14} は、単結合又は炭素数 20 以下の 2 価の炭化水素基を表す。 R^{15} は、単結合又は炭素数 20 以下の 2 価の炭化水素基を表す。 R^{16} は、単結合又は炭素数 10 以下の 2 価の炭化水素基を表す。 X^1 は、単結合、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合又はアミド結合を表す。 p は、1 ~ 4 の整数を表す。 q 及び r は、それぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表す。

10

20

30

40

50

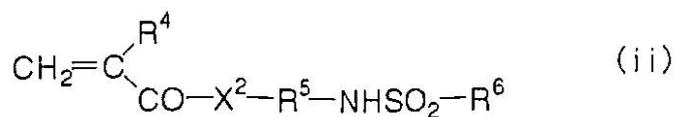
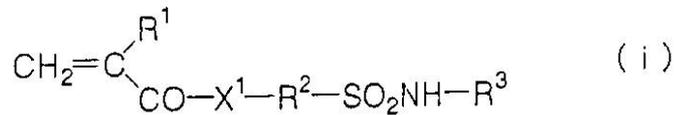
【 0 0 5 9 】

(2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性の構造単位としては、例えば、スルホンアミド基を有する化合物に由来する最小構造単位を挙げることができる。上記のような化合物としては、窒素原子に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和基と、をそれぞれ1以上有する構造単位が挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基と、を有する構造単位が好ましく、例えば、下記一般式(i)～一般式(v)で表される化合物に由来する構造単位が挙げられる。

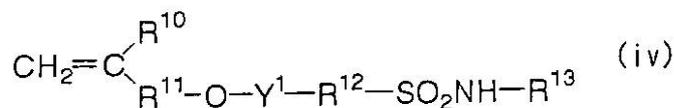
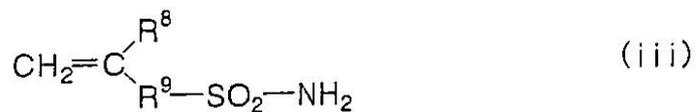
【 0 0 6 0 】

【 化 1 6 】

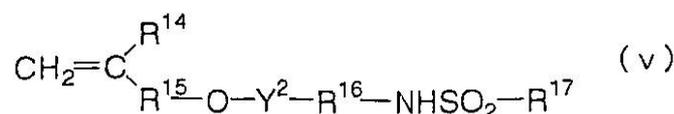
10



20



30



40

【 0 0 6 1 】

一般式(i)～一般式(v)中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に - O - 又は - N R⁷を表す。 R^1 、 R^4 は、それぞれ独立に水素原子又は - C H₃を表す。 R^2 、 R^5 、 R^9 、 R^{12} 、及び、 R^{16} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 R^3 、 R^7 、及び、 R^{13} は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、 R^6 、 R^{17} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。 R^8 、 R^{10} 、 R^{14} は、それぞれ独立に水素原子又は - C H₃を表す。 R^{11} 、 R^{15} は、それぞれ独立に単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1～1

50

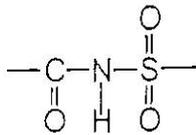
2のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。Y¹、Y²は、それぞれ独立に単結合又はCOを表す。

【0062】

(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性の構造単位としては、例えば、活性イミド基を有する化合物に由来する最小構造単位を挙げることができる。上記のような構造単位としては、下記構造式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和基と、をそれぞれ1以上有する構造単位を挙げることができる。

【0063】

【化17】



10

【0064】

(4) カルボン酸基を有するアルカリ可溶性構造単位としては、例えば、カルボン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構造単位であって、前記一般式(I-2)以外のものを挙げることができる。

20

(5) スルホン酸基を有するアルカリ可溶性構造単位としては、例えば、スルホン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構造単位を挙げることができる。

(6) リン酸基を有するアルカリ可溶性構造単位としては、例えば、リン酸基と、重合可能な不飽和基と、を分子内にそれぞれ1以上有する化合物に由来する最小構造単位を挙げることができる。

【0065】

本発明に用いるアルカリ可溶性ポリマーを構成する、前記(1)~(6)より選ばれる酸性基を有する最小構造単位は、特に1種類のみである必要はなく、同一の酸性基を有する最小構造単位を2種以上、又は異なる酸性基を有する最小構造単位を2種以上共重合させたものを用いることもできる。本発明においては、アルカリ可溶性基を有する構造単位がブロック結合していることが効果の観点から重要であり、この意味からは、酸性基を有する複数の構造単位を含む場合、各々の構造単位はランダム結合していてもよいが、酸性基を有する構造単位全体としてはブロック結合していることを要する。

30

【0066】

また、ポリマー中の前記アルカリ可溶性基を有する構造単位の導入量は、当該アルカリ可溶性基の存在により、ポリマーがpH10~13のアルカリ現像液に溶解しうるものであれば特に限定はない。

【0067】

また、アルカリ可溶性基以外の併用可能な他の構造単位としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン酸イミド等の公知のモノマーに由来する構造単位が挙げられる。

40

前記アクリル酸エステル類としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、(n-又はi-)プロピルアクリレート、(n-、i-、sec-又はt-)ブチルアクリレート、アミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、クロロエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、アリルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリス

50

リトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、クロロベンジルアクリレート、2 - (p - ヒドロキシフェニル) エチルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、クロロフェニルアクリレート、スルファモイルフェニルアクリレート等が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

前記メタクリル酸エステル類としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、(n - 又は i -) プロピルメタクリレート、(n - 、 i - 、 s e c - 又は t -) ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、5 - ヒドロキシペンチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、メトキシベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、2 - (p - ヒドロキシフェニル) エチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、クロロフェニルメタクリレート、スルファモイルフェニルメタクリレート等が挙げられる。

前記アクリルアミド類としては、例えば、アクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、N - エチルアクリルアミド、N - プロピルアクリルアミド、N - ブチルアクリルアミド、N - ベンジルアクリルアミド、N - ヒドロキシエチルアクリルアミド、N - フェニルアクリルアミド、N - トリルアクリルアミド、N - (p - ヒドロキシフェニル) アクリルアミド、N - (スルファモイルフェニル) アクリルアミド、N - (フェニルスルホニル) アクリルアミド、N - (トリルスルホニル) アクリルアミド、N , N - ジメチルアクリルアミド、N - メチル - N - フェニルアクリルアミド、N - ヒドロキシエチル - N - メチルアクリルアミド等が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

前記メタクリルアミド類としては、例えば、メタクリルアミド、N - メチルメタクリルアミド、N - エチルメタクリルアミド、N - プロピルメタクリルアミド、N - ブチルメタクリルアミド、N - ベンジルメタクリルアミド、N - ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N - フェニルメタクリルアミド、N - トリルメタクリルアミド、N - (p - ヒドロキシフェニル) メタクリルアミド、N - (スルファモイルフェニル) メタクリルアミド、N - (フェニルスルホニル) メタクリルアミド、N - (トリルスルホニル) メタクリルアミド、N , N - ジメチルメタクリルアミド、N - メチル - N - フェニルメタクリルアミド、N - ヒドロキシエチル - N - メチルメタクリルアミド等が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

前記ビニルエステル類としては、例えば、ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルベンゾエート等が挙げられる。

前記スチレン類としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、プロピルスチレン、シクロヘキシルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、ジメトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、カルボキシスチレン等が挙げられる。

これらのモノマーの中でも、炭素数 2 0 以下のアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリルが好ましい。

【 0 0 7 1 】

以下に、本発明に好ましく用いられる特定ポリマー (A) の具体例 (Q - 1 ~ Q - 1 4) を、各構造単位のトータル組成 1 0 0 質量 % 中における含有量 (質量 %) とともに示すが、本発明はこれらに制限されるものではない。

10

20

30

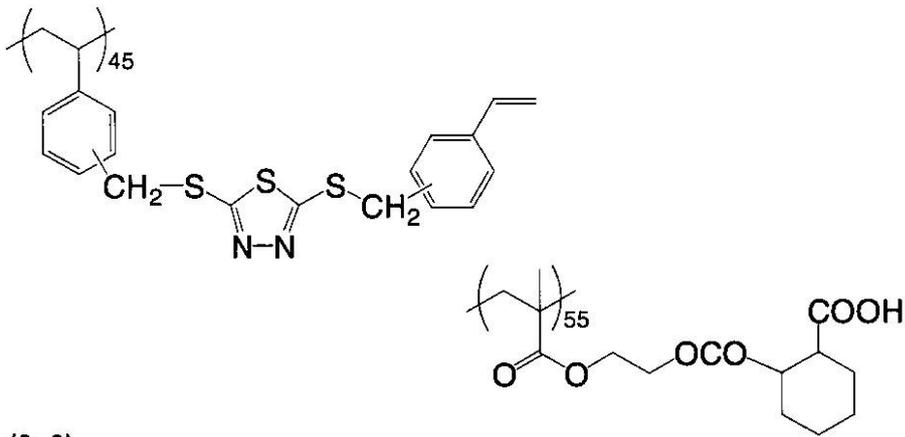
40

50

【 0 0 7 2 】

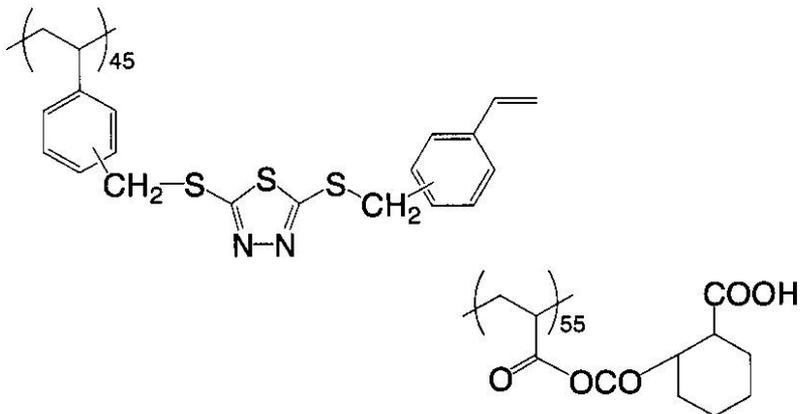
【 化 1 8 】

(Q-1)



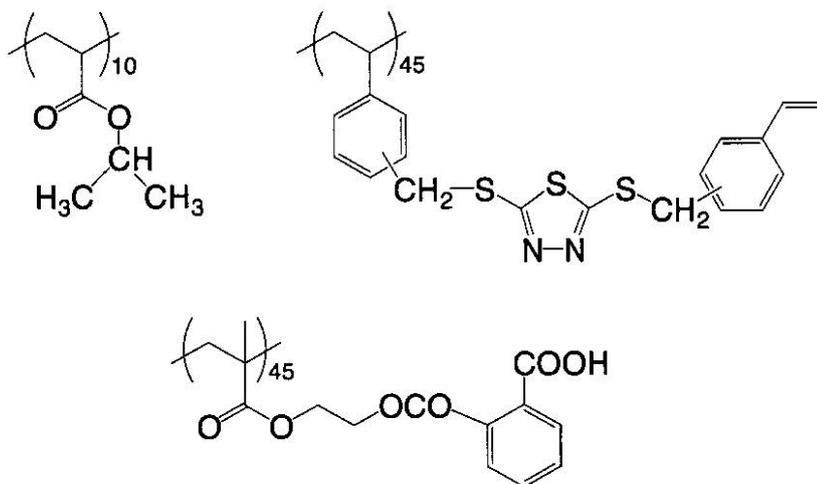
10

(Q-2)



20

(Q-3)



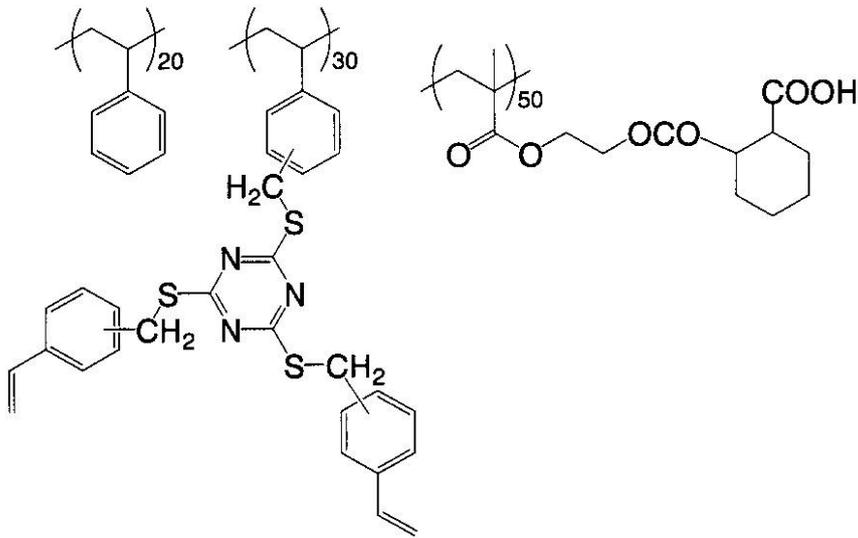
30

40

【 0 0 7 3 】

【化 1 9】

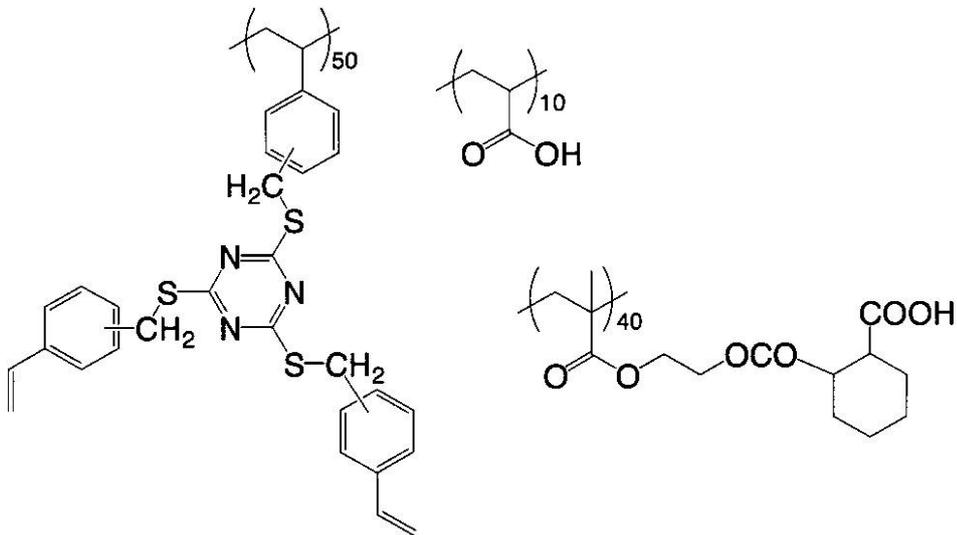
(Q-4)



10

20

(Q-5)

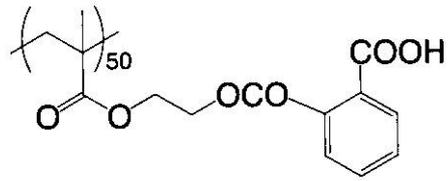
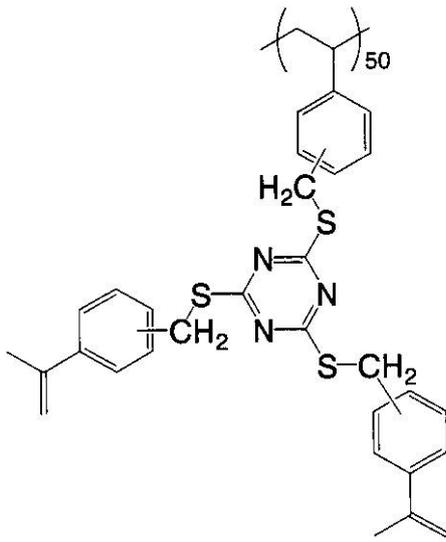


30

【 0 0 7 4 】

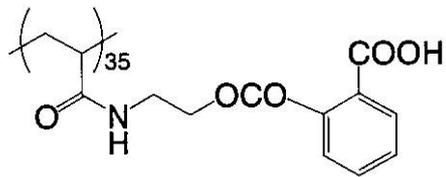
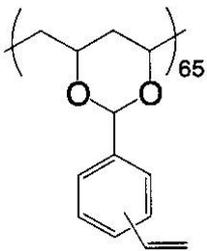
【化 2 0】

(Q-6)



10

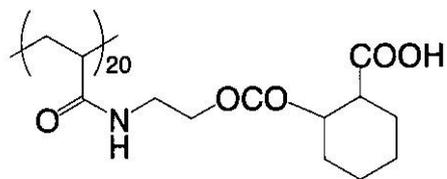
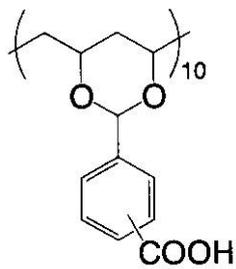
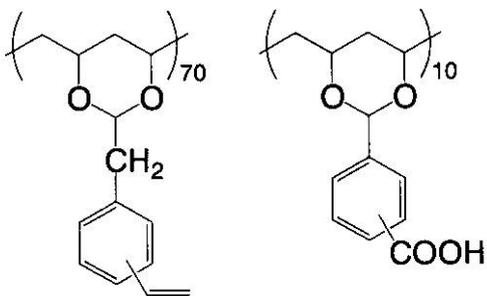
(Q-7)



20

30

(Q-8)

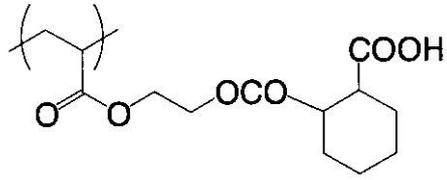
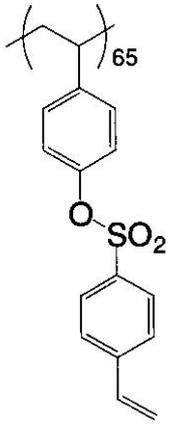


40

【 0 0 7 5 】

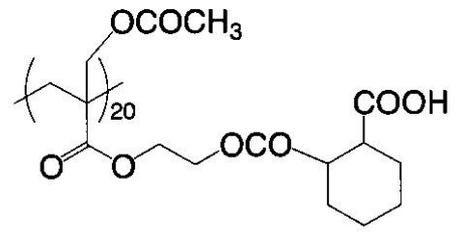
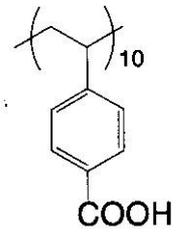
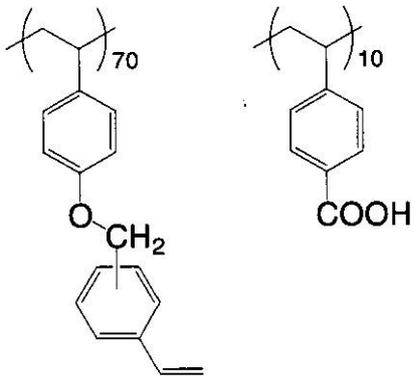
【化 2 1】

(Q-9)



10

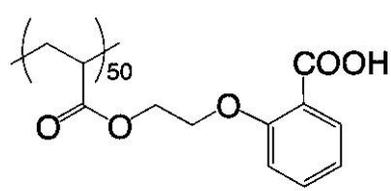
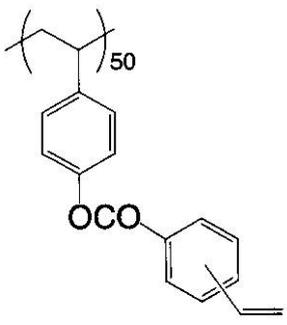
(Q-10)



20

30

(Q-11)

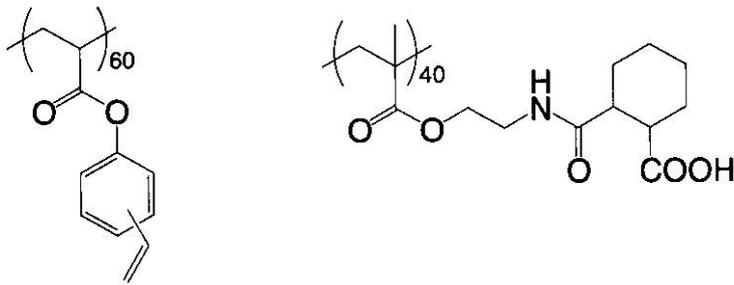


40

【 0 0 7 6 】

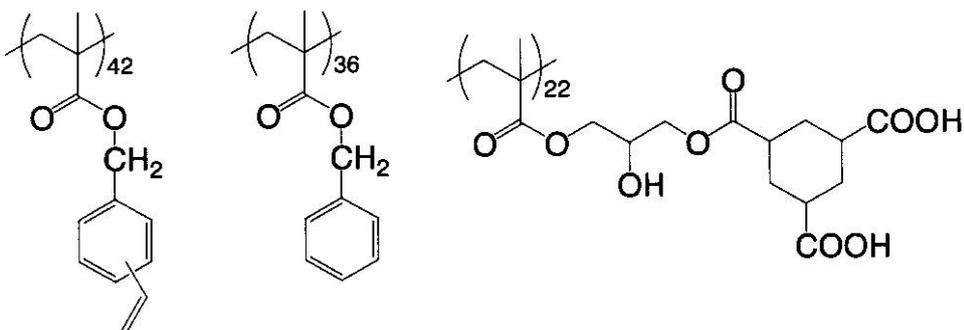
【化 2 2】

(Q-12)



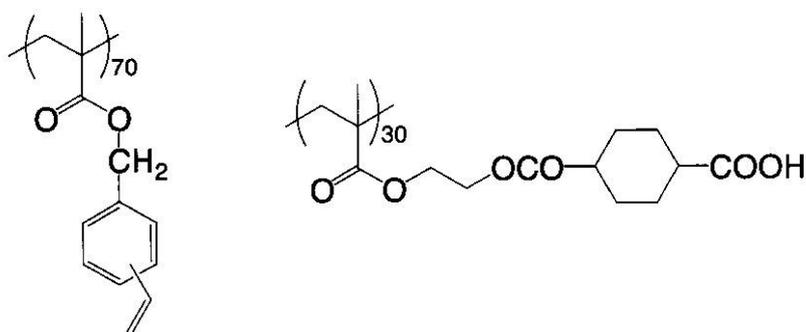
10

(Q-13)



20

(Q-14)



30

40

【0077】

特定ポリマー(A)の重量平均分子量は、重合性組成物の使用目的により適宜決定される。通常、分子量が高くなると膜性は向上するが、重合、硬化反応による画像形成性は劣化する傾向にある。逆に、分子量が低いと画像形成性は向上するが、膜性、即ち、耐刷性は低くなる傾向にある。本発明における特定ポリマー(A)の重量平均分子量は、感度と膜性の観点から、好ましくは、2,000~1,000,000、より好ましくは5,000~500,000、更に好ましくは10,000~300,000の範囲である。

【0078】

本発明に係る特定ポリマー(A)は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用して

50

もよい。また、本発明に係る特定ポリマー（A）は、重合性組成物の全固形分中、20～80質量%、好ましくは30～70質量%の範囲で用いられる。

【0079】

本発明の重合性組成物には、前記の特定ポリマー（A）に加えて、本発明の効果を損なわない限りにおいて、他のバインダーポリマーを併用することができる。

好ましい併用ポリマーとしては、以下に詳述する、側鎖に（メタ）アクリル基とアルカリ可溶性基とを同時に有するラジカル架橋性アルカリ可溶性ポリマーが挙げられる。このラジカル架橋性アルカリ可溶性ポリマーを以下、特定ポリマー（A2）と称する。

特定ポリマー（A2）の主鎖構造は、特に限定されないが、効果の観点から好ましいポリマー主鎖としては、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニル、ポリスチレン、ポリ（メタ）アクリル系の高分子が挙げられる。より好ましくは、ポリスチレン、ポリ（メタ）アクリル系の高分子である。

【0080】

また、特定ポリマー（A2）におけるアルカリ可溶性基を有する構造単位としては、アルカリ性現像液に対する溶解性の点から、先に特定ポリマー（A）において好ましい併用アルカリ可溶性基として挙げた前記（1）～（6）からなる群より選択されるアルカリ可溶性基（酸性基）を側鎖に少なくとも1種含む構造単位が好ましく、また、詳述した如き一般式（I-2）で表される構造単位に代表される好ましい構造単位も同様である。

特定ポリマー（A2）を構成する構造単位中に含まれるアルカリ可溶性基（酸性基）は、主鎖構造にアルカリ可溶性基が直接結合した態様、主鎖構造に連結基を介してアルカリ可溶性基が結合した態様のいずれであってもよい。

【0081】

（ラジカル重合性基）

本発明に係るアルカリ可溶性ポリマーは、ラジカル重合性基を有することが好ましい。ラジカル重合性基は、前記アルカリ可溶性基を有する構造単位内に存在していてもよいが、併用される他の構造単位に含まれてもよい。併用可能な該構造単位としては、ラジカル重合可能なモノマーであれば、公知のものを特に制限なく使用することができる。具体的には、「高分子データハンドブック-基礎編-」（高分子学会編、培風館、1986年）に記載のモノマー類が挙げられるが、側鎖にラジカル重合性基を少なくともひとつ有する構造単位であることが好ましい。

特定ポリマー（A2）に含まれるラジカル重合性基は、ラジカル重合可能な基であれば特に限定はないが、好ましい例としては、 $\text{-CH}_2\text{-C}(\text{=O})\text{-C}(\text{-CH}_2\text{Z})=\text{CH}_2$ 、（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、スチリル基が挙げられ、これら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。

また、ラジカル重合性基の含有量（ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和2重結合の含有量）は、アルカリ可溶性ポリマー中のラジカル重合性基の総量として、ポリマー1gあたり、好ましくは0.1～10.0mmol、より好ましくは1.0～7.0mmol、最も好ましくは2.0～6.0mmolである。ポリマー全体においてラジカル重合性基の含有量が少なくなるにつれて硬化性が低く低感度になる傾向にあり、このような不飽和結合が多く存在するようになるにつれて保存安定性が低下する傾向にある。

【0082】

特定ポリマー（A2）においては、前記アルカリ可溶性基を含む構造単位、前記ラジカル重合性基を有する構造単位に加えて、本発明の効果を損なわない範囲において、膜性向上などの種々の目的で、他の構造単位を共重合させてもよい。ここで併用可能な他の構造単位もまた、先に特定ポリマー（A）において挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0083】

特定ポリマー（A2）の酸価（meq/g）としては、例えば、平版印刷版原版の記録層に用いる場合の現像性、耐刷性、及びインキの着肉性の観点から、好ましくは0.01～10.00、より好ましくは0.1～7.0、もっとも好ましくは、0.2～5.0で

ある。

【0084】

特定ポリマー（A2）の重量平均分子量は、重合性組成物の使用目的、具体的には、例えば、画像形成性や耐刷性の観点から適宜決定される。通常、分子量が高くなると膜性は向上し、記録層に用いた場合の耐刷性は優れるが、重合、硬化反応による画像形成性は劣化する傾向にある。逆に、分子量が低いと画像形成性は向上するが、膜性、即ち、耐刷性は低くなる傾向にある。本発明における特定ポリマー（A2）の好ましい重量平均分子量は、2,000～1,000,000、より好ましくは5,000～500,000、更に好ましくは10,000～300,000の範囲である。

【0085】

本発明に係る特定ポリマー（A2）の構造には特に制限はなく、線状高分子であっても、枝分かれ構造を有する高分子であってもよく、また、各構造単位の共重合体の場合、ブロック構造であっても、グラフト構造を有していてもよい。

また、特定ポリマー（A2）のガラス転移点（Tg）は、感度と膜性の観点から、好ましくは0～300、より好ましくは20～250、最も好ましくは50～200である。

【0086】

以下に、本発明における好適な併用成分である特定ポリマー（A2）の構造〔（P-1）～（P-49）〕を、その重量平均分子量及び分散度とともに例示するが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお、表1～表6の右欄、上段にゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定した重量平均分子量（Mw）を、下段（ ）内に分散度（Mw/Mn）を記載する。

【0087】

10

20

【表 1】

No		Mw (Mw/Mn)
P-1		11万 (1.6)
P-2		13万 (1.2)
P-3		14万 (1.3)
P-4		13万 (1.6)
P-5		9万 (1.5)
P-6		14万 (1.8)
P-7		15万 (1.4)

10

20

30

40

【表 2】

No		Mw (Mw/Mn)
P-8		14万 (1.3)
P-9		13万 (1.7)
P-10		10万 (1.4)
P-11		10万 (1.4)
P-12		10万 (1.6)
P-13		10万 (1.7)
P-14		8万 (1.9)
P-15		8万 (1.6)

10

20

30

40

【表 3】

No		Mw (Mw/Mn)
P-16		15万 (1.5)
P-17		15万 (1.7)
P-18		20万 (1.6)
P-19		10万 (1.8)
P-20		10万 (2.2)
P-21		10万 (1.5)
P-22		13万 (1.6)
P-23		10万 (1.4)

10

20

30

40

【 0 0 9 0 】

【表 4】

No		Mw (Mw/Mn)
P-24		10万 (1.9)
P-25		10万 (2.4)
P-26		10万 (1.5)
P-27		15万 (1.6)
P-28		10万 (1.4)
P-29		12万 (1.8)
P-30		12万 (1.6)
P-31		8万 (2.3)
P-32		10万 (1.2)

10

20

30

40

【表 5】

No		Mw (Mw/Mn)
P-33		10万 (1.3)
P-34		8万 (1.5)
P-35		15万 (1.6)
P-36		16万 (1.4)
P-37		8万 (1.3)
P-38		5万 (1.9)
P-39		5万 (1.6)
P-40		10万 (1.5)
P-41		10万 (1.4)

10

20

30

40

【表 6】

No		Mw (Mw/Mn)
P-42		10万 (1.4)
P-43		13万 (1.4)
P-44		13万 (1.9)
P-45		13万 (2.4)
P-46		11万 (1.6)
P-47		13万 (1.2)
P-48		14万 (1.3)
P-49		13万 (1.6)

10

20

30

40

50

【0093】

本発明に係る特定ポリマー(A)には、好ましい併用成分である特定ポリマー(A2)の他にも、本発明の効果を損なわない範囲においてこれら以外の他のバインダーポリマーを1種以上併用して、混合物として用いてもよい。併用される他のバインダーポリマーは特定ポリマー(A2)も含め、バインダーポリマー成分の総質量に対し1~60質量%、好ましくは1~40質量%、更に好ましくは1~20質量%の範囲で併用できる。他のバインダーポリマーとしては、従来公知のものを制限なく使用でき、具体的には、重合性組成物の被膜形成ポリマーとしてよく使用されるアクリル主鎖バインダーや、ウレタンバインダー等が好ましく用いられる。

【0094】

本発明の重合性組成物中における特定ポリマー(A)及び必要により併用される他のポ

リマーの総含有量は、適宜決めることができるが、後述する平版印刷版原版の記録層に用いる場合も同様に、不揮発性成分の総質量に対し、通常10～90質量%、好ましくは20～80質量%、更に好ましくは30～70質量%の範囲である。

【0095】

〔(B)重合性化合物〕

本発明の重合性組成物は、(B)重合性化合物を含有することが好ましい。

(B)重合性化合物としては、以下に述べる従来公知の重合性化合物、即ち、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を用いることができる。

従来公知の付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物としては、例えば、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、上記不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。

【0096】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、以下のものが挙げられる。

アクリル酸エステルとしては、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0097】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-(アクリロキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0098】

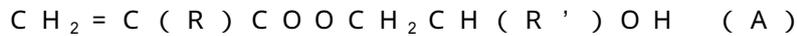
クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。さらに、前述のエステルモノマーの混合物もあげることができる。また

、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス - アクリルアミド、メチレンビス - メタクリルアミド、1, 6 - ヘキサメチレンビス - アクリルアミド、1, 6 - ヘキサメチレンビス - メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0099】

その他の例としては、特公昭48 - 41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記の一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加した1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

10



(但し、R及びR'は、H又はCH₃を示す。)

【0100】

また、特開昭51 - 37193号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48 - 64183号公報、特公昭49 - 43191号公報、特公昭52 - 30490号公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。さらに日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

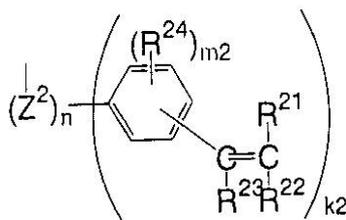
20

【0101】

また、重合性化合物の他の好ましい例として、特開2001 - 290271公報の第13~14頁に記載の下記一般式で表される、分子内にビニル基が置換したフェニル基を2個以上有する多官能スチレン架橋剤が挙げられる。このような多官能スチレン架橋剤を使用すると、重合開始剤より発生するラジカルにより生成するスチリルラジカル同士の間により効果的に架橋を行うことができ、一層の高感度化を実現できる。

【0102】

【化23】



30

【0103】

前記一般式中、Z²は連結基を表し、R²¹、R²²及びR²³は、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等であり、更にこれらの基は、アルキル基、アミノ基、アリール基、アルケニル基、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基等で置換されていても良い。R²⁴は置換可能な基または原子を表す。m²は0~4の整数を表し、k²は2以上の整数を表す。

40

【0104】

ここで、Z²で表される連結基としては、-O-、-S-、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-N(R⁵)-、-C(=O)-O-、-C(R⁶)=N-、-C(=O)-、スルホニル基、複素環基等、及び、これらが2以上結合してなる連結基が挙げられる。ここでR⁵及びR⁶は、水素原子、アルキル基、アリール基等を表す。なお、これ

50

らの連結基は、さらに、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

【0105】

Z²で表される連結基が複素環基を含む場合、その複素環基としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、イソオキサゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズセレナゾール環、ベンゾチアジアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環等の含窒素複素環、フラン環、チオフェン環等が挙げられ、これらはさらに上記した如き置換基を有していてもよい。

10

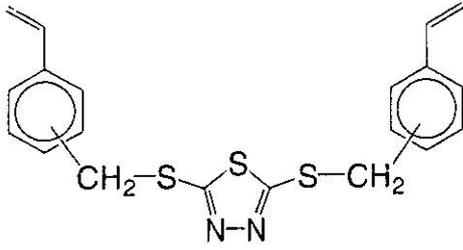
【0106】

前記一般式で表される多官能スチレン架橋剤の特に好ましいものは、R²¹及びR²²が水素原子であり、R²³は水素原子もしくは炭素数4以下の低級アルキル基(メチル基、エチル基等)であり、mが2~10である化合物が好ましい。以下に前記一般式で表される多官能スチレン架橋剤の具体例〔(C-1)~(C-11)〕を示すが、これらに限定されるものではない。

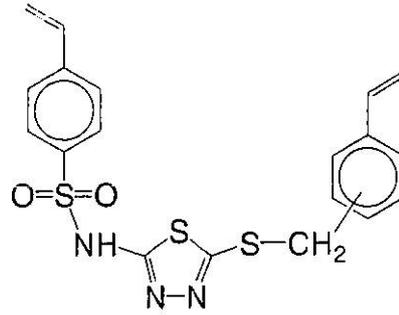
【0107】

【化 2 4】

(C-1)

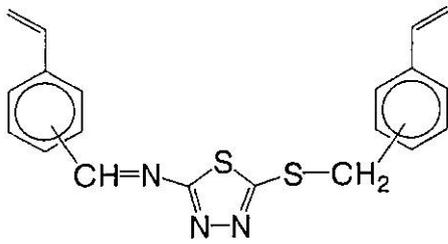


(C-2)

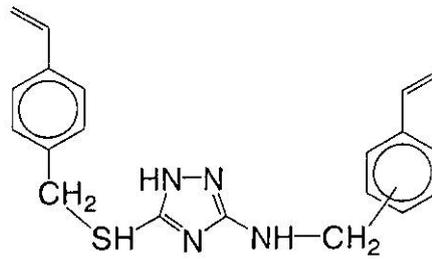


10

(C-3)

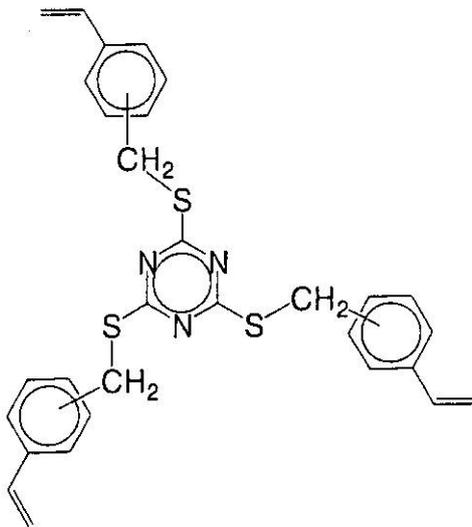


(C-4)



20

(C-5)

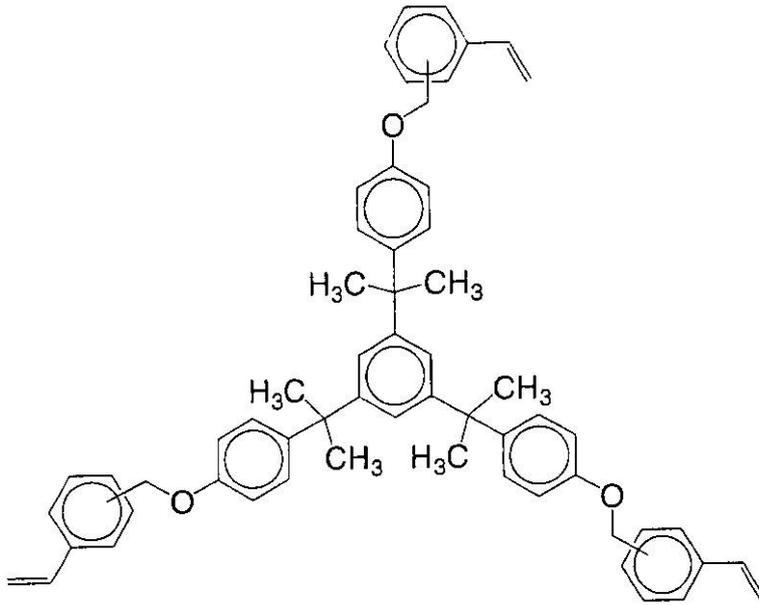


30

40

【化 2 5】

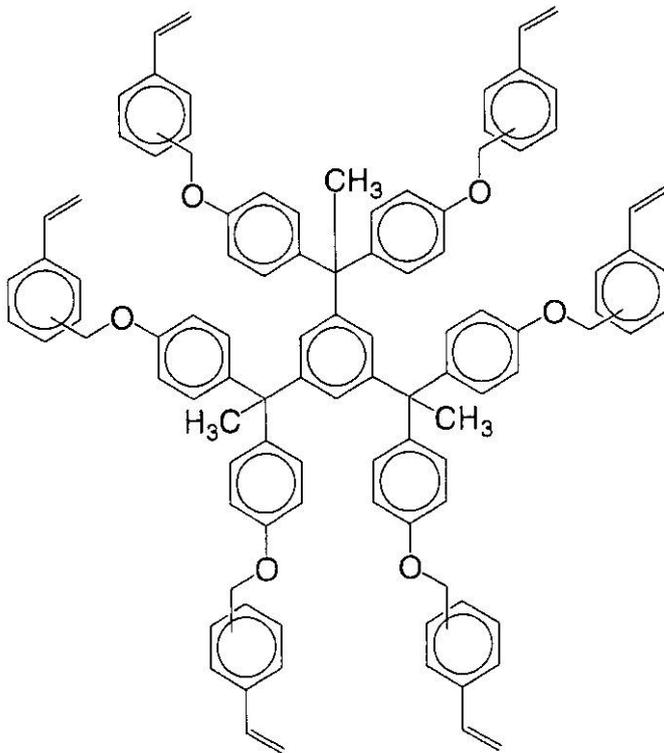
(C-6)



10

20

(C-7)



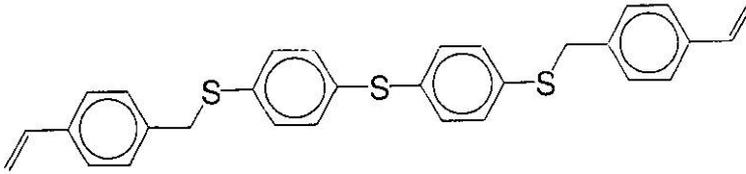
30

40

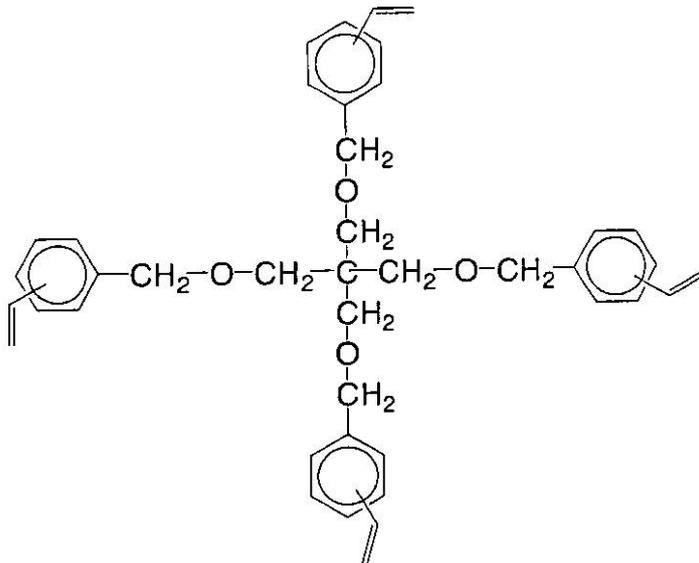
【 0 1 0 9 】

【化 2 6】

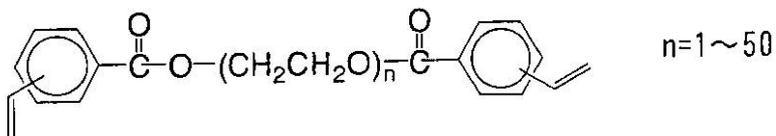
(C-8)



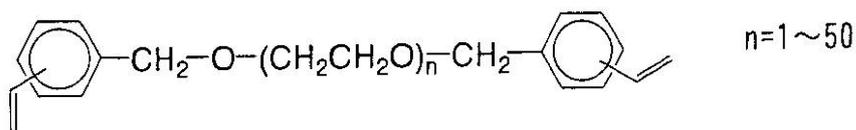
(C-9)



(C-10)



(C-11)



【0110】

本発明において、これらのモノマーはプレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態で使用する。

【0111】

また、用いられる重合性基としては、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、及び不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミドが好ましく、

10

20

30

40

50

不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステルが、平版印刷版原版の記録層に適用した際の現像性及び耐刷性の観点から最も好ましい。

【0112】

このような重合性化合物の使用量は、皮膜形成性、耐刷性及び保存安定性の観点からは、重合性組成物の全固形分の質量に対し、5%～90%であることが好ましく、より好ましくは10%～80%、さらに好ましくは20%～75%である。

【0113】

〔(C)重合開始剤〕

本発明に係る重合性組成物には、(C)重合開始剤を含有することが感度の観点から好ましい。

好ましい重合開始剤としては、(a)芳香族ケトン類、(b)芳香族オニウム塩化合物、(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)ポレート化合物、(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。

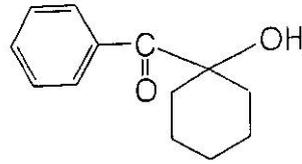
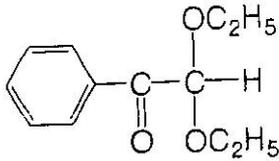
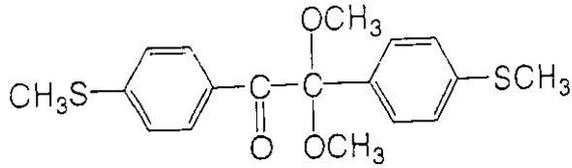
【0114】

(a)芳香族ケトン類

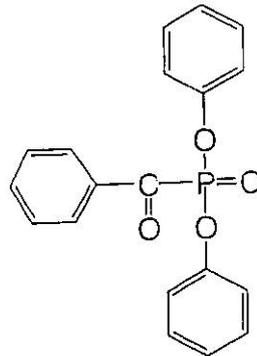
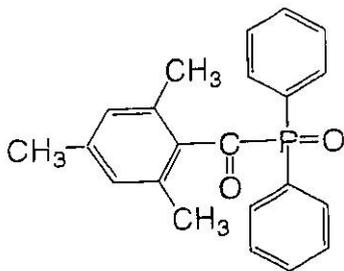
本発明に用いられる重合開始剤として好ましい(a)芳香族ケトン類としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. Fouassier, J. F. Rabek (1993), p 77-117記載のベンゾフェノン骨格あるいはチオキサントン骨格を有する化合物が挙げられる。例えば、下記化合物が挙げられる。

【0115】

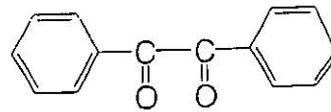
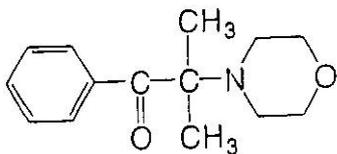
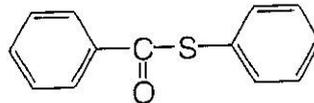
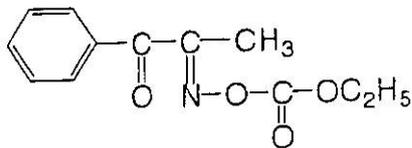
【化 2 7】



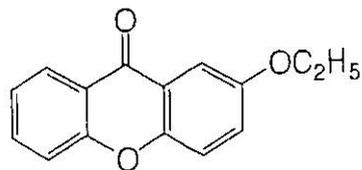
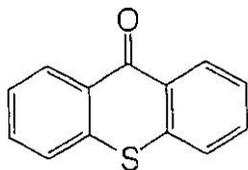
10



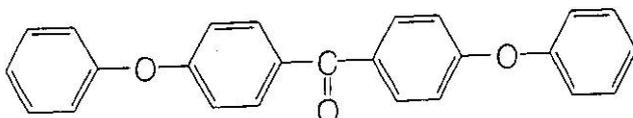
20



30



40

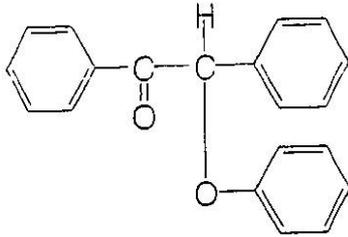


【0116】

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

【0117】

【化 2 8】

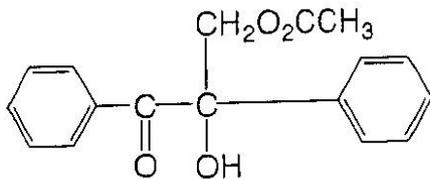


【0 1 1 8】

特公昭 4 7 - 2 2 3 2 6 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。

【0 1 1 9】

【化 2 9】



10

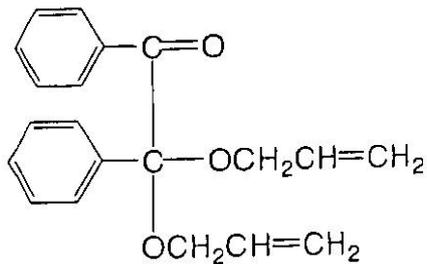
20

【0 1 2 0】

特公昭 4 7 - 2 3 6 6 4 記載のベンゾイン誘導体、特開昭 5 7 - 3 0 7 0 4 記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭 6 0 - 2 6 4 8 3 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 1 2 1】

【化 3 0】



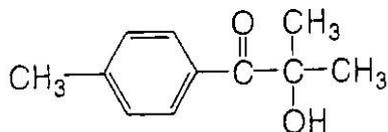
30

【0 1 2 2】

特公昭 6 0 - 2 6 4 0 3、特開昭 6 2 - 8 1 3 4 5 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 1 2 3】

【化 3 1】



40

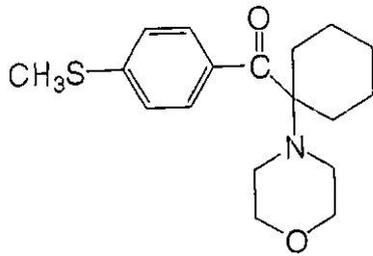
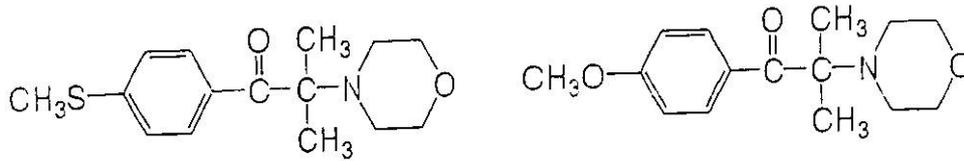
【0 1 2 4】

特公平 1 - 3 4 2 4 2、米国特許第 4, 3 1 8, 7 9 1 号、ヨーロッパ特許 0 2 8 4 5 6 1 A 1 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。

50

【 0 1 2 5 】

【 化 3 2 】



10

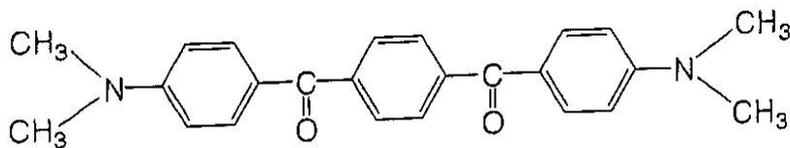
【 0 1 2 6 】

特開平 2 - 2 1 1 4 5 2 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。

20

【 0 1 2 7 】

【 化 3 3 】



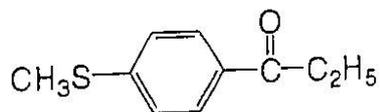
【 0 1 2 8 】

特開昭 6 1 - 1 9 4 0 6 2 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

【 0 1 2 9 】

【 化 3 4 】



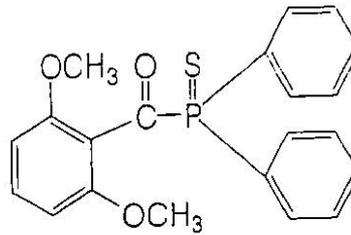
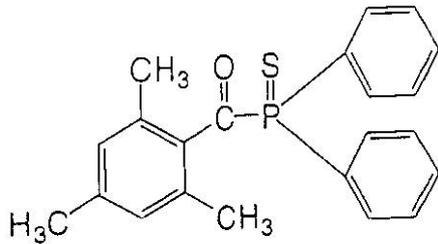
【 0 1 3 0 】

特公平 2 - 9 5 9 7 記載のアシルホスフィンスルフィド、例えば、下記化合物が挙げられる。

40

【 0 1 3 1 】

【化 3 5】

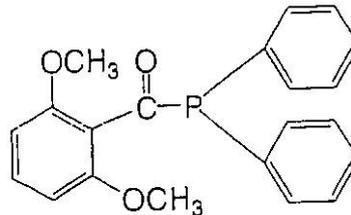
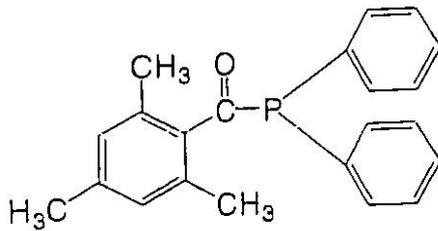


【0 1 3 2】

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 1 3 3】

【化 3 6】



【0 1 3 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 1 3 5】

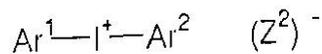
(b) オニウム塩化合物

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。

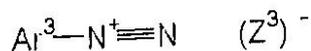
【0 1 3 6】

【化 3 7】

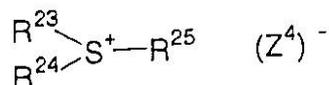
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)



【0 1 3 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

10

20

30

40

50

子数 20 個以下のアリアル基を示す。このアリアル基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 12 個以下のアリアルオキシ基が挙げられる。(Z²)⁻ 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、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリアルスルホン酸イオンである。

【0138】

一般式(2)中、Ar³は、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下のアリアル基を示す。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 個以下のアリアルオキシ基、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 個以下のアリアルアミノ基、又は、炭素原子数 12 個以下のジアリアルアミノ基が挙げられる。(Z³)⁻ は(Z²)⁻ と同義の対イオンを表す。

10

【0139】

一般式(3)中、R²³、R²⁴及びR²⁵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 個以下のアリアルオキシ基が挙げられる。(Z⁴)⁻ は(Z²)⁻ と同義の対イオンを表す。

20

【0140】

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

【0141】

本発明において用いられるオニウム塩は、極大吸収波長が 400 nm 以下であることが好ましく、さらに 360 nm 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、平版印刷版原版的取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0142】

30

(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(ターシャリブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノン、1,1-ビス(ターシャリブチルパーオキシ)シクロヘキサノン、2,2-ビス(ターシャリブチルパーオキシ)ブタン、ターシャリブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメタンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノン-2,5-ジヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジターシャリブチルパーオキシド、ターシャリブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス(ターシャリブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリブチルパーオキシ)ヘキサノン、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、ターシャリブチルパーオキシアセテート、ターシャリブチルパーオキシピバレート、ターシ

40

50

ャリイブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリイブチルパーオキシオクタノエート、ターシャリイブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、ターシャリイブチルパーオキシラウレート、ターシャリーカーボネート、3,3',4,4'-テトラ-(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(t-アミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(t-ヘキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(t-オクチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(クミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、カルボニルジ(t-ブチルパーオキシニ水素ニフタレート)、カルボニルジ(t-ヘキシルパーオキシニ水素ニフタレート)等がある。

10

【0143】

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

【0144】

20

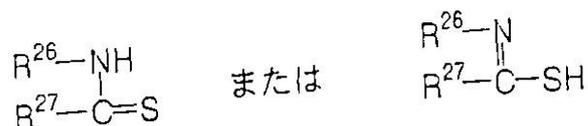
(d)チオ化合物

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。

【0145】

【化38】

一般式(4)



30

【0146】

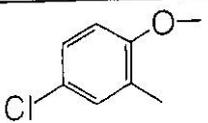
一般式(4)中、 R^{26} はアルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 R^{27} は水素原子又はアルキル基を示す。また、 R^{26} と R^{27} は、互いに結合して酸素、硫黄及び窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい5員ないし7員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。

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

40

【0147】

【表 7】

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

【0148】

(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

50

エニルビイミダゾール、2, 2 - ビス(o - プロモフェニル) - 4, 4 , 5, 5 -
 テトラフェニルビイミダゾール、2, 2 - ビス(o, p - ジクロロフェニル) - 4, 4
 , 5, 5 - テトラフェニルビイミダゾール、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。

【0149】

10

(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 - プロピオニルオキシイミノブタン - 2 - オン、2 - アセトキシイミノペンタン
 - 3 - オン、2 - アセトキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、2 - ベンゾイロ
 キシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、3 - p - トルエンシルホニルオキシイミ
 ノブタン - 2 - オン、2 - エトキシカルボニルオキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1
 - オン等が挙げられる。

【0150】

20

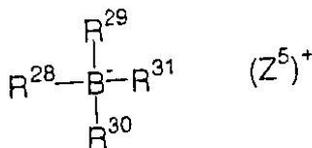
(g) ボレート化合物

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。

【0151】

【化39】

一般式(5)



30

【0152】

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

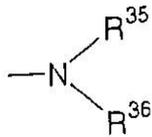
40

上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数
 1 ~ 18 のものが好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチ
 ル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル、シクロブチル、シクロペンチル、シク
 ロヘキシルなどが含まれる。また置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、
 ハロゲン原子(例えば - Cl、- Br など)、シアノ基、ニトロ基、アリール基(好まし
 くはフェニル基)、ヒドロキシ基、 $-\text{COOR}^{32}$ (ここで R^{32} は水素原子、炭素数1 ~ 1
 4のアルキル基、又はアリール基を示す)、 $-\text{OCOR}^{33}$ 又は $-\text{OR}^{34}$ (ここで R^{33} 、 R^{34}
 R^{34} は炭素数1 ~ 14のアルキル基、又はアリール基を示す)、及び下記式で表されるもの
 を置換基として有するものが含まれる。

【0153】

50

【化 4 0】



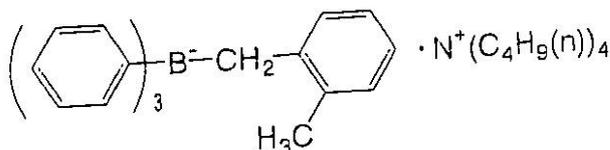
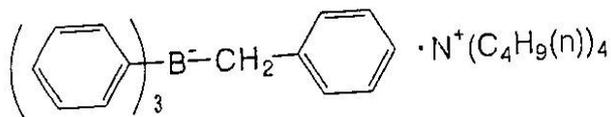
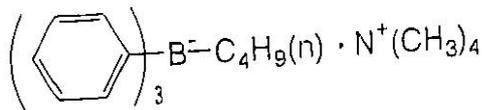
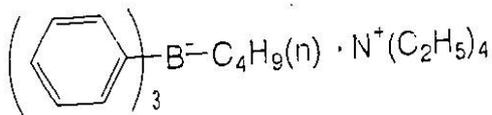
【 0 1 5 4】

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

上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの 1 ~ 3 環のアリール基が含まれ、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に前述の置換アルキル基の置換基又は、炭素数 1 ~ 14 のアルキル基を有するものが含まれる。上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルケニル基としては、炭素数 2 ~ 18 の直鎖、分枝、環状のものが含まれ。置換アルケニル基の置換基としては、前記の置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ のアルキニル基としては、炭素数 2 ~ 28 の直鎖又は分枝のものが含まれ、置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。また、上記 $\text{R}^{28} \sim \text{R}^{31}$ の複素環基としては N、S 及び O の少なくとも 1 つを含む 5 員環以上、好ましくは 5 ~ 7 員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。更に置換基として前述の置換アリール基の置換基として挙げたものを有していてもよい。一般式 (5) で示される化合物例としては具体的には米国特許 3,567,453 号、同 4,343,891 号、ヨーロッパ特許 109,772 号、同 109,773 号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。

【 0 1 5 5】

【化 4 1】



【 0 1 5 6】

(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 号公報、特開昭 63-142345 号公報、特開昭 63-142

10

20

30

40

50

346号公報、特開昭63-143537号公報、及び特公昭46-42363号公報記載のN-O結合を有する化合物群を挙げるができる。

【0157】

(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号公報、特開昭61-151197号公報、特開昭63-41484号公報、特開平2-249号公報、特開平2-4705号公報記載のチタノセン化合物、及び、特開平1-304453号公報、特開平1-152109号公報記載の鉄-アレーン錯体を挙げるができる。

【0158】

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、

【0159】

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-クロロペンゾイル)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、

【0160】

ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2,6-ジフルオロ-3-(2-クロロペンゾイル)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-クロロペンゾイル)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、等を挙げるができる。

【0161】

(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号公報記載のイミドスルホネート化合物、特公昭63-14340号

10

20

30

40

50

公報、特開昭59-174831号公報記載の活性スルホネート類をあげることができる。

【0162】

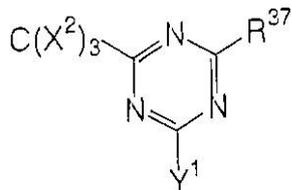
(k) 炭素ハロゲン結合を有する化合物

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)から一般式(12)で表される化合物を挙げることができる。

【0163】

【化42】

一般式(6)



10

【0164】

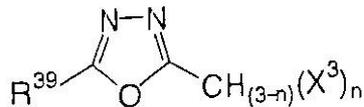
一般式(6)中、 X^2 はハロゲン原子を表し、 Y^1 は $-C(X^2)_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^3$ 、 $-NR^{38}$ 、 $-OR^{38}$ を表わす。ここで R^{38} はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。また R^{37} は $-C(X^2)_3$ 、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換アルケニル基、を表わす。

20

【0165】

【化43】

一般式(7)



30

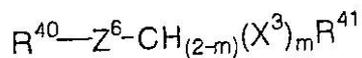
【0166】

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

【0167】

【化44】

一般式(8)



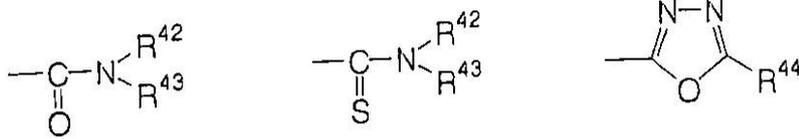
40

【0168】

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。

【0169】

【化 4 5】



【0170】

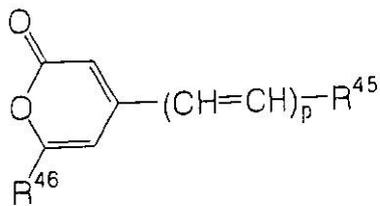
(R^{42} 、 R^{43} はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基又は置換アリール基であり、 R^{44} は一般式(6)中の R^{38} と同じであり、 X^3 はハロゲン原子であり、 m は1又は2である。)

10

【0171】

【化 4 6】

一般式(9)



20

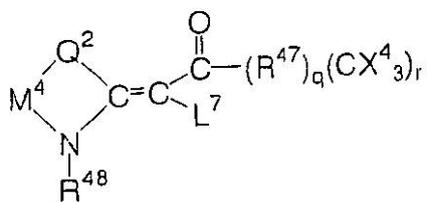
【0172】

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

【0173】

【化 4 7】

一般式(10)



30

【0174】

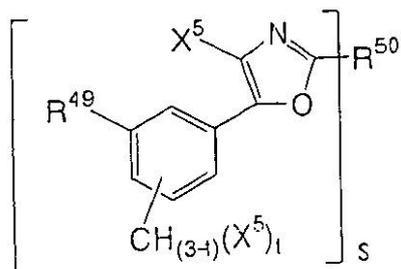
一般式(10)、トリハロゲノメチル基を有するカルボニルメチレン複素環式化合物であり、式中、 L^7 は水素原子又は式： $CO - (R^{47})_q (C(X^4)_3)_r$ の置換基であり、 Q^2 はイオウ、セレン又は酸素原子、ジアルキルメチレン基、アルケン-1,2-イレン基、1,2-フェニレン基又はN-R基であり、 M^4 は置換又は非置換のアルキレン基又はアルケニレン基であるか、又は1,2-アリーレン基であり、 R^{48} はアルキル基、アラルキル基又はアルコキシアルキル基であり、 R^{47} は炭素環式又は複素環式の2価の芳香族基であり、 X^4 は塩素、臭素又はヨウ素原子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

40

【0175】

【化 4 8】

一般式 (11)



10

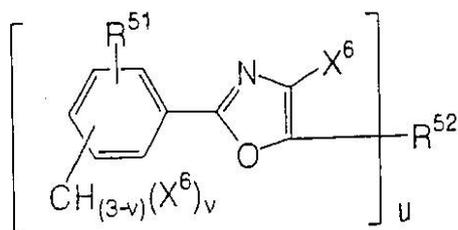
【0176】

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

【0177】

【化 4 9】

一般式 (12)



20

【0178】

一般式 (12) は、2 - (ハロゲンメチル - フェニル) - 4 - ハロゲン - オキサゾール誘導体であり、式中、 X^6 はハロゲン原子であり、 v は 1 ~ 3 の整数であり、 u は 1 ~ 4 の整数であり、 R^{51} は水素原子又は $CH_{3-v}(X^6)_v$ 基であり、 R^{52} は u 個の置換されていてもよい不飽和有機基を表す。

30

【0179】

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、たとえば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969) 記載の化合物、たとえば、2 - フェニル 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - クロルフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (2, 4 - ジクロルフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - n - ノニル - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (, , - トリクロルエチル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許 1388492 号明細書記載の化合物、たとえば、2 - スチリル - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - メチルスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - メトキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - メトキシスチリル) - 4 - アミノ - 6 - トリクロルメチル - S - トリアジン等

40

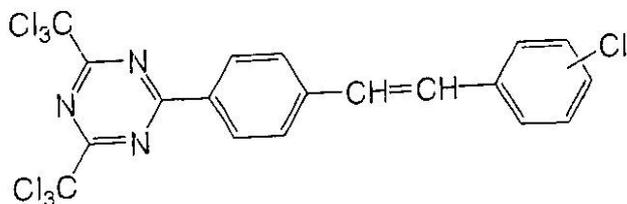
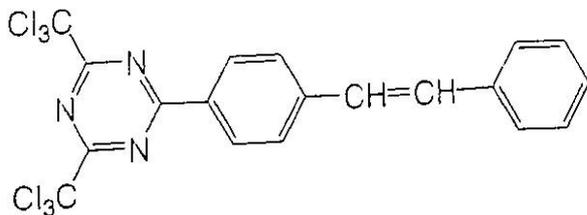
50

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

【0180】

【化50】

10



20

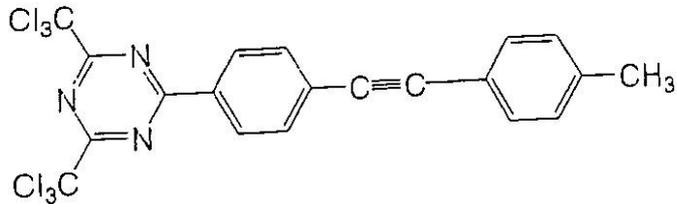
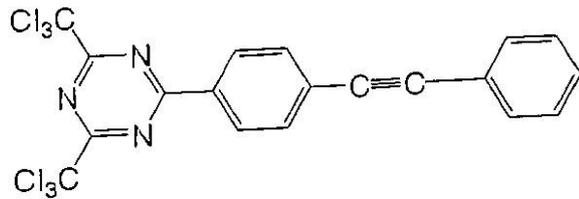
【0181】

また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem. 29、1527(1964)記載の化合物、たとえば2-メチル-4,6-ビス(トリブロムメチル)-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。さらに特開昭62-58241号公報記載の、例えば、下記化合物等を挙げるができる。

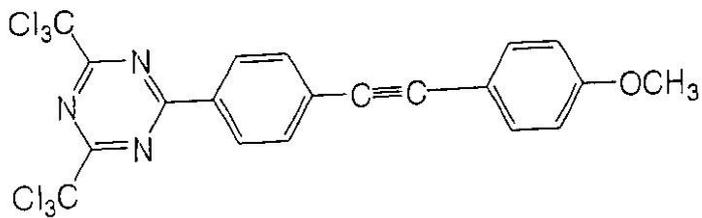
30

【0182】

【化51】



10



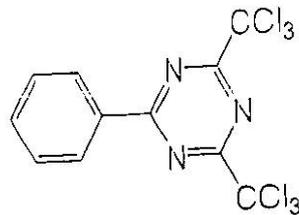
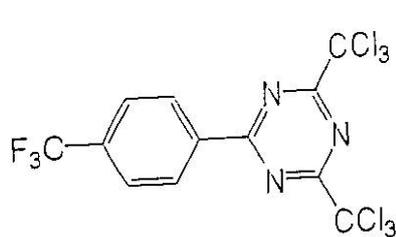
20

【0183】

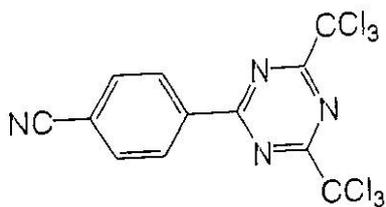
更に特開平5-281728号公報記載の、例えば、下記化合物等を挙げることができる。

【0184】

【化52】



30



40

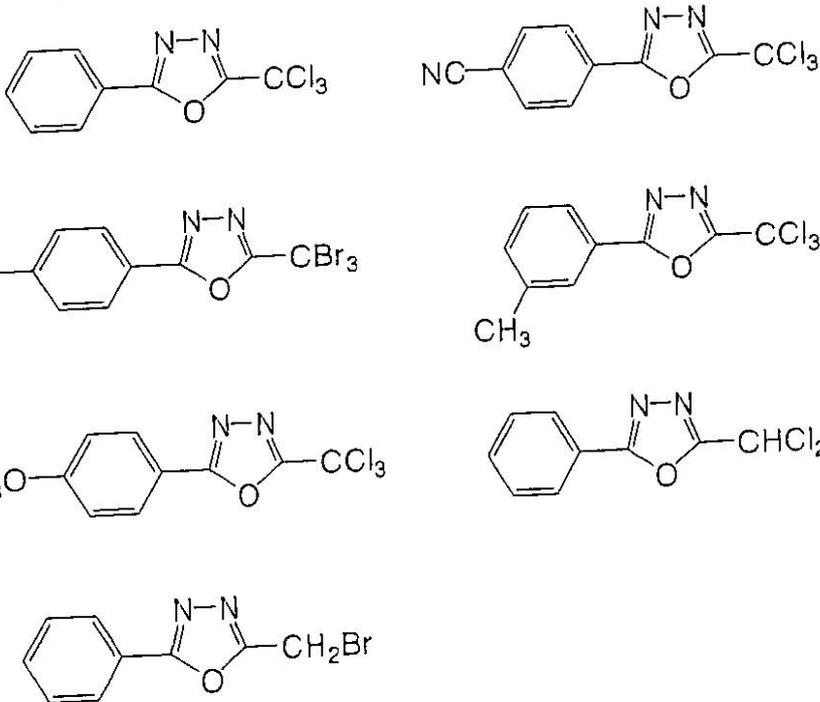
【0185】

あるいは、さらに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。

50

【 0 1 8 6 】

【 化 5 3 】



10

20

【 0 1 8 7 】

また、特開 2001-92127 号公報、本願出願人が先に提案した特願 2000-266797、特願 2001-177150、特願 2000-184603 などの明細書に記載した特定の芳香族スルホニウム塩なども好ましい重合開始剤として挙げる事ができる。

本発明の重合性組成物に用いる重合開始剤の最も好ましい例としては、チタノセン化合物、芳香族スルホニウム塩、トリハロメチル-S-トリアジン化合物を挙げる事ができる。

30

本発明における (C) 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。

本発明の重合性組成物における (C) 重合開始剤は、全固形分中、0.01 ~ 10 質量% 添加することが好ましく、0.1 ~ 2 質量% 添加することがより好ましい。また、これを平版印刷版原版の記録層に用いる場合も、好ましい含有量は上記と同様である。

【 0 1 8 8 】

〔 (D) 増感色素 〕

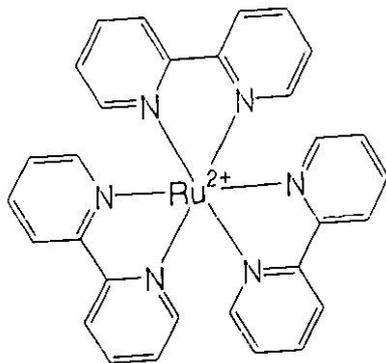
本発明の重合性組成物には、感度の観点から (D) 増感色素を併用することが好ましい。本発明に用いられる増感色素として好ましい分光増感色素又は染料は、多核芳香族類 (例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン)、キサンテン類 (例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミン B、ローズベンガル)、シアニン類 (例えば、チアカルボシアニン、オキサカルボシアニン)、メロシアニン類 (例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン)、チアジン類 (例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー)、アクリジン類 (例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン)、フタロシアニン類 (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)、金属錯体 (例えば、下記化合物)、アントラキノン類 (例えば、アントラキノン)、スクアリウム類 (例えば、スクアリウム) 等が挙げられる。

40

【 0 1 8 9 】

50

【化54】



10

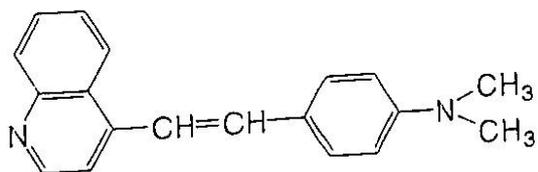
【0190】

より好ましい分光増感色素又は染料の例を以下に例示する。

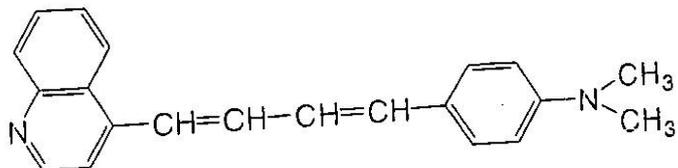
特公平37-13034号公報に記載のスチリル系色素。好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0191】

【化55】



20



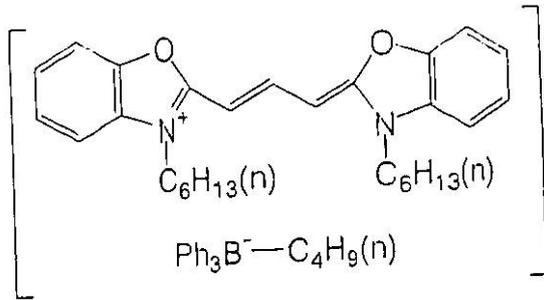
30

【0192】

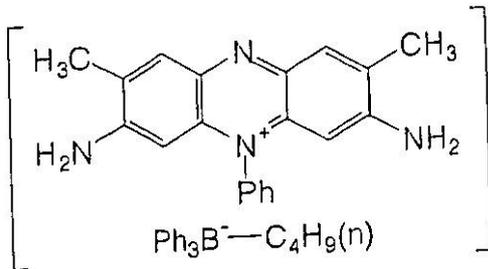
特開昭62-143044号公報に記載の陽イオン染料。好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0193】

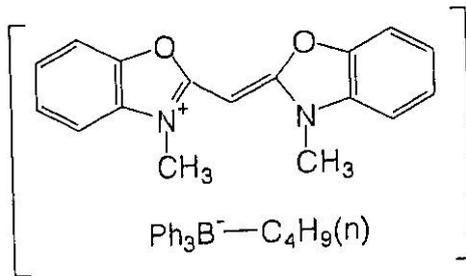
【化56】



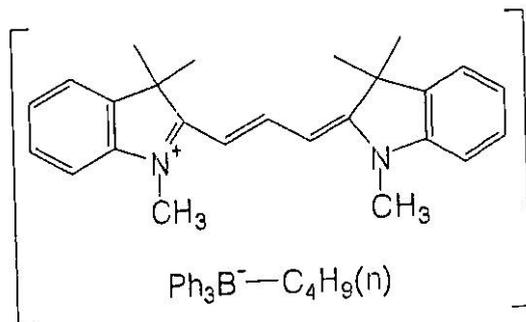
10



20



30



【0194】

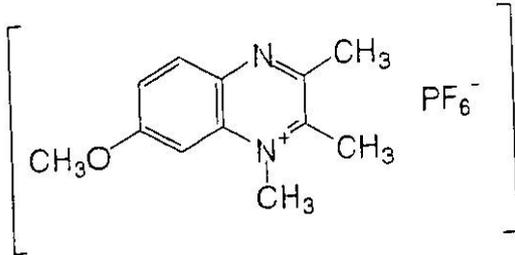
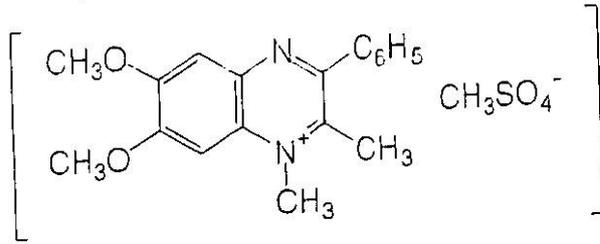
特公昭59-24147号公報記載のキノキサリニウム塩。好ましい具体例としては、

40

下記化合物が挙げられる。

【0195】

【化57】



10

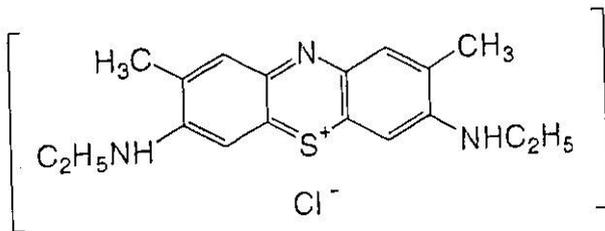
【0196】

特開昭64-33104号公報記載の新メチレンブルー化合物。好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。

20

【0197】

【化58】



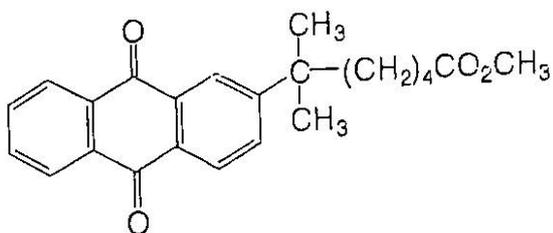
30

【0198】

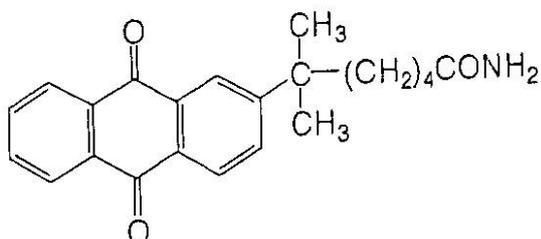
特開昭64-56767号公報記載のアントラキノン類。好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0199】

【化59】



40



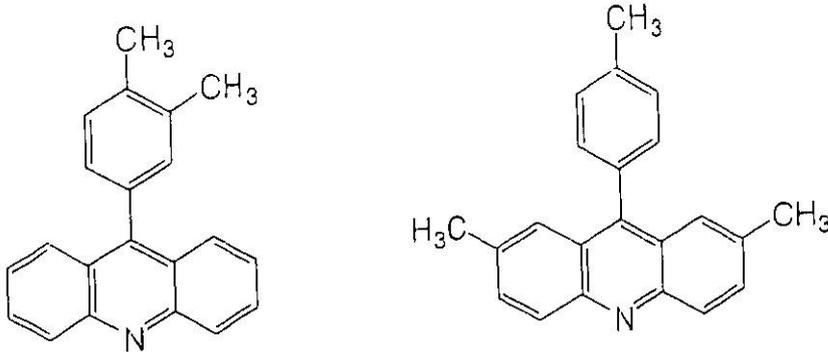
50

【0200】

特開平2-1714号公報記載のベンゾキサンテン染料、特開平2-226148号公報及び特開平2-226149号公報記載のアクリジン類。好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0201】

【化60】



10

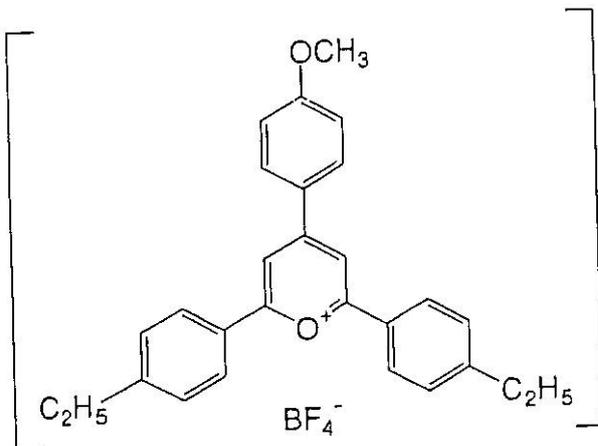
【0202】

特公昭40-28499号公報記載のピリリウム塩類。好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。

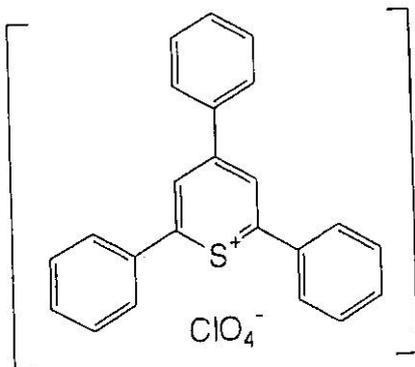
20

【0203】

【化61】



30



40

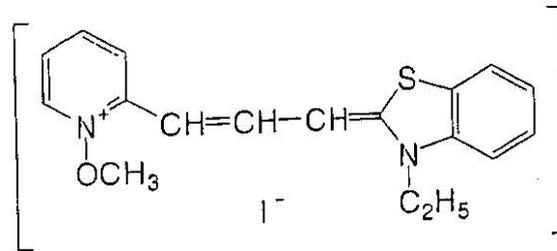
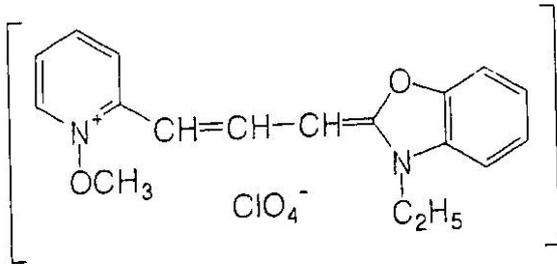
【0204】

特公昭46-42363号公報記載のシアニン類。好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0205】

50

【化62】



10

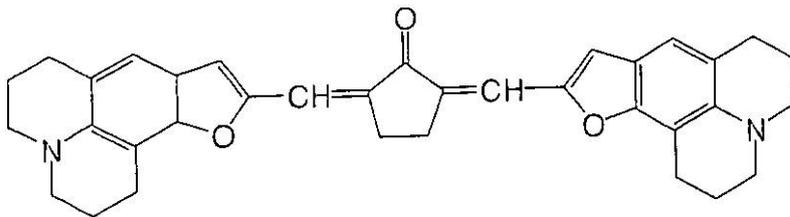
【0206】

特開平2-63053号記載のベンゾフラン色素。好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。

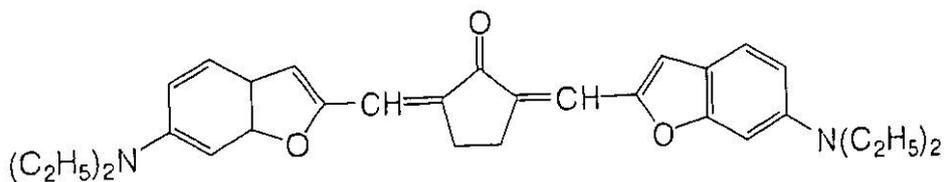
20

【0207】

【化63】



30



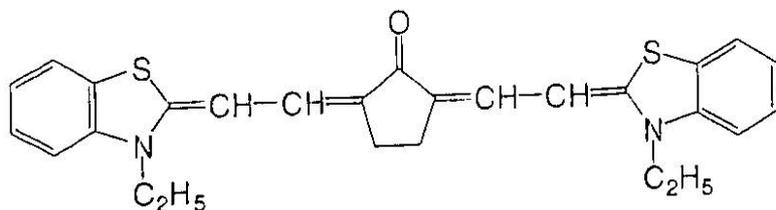
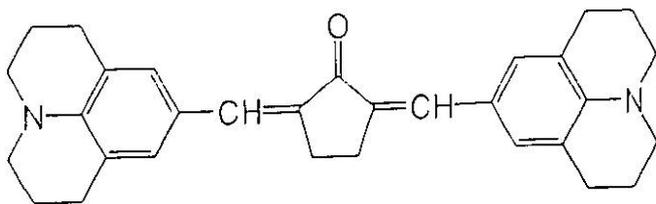
【0208】

特開平2-85858号公報、特開平2-216154号公報の共役ケトン色素。好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。

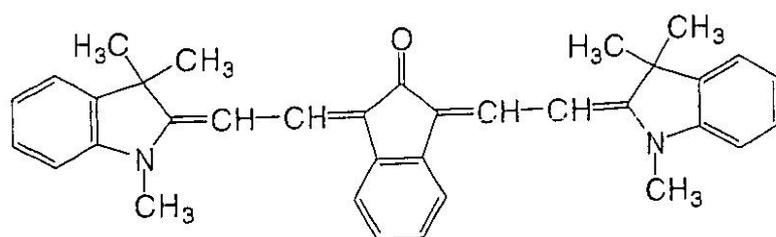
40

【0209】

【化64】



10



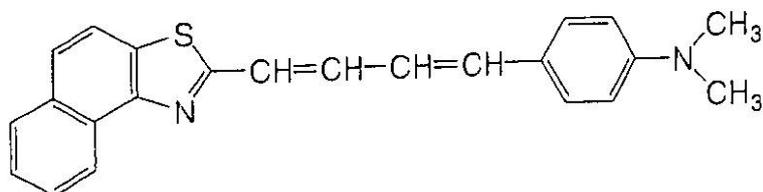
20

【0210】

特開昭57-10605号公報記載の色素、特公平2-30321号公報記載のアゾシンナミリデン誘導体。好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0211】

【化65】



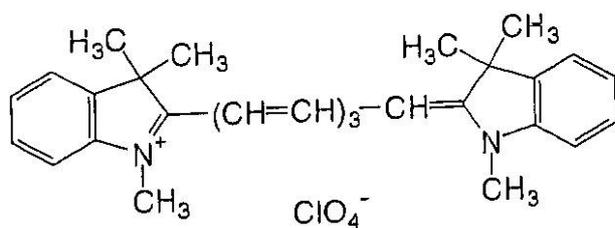
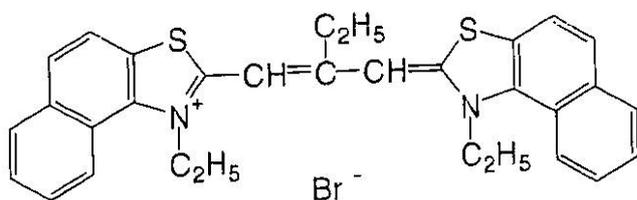
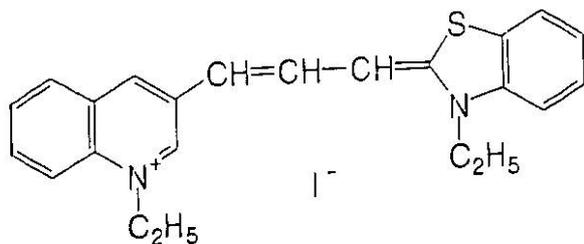
30

【0212】

特開平1-287105号公報記載のシアニン系色素。好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0213】

【化 6 6】



10

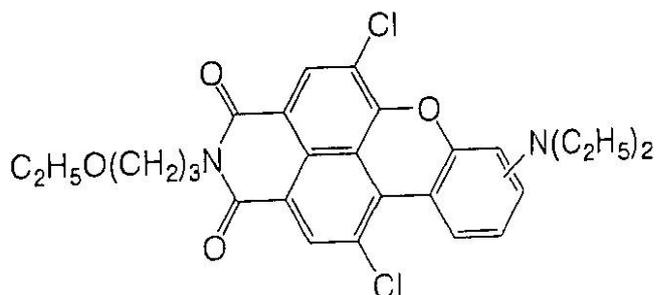
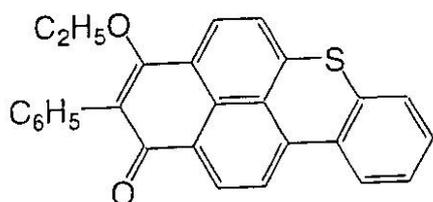
20

【0214】

特開昭62-31844号公報、特開昭62-31848号公報、特開昭62-143043号公報記載のキサンテン系色素。好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。

【0215】

【化 6 7】



30

40

【0216】

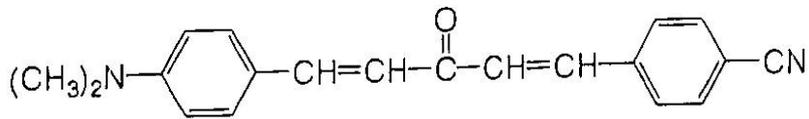
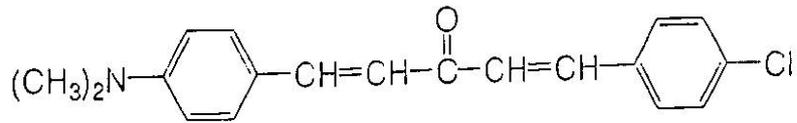
特公昭59-28325号公報記載のアミノスチリルケトン。好ましい具体例としては

50

、下記化合物が挙げられる。

【0217】

【化68】



10

【0218】

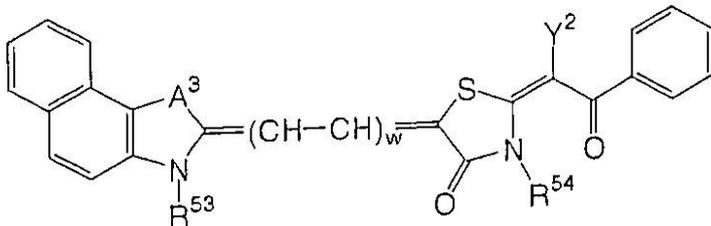
特開平2-179643号公報記載の以下の一般式(13)~(15)で表わされる色素。

【0219】

【化69】

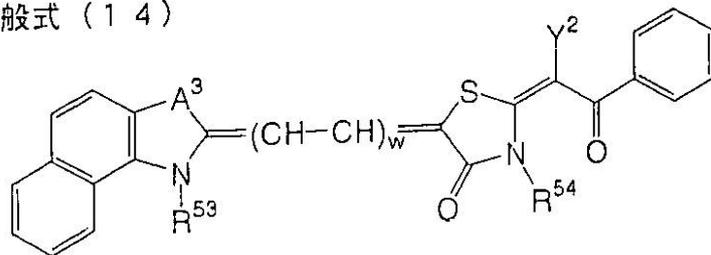
一般式(13)

20



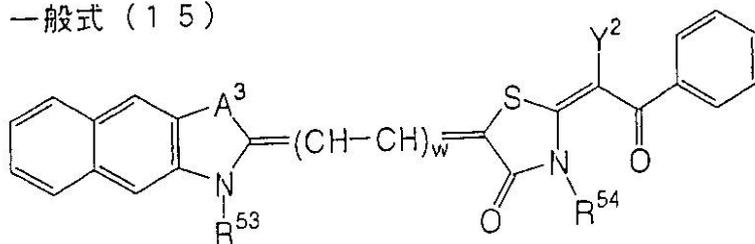
一般式(14)

30



一般式(15)

40



【0220】

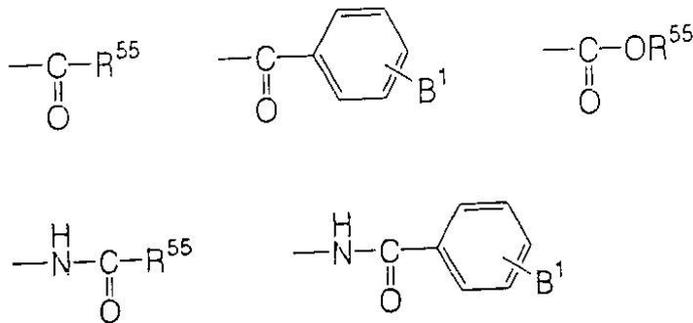
一般式(13)~(15)中、 A^3 は、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、テルル原子、アルキル又はアリール置換された窒素原子又はジアルキル置換された炭素原子を表し、 Y^2 は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラ

50

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、もしくは置換基として、 $-OR^{55}$ 、 $-(CH_2CH_2O)_w-R^{55}$ 、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。 w は0～4の整数を表す。

【0221】

【化70】



10

【0222】

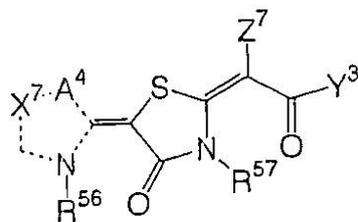
特開平2-244050号記載の以下の一般式(16)で表されるメロシアニン色素。

20

【0223】

【化71】

一般式(16)



30

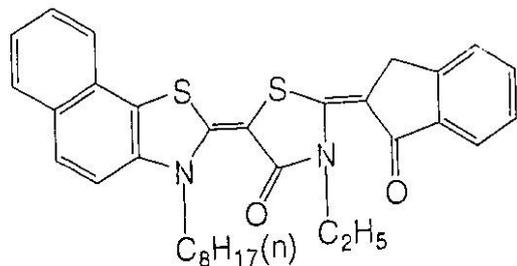
【0224】

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。好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。

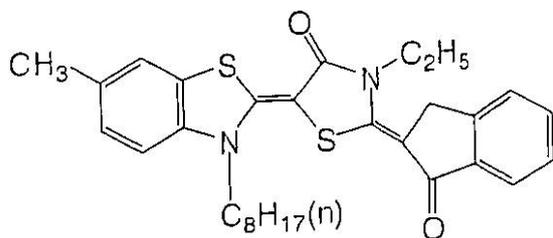
40

【0225】

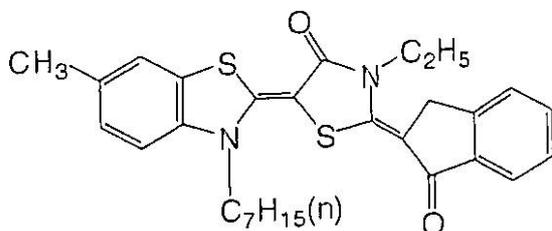
【化 7 2】



10



20



【 0 2 2 6】

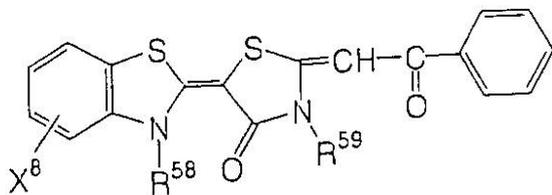
特公昭 5 9 - 2 8 3 2 6 号公報記載の以下の一般式 (1 7) で表されるメロシアニン色素。

【 0 2 2 7】

30

【化 7 3】

一般式 (1 7)



40

【 0 2 2 8】

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。

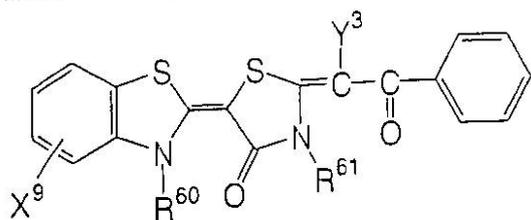
【 0 2 2 9】

特開昭 5 9 - 8 9 3 0 3 号公報記載の以下の一般式 (1 8) で表されるメロシアニン色素。

【 0 2 3 0】

【化74】

一般式(18)



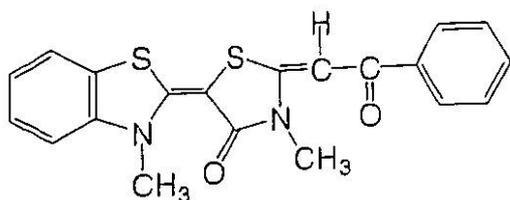
10

【0231】

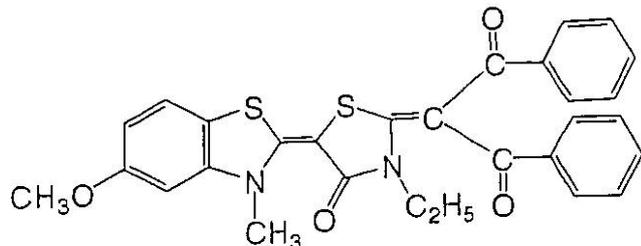
一般式(18)中、 R^{60} 及び R^{61} は、各々独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基又はアラルキル基を表わす。 X^9 はハメット(Hammett)のシグマ(σ)値が -0.9 から $+0.5$ までの範囲内の置換基を表わす。 Y^4 は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、アシル基又はアルコキシカルボニル基を表す。好ましい具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

【0232】

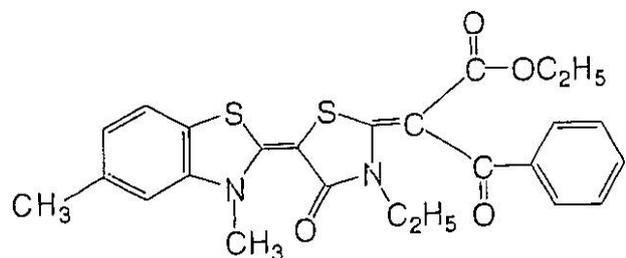
【化75】



20



30



40

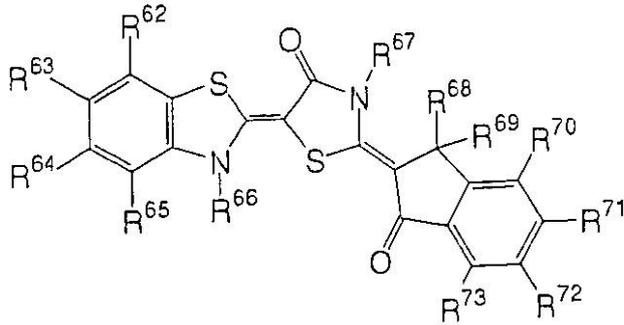
【0233】

特願平6-269047号記載の以下の一般式(19)で表されるメロシアニン色素。

【0234】

【化76】

一般式(19)



10

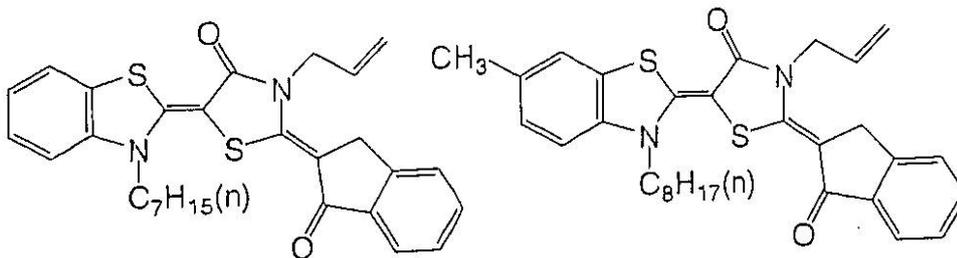
【0235】

一般式(19)中、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 及び R^{73} 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、アリアル基、置換アリアル基、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、もしくは、 R^{62} と R^{63} 、 R^{63} と R^{64} 、 R^{64} と R^{65} 、 R^{70} と R^{71} 、 R^{71} と R^{72} 、 R^{72} と R^{73} 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良く、 R^{66} は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリアル基、又は置換アリアル基を表し、 R^{67} は置換、又は無置換のアルケニルアルキル基、又は置換もしくは無置換のアルキニルアルキル基を表し、 R^{68} 、 R^{69} 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、アリアル基、置換アリアル基、置換カルボニル基を表す。好ましい具体例としては、下記で示す化合物が挙げられる。

20

【0236】

【化77】



30

【0237】

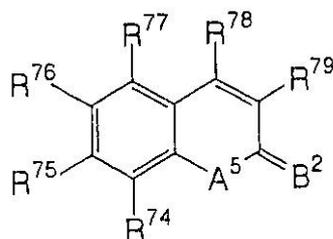
特願平7-164583号記載の以下の一般式(20)で表されるベンゾピラン系色素

40

【0238】

【化 78】

一般式 (20)



10

【0239】

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良く、水素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アリールカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、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。

20

【0240】

また、本発明者らが先に提案した特願2001-6326、特願2001-237840の各明細書に記載の特定のインドレニンシアニン色素等も好ましい例として挙げられる。

【0241】

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号公報、特開昭59-84356号公報、特開昭59-202829号公報、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、及び前記特定のインドレニンシアニン色素等を挙げることができる。

30

【0242】

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、さらに、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アピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号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。

40

【0243】

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。

【0244】

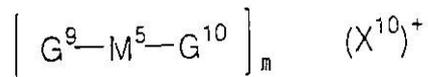
50

さらに、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、さらに(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、あるいは多価の陽イオンである。

【0245】

【化79】

一般式(21)



10

【0246】

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。

【0247】

(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。

20

【0248】

(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。

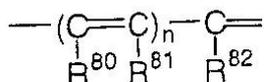
【0249】

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。

30

【0250】

【化80】



40

【0251】

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。

【0252】

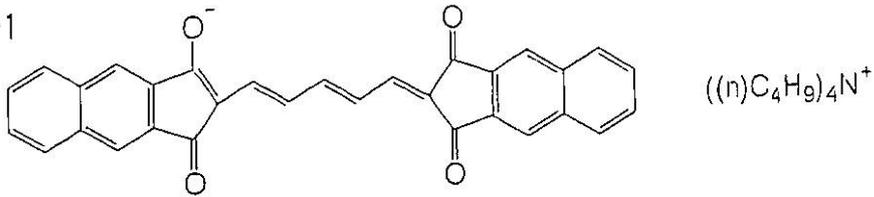
前記一般式(21)で表されるアニオン性赤外線吸収剤のうち、以下のIRA-1~IRA-5のものが、好ましく用いられる。

【0253】

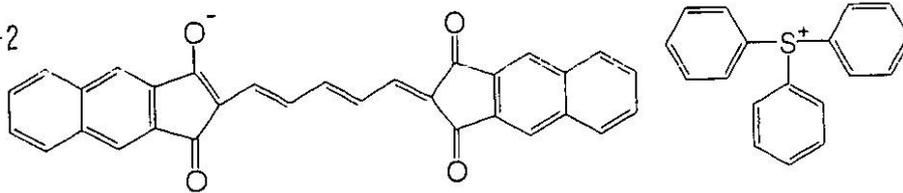
50

【化 8 1】

IRA-1

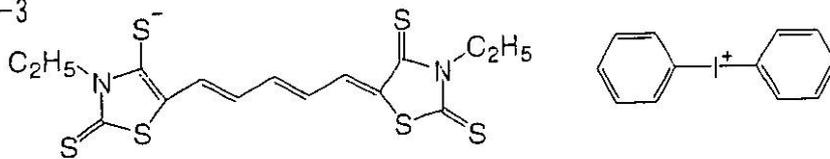


IRA-2



10

IRA-3

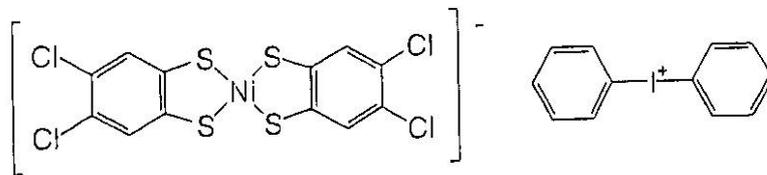


20

IRA-4



IRA-5



30

【0254】

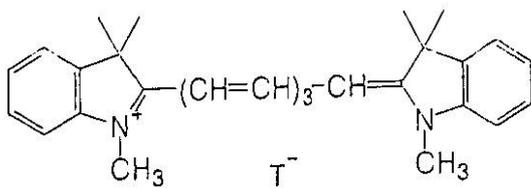
また、以下のIRC-1～IRC-44に示すカチオン性赤外線吸収剤も好ましく使用できる。

40

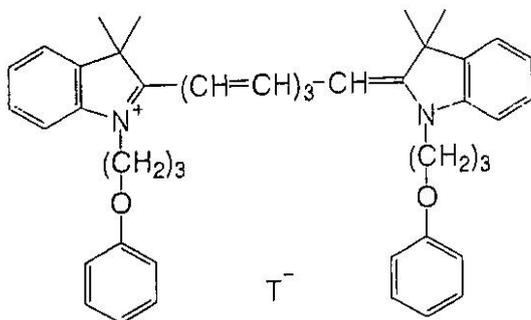
【0255】

【化 8 2】

IRC-1

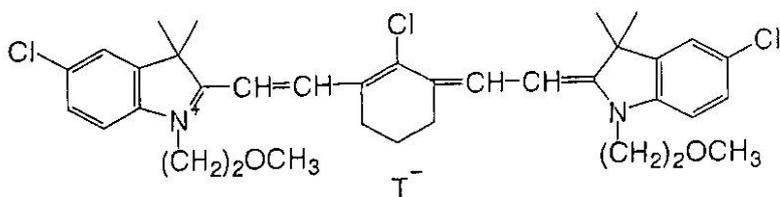


IRC-2



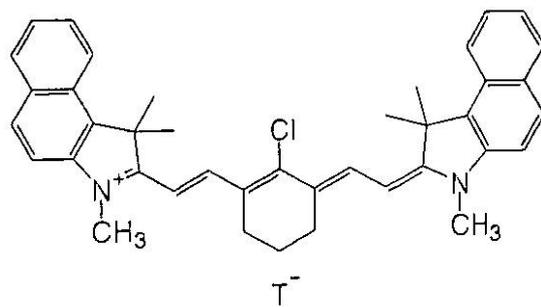
10

IRC-3



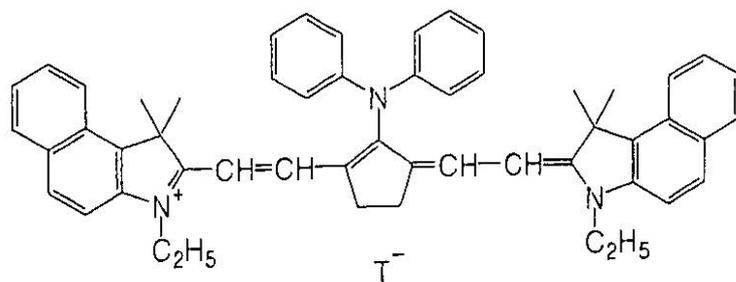
20

IRC-4



30

IRC-5

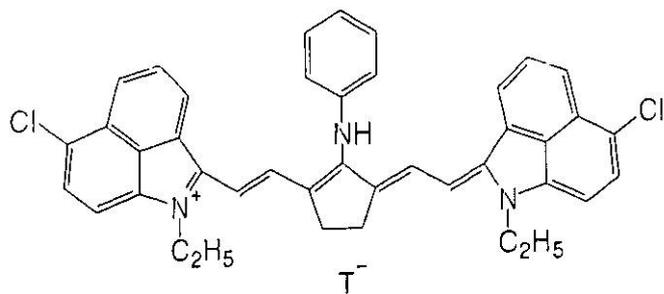


40

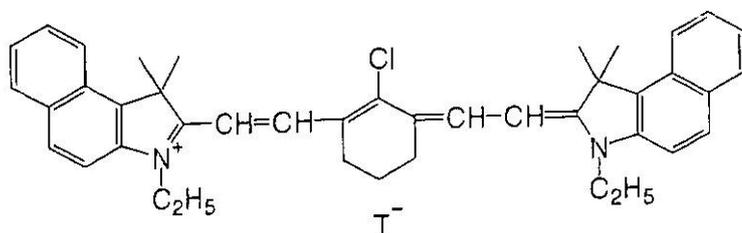
【 0 2 5 6 】

【化 8 3】

IRC-6

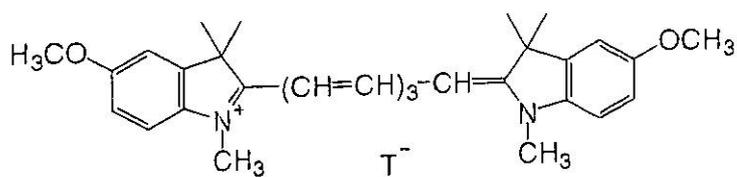


IRC-7



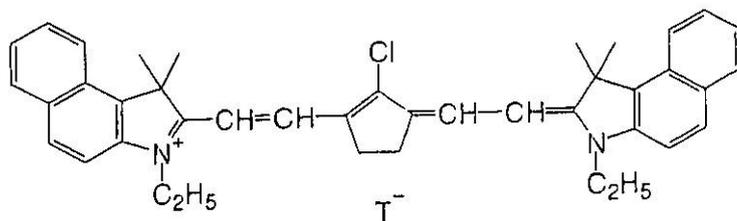
10

IRC-8



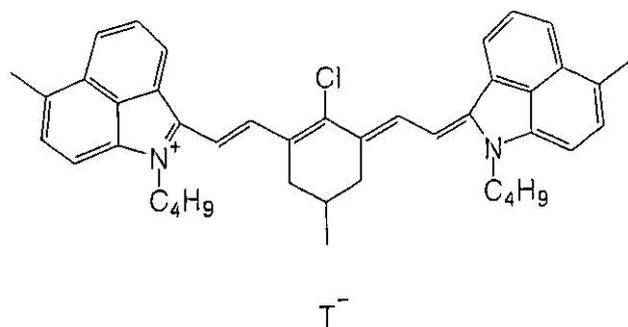
20

IRC-9



30

IRC-10

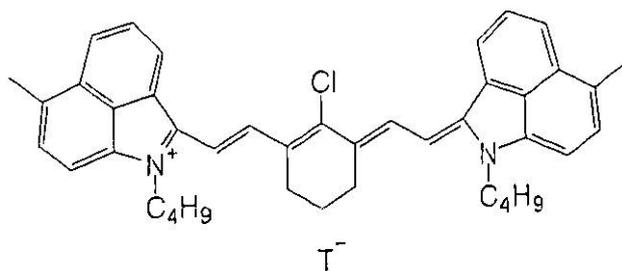


40

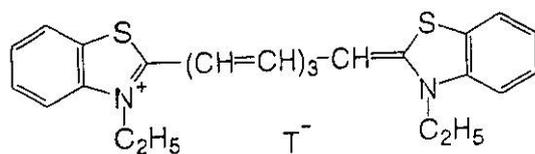
【 0 2 5 7 】

【化 8 4】

IRC-11

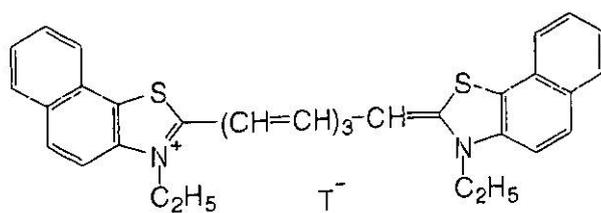


IRC-12



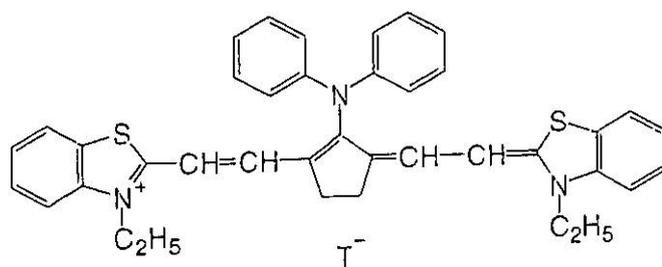
10

IRC-13



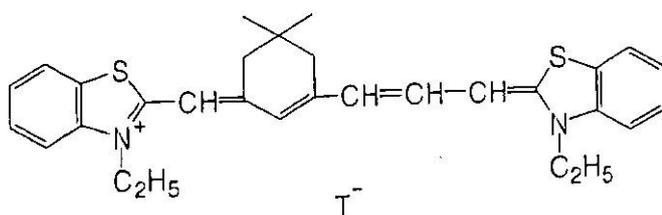
20

IRC-14



30

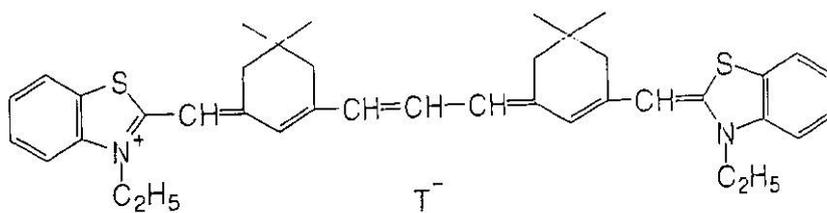
IRC-15



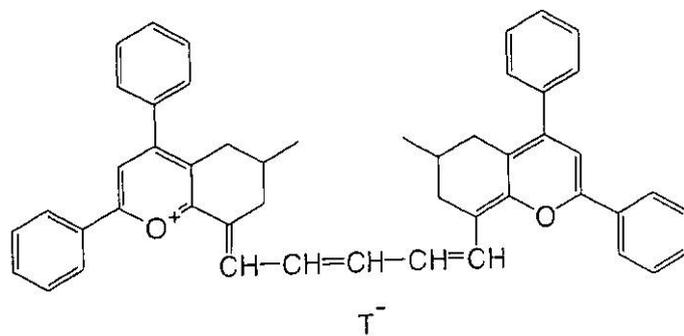
【 0 2 5 8 】

【化 8 5】

IRC-16

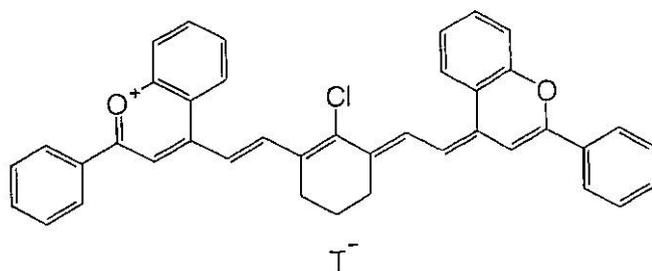


IRC-17



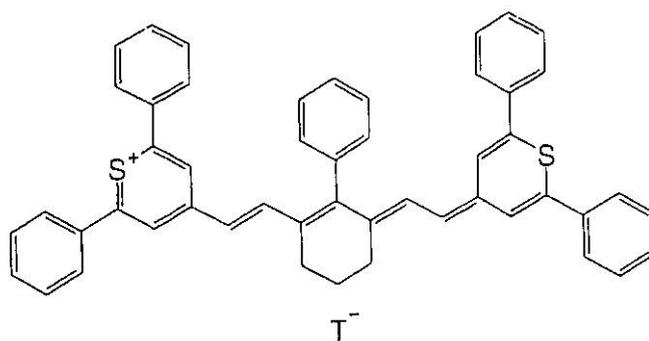
10

IRC-18



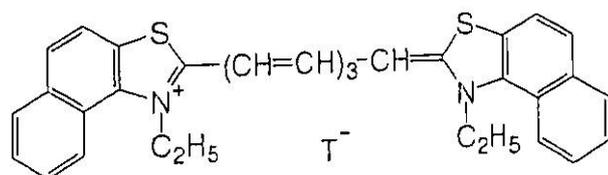
20

IRC-19



30

IRC-20

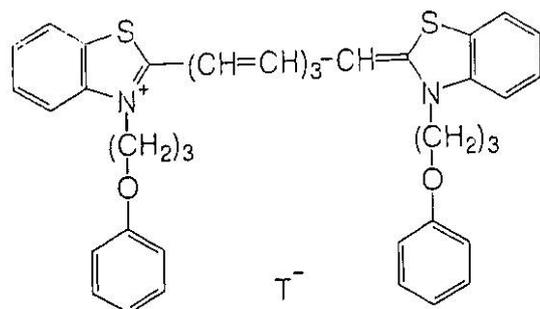


40

【 0 2 5 9 】

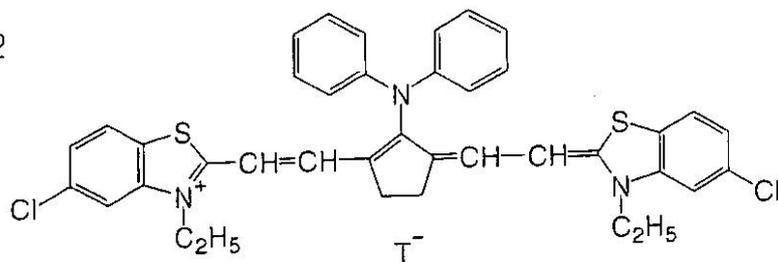
【化 8 6】

IRC-21



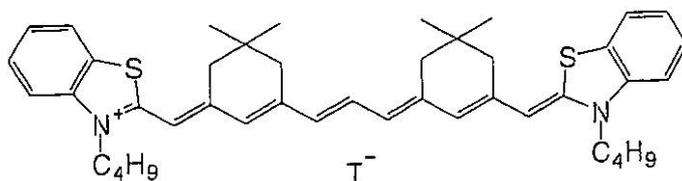
10

IRC-22



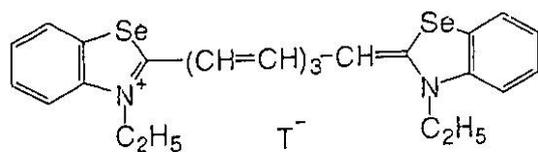
20

IRC-23



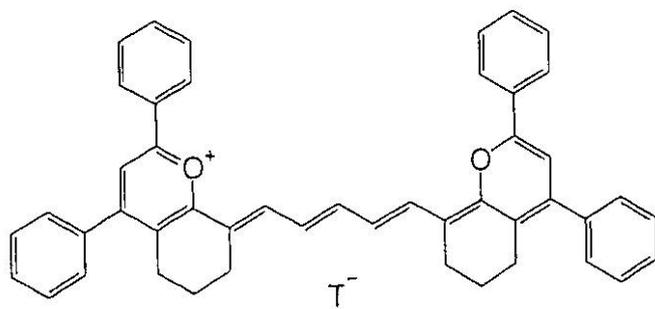
30

IRC-24



40

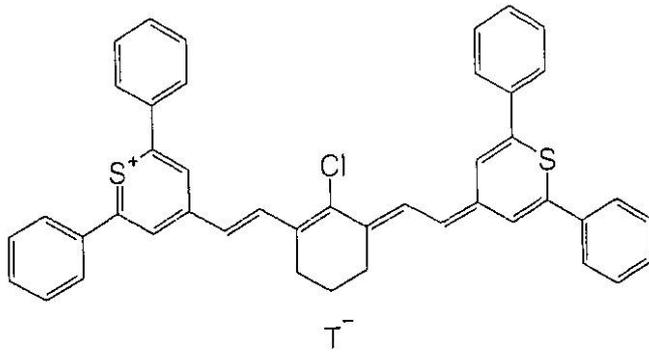
IRC-25



【 0 2 6 0 】

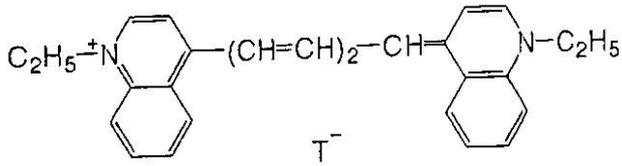
【化 8 7】

IRC-26

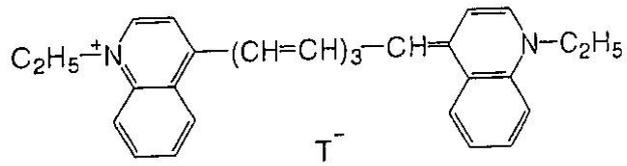


10

IRC-27

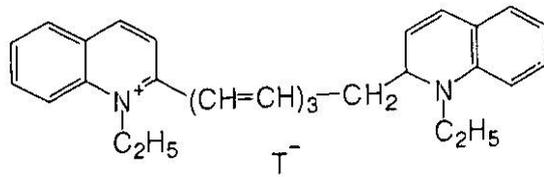


IRC-28



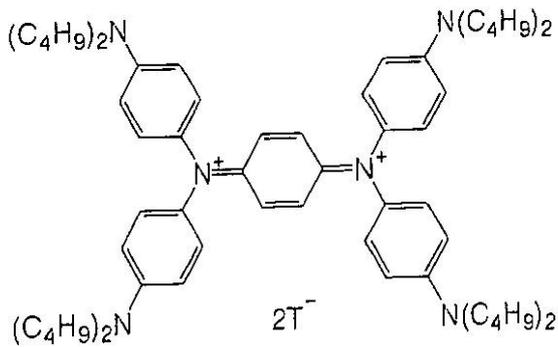
20

IRC-29



30

IRC-30

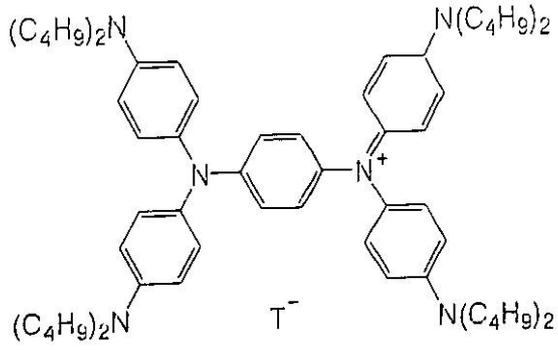


40

【 0 2 6 1 】

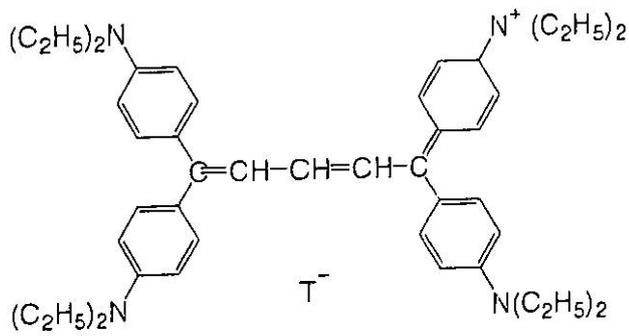
【化 8 8】

IRC-31



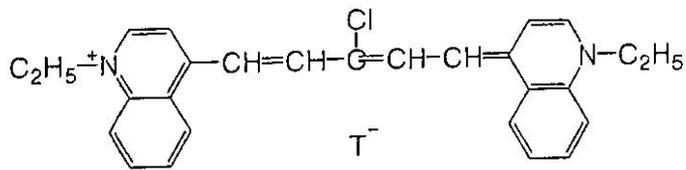
10

IRC-32

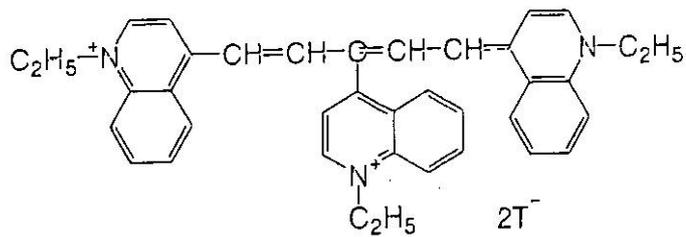


20

IRC-33

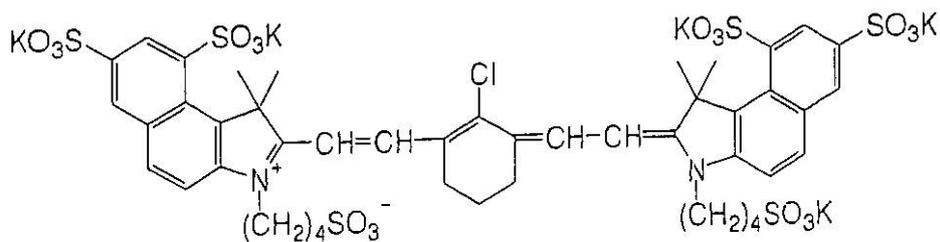


IRC-34



30

IRC-35

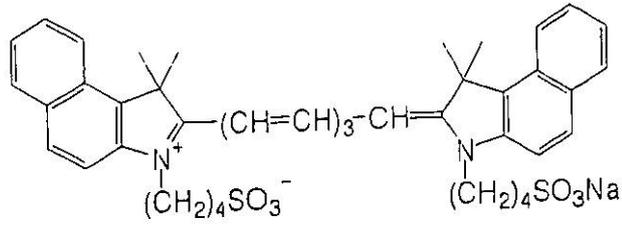


40

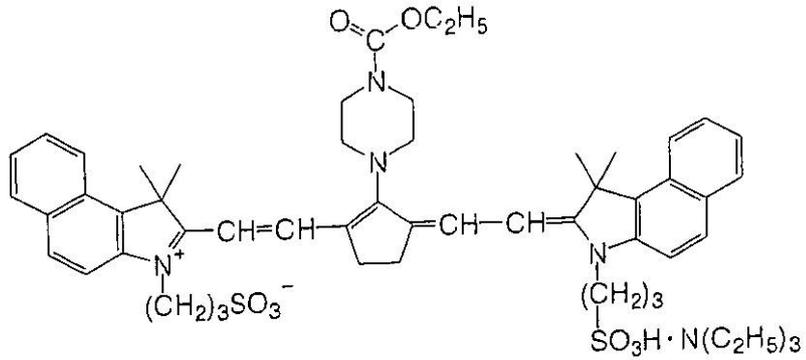
【 0 2 6 2 】

【化 8 9】

IRC-36

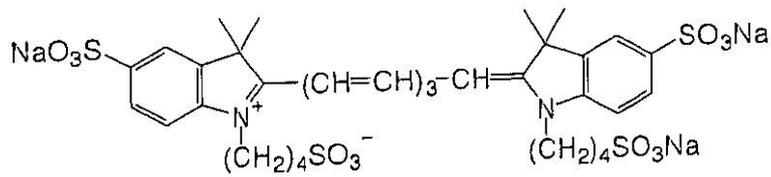


IRC-37



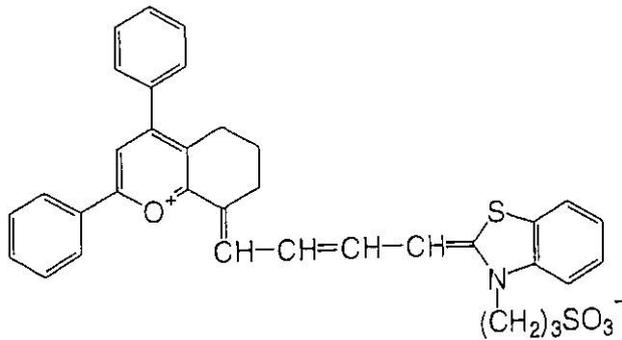
10

IRC-38



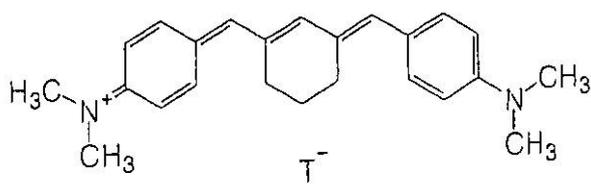
20

IRC-39



30

IRC-40

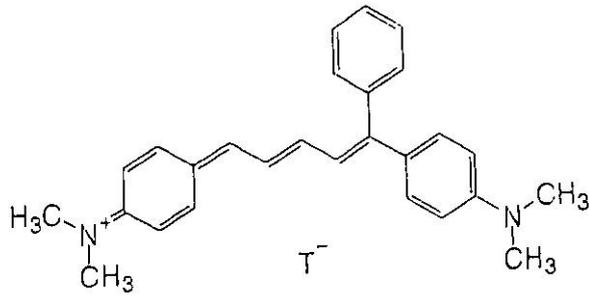


40

【 0 2 6 3 】

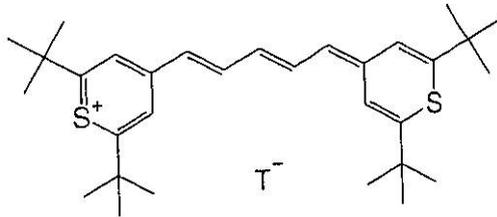
【化90】

IRC-41

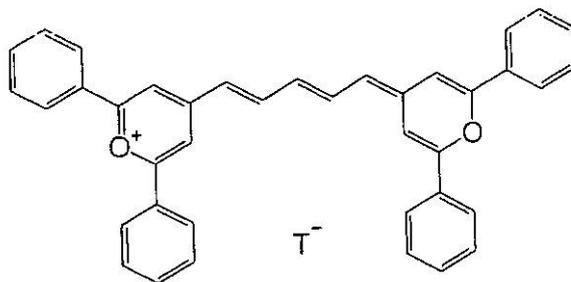


10

IRC-42

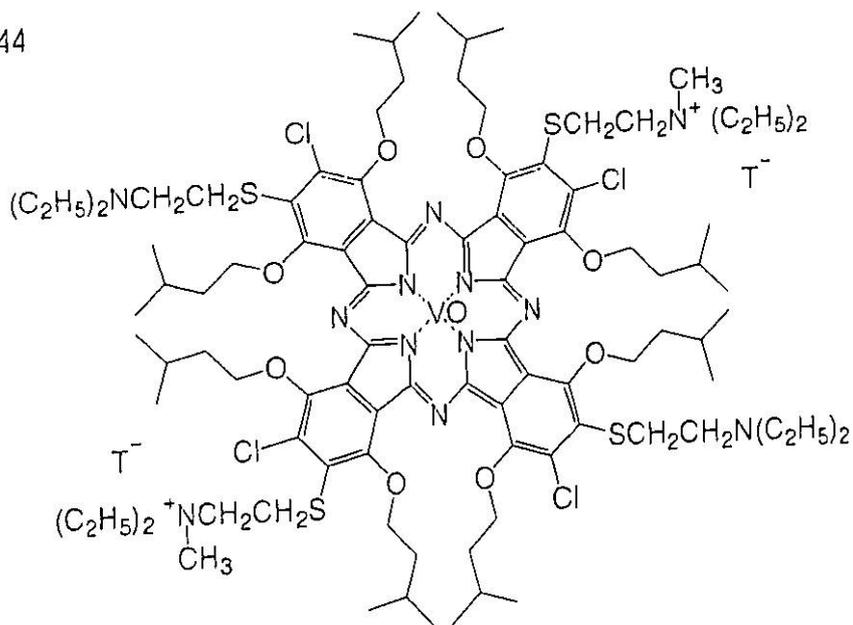


IRC-43



20

IRC-44



30

40

【0264】

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、アリールスルホン酸アニオンである。

【0265】

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

50

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

【0266】

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

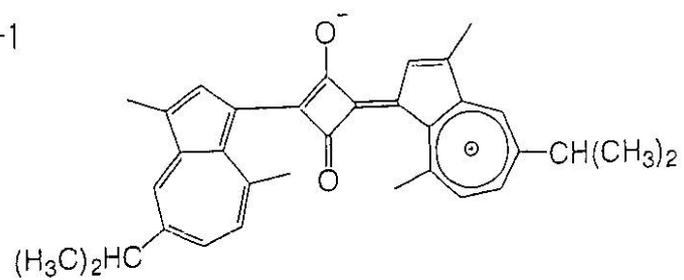
【0267】

また、以下のIRN-1~IRN-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。

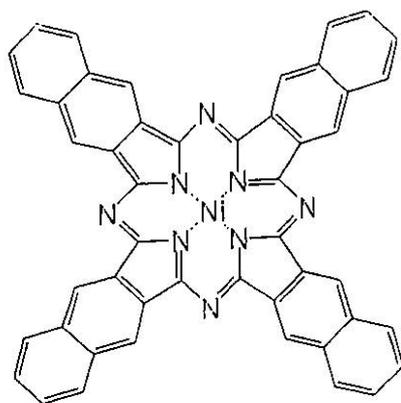
【0268】

【化 9 1】

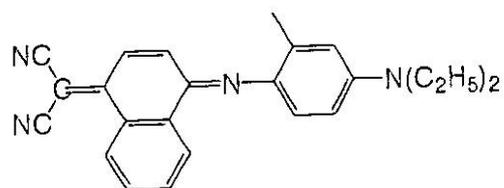
IRN-1



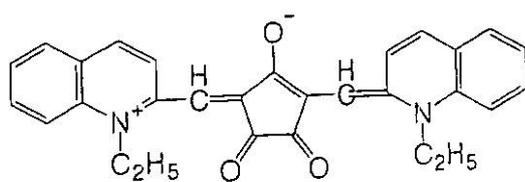
IRN-2



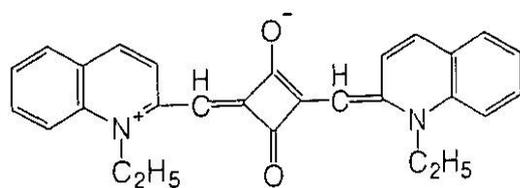
IRN-3



IRN-4



IRN-5



10

20

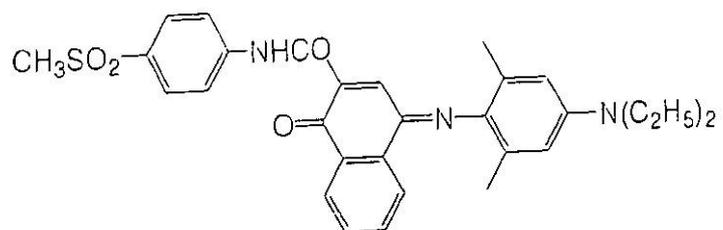
30

40

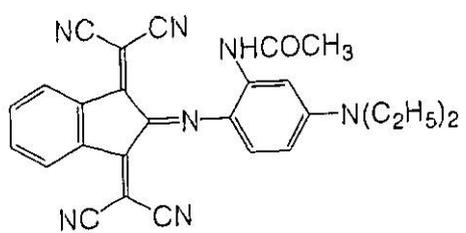
【 0 2 6 9 】

【化 9 2】

IRN-6



IRN-7

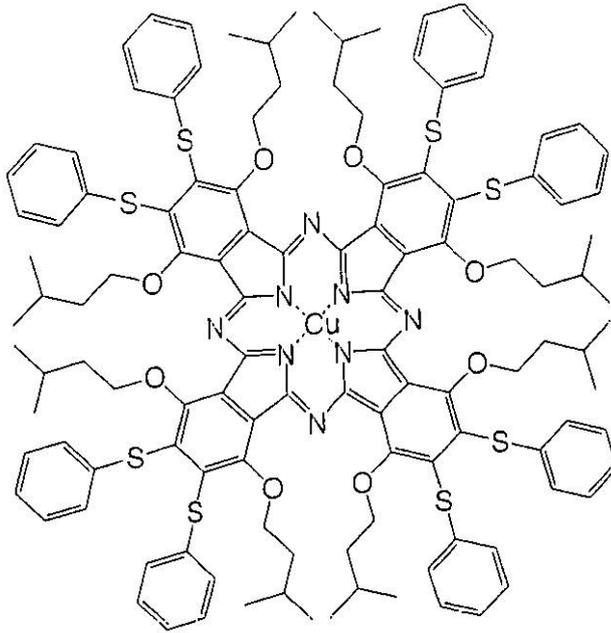


10

【 0 2 7 0 】

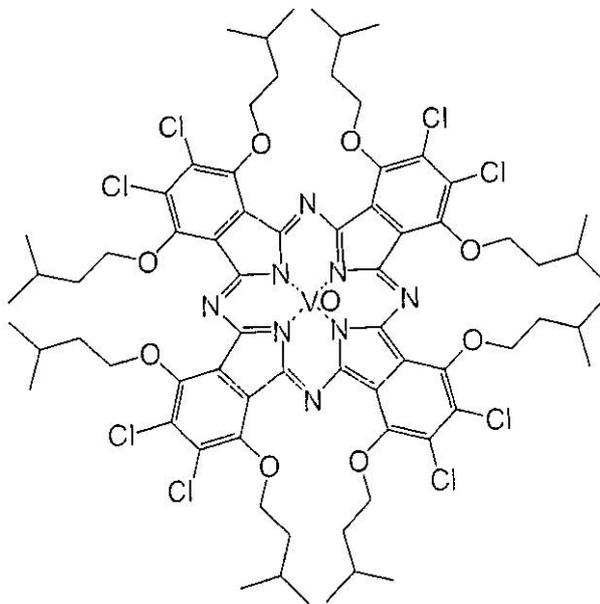
【化 9 3】

IRN-8



10

IRN-9



20

30

【0271】

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

【0272】

< 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。

【0273】

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

50

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

【0274】

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

【0275】

顔料の粒径は、分散安定性、皮膜の均一性といった観点からは、 $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 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さらに好ましく、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。

【0276】

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

【0277】

なお、本発明の重合性組成物の硬化反応を促進するために添加される増感色素は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。

特に、本発明の重合性組成物を後述する平版印刷版原版のネガ型記録層に使用する場合、該記録層の同一の層に添加してもよいし、別の層を設け、そこへ添加してもよいが、ネガ型平版印刷版原版を作製した際に、記録層の波長 $300\text{nm} \sim 1200\text{nm}$ の範囲における吸収極大での光学濃度が、 $0.1 \sim 3.0$ の間にあることが好ましい。この範囲において、高感度での記録が可能となる。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。

30

【0278】

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。

これらの顔料もしくは染料は、重合性組成物を構成する全固形分に対し $0.01 \sim 50$ 質量%、好ましくは $0.1 \sim 10$ 質量%、染料の場合特に好ましくは $0.5 \sim 10$ 質量%、顔料の場合特に好ましくは $0.1 \sim 10$ 質量%の割合で添加することができる。顔料もしくは染料の添加量がこの範囲において、高感度が達成され、且つ、均一で耐久性に優れた皮膜を形成しうる。

40

【0279】

(D)増感色素を用いる場合、重合性組成物中の(C)重合開始剤と(D)増感色素とのモル比は $100:0 \sim 1:99$ 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。

【0280】

さらに本発明の重合性組成物には、感度を一層向上させる、ある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。

50

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、等があげられ、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があげられる。

【0281】

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号公報、特公昭55-500806号公報、特開平5-142772号公報記載のチオール化合物、特開昭56-75643号公報のジスルフィド化合物等があげられ、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。

【0282】

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、N-フェニルイミノジ酢酸及びその誘導体等)、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号公報記載の水素供与体、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。

【0283】

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

【0284】

〔その他の成分〕

本発明の重合性組成物には、既述した成分の他、必要に応じて、例えば、レーザー光吸収剤、着色剤、可塑剤、重合禁止剤などの種々の添加剤を加えてもよい。

【0285】

本発明の重合性組成物に、その製造中ある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。

適当な熱重合防止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソ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、全組成物の質量に対して約0.01質量%~約5質量%が好ましい。

また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するために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感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5質量%~約10質量%が好ましい。

【0286】

さらに、記録層の着色を目的として染料もしくは顔料を添加してもよい。これにより、本発明の重合性組成物を平版印刷版原版に適用した場合に、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、重合性組成物の露光感度の低下を生じる虞があるためであり、着色剤として染料を使用する場合、この点も考慮すべき

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質量%～約5質量%が好ましい。

【0287】

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

【0288】

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質量に対し10質量%以下添加することができる。

【0289】

また、後述する平版印刷版原版の膜強度（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。

【0290】

本発明の重合性組成物は、後述する平版印刷版原版の他、高感度な光造形用材料、重合にともなう屈折率の変化を利用し、ホログラム材料、フォトレジスト等の電子材料製造などに適用することもできる。

【0291】

[平版印刷版原版]

前記した本発明の重合性組成物は、平版印刷版原版のネガ型記録層として好適に用いられる。以下、これを用いた平版印刷版原版について説明する。該平版印刷版原版は、支持体上に、本発明の重合性組成物を含む記録層、及び必要によりその他の層を設けて構成される。

【0292】

(記録層)

本発明に係る平版印刷版原版における記録層（感光層）は、必須成分として、上述した（A）アルカリ可溶性ポリマー〔特定ポリマー（A-1）及び特定ポリマー（A-2）〕、（B）重合性化合物（付加重合性化合物ともいう）、及び（C）重合開始剤を含有する重合性組成物を含んでなる重合性感光層である。このような重合性感光層は、レーザー光により重合開始剤が分解し、ラジカルを発生させ、この発生したラジカルにより重合性化合物が重合反応を起こすという機構を有する。更に、本発明における平版印刷版原版は、300～1,200nmの波長を有するレーザー光での直接描画での製版に特に好適であり、従来の平版印刷版原版に比べ、高い耐刷性及び画像形成性を発現する。

【0293】

このような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。

【0294】

10

20

30

40

50

本発明の重合性組成物を支持体上に塗布して記録層を形成する際には、この重合性組成物を種々の有機溶剤に溶かして使用にすれがよい。

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、 γ -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、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、2~50質量%が適当である。

【0295】

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もので、用途に応じ適宜選択することが望ましい。被覆量が少なすぎる場合には、耐刷性が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。

本発明の重合性組成物を用いた平版印刷版原版を、走査露光用平版印刷版原版として用いる場合の記録層塗布量は、乾燥後の質量で約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。

【0296】

(支持体)

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。

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もしくは蒸着された紙も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。

【0297】

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号公報に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。

【0298】

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質量%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に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。

【0299】

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、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。

【0300】

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、ブラスト研磨法、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。

【0301】

さらに、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、もしくは蔞酸、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。

【0302】

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号明細書に記載されているようなシリケート電着が有効である。さらに、特公昭46-27481号公報、特開昭52-58602号公報、特開昭52-30503号公報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号公報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、陽極酸化処理さらに珪酸ソーダ処理を順に行ったものも好適である。

【0303】

さらに、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)もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたのも好適である。

【0304】

支持体表面の親水化処理の他の例として、特願平5-304358号明細書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挙げることができる。このような表面層としては例えばUS3055295号や、特開昭56-13168号公報記載の無機顔料と結着剤とからなる層、特開平9-80744号公報記載の親水性膨潤層、特表平8-507727号公報記載の酸化チタン、ポリビ

10

20

30

40

50

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。

【0305】

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、かつ感光層の密着性の向上等のために施されるものである。

【0306】

(保護層)

平版印刷版原版を、走査露光用平版印刷版に用いる場合、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、露光を大気中で行うが、保護層は、感光層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の感光層への混入を防止し、大気中での露光を可能とする。従って、このような保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、更に、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できることが望ましい。

【0307】

このような、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第3、458、311号、特公昭55-49729号に詳しく記載されている。保護層に使用できる材料としては、例えば、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることがよく、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られているが、これらの内、ポリビニルアルコールを主成分として用いることが、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。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。特に、ポリビニルアルコールに対しポリビニルピロリドンを15~50質量%の範囲で置き換えた混合物が保存安定性の観点から好ましい。

【0308】

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、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。

【0309】

保護層の成分(PVAの選択、添加剤の使用)、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程(保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程)、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を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。

【0310】

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。たとえば米国特許出願第292、501号、米国特許出願第44、563号には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョン又は水不溶性ビニルピロ

10

20

30

40

50

リドン・ビニルアセテート共重合体などを20～60質量%混合し、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3,458,311号明細書、特開昭55-49729号公報に詳しく記載されている。

【0311】

さらに、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760～1200nm）の透過性に優れ、かつ露光に係わらない波長の光を効率良く吸収しうる、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さらに高めることができる。

10

【0312】

さらに、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、感光性組成物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750nm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700nm未満の波長光を効率良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450nm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、500nm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500nm以上の光を効率良く吸収しうる、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さらに高めることができる。

20

【0313】

本発明の重合性組成物を適用した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。光源としてはレーザが好ましく。例えば、350～450nmの波長の入手可能なレーザー光源としては以下のものを利用することができる。

ガスレーザーとしては、Arイオンレーザー（364nm、351nm、10mW～1W）、Krイオンレーザー（356nm、351nm、10mW～1W）、He-Cdレーザー（441nm、325nm、1mW～100mW）、固体レーザーとして、Nd:YAG（YVO₄）とSHG結晶×2回の組み合わせ（355nm、5mW～1W）、Cr:LiSAFとSHG結晶の組み合わせ（430nm、10mW）が挙げられる。半導体レーザー系としては、KNbO₃、リング共振器（430nm、30mW）、導波型波長変換素子とAlGaAs、InGaAs半導体の組み合わせ（380nm～450nm、5mW～100mW）、導波型波長変換素子とAlGaInP、AlGaAs半導体の組み合わせ（300nm～350nm、5mW～100mW）、AlGaInN（350nm～450nm、5mW～30mW）、その他、パルスレーザーとしてN₂レーザー（337nm、パルス0.1～10mJ）、XeF（351nm、パルス10～250mJ）が挙げられる。

30

特に、この中でAlGaInN半導体レーザー（市販InGaAs系半導体レーザー400～410nm、5～30mW）が波長特性、コストの面で好適である。

40

【0314】

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

【0315】

その他、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、紫外のレーザーランプ（ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザーなど）、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

50

利用できる。

上記の中でも、本発明に係る画像記録材料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。

【0316】

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。また本発明に係る記録層成分として高い水溶性のものを使用することで、中性の水や弱アルカリ水に可溶とすることもできるが、このような構成の平版印刷版は印刷機上に装填後、機上で露光・現像処理を行ない、特段の液浴による現像処理を必要としない、所謂、機上現像といった方式を行うこともできる。

10

【0317】

本発明に係る平版印刷版原版においては、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。本発明に用いられる好ましい現像液としては、特公昭57-7427号公報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質量%、好ましくは0.5~5質量%になるように添加される。

20

【0318】

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号明細書及び同第3615480号明細書に記載されているものを挙げることができる。

さらに、特開昭50-26601号公報、同58-54341号公報、特公昭56-39464号公報、同56-42860号に記載されている現像液も優れている。

また、現像液として、特願2001-62270明細書に記載の特定の芳香族ノニオン界面活性剤含有現像液を用いることが、ポリマーを主体とする重合性組成物を用いた本系に対し、現像性の点でより好ましい。

30

【0319】

上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、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。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせ用いることができる。

その他、該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。さらに、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、全面後加熱もしくは、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。この温度範囲においては、十分な画像強化作用が発揮され、支持体の劣化や画像部の熱分解といった問題を生じることもない。走査露光平版印刷版の露光方法は、公知の方法を制限なく用いることができる。

40

【実施例】

【0320】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下、本発明の重合性組成物を記録層に用いた平版印刷版原版の評価結果をもって本発明の重合性組成物の評価とする。

50

【0321】

〔実施例1～14、比較例1～14〕

(支持体の作製)

厚さ0.3mmのアルミニウム板を10質量%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質量%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質量%硝酸水溶液中で300クーロン/dm²の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。引き続き1質量%水酸化ナトリウム水溶液中に40で5秒間浸漬後30質量%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質量%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。

10

【0322】

このように処理された基板の裏面に下記のバックコート塗布液をバーコーターで塗布し100で1分間乾燥し、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製した。

【0323】

<ゾル-ゲル反応液>

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

20

【0324】

上記成分を混合、攪拌すると約5分で発熱が開始した。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塗布液を調製した。

【0325】

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

30

【0326】

(記録層の形成)

上記のようにバックコート層を設けたアルミニウム支持体上に、下記組成の光重合性組成物(記録層塗布液)を乾燥塗布量が1.5g/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。

【0327】

<記録層塗布液>

・バインダーポリマー	1.2g
〔特定ポリマー(A)又は比較ポリマー、表8～表10に記載の化合物〕	
・増感色素((D)成分、表8～表10に記載の化合物)	0.3g
・重合開始剤((C)成分、表8～表10に記載の化合物)	0.4g
・重合性化合物((B)成分、表8～表10に記載の化合物)	1.0g
・N-(p-シアノフェニル)グリシン	0.2g
・フッ素系ノニオン界面活性剤	0.03g
(大日本インキ化学工業(株)製、メガファックF-780F)	
・ピクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩	0.04g

40

50

・メチルエチルケトン	9.0 g
・プロピレングリコールモノメチルエーテル	8.0 g
・メタノール	10.0 g

【0328】

(保護層の形成)

前記記録層上にポリビニルアルコール(ケン化度98モル%、重合度550)の3質量%の水溶液を乾燥塗布質量が 2 g/m^2 となるように塗布し、100で2分間乾燥して保護層を設けた。なお、保護層の有無は、下記表8～表10に記載した。

以上のようにして、実施例1～14及び比較例1～14の平版印刷版原版を作製した。

【0329】

(平版印刷版原版の露光)

上記のように得られた平版印刷版原版に対して、各感材に応じたレーザーで走査露光を行った。露光条件の詳細は以下の通りである。

【0330】

(1) 実施例1～5、比較例1～5の平版印刷版原版

得られた平版印刷版原版に対し、発振波長400nmのInGaN系半導体レーザーを用い、版面でのビーム系 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、露光エネルギー密度 0.15 mJ/cm^2 となる条件で、走査露光を行った。

(2) 実施例6～9、比較例6～9の平版印刷版原版

得られた平版印刷版原版に対し、FD-YAG(532nm)レーザー露光機(ハイデンベルグ社製プレートセッター:グーテンベルグ)を用い、版面露光エネルギー密度 $200\text{ }\mu\text{J/cm}^2$ となるように露光した。

【0331】

(3) 実施例10～14、比較例10～14の平版印刷版原版

得られた各平版印刷版原版に、水冷式40W赤外線半導体レーザー(830nm)を搭載したCreo社製Trendsetter3244VFSにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、版面エネルギー 100 mJ/cm^2 、解像度2400dpiの条件で露光した。

【0332】

(現像/製版)

露光後、富士写真フィルム(株)製自動現像機スタブロン900Nに、下記の現像液とフィニッシャー富士写真フィルム(株)製FN-6の1:1水希釈液現像をそれぞれ仕込み、30で現像/製版し、平版印刷版を得た。

【0333】

<現像液>

・水	800 g
・DV-2(富士写真フィルム(株)製)	200 g

【0334】

<感度の評価>

上記に示した各露光光源を利用し、感度評価を行った。

感度評価は、上記標準露光量を下げて行き、現像後に画像が形成される最小露光量を平版印刷版原版の感度として算出した。評価結果は、各露光波長に応じ実施例1、6、10をそれぞれ各露光系での基準とし1.0とした相対感度で表している。

なお、相対感度は以下の基準で定義した。相対感度は数値が大きい方が高感度であり、性能が良好であることを表す。

相対感度 = (基準感材の感度 / 対象感材の感度) で定義する。

【0335】

<画質-耐刷性の評価>

上記平版印刷版原版を各感材に対応したレーザーで走査露光し、0.5%網点(ハイライト)を形成し、露光後、上記現像液で現像した。この際得られた感光材料を印刷版として

10

20

30

40

50

用いハイデルKOR-D機で印刷後、刷了枚数を耐刷性の指標として相対比較した。

ここで、露光波長に応じ実施例1、6、10をそれぞれ各露光系での基準とし200とした。製造上、指標が大きいほど良好であり好ましい。すなわち、数字が大きいことは高精細なハイライト部がどれだけ耐刷性があるかを表しており、実質的に高画質と耐刷性の両立を達成している指標となる。

【0336】

< 処理安定性の評価 >

上記感度評価用の平版印刷版原版サンプル100m²を上記現像液20Lで処理し、1ヶ月放置後の現像カス発生の有無を目視で確認した。評価は以下の基準に従った。実用上は、評価結果が 以上であることを要し、 であることが好ましい。

○：現像カスなし。

△：現像カス浮遊し、水洗で容易に除去可能。

×：現像カス沈降&堆積し、水洗除去困難。

10

【0337】

< 保存安定性の評価 >

感度評価に用いたのと同じ露光前の試料を60 にて4日間保存した後、同様にして感度の評価を行い、保存前の試料の評価結果との感度変動比を下記式により算出した。この感度変動比を保存安定性の指標とした。感度の変動が全くないものが1.0であり、その数値に近いほど保存安定性が良好であると評価する。

感度変動比 = [(保存前の感度) / (60 4日間保存後の感度)]

20

【0338】

評価結果は、実施例1～5、比較例1～5については表8に、実施例6～9、比較例6～9については表9に、実施例10～14、比較例10～14については表10に示す。

【0339】

【表 8】

	ポリマ-	重合開始剤	増感色素	重合性化合物	保護層	相対感度	画質-耐刷	処理安定性	保存安定性
実施例1	Q-1	X-1	Y-1	R-1	あり	1.0	200	○	1.05
実施例2	Q-4	X-1	Y-1	R-2	あり	1.0	200	○	1.05
実施例3	Q-5	X-1	Y-1	R-1	あり	1.0	190	○	1.05
実施例4	Q-10	X-2	Y-1	R-1	あり	1.1	200	○	1.05
実施例5	Q-12	X-2	Y-2	R-1	あり	1.1	190	○	1.05
比較例1	T-1	X-1	Y-1	R-1	あり	0.9	170	×	1.1
比較例2	T-4	X-1	Y-1	R-2	あり	0.8	160	×	1.1
比較例3	T-5	X-1	Y-1	R-1	あり	0.9	160	×	1.1
比較例4	T-10	X-2	Y-1	R-1	あり	0.9	160	×	1.1
比較例5	T-12	X-2	Y-2	R-1	あり	0.9	170	×	1.1

【 0 3 4 0 】

10

20

30

40

【表 9】

	ポリマ-	重合開始剤	増感色素	重合性化合物	保護層	相対感度	画質-耐刷	処理安定性	保存安定性
実施例6	Q-1	X-1	Y-3	R-1	あり	1.0	200	○	1.05
実施例7	Q-6	X-1	Y-3	R-2	あり	1.1	190	○	1.05
実施例8	Q-3	X-1	Y-3	R-1	あり	1.0	190	○	1.05
実施例9	Q-4	X-2	Y-4	R-1	あり	1.0	200	○	1.05
比較例6	T-1	X-1	Y-3	R-1	あり	0.9	160	×	1.1
比較例7	T-6	X-1	Y-3	R-2	あり	0.9	160	×	1.1
比較例8	T-3	X-1	Y-3	R-1	あり	0.8	170	×	1.1
比較例9	T-4	X-2	Y-4	R-1	あり	0.9	160	×	1.1

【 0 3 4 1 】

10

20

30

40

【表 10】

	ホリマ-	重合開始剤	増感色素	重合性化合物	保護層	相対感度	画質-耐刷	処理安定性	保存安定性
実施例10	Q-2	X-3	Y-5	R-3	なし	1.0	200	○	1.0
実施例11	Q-8	X-3	Y-5	R-4	なし	1.0	190	○	1.05
実施例12	Q-7	X-3	Y-6	R-3	なし	1.1	190	○	1.05
実施例13	Q-11	X-4	Y-5	R-4	なし	1.1	200	○	1.0
実施例14	Q-1	X-4	Y-6	R-4	なし	1.1	190	○	1.05
比較例10	T-2	X-3	Y-5	R-3	なし	0.9	160	×	1.1
比較例11	T-8	X-3	Y-5	R-4	なし	0.9	170	×	1.1
比較例12	T-7	X-3	Y-6	R-3	なし	0.9	160	×	1.1
比較例13	T-11	X-4	Y-5	R-4	なし	0.9	160	×	1.1
比較例14	T-1	X-4	Y-6	R-4	なし	0.9	170	×	1.2

10

20

30

40

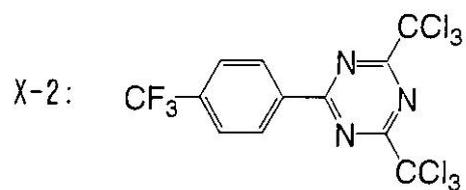
【0342】

以下に、表15～表17中の(C)重合開始剤(X-1～X-4)、(D)増感色素(Y-1～Y-6)、(B)重合性化合物(R-1～R-4)の構造を示す。

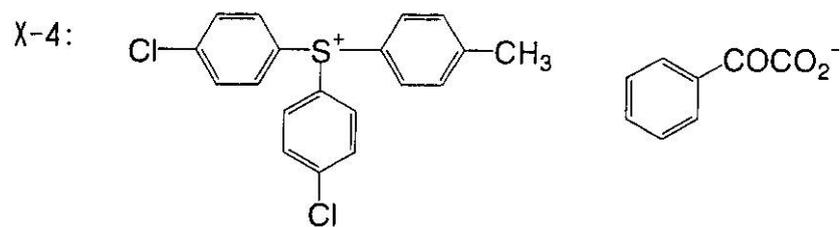
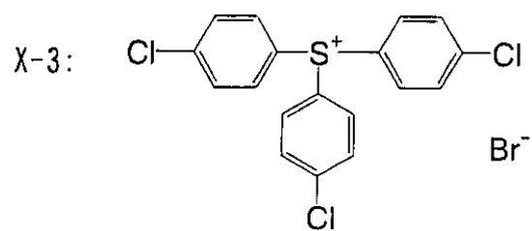
【0343】

【化 9 4】

X-1: CGI-784 (チバーガイギー社製)



10

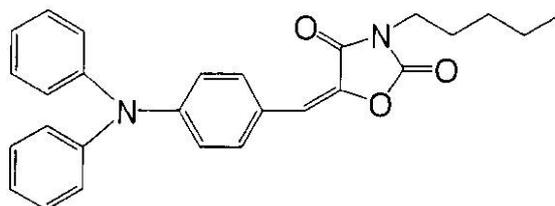


20

【 0 3 4 4 】

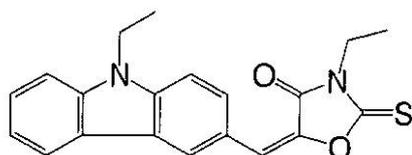
【化 9 5】

Y-1:



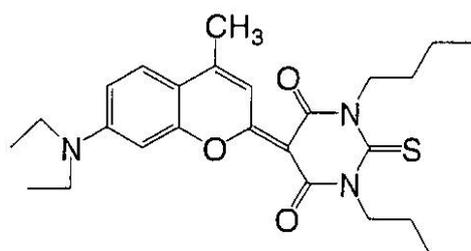
10

Y-2:



20

Y-3:

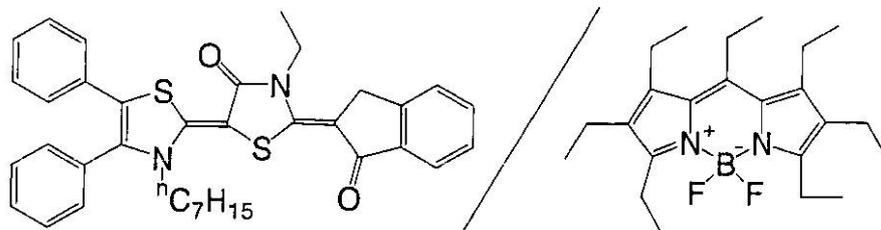


30

【 0 3 4 5】

【化 9 6】

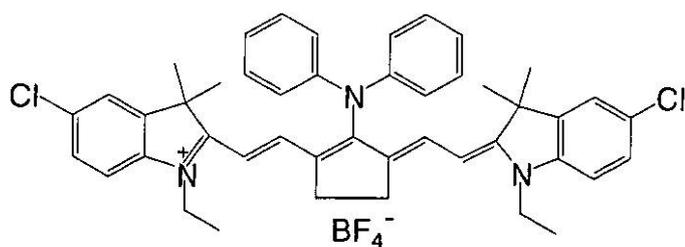
Y-4:



(10 : 1 wt%)

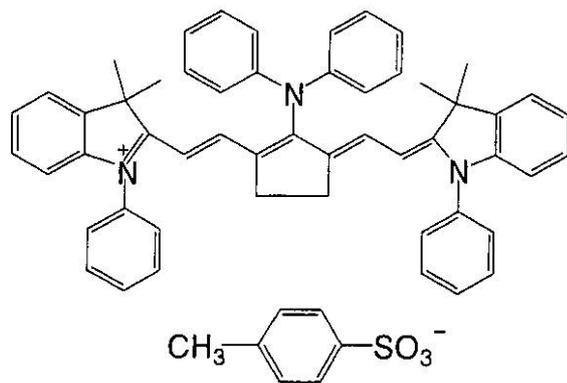
10

Y-5:



20

Y-6:

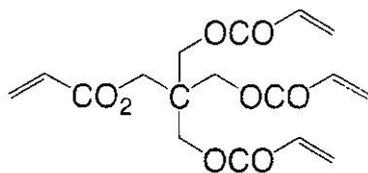


30

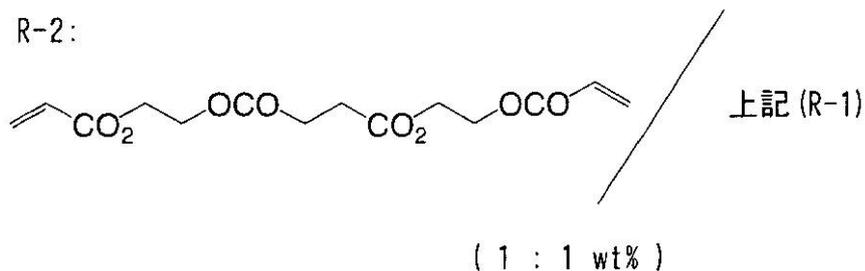
【 0 3 4 6 】

【化 9 7】

R-1:

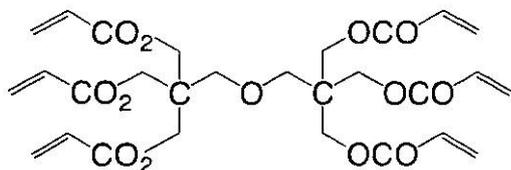


R-2:



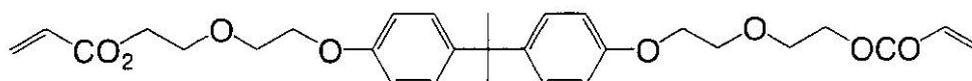
10

R-3:



20

R-4:



30

【 0 3 4 7】

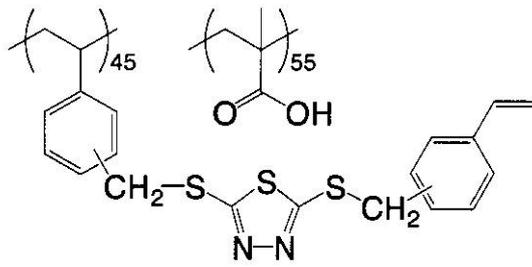
また、比較例に用いたポリマーである (T - 1) ~ (T - 1 2) の構造を以下に示す。
 なお、この比較化合物の符号は、本発明の例示化合物の構造に対応する類似の構造を有することを示す。例えば、比較化合物 (T - 1) は対応する本発明の例示化合物 (Q - 1) と、本発明の特徴的構造である一般式 (I) で表されるアルカリ可溶性基以外は類似の構造を示すものである。

40

【 0 3 4 8】

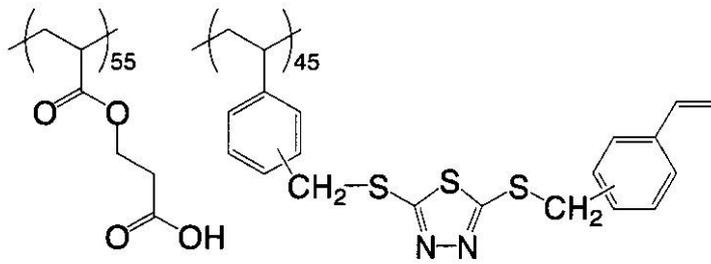
【化 9 8】

(T-1)

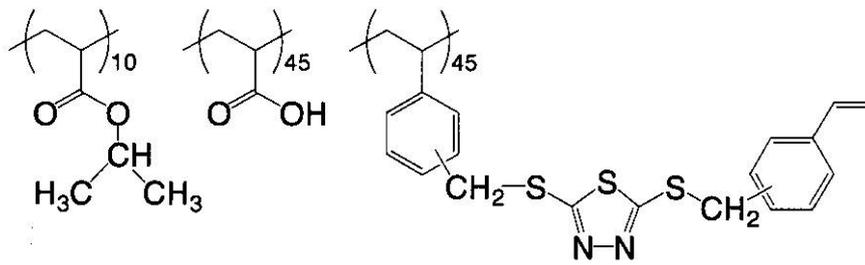


10

(T-2)

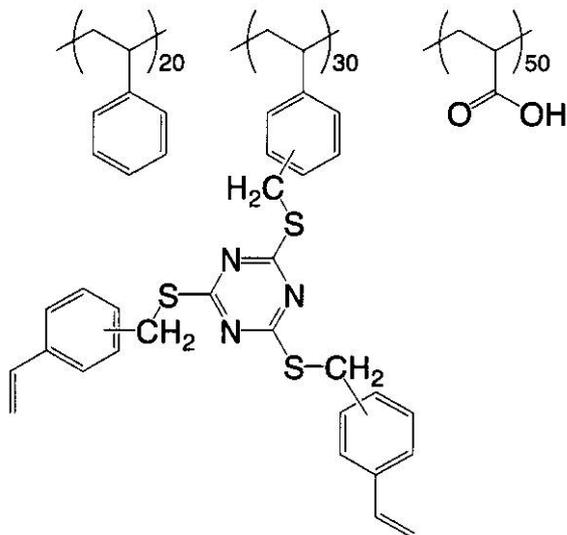


(T-3)



20

(T-4)



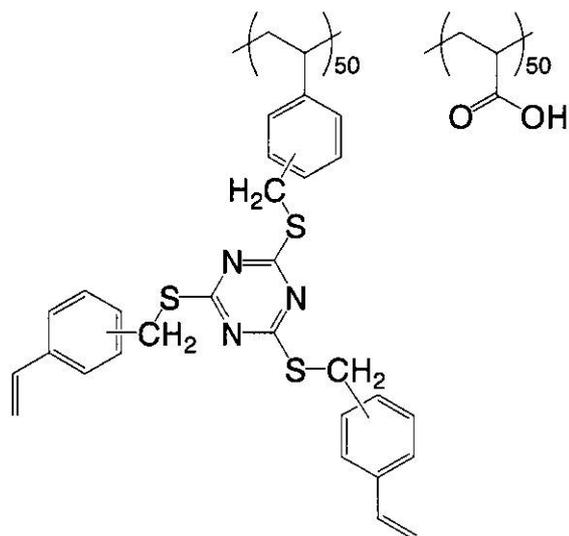
30

40

【 0 3 4 9 】

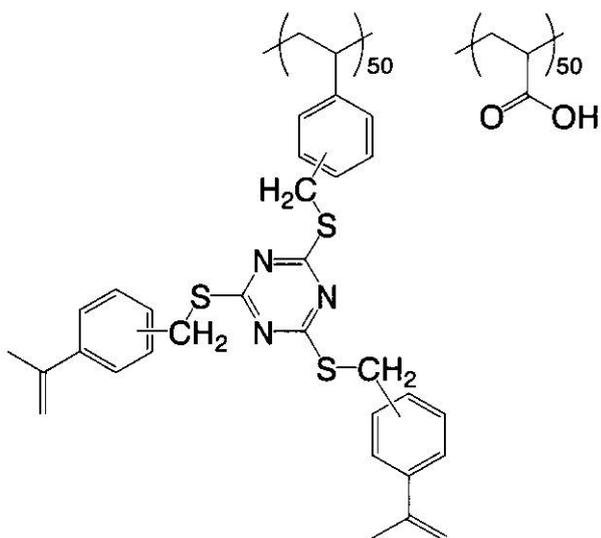
【化 9 9】

(T-5)



10

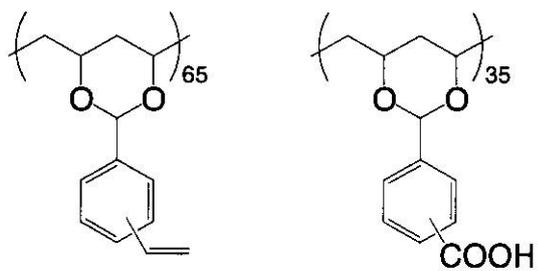
(T-6)



20

30

(T-7)

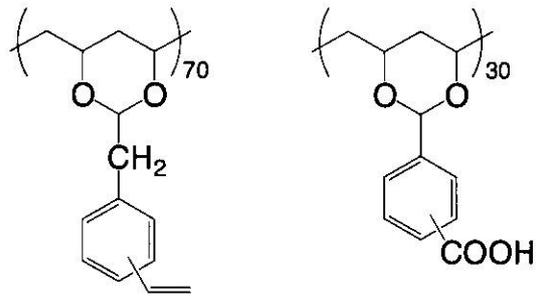


40

【 0 3 5 0 】

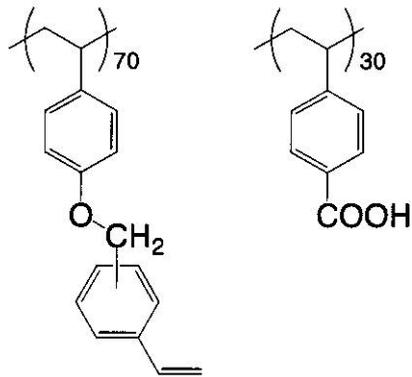
【化 1 0 0】

(T-8)



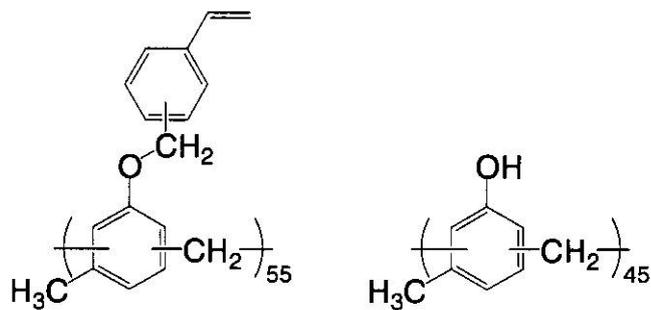
10

(T-10)



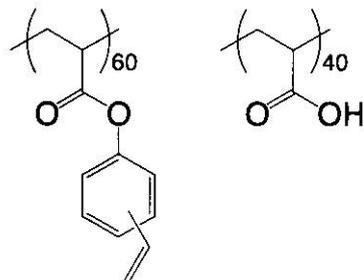
20

(T-11)



30

(T-12)



40

【 0 3 5 1】

表 8 ~ 表 1 0 より明らかなように、特定ポリマー (A) を含有する本発明の重合性組成物からなる記録層を設けた平版印刷版原版は、高感度で記録可能であり、保存安定性に優れ、現像カスの発生もないことから現像処理安定性が良好であることがわかった。また、4 0 0 n m ~ 8 4 0 n m のいずれの露光波長においても同様の傾向が見られた。一方、側

50

鎖にスチレン基及び本発明に規定された以外のアルカリ可溶性基を有する本発明の範囲外のポリマー(T-1)~(T-12)を含有する比較例の平版印刷版原版は、実施例にくらべ感度、画質・耐刷性、保存安定性のいずれも低い水準であり、特に処理安定性に問題があることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0352】

本発明の重合性組成物は、前に詳述した走査露光用平版印刷版原版に代表される画像記録材料の記録層として特に好適であるが、その他の用途、例えば、高感度な光造形用材料としても好適であり、重合にともなう屈折率の変化を利用してホログラム材料に、また、フォトレジスト等の電子材料製造などに適用することもできる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

G 0 3 F 7/031

F I

G 0 3 F 7/031

テーマコード(参考)

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AA11 AB03 AC08 AD01 BC13 BC42 BC53 BC81
 BC85 CA00 CA41 FA17
 2H096 AA06 BA05 BA06 EA04 EA23 GA08
 4J127 AA01 AA03 BA001 BA031 BB041 BB081 BB161 BC031 BC131 BC151
 BD041 BD051 BD061 BE04Y BE041 BE05Y BE051 BE11Y BE111 BE24X
 BE241 BE33X BE33Y BE331 BE332 BE34Y BE341 BE44X BE441 BE53Y
 BE531 BF37X BF371 BF39X BF391 BG04Y BG041 BG05Y BG051 BG12Y
 BG121 BG16X BG16Y BG16Z BG161 BG162 BG17X BG17Y BG171 BG19Y
 BG191 BG25X BG25Y BG251 BG31Y BG311 BG33Y BG331 CB141 CB161
 CB281 CB282 CB361 CB371 CC111 CC152 CC162 DA15 DA25 DA61
 EA11 FA19 FA20