

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4452572号  
(P4452572)

(45) 発行日 平成22年4月21日(2010.4.21)

(24) 登録日 平成22年2月5日(2010.2.5)

(51) Int. Cl.	F 1	
<b>G03F 7/031 (2006.01)</b>	G03F 7/031	
<b>G03F 7/029 (2006.01)</b>	G03F 7/029	
<b>C08F 2/50 (2006.01)</b>	C08F 2/50	
<b>G03F 7/00 (2006.01)</b>	G03F 7/00	503

請求項の数 3 (全 53 頁)

(21) 出願番号	特願2004-199101 (P2004-199101)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成16年7月6日(2004.7.6)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2006-23353 (P2006-23353A)	(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
(43) 公開日	平成18年1月26日(2006.1.26)	(72) 発明者	石地 洋平 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
審査請求日	平成19年2月13日(2007.2.13)	(72) 発明者	渋谷 明規 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		審査官	前田 佳与子

最終頁に続く

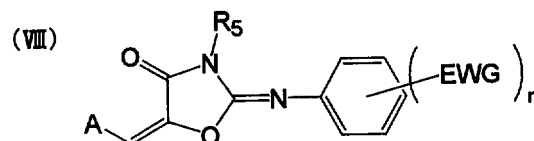
(54) 【発明の名称】 感光性組成物およびそれを用いた画像記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (1) 下記一般式(VIII)で示される構造を有する増感色素、
- (2) 該増感色素の光吸収により生じる電子励起状態との相互作用により化学変化を起こしラジカル又は酸を生成する活性剤化合物、および
- (3) ラジカル又は酸の少なくともいずれかによって反応する重合性化合物、を含有することを特徴とする感光性組成物。

【化1】



(式中、R<sub>5</sub>は水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基を表し、R<sub>5</sub>とイミノ置換基部との合計体積が200<sup>3</sup>以上である。EWGは電子吸引性基を示し、n = 0 ~ 3である。Aは置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、R<sub>5</sub>とAはそれぞれ互いに結合して、脂肪族性または芳香族性の環を形成してもよい。)

【請求項2】

一般式(VIII)において、EWGが示す電子吸引性基が、ハロゲン原子、エステル基、アミド基、ニトロ基、シアノ基、スルホン酸基またはカルボン酸基であることを特徴とする請求項1記載の感光性組成物。

【請求項3】

支持体上に、請求項1記載の感光性組成物を含有する感光層を有する画像記録材料に対し、350～450nmのレーザー光源を用いて走査露光を行うことを特徴とする画像記録方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、3次元光造形、ホログラフィー、平版印刷用版材、カラープルーフ、フォトレジスト、カラーフィルター等の画像形成材料や、インク、塗料、接着剤等の光硬化樹脂材料等に利用できる感光性組成物、およびそれを用いた画像記録方法に関する。特にコンピュータ等のデジタル信号から各種レーザーを用いて直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷用版材として好適に用いられる感光性組成物、およびそれを用いた画像記録方法に関する。

【背景技術】

【0002】

波長300nm～1200nmの紫外光、可視光、赤外光を放射する固体レーザー及び半導体レーザー、ガスレーザーは高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになっており、これらのレーザーはコンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、非常に有用である。これら各種レーザー光に感応する記録材料については種々研究されており、代表的なものとして、たとえば、感光波長760nm以上の赤外線レーザーで記録可能な材料としては、特許文献1(米国特許第4708925号明細書)に記載のポジ型記録材料、特許文献2(特開平8-276558号公報)に記載されている酸触媒架橋型のネガ型記録材料等があり、300nm～700nmの紫外光または可視光レーザー対応型の記録材料としては、特許文献3(米国特許2850445号明細書)及び特許文献4(特公昭44-20189号公報)に記載されているラジカル重合型のネガ型記録材料等多数知られている。

【0003】

これらの画像形成材料全てに共通の課題としては上述の各種エネルギー照射部と未照射部において、その画像のON-OFFをいかに拡大できるかであり、つまり画像形成材料の高感度と保存安定性の両立である。通常、光ラジカル重合系は高感度であるが、空気中の酸素による重合阻害により大きく低感度化する。そのため、画像形成層の上に酸素遮断性の層を設ける手段が取られている。しかし、酸素遮断性の層を設けると逆に暗重合等によるカブリが発生し、保存安定性が悪化する。従って、高感度と保存安定性の両立は困難な課題であり、従来技術では十分に満足できる結果は得られておらず、従来にはない新たな技術が求められていた。

【0004】

一方、高感度化光開始剤については非特許文献5及び非特許文献6などに記載されており知られている。

【特許文献1】米国特許第4708925号明細書

【特許文献2】特開平8-276558号公報

【特許文献3】米国特許2850445号明細書

【特許文献4】特公昭44-20189号公報

【特許文献5】ブルース エム・モンローら(Bruce M. Monroe et al.)著、Chemical Rev.、93、435(1993)

【特許文献6】アール・エス・ダビッドソンら(R. S. Davidson et al.)著、Journal of Photochemistry and biology、73、81(1993)

10

20

30

40

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

従って、本発明の目的は、画像形成技術の中でも最も高感度で有望視されている光ラジカル重合系組成物において、高感度を保持しながら保存安定性が付与された感光性組成物を提供することである。特に紫外光、可視光及び赤外光を放射する固体レーザ及び半導体レーザ光を用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接製版可能な平板印刷用版材として好適な感光性組成物を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

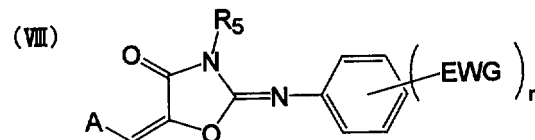
本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、下記一般式(I)で表される増感色素を含有する感光性組成物が、半導体レーザの発振波長に対して十分な感度を有し、しかも保存安定性も優れることを見出し、本発明に到達したものである。

## 【0007】

即ち、本発明は以下のとおりである。

1. (1) 下記一般式(VIII)で示される構造を有する増感色素、
  - (2) 該増感色素の光吸収により生じる電子励起状態との相互作用により化学変化を起こしラジカル又は酸を生成する活性剤化合物、および
  - (3) ラジカル又は酸の少なくともいずれかによって反応する重合性化合物
- を含有することを特徴とする感光性組成物。

## 【化1】



(式中、 $R_5$ は水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基を表し、 $R_5$ とイミノ置換基部との合計体積が $200^3$ 以上である。EWGは電子吸引性基を示し、 $n = 0 \sim 3$ である。Aは置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、 $R_5$ とAはそれぞれ互いに結合して、脂肪族性または芳香族性の環を形成してもよい。)

## 【0010】

2. 一般式(VIII)において、EWGが示す電子吸引性基が、ハロゲン原子、エステル基、アミド基、ニトロ基、シアノ基、スルホン酸基またはカルボン酸基であることを特徴とする前記1記載の感光性組成物。

## 【0013】

3. 支持体上に、前記(1)記載の感光性組成物を含有する感光層を有する画像記録材料に対し、 $350 \sim 450 \text{ nm}$ のレーザ光源を用いて走査露光を行うことを特徴とする画像記録方法。

## 【発明の効果】

## 【0014】

本発明の感光性組成物を用いた画像記録材料、好ましくは平版印刷版用原版は、種々の波長を持つレーザによる走査露光に適した十分な感度を保持しながら高い保存安定性を付与される。これは、高感度を示すものの保存安定性が十分でないため適用が難しい、増感色素-活性剤化合物からなる開始系に対し、増感色素の基本骨格を変える事無く置換基のみを変化させる事で実用性を付与できるため有用である。すなわち本発明は、感材の感度を低下させることなく保存安定性を向上させることが出来る。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0015】

10

20

30

40

50

本発明は、前記 1 ~ 3 の感光性組成物及び画像記録方法に関するものであるが、本明細書においては、参考のためにその他の事項についても記載した。

本発明は、一般式 (I) で表される化合物を増感色素として用いると、とくに 350 ~ 450 nm の吸収帯に対応する波長域での感度を損なう事なく、保存安定性を付与できる事を見出し、完成したものである。

一般式 (I) で表される増感色素の保存安定性向上機構の詳細は完全には解明されていないが、増感色素の特定構造による立体障害により、活性剤化合物と増感色素間における微小レベル相互作用 (微小レベルとは、未露光時におけるわずかな暗重合のレベルを示す。露光時はこの立体障害による相互作用効果は問題にならない) が抑制されるため、結果として保存時の活性ラジカル発生を抑えるためであると推定される。すなわち、例えば本発明の感光性組成物を平版印刷版用原版に使用した場合、露光時に発生する活性ラジカルが十分に機能する事ができ、保存安定性の高い平版印刷版を提供可能となる。

10

【0016】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

(A) 光重合開始系

本発明の感光性組成物に使用される光重合開始系は、一般式 (I) で表される増感色素と、活性剤化合物からなる。

【0017】

(A1) 増感色素

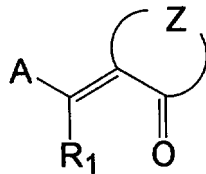
本発明の感光性組成物に用いられる光重合開始系を構成する増感色素は、下記一般式 (I) で表される化合物である。

20

【0018】

【化3】

(I)



30

【0019】

(式中、Zは5員環もしくは6員環を形成する、置換基を有する2価の連結基である。但し、該Zにおいて、5員環もしくは6員環に配置された置換基の合計体積は200<sup>3</sup>以上である。R<sub>1</sub>は水素原子または一価の非金属原子団を表す。Aは置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、R<sub>1</sub>とAは互いに結合して、脂肪族性または芳香族性の環を形成してもよい。)

【0020】

R<sub>1</sub>は水素原子または一価の非金属原子団であり、好ましくは、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基を表す。

40

【0021】

中でもR<sub>1</sub>の好ましい例は水素原子もしくはアルキル基が挙げられ、炭素原子数1~5であり、該アルキル基がAと結合し環構造を形成するものは更に好ましい。好ましいアルキル基の例としては、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、および環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネ

50

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。

【0022】

置換アルキル基の置換基としては、水素を除く1価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、アルキル、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-ジアアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N-アルキルウレイド基、N,N-ジアルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N,N-ジア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-ジアアリール-N-アルキルウレイド基、N,N-ジアアリール-N-アリールウレイド基、N-アルキル-N-アリール-N-アルキルウレイド基、N-アルキル-N-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO<sub>3</sub>H)及びその共役塩基基(以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N,N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N,N-ジアアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N,N-ジアアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)及びその共役塩基基(以下、ホスフォナト基と称す)、ジアルキルホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub>)、ジアアリールホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub>)、アルキルアリールホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>H(alkyl))及びその共役塩基基(以後、アルキルホスフォナト基と称す)、モノアリールホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>H(aryl))及びその共役塩基基(以後、アリールホスフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)及びその共役塩基基(以後、ホスフォナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub>)、ジアアリールホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub>)、アルキルアリールホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>H(alkyl))及びその共役塩基基(以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリールホスフォノオキシ基(-OPO<sub>3</sub>H(aryl))及びその共役塩基基(以後、アリールホスフォナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリ

10

20

30

40

50

ール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。

【0023】

これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることができる。

10

【0024】

ヘテロアリール基としては、窒素、酸素、硫黄原子の少なくとも一つを含有する単環、もしくは多環芳香族環が用いられ、特に好ましいヘテロアリール基の例としては、例えば、チオフエン、チアスレン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサントレン、ピロール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドリジン、インドール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、シノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナンスリン、ペリミジン、フェナンスロリン、フタラジン、フェナルザジン、フラザン等が挙げられ、これらは、更にベンゾ縮環しても良く、また置換基を有していても良い。

20

【0025】

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

【0026】

一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることができ、好ましくは炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキレン基を挙げることができる。

30

【0027】

該置換基とアルキレン基を組み合わせる事により得られる $R_1$ として好ましい置換アルキル基の置換基は、任意であるが、好ましい置換アルキル基の具体例としては、クロロメチル基、プロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N,N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N,N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル、N-メチル-N-(ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナト

40

50

ブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、*m*-メチルベンジル基、*o*-メチルベンジル基、*p*-メチルベンジル基、シナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、等を挙げることができる。

【0028】

また、 $R_1$ として好ましい置換もしくは非置換のアルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シナミル基、2-クロロ-1-エテニル基等が挙げられる。

【0029】

$R_1$ として好ましいアリアル基の具体例としては、1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したものの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げることができる、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、を挙げることができる、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【0030】

$R_1$ として好ましい置換アリアル基の具体例としては、前述のアリアル基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く1価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げることができる。この様な、置換アリアル基の好ましい具体例としては、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、*N*-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、*N*-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、*N*-メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、*N*-メチルカルバモイルフェニル基、*N*, *N*-ジプロピルカルバモイルフェニル基、*N*-(メトキシフェニル)カルバモイルフェニル基、*N*-メチル-*N*-(スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、*N*-エチルスルファモイルフェニル基、*N*, *N*-ジプロピルスルファモイルフェニル基、*N*-トリルスルファモイルフェニル基、*N*-メチル-*N*-(ホスフォノフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基、ジエチルホスフォノフェニル基、ジフェニルホスフォノフェニル基、メチルホスフォノフェニル基、メチルホスフォナトフェニル基、トリルホスフォノフェニル基、トリルホスフォナトフェニル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基等を挙げることができる。

【0031】

また、 $R_1$ として好ましいヘテロアリアル基としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子の少なくとも1つを含有する単環、もしくは多環芳香族環が用いられ、特に好ましいヘテロアリアル基の例としては、例えば、チオフエン、チアスレン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサテン、ピロール、ピラゾール、イソチアゾール、イソキサゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドリジン、インドール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、シノリン、プテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナンスリン、

10

20

30

40

50

ペリミジン、フェナンスロリン、フタラジン、フェナルザジン、フラザン等が挙げられ、これらは、更にベンゾ縮環しても良く、また置換基を有していても良い。

【0032】

次に、一般式(I)中のZについて説明する。Zは隣接する原子と共同して、酸性核を形成するのに必要な2価の連結基を表す。酸性核は置換基を有している5もしくは6員環を表す。該酸性核の具体例としては、1,3-ジカルボニル核(例えば、1,3-インダンジオン、1,3-ジオキサン-4,6-ジオン等)、ピラゾリノン核(例えば、3-メチル-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-(2-ベンゾチアゾリル)-3-メチル-2-ピラゾリン-5-オン等)、イソオキサゾリノン核(例えば、3-フェニル-2-イソオキサゾリン-5-オン、3-メチル-2-イソオキサゾリン-5-オン等)、オキシインドール核(例えば、1-アルキル-2,3-ジヒドロ-2-オキシインドール等)、2-チオ-2,4-チアゾリジンジオン核(例えば、ローダニンおよびそのN置換誘導体、例えば、3-メチルローダニン、3-エチルローダニン、3-フェニルローダニン、3-アリルローダニン、3-ベンジルローダニン、3-カルボキシメチルローダニン、3-カルボキシエチルローダニン、3-メトキシカルボニルメチルローダニン、3-ヒドロキシエチルローダニン、3-モルフォリノエチルローダニン等)、2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン核(即ち、2-チオ-2,4-(3H,4H)-オキサゾールジオン核、例えば、2-エチル-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン等)、チアナフテノン核(例えば、3(2H)-チアナフテノン、3(2H)-チアナフテノン-1,1-ジオキサイド等)、2-チオ-2,5-チアゾリジンジオン核(例えば、3-エチル-2-チオ-2,5-チアゾリジンジオン等)、2,4-チアゾリジンジオン核(例えば、2,4-チアゾリジンジオン、3-エチル-4-チアゾリジンジオン、3-フェニル-2,4-チアゾリジンジオン等)、チアゾリジノン核(例えば、4-チアゾリジノン、3-エチル-4-チアゾリジノン、2-エチルメルカプト-4-チアゾリジノン、2-メチルフェニルアミノ-4-チアゾリジノン等)、2-イミノ-2-オキサゾリン-4-オン核(即ち、擬ヒダントイン核)、2,4-イミダゾリジンジオン核(即ち、ヒダントイン核、例えば、2,4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2,4-イミダゾリジンジオン、1,3-ジエチル-2,4-イミダゾリジンジオン等)、2-チオ-2,4-イミダゾリジンジオン核(即ち、チオヒダントイン核、例えば、2-チオ-2,4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2-チオ-2,4-イミダゾリジンジオン、1,3-ジエチル-2-チオ-2,4-イミダゾリジンジオン等)、イミダゾリン-5-オン核(例えば、2-プロピルメルカプト-2-イミダゾリン-5-オン等)、フラン-5-オン核、チオインドキシル核(例えば、5-メチルチオインドキシル等)、バルピツル酸核、チオバルピツル酸核が挙げられ、好ましくは、オキサゾリジノン骨格、イミノオキサゾリジノン骨格、バルピツル酸骨格であり、更に好ましくはイミノオキサゾリジノン骨格である。

【0033】

ここで本発明によれば、Zにおける置換基の合計体積は $200^3$ 以上、好ましくは $200 \sim 700^3$ である。

本発明において、置換基の合計体積は、当業界で公知の手段により測定することができる。例えば、Cacheシステム(富士通社製、Computer Aided Chemistry Ver.5.5)を用いて測定することができる。具体的には、(1)置換基骨格を作図、(2)PM-3 geometryで最適化、(3)Project Leaderにデータを登録、(4)Property of isosurface volume standard procedureで測定パラメータを定義し、計測、という作業工程をもって、各置換基体積を求めることができる。

【0034】

次に、一般式(I)におけるAについて説明する。Aは置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表す。置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環の具体例としては、一般式(I)におけるR<sub>1</sub>の説明において例示したものと同様のものが挙げられる。



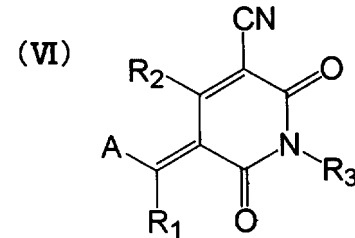
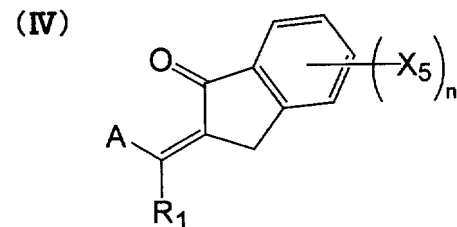
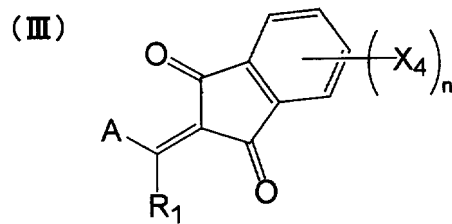
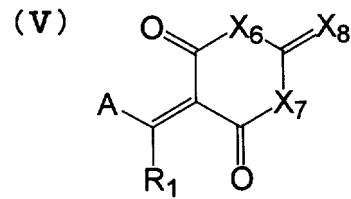
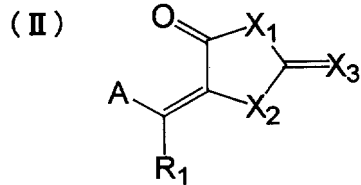
なかでも、好ましいAとしては、アルコキシ基、チオアルキル基、アミノ基を有するアリール基が挙げられ、特に好ましいAとしてはアミノ基を有するアリール基が挙げられる。

【0035】

以上に述べた一般式(I)で表される増感色素の内、下記一般式(II)~(VI)のいずれかで表される構造を有する色素は、高い増感能を有する上、保存安定性にも非常に優れた感光性組成物を与えるため、特に好ましい。

【0036】

【化4】



【0037】

(式中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立して、水素原子または一価の非金属原子団を表す。 $X_1 \sim X_3$ 、 $X_6 \sim X_8$ は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子または $-N(R_4)-$ を表し、 $R_4$ は置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基を表す。 $X_4$ 、 $X_5$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボニル基、エステル基、シアノ基、置換もしくは非置換のアリール基を表す。Aは置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、 $R_1$ 、 $R_2$ または $R_3$ とAとはそれぞれ互いに結合して、脂肪族性または芳香族性の環を形成してもよい。ただし、一般式(II)においては $X_1$ 、 $X_2$ および $X_3$ 上に存在する置換基の合計体積、一般式(III)および(IV)においては5員環に隣接するベンゼン環とその置換基の合計体積、一般式(V)においては $X_6$ 、 $X_7$ および $X_8$ 上に存在する置換基の合計体積、および一般式(VI)においては $R_2$ 、 $R_3$ およびCNの合計体積は、それぞれ $200 \text{ }^3$ 以上である。)

【0038】

より具体的には、一般式(II)において、置換基の合計体積とは、 $X_1$ 、 $X_2$ および $X_3$ 上に存在する置換基の合計体積を意味し、 $X_1$ 、 $X_2$ および $X_3$ そのものの体積は含まない。一般式(III)および(IV)において、置換基の合計体積とは、5員環に隣接するベンゼン環とその置換基の合計体積を意味し、5員環上の酸素原子(カルボニル)は含ま

10

20

30

40

50

ない。一般式(V)において、置換基の合計体積とは、 $X_6$ 、 $X_7$ および $X_8$ 上に存在する置換基の合計体積を意味し、 $X_6$ 、 $X_7$ および $X_8$ そのものの体積は含まず、かつ5員環上の酸素原子(カルボニル)も含まない。一般式(VI)において、置換基の合計体積とは、 $R_2$ 、 $R_3$ およびCNの合計体積を意味し、6員環を構成する原子団と、6員環上の酸素原子(カルボニル)は含まない。

【0039】

なお、一般式(III)および(IV)に示されるように、Zにおける置換基がZの5員環もしくは6員環と縮合環として存在する場合は、共有している環の辺も含めて置換基とする。

【0040】

一般式(II)~(VI)について詳しく説明する。一般式(II)~(VI)中、 $R_1$ ~ $R_3$ は、一般式(I)中における $R_1$ と同義である。

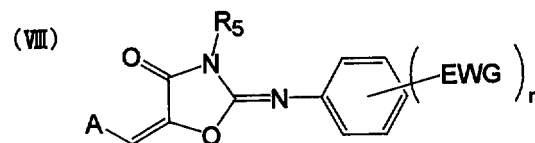
【0041】

$X_1$ ~ $X_3$ 、 $X_6$ ~ $X_8$ はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子または $-N(R_4)-$ を表す。 $X_4$ 、 $X_5$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン、置換もしくは非置換のアルキル基(例えば炭素数1~20のアルキル基)、置換もしくは非置換のアルケニル基、アルコキシ基(例えば炭素数1~10のアルコキシ基)、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボニル基、エステル基、シアノ基、置換もしくは非置換のアリール基を表し、より好ましくはハロゲン、エステル基、シアノ基が挙げられる。

$R_4$ は置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基を表す。これらの具体例としては一般式(I)における $R_1$ の説明において例示したものと同様のものが挙げられるが、好ましい例は置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基であり、更に好ましくはこれらが以下に示す一般式(VIII)で示される構造を持ち、 $R_5$ とイミノ置換基部との合計体積が $200^3$ 以上の場合である。

【0042】

【化5】



【0043】

(式中、 $R_5$ は水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基を表す。EWGは電子吸引性基を示し、具体的にはハロゲン原子、エステル基、アミド基、ニトロ基、シアノ基、スルホン酸基、カルボン酸基であり、好ましくはハロゲン原子、エステル基、シアノ基であり、 $n = 0 \sim 3$ である。Aは置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、 $R_5$ とAはそれぞれ互いに結合して、脂肪族性または芳香族性の環を形成してもよい。)

【0044】

前記一般式(I)~(VIII)で表される増感色素は、上に示したような酸性核や、活性メチレン基を有する酸性核と、置換、もしくは非置換の多環式化合物誘導体との縮合反応によって得られる。

【0045】

以下に一般式(I)で表される化合物の好ましい具体例(D1)から(D21)を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。また、酸性核と多環式化合物骨格を結ぶ2重結合による異性体については明らかではなく、本発明はどちらかの異性体に限定されるものでもない。

【0046】

10

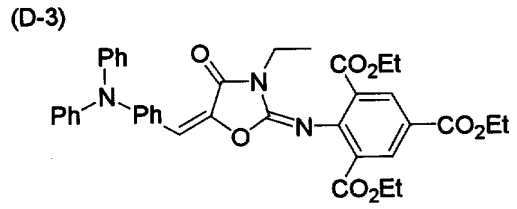
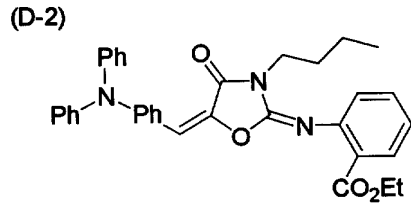
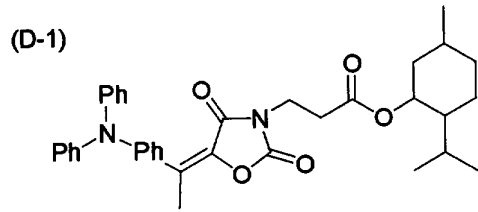
20

30

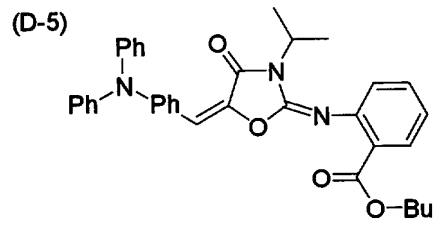
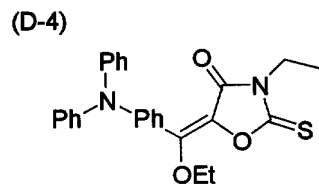
40

50

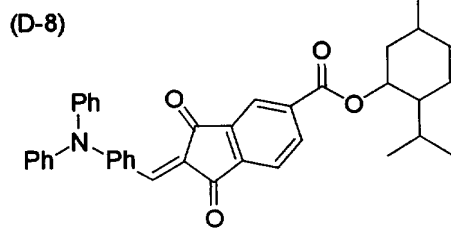
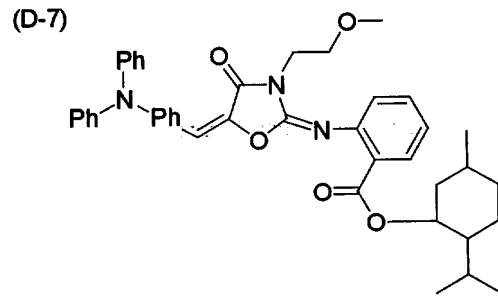
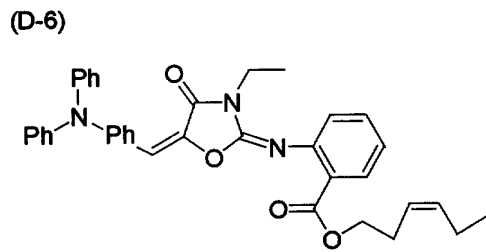
【化 6】



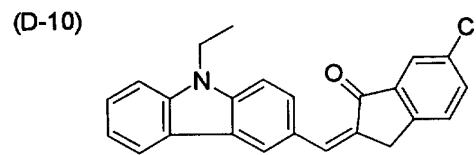
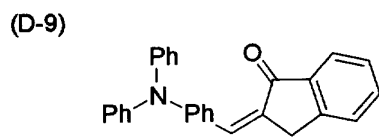
10



20



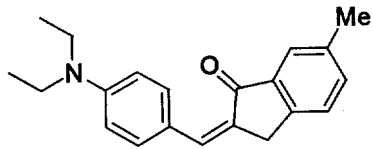
30



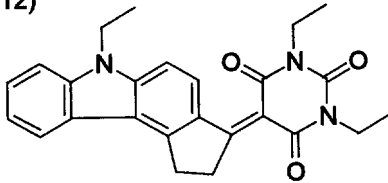
40

## 【化7】

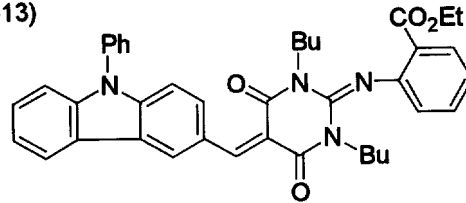
(D-11)



(D-12)

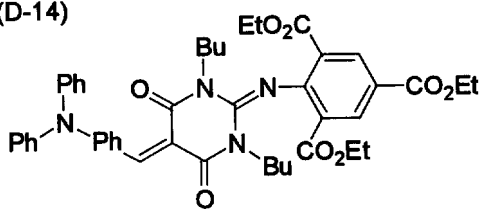


(D-13)

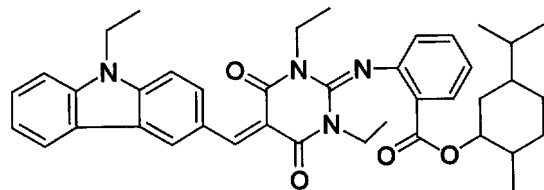


10

(D-14)

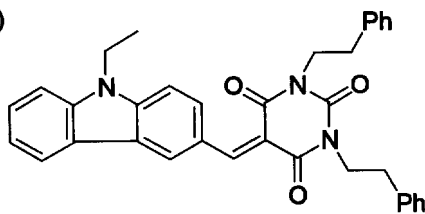


(D-15)

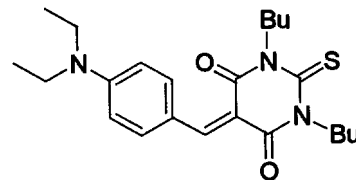


20

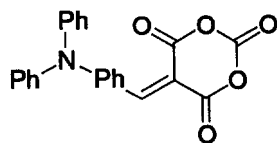
(D-16)



(D-17)

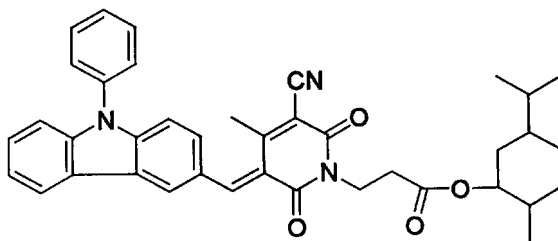


(D-18)

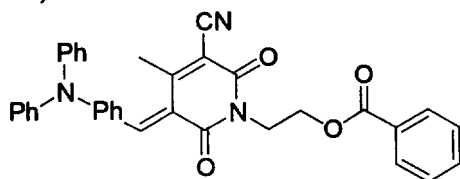


30

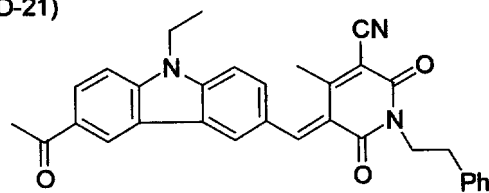
(D-19)



(D-20)



(D-21)



40

## 【0048】

以下に本発明の化合物の合成例を示す。

3 - ブチル - 5 - [ ( 4 - ジフェニルアミノフェニル ) メチレン ] - 2 - [ ( 2 - エトキシカルボニルフェニル ) イミノ ] - 1 , 3 - オキサゾリジン - 4 - オン ( D - 5 ) の合成

50

ジフェニルアミノベンズアルデヒド 1.8 g、メタノール 10 ml、ピロリジン 0.6 ml を混合し、80 °C にて 10 分間攪拌した。次いで、3-ブチル-2-[(2-エトキシカルボニルフェニル)イミノ]-1,3-オキサゾリジン-4-オン 1.95 g をメタノール 5 ml に溶かし、5 分かけて滴下後、90 °C に昇温し 7 時間攪拌した。

その後、90 °C で 7 時間攪拌した反応液には、目的物が粉末状に生成した。これをメタノール洗淨しながらフィルターを過したところ、3-ブチル-5-[(4-ジフェニルアミノフェニル)メチレン]-2-[(2-エトキシカルボニルフェニル)イミノ]-1,3-オキサゾリジン-4-オンが 2.4 g (収率 71%、純度 98%) で得られた。

上記他の例示化合物についても、出発物質、添加する化合物等を適宜選択することで、同様に合成することができる。

10

#### 【0049】

本発明の感光性組成物に含まれる特定構造を有する増感色素に関しては、さらに、平版印刷版用原版とした場合、その感光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、該増感色素と、付加重合性化合物構造（例えば、アクリロイル基やメタクリロイル基）とを、共有結合、イオン結合、水素結合等の方法により結合させる事で、露光膜の高強度化や、露光後の膜からの色素の不要な析出抑制を行う事ができる。

また、該増感色素と後述のチタノセン化合物などの活性剤やその他のラジカル発生パートナー（例えば、ハロゲン化アルキル、オニウム、過酸化物、ペイミダゾール、オニウム、ペイミダゾール等の還元分解性部位や、ボレート、アミン、トリメチルシリルメチル、カルボキシメチル、カルボニル、イミン等の酸化解裂性部位）との結合により、特に光重合開始系の濃度の低い状態での感光性を著しく高める事ができる。

20

#### 【0050】

さらに、本発明の感光性組成物を用いた平版印刷版用原版の好ましい使用態様である、(アルカリ)水系現像液への処理適性を高める目的に対しては、親水性部位（カルボキシル基並びにそのエステル、スルホン酸基並びにそのエステル、エチレンオキサイド基等の酸基もしくは極性基）の導入が有効である。

特にエステル型の親水性基は、平版印刷版用原版の感光層中では比較的疎水的構造を有するため相溶性に優れ、かつ、現像液中では、加水分解により酸基を生成し、親水性が増大するという特徴を有する。その他、例えば、平版印刷版用原版の感光層中での相溶性向上、結晶析出抑制のために適宜置換基を導入する事ができる。

30

例えば、ある種の感光系では、アリアル基やアリル基等の不飽和結合が相溶性向上に非常に有効である場合があり、また、分岐アルキル構造導入等の方法により、色素平面間の立体障害を導入する事で、結晶析出が著しく抑制できる。また、ホスホン酸基やエポキシ基、トリアルコキシシリル基等の導入により、金属や金属酸化物等の無機物への密着性を向上させる事ができる。そのほか、目的に応じ、増感色素のポリマー化等の方法も利用できる。

#### 【0051】

これらの増感色素のどの構造を用いるか、単独で使用するか 2 種以上併用するか、添加量はどうか、といった使用法の詳細は、最終的な感材の性能設計にあわせて適宜設定できる。例えば、増感色素を 2 種以上併用することで、平版印刷版用原版の感光層への相溶性を高める事ができる。

40

増感色素の選択は、感光性の他、使用する光源の発光波長でのモル吸光係数が重要な因子である。モル吸光係数の大きな色素を使用する事により、色素の添加量は比較的少なくできるので、経済的であり、かつ感光層の膜物性の点からも有利である。感光層の感光性、解像度や、露光膜の物性は光源波長での吸光度に大きな影響を受けるので、これらを考慮して増感色素の添加量を適宜選択する。

#### 【0052】

例えば、吸光度が 0.1 以下の低い領域では感度が低下する。また、ハレーションの影響により低解像度となる。但し、例えば 5 μm 以上の厚い膜を硬化せしめる目的に対しては、この様な低い吸光度の方がかえって硬化度をあげられる場合もある。また、吸光度が

50

3以上の様な高い領域では、感光層表面で大部分の光が吸収され、より内部での硬化が阻害され、例えば平版印刷版用原版として使用した場合には膜強度、基板密着性の不十分なものとなる。

比較的薄い膜厚で使用する平版印刷版用原版としての使用に際しては、増感色素の添加量は、感光層の吸光度が0.1から1.5の範囲、好ましくは0.25から1の範囲となるように設定するのが好ましい。

また、平版印刷版用原版として利用する場合には、増感色素の添加量は、通常、感光層成分100質量部に対し、0.05～30質量部、好ましくは0.1～20質量部、さらに好ましくは0.2～10質量部の範囲で使用する。

#### 【0053】

##### (A2) 活性剤化合物

次に、本発明における光開始系の第2の必須成分である活性剤化合物について説明する。

本発明における活性剤化合物とは、増感色素の光吸収により生じる電子励起状態との相互作用を経て化学変化を生じ、ラジカル又は酸を生成する化合物である。以下、このようにして生じたラジカル、酸を単に活性種と呼ぶ。これらの化合物が存在しない場合や、活性剤のみを単独で用いた場合には、実用上十分な感度が得られないが、前記、増感色素と活性化合物を併用する一つの態様として、これらを適切な化学的方法（増感色素と、活性剤化合物との化学結合による連結等）によって単一の化合物として利用することも可能である。このような技術思想は、例えば、特許第2720195号公報に開示されている。

#### 【0054】

通常これらの活性剤の多くは、次の、(1)から(3)の初期化学プロセスを経て活性種を生成するものと考えられる。即ち、(1)増感色素の電子励起状態から活性剤への電子移動反応に基づく、活性剤の還元的分解、(2)活性剤から増感色素の電子励起状態への電子移動に基づく、活性剤の酸化的分解、(3)増感色素の電子励起状態から活性剤へのエネルギー移動に基づく、活性剤の電子励起状態からの分解、である。個々の、活性剤化合物が上記(1)から(3)のどのタイプに属するかに関しては、曖昧な場合も多いが、本発明における、増感色素の大きな特徴は、これらの何れのタイプの活性剤と組み合わせても非常に高い増感効果を示すことにある。

#### 【0055】

具体的な活性剤化合物は当業者間で公知のものを制限なく使用することができる。具体的には、例えば、Bruce M. Monroeら著、Chemical Revue, 93, 435 (1993)やR.S.Davidson著、Journal of Photochemistry and biology A:Chemistry,73.81 (1993); J.P.Faussier, "Photoinitiated Polymerization-Theory and Applications":Rapra Review vol.9, Report, Rapra Technology(1998); M.Tsunooka et al., Prog.Polym.Sci., 21, 1 (1996)等に多く記載されている。また、前記(1)、(2)の機能を有する他の化合物群としては、さらに、F.D.Saeva, Topics in Current Chemistry, 156, 59 (1990); G.G.Maslak, Topics in Current Chemistry, 168, 1 (1993); H.B.Shuster et al, JACS, 112, 6329 (1990); I.D.F.Eaton et al, JACS, 102, 3298 (1980)等に記載されているような、酸化的もしくは還元的に結合解裂を生じる化合物群も知られる。

#### 【0056】

以下、好ましい活性剤の具体例に関し、(a)還元されて結合解裂を起こし活性種を生成するもの、(b)酸化されて結合解裂を起こし活性種を生成するもの、及び(c)その他のもの、に分類して説明するが、個々の化合物がこれらのどれに属するかに関しては通説がない場合も多く、本発明はこれらの反応機構に関する記述に制限を受けるものではない。

#### 【0057】

##### (a)還元されて結合解裂を起こし活性種を生成するもの

炭素-ハロゲン結合結合を有する化合物：還元的に炭素-ハロゲン結合が解裂し、活性種を発生すると考えられる(例えば、Polymer Preprints, Jpn., 41 (3) 542 (1992)に記

10

20

30

40

50

載れている)。活性種としては、ラジカル、酸を発生しうる。具体的には、例えば、ハロメチル - s - トリアジン類の他、M.P.Hutt, E.F.ElslagerおよびL.M.Merbel著, Journal of Heterocyclic Chemistry, 7, 511 (1970)に記載される合成方法により当業者が容易に合成しうるハロメチルオキサジアゾール類、また、ドイツ特許2641100号、同3333450号、同3021590号、同3021599号の各明細書に記載される化合物等が好適に使用できる。

【0058】

窒素 - 窒素結合もしくは、含窒素ヘテロ環 - 含窒素ヘテロ環結合を有する化合物：還元的に結合解裂を起こす(例えば、J.Pys.Chem., 96, 207 (1992)に記載されている)。具体的にはヘキサアリアルピイミダゾール類等が好適に使用される。生成する活性種はロフィンラジカルであり、必要に応じ水素供与体との併用で、ラジカル連鎖反応を開始するほか、ロフィンラジカルによる酸化反応を用いた画像形成も知られる(J.Imaging Sci., 30, 215 (1986)に記載される)。

10

【0059】

酸素 - 酸素結合を有する化合物：還元的に酸素 - 酸素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる(例えば、Polym.Adv.Technol., 1, 287 (1990)に記載されている)。具体的には、例えば、有機過酸化物類等が好適に使用される。活性種としてラジカルを発生しうる。

【0060】

オニウム化合物：還元的に炭素 - ヘテロ結合や、酸素 - 窒素結合が解裂し、活性種を発生すると考えられる(例えば、J.Photopolym.Sci.Technol., 3, 149 (1990)に記載されている)。具体的には例えば、欧州特許104143号明細書、米国特許4837124号明細書、特開平2-150848号公報、特開平2-96514号公報に記載されるヨードニウム塩類、欧州特許370693号、同233567号、同297443号、同297442号、同279210号、同422570号各明細書、米国特許3902144号、同4933377号、同4760013号、同4734444号、同2833827号各明細書に記載されるスルホニウム塩類、ジアゾニウム塩類(置換基を有しても良いベンゼンジアゾニウム等)、ジアゾニウム塩樹脂類(ジアゾジフェニルアミンのホルムアルデヒド樹脂等)、N-アルコキシピリジニウム塩類等(例えば、米国特許4,743,528号明細書、特開昭63-138345号、特開昭63-142345号、特開昭63-142346号、特公昭46-42363号各公報等に記載されるもので、具体的には1-メトキシ-4-フェニルピリジニウム テトラフルオロボレート等)、さらには特公昭52-147277号、同52-14278号、同52-14279号各公報記載の化合物が好適に使用される。活性種としてラジカルや酸を生成する。

20

30

【0061】

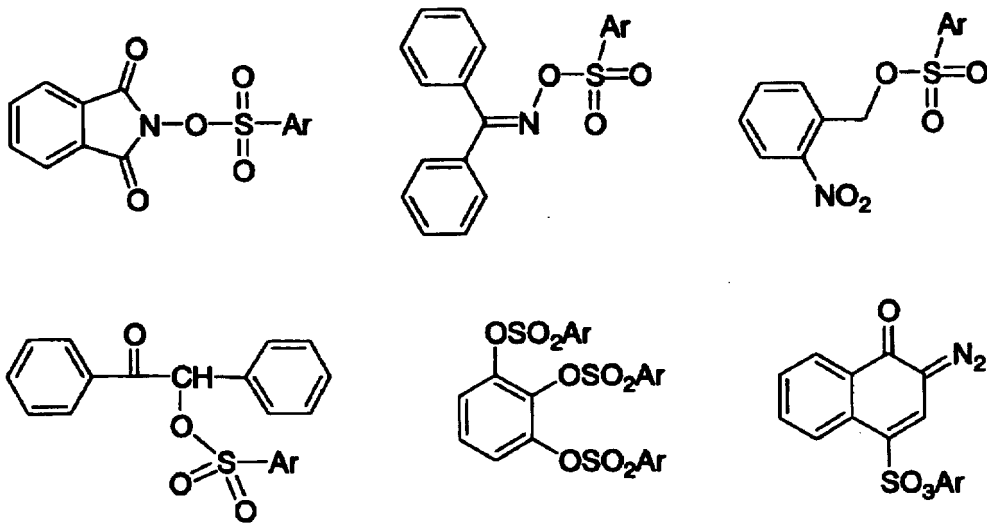
活性エステル類：スルホン酸やカルボン酸のニトロベンジルエステル類、スルホン酸やカルボン酸とN-ヒドロキシ化合物(N-ヒドロキシフタルイミドやオキシム等)とのエステル類、ピロガロールのスルホン酸エステル類、ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル類等は還元的に分解しうる。活性種としては、ラジカル、酸、を発生しうる。具体的な、スルホン酸エステル類の例としては、欧州特許0290750号、同046083号、同156153号、同271851号、同0388343号、米国特許3901710号、同4181531号の各明細書、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号の各公報に記載されるニトロベンジルエステル化合物、欧州特許0199672号、同84515号、同199672号、同044115号、同0101122号、米国特許4618564号、同4371605号、同4431774号の各明細書、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平4-365048号の各公報記載のイミノスルホネート化合物、特公昭62-6223号、特公昭63-14340号、特開昭59-174831号各公報に記載される化合物等が挙げられ、さらに、例えば下記に示すような化合物が挙げられる。

40

【0062】

50

## 【化8】



10

## 【0063】

(式中、Arは置換されても良い芳香族基または脂肪族基を表す。)

20

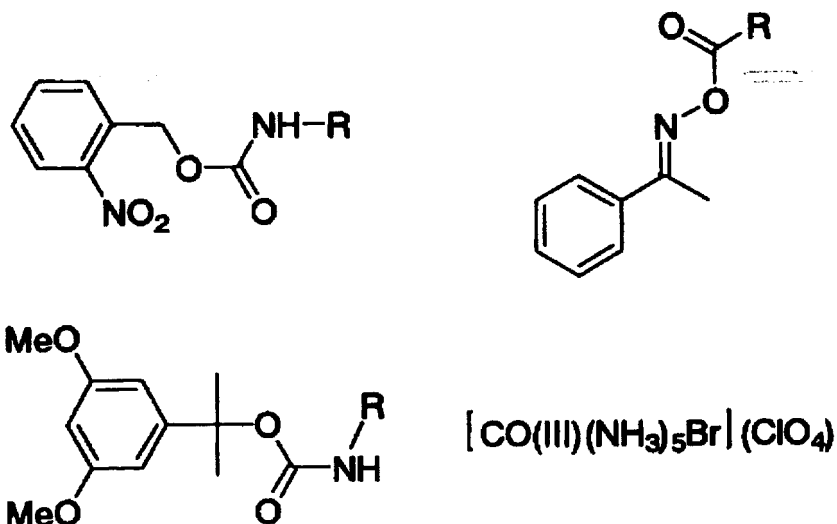
また、活性種として塩基を生成することも可能であり、例えば下記のような化合物群が知られる。

## 【0064】

フェロセン、鉄アレーン錯体類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。具体的には例えば、特開平1-304453号、特開平1-152109号各公報に開示されている。

## 【0065】

## 【化9】



30

40

## 【0066】

(式中Rは置換されても良い脂肪族基または芳香族基を表す。)

ジスルホン類：還元的にS-S結合解裂を起こし酸を発生しうる。例えば特開昭61-166544号公報に記載されるようなジフェニルジスルホン類が知られる。

## 【0067】

(b) 酸化されて結合解裂を起こし活性種を生成するもの

50



アルキルアート錯体：酸化的に炭素 - ヘテロ結合が解裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる（例えば、J. Am. Chem. Soc., 112, 6329 (1990)に記載される）。具体的には例えば、トリアリールアルキルボレート類が好適に使用される。

【0068】

アルキルアミン化合物：酸化により窒素に隣接した炭素上のC - X結合が解裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる（例えば、J. Am. Chem. Soc., 116, 4211 (1994)に記載される）。Xとしては、水素原子、カルボキシル基、トリメチルシリル基、ベンジル基等が好適である。具体的には、例えば、エタノールアミン類、N - フェニルグリシン類、N - トリメチルシリルメチルアニリン類等が挙げられる。

【0069】

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

【0070】

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

【0071】

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

【0072】

(c) その他

増感機構は明確ではないが、活性剤として機能しうるものも多い。チタノセン、フェロセン等の有機金属化合物や芳香族ケトン、アシルフォスフィン、ビスアシルフォスフィン類等が挙げられ、活性種としては、ラジカル、酸を発生しうる。

【0073】

以下、本発明に使用される活性剤化合物の内、感度や安定性に特に優れる好ましい化合物群を具体的に例示する。

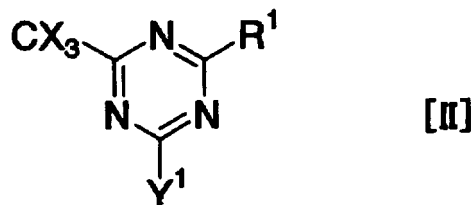
【0074】

(1) ハロメチルトリアジン類

下記式 [II] で表される化合物が挙げられる。特にラジカル発生、酸発生能にすぐれる。

【0075】

【化10】



【0076】

式 [II] 中、X はハロゲン原子を表す。Y<sup>1</sup> は - CX<sub>3</sub>、- NH<sub>2</sub>、- NHR<sup>1'</sup>、- NR<sup>1'2</sup>、- OR<sup>1'</sup> を表す。ここで R<sup>1'</sup> 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す。R<sup>1</sup> は - CX<sub>3</sub>、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す。

【0077】

10

20

30

40

50

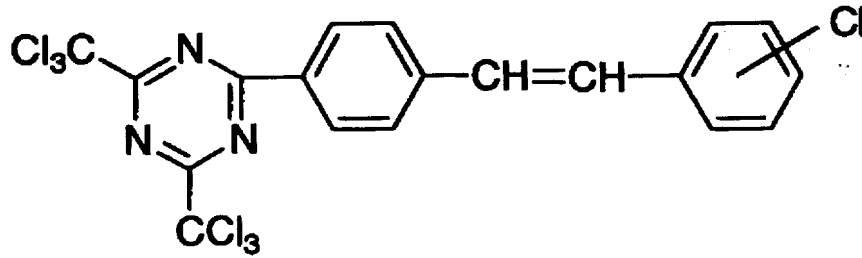
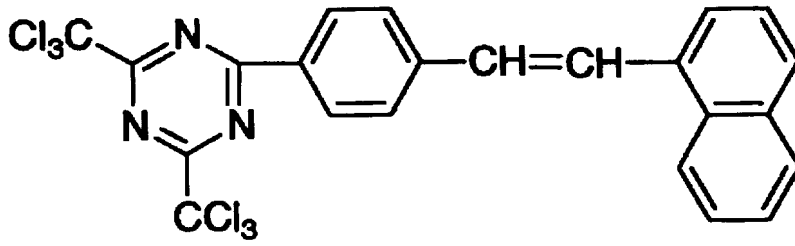
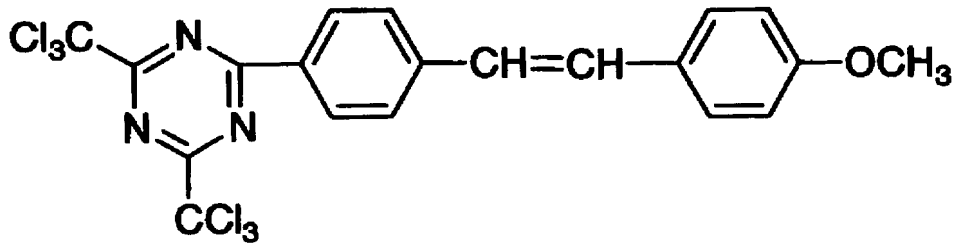
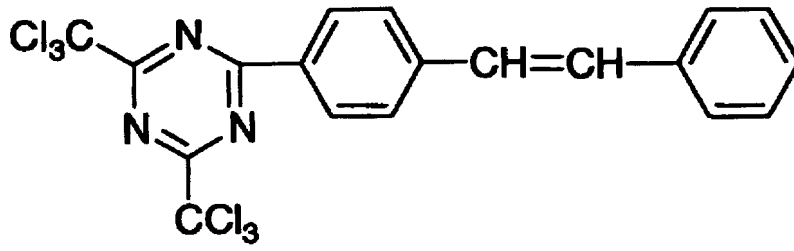
このような化合物の具体例としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924 (1969) 記載の化合物、例えば、2 - フェニル - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - クロルフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (2', 4' - ジクロルフェニル) - 4,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

【0078】

10

20

【化 1 1】



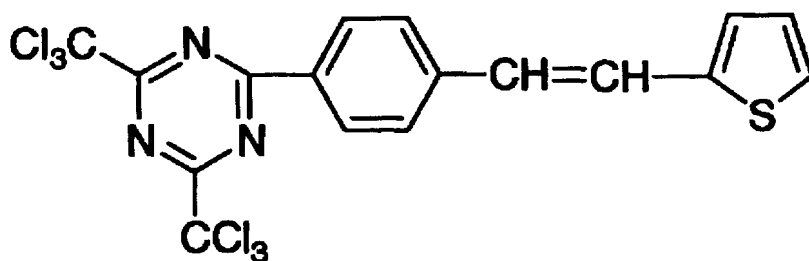
10

20

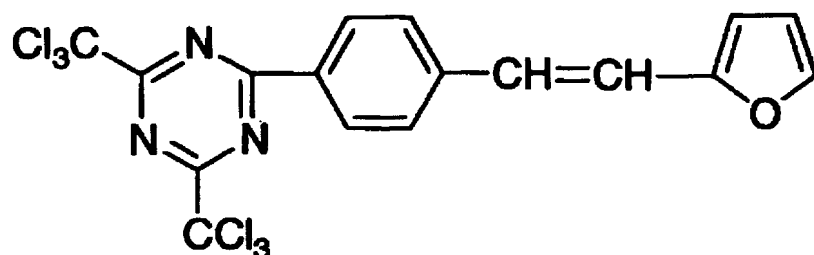
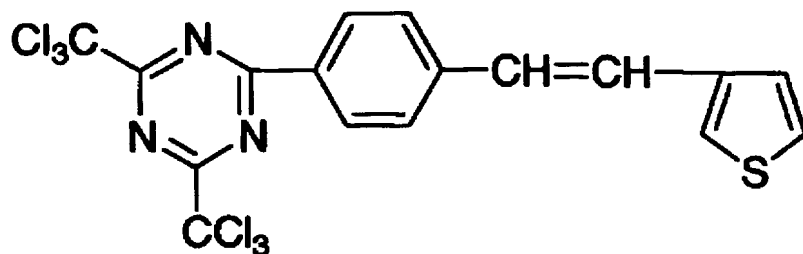
30

【 0 0 7 9 】

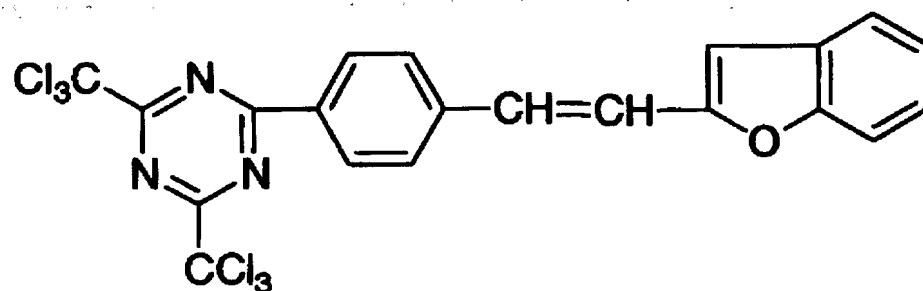
【化12】



10



20



30

【0080】

また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem., 29, 1527 (1964)記載の化合物、例えば2-メチル-4,6-ビス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(ジブロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げるこ

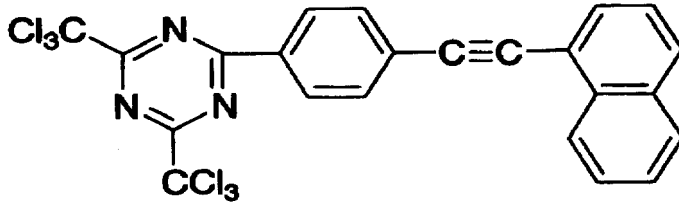
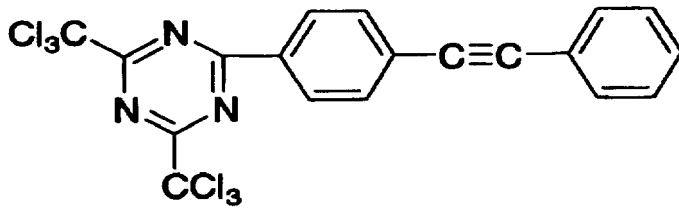
40

【0081】

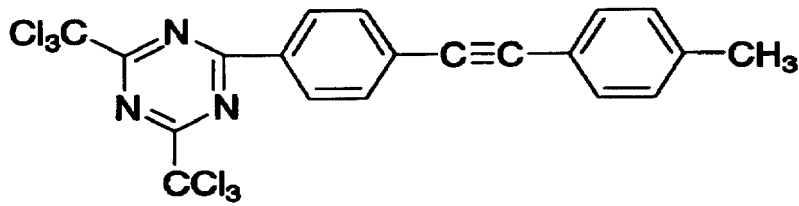
さらに特開昭62-58241号公報記載の化合物、例えば下記の化合物を挙げるこ

【0082】

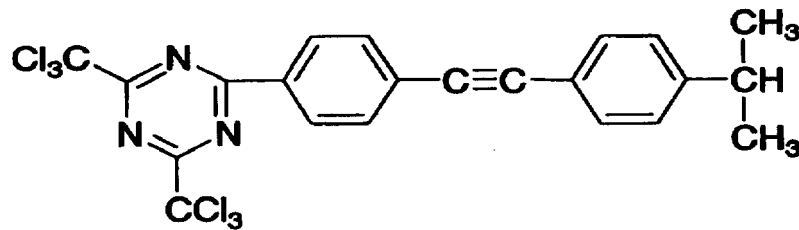
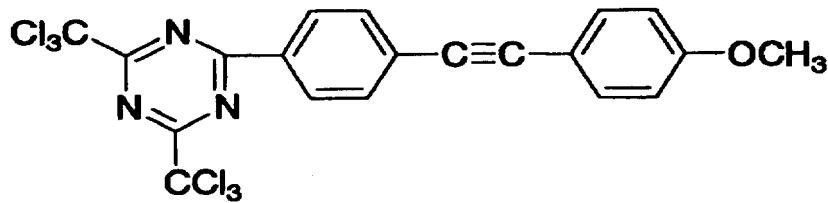
【化13】



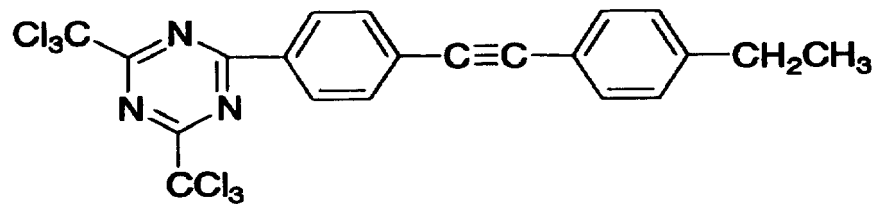
10



20



30



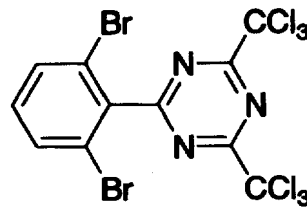
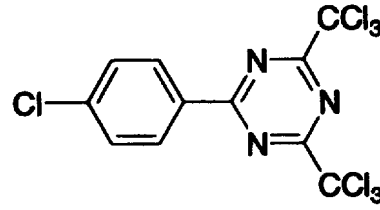
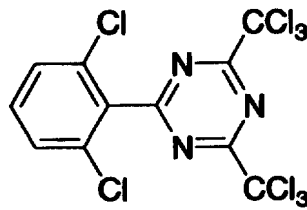
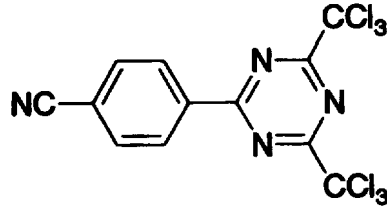
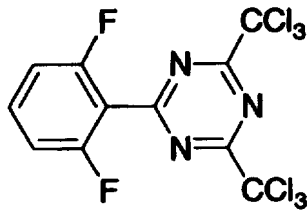
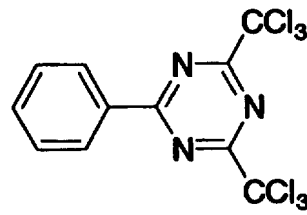
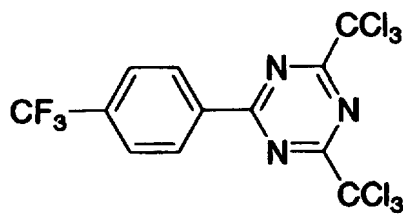
【0083】

40

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

【0084】

## 【化 1 4】



10

20

## 【 0 0 8 5 】

## ( 2 ) チタノセン類

活性剤として特に好適に用いられる、チタノセン化合物は、前記した増感色素との共存下で光照射した場合、活性種を発生し得るチタノセン化合物であればいずれであってもよく、例えば、特開昭 5 9 - 1 5 2 3 9 6 号、特開昭 6 1 - 1 5 1 1 9 7 号、特開昭 6 3 - 4 1 4 8 3 号、特開昭 6 3 - 4 1 4 8 4 号、特開平 2 - 2 4 9 号、特開平 2 - 2 9 1 号、特開平 3 - 2 7 3 9 3 号、特開平 3 - 1 2 4 0 3 号、特開平 6 - 4 1 1 7 0 号の各公報に記載されている公知の化合物を適宜に選択して用いることができる。

30

## 【 0 0 8 6 】

さらに具体的には、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 - ビス - 2, 6 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - 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 - (ピル - 1 - イル) フェニル) チタニウム等を挙げることができる。

40

## 【 0 0 8 7 】

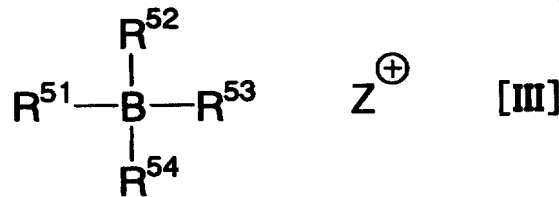
## ( 3 ) ポレート塩化合物

50

下記式 [ I I I ] で表されるボレート塩類はラジカル発生能に優れる。

【 0 0 8 8 】

【 化 1 5 】



10

【 0 0 8 9 】

式 [ I I I ] 中、 $\text{R}^{51}$ 、 $\text{R}^{52}$ 、 $\text{R}^{53}$ および $\text{R}^{54}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、各々置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアルキニル基、または置換もしくは無置換の複素環基を示し、 $\text{R}^{51}$ 、 $\text{R}^{52}$ 、 $\text{R}^{53}$ および $\text{R}^{54}$ 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、 $\text{R}^{51}$ 、 $\text{R}^{52}$ 、 $\text{R}^{53}$ および $\text{R}^{54}$ のうち、少なくとも1つは置換または無置換のアルキル基である。 $\text{Z}^+$ はアルカリ金属カチオンまたは第4級アンモニウムカチオンを示す。

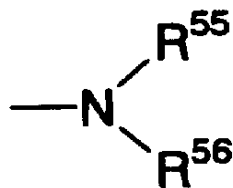
【 0 0 9 0 】

20

上記 $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{54}$ 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、下記の基、

【 0 0 9 1 】

【 化 1 6 】



30

【 0 0 9 2 】

（ここで $\text{R}^{55}$ 、 $\text{R}^{56}$ は独立して水素原子、炭素数1～14のアルキル基、またはアリール基を示す。）、 $-\text{COOR}^{57}$ （ここで $\text{R}^{57}$ は水素原子、炭素数1～14のアルキル基、またはアリール基を示す。）、 $-\text{COOR}^{58}$ または $-\text{OR}^{59}$ （ここで $\text{R}^{58}$ は炭素数1～14のアルキル基、またはアリール基を示す。）を置換基として有するものが含まれる。

40

【 0 0 9 3 】

上記 $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{54}$ 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、または炭素数1～14のアルキル基を有するものが含まれる。

【 0 0 9 4 】

上記 $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{54}$ 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。

【 0 0 9 5 】

上記 $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{54}$ のアルキニル基としては、炭素数2～28の直鎖または分枝のものが含

50

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。

【0096】

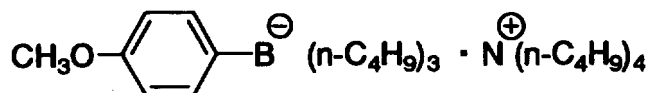
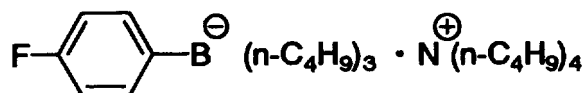
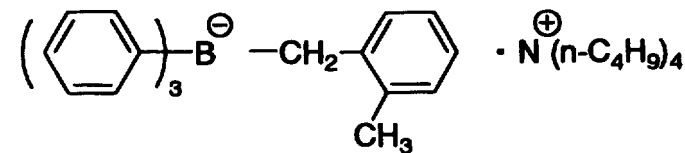
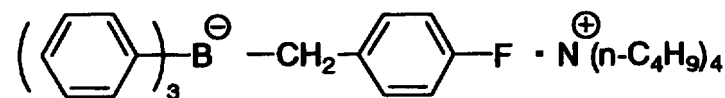
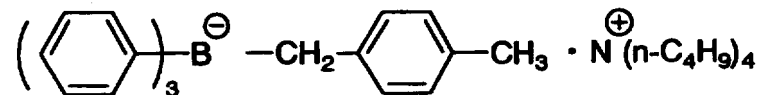
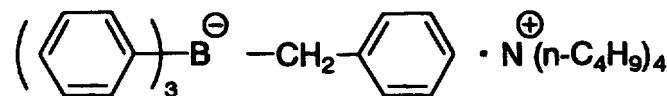
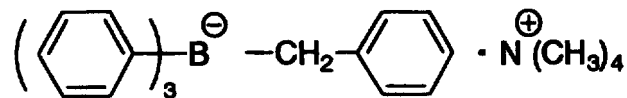
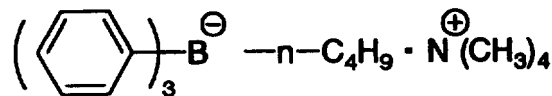
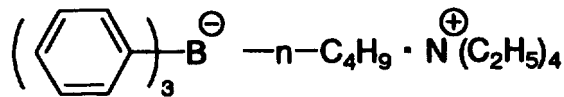
また、上記 R<sup>51</sup> ~ R<sup>54</sup> の複素環基としては N、S および O の少なくとも 1 つを含む 5 員環以上、好ましくは 5 ~ 7 員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。さらに置換基として前述の置換アリール基の置換基として挙げたものを有していてもよい。

【0097】

式 [ I I I ] で示される化合物例としては具体的には米国特許第 3 5 6 7 4 5 3 号、同 4 3 4 3 8 9 1 号、ヨーロッパ特許第 1 0 9 7 7 2 号、同 1 0 9 7 7 3 号の各明細書に記載されている化合物および以下に示すものが挙げられる。

【0098】

【化 17】



【0099】

(4) ヘキサアリールピイミダゾール類

安定性に優れ、高感度なラジカル発生が可能である。具体的には、2, 2'-ビス(o-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルピイミダゾール、2, 2'-ビス(o-プロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルピイミダゾール、2, 2

10

20

30

40

50



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

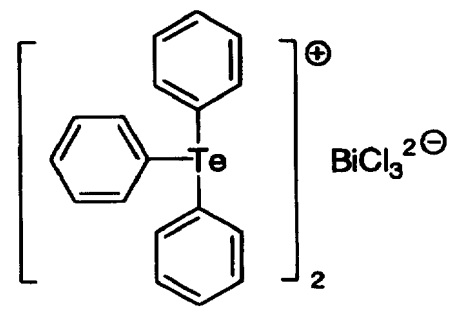
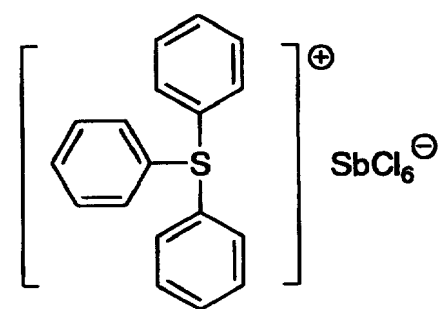
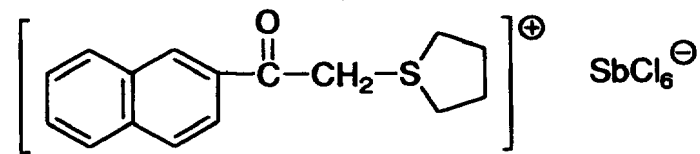
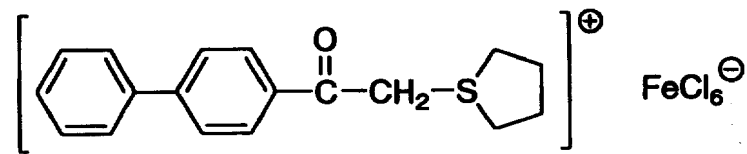
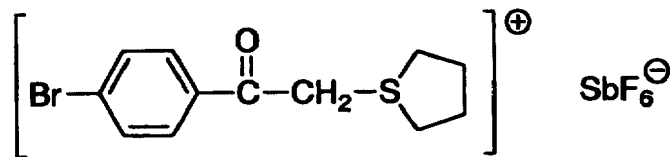
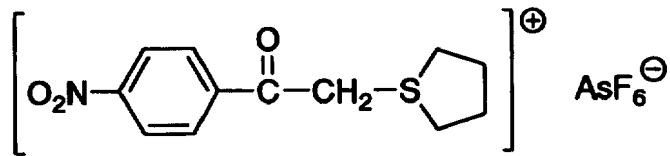
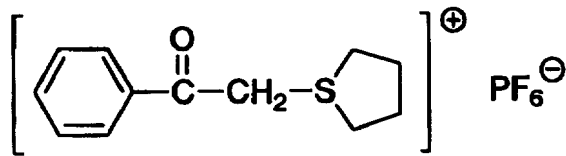
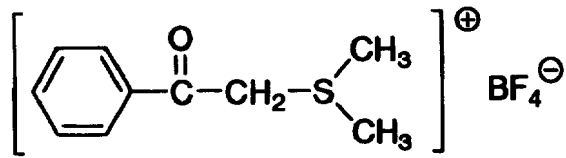
【 0 1 0 0 】

( 5 ) オニウム塩化合物

周期律表の 1 5 ( 5 B )、 1 6 ( 6 B )、 1 7 ( 7 B ) 族元素、具体的には N、P、As、Sb、Bi、O、S、Se、Te、I のオニウム化合物は感度にすぐれた活性剤である、特にヨードニウム塩やスルホニウム塩、とりわけ、ジアリールヨードニウム、トリアリールスルホニウム塩化合物は感度と保存安定性の両方の観点で極めて優れている。酸、および/またはラジカルの発生が可能であり、これらは目的に応じて、使用条件を適宜選択することで使い分けることができる。具体的には以下の化合物が挙げられる。

【 0 1 0 1 】

【化 1 8】



10

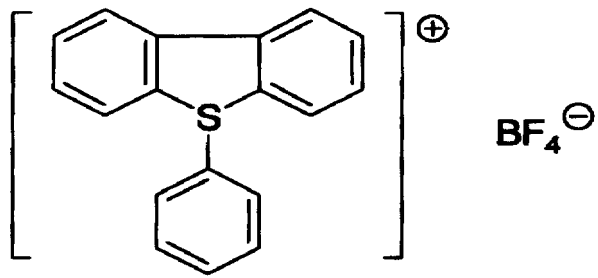
20

30

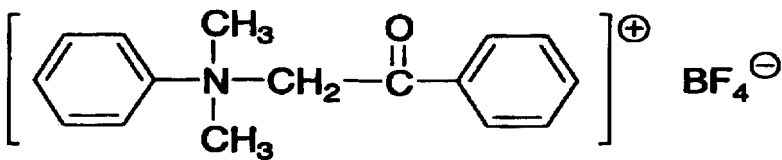
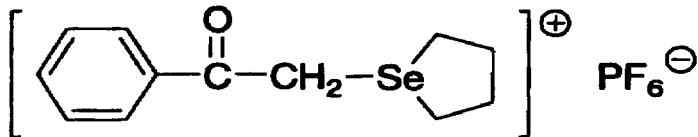
【 0 1 0 2】

40

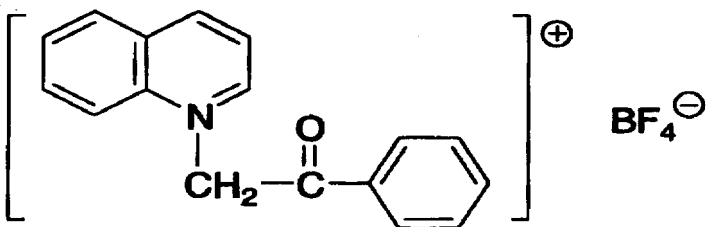
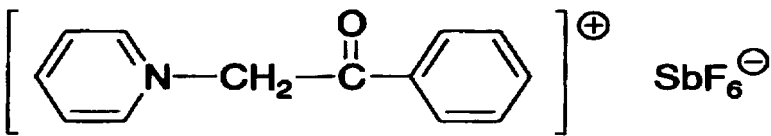
【化 1 9】



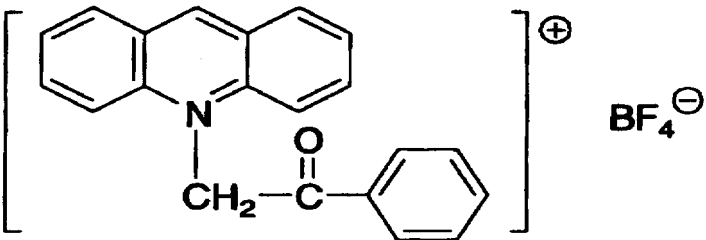
10



20



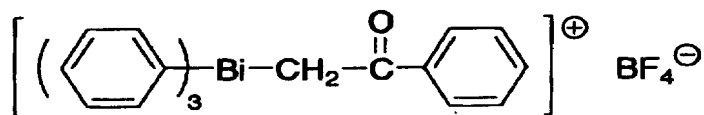
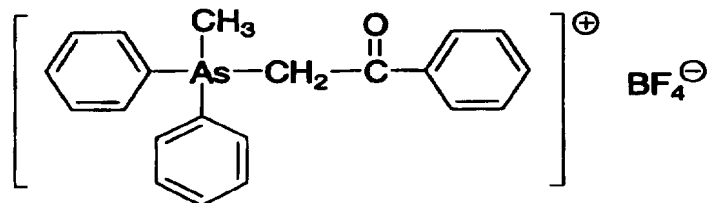
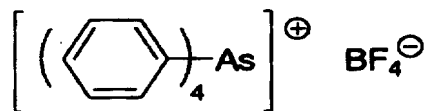
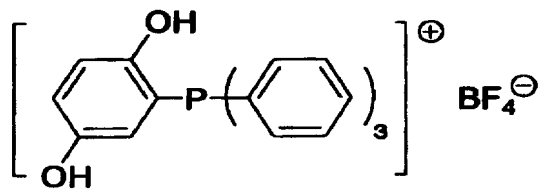
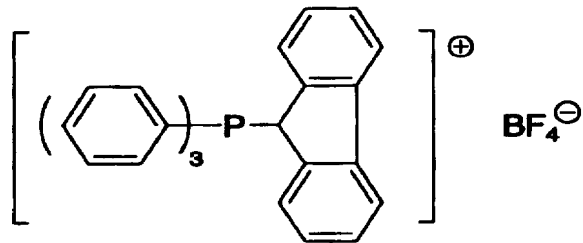
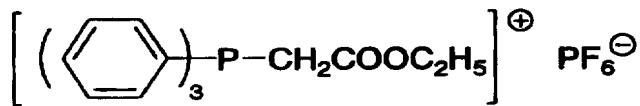
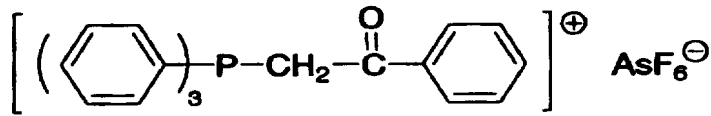
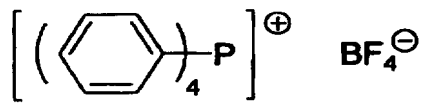
30



【 0 1 0 3】

40

【化 2 0】



【 0 1 0 4】

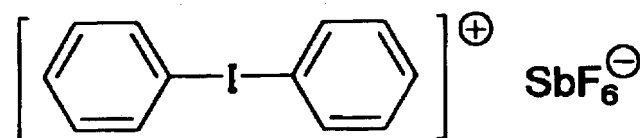
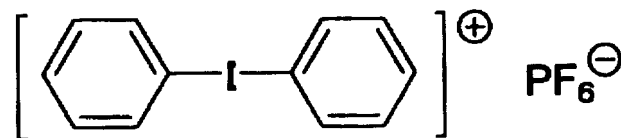
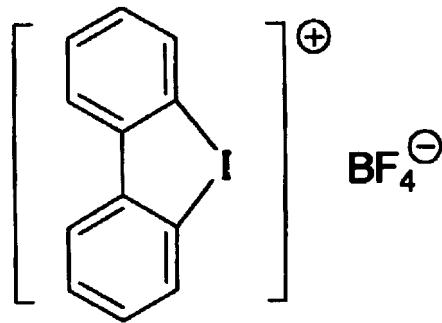
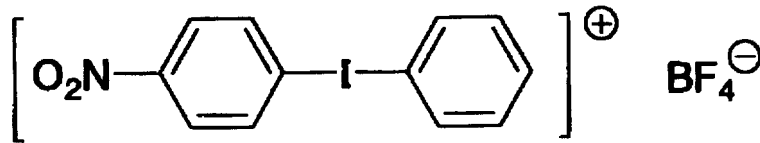
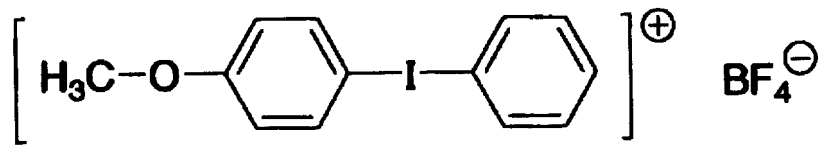
10

20

30

40

【化 2 1】



10

20

30

【 0 1 0 5 】

( 6 ) 有機過酸化物

有機過酸化物型の活性剤を用い場合、活性種としてラジカルの発生を非常に高感度で行うことができる。

【 0 1 0 6 】

本発明に使用される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、例えば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( t - 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( t - ブチルパーオキシ)シクロヘキサノン、2, 2 - ビス( t - ブチルパーオキシ)ブタン、t - 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 - t - ブチルパーオキシド、t - ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス( t - 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( t - ブチルパーオキシ)ヘキサノン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ( t - ブチルパーオキシ)ヘキシン - 3、アセチルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパー

40

50

オキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5 - トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、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サイド、メタ - トルオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ(3 - メチル - 3 - メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシピバレート、t - ブチルパーオキシネオデカノエート、t - ブチルパーオキシオクタノエート、t - ブチルパーオキシ - 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシラウレート、t - ブチルパーオキシベンゾエート、ジ - t - ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサノエート、t - ブチル過酸化マレイン酸、t - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、3, 3', 4, 4' - テトラ - (t - ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ - (t - 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

## 【0107】

20

これらの中で、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。

活性剤化合物の好ましい例としては、チタノセン化合物、トリアジン化合物が挙げられ、さらに好ましくはチタノセン化合物が挙げられる。

## 【0108】

30

以上述べた活性剤に関しても、先の増感色素と同様、さらに、感光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、増感色素や、付加重合性不飽和化合物その他の活性剤パートとの結合、親水性部位の導入、相溶性向上、結晶析出抑制のための置換基導入、密着性を向上させる置換基導入、ポリマー化等の方法が利用できる。

## 【0109】

これらの活性剤化合物の使用法に関しても、先述の増感色素同様、感材の性能設計により適宜、任意に設定できる。例えば、2種以上併用することで、感光層への相溶性を高めることができる。活性剤化合物の使用量は通常多い方が感光性の点で有利であり、感光層成分100質量部に対し、0.5 ~ 80質量部、好ましくは1 ~ 50質量部の範囲で用いることで十分な感光性が得られる。一方、例えばチタノセン化合物のように、活性剤自身が可視光に吸収を持つような場合、黄色等、白色灯化での使用に際しては、500nm付近の光によるカブリ性の点から活性剤の使用量は少ないことが好ましいが、本発明の増感色素との組み合わせにより活性剤化合物の使用量は6質量部以下、さらに1.9質量部以下、さらには1.4質量部以下にまで下げて十分な感光性を得ることができる。

40

## 【0110】

(B) ラジカルまたは酸の少なくともいずれかによって反応する重合性化合物

本発明の感光性組成物は、前述の光重合開始系その他、ラジカルまたは酸の少なくともいずれかによって反応しその物理的または化学的特性が変化して保持される化合物を含有する。

このような化合物としては、具体的には少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を

50

有する付加重合性化合物であり、より詳細には、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定すること無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類があげられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。

10

**【0111】**

また、ヒドロキシル基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。

また、イソシアナト基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、ハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。

20

また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

**【0112】**

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、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。

30

**【0113】**

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

40

**【0114】**

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

50

ジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

【0115】

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

10

。その他のエステル为例として、例えば、特公昭46-27926号、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号各公報記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号各公報記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

さらに、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【0116】

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。

20

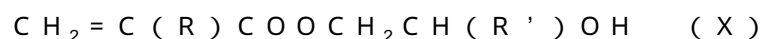
その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報記載のシクロヘキシレン構造を有するものをあげる事ができる。

【0117】

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

30

【0118】



(ただし、RおよびR'は、それぞれ独立してHまたはCH<sub>3</sub>を示す。)

【0119】

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

【0120】

さらに、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号各公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによっては、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

40

【0121】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号各公報記載の特定の不飽和化合物や、特開平

50



2 - 2 5 4 9 3 号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭 6 1 - 2 2 0 4 8 号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 2 0、No. 7、3 0 0 ~ 3 0 8 ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

#### 【0122】

これらの重合性化合物について、どのような構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な感材の性能設計にあわせて、任意に設定できる。例えば次のような観点から選択される。感光スピードの点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上がこのましい。また、平版印刷版用の感光層に用いた場合、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基(例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、感光性と、強度を両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や、疎水性の高い化合物は感光スピードや、膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、該感光層中の他の成分(例えば後述のバインダーポリマー、前述の光重合開始剤(系)、後述の着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうる事がある。また、支持体、オーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

#### 【0123】

該感光層中の重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましく無い相分離が生じたり、感光層の粘着性による製造工程上の問題(例えば、感材成分の転写、粘着に由来する製造不良)や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、好ましい配合比は、多くの場合、組成物全成分に対して5~80質量%、好ましくは25~75質量%である。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

#### 【0124】

##### (C) バインダーポリマー

本発明の感光性組成物を、その好ましい実施形態である平版印刷版用原版の感光層への適用に際しては、前述の光重合開始系および重合性化合物の他にさらにバインダーポリマーを使用することが好ましい。バインダーとしては線状有機高分子重合体を含有させることが好ましい。このような「線状有機高分子重合体」としては、どれを使用しても構わない。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とする水あるいは弱アルカリ水可溶性または膨潤性である線状有機高分子重合体を選択される。

線状有機高分子重合体は、組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭 5 9 - 4 4 6 1 5 号、特公昭 5 4 - 3 4 3 2 7 号、特公昭 5 8 - 1 2 5 7 7 号、特公昭 5 4 - 2 5 9 5 7 号、特開昭 5 4 - 9 2 7 2 3 号、特開昭 5 9 - 5 3 8 3 6 号、特開昭 5 9 - 7 1 0 4 8 号各公報に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

#### 【0125】

特にこれらの中で〔ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体および〔アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体は、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【0126】

また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号各公報、および特開平13-312062号公報等に記載される、酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。また、特開平11-171907号公報記載のアミド基を有するバインダーは、優れた現像性と膜強度を併せ持ち、好適である。

10

【0127】

さらにこの他に水溶性線状有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。これらの線状有機高分子重合体は全組成物中に任意な量を混和させることができる。しかし90質量%を超える場合には形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは30~85質量%である。また光重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と線状有機高分子重合体は、質量比で1/9~7/3の範囲とするのが好ましい。好ましい実施様態においてバインダーポリマーは実質的に水不要でアルカリに可溶なものが用いられる。そうすることで、現像液として、環境上好ましくない有機溶剤を用いないかもしくは非常に少ない使用量に制限できる。この様な使用方法においてはバインダーポリマーの酸価(ポリマー1gあたりの酸含率を化学等量数で表したものと)分子量は画像強度と現像性の観点から適宜選択される。好ましい酸価は、0.4~3.0 meq/gであり好ましい分子量は3000から50万の範囲で、より好ましくは、酸価が0.6~2.0分子量が1万から30万の範囲である。

20

【0128】

(D) その他の成分

本発明の感光性組成物を平版印刷版用原版等の画像記録材料の感光層として用いるには、さらにその用途、製造方法等に適したその他の成分を適宜添加することができる。

30

以下、好ましい添加剤に関し例示する。

(D1) 共増感剤

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

40

【0129】

(a) 還元されて活性ラジカルを生成する化合物

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

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

酸素-酸素結合を有する化合物：還元的に酸素-酸素結合が解裂し、活性ラジカルを発

50

生ずると考えられる。具体的には、例えば、有機過酸化物類等が好適に使用される。

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

フェロセン、鉄アレーン錯体類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。

#### 【0130】

(b) 酸化されて活性ラジカルを生成する化合物

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

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

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

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

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

#### 【0131】

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

#### 【0132】

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

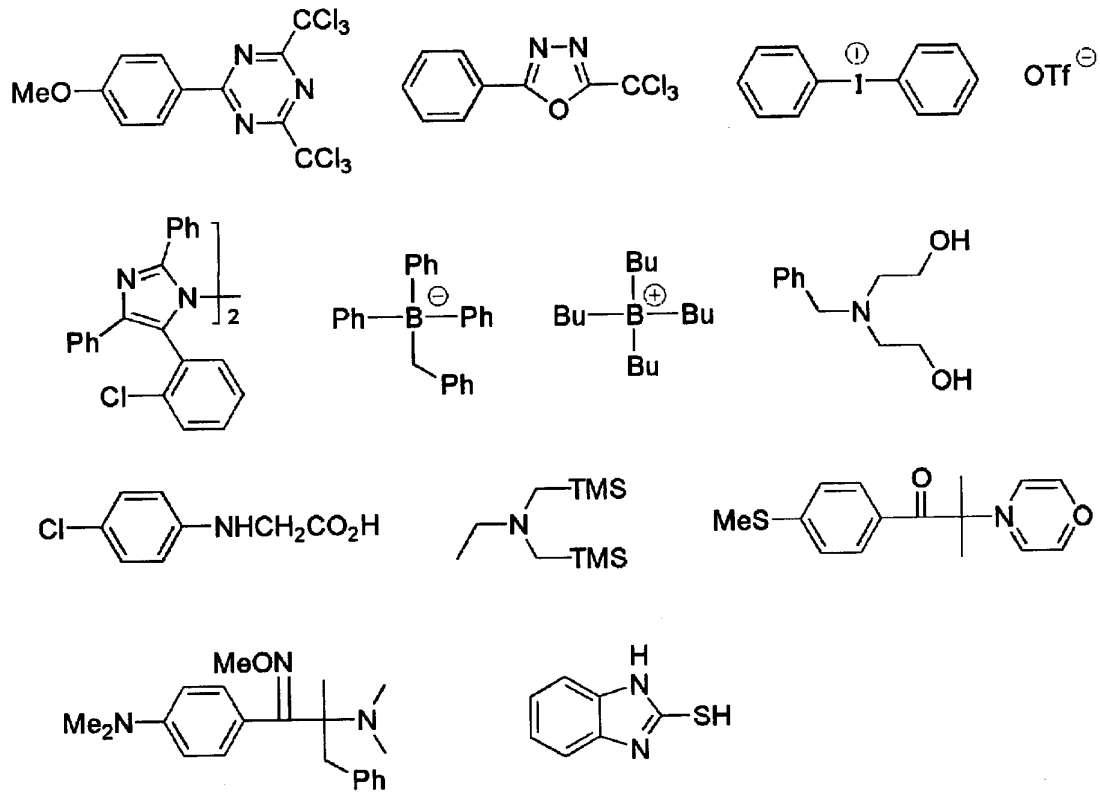
#### 【0133】

10

20

30

## 【化 2 2】



10

20

## 【0134】

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

30

## 【0135】

## (D2) 熱重合防止剤

また、本発明の感光性組成物においては、以上の基本成分の他に、その製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を防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。また平版印刷版用原版等の感光層として塗布する場合、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該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。

40

## 【0136】

## (D3) 着色剤等

50

本発明の感光性組成物を平版印刷版用原版等の画像記録材料の感光層として用いる場合、さらに、該感光層の着色を目的として染料もしくは顔料の着色剤を添加してもよい。これにより、平版印刷版用原版としての、製版後の視認性や、画像濃度測定機適性といったいわゆる検版性を向上させる事ができる。

着色剤としては、多くの染料は光重合系感光層の感度の低下を生じるので、特に顔料の使用が好ましい。具体例としては例えばフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料などの染料がある。染料およ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。

【0137】

(D4) その他の添加剤

本発明の感光性組成物を平版印刷版用原版等の感光層に用いる場合、さらに、その硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他可塑剤、該感光層表面のインク着肉性を向上させうる感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。

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

【0138】

また、後述する平版印刷版用原版の感光層の膜強度(耐刷性)向上を目的とした、現像後の加熱・露光の効果を強化するための、UV開始剤や、熱架橋剤等の添加もできる。

その他、該感光層と支持体との密着性向上や、未露光感光層の現像除去性を高めるための添加剤、中間層を設ける事を可能である。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、後述の基板と比較的強い相互作用を有する化合物の添加や下塗りにより、密着性が向上し、耐刷性を高める事が可能であり、一方ポリアクリル酸や、ポリスルホン酸のような親水性ポリマーの添加や下塗りにより、非画像部の現像性が向上し、汚れ性の向上が可能となる。

【0139】

本発明の感光性組成物を平版印刷版用原版等の画像記録材料の感光層として支持体上に塗布する際には、種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -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。

【0140】

前記感光層の支持体被覆量は、主に、感光層の感度、現像性、露光膜の強度・耐刷性に影響しうるもので、用途に応じ適宜選択することが望ましい。被覆量が少なすぎる場合には、耐刷性が十分でなくなる。一方多すぎる場合には、感度が下がり、露光に時間がかかる上、現像処理にもより長い時間を要するため好ましくない。本発明の感光性組成物の主

10

20

30

40

50

要な使用目的である走査露光用平版印刷版としては、その被覆量は乾燥後の質量で約 0 . 1 g / m<sup>2</sup> ~ 約 1 0 g / m<sup>2</sup> の範囲が適当である。より好ましくは 0 . 5 ~ 5 g / m<sup>2</sup> である。

#### 【 0 1 4 1 】

##### ( E ) 支持体

本発明の感光性組成物の主要な使用目的の一つである、平版印刷版用原版を得るには該感光性組成物からなる感光層を、表面が親水性の支持体上に設ける事が望ましい。親水性の支持体としては、従来公知の平版印刷版用原版に使用される親水性支持体を限定無く使用することができる。

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

#### 【 0 1 4 2 】

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あげられ、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 4 8 - 1 8 3 2 7 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。

#### 【 0 1 4 3 】

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 1 0 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 . 1 mm ~ 0 . 6 mm 程度、好ましくは 0 . 1 5 mm ~ 0 . 4 mm、特に好ましくは 0 . 2 mm ~ 0 . 3 mm である。

#### 【 0 1 4 4 】

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、磷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。

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、パフ研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 5 4 - 6 3 9 0 2 号公報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。

#### 【 0 1 4 5 】

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たアルミニウム板が好ましく使用できる。特公昭47-5125号公報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またはそれらの塩の水溶液または非水溶液の単独また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。

また、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も有効である。

#### 【0146】

さらに、特公昭46-27481号、特開昭52-58602号、特開昭52-30503号各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、上記陽極酸化処理および珪酸ソーダ処理を組合せた表面処理も有用である。

さらにまた、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。

#### 【0147】

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および共重合体、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。

さらに特開平7-159983号公報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用いられる。

#### 【0148】

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。この様な表面層としては例えば米国特許第3055295号明細書や、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、ポリビニルアルコール、珪酸類からなるゾルゲル膜等を上げる事ができる。

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感光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。

#### 【0149】

##### (F) 保護層

本発明の感光性組成物の望ましい使用態様である、走査露光用平版印刷版においては、通常、露光を大気中で行うため、該感光性組成物からなる層の上に、さらに、保護層を設ける事が好ましい。

保護層は、感光層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の感光層への混入を防止し、大気中での露光を可能とする。従って、この様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、さらに、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、感光層との密着性に優れ、かつ露光後の現像工程で容易に除去できる事が望ましい。この様な、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号明細書および特開昭55-49729号公報に詳しく記載されている。

#### 【0150】

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事がよく、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られていが、これらの内、ポリビニルアルコールを主成分として用いる事が、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

10

20

30

40

50

ル単位を含有する限り、一部がエステル、エーテルおよびアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。ポリビニルアルコールの具体例としては71～100%加水分解され、分子量が300から2400の範囲のものをあげる事ができる。

【0151】

具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217E、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等があげられる。

10

【0152】

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

20

【0153】

これに対し、これら2層間の接着性を改善すべく種々の提案がなされている。たとえば、ポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョンまたは水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20～60質量%混合し、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。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事ができる。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号明細書および特開昭55-49729号公報に詳しく記載されている。

【0154】

さらに、保護層に他の機能を付与する事もできる。例えば、露光に使う、350nmから450nmの光の透過性に優れ、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事ができる。

30

【0155】

本発明の感光性組成物を用いた感光材料を平板印刷版用原版等の画像記録材料として使用する際には、通常、画像露光したのち、現像液で感光層の未露光部を除去し、画像を得る。これらの感光性組成物を平板印刷版用原版に使用する際、その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また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。

40

【0156】

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-ブ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号および同第3615480号各明細書に記載されているものを挙げる事ができる。さらに、特開昭50-26601号、同5

50



8 - 5 4 3 4 1号、特公昭56 - 3 9 4 6 4号、同56 - 4 2 8 6 0号の各公報に記載されている現像液も優れている。

【0157】

特に好ましい現像液としては、特開2002 - 202616号公報に記載の、下記式で表される非イオン性化合物を含有し、pHが11.5 ~ 12.8であり、かつ3 ~ 30 mS / cmの電導度を有する現像液が挙げられる。

A - W

(式中、AはA - HのLog Pが1.5以上の疎水性有機基を表し、WはW - HのLog Pが1.0未満の非イオン性の親水性有機基を表す。)

【0158】

その他、本発明の感光性組成物を感光層に用いた平版印刷版用原版からの平版印刷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、全面を加熱しても良い。この様な加熱により、該感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上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事も有効である。通常現像前の加熱は150以下の穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、非画像部迄がかぶってしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は200 ~ 500の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

【0159】

本発明の感光性組成物を感光層に用いた平版印刷版用原版の露光方法は、公知の方法を制限なく用いる事ができる。望ましい、光源の波長は350 nmから450 nmであり、具体的にはInGaAs系半導体レーザーが好適である。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等の何れでも良い。また、該感光層成分は、高い水溶性のものを使用する事で、中性の水や弱アルカリ水に可溶とすることもできるが、この様な構成の平版印刷版用原版は印刷機上に装填後、機上で露光 - 現像といった方式を行う事もできる。

【0160】

また、本発明による光重合性組成物に対するその他の露光光線としては、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、可視および紫外の各種レーザーランプ、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等も使用できる。

350 nm ~ 450 nm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、Arイオンレーザー(364 nm、351 nm、10 mW ~ 1 W)、Krイオンレーザー(356 nm、351 nm、10 mW ~ 1 W)、He - Cdレーザー(441 nm、325 nm、1 mW ~ 100 mW)、固体レーザーとして、Nd : YAG (YVO<sub>4</sub>)とSHG結晶×2回の組み合わせ(355 nm、5 mW ~ 1 W)、Cr : LiSAFとSHG結晶の組み合わせ(430 nm、10 mW)、

【0161】

半導体レーザー系として、KNbO<sub>3</sub>リング共振器(430 nm、30 mW)、導波型波長変換素子とAlGaAs、InGaAs半導体の組み合わせ(380 nm ~ 450 nm、5 mW ~ 100 mW)、導波型波長変換素子とAlGaInP、AlGaAs半導体の組み合わせ(300 nm ~ 350 nm、5 mW ~ 100 mW)、AlGaInN(350 nm ~ 450 nm、5 mW ~ 30 mW)その他、パルスレーザーとしてN<sub>2</sub>レーザー(337 nm、パルス0.1 ~ 10 mJ)、XeF(351 nm、パルス10 ~ 250 mJ)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 ~ 410 nm、5 ~ 30 mW)が波長特性、コストの面で好適である。

【0162】

また走査露光方式の平版印刷版露光装置としては、露光機構として内面ドラム方式、外

10

20

30

40

50

面ドラム方式、フラットベッド方式があり、光源としては上記光源の中で連続発振可能なものが好ましく利用することができる。現実的には感材感度と製版時間の関係で、以下の露光装置が特に好ましい。

- ・内面ドラム方式で総出力20mW以上の半導体レーザーとなる様に、ガスレーザーあるいは固体レーザー光源を1個以上使用するシングルビーム～トリプルビームの露光装置

- ・フラットベッド方式で総出力20mW以上となる様に、半導体レーザー、ガスレーザーあるいは固体レーザーを1個以上使用したマルチビーム(1～10本)の露光装置

- ・外面ドラム方式で総出力20mW以上となる様に、半導体レーザー、ガスレーザーあるいは固体レーザーを1個以上使用したマルチビーム(1～9本)の露光装置

- ・外面ドラム方式で総出力20mW以上となる様に、半導体レーザーあるいは固体レーザーを1個以上使用したマルチビーム(10本以上)の露光装置以上のようなレーザー直描型の平版印刷版においては、一般に感材感度 $X$ ( $J/cm^2$ )、感材の露光面積 $S$ ( $cm^2$ )、レーザー光源1個のパワー $q$ ( $W$ )、レーザー本数 $n$ 、全露光時間 $t$ ( $s$ )との間に式(eq 1)が成立する。

【0163】

$$X \cdot S = n \cdot q \cdot t \quad (\text{eq 1})$$

【0164】

i) 内面ドラム(シングルビーム)方式の場合

レーザー回転数 $f$ (ラジアン/ $s$ )、感材の副走査長 $Lx$ ( $cm$ )、解像度 $Z$ (ドット/ $cm$ )、全露光時間 $t$ ( $s$ )の間には一般的に式(eq 2)が成立する。

【0165】

$$f \cdot Z \cdot t = Lx \quad (\text{eq 2})$$

【0166】

ii) 外面ドラム(マルチビーム)方式の場合

ドラム回転数 $F$ (ラジアン/ $s$ )、感材の副走査長 $Lx$ ( $cm$ )、解像度 $Z$ (ドット/ $cm$ )、全露光時間 $t$ ( $s$ )、ビーム数( $n$ )の間には一般的に式(eq 3)が成立する。

【0167】

$$F \cdot Z \cdot n \cdot t = Lx \quad (\text{eq 3})$$

【0168】

iii) フラットヘッド(マルチビーム)方式の場合

ポリゴンミラーの回転数 $H$ (ラジアン/ $s$ )、感材の副走査長 $Lx$ ( $cm$ )、解像度 $Z$ (ドット/ $cm$ )、全露光時間 $t$ ( $s$ )、ビーム数( $n$ )の間には一般的に式(eq 4)が成立する。

【0169】

$$H \cdot Z \cdot n \cdot t = Lx \quad (\text{eq 4})$$

【0170】

実際の印刷版に要求される解像度(2560dpi)、版サイズ(A1/B1、副走査長42inch)、20枚/1時間程度の露光条件と本発明の感光性組成物の感光特性(感光波長、感度:約0.1mJ/cm<sup>2</sup>)を上記式に代入することで、本発明の感光性組成物を用いた感材においては総出力20mW以上のレーザーを用いたマルチビーム露光方式との組み合わせが特に好ましいことが理解できる。さらに操作性、コスト等を掛け合わせるにより外面ドラム方式の半導体レーザーマルチビーム(10本以上)露光装置との組み合わせが最も好ましいことになる。

【0171】

また、本発明による感光性組成物の用途としては走査露光用平版印刷版の他、広く、光硬化樹脂の用途として知られるものに制限なく適用できる。例えば、必要に応じカチオン重合性化合物と併用した液状の光重合性組成物に適用することで、高感度な光造形用材料が得られる。また、光重合にともなう、屈折率の変化を利用し、ホログラム材料とすることもできる。光重合に伴う、表面の粘着性の変化を利用して様々な転写材料(剥離感材、

10

20

30

40

50

トナー現像感材等)にも応用できる。マイクロカプセルの光硬化にも適用できる。フォトレジスト等の電子材料製造、インクや塗料、接着剤等の光硬化樹脂材料にも応用できる。

【0172】

さらに、本発明の感光性組成物に含まれるアクリジン化合物および活性剤化合物からなる光重合開始系は、感光性に優れ、かつ安定性に優れた光重合開始系であり、上記に詳述した感光性組成物以外にも、種々の利用法を使用することができる。例えば、光による高効率でのラジカル生成は例えば、トリフェニルメタン系ロイコ染料の酸化発色を高感度で引き起こす事ができる。また、ある種のポリメチン系色素に対し、ラジカル付加による消色反応を引き起こすことができる。また、該光重合開始系は光によりラジカルと同時に、酸成分も発生するので、酸により吸収の変化する化合物や、酸により架橋反応を起こす樹脂組成物、酸により分解し溶解性が向上しうる樹脂組成物と組み合わせる事で、高感度な画像形成材料を作成する事ができる。

10

【実施例】

【0173】

以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例1、7～12、16～19は、それぞれ参考例1、7～12、16～19と読替えるものとする。

〔実施例1～11および比較例1～6〕

(支持体の調製)

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分で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/dm<sup>2</sup>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分で5秒間浸漬後30質量%の硫酸水溶液中に浸漬し、60分で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/dm<sup>2</sup>において、陽極酸化皮膜の厚さが2.7g/m<sup>2</sup>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。

20

【0174】

このように処理された基板の裏面に下記のゾル-ゲル反応液をパーコーターで塗布し100分で1分間乾燥し、乾燥後の塗布量が70mg/m<sup>2</sup>のバックコート層を設けた支持体を作成した。

30

【0175】

ゾル-ゲル反応液

テトラエチルシリケート	55質量部
水	25質量部
メタノール	10質量部
リン酸	0.05質量部

【0176】

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。

40

【0177】

ピロガロールホルムアルデヒド縮合樹脂(分子量2000) 6質量部  
ジメチルフタレート 6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(日産化学工業(株)製,メタノール30質量%)	50質量部
メタノール	800質量部

【0178】

50

## (感光層の調製)

このように処理されたアルミニウム板上に、下記組成の光重合性組成物を乾燥塗布量が  $1.0 \text{ g/m}^2$  となるように塗布し、80、2分間乾燥させ感光層を形成させた。

## 【0179】

付加重合性化合物	U - 4 H	1.5 g	
・ 3 - ( 2 - メチルプロブ - 2 - エノイロキシ ) - 2 - ( N - ( 6 - ( ( 2 - ( 2 - メチルプロブ - 2 - エノイロキシ ) - 1 - ( ( 2 - メチルプロブ - 2 - エノイロキシ ) メチル ) エトキシ ) カルボニルアミノ ) ヘキシル ) カルバモイロキシ ) プロピル - 2 - メチルプロブ - 2 - エノエート			
下記ジイソシアネートとジオールの縮重合物であるポリウレタン樹脂		1.8 g	10
・ 4 , 4' - ジフェニルメタンジイソイソシネート ( M D I )			
・ ヘキサメチレンジイソシアネート ( H M D I )			
・ ポリプロピレングリコール、重量平均分子量 1000 ( P P G 1000 )			
・ 2 , 2 - ビス ( ヒドロキシメチル ) プロピオニックアシッド ( D M P A )			
・ テトラエチレングリコール ( T E G )			
共重合モル比 ( M D I / H M D I / P P G 1000 / D M P A / T E G ) = 38 / 12 / 15 / 25 / 10			
NaOH 滴定により求めた実測酸価 $1.08 \text{ meq/g}$			
GPC 測定より求めた重量平均分子量 5.2 万			
光重合開始系 ( 表 1 中に記載 )			20
・ 増感色素			
・ 活性剤化合物 ( チタノセン化合物 )			
・ 共増感剤			
フッ素系ノニオン界面活性剤 ( F - 177P )		0.03 g	
熱重合禁止剤			
N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩		0.01 g	
顔料分散物		2.4 g	
顔料分散物の組成			
Pigment Blue 15 : 6		15 質量%	
アリルメタクリレート / メタクリル酸共重合体 ( 共重合モル比 83 / 17 )		10 質量%	30
シクロヘキサノン		15 質量%	
メトキシプロピルアセテート		20 質量%	
プロピレングリコールモノメチルエーテル		40 質量%	
メチルエチルケトン		30.0 g	
プロピレングリコールモノメチルエーテル		20.0 g	

## 【0180】

## (保護層の調製)

この感光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  $2 \text{ g/m}^2$  となるように塗布し、100 で 2 分間乾燥した。

## 【0181】

## (感光性の評価)

この様に得られた平版印刷版用原版上に富士写真フィルム (株) 製の富士ステップガイド (  $D = 0.15$  で不連続的に透過光学濃度が変化するグレースケール ) を密着させ、光学フィルター (ケンコー BP - 40) を通したキセノンランプを用い、既知の露光エネルギーとなるように露光を行った。光学フィルターとしては、短波半導体レーザへの露光適性を見積もる目的で、400 nm のモノクロミックな光で露光が可能なケンコー BP - 40 を用いた。その後、下記組成の現像液に 25、10 秒間浸漬し、現像を行い、画像が完全に除去される最高の段数から感度 (クリア感度) を算出した (表 1)。ここで、ク

リア感度とは、画像の形成に最低限必要なエネルギーを表し、この値が低いほど高感度である。

【0182】

(保存安定性の評価)

実施例に挙げた構成で作成した平版印刷版を、下記2条件で、クリア感度と強制経時網点変動率を比較することで保存安定性を評価した。

(i) 塗布終了後、即時に露光、現像

(ii) 60、10日条件の強制保存条件下で保存後、露光、現像

ここで言うクリア感度は、前述したものと同様である。また強制経時網点変動率とは、上記(i)と(ii)の条件間において、現像画像の網点(Centurfax社製ccDOTで測定)20、30、40、50%におけるそれぞれの網点再現値の差の平均値を示す。即ち、この値が小さいことは、経時時間無し感材と強制経時後感材における画像再現性が高いことを示し、保存安定性が高いと言える。

【0183】

(置換基体積の評価)

下記実施例にて挙げる、一般式(I)のZの5員環もしくは6員環に配置された置換基の合計体積は、Cacheシステム(富士通社製、Computer Aided Chemistry Ver.5.5、PM3-geometry)を用いて各置換基体積を求めており、これらの合計値で示した。

結果を表1に示す。

【0184】

【表1】

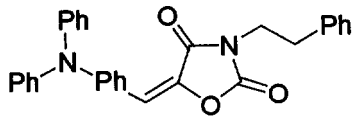
表1

	開始系				クリア感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	強制経時 網点変動率 (%)
	増感色素 (g)	置換基体積 (Å <sup>3</sup> )	チアレン化合物 (g)	共増感剤 (g)		
実施例1	D-1(1.0)	272	T-1 (0.90)	無し	0.40	3.0
実施例2	D-2(1.2)	251	T-2 (0.12)	H-4 (0.30)	0.35	2.5
実施例3	D-3(1.1)	337	T-1 (0.10)	H-3 (0.20)	0.35	2.0
実施例4	D-5(1.5)	272	T-1 (0.95)	H-4 (0.30)	0.35	2.5
実施例5	D-6(1.6)	262	T-2 (0.08)	H-1 (0.35)	0.40	2.5
実施例6	D-7(1.0)	383	T-1 (0.11)	H-4 (0.35)	0.35	1.5
実施例7	D-8(1.3)	307	T-1 (1.50)	H-5 (0.40)	0.55	3.5
実施例8	D-13(1.4)	348	T-1 (0.12)	H-6 (0.40)	0.50	3.0
実施例9	D-14(1.2)	474	T-2 (0.08)	H-4 (0.30)	0.40	2.0
実施例10	D-15(1.3)	410	T-1 (1.50)	H-5 (0.40)	0.50	2.5
実施例11	D-19(1.4)	342	T-1 (0.12)	H-6 (0.40)	0.50	2.5
比較例1	I-1(1.0)	141	T-1 (0.90)	H-4 (0.30)	0.30	7.5
比較例2	I-2(1.0)	105	T-1 (0.90)	無し	0.35	6.5
比較例3	I-3(1.1)	159	T-2 (0.12)	H-4 (0.30)	0.35	7.0
比較例4	I-4(1.6)	108	T-1 (1.50)	H-5 (0.40)	0.55	6.5
比較例5	I-5(1.2)	128	T-2 (0.08)	H-4 (0.30)	0.40	5.5
比較例6	I-6(1.4)	114	T-1 (0.12)	H-6 (0.40)	0.55	7.0

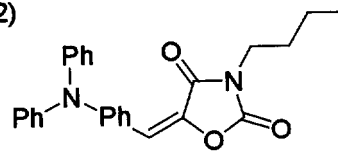
【0185】

## 【化 2 3】

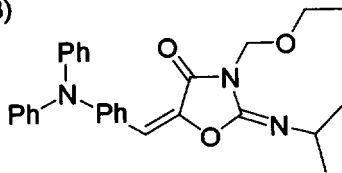
(I-1)



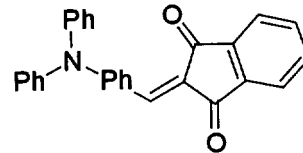
(I-2)



(I-3)

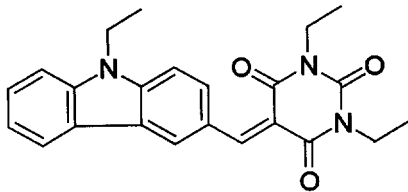


(I-4)

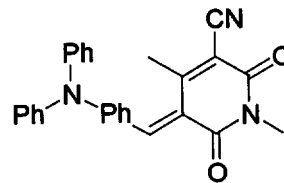


10

(I-5)



(I-6)



20

## 【 0 1 8 6 】

この様に、本発明の感光性組成物を用いた平版印刷版用原版は非常に高感度であり、走査露光方式に十分な感度を示す。また保存性については、例えば実施例 1、2 で、置換基体積が 200 を超える増感色素を用いた感材は、高感度かつ網点変動率が小さく、保存安定性が高い事が示されている。また実施例 6 で示すように、置換基体積が 400 程度まで大きい増感色素を用いた感材は、網点変動率がとても小さく保存安定性が非常に高い事が分かる。しかし、ほぼ同様の骨格を持ちつつも置換基体積が小さい比較例 1, 2, 3 では、感度を損なう事はないにせよ、網点変動率が非常に大きく保存安定性が悪い事が分かる。

30

また、本発明の感光性組成物に含まれる光重合開始系は増感色素を使用しない場合に比較して、高感度であり、特にチタノセンの添加量が少ない場合においても、十分な感度を示す。

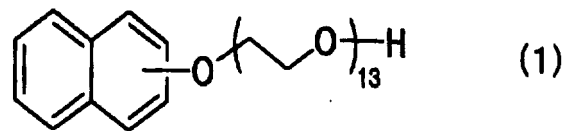
なお、上記実施例 1 ~ 11、比較例 1 ~ 6 で用いた現像液は、下記組成からなる pH 12.0 の水溶液である。

## 【 0 1 8 7 】

1 K ケイ酸カリウム	2.4 g	40
水酸化カリウム	0.2 g	
下記式 (1) の化合物	5.0 g	
水	91.3 g	
エチレンジアミンテトラ酢酸・4Na 塩	0.1 g	

## 【 0 1 8 8 】

## 【化 2 4】



## 【 0 1 8 9 】

〔実施例 1 2 ~ 1 9 および比較例 7〕

10

以下の手順で平版印刷版用原版を作製し、印刷性能を評価した。結果を表 2 に示す。

(支持体の前処理)

厚さ 0.3 mm の材質 1 S のアルミニウム板を 8 号ナイロンブラシと 800 メッシュのパミストンの水懸濁液を用い、その表面を砂目だてした後、よく水で洗浄した。10 質量% 水酸化ナトリウムに 70 で 60 秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後、20 質量% 硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これを VA = 12.7 V の条件で、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 / dm<sup>2</sup> の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、0.45 μm (JIS B0601 による Ra 表示) であった。

## 【 0 1 9 0 】

20

(支持体表面の親水化処理)

上記の支持体を、3 号ケイ酸ソーダ (SiO<sub>2</sub> = 28 ~ 30%、Na<sub>2</sub>O = 9 ~ 10%、Fe = 0.02% 以下) の 2.5 質量%、pH = 11.2、70 の水溶液に 13 秒浸漬し、続いて水洗した。表面の蛍光 X 線分析により求めた、Si 元素量から、表面シリケート量は 10 mg / m<sup>2</sup> と求められた。

## 【 0 1 9 1 】

(中間層の塗設)

上記の親水化支持体表面上に、フェニルホスホン酸の塗布量が 20 mg / m<sup>2</sup> となるように、下記 (A) に示す組成の塗布液を調製し、ホイラーにて 180 rpm の条件で塗布後、80 で 30 秒間乾燥させた。

30

## 【 0 1 9 2 】

(中間層塗布液 A)

フェニルホスホン酸	0.09 ~ 1.4 g
メタノール	190 g

## 【 0 1 9 3 】

(感光層の塗設)

上記中間層を設けた支持体上に、下記組成の感光液を調製し、塗布量が 1.0 ~ 2.0 g / m<sup>2</sup> になるように、ホイラーで塗布し、100 で 1 分間乾燥させた。

## 【 0 1 9 4 】

(感光液)

40

付加重合性化合物 (表 2 中に記載の化合物)	1.7 g
バインダーポリマー (表 2 中に記載の化合物)	2.2 g
増感色素 (表 2 中に記載の化合物)	0.2 g
活性剤 (表 2 中に記載の化合物)	0.1 g
共増感剤 (H - 4)	0.35 g
着色顔料分散物	2.3 g

(顔料分散物の組成)

Pigment Blue 15 : 6	15 質量%
アリルメタクリレート / メタクリル酸共重合体	10 質量%
(共重合モル比 83 / 17) 熱重合	

50

シクロヘキサノン	15 質量%
メトキシプロピルアセテート	20 質量%
プロピレングリコールモノメチルエーテル	40 質量%
熱重合禁止剤	0.01 g
(N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩)	
界面活性剤(大日本インキ化学工業(株)製、メガファックF-177)	0.02 g
メチルエチルケトン	30.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0 g

## 【0195】

10

(保護層の塗設)

この感光層上にポリビニルアルコール(ケン化度98モル%、重合度550)の3質量%の水溶液を乾燥塗布質量が2g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100で2分間乾燥した。

## 【0196】

(平版印刷版原版の露光)

上記のようにして得られた平版印刷版用原版を、光源として400nmの単色光を用い、版面露光エネルギー密度200μJ/cm<sup>2</sup>となる様に露光パワーを調節し、ベタ画像露光および、175線/インチ、1%刻みで1から99%となる網点画像露光を行った。

## 【0197】

20

(現像/製版)

富士写真フィルム(株)製自動現像機LP-850に所定の現像液(表2中に記載)と富士写真フィルム(株)製フィニッシャーFP-2Wをそれぞれ仕込み現像液温度30、現像時間18秒の条件で露光済みの版を、現像/製版し、平版印刷版を得た。

## 【0198】

得られた平版印刷版に関して、実施例1と同様にしてクリア感度および強制経時網点変動率を測定した。さらに、下記のように耐刷性の評価も行なった。

## 【0199】

(耐刷性試験)

印刷機としてローランド社製R201を使用し、インキとして大日本インキ社製GEO S-G(N)を使用した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれはじめた枚数によって耐刷性を調べた。数字が多きいほど耐刷性が良い。

30

## 【0200】



【表 2】

No.	感光層							現像液組成	印刷性能		
	付加重合性化合物	バンダーポリマー	増感色素	置換基体積 (Å <sup>3</sup> )	活性剤化合物	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )	画像部耐刷性(枚)		クリア感度	強制経時網点変動率	
実施例 12	M-1	B-1	D-1	272	T-1	1.4	90000	0.35	3.0		
実施例 13	M-2	B-2	D-2	251	T-2	1.6	95000	0.35	2.5		
実施例 14	M-1	B-3	D-3	337	T-1	1.4	110000	0.30	2.5		
実施例 15	M-1	B-3	D-7	383	T-1	1.3	105000	0.35	1.5		
実施例 16	M-2	B-1	D-8	307	T-2	1.6	70000	0.50	3.5		
実施例 17	M-2	B-3	D-13	348	T-2	1.2	80000	0.50	3.0		
実施例 18	M-1	B-2	D-15	410	T-1	1.2	80000	0.55	2.5		
実施例 19	M-1	B-3	D-19	342	T-2	1.4	60000	0.55	3.0		
比較例 7	M-1	B-3	I-2	105	T-1	1.3	95000	0.33	7.0		

表 2

【0201】

(表 2 中の付加重合性化合物)

[M-1]

3 - (2 - メチルプロプ - 2 - エノイロキシ) - 2 - (N - (6 - ((2 - (2 - メチルプロプ - 2 - エノイロキシ) - 1 - ((2 - メチルプロプ - 2 - エノイロキシ)メチル)エトキシ)カルボニルアミノ)ヘキシル)カルバモイロキシ)プロピル - 2 - メチルプ

10

20

30

40

50

ロブ - 2 - エノエート ( U - 4 H )

[ M - 2 ]

ペンタエルスリトールテトラアクリレート ( 新中村化学工業 ( 株 ) 製 ; N K エステル A - T M M T )

【 0 2 0 2 】

( 表 2 中のバインダーポリマー )

[ B - 1 ]

アリルメタクリレート / メタクリル酸 / N - イソプロピルアクリルアミド ( 共重合モル比 6 0 / 1 2 / 2 8 )

NaOH 滴定により求めた実測酸価 1 . 0 7 m e q / g

10

G P C 測定より求めた重量平均分子量 1 4 万

[ B - 2 ]

アリルメタクリレート / メタクリル酸共重合体 ( 共重合モル比 8 3 / 1 7 )

NaOH 滴定により求めた実測酸価 1 . 5 5 m e q / g

G P C 測定より求めた重量平均分子量 1 2 . 5 万

[ B - 3 ]

下記ジイソシアネートとジオールの縮重合物であるポリウレタン樹脂

4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソイソシネート ( M D I )

ヘキサメチレンジイソシアネート ( H M D I )

ポリプロピレングリコール、重量平均分子量 1 0 0 0 ( P P G 1 0 0 0 )

20

2 , 2 - ビス ( ヒドロキシメチル ) プロピオニックアシッド ( D M P A )

テトラエチレングリコール ( T E G )

共重合モル比 ( M D I / H M D I / P P G 1 0 0 0 / D M P A / T E G ) = 3 8 / 1 2 / 1 5 / 2 5 / 1 0

NaOH 滴定により求めた実測酸価 1 . 0 8 m e q / g

G P C 測定より求めた重量平均分子量 5 . 2 万

【 0 2 0 3 】

( 表 2 中の現像液 )

D V - 1

下記組成からなる p H 1 0 の水溶液

30

モノエタノールアミン 0 . 1 質量%

トリエタノールアミン 1 . 5 質量%

下記化合物 ( 2 ) 4 . 0 質量%

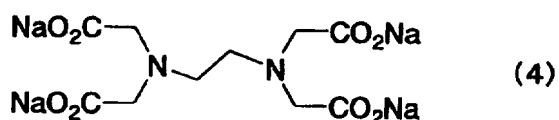
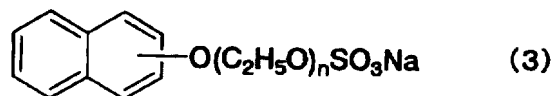
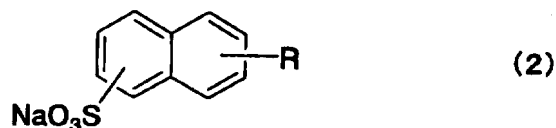
下記化合物 ( 3 ) 2 . 5 質量%

下記化合物 ( 4 ) 0 . 2 質量%

水 9 1 . 7 質量%

【 0 2 0 4 】

## 【化25】



10

## 【0205】

DV - 2

下記組成からなる pH 1.2 の水溶液

水酸化カリウム	0.2 g	
1 K ケイ酸カリウム	2.4 g	20
前記式 (1) の化合物	5.0 g	
テトラエチレンジアミン・4 Na 塩	0.1 g	
水	91.3 g	

## 【0206】

DV - 3

下記組成からなる pH 1.3 の水溶液

1 K ケイ酸カリウム	3.0 質量%	
水酸化カリウム	1.5 質量%	
前記式 (3) の化合物	0.2 質量%	
水	95.3 質量%	30

## 【0207】

表 2 から明らかな様に、本発明の感光性組成物を用いた平版印刷版用原版は走査露光により高い生産性をもって製版可能な条件、即ち、非常に低エネルギーの露光条件によっても、優れた保存安定性を持った平版印刷版を提供する。一方、本発明の光開始系を用いない、比較例 7 では、網点変動値が大きく、保存に不安定であるため実用可能な平版印刷版は得られなかった。

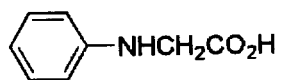
## 【0208】

なお、本実施例中の増感色素の構造は本明細書中に例示したものであり、その他の化合物の構造は以下の通りである。

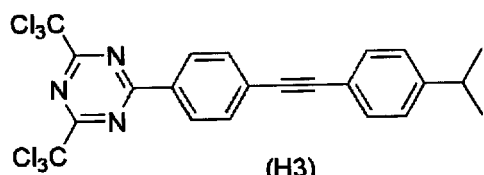
## 【0209】

40

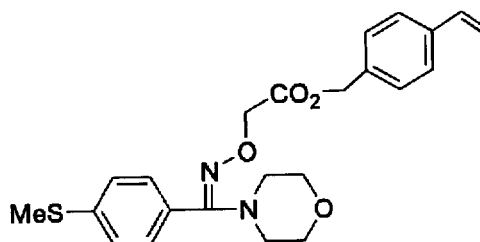
【化 2 6】



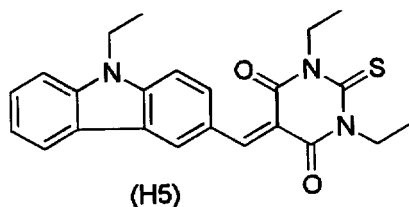
(H1)



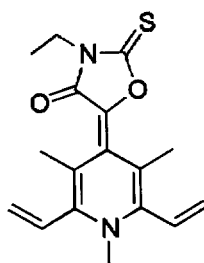
(H3)



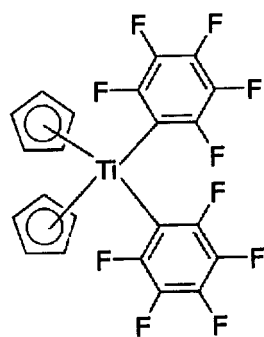
(H4)



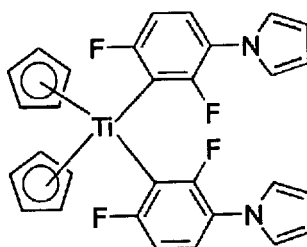
(H5)



(H6)



(T-1)



(T-2)

10

20

30

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-221517(JP,A)  
特開2001-100412(JP,A)  
特開2003-043673(JP,A)  
特開2004-086178(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F 7/00-7/42