

(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2009-91555

(P2009-91555A)

(43) 公開日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 2/44 (2006.01)	CO8F 2/44 Z	2H025
GO3F 7/004 (2006.01)	GO3F 7/004 501	2H096
GO3F 7/11 (2006.01)	GO3F 7/004 505	4J011
GO3F 7/00 (2006.01)	GO3F 7/11 501	
	GO3F 7/00 503	
審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 112 頁)		

(21) 出願番号 特願2008-230237 (P2008-230237)
 (22) 出願日 平成20年9月8日 (2008.9.8)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-241471 (P2007-241471)
 (32) 優先日 平成19年9月18日 (2007.9.18)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 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
 (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 寒竹 重史
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物、画像形成材料及び平版印刷版原版

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 酸素による重合阻害作用が抑制された硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 (a) エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物と、(b) バインダーポリマーと、(c) ラジカル重合開始剤と、を含有する硬化性組成物に、(d) ウレア結合を含む脂環式化合物を含有させる。(d) 成分が重合阻害作用することを見いだした。前記(d) ウレア結合を含む脂環式化合物の含有量は、前記(a) エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物に対して1~100質量%である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

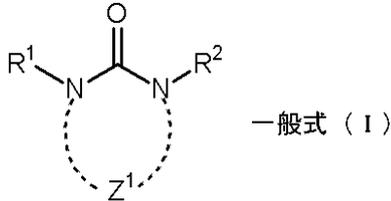
【請求項 1】

(a) エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物と、(b) バインダーポリマーと、(c) ラジカル重合開始剤と、(d) ウレア結合を含む脂環式化合物と、を含有する硬化性組成物。

【請求項 2】

前記(d) ウレア結合を含む脂環式化合物は、下記一般式(I)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

【化 1】



10

[一般式(I)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、 Z^1 はウレア基と共に、単環又は多環の脂環式環構造を形成する原子団を表す。]

【請求項 3】

前記(d) ウレア結合を含む脂環式化合物の含有量は、前記(a) エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物に対して1~100質量%であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の硬化性組成物。

20

【請求項 4】

前記(c) ラジカル重合開始剤は、光重合開始剤であって、該光重合開始剤を増感させる増感剤を更に含有することを特徴とする請求項1~請求項3の何れか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

前記硬化性組成物が、赤外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項1~請求項4の何れか1項に記載の硬化性組成物。

30

【請求項 6】

前記硬化性組成物が、300~450nmに吸収極大波長を有する増感色素を含有することを特徴とする請求項1~請求項4の何れか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項 7】

支持体上に、請求項1~請求項6の何れか1項に記載の硬化性組成物を含む硬化性組成物層を有する画像形成材料。

【請求項 8】

酸素遮断層を更に有することを特徴とする請求項7に記載の画像形成材料。

【請求項 9】

請求項7又は請求項8に記載の画像形成材料を用いた平版印刷版原版。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性組成物、画像形成材料及び平版印刷版原版に関する。

【背景技術】

【0002】

付加重合性不飽和基を有する重合可能な化合物に光重合開始剤を混入した光重合性組成物は、紫外線等の活性光線を照射することにより光重合しポリマーとなる。このポリマーへの変化に伴う溶解性や接着性等の物理的性質の変化を利用して、画像を形成する感光材料として用いられている。

50

【 0 0 0 3 】

これら光重合性組成物を用いた感光材料を用いて画像を形成する場合、酸素存在下では光重合性組成物におけるラジカル重合反応が阻害され、感度の低下、酸素濃度変動による感度変動等の問題が起こることが知られている。この問題に対して、カバーシートと呼ばれる透明フィルムを感光材料表面に張り付けたり、オーバーコートと称される透明なポリマー層を感光材料に塗設し、感光層へ酸素が接触するのを防止したりすることが一般的に行なわれている。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、カバーシートを感光材料表面に張り付けて感光層へ酸素が接触するのを防止する方法は、感光材料の製造に当たり、感光層表面にカバーシートを張り付けるという余分の工程が必要となり、また、得られた感光材料を使用する際には、露光時にカバーシートと感光層との界面で光の散乱が起こり、画像品質の低下を招き、また、現像前にはカバーシートを剥離しなければならないという手間がかかり、好ましい方法ではなかった。

10

【 0 0 0 5 】

また、オーバーコート層を感光材料表面に塗設し感光層へ酸素が接触するのを防止する方法は、感光層を溶解しない溶媒に、透明で酸素透過性が低く、かつ、現像液に可溶性ポリマーを溶解し、感光層上に塗布、乾燥することにより行なわれている。上記ポリマーとしては、一般的にはポリビニルアルコール（PVA）が用いられている。この方法も、感光材料の製造に当たり、重層塗布を行う設備が必要となる上、塗布時にオーバーコート塗布液が感光層に浸透し、感光層の性能を劣化させるなどの問題があった。

20

【 0 0 0 6 】

感光層における酸素の影響を抑制する方法として、特定のバインダーを感光層に含有する方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。また、特定のアミン化合物を重合促進剤として感光層に含有することで感光層の感度を向上させる方法が知られている（例えば、特許文献2参照）。

しかしながら、特許文献1に記載の特定のバインダーや、特許文献2に記載のアミン化合物では酸素による重合阻害作用を十分に抑制できるとは言い難かった。

【特許文献1】特開平8 - 160612号公報

【特許文献2】特開平7 - 165808号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、本発明の目的は、酸素による重合阻害作用が抑制された硬化性組成物を提供することにある。

また、本発明の目的は、前記本発明の硬化性組成物を感光層に含む、高感度に画像形成が可能であり、感度変動が抑制された画像形成材料を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、前記本発明の画像形成材料を用いた、高感度に画像形成が可能であり、感度変動が抑制された平版印刷版原版を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

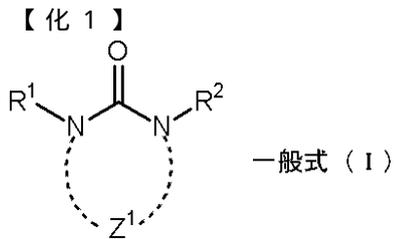
【 0 0 0 8 】

前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

< 1 > (a) エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物と、(b) バインダーポリマーと、(c) ラジカル重合開始剤と、(d) ウレア結合を含む脂環式化合物と、を含有する硬化性組成物。

< 2 > 前記(d) ウレア結合を含む脂環式化合物は、下記一般式(I)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする前記< 1 >に記載の硬化性組成物。

【 0 0 0 9 】



【0010】

[一般式 (I) 中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、 Z^1 はウレア基と共に、単環又は多環の脂環式環構造を形成する原子団を表す。]

10

【0011】

< 3 > 前記 (d) ウレア結合を含む脂環式化合物の含有量は、前記 (a) エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物に対して 1 ~ 100 質量%であることを特徴とする前記 < 1 > 又は < 2 > に記載の硬化性組成物。

【0012】

< 4 > 前記 (c) ラジカル重合開始剤は、光重合開始剤であって、該光重合開始剤を増感させる増感剤を更に含有することを特徴とする前記 < 1 > ~ < 3 > の何れか 1 項に記載の硬化性組成物。

20

【0013】

< 5 > 前記硬化性組成物が、赤外線吸収剤を含有することを特徴とする < 1 > ~ < 4 > の何れか 1 項に記載の硬化性組成物。

< 6 > 前記硬化性組成物が、300 ~ 450 nm に吸収極大波長を有する増感色素を含有することを特徴とする < 1 > ~ < 4 > の何れか 1 項に記載の硬化性組成物。

< 7 > 支持体上に、< 1 > ~ < 6 > の何れか 1 項に記載の硬化性組成物を含む硬化性組成物層を有する画像形成材料。

< 8 > 酸素遮断層を更に有することを特徴とする < 7 > に記載の画像形成材料。

< 9 > < 7 > ~ < 8 > に記載の画像形成材料を用いた平版印刷版原版。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、酸素による重合阻害作用が抑制された硬化性組成物を提供することができる。

30

また、本発明によれば、高感度に画像形成が可能であり、感度変動が抑制された画像形成材料を提供することができる。

さらに、本発明によれば、高感度に画像形成が可能であり、感度変動が抑制された平版印刷版原版を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

[硬化性組成物]

本発明の硬化性組成物は、(a) エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物と、(b) バインダーポリマーと、(c) ラジカル重合開始剤と、(d) ウレア結合を含む脂環式化合物と、を必須成分として含有し、必要に応じて増感色素その他の成分を含有することを特徴とする。

40

本発明の硬化性組成物は、露光などのエネルギー付与により重合開始剤から発生したラジカルなどの開始種により、重合性モノマーが重合し、硬化する組成物である。本発明においては (d) ウレア結合を含む脂環式化合物を含有することにより、酸素による重合阻害作用に起因する、経時的な感度低下や感度変動等を抑制することができる。

以下、本発明の硬化性組成物に含まれる各成分について説明する。まず、本発明に特徴的な成分である (d) ウレア結合を含む脂環式化合物について説明する。

【0016】

50

(d) ウレア結合を含む脂環式化合物

本発明の硬化性組成物は、(d) ウレア結合を含む脂環式化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする。ウレア結合を含む脂環式化合物を含有することによって、感度低下や感度変動等の酸素による重合阻害作用の影響を効果的に抑制することができる。

【0017】

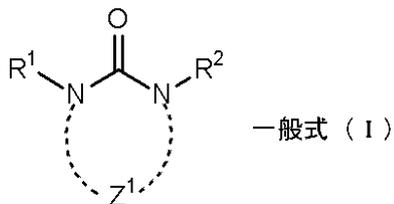
本発明におけるウレア結合を含む脂環式化合物としては、ウレア結合を介して脂環式構造を構成する化合物、即ち、脂環構造中にウレア結合を含む化合物であれば特に制限はない。前記脂環式構造は、単環式または多環式のいずれであってもよく、橋掛け構造を有していてもよい。また、ウレア結合を含む脂環式化合物は分子内にウレア結合を2以上含んでいてもよい。2以上のウレア結合は1つの脂の構成要素であって、1つの脂環構造中に2以上のウレア結合を含んでいてもよく、また、それぞれのウレア結合が多環式構造における異なる環の構成要素であってもよい。

10

本発明におけるウレア結合を含む脂環式化合物は、酸素による重合阻害抑制の観点から、下記一般式(I)で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

【0018】

【化2】



20

【0019】

一般式(I)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、 Z^1 はウレア基と共に、単環又は多環の脂環式環構造を形成する原子団を表す。

R^1 及び R^2 で表されるアルキル基は、直鎖構造を有していても、分岐構造を有していてもよく、例えば、炭素数が1~10のアルキル基を用いることができる。本発明においては、 R^1 及び R^2 で表されるアルキル基の炭素数としては、1~4であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

30

【0020】

R^1 及び R^2 で表されるシクロアルキル基としては、例えば、炭素数が3~10のシクロアルキル基を用いることができる。中でも炭素数が3~8であることが好ましく、炭素数が3~6であることがより好ましい。

【0021】

R^1 及び R^2 で表されるアラルキル基としては、例えば、炭素数が7~10のアラルキル基を挙げることができ、中でも、炭素数が7~8のアラルキル基であることが好ましい。

また、 R^1 及び R^2 で表されるアリール基としては、炭素数が6~10のアリール基を挙げることができ、なかでも、炭素数が6~8のアリール基であることが好ましい。

40

【0022】

本発明においては、酸素による重合阻害抑制の観点から、 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、または炭素数3~6のシクロアルキル基であることが好ましく、水素原子またはメチル基であることがより好ましい。

【0023】

また、一般式(I)において Z^1 はウレア基と共に単環又は多環の脂環式環構造を形成する原子団であれば特に制限はない。通常用いられる Z^1 の炭素数としては、例えば、2~10であるが、炭素数が2~4のアルキレン基であることが好ましく、炭素数が2~3のアルキレン基であることがより好ましい。

Z^1 はウレア基と共に単環又は多環の脂環式環構造を形成するが、前記脂環式環構造は

50

置換基を更に有していてもよく、また、他の環が縮合していてもよい。

【0024】

本発明における(d)ウレア結合を含む脂環式化合物は、一般式(I)において、 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~4のアルキル基、または炭素数3~6のシクロアルキル基であって、 Z^1 が炭素数2~4のアルキレン基であることが好ましく、 R^1 及び R^2 がそれぞれ独立に、水素原子またはメチル基であって、 Z^1 が炭素数2~3のアルキレン基であることがより好ましい。

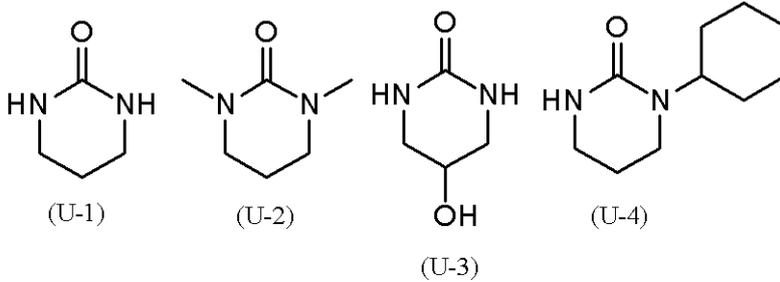
【0025】

以下に、本発明に特に好適な(d)ウレア結合を含む脂環式化合物の具体例として(U-1)~(U-16)を例示するが、これらに限定されるものではない。

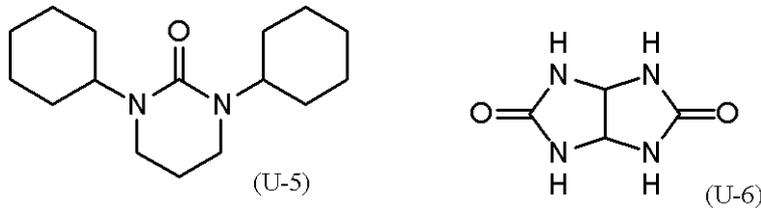
10

【0026】

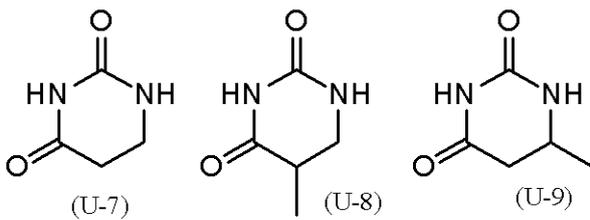
【化3】



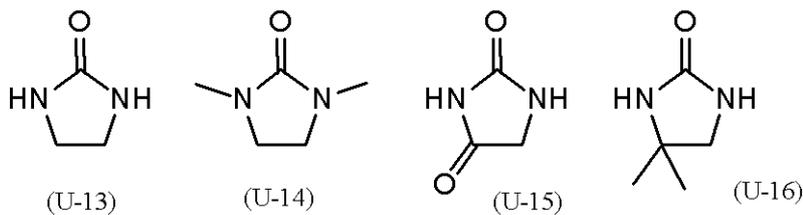
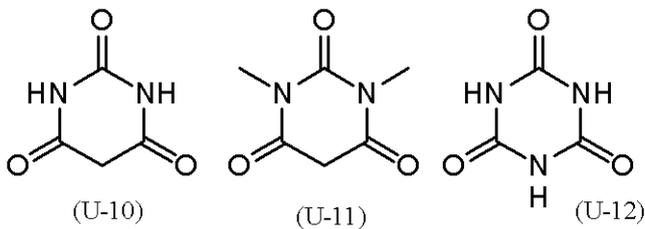
20



30



40



【0027】

本発明の硬化性組成物における、(d)ウレア結合を含む脂環式化合物の含有量としては、(a)エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物100質量部に対して、通常1

50

～ 100 質量部であることが好ましい。中でも、印刷性能保持の観点から、1～50 質量部であることがより好ましく、1～20 質量部であることが更に好ましい。

【0028】

(a) エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物

本発明における(a)エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物(付加重合性化合物)は、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。この様な化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。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量体及びオリゴマー、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。モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、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あるいはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、及び単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、さらにハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

10

20

【0029】

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ス(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、トリス(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

【0030】

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

【0031】

50

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。

【0032】

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。

【0033】

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。

10

【0034】

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。

【0035】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号公報、特公昭51-47334号公報、特開昭57-196231号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号公報、特開昭59-5241号公報、特開平2-226149号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。

20

【0036】

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ノ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。

【0037】

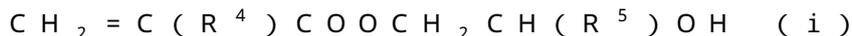
その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げるができる。

30

【0038】

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、下記一般式(i)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。

【0039】



(ただし、一般式(i)中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に、Hまたは CH_3 を示す。)

40

【0040】

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

【0041】

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

50

得ることができる。

【0042】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号公報、特公平1-40337号公報、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。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。

10

【0043】

これらの付加重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な重合性組成物の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、本発明の重合性組成物を、ネガ型平版印刷版原版の記録層(感光層)として用いる場合には、次のような観点から選択される。感光スピードの点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものが良く、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、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や疎水性の高い化合物は、感光スピードや膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、感光層中の他の成分(例えば、(b)バインダーポリマー、(c)ラジカル重合開始剤、着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうることがある。

20

【0044】

本発明において、(a)エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物は1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

30

本発明の硬化性組成物における(a)エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物の含有量としては、不揮発性成分に対して、好ましくは5~80質量%、更に好ましくは25~75質量%の範囲で使用される。

【0045】

本発明の硬化性組成物は、以下に詳述するように、平版印刷版原版の記録層(感光層)に好適に使用しうるが、このような用途に適用した場合は、かかる平版印刷版原版の支持体や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の(a)エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物を選択することもできる。感光層中のエチレン性不飽和結合を含有する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、所望されない組成物の相分離、或いは、感光層の粘着性による製造工程上の問題(例えば、感光層成分が所望されない領域に転写されたり、粘着したりすることにより生じる製造不良)、現像液中での経時的な析出、等の問題を生じる可能性が出てくる。

40

【0046】

これらの観点から、平版印刷版原版の感光層に含まれる(a)エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物は、感光層中の不揮発性成分に対して、5~80質量%であることが好ましく、25~75質量%の範囲であることがさらに好ましい。

そのほか、エチレン性不飽和結合を含有する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感光層自体に含有させず、下塗り、

50

上塗りといった層構成・塗布方法、即ち、感光層に隣接する層に含有させるという態様も実施しうる。

【0047】

(b) バインダーポリマー

本発明の硬化性組成物は(b)バインダーポリマーの少なくとも1種を含有する。これにより、例えば、その好ましい実施形態である平版印刷版原版の感光層への適用に際して、形成する感光層の皮膜特性を向上させることができる。

バインダーポリマーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、公知のものを任意に使用できる。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ために、水あるいは弱アルカリ水に可溶性又は膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、画像記録材料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。

このようなバインダーポリマーの例としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂から選ばれる高分子が好ましい。なかでも、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂が好ましい。

【0048】

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

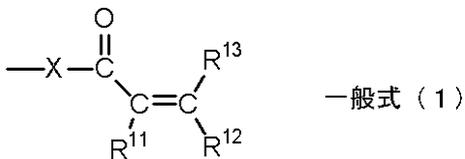
バインダーポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の主鎖中または側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよいし、高分子反応によって導入してもよい。

【0049】

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

【0050】

【化4】



【0051】

上記一般式(1)において、 R^{11} ~ R^{13} はそれぞれ独立に、水素原子または1価の置換基を表す。 R^{11} としては、好ましくは、水素原子及び置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。なかでも、ラジカル反応性の観点から、水素原子またはメチル基であることがより好ましい。また、 R^{12} 及び R^{13} としては、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、及び置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられる。なかでも、ラジカル反応性の観点から、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基であることが好ましい。

【 0 0 5 2 】

Xは、酸素原子、硫黄原子、または - N (R ^{2 2}) - を表し、R ^{2 2} は、水素原子、または1価の有機基を表す。ここで、R ^{2 2} は、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基、エチル基、またはイソプロピル基であることが、ラジカル反応性が高いことから好ましい。

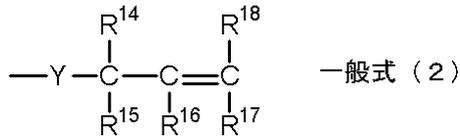
【 0 0 5 3 】

ここで、上記 R ^{1 1} ~ R ^{1 3} 置換基を有していてもよいアルキル基、アリアル基等を表す場合の、置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリアル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基などが挙げられる。

10

【 0 0 5 4 】

【 化 5 】



【 0 0 5 5 】

上記一般式 (2) において、R ^{1 4} ~ R ^{1 8} は、それぞれ独立に1価の置換基を表すが、R ^{1 4} ~ R ^{1 8} は、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリアル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリアルオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリアルアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、及び置換基を有してもよいアリアルスルホニル基などが挙げられる。なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリアル基であることが好ましい。

20

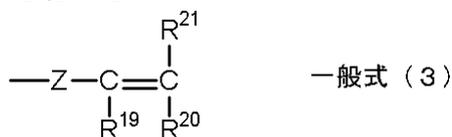
【 0 0 5 6 】

上記 R ^{1 4} ~ R ^{1 8} が置換基を有していてもよいアルキル基等である場合の置換基としては、一般式 (1) と同様のものが例示される。また、Yは、酸素原子、硫黄原子、または - N (R ^{2 2}) - を表す。R ^{2 2} は、一般式 (1) の R ^{2 2} と同義であり、好ましい例も同様である。

30

【 0 0 5 7 】

【 化 6 】



【 0 0 5 8 】

上記一般式 (3) において、R ^{1 9} は、水素原子または1価の有機基を表し、好ましくは、水素原子及び置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。なかでも、水素原子、またはメチル基であることが、ラジカル反応性が高いことから好ましい。R ^{2 0}、R ^{2 1} は、それぞれ独立に、水素原子または1価の置換基を表し、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリアル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリアルオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリアルアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリアルスルホニル基などが挙げられる。なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリアル基である

40

50

ことが、ラジカル反応性が高いことから好ましい。

【0059】

ここで、 $R^{19} \sim R^{21}$ が置換基を有していてもよいアルキル基等である場合の置換基としては、一般式(1)において例示したものと同様のものが例示される。また、Zは、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{23})-$ 、または置換基を有してもよいフェニレン基を表す。 R^{23} としては、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。なかでも、メチル基、エチル基、またはイソプロピル基であることが、ラジカル反応性が高いことから好ましい。

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

【0060】

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

【0061】

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

【0062】

(アルカリ可溶性バインダーポリマー)

未硬化部を除去する現像処理がアルカリ現像液を用いて行われる態様においては、バインダーポリマーはアルカリ現像液に溶解する必要があるため、アルカリ水に可溶性または膨潤性である有機高分子重合体が好ましく使用される。特にpHが10以上のアルカリ現像液を用いる場合には、アルカリ可溶性バインダーが好適に用いられる。また、水現像を行う場合は、水可溶性ポリマーを用いることができる。

【0063】

ここで、アルカリ可溶性バインダーポリマーとして、例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると、該硬化性組成物により形成された塗膜を画像形成する場合に、水現像が可能になる。このような水可溶性の線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号等の各公報に記載されているもの、すなわち、カルボキシ基を有するモノマーを単独あるいは共重合させた樹脂、酸無水物を有するモノマーを単独あるいは共重合させ酸無水物ユニットを加水分解もしくはハーフエステル化もしくはハーフアミド化させた樹脂、エポキシ樹脂を不飽和モノカルボン酸および酸無水物で変性させたエポキシアクリレート等が挙げられる。カルボキシル基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、4-カルボキシルスチレン等があげられ、酸無水物を有するモノマーとしては、無水マレイン酸等が挙げられる。

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。

【0064】

アルカリ可溶性樹脂として、前記のようなアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位と、その他の繰り返し単位との共重合体を用いる場合、共重合させる化合物として、先にあげたモノマー以外の他のモノマーを用いることもできる。他のモノマーの例としては、下記(1)~(12)の化合物が挙げられる。

10

20

30

40

50

(1) 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、3 - ヒドロキシプロピルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、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、3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2 - エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸 - 2 - クロロエチル、グリシジルアクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、ビニルアクリレート、2 - フェニルビニルアクリレート、1 - プロペニルアクリレート、アリルアクリレート、2 - アリロキシエチルアクリレート、プロパルギルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2 - エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸 - 2 - クロロエチル、グリシジルメタクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、ビニルメタクリレート、2 - フェニルビニルメタクリレート、1 - プロペニルメタクリレート、アリルメタクリレート、2 - アリロキシエチルメタクリレート、プロパルギルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

【0065】

(4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N - エチルアクリルアミド、N - ヘキシルメタクリルアミド、N - シクロヘキシルアクリルアミド、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 - ニトロフェニルアクリルアミド、N - エチル - N - フェニルアクリルアミド、ビニルアクリルアミド、ビニルメタクリルアミド、N, N - ジアリルアクリルアミド、N, N - ジアリルメタクリルアミド、アリルアクリルアミド、アリルメタクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

(5) エチルビニルエーテル、2 - クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(7) スチレン、 α - メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン、p - アセトキシスチレン等のスチレン類。

【0066】

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(10) N - ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(11) マレイミド、N - アクリロイルアクリルアミド、N - アセチルメタクリルアミド、N - プロピオニルメタクリルアミド、N - (p - クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(12) 位にヘテロ原子が結合したメタクリル酸系モノマー。例えば、特開2002 - 309057号公報、特開2002 - 311569号公報等に記載されている化合物を挙げる事ができる。

これらの中で、側鎖にアリル基やビニルエステル基とカルボキシル基を有する(メタ)アクリル樹脂及び特開2000 - 187322号公報、特開2002 - 62698号公報に記載されている側鎖に二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂や、特開2001 - 242612号公報に記載されている側鎖にアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂が膜強度、感

10

20

30

40

50

度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【 0 0 6 7 】

また、特公平 7 - 1 2 0 0 4 号、特公平 7 - 1 2 0 0 4 1 号、特公平 7 - 1 2 0 0 4 2 号、特公平 8 - 1 2 4 2 4 号、特開昭 6 3 - 2 8 7 9 4 4 号、特開昭 6 3 - 2 8 7 9 4 7 号、特開平 1 - 2 7 1 7 4 1 号、特開平 1 1 - 1 1 6 2 3 2 号等の各公報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や、特開 2 0 0 2 - 1 0 7 9 1 8 号公報に記載される酸基と二重結合を側鎖に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、E P 9 9 3 9 6 6 号、E P 1 2 0 4 0 0 0 号、特開 2 0 0 1 - 3 1 8 4 6 3 号等の各公報に記載の酸基を有するアセタール変性ポリビニルアルコール系バインダーポリマーは、膜強度、現像性のバランスに優れており、好適である。

10

【 0 0 6 8 】

さらにこの他に水溶性線状有機ポリマーとして、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。

【 0 0 6 9 】

本発明で使用されるバインダーポリマーの重量平均分子量については好ましくは 5, 0 0 0 以上であり、さらに好ましくは 1 万 ~ 3 0 万の範囲であり、数平均分子量については好ましくは 1, 0 0 0 以上であり、さらに好ましくは 2, 0 0 0 ~ 2 5 万の範囲である。多分散度 (重量平均分子量 / 数平均分子量) は 1 以上が好ましく、さらに好ましくは 1 . 1 ~ 1 0 の範囲である。なお、重量平均分子量は、GPC 法によりポリスチレン換算で測定した値を用いている。

20

これらのポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよい。

【 0 0 7 0 】

本発明で使用されるポリマーは従来公知の方法により合成できる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、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、2 - メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - メトキシ - 2 - プロピルアセテート、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は 2 種以上混合して用いられる。

30

本発明で使用されるポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等公知の化合物が使用できる。

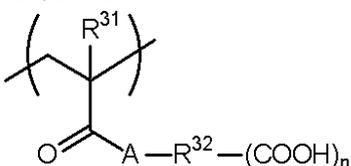
【 0 0 7 1 】

上記で述べたバインダーの中で、現像液によるダメージ抑制の観点から、バインダーポリマーとして、2 - メタクリロイロキシエチルコハク酸共重合体、2 - メタクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸共重合体等の特開 2 0 0 3 - 3 1 8 0 5 3 号公報に記載されている、下記一般式 (4) で表される繰り返し単位を有するポリマーを含有することが好ましい。

40

【 0 0 7 2 】

【 化 7 】



一般式 (4)

【 0 0 7 3 】

50

一般式(4)中、 R^{31} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{32} は炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子からなる群より選択される2以上の原子から構成され、その原子数が2~82である連結基を表す。Aは酸素原子又は $-NR^{33}-$ を表し、 R^{33} は水素原子又は炭素数1~10の1価の炭化水素基を表す。nは1~5の整数を表す。

前記一般式(4)において、 R^{32} で表される連結基の主骨格を構成する原子数が、1~30であることが好ましく、アルキレン構造を有すること、又は、アルキレン構造がエステル結合を介して連結された構造を有することがより好ましい。

【0074】

以下、この一般式(4)で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

一般式(4)における R^{31} は、水素原子又はメチル基を表すが、特にメチル基が好ましい。

一般式(4)における R^{32} で表される連結基は、炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子からなる群より選択される2以上の原子から構成され、その原子数が2~82であり、好ましくは2~50であり、より好ましくは2~30である。ここで示す原子数は、当該連結基が置換基を有する場合には、その置換基を含めた原子数を指す。

より具体的には、 R^{32} で表される連結基の主骨格を構成する原子数が、1~30であることが好ましく、3~25であることがより好ましく、4~20であることが更に好ましく、5~10であることが最も好ましい。なお、本発明における「連結基の主骨格」とは、一般式(4)におけるAと末端COHとを連結するためのみに使用される原子又は原子団を指し、特に、連結経路が複数ある場合には、使用される原子数が最も少ない経路を構成する原子又は原子団を指す。したがって、連結基内に環構造を有する場合、その連結部位(例えば、o-、m-、p-など)により算入されるべき原子数が異なる。

【0075】

下記に、本発明の特定バインダーポリマーの構造、及び、その構造中の R^{32} で表される連結基の主骨格を構成する原子数とその算出方法について併記する。

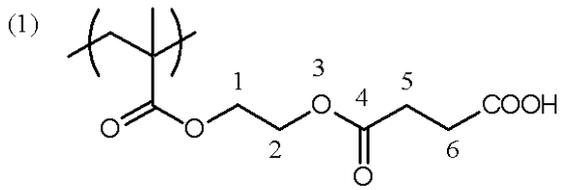
【0076】

10

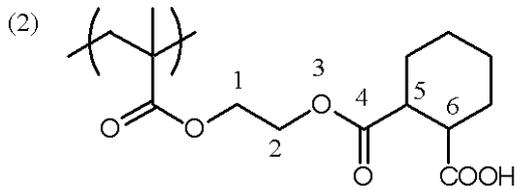
20

【化 8】

連結基の主骨格を
構成する原子数

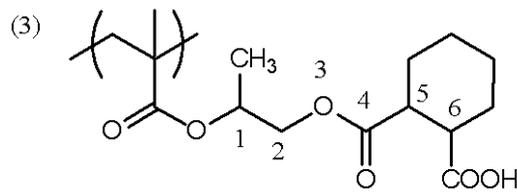


: 6

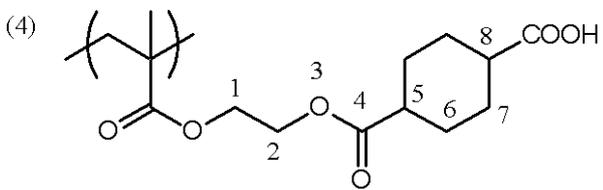


: 6

10



: 6



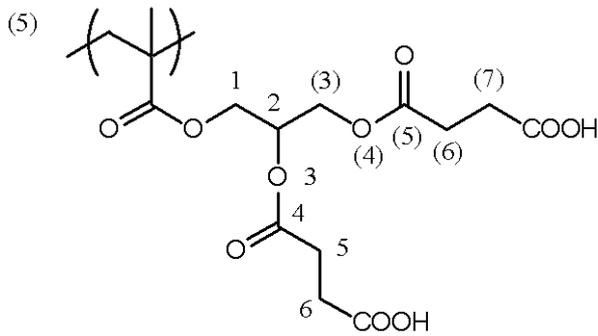
: 8

20

【 0 0 7 7 】

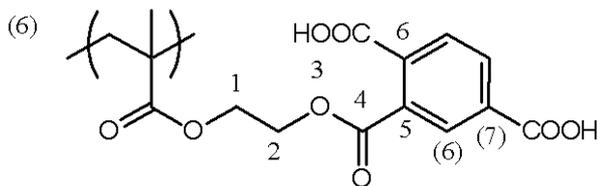
【化 9】

連結基の主骨格を
構成する原子数

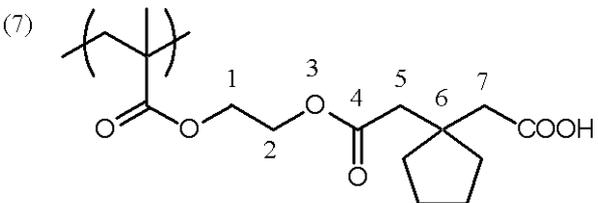


: 6

10

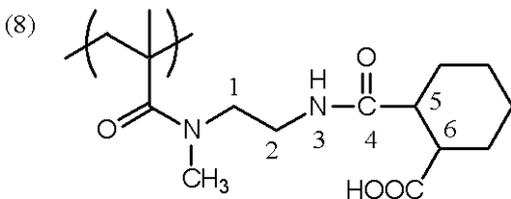


: 6



: 7

20



: 6

30

【 0 0 7 8 】

一般式(4)における $R^{3,2}$ で表される連結基として、より具体的には、アルキレン、置換アルキレン、アリーレン、置換アリーレンなどが挙げられ、これらの2価の基がアミド結合やエステル結合で複数連結された構造を有していてもよい。

鎖状構造の連結基としては、エチレン、プロピレン等が挙げられる。また、これらのアルキレンがエステル結合を介して連結されている構造もまた好ましいものとして例示することができる。

【 0 0 7 9 】

これらのなかでも、一般式(4)における $R^{3,2}$ で表される連結基は、炭素原子数3から30までの脂肪族環状構造を有する $(n+1)$ 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1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、ジシクロヘキサン、ターシクロヘキサン、ノルボルナン等の脂肪族環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。また、 $R^{3,2}$ は、置換基を含めて炭素数3から30であることが好ましい。

40

【 0 0 8 0 】

脂肪族環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。耐刷性の点で、 $R^{3,2}$ は縮合多環脂肪族炭化水素、橋架け環脂肪族炭化水素、スピロ脂肪族炭化水素、脂肪

50

族炭化水素環集合（複数の環が結合又は連結基でつながったもの）等、2個以上の環を含有してなる炭素原子数5から30までの置換基を有していてもよい脂肪族環状構造を有する（ $n+1$ ）価の炭化水素基であることが好ましい。この場合も炭素数は置換基が有する炭素原子を含めてのものである。

【0081】

$R^{3,2}$ で表される連結基としては、更に、原子数が5～10のものが好ましく、構造的には、鎖状構造であって、その構造中にエステル結合を有するものや、前記の如き環状構造を有するものが好ましい。

【0082】

$R^{3,2}$ 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、N'-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N',N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基及びその共役塩基基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基（-SO₃H）及びその共役塩基基、アルコキシスルホニル基、

【0083】

スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N,N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N,N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N,N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、

【0084】

N-アシルスルファモイル基及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルスルファモイル基（-SO₂NHSO₂(alkyl)）及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルスルファモイル基（-SO₂NHSO₂(aryl)）及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルカルバモイル基（-CONHSO₂(alkyl)）及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルカルバモイル基（-CONHSO₂(aryl)）及びその共役塩基基、アルコキシシリル基（-Si(Oalkyl)₃）、アリーロキシシリル基（

10

20

30

40

50

- Si (O a r y l)₃)、ヒドロキシシリル基 (- Si (OH)₃) 及びその共役塩基、ホスホノ基 (- P O₃ H₂) 及びその共役塩基、ジアルキルホスホノ基 (- P O₃ (a l k y l)₂)、ジアリールホスホノ基 (- P O₃ (a r y l)₂)、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 O₃ H (a l k y l)) 及びその共役塩基、モノアリーールホスホノ基 (- P O₃ H (a r y l)) 及びその共役塩基、ホスホノオキシ基 (- O P O₃ H₂) 及びその共役塩基、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 O₃ H (a l k y l)) 及びその共役塩基、モノアリーールホスホノオキシ基 (- O P O₃ H (a r y l)) 及びその共役塩基、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 (OH)₂) 及びその共役塩基、アルキルヒドロキシボリル基 (- B (a l k y l) (OH)) 及びその共役塩基、アリーールヒドロキシボリル基 (- B (a r y l) (OH)) 及びその共役塩基、アリーール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

感光層の設計にもよるが、水素結合可能な水素原子を有する置換基や、特に、カルボン酸よりも酸解離定数 (p K a) が小さい酸性を有する置換基は、耐刷性を下げる傾向にあるので好ましくない。一方、ハロゲン原子や、炭化水素基 (アルキル基、アリーール基、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。

【 0 0 8 6 】

一般式 (4) における A が - N R^{3 3} - である場合の R^{3 3} は、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基を表す。この R^{3 3} で表される炭素数 1 ~ 10 までの 1 価の炭化水素基としては、アルキル基、アリーール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

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、s e c - ブチル基、t e r 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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1 - アダマンチル基、2 - ノルボルニル基等の炭素数 1 ~ 10 までの直鎖状、分枝状、又は環状のアルキル基が挙げられる。

アリー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 3} が有してもよい置換基としては、R^{3 2} で表される置換基を有していてもよいアルキル基等における置換基として挙げたものと同様である。但し、R^{3 3} の炭素数は、置換基の炭素数を含めて 1 ~ 10 である。

一般式 (4) における A は、合成が容易であることから、酸素原子又は - N H - である

ことが好ましい。

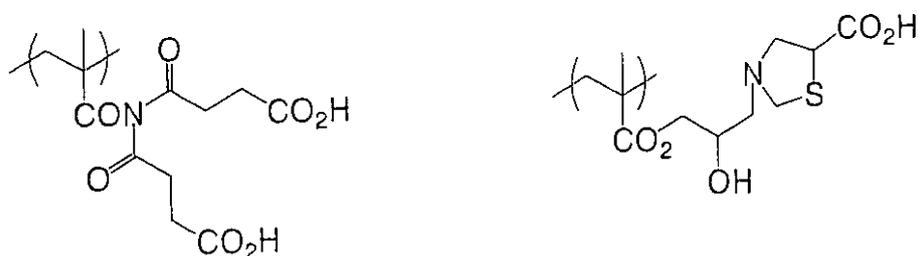
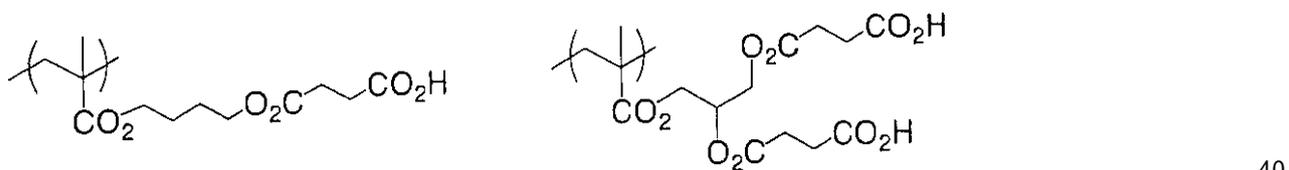
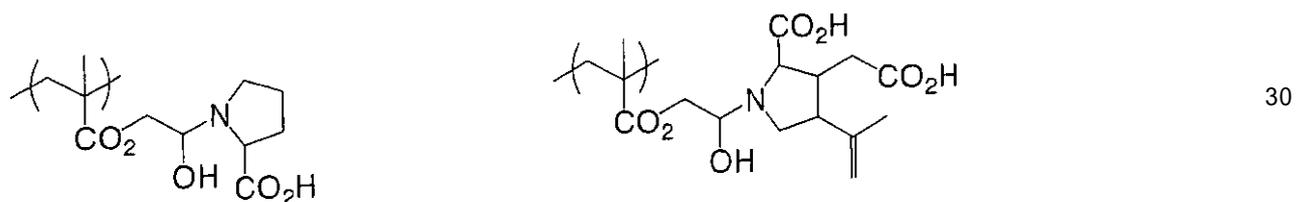
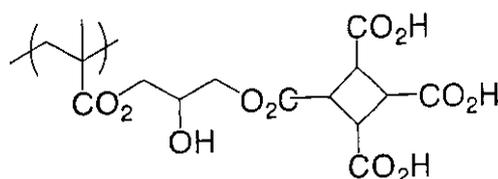
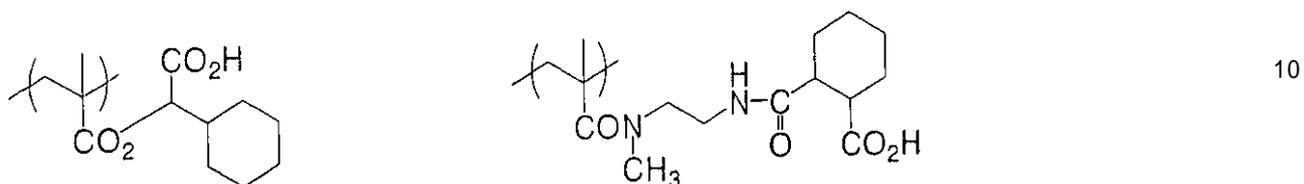
一般式(4)におけるnは、1～5の整数を表し、耐刷の点で好ましくは1である。

【0087】

以下に、本発明に特に好適なバインダーポリマーを構成する、一般式(4)で表される繰り返し単位の好ましい具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

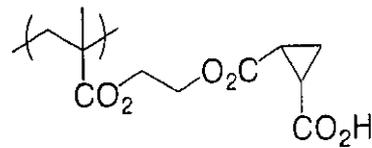
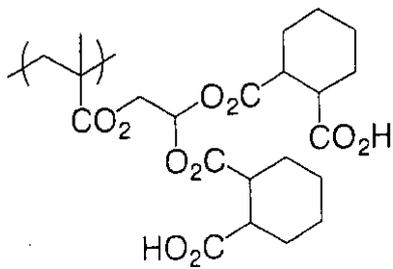
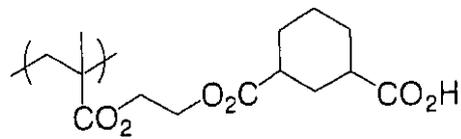
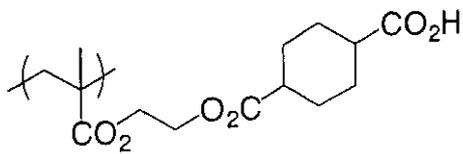
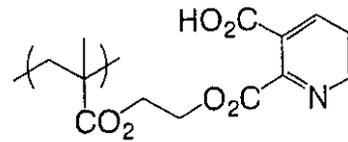
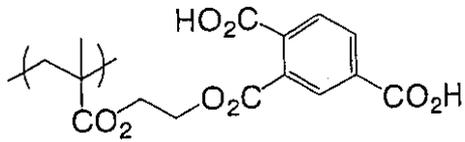
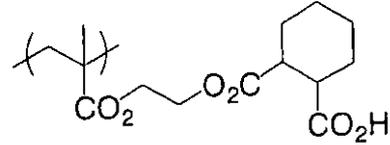
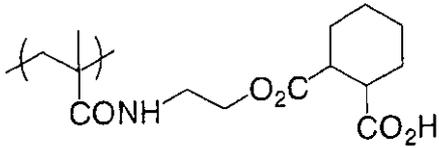
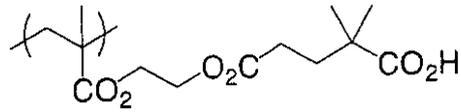
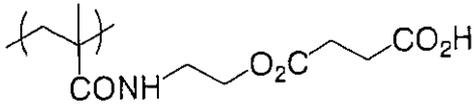
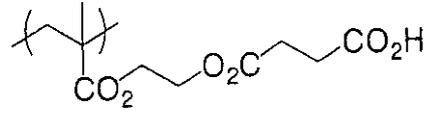
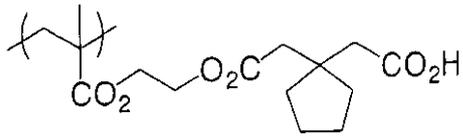
【0088】

【化10】



【 0 0 8 9 】

【 化 1 1 】



【 0 0 9 0 】

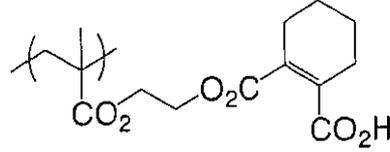
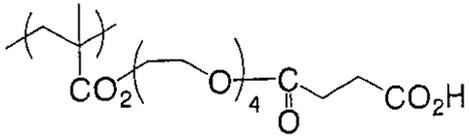
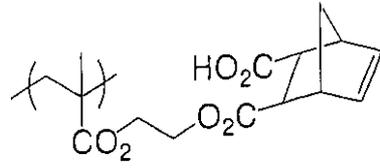
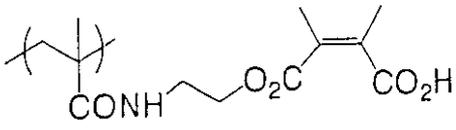
10

20

30

40

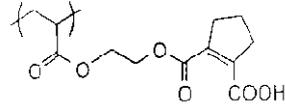
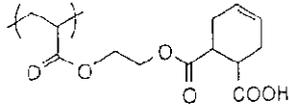
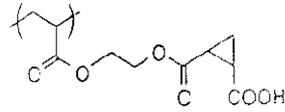
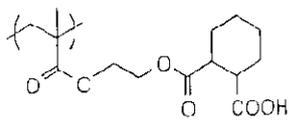
【化 1 2】



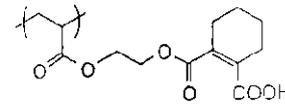
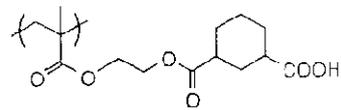
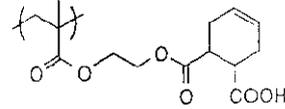
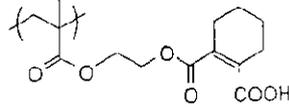
10

【 0 0 9 1 】

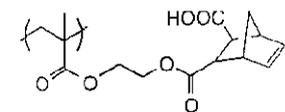
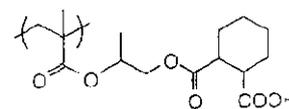
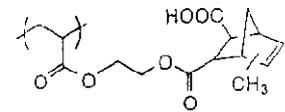
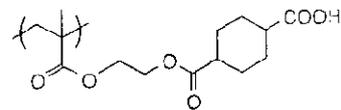
【化 1 3】



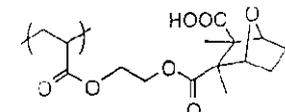
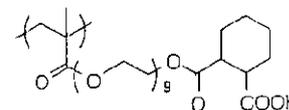
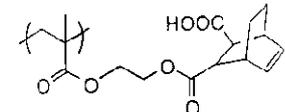
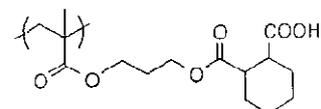
10



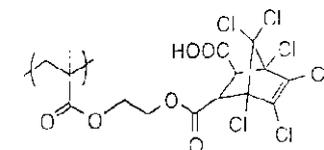
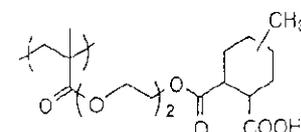
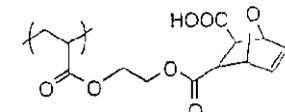
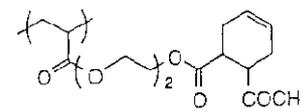
20



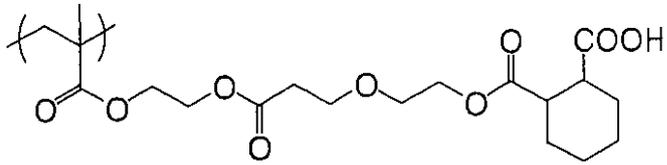
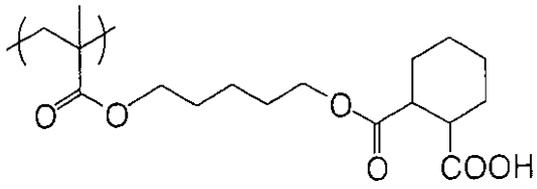
30



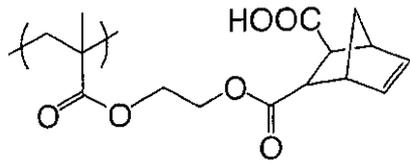
40



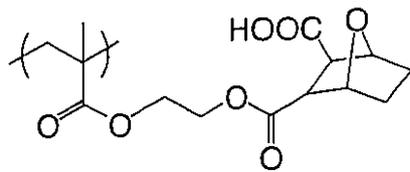
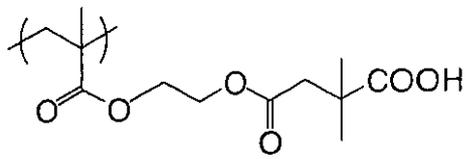
【化 1 4】



10



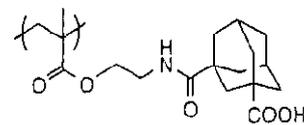
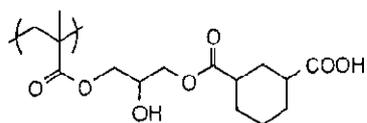
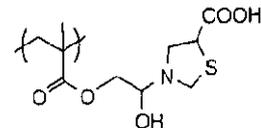
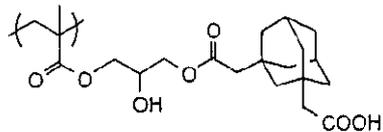
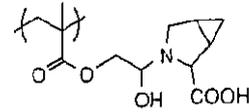
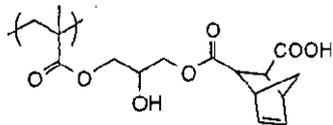
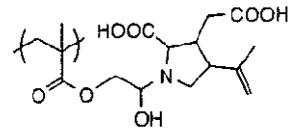
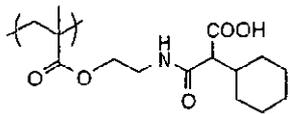
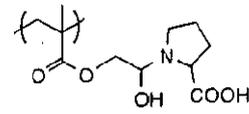
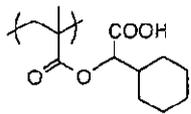
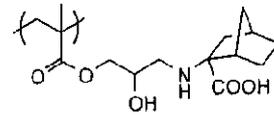
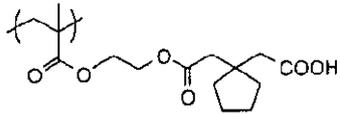
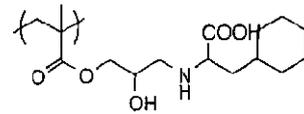
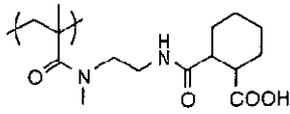
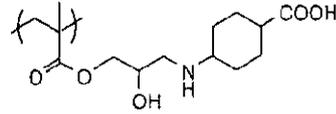
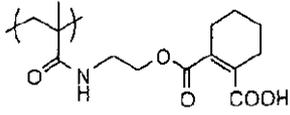
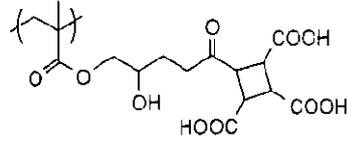
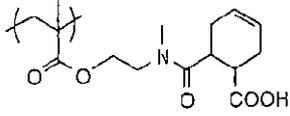
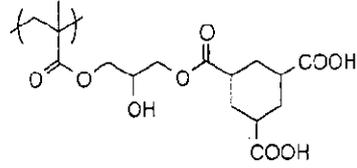
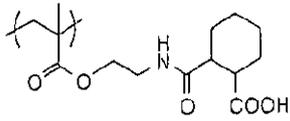
20



30

【 0 0 9 3 】

【化 1 5】



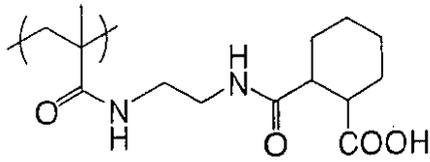
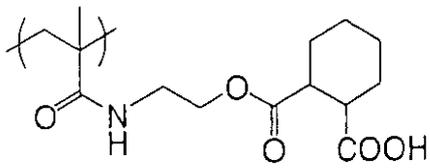
10

20

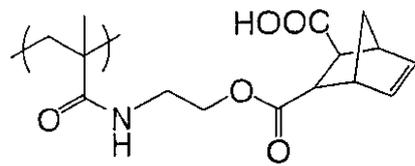
30

40

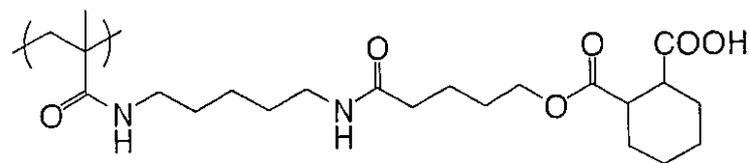
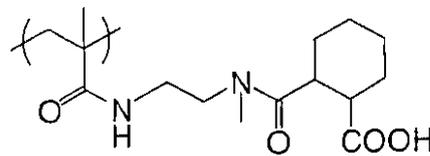
【化 1 6】



10



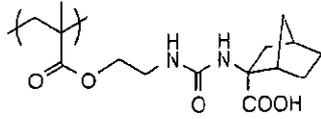
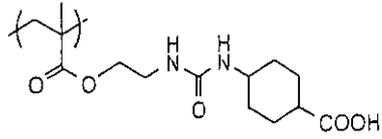
20



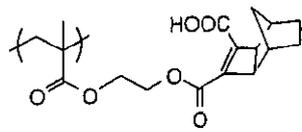
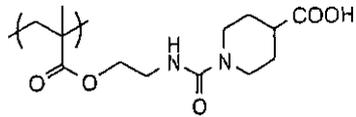
30

【 0 0 9 5 】

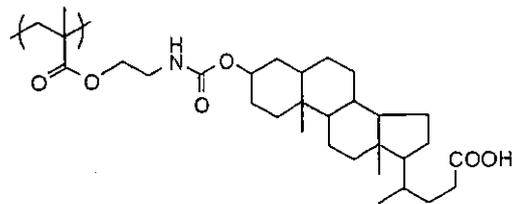
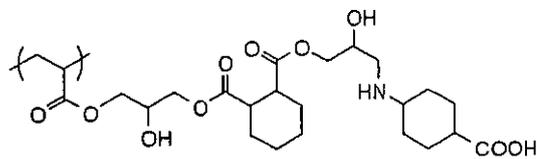
【化 1 7】



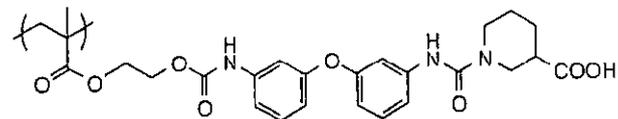
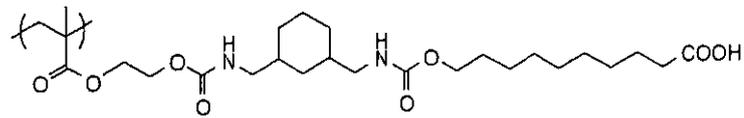
10



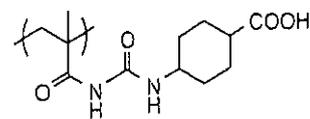
20



30

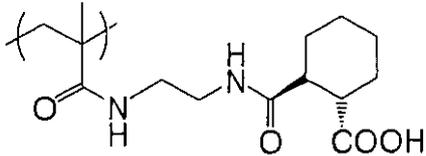
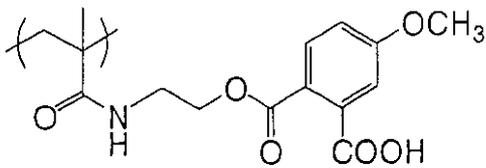


40

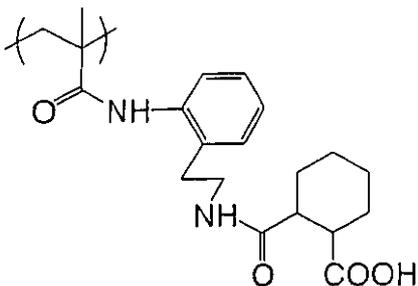


【 0 0 9 6 】

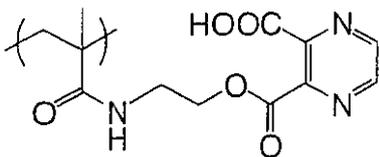
【化 1 8】



10



20



30

【0097】

一般式(4)で表される繰り返し単位は、バインダーポリマー中に1種類のみを有していてもよく、異なる2種類以上の一般式(4)で表される繰り返し単位を有していてもよい。また、バインダーポリマーとして、一般式(4)で表される繰り返し単位とそれ以外の繰り返し単位とを有するものを用いてもよい。即ち、本発明における好ましいバインダーポリマーとしては、一般式(4)で表される繰り返し単位だけからなるポリマーであってもよいが、他の共重合成分と組み合わせられたコポリマーとして使用されることが一般的である。コポリマーにおける一般式(4)で表される繰り返し単位の総含有量は、その構造や、重合性組成物の設計等によって適宜決められるが、好ましくはポリマー成分の総モル量に対し、1~99モル%、より好ましくは5~40モル%、更に好ましくは5~20モル%の範囲で含有される。

40

【0098】

コポリマーとして用いる場合の共重合成分としては、ラジカル重合可能なモノマーであれば従来公知のものを制限なく使用できる。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)」記載のモノマー類が挙げられる。このような共重合成分は1種類であってもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0099】

前記各バインダーポリマーの中でも、特に、〔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、特開2000-131837号公報、同2002-62648号公報、同2000-187322号公

50

報、或いは、前記特開 2004-318053 号公報に記載されているようなアクリル基、メタクリル基、アリル基を含有するポリマー等が、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

中でも、前記一般式(4)で表される繰り返し単位と、前記一般式(1)~(3)のいずれかで表される構造のラジカル重合性基(炭素-炭素二重結合)と、を有するポリマーが好ましく、前記一般式(4)で表される繰り返し単位と、前記一般式(1)または一般式(2)で表される構造を有するラジカル重合性基とを有するポリマーがより好ましい。

【0100】

このようなバインダーポリマーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用することもできる。

【0101】

本発明における(b)バインダーポリマーとしては、実質的に水に不溶でアルカリ水溶液に可溶なものを用いることが好ましく、このようなポリマーを用いることで、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若しくは非常に少ない使用量に制限できる。

このような(b)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、より好ましくは0.6~2.0 (meq/g) である。

【0102】

硬化性組成物中での(b)バインダーポリマーの含有量は、適宜決めることができるが、全固形分中、通常、10~90質量%であり、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。

【0103】

(c)ラジカル重合開始剤

本発明の硬化性組成物は、ラジカル重合開始剤の少なくとも1種を含有する。本発明に用いられるラジカル重合開始剤としては、光、熱或いはその両方のエネルギーによりラジカルを発生し、重合性の不飽和基を有する化合物の重合を開始、促進する化合物を用いることができる。具体的には、例えば、公知のラジカル発生剤などを挙げることができる。本発明に使用できるラジカル発生剤としては、公知の熱重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物、光重合開始剤などを使用することができる。

本発明においては、硬化性組成物の感光性の観点から、ラジカル重合開始剤は、光重合開始剤であることが好ましく、ラジカル重合開始剤が光重合開始剤であって、該光重合開始剤を増感させる増感剤を更に含有することがより好ましい。

エネルギー付与によりラジカルを発生するラジカル重合開始剤は、硬化性組成物中に、単独又は2種以上を併用して用いることができる。

【0104】

ラジカル発生剤としては、例えば、(ア)有機ハロゲン化合物、(イ)カルボニル化合物、(ウ)有機過酸化化合物、(エ)アゾ系重合開始剤、(オ)アジド化合物、(カ)メタロセン化合物、(キ)ヘキサアリールピイミダゾール化合物、(ク)有機ホウ酸化合物、(ケ)ジスルホン酸化合物、(コ)オキシムエステル化合物、(サ)オニウム塩化合物などが挙げられる。

以下、それぞれの化合物について説明する。

【0105】

(ア)有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等、「Bull Chem Soc Japan」42、2924(1969)、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号公報、特開昭48-36281号公報、特開昭55-32070号公報、特開昭60-239736号公報、特開昭61-169835号公報、特開昭61-169837号公報、特開昭62-58241号公報、特開昭62-212401号公報、特開昭63-70243号公報、特開昭63-298339号公報、M.P

10

20

30

40

50

「Hutt "Journal of Heterocyclic Chemistry" 1 (No 3), (1970)」等に記載の化合物が挙げられ、特に、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物：s - トリアジン化合物が挙げられる。

【0106】

より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、又はトリハロゲン置換メチル基が s - トリアジン環に結合した s - トリアジン誘導体、具体的には、例えば、2, 4, 6 - トリス(モノクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(ジクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - n - プロピル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (, , - トリクロロエチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - フェニル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3, 4 - エポキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - クロロフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - [1 - (p - メトキシフェニル) - 2, 4 - ブタジエニル] - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - スチリル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - i - プロピルオキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - ナフトキシナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - フェニルチオ - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - ベンジルチオ - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(ジプロモメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリプロモメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリプロモメチル) - s - トリアジン等が挙げられる。

10

20

30

40

【0107】

(イ)カルボニル化合物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2 - メチルベンゾフェノン、3 - メチルベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、2 - クロロベンゾフェノン、4 - プロモベンゾフェノン、2 - カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 - ヒドトキシ - 2 - メチルフェニルプロパノン、1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル - (p - イソプロピルフェニル)ケトン、1 - ヒドロキシ - 1 - (p - ドデシルフェニル)ケトン、2 - メチル - (4' - (メチルチオ)フェニル) - 2 - モルホリノ - 1 - プロパノン、1, 1, 1 - トリクロロメチル - (p - ブチルフェニル)ケトン等のアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2 - エチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - ジメチルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2, 4 - ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、p - ジメチルアミノ安息香酸エチル、p - ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体等を挙げる事ができる。

30

50

【0108】

(ウ)有機過酸化化合物としては、例えば、トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、1, 1 - ビス(tert - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(tert - ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2 - ビス(tert - ブチルパーオキシ)ブタン、tert - ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジヒドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、tert - ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス(ter

t - ブチルパーオキシ)ヘキサノール、2, 5 - オ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、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(2 - エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネート、ビス(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、ビス(3 - メチル - 3 - メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、tert - ブチルパーオキシアセテート、tert - ブチルパーオキシピバレート、tert - ブチルパーオキシネオデカノエート、tert - ブチルパーオキシオクタノエート、tert - ブチルパーオキシラウレート、ターシルカーボネート、3, 3', 4, 4' - テトラキス(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' - テトラキス(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' - テトラキス(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、カルボニルビス(t - ブチルパーオキシニ水素ニフタレート)、カルボニルビス(t - ヘキシルパーオキシニ水素ニフタレート)等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0109】

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

(オ)アジド化合物としては、2, 6 - ビス(4 - アジドベンジリデン) - 4 - メチルシクロヘキサノン等の化合物を挙げることができる。

(カ)メタロセン化合物としては、特開昭59 - 152396号公報、特開昭61 - 151197号公報、特開昭63 - 41484号公報、特開平2 - 249号公報、特開平2 - 4705号公報、特開平5 - 83588号公報等に記載の種々のチタノセン化合物、例えば、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - フェニル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 6 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4 - ジ - フルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4, 6 - トリフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 6 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4, 6 - トリフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル、特開平1 - 304453号公報、特開平1 - 152109号公報記載の鉄 - アレーン錯体等が挙げられる。

【0110】

(キ)ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6 - 29285号、米国特許第3, 479, 185号、同第4, 311, 783号、同第4, 622, 286号等の各公報記載の種々の化合物、具体的には、2, 2' - ビス(o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス(o - ブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、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' - テトラキス(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。

【0111】

(ク)有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特開昭62 - 143044号、特開昭62 - 150242号、特開平9 - 188685号、特開平9 - 188686号、特開平9

- 188710号、特開2000-131837、特開2002-107916、特許第2764769号、特開2002-116539号、等の各公報、及び、Kunz, Martin "Rad Tech '98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載される有機ホウ酸塩、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体或いは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が具体例として挙げられる。

10

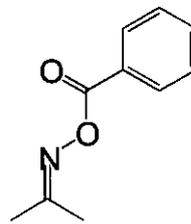
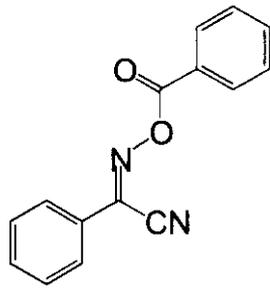
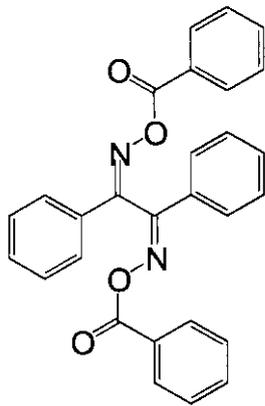
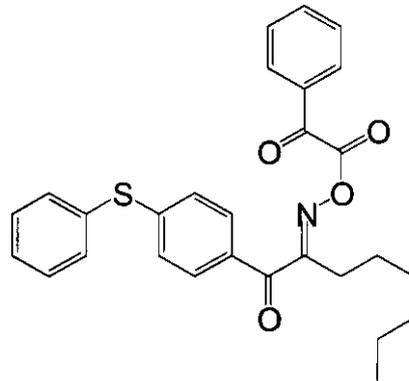
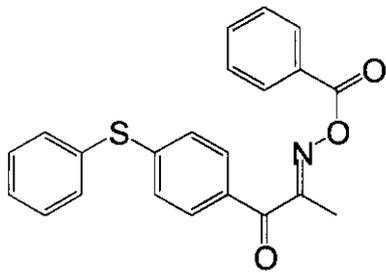
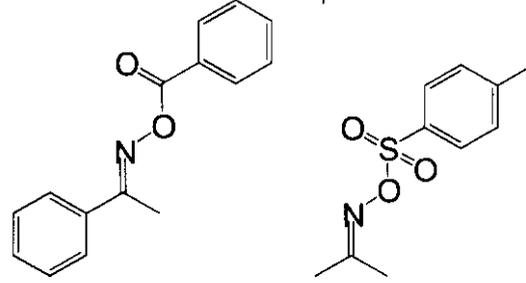
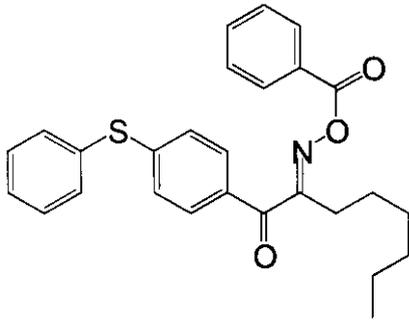
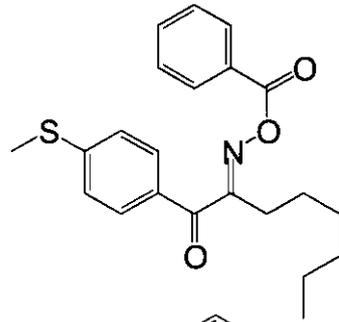
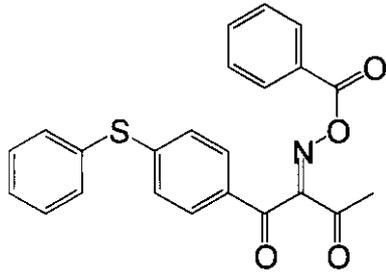
(ケ)ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号公報、特開2002-328465号公報等に記載される化合物が挙げられる。

(コ)オキシムエステル化合物としては、J.C.S. Perkin II (1979) P1653-1660)、J.C.S. Perkin II (1979) P156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995) P202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物、具体的には以下に記載の化合物などが挙げられる。

20

【0112】

【化 19】



10

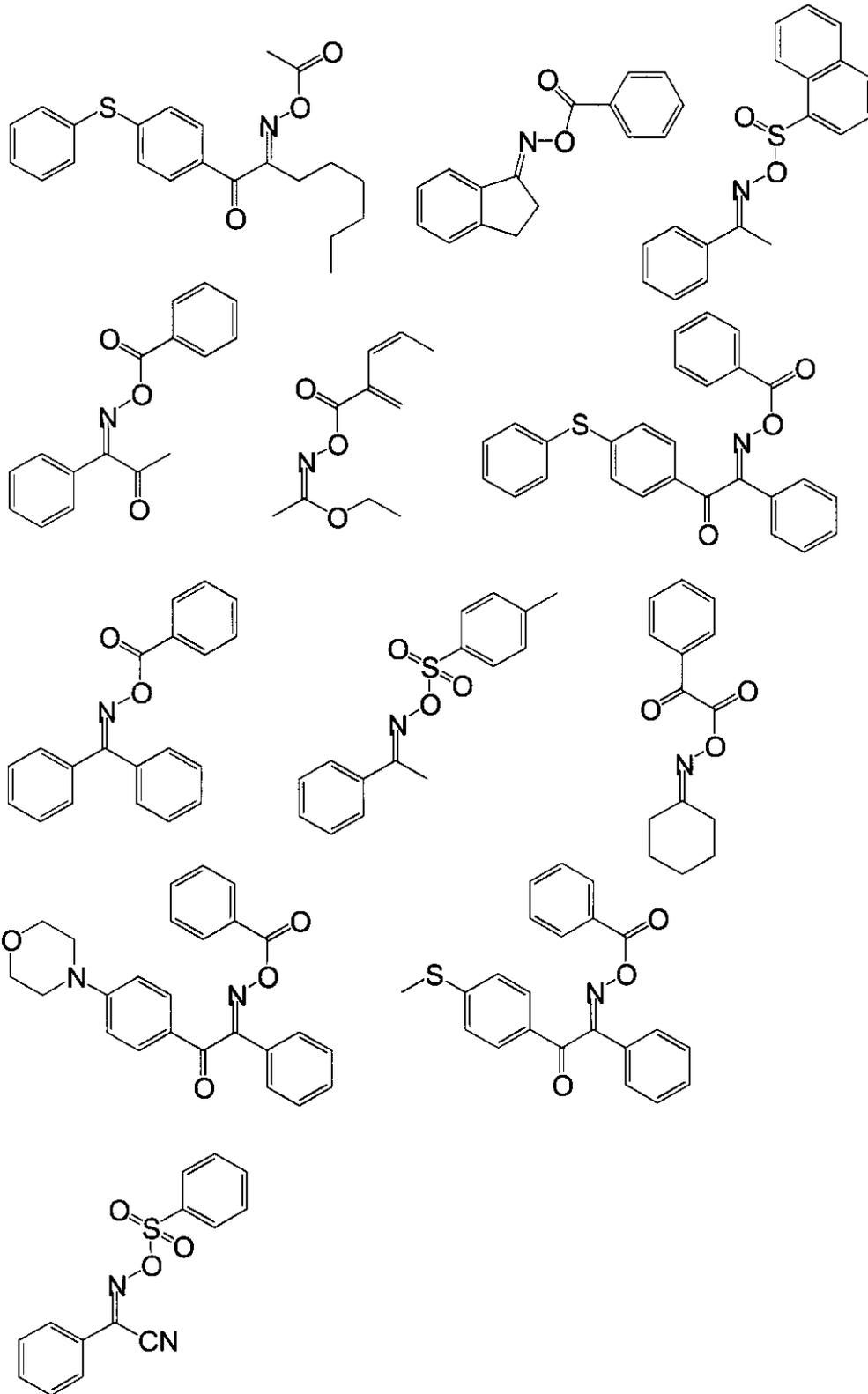
20

30

40

【 0 1 1 3 】

【化 2 0】



10

20

30

40

【0114】

(サ)オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、特開平4-365049号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104、143号の各明細書、特開平2-150848号公報、特開平

50

2 - 2 9 6 5 1 4 号公報、に記載のヨードニウム塩、欧州特許第 3 7 0 , 6 9 3 号、同 3 9 0 , 2 1 4 号、同 2 3 3 , 5 6 7 号、同 2 9 7 , 4 4 3 号、同 2 9 7 , 4 4 2 号、米国特許第 4 , 9 3 3 , 3 7 7 号、同 4 , 7 6 0 , 0 1 3 号、同 4 , 7 3 4 , 4 4 4 号、同 2 , 8 3 3 , 8 2 7 号、独国特許第 2 , 9 0 4 , 6 2 6 号、同 3 , 6 0 4 , 5 8 0 号、同 3 , 6 0 4 , 5 8 1 号の各明細書に記載のスルホニウム塩、

J . V . C r i v e l l o e t a l , M a c r o m o l e c u l e s , 1 0 (6) , 1 3 0 7 (1 9 7 7)、J . V . C r i v e l l o e t a l , J . P o l y m e r S c i . , P o l y m e r C h e m . E d . , 1 7 , 1 0 4 7 (1 9 7 9) に記載のセレノニウム塩、C . S . W e n e t a l , T e h , P r o c . C o n f . R a d . C u r i n g A S I A , p 4 7 8 T o k y o , O c t (1 9 8 8) に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

10

特に反応性、安定性の面から上記オキシムエステル化合物或いは以下に詳述するジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好ましい重合開始剤として挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合開始剤として機能する。

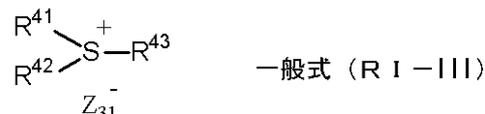
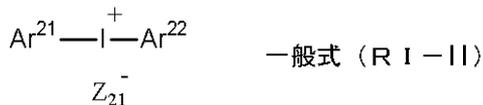
本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式 (R I - I) ~ (R I - I I) で表されるオニウム塩である。

【 0 1 1 5 】

【 化 2 1 】



20



30

【 0 1 1 6 】

一般式 (R I - I) 中、A r ^{1 1} は置換基を 1 ~ 6 有していても良い炭素数 2 0 以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 1 2 のアリール基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 1 2 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 1 2 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 1 2 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 1 2 のチオアリール基が挙げられる。

40

Z _{1 1} ⁻ は 1 価の陰イオンを表し、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンであり、安定性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオンが好ましい。

【 0 1 1 7 】

一般式 (R I - I I) 中、A r ^{2 1}、A r ^{2 2} は各々独立に置換基を 1 ~ 6 有していても良い炭素数 2 0 以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 1 2 のアリール基、炭素数 1 ~ 1 2 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 1 2 のアリーロキシ基、

50

ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアリール基が挙げられる。

$Z_{2,1}^-$ は 1 価の陰イオンを表し、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンであり、安定性、反応性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。

【0118】

一般式 (RI - III) 中、 $R^{4,1}$ 、 $R^{4,2}$ 、 $R^{4,3}$ は各々独立に置換基を 1 ~ 6 有していても良い炭素数 20 以下のアリール基又はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表し、好ましくは反応性、安定性の面から、アリール基であることが望ましい。好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアリール基が挙げられる。

$Z_{3,1}^-$ は 1 価の陰イオンを表し、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンであり、安定性、反応性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましく、特に、特開 2001 - 343742 号公報のカルボン酸イオン、更に好ましくは特開 2002 - 148790 号公報のカルボン酸イオンが好ましい。

【0119】

以下に、本発明において重合開始剤として好適に使用されるオニウム塩化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

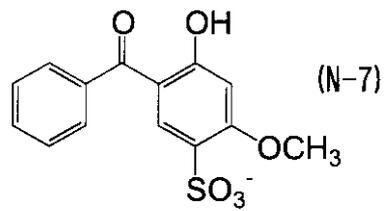
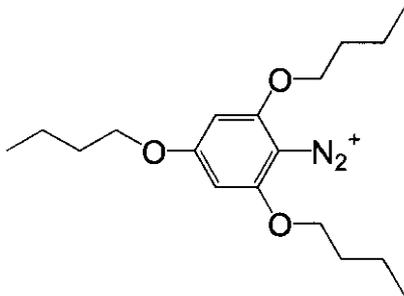
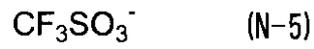
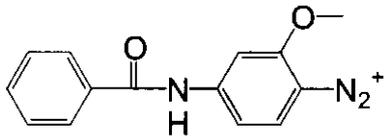
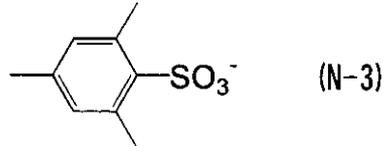
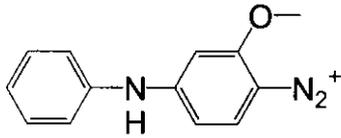
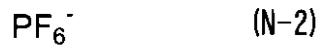
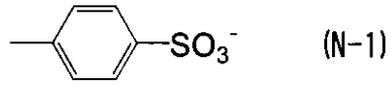
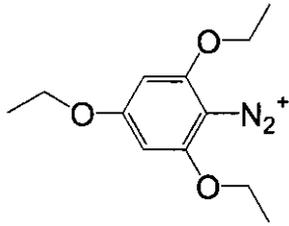
【0120】

10

20

30

【化 2 2】



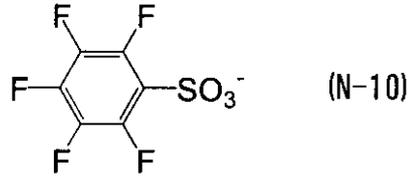
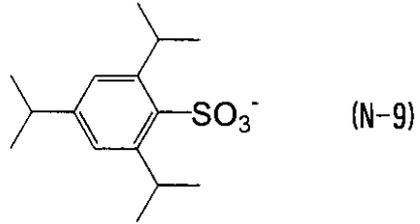
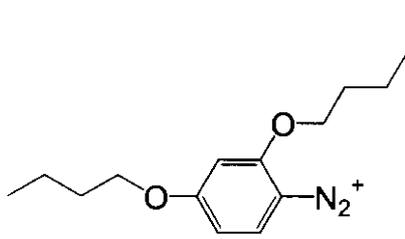
【 0 1 2 1】

10

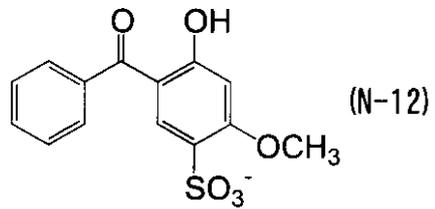
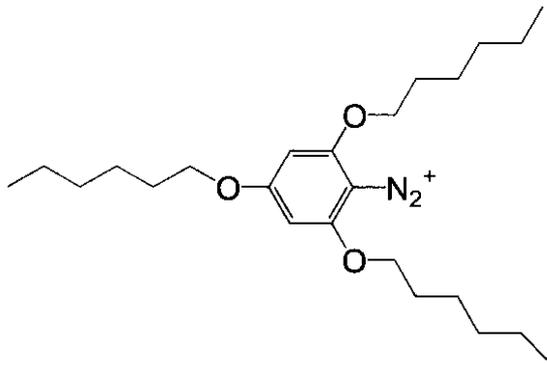
20

30

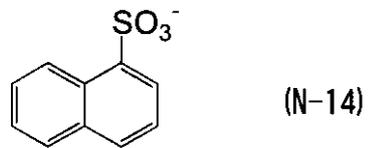
【化 2 3】



10



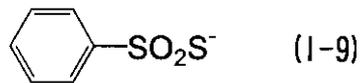
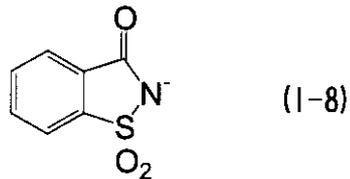
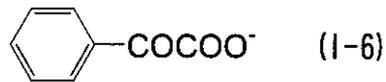
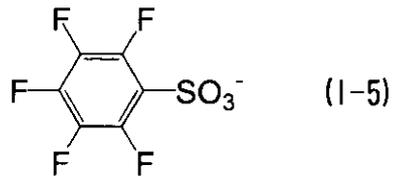
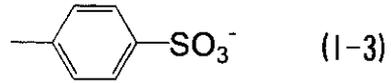
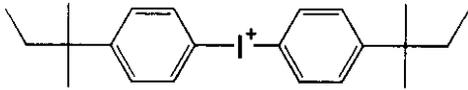
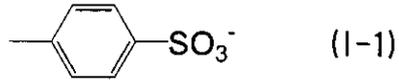
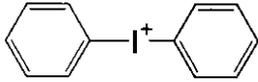
20



30

【 0 1 2 2 】

【化 2 4】



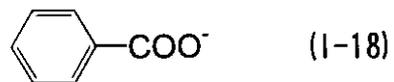
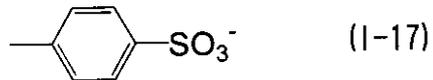
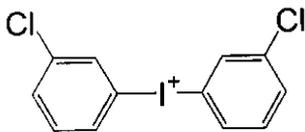
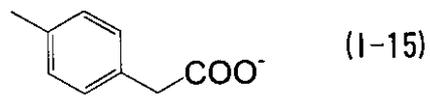
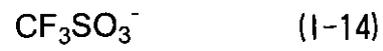
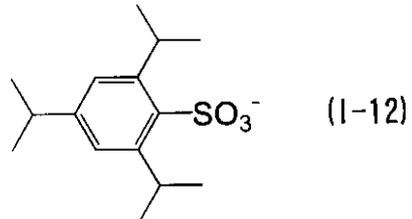
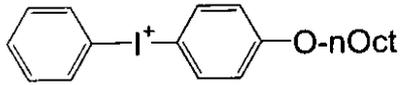
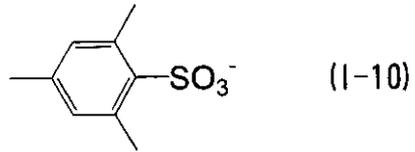
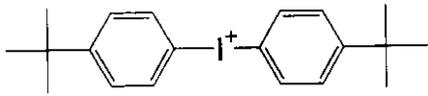
10

20

30

【 0 1 2 3 】

【化 2 5】



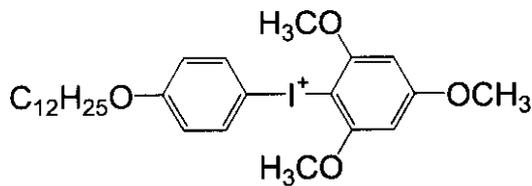
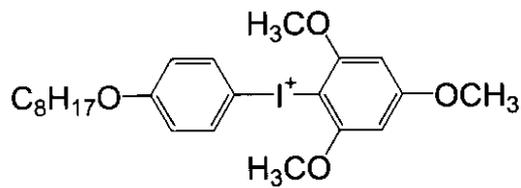
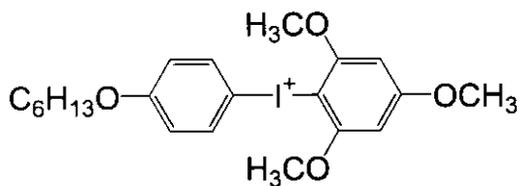
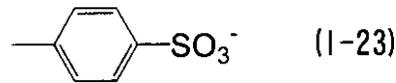
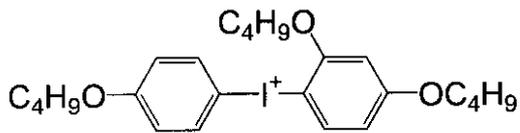
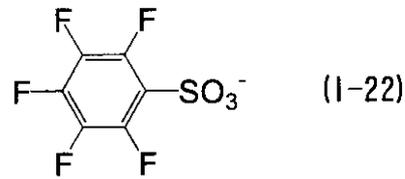
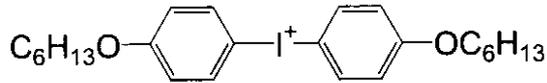
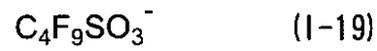
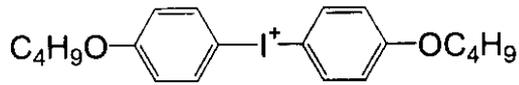
10

20

30

【 0 1 2 4】

【化 2 6】



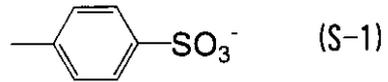
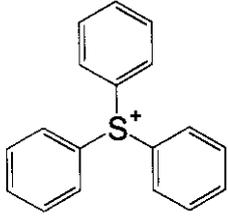
【 0 1 2 5】

10

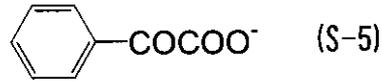
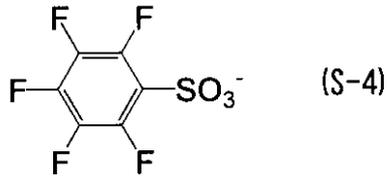
20

30

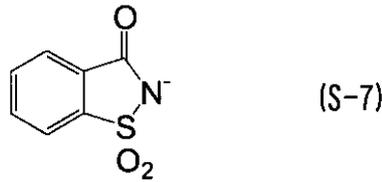
【化 2 7】



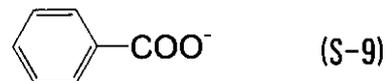
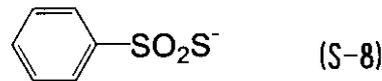
10



20

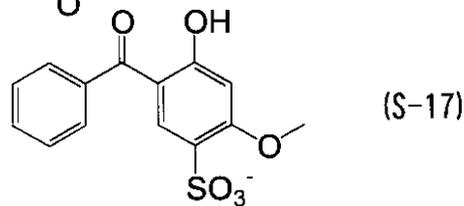
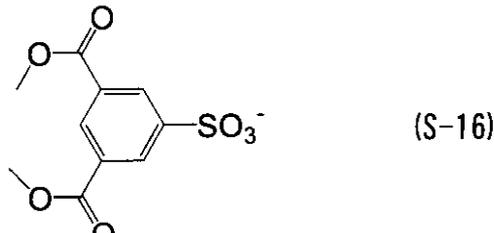
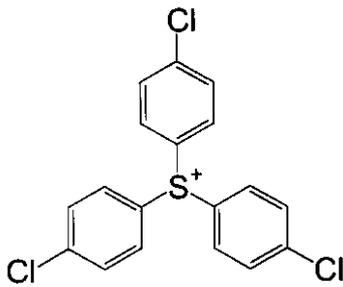
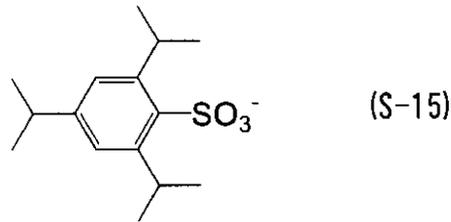
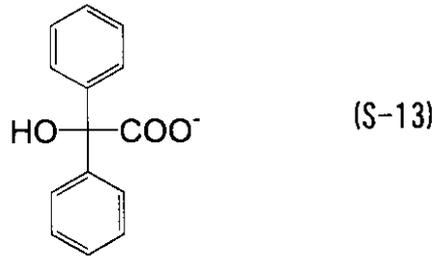
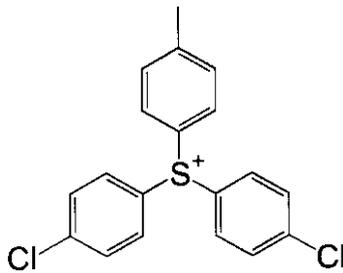
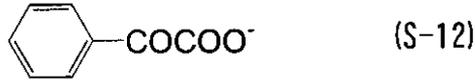
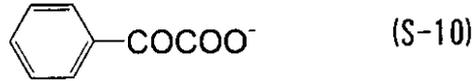
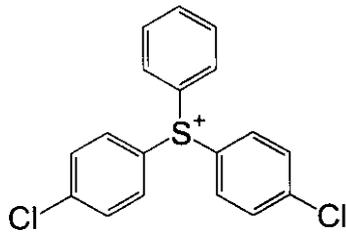


30



【 0 1 2 6】

【化 2 8】



【 0 1 2 7】

本発明における重合開始剤としては、特に反応性、安定性の面から上記各化合物のうち、(コ)オキシムエステル化合物、及び、(サ)オニウム塩化合物に包含されるジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好適なものとして挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合開始剤として機能する。

本発明の特に好ましい重合開始剤は、反応性、安定性のバランスから電子供与性基を有するヨードニウム塩、又は電子吸引性基を有するスルホニウム塩であり、なかでも、カチオン部を有する骨格にアルコキシ基などを2つ以上有するヨードニウム塩が好ましく、アルコキシ基を3つ以上有するヨードニウム塩が最も好ましい。

10

20

30

40

50

【0128】

これらの(c)ラジカル重合開始剤は、硬化性組成物中に、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

これらの(c)ラジカル重合開始剤は、硬化性組成物を構成する全固形分に対し0.1~50質量%、好ましくは0.5~30質量%、特に好ましくは1~20質量%の割合で添加することができる。この範囲で、高感度な硬化性が得られ、この組成物を平版印刷版原版の感光層に適用した場合に、良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。

また、これらのラジカル重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【0129】

(e)その他の成分

本発明の硬化性組成物は、必要に応じて増感剤、赤外線吸収剤等を更に含有することができる。

本発明の硬化性組成物は、必要に応じて増感剤、赤外線吸収剤等を更に含有することができる。

[増感色素]

本発明の硬化性組成物には、感度向上を目的として増感色素(以下、「増感剤」と言うことがある)を用いることができる。特に本発明の硬化性組成物において、(c)ラジカル重合開始剤が光重合開始剤の場合には、感度向上の観点から、該光重合開始剤を増感させる増感剤を更に含有することが好ましい。

該増感色素としては、300~850nmに吸収極大波長を有するものが好ましく、300~600nmに吸収極大波長を有するものがさらに好ましく、300~450nmに吸収極大波長を有するものが特に好ましい。

さらに、このときのモル吸光係数() [$l / mol \cdot cm$] が10000~100000であることが好ましく、15000~100000であることがより好ましく、20000~100000であることが特に好ましい。

このような増感色素としては、分光増感色素、光源の光を吸収して光重合開始剤と相互作用する以下に示す染料あるいは顔料が挙げられる。

【0130】

<モル吸光係数()測定法>

試料50mgを、200mlのメスフラスコに精秤し、特級1-メトキシ-2-プロパノール(以下MFGと略記)約50mlを加えて、超音波洗浄器を用いて溶解(約10分)後、MFGを加えて全量を200mlとした(A液)。この液(A液)4mlをホールピペットで100mlのメスフラスコに分取し、MFGを加えて全量を100mlとした。この液について分光光度計(Varian社製Cary5)を用いて下記条件にて測定した。

[条件]

セル厚	10 mm
Ref.	MFG
測定波長	max

【0131】

好ましい分光増感色素又は染料としては、多核芳香族類(例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン)、キサントン類(例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロラン、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、チオエン、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)、フタロシアニン類で(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

10

20

30

40

50

イル、クロロフィリン、中心金属置換クロロフィル)、金属錯体、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。

【0132】

より好ましい分光増感色素又は染料の例としては、特公昭37-13034号公報記載のスチリル系色素、特開昭62-143044号公報記載の陽イオン染料、特公昭59-24147号公報記載のキノキサリニウム塩、特開昭64-33104号公報記載の新メチレンブルー化合物、特開昭64-56767号公報記載のアントラキノン類、特開平2-1714号公報記載のベンゾキサネン染料、特開平2-226148号及び特開平2-226149号各公報記載のアクリジン類、特公昭40-28499号公報記載のピリリウム塩類、特公昭46-42363号公報記載のシアニン類、特開平2-63053号公報記載のベンゾフラン色素、特開平2-85858号、特開平2-216154号各公報記載の共役ケトン色素、特開昭57-10605号公報記載の色素、特公平2-30321号公報記載のアゾシンナミリデン誘導体、特開平1-287105号公報記載のシアニン系色素、特開昭62-31844号、特開昭62-31848号、特開昭62-143043号各公報記載のキサントン系色素、特公昭59-28325号公報記載のアミノスチリルケトン、特公昭61-9621号公報記載のメロシアニン色素、特開平2-179643号公報記載の色素、特開平2-244050号公報記載のメロシアニン色素、特公昭59-28326号公報記載のメロシアニン色素、特開昭59-89803号公報記載のメロシアニン色素、特開平8-129257号公報記載のメロシアニン色素、特開平8-334897号公報記載のベンゾピラン系色素、等を挙げることができる。

10

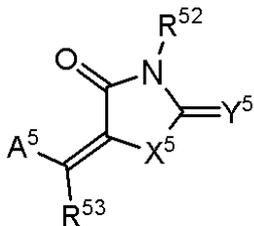
20

【0133】

本発明に用いられる増感色素は下記一般式(5)で表されるものであることがさらに好ましい。

【0134】

【化29】



一般式(5)

30

【0135】

一般式(5)中、A⁵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、X⁵は酸素原子または硫黄原子ないし-N(R⁵¹)-を表し、Y⁵は酸素原子または-N(R⁵¹)-を表す。R⁵¹、R⁵²、R⁵³は、それぞれ独立に、水素原子または、一価の非金属原子団を表し、A⁵とR⁵¹、R⁵²、R⁵³とは、それぞれ互いに結合して、脂肪族性または芳香族性の環を形成することができる。

【0136】

ここで、R⁵¹、R⁵²、R⁵³が一価の非金属原子団をあらわすとき、好ましくは、置換もしくは無置換のアルキル基またはアリール基を表す。

40

次に、R⁵¹、R⁵²、R⁵³の好ましい例について具体的に述べる。好ましいアルキル基の例としては、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、および環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状、ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

50

【 0 1 3 7 】

置換アルキル基の置換基としては、水素を除く1価の非金属原子団の基が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N',N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、

10

20

30

40

50

【 0 1 3 8 】

アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO₃H)およびその共役塩基基(以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N,N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N,N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N,N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスホノ基(-PO₃H₂)及びその共役塩基基(以下、ホスホナト基と称す)、ジアルキルホスホノ基(-PO₃(alkyl)₂)、ジアリールホスホノ基(-PO₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスホノ基(-PO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスホノ基(-PO₃H(alkyl))及びその共役塩基基(以後、アルキルホスホナト基と称す)、モノアリールホスホノ基(-PO₃H(aryl))及びその共役塩基基(以後、アリールホスホナト基と称す)、ホスホノオキシ基(-OPO₃H₂)及びその共役塩基基(以後、ホスホナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスホノオキシ基(-OPO₃(alkyl)₂)、ジアリールホスホノオキシ基(-OPO₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスホノオキシ基(-OPO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスホノオキシ基(-OPO₃H(alkyl))及びその共役塩基基(以後、アルキルホスホナトオキシ基と称す)、モノアリールホスホノオキシ基(-OPO₃H(aryl))及びその共役塩基基(以後、アリールホスホナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基が挙げられる。

これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ

、これらはさらに置換基を有していてもよい。

【0139】

また、アリアル基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることができる。

10

【0140】

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

20

【0141】

また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。アシル基($G^{5,1}CO-$)における $G^{5,1}$ としては、水素、ならびに上記のアルキル基、アリアル基を挙げることができる。これら置換基のうち、更により好ましいものとしてはハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、アシルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリアルカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリアルカルバモイル基、N-アルキル-N-アリアルカルバモイル基、スルホ基、スルホナト基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリアルスルファモイル基、N-アルキル-N-アリアルスルファモイル基、ホスフォノ基、ホスフォナト基、ジアルキルホスフォノ基、ジアリアルホスフォノ基、モノアルキルホスフォノ基、アルキルホスフォナト基、モノアリアルホスフォノ基、アリアルホスフォナト基、ホスフォノオキシ基、ホスフォナトオキシ基、アリアル基、アルケニル基、アルキリデン基(メチレン基等)が挙げられる。

30

40

【0142】

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

【0143】

上記置換基とアルキレン基を組み合わせることにより得られる $R^{5,1}$ 、 $R^{5,2}$ 、または $R^{5,3}$ として好ましい置換アルキル基の具体例としては、クロロメチル基、プロモメチル

50

基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N,N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトプロピル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N,N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、*m*-メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、*p*-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、等を挙げることができる。

10

20

【0144】

R⁵¹、R⁵²、またはR⁵³として好ましいアリール基の具体例としては、1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したものの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げることができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、を挙げることができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

【0145】

R⁵¹、R⁵²、またはR⁵³として好ましい置換アリール基の具体例としては、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、(水素原子以外の)1価の非金属原子団の基を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げることができる。このような、置換アリール基の好ましい具体例としては、ピフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N-メチルカルバモイルフェニル基、N,N-ジプロピルカルバモイルフェニル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルフェニル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N-エチルスルファモイルフェニル基、N,N-ジプロピルスルファモイルフェニル基、N-トリルスルファモイルフェニル基、N-メチル-N-(ホスフォノフェニル)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

30

40

50

基、トリルホスフォナトフェニル基、アリルフェニル基、1-プロペニルメチルフェニル基、2-ブテニルフェニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基、等を挙げることができる。

【0146】

なお、 R^{52} 及び R^{53} のさらに好ましい例としては、置換もしくは無置換のアルキル基が挙げられる。また、 R^{51} のさらに好ましい例としては、置換もしくは無置換のアリール基が挙げられる。その理由は定かではないが、このような置換基を有することで、光吸収により生じる電子励起状態と開始剤化合物との相互作用が特に大きくなり、開始剤化合物のラジカル、酸または塩基を発生させる効率が向上するためと推定される。

10

【0147】

次に、一般式(5)における A^5 について説明する。 A^5 は置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環の具体例としては、一般式(5)における R^{51} 、 R^{52} 、または R^{53} についての前述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^5 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^5 としては、アミノ基を有するアリール基が挙げられる。

【0148】

次に、一般式(5)における Y^5 について説明する。 Y^5 は上述の A^5 および隣接する任意の炭素原子と共同して、複素環を形成するのに必要な非金属原子団を表す。このような複素環としては縮合環を有していてもよい5、6、7員の含窒素、あるいは含硫黄複素環が挙げられ、好ましくは5、6員の複素環がよい。

20

【0149】

含窒素複素環の例としては例えば、L. G. Brookerら著、ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサエティ (J. Am. Chem. Soc.) 第73巻(1951年)、p. 5326-5358 および参考文献に記載されるメロシアンニン色素類における塩基性核を構成するものとして知られるものをいずれも好適に用いることができる。

具体例としては、チアゾール類(例えば、チアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、5-メチルチアゾール、5-フェニルチアゾール、4,5-ジメチルチアゾール、4,5-ジフェニルチアゾール、4,5-ジ(p-メトキシフェニルチアゾール)、4-(2-チエニル)チアゾール、4,5-ジ(2-フリル)チアゾール等)、ベンゾチアゾール類(例えば、ベンゾチアゾール、4-クロロベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾール、7-クロロベンゾチアゾール、4-メチルベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-プロモベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、4-メトキシベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-ヨードベンゾチアゾール、6-ヨードベンゾチアゾール、4-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5,6-ジメトキシベンゾチアゾール、5,6-ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ジメチルアミノベンゾチアゾール、5-エトキシカルボニルベンゾチアゾール、等)、

30

40

【0150】

ナフトチアゾール類(例えば、ナフト[1,2]チアゾール、ナフト[2,1]チアゾール、5-メトキシナフト[2,1]チアゾール、5-エトキシナフト[2,1]チアゾール、8-メトキシナフト[1,2]チアゾール、7-メトキシナフト[1,2]チアゾール、等)、チアナフテノ-7',6',4,5-チアゾール類(例えば、4'-メトキシチアナフテノ-7',6',4,5-チアゾール、等)、オキサゾール類(例えば、4-メチルオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4,5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール、4,5-ジメチルオキサゾール、5-

50

フェニルオキサゾール等)、ベンゾオキサゾール類(ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5,6-ジメチルベンゾオキサゾール、4,6-ジメチルベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、4-エトキシベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール、等)、ナフトオキサゾール類(例えば、ナフト[1,2]オキサゾール、ナフト[2,1]オキサゾール、等)、セレナゾール類(例えば、4-メチルセレナゾール、4-フェニルセレナゾール、等)、ベンゾセレナゾール類(例えば、ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、テトラヒドロベンゾセレナゾール、等)、ナフトセレナゾール類(例えば、ナフト[1,2]セレナゾール、ナフト[2,1]セレナゾール、等)、

10

【0151】

チアゾリン類(例えば、チアゾリン、4-メチルチアゾリン、4,5-ジメチルチアゾリン、4-フェニルチアゾリン、4,5-ジ(2-フリル)チアゾリン、4,5-ジフェニルチアゾリン、4,5-ジ(p-メトキシフェニル)チアゾリン等)、2-キノリン類(例えば、キノリン、3-メチルキノリン、5-メチルキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、6-クロロキノリン、8-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン、等)、4-キノリン類(例えば、キノリン、6-メトキシキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、等)、1-イソキノリン類(例えば、イソキノリン、3,4-ジヒドロイソキノリン、等)、3-イソキノリン類(例えば、イソキノリン等)、ベンズイミダゾール類(例えば、1,3-ジメチルベンズイミダゾール、1,3-ジエチルベンズイミダゾール、1-エチル-3-フェニルベンズイミダゾール、等)、3,3-ジアルキルインドレニン類(例えば、3,3-ジメチルインドレニン、3,3,5-トリメチルインドレニン、3,3,7-トリメチルインドレニン、等)、2-ピリジン類(例えば、ピリジン、5-メチルピリジン、等)、4-ピリジン(例えば、ピリジン等)等を挙げることができる。また、これらの環の置換基同士が結合して環を形成していてもよい。

20

【0152】

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

30

具体例としては、ベンゾジチオール類(例えば、ベンゾジチオール、5-t-ブチルベンゾジチオール、5-メチルベンゾジチオール、等)、ナフトジチオール類(例えば、ナフト[1,2]ジチオール、ナフト[2,1]ジチオール、等)、ジチオール類(例えば、4,5-ジメチルジチオール類、4-フェニルジチオール類、4-メトキシカルボニルジチオール類、4,5-ジメトキシカルボニルジチオール類、4,5-ジエトキシカルボニルジチオール類、4,5-ジトリフルオロメチルジチオール、4,5-ジシアノジチオール、4-メトキシカルボニルメチルジチオール、4-カルボキシメチルジチオール、等)等を挙げることができる。

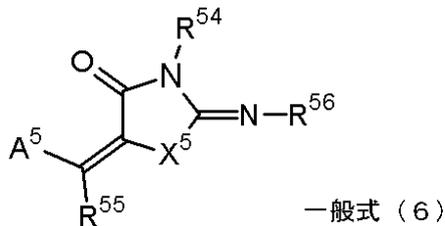
【0153】

40

以上に述べた一般式(5)における、Y⁵が上述のA⁵および隣接する任意の炭素原子と共同して形成する含窒素あるいは含硫黄複素環の例のうち、下記一般式(6)の部分構造式で表される構造を有する色素は、高い増感能を有する上、保存安定性にも非常に優れた、感光性組成物を与えるため、特に好ましい。

【0154】

【化30】



【0155】

一般式(6)中、 A^5 は置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、 X^5 は酸素原子または硫黄原子ないし $-N(R^{51})-$ を表す。 R^{51} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} は、それぞれ独立に、水素原子または一価の非金属原子団を表し、 A^5 と R^{51} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} は、それぞれ互いに結合して、脂肪族性または芳香族性の環を形成することができる。

10

一般式(6)中、 A^5 及び R^{51} は一般式(5)における A^5 及び R^{51} と同義であり、 R^{54} は一般式(5)における R^{52} と、 R^{55} は一般式(5)における R^{53} と、 R^{56} は一般式(5)における R^{51} と、それぞれ同義である。

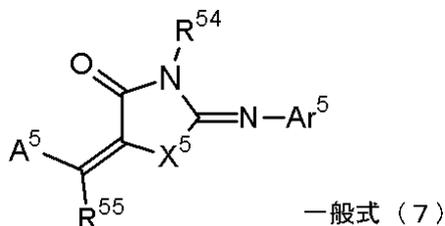
【0156】

一般式(5)で表される化合物は、下記一般式(7)で表される化合物であることがさらに好ましい。

【0157】

20

【化31】



【0158】

一般式(7)中、 A^5 は置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、 X^5 は酸素原子または硫黄原子ないし $-N(R^{51})-$ を表す。 R^{51} 、 R^{54} 、 R^{55} は、それぞれ独立に、水素原子または、一価の非金属原子団であり、 A^5 と R^{51} 、 R^{54} 、 R^{55} は、それぞれ互いに、脂肪族性または芳香族性の環を形成するために結合することができる。 Ar^5 は置換基を有する芳香族環またはヘテロ環を表す。但し、 Ar^5 の骨格上の置換基は、そのハメット値の総和が0より大きいことを要する。ここでハメット値の総和が0より大きいとは、1つの置換基を有し、その置換基のハメット値が0より大きいものであってもよく、複数の置換基を有し、それらの置換基におけるハメット値の総和が0より大きいものであってもよい。

30

【0159】

一般式(7)中、 A^5 及び R^{51} は一般式(5)における A^5 及び R^{51} と同義であり、 R^{54} は一般式(5)における R^{52} と、 R^{55} は一般式(5)における R^{53} と同義である。また、 Ar^5 は置換基を有する芳香族環またはヘテロ環を表し、具体例としては、先に一般式(5)における A^5 の説明に記載されたもののうち、置換基を有する芳香族環またはヘテロ環に係る具体例が同様に挙げられる。ただし、一般式(7)における Ar^5 の骨格上に導入可能な置換基としては、ハメット値の総和が0以上であることが必須であり、そのような置換基の例としては、トリフルオロメチル基、カルボニル基、エステル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホキシド基、アミド基、カルボキシル基等を挙げることができる。これら置換基のハメット値を以下に示す。トリフルオロメチル基(- CF_3 、 $m: 0.43$ 、 $p: 0.54$)、カルボニル基(例えば- COH 、 $m: 0.36$ 、 $p: 0.43$)、エステル基(- $COOCH_3$ 、 $m: 0.37$ 、 $p: 0.45$)、ハロゲン原子(例えば Cl 、 $m: 0.37$ 、 $p: 0.23$)、シアノ基(- CN 、 $m: 0$

40

50

. 56、 $p : 0.66$)、スルホキシド基 (例えば $-SOCH_3$ 、 $m : 0.52$ 、 $p : 0.45$)、アミド基 (例えば $-NHCOCH_3$ 、 $m : 0.21$ 、 $p : 0.00$)、カルボキシル基 ($-COOH$ 、 $m : 0.37$ 、 $p : 0.45$) 等が挙げられる。かっこ内は、その置換基のアリール骨格における導入位置と、そのハメット値を表し、($m : 0.50$) とは、当該置換基がメタ位に導入された時のハメット値が 0.50 であることを示す。このうち、 Ar^5 の好ましい例としては置換基を有するフェニル基を挙げることができ、 Ar^5 の骨格上の好ましい置換基としてはエステル基、シアノ基が挙げられる。置換の位置としては Ar^5 の骨格上のオルト位に位置していることが特に好ましい。

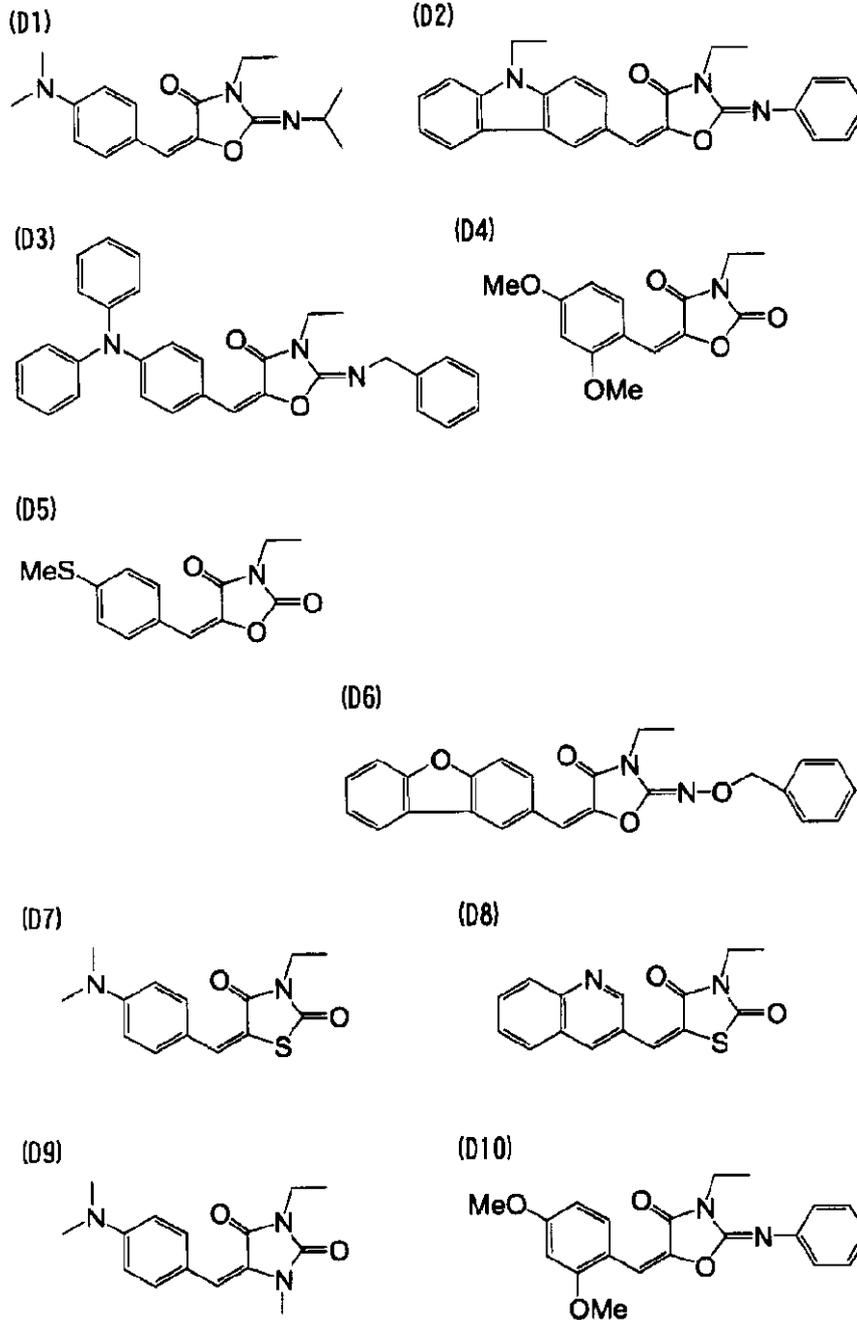
【0160】

以下に、一般式 (5) で表される増感色素の好ましい具体例 (例示化合物 D1 ~ 例示化合物 D57) を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

10

【0161】

【化32】



20

30

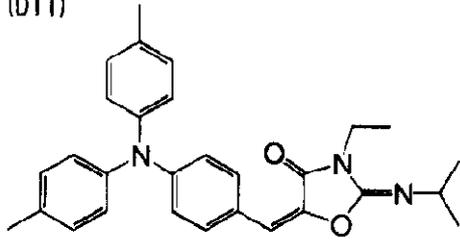
40

【0162】

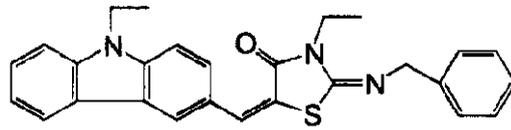
50

【化 3 3】

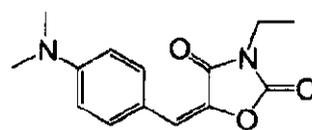
(D11)



(D12)

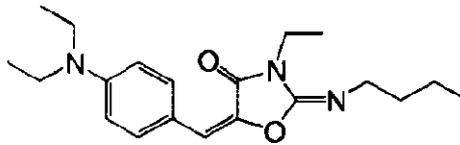


(D13)

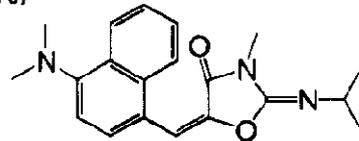


10

(D14)

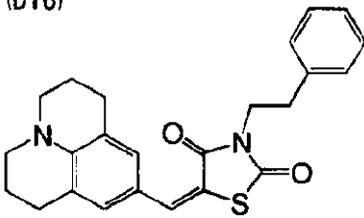


(D15)

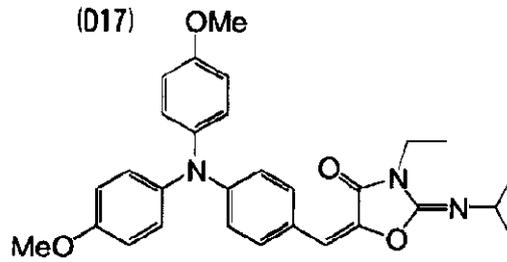


20

(D16)

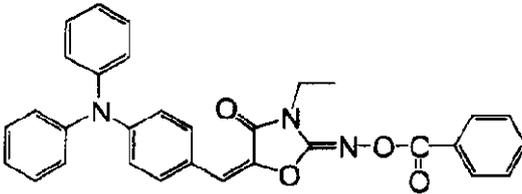


(D17)

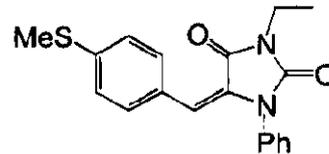


30

(D18)



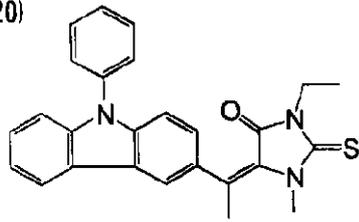
(D19)



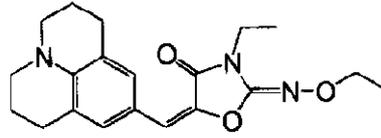
【 0 1 6 3 】

【化 3 4】

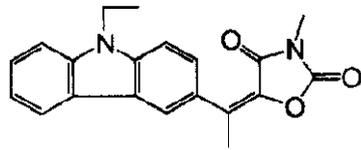
(D20)



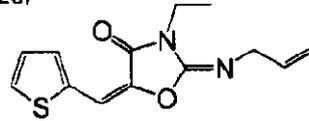
(D21)



(D22)

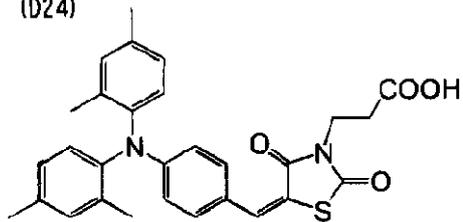


(D23)

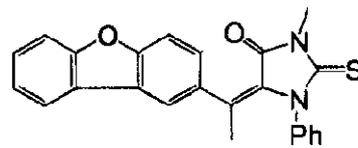


10

(D24)

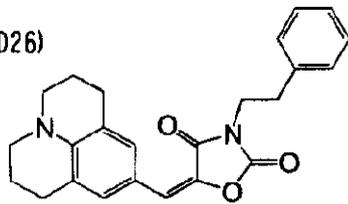


(D25)

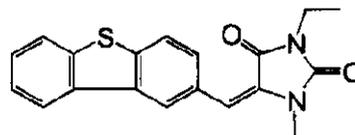


20

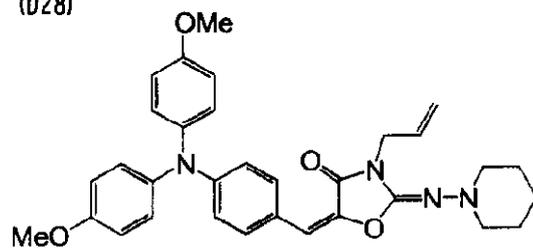
(D26)



(D27)



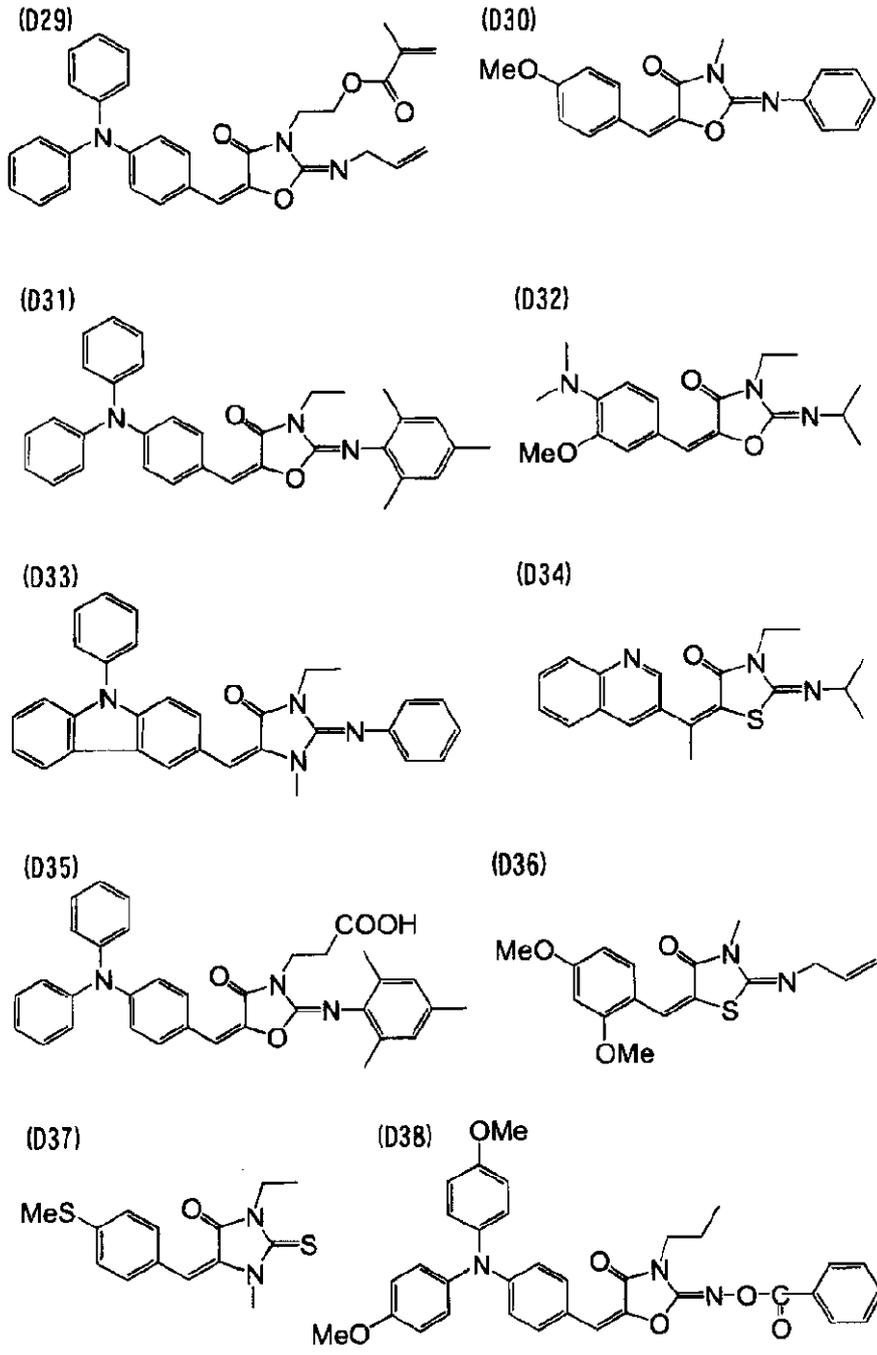
(D28)



30

【 0 1 6 4 】

【化 3 5】



10

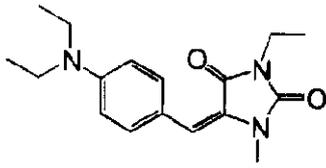
20

30

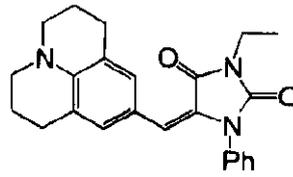
【 0 1 6 5 】

【化 3 6】

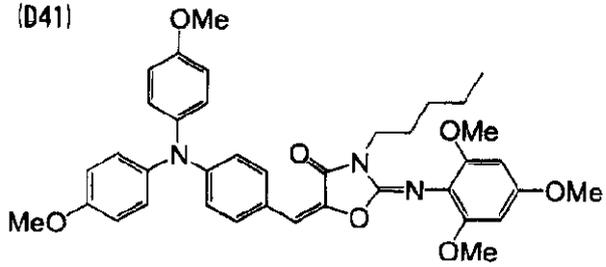
(D39)



(D40)

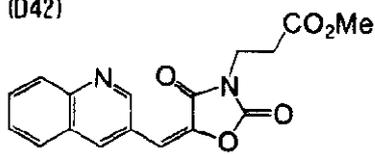


(D41)

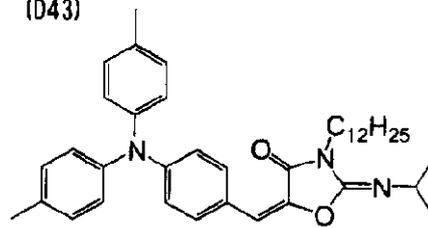


10

(D42)

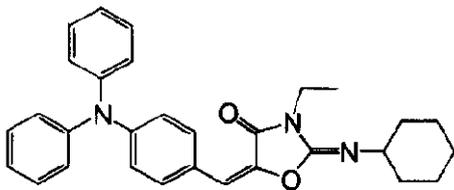


(D43)



20

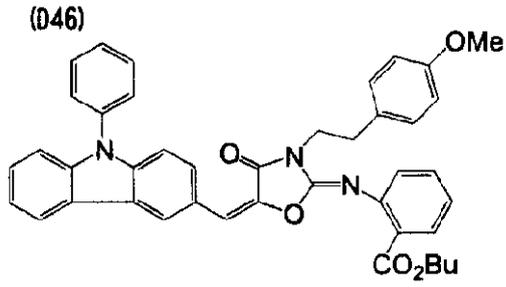
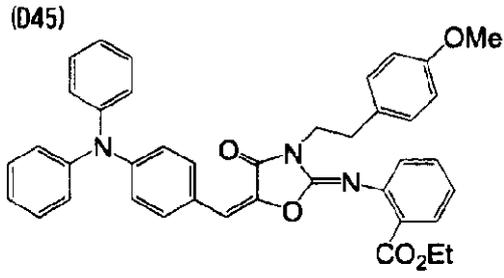
(D44)



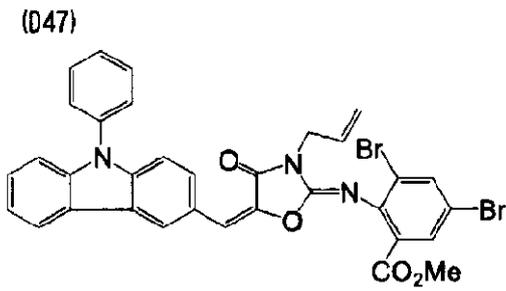
30

【 0 1 6 6 】

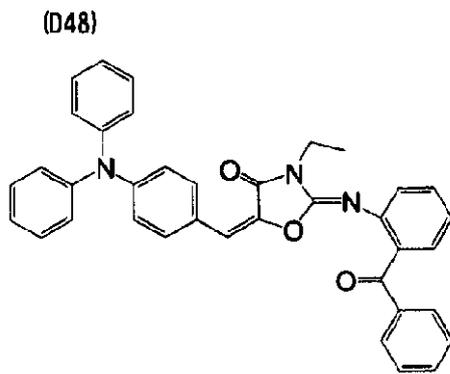
【化 3 7】



10



20

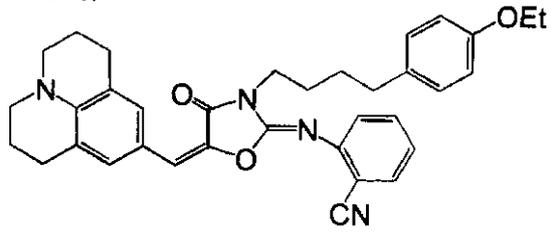


30

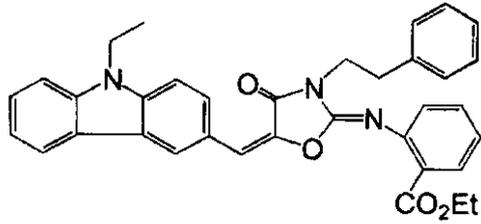
【 0 1 6 7】

【化 3 8】

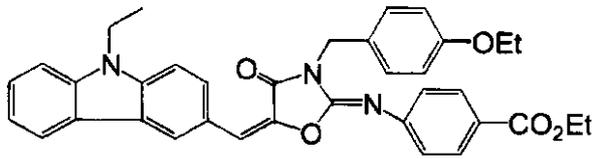
(D49)



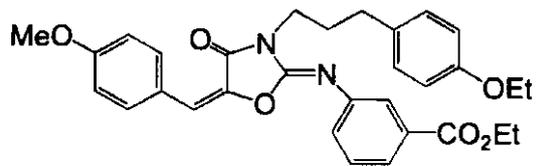
(D50)



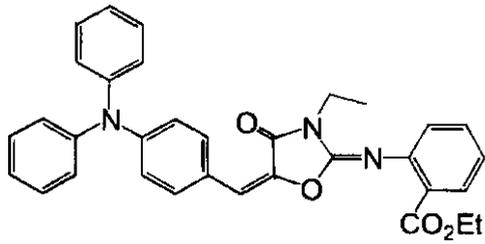
(D51)



(D52)



(D53)



【 0 1 6 8 】

10

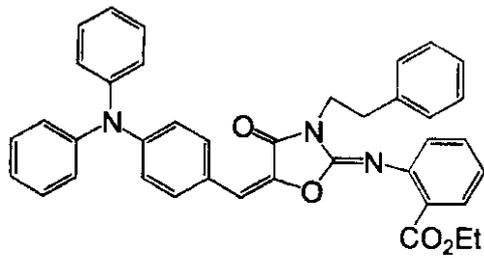
20

30

40

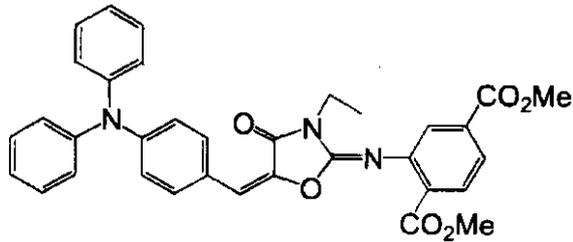
【化 3 9】

(D54)



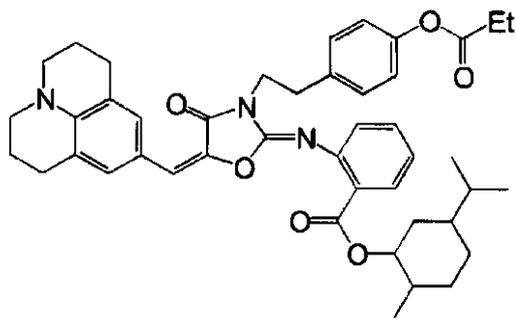
10

(D55)



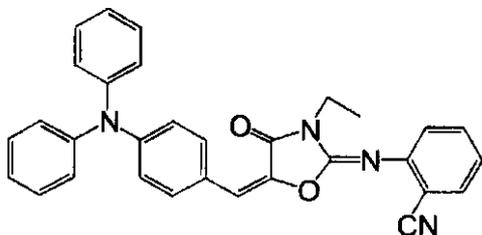
20

(D56)



30

(D57)



【0169】

上記のような一般式(5)で表される化合物の合成方法について述べる。

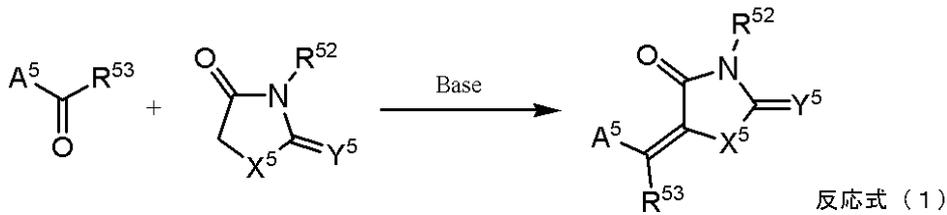
40

一般式(5)で表される化合物は、通常、活性メチレン基を有する酸性核と、置換もしくは非置換の芳香族環またはヘテロ環との縮合反応によって得られるが、これらは特公昭59-28329号公報を参照して合成することができる。例えば、下記反応式(1)に示すように、酸性核化合物と、ヘテロ環上にアルデヒド基又はカルボニル基を有する塩基性核原料の縮合反応を利用する合成方法が挙げられる。縮合反応は必要に応じ、塩基(Base)存在下で実施される。塩基としては、一般的に汎用されるもの、例えば、アミン、ピリジン類(トリアルキルアミン、ジメチルアミノピリジン、ジアザビシクロウンデセンDBU等)、金属アミド類(リチウムジイソプロピルアミド等)、金属アルコキシド類(ナトリウムメトキシド、カリウム-t-ブトキシド等)、金属水素化物類(水素化ナトリウム、水素化カリウム等)が制限なく利用できる。

50

【 0 1 7 0 】

【 化 4 0 】



【 0 1 7 1 】

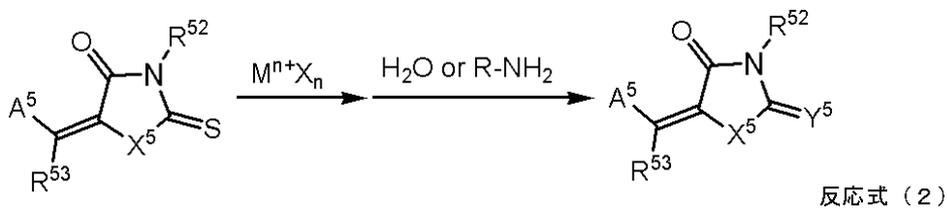
また、望ましい他の合成方法としては、下記反応式 (2) による方法が挙げられる。すなわち、前記反応式 (1) における酸性核化合物として、 Y^5 が硫黄原子である酸性核化合物を出発物質として用い、ヘテロ環上にアルデヒド基又はカルボニル基を有する塩基性核原料の縮合反応により色素前駆体を合成する工程までは前記反応式 (1) と同様に行った後、該色素前駆体に、さらに硫黄原子と化学的に相互作用し金属硫化物を形成可能である金属塩及び水或いは 1 級アミン化合物 ($R-NH_2$: ここで R は 1 価の非金属原子団を表す) を作用させる反応である。

10

これらのうち、反応式 (2) で表される反応は各反応の収率が高く、合成効率上特に好ましく、なかでも、前記一般式 (6) で表される化合物を合成する場合にこの反応式 (2) で表される反応が有用である。

【 0 1 7 2 】

【 化 4 1 】



20

【 0 1 7 3 】

なお、前記反応式 (2) 中、 $M^n + X_n$ はチオカルボニル基の硫黄原子と化学的に相互作用し金属硫化物を形成可能である金属塩を表す。具体的な化合物としては、例えば、M が Al、Au、Ag、Hg、Cu、Zn、Fe、Cd、Cr、Co、Ce、Bi、Mn、Mo、Ga、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Sc、Sb、Sr、Mg、Ti 等であり、X が、F、Cl、Br、I、 NO_3 、 SO_4 、 NO_2 、 PO_4 、 CH_3CO_2 等である AgBr、AgI、AgF、AgO、AgCl、 Ag_2O 、 $Ag(NO_3)$ 、 $AgSO_4$ 、 $AgNO_2$ 、 Ag_2CrO_4 、 Ag_3PO_4 、 $Hg_2(NO_3)_2$ 、 $HgBr_2$ 、 Hg_2Br_2 、 HgO 、 HgI_2 、 $Hg(NO_3)_2$ 、 $Hg(NO_2)_2$ 、 $HgBr_2$ 、 $HgSO_4$ 、 Hg_2I_2 、 Hg_2SO_4 、 $Hg(CH_3CO_2)_2$ 、AuBr、AuBr₃、AuI、AuI₃、AuF₃、 Au_2O_3 、AuCl、AuCl₃、CuCl、CuI、CuI₂、CuF₂、CuO、CuO₂、 $Cu(NO_3)_2$ 、 $CuSO_4$ 、 $Cu_3(PO_4)_2$ の如き化合物が挙げられる。このうち、硫黄原子と相互作用しやすいという点で、最も好ましい金属塩としては銀塩が使用できる。

30

40

【 0 1 7 4 】

前記本発明に用いられる一般式 (5) で表される増感色素に関しては、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、増感色素と、付加重合性化合物構造 (例えば、アクリロイル基やメタクリロイル基) とを、共有結合、イオン結合、水素結合等の方法により結合させることで、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ことができる。

また、増感色素と前述の開始剤化合物におけるラジカル発生能を有する部分構造 (例えば、ハロゲン化アルキル、オニウム、過酸化物、ピ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

50

の酸化解裂性部位)との結合により、特に開始系の濃度の低い状態での感光性を著しく高めることができる。

【0175】

さらに、本発明の硬化性組成物を好ましい使用状態であるネガ型感光層を有する平版印刷版原版として用いる場合には、感光層のアルカリ系、或いは、水系の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、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。

10

その他、例えば、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ことができる。例えば、ある種の感光系では、アリアル基やアシ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ことで、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ことができる。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。

【0176】

本発明に用いる増感色素としては、前記一般式(5)で表される増感色素を少なくとも一種用いることが好ましく、この一般式(5)で示される限りにおいて、例えば、先に述べた修飾を施したものなど、どのような構造の色素を用いるか、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、感光層への相溶性を高めることができる。

20

増感色素の選択は、感光性の他、使用する光源の発光波長でのモル吸光係数が重要な因子である。モル吸光係数の大きな色素を使用することにより、色素の添加量は比較的少なくできるので、経済的であり、かつ感光層の膜物性の点からも有利である。

なお、本発明においては、前記一般式(5)で表される増感色素のみならず、本発明の効果を損なわない限りにおいて他の汎用の増感色素を用いることもできる。

【0177】

感光層の感光性、解像度や、記録層の膜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。

30

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 μ m以上の厚い膜を硬化させる目的に対しては、このような低い吸光度の方がかえって硬化度を上げられる場合もある。また、吸光度が3以上のような高い領域では、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、例えば本発明の硬化性組成物を平版印刷版原版として使用する場合には膜強度、基板密着性の不十分なものとなる懸念が生じる。

【0178】

例えば、本発明の硬化性組成物を比較的薄い膜厚の感光層を有する平版印刷版原版に使用する場合には、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。吸光度は前記増感色素の添加量と感光層の厚みとにより決定されるため、所定の吸光度は両者の条件を制御することにより得られる。感光層の吸光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原版として必要な範囲において適宜決定された厚みの感光層を形成し、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。

40

本発明における感光層が、平版印刷版原版の記録層として利用される場合には、増感色素の添加量は、通常、感光層を構成する全固形成分100質量部に対し、0.05~30

50

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質量部の範囲である。

【0179】

[赤外線吸収剤]

本発明において、760から1,200nmの赤外線を発するレーザを光源とした露光が行われる場合には、通常、増感色素として、これらの波長域に吸収極大を有する赤外線吸収剤が用いられる。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有している。この際発生した熱により、ラジカル発生剤(重合開始剤)が熱分解し、ラジカルを発生する。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長750nmから850nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。

10

【0180】

染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアンイン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等の各公報に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等の各公報に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等の各公報に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等の各公報に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

20

【0181】

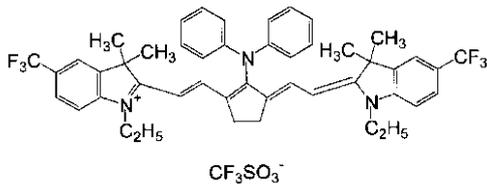
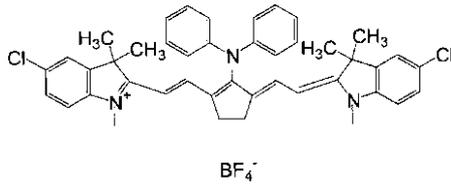
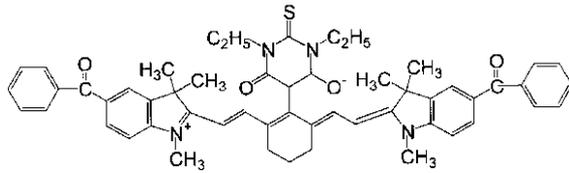
また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリアルベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号の各公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号公報、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、染料として好ましい別の例として、米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

30

また、本発明の赤外線吸収色素の好ましい他の例としては、以下に例示するような特開2002-278057号公報記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

【0182】

【化 4 2】



10

【 0 1 8 3】

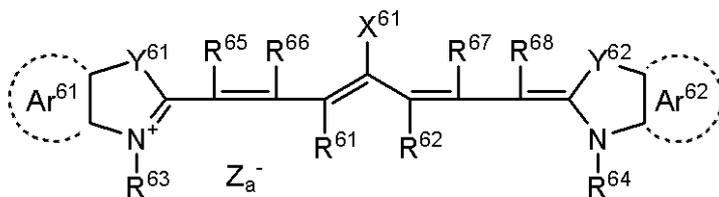
20

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい例として下記一般式 (a) ~ 一般式 (e) で示される染料が感度の観点から好ましく、特に下記一般式 (a) で示されるシアニン色素は、本発明における記録層中で使用した場合に、高い重合活性を与え、且つ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

【 0 1 8 4】

【化 4 3】

一般式 (a)



30

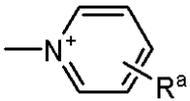
【 0 1 8 5】

一般式 (a) 中、 X^{61} は、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{NAr}^{63}_2$ 、 $X^{62}-L^{61}$ 又は下記一般式 (a-1) で表される基を表す。ここで、 Ar^{63} は炭素数 6 ~ 14 の芳香族炭化水素基を表し、この芳香族炭化水素基は、ハロゲン原子、アルキル基、アリル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、カルボキシ基、ニトロ基、アミド基、エステル基、アルコキシ基、アミノ基、及び複素環基からなる群より選択される 1 以上の置換基を有していてもよく、これらの置換基は、前記置換基により置換されたものであってもよい。また、 X^{62} は酸素原子、硫黄原子、又は、 $-\text{N}(\text{R}^x)-$ を示し、 R^x は水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。 L^{61} は、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Se を示す。

40

【 0 1 8 6】

【化 4 4】



X_a⁻ 一般式 (a-1)

【0187】

上記一般式 (a-1) 中、X_a⁻ は後述する Z_a⁻ と同様に定義され、R^a は水素原子、アルキル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

R⁶¹ 及び R⁶² は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、R⁶¹ 及び R⁶² は、炭素原子数 2 個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、R⁶¹ と R⁶² とは互いに結合し、5 員環又は 6 員環を形成していることが特に好ましい。

10

【0188】

Ar⁶¹、Ar⁶² は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y⁶¹、Y⁶² は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子又は炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。R⁶³、R⁶⁴ は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。R⁶⁵、R⁶⁶、R⁶⁷ 及び R⁶⁸ は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子又は炭素原子数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z_a⁻ は、対アニオンを示す。ただし、一般式 (a) で示されるシアニン色素がその構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合は、Z_a⁻ は必要ない。好ましい Z_a⁻ は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

20

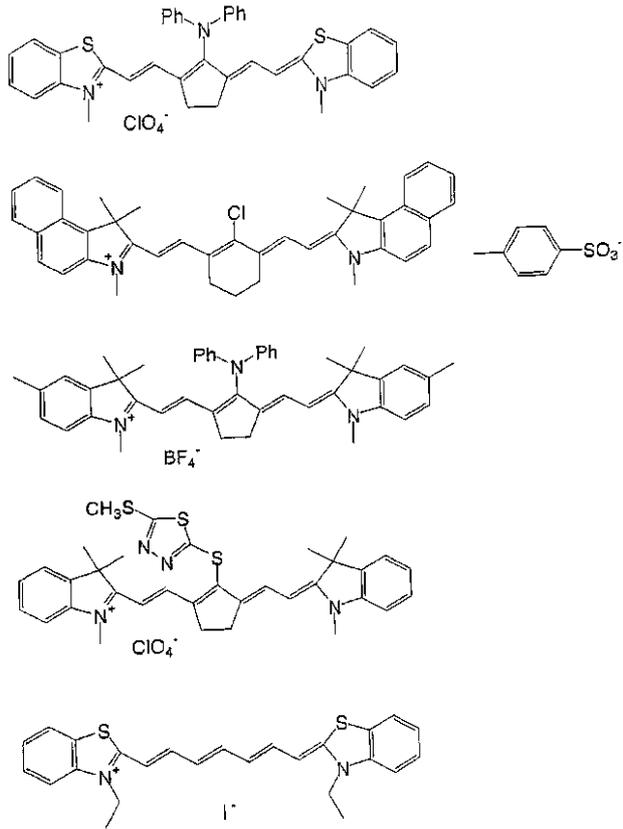
30

【0189】

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

【0190】

【化 4 5】

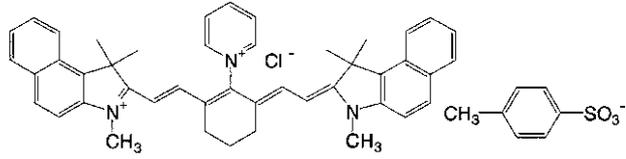
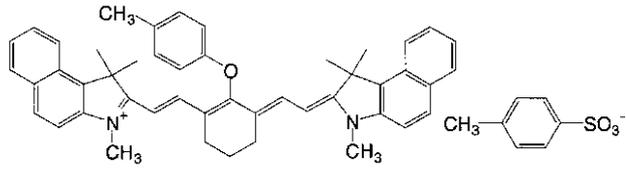


10

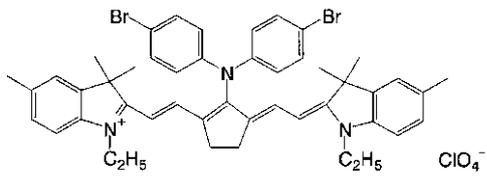
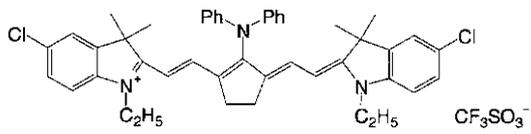
20

【 0 1 9 1 】

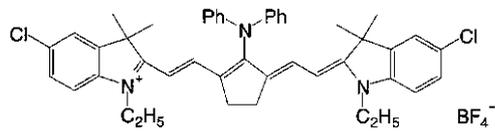
【化 4 6】



10

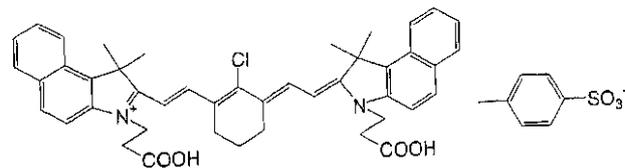
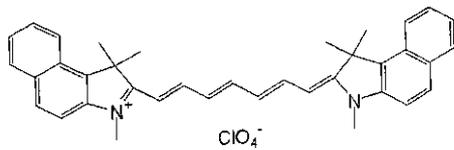
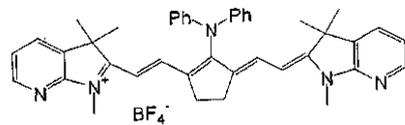
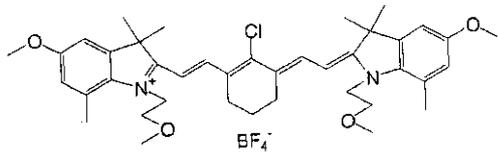
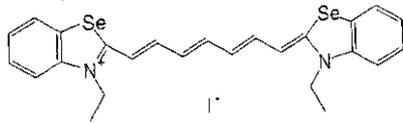


20



【 0 1 9 2 】

【化 4 7】

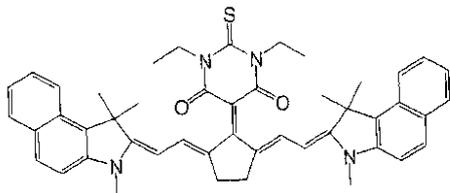


10

20

【 0 1 9 3】

【化 4 8】

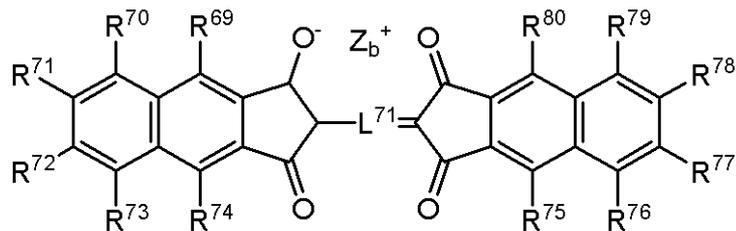


30

【 0 1 9 4】

【化 4 9】

一般式 (b)



40

【 0 1 9 5】

一般式 (b) 中、 L^{71} は共役炭素原子数 7 以上のメチン鎖を表し、該メチン鎖は置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。 Z_b^+ は対カチオンを示す。好ましい対カチオンとしては、アンモニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、ピリジニウムカチオン、アルカリ金属カチオン (Na^+ 、 K^+ 、 Li^+) などが挙げられる。 $R^{69} \sim R^{74}$ 及び $R^{75} \sim R^{78}$

50

$5 \sim R^{80}$ は互いに独立に水素原子又はハロゲン原子、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、又はアミノ基から選択される置換基、或いは、これらを2つ若しくは3つ組合せた置換基を表し、互いに結合して環構造を形成していてもよい。ここで、前記一般式 (b) 中、 L^{71} が共役炭素原子数7のメチン鎖を表すもの、及び、 $R^{69} \sim R^{74}$ 及び $R^{75} \sim R^{80}$ がすべて水素原子を表すものが入手の容易性と効果の観点から好ましい。

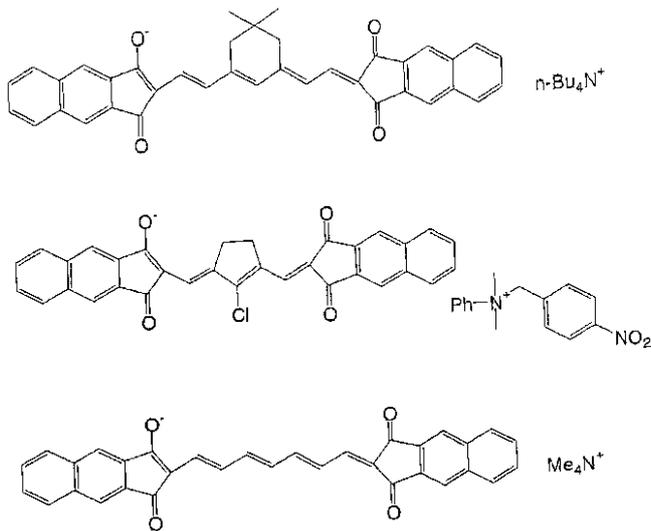
【0196】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (b) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げる事ができる。

10

【0197】

【化50】



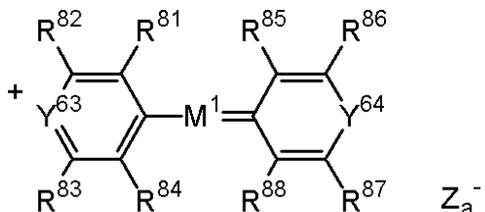
20

【0198】

【化51】

一般式 (c)

30



【0199】

一般式 (c) 中、 Y^{63} 及び Y^{64} は、それぞれ、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。 M^1 は、共役炭素数5以上のメチン鎖を表す。 $R^{81} \sim R^{84}$ 及び $R^{85} \sim R^{88}$ は、それぞれ同じであっても異なってもよく、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、又はアミノ基を表す。また、式中 Z_a^- は対アニオンを表し、前記一般式 (a) における Z_a^- と同義である。

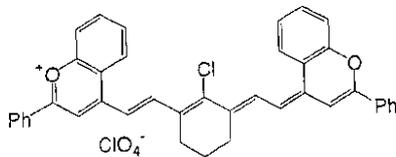
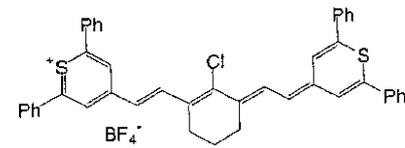
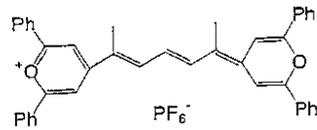
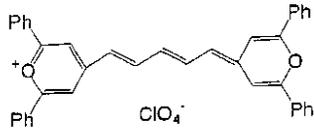
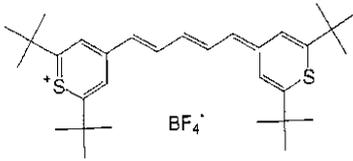
40

【0200】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (c) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げる事ができる。

【0201】

【化 5 2】



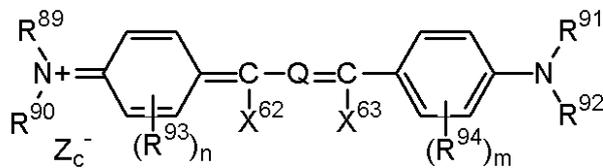
10

20

【 0 2 0 2 】

【化 5 3】

一般式 (d)



30

【 0 2 0 3 】

一般式 (d) 中、 $R^{89} \sim R^{92}$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。 R^{93} 及び R^{94} は各々独立に、アルキル基、置換オキシ基、又はハロゲン原子を示す。 n 及び m は各々独立に 0 ないし 4 の整数を示す。 R^{89} と R^{90} 、又は R^{91} と R^{92} はそれぞれ結合して環を形成してもよく、また R^{89} 及び / 又は R^{90} は R^{93} と、また R^{91} 及び / 又は R^{92} は R^{94} と結合して環を形成しても良く、さらに、 R^{93} 或いは R^{94} が複数存在する場合に、 R^{93} 同士あるいは R^{94} 同士は互いに結合して環を形成してもよい。 X^{62} 及び X^{63} は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基であり、 X^{62} 及び X^{63} の少なくとも一方は水素原子又はアルキル基を示す。 Q は置換基を有していてもよいトリメチン基又はペンタメチン基であり、2 価の有機基とともに環構造を形成してもよい。 Z_c^- は対アニオンを示し、前記一般式 (a) における Z_a^- と同義である。

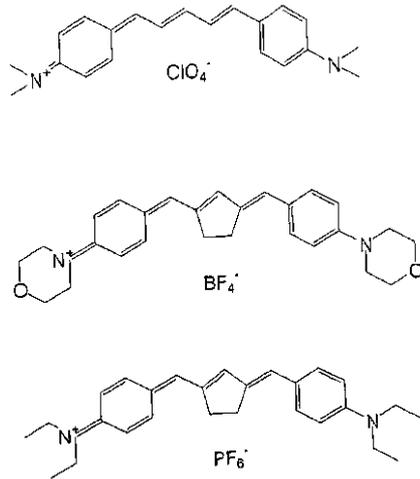
40

【 0 2 0 4 】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (d) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げるができる。

【 0 2 0 5 】

【化 5 4】

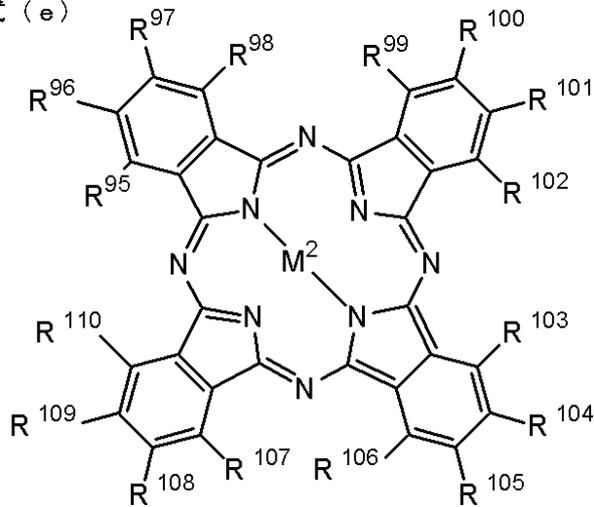


10

【 0 2 0 6】

【化 5 5】

一般式 (e)



20

30

【 0 2 0 7】

一般式 (e) 中、 $\text{R}^{95} \sim \text{R}^{110}$ はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい水素原子、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、水酸基、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、オニウム塩構造を示す。 M^2 は 2 つの水素原子若しくは金属原子、ハロメタル基、オキシメタル基を示すが、そこに含まれる金属原子としては、周期律表の I A、I I A、I I I B、I V B 族原子、第一、第二、第三周期の遷移金属、ランタノイド元素が挙げられ、中でも、銅、マグネシウム、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、バナジウムが好ましい。

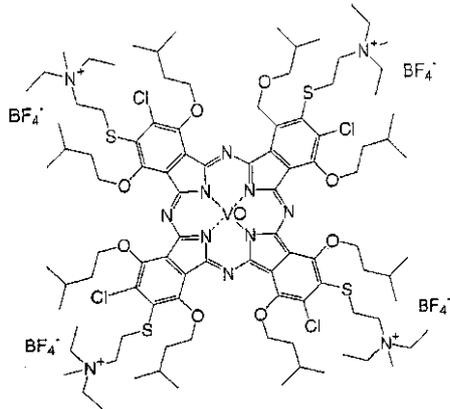
40

【 0 2 0 8】

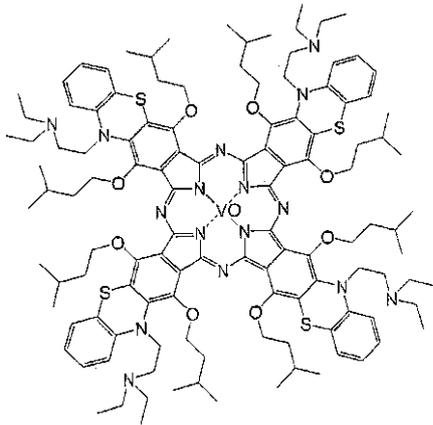
本発明において、好適に用いることのできる一般式 (e) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げるができる。

【 0 2 0 9】

【化 5 6】



10



20

【0210】

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。

30

【0211】

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

【0212】

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

40

【0213】

顔料の粒径は0.01 μmから10 μmの範囲にあることが好ましく、0.05 μmから1 μmの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 μmから1 μmの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径を0.01 μm以上にすると、分散物の感光層塗布液中での安

50

定性が増し、また、 $10\ \mu\text{m}$ 以下にすると感光層の均一性が良好になる。

【0214】

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。

【0215】

本発明における増感剤は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用することもできる。

本発明における増感剤としては、シアニン色素が好ましい。

感度の観点からは、一般式(a)で示されるシアニン色素がより好ましく、一般式(a)で示されるシアニン色素の中でも、 X^{61} がジアリールアミノ基又は $X^{62}-L^{61}$ であるシアニン色素が好ましく、ジアリールアミノ基を有するシアニン色素がさらに好ましい。

また、両末端のインドレニン部位に、電子吸引性基又は重原子含有置換基を有するシアニン色素も好ましく、例えば、特開2002-278057号公報に記載のものが好適に用いられる。最も好ましくは、 X^{61} がジアリールアミノ基であり、両末端のインドレニン部位に電子吸引性基を有するシアニン色素である

重合性組成物の硬化を促進するために添加される、これらの赤外線吸収剤等の増感色素は、本発明の硬化性組成物をネガ型平版印刷版原版として適用する場合、感光層に添加してもよいし、別の層、例えば上塗り層、下塗り層を設けそこへ添加してもよい。また、特に、ネガ型感光性平版印刷版原版の感光層に適用する場合には、これらの増感色素は、感度の観点から、感光層の波長760nmから1200nmの範囲における吸収極大での光学濃度が、0.1から3.0の間にあることが好ましい。光学濃度は前記赤外線吸収剤の添加量と感光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。

感光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原版として必要な範囲において適宜決定された厚みの感光層を形成し、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感光層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

また、感光層への添加量で述べれば、感光層全固形分中、0.5~20質量%添加されることが好ましい。この範囲において、露光による特性変化の感度が高く、高感度化が達成されるとともに、膜の均一性や強度に悪影響を与える懸念がなく、好ましい。

【0216】

[画像形成材料]

本発明の画像形成材料は、支持体上に、前記硬化性組成物を含む硬化性組成物層を有することを特徴とする。前記硬化性組成物層を、例えば、感光性に構成し、露光・現像処理を行うことで、硬化性組成物層によって画像を支持体上に形成することができる。

本発明の画像形成材料は、硬化性組成物層に加えて、酸素遮断層を更に有することが好ましい。これにより、より高感度に画像を形成することができる。

本発明における支持体、酸素遮断層については後述する。

【0217】

[平版印刷版原版]

(平版印刷版原版の層構成)

以下、本発明の硬化性組成物を平版印刷版原版の感光層に適用した場合の層構成について説明する。

平版印刷版原版は、支持体上に、少なくとも前記(a)エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物、(b)バインダーポリマー、(c)ラジカル重合開始剤及び(d)ウレア結合を含む脂環式化合物、好ましくはさらに増感色素の各成分を含有する感光層を有す

10

20

30

40

50

るものであるが、必要に応じて中間層、下塗り層、バックコート層、酸素遮断層等の他の層を設けてもよい。

【0218】

(感光層)

本発明の平版印刷版原版において画像形成機能を有する感光層について説明する。本発明における平版印刷版原版の感光層は、前記(a)～(d)成分を含有し、さらに感度向上の観点から増感色素を含有することが好ましい。

平版印刷版原版の感光層における前記(c)成分は、特に、(a)成分であるエチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物の重合を開始、促進させるラジカル重合開始剤として機能する。

平版印刷版原版の記録層に用いる(a)エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物は、前記したとおりの化合物を用いるが、どのような化合物を用いるかは、前記した要件の他、後述の支持体、或いは、隣接する各層等と関連で適宜選択され、例えば、支持体などとの密着性を向上せしめる目的で特定の構造を有する化合物を選択して用いることもあり得る。

【0219】

そのほか、重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、更なる場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施し得る。

【0220】

(e) その他の成分

本発明の硬化性組成物を平版印刷版原版に用いる場合、感光層を構成する組成物中には、更なるその用途、製造方法等に適したその他の成分を適宜添加することができる。以下、好ましい添加剤について説明する。

(e-1) 共増感剤

感光層形成用組成物にある種の添加剤を用いることで、感度を更なる向上させることができる。このような化合物を以後、共増感剤という。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、熱重合開始剤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、カチオン)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、(i)還元されて活性ラジカルを生成し得るもの、(ii)酸化されて活性ラジカルを生成し得るもの、(iii)活性の低いラジカルと反応し、より活性の高いラジカルに変換するか、もしくは連鎖移動剤として作用するもの、に分類できるが、個々の化合物がこれらのどれに属するかに関しては、通説がない場合も多い。

以下に、このような分類に属する化合物の例を挙げるが、これに限定されるものではない。

【0221】

(i) 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-ハロゲン結合が開裂し、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-窒素結合が開裂し、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-酸素結合が開裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、有機過酸化物類等が好適に使用される。

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

10

20

30

40

50

フエロセン、鉄アレール錯体類：還元的に活性ラジカルを生成し得る。

【0222】

(ii) 酸化されて活性ラジカルを生成する化合物

アルキルアール錯体：酸化的に炭素-ヘテロ結合が開裂し、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結合が開裂し、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-フェニルイミノ酢酸及びその誘導体、N-トリメチルシリルメチルアニリン類等が挙げられる。

10

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得る。また、S-S結合を有する化合物もS-S開裂による増感が知られる。

【0223】

-置換メチルカルボニル化合物：酸化により、カルボニル-炭素間の結合開裂により、活性ラジカルを生成し得る。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-モルホリノプロパン-1-オン類、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。

20

スルフィン酸塩類：還元的に活性ラジカルを生成し得る。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。

【0224】

(iii) 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SH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成し得る。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。

【0225】

また、感度向上及び/又は現像性向上の目的で、芳香環又はヘテロ芳香環構造を有し、それに直接、又は、2価の連結基を介して少なくとも2つのカルボキシル基が結合してなるポリカルボン酸化合物を含有することも好ましい態様である。このようなポリカルボン酸化合物としては、具体的には例えば、(p-アセトアミドフェニルイミド)二酢酸、3-(ビス(カルボキシメチル)アミノ)安息香酸、4-(ビス(カルボキシメチル)アミノ)安息香酸、2-[(カルボキシメチル)フェニルアミノ]安息香酸、2-[(カルボキシメチル)フェニルアミノ]-5-メトキシ安息香酸、3-[ビス(カルボキシメチル)アミノ]-2-ナフタレンカルボン酸、N-(4-アミノフェニル)-N-(カルボキシメチル)グリシン、N,N'-1,3-フェニレンビスグリシン、N,N'-1,3-フェニレンビス[N-(カルボキシメチル)]グリシン、N,N'-1,2-フェニレンビス[N-(カルボキシメチル)]グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-(4-メトキシフェニル)グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-(3-メトキシフェニル)グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-(3-ヒドロキシフェニル)グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-(3-クロロフェニル)グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-(4-クロロフェニル)グリシン、

30

40

【0226】

N-(カルボキシメチル)-N-(2-クロロフェニル)グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-(4-エチルフェニル)グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-(2,3-ジメチルフェニル)グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-(3,4-ジメチルフェニル)グリシン、N-(カルボキシメチル)-N-(3,5-ジメチルフェニル)グ

50

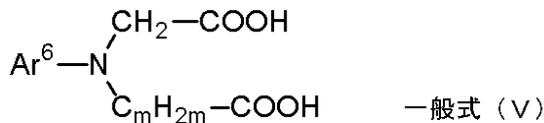
リシン、N - (カルボキシメチル) - N - (2, 4 - ジメチルフェニル) グリシン、N - (カルボキシメチル) - N - (2, 6 - ジメチルフェニル) グリシン、N - (カルボキシメチル) - N - (4 - ホルミルフェニル) グリシン、N - (カルボキシメチル) - N - エチルアントラニル酸、N - (カルボキシメチル) - N - プロピルアントラニル酸、5 - プロモ - N - (カルボキシメチル) アントラニル酸、N - (2 - カルボキシフェニル) グリシン、o - ジアニシジン - N, N, N', N' - 四酢酸、N, N' - [1, 2 - エタンジイルビス(オキシ - 2, 1 - フェニレン)] ビス[N - (カルボキシメチル) グリシン]、4 - カルボキシフェノキシ酢酸、カテコール - O, O' - 二酢酸、4 - メチルカテコール - O, O' - 二酢酸、レゾルシノール - O, O' - 二酢酸、ヒドロキノ - O, O' - 二酢酸、
 - カルボキシ - o - アニス酸、4, 4' - イソプロピリデンジフェノキシ酢酸、2, 2' - (ジベンゾフラン - 2, 8 - ジイルジオキシ) 二酢酸、2 - (カルボキシメチルチオ) 安息香酸、5 - アミノ - 2 - (カルボキシメチルチオ) 安息香酸、3 - [(カルボキシメチル) チオ] - 2 - ナフタレンカルボン酸、などが挙げられる。

10

なかでも、下記一般式(V)で表されるN - アリールポリカルボン酸又は一般式(VI)で表される化合物が好ましい。

【0227】

【化57】



20

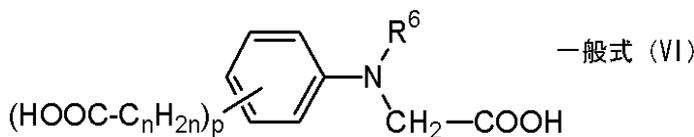
【0228】

前記一般式(V)中、Ar⁶は、モノ置換アリール基、ポリ置換アリール基または未置換のアリール基を表し、mは1から5の整数を表す。

ここで、アリール基に導入可能な置換基としては、炭素原子数1~3のアルキル基、炭素原子数1~3のアルコキシ基、炭素原子数1~3のチオアルキル基及びハロゲン原子が挙げられる。このアリール基は、1つ乃至3つの、同一または異なる置換基を有するものが好ましい。mは好ましくは1であり、また、Ar⁶は好ましくはフェニル基を表す。

【0229】

【化58】



30

【0230】

前記一般式(VI)中、R⁶は、水素原子または炭素原子数1~6のアルキル基を表し、n及びpは、それぞれ1から5の整数を表す。

nは1であることが好ましく、R⁶は水素原子が好ましい。最も好ましいポリカルボン酸はアニリノ二酢酸である。

【0231】

その他、感度向上及びノ又は現像性向上に好ましい化合物としては、カルボン酸基及びスルホン酸基のいずれか或いは双方を2官能以上有する化合物であり、具体的には5 - アミノイソフタル酸、5 - ニトロイソフタル酸、4 - メチルフタル酸、テレフタル酸、2 - プロモテレフタル酸、2, 3 - ナフタレンジカルボン酸、ジフェニック酸、1, 4, 5, 8 - ナフタレントトラカルボン酸、N - ベンジルイミノジ酢酸、N - (2 - カルボキシフェニルグリシン)、N - フェニルイミノジ酢酸、1, 3, 5 - ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸、5 - スルホサリチル酸、2 - スルホ安息香酸、1, 5 - ナフタレンジスルホン酸、4 - スルホフタル酸などが挙げられる。また、上記化合物は、更にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アルコキシ基、アミノ基、アミド基、チオール基、チオアルコキシ基、スルホニル基で置換されても良い。

40

50

これらのうち、最も好ましいのは、前記一般式(V)又は一般式(VI)で表される化合物である。

このようなポリ(カルボン酸/スルホン酸)化合物の添加量は、重合性組成物全固形分中、0.5~15質量%であることが好ましく、1~10質量%であることがさらに好ましく、3~8質量%であることが特に好ましい。

【0232】

これらの共増感剤のより具体的な例は、例えば、特開昭9-236913号公報中に、感度向上を目的とした添加剤として、多く記載されており、それらを本発明においても適用することができる。

これらの共増感剤は、単独で又は2種以上併用して用いることができる。使用量は前記(C)重合性化合物100質量部に対し0.05~100質量部、好ましくは1~80質量部、更に好ましくは3~50質量部の範囲が適当である。

【0233】

(e-2) 重合禁止剤

また、本発明においては以上の基本成分の他に、記録層に用いる組成物の製造中又は保存中において重合性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、平版印刷版原版とする場合、支持体等への塗布後の乾燥の過程でその記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5質量%~約10質量%が好ましい。

【0234】

(e-3) 着色剤等

更に、本発明の平版印刷版原版においては、その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、印刷版としての、製版後の視認性や、画像濃度測定機適性といったいわゆる検版性を向上させることができる。着色剤としては、多くの染料は光重合系記録層の感度の低下を生じるので、着色剤としては、特に顔料の使用が好ましい。具体例としては、例えば、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料などの染料がある。染料及び顔料の添加量は全組成物の約0.5質量%~約5質量%が好ましい。

【0235】

(e-4) その他の添加剤

更に、本発明の平版印刷版原版においては、硬化皮膜の物性を改良するための無機充填剤や、その他、可塑剤、記録層表面のインク着肉性を向上させうる感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。

【0236】

上記可塑剤としては、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。

【0237】

また、後述する膜強度(耐刷性)向上を目的とした、現像後の加熱・露光の効果を強化するための、UV開始剤や、熱架橋剤等の添加もできる。

10

20

30

40

50

その他、記録層と支持体との密着性向上や、未露光記録層の現像除去性を高めるための添加剤、中間層を設けることが可能である。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、基板と比較的強い相互作用を有する化合物を添加剤として記録層添加することや、これらの化合物を含む下塗り層を設けることにより、密着性が向上し、耐刷性を高めることが可能であり、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を記録層に添加したり、これらの化合物を含む下塗り層を設けたりすることにより、非画像部の現像性が向上し、汚れ性の向上が可能となる。

【0238】

〔平版印刷版原版の作製〕

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、先に詳述した感光層を有するものであり、更に必要に応じて中間層（下塗り層）等を設けても構わない。かかる平版印刷版原版は、上述の各種成分を含む塗布液を、支持体上に順次塗布することにより製造することができる。

10

【0239】

感光層を塗設する際には、前記感光層成分を種々の有機溶剤に溶かして、感光層塗布液とし、支持体又は下塗り層上に塗布される。

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、 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、単独或いは混合して使用することができる。そして、感光層塗布液中の固形分の濃度は、2

20

30

【0240】

感光層の被覆量は、主に、感光層の感度、膜強度、現像性、得られる印刷版の耐刷性に影響し得るもので、用途に応じ適宜選択することが望ましい。走査露光用平版印刷版原版の場合には、その被覆量は乾燥後の質量で約 0.1 g/m^2 ~ 約 10 g/m^2 の範囲が好ましい。より好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である。

【0241】

〔中間層（下塗り層）〕

上記の平版印刷版原版には、感光層と支持体との間の密着性や汚れ性を改善する目的で、中間層（下塗り層）を設けてもよい。

40

露光によりアルカリ現像液への溶解性が低下する赤外線感応層である記録層が、露光面又はその近傍に設けられることで赤外線レーザに対する感度が良好となるとともに、支持体と該赤外線感応性の記録層との間にこの下塗り層が存在し、断熱層として機能することで、赤外線レーザの露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率良く使用されることからの高感度化が図れる。

また、露光部においては、アルカリ現像液に対して非浸透性となった感光層（記録層）がこの下塗り層の保護層として機能するために、現像安定性が良好になるとともにディスクリミネーションに優れた画像が形成され、且つ、経時的な安定性も確保されるものと考えられ、未露光部においては、未硬化のバインダー成分が速やかに現像液に溶解、分散し、さらには、支持体に隣接して存在するこの下塗り層がアルカリ可溶性高分子からなるも

50

のであるため、現像液に対する溶解性が良好で、例えば、活性の低下した現像液などを用いた場合でも、残膜などが発生することなく速やかに溶解するため、現像性に優れるものと考えられる。

【0242】

〔酸素遮断層〕

本発明の平版印刷版原版は、前述の硬化性組成物を含む硬化性組成物層を有するため、大気中の酸素の影響を受けることは少ないが、更なる酸素の影響の低減や耐傷性の向上などの観点から、前述の感光層の上に、更に、酸素遮断層（保護層、オーバーコート層とも呼ばれる）を設けることが好ましい。

保護層は、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、記録層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できることが望ましい。このような保護層に関する工夫は従来、種々なされており、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。このような保護層を本発明の平版印刷版原版にも適用することができる。

また、本発明におけるネガ型平版印刷版原版は、重合型の画像記録層を有していることから、露光時において大気中の酸素を遮断して重合阻害作用を呈する酸素遮断能を有することが望ましい。一方で、保存時の安定性或いはセーフライト適性の観点で暗重合防止作用を呈する程度の酸素透過能を有することも望ましく、両機能を有する程度において、低酸素遮断性を有する保護層とすることが望ましい。

【0243】

（水溶性高分子化合物）

保護層に主成分として用いられる材料としては、比較的、結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることが好ましく、具体的には、ポリビニルアルコール、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当業界でよく知られている。これらの中で、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に最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、必要とされる酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の繰り返し単位を有する共重合体であっても良い。

【0244】

本実施の形態にて好適に用いられるポリビニルアルコールとしては、ケン化度が71～100%、分子量が200～2400の範囲のものを挙げることができる。良好な酸素遮断性、優れた被膜形成性と低接着性表面を有するという観点で、ケン化度が91モル%以上のポリビニルアルコールを用いることが、より好ましい。

【0245】

さらに、ポリビニルアルコールを酸変性したものも好適に用いられる。具体的には、イタコン酸やマレイン酸変性のカルボキシ変性ポリビニルアルコールやスルホン酸変性ポリビニルアルコールが好適なものとして挙げられる。これら酸変性ポリビニルアルコールもケン化度が91モル%以上のものが、より好ましく使用できる。

【0246】

上記の水溶性高分子化合物は、得られる平版印刷版の感度や、積層した場合に平版印刷版同士との接着などを考慮すると、保護層中の全固形分量に対して、45～95質量%の範囲で含有されることが好ましく、50～90質量%の範囲で含有されることがより好ましい。

上記水溶性高分子化合物は、少なくとも1種を用いればよく、複数種を併用してもよい。複数種の水溶性高分子化合物を併用した場合でも、その合計の量が上記の質量範囲であることが好ましい。

【0247】

記録層との接着力、感度、不要なカブリの発生性の観点から、保護層にポリビニルアル

10

20

30

40

50

コールとポリビニルピロリドンとを併用してもよい。この場合の添加量比（質量比）は、ケン化度が91モル%以上のポリビニルアルコール/ポリビニルピロリドンが、3/1以下であることが好ましい。また、ポリビニルピロリドンの他にも、比較的結晶性に優れている、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、及びこれらの共重合体なども、ポリビニルアルコールと併用することができる。

【0248】

（フィラー）

本発明に係る保護層には、前記高分子化合物に加え、フィラーを含有することが好ましい。フィラーを含有することによって、感光層表面の耐キズ性の向上が図れ、さらには、平版印刷版原版を、合紙を介することなく積層した場合に生じる隣接する平版印刷版原版との接着が抑制され、平版印刷版原版同士の剥離性を優れたものとしうるため、ハンドリング性が向上するという利点をも有することになる。かかるフィラーとしては、有機フィラー、無機フィラー、無機-有機複合フィラー等のいずれでもよく、またこれらのうち、2種以上を混合して用いてもよい。好ましくは無機フィラーと有機フィラーの併用である。

10

フィラーの形状は、目的に応じて適宜選択されるが、例えば、繊維状、針状、板状、球状、粒状（なお、ここで「粒状」とは「不定形状の粒子」を指し、以下、本明細書において同じ意味で用いる。）、テトラポット状およびバルーン状等が挙げられる。これらのうち、好ましいものは板状、球状、粒状である。

【0249】

有機フィラーとしては、例えば合成樹脂粒子、天然高分子粒子等が挙げられ、好ましくはアクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンイミン、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、デンプン、キチン、キトサン等の樹脂粒子であり、より好ましくはアクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の樹脂粒子が挙げられる。

20

【0250】

粒子サイズ分布は、単分散でも多分散でもよいが、単分散が好ましい。フィラーの大きさは、平均粒子径が1~20 μm であることが好ましく、より好ましくは、平均粒子径が2~15 μm 、更に好ましくは、平均粒子径が3~10 μm である。これらの範囲内とすることにより、上記本発明の効果がより有効に発現される。

30

有機フィラーの含有量は、保護層の全固形分量に対し、好ましくは0.1~20質量%、より好ましくは1~15質量%、さらに好ましくは、2~10質量%である。

【0251】

無機フィラーとしては、金属及び金属化合物、例えば、酸化物、複合酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、窒化物、炭化物、硫化物及びこれらの少なくとも2種以上の複合物等が挙げられ、具体的には、雲母化合物、硝子、酸化亜鉛、アルミナ、酸化ジルコン、酸化錫、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、硼酸アルミニウム、酸化マグネシウム、硼酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化チタン、塩基性硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、窒化珪素、窒化チタン、窒化アルミ、炭化珪素、炭化チタン、硫化亜鉛及びこれらの少なくとも2種以上の複合物等が挙げられる。

40

好ましくは、雲母化合物、硝子、アルミナ、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、硼酸アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム等が挙げられる。

これらのうち、保護層に特に好適なものとして、雲母化合物が挙げられる。この雲母に代表される無機質の層状化合物について以下に詳述する。

【0252】

（無機質の層状化合物）

50

本発明の保護層は、無機質の層状化合物、即ち、平板状の無機化合物を含有することが好ましい。無機質の層状化合物を併用することにより、酸素遮断性はさらに高まり、また、保護層の膜強度が一層向上して耐キズ性が向上する他、保護層にマット性を付与することができる。

その結果、保護層は、上記の酸素等の遮断性に加え、変形などによる劣化やキズの発生を抑制することが可能となる。さらに、保護層にマット性を付与することによって、平版印刷版原版を積層した場合に、平版印刷版原版の保護層表面と隣接する平版印刷版原版の支持体裏面との接着を抑制することが可能となる。

【0253】

無機質の層状化合物としては、例えば、一般式： $A(B, C)_2 - 5D_4O_{10}(OH, F, O)_2$ 〔ただし、Aは、K, Na, Caの何れか、B及びCは、Fe(II), Fe(III), Mn, Al, Mg, Vの何れかであり、Dは、Si又はAlである。〕で表される天然雲母、合成雲母等の雲母化合物などが挙げられる。

10

【0254】

上記雲母化合物においては、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母及び鱗雲母が挙げられる。また、合成雲母としては、フッ素金雲母 $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $KMg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$ 等の非膨潤性雲母、及びNaテトラシリリックマイカ $NaMg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$ 、Na又はLiテニオライト $(Na, Li)Mg_2Li(Si_4O_{10})F_2$ 、モンモリロナイト系のNa又はLiヘクトライト $(Na, Li)_{1/8}Mg_{2/5}Li_{1/8}(Si_4O_{10})F_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられる。更に、合成スメクタイトも有用である。

20

【0255】

上記の雲母化合物の中でも、フッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。即ち、この膨潤性合成雲母は、10～15程度の厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘土鉱物より著しく大きい。その結果、格子層は正電荷不足を生じ、それを補償するために層間に Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等の陽イオンを吸着している。これらの層間に介在している陽イオンは交換性陽イオンと呼ばれ、いろいろな陽イオンと交換する。特に、層間の陽イオンが Li^+ 、 Na^+ の場合、イオン半径が小さいため層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。膨潤性合成雲母はこの傾向が強く、本実施の形態において有用であり、特に、膨潤性合成雲母が好ましく用いられる。

30

【0256】

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

【0257】

また、その粒子径は、その平均長径が0.3～20 μm 、好ましくは0.5～10 μm 、特に好ましくは1～5 μm である。また、該粒子の平均の厚さは、0.1 μm 以下、好ましくは、0.05 μm 以下、特に好ましくは、0.01 μm 以下である。具体的には、例えば、代表的化合物である膨潤性合成雲母のサイズは、厚さが1～50nm、面サイズ(長径)が1～20 μm 程度である。

40

【0258】

無機質の層状化合物の保護層に含有される量は、積層した場合の平版印刷版原版同士の接着の抑制やキズ発生の抑制、レーザ露光時の遮断による感度低下、低酸素透過性などの観点から、保護層の全固形分量に対し、5～50質量%の範囲であることが好ましく、10～40質量%の範囲が特に好ましい。複数種の無機質の層状化合物を併用した場合でも、これらの無機質の層状化合物の合計の量が上記の質量であることが好ましい。

50

無機質の層状化合物以外の無機フィラーの保護層に含有される量も同様に、保護層の全固形分量に対し、5～50質量%の範囲であることが好ましく、10～40質量%の範囲が特に好ましい。

【0259】

保護層中には、有機フィラーと無機フィラーとを混合して使用することも可能であり、混合比率は重量比で、1：1～1：5の範囲が好適である。この場合の保護層への含有量としては、保護層の全固形分量に対し、無機フィラー有機フィラーの合計量で5～50質量%の範囲であることが好ましく、10～40質量%の範囲がより好ましい。

また、無機・有機複合フィラーを用いることもできる。無機・有機複合フィラーとしては、例えば、上記有機フィラーと無機フィラーの複合化合物が挙げられ、複合化に用いられる無機フィラーとしては、金属粉体、金属化合物（例えば、酸化物、窒化物、硫化物、炭化物及びこれらの複合化合物等）の粒子が挙げられ、好ましくは酸化物及び硫化物等であり、より好ましくはガラス、 SiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 ZnS 、 CuS 等の粒子が挙げられる。無機・有機複合フィラーの保護層への含有量としては、保護層の全固形分量に対し、5～50質量%の範囲であることが好ましく、10～40質量%の範囲がより好ましい。

【0260】

保護層の成分（ポリビニルアルコールや無機質の層状化合物の選択、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。

本発明において、保護層は単層に限らず、互いに異なる組成を有する複数の保護層を重ね層構造で設けることも可能である。重ね層構造の保護層の好ましい態様としては、記録層に近接して無機質の層状化合物を含有する保護層を下部保護層として設け、その表面にフィラーを含有する保護層を上部保護層として、これらを順次積層する態様が挙げられる。

このような積層構造の保護層を設けることによって、最上層の保護層において、フィラーに起因する耐傷性、耐接着性の利点を十分に生かしながら、下部保護層の優れた酸素遮断性と相俟って、傷の発生及び所望されない酸素透過のいずれに起因する画像欠損も効果的に防止することができる。

本発明における保護層は、25、1気圧における酸素透過度が、 $0.5\text{ml}/\text{m}^2\text{day}$ 以上 $100\text{ml}/\text{m}^2\text{day}$ 以下であることが好ましく、このような酸素透過度を達成するように、塗布量を調整することが好ましい。

【0261】

なお、保護層には、記録層を露光する際に用いる光の透過性に優れ、かつ、露光に関わらない波長の光を効率よく吸収しうる、着色剤（水溶性染料）を添加してもよい。これにより、感度を低下させることなく、セーフライト適性を高めることができる。

【0262】

（保護層の形成）

保護層の塗布方法は、特に制限されるものではなく、上記成分を含む水性保護層用塗布液を、記録層上に塗布することで実施される。例えば、米国特許第3,458,311号又は特開昭55-49729号に記載されている方法も適用することができる。

【0263】

以下、雲母化合物等の無機質の層状化合物とポリビニルアルコール等の水溶性高分子化合物とを含有する保護層の塗布方法について詳述する。雲母化合物等の無機質の層状化合物が分散する分散液を調製し、その分散液と、上記のポリビニルアルコール等の水溶性高分子化合物（又は、水溶性高分子化合物を溶解した水溶液）とを混合してなる保護層用塗布液を、記録層上に塗布することで保護層が形成される。

保護層に用いる雲母化合物等の無機質の層状化合物の分散方法の例について述べる。まず、水100質量部に先に雲母化合物の好ましいものとして挙げた膨潤性雲母化合物を5～10質量部添加し、充分水になじませ、膨潤させた後、分散機にかけて分散する。ここで用いる分散機としては、機械的に直接力を加えて分散する各種ミル、大きな剪断力を有

10

20

30

40

50

する高速攪拌型分散機、高強度の超音波エネルギーを与える分散機等が挙げられる。具体的には、ボールミル、サンドグラインダーミル、ビスコミル、コロイドミル、ホモジナイザー、ティゾルパー、ポリトロン、ホモキサー、ホモブレンダー、ケディミル、ジェットアジター、毛細管式乳化装置、液体サイレン、電磁歪式超音波発生機、ポールマン笛を有する乳化装置等が挙げられる。一般には、上記の方法で分散した雲母化合物の分散物は高粘度或いはゲル状であり、保存安定性は極めて良好である。この分散物を用いて保護層用塗布液を調製する際には、水で希釈し、充分攪拌した後、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子化合物（又は、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子化合物を溶解した水溶液）と配合して調製するのが好ましい。

【0264】

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

【0265】

保護層の塗布量は、得られる保護層の膜強度や耐キズ性、画質の維持、セーフライト適性を付与するための適切な酸素透過性を維持する観点で、 $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.3 \text{ g/m}^2 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

重層構造の保護層を設ける場合の塗布方法には特に制限はなく、同時重層塗布を行う方法、逐次塗布して重層する方法のいずれも適用することができる。

重層塗布を行う場合の、無機質の層状化合物を含有する下部保護層とフィラーを含有する上部保護層との塗布量は、下部保護層が $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましく、上部保護層が $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。両者のバランスとしては、1:1～1:5であることが好ましい。

【0266】

〔支持体〕

本発明における支持体には、後述のような親水化処理が施されたものが用いられる。このような支持体としては、紙、ポリエステルフィルムまたはアルミニウム板が挙げられ、その中でも、寸法安定性がよく、比較的安価であり、必要に応じた表面処理により親水性や強度にすぐれた表面を提供できるアルミニウム板は更に好ましい。また、特公昭48-18327号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。

【0267】

本発明において最も好適な支持体としてのアルミニウム板とは、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属板であり、純アルミニウム板の他、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、またはアルミニウム（合金）がラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムまたは紙の中から選ばれる。以下の説明において、上記に挙げたアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる支持体をアルミニウム支持体と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがあり、合金中の異元素の含有量は10質量%以下である。本発明では純アルミニウム板が好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えば、JIS A 1050、JIS A 1100、JIS A 3103、JIS A 3005などを適宜利用することができる。

【0268】

また、本発明に用いられるアルミニウム支持体の厚みは、およそ $0.1 \text{ mm} \sim 0.6 \text{ mm}$

10

20

30

40

50

m程度である。この厚みは印刷機の大きさ、印刷版の大きさおよびユーザーの希望により適宜変更することができる。

このようなアルミニウム支持体には、後述の表面処理が施され、親水化される。

【0269】

(粗面化処理)

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

10

【0270】

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

20

【0271】

(陽極酸化処理)

以上のようにして処理され酸化物層を形成したアルミニウム支持体には、その後に陽極酸化処理がなされる。

30

陽極酸化処理は硫酸、リン酸、シュウ酸若しくは硼酸/硼酸ナトリウムの水溶液が単独若しくは複数種類組み合わせで電解浴の主成分として用いられる。この際、電解液中に少なくともAl合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分はもちろん含まれても構わない。更には第2、第3成分が添加されていても構わない。ここでいう第2、3成分とは、例えば、Na、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属のイオンやアンモニウムイオン等に陽イオンや、硝酸イオン、炭酸イオン、塩素イオン、リン酸イオン、フッ素イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、硼酸イオン等の陰イオンが挙げられ、その濃度としては $0 \sim 10000$ ppm程度含まれてもよい。陽極酸化処理の条件に特に限定はないが、好ましくは処理液温 $10 \sim 70$ で、電流密度 $0.1 \sim 40\text{A}/\text{m}^2$ の範囲で直流または交流電解によって処理される。形成される陽極酸化皮膜の厚さは $0.5 \sim 1.5\ \mu\text{m}$ の範囲である。好ましくは $0.5 \sim 1.0\ \mu\text{m}$ の範囲である。以上の処理によって作製された支持体が、陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアのポア径が $5 \sim 10\text{nm}$ 、ポア密度が $8 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{16}$ 個/ m^2 の範囲に入るように処理条件が選択されることが好ましい。

40

【0272】

前記支持体表面の親水化処理としては、広く公知の方法が適用できる。特に好ましい処理としては、シリケートまたはポリビニルホスホン酸等による親水化処理が施される。皮膜はSi、またはP元素量として $2 \sim 40\text{mg}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $4 \sim 30\text{mg}/\text{m}$

50

² で形成される。塗布量はケイ光 X 線分析法により測定できる。

【0273】

上記の親水化処理は、アルカリ金属ケイ酸塩、またはポリビニルホスホン酸が 1 ~ 3 0 質量%、好ましくは 2 ~ 15 質量%であり、25 の pH が 10 ~ 13 である水溶液に、陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム支持体を、例えば、15 ~ 80 で 0.5 ~ 120 秒浸漬することにより実施される。

【0274】

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

【0275】

アルカリ土類金属塩若しくは、第 I V B 族金属塩は、単独または 2 種以上組み合わせて使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は 0.01 ~ 10 質量%であり、更に好ましい範囲は 0.05 ~ 5.0 質量%である。また、米国特許第 3,658,662 号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。特公昭 46-27481 号、特開昭 52-58602 号、特開昭 52-30503 号等の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親水化処理を組合せた表面処理も有用である。

【0276】

(支持体の裏面処理)

本発明の平版印刷版原版には、耐傷性をより向上させる目的で、支持体裏面を修飾することが好ましい。支持体裏面の修飾方法としては、例えば、アルミニウム支持体を用いた場合には、その裏面に、記録層側と同じ様に全面に均一に陽極酸化皮膜を形成する方法や、バックコート層を形成する方法などが挙げられる。陽極酸化皮膜を形成する方法をとる場合の被膜形成量としては、 0.6 g/m^2 以上であることが好ましく、 $0.7 \sim 6 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましい。これらのうち、バックコート層を設ける方法がより有効であり好ましい。以下、これらの裏面処理方法について説明する。

【0277】

(2. バックコート層の形成方法)

次に、アルミニウム支持体裏面にバックコート層を設ける方法について記載する。本発明におけるバックコート層としては、どのような組成のものを用いてもよいが、特に、以下に詳述する有機金属化合物又は無機金属化合物を加水分解及び重縮合させて得られる金属酸化物と、コロイダルシリカゾルとを含むバックコート層や有機樹脂被膜からなるバックコート層が好ましく挙げられる。

(2-1. 金属酸化物とコロイダルシリカゾルとを含むバックコート層)

本発明におけるバックコート層の好ましい第 1 の態様として、金属酸化物とコロイダルシリカゾルとを含むバックコート層が挙げられる。

より具体的には、有機金属化合物あるいは無機金属化合物を水および有機溶媒中で、酸、またはアルカリなどの触媒で加水分解、及び縮重合反応を起こさせたいわゆるゾル-ゲル反応液により形成されるバックコート層が好ましい。

バックコート層形成に用いる有機金属化合物あるいは無機金属化合物としては、例えば、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、金属酢酸塩、金属シュウ酸塩、金属硝酸塩、金属硫酸塩、金属炭酸塩、金属オキシ塩化物、金属塩化物およびこれらを部分加水

10

20

30

40

50

分解してオリゴマー化した縮合物が挙げられる。

金属アルコキシドは $M(OR)_n$ の一般式で表される(Mは金属元素、Rはアルキル基、nは金属元素の酸化数を示す)。具体例としては、例えば、 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Si(OC_3H_7)_4$ 、 $Si(OC_4H_9)_4$ 、 $Al(OCH_3)_3$ 、 $Al(OC_2H_5)_3$ 、 $Al(OC_3H_7)_3$ 、 $Al(OC_4H_9)_3$ 、 $B(OCH_3)_3$ 、 $B(OC_2H_5)_3$ 、 $B(OC_3H_7)_3$ 、 $B(OC_4H_9)_3$ 、 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_3H_7)_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 、 $Zr(OCH_3)_4$ 、 $Zr(OC_2H_5)_4$ 、 $Zr(OC_3H_7)_4$ 、 $Zr(OC_4H_9)_4$ などが挙げられ、その他にも、例えば、Ge、Li、Na、Fe、Ga、Mg、P、Sb、Sn、Ta、Vなどのアルコキシドが挙げられる。さらに、 $CH_3Si(OCH_3)_3$ 、 $C_2H_5Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ 、 $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$ などのモノ置換珪素アルコキシドも用いられる。

【0278】

これらの有機金属化合物あるいは無機金属化合物は単独、または二つ以上のものを組み合わせて用いることができる。これらの有機金属化合物あるいは無機金属化合物のなかでは金属アルコキシドが反応性に富み、金属-酸素の結合からできた重合体を生成しやすく好ましい。それらのうち、 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Si(OC_3H_7)_4$ 、 $Si(OC_4H_9)_4$ 、などの珪素のアルコキシド化合物が安価で入手し易く、それから得られる金属酸化物の被覆層が優れており特に好ましい。また、これらの珪素のアルコキシド化合物を部分加水分解して縮合したオリゴマーも好ましい。この例としては、約40質量%の SiO_2 を含有する平均5量体のエチルシリケートオリゴマーが挙げられる。

【0279】

さらに、前記珪素のテトラアルコキシ化合物の一個または二個のアルコキシ基をアルキル基や反応性を持った基で置換したいわゆるシランカップリング剤を、これら金属アルコキシドと併用することも好ましい例として挙げられる。本発明におけるバックコート層に添加するシランカップリング剤としては、前記珪素のテトラアルコキシ化合物における一個または二個のアルコキシ基を炭素数4~20の長鎖アルキル、フッ素置換アルキル基などの疎水性の置換基で置換したシランカップリング剤が挙げられ、特にフッ素置換アルキル基を有するシランカップリング剤が好ましい。このようなシランカップリング剤の具体例としては、 $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ などが挙げられ、市販品では、信越化学株式会社製LS-1090等が挙げられる。このようなシランカップリング剤の好ましい含有量は、バックコート層全固形分の5~90質量%であり、より好ましく10~80質量%の範囲である。

【0280】

バックコート層のゾル-ゲル塗布液を形成する際に有用な触媒としては、有機、無機の酸およびアルカリが用いられる。その例としては、塩酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、フッ化水素酸、リン酸、亜リン酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、グリコール酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、フロロ酢酸、プロモ酢酸、メトキシ酢酸、オキサロ酢酸、クエン酸、シュウ酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、フマル酸、マレイン酸、マロン酸、アスコルビン酸、安息香酸、3,4-ジメトキシ安息香酸のような置換安息香酸、フェノキシ酢酸、フタル酸、ピクリン酸、ニコチン酸、ピコリン酸、ピラジン、ピラゾール、ジピコリン酸、アジピン酸、p-トルイル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキセン-2,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などの有機酸、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカリが挙げられる。

【0281】

他の好ましい触媒として、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン

10

20

30

40

50

酸類、およびリン酸エステル類など、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニルなどの有機酸も使用できる。

【0282】

これらの触媒は単独または二種以上を組み合わせる用いることができる。触媒は原料の金属化合物に対して0.001~10質量%が好ましく、より好ましくは0.05~5質量%の範囲である。触媒量がこの範囲より少ないとゾル-ゲル反応の開始が遅くなり、この範囲より多いと反応が急速に進み、不均一なゾル-ゲル粒子ができるため、得られる被覆層は剥離しやすいものとなる。

【0283】

ゾル-ゲル反応を開始させるには更に適量の水が必要であり、その好ましい添加量は原料の金属化合物を完全に加水分解するのに必要な水の量の0.05~50倍モルが好ましく、より好ましくは0.5~30倍モルである。水の量がこの範囲より少ないと加水分解が進みにくく、この範囲より多いと原料が薄められるためか、やはり反応が進みにくくなる。

【0284】

ゾル-ゲル反応液には更に溶媒が添加される。溶媒は原料の金属化合物を溶解し、反応で生じたゾル-ゲル粒子を溶解または分散するものであればよく、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトンなどのケトン類が用いられる。またバックコート層の塗布面質向上等の目的でエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコールおよびジプロピレングリコールなどのグリコール類のモノまたはジアルキルエーテルおよび酢酸エステルを用いることができる。これらの溶媒の中で水と混合可能な低級アルコール類が好ましい。ゾル-ゲル反応液は塗布するのに適した濃度に溶媒で調製されるが、溶媒の全量を最初から反応液に加えると原料が希釈されるためか加水分解反応が進みにくくなる。そこで溶媒の一部をゾル-ゲル反応液に加え、反応が進んだ時点で残りの溶媒を加える方法が好ましい。

このようにして形成された金属酸化物とコロイダルシリカゾルとを含むバックコート層の塗布量としては、0.01~3.0g/m²であることが好ましく、0.03~1.0g/m²であることがさらに好ましい。

【0285】

(2-2.有機樹脂被膜からなるバックコート層)

本発明におけるバックコート層の他の好ましい例としては、支持体裏面に形成された有機樹脂被膜からなるバックコート層が挙げられる。

本態様においてバックコート層を形成しうる好ましい樹脂のとしては、例えば、ユリア樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。なかでも、形成される層の物理的強度が高いという観点から、フェノール樹脂が好ましく、より具体的には、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, 又はm-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が好ましく挙げられる。

【0286】

また、フェノール樹脂としては、更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体が挙げられる。

フェノール樹脂としては、その重量平均分子量が500以上であることが画像形成性の点で好ましく、1,000~700,000であることがより好ましい。また、その数平均分子量が500以上であることが好ましく、750~650,000であることがより

10

20

30

40

50

好ましい。分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は 1.1 ~ 1.0 であることが好ましい。

【0287】

また、これらのフェノール樹脂は単独で用いるのみならず、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。組み合わせる場合には、米国特許第4123279号明細書に記載されているような、t-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、オクチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、特開2000-241972号公報に記載の芳香環上に電子吸引性基を有するフェノール構造を有する有機樹脂などを併用してもよい。

10

【0288】

本発明におけるバックコート層には、塗布面状性の改良や表面物性制御の目的で、界面活性剤添加することができる。ここで用いられる界面活性剤としては、カルボン酸、スルホン酸、硫酸エステル及びリン酸エステルのいずれかを有するアニオン型の界面活性剤；脂肪族アミン、第4級アンモニウム塩のようなカチオン型の界面活性剤；ベタイン型の両性界面活性剤；又は、ポリオキシ化合物の脂肪酸エステル、ポリアルキレンオキシド縮合型、ポリエチレンイミン縮合型の様なノニオン型界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられるが、特にフッ素系界面活性剤が好ましい。

界面活性剤の添加量は、目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、バックコート層中に0.1~10.0質量%の範囲で添加することができる。

20

【0289】

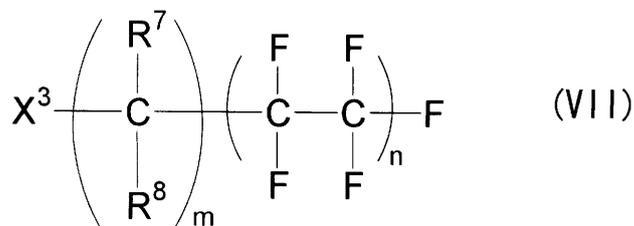
フッ素系界面活性剤としては、分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系の界面活性剤が特に好ましい。このようなフッ素系界面活性剤について詳細に述べる。

バックコート層に特に好適に使用しうるフッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキリン酸エステルなどのアニオン型、パーフルオロアルキルベタインなどの両性型、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩などのカチオン型及びパーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基及び親水性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基及び親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基及び親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基及び親油性基含有ウレタンなどの非イオン型が挙げられる。更にこれらの中でも前記フルオロ脂肪族基が下記一般式(VII)で表される基であることが好ましい。

30

【0290】

【化59】



40

【0291】

前記一般式(VII)中、R⁷及びR⁸は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個のアルキル基を表し、X³は単結合もしくはアルキレン基、アリーレン基などから選択される2価の連結基を表し、mは0以上の整数、nは1以上の整数を表す。

ここで、X³が2価の連結基を表すとき、アルキレン基、アリーレン基等の連結基は、置換基を有するものであってもよく、また、その構造中に、エーテル基、エステル基、アミド基などから選ばれる連結基を有するものであってもよい。アルキレン基、アリーレン基に導入可能な置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アルキル基、アリール基等が挙げられ、これらはさらに置換基を有するも

50

のであってもよい。これらのうち、Xとしては、アルキレン基、アリーレン基、又は、エーテル基、エステル基、アミド基などから選ばれる連結基を有するアルキレン基が好ましく、無置換のアルキレン基、無置換のアリーレン基、又は、内部にエーテル基或いはエステル基を有するアルキレン基がより好ましく、無置換のアルキレン基、又は、内部にエーテル基或いはエステル基を有するアルキレン基が最も好ましい。

このようなフッ素系界面活性剤をバックコート層中に0.5~10質量%程度含むことが好ましい。

【0292】

有機樹脂被膜からなるバックコート層をアルミニウム支持体の裏面に被覆するには種々の方法が適用できる。バックコート層成分、具体的には、有機樹脂を主成分とする各原料に所望によりシリカゲル等の微粒子を添加した後、例えば適当な溶媒に溶解して、または乳化分散液にして塗布液を調製し、支持体裏面に塗布し、乾燥する方法や、予めフィルム状に成形した有機樹脂膜を接着剤を介して、或いは加熱により、アルミニウム支持体に貼り合わせる方法、溶融押し出し機で溶融皮膜を形成し、支持体に貼り合わせる方法等が挙げられる。なかでも、塗布量制御の容易性の観点から最も好ましいのは溶液にして塗布、乾燥する方法である。ここで使用される溶媒としては、特開昭62-251739号公報に記載されているような有機溶剤が単独あるいは混合して用いられる。

【0293】

バックコート層塗布液を支持体表面に塗布する手段としては、バーコーター、ロールコーター、グラビアコーター、あるいはカーテンコーター、エクストルーダ、スライドホッパー等公知の計量塗布装置を挙げることができるが、アルミニウム支持体裏面に傷を付け無い点からカーテンコーター、エクストルーダ、スライドホッパー等の非接触型定量コーターが特に好ましい。

【0294】

本発明のバックコート層の厚さは、金属酸化物とコロイダルシリカゾルとを含むバックコート層、有機樹脂からなるバックコート層のいずれにおいても、形成された膜厚が0.1~8 μ mの範囲であることが好ましい。この厚さの範囲において、アルミ支持体裏面の表面滑り性が向上し、且つ、印刷中、あるいは、印刷工程の前後で用いられる各種の薬品によるバックコート層の溶解や膨潤による厚みの変動、及び、それに起因する印圧が変化による印刷特性の劣化を抑制することができる。

上記バックコート層において、最も好ましいのは、有機樹脂からなるバックコート層である。

【0295】

<製版方法>

以下、本発明における平版印刷版原版の製版方法について説明する。

平版印刷版原版の製版方法は、例えば、上述の平版印刷版原版を、保護層と支持体裏面とを直接接触させた状態で複数枚重ね合わせて積層体とし、これをプレートセッター内にセットし、この平版印刷版原版を1枚ずつ自動搬送し、750nm~1400nmの波長で画像露光し、その後、現像処理に供されて非画像部が除去され製版処理が完了する。本発明の平版印刷版原版は、中間に合紙を挟み込むことなく積層体としても、平版印刷版原版の間の接着や、保護層へのキズの発生が抑制されるため、上記のような製版方法に適用することができる。この製版方法によれば、平版印刷版原版を合紙を挟み込むことなく重ね合わせた積層体を用いることから、合紙の除去工程が不必要となり、製版工程における生産性が向上する。

勿論、本発明の平版印刷版原版を合紙と交互に重ね合わせて積層体としたものを用いて製版しても構わない。

【0296】

〔露光〕

本発明の硬化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。

10

20

30

40

50

本発明の硬化性組成物の感光層を露光する光源としては、公知のものを制限なく用いることができる。光源の波長は300nmから1200nmでもよく、具体的には各種レーザを光源として用いることができ、中でも、波長760nm~1200nmの赤外線を放射する半導体レーザを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光源としては以下のものを利用することができる。

ガスレーザとしては、Arイオンレーザ(364nm、351nm、10mW~1W)、Krイオンレーザ(356nm、351nm、10mW~1W)、He-Cdレーザ(441nm、325nm、1mW~100mW)、固体レーザとして、Nd:YAG(YVO₄)とTHG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、パルスレーザとしてN₂レーザ(337nm、パルス0.1~10mJ)、XeF(351nm、パルス10~250mJ)が挙げられる。

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

【0297】

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

【0298】

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、紫外のレーザランプ(ArFエキシマレーザ、KrFエキシマレーザなど)、可視の各種レーザランプ、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等、放射線としては電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線なども利用できる。

【0299】

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。

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あってもよい。

【0300】

特に、750nm~1400nmの波長を露光光源として用いる場合、該波長の光を発するものならば特に際限なく使用できるが、好ましくは750nm~1400nmの波長の赤外線を放射する固体レーザ或いは半導体レーザにより画像露光されることが好ましい。

レーザの出力は100mW以上が好ましく、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザデバイスを用いることが好ましい。また、1画素あたりの露光時間は20μ秒以内であることが好ましい。平版印刷版原版に照射される単位あたりのエネルギー量は10~300mJ/cm²であることが好ましい。

【0301】

この露光処理では、光源の光ビームをオーバーラップさせて露光することができる。オーバーラップとは副走査ピッチ幅がビーム径より小さい条件下で露光が行われることをいう。オーバーラップは、例えば、ビーム径をビーム強度の半値幅(FWHM)で表わしたとき、FWHM/副走査ピッチ幅(オーバーラップ係数)で定量的に表現することができ

る。本発明では、このオーバーラップ係数が0.1以上であることが好ましい。

【0302】

露光装置の光源の走査方式は特に限定はなく、円筒外面走査方式、円筒内面走査方式、平面走査方式などを用いることができる。また、光源のチャンネルは単チャンネルでもマルチチャンネルでもよいが、円筒外面方式の場合にはマルチチャンネルが好ましく用いられる。

【0303】

本発明の平版印刷版原版の製版においては、露光処理された後に通常行われるような特段の加熱処理及び/又は水洗処理を行うことなく、現像処理に供することが可能である。この加熱処理を行わないことで、加熱処理に起因する画像の不均一性を防止することができる。また、加熱処理及び/又は水洗処理を行わないことで、現像処理において安定な高速処理が可能となる。

【0304】

〔現像〕

以下、露光処理の後に行われる現像処理に用いられる現像液について説明する。

< 現像液 >

現像処理に用いられる現像液は、特に限定されるものではないが、例えば、pH 2.0 ~ 13.0の範囲の水溶液であって、炭酸イオン、炭酸水素イオン及び水溶性高分子化合物を含有する水溶液、或いは、アルカリ剤を含むpH 14以下のアルカリ水溶液などを用いることができる。

(1. 炭酸イオン、炭酸水素イオン及び水溶性高分子化合物を含有する現像液)

炭酸イオン、炭酸水素イオン及び水溶性高分子化合物を含有する水溶液においては、炭酸イオン、炭酸水素イオンが存在することで緩衝作用を発揮し、現像液を長期間使用してもpHの変動を抑制でき、pHの変動による現像性低下、現像カス発生等を抑制できる。

炭酸イオン、炭酸水素イオンを現像液中に存在させるには、炭酸塩と炭酸水素塩を現像液に加えてもよいし、炭酸塩又は炭酸水素塩を加えた後にpHを調整することで、炭酸イオンと炭酸水素イオンを発生させてもよい。炭酸塩及び炭酸水素塩は、特に限定されないが、アルカリ金属塩であることが好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられ、ナトリウムが特に好ましい。これらは単独でも、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

このような現像液のpHは、より好ましくは5 ~ 12、さらに好ましくは7 ~ 11、最も好ましくは8.5 ~ 10.8である。

【0305】

アルカリ現像液に含まれる炭酸塩及び炭酸水素塩の総量は、アルカリ水溶液の質量に対して1 ~ 20質量%が好ましく、3 ~ 15質量%がより好ましく、4 ~ 12質量%が特に好ましい。総量が1質量%以上であると良好な現像性、処理能力が得られ、20質量%以下であると沈殿や結晶を生成し難く、さらに現像液廃液処理時の中和の際にゲル化し難くなり、廃液処理に支障をきたさない。

【0306】

また、アルカリ濃度の微少な調整、非画像部感光層の溶解を補助する目的で、補足的に他のアルカリ剤、例えば有機アルカリ剤を併用してもよい。有機アルカリ剤としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。これらの他のアルカリ剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせて用いられる。

【0307】

このような現像液に用いられる水溶性高分子化合物としては、大豆多糖類、変性澱粉、

アラビアガム、デキストリン、繊維素誘導体（例えばカルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等）およびその変性体、プルラン、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミドおよびアクリルアミド共重合体、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル/無水マレイン酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。水溶性高分子化合物の好ましい酸価は、 $0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ である。

【0308】

以下、水溶性高分子化合物について詳述する。

大豆多糖類としては、従来知られているものが使用でき、例えば市販品としてソヤファイブ（不二製油（株）製）があり、各種グレードのものを使用することができる。好ましく使用できるものは、 10 質量%水溶液の粘度が $10 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲にあるものである。

10

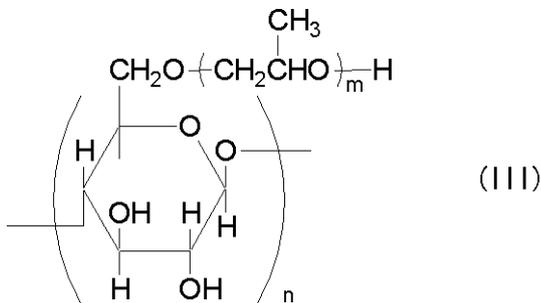
【0309】

変性澱粉としては、下記一般式（III）で示されるものが好ましい。一般式（III）で示される澱粉としては、トウモロコシ、ジャがいも、タピオカ、米、小麦等のいずれの澱粉も使用できる。これらの澱粉の変性は、酸または酵素等で1分子当たりグルコース残基数 $5 \sim 30$ の範囲で分解し、更にアルカリ中でオキシプロピレンを付加する方法等で作ることができる。

【0310】

【化60】

20



【0311】

式（III）中、エーテル化度（置換度）はグルコース単位当たり $0.05 \sim 1.2$ の範囲で、 n は $3 \sim 30$ の整数を示し、 m は $1 \sim 3$ の整数を示す。

30

水溶性高分子化合物の中でも特に好ましいものとして、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

水溶性高分子化合物は1種のみを用いてもよく、2種以上を併用することもできる。水溶性高分子化合物の現像液中における含有量は、 $0.1 \sim 20$ 質量%が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 10$ 質量%である。

【0312】

該現像液は界面活性剤（アニオン系、ノニオン系、カチオン系等）を含有してもよい。

現像液に用いるアニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、 N -メチル- N -オレイルタウリンナトリウム類、 N -アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ヒマシ油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸

40

50

エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。これらの中でもジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類およびアルキルナフタレンスルホン酸塩類が特に好ましく用いられる。

【0313】

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

現像液に用いるノニオン系界面活性剤としては、ポリエチレングリコール型の高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、油脂のエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシロキサン-エチレンオキサイドブロックコポリマー、ジメチルシロキサン-(プロピレンオキサイド-エチレンオキサイド)ブロックコポリマー等や、多価アルコール型のグリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトールおよびソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられる。

【0314】

現像液に用いる界面活性剤としては、ソルビトールおよび/またはソルビタン脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ジメチルシロキサン-エチレンオキサイドブロックコポリマー、ジメチルシロキサン-(プロピレンオキサイド-エチレンオキサイド)ブロックコポリマー、多価アルコールの脂肪酸エステルがより好ましい。

【0315】

また、水に対する安定な溶解性あるいは混濁性の観点から、ノニオン系界面活性剤としては、HLB(Hydrophile-Lipophile Balance)値が、6以上であることが好ましく、8以上であることがより好ましい。また、アセチレングリコール系とアセチレンアルコール系のオキシエチレン付加物、フッ素系、シリコン系等の界面活性剤も同様に使用することができる。

界面活性剤は単独もしくは組み合わせて使用することができる。界面活性剤の現像液中における含有量は0.01~10質量%が好ましく、0.01~5質量%がより好ましい。

【0316】

現像液には、上記の他に、湿潤剤、防腐剤、キレート化合物、消泡剤、有機酸、有機溶剤、無機酸、無機塩などを含有することができる。

湿潤剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン等が好適に用いられる。湿潤剤は単独で用いてもよいが、2種以上併用してもよい。一般に、湿潤剤は現像液の全質量に基づいて0.1~5質量%の量で使用される。

【0317】

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

10

20

30

40

50

等が好ましく使用できる。種々のカビ、殺菌に対して効力のあるように2種以上の防腐剤を併用することが好ましい。防腐剤の添加量は、細菌、カビ、酵母等に対して、安定に効力を発揮する量であって、細菌、カビ、酵母の種類によっても異なるが、現像液に対して0.01～4質量%の範囲が好ましい。

【0318】

キレート化合物としては、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；トリエチレントラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類あるいはホスホノアルカントリカルボン酸類を挙げることができる。上記キレート剤のナトリウム塩、カリウム塩の代りに有機アミンの塩も有効である。キレート剤は現像液組成中に安定に存在し、印刷性を阻害しないものが選ばれる。添加量は現像液に対して0.001～1.0質量%が好適である。

10

【0319】

消泡剤としては一般的なシリコン系の自己乳化タイプ、乳化タイプ、ノニオン系のHLBの5以下等の化合物を使用することができる。シリコン消泡剤が好ましい。その中で乳化分散型および可溶化等がいずれも使用できる。消泡剤の含有量は、現像液に対して0.001～1.0質量%の範囲が好適である。

20

【0320】

有機酸としては、クエン酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、サリチル酸、カプリル酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、フィチン酸、有機ホスホン酸などが挙げられる。有機酸は、そのアルカリ金属塩またはアンモニウム塩の形で用いることもできる。有機酸の含有量は現像液に対して0.01～0.5質量%が好ましい。

【0321】

有機溶剤としては、例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、“アイソパーE、H、G”（エッソ化学（株）製）あるいはガソリン、灯油等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、あるいはハロゲン化炭化水素（メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、トリクレン、モノクロルベンゼン等）や、極性溶剤が挙げられる。

30

【0322】

極性有機溶剤としては、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-エトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、メチルフェニルカルビノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、乳酸メチル、乳酸ブチル、エチレングリコールモノブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールアセテート、ジエチルフタレート、レブリン酸ブチル等）、その他（トリエチルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン等）等が挙げられる。

40

【0323】

また、上記有機溶剤が水に不溶な場合は、界面活性剤等を用いて水に可溶化して使用することも可能である。現像液が有機溶剤を含有する場合は、安全性、引火性の観点から、

50

溶剤の濃度は40質量%未満が望ましい。

【0324】

無機酸および無機塩としては、リン酸、メタリン酸、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第一リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第一リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸ニッケルなどが挙げられる。無機酸及び無機塩の含有量は現像液の全質量に基づいて0.01~0.5質量%の量が好ましい。

【0325】

(2. アルカリ剤を含むpH14以下のアルカリ水溶液)

また、現像液として、アルカリ剤を含むpH14以下、好ましくはpH9.0~13.0の範囲のアルカリ水溶液を適用することもできる。

(アルカリ剤)

上記の現像液に用いられるアルカリ剤としては、例えば、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、硼酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、及びトリチウムなどの無機アルカリ剤及び、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの有機アルカリ剤等が挙げられる。これらを単独で用いてもよいし、若しくは2種以上を組み合わせることで混合して用いてもよい。

【0326】

また、上記以外のアルカリ剤として、アルカリ珪酸塩を挙げることができる。アルカリ珪酸塩は塩基と組み合わせることで使用してもよい。使用するアルカリ珪酸塩としては、水に溶解したときにアルカリ性を示すものであって、例えば珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウムなどがある。これらのアルカリ珪酸塩は1種単独でも、2種以上を組み合わせることで用いてもよい。

【0327】

珪酸塩を用いる場合には、珪酸塩の成分である酸化ケイ素 SiO_2 と、アルカリ成分としてのアルカリ酸化物 M_2O (Mはアルカリ金属又はアンモニウム基を表す)との混合比率、及び濃度の調整により、現像液特性を最適な範囲に容易に調節することができる。酸化ケイ素 SiO_2 とアルカリ酸化物 M_2O との混合比率 (SiO_2 / M_2O のモル比) は、支持体の陽極酸化皮膜が過度に溶解 (エッチング) されることに起因する放置汚れや、溶解アルミニウムと珪酸塩との錯体形成に起因する不溶性ガスの発生を抑制するといった観点から、好ましくは0.75~4.0の範囲であり、より好ましくは0.75~3.5の範囲で使用される。

【0328】

また、現像液中のアルカリ珪酸塩の濃度としては、支持体の陽極酸化皮膜の溶解 (エッチング) 抑制効果、現像性、沈殿や結晶生成の抑制効果、及び廃液処理時における中和の際のゲル化防止効果などの観点から、現像液の質量に対して、 SiO_2 量として、0.01~1mol/Lが好ましく、より好ましくは0.05~0.8mol/Lの範囲で使用される。

【0329】

(芳香族アニオン界面活性剤)

後者の如き現像液は、現像促進効果、ネガ型重合性感光層成分及び保護層成分の現像液中での分散安定化、現像処理安定化の観点から、芳香族アニオン界面活性剤を含有することが好ましい。

10

20

30

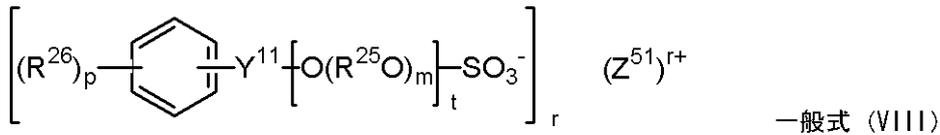
40

50

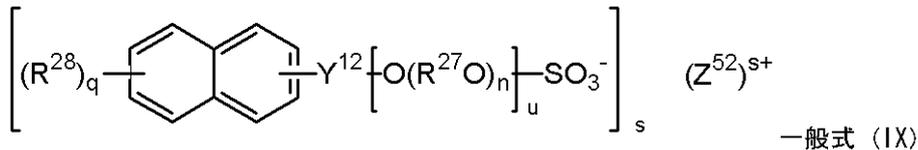
芳香族アニオン界面活性剤は、特に限定されるものではないが、下記一般式(VIII)又は一般式(IX)で表される化合物であることが好ましい。

【0330】

【化61】



10



【0331】

上記一般式(VIII)又は一般式(IX)において、 R^{25} 、 R^{27} は、それぞれ独立に、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数1~5のアルキレン基を表し、具体的には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基等が挙げられ、中でも、エチレン基、プロピレン基が特に好ましい。

m 、 n は、それぞれ独立に、1~100から選択される整数を表し、中でも、1~30が好ましく、2~20がより好ましい。また、 m が2以上の場合、複数存在する R^{25} は同一でも異なってもよい。同じく、 n が2以上の場合、複数存在する R^{27} は同一でも異なってもよい。

20

t 、 u は、それぞれ独立に、0又は1を表す。

【0332】

R^{26} 、 R^{28} は、それぞれ独立に、直鎖又は分岐鎖の炭素数1~20のアルキル基を表し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基等が挙げられ、中でも、メチル基、エチル基、*iso*-プロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基が特に好ましい。

p 、 q はそれぞれ、0~2から選択される整数を表す。 Y^{11} 、 Y^{12} は、それぞれ単結合、又は炭素原子数1~10のアルキレン基を表し、具体的には、単結合、メチレン基、エチレン基が好ましく、特に単結合が好ましい。

30

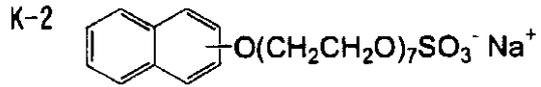
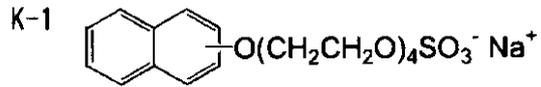
$(Z^{51})^{r+}$ 、 $(Z^{52})^{s+}$ は、それぞれ独立に、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、或いは、無置換又はアルキル基で置換されたアンモニウムイオンを表し、具体例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アンモニウムイオン、炭素数20以下の、アルキル基、アリール基又はアラルキル基が置換した2級~4級のアンモニウムイオンなどが挙げられ、特に、ナトリウムイオンが好ましい。 r 、 s はそれぞれ独立に1又は2を表す。

以下に、芳香族アニオン界面活性剤の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

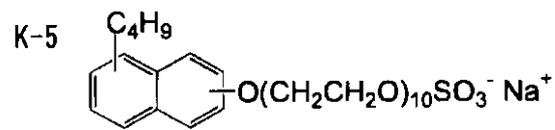
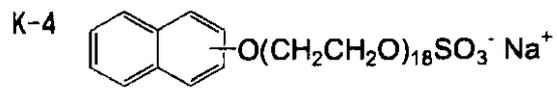
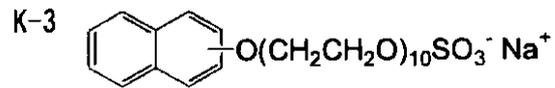
40

【0333】

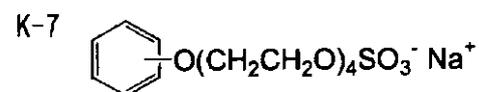
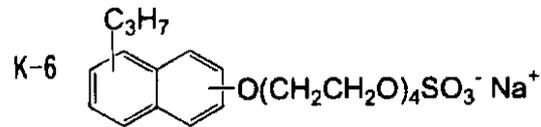
【化 6 2】



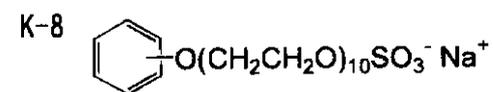
10



20

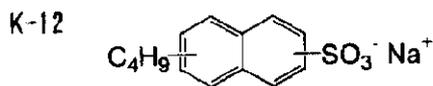
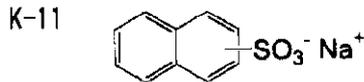
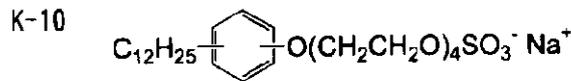
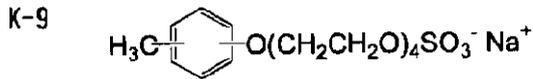


30



【 0 3 3 4 】

【化 6 3】



10

【 0 3 3 5】

芳香族アニオン界面活性剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。芳香族アニオン界面活性剤の添加量は、特に限定されるものではないが、現像性、感光層成分及び特定保護層成分の溶解性、得られる印刷版の耐刷性を考慮すると、現像液中における芳香族アニオン界面活性剤の濃度が1.0～10質量%の範囲とすることが好ましく、より好ましくは2～10質量%の範囲である。

20

【 0 3 3 6】

現像液には、前記芳香族アニオン界面活性剤以外に、その他の界面活性剤を併用してもよい。その他の界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンステアレート等のポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート等のソルビタンアルキルエステル類、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート等のモノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン界面活性剤が挙げられる。

30

これらその他の界面活性剤の現像液中における含有量は0.1から10質量%が好ましい。

【 0 3 3 7】

(キレート剤)

現像液には、例えば、硬水に含まれるカルシウムイオンなどによる影響を抑制する目的で、2価金属に対するキレート剤を含有させることが好ましい。2価金属に対するキレート剤としては、例えば、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}(\text{NaO}_3\text{P})\text{PO}_3\text{Na}_2$ 、カルゴン(ポリメタリン酸ナトリウム)などのポリリン酸塩、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、そのアミン塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、ナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1,2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのようなアミノポリカルボン酸類の他、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；2-ホスホノブタン-

40

50

ン - 2 , 3 , 4 - トリカルボン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩 ; 1 - ホスホノエタン - 1 , 2、2 - トリカルボン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩 ; 1 - ヒドロキシエタン - 1 , 1 - ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩 ; アミノトリ (メチレンホスホン酸)、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができ、中でも、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、そのアミン塩 ; エチレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸)、そのアンモニウム塩、そのカリウム塩、 ; ヘキサメチレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸)、そのアンモニウム塩、そのカリウム塩が好ましい。

このようなキレート剤の最適量は使用される硬水の硬度及びその使用量に応じて変化するが、一般的には、使用時の現像液中に 0 . 0 1 ~ 5 質量 %、より好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 5 質量 % の範囲で用いられる。

【 0 3 3 8 】

加えて、現像液には、現像調整剤として有機酸のアルカリ金属塩類、無機酸のアルカリ金属塩類を加えてもよい。例えば、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、クエン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウムなどを単独若しくは 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 3 3 9 】

なお、上記の成分の他に、必要に応じて以下のような成分を現像液に併用することができる。例えば、安息香酸、フタル酸、p - エチル安息香酸、p - n - プロピル安息香酸、p - イソプロピル安息香酸、p - n - ブチル安息香酸、p - t - ブチル安息香酸、p - t - ブチル安息香酸、p - 2 - ヒドロキシエチル安息香酸、デカン酸、サリチル酸、3 - ヒドロキシ - 2 - ナフトエ酸等の有機カルボン酸 ; プロピレングリコール等の有機溶剤 ; その他、還元剤、染料、顔料、防腐剤等が挙げられる。

【 0 3 4 0 】

後者 (第 2 の態様) の如き現像液の pH は、現像時における非画像部への現像性および画像部へのダメージ軽減、さらには現像液の取り扱い性の観点から、2.5 における pH が 1.0 ~ 12.5 の範囲であることが好ましく、pH 1.1 ~ 12.5 の範囲であることがより好ましい。

【 0 3 4 1 】

また、現像液の導電率 x は、上記いずれの態様においても、 $2 < x < 30 \text{ mS / cm}$ であることが好ましく、 $5 \sim 25 \text{ mS / cm}$ であることがより好ましい。導電率を調整するためには、有機酸のアルカリ金属塩類、無機酸のアルカリ金属塩類等を導電率調整剤として添加することが好ましい。

【 0 3 4 2 】

上記の現像液は、上記いずれの態様においても、露光された平版印刷版原版の現像液及び現像補充液として用いることができ、自動現像機に適用することが好ましい。自動現像機を用いて現像する場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液又は新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。本発明における製版方法においてもこの補充方式が好ましく適用される。

【 0 3 4 3 】

更に、自動現像機を用いて、現像液の処理能力を回復させるために、米国特許第 4 , 8 8 2 , 2 4 6 号に記載されている方法で補充することも適用可能である。また、特開昭 5 0 - 2 6 6 0 1 号、同 5 8 - 5 4 3 4 1 号、特公昭 5 6 - 3 9 4 6 4 号、同 5 6 - 4 2 8 6 0 号、同 5 7 - 7 4 2 7 号の各公報に記載されている現像液も適用可能である。

【 0 3 4 4 】

このようにして現像処理された平版印刷版原版は、特開昭 5 4 - 8 0 0 2 号、同 5 5 - 1 1 5 0 4 5 号、同 5 9 - 5 8 4 3 1 号等の各公報に記載されているように、水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を含む不感脂化液で後処理する方法も適用可能であり、これらの処理を種々組み合わせ用いることができる。

【 0 3 4 5 】

10

20

30

40

50

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、全面加熱若しくは全面露光を行うことも適用可能である。この現像後の加熱には、非常に強い条件を利用することができ、通常は加熱温度が200～500の範囲で実施される。

【0346】

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

尚、印刷時、版上の汚れ除去のため使用するプレートクリーナーとしては、従来より知られているPS版用プレートクリーナーが使用され、例えば、マルチクリーナー、CL-1、CL-2、CP、CN-4、CN、CG-1、PC-1、SR、IC（富士フイルム株式会社製）等が挙げられる。

このようにして本発明の平版印刷版原版より得られた平版印刷版により、多数枚の印刷物を得ることができる。

【実施例】

【0347】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

【0348】

（実施例1）

下記の処方で見される感光層塗布液を調製し、アルミニウム支持体にワイヤーバーを用いて塗布した。乾燥は、温風式乾燥装置にて115で34秒間行った。これにより、本発明の硬化性組成物を含む感光層が、アルミニウム支持体上に形成された感光材料を得た。

<感光層塗布液>

・赤外線吸収剤（IR-1）	0.074 g	
・（c）ラジカル重合開始剤（P-1）	0.300 g	
・増感剤（AM-1）	0.161 g	
・（d）ウレア結合を含む脂環式化合物 エチレンウレア：前記例示化合物（U-13）	1.00 g	
・（a）エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物 （A-BPE-4、新中村化学工業（株）：下記構造）	1.00 g	
・（b）バインダーポリマー（BT-1）	1.00 g	30
・着色剤（CL-1）	0.04 g	
・フッ素系界面活性剤 （メガファックF-780-F 大日本インキ化学工業（株）、 メチルイソブチルケトン（MIBK）30質量%溶液）	0.016 g	
・メチルエチルケトン	10.4 g	
・メタノール	5.16 g	
・1-メトキシ-2-プロパノール	10.4 g	

【0349】

重合開始剤（P-1）、赤外線吸収剤（IR-1）、添加剤（AM-1）、エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物（A-BPE-4、新中村化学）、バインダーポリマー（BT-1）、及び着色剤（CL-1）の構造を以下に示す。

【0350】

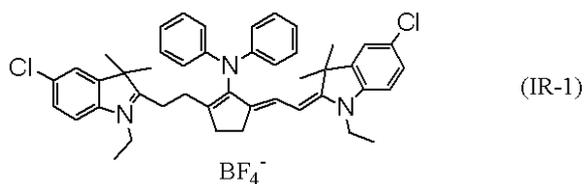
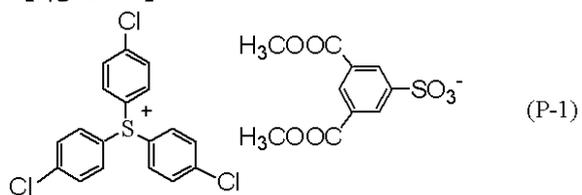
10

20

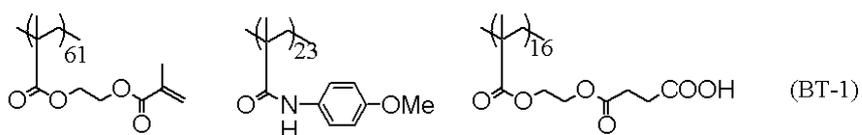
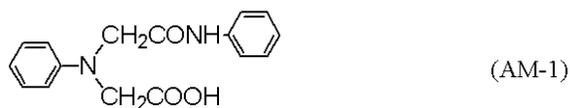
30

40

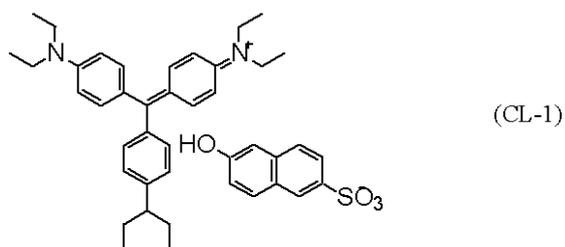
【化 6 4】



10



20

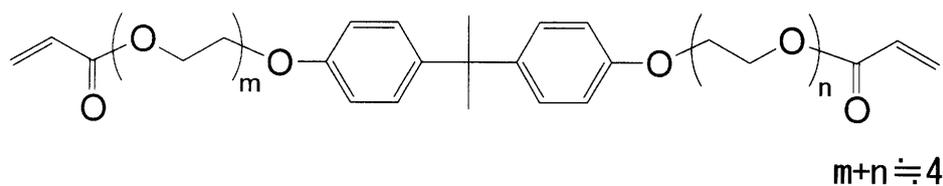


30

【 0 3 5 1】

【化 6 5】

(A-BPE-4)



40

【 0 3 5 2】

(実施例 2)

実施例 1 の感光層塗布液の調製において、(d) ウレア結合を含む脂環式化合物であるエチレンウレア (U-13) の量を 0.50 g に変更した以外は実施例 1 と同様にして感光材料を得た。

【 0 3 5 3】

(実施例 3)

実施例 1 の感光層塗布液の調製において、(d) ウレア結合を含む脂環式化合物である

50

エチレンウレア (U-13) の量を 0.20 g に変更した以外は実施例 1 と同様にして感光材料を得た。

【0354】

(実施例 4)

実施例 1 の感光層塗布液の調製において、(d) ウレア結合を含む脂環式化合物であるエチレンウレア (U-13) の量を 0.05 g に変更した以外は実施例 1 と同様にして感光材料を得た。

【0355】

(実施例 5)

実施例 3 の感光層塗布液の調製において、(d) ウレア結合を含む脂環式化合物であるエチレンウレア (U-13) の代わりに、テトラヒドロ-2-ピリミジノン (前記例示化合物 (U-1)) を用いた以外は実施例 3 と同様にして感光材料を得た。

10

【0356】

(比較例 1)

実施例 1 の感光層塗布液の調製において、エチレンウレアを添加しなかった以外は実施例 1 と同様にして感光材料を得た。

【0357】

(比較例 2~4)

実施例 3 の感光層塗布液の調製において、エチレンウレアの代わりに、表 1 に示した化合物を添加剤としてそれぞれ用いた以外は実施例 3 と同様にして感光材料を得た。

20

【0358】

得られた感光材料を次のようにして耐酸素阻害性を評価した。すなわち、UV 光源 (EX ECURE 3000, HOYA CANDEO OPTRONICS (株)) を光源として、 72 mJ/cm^2 の露光を、窒素雰囲気下と大気中のそれぞれで行い、その時の二重結合消失率 ($800 \sim 820 \text{ cm}^{-1}$) を測定した。二重結合消失率は FT-IR (NICOLET 6700、サーモフィッシャーサイエンティフィック (株)) を用いて測定した。結果を表 1 に示した。

【0359】

【表 1】

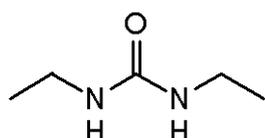
	添加剤	添加剤量 (重合性化合物に 対する質量%)	二重結合消失率 (N_2) 72 mJ/cm^2	二重結合消失率 (Air) 72 mJ/cm^2
実施例 1	エチレンウレア	100	58%	49%
実施例 2	エチレンウレア	50	56%	48%
実施例 3	エチレンウレア	20	53%	48%
実施例 4	エチレンウレア	5	52%	46%
実施例 5	テトラヒドロ-2-ピリミジノン	20	54%	44%
比較例 1	なし	0	44%	8%
比較例 2	N, N'-ジエチルウレア	20	60%	12%
比較例 3	N, N'-ジエチルチオウレア	20	62%	8%
比較例 4	N, N'-エチルチオウレア	20	51%	24%

30

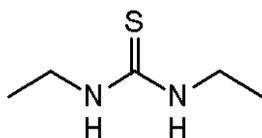
40

【0360】

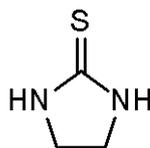
【化 6 6】



N,N'-ジエチルウレア



N,N'-ジエチルチオウレア



N,N'-エチレンチオウレア

【 0 3 6 1】

表 1 から、本発明の硬化性組成物は、不活性ガスである窒素雰囲気下のみならず、酸素雰囲気下であっても、重合が進行することが確認された。このことから、高い耐酸素阻害性を示すことが分かる。

10

【 0 3 6 2】

(実施例 6)

< 支持体の作製 >

- 表面処理 -

表面処理は、以下の (a) ~ (f) の各種処理を連続的に行った。なお、各処理及び水洗の後にはニップローラで液切りを行った。

(a) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 2.6 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%、温度 70 でエッチング処理を行い、アルミニウム板を $5 \text{ g} / \text{m}^2$ 溶解した。その後水洗を行った。

20

(b) 温度 30 の硝酸 1 質量%水溶液 (アルミニウムイオン 0.5 質量%含む) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後水洗した。

(c) 60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。この時の電解液は、硝酸 1 質量%水溶液 (アルミニウムイオン 0.5 質量%、アンモニウムイオン 0.007 質量%含む)、温度 30 であった。交流電源は電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 2 msec、duty 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で $2.5 \text{ A} / \text{dm}^2$ 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で $250 \text{ C} / \text{cm}^2$ であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流させた。その後水洗を行った。

30

(d) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 2.6 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%でスプレーによるエッチング処理を 35 でを行い、アルミニウム板を $0.2 \text{ g} / \text{m}^2$ 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後水洗した。

(e) 温度 60 の硫酸 2.5 質量%水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後スプレーによる水洗を行った。

(f) 硫酸濃度 170 g / リットル (アルミニウムイオンを 0.5 質量%含む)、温度 33、電流密度が 5 (A / dm^2) で、50 秒間陽極酸化処理を行った。その後水洗を行った。この時の陽極酸化皮膜重量が $2.7 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。

40

このようにして得られたアルミニウム支持体の表面粗さ Ra は $0.27 \mu\text{m}$ (測定機器; 東京精密 (株) 製サーフコム、蝕針先端径 2 ミクロンメートル) であった。

【 0 3 6 3】

< 下塗り層 >

次に、このアルミニウム支持体に下記下塗り層用塗布液をワイヤーバーにて塗布し、90 ~ 30 秒間乾燥した。塗布量は $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ であった。

(下塗り層用塗布液)

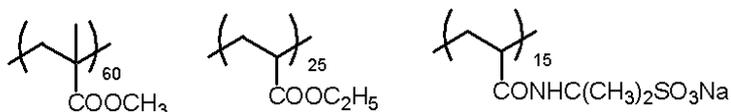
・ 下記構造の高分子化合物 A (重量平均分子量: 3 万)	0.05 g
・ メタノール	2.7 g
・ イオン交換水	3 g

50

【0364】

【化67】

高分子化合物A



【0365】

<記録層の形成>

下記記録層塗布液を調製し、上記のアルミニウム支持体にワイヤーバーを用いて塗布した。乾燥は、温風式乾燥装置にて115で34秒間行い、平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆量は1.4~2.0 g/m²であった。

10

【0366】

-感光層塗布液-

・赤外線吸収剤 (IR - 1)	0.074 g	
・(c)ラジカル重合開始剤 (P - 1)	0.300 g	
・増感助剤 (AM - 1)	0.161 g	
・(d)ウレア結合を含む脂環式化合物 エチレンウレア (U - 13)	1.00 g	
・(a)エチレン性不飽和結合を含有する重合性化合物 (A - BPE - 4、新中村化学工業(株))	1.00 g	20
・(b)バインダーポリマー (BT - 1)	1.00 g	
・着色剤 (CL - 1)	0.04 g	
・フッ素系界面活性剤 (メガファック F - 780 - F 大日本インキ化学工業(株)、 メチルイソブチルケトン (MIBK) 30質量%溶液)	0.016 g	
・メチルエチルケトン	10.4 g	
・メタノール	5.16 g	
・1 - メトキシ - 2 - プロパノール	10.4 g	

20

【0367】

(実施例7)

実施例6の感光層塗布液の調製において、(d)ウレア結合を含む脂環式化合物であるエチレンウレア (U - 13) の量を0.50 gに変更した以外は実施例6と同様にして平版印刷版原版を得た。

30

【0368】

(実施例8)

実施例6の感光層塗布液の調製において、(d)ウレア結合を含む脂環式化合物であるエチレンウレア (U - 13) の量を0.20 gに変更した以外は実施例6と同様にして平版印刷版原版を得た。

40

【0369】

(実施例9)

実施例6の感光層塗布液の調製において、(d)ウレア結合を含む脂環式化合物であるエチレンウレア (U - 13) の量を0.05 gに変更した以外は実施例6と同様にして平版印刷版原版を得た。

【0370】

(実施例10)

実施例8の感光層塗布液の調製において、(d)ウレア結合を含む脂環式化合物であるエチレンウレア (U - 13) の代わりに、テトラヒドロ - 2 - ピリミジノン (前記例示化合物 (U - 1)) を用いた以外は実施例8と同様にして平版印刷版原版を得た。

50

【0371】

(実施例 11)

実施例 8 の平版印刷版原版と同様に作成した平版印刷版原版において、記録層表面に、さらに以下に示す下部保護層（酸素遮断層）、上部保護層（酸素遮断層）を形成し、2層構造の酸素遮断層を有する実施例 11 の平版印刷版原版を得た。

(下部保護層の形成)

得られた記録層表面に、合成雲母（ソマシフ M E B - 3 L、3.2%水分散液、コープケミカル（株）製）、ポリビニルアルコール（ゴーセラン C K S - 50：ケン化度 99 モル%、重合度 300、スルホン酸変性ポリビニルアルコール日本合成化学工業株式会社製）界面活性剤 A（日本エマルジョン社製、エマレックス 710）及び界面活性剤 B（アデカブルロニック P - 84：旭電化学工業株式会社製）の混合液（保護層用塗布液）をワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて 125 で 30 秒間乾燥させた。

この混合水溶液（保護層用塗布液）中の合成雲母（固形分）/ポリビニルアルコール/界面活性剤 A / 界面活性剤 B の含有量割合は、7.5 / 89 / 2 / 1.5（質量%）であり、塗布量は（乾燥後の被覆量）は 0.5 g / m² であった。

【0372】

(上部保護層の形成)

下部保護層表面に、有機フィラー（アートパール J - 7 P、根上工業（株）製）、合成雲母（ソマシフ M E B - 3 L、3.2%水分散液、コープケミカル（株）製）、ポリビニルアルコール（L - 3266：ケン化度 87 モル%、重合度 300、スルホン酸変性ポリビニルアルコール日本合成化学工業株式会社製）、増粘剤（セロゲン F S - B、第一工業製薬（株）製）、高分子化合物 A（前記構造）、及び界面活性剤（日本エマルジョン社製、エマレックス 710）の混合液（保護層用塗布液）をワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて 125 で 30 秒間乾燥させた。

この上部保護層用塗布液中の有機フィラー / 合成雲母（固形分）/ポリビニルアルコール / 増粘剤 / 高分子化合物 A / 界面活性剤の含有量割合は、4.7 / 2.8 / 67.4 / 18.6 / 2.3 / 4.2（質量%）であり、塗布量は（乾燥後の被覆量）は 1.8 g / m² であった。

【0373】

(比較例 5)

実施例 6 の感光層塗布液の調製において、エチレンウレアを添加しなかった以外は実施例 6 と同様にして平版印刷版原版を得た。

【0374】

(比較例 6 ~ 8)

実施例 8 の感光層塗布液の調製において、エチレンウレアの代わりに、表 2 に示した化合物を添加剤としてそれぞれ用いた以外は実施例 8 と同様にして平版印刷版原版を得た。

【0375】

〔平版印刷版原版の評価〕

(1) 感度の評価

得られた平版印刷版原版を、Creo社製 Trendsetter 800II Quantumにて、解像度 2400 dpi、外面ドラム回転数 200 rpm、出力 0 ~ 8 W の範囲で、log E の値として 0.15 ずつ出力を変化させて露光した。なお、露光は 25、50% RH の条件下で行った。

露光後、加熱処理、水洗処理は行わず、富士フイルム（株）社製自動現像機 LP - 1310 H I I を用い搬送速度（ライン速度）2 m / 分、現像温度 30 で現像処理した。なお、現像液は D H - N の 1 : 4 水希釈液を用い、現像補充液は F C T - 421 の 1 : 1.4 水希釈、フィニッシャーは富士フイルム（株）社製 G N - 2 K の 1 : 1 水希釈液を用いた。

現像して得られた平版印刷版の画像部濃度を、マクベス反射濃度計 R D - 918 を使用し、該濃度計に装備されている赤フィルターを用いてシアン濃度を測定した。測定した濃度が 0.6 となるのに必要とした露光量の逆数を感度の指標とした。なお、評価結果は、

10

20

30

40

50

エチレンウレアを添加剤に用いて得られた実施例 8 の感度を 100 とし、他の平版印刷版の感度はその相対評価とした。値が大きいほど、感度が優れていることを意味する。結果を表 2 に示した。

【0376】

(2) 耐刷性の評価

作製された平版印刷版原版に、Creo社製Trendsetter 800II Quantumにて、解像度2400dpi、外面ドラム回転数200rpm、出力8Wで露光した。なお、露光は25～50%RHの条件下で行った。

露光後、(1)感度評価の現像工程と同じ方法で現像した。そして、得られた平版印刷版を、小森コーポレーション(株)製印刷機リスロンを用いて、インクに東洋インキ製トランス墨N、湿し水にイソプロピルアルコール10質量%、EU-3の1質量%混合水を使用し、印刷を行った。このとき、十分なインキ濃度を保って印刷できなくなったところを刷了とした。

なお、評価結果は、実施例 8 で得られた平版印刷版の刷了枚数を 100 とし、他の平版印刷版の刷了枚数はその相対評価とした。値が大きいほど、耐刷性に優れていることを意味する。結果を表 2 に示す。

【0377】

【表 2】

	添加剤	添加剤量 (重合性化合物に 対する質量%)	感度	耐刷
実施例 6	エチレンウレア	100	107	85
実施例 7	エチレンウレア	50	106	90
実施例 8	エチレンウレア	20	100	100
実施例 9	エチレンウレア	5	96	107
実施例 10	テトラヒドロ-2-ピリミジン	20	102	103
実施例 11	エチレンウレア	20	160	120
比較例 5	なし	0	15	20
比較例 6	N,N'-ジエチルウレア	20	21	25
比較例 7	N,N'-ジエチルチオウレア	20	20	23
比較例 8	N,N'-エチルチオウレア	20	48	32

【0378】

上記、表 2 に明らかなように、本発明の平版印刷版原版は、記録層上に酸素遮断層を有さない構成で、酸素雰囲気下で画像形成した場合も、重合が効率よく進行し、高い硬化感度、画像部の良好な耐刷を示すことがわかる。

同様の、酸素遮断層を有しない場合には、本発明における(d)ウレア結合を含む脂環式化合物を含有しない比較例 5 は、感度、耐刷性ともに著しく劣り、ウレア結合を含む化合物であっても、本発明における(d)ウレア結合を含む脂環式化合物に該当しない化合物を用いた比較例 6～8 においても、本発明に比べて感度、耐刷性に劣ることが分かる。

また、実施例 8 と実施例 11 との対比により、記録層上に酸素遮断層を設けることで、さらなる感度と耐刷性の向上が達成されることが確認された。

【0379】

(実施例 12)

< 支持体 >

実施例 6 ~ 11 と同様に作製した支持体を用いた。

< 下塗り層 >

次に、上記支持体を、4 g / L のポリビニルホスホン酸を含有する 40 の水溶液に 10 秒間浸漬し、20 の水道水で 2 秒間洗浄し、乾燥することで、下塗り層を塗布したアルミニウム支持体を作製した。

【 0380 】

< 記録層の形成 >

下記記録層塗布液 2 を調製し、上記の下塗り層を塗布したアルミニウム支持体にワイヤーを用いて塗布した。乾燥は、温風式乾燥装置にて 115 で 34 秒間行い、平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆量は 1.3 ~ 2.0 g / m² であった。

10

- 記録層塗布液 2 -

- | | | |
|---|-------------|----|
| ・ (a) 重合性化合物 (化合物 A : 下記構造) | 1 . 0 0 g | |
| ・ (b) バインダーポリマー (バインダー A) | 0 . 5 0 g | |
| ・ (d) ウレア結合を含む脂環式化合物
エチレンウレア (U - 13) | 1 . 0 0 g | |
| ・ 増感色素 (C - 1) (下記構造) | 0 . 0 8 g | |
| ・ (c) 重合開始剤 (D - 1) (下記構造) | 0 . 1 5 g | |
| ・ 連鎖移動剤 (E - 1) (下記構造) | 0 . 1 4 g | |
| ・ N - ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩 | 0 . 0 0 5 g | 20 |
| ・ フタロシアニン顔料分散物
(顔料 : 15 質量部、分散剤 下記ポリマー (1) : 10 質量部、
溶剤 : シクロヘキサノン / メトキシプロピルアセテート / 1 - メトキシ
- 2 - プロパノール = 15 質量部 / 20 質量部 / 40 質量部) | 0 . 1 8 g | |
| ・ フッ素系ノニオン界面活性剤
(メガファック F780、大日本インキ化学工業 (株) 製) | 0 . 0 0 4 g | |
| ・ メチルエチルケトン | 1 2 g | |
| ・ プロピレングリコールモノメチルエーテル | 1 2 g | |

【 0381 】

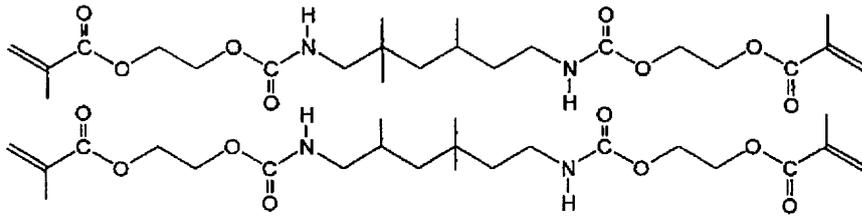
なお、重合性化合物 (化合物 A)、バインダーポリマー (バインダー A)、ポリマー (1)、重合開始剤 (D - 1)、増感色素 (C - 1)、及び、連鎖移動剤 (E - 1) の構造を以下に示す。

30

【 0382 】

【化68】

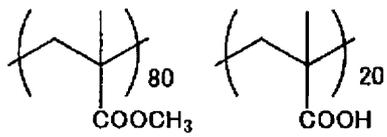
化合物A



上記異性体の混合物

10

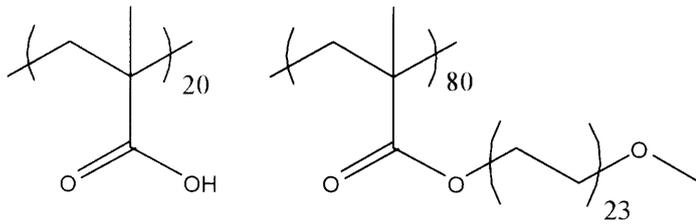
バインダーA



Mw 50000

20

ポリマー(1)



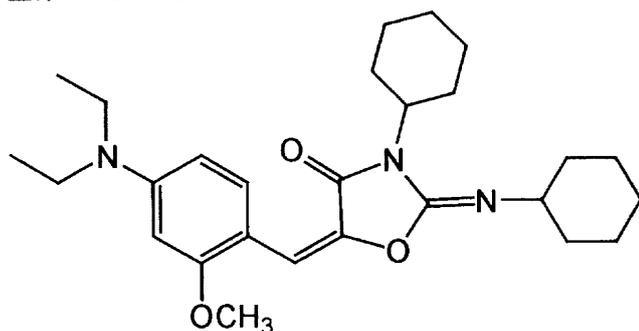
Mw 35000

30

【0383】

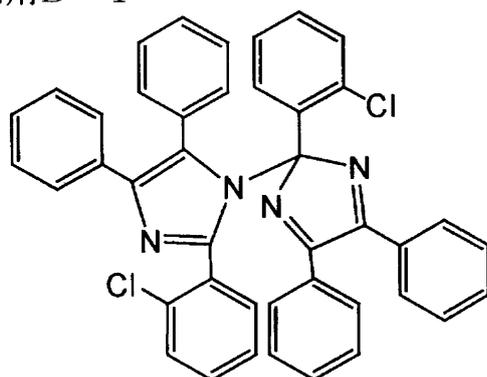
【化 6 9】

増感色素 C-1

 $\lambda_{\max} = 385 \text{ nm}$

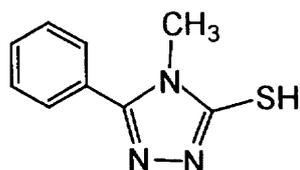
10

重合開始剤D-1



20

連鎖移動剤E-1



30

【0384】

(実施例13)

実施例12の記録層塗布液2の調製において、(d)ウレア結合を含む脂環式化合物であるエチレンウレア(U-13)の量を0.50gにした以外は実施例12と同様にして平版印刷版原版を得た。

【0385】

(実施例14)

実施例12の記録層塗布液2の調製において、(d)ウレア結合を含む脂環式化合物であるエチレンウレア(U-13)の量を0.20gにした以外は実施例12と同様にして平版印刷版原版を得た。

40

【0386】

(実施例15)

実施例12の記録層塗布液2の調製において、(d)ウレア結合を含む脂環式化合物であるエチレンウレア(U-13)の量を0.05gにした以外は実施例12と同様にして平版印刷版原版を得た。

【0387】

(実施例16)

50

実施例 14 の記録層塗布液 2 の調製において、(d) ウレア結合を含む脂環式化合物であるエチレンウレア (U - 13) の代わりに、テトラヒドロ - 2 - ピリミジノン (前記例示化合物 (U - 1)) を用いた以外は実施例 14 と同様にして平版印刷版原版を得た。

【0388】

(実施例 17)

実施例 14 の平版印刷版原版と同様に作成した平版印刷版原版において、記録層表面に、さらに以下に示す下部保護層 (酸素遮断層)、上部保護層 (酸素遮断層) を形成し、2 層構造の酸素遮断層を有する実施例 17 の平版印刷版原版を得た。

(下部保護層の形成)

得られた記録層表面に、合成雲母 (ソマシフ M E B - 3 L、3.2% 水分散液、コープケミカル (株) 製)、ポリビニルアルコール (ゴーセラン C K S - 50 : ケン化度 99 モル%、重合度 300、スルホン酸変性ポリビニルアルコール日本合成化学工業株式会社製) 界面活性剤 A (日本エマルジョン社製、エマレックス 710) 及び界面活性剤 B (アデカブルロニック P - 84 : 旭電化学工業株式会社製) の混合液 (保護層用塗布液) をワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて 125 で 30 秒間乾燥させた。

この混合液 (保護層用塗布液) 中の合成雲母 (固形分) / ポリビニルアルコール / 界面活性剤 A / 界面活性剤 B の含有量割合は、7.5 / 89 / 2 / 1.5 (質量%) であり、塗布量は (乾燥後の被覆量) は $0.5 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。

【0389】

(上部保護層の形成)

下部保護層表面に、有機フィラー (アートパール J - 7 P、根上工業 (株) 製)、合成雲母 (ソマシフ M E B - 3 L、3.2% 水分散液、コープケミカル (株) 製)、ポリビニルアルコール (L - 3266 : ケン化度 87 モル%、重合度 300、スルホン酸変性ポリビニルアルコール日本合成化学工業株式会社製)、増粘剤 (セロゲン F S - B、第一工業製薬 (株) 製)、高分子化合物 A (前記構造)、及び界面活性剤 (日本エマルジョン社製、エマレックス 710) の混合液 (保護層用塗布液) をワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて 125 で 30 秒間乾燥させた。

この混合液 (保護層用塗布液) 中の有機フィラー / 合成雲母 (固形分) / ポリビニルアルコール / 増粘剤 / 高分子化合物 A / 界面活性剤の含有量割合は、4.7 / 2.8 / 67.4 / 18.6 / 2.3 / 4.2 (質量%) であり、塗布量は (乾燥後の被覆量) は $1.8 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。

【0390】

(比較例 9)

実施例 12 の感光層塗布液の調製において、エチレンウレアを添加しなかった以外は実施例 12 と同様にして平版印刷版原版を得た。

【0391】

(比較例 10 ~ 12)

実施例 14 の感光層塗布液の調製において、エチレンウレアの代わりに、表 3 に示した化合物を添加剤としてそれぞれ用いた以外は実施例 14 と同様にして平版印刷版原版を得た。

【0392】

[平版印刷版原版の評価]

(1) 感度の評価

作製された平版印刷版原版を、F U J I F I L M E l e c t r o n i c I m a g i n g L t d 製 V i o l e t 半導体レーザー V x 9 6 0 0 (InGaN 系半導体レーザー $405 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$) にて、解像度 2483 dpi 、露光パターンは 50% のスクエアドットを使用し、出力を変化させて露光した。なお、露光は 25、50% RH の条件下で行った。

露光した各感材を下記組成の現像液に 25、15 秒間浸漬し、現像を行い、画像ができるその最小露光量からそれぞれの露光条件での感度を mJ / cm^2 単位で算出し、それ

10

20

30

40

50

らの逆数を感度の指標とした。なお、評価結果は、エチレンウレアを添加剤に用いて得られた実施例 14 で得られた平版印刷版の感度を 100 とし、他の平版印刷版の感度はその相対評価とした。値が大きいほど、感度が優れていることになる。結果を表 3 に示す。

【0393】

- 現像液組成 -

・炭酸ナトリウム	130 g
・炭酸水素ナトリウム	70 g
・ニューコール B 13 (日本乳化剤社製)	500 g
・アラビアガム (水溶性高分子)	250 g
・ヒドロキシアルキル化澱粉 (水溶性高分子、日澱化学製、ペノン J E 66)	700 g
・リン酸第一アンモニウム	20 g
・2-プロモ-2-ニトリプロパン-1,3-ジオール	0.1 g
・2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン	0.1 g

10

【0394】

(2) 耐刷性の評価

作製された平版印刷版原版を、FUJIFILM Electronic Imaging Ltd 製 Violet 半導体レーザー Vx9600 (InGaN 系半導体レーザー 405 nm ± 10 nm) にて、解像度 2483 dpi、露光パターンは 50% のスクエアドットを使用し、出力 30 mW、版面エネルギー 90 μJ/cm² で露光した後、(1) 感度評価の現像工程と同じ方法で現像した。そして、得られた平版印刷版を、小森コーポレーション(株)製印刷機リスロンを用いて、1万枚印刷する毎に、富士フィルム(株)社製マルチクリーナーにより版材の表面からインクを拭き取る作業を繰り返しつつ印刷を行い、刷了枚数を耐刷性の指標とした。このとき、十分なインキ濃度を保って印刷できなくなったところを刷了とした。

20

なお、評価結果は実施例 14 で得られた平版印刷版の刷了枚数を 100 とし、他の平版印刷版の刷了枚数はその相対評価とした。値が大きいほど、耐刷性に優れていることを意味する。結果を表 3 に示す。

【0395】

【表 3】

30

	添加剤	添加剤量 (重合性化合物に 対する質量%)	感度	耐刷
実施例 12	エチレンウレア	100	110	90
実施例 13	エチレンウレア	50	106	95
実施例 14	エチレンウレア	20	100	100
実施例 15	エチレンウレア	5	98	110
実施例 16	テトラヒドロ-2-ヒリミジン	20	105	100
実施例 17	エチレンウレア	20	170	130
比較例 9	なし	0	10	10
比較例 10	N,N'-ジエチレンウレア	20	15	15
比較例 11	N,N'-ジエチルチオウレア	20	20	25
比較例 12	N,N'-エチレンチオウレア	20	40	30

40

50

【 0 3 9 6 】

表 3 に明らかなように、本発明の平版印刷版原版は、記録層上に酸素遮断層を有さない構成で、酸素雰囲気下で画像形成した場合も、重合が効率よく進行し、高い硬化感度、画像部の良好な耐刷を示すことがわかる。

同様の、酸素遮断層を有しない場合には、本発明における (d) ウレア結合を含む脂環式化合物を含有しない比較例 9 は、感度、耐刷性ともに著しく劣り、ウレア結合を含む化合物であっても、本発明における (d) ウレア結合を含む脂環式化合物に該当しない化合物を用いた比較例 10 ~ 12 においても、本発明に比べて感度、耐刷性に劣ることが分かる。

また、実施例 14 と実施例 17 との対比により、記録層上に酸素遮断層を設けることで、さらなる感度と耐刷性の向上が達成されることが確認された。

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 知也

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA11 AA12 AB03 AC01 AC04 AC05 AC06 AC08 AD01
BC13 BC14 BC43 BC53 BC85 CA22 CA42 CA48 CB07 CC04
CC08 CC13 CC20 DA04 FA10 FA17
2H096 AA06 BA05 BA06 EA02 EA03 EA04 EA05 EA06 EA07 EA23
GA08
4J011 AA03 PA34 PA43 PA69 PA95 PB39 PB40 PC02 QA13 UA01
VA01 WA01