

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年1月18日 (18.01.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/007564 A1

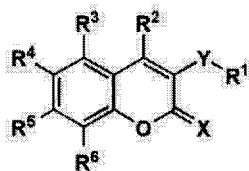
- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/00 (2006.01)
G03F 7/029 (2006.01) C08F 2/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/313053
- (22) 国際出願日: 2006年6月30日 (30.06.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-205663 2005年7月14日 (14.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタエムジー株式会社 (KONICA MINOLTA MEDICAL & GRAPHIC, INC.) [JP/JP]; 〒1630512 東京都新宿区西新宿1丁目2番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松村 智之 (MATSUMURA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒1630512 東京都新宿区西新宿1丁目2番2号コニカミノルタエムジー株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 2007/007564 A1

(54) Title: PHOTSENSITIVE COMPOSITION, PHOTSENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE MATERIAL, AND METHOD FOR IMAGE FORMATION WITH PHOTSENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE MATERIAL

(54) 発明の名称: 感光性組成物、感光性平版印刷版材料および感光性平版印刷版材料の画像形成方法



[1]

(57) Abstract: This invention provides a photosensitive composition comprising (A) a polymerizable ethylenical double bond-containing compound, (B) a photopolymerization initiator, (C) a polymeric binder, and (D) a coloring matter having an absorption maximum wavelength of 350 to 450 nm, characterized in that the coloring matter (D) having an absorption maximum wavelength of 350 to 450 nm is a compound represented by general formula (1). There are also provided a photosensitive lithographic printing plate material, which is suitable for exposure with a laser beam

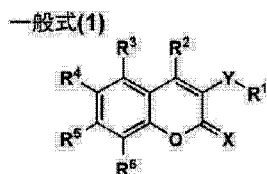
in a luminescence wavelength range of 350 to 450 nm, and has excellent sensitivity and printing durability, and a method for image formation using the material.



(57) 要約:

本発明は、(A)重合可能な、エチレン性二重結合含有化合物、(B)光重合開始剤、(C)高分子結合材、および(D)吸収極大波長が350～450nmにある色素を含有する感光性組成物において、該(D)吸収極大波長が350～450nmにある色素として下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする感光性組成物であり、発光波長が350nmから450nmの範囲にあるレーザー光での露光に適し、感度、耐刷性に優れる感光性平版印刷版材料及びそれを用いた画像形成方法が提供できる。

【化1】



明 細 書

感光性組成物、感光性平版印刷版材料および感光性平版印刷版材料の画像形成方法

技術分野

[0001] 本発明はコンピュータトッププレートシステム(以下CTPという)に用いられる感光性平版印刷版材料に関し、特に波長350～450nmのレーザー光での露光に適した感光性平版印刷版材料、それに用いられる感光性組成物およびそれを用いた画像形成方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、オフセット印刷用の印刷版の作製技術において、画像のデジタルデータをレーザー光源で直接感光性平版印刷版に記録するCTPが開発され、実用化が進んでいる。

[0003] これらのうち、比較的高い耐刷力を要求される印刷の分野においては、重合可能な化合物を含む重合型の感光層を有するネガ型の感光性平版印刷版材料を用いることが知られている(例えば特許文献1、2参照。)

[0004] 重合型の感光層に用いられる光源としては、Arレーザー(488nm)やYD-YAG(532nm)のような光源が知られているが、これらの光源を用いた製版においては出力が十分高くないことなどから製版工程の生産性を上げるには不十分であり、セーフライトの使用の面から作業性が不十分であった。

[0005] 一方、近年高出力かつ小型の短波光(波長350～450nm)の範囲で連続発信可能なレーザーが容易に入手できるようになっている。

[0006] そして、上記の生産性、セーフライト性を改善するため、これらの短波光のレーザーに適する印刷版材料が開発されている。

[0007] これらの短波光のレーザーに適する印刷版材料として、例えば特開2000-98605号公報に記載の特定のカルボニル化合物とチタノセン化合物を含む350～450nmの波長のレーザーに適する感光層を有する印刷版材料、特開2003-206307号公報に記載の特定の増感色素とラジカル発生剤を含む450～550nmの波長のレー

ザーに適する感光層を有する印刷版材料、特開2003-221517号公報に記載の特定のスチリル化合物を含む350~450nmの波長のレーザーに適した感光層を有する印刷版材料、増感色素として特定構造を有するクマリン系化合物を有する印刷版材料(特許文献3および4参照)が知られてる。

[0008] しかしながら、これらの印刷版材料において、まだ感度が不十分な場合があり、耐刷力を保持しつつ感度を向上させることは難しかった。

特許文献1:特開平1-105238号公報

特許文献2:特開平2-127404号公報

特許文献3:特開2002-214784号公報

特許文献4:特開2003-21901号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

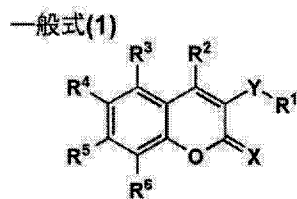
[0009] 本発明の目的は、発光波長が350nmから450nmの範囲にあるレーザー光での露光に適し、感度、耐刷性に優れる感光性平版印刷版材料、それに用いられる感光性組成物及びそれを用いた画像形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の上記課題は、以下の手段により達成される。

1. (A) 重合可能な、エチレン性二重結合含有化合物、(B) 光重合開始剤、(C) 高分子結合材、および(D) 吸収極大波長が350~450nmにある色素を含有する感光性組成物において、該(D) 吸収極大波長が350~450nmにある色素として下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする感光性組成物。

[0011] [化1]



[0012] [式中、R¹は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複素環基また

は $-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^{11}$ を表す。 R^{11} は置換基を有してもよいアルケニル基、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複素環基を表す。 R^2 及び R^3 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、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シル基を表す。 R^4 、 R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基を表す。 R^5 は $-\text{NR}^7\text{R}^8$ または $-\text{OR}^9$ を表す。 R^7 および R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、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を表す。また、 R^7 と R^4 、 R^8 と R^6 がそれぞれ結合して5～6員環を形成してもよい。 R^9 は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を表す。 X は酸素原子または硫黄原子を表す。 Y は、 $-\text{CR}^{10}\text{R}^{11}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ を表す。 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。]

2. 前記一般式(1)で表される化合物の R^5 が前記 $-\text{NR}^7\text{R}^8$ であることを特徴とする1に記載の感光性組成物。

3. 前記(B)光重合開始剤として鉄アレーン錯体化合物を含有することを特徴とする1または2に記載の感光性組成物。

4. 前記(B)光重合開始剤としてビイミダゾール化合物を含有することを特徴とする1または2に記載の感光性組成物。

5. 1～4のいずれか1項に記載の感光性組成物からなる感光層を支持体上に有することを特徴とする感光性平版印刷版材料。

6. 5に記載の感光性平版印刷版材料に、発光波長が350nmから450nmの範囲にあるレーザー光で、画像露光を行い画像を形成することを特徴とする感光性平版印刷版材料の画像形成方法。

発明の効果

[0013] 本発明の上記構成により、発光波長が350nmから450nmの範囲にあるレーザー光での露光に適し、感度、耐刷性に優れる感光性平版印刷版材料、それに用いられる感光性組成物及びそれを用いた画像形成方法が提供できる。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明は、(A)重合可能な、エチレン性二重結合含有化合物、(B)光重合開始剤

、(C)高分子結合材、および(D)吸収極大波長が350～450nmにある色素を含有する感光性組成物において、この(D)吸収極大波長が350～450nmにある色素が上記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする。

[0015] 本発明では、特に支持体上に感光層を有する感光性平版印刷版材料において、この感光層が上記一般式(1)で表される化合物を含有することにより感度、耐刷性に優れる感光性平版印刷版材料を提供することができる。

[0016] (吸収極大波長が350～450nmにある色素)

本発明の感光性組成物は、(D)吸収極大波長が350～450nmにある色素として上記一般式(1)で表される化合物を含有する。

[0017] 上記一般式(1)中、 R^1 は置換基を有してもよいアリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、置換基を有してもよい複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホルル基、オキサゾリジル基、チエニル基、フリル基、ピラニル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基等)または $-CH=CH-R^{11}$ を表す。

[0018] R^{11} は置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、または置換基を有してもよい複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホルル基、オキサゾリジル基、チエニル基、フリル基、ピラニル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基等)を表す。

[0019] R^2 及び R^3 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、置換基を有してもよいアリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、置換基を有してもよいアシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、を表す。

[0020] R^4 、 R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、または置換基を有してもよいアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチ

ル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)を表す。

[0021] R^5 は $-NR^7R^8$ または $-OR^9$ を表す。 R^7 および R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、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を表す。

[0022] また、 R^7 と R^4 、 R^8 と R^6 がそれぞれ結合して5~6員環を形成してもよい。 R^9 は置換基を有してもよいアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、または置換基を有してもよいアリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)を表す。

[0023] Xは酸素原子または硫黄原子を表す。

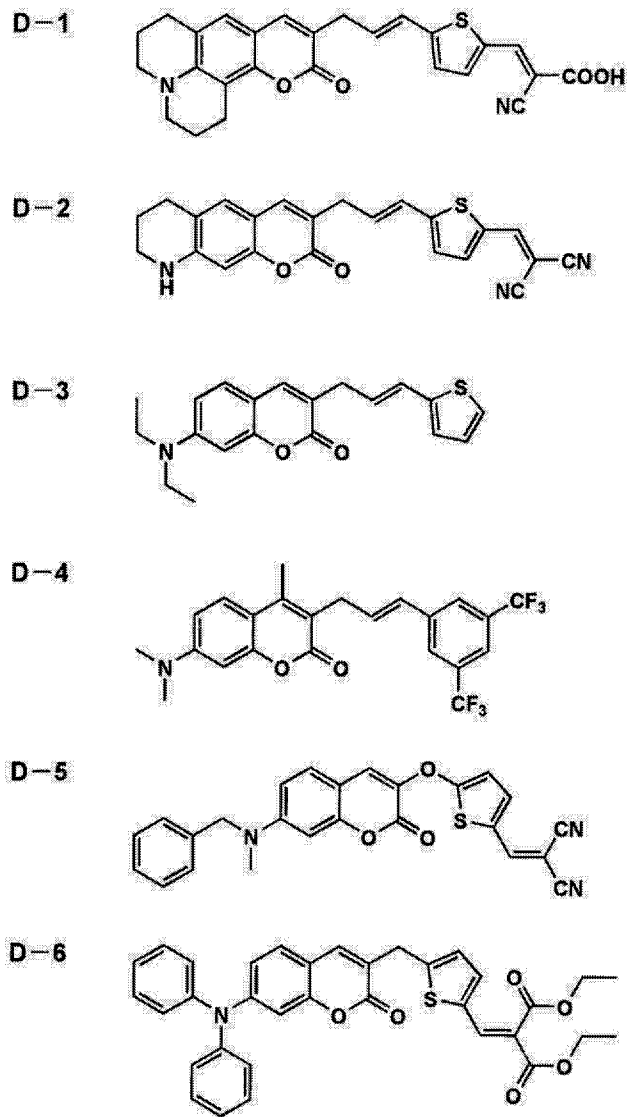
[0024] Yは、 $-CR^{10}R^{11}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ を表す。 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基(例えばメチル基、エチル基等)を表す。

[0025] 一般式(1)で表される化合物のなかでも、 R^5 が $-NR^7R^8$ である場合が感度の面から好ましい。

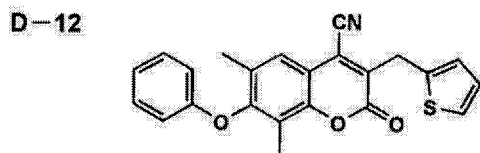
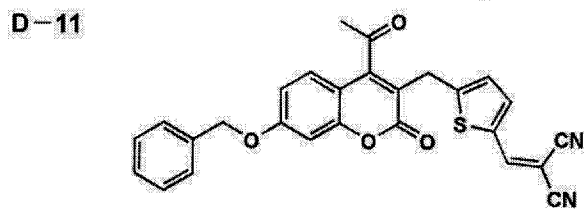
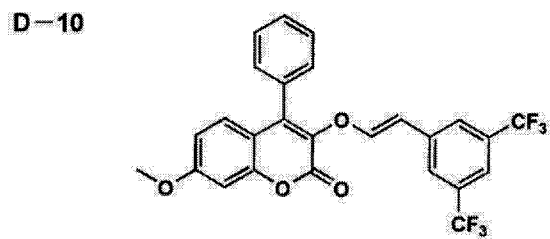
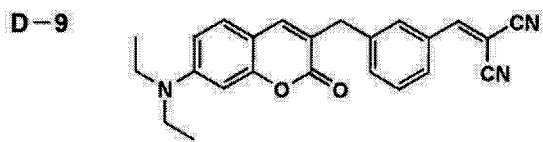
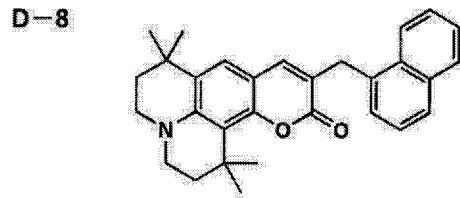
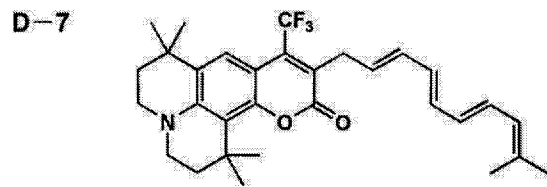
[0026] また、さらにこの中でも、XがOであり、 R^2 が水素原子、メチル基、トリハロメチル基、またはハロゲン原子である場合が特に好ましい。

[0027] 一般式(1)または(2)で表される化合物の具体例を下記に挙げるが、これに限定するものではない。

[0028] [化2]

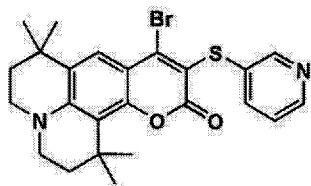


[0029] [化3]

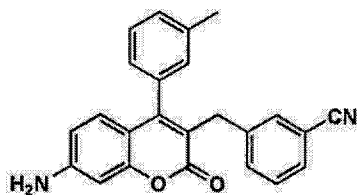


[0030] [化4]

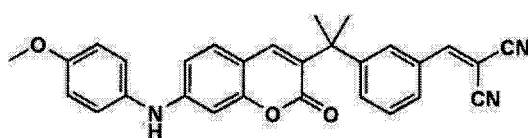
D-13



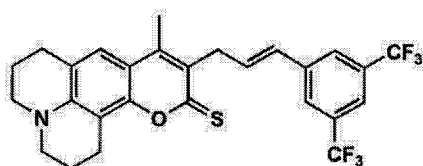
D-14



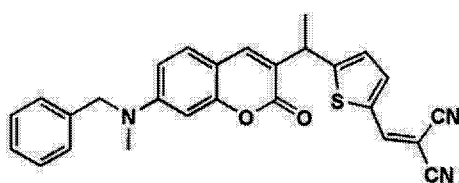
D-15



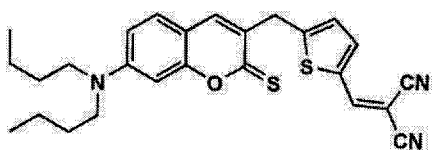
D-16



D-17



D-18



[0031] 一般式(1)で表される化合物の含有量は、光重合開始剤に対して、50質量%から300質量%が好ましく、70質量%から250質量%が特に好ましい。

[0032] 吸収極大波長が350～450nmにある色素としては、上記化合物の他に、例えば、特開2000-98605号、特開2000-147763号、特開2000-206690号、特開2000-258910号、特開2000-309724号、特開2001-042524号、特開2002-202598号、特開2000-221790号に記載の増感色素、一般式(1)以外のクマリン誘導体等を合わせて含んでもよい。

[0033] (重合可能な、エチレン性二重結合含有化合物)

本発明に係る(A)重合可能な、エチレン性二重結合含有化合物は、画像露光により重合し得るエチレン性二重結合を有する化合物である。

[0034] 重合可能なエチレン性二重結合含有化合物としては、一般的なラジカル重合性のモノマー類、紫外線硬化樹脂に一般的に用いられる分子内に重合可能なエチレン性二重結合を複数有する多官能モノマー類や、多官能オリゴマー類を用いることができる。該化合物に限定は無いが、好ましいものとして、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリアクリレート、1, 3-ジオキサソランアルコールの ϵ -カプロラクトン付加物のアクリレート、1, 3-ジオキサソランアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えば、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、ペンタエリスリトールジアクリレート、ヒドロキノンジアクリレート、レゾルシンジアクリレート、ヘキサンジオ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、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートのジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの ϵ -カプロラクトン付加物のジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1, 3-ジオキサソランジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレートの ϵ -カプロラクトン付加物、1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテルのジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えばトリメチロールプロパンリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、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テトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペン

タエリスリトールヘキサアクリレートの ϵ -カプロラクトン付加物、ピロガロールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ヒドロキシピバリルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル酸、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル等を挙げることができる。

[0035] また、プレポリマーも上記同様に使用することができる。プレポリマーとしては、後述する様な化合物等を挙げることができ、また、適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸、又はメタクリル酸を導入し、光重合性を付与したプレポリマーも好適に使用できる。これらプレポリマーは、1種又は2種以上を併用してもよいし、上述のモノマー及び／又はオリゴマーと混合して用いてもよい。

[0036] プレポリマーとしては、例えばアジピン酸、トリメリット酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、ハイミック酸、マロン酸、こはく酸、グルタール酸、イタコン酸、ピロメリット酸、フマル酸、グルタール酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒドロフタル酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレンオキサイド、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1,6-ヘキサジオール、1,2,6-ヘキサントリオール等の多価のアルコールの結合で得られるポリエステルに(メタ)アクリル酸を導入したポリエステルアクリレート類、例えば、ビスフェノールA・エピクロルヒドリン・(メタ)アクリル酸、フェノールノボラック・エピクロルヒドリン・(メタ)アクリル酸のようにエポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したエポキシアクリレート類、例えば、エチレングリコール・アジピン酸・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルフタルメタクリレート・キシレンジイソシアネート、1,2-ポリブタジエングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパン・プロピレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレートのように、ウレタン樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したウレタンアクリレート、例えば、ポリシロキサンアクリレ

ート、ポリシロキサン・ジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート等のシリコーン樹脂アクリレート類、その他、油変性アルキッド樹脂に(メタ)アクリロイル基を導入したアルキッド変性アクリレート類、スピラン樹脂アクリレート類等のプレポリマーが挙げられる。

- [0037] 本発明に係る感光層は、ホスファゼンモノマー、トリエチレングリコール、イソシアヌール酸EO(エチレンオキシド)変性ジアクリレート、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、アルキレングリコールタイプアクリル酸変性、ウレタン変性アクリレート等の単量体及び該単量体から形成される構成単位を有する付加重合性のオリゴマー及びプレポリマーを含有することができる。
- [0038] 更に、併用可能なエチレン性二重結合含有化合物として、少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基を含有するリン酸エステル化合物が挙げられる。該化合物は、リン酸の水酸基の少なくとも一部がエステル化された化合物である。
- [0039] その他に、特開昭58-212994号公報、同61-6649号公報、同62-46688号公報、同62-48589号公報、同62-173295号公報、同62-187092号公報、同63-67189号公報、特開平1-244891号公報等に記載の化合物などを挙げることができ、更に「11290の化学商品」化学工業日報社、p. 286~p. 294に記載の化合物、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」高分子刊行会、p. 11~65に記載の化合物なども本発明においては好適に用いることができる。これらの中で、分子内に2以上のアクリル基又はメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、更に分子量が10,000以下、より好ましくは5,000以下のものが好ましい。
- [0040] また、本発明に係る感光層には、三級アミンモノマーである、分子内に三級アミノ基を含有する重合可能なエチレン性二重結合含有化合物を使用することが好ましい。構造上の限定は特に無いが、水酸基を有する三級アミン化合物を、グリンジルメタクリレート、メタクリル酸クロリド、アクリル酸クロリド等で変性したものが好ましく用いられる。具体的には、特開平1-165613号公報、特開平1-203413号公報、特開平1-197213号公報に記載の重合可能な化合物が好ましく用いられる。
- [0041] さらに本発明では、三級アミンモノマーである、分子内に三級アミノ基を含有する多

価アルコール、ジイソシアネート化合物、および分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物を使用することが好ましい。

- [0042] ここでいう、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコールとしては、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-tert. -ブチルジエタノールアミン、N, N-ジ(ヒドロキシエチル)アニリン、N, N, N', N' -テトラ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、p-トリルジエタノールアミン、N, N, N', N' -テトラ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アニリン、アリルジエタノールアミン、3-(ジメチルアミノ)-1, 2-プロパンジオール、3-ジエチルアミノ-1, 2-プロパンジオール、N, N-ジ(n-プロピル)アミノ-2, 3-プロパンジオール、N, N-ジ(iso-プロピル)アミノ-2, 3-プロパンジオール、3-(N-メチル-N-ベンジルアミノ)-1, 2-プロパンジオール等が挙げられるが、これに限定されない。
- [0043] ジイソシアネート化合物としては、ブタン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサン-1, 6-ジイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、オクタン-1, 8-ジイソシアネート、1, 3-ジイソシアナートメチル-シクロヘキサン、2, 2, 4-トリメチルヘキサン-1, 6-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 2-フェニレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、トリレン-2, 4-ジイソシアネート、トリレン-2, 5-ジイソシアネート、トリレン-2, 6-ジイソシアネート、1, 3-ジ(イソシアナートメチル)ベンゼン、1, 3-ビス(1-イソシアナート-1-メチルエチル)ベンゼン等が挙げられるが、これに限定されない。
- [0044] 分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物としては、例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピレン-1, 3-ジメタクリレート、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート等が挙げられる。
- [0045] これらの反応は、通常のジオール化合物、ジイソシアネート化合物、ヒドロキシル基含有アクリレート化合物の反応で、ウレタンアクリレートを合成する方法と同様に行うこ

とが出来る。

[0046] また、これらの分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物、および分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物の具体例を以下に示す。

[0047] M-1: トリエタノールアミン(1モル)、ヘキサン-1, 6-ジイソシアネート(3モル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(3モル)の反応生成物

M-2: トリエタノールアミン(1モル)、イソホロンジイソシアネート(3モル)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(3モル)の反応生成物

M-3: N-n-ブチルジエタノールアミン(1モル)、1, 3-ビス(1-イソシアナート-1-メチルエチル)ベンゼン(2モル)、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート(2モル)の反応生成物

M-4: N-n-ブチルジエタノールアミン(1モル)、1, 3-ジ(イソシアナートメチル)ベンゼン(2モル)、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート(2モル)の反応生成物

M-5: N-メチルジエタノールアミン(1モル)、トリレン-2, 4-ジイソシアネート(2モル)、2-ヒドロキシプロピレン-1, 3-ジメタクリレート(2モル)の反応生成物

M-6: N-n-ブチルジエタノールアミン(1モル)、1, 3-ビス(1-イソシアナート-1-メチルエチル)ベンゼン(2モル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2モル)の反応生成物

この他にも、特開平1-105238号公報、特開平2-127404号公報に記載の、アクリレート又はアルキルアクリレートが用いることが出来る。

[0048] (光重合開始剤)

本発明に係る(B)光重合開始剤は、画像露光により、(A)重合可能な、エチレン性不飽和結合含有化合物の重合を開始し得る化合物であり、例えばビイミダゾール化合物、鉄アレーン錯体化合物、チタノセン化合物、ポリハロゲン化合物、モノアルキルトリアリールボレート化合物などが好ましく用いられる。これらの中でも特に、ビイミダゾール化合物、鉄アレーン錯体化合物が好ましい。

[0049] (ビイミダゾール化合物)

本発明に係るビイミダゾール化合物は、ビイミダゾールの誘導体であり、特開2003-295426号公報に記載される化合物等が挙げられる。

[0050] 本発明においては、ビイミダゾール化合物として、ヘキサアリーールビイミダゾール(HABI、トリアアリーールイミダゾールの二量体)化合物を含有することが好ましい。

[0051] HABI類の製造工程はDE1, 470, 154に記載されておりそして光重合可能な組成物中でのそれらの使用はEP24, 629、EP107, 792、US4, 410, 621、EP215, 453およびDE3, 211, 312に記述されている。

[0052] 好ましい誘導体は例えば、2, 4, 5, 2', 4', 5' -ヘキサフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(2-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(2-ブロモフェニル)-4, 5, 4', 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 5, 4', 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(2-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5' -テトラキス(3-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2' -ビス(2-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5' -テトラキス(3, 4, 5-トリメトキシフェニル)-ビイミダゾール、2, 5, 2', 5' -テトラキス(2-クロロフェニル)-4, 4' -ビス(3, 4-ジメトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2' -ビス(2, 6-ジクロロフェニル)-4, 5, 4', 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(2-ニトロフェニル)-4, 5, 4', 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ジ-ortho-トリル-4, 5, 4', 5' -テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' -ビス(2-エトキシフェニル)-4, 5, 4', 5' -テトラフェニルビイミダゾールおよび2, 2' -ビス(2, 6-ジフルオロフェニル)-4, 5, 4', 5' -テトラフェニルビイミダゾールである。

[0053] HABIの量は、感光性組成物の非揮発性成分の合計質量に対して、典型的には0.01~30質量%、好ましくは0.5~20質量%の範囲である。

[0054] 〈鉄アレーン錯体化合物〉

本発明に係る鉄アレーン錯体化合物は、下記一般式(a)で表される化合物である。

[0055] 一般式(a) $[A-Fe-B]^+X^-$

式中Aは、置換、無置換のシクロペンタジエニル基または、シクロヘキサジエニル基を表す。式中Bは芳香族環を有する化合物を表す。式中 X^- はアニオンを表す。

[0056] 芳香族環を有する化合物の、具体例としてはベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、ナフタレン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、ビフェニル、フルオレン、アントラセン、ピレン等が挙げられる。X⁻としては、PF₆⁻、BF₄⁻、SbF₆⁻、AlF₄⁻、CF₃SO₃⁻等が挙げられる。置換シクロペンタジエニル基またはシクロヘキサジエニル基の置換基としては、メチル、エチル基などのアルキル基、シアノ基、アセチル基、ハロゲン原子が挙げられる。

[0057] 鉄アレーン錯体化合物は、重合可能な基を有する化合物に対して0.1~20質量%の割合で含有することが好ましく、より好ましくは0.1~10質量%である。

[0058] 鉄アレーン錯体化合物の具体例を以下に示す。

Fe-1: (η⁶-ベンゼン)(η⁵-シクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート

Fe-2: (η⁶-トルエン)(η⁵-シクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロフェート

Fe-3: (η⁶-クメン)(η⁵-シクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート

Fe-4: (η⁶-ベンゼン)(η⁵-シクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロアルセネート

Fe-5: (η⁶-ベンゼン)(η⁵-シクロペンタジエニル)鉄(2)テトラフルオロボレート

Fe-6: (η⁶-ナフタレン)(η⁵-シクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート

Fe-7: (η⁶-アントラセン)(η⁵-シクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート

Fe-8: (η⁶-ピレン)(η⁵-シクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート

Fe-9: (η⁶-ベンゼン)(η⁵-シアノシクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート

Fe-10: (η⁶-トルエン)(η⁵-アセチルシクロペンタジエニル)鉄(2)ヘキサフルオロホスフェート

Fe-11: (η 6-クメン) (η 5-シクロペンタジエニル) 鉄(2) テトラフルオロボレート

Fe-12: (η 6-ベンゼン) (η 5-カルボエトキシシクロヘキサジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

Fe-13: (η 6-ベンゼン) (η 5-1, 3-ジクロルシクロヘキサジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

Fe-14: (η 6-シアノベンゼン) (η 5-シクロヘキサジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

Fe-15: (η 6-アセトフェノン) (η 5-シクロヘキサジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

Fe-16: (η 6-メチルベンゾエート) (η 5-シクロペンタジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

Fe-17: (η 6-ベンゼンスルホンアミド) (η 5-シクロペンタジエニル) 鉄(2) テトラフルオロボレート

Fe-18: (η 6-ベンズアミド) (η 5-シクロペンタジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

Fe-19: (η 6-シアノベンゼン) (η 5-シアノシクロペンタジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

Fe-20: (η 6-クロルナフタレン) (η 5-シクロペンタジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

Fe-21: (η 6-アントラセン) (η 5-シアノシクロペンタジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

Fe-22: (η 6-クロルベンゼン) (η 5-シクロペンタジエニル) 鉄(2) ヘキサフルオロホスフェート

Fe-23: (η 6-クロルベンゼン) (η 5-シクロペンタジエニル) 鉄(2) テトラフルオロボレート

これらの化合物は、Dokl. Akd. Nauk SSSR 149 615(1963)に記載された方法により合成できる。

[0059] チタノセン化合物としては、特開昭63-41483、特開平2-291に記載される化合

物等が挙げられるが、更に好ましい具体例としては、ビス(シクロペンタジエニル)－Ti－ジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)－Ti－ビス－フェニル、ビス(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ル、ビス(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ル、ビス(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ル、ビス(シクロペンタジエニル)－Ti－ビス－2, 6－ジフルオロフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)－Ti－ビス－2, 4－ジフルオロフェニル、ビス(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ル、ビス(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ル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)－Ti－ビス－2, 6－ジフルオロフェニル(IRUGACURE727L:チバスペシャルティエーケミカルズ社製)、ビス(シクロペンタジエニル)－ビス(2, 6－ジフルオロ－3－(ピリ－1－イル)フェニル)チタニウム(IRUGACURE784:チバスペシャルティエーケミカルズ社製)、ビス(シクロペンタジエニル)－ビス(2, 4, 6－トリフルオロ－3－(ピリ－1－イル)フェニル)チタニウムビス(シクロペンタジエニル)－ビス(2, 4, 6－トリフルオロ－3－(2－5－ジメチルピリ－1－イル)フェニル)チタニウム等が挙げられる。

[0060] ポリハロゲン化合物としては、トリハロゲンメチル基、ジハロゲンメチル基又はジハロゲンメチレン基を有する化合物が挙げられる。

[0061] これらの中でもポリハロアセチル化合物が好ましく用いられ、さらにトリハロアセチルアミド化合物が好ましく用いられる。

[0062] ポリハロアセチル化合物としては、下記一般式(2)で表される化合物、より好ましくは下記一般式(3)で表される化合物が挙げられる。

[0063] 一般式(2) $R^{11}-C(X^{10})_2-(C=O)-R^{12}$

一般式(2)中、 X^{10} は塩素原子または臭素原子を表す。 R^{11} は水素原子、塩素原子、臭素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はシアノ基を表す。 R^{12} は一価の置換基を表す。又、 R^{11} と R^{12} が結合して環を形成してもよい。

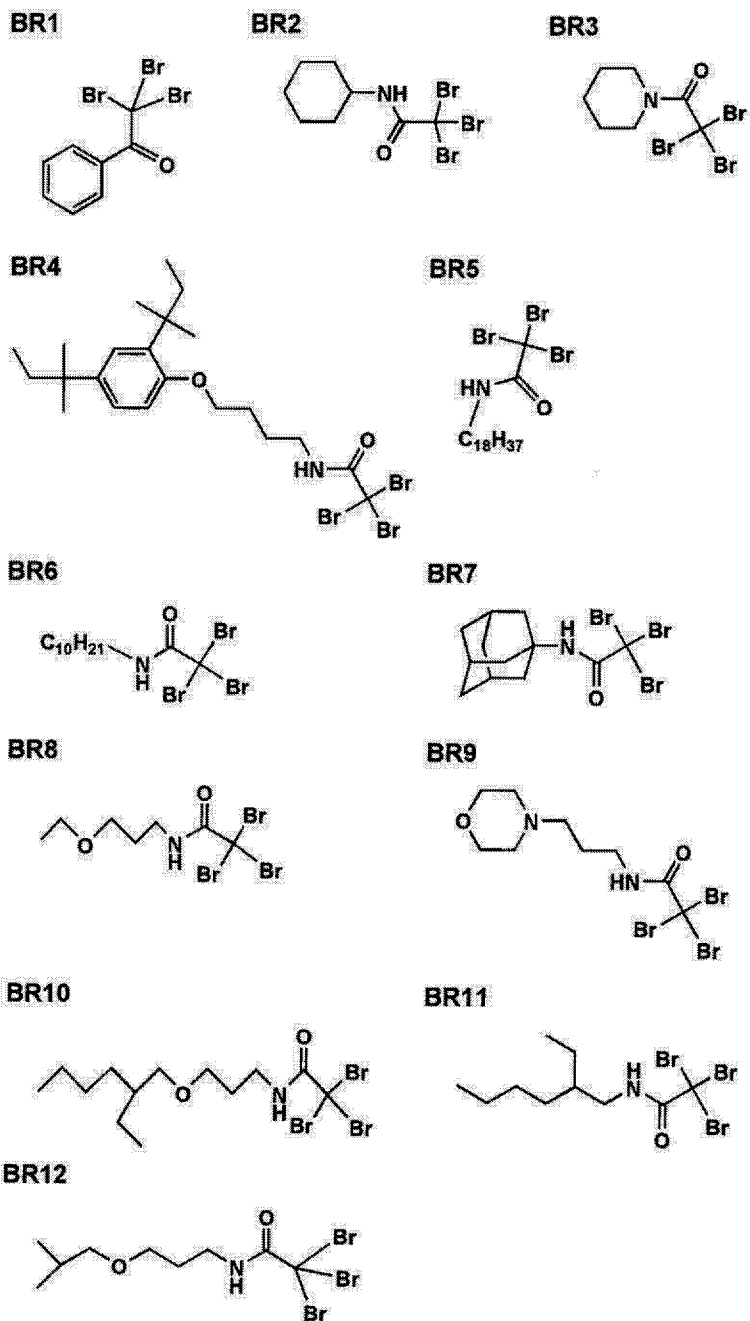
[0064] 一般式(3) $C(X^{11})_3-(C=O)-Y^{10}-R^{13}$

一般式(3)中、 X^{11} は塩素原子または臭素原子を表す。 R^{13} は一価の置換基を表す

。Y¹⁰は—O—又は—NR¹⁴—を表す。R¹⁴は水素原子又はアルキル基を表す。又、R¹³とR¹⁴が結合して環を形成してもよい。

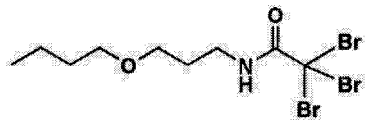
[0065] 前記一般式(2)で表される化合物の代表的な具体例(BR1～BR76)を以下に挙げる。

[0066] [化5]

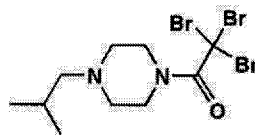


[0067] [化6]

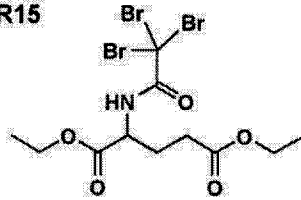
BR13



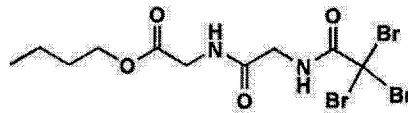
BR14



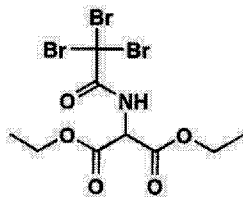
BR15



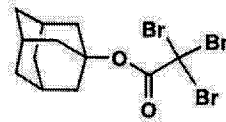
BR16



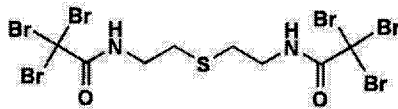
BR17



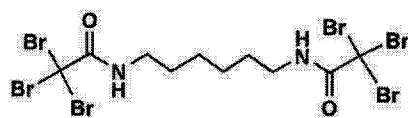
BR18



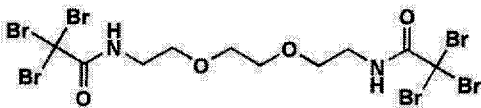
BR19



BR20



BR21

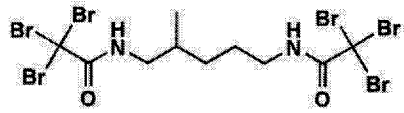


BR22



[0068] [化7]

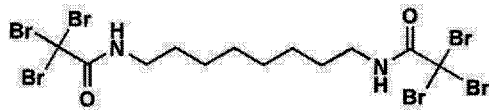
BR23



BR24



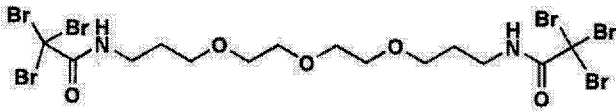
BR25



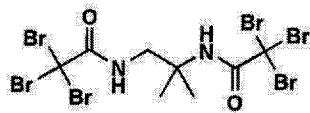
BR26



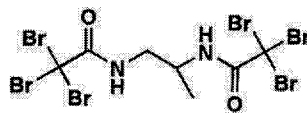
BR27



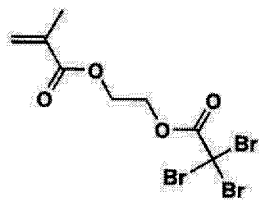
BR28



BR29

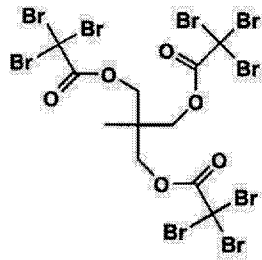


BR30

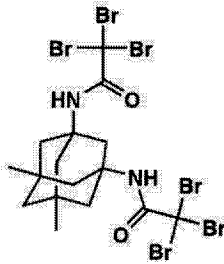


[0069] [化8]

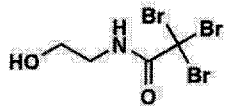
BR31



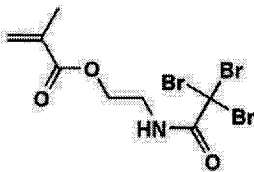
BR32



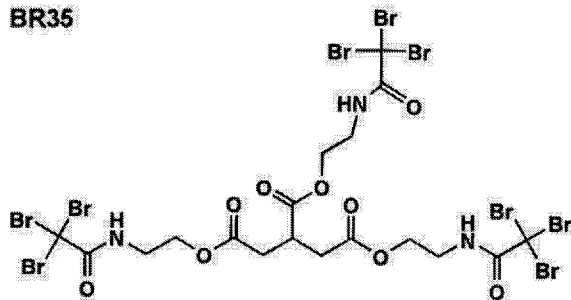
BR33



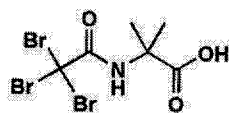
BR34



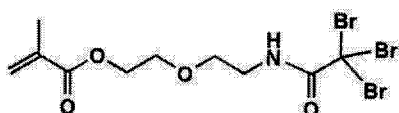
BR35



BR36

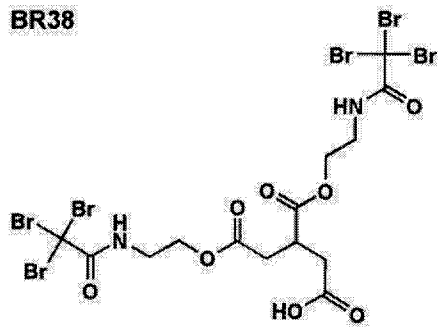


BR37

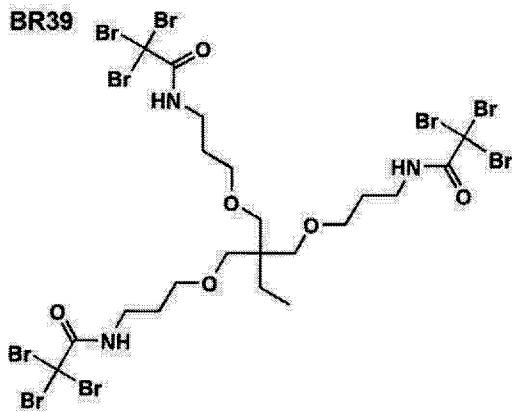


[0070] [化9]

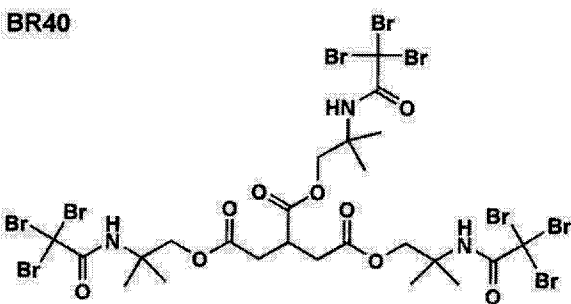
BR38



BR39



BR40

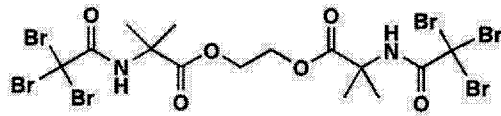


BR41

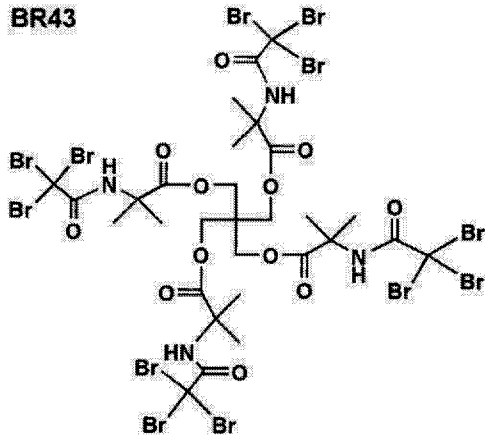


[0071] [化10]

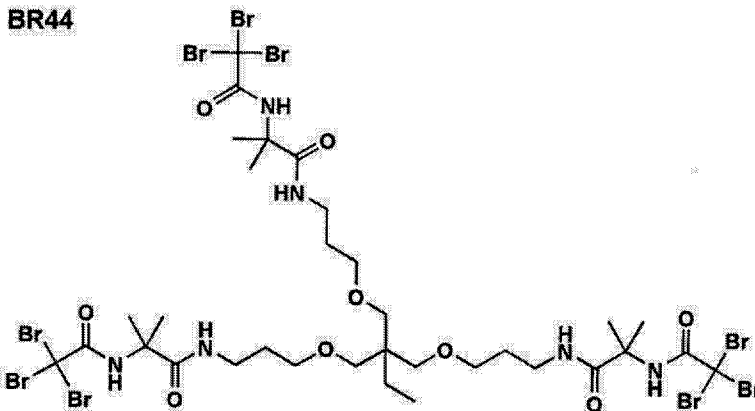
BR42



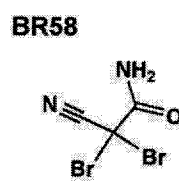
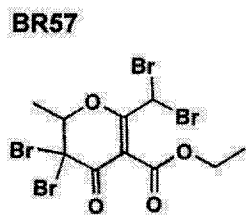
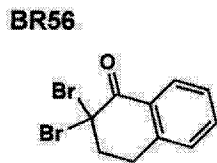
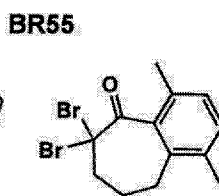
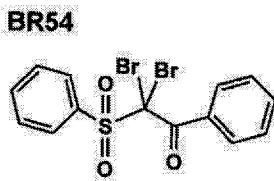
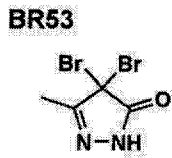
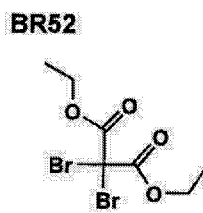
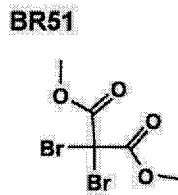
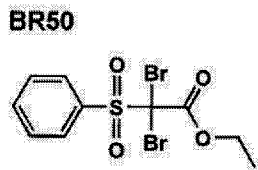
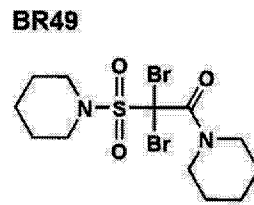
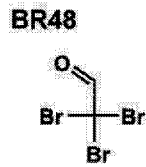
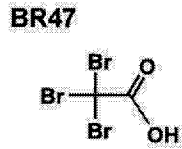
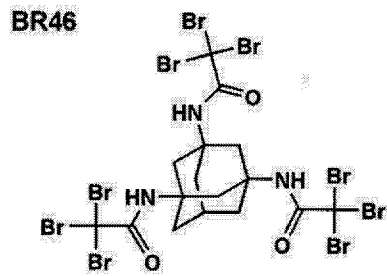
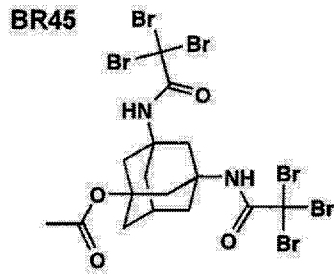
BR43



BR44

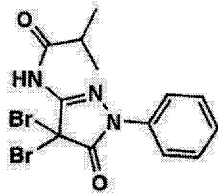


[0072] [化11]

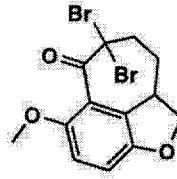


[0073] [化12]

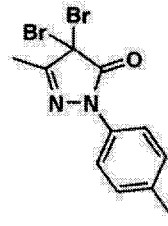
BR59



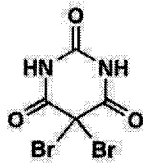
BR60



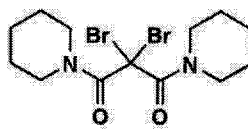
BR61



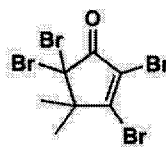
BR62



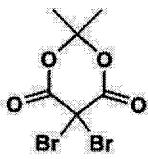
BR63



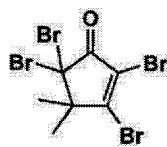
BR64



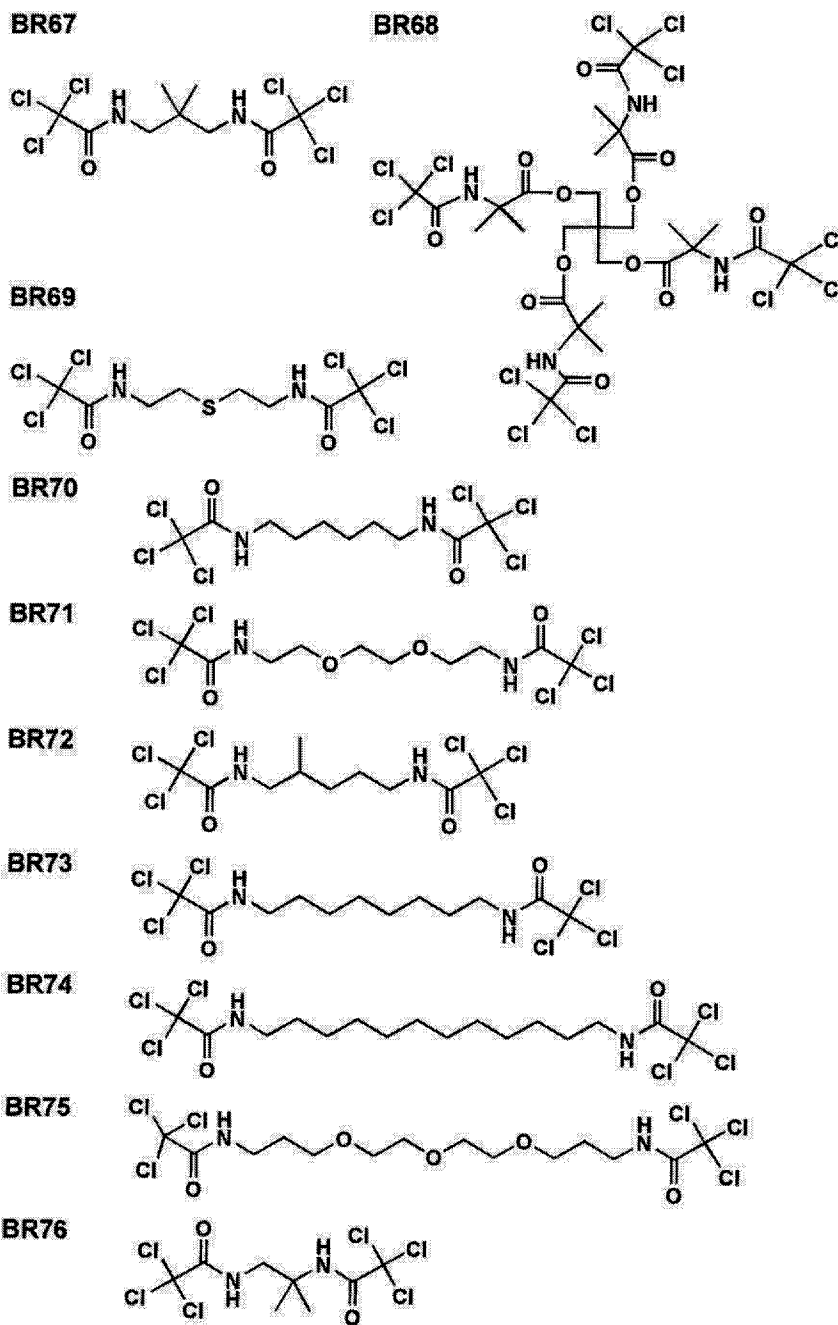
BR65



BR66



[0074] [化13]



[0075] 本発明に用いることができるポリハロゲン化合物としてはさらに、下記のようなトリハロメチルトリアジン化合物が挙げられる。

[0076] たとえば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42、2924(1969)記載の化合物、たとえば、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(

トリクロルメチル) -S-トリアジン、2-(2', 4' -ジクロルフェニル) -4, 6-ビス(トリクロルメチル) -S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロルメチル) -S-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロルメチル) -S-トリアジン、2-n-ノニル-4, 6-ビス(トリクロルメチル) -S-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロルエチル) -4, 6-ビス(トリクロルメチル) -S-トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許1388492号明細書記載の化合物、たとえば、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロルメチル) -S-トリアジン、2-(4-スチリルフェニル) -4, 6-ビス(トリクロルメチル) -S-トリアジン、2-(p-メチルスチリル) -4, 6-ビス(トリクロルメチル) -S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル) -4, 6-ビス(トリクロルメチル) -S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル) -4-アミノ-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、たとえば、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル) -4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル) -4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル) -ナフト-1-イル] -4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4, 7-ジメトキシ-ナフト-1-イル) -4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(アセナフト-5-イル) -4, 6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン等、独国特許3337024号明細書記載の化合物等を挙げる事ができる。また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem., 29, 1527(1964)記載の化合物、たとえば2-メチル-4, 6-ビス(トリブロムメチル) -S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブロモメチル) -S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジブロムメチル) -S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げる事ができる。

[0077] モノアルキルトリアリールボレート化合物としては、特開昭62-150242、特開昭62-143044に記載される化合物等挙げられるが、更に好ましい具体例としては、テトラ-n-ブチルアンモニウム・n-ブチル-トリナフタレン-1-イル-ボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウム・n-ブチル-トリフェニル-ボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウム・n-ブチル-トリ-(4-tert-ブチルフェニル) -ボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウム・n-ヘキシル-トリ-(3-クロロ-4-メチルフェニル) -ボレ

ート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム・*n*-ヘキシルトリ- (3-フルオロフェニル)-ボレート等が挙げられる。

[0078] 光重合開始剤の感光層中への添加量は特に制限はないが、好ましくは、感光層に対して0.1~20質量%の範囲が好ましく、特に0.8~15質量%が好ましい。

[0079] ((C)高分子結合材)

次に高分子結合材について説明する。

[0080] 本発明に係る高分子結合材としては、アクリル系重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、その他の天然樹脂等が使用出来る。また、これらを2種以上併用してもかまわない。

[0081] 好ましくはアクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合が好ましい。さらに、高分子結合材の共重合組成として、(a)カルボキシル基含有モノマー、(b)メタクリル酸アルキルエステル、またはアクリル酸アルキルエステルの共重合体であることが好ましい。

[0082] カルボキシル基含有モノマーの具体例としては、 α 、 β -不飽和カルボン酸類、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。その他、フタル酸と2-ヒドロキシメタクリレートとのハーフエステル等のカルボン酸も好ましい。

[0083] メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、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、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、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、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等の無置換アルキルエステルの他、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル等の環状アルキルエステルや、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、N、N-ジ

メチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等の置換アルキルエステルも挙げられる。

- [0084] さらに、高分子結合材は、他の共重合モノマーとして、下記(1)～(14)に記載のモノマー等を用いる事が出来る。
- [0085] 1) 芳香族水酸基を有するモノマー、例えばo- (又はp-, m-) ヒドロキシスチレン、o- (又はp-, m-) ヒドロキシフェニルアクリレート等。
- [0086] 2) 脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等。
- [0087] 3) アミノスルホニル基を有するモノマー、例えばm- (又はp-) アミノスルホニルフェニルメタクリレート、m- (又はp-) アミノスルホニルフェニルアクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等。
- [0088] 4) スルホンアミド基を有するモノマー、例えばN-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド等。
- [0089] 5) アクリルアミド又はメタクリルアミド類、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(4-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、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド等。
- [0090] 6) 弗化アルキル基を含有するモノマー、例えばトリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、N-ブチル-N-(2-アクリロ

キシエチル)ヘプタデカフルオロオクチルスルホンアミド等。

- [0091] 7) ビニルエーテル類、例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロ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。
- [0092] 8) ビニルエステル類、例えばビニルアセテート、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。
- [0093] 9) スチレン類、例えばスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等。
- [0094] 10) ビニルケトン類、例えば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。
- [0095] 11) オレフィン類、例えばエチレン、プロピレン、i-ブチレン、ブタジエン、イソプレン等。
- [0096] 12) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等。
- [0097] 13) シアノ基を有するモノマー、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、o- (又はm-, p-) シアノスチレン等。
- [0098] 14) アミノ基を有するモノマー、例えばN, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリブタジエンウレタンアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-i-プロピルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド等。
- [0099] さらにこれらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを共重合してもよい。
- [0100] さらに、高分子結合材は、側鎖にカルボキシル基および重合性二重結合を有するビニル系重合体であることが好ましい。例えば、上記ビニル系共重合体の分子内に存在するカルボキシル基に、分子内に(メタ)アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物を付加反応させる事によって得られる、不飽和結合含有ビニル系共重合体も高分子結合材として好ましい。
- [0101] 分子内に不飽和結合とエポキシ基を共に含有する化合物としては、具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、特開平11-271969号に記載のある

エポキシ基含有不飽和化合物等が挙げられる。また、上記ビニル系重合体の分子内に存在する水酸基に、分子内に(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物を付加反応させる事によって得られる、不飽和結合含有ビニル系共重合体も高分子結合材として好ましい。分子内に不飽和結合とイソシアネート基を共に有する化合物としては、ビニルイソシアネート、(メタ)アクリルイソシアネート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、m-またはp-イソプロペニル- α , α' -ジメチルベンジルイソシアネートが好ましく、(メタ)アクリルイソシアネート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート等が挙げられる。

[0102] 上記した本発明に用いられる側鎖にカルボキシル基および重合性二重結合を有するビニル系重合体は、全高分子結合剤において、50~100質量%であることが好ましく、100質量%であることがより好ましい。

[0103] 感光層中における高分子結合材の含有量は、10~90質量%の範囲が好ましく、15~70質量%の範囲が更に好ましく、20~50質量%の範囲で使用することが感度の面から特に好ましい。

[0104] (各種添加剤)

本発明に係る感光層には、上記した成分の他に、感光性平版印刷版材料の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性二重結合単量体の不要な重合を阻止するために、重合防止剤を添加することが望ましい。

[0105] 適当な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ルアミン第一セリウム塩、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート等が挙げられる。

[0106] 重合防止剤の添加量は、感光層の全固形分の質量に対して、約0.01%~約5%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たり、塗布後の乾燥の過程で感光性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%～約10%が好ましい。

- [0107] また、着色剤も使用することができ、着色剤としては、市販のものを含め従来公知のものが好適に使用できる。例えば、改訂新版「顔料便覧」、日本顔料技術協会編(誠文堂新光社)、カラーインデックス便覧等に述べられているものが挙げられる。
- [0108] 顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、赤色顔料、褐色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料等が挙げられる。具体的には、無機顔料(二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化亜鉛、プルシアンブルー、硫化カドミウム、酸化鉄、ならびに鉛、亜鉛、バリウム及びカルシウムのクロム酸塩等)及び有機顔料(アゾ系、チオインジゴ系、アントラキノン系、アントアンスロン系、トリフェンジオキサジン系の顔料、バット染料顔料、フタロシアニン顔料及びその誘導体、キナクリドン顔料等)が挙げられる。
- [0109] これらの中でも、使用する露光レーザーに対応した分光増感色素の吸収波長域に実質的に吸収を持たない顔料を選択して使用することが好ましく、この場合、使用するレーザー波長での積分球を用いた顔料の反射吸収が0.05以下であることが好ましい。又、顔料の添加量としては、上記組成物の固形分に対し0.1～10質量%が好ましく、より好ましくは0.2～5質量%である。
- [0110] 上記の感光波長領域での顔料吸収及び現像後の可視画性の観点から、紫色顔料、青色顔料を用いるのが好ましい。このようなものとしては、例えばコバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、フォナトーンブルー6G、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルーファーストスカイブルー、インダンスレンブルー、インジゴ、ジオキサソバイオレット、イソビオランスロンバイオレット、インダンスロンブルー、インダンスロンBC等を挙げることができる。これらの中で、より好ましくはフタロシアニンブルー、ジオキサソバイオレットである。
- [0111] また、感光層は、本発明の性能を損わない範囲で、界面活性剤を塗布性改良剤として含有することが出来る。その中でも好ましいのはフッ素系界面活性剤である。
- [0112] また、硬化皮膜の物性を改良するために、無機充填剤やジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤等の添加剤を加えてもよい。これらの添加量は全固形分の10%以下が好ましい。

- [0113] また、本発明に係る感光層の感光層用塗布液を調製する際に使用する溶剤としては、例えば、アルコール：多価アルコールの誘導体類では、sec-ブタノール、イソブタノール、n-ヘキサノール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、又エーテル類：プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、又ケトン類、アルデヒド類：ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、又エステル類：乳酸エチル、乳酸ブチル、シュウ酸ジエチル、安息香酸メチル等が好ましく挙げられる。
- [0114] 以上感光層塗布液について説明したが、本発明に係わる感光層は、これを用いて支持体上に塗設することにより構成される。
- [0115] 本発明に係る感光層は支持体上の付き量としては、 $0.1\text{g}/\text{m}^2 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく特に $0.5\text{g}/\text{m}^2 \sim 5\text{g}/\text{m}^2$ が好ましい。
- [0116] (保護層(酸素遮断層))
本発明に係る感光層の上側には、必要に応じ保護層を設けることができる。
- [0117] この保護層(酸素遮断層)は、後述の現像液(一般にはアルカリ水溶液)への溶解性が高いことが好ましく、具体的には、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンを挙げることができる。ポリビニルアルコールは酸素の透過を抑制する効果を有し、また、ポリビニルピロリドンは隣接する感光層との接着性を確保する効果を有する。
- [0118] 上記2種のポリマーの他に、必要に応じ、ポリサッカライド、ポリエチレングリコール、ゼラチン、膠、カゼイン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチル澱粉、アラビアゴム、サクロースオクタアセテート、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアミン、ポリエチレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリル酸、水溶性ポリアミド等の水溶性ポリマーを併用することもできる。
- [0119] 本発明の感光性平版印刷版に保護層を設ける場合、感光層と保護層間の剥離力が $35\text{mN}/\text{mm}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $50\text{mN}/\text{mm}$ 以上、更に好ましくは $75\text{mN}/\text{mm}$ 以上である。好ましい保護層の組成としては特願平8-161645号に記載されるものが挙げられる。

- [0120] 本発明における剥離力は、保護層上に十分大きい粘着力を有する所定幅の粘着テープを貼り、それを感光性平版印刷版材料の平面に対して90度の角度で保護層と共に剥離する時の力を測定することにより求めることができる。
- [0121] 保護層には、更に必要に応じて界面活性剤、マツト剤等を含有することができる。上記保護層組成物を適当な溶剤に溶解し感光層上に塗布・乾燥して保護層を形成する。塗布溶剤の主成分は水、あるいはメタノール、エタノール、i-プロパノール等のアルコール類であることが特に好ましい。
- [0122] 保護層を設ける場合その厚みは0.1～5.0 μ mが好ましく、特に好ましくは0.5～3.0 μ mである。
- [0123] (支持体)
本発明に係る支持体は感光層を担持可能な板状体またはフィルム体であり、感光層が設けられる側に親水性表面を有するのが好ましい。
- [0124] 本発明に係る支持体として、例えばアルミニウム、ステンレス、クロム、ニッケル等の金属板、また、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等のプラスチックフィルムに前述の金属薄膜をラミネートまたは蒸着したもの等が挙げられる。
- [0125] また、ポリエステルフィルム、塩化ビニルフィルム、ナイロンフィルム等の表面に親水化処理を施したもの等が使用できるが、アルミニウム支持体が好ましく使用される。
- [0126] アルミニウム支持体の場合、純アルミニウムまたはアルミニウム合金が用いられる。
- [0127] 支持体のアルミニウム合金としては、種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガ、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。又アルミニウム支持体は、保水性付与のため、表面を粗面化したものが用いられる。
- [0128] アルミニウム支持体を用いる場合、粗面化(砂目立て処理)するに先立って表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレ、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。又、脱脂処理には、苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液

を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬しデスマット処理を施すことが好ましい。粗面化の方法としては、例えば、機械的方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。

- [0129] 用いられる機械的粗面化法は特に限定されるものではないが、ブラシ研磨法、ホーニング研磨法が好ましい。
- [0130] 電気化学的粗面化法も特に限定されるものではないが、酸性電解液中で電気化学的に粗面化を行う方法が好ましい。
- [0131] 上記の電気化学的粗面化法で粗面化した後、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、リン酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。
- [0132] 表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.5 \sim 5 \text{g/m}^2$ が好ましい。又、アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。
- [0133] 機械的粗面化処理法、電気化学的粗面化法はそれぞれ単独で用いて粗面化してもよいし、又、機械的粗面化処理法に次いで電気化学的粗面化法を行って粗面化してもよい。
- [0134] 粗面化処理の次には、陽極酸化処理を行うことができる。本発明において用いることができる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理を行うことにより、支持体上には酸化皮膜が形成される。
- [0135] 陽極酸化処理された支持体は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。
- [0136] 更に、これらの処理を行った後に、水溶性の樹脂、例えばポリビニルホスホン酸、ス

ルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩（例えばホウ酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたのもも好適である。更に、特開平5-304358号公報に開示されているようなラジカルによって付加反応を起し得る官能基を共有結合させたゾルーゲル処理基板も好適に用いられる。

[0137] （塗布）

上記の感光層用塗布液を従来公知の方法で支持体上に塗布し、乾燥し、感光性平版印刷版材料を作製することが出来る。

[0138] 塗布液の塗布方法としては、例えばエアドクタコート法、ブレードコート法、ワイヤバー法、ナイフコート法、ディップコート法、リバースロールコート法、グラビヤコート法、キャストコーティング法、カーテンコート法及び押し出しコート法等を挙げることが出来る。

[0139] 感光層の乾燥温度は60～160℃の範囲が好ましく、より好ましくは80～140℃、特に好ましくは、90～120℃の範囲で乾燥することが好ましい。

[0140] （画像露光）

本発明の画像形成方法では、画像露光の光源として、発光波長が350～450nmのレーザー光が用いられる。

[0141] この光源としては、例えば、He-Cdレーザー(441nm)、固体レーザーとしてCr:LiSAFとSHG結晶の組み合わせ(430nm)、半導体レーザー系として、KNbO₃、リング共振器(430nm)、AlGaInN(350nm～450nm)、AlGaInN半導体レーザー(市販InGaIn系半導体レーザー400～410nm)等を挙げることができる。

[0142] レーザーの走査方法としては、円筒外面走査、円筒内面走査、平面走査などがある。円筒外面走査では、記録材料を外面に巻き付けたドラムを回転させながらレーザー露光を行い、ドラムの回転を主走査としレーザー光の移動を副走査とする。円筒内面走査では、ドラムの内面に記録材料を固定し、レーザービームを内側から照射し、光学系の一部又は全部を回転させることにより円周方向に主走査を行い、光学系の一部又は全部をドラムの軸に平行に直線移動させることにより軸方向に副走査を行う。平面走査では、ポリゴンミラーやガルバノミラーとfθレンズ等を組み合わせてレーザー光の主走査を行い、記録媒体の移動により副走査を行う。円筒外面走査及び円

筒内面走査の方が光学系の精度を高め易く、高密度記録には適している。

[0143] 尚、本発明においては、 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上の版面エネルギー（版材上でのエネルギー）で画像露光されることが好ましく、その上限は $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。より好ましくは $10\sim 300\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。このエネルギー測定には例えばOphirOptronics社製のレーザーパワーメーターPDGDO-3Wを用いることができる。

[0144] （現像液）

画像露光された平版印刷版材料の感光層は露光部が硬化する。画像露光された平版印刷版材料は、現像液で現像処理することにより、未露光部が除去され印刷用の平版印刷版が得られる。

[0145] 現像液としては、従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えばケイ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；第二燐酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；重炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；ホウ酸ナトリウム、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同リチウム等の無機アルカリ剤を使用するアルカリ現像液が挙げられる。

[0146] また、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*i*-プロピルアミン、ジ*i*-プロピルアミン、トリ*i*-プロピルアミン、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*i*-プロパノールアミン、ジ*i*-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、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いることができる。

[0147] これらのアルカリ剤は、単独又は2種以上組合せて用いられる。また、この現像液には、必要に応じて各種界面活性剤、有機溶媒、キレート剤、還元剤、染料、顔料、硬水軟化剤、防腐剤、消泡剤等の成分を含有することができる。

[0148] アルカリ性現像液は、顆粒状、錠剤等の現像液濃縮物から調製することもできる。

実施例

[0149] 以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。尚、実施例における「部」は、特に断りない限り「質量部」を表す。

[0150] 実施例1～3

《高分子結合材:アクリル系共重合体1の合成》

窒素気流下の三ツロフラスコに、メタクリル酸30部、メタクリル酸メチル70部、イソプロピルアルコール500部及び α , α' -アゾビスイソブチロニトリル3部を入れ、窒素気流中80°Cのオイルバスで6時間反応させた。その後、イソプロピルアルコールの沸点で1時間還流を行った後、トリエチルアンモニウムクロライド3部及びグリシジルメタクリレート25部を加えて3時間反応させ、アクリル系共重合体1を得た。GPCを用いて測定した重量平均分子量は約35,000、DSC(示差熱分析法)を用いて測定したガラス転移温度(Tg)は約105°Cであった。

[0151] 《高分子結合材:アクリル系共重合体2の合成》

窒素気流下の三ツロフラスコに、メタクリル酸18部、メタクリル酸メチル82部、プロピレングリコール200部及び α , α' -アゾビスイソブチロニトリル2.5部を入れ、窒素気流中80°Cのオイルバスで6時間反応させた。その後、温度を100°Cに上げて1時間攪拌を続けた後、室温まで冷却し、アクリル系共重合体2を得た。GPCを用いて測定した重量平均分子量は約36,000、DSC(示差熱分析法)を用いて測定したガラス転移温度(Tg)は約125°Cであった。

[0152] [支持体の作製]

厚さ0.30mm、幅1030mmのJIS A 1050アルミニウム板を用いて以下のように連続的に処理を行った。

[0153] (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°Cでスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を0.3g/m²溶解した。その後スプレーによる水洗を行った。

[0154] (b)温度30°Cの硝酸濃度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、その後スプレーで水洗した。

[0155] (c)60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。この時の電解液は、塩酸1.1質量%、アルミニウムイオン0.5質量%、酢酸0.5質量%含む。温度21°C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2msecの正弦波交流を用いて、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。電流密度は実効値で、50A/dm²で、通電量は900C/dm²であ

った。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0156] (d) 温度60°Cの磷酸濃度20質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む)で、10秒間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。

[0157] (e) 既存の二段給電電解処理法の陽極酸化装置(第一および第二電解部長各6m、第一給電部長3m、第二給電部長3m、第一及び第二給電電極長各2.4m)を使って電解部の硫酸濃度170g/リットル(アルミニウムイオンを0.5質量%含む)、温度38°Cで陽極酸化処理を行った。その後スプレーによる水洗を行った。

[0158] この時、陽極酸化装置においては、電源からの電流は、第一給電部に設けられた第一給電電極に流れ、電解液を介して板状アルミニウムに流れ、第一電解部で板状アルミニウムの表面に酸化皮膜を生成させ、第一給電部に設けられた電解電極を通り、電源に戻る。

[0159] 一方、電源からの電流は、第二給電部に設けられた第二給電電極に流れ、同様に電解液を介して板状アルミニウムに流れ、第二電解部で板状アルミニウムの表面に酸化皮膜を生成させるが、電源から第一給電部に給電される電気量と電源から第二給電部に給電される電気量は同じであり、第二給電部における酸化皮膜面での給電電流密度は、約25A/dm²であった。第二給電部では、1.35g/m²の酸化皮膜面から給電することになった。

[0160] 最終的な酸化皮膜量は2.7g/m²であった。更に、スプレー水洗後、0.4質量%のポリビニルホスホン酸溶液中に30秒浸漬し、親水化処理した。温度は85°Cであった。その後スプレー水洗し、赤外線ヒーターで乾燥した。

[0161] この時、表面の中心線平均粗さ(Ra)は0.65μmであった。

[0162] (感光性平版印刷版材料の作製)

上記支持体上に、下記組成の光重合性感光層塗工液を乾燥時1.5g/m²になるようワイヤーバーで塗布し、95°Cで1.5分間乾燥し光重合性感光性組成物を含む感光層を有する光重合性感光層塗布試料を得た。

[0163] さらに、光重合性感光層塗布試料上に、下記組成の酸素遮断層塗工液を乾燥時3.0g/m²になるようワイヤーバーで塗布し、65°Cで3分間乾燥して、感光層上に酸素遮断層を有する感光性平版印刷版材料1~8を作製した。

[0164] (光重合性感光層塗工液1)

エチレン性二重結合含有単量体(NKオリゴU-4HA:新中村化学工業(株))

10.0部

エチレン性二重結合含有単量体(NKエステル3G:新中村化学工業(株))

5.0部

エチレン性二重結合含有単量体 M-6(前記) 38.0部

表-1に示す色素 4部

表-1に示す光重合開始剤 3部

2-メルカプトベンゾチアゾール 0.2部

ハロゲン化合物1 3.0部

メタクリル酸/メタクリル酸メチルの質量比18/82、質量平均分子量35000の共重合体 35.0部

2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(スミライザーGS:住友3M社製) 0.5部

エダプランLA411(MUNZINGCHEMIE GMBH社製) 0.2部

プロピレングリコールモノメチルエーテル 900部

ハロゲン化合物1: $\text{CBr}_3\text{CONHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NHCOCBr}_3$

(酸素遮断層塗工液)

ポリビニルアルコール(AL-06:日本合成化学社製) 94部

ポリビニルピロリドン(PVP K-30:アイエスピー・ジャパン社製) 5部

界面活性剤(サーフィノール465:日信化学工業社製) 0.5部

水 900部

(平版印刷版材料の評価)

(感度)

平版印刷版材料に、405nm、60mWの光源を備えたプレートセッター(NewsCT P:ECRM社製)を用いて、2400dpi(dpiとは、2.54cm当たりのドット数を表す)で露光を行った。

[0165] 露光パターンは、100%画像部と、175LPI 50%のスクエアドットを使用した。

次いで、105°Cに設定されたプレヒート部、酸素遮断層を除去するためのプレ水洗部、下記組成の現像液を充填し、30°Cに温度調節された現像部、版面に付着した現像液を取り除く水洗部、画線部保護のためのガム液(GW-3:三菱化学社製を2倍希釈したもの)処理部を備えたCTP自動現像機(Raptor Polymer:Glunz&Jensen社製)で現像処理を行い、平版印刷版を得た。

[0166] 平版印刷版の版面に記録された100%画像部において、膜減りが観察されない最低量の露光エネルギー量を記録エネルギーとし、感度の指標とした。記録エネルギーが小さい程高感度であることを表す。結果を表1に示す。

[0167] (現像液組成(下記添加剤を含有する水溶液))

- Aケイ酸カリ 8.0質量%
- ニューコールB-13SN:日本乳化剤(株)製 3.0質量%
- 苛性カリ pH=12.3となる添加量
- (耐刷性)

175線の画像を50 μJ/cm²で露光、現像して作製した平版印刷版を、印刷機(三菱重工業(株)製DAIYA1F-1)で、コート紙、印刷インキ(大日本インキ化学工業社製の、大豆油インキ”ナチュラルリス100”)及び湿し水(東京インク(株)製H液SG-51濃度1.5%)を用いて印刷を行い、ハイライト部の点細りの発生する印刷枚数を耐刷性の指標とした。結果を表1に示す。

[0168] [表1]

感光性平版印刷版材料	備考	色素	光重合開始剤	感度 (μJ/cm ²)	耐刷力 (枚)
1	実施例	D-9	I-1	10	20万枚以上
2	実施例	D-10	I-1	15	15万枚
3	実施例	D-17	I-1	10	20万枚以上
4	実施例	D-9	I-2	30	15万枚
5	実施例	D-10	I-2	20	20万枚以上
6	実施例	D-17	I-2	20	20万枚以上
7	比較例	DR-1	I-1	150	8万枚
8	比較例	DR-1	I-2	130	5万枚
9	比較例	DR-2	I-1	150	5万枚
10	比較例	DR-3	I-1	180	3万枚

[0169] I-1:2, 2' -ビス(2-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5' -テトラフェニルビイミダゾール

I-2: η -クメン-(η -シクロペンタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェート

DR-1:4-メチル-7-ジエチルアミノクマリン

DR-2:3-メトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン

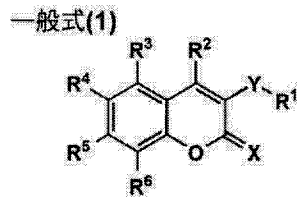
DR-3:3-スチリルカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン

表1から本発明の感光性平版印刷版材料は、感度、耐刷性に優れることが分かる。

請求の範囲

- [1] (A) 重合可能な、エチレン性二重結合含有化合物、(B) 光重合開始剤、(C) 高分子結合材、および(D) 吸収極大波長が350～450nmにある色素を含有する感光性組成物において、該(D) 吸収極大波長が350～450nmにある色素として下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする感光性組成物。

[化1]



[式中、 R^1 は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複素環基または $-\text{CH}=\text{CH}-R^{11}$ を表す。 R^{11} は置換基を有してもよいアルケニル基、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複素環基を表す。 R^2 及び R^3 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、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シル基を表す。 R^4 、 R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基を表す。 R^5 は $-\text{NR}^7\text{R}^8$ または $-\text{OR}^9$ を表す。 R^7 および R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、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を表す。また、 R^7 と R^4 、 R^8 と R^6 がそれぞれ結合して5～6員環を形成してもよい。 R^9 は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を表す。 X は酸素原子または硫黄原子を表す。 Y は、 $-\text{CR}^{10}\text{R}^{11}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ を表す。 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。]

- [2] 前記一般式(1)で表される化合物の R^5 が前記 $-\text{NR}^7\text{R}^8$ であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の感光性組成物。
- [3] 前記(B) 光重合開始剤として鉄アレーン錯体化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1または第2項に記載の感光性組成物。
- [4] 前記(B) 光重合開始剤としてビイミダゾール化合物を含有することを特徴とする請求

の範囲第1または第2項に記載の感光性組成物。

- [5] 請求の範囲第1～第4項のいずれか1項に記載の感光性組成物からなる感光層を支持体上に有することを特徴とする感光性平版印刷版材料。
- [6] 請求の範囲第5項に記載の感光性平版印刷版材料に、発光波長が350nmから450nmの範囲にあるレーザー光で、画像露光を行い画像を形成することを特徴とする感光性平版印刷版材料の画像形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, G03F7/029(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004, G03F7/029, G03F7/00, C08F2/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-91844 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 07 April, 2005 (07.04.05), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2002-214784 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 July, 2002 (31.07.02), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 10-10714 A (Konica Corp.), 16 January, 1998 (16.01.98), Full text (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
19 July, 2006 (19.07.06)

Date of mailing of the international search report
01 August, 2006 (01.08.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313053

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-227547 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 02 September, 1997 (02.09.97), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 9-80751 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 March, 1997 (28.03.97), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 8-129258 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 May, 1996 (21.05.96), Full text & EP 704764 A1 & US 5738974 A	1-6
A	JP 2001-294585 A (Kabushiki Kaisha Hayashibara Seibutsu Kagaku Kenkyusho), 23 October, 2001 (23.10.01), Full text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, G03F7/029(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03F7/004, G03F7/029, G03F7/00, C08F2/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2006年
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年
 日本国登録実用新案公報 1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 5 - 9 1 8 4 4 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2 0 0 5 . 0 4 . 0 7 , 全文 (ファミリーなし)	1 - 6
A	J P 2 0 0 2 - 2 1 4 7 8 4 A (三菱化学株式会社) 2 0 0 2 . 0 7 . 3 1 , 全文 (ファミリーなし)	1 - 6
A	J P 1 0 - 1 0 7 1 4 A (コニカ株式会社) 1 9 9 8 . 0 1 . 1 6 , 全文 (ファミリーなし)	1 - 6

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 19.07.2006	国際調査報告の発送日 01.08.2006
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中澤 俊彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H	9221
---	--	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 9-227547 A (三井東圧化学株式会社) 1997. 09. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 9-80751 A (三菱化学株式会社) 1997. 03. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 8-129258 A (三菱化学株式会社) 1996. 05. 21, 全文 & E P 704764 A1 & U S 5738 974 A	1-6
A	J P 2001-294585 A (株式会社林原生物化学研究所) 2001. 10. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-6