

(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2006-53316

(P2006-53316A)

(43) 公開日 平成18年2月23日(2006.2.23)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/11 (2006.01)</b>	G03F 7/11 501	2H025
<b>G03F 7/00 (2006.01)</b>	G03F 7/00 503	2H096

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2004-234451 (P2004-234451)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社
(22) 出願日	平成16年8月11日 (2004.8.11)		神奈川県南足柄市中沼210番地
		(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343 弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版の製版方法

(57) 【要約】

【課題】 処理性に優れ、特にレーザ光による描画に適した平版印刷版の製版方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に重合性感光層および保護層をこの順に積層してなる平版印刷版原版を、画像様露光し、アルカリ水溶液により現像する現像処理工程を含む平版印刷版の製版方法において、前記保護層が、分子内に酸基または酸基の塩を有するポリビニルアルコールを含み、かつ前記保護層が、前記現像処理工程時、アルカリ水溶液中に溶出除去されることを特徴とする平版印刷版の製版方法。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

支持体上に重合性感光層および保護層をこの順に積層してなる平版印刷版原版を、画像様露光し、アルカリ水溶液により現像する現像処理工程を含む平版印刷版の製版方法であって、前記保護層が、分子内に酸基または酸基の塩を有するポリビニルアルコールを含み、かつ前記保護層が、前記現像処理工程時、アルカリ水溶液中に溶出除去されることを特徴とする平版印刷版の製版方法。

## 【請求項2】

前記酸基または酸基の塩を構成する酸基が、カルボン酸またはスルホン酸であることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版の製版方法。

10

## 【請求項3】

前記画像様露光が、300nmから1100nmの範囲に発光波長を有するレーザーによる露光であることを特徴とする請求項1または2に記載の平版印刷版の製版方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は平版印刷版の製版方法に関し、処理性に優れ、特にレーザー光による描画に適した平版印刷版の製版方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、平版印刷版としては、親水性表面を有する支持体上に感光性樹脂層を設けた構成を有し、その製版方法として、通常は、リスフィルムを介して面露光（マスク露光）した後、非画像部を現像液により除去することにより所望の印刷版を得ていた。しかし近年のデジタル化技術により、レーザー光のような指向性の高い光をデジタル化された画像情報にしたがって版面に走査することで、リスフィルムを介することなく直接版面に露光処理を行うコンピュータトゥプレート（CTP）技術が開発され、またこれに適応した感光性平版印刷版が開発されている。

20

このようなレーザー光による露光に適した感光性平版印刷版として、重合性感光層を用いた感光性平版印刷版を挙げることができる。重合性感光層は光重合開始剤または重合開始系（以下、単に開始剤または開始系ともいう）を選択することで、他の従来の感光層に比べ高感度化が容易であるためである。

30

## 【0003】

これら重合性感光層は大気中の酸素の影響で、ラジカル反応が停止されることが確認されており、このような感光性層を有する平版印刷版は大気中の酸素を遮断する目的で、酸素透過性が極めて低い保護層を感光性層表面上に塗設する必要がある。

## 【0004】

特許文献1（特開2003-98674号公報）には、支持体上に、光重合開始剤、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および高分子バインダーを含有する感光層、および酸素透過率が $1 \times 10^{-15} [ \text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg} ]$ 以上の保護層を順次有する光重合性平版印刷版が開示されているが、ここでは、保護層としてケン化度が極めて高いポリビニルアルコールを主体とした保護層を使用していた。

40

## 【0005】

このような、ケン化度が高いポリビニルアルコールは、酸素遮断能力は優れているものの、アルカリ現像液中では一旦溶解した後、時間経時するに伴い、再析出し、ゲル状沈殿物が現像槽に蓄積し、現像液の使用日数が短くなり液交換頻度が増えたり、沈殿物が現像時版材に付着するなどし、印刷トラブルの原因になることが確認されている。そのため一般的には現像処理前に水洗等によって予めこの保護層を除去する方式が採用されている。この場合は、現像槽の前に水洗槽を設けたタイプの自動現像機が採用される。しかしスペース、価格面を考慮すると、水洗槽のない自動現像機に対応する系にすることが好ましい。

50

## 【0006】

【特許文献1】特開2003-98674号公報

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明の目的は、処理性に優れ、特にレーザー光による描画に適した平版印刷版の製版方法の提供にある。

【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者らは、鋭意検討した結果、下記構成により前記目的を達成することに成功した 10

。即ち、本発明は以下の通りである。

(1) 支持体上に重合性感光層および保護層をこの順に積層してなる平版印刷版原版を、画像様露光し、アルカリ水溶液により現像する現像処理工程を含む平版印刷版の製版方法であって、前記保護層が、分子内に酸基または酸基の塩を有するポリビニルアルコールを含み、かつ前記保護層が、前記現像処理工程時、アルカリ水溶液中に溶出除去されることを特徴とする平版印刷版の製版方法。

(2) 前記酸基または酸基の塩を構成する酸基がカルボン酸またはスルホン酸であることを特徴とする前記(1)に記載の平版印刷版の製版方法。

(3) 前記画像様露光が、300nmから1100nmの範囲に発光波長を有するレーザによる露光であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の平版印刷版の製版方法。 20

## 【0009】

また、次の構成も好ましい。

前記保護層が、現像処理前に水洗されることなく、現像処理工程時、アルカリ水溶液中に溶出除去されることを特徴とする前記(1)に記載の平版印刷版の製版方法。

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明によれば、水洗槽のないタイプの自動現像機においても、安定で長期間処理が可能であり、特にレーザー光による描画に適した平版印刷版の製版方法が提供される。 30

【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

(保護層)

本発明において、酸素の重合禁止作用を防止するために酸素遮断性の保護層(オーバーコート層)が設けられる。

また、本発明においてこの保護層の塗布質量は0.7~3.0g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。塗布質量を0.7g/m<sup>2</sup>以上にすることによって、感度をさらに向上させることができ、3.0g/m<sup>2</sup>以下にすることによって、処理プロセスの負担をより軽減することができる。

## 【0012】

本発明においては酸素遮断性の保護層として、分子内に酸基または酸基の塩を有するポリビニルアルコール(以下、変性ポリビニルアルコールと言うことがある)を使用する。 40

上記酸基とは、プロトンを放出できるアニオン性の基を意味する。酸基を構成する酸の例としては、カルボン酸、スルホン酸およびリン酸等を挙げることができる。中でもカルボン酸またはスルホン酸基が好ましい。酸基は、カチオンと共に塩を構成していてもよい。カチオンとしては、金属イオンが好ましく、ナトリウムイオンのようなアルカリ金属イオンが特に好ましい。なお、変性ポリビニルアルコールは、酸基が遊離の状態よりも塩の状態である方が、分子の構造として安定である。本発明に用いるポリビニルアルコールの製造では、以上のような酸残基または酸残基の塩をポリビニルアルコールの分子内に導入する。従って、このポリビニルアルコールは、変性ポリビニルアルコール(変性ポバール 50

)の一種である。変性ポバールについては、「ポバール(改訂版)」(高分子刊行会)280~285頁に記載がある。通常のポリビニルアルコールは、一般にポリ酢酸ビニルをケン化することにより製造する。酸基の導入は、(1)ポリ酢酸ビニルの製造における共重合変性および(2)通常のポリビニルアルコールの製造後における後変性の二通りの方法が可能である。

【0013】

(1)の共重合変性では、酢酸ビニルとエチレン性不飽和基を有する有機酸(またはその誘導体)とを共重合する。エチレン性不飽和有機酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸およびスチレンスルホン酸等を挙げることができる。有機酸の誘導体とは、塩、エステル、アミドあるいは酸無水物のいずれかの状態を意味する。例えば、アクリルアミド、メタクリルアミドやN,N-ジメチルアクリルアミドのような、エチレン性不飽和有機酸アミドも利用できる。酢酸ビニルとエチレン性不飽和基を有する有機酸とのコポリマーを、通常のポリビニルアルコールと同様にケン化することにより、酸基を有するポリビニルアルコールが製造される。なお、有機酸が、エステル、アミドあるいは酸無水物の状態である場合は、このケン化の処理において加水分解が起こり、酸基がエステル、アミドあるいは酸無水物の結合から生成する。

10

【0014】

(2)の後変性では、二官能以上の酸(二塩基酸、三塩基酸、四塩基酸)をポリビニルアルコールの水酸基と反応させる。これにより、酸の複数の官能基の一つを水酸基とエステル結合させ、残りの酸官能基を遊離した状態にする。酸としては、二官能以上のカルボン酸(ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸)が好ましい。二官能以上のカルボン酸は、無水物の状態で使用することができる。例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水コハク酸、無水アジピン酸および無水イタコン酸が利用できる。

20

【0015】

変性ポリビニルアルコールは、(1)と(2)のどちらの方法で製造しても、本発明において有効である。ただし、(2)の後変性の方が、製造または市販品の入手が容易である。

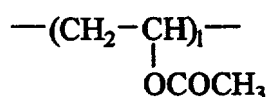
変性ポリビニルアルコールの分子量は、3000~50万の範囲であることが好ましい。変性ポリビニルアルコールには、酢酸ビニルのユニットが残存していてもよい。すなわち、ケン化度は100%である必要はない。また、ケン化度が100%のポリビニルアルコールの製造は困難である。ただし、ケン化度は70%以上であることが好ましく、90%以上であることがさらに好ましい。以上のように、本発明で用いる変性ポリビニルアルコールは、一般に、(A)酢酸ビニルのユニット、(B)ビニルアルコールのユニットおよび(C)酸基のユニットの三種類のユニットからなるコポリマーである。コポリマー中の各ユニットの配置は、グラフトでもよいが、ランダムである方が好ましい。各ユニットの好ましい例を以下の式で表す。

30

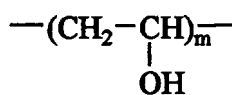
【0016】

## 【化1】

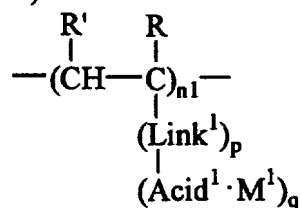
(A)



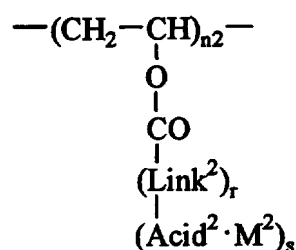
(B)



(C1)



(C2)



10

20

30

40

## 【0017】

上記式(A)は酢酸ビニルのユニットを意味する。lは、 $l + m + n1$  (または  $n2$ ) の総和(重合度)の30%以下であることが好ましく、10%以下であることがさらに好ましい。(A)の酢酸ビニルのユニットは、存在していなくとも(lが0であっても)、本発明の効果は得られる。式(B)はビニルアルコールのユニットを意味する。式(C1)は、前記(1)の共重合変性によって導入した酸基のユニットである。式(C1)において、Rは水素原子、アルキル基またはカルボン酸基もしくはその塩である。R'は水素原子またはカルボン酸基もしくはその塩である。アルキル基は炭素原子数6以下の低級アルキル基であることが好ましく、メチルであることが特に好ましい。Link<sup>1</sup>はq+1価の連結基である。連結基は、炭化水素残基であることが好ましい。pは0または1である。p=0、すなわち連結基はなくてもよい。qは自然数であり、一般に1または2である。Acid<sup>1</sup>は酸基(例、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基)である。M<sup>1</sup>は、カチオンである。カチオンは、プロトンまたはアルカリ金属イオンであることが好ましい。n1は、 $l + m + n1$ の総和(重合度)に対して、0.1乃至20%の範囲であることが好ましく、0.5乃至10%の範囲であることがさらに好ましい。(1)の共重合変性により製造した変性ポリビニルアルコールの具体例を、上記式(A)、(B)および(C1)の規定を引用して以下に挙げる。

## 【0018】

## 【表1】

表1

No.	l	m	n1	R'	R	Link <sup>1</sup>	p	Acid <sup>1</sup>	M <sup>1</sup>	q
(10)	17	600	13	COOH	H	—	0	COO <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	1
(11)	20	700	20	H	COOH	CH <sub>2</sub>	1	COO <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	1
(12)	15	550	11	COONa	H	—	0	COO <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	1
(13)	22	450	25	H	CH <sub>3</sub>	—	0	COO <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	1

50

## 【0019】

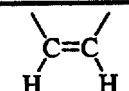
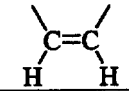
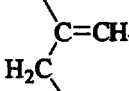
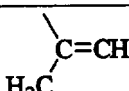
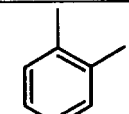
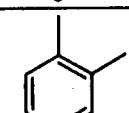
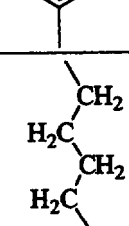
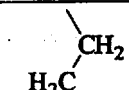
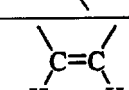
式(C2)は、前記(2)の後変性によって導入した酸基のユニットである。式(C2)において、Link<sup>2</sup>はs+1個の連結基である。連結基は、炭化水素残基であることが好ましい。rは0または1である。r=0、すなわち連結基はなくてもよい。sは自然数であり、一般に1または2である。Acid<sup>2</sup>は酸基(例、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基)である。M<sup>2</sup>は、カチオンである。カチオンは、プロトンまたはアルカリ金属イオンであることが好ましい。n2は、1+m+n2の総和(重合度)に対して、0.1乃至20%の範囲であることが好ましく、0.5乃至10%の範囲であることがさらに好ましい。(2)の後変性により製造した変性ポリビニルアルコールの具体例を、上記式(A)、(B)および(C2)の規定を引用して以下に挙げる。

10

## 【0020】

## 【表2】

表2

No.	l	m	n2	Link <sup>2</sup>	(変性)	r	Acid <sup>2</sup>	M <sup>2</sup>	s
(1)	18	570	12		(マレイン酸)	1	COO <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	1
(2)	60	926	14		(マレイン酸)	1	COO <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	1
(3)	40	941	19		(イタコン酸)	1	COO <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	1
(4)	49	644	7		(イタコン酸)	1	COO <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	1
(5)	40	737	23		(フタル酸)	1	COO <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	1
(6)	36	834	30		(トリメリット酸)	1	COO <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	2
(7)	33	1040	27		(アゾビシコン酸)	1	COO <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	1
(8)	80	1853	67		(コハク酸)	1	COO <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	1
(9)	21	665	14		(マレイン酸)	1	COO <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	1

20

30

40

## 【0021】

本発明の変性ポリビニルアルコールとして、市販品を用いてもよい。市販品の例としては、クラレポパールKM-118、KL-118、KL-318、KL-506、KM-106、KM-118、KM-618、SK-5102(クラレ(株)製)、ゴーセナルT、ゴーセランL-3266(日本合成化学工業(株)製)を挙げる事ができる。二

50

種類以上の変性ポリビニルアルコールを併用してもよい。保護層中の変性ポリビニルアルコールの使用量は、 $0.5 \text{ g/m}^2$ から $3.0 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $0.7 \text{ g/m}^2$ から $2.9 \text{ g/m}^2$ の範囲、さらに好ましくは $1.0 \text{ g/m}^2$ から $2.5 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

#### 【0022】

本発明において酸素遮断性の保護層を塗布する際に用いる溶媒としては、純水が好ましいが、メタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類を純水と混合してもよい。そして塗布溶液中の固形分の濃度は1~20質量%が好適である。本発明における上記酸素遮断性の保護層には、さらに塗布性を向上させるための界面活性剤、皮膜の物性を改良するための水溶性の可塑剤等の公知の添加剤を加えてもよい。水溶性の可塑剤としては、たと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、ソルビトール等がある。また、水溶性の(メタ)アクリル系ポリマーなどを添加してもよい。その被覆量は乾燥後の質量で $0.01 \text{ g/m}^2$ ~約 $2 \text{ g/m}^2$ の範囲が好適である。より好ましくは $0.1 \text{ g/m}^2$ ~ $1.0 \text{ g/m}^2$ である。

10

#### 【0023】

##### [平版印刷版原版]

次に、本発明で使用する、例えば300nmから1100nmの波長域に分光感度を有するネガ型平版印刷版原版について、その構成を順次説明する。

#### 【0024】

##### [支持体]

最初に、本発明で使用するネガ型平版印刷版原版の支持体について説明する。

本発明で使用され得る支持体は、表面が親水性であれば如何なるものでも使用され得るが、寸度的に安定な板状物が好ましく、例えば、紙、プラスチック(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、また、例えばアルミニウム(アルミニウム合金も含む。)、亜鉛、銅等のような金属またはその合金(例えばケイ素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルとの合金)の板、更に、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酪酸酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等のようなプラスチックのフィルム、上記の如き金属または合金がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルム等が挙げられる。これらの支持体のうち、アルミニウム板は寸度的に著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。更に、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。通常その厚さは $0.05 \text{ m}$ ~ $1 \text{ m}$ 程度である。

20

30

#### 【0025】

また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、後述する砂目立て処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、燐酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理等の表面処理がなされていることが好ましい。

##### [砂目立て処理]

砂目立て処理方法は、特開昭56-28893号公報に開示されているような機械的砂目立て、化学的エッチング、電解グレイン等がある。更に塩酸または硝酸電解液中で電気化学的に砂目立てする電気化学的砂目立て方法、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て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砂目立てするブラシグレイン法のような機械的砂目立て法を用いることができ、上記砂目立て方法を単独あるいは組み合わせて用いることもできる。

40

その中でも本発明において有用に使用される表面粗さを作る方法は、塩酸または硝酸電解液中で化学的に砂目たてする電気化学的方法であり、適する電流密度は $100 \text{ C/dm}^2$ ~ $400 \text{ C/dm}^2$ の範囲である。さらに具体的には、0.1~50%の塩酸または硝酸

50

を含む電解液中、温度 20 ~ 100、時間 1 秒 ~ 30 分、電流密度 100 C / dm<sup>2</sup> ~ 400 C / dm<sup>2</sup> の条件で電解を行うことが好ましい。

【0026】

このように砂目立て処理され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る。酸をエッチング剤として用いる場合は、微細構造を破壊するのに時間がかかり、工業的に本発明を適用するに際しては不利であるが、アルカリをエッチング剤として用いることにより改善できる。

本発明において好適に用いられるアルカリ剤は、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、水酸化リチウム等が挙げられ、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ 1 ~ 50 質量%、20 ~ 100 であり、アルミニウムの溶解量が 5 ~ 20 g / m<sup>3</sup> となるような条件が好ましい。

エッチングの後、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。用いられる酸としては、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が挙げられる。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 ~ 90 の温度の 15 ~ 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。

尚、本発明において好ましいアルミニウム支持体の表面粗さ（Ra）は、0.3 ~ 0.7 μm である。

【0027】

[陽極酸化処理]

以上のようにして処理されたアルミニウム支持体は、さらに陽極酸化処理が施される。陽極酸化処理は、当該技術分野において従来より行われている方法で行うことができる。

具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはこれらの二種以上を組み合わせ、水溶液または非水溶液中でアルミニウムに直流または交流を流すと、アルミニウム支持体表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。

【0028】

陽極酸化処理の条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液の濃度が 1 ~ 80%、液温 5 ~ 70、電流密度 0.5 ~ 60 アンペア / dm<sup>2</sup>、電圧 1 ~ 100 V、電解時間 10 ~ 100 秒の範囲が適当である。

これらの陽極酸化処理のうちでも特に英国特許第 1, 412, 768 号明細書に記載されている、硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法、および、米国特許第 3, 511, 661 号明細書に記載されているリン酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。

本発明においては、陽極酸化皮膜は 1 ~ 10 g / m<sup>2</sup> であることが好ましい。より好ましくは、1.5 ~ 7 g / m<sup>2</sup> であり、更に好ましくは、2 ~ 5 g / m<sup>2</sup> である。

【0029】

更に、本発明においては、支持体は、砂目立て処理および陽極酸化後に、封孔処理を施されてもよい。かかる封孔処理は、熱水および無機塩または有機塩を含む熱水溶液への基板の浸漬並びに水蒸気浴などによって行われる。また本発明で使用される支持体には、アルカリ金属珪酸塩によるシリケート処理や、それ以外の処理、たとえば弗化ジルコニウム酸カリウム、燐酸塩等の水溶液への浸漬処理などの表面処理が施されてもよい。

【0030】

本発明においては、支持体（アルミニウムの場合には、上記の如く適宜表面処理を施されたアルミニウムが好ましい）上に、例えば重合性感光性組成物からなる重合性感光層を塗工し、次いで保護層を塗工することで、ネガ型平版印刷版原版が形成されるが、重合性感光層を塗工する前に必要に応じて有機または無機の下塗層を設けてもよいし、特開平 7 - 159983 号公報に開示されているようなラジカルによって付加反応を起こし得る官能基を共有結合させたゾル - ゲル処理を施してもよい。

10

20

30

40

50



## 【0031】

有機下塗層を形成する物質としては、水溶性の樹脂、例えばポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩（例えば硼酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等が挙げられる。

更に具体的には、有機下塗層に用いられる有機化合物としては例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸等のアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸等の有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸等の有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸等の有機ホスフィン酸、グリシンや -アラニン等のアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、二種以上混合して用いてもよい。

10

## 【0032】

この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液を支持体上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、支持体を浸漬して上記有機化合物を吸着させ、しかる後、水等

20

## 【0033】

これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウム等の塩基性物質や、塩酸、リン酸等の酸性物質によりpHを調節し、pH1~12の範囲で使用することもできる。また、ネガ型平版印刷版原版の調子再現性改良のために、黄色染料を添加する

30

有機下塗層の乾燥後の被覆量は、2~200mg/m<sup>2</sup>が好適であり、より好ましくは5~100mg/m<sup>2</sup>である。上記範囲内において十分な耐刷性が得られる。

## 【0034】

また、無機下塗層に用いられる物質としては、酢酸コバルト、酢酸ニッケル、フッ化チタン酸カリウム等の無機塩等が挙げられ、この無機下塗層の設け方は、上記した有機下塗層と同様である。

## 【0035】

## 〔重合性感光層〕

本発明で使用される平版印刷版原版の重合性感光層は、少なくとも300nmから1100nmの波長域に分光感度を有する。現在汎用として用いられるレーザ光源を考慮した場合、より好ましい分光感度領域は、300nmから550nmの波長範囲と、760nmから1100nmの波長範囲のいずれかである。さらに好ましくは下記(i)~(iii)を含有して構成されるネガ型平版印刷版原版である。

40

(i) 300nmから550nmの波長域または760nmから1100nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素、

(ii) 光重合開始剤、好ましくはチタノセン化合物、および

(iii) エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物

これらにつき、順次説明する。

## 【0036】

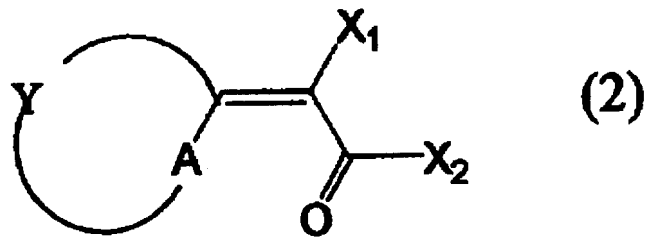
50

## 〔増感色素〕

まず、本発明で使用されるネガ型平版印刷版原版に用いられる300nmから550nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素について説明する。この様な増感色素としては、例えば、下記一般式(2)に示されるメロシアニン色素類、下記一般式(3)で示されるベンゾピラン類、クマリン類、下記一般式(4)で表される芳香族ケトン類、下記一般式(5)で表されるアントラセン類、等を挙げることができる。

【0037】

〔化2〕



10

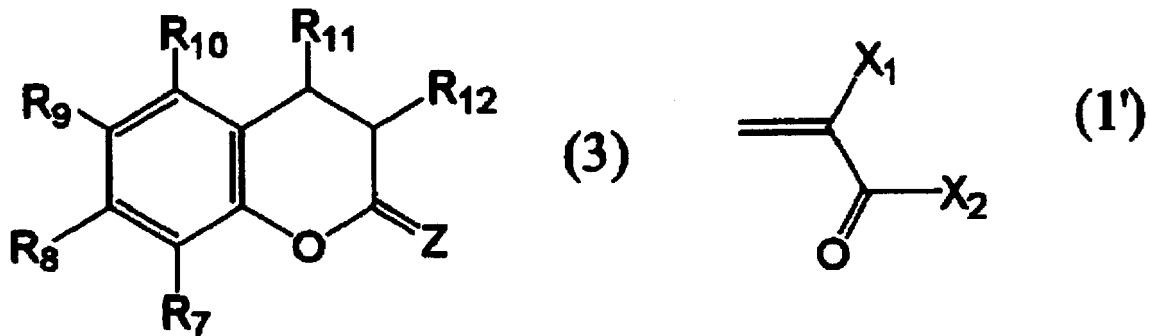
【0038】

(式中、AはS原子もしくは、NR<sub>6</sub>を表し、R<sub>6</sub>は一価の非金属原子団を表し、Yは隣接するAおよび、隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は互いに結合して色素の酸性核を形成してもよい。)

20

【0039】

〔化3〕



30

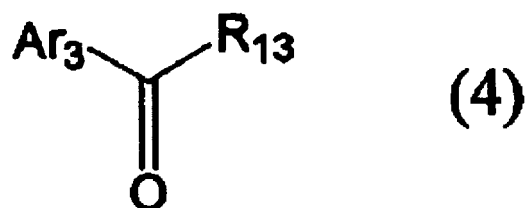
【0040】

(式中、=Zは、カルボニル基、チオカルボニル基、イミノ基または上記部分構造式(1')で表されるアルキリデン基を表し、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は一般式(2)と同義であり、R<sub>7</sub>~R<sub>12</sub>はそれぞれ独立に一価の非金属原子団を表す。)

40

【0041】

〔化4〕



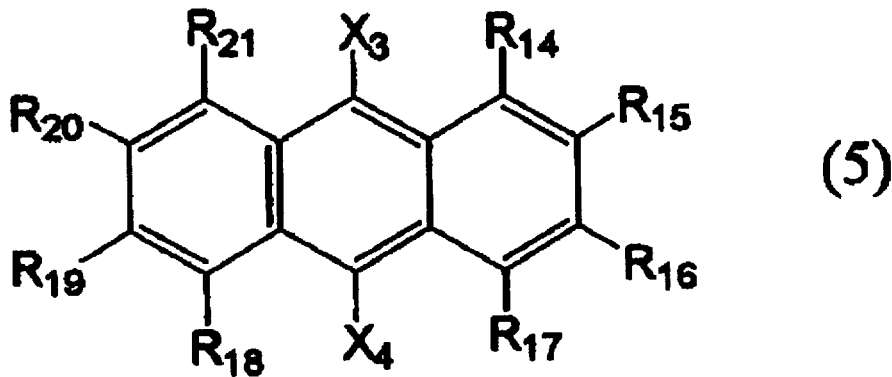
【0042】

50

(式中  $A r_3$  は、置換基を有していてもよい芳香族基またはヘテロ芳香族基を表し、 $R_{13}$  は一価の非金属原子団を表す。より好ましい  $R_{13}$  は、芳香族基またはヘテロ芳香族基であって、 $A r_3$  と  $R_{13}$  が互いに結合して環を形成してもよい。)

【0043】

【化5】



10

【0044】

(式中、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $R_{14} \sim R_{21}$  はそれぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、より好ましい  $X_3$ 、 $X_4$  はハメットの置換基定数が負の電子供与性基である。)

20

【0045】

一般式(2)から(5)における、 $X_1$  から  $X_4$ 、 $R_6$  から  $R_{21}$  で表される一価の非金属原子団の好ましい例としては、水素原子、アルキル基(例えば、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、クロロメチル基、プロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキシエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N,N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N,N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、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、p-メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、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)、アリール基(例えば、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリ

30

40

50

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)、ヘテロアリール基(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、フェノキサジン等)、アルケニル基(例えばビニル基、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)、アルキニル基(例えば、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)、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N-アルキルウレイド基、N,N-ジアルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N,N-ジアリールウレイド基、N-アルキル-N-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N-アルキル-N-アルキルウレイド基、N-アルキル-N-アリールウレイド基、N,N-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N,N-ジアリール-N-アルキル-N-アリールウレイド基、N-アルキル-N-アリール-N-アルキルウレイド基、N-アルキル-N-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-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、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO<sub>3</sub>H)およびその共役塩基(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、ホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)およびその共役塩基(以下、ホスフォナト基と称す)、ジアルキルホスフォノ基(-PO<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub>)、ジアリールホスフォ

10

20

30

40

50



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)、チアゾリン類(例えば、チアゾリン、4-メチルチアゾリン等)、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)等を挙げるができる。

10

20

30

40

50

## 【0048】

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あげることができる。

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ベンゾジチオール類、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を挙げるができる。

## 【0049】

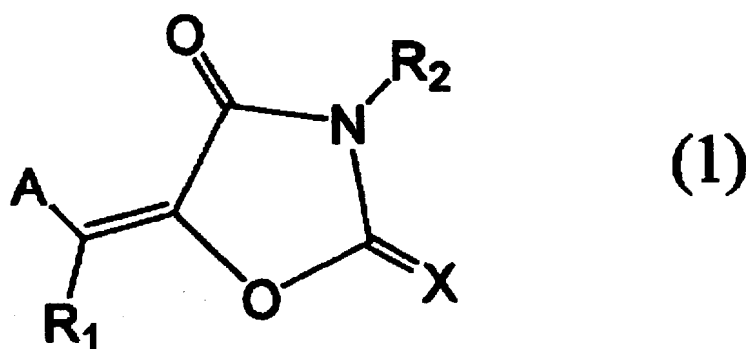
以上、述べた複素環に関する説明に用いた記述は、便宜上、慣例上、複素環母骨格の名称を用いたが、増感色素の塩基性骨格部分構造をなす場合は例えばベンゾチアゾール骨格の場合は3-置換-2(3H)-benzothiazolylidene基のように、不飽和度を一つ下げたアルキリデン型の置換基形で導入される。

## 【0050】

360nmから450nmの波長域に吸収極大を持つ増感色素のうち、高感度の観点からより好ましい色素は下記一般式(1)で表される色素である。

## 【0051】

## 【化6】



## 【0052】

(一般式(1)中、Aは置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、Xは酸素原子、硫黄原子またはN-(R<sub>3</sub>)をあらわす。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>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とR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>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結合してもよい。)

【0053】

一般式(1)について更に詳しく説明する。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>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、好ましくは、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子を表す。

【0054】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>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。

【0055】

置換アルキル基の置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシル基、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、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO<sub>3</sub>H)およびその共役塩基(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

10

20

30

40

50

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、ホスフォノ基 ( - P O<sub>3</sub>H<sub>2</sub> ) およびその共役塩基基 ( 以下、ホスフォナト基と称す )、ジアルキルホスフォノ基 ( - P O<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub> )、ジアリールホスフォノ基 ( - P O<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub> )、アルキルアリールホスフォノ基 ( - P O<sub>3</sub>(alkyl)(aryl) )、モノアルキルホスフォノ基 ( - P O<sub>3</sub>H(alkyl) ) およびその共役塩基基 ( 以後、アルキルホスフォナト基と称す )、モノアリールホスフォノ基 ( - P O<sub>3</sub>H(aryl) ) およびその共役塩基基 ( 以後、アリールホスフォナト基と称す )、ホスフォノオキシ基 ( - O P O<sub>3</sub>H<sub>2</sub> ) およびその共役塩基基 ( 以後、ホスフォナトオキシ基と称す )、ジアルキルホスフォノオキシ基 ( - O P O<sub>3</sub>(alkyl)<sub>2</sub> )、ジアリールホスフォノオキシ基 ( - O P O<sub>3</sub>(aryl)<sub>2</sub> )、アルキルアリールホスフォノオキシ基 ( - O P O<sub>3</sub>(alkyl)(aryl) )、モノアルキルホスフォノオキシ基 ( - O P O<sub>3</sub>H(alkyl) ) およびその共役塩基基 ( 以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す )、モノアリールホスフォノオキシ基 ( - O P O<sub>3</sub>H(aryl) ) およびその共役塩基基 ( 以後、アリールホスフォナトオキシ基と称す )、シアノ基、ニトロ基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

#### 【 0 0 5 6 】

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

#### 【 0 0 5 7 】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>として好ましいヘテロアリール基としては、窒素、酸素、硫黄原子の少なくとも一つを含有する単環、もしくは多環芳香族環が用いられ、特に好ましいヘテロアリール基の例としては、例えば、チオフェン、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、フェノキサジンや等があげられ、これらは、さらにベンゾ縮環してもよく、また置換基を有していてもよい。

#### 【 0 0 5 8 】

また、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>として好ましい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<sub>1</sub>C O - ) におけるG<sub>1</sub>としては、水素、ならびに上記のアルキル基、アリール基を挙げることができる。これら置換基の内、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、アリールチオ基、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 - アリー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、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 - アリールスルファモイル基、N - アルキル - N - アリールスルファモイル基、ホスフォノ基、ホスフォナト基、ジアルキルホスフォノ基、ジアリールホスフォノ基、モノアルキルホスフォノ基、アルキルホスフォナト基、モノアリールホスフォノ基、アリールホスフォナト基、ホスフォノオキシ基、ホスフォナトオキシ基、アリール基、アルケニル基が挙げられる。

## 【0059】

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事ができ、好ましくは炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキレン基を挙げる事ができる。

10

## 【0060】

該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<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>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、ブromoメチル基、2 - クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N - シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N - フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N - メチルベンゾイルアミノプロピル基、2 - オキソエチル基、2 - オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N - メチルカルバモイルエチル基、N, N - ジプロピルカルバモイルメチル基、N - (メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N - メチル - N - (スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N - エチルスルファモイルメチル基、N, N - ジプロピルスルファモイルプロピル基、N - トリルスルファモイルプロピル基、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、 $\alpha$  - 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、等を挙げる事ができる。

20

30

## 【0061】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>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事ができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、を挙げる事ができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

40

## 【0062】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>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、水素を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、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事ができる。この様な、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、ブromo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

50

ルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N - シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N - フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N - メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N - メチルカルバモイルフェニル基、N , N - ジプロピルカルバモイルフェニル基、N - (メトキシフェニル)カルバモイルフェニル基、N - メチル - N - (スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N - エチルスルファモイルフェニル基、N , N - ジプロピルスルファモイルフェニル基、N - トリルスルファモイルフェニル基、N - メチル - N - (ホスフォノフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基、ジエチルホスフォノフェニル基、ジフェニルホスフォノフェニル基、メチルホスフォノフェニル基、メチルホスフォナトフェニル基、トリルホスフォノフェニル基、トリルホスフォナトフェニル基、アリル基、1 - プロピニルメチル基、2 - プテニル基、2 - メチルアリルフェニル基、2 - メチルプロピニルフェニル基、2 - プロピニルフェニル基、2 - ブチニルフェニル基、3 - ブチニルフェニル基、等を挙げることができる。

10

## 【0063】

次に、一般式(1)におけるAについて説明する。Aは置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、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(1)中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>に記載したものと同様のものが挙げられる。

20

## 【0064】

本発明の一般式(1)で表される増感色素は、上に示したような酸性核や、活性メチレン基を有する酸性核と、置換、もしくは非置換の、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。

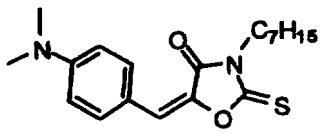
## 【0065】

以下に一般式(1)で表される化合物の好ましい具体例(D1)から(D38)を示す。また、酸性核と塩基性核を結ぶ2重結合による異性体については、どちらかの異性体に限定されるものではない。

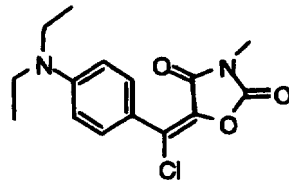
## 【0066】

30

【化 7】

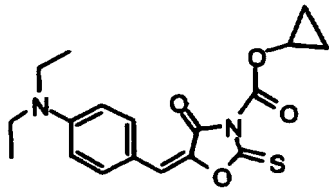


(D1)

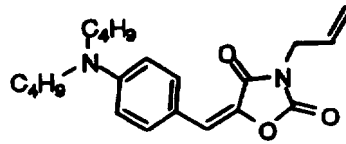


(D2)

10

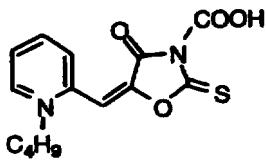


(D3)

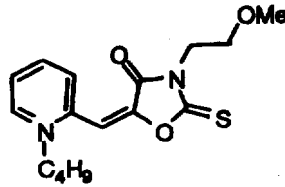


(D4)

20

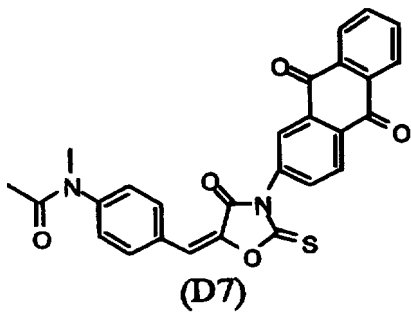


(D5)

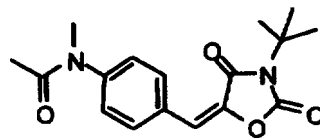


(D6)

30



(D7)

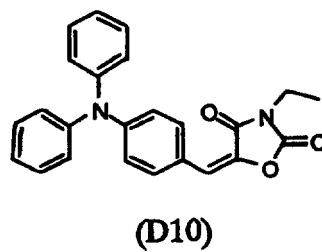
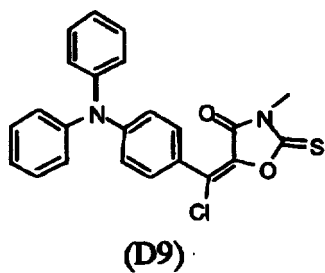


(D8)

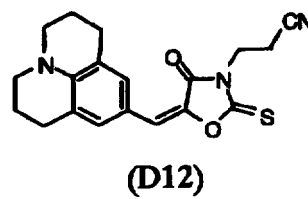
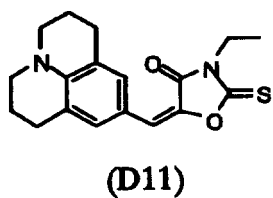
40

【 0 0 6 7 】

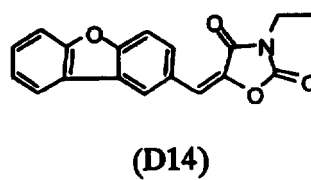
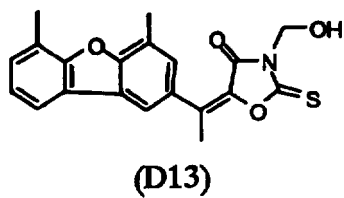
【化 8】



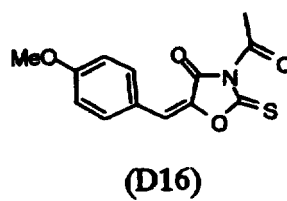
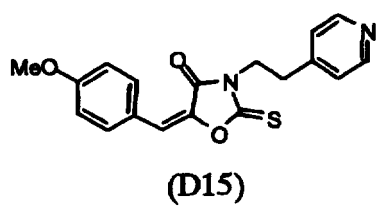
10



20

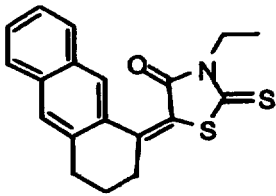


30

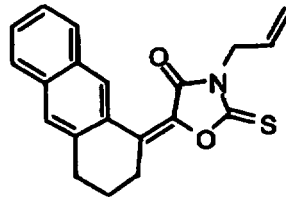


【 0 0 6 8 】

【化 9】

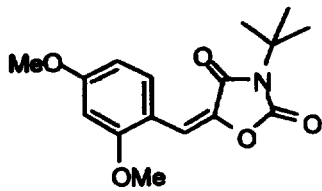


(D17)

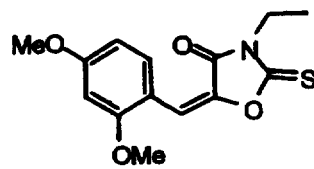


(D18)

10

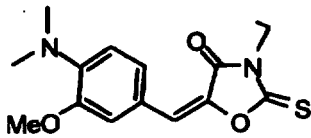


(D19)

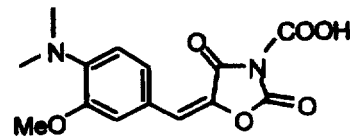


(D20)

20

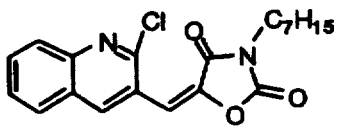


(D21)

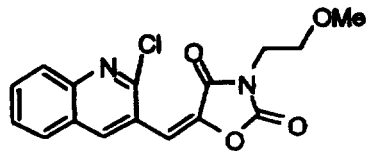


(D22)

30



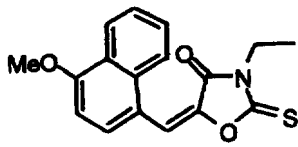
(D23)



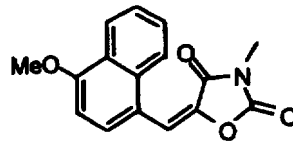
(D24)

【 0 0 6 9 】

【化 1 0】

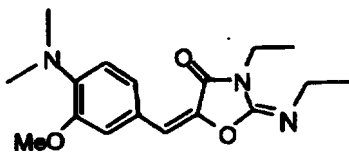


(D25)

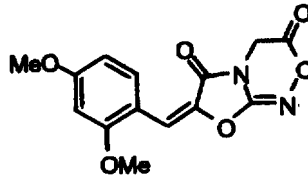


(D26)

10



(D27)

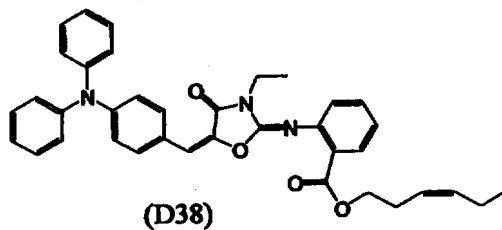
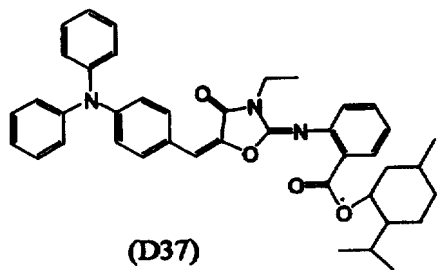
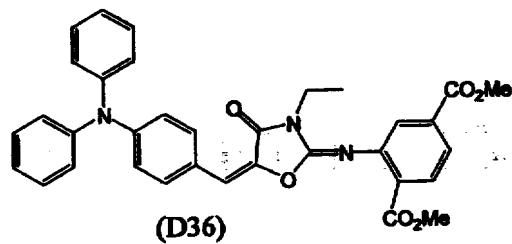
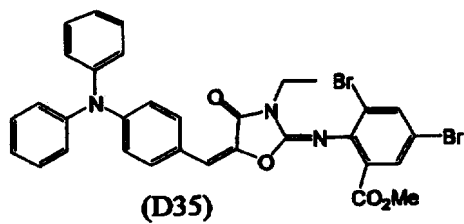
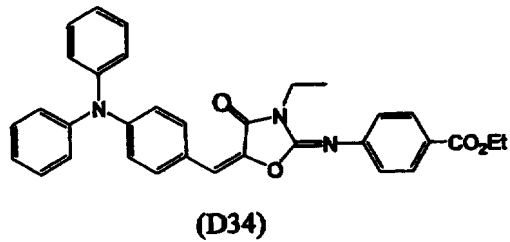
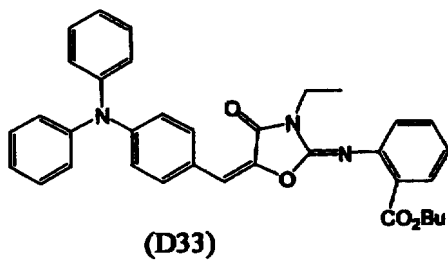
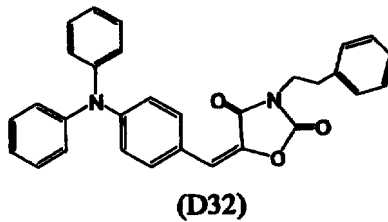
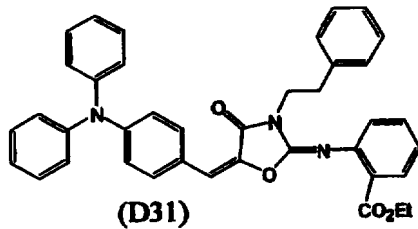
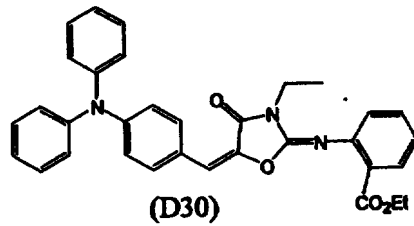
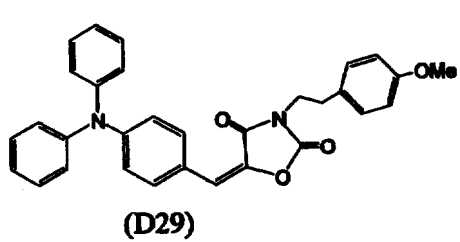


(D28)

20

【 0 0 7 0】

## 【化 1 1】



10

20

30

40

## 【0071】

引き続き、760 nmから1100 nmの波長域に分光感度を有する、増感色素について説明する。

本発明の重合性感光層を赤外線を発するレーザーで記録する場合には、赤外線露光により熱を発生する化合物（以下、適宜、赤外線吸収剤と称する）を添加することが好ましい。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おり、この際発生した熱により、ラジカル発生剤が分解し、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760 nmから1100 nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。

## 【0072】

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

50

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、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、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、金属チオレート錯体など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号の各公報等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号の各公報等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号の各公報等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号明細書に記載のシアニン染料等を挙げることができる。

10

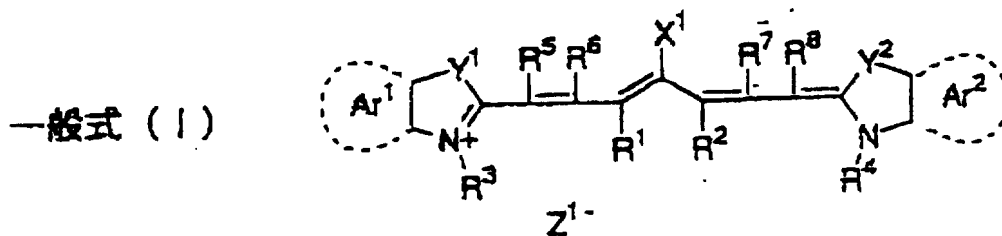
## 【0073】

また、米国特許第5,156,938号明細書に記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号明細書に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(米国特許第4,327,169号)公報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号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号公報、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。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が挙げられる。さらに、シアニン色素が好ましく、特に下記一般式(I)で示されるシアニン色素が最も好ましい。

20

## 【0074】

## 【化12】



30

## 【0075】

一般式(I)中、 $X^1$ は、ハロゲン原子、 $X^2-L^1$ または $NL^2L^3$ を示す。ここで、 $X^2$ は酸素原子または、硫黄原子を示し、 $L^1$ は、炭素原子数1~12の炭化水素基を示し、 $L^2$ 及び $L^3$ はそれぞれ独立に炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。 $R^1$ および $R^2$ 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、 $R^1$ および $R^2$ 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、 $R^1$ と $R^2$ とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

40

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ 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。 $Y^1$ 、 $Y^2$ は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 $R^3$ 、 $R^4$ 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

50



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、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は、それぞれ同じでも異なっていても良く、水素原子または炭素原子数 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<sup>1-</sup>は、対アニオンを示す。ただし、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、Z<sup>1-</sup>は必要ない。好ましいZ<sup>1-</sup>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、およ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、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

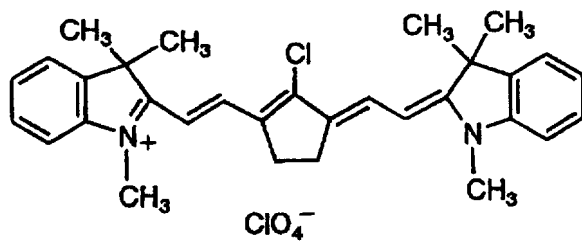
【0076】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(I)で示されるシアニン色素の具体例として、下記の[IR-1]~[IR-12]を挙げることができるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0077】

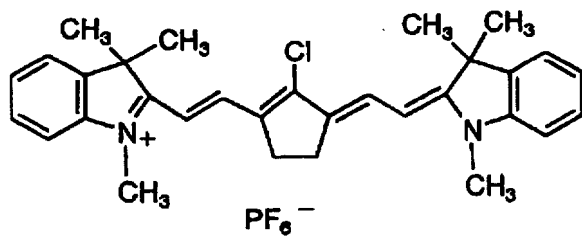
【化 1 3】

[IR-1]

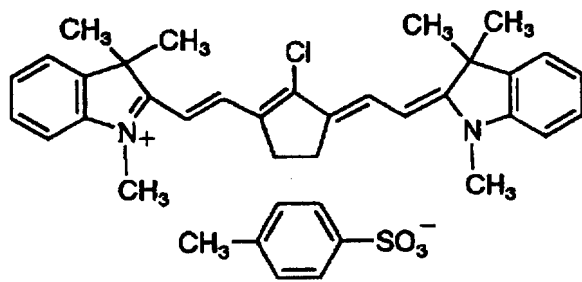


10

[IR-2]

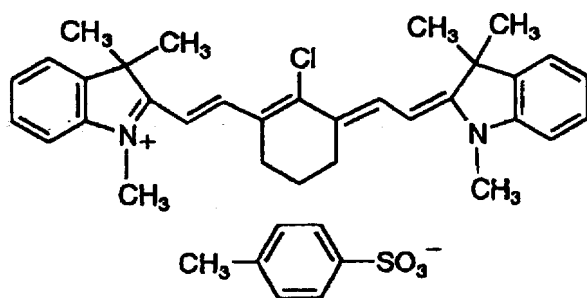


[IR-3]



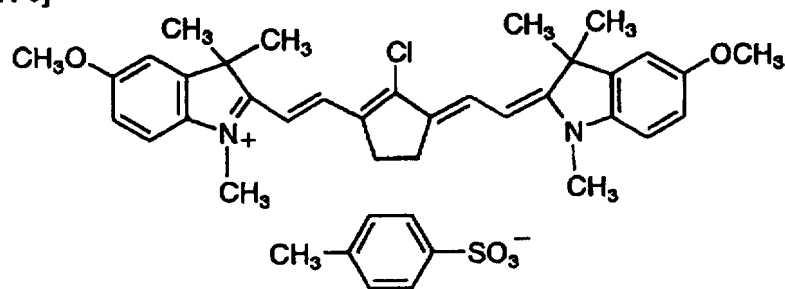
20

[IR-4]



30

[IR-5]

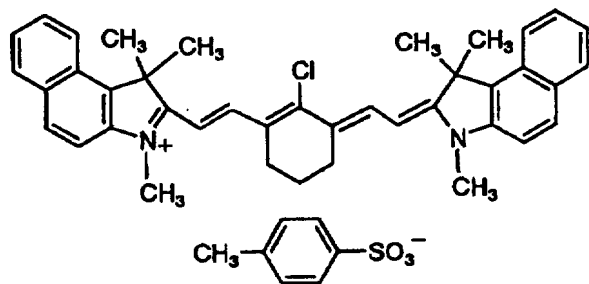


40

【 0 0 7 8 】

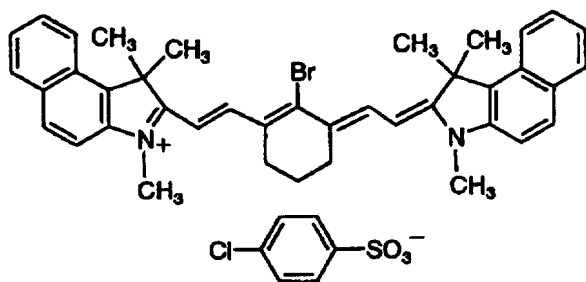
【化 1 4】

【IR-6】



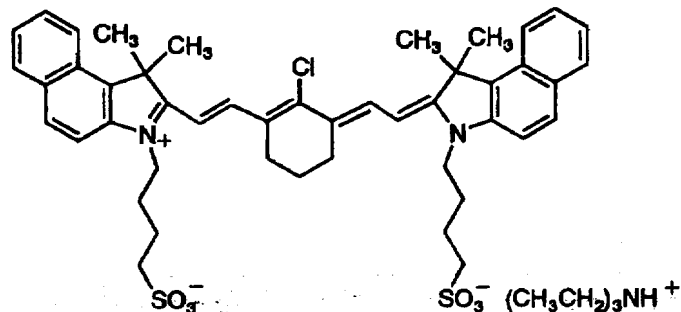
10

【IR-7】



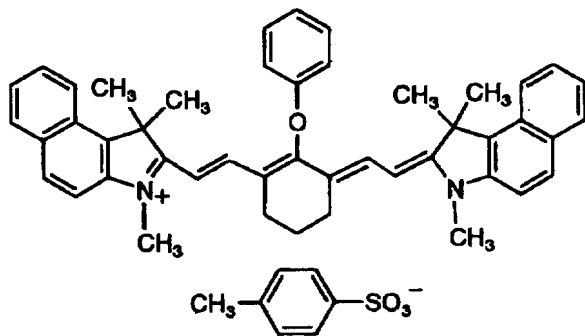
20

【IR-8】



30

【IR-9】

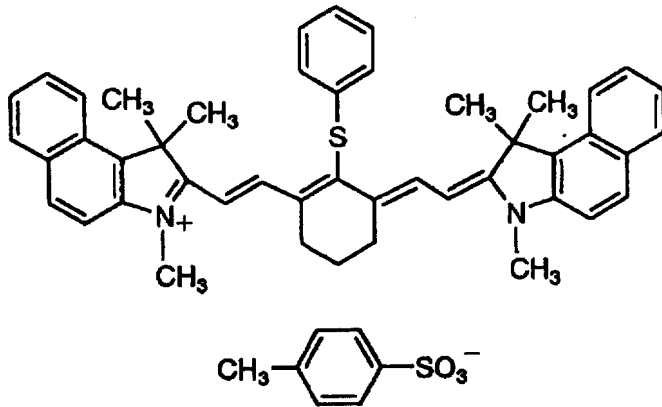


40

【 0 0 7 9 】

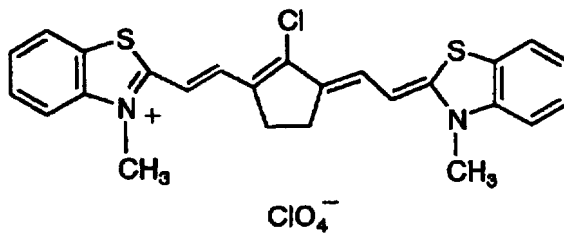
【化 1 5】

[IR-10]



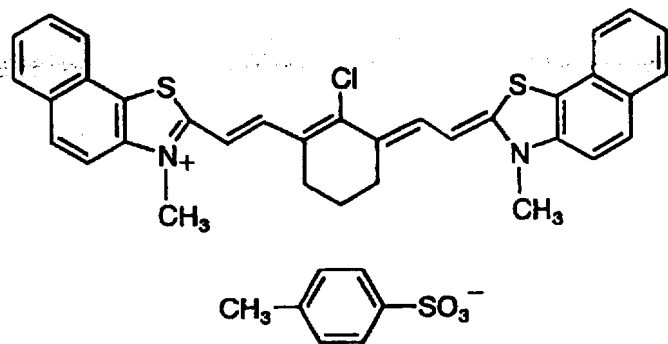
10

[IR-11]



20

[IR-12]



30

【0080】

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。

40

【0081】

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。これらの顔料の詳細は、特開平10-39509号公報の段落番号[0052]~[0054]に詳細に記載されており、これらを本発明にも適用することができる。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。

【0082】

50

なお、これら増感色素は、重合性感光層の全成分の1.0～10.0質量%の範囲で使用されるのが好ましい。

#### 【0083】

〔光重合開始剤〕

次いで、本発明で使用する重合性感光層に含有される光重合開始剤について説明する。本発明で使用する重合性感光層中に含有される光重合開始剤としては、特許、文献等で公知である種々の光重合開始剤、あるいは2種以上の光重合開始剤の併用系（光重合開始系）を適宜選択して使用することができる。なお、本発明においては単独で用いる光重合開始剤、2種以上の光重合開始剤を併用した系を総括して単に光重合開始剤という。

例えば400nm付近の光を光源として用いる場合、ベンジル、ベンゾイルエーテル、ミヒラーズケトン、アントラキノン、チオキサントン、アクリジン、フェナジン、ベンゾフェノン等が広く使用されている。

#### 【0084】

また、400nm以上の可視光線を光源とする場合にも、種々の光重合開始剤が提案されており、例えば、米国特許第2,850,445号明細書に記載の、ある種の光還元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシン等、あるいは、染料と光重合開始剤との組み合わせによる系、例えば、染料とアミンの複合開始系（特公昭44-20189号公報）、ヘキサアリアルピイミダゾールとラジカル発生剤と染料との併用系（特公昭45-37377号公報）、ヘキサアリアルピイミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系（特公昭47-2528号、特開昭54-155292号各公報）、環状シス-ジカルボニル化合物と染料の系（特開昭48-84183号公報）、環状トリアジンとメロシアニン色素の系（特開昭54-151024号公報）、3-ケトクマリンと活性剤の系（特開昭52-112681号、特開昭58-15503号各公報）、ピイミダゾール、スチレン誘導體、チオール系の系（特開昭59-140203号公報）、有機過酸化物と色素の系（特開昭59-1504号、特開昭59-140203号、特開昭59-189340号、特開昭62-174203号、特公昭62-1641号各公報、米国特許第4,766,055号明細書）、染料と活性ハロゲン化合物の系（特開昭63-178105号、特開昭63-258903号、特開平2-63054号等各公報）、染料とボレート化合物の系（特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開昭64-13140号、特開昭64-13141号、特開昭64-13142号、特開昭64-13143号、特開昭64-13144号、特開昭64-17048号、特開平1-229003号、特開平1-298348号、特開平1-138204号等各公報）、ローダニン環を有する色素とラジカル発生剤の系（特開平2-179643号、特開平2-244050号各公報）等を挙げることができる。

更に、好ましい光重合開始剤としては、チタノセン化合物が挙げられる。チタノセン化合物としては、例えば、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号各公報に記載されている公知の化合物を適宜に選択して用いることができる。

#### 【0085】

具体的には、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ジ-クロライド、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウム等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

## 【0086】

なお、これら光重合開始剤は、重合性感光層の全成分の0.5～10.0質量%の範囲で使用されるのが好ましい。

## 【0087】

〔エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物〕

本発明に使用される重合性感光層に含有されるエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物は、エチレン性不飽和二重結合基を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物の中から任意に選択することができる。

例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはこれらの混合物ならびにこれらの共重合体等の化学的形態をもつものである。

モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等）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等が挙げられる。

## 【0088】

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

## 【0089】

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、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、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。

## 【0090】

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。

## 【0091】

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。

10

20

30

40

50

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。

【0092】

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。

更に、前述のエステルモノマーの混合物もあげることができる。

【0093】

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挙げられる。

10

【0094】

また、特開昭51-37193号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の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。更に日本接着協会誌Vol.20、No.7、300~308頁(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも、使用することができる。

20

【0095】

具体的には、NKオリゴ U-4HA、U-4H、U-6HA、U-108A、U-1084A、U-200AX、U-122A、U-340A、U-324A、UA-100(以上、新中村化学工業製)、UA-306H、AI-600、UA-101T、UA-101I、UA-306T、UA-306I(以上、共栄社油脂製)、アートレジン UN-9200A、UN-3320HA、UN-3320HB、UN-3320HC、SH-380G、SH-500、SH-9832(以上、根上工業製)等を挙げることができる。

【0096】

なお、これらエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物の使用量は、重合性感光層の全成分の5~90質量%の範囲が好ましく、より好ましくは10~80質量%の範囲である。

30

【0097】

〔高分子バインダー〕

本発明では、重合性感光層中に高分子バインダー(バインダーポリマー)を含有させることができる。

高分子バインダーとしては、重合性感光層の皮膜形成剤としてだけでなく、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を使用される。

40

有機高分子重合体としては、種々のものが挙げられる。この様な有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているもの、即ちメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等や、側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたもの、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、並びに、硬化皮膜の強度を上げ得るアルコール可溶性ポリアミドや2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等が挙げられる。

50

## 【0098】

これらの中で、〔ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体および〔アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体が、特に好ましい。

更には、特公平7-120040号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特開平11-352691号の各公報に記載のポリウレタン樹脂も本発明の用途に使用できる。

## 【0099】

これら高分子重合体は、側鎖にラジカル反応性基を導入することにより硬化皮膜の強度を向上させることができる。付加重合反応し得る官能基としては、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、また光照射によりラジカルになり得る官能基としては、メルカプト基、チオール基、ハロゲン原子、トリアジン構造、オニウム塩構造等が、また極性基としてカルボキシル基、イミド基等が挙げられる。上記付加重合反応し得る官能基としては、アクリル基、メタクリル基、アリル基、スチリル基等のエチレン性不飽和結合基が特に好ましいが、アミノ基、ヒドロキシ基、ホスホン酸基、燐酸基、カルバモイル基、イソシアネート基、ウレイド基、ウレイレン基、スルホン酸基、アンモニオ基から選ばれる官能基も使用し得る。

## 【0100】

重合性感光層の現像性を維持するためには、使用される高分子バインダーは適当な分子量、酸価を有することが好ましく、重量平均分子量で5000~30万、酸価1.5~3.0 meq/g の高分子重合体が特に好ましい。

これらの高分子バインダーは、重合性感光層中に任意な量で含有させることができるが、90質量%を超える場合には形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない場合があるので、好ましくは10~90質量%、より好ましくは30~80質量%である。

また前記したエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物と高分子バインダーの使用割合は、質量比で前者/後者として、0.1~1.5の範囲とするのが好ましく、より好ましくは0.1~1.0であり、最も好ましくは0.1~0.8である。

## 【0101】

また、本発明で使用される重合性感光層においては、以上の基本成分の他に、重合性感光層を形成するための組成物の製造中あるいは保存中においてエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、前記組成物の全成分の約0.01質量%~約5質量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合障害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で重合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、組成物の全成分の約0.5質量%~約10質量%が好ましい。

## 【0102】

更に重合性感光層の着色を目的として、着色剤を添加してもよい。着色剤としては、例えば、フタロシアニン系顔料(C.I. Pigment Blue 15:3、15:4、15:6等)、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料がある。染料および顔料の添加量は、組成物の全成分の約0.5質量%~約5質量%が好ましい。

10

20

30

40

50



加えて、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。これらの添加剤は、組成物の全成分の10質量%以下が好ましい。

また、重合性感光層を形成するための組成物には、塗布面質を向上するために界面活性剤を添加することができる。好適な界面活性剤としては、たとえばフッ素系ノニオン界面活性剤を挙げることができる。

#### 【0103】

本発明において、重合性感光層を形成するための組成物は、上記したように所望により各種表面処理を施された支持体上に、塗工されることになるが、組成物を支持体上に塗工する際には種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用し得る溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル等がある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。尚、塗布溶液中の固形分濃度は、1~50質量%が好適である。

本発明で使用される平版印刷版原版において重合性感光層の被覆量は、塗布乾燥後の質量で約0.1g/m<sup>2</sup>~約10g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましく、より好ましくは0.3~5g/m<sup>2</sup>であり、更に好ましくは0.5~3g/m<sup>2</sup>である。

#### 【0104】

##### [製版プロセス]

次に本発明の平版印刷版の製版方法について詳細に説明する。上述した平版印刷版原版の露光方法は、光源としてAlGaInN半導体レーザー(市販InGaIn系半導体レーザー5~30mW)が波長特性、コストの面で好適である。またFD-YAG、Ar<sup>+</sup>サーマルレーザーを用いてもよい。

#### 【0105】

また、露光機構は内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等のいずれでもよい。画像露光した後、必要に応じ、露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。このような加熱により、重合性感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や、感度の安定化といった利点が生じ得る。

#### 【0106】

##### (現像液)

上記の平版印刷版の製版方法に使用される現像液は、特に限定されないが、例えば、無機アルカリ塩とノニオンまたはアニオン系界面活性剤とを含有したものが好適に使用される。

無機アルカリ塩としては適宜使用可能であるが、例えば、水酸化ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、同リチウム、珪酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、同リチウム、第3リン酸ナトリウム、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、硼酸ナトリウム、同カリウム、および同アンモニウム等の無機アルカリ剤が挙げられる。これらは単独でも、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0107】

珪酸塩を使用する場合には、珪酸塩の成分である酸化珪素  $\text{SiO}_2$  とアルカリ酸化物  $\text{M}_2\text{O}$  (M はアルカリ金属またはアンモニウム基を表す。) との混合比率および濃度の調製により、現像性を容易に調節することが出来る。前記アルカリ水溶液の中でも前記酸化珪素  $\text{SiO}_2$  とアルカリ酸化物  $\text{M}_2\text{O}$  との混合比率 ( $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$  : モル比) が 0.5 ~ 3.0 のものが好ましく、1.0 ~ 2.0 のものが好ましい。前記  $\text{SiO}_2$  と  $\text{M}_2\text{O}$  との混合物添加量は、アルカリ水溶液の質量に対して 1 ~ 10 質量% が好ましく、3 ~ 8 質量% がより好ましく、4 ~ 7 質量% が最も好ましい。この濃度が 1 質量% 以上であると現像性、処理能力が低下せず、10 質量% 以下であると沈殿や結晶を生成し難くなり、さらに廃液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。

#### 【0108】

また、アルカリ濃度の微少な調整、重合性感光層の溶解性の補助の目的で、補足的に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、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。これらのアルカリ剤は、単独もしくは 2 種以上を組み合わせ用いられる。

#### 【0109】

界面活性剤としては適宜使用可能であるが、例えば、ポリオキシアルキレンエーテル基を有するノニオンまたはアニオン界面活性剤、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ート、ソルビタンセスキオレート、ソルビタントリオレ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；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ペンチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ヘキシルナフタレンスルホン酸ナトリウム、オクチルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩類、ドデシルスルホン酸ソーダ等のアルキルスルホン酸塩類、ジラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸エステル塩類等のアニオン界面活性剤；ラウリルベタイン、ステアリルベタイン等のアルキルベタイン類、アミノ酸類等の両性界面活性剤等を挙げることができるが、特に好ましいのはポリオキシアルキレンエーテル基を有するノニオンおよびアニオン界面活性剤である。

#### 【0110】

ポリオキシアルキレンエーテル基を含有するノニオン界面活性剤としては、下記一般式 (II) の構造を有するものが好適に使用される。



#### 【0111】

式中、 $\text{R}_{40}$  は、置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 15 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 15 の芳香族炭化水素基、または置換基を有してもよい炭素数 4 ~ 15 の複素芳香族環基 (尚、置換基としては炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、Br、Cl、I 等のハロゲン原子、炭素数 6 ~ 15 の芳香族炭化水素基、炭素数 7 ~ 17 のアラルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 のアルコシカルボニル基、炭素数 2 ~ 15 のアシル基が挙げられる。) を示し、 $\text{R}_{41}$  は、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 100 のアルキレン基 (尚、置換基としては、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 15 の芳香族炭化水素基が挙げられる。) を示し、p は 1 ~ 100 の整数を表す。

#### 【0112】

上記式 (II) の定義において、「芳香族炭化水素基」の具体例としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アンスリル基、ピフェニル基、フェナンスリル基等が挙げられ

10

20

30

40

50

、また「複素芳香族環基」の具体例としては、フリル基、チオニル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、ピラニル基、ピリジニル基、アクリジニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオニル基、ベンゾピラニル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基等が挙げられる。

【0113】

また式(I I)の $(R_{41}-O)_p$ の部分は、上記範囲であれば、2種または3種の基であってもよい。具体的にはエチレンオキシ基とプロピレンオキシ基、エチレンオキシ基とイソプロピルオキシ基、エチレンオキシ基とブチレンオキシ基、エチレンオキシ基とイソブチレン基等の組み合わせのランダムまたはブロック状に連なったもの等が挙げられる。本発明において、ポリオキシアルキレンエーテル基を有する界面活性剤は単独または複合系で使用され、現像液中好ましくは1~30質量%、より好ましくは2~20質量%添加することが効果的である。

10

【0114】

また上記式(I I)で表されるポリオキシアルキレンエーテル基を有するノニオン界面活性剤としては、例えば、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フェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル等のポリオキシエチレンアリアルエーテル類、ポリオキシエチレンメチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類が挙げられる。

20

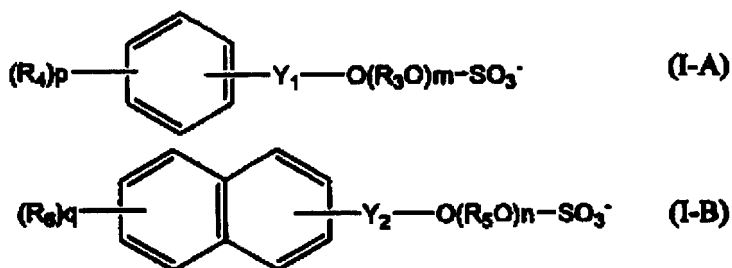
これら界面活性剤は単独、もしくは組み合わせて使用することができる。また、これら界面活性剤の現像液中における含有量は有効成分換算で0.1~20質量%の範囲が好適に使用される。

【0115】

ポリオキシアルキレンエーテル基を含有するアニオン界面活性剤としては、下記式(I - A)と式(I - B)で表される化合物である。

【0116】

【化16】



30

【0117】

(上記式中、 $R_3$ 、 $R_5$ はそれぞれ、直鎖または分岐鎖の炭素原子数1~5のアルキレン基を表し； $R_4$ 、 $R_6$ は直鎖または分岐鎖の炭素数1~20のアルキレン基を表し； $p$ 、 $q$ はそれぞれ0、1又は2を表し； $Y_1$ 、 $Y_2$ 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； $n$ 、 $m$ はそれぞれ1~100の整数を表し、但し $n$ 及び $m$ が2以上の場合には、 $R_3$ または $R_5$ は2種類以上の基から選択されてもよい)。

40

【0118】

本発明の好ましい実施態様において、上記式中、 $R_3$ 、 $R_5$ の好ましい例としては、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ が挙げられ、より好ましくは $-CH_2CH_2-$ が挙げられる。

また、 $R_4$ 、 $R_6$ の好ましい例としては、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_3H_7$ 、 $C_4H_9$ が挙げられる。また、 $p$ 、 $q$ は0または1であることが好ましい。また $Y_1$ 、 $Y_2$ はそれぞれ、単結合で

50

あることが好ましい。また、 $n$ 、 $m$ はそれぞれ1～20の整数であることが好ましい。

【0119】

上記化合物の添加量は、現像液中に1～10質量%が適当であり、好ましくは2～10質量%を添加することが効果的である。

ここで添加量が少なすぎると、現像性低下および感光層成分の溶解性低下を招き、逆に多すぎると、印刷版の耐刷性を低下させる。

【0120】

本発明の平版印刷版の製版に使用される現像液のpHは、特に限定されないが、好ましくは9.0～12.7、更に好ましくは9.5～12.5である。9.0以上であると画像形成が確実にでき、12.7以下であると過現像にならず、露光部の現像でのダメージを受けない。

【0121】

本発明における平版印刷版の現像は、常法に従って、0～60℃、好ましくは15～40℃程度の温度で、例えば、露光処理した平版印刷版を現像液に浸漬してブラシで擦る等により行う。

さらに自動現像機を用いて現像処理を行う場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。

このようにして現像処理された平版印刷版は特開昭54-8002号、同55-1115045号、同59-58431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、アラビアガムやデンプン誘導体等を含む不感脂化液で後処理される。本発明において平版印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0122】

さらに、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは、全面露光を行うことも有効である。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は200～500℃の範囲である。

【0123】

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。

【実施例】

【0124】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔実施例1〕

[支持体例 1]

(支持体1：陽極酸化アルミニウム支持体)

厚さ0.30mmの材質1Sのアルミニウム板を8号ナイロンブラシと800メッシュのパミストンの水懸濁液を用い、その表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で、水洗後、20% $\text{HNO}_3$ で中和洗浄、水洗した。これをVA=12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で300クーロン/ $\text{dm}^2$ の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ0.45 $\mu\text{m}$ (Ra表示)であった。ひきつづいて30%の $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中に浸漬し、55℃で2分間デスマットした後、33%、20% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で、砂目立てした面に陰極を配置して、電流密度5A/ $\text{dm}^2$ において50秒間陽極酸化したところ、厚さが2.6g/ $\text{m}^2$ であった。これを支持体1とした。

【0125】

(支持体2)

上記支持体1に下記のポリマー(P1)の溶液(下塗り液)を、バーコーターを用いて乾燥塗布量2mg/ $\text{m}^2$ となるよう、塗布し、80℃で20秒間乾燥した。

10

20

30

40

50

## 【0126】

〔下塗り液〕

ポリマー ( P 1 )	0 . 3 g
純水	6 0 . 0 g
メタノール	9 3 9 . 7 g

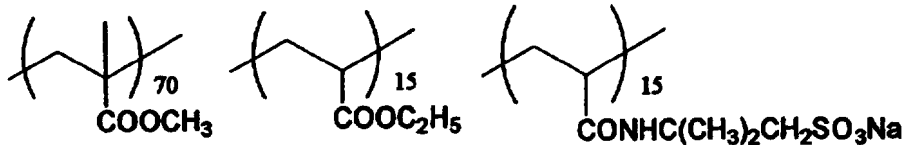
## 【0127】

ポリマー ( P 1 ) の構造式

## 【0128】

【化17】

10



## 【0129】

〔重合性感光性組成物 P - 1〕

この支持体 2 の上にバーコーターを用いて下記組成からなる感光層 ( 1 ) を塗布した後、100 で1分間乾燥した。乾燥後の感光性組成物の質量は  $1.1 \text{ g} / \text{m}^2$  であった。 20

## 【0130】

感光層 ( 1 )

エチレン性不飽和結合含有化合物 ( A 1 )	1 . 0	質量部
高分子バインダー ( B 1 )	2 . 0	質量部
増感色素 ( D 2 9 )	0 . 1 5	質量部
光重合開始剤 ( C 1 )	0 . 1 2	質量部
- フタロシアニン ( F 1 ) 分散物	0 . 0 2	質量部
増感助剤 ( G 1 )	0 . 5	質量部
フッ素系ノニオン界面活性剤メガファック F - 7 8 0 F (大日本インキ化学工業 ( 株 ) 製)	0 . 0 2	質量部
メチルエチルケトン	2 6 . 0	質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	2 6 . 3	質量部

30

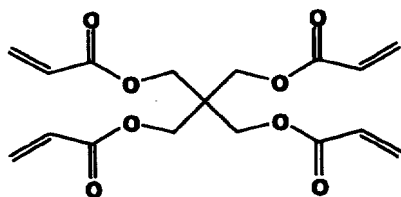
## 【0131】

なお、この光重合性感光性組成物 P - 1 で使用した、エチレン性不飽和結合含有化合物 ( A 1 )、高分子バインダー ( B 1 )、光重合開始剤 ( C 1 )、および、- フタロシアニン ( F 1 )、増感助剤 ( G 1 ) は、下記化学式の化合物であった。増感色素は具体例に示した ( D 2 9 ) を用いた。

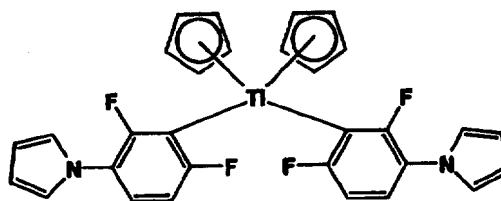
## 【0132】

【化18】

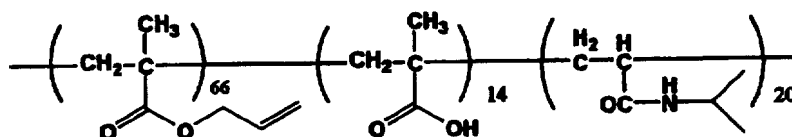
(A 1)



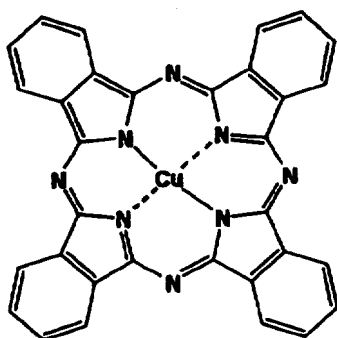
(C 1)



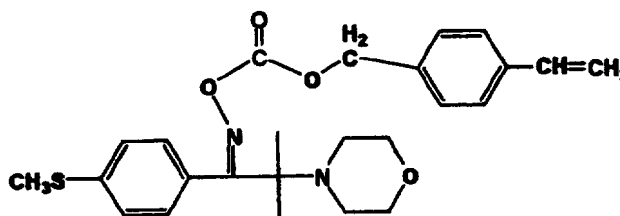
(B 1)



(F 1)



(G 1)



10

20

30

【0133】

この感光層上に、

クラレ(株)製KL-118

5.0質量部

EMALEX710(日本乳化剤(株)製ノニオン界面活性剤)

0.09質量部

純水

94.91質量部

からなる保護層用水溶液を乾燥塗布質量が2.5g/m<sup>2</sup>となるようにバーコーターで塗布し、120で1分間乾燥させ、感光性平版印刷版原版を得た。

【0134】

(露光、製版)

上述の感光性平版印刷版原版をFUJIFILM Electronic Imaging Ltd 製Violet半導体レーザーセッターVx9600(InGaN系半導体レーザー405nm±10nm発光/出力30mW)に装填し、90μJ/cm<sup>2</sup>の露光量で、解像度2438dpiで、画像面積率22%の画像を描画した。露光後の版は自動的に、接続されている自動現像機から前水洗浴を取り外した自動現像機LP1250PLXに送られ、150-10秒間加熱後、引き続いて28-20秒間、現像処理される。現像液は富士写真フィルム(株)製現像液DV-2を水で5倍に希釈したものを仕込んだ。現像後の版はリンス浴で水洗後、ガム引き浴へ送られ、富士写真フィルム(株)製ガム液FP-2Wを水で2倍に希釈したものをを用いた。ガム引き後の版は、熱風乾燥後排出され、平版印刷版P-1を得た。

40

【0135】

(処理性評価)

50

1日50版(1030×800mmサイズ)で感光性平版印刷版を60日間処理し、途中現像液を抜き、現像浴タンク内への沈殿の状態を観察した。1、15、30、60日目で沈殿物が堆積したものを×、堆積していなかったものを○と評価した。

【0136】

(版上PVAカス付着評価)

1日50版(1030×800mmサイズ)で感光性平版印刷版を60日間処理し、処理開始日1、15、30、60日目でその日に処理された50版について版上へのPVAゲル化物付着数をカウントし、1版あたりの平均付着数を算出した。

【0137】

[実施例2~3]

実施例1の保護層に使用したKL-118のかわりに、クラレ(株)社製KM-106、KM-118を使用した以外は実施例1と同様にし、平版印刷版P-2~3を得た。

【0138】

[比較例1]

実施例1の保護層に使用したKL-118のかわりに、クラレ(株)社製高ケン化ポリビニルアルコールPVA-105を使用した以外は実施例1と同様に、P-4を得た。

【0139】

[実施例4]

実施例1の保護層に使用したKL-118のかわりに、クラレ(株)社製SK-5102を使用した以外は実施例1と同様にし、平版印刷版P-5を得た。

【0140】

[実施例5]

実施例1で作成した下塗り済みの支持体2の上に、下記組成からなる感光層塗布液P-6を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122℃で43.5秒間行って感光層を形成した。乾燥後の被覆量は1.4g/m<sup>2</sup>であった。

【0141】

感光層塗布液P-6

赤外線吸収剤(IR-1)	0.08g	
重合開始剤(OS-1)	0.25g	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	1.00g	30
バインダーポリマー(BT-1)	1.00g	
エチルバイオレットのクロライド塩	0.04g	
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)製)	0.03g	
メチルエチルケトン	10.4g	
メタノール	4.83g	
1-メトキシ-2-プロパノール	10.4g	

【0142】

上記感光層塗布液に用いた赤外線吸収剤(IR-1)、重合開始剤(OS-1)およびバインダーポリマー(BT-1)の構造を以下に示す。

【0143】

10

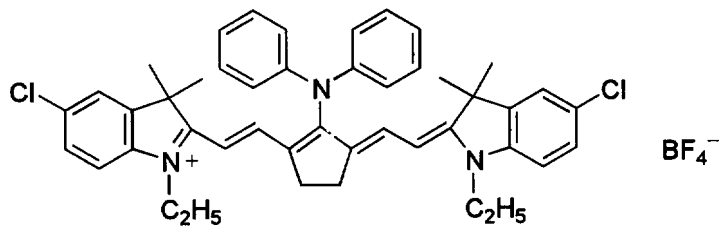
20

30

40

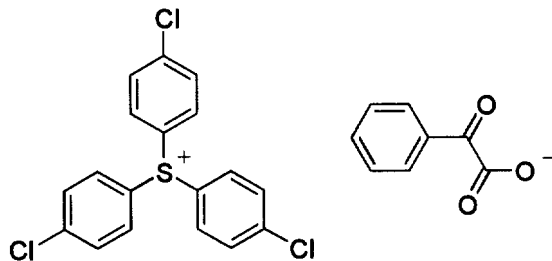
## 【化19】

## 赤外線吸収剤 (IR-1)



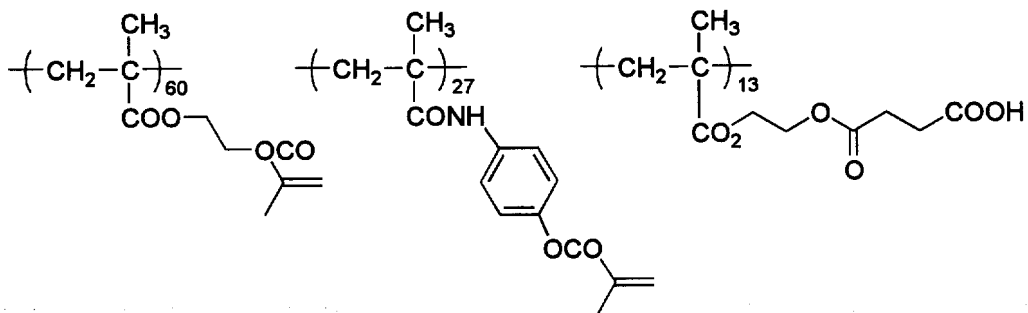
10

## 重合開始剤 (OS-1)



20

## バインダーポリマー (BT-1)



30

## 【0144】

この感光層上に、実施例1と同様の保護層を塗設して、平版印刷版原版P-6を得た。

得られた平版印刷版原版を、水冷式40W赤外線半導体レーザーを搭載したCreo社製Trendsetter3244VXにて、外面ドラム回転数150rpm、解像度2438dpiで画像面積率22%の描画を行った。露光後、富士写真フイルム社製LP-1310HIIを用い、富士写真フイルム株式会社製現像液DH-Nを5倍に希釈したもので30-12秒現像した。フィニッシャーは、富士写真フイルム(株)社製FP-2Wの1:1水希釈液を用い、平版印刷版P-6を得た。

40

## 【0145】

使用した変性または未変性ポリビニルアルコールの概要を下記表3に示す。

## 【0146】



【表 3】

表 3

平版印刷版	保護層に使用した ビニルアルコール類	特性
P-1	クラレ (株) 製 KL-118	カルボン酸塩変性、変性度低、重合度大、 鹼化度大
P-2	クラレ (株) 製 KM-106	カルボン酸塩変性、変性度低、重合度大、 鹼化度大
P-3	クラレ (株) 製 KM-118	カルボン酸塩変性、変性度低、重合度大、 鹼化度大
P-4	クラレ (株) 製 PVA-105	酸変性なし、変性度低、重合度大、鹼化度 大
P-5	クラレ (株) 製 SK-5102	スルホン酸/カルボン酸変性、変性度大、 鹼化度大
P-6	クラレ (株) 製 KL-118	カルボン酸塩変性、変性度低、重合度大、 鹼化度大

10

20

【0147】

評価結果を表 4 に示す。

【0148】

【表 4】

表 4

例	平版印刷版	処理性評価 ( 日目)				版上PVCカス付着評価 ( 日目)			
		堆積した：×、堆積せず：○				平均付着数/版			
		1	15	30	60	1	15	30	60
実施例 1	P-1	○	○	○	×	0	0	1	2
実施例 2	P-2	○	○	○	○	0	0	0	1
実施例 3	P-3	○	○	○	○	0	0	1	1
比較例 1	P-4	○	×	×	×	0	1	8	8
実施例 4	P-5	○	○	○	○	0	0	0	0
実施例 5	P-6	○	○	○	○	0	0	0	0

10

20

## 【0149】

表 4 の結果から、本発明における保護層を設けた実施例 1 ~ 5 の平版印刷版は、処理性に優れているが、分子内に酸残基または酸残基の塩を有さないポリビニルアルコールを用いた比較例 1 の平版印刷版は劣っていることが分かる。

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 長瀬 博幸

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA04 AA12 AB03 AC08 AD01 BC13 BC42 BC53 BC85  
CA00 CB13 CB14 CB15 DA03 DA04 FA10 FA17  
2H096 AA06 BA05 BA06 CA03 EA04 EA23 GA08