

(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2006-91479

(P2006-91479A)

(43) 公開日 平成18年4月6日(2006.4.6)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501	2H025
C08F 2/38 (2006.01)	C08F 2/38	2H096
C08F 4/00 (2006.01)	C08F 4/00	4J011
G03F 7/00 (2006.01)	G03F 7/00 503	4J015
C08F 290/06 (2006.01)	C08F 290/06	4J127

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 82 頁)

(21) 出願番号	特願2004-277399 (P2004-277399)	(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9月24日 (2004.9.24)		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】 感光性平版印刷版

(57) 【要約】

【課題】 保存安定性に優れ、さらに高感度で高耐刷の感光性平版印刷版を提供する。

【解決手段】 親水性支持体上に、重合開始剤、連鎖移動剤、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および側鎖に架橋性基を有する高分子バインダーを含有する感光層を有する感光性平版印刷版であって、前記連鎖移動剤が、特定のヘテロ環チオール化合物であることを特徴とする感光性平版印刷版。

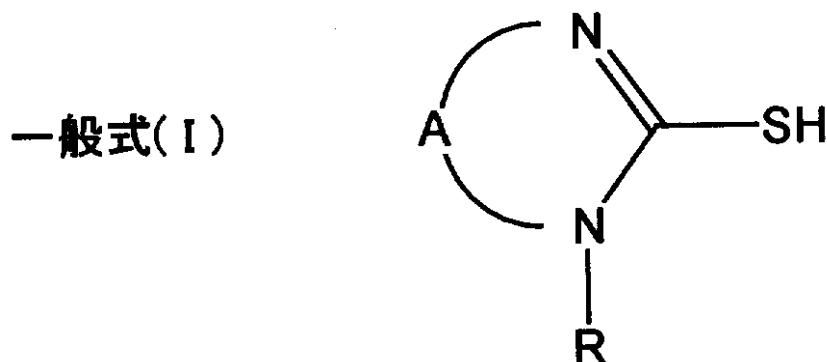
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

親水性支持体上に、重合開始剤、連鎖移動剤、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および側鎖に架橋性基を有する高分子バインダーを含有する感光層を有する感光性平版印刷版であって、前記連鎖移動剤が、下記一般式 (I) で表されるチオール化合物であることを特徴とする感光性平版印刷版。

【化 1】



10

20

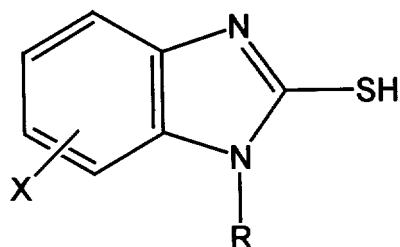
〔一般式 (I) 中、R は置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基を表し、A は N = C - N 部分と共に炭素原子を有する 5 員環又は 6 員環のヘテロ環を形成する原子団を表し、A はさらに置換基を有してもよい。〕

【請求項 2】

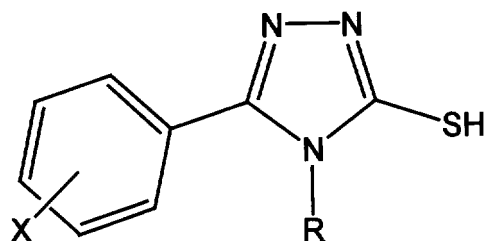
前記一般式 (I) で表されるチオール化合物が、下記一般式 (II) および一般式 (III) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性平版印刷版。

【化 2】

一般式 (II)



一般式 (III)



30

40

〔一般式 (II) 中、R は置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基を表し、X はハロゲン原子、アルコキシ基、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。〕

【請求項 3】

高分子バインダーが、側鎖に架橋性基を有する (メタ) アクリル共重合体および側鎖に架橋性基を有するポリウレタン樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の感光性平版印刷版。

【請求項 4】

50

重合開始剤が、ヘキサアリアルピイミダゾール系化合物、オニウム塩、トリハロメチル化合物およびメタロセン化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載の感光性平版印刷版。

【請求項5】

感光層上に、保護層をさらに有することを特徴とする請求項1から請求項4のいずれかに記載の感光性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は感光性平版印刷版に関する。特に保存安定性に優れ、高感度で高耐刷のネガ型感光性平版印刷版に関するものである。 10

【背景技術】

【0002】

ネガ型感光性平版印刷版は、一般に、粗面化処理されたアルミニウム板等の支持体上に感光性組成物を塗布し、所望の画像を露光し、感光層露光部を重合あるいは架橋させて現像液に不溶化させ、感光層未露光部を現像液で溶出するプロセスにて画像形成が行われる。従来このような目的に使用される感光性組成物としては、光重合性組成物がよく知られており、一部が実用に供されている。また最近の可視光に高感度な光開始系技術を取り入れた高感度フォトリソグラフィは、可視レーザーによる直接製版に使用される領域まで高感度化が進み、いわゆるCTP版として普及している。 20

【0003】

より高生産性の追求としての描画速度向上に対応すべく、さらなる高感度化が必要であるばかりでなく、作業性の点で暗室ではなく黄色灯や白色灯下での取り扱い性（明室化）の要求も高まっている。さらに、上記高感度化のために光重合開始剤あるいは光重合開始系の設計開発がなされており、高感度な光重合開始剤として注目されるのが、ヘキサアリアルピイミダゾール光重合開始剤である。このようなヘキサアリアルピイミダゾール光重合開始剤は可視光に吸収のないものが多く、これを含有する感光性組成物は、波長300nm～450nmの紫外-紫色レーザー及び800～1200nmの赤外レーザーといった露光方式との組み合わせにより、明室化も可能となってきた。 30

【0004】

しかしヘキサアリアルピイミダゾール光重合開始剤のみでは感度が十分ではなく、共増感剤を添加する必要がある。この共増感剤としては一般にチオール化合物が用いられる（特許文献1参照）。しかし、残念ながらチオール化合物は特有の臭気を伴うだけでなく揮発性であり、感光性平版印刷版の感光層に用いると保存時にこのチオール化合物が感光層中より蒸発する、また、他の層に拡散することにより感度が減少する問題があった。 30

【特許文献1】米国特許第5,256,520号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は上記問題点を克服し、保存安定性に優れ、さらに高感度で高耐刷の感光性平版印刷版を提供しようとするものである。 40

【課題を解決するための手段】

【0006】

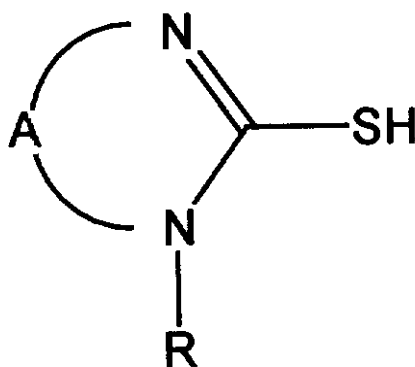
本発明者は、鋭意研究の結果、特定のチオール化合物を用いることによって、上記課題を解決できた。すなわち、本発明は以下のとおりである。

1. 親水性支持体上に、重合開始剤、連鎖移動剤、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および側鎖に架橋性基を有する高分子バインダーを含有する感光層を有する感光性平版印刷版であって、前記連鎖移動剤が、下記一般式(I)で表されるチオール化合物であることを特徴とする感光性平版印刷版。

【0007】

【化1】

一般式(I)



10

【0008】

一般式(I)中、Rは置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基を表し、AはN=C-N部分と共に炭素原子を有する5員環又は6員環のヘテロ環を形成する原子団を表し、Aはさらに置換基を有してもよい。

【0009】

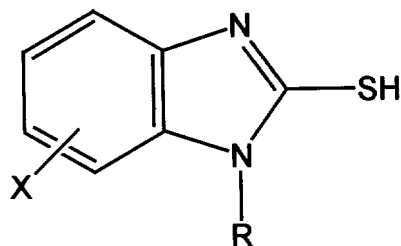
2. 前記一般式(I)で表されるチオール化合物が、下記一般式(II)および一般式(III)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記1に記載の感光性平版印刷版。

20

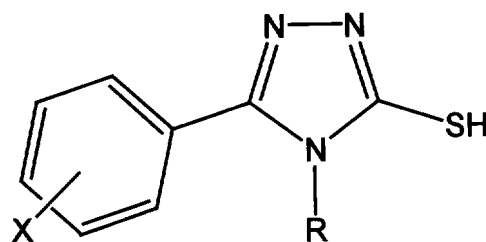
【0010】

【化2】

一般式(II)



一般式(III)



30

【0011】

一般式(II)および式(III)中、Rは置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基を表し、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。

40

【0012】

3. 高分子バインダーが、側鎖に架橋性基を有する(メタ)アクリル共重合体および側鎖に架橋性基を有するポリウレタン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記1または前記2に記載の感光性平版印刷版。

【0013】

4. 前記重合開始剤が、ヘキサアリールピミダゾール系化合物、オニウム塩、トリハロメチル化合物およびメタロセン化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記1から前記3のいずれかに記載の感光性平版印刷版。

【0014】

50

5. 感光層上に、保護層をさらに有することを特徴とする前記1から前記4のいずれかに記載の感光性平版印刷版。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、保存安定性に優れ、さらに高感度で高耐刷の感光性平版印刷版を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

〔チオール化合物〕

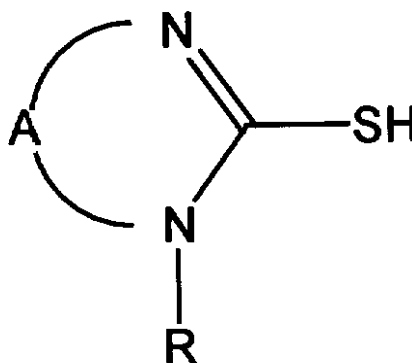
本発明の感光層には、下記一般式(I)で表されるチオール化合物が使用される。連鎖移動剤としてこのチオール化合物を用いることによって、臭気の問題、および感光層からの蒸発や他の層への拡散による感度減少を回避し、保存安定性に優れ、さらには高感度で高耐刷の感光性平版印刷版が得られる。

10

【0017】

【化3】

一般式(I)



20

【0018】

一般式(I)中、Rは置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基を表し、AはN=C-N部分と共に炭素原子を有する5員環又は6員環のヘテロ環を形成する原子団を表し、Aはさらに置換基を有してもよい。

30

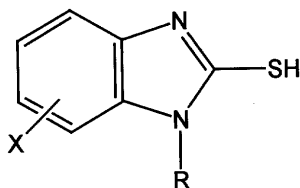
【0019】

さらに好ましくは下記一般式(II)または一般式(III)で表されるものが使用される。

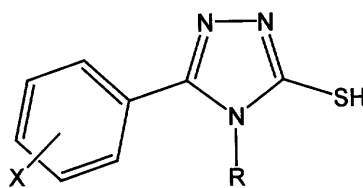
【0020】

【化4】

一般式(II)



一般式(III)



40

【0021】

一般式(II)および式(III)中、Rは置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基

50

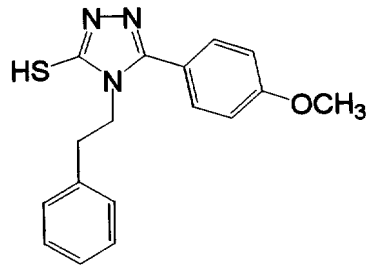
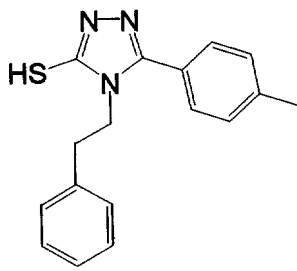
を有してもよいアリール基を表し、Xはハロゲン原子、アルコキシル基、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。

【0022】

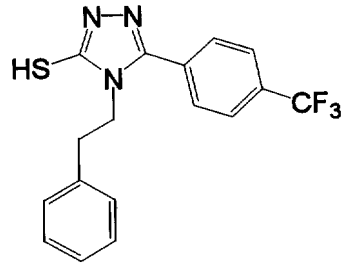
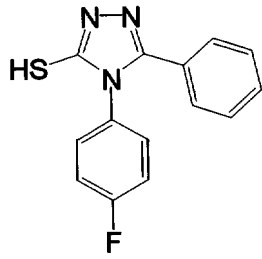
以下に、一般式(I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0023】

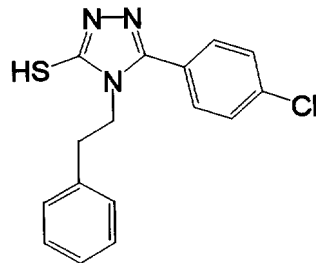
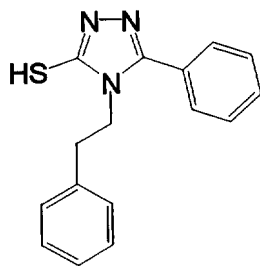
【化5】



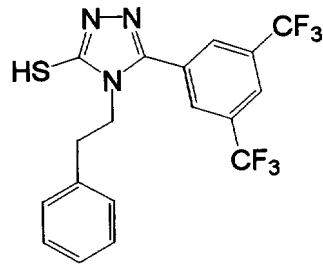
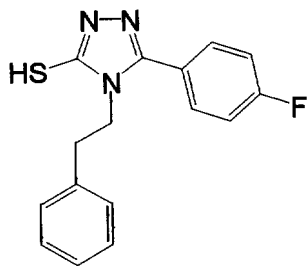
10



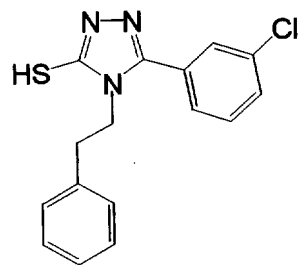
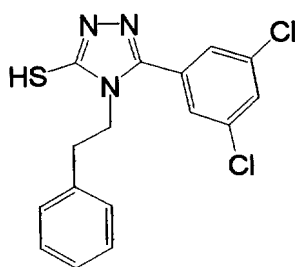
20



30

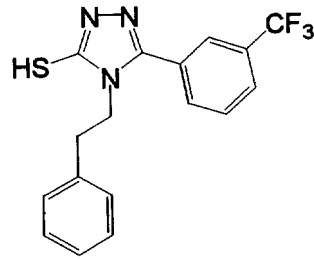
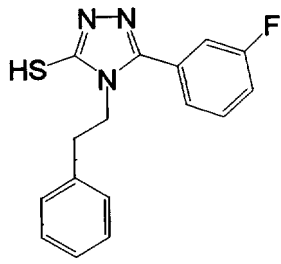


40

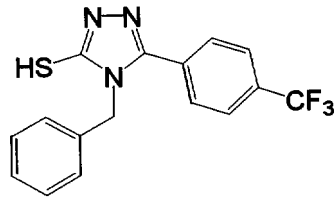
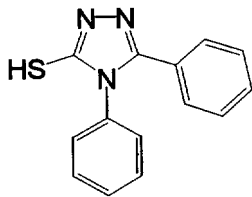
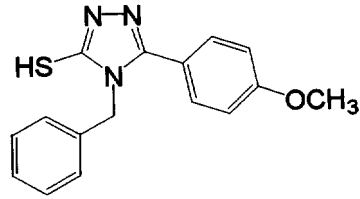
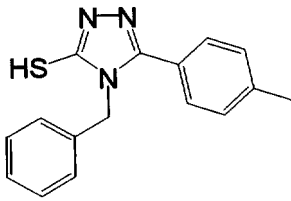


【0024】

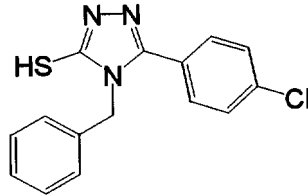
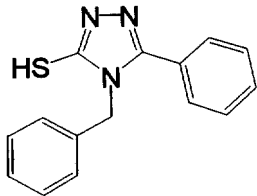
【化 6】



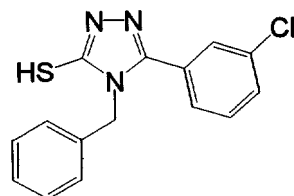
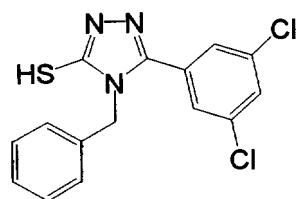
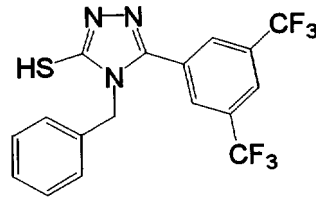
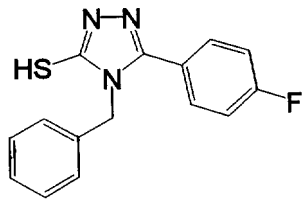
10



20



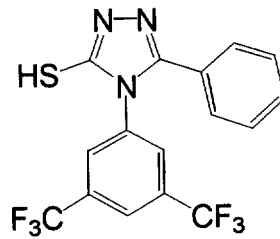
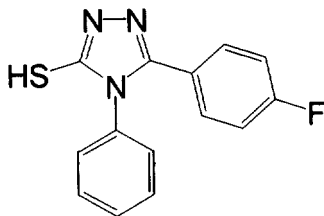
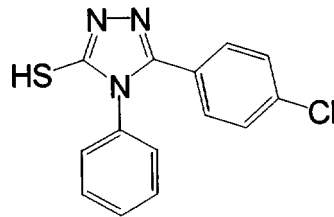
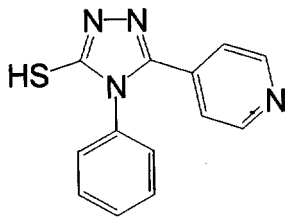
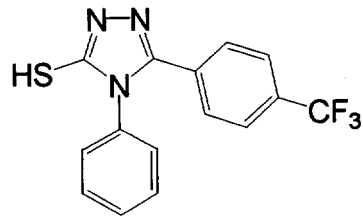
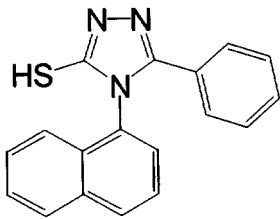
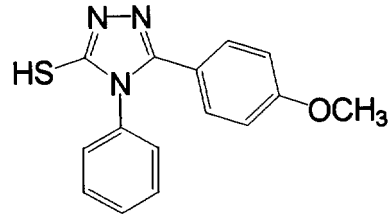
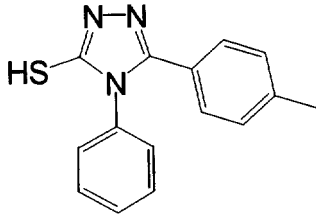
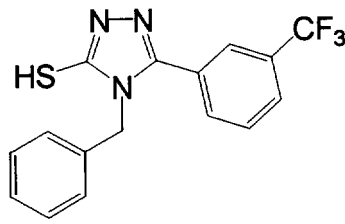
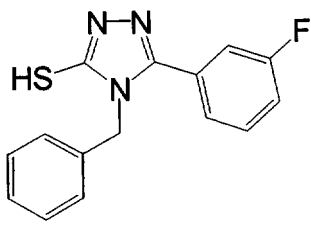
30



40

【 0 0 2 5 】

【化7】



10

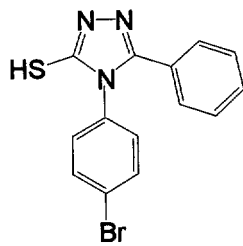
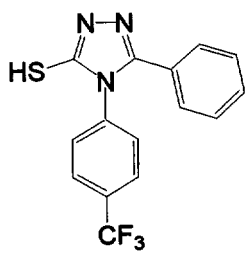
20

30

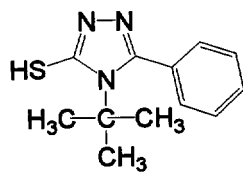
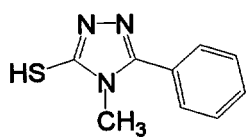
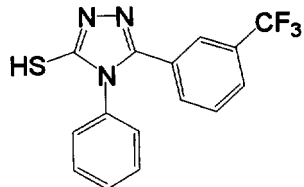
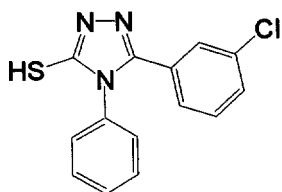
40

【0026】

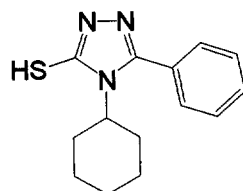
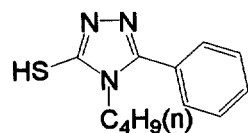
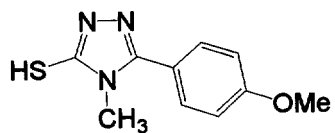
【化 8】



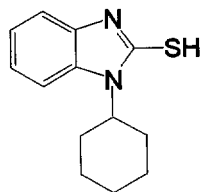
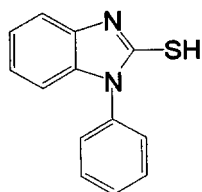
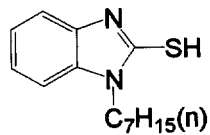
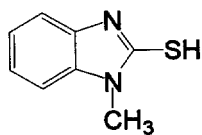
10



20



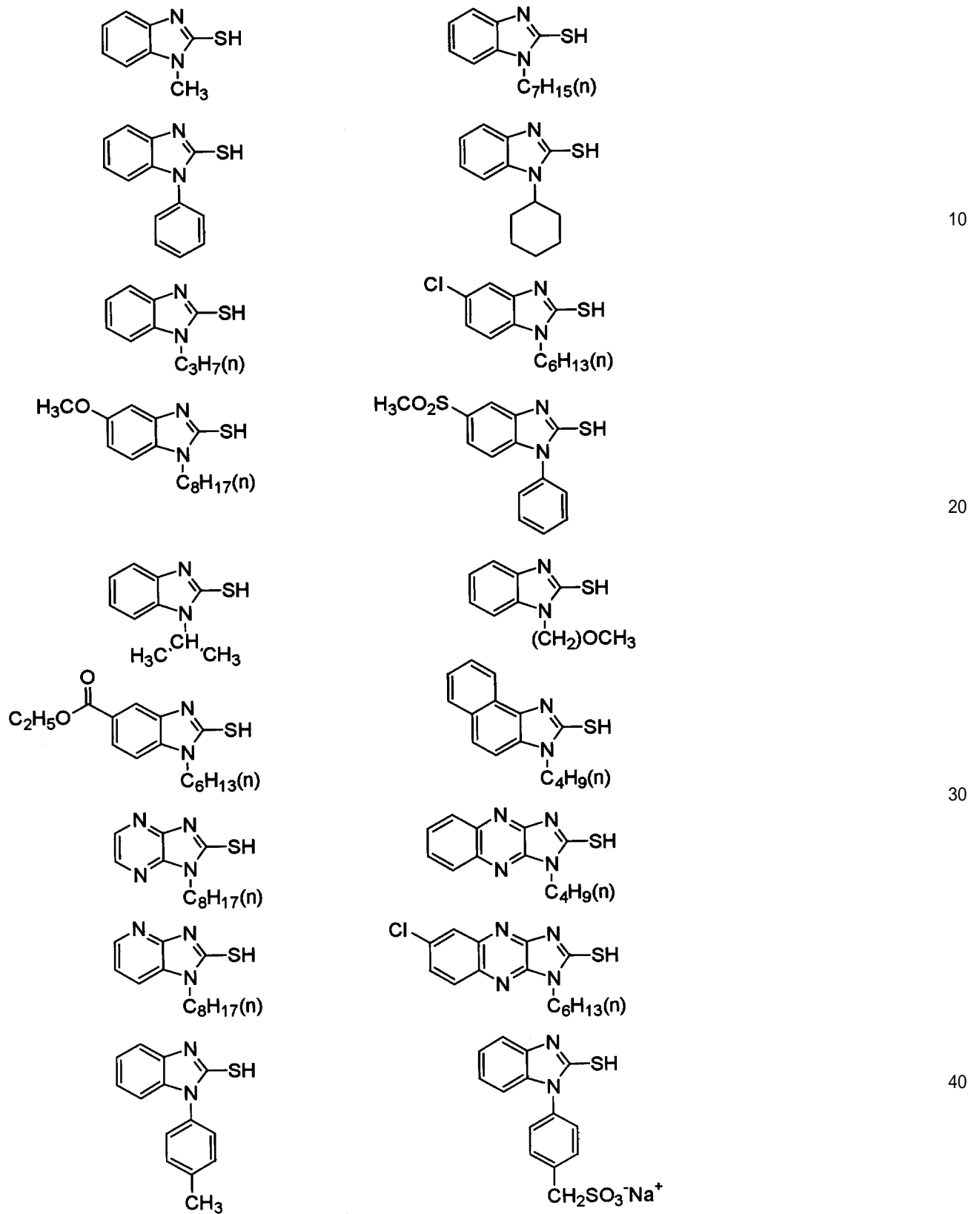
30



40

【 0 0 2 7 】

【化9】



【0028】

これらのチオール化合物の使用量は感光層の全固形分の質量に対し、好ましくは0.01~20質量%、より好ましくは0.1~15質量%である。さらに好ましくは1.0~10質量%である。

【0029】

〔エチレン性不飽和二重結合を有する化合物〕

エチレン性不飽和二重結合を有する化合物（以下、エチレン性不飽和化合物とも呼ぶ）とは、感光層が活性光線の照射を受けた時、重合開始剤の作用により付加重合し、架橋、硬化するようなエチレン性不飽和結合を有する化合物である。付加重合可能なエチレン性不飽和結合を含む化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物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、またはそれらの混合物などの化学的形態をもつものである。

【0030】

モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）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。

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-テル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトール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(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0031】

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アクリレート、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アクリレート、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。

【0032】

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、1,5-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。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0033】

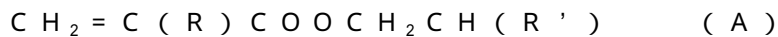
マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある

。さらに、前述のエステルモノマーの混合物も挙げることができる。また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレシビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0034】

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

【0035】



(ただし、RおよびR'はHあるいはCH₃を示す。)

【0036】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号の各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。さらに日本接着協会誌Vo1.20, No.7, 300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。なお、これらエチレン性不飽和結合含有化合物の使用量は、感光層の全質量に対し通常5~80質量%、好ましくは30~70質量%の範囲で使用される。

【0037】

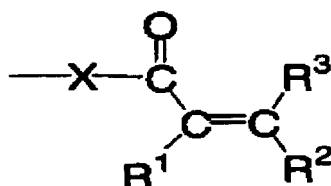
〔側鎖に架橋性基を有する高分子バインダー〕

本発明の感光層には、側鎖に架橋性基を有する高分子バインダーが用いられる。

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

【0038】

【化10】



一般式(1)

【0039】

上記一般式(1)において、R¹~R³はそれぞれ独立に、1価の有機基を表すが、R¹としては、好ましくは、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。また、R²、R³は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有して

10

20

30

40

50

もよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

【0040】

Xは、酸素原子、硫黄原子、又は - N (R¹²) - を表し、R¹²は、水素原子、又は1価の有機基を表す。ここで、R¹²は、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

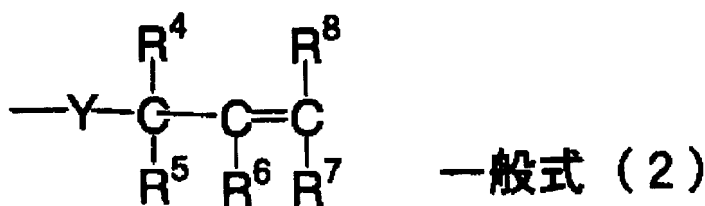
10

【0041】

ここで、導入し得る置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられる。

【0042】

【化11】



20

【0043】

上記一般式(2)において、R⁴ ~ R⁸は、それぞれ独立に1価の有機基を表すが、R⁴ ~ R⁸は、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

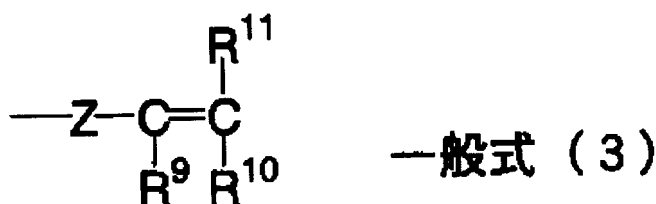
30

【0044】

導入し得る置換基としては、一般式(1)と同様のものが例示される。また、Yは、酸素原子、硫黄原子、又は - N (R¹²) - を表す。R¹²は、一般式(1)のR¹²の場合と同義であり、好ましい例も同様である。

【0045】

【化12】



40

【0046】

50

上記一般式(3)において、 R^9 としては、好ましくは、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

【0047】

ここで、導入し得る置換基としては、一般式(1)と同様のものが例示される。また、Zは、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{13})-$ 、又は置換基を有してもよいフェニレン基を表す。 R^{13} としては、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

【0048】

本発明の側鎖に上記架橋性基を有する高分子バインダーは、感光層の皮膜形成剤として機能するだけでなく、現像液、好ましくはアルカリ現像液に溶解する必要があるため、アルカリ水に可溶性または膨潤性である有機高分子重合体であることが好ましい。そのため、本発明の高分子バインダーは、側鎖に架橋性基の他にアルカリ可溶性基、例えばカルボキシル基などを有することが好ましい。側鎖に架橋性基を有する高分子バインダーが、水可溶性の有機高分子重合体である場合には水現像が可能になる。

【0049】

上記本発明の高分子バインダーとしては、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、すなわち、側鎖にアリル基、(メタ)アクリロイル基などの架橋性基を有する(メタ)アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等が挙げられる。

また、本発明の高分子バインダーとしては、同様に側鎖に上記架橋性基とカルボキシル基を有する、ポリウレタン、酸性セルロース誘導体および水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

上記の中でも、(メタ)アクリル酸共重合体およびポリウレタンがより好ましい。特に、ポリウレタン樹脂は、感光層の酸価が低くとも未露光部の現像性を低下させることなく、露光部の現像ダメージを抑制することができ、良好な汚れ性と高い耐刷性を兼ね備えることができる点で好ましい。

以下に側鎖に架橋性基を有するポリウレタン樹脂について、さらに詳しく説明する。

【0050】

本発明で特に好ましく用いられる側鎖に架橋性基を有するポリウレタン樹脂は、(i)ジイソシアネート化合物、(ii)カルボキシル基を有するジオール化合物、(iii)架橋性基を有するジイソシアネート化合物および必要であれば(iv)カルボキシル基を有さないジオール化合物、を重付加反応させることにより得ることができる。

以下に上記ポリウレタン樹脂の原料であるジイソシアネート化合物およびジオール化合物について説明する。

【0051】

(i)ジイソシアネート化合物

ジイソシアネート化合物としては、式(4)で表されるジイソシアネート化合物が挙げられる。

【0052】



(4)

【0053】

式中、Lは置換基を有していてもよい2価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示す。必要に応じ、Lはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド基を有していてもよい。より具体的にはLは、単結合、置換基（例えば、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノの各基が好ましい。）を有していてもよい2価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示す。好ましくは炭素数1～20個のアルキレン基、炭素数6～15個のアリレン基、さらに好ましくは炭素数1～8個のアルキレン基を示す。また必要に応じ、L中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド、エーテル基を有していてもよい。

10

【0054】

具体的には以下に示すものが挙げられる。すなわち、2,4-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートの二量体、2,6-トリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルピフェニル-4,4'-ジイソシアネート等のような芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等のような脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサン-2,4（または2,6）ジイソシアネート、1,3-（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等のような脂環式ジイソシアネート化合物；1,3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等のようなジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物等が挙げられる。

20

【0055】

ジイソシアネート化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。耐刷性と汚れ性のバランスの点で、2種以上を組み合わせ用いるのが好ましく、芳香族ジイソシアネート化合物（Lが芳香族基）と脂肪族ジイソシアネート化合物（Lが脂肪族基）をそれぞれ少なくとも1種ずつ用いることが特に好ましい。

【0056】

ジイソシアネートの使用量は、ジオール化合物に対してモル比で好ましくは0.8～1.2、より好ましくは0.9～1.1である。ジイソシアネート化合物をジオール化合物に対して過剰に用い、ポリマー末端にイソシアネート基が残存するような場合には、ウレタン化反応終了後にアルコール類またはアミン類等で処理することにより、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成されることが好ましい。

30

【0057】

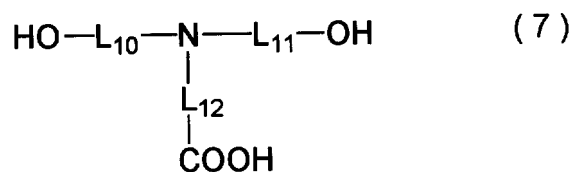
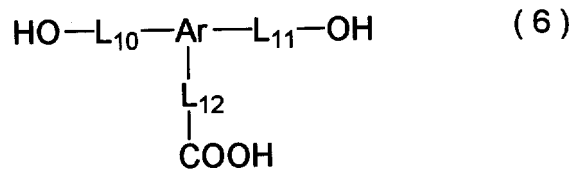
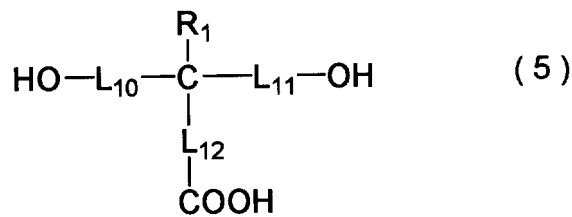
(ii) 少なくとも1つのカルボキシル基を有するジオール化合物

少なくとも1つのカルボキシル基を有するジオール化合物としては、式(5)、(6)、(7)のジオール化合物および/または、テトラカルボン酸2無水物をジオール化合物で開環させた化合物が挙げられる。カルボン酸2無水物を開環させるために使用されるジオール化合物を使用することができる。

40

【0058】

【化 1 3】



10

20

【0059】

R_1 は水素原子、置換基（例えば、シアノ、ニトロ、ハロゲン原子（-F、-Cl、-Br、-I）、-CONH₂、-COOR₁₁₃、-OR₁₁₃、-NHCONHR₁₁₃、-NHCOOR₁₁₃、-NHCOR₁₁₃、-OCONHR₁₁₃（ここで、R₁₁₃は炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～15のアラルキル基を示す。）などの各基が含まれる。）を有していてもよいアルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ基を示し、好ましくは水素原子、炭素数1～8個のアルキル、炭素数6～15個のアリール基を示す。L₁₀、L₁₁、L₁₂はそれぞれ同一でも相違していてもよく、単結合、置換基（例えば、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノの各基が好ましい。）を有していてもよい2価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示す。好ましくは炭素数1～20個のアルキレン基、炭素数6～15個のアリレン基、さらに好ましくは炭素数1～8個のアルキレン基を示す。また必要に応じ、L₁₀、L₁₁、L₁₂中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド、エーテル基を有していてもよい。なおR₁、L₁₀、L₁₁、L₁₂のうちの2または3個で環を形成してもよい。Arは置換基を有していてもよい三価の芳香族炭化水素基を示し、好ましくは炭素数6～15個の芳香族基を示す。

30

【0060】

式（5）、（6）または（7）で示されるカルボキシル基を有するジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。

40

【0061】

すなわち、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2,2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸、N,N-ジヒドロキシエチルグリシン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-カルボキシ-プロピオンアミド等が挙げられる。

【0062】

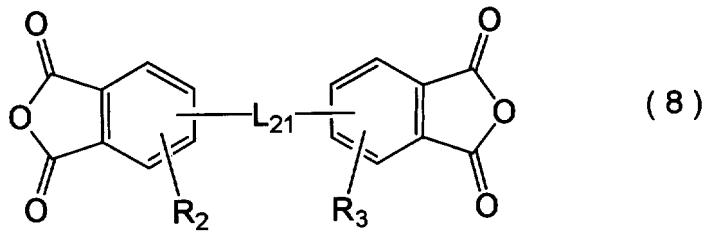
また、少なくとも1つのカルボキシル基を有する少なくとも1種のジオール化合物の生成において用いられる好ましいテトラカルボン酸2無水物としては、式（8）、（9）、

50

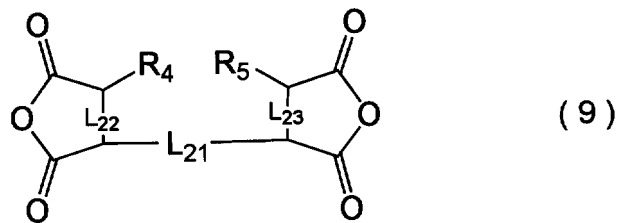
(10) で示されるものが挙げられる。

【0063】

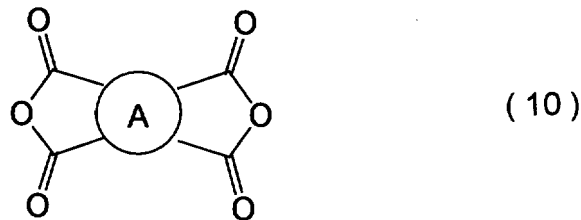
【化14】



10



20



【0064】

式中、 L_{21} は単結合、置換基（例えばアルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲン、エステル、アミドの各基が好ましい。）を有していてもよい二価の脂肪族または芳香族炭化水素基、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を示す。好ましくは単結合、炭素数1～15個の二価の脂肪族炭化水素基、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ または $-S-$ を示す。 R_2 、 R_3 は同一でも相違していてもよく、水素原子、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、またはハロゲン基を示す。好ましくは、水素原子、炭素数1～8個のアルキル、炭素数6～15個のアリール、炭素数1～8個のアルコキシ、またはハロゲン基を示す。また L_{21} 、 R_2 、 R_3 のうち2つが結合して環を形成してもよい。 R_4 、 R_5 は同一でも相違していてもよく、水素原子、アルキル、アラルキル、アリールまたはハロゲン基を示す。好ましくは水素原子、炭素数1～8個のアルキル、または炭素数6～15個のアリール基を示す。また L_{21} 、 R_4 、 R_5 のうち2つが結合して環を形成してもよい。 L_{22} 、 L_{23} は同一でも相違していてもよく、単結合、二重結合、または二価の脂肪族炭化水素基を示す。好ましくは単結合、二重結合、またはメチレン基を示す。 A は単核または多核の芳香環を示す。好ましくは炭素数6～18個の芳香環を示す。

30

40

【0065】

式(8)、(9)または(10)で示される化合物としては、具体的には以下に示すものが含まれる。

【0066】

すなわち、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-スルホニルジフタル酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカル

50

ボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、4,4'-[3,3'-(アルキルホスホリルジフェニレン)-ビス(イミノカルボニル)]ジフタル酸二無水物、ヒドロキノンジアセテートとトリメット酸無水物の付加体、ジアセチルジアミンとトリメット酸無水物の付加体などの芳香族テトラカルボン酸二無水物; 5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物(大日本インキ化学工業(株)製、エピクロンB-4400)、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物などの脂環族テトラカルボン酸二無水物; 1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-ペンタンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

10

【0067】

これらのテトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環することにより、(ii)少なくとも一つのカルボキシル基を有する少なくとも1種のジオール化合物を合成することができる。ただし、ジオール化合物と(i)ジイソシアネート化合物との反応を初めに行い、この反応物と上記テトラカルボン酸二無水物とを反応させることにより本発明のポリウレタン樹脂を合成することも可能であり、この方法も本発明の観点に包含される。すなわち、テトラカルボン酸二無水物とジオール化合物から由来する構造単位をポリウレタン樹脂中に導入する方法としては、以下の方法がある。

【0068】

a)テトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環させて得られたアルコール末端の化合物と、ジイソシアネート化合物とを反応させる方法。

b)ジイソシアネート化合物をジオール化合物過剰の条件下で反応させ得られたアルコール末端のウレタン化合物と、テトラカルボン酸二無水物とを反応させる方法。

20

【0069】

少なくとも一つのカルボキシル基を有する少なくとも1種のジオール化合物のうち、一般式(5)で表される化合物は、溶剤溶解性が高く、合成が容易であるためより好ましい。また、少なくとも一つのカルボキシル基を有する少なくとも1種のジオール化合物は、該ポリウレタン樹脂バインダーがカルボキシル基を0.2~4.0meq/g、好ましくは0.3~3.0meq/g、さらに好ましくは0.4~2.0meq/g、特に好ましくは0.5~1.5meq/g、最も好ましくは0.6~1.2meq/gの範囲で有するような量においてポリウレタン樹脂バインダーに導入される。従って、少なくとも一つのカルボキシル基を有する少なくとも1種のジオール化合物由来の構造のポリウレタン樹脂バインダー中における含有量は、カルボキシル基の数、他のジオール成分として何を用いるか、得られるポリウレタン樹脂バインダーの酸価や分子量、現像液の組成やpH等によって適宜選択されるが、例えば、5~45モル%、好ましくは10~40モル%、より好ましくは15~35モル%である。

30

【0070】

(iii)架橋性基を有するジイソシアネート化合物

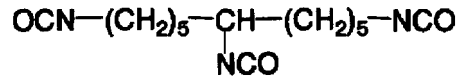
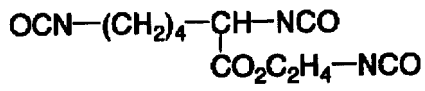
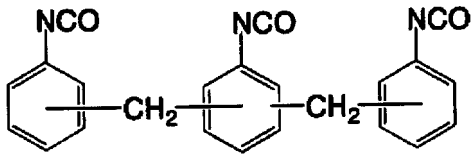
架橋性基を有するジイソシアネート化合物としては、例えば、トリイソシアネート化合物と、架橋性基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物1当量とを付加反応させて得られる生成物がある。

40

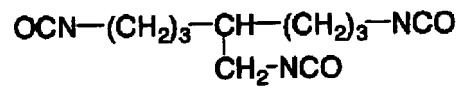
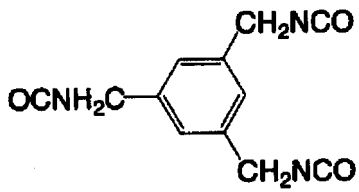
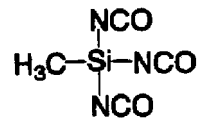
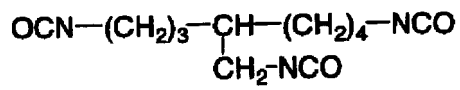
トリイソシアネート化合物としては、例えば下記に示すものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0071】

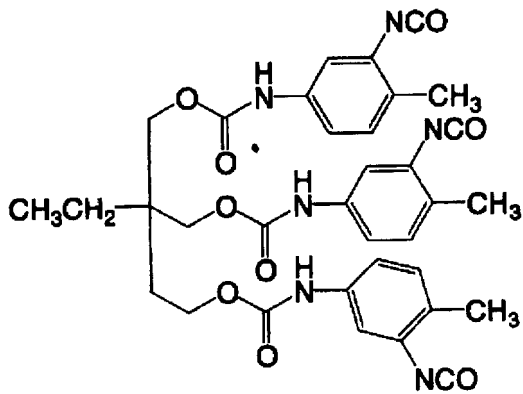
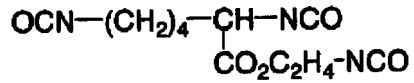
【化 1 5】



10



20

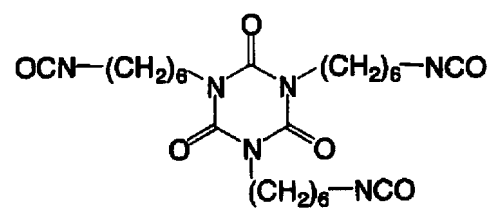
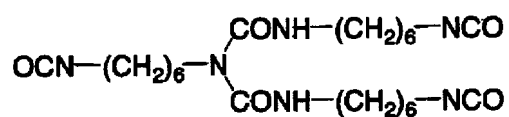


30

40

【 0 0 7 2 】

【化 1 6】



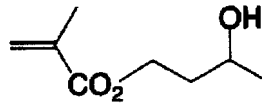
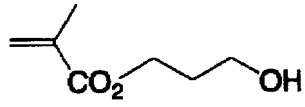
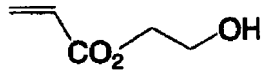
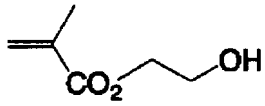
10

【0073】

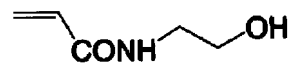
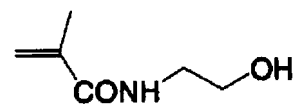
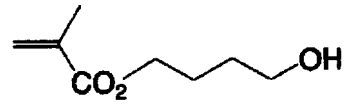
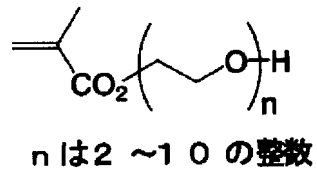
架橋性基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物としては、例えば下記に示すものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0074】

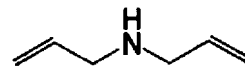
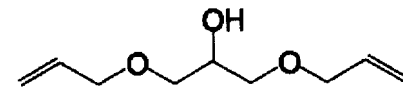
【化 17】



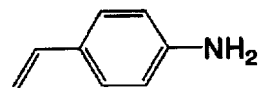
10



20

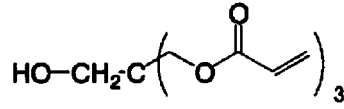
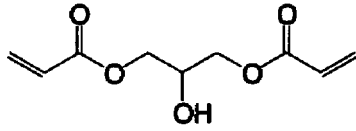
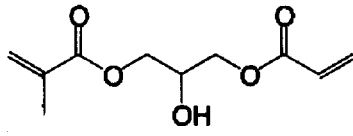
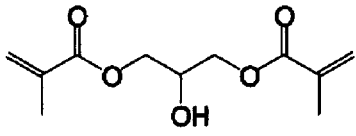


30

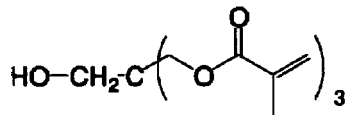


【0075】

【化 1 8】



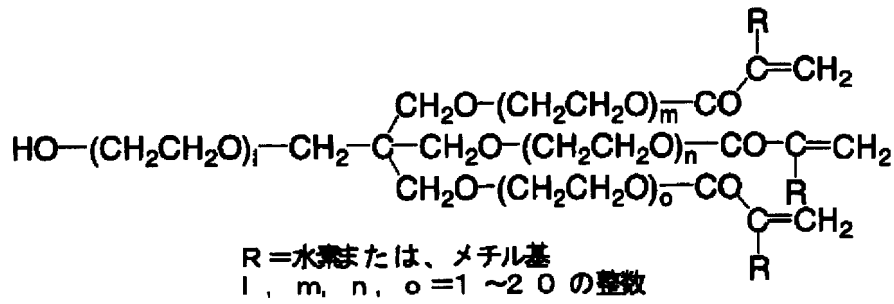
10



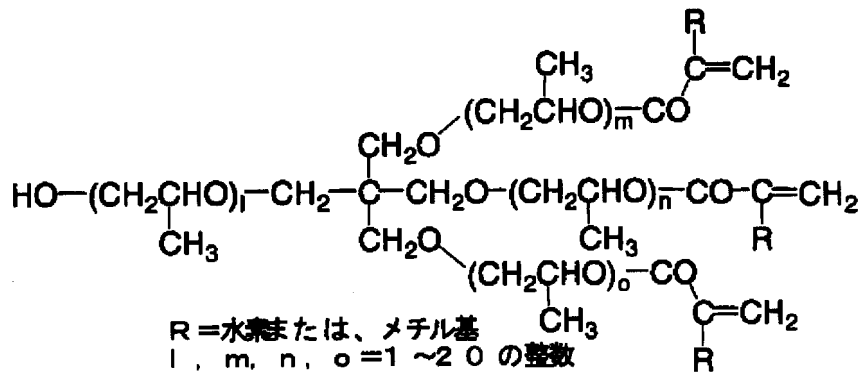
20

【 0 0 7 6 】

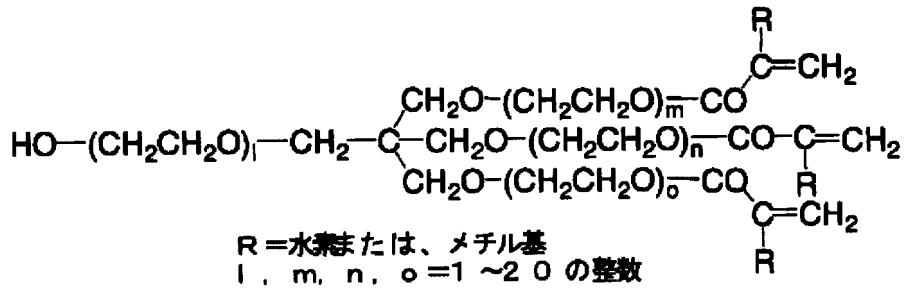
【化 1 9】



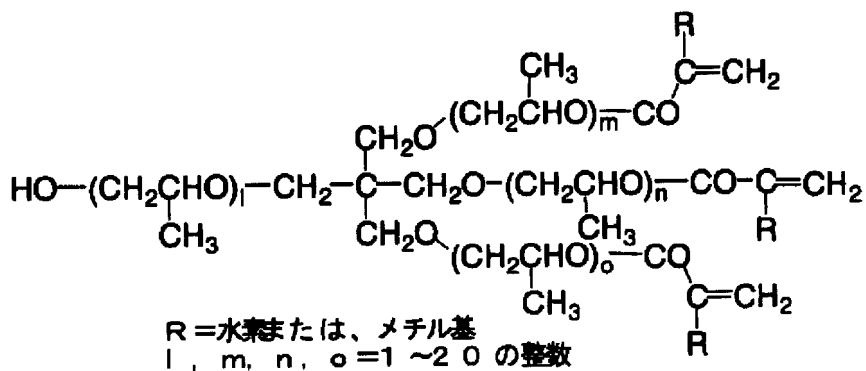
10



20



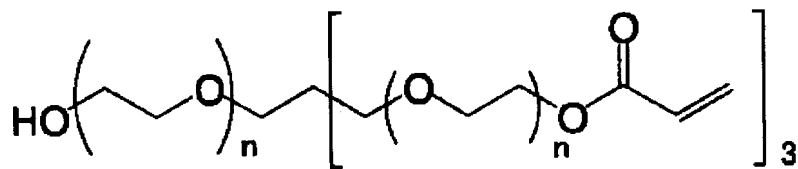
30



40

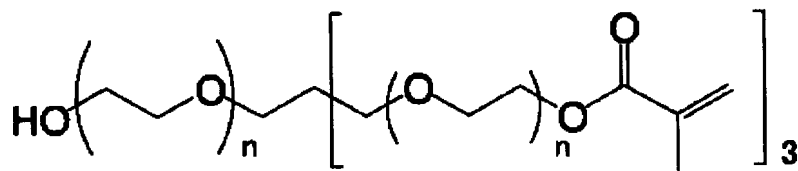
【 0 0 7 7 】

【化20】



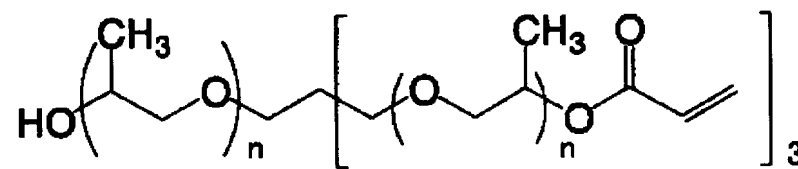
n = 1 ~ 20 の整数

10



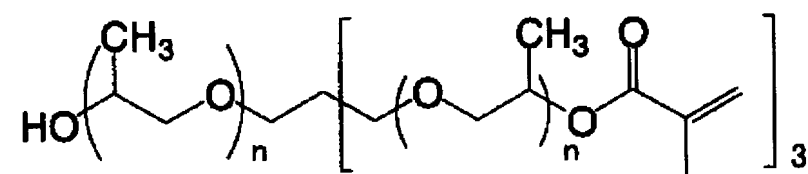
n = 1 ~ 20 の整数

20



n = 1 ~ 20 の整数

30



n = 1 ~ 20 の整数

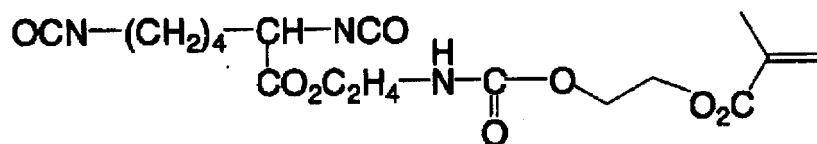
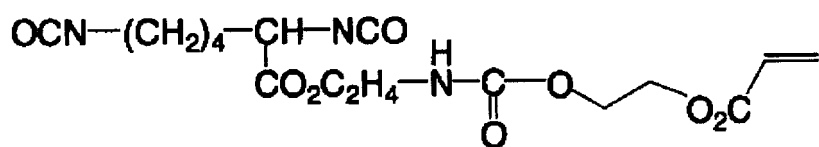
40

【0078】

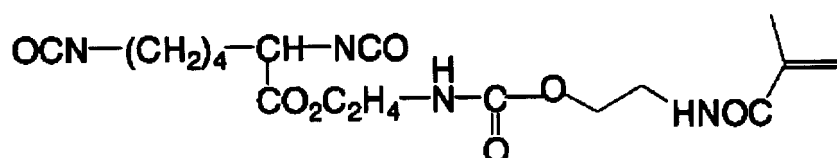
ここで、ポリウレタン樹脂の側鎖に架橋性基を導入する方法としては、ポリウレタン樹脂製造の原料として、側鎖に架橋性基を含有するジイソシアネート化合物を用いる方法が好適である。トリイソシアネート化合物と架橋性基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物1当量とを付加反応させることにより得ることのできるジイソシアネート化合物であって、側鎖に架橋性基を有するものとしては、例えば、下記に示すものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0079】

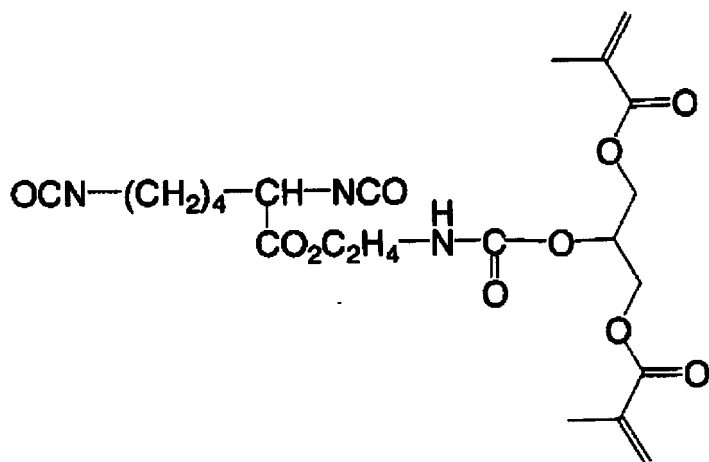
【化 2 1】



10



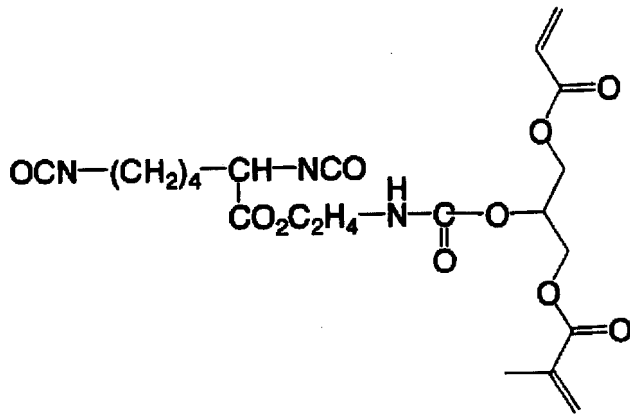
20



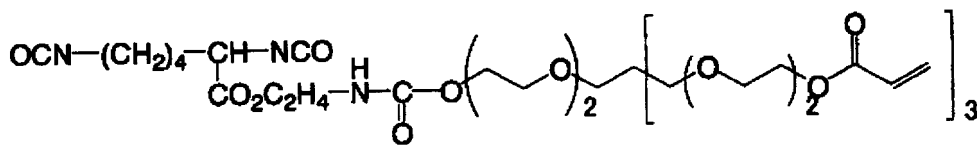
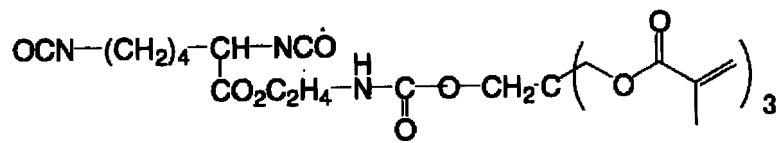
30

【 0 0 8 0 】

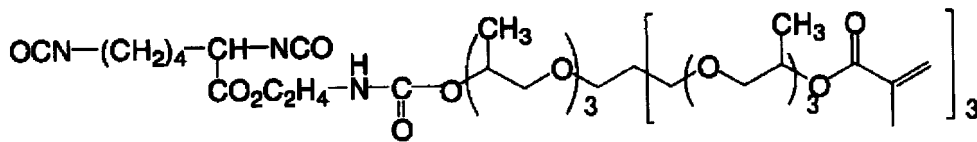
【化 2 2】



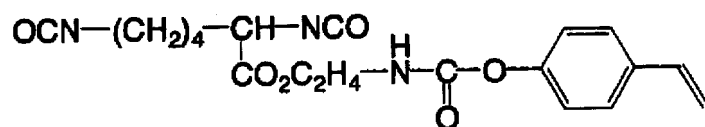
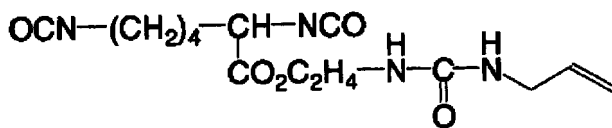
10



20



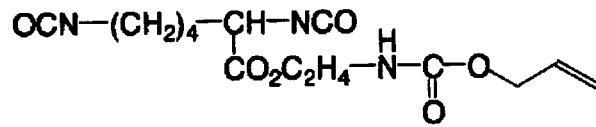
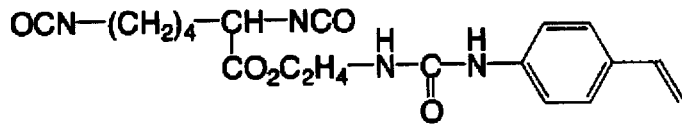
30



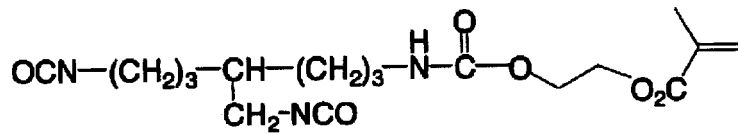
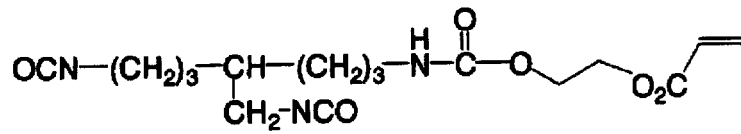
40

【 0 0 8 1】

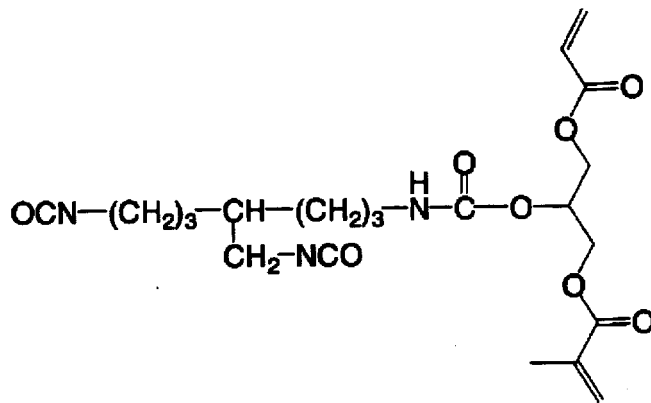
【化 2 3】



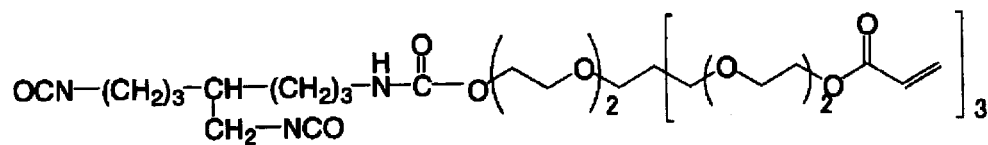
10



20



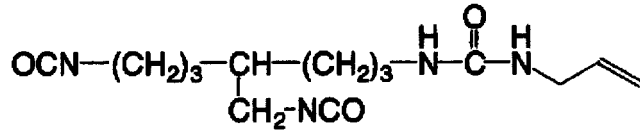
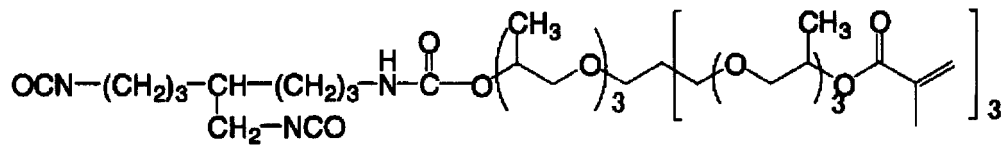
30



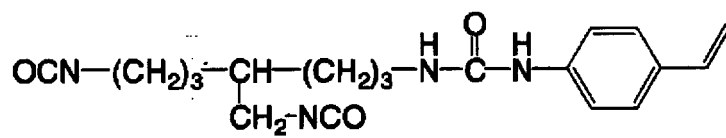
40

【 0 0 8 2 】

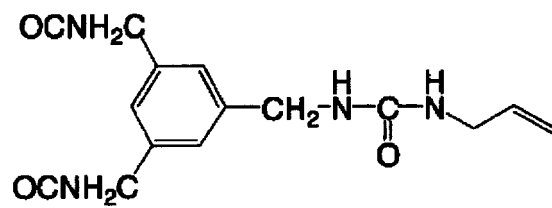
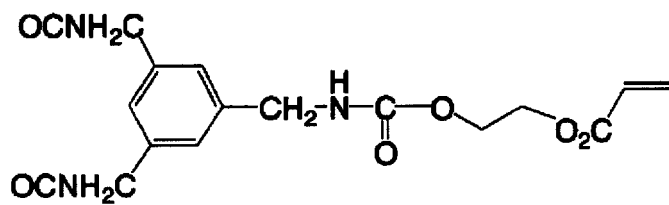
【化 2 4】



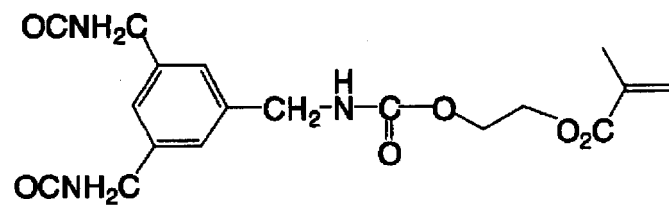
10



20



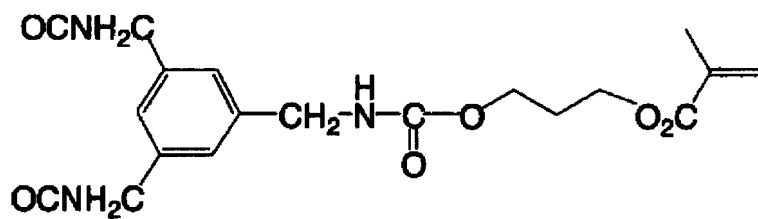
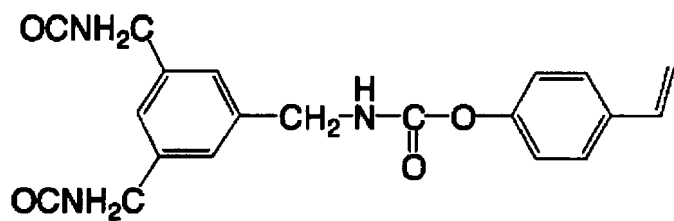
30



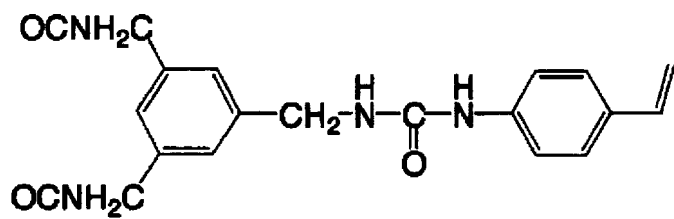
40

【 0 0 8 3】

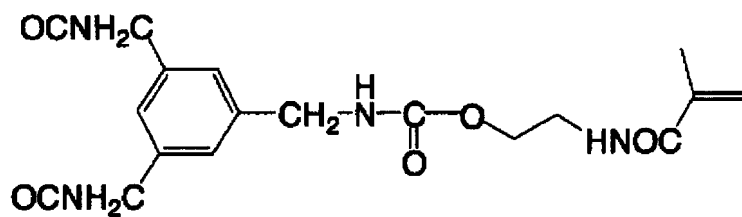
【化 2 5】



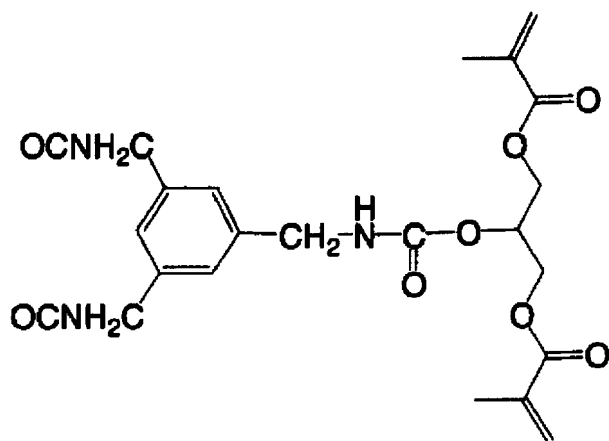
10



20



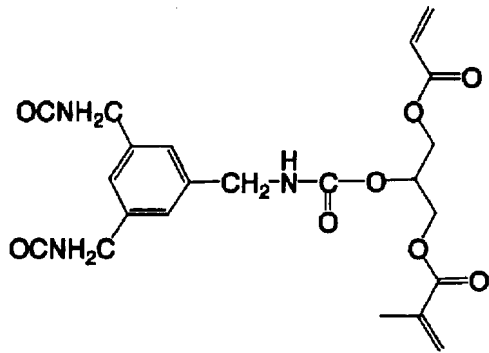
30



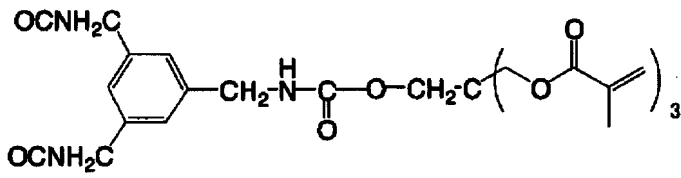
40

【 0 0 8 4 】

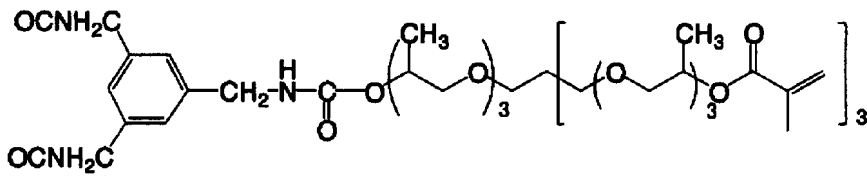
【化 2 6】



10



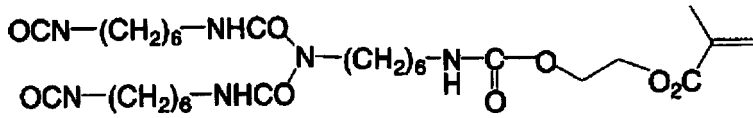
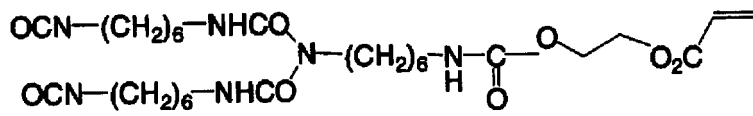
20



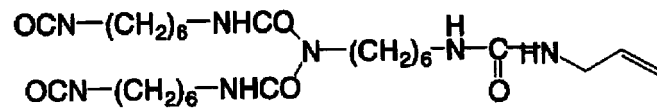
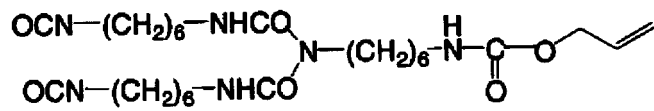
30

【 0 0 8 5 】

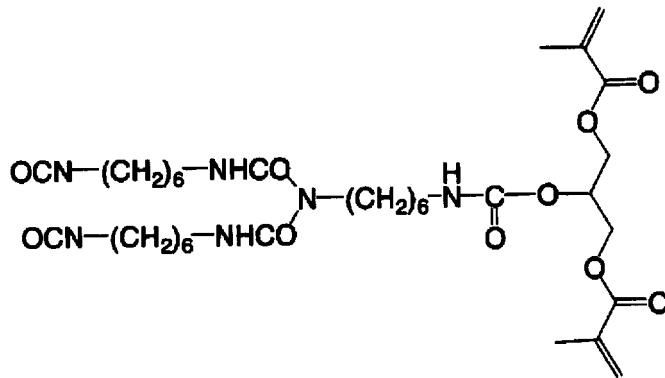
【化 2 7】



10



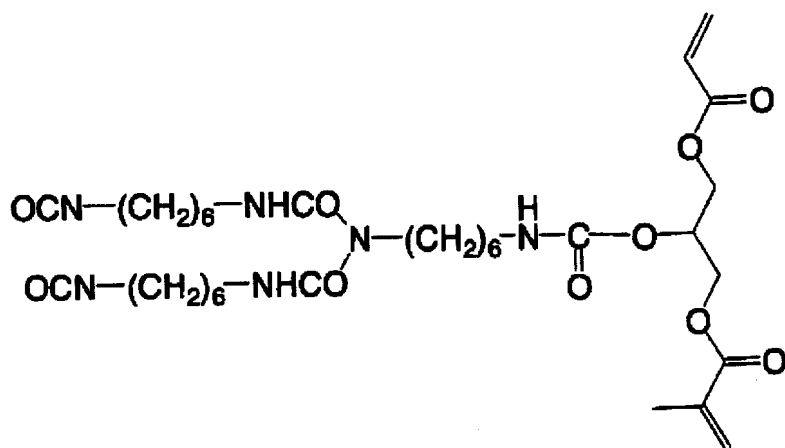
20



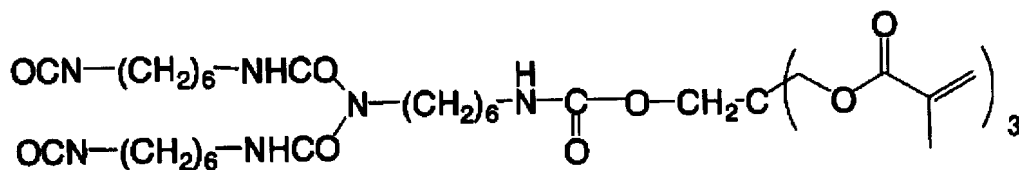
30

【 0 0 8 6 】

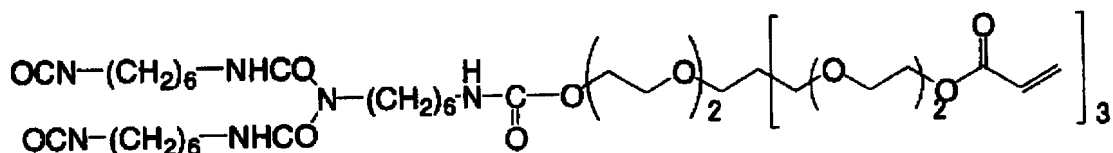
【化 2 8】



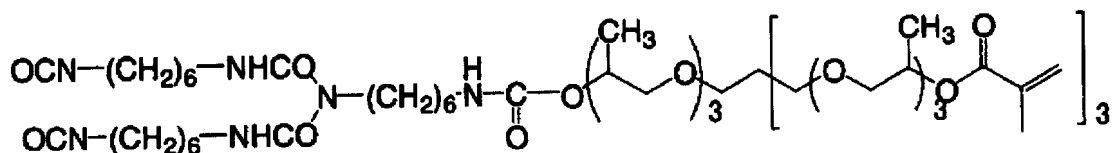
10



20



30



40

【 0 0 8 7 】

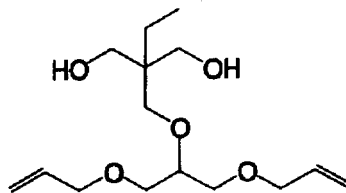
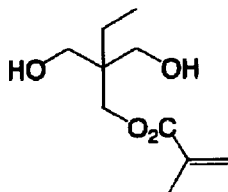
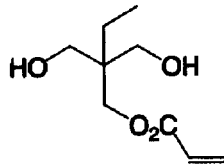
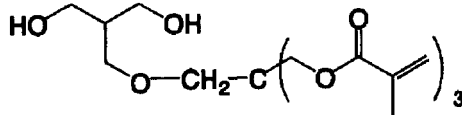
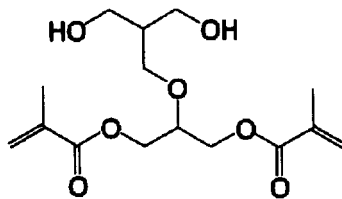
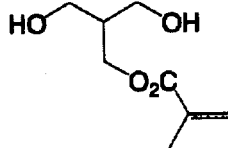
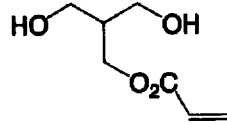
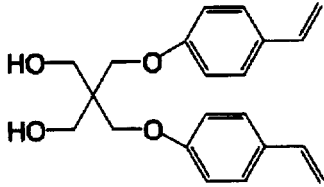
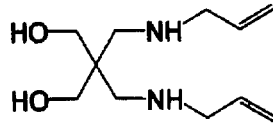
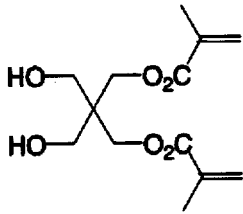
(i v) その他のジオール化合物

ポリウレタン樹脂の側鎖に不飽和基を導入する方法としては、前述の方法の他に、ポリウレタン樹脂製造の原料として、側鎖に不飽和基を含有するジオール化合物を用いる方法も好適である。そのようなジオール化合物は、例えば、トリメチロールプロパンモノアリアルエーテルのように市販されているものでもよいし、ハロゲン化ジオール化合物、トリオール化合物、アミノジオール化合物と、不飽和基を含有するカルボン酸、酸塩化物、イソシアネート、アルコール、アミン、チオール、ハロゲン化アルキル化合物との反応により容易に製造される化合物であってもよい。これら化合物の具体的な例として、下記に示す化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

50

【 0 0 8 8 】

【 化 2 9 】



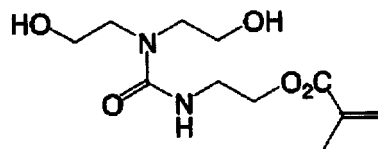
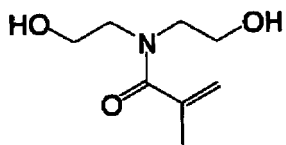
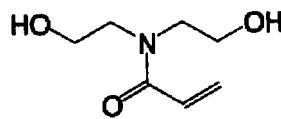
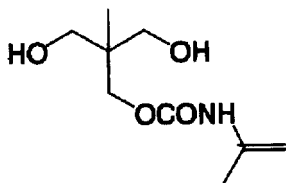
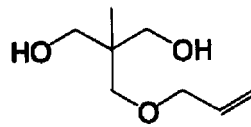
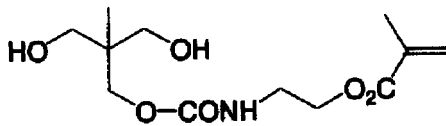
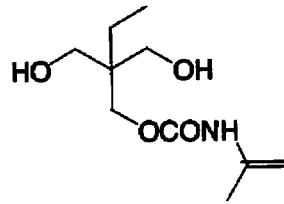
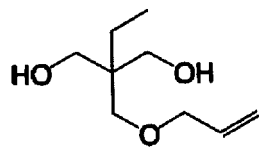
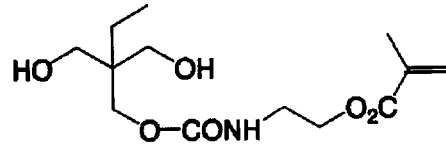
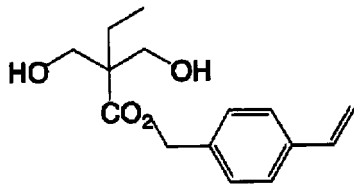
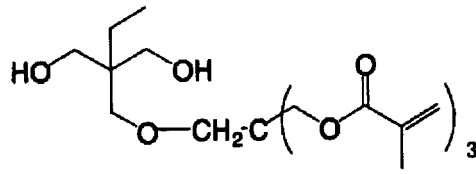
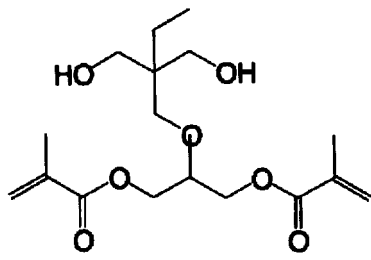
10

20

30

【 0 0 8 9 】

【化 3 0】



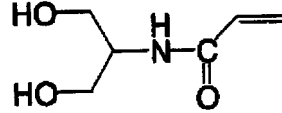
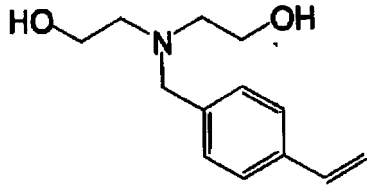
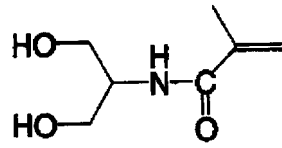
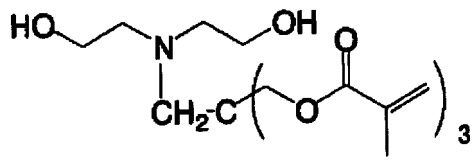
10

20

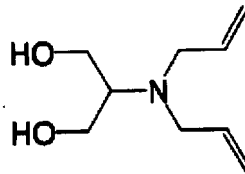
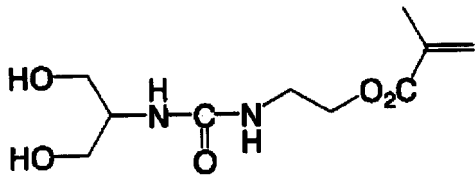
30

【 0 0 9 0 】

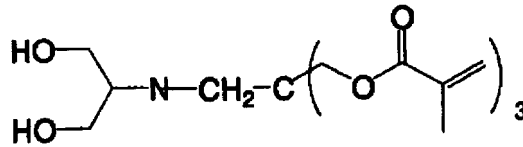
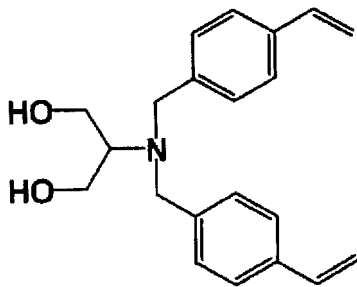
【化 3 1】



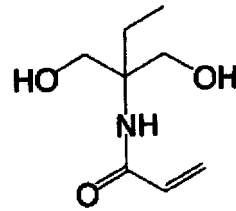
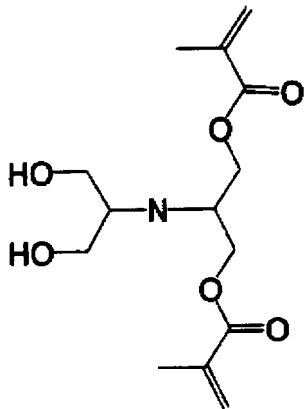
10



20



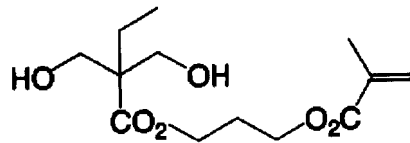
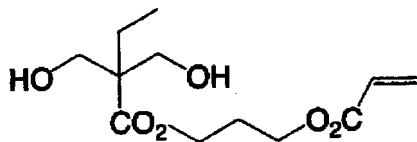
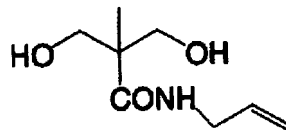
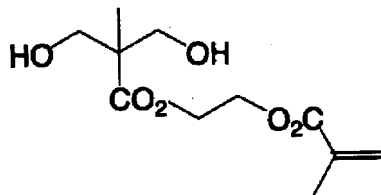
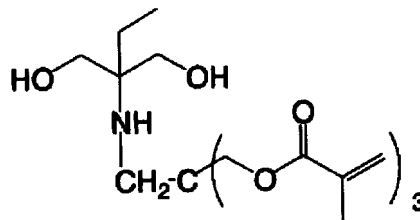
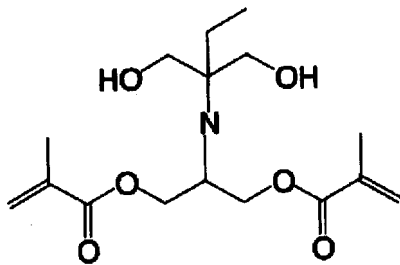
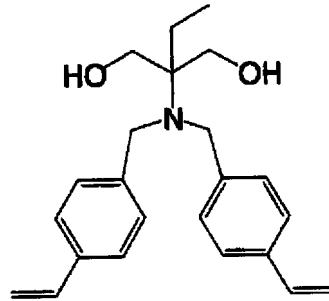
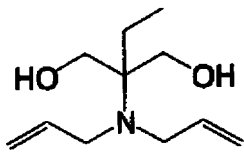
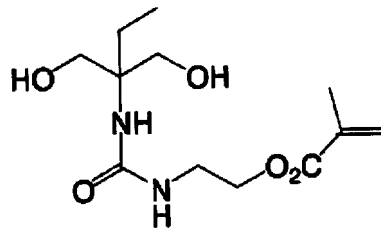
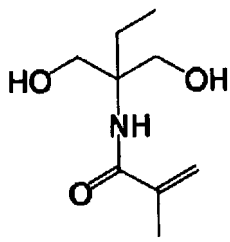
30



40

【 0 0 9 1 】

【化 3 2】



10

20

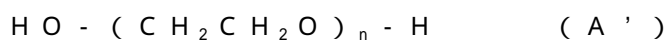
30

40

【0092】

さらに別のその他のジオール化合物としては下記一般式(A')で表されるエチレングリコール化合物を挙げることができる。

【0093】



(式中、nは1以上の整数を表す。)

【0094】

50

また、末端に水酸基を有するエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダム共重合体やブロック共重合体も挙げられる。

【0095】

さらに、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加体（エチレンオキシドの付加数が27以上100以下）、ビスフェノールFのエチレンオキシド付加体（エチレンオキシドの付加数が22以上100以下）、水添ビスフェノールAのエチレンオキシド付加体（エチレンオキシドの付加数が23以上100以下）、水添ビスフェノールFのエチレンオキシド付加体（エチレンオキシドの付加数が18以上100以下）も用いることができる。より具体的には、一般式（A'）で表されるエチレングリコール化合物が汚れ性の点で好ましく、nが2～50のエチレングリコール化合物がより好ましく、nが3～30のエチレングリコール化合物がさらに好ましく、nが4～10のエチレングリコール化合物が特に好ましい。

10

【0096】

具体的には、1,2-プロピレングリコール、ジ-1,2-プロピレングリコール、トリ-1,2-プロピレングリコール、テトラ-1,2-プロピレングリコール、ヘキサ-1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジ-1,3-プロピレングリコール、トリ-1,3-プロピレングリコール、テトラ-1,3-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ジ-1,3-ブチレングリコール、トリ-1,3-ブチレングリコール、ヘキサ-1,3-ブチレングリコール、平均分子量400のポリプロピレングリコール、平均分子量700のポリプロピレングリコール、平均分子量1000のポリプロピレングリコール、平均分子量2000のポリプロピレングリコール、平均分子量3000のポリプロピレングリコール、平均分子量4000のポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-ブテン-1,4-ジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,4-ビス- -ヒドロキシエトキシシクロヘキサン、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加体（エチレンオキシドの付加数が26以下）、ビスフェノールFのエチレンオキシド付加体（エチレンオキシドの付加数が21以下）、水添ビスフェノールAのエチレンオキシド付加体（エチレンオキシドの付加数が22以下）、水添ビスフェノールFのエチレンオキシド付加体（エチレンオキシドの付加数が17以下）、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加体、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、p-キシリレングリコール、ジヒドロキシエチルスルホン、ビス（2-ヒドロキシエチル）-2,4-トリレンジカルバメート、2,4-トリレン-ビス（2-ヒドロキシエチルカルバミド）、ビス（2-ヒドロキシエチル）-m-キシリレンジカルバメート、ビス（2-ヒドロキシエチル）イソフタレート等が挙げられる。

20

30

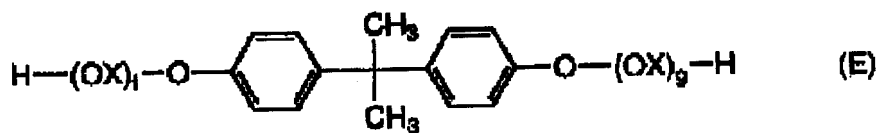
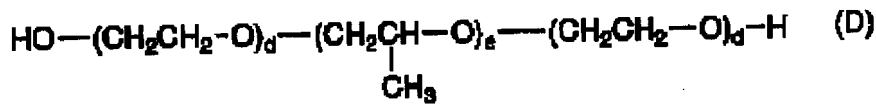
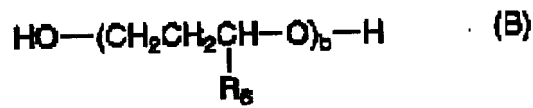
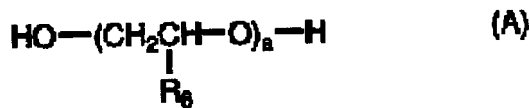
【0097】

また、式（A）、（B）、（C）、（D）、（E）で表される化合物のポリエーテルジオール化合物も好適に用いることができる。

40

【0098】

【化33】



10

20

【0099】

式中、 R_6 は水素原子またはメチル基を表す。ただし、式(A)においては R_6 はメチル基を表す。また、 X は、以下の基を表す。

【0100】

【化34】



30

【0101】

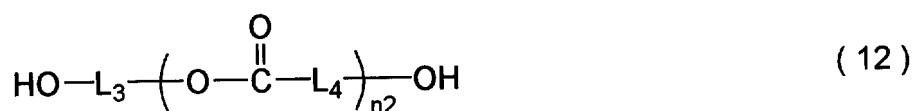
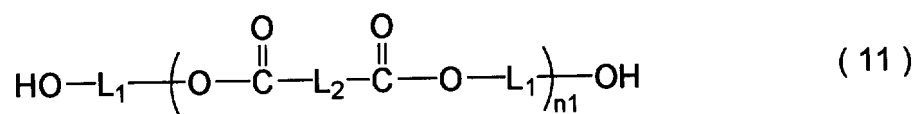
a, b, c, d, e, f, g はそれぞれ2以上の整数を示す。好ましくは2~100の整数である。

【0102】

さらに、式(11)、(12)で表されるポリエステルジオール化合物も具体例として挙げるができる。

【0103】

【化35】



40

【0104】

50

式中、 L_1 、 L_2 および L_3 はそれぞれ同一でも相違してもよく2価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示し、 L_4 は2価の脂肪族炭化水素基を示す。好ましくは、 L_1 、 L_2 、 L_3 はそれぞれアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリレン基を示し、 L_4 はアルキレン基を示す。また L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 中にはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエーテル、カルボニル、エステル、シアノ、オレフィン、ウレタン、アミド、ウレイド基またはハロゲン原子等が存在していてもよい。 n_1 、 n_2 はそれぞれ2以上の整数であり、好ましくは2～100の整数を示す。

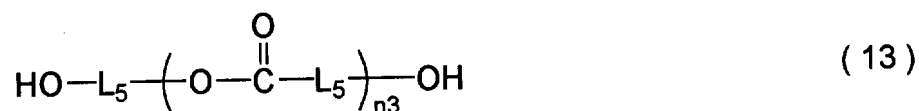
【0105】

さらに、式(13)で表されるポリカーボネートジオール化合物も具体例として挙げる
ことができる。

10

【0106】

【化36】



【0107】

式中、 L_5 はそれぞれ同一でも相違してもよく2価の脂肪族または芳香族炭化水素基を示す。好ましくは、 L_5 はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリレン基を示す。また L_5 中にはイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエーテル、カルボニル、エステル、シアノ、オレフィン、ウレタン、アミド、ウレイド基またはハロゲン原子等が存在していてもよい。 n_3 はそれぞれ2以上の整数であり、好ましくは2～100の整数を示す。

20

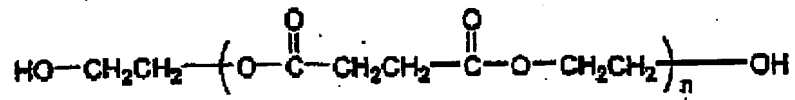
【0108】

式(11)、(12)または(13)で示されるジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。具体例中の n は2以上の整数である。

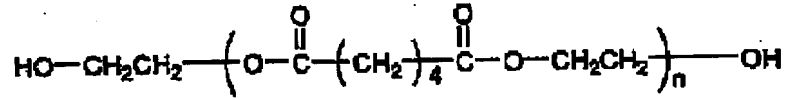
【0109】

【化 3 7】

(No.1)

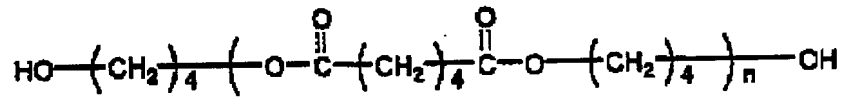


(No.2)

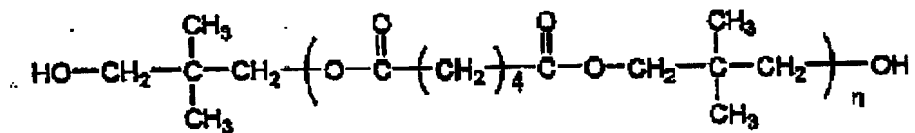


10

(No.3)

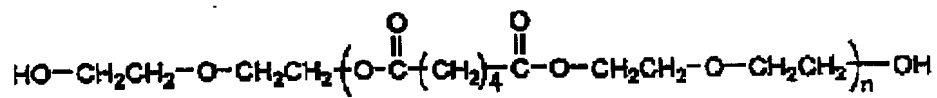


(No.4)



20

(No.5)

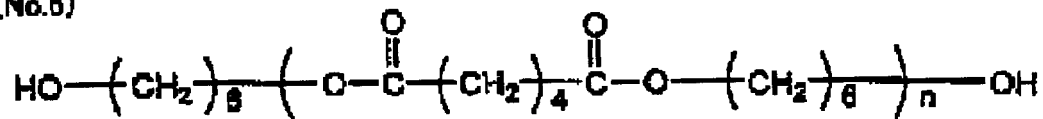


30

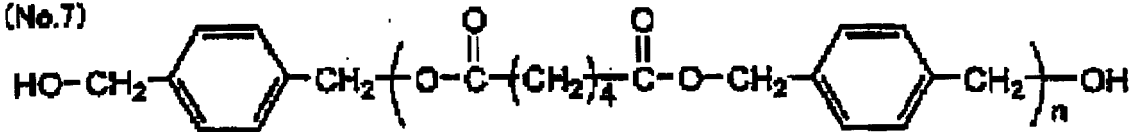
【 0 1 1 0 】

【化 3 8】

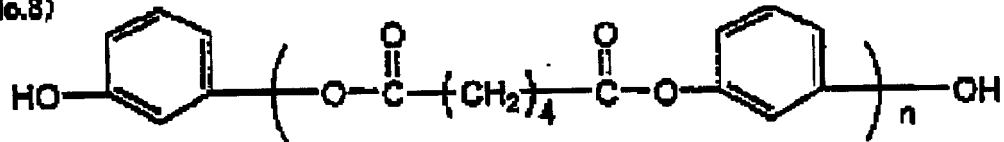
(No.6)



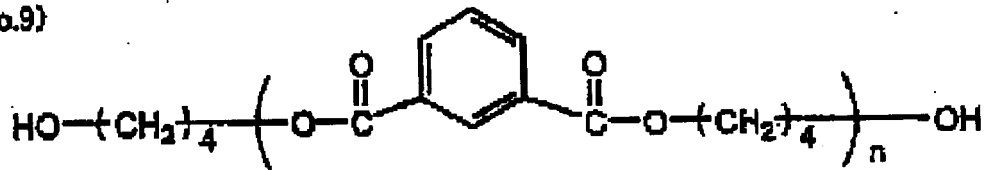
(No.7)



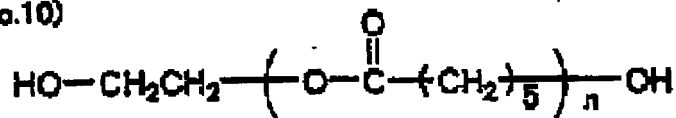
(No.8)



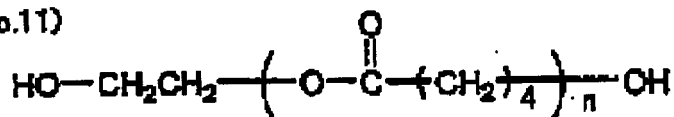
(No.9)



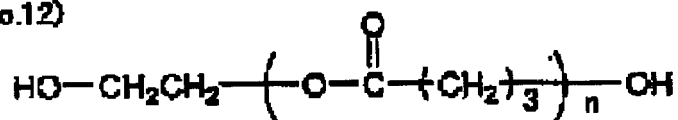
(No.10)



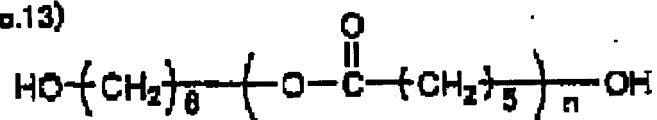
(No.11)



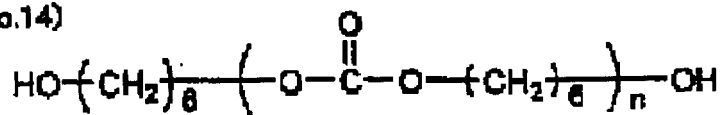
(No.12)



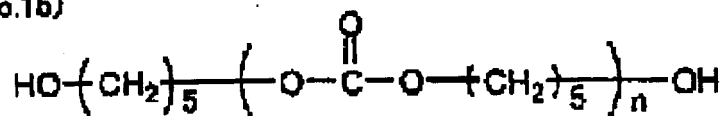
(No.13)



(No.14)



(No.15)



【 0 1 1 1 】

10

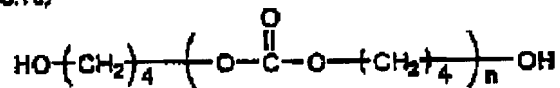
20

30

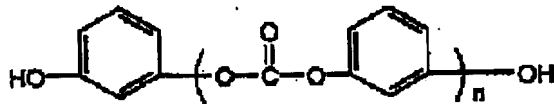
40

【化39】

(No.16)

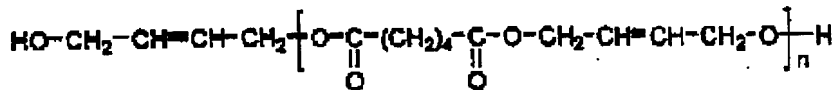


(No.17)

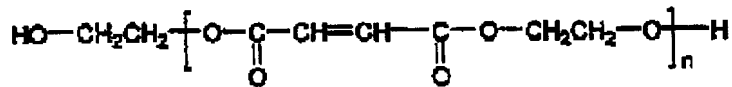


10

(No.18)

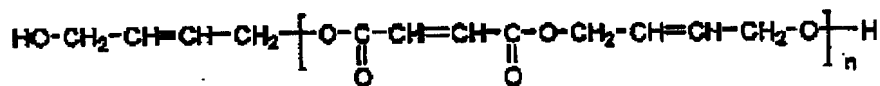


(No.19)

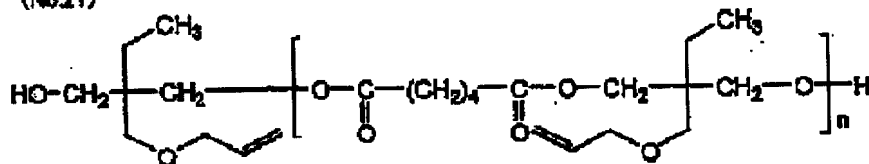


20

(No.20)

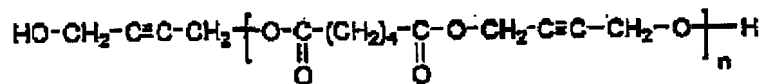


(No.21)

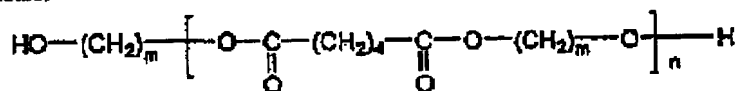


30

(No.22)



(No.23)



m=2,4

40

【0112】

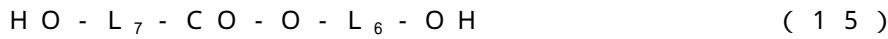
また更に、カルボキシル基を有せず、イソシアネートと反応しない他の置換基を有してもよいジオール化合物を用いることもできる。

【0113】

このようなジオール化合物としては、以下に示すものが含まれる。



50



【0114】

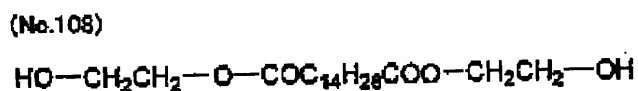
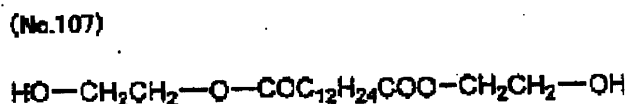
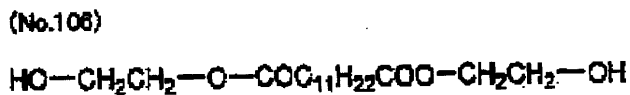
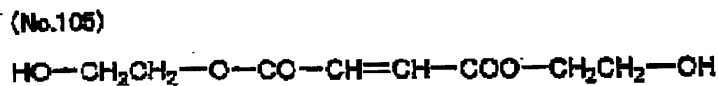
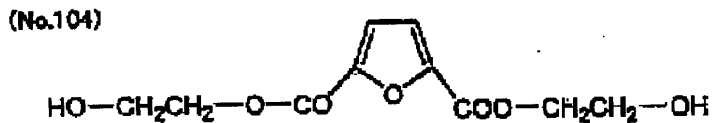
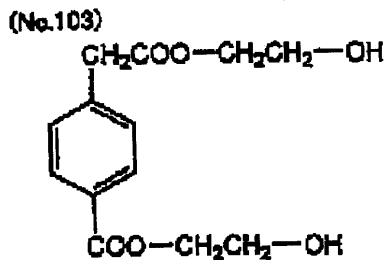
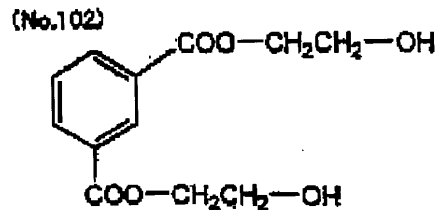
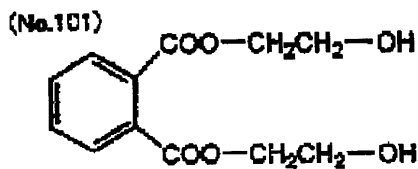
式中、 L_6 、 L_7 はそれぞれ同一でも相違していてもよく、置換基（例えば、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、ハロゲン原子（ $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ ）、などの各基が含まれる。）を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を示す。必要に応じ、 L_6 、 L_7 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド基などを有していてもよい。なお L_6 、 L_7 で環を形成してもよい。

【0115】

式(14)または(15)で示される化合物の具体例としては以下に示すものが含まれる。

【0116】

【化40】



【0117】

10

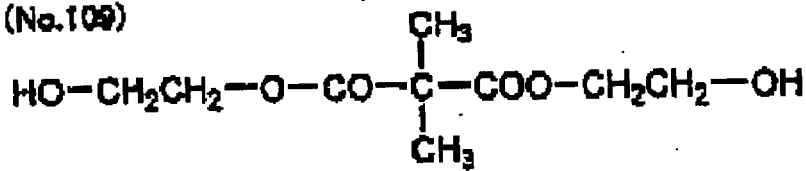
20

30

40

【化 4 1】

(No.109)

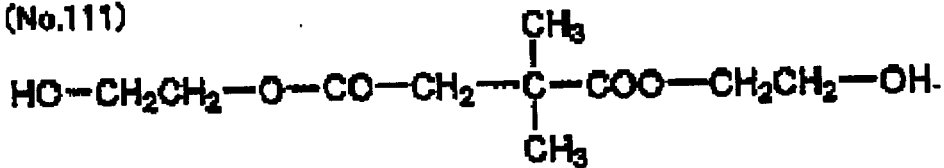


(No.110)



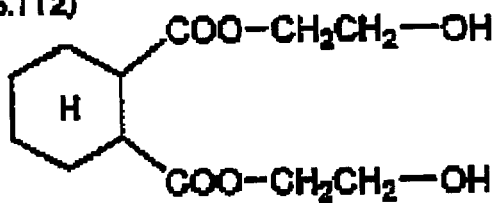
10

(No.111)

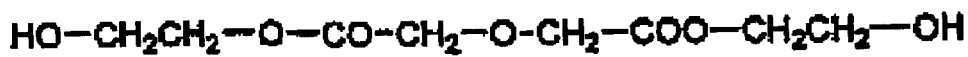


20

(No.112)

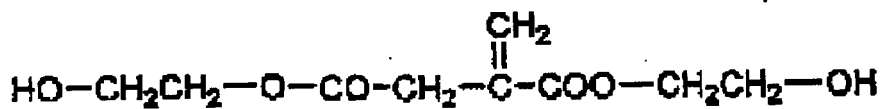


(No.113)



30

(No.114)

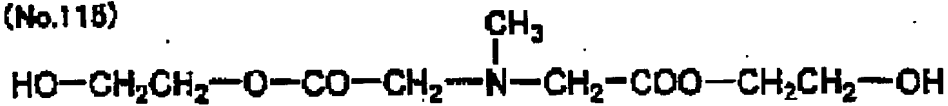


40

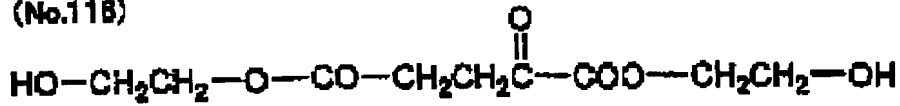
【 0 1 1 8 】

【化 4 2】

(No.115)

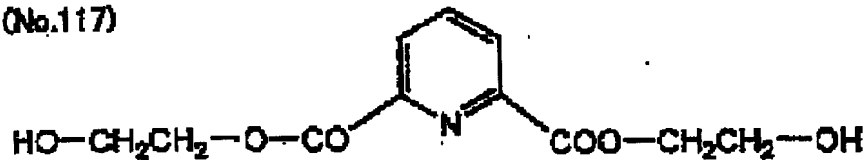


(No.116)

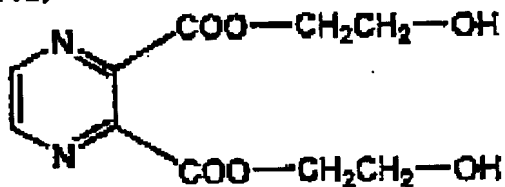


10

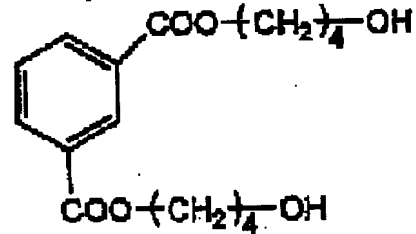
(No.117)



(No.118)

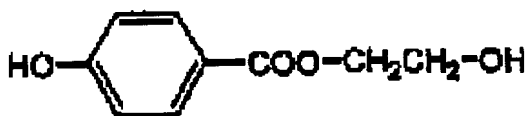


(No.119)

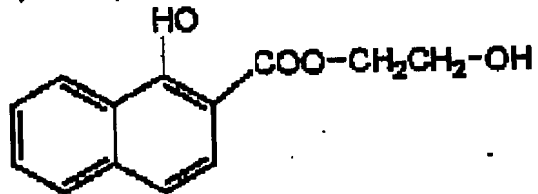


20

(No.120)

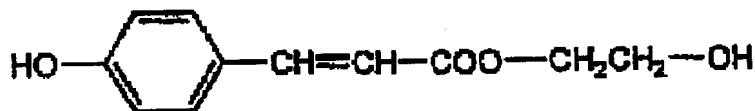


(No.121)



30

(No.122)



(No.123)

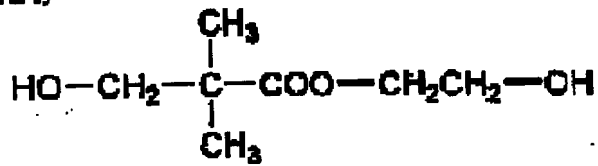


40

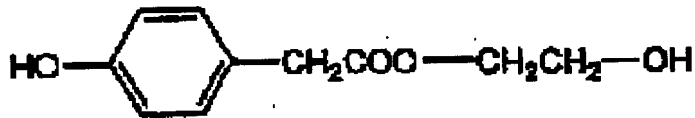
【 0 1 1 9 】

【化 4 3】

(No.124)

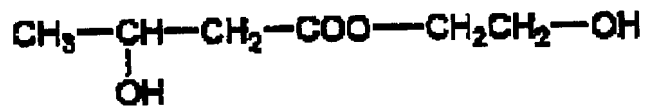


(No.125)



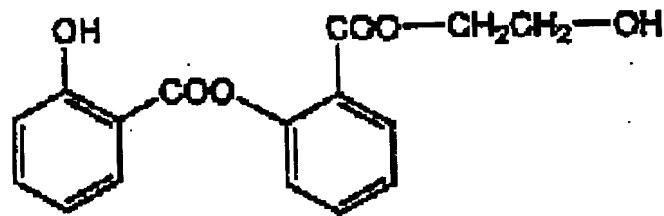
10

(No.126)

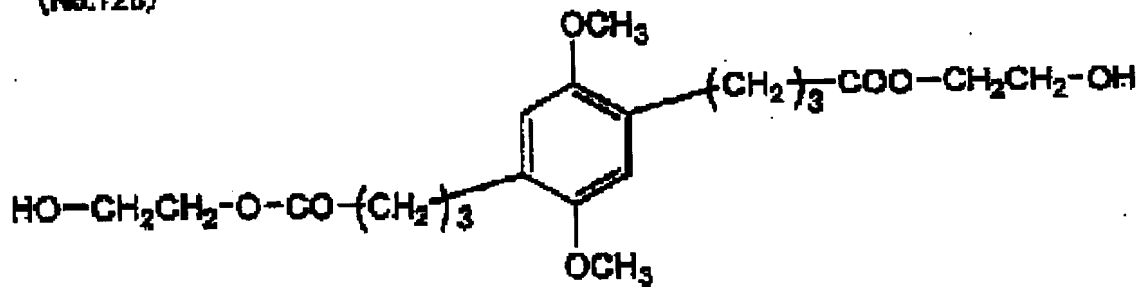


20

(No.127)



(No.128)



30

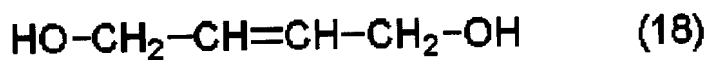
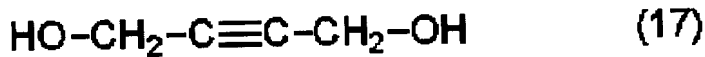
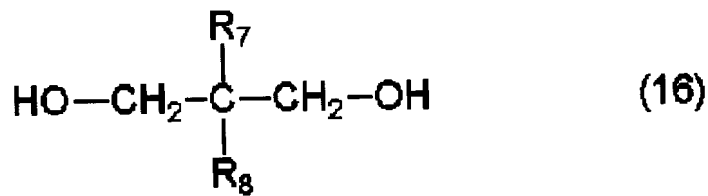
【 0 1 2 0 】

また、下記に示すジオール化合物も好適に使用できる。

【 0 1 2 1 】

40

【化 4 4】



10

20

【0 1 2 2】

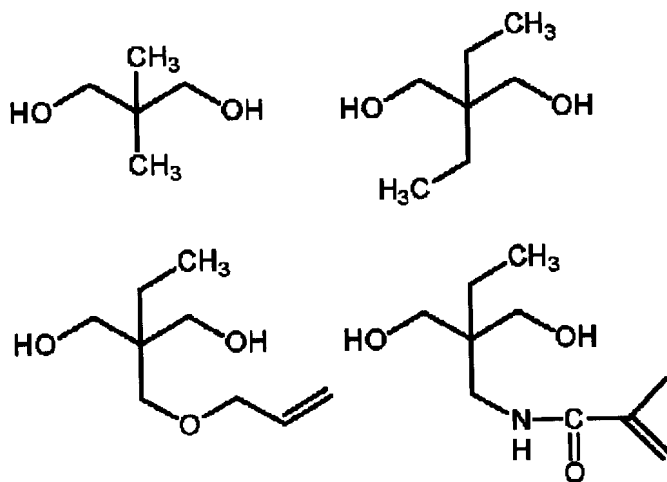
式中、 R_7 、 R_8 はそれぞれ同一でも異なってもよく、置換基を有してもよいアルキル基、好ましくは、シアノ、ニトロ、ハロゲン原子（ $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ ）、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{OR}$ 、（ここで、 R は互いに同一でも異なってもよく、炭素数が1～10のアルキル基、炭素数7～15のアリール基、アラルキル基を示す。）などの各基を置換基として有していてもよい炭素数1～10のアルキル基を示す。

【0 1 2 3】

式(16)で示されるジオール化合物としては、具体的には以下に示すものが挙げられる。

【0 1 2 4】

【化 4 5】



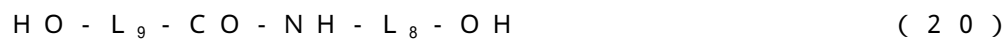
40

【0 1 2 5】

式(17)としては、2-ブチン-1,4-ジオール、式(18)としては、cis-2-ブテン-1,4-ジオール、trans-2-ブテン-1,4-ジオール等が挙げられる。

50

また、下記式(19)、(20)に示すジオール化合物も好適に使用できる。



【0126】

式中、 L_8 、 L_9 はそれぞれ同一でも相違していてもよく、置換基(例えば、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、ハロゲン原子(-F、-Cl、-Br、-I)、などの各基が含まれる。)を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を示す。必要に応じ、 L_8 、 L_9 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド基などを有していてもよい。なお L_8 、 L_9 で環を形成してもよい。

10

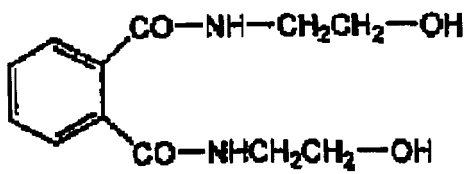
【0127】

式(19)または(20)で示される化合物の具体例としては以下に示すものが含まれる。

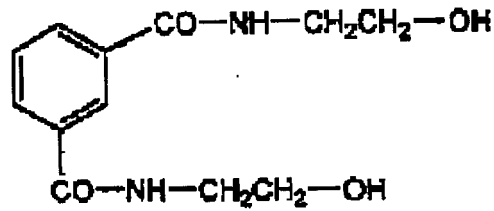
【0128】

【化 4 6】

(No.201)



(No.202)



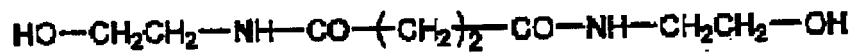
(No.203)



(No.204)



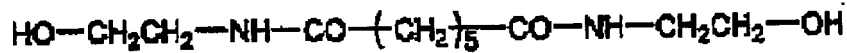
(No.205)



(No.206)



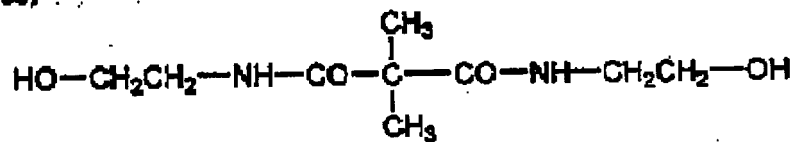
(No.207)



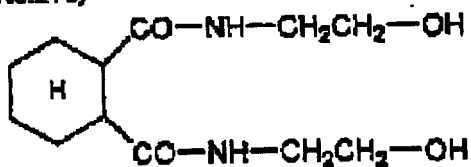
(No.208)



(No.209)



(No.210)



10

20

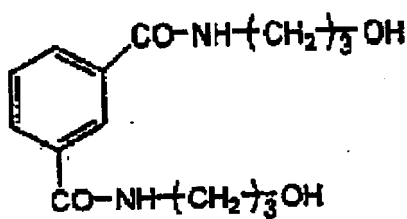
30

40

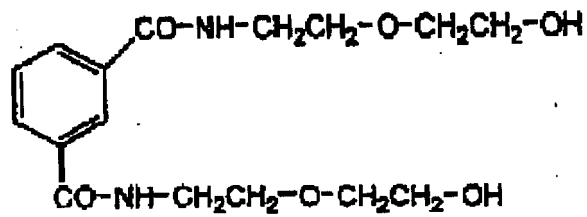
【 0 1 2 9 】

【化47】

(No.211)



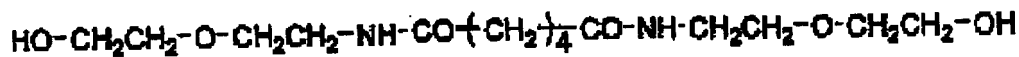
(No.212)



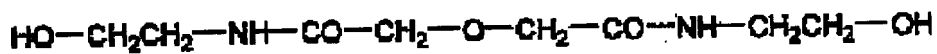
(No.213)



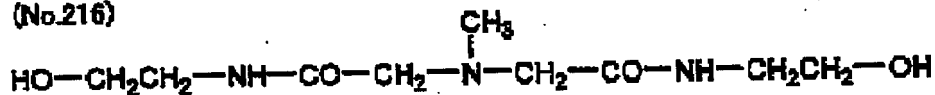
(No.214)



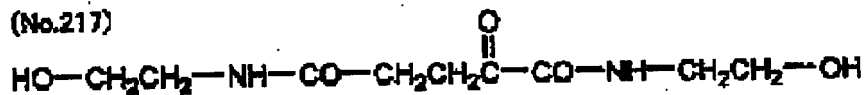
(No.215)



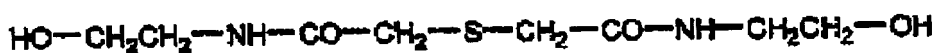
(No.216)



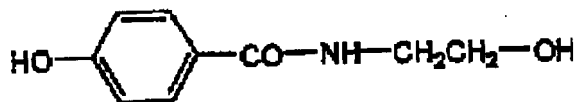
(No.217)



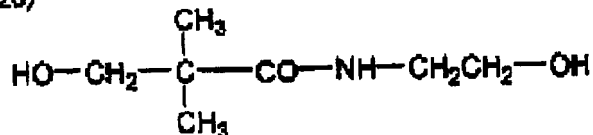
(No.218)



(No.219)

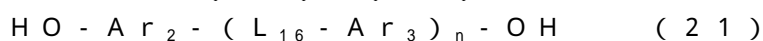


(No.220)



【0130】

さらに、下記式(21)、(22)に示すジオール化合物も好適に使用できる。



【0131】

式中、 L_{16} は置換基(例えば、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、アリー 50

ロキシ、ハロゲン)の各基が好ましい。)を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基を示す。必要に応じ、 L_{16} 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばエステル、ウレタン、アミド、ウレイド基を有していてもよい。

【0132】

Ar_2 、 Ar_3 は同一でも相違していてもよく、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基を示し、好ましくは炭素数6~15個の芳香族基を示す。nは0~10の整数を示す。

式(21)または(22)で示されるジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。

【0133】

すなわち、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、4-メチルカテコール、4-t-ブチルカテコール、4-アセチルカテコール、3-メトキシカテコール、4-フェニルカテコール、4-メチルレゾルシン、4-エチルレゾルシン、4-t-ブチルレゾルシン、4-ヘキシルレゾルシン、4-クロロレゾルシン、4-ベンジルレゾルシン、4-アセチルレゾルシン、4-カルボメトキシレゾルシン、2-メチルレゾルシン、5-メチルレゾルシン、t-ブチルハイドロキノン、2,5-ジ-t-ブチルハイドロキノン、2,5-ジ-t-アミルハイドロキノン、テトラメチルハイドロキノン、テトラクロロハイドロキノン、メチルカルボアミノハイドロキノン、メチルウレイドハイドロキノン、メチルチオハイドロキノン、ベンゾノルボルネン-3,6-ジオール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、3,3'-ジクロロビスフェノールS、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-チオジフェノール、2,2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3,4-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,4-ビス(2-(p-ヒドロキシフェニル)プロピル)ベンゼン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチルアミン、1,3-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシアントラキノン、2-ヒドロキシベンジルアルコール、4-ヒドロキシベンジルアルコール、2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルベンジルアルコール、4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルベンジルアルコール、4-ヒドロキシフェネチルアルコール、2-ヒドロキシエチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-ヒドロキシエチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート、レゾルシンモノ-2-ヒドロキシエチルエーテル等が挙げられる。下記に示すジオール化合物も好適に使用できる。

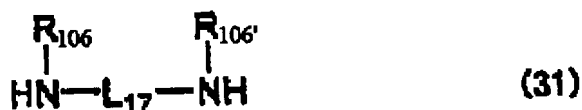
【0134】

(v) その他のアミノ基含有化合物

本発明におけるポリウレタン樹脂バインダーにおいて、さらに下記式(31)、(32)に示すアミノ基含有化合物を組み合わせることでジイソシアネート化合物と反応させ、ウレタン構造を形成してポリウレタン樹脂の構造に組み込んでもよい。

【0135】

【化48】



10

20

30

40

50

【0136】

式中、 R_{106} 、 R_{106} はそれぞれ同一でも相違していてもよく、水素原子、置換基（例えばアルコキシ、ハロゲン原子（-F、-Cl、-Br、-I）、エステル、カルボキシル基などの各基が含まれる。）を有していてもよいアルキル、アラルキル、アリール基を示し、好ましくは水素原子、置換基としてカルボキシル基を有していてもよい炭素数1～8個のアルキル、炭素数6～15個のアリール基を示す。 L_{17} は置換基（例えば、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、アリーロキシ、ハロゲン原子（-F、-Cl、-Br、-I）、カルボキシル基などの各基が含まれる。）を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基または複素環基を示す。必要に応じ、 L_{17} 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えばカルボニル、エステル、ウレタン、アミド基などを有していてもよい。なお R_{106} 、 L_{17} 、 R_{106} のうちの2個で環を形成してもよい。

10

【0137】

式(31)、(32)で示される化合物の具体例としては以下に示すものが含まれる。

【0138】

すなわち、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、プロパン-1,2-ジアミン、ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルシロキサン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、リジン、L-シスチン、イソホロンジアミン等のような脂肪族ジアミン化合物；o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、ベンジジン、o-ジトルイジン、o-ジアニシジン、4-ニトロ-m-フェニレンジアミン、2,5-ジメトキシ-p-フェニレンジアミン、ビス-(4-アミノフェニル)スルホン、4-カルボキシ-o-フェニレンジアミン、3-カルボキシ-m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノフェニルエーテル、1,8-ナフタレンジアミン等のような芳香族ジアミン化合物；2-アミノイミダゾール、3-アミノトリアゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール、4-アミノピラゾール、2-アミノベンズイミダゾール、2-アミノ-5-カルボキシ-トリアゾール、2,4-ジアミノ-6-メチル-S-トリアジン、2,6-ジアミノピリジン、L-ヒスチジン、DL-トリプトファン、アデニン等のような複素環アミン化合物；エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、1-アミノ-2-プロパノール、1-アミノ-3-プロパノール、2-アミノエトキシエタノール、2-アミノチオエトキシエタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、o-アミノフェノール、4-メチル-2-アミノフェノール、2-クロロ-4-アミノフェノール、4-メトキシ-3-アミノフェノール、4-ヒドロキシベンジルアミン、4-アミノ-1-ナフトール、4-アミノサリチル酸、4-ヒドロキシ-N-フェニルグリシン、2-アミノベンジルアルコール、4-アミノフェネチルアルコール、2-カルボキシ-5-アミノ-1-ナフトール、L-チロシン等のようなアミノアルコールまたはアミノフェノール化合物。

20

30

40

【0139】

本発明の高分子バインダーとしては、ポリウレタン合成時に側鎖に架橋性基を導入して得られる上記のポリウレタン樹脂のほかに、特開2003-270775号公報に記載のようなカルボキシル基を有するポリウレタンに高分子反応で架橋性基を導入して得られるポリウレタン樹脂を用いることもできる。

【0140】

本発明における高分子バインダーの分子量は、画像形成性や耐刷性の観点から適宜決定される。好ましい分子量としては、2,000～1,000,000、より好ましくは5,000～500,000、更に好ましくは10,000～200,000の範囲である

50

。

【0141】

本発明において用いられる高分子バインダーは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。さらに、架橋性基をもたない他のバインダーポリマーを1種以上併用して、混合物として用いてもよい。併用できるバインダーポリマーとしては、従来公知のアルカリ可溶性または膨潤性バインダーを制限なく使用でき、具体的には、本業界においてよく使用されるアクリル主鎖バインダーや、ウレタンバインダー等が好ましく用いられる。

【0142】

感光層中での高分子バインダー及び併用してもよいバインダーポリマーの合計量は、適宜決めることができるが、感光層中の不揮発性成分の総質量に対し、通常、10～90質量%であり、好ましくは20～80質量%、更に好ましくは30～70質量%の範囲である。

10

【0143】

〔重合開始剤〕

本発明に使用される重合開始剤としてはヘキサアリールビイミダゾール系化合物、オニウム塩、トリハロメチル化合物およびメタロセン化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、特にヘキサアリールビイミダゾール系化合物が好ましい。

。

【0144】

ヘキサアリールビイミダゾール重合開始剤としては、特公昭45-37377号、特公昭44-86516号の各公報記載のロフィンダイマー類、例えば2,2-ビス(ο-クロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(ο-プロモフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(ο,p-ジクロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(ο-クロロフェニル)-4,4,5,5-テトラ(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2,2-ビス(ο,ο'-ジクロロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(ο-ニトロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(ο-メチルフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール、2,2-ビス(ο-トリフルオロフェニル)-4,4,5,5-テトラフェニルビイミダゾール等

20

30

【0145】

トリハロメチル化合物としてはトリハロメチル-s-トリアジンが好ましく、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-アミノ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の特開昭58-29803号記載のトリハロゲン置換メチル基を有するs-トリアジン誘導体等が挙げられる。

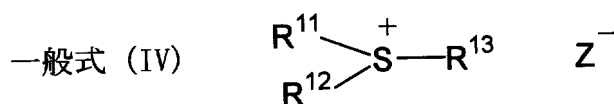
【0146】

オニウム塩としては、下記一般式(IV)で表されるオニウム塩が挙げられる。

40

【0147】

【化49】



【0148】

一般式(IV)中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換

50

基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 12 個以下のアリーロキシ基が挙げられる。Z⁻ はハロゲンイオン、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、カルボキシレートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、カルボキシレートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

【0149】

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。 10

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。 20

【0150】

本発明における重合開始剤は単独もしくは 2 種以上の併用によって好適に用いられる。

本発明における感光層中の重合開始剤の使用量は感光層全固形分の質量に対し、好ましくは 0.01 ~ 20 質量%、より好ましくは 0.1 ~ 15 質量%である。さらに好ましくは 1.0 質量% ~ 10 質量%である。

【0151】

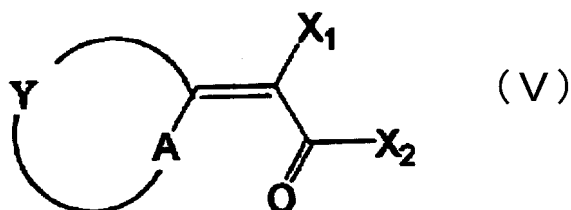
〔増感色素〕

本発明の感光層には、露光光源の波長に対応した増感色素を含有することができる。 30

まず、300 nm から 500 nm 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 (V) に示されるメロシアニン色素類、下記一般式 (VI) で示されるベンゾピラン類、クマリン類、下記一般式 (VII) で表される芳香族ケトン類、下記一般式 (VIII) で表されるアントラセン類、等を挙げることができる。

【0152】

【化 50】



40

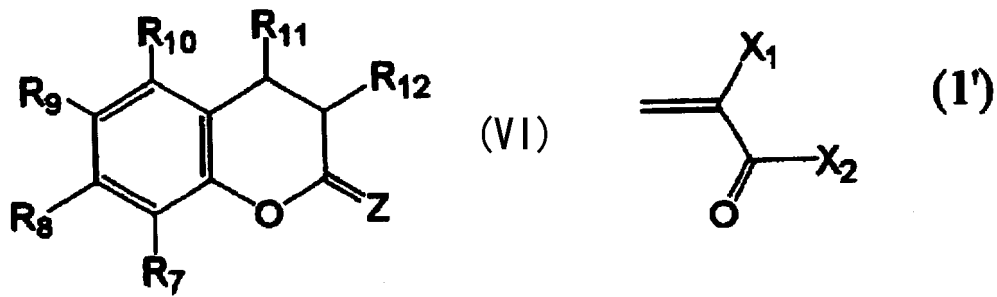
【0153】

(式中、A は S 原子もしくは、NR₆ を表し、R₆ 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、X₁、X₂ はそれぞれ独立に、一価の非金属原子団を表し、X₁、X₂ は互いに結合して色素の酸性核を形成してもよい。)

50

【 0 1 5 4 】

【 化 5 1 】



10

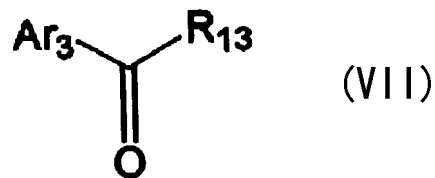
【 0 1 5 5 】

(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、X₁、X₂は一般式(V)と同義であり、R₇~R₁₂はそれぞれ独立に一価の非金属原子団を表す。)

【 0 1 5 6 】

【 化 5 2 】

20



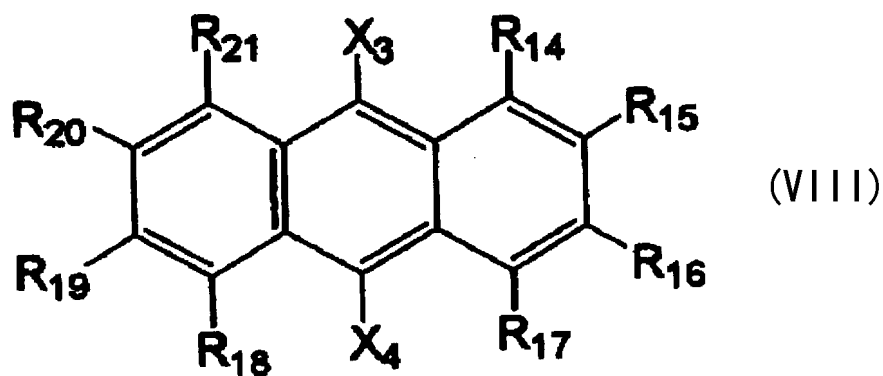
【 0 1 5 7 】

(式中 Ar₃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、R₁₃は一価の非金属原子団を表す。より好ましいR₁₃は、芳香族基またはヘテロ芳香族基であって、Ar₃とR₁₃が互いに結合して環を形成してもよい。)

30

【 0 1 5 8 】

【 化 5 3 】



40

【 0 1 5 9 】

(式中、X₃、X₄、R₁₄~R₂₁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X₃、X₄はハメットの置換基定数が負の電子供与性基である。)

50

【 0 1 6 0 】

一般式 (V) から (VIII) 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、*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、チオフエン、チアスレン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサントレン、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

10

20

30

40

50

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 - ジアリーール - N - アルキルウレイド基、N, N - ジアリーール - 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 (- S O₃H) およびその共役塩基基 (以下、スルホナト基と称す)、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 O₃H₂) 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 O₃(alkyl)₂)、ジアリールホスフォノ基 (- P O₃(aryl)₂)、アルキルアリーールホスフォノ基 (- P O₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノ基 (- P O₃H(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)、モノアリーールホスフォノ基 (- P O₃H(aryl)) およびその共役塩基基 (以後、アリーールホスフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基 (- O P O₃H₂) 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 O₃(alkyl)₂)、ジアリールホスフォノオキシ基 (- O P O₃(aryl)₂)、アルキルアリーールホスフォノオキシ基 (- O P O₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノオキシ基 (- O P O₃H(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)、モノアリーールホスフォノオキシ基 (- O P O₃H(aryl)) およびその共役塩基基 (以後、アリーールホスフォナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、等が挙げられ、以上の置換基のうち、水素原子、アルキル基、アリーール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基が特に好ましい。

【 0 1 6 1 】

一般式 (V) に於ける Y が隣接する A および、隣接炭素原子と共同して形成する色素の塩基性核としては、5、6、7 員の含窒素、あるいは含硫黄複素環が挙げられ、好ましくは5、6 員の複素環がよい。

【 0 1 6 2 】

含窒素複素環の例としては例えば、L.G.Brooker et al., J. Am. Chem. Soc., 73, 53 26-5358(1951). および参考文献に記載されるメロシアニン色素類における塩基性核を構成するものとして知られるものをいずれも好適に用いることができる。具体例としては、チアゾール類 (例えば、チアゾール、4 - メチルチアゾール、4 - フェニルチアゾール、5

10

20

30

40

50

- メチルチアゾール、5 - フェニルチアゾール、4, 5 - ジメチルチアゾール、4, 5 - ジフェニルチアゾール、4, 5 - ジ (p - メトキシフェニルチアゾール)、4 - (2 - チエニル) チアゾール、等)、ベンゾチアゾール類 (例えば、ベンゾチアゾール、4 - クロロベンゾチアゾール、5 - クロロベンゾチアゾール、6 - クロロベンゾチアゾール、7 - クロロベンゾチアゾール、4 - メチルベンゾチアゾール、5 - メチルベンゾチアゾール、6 - メチルベンゾチアゾール、5 - プロモベンゾチアゾール、4 - フェニルベンゾチアゾール、5 - フェニルベンゾチアゾール、4 - メトキシベンゾチアゾール、5 - メトキシベンゾチアゾール、6 - メトキシベンゾチアゾール、5 - ヨードベンゾチアゾール、6 - ヨードベンゾチアゾール、4 - エトキシベンゾチアゾール、5 - エトキシベンゾチアゾール、テトラヒドロベンゾチアゾール、5, 6 - ジメトキシベンゾチアゾール、5, 6 - ジオキシメチレンベンゾチアゾール、5 - ヒドロキシベンゾチアゾール、6 - ヒドロキシベンゾチアゾール、6 - ジメチルアミノベンゾチアゾール、5 - エトキシカルボニルベンゾチアゾール等)、ナフトチアゾール類 (例えば、ナフト [1, 2] チアゾール、ナフト [2, 1] チアゾール、5 - メトキシナフト [2, 1] チアゾール、5 - エトキシナフト [2, 1] チアゾール、8 - メトキシナフト [1, 2] チアゾール、7 - メトキシナフト [1, 2] チアゾール等)、チアナフテノ - 7', 6', 4, 5 - チアゾール類 (例えば、4' - メトキシチアナフテノ - 7', 6', 4, 5 - チアゾール等)、オキサゾール類 (例えば、4 - メチルオキサゾール、5 - メチルオキサゾール、4 - フェニルオキサゾール、4, 5 - ジフェニルオキサゾール、4 - エチルオキサゾール、4, 5 - ジメチルオキサゾール、5 - フェニルオキサゾール等)、ベンゾオキサゾール類 (ベンゾオキサゾール、5 - クロロベンゾオキサゾール、5 - メチルベンゾオキサゾール、5 - フェニルベンゾオキサゾール、6 - メチルベンゾオキサゾール、5, 6 - ジメチルベンゾオキサゾール、4, 6 - ジメチルベンゾオキサゾール、6 - メトキシベンゾオキサゾール、5 - メトキシベンゾオキサゾール、4 - エトキシベンゾオキサゾール、5 - クロロベンゾオキサゾール、6 - メトキシベンゾオキサゾール、5 - ヒドロキシベンゾオキサゾール、6 - ヒドロキシベンゾオキサゾール等)、ナフトオキサゾール類 (例えば、ナフト [1, 2] オキサゾール、ナフト [2, 1] オキサゾール等)、セレナゾール類 (例えば、4 - メチルセレナゾール、4 - フェニルセレナゾール等)、ベンゾセレナゾール類 (例えば、ベンゾセレナゾール、5 - クロロベンゾセレナゾール、5 - メトキシベンゾセレナゾール、5 - ヒドロキシベンゾセレナゾール、テトラヒドロベンゾセレナゾール等)、ナフトセレナゾール類 (例えば、ナフト [1, 2] セレナゾール、ナフト [2, 1] セレナゾール等)、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) 等を挙げることができる。

【 0 1 6 3 】

また、含硫黄複素環の例としては、例えば、特開平 3 - 2 9 6 7 5 9 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ことができる。

【0164】

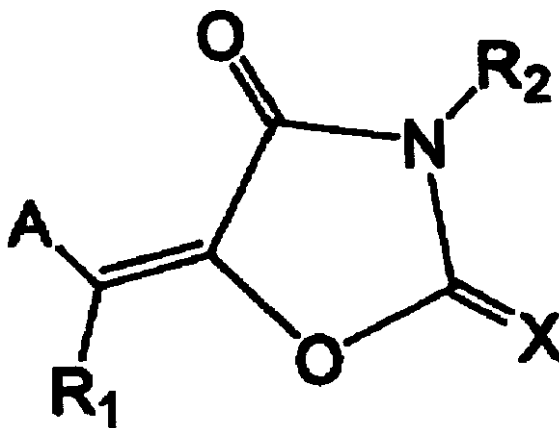
以上、述べた複素環に関する説明に用いた記述は、便宜上、慣例上、複素環母骨格の名称を用いたが、増感色素の塩基性骨格部分構造をなす場合は例えばベンゾチアゾール骨格の場合は3-置換-2(3H)-ベンゾチアゾリリデン基のように、不飽和度を一つ下げたアルキリデン型の置換基形で導入される。

【0165】

360 nmから450 nm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(IX)で表される色素である。

【0166】

【化54】



(IX)

【0167】

(一般式(IX)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-(R₃)をあらわす。R₁、R₂およびR₃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R₁およびR₂とR₃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。)

【0168】

一般式(IX)について更に詳しく説明する。R₁、R₂およびR₃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芳香族複素環残基、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。

【0169】

R₁、R₂およびR₃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る。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。

【0170】

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-アリール-N-アリールウレイド基、N,N-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N,N-ジアリール-N-アリールウレイド基、N-アルキル-N-アリール-N-アルキルウレイド基、N-アルキル-N-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO₃H)およびその共役塩基基(以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N,N-ジアルキルスルフィナモイル基、N-アリールスルフィナモイル基、N,N-ジアリールスルフィナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N,N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基(-PO₃H₂)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(-PO₃(alkyl)₂)、ジアリールホスフォノ基(-PO₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスフォノ基(-PO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノ基(-PO₃H(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(-PO₃H(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(-OPO₃H₂)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(-OPO₃(alkyl)₂)、ジアリールホスフォノオキシ基(-OPO₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスフォノオキシ基(-OPO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノオキシ基(-OPO₃H(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(-OPO₃H(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。

【0171】

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、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キ

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

【0172】

R₁、R₂およびR₃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。

10

【0173】

また、R₁、R₂およびR₃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(G₁CO-)におけるG₁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。

20

30

【0174】

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

40

【0175】

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R₁、R₂およびR₃として好ましい置換アルキル基の、具体例としては、クロロメチル基、プロモメチル基、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

50

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、 α -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。

【0176】

R₁、R₂およびR₃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。

【0177】

R₁、R₂およびR₃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、プロモフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N - シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N - フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N - メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N - メチルカルバモイルフェニル基、N, N - ジプロピルカルバモイルフェニル基、N - (メトキシフェニル)カルバモイルフェニル基、N - メチル - N - (スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N - エチルスルファモイルフェニル基、N, N - ジプロピルスルファモイルフェニル基、N - トリルスルファモイルフェニル基、N - メチル - N - (ホスフォノフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基、ジエチルホスフォノフェニル基、ジフェニルホスフォノフェニル基、メチルホスフォノフェニル基、メチルホスフォナトフェニル基、トリルホスフォノフェニル基、トリルホスフォナトフェニル基、アリル基、1 - プロペニルメチル基、2 - ブテニル基、2 - メチルアリルフェニル基、2 - メチルプロペニルフェニル基、2 - プロピニルフェニル基、2 - ブチニルフェニル基、3 - ブチニルフェニル基、等を挙げる事ができる。

【0178】

次に、一般式(IX)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(IX)中の R_1 、 R_2 および R_3 で記載したものと同様のものが挙げられる。

【0179】

本発明の一般式(IX)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。

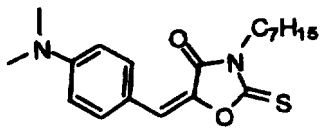
【0180】

以下に一般式(IX)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。

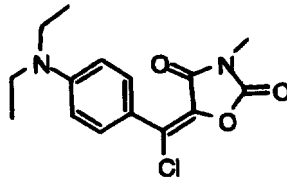
10

【0181】

【化 5 5】

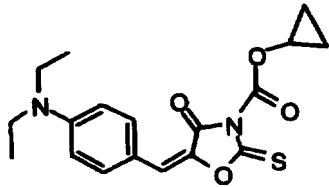


(D1)

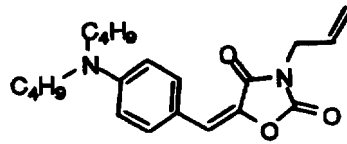


(D2)

10

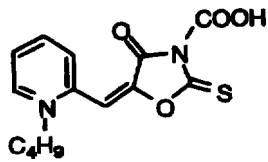


(D3)

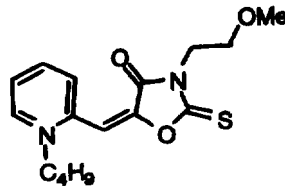


(D4)

20

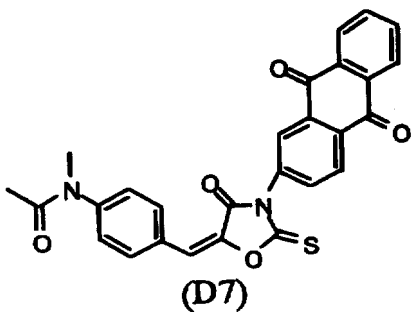


(D5)

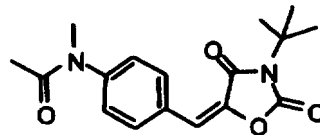


(D6)

30



(D7)

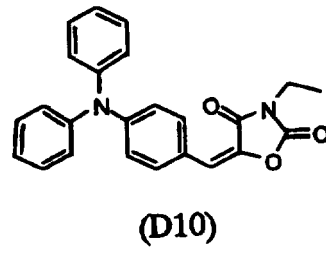
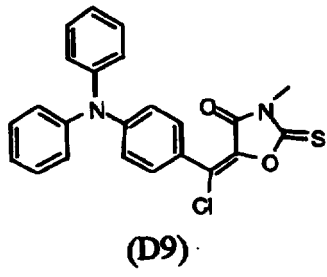


(D8)

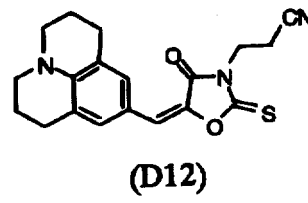
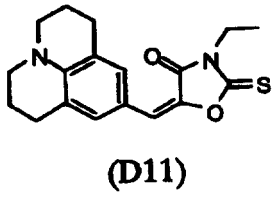
40

【 0 1 8 2 】

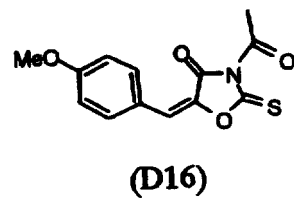
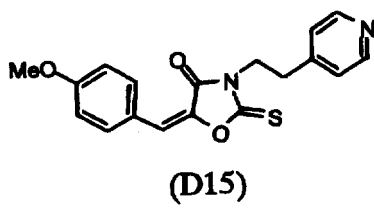
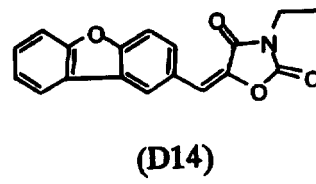
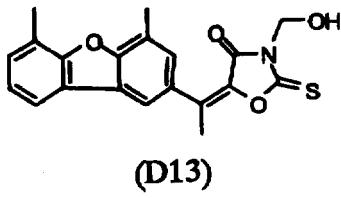
【化 5 6】



10



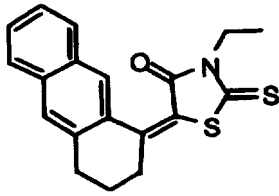
20



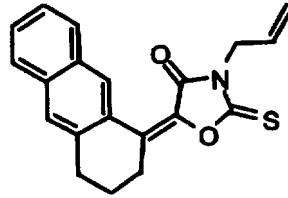
30

【 0 1 8 3 】

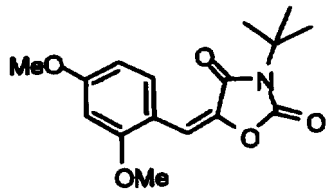
【化 5 7】



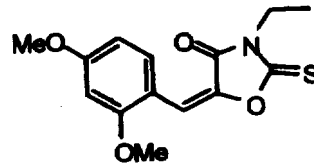
(D17)



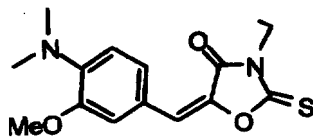
(D18)



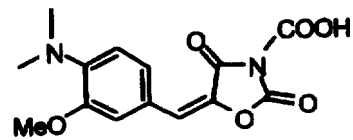
(D19)



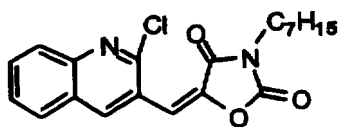
(D20)



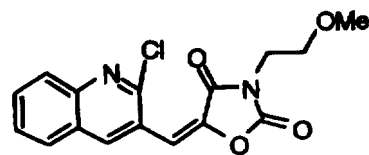
(D21)



(D22)



(D23)



(D24)

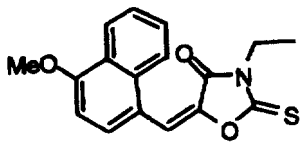
【 0 1 8 4 】

10

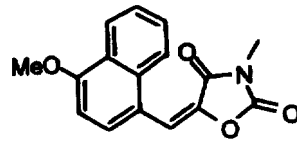
20

30

【化 5 8】

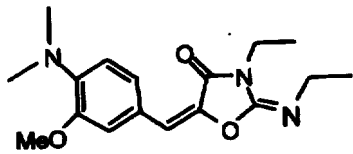


(D25)

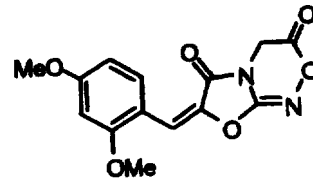


(D26)

10



(D27)

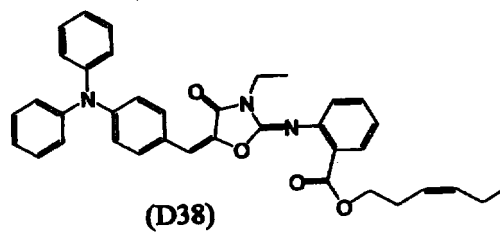
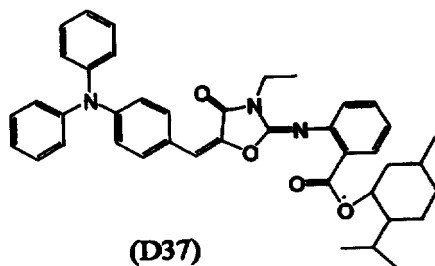
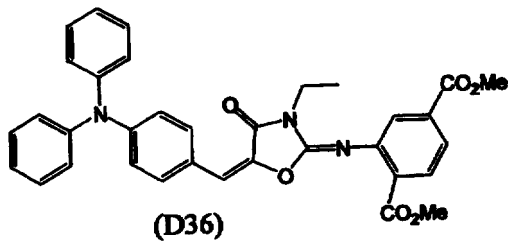
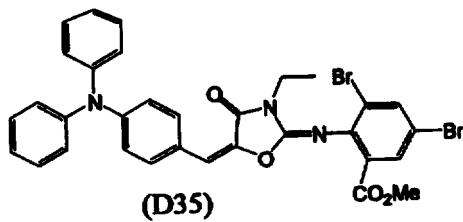
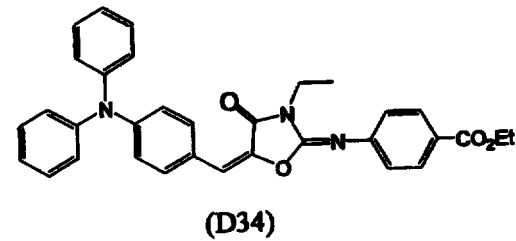
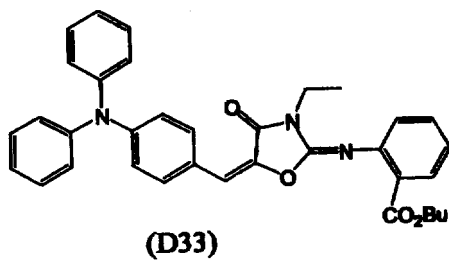
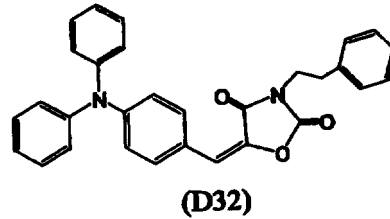
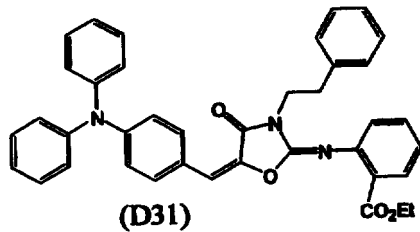
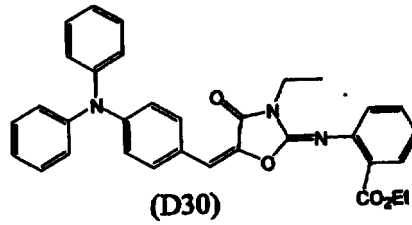
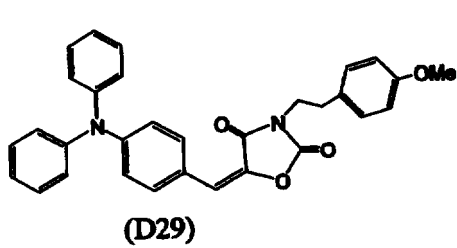


(D28)

20

【 0 1 8 5 】

【化59】



10

20

30

40

【0186】

〔熱重合禁止剤〕

また、本発明においては以上の基本成分の他に感光性平版印刷版の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和結合含有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八口イドキノン、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

50

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、感光層を構成する全固形分に対して約0.01質量%～約5質量%が好ましい。

【0187】

〔他の添加剤〕

本発明の感光層には必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体等の添加量は、感光層を構成する全固形分に対して約0.5質量%～約10質量%が好ましい。

10

更に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など)、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ染料、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感光層全固形分の約0.5質量%～約20質量%が好ましい。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。これらの添加量は感光層全固形分の10質量%以下が好ましい。

【0188】

〔支持体〕

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

20

30

【0189】

特に、好ましい支持体としては、紙、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板があげられ、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であり、必要に応じた表面処理により親水性や強度にすぐれた表面を提供できるアルミニウム板は特に好ましい。また、特公昭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。

【0190】

アルミニウム基板は、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属板であり、純アルミニウム板の他、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、またはアルミニウム（合金）がラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムまたは紙の中から選ばれる。

40

【0191】

以下の説明において、上記に挙げたアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる基板をアルミニウム基板と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがあり、合金中の異元素の含有量は10質量%以下である。本発明では純アルミニウム板が好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。

このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えばJIS A 1050、JIS A 1100、J

50

IS A 3103、JIS A 3005などを適宜利用することが出来る。また、本発明に用いられるアルミニウム基板の厚みは、およそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mmから0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。この厚みは印刷機の大きさ、印刷版の大きさおよびユーザーの希望により適宜変更することができる。アルミニウム基板には適宜必要に応じて後述の基板表面処理が施されてもよい。もちろん施されなくてもよい。

【0192】

アルミニウム基板は、通常粗面化処理される。粗面化処理方法は、特開昭56-28893号公報に開示されているような機械的粗面化、化学的エッチング、電解グレインなどがある。さらに塩酸または硝酸電解液中で電気化学的に粗面化する電気化学的粗面化方法、およびアルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするポールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を粗面化するブラシグレイン法のような機械的粗面化法を用いることができ、上記粗面化方法を単独あるいは組み合わせて用いることもできる。その中でも粗面化に有用に使用される方法は塩酸または硝酸電解液中で化学的に粗面化する電気化学的方法であり、適する陽極時電気量は $50\text{C}/\text{dm}^2 \sim 400\text{C}/\text{dm}^2$ の範囲である。さらに具体的には、0.1~50質量%の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度 $20 \sim 80$ 、時間1秒~30分、電流密度 $100\text{C}/\text{dm}^2 \sim 400\text{C}/\text{dm}^2$ の条件で交流および/または直流電解を行うことが好ましい。

【0193】

このように粗面化処理したアルミニウム基板は、酸またはアルカリにより化学的にエッチングされてもよい。好適に用いられるエッチング剤は、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等であり、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ1~50質量%、 $20 \sim 100$ である。エッチングのあと表面に残留する汚れ(スマット)を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸は硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。特に電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような温度 $50 \sim 90$ 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。以上のように処理された後、処理面の中心線平均粗さRaが

【0194】

以上のようにして粗面化処理されたアルミニウム基板には、その後に陽極酸化処理がなされ酸化皮膜が形成される。陽極酸化処理は、硫酸、燐酸、シュウ酸もしくは硼酸/硼酸钠ナトリウムの水溶液が単独もしくは複数種類組み合わせて電解浴の主成分として用いられる。この際、電解液中に少なくともAl合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分はもちろん含まれても構わない。さらには第2、第3成分が添加されていても構わない。ここでいう第2、第3成分とは、例えばNa、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属のイオンやアンモニウムイオン等に陽イオンや、硝酸イオン、炭酸イオン、塩素イオン、リン酸イオン、フッ素イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、硼酸イオン等の陰イオンが挙げられ、その濃度としては $0 \sim 10000\text{ppm}$ 程度含まれてもよい。陽極酸化処理の条件に特に限定はないが、好ましくは $30 \sim 500\text{g}/\text{リットル}$ 、処理液温 $10 \sim 70$ で、電流密度 $0.1 \sim 40\text{A}/\text{m}^2$ の範囲で直流または交流電解によって処理される。形成される陽極酸化皮膜の厚さは $0.5 \sim 1.5\mu\text{m}$ の範囲である。好ましくは $0.5 \sim 1.0\mu\text{m}$ の範囲である。

【0195】

さらに、これらの処理を行った後に、水溶性の樹脂、例えばポリビニルホスホン酸、スルホ基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩(例えば硼酸亜鉛)もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたのも好適である。さらに特開平

7 - 1 5 9 9 8 3 号公報に開示されているようなラジカルによって付加反応を起こし得る官能基を共有結合させたゾル - ゲル処理基板も好適に用いられる。

【0196】

その他好ましい例として、任意の支持体上に表面層として耐水性の親水性層を設けたものも上げることができる。この様な表面層としては例えば米国特許第3055295号明細書や、特開昭56 - 13168号公報記載の無機顔料と結着剤とからなる層、特開平9 - 80744号公報記載の親水性膨潤層、特表平8 - 507727号公報記載の酸化チタン、ポリビニルアルコール、珪酸類からなるゾルゲル膜等を上げる事ができる。これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とするために施される以外に、その上に設けられる感光層の有害な反応を防ぐため、かつ感光層の密着性向上等のために施されるものである。

10

【0197】

〔中間層〕

本発明における感光性平版印刷版には、感光層と支持体との間の密着性や汚れ性を改善する目的で、中間層を設けてもよい。このような中間層の具体例としては、特公昭50 - 7481号、特開昭54 - 72104号、特開昭59 - 101651号、特開昭60 - 149491号、特開昭60 - 232998号、特開平3 - 56177号、特開平4 - 282637号、特開平5 - 16558号、特開平5 - 246171号、特開平7 - 159983号、特開平7 - 314937号、特開平8 - 202025号、特開平8 - 320551号、特開平9 - 34104号、特開平9 - 236911号、特開平9 - 269593号、特開平10 - 69092号、特開平10 - 115931号、特開平10 - 161317号、特開平10 - 260536号、特開平10 - 282682号、特開平11 - 84674号、特開平11 - 38635号、特開平11 - 38629号、特開平10 - 282645号、特開平10 - 301262号、特開平11 - 24277号、特開平11 - 109641号、特開平10 - 319600号、特開平11 - 327152号、特開2000 - 10292号、特開2000 - 235254号、特開2000 - 352824号、特開2001 - 209170号の各公報等に記載のものを挙げることができる。

20

【0198】

〔塗布液〕

感光層の塗設に際しては、上記各成分を溶媒に溶解し塗布液を調製する。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライト、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3 - メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート - 3 - メトキシプロピルアセテート、N,N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ - ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどの有機溶媒がある。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。

30

40

塗布溶液中の固形分の濃度は通常1 ~ 50質量%である。

【0199】

また、塗布面質を向上するために界面活性剤を添加することもできる。

【0200】

感光層の被覆量は乾燥後の質量で、通常約0.1 ~ 約10 g / m²、好ましくは0.3 ~ 5 g / m²、より好ましくは0.5 ~ 3 g / m²である。

50

【0201】

〔保護層（酸素遮断層）〕

本発明の感光性平版印刷版には、露光時の重合反応を妨害する酸素の拡散侵入を遮断するため、感光層上に保護層（酸素遮断層）を設けることが好ましい。本発明に用いられる保護層は25、1気圧下における酸素透過性Aが1.0 A 20 (cc/m²・day)であることが好ましい。酸素透過性Aが1.0 (cc/m²・day)未滿で極端に低い場合は、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。逆に、酸素透過性Aが20 (cc/m²・day)を超えて高すぎる場合は感度の低下を招く。また、保護層に望まれる特性としては、上記酸素透過性以外に、さらに、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できる事が望ましい。この様な保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第3,458,311号明細書、特公昭55-49729号公報に詳しく記載されている。

10

【0202】

保護層に使用できる材料としては例えば、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることが好ましく、具体的には、ポリビニルアルコール、ビニルアルコール/フタル酸ビニル共重合体、酢酸ビニル/ビニルアルコール/フタル酸ビニル共重合体、酢酸ビニル/クロトン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドなどのような水溶性ポリマーが挙げられ、これらは単独または混合して使用できる。これらの内、ポリビニルアルコールを主成分として用いる事が、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。

20

【0203】

保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。ポリビニルアルコールの具体例としては71~100モル%加水分解され、重合繰り返し単位が300から2400の範囲のものをあげる事ができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられ、これらは単独または混合して使用できる。好ましい態様としてはポリビニルアルコールの保護層中の含有率が20~95質量%、より好ましくは、30~90質量%である。

30

【0204】

ポリビニルアルコールと混合して使用する成分としてはポリビニルピロリドンまたはその変性物が酸素遮断性、現像除去性といった観点から好ましく、保護層中の含有率が3.5~80質量%、好ましくは10~60質量%、さらに好ましくは15~30質量%である。

40

【0205】

保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用）、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程）、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。本発明における保護層の、25、1気圧下における酸素透過性Aが1.0 A 20 (cc/m²・day)である必要があり、好ましくは1.5 A 12 (cc/m²・day)、更に好ましくは2.0 A

50

8.0 (cc/m²・day)の範囲である。上記ポリビニルアルコール(PVA)等の(共)重合体の分子量は、2000~1000万の範囲のものが使用でき、好ましくは2万~300万範囲のものが適当である。

【0206】

保護層の他の組成物として、グリセリン、ジプロピレングリコール等を(共)重合体に対して数質量%相当量添加して可撓性を付与することができ、また、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等のアニオン界面活性剤；アルキルアミノカルボン酸塩、アルキルアミノジカルボン酸塩等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン界面活性剤を(共)重合体に対して数質量%添加することができる。保護層の膜厚は、0.5~5μmが適当であり、特に1~3μmが好適である。 10

【0207】

また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を親油性の重合層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。これに対し、これら2層間の接着性を改良すべく種々の提案がなされている。例えば米国特許出願番号第292,501号、米国特許出願番号第44,563号には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョンまたは水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20~60質量%混合し、重合層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号明細書、特公昭55-49729号公報に詳しく記載されている。 20

【0208】

保護層の塗設量は、乾燥質量として、一般的に0.1~10g/m²、好ましくは0.5~5g/m²である。

【0209】

〔製版方法〕

次に本発明の感光性平版印刷版の製版方法について詳細に説明する。上述した感光性平版印刷版は画像露光した後、アルカリ水溶液で現像される。以下に、本発明の製版方法に用いられる現像液について説明する。 30

【0210】

(現像液)

本発明の感光性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系界面活性剤を含有し、通常pHが11.0~12.7であるものが好適に使用される。

【0211】

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、及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良い。 40

【0212】

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SiO₂とアルカリ酸化物M₂O(Mはアルカリ金属またはアンモニウム基を表す。)との混合比率及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SiO₂とアルカリ酸化物M₂Oとの混合比率(SiO₂/M₂O: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SiO₂/M₂Oの添加量は、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 50

、4～7質量%が最も好ましい。この濃度が前記の範囲において、現像性、処理能力の低下がなく、沈澱や結晶の生成もなく、さらに廃液時の中和の際にゲル化もなく、廃液処理に支障をきたすことがない。

【0213】

また、アルカリ濃度の微妙な調整、感光層の溶解性を補う目的で、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、ピリジン、
10
テトラメチルアンモニウムヒドロキッド等をおけることができる。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る。

【0214】

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、
20
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、ステアリン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界面活性剤である。

【0215】

ポリオキシアルキレンエーテル基を含有する界面活性剤としては、下記一般式(X)の構造を有する物が好適に使用される。
30

【0216】



【0217】

式中、 R_{40} は、3～15のアルキル基、炭素数6～15の芳香族炭化水素基、又は炭素数4～15の複素芳香族環基(尚、置換基としては炭素数1～20のアルキレン基、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のアルコキシ-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、 R_{41} は、炭素数1～100のアルキレン基を示し、pは1～100の整数を表す。なお、これら各基は置換基を有して
40
いてよく、置換基気としては、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等が挙げられる。

【0218】

上記式(X)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、アンズリル基、ピフェニル基、フェナンスリル基等が挙げられ、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。

【0219】

10

20

30

40

50

また式(X)の(R₄₁-O)_pの部分は、上記範囲であれば、2種又は3種の基であっても良い。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又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又は複合系で使用され、現像液中1~30質量%、好ましくは2~20質量%添加することが効果的である。添加量が少ないと現像性の低下することがあり、逆に多すぎると現像のダメージが強くなり、印刷版の耐刷性を低下させてしまうことがある。

【0220】

また上記式(X)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ールエーテル類、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ールエーテル類が挙げられる。

10

【0221】

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。

20

【0222】

本発明の製版方法で使用される現像液のpHは、画像形成及び露光部の現像でのダメージの点から、通常11.0~12.7、好ましくは11.5~12.5である。

【0223】

また、本発明で使用される現像液の導電率は、3~30mS/cmである事が好ましい。下回ると、通常、アルミニウム板支持体表面の感光層成分の溶出が困難となり、印刷で汚れを伴ってしまうことがあり、逆に範囲を超えると、塩濃度が高いために、感光層の溶出速度が極端に遅くなり、未露光部に残膜が生じることがあるからである。特に好ましい導電率は、5~20mS/cmの範囲である。

【0224】

30

(露光及び現像処理)

本発明における感光性平版印刷版を、例えば、カーボンアーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タングステンランプ、ハロゲンランプ、ヘリウムカドミウムレーザー、アルゴンイオンレーザー、FD・YAGレーザー、ヘリウムネオレーザー、半導体レーザー(350nm~600nm)等の従来公知の活性光線で画像露光した後、現像処理することにより、アルミニウム板支持体表面に画像を形成することができる。

画像露光後、現像までの間に、感光層の硬化率を高める目的で50~140の温度で1秒~5分の時間の加熱プロセスを設けることを行っても良い。加熱温度が前記の範囲において、硬化率アップの効果があり、未露光部での暗重合による残膜も生じない。

40

【0225】

また、本発明における感光性平版印刷版の感光層の上には、前述したように、保護層が設けてあり、現像液を用いて、保護層の除去と感光層の未露光部の除去を同時に行う方法、または、水、温水で保護層を先に除去し、その後未露光部の感光層を現像で除去する方法が知られている、これらの水または温水には特開平10-10754号公報に記載の防腐剤等、特開平8-278636号公報に記載の有機溶剤等を含ませることができる。

【0226】

本発明における感光性平版印刷版の前記現像液による現像は、常法に従って、0~60、好ましくは15~40程度の温度で、例えば、露光処理した感光性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。

50

【0227】

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良い。このようにして現像処理された感光性平版印刷版は特開昭54-8002号、同55-115045号、同59-58431号等の各公報に記載されているように、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、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。本発明において感光性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。

上記のような処理により得られた印刷版は特開2000-89478号公報に記載の方法による後露光処理やバーニングなどの加熱処理により、耐刷性を向上させることができる。

10

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】

【0228】

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。

【0229】

〔実施例1～4及び比較例1、2〕

(アルミニウム支持体の作製方法)

20

厚さ0.3mmのアルミニウム板を10質量%水酸化ナトリウムに60で25秒間浸漬してエッチングし、流水で水洗後、20質量%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これを正弦波の交番波形電流を用いて1質量%硝酸水溶液中で300クーロン/dm²の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。引き続き1質量%水酸化ナトリウム水溶液中に40で5秒間浸漬後30質量%の硫酸水溶液中に浸漬し、60で40秒間デスマット処理した後、20質量%硫酸水溶液中、電流密度2A/dm²の条件で陽極酸化皮膜の厚さが2.7g/m²になるように、2分間陽極酸化処理した。その表面粗さを測定したところ、0.3μm(JIS B0601によるRa表示)であった。

【0230】

(中間層の形成)

30

このように処理されたアルミニウム板に、まずバーコーターを用いて次の中間層液を塗布したあと80で20秒間乾燥した。乾燥後の中間層塗布質量は10mg/m²であった。

【0231】

中間層液

・下記ゾル液	100g
・メタノール	900g

【0232】

ゾル液

・ホスマーPE(ユニケミカル(株)製)	5g
・メタノール	45g
・水	10g
・85質量%リン酸	5g
・テトラエトキシシラン	20g
・3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン	15g

40

【0233】

(感光層の形成)

この上に、下記組成の高感度光重合性組成物P-1を乾燥塗布質量が1.4g/m²となるように塗布し、100で1分間乾燥させ、感光層を形成した。

【0234】

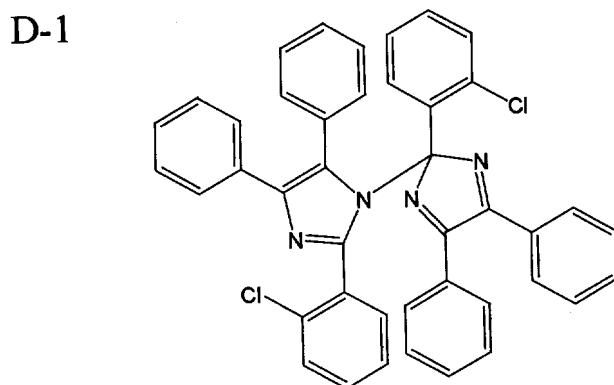
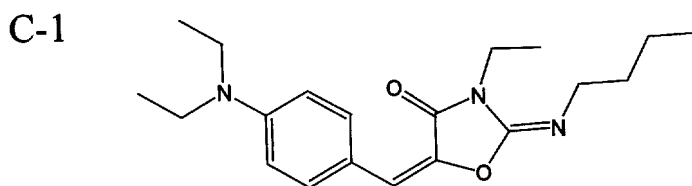
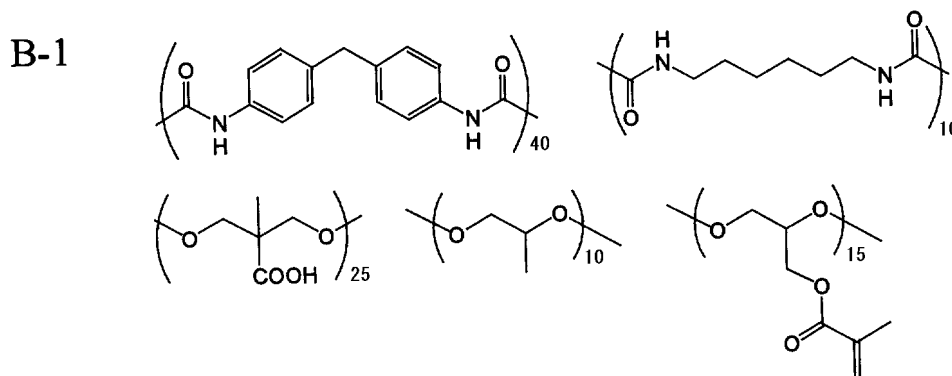
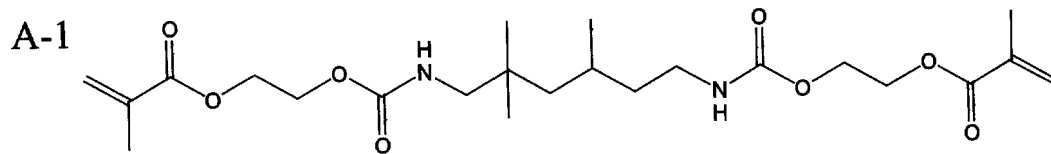
50

光重合性組成物 P - 1

・エチレン性不飽和結合含有化合物 (A - 1)	4 . 2	質量部	
・線状有機高分子重合体 (高分子バインダー) (B - 1)	3 . 6	質量部	
・増感剤 (C - 1)	0 . 2 1	質量部	
・重合開始剤 (D - 1)	0 . 8 1	質量部	
・連鎖移動剤 (表 1 に記載の化合物)	0 . 3	質量部	
・フタロシアニン分散物	0 . 7 6	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 (大日本インキ化学工業 (株) 製)	0 . 0 5	質量部	
・メチルエチルケトン	5 8	質量部	10
・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	5 3	質量部	

【 0 2 3 5 】

【 化 6 0 】



【 0 2 3 6 】

(保護層の形成)

上記の感光層表面に、ポリビニルアルコール (ケン化度 9 8 モル % 、 重合度 5 0 0) と 50

、ポリビニルピロリドン（BASF社製、ルビスコールK-30）との混合水溶液をワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて125 75秒間乾燥させた。なお、ポリビニルアルコール/ポリビニルピロリドンの含有量は4/1質量%であり、塗布量は（乾燥後の被覆量）は2.45 g/m²であった。

【0237】

〔評価〕

（1）耐刷性

得られた感光性平版印刷版を富士写真フイルム（株）製Vx9600CTP（光源波長：405nm）にて感材上の露光量が0.05mJ/cm²になるように調整し画像状に描き込みを行った。その後、下記組成のアルカリ現像液を仕込んだG&J社製PSプロセッサーIP850HDを用い、液温を25 に保ち、現像時間28秒で現像した。得られた平版印刷版を、（株）小森コーポレーション製のリスロン印刷機で、大日本インキ化学工業（株）製のDIC-GEOS（N）墨のインキを用いて印刷し、ベタ画像の濃度が薄くなり始めたと目視で認められた時点の印刷枚数により、耐刷性を評価した。

10

【0238】

アルカリ現像液組成

・水酸化カリウム	0.15 g
・ポリオキシエチレンナフチルエーテル（n=13）	5.0 g
・キレスト400（キレート剤）	0.1 g
・水	94.75 g

20

【0239】

（2）経時安定性

感光性平版印刷版として、合紙とともにアルミクラフト紙で密閉し、60 で3日放置したものを用いた以外は感度評価時とすべて同じ方法で露光、現像、印刷を行い、印刷物上の網点面積率測定を行った。次に、60 、3日放置有りの網点面積率と60 、3日放置無しの網点面積率との差（%）を求め、保存安全性の指標とした。%の絶対値が小さいほど強制経時による影響が少ない、すなはち保存安全性が高いことを示す。

【0240】

【表1】

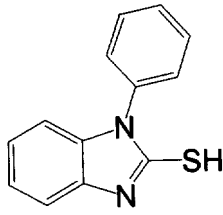
30

表1

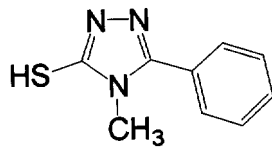
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
連鎖移動剤	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6
耐刷性(万枚)	24	23	21	21	18	17
強制経時(Δ%)	1	1	0	0	5	4

【0241】

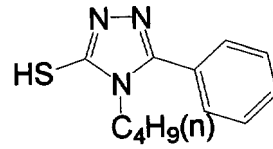
【化 6 1】



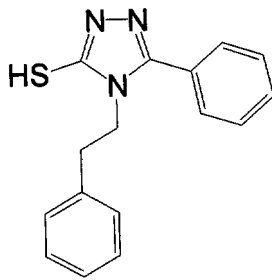
E-1



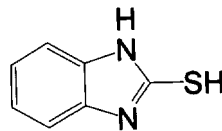
E-2



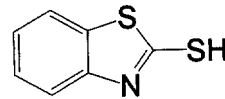
E-3



E-4



E-5



E-6

10

20

【 0 2 4 2 】

〔 実施例 5 〕

実施例1の線状有機高分子重合体（高分子バインダー）B - 1をB - 2に変更した以外は実施例1と同様の方法により実施例5の感光性平版印刷版を得た。そして、実施例1と同様の方法で評価し、結果を表2に示した。

【 0 2 4 3 】

〔 実施例 6 〕

実施例1の線状有機高分子重合体（高分子バインダー）B - 1をB - 3に変更した以外は実施例1と同様の方法により実施例6の感光性平版印刷版を得た。そして、実施例1と同様の方法で評価し、結果を表2に示した。

【 0 2 4 4 】

〔 比較例 3 〕

比較例1の線状有機高分子重合体（高分子バインダー）B - 1をB - 2に変更した以外は比較例1と同様の方法により比較例3の感光性平版印刷版を得た。そして、実施例1と同様の方法で評価し、結果を表2に示した。

【 0 2 4 5 】

〔 比較例 4 〕

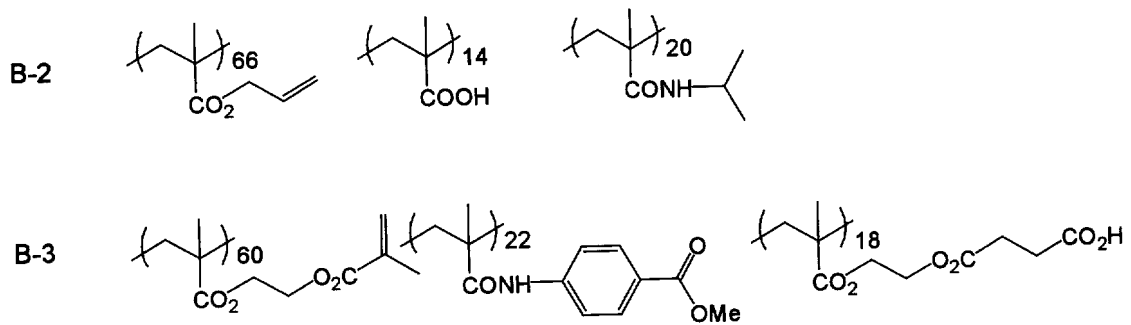
比較例1の線状有機高分子重合体（高分子バインダー）B - 1をB - 3に変更した以外は実施例1と同様の方法により比較例4の感光性平版印刷版を得た。そして、実施例1と同様の方法で評価し、結果を表2に示した。

【 0 2 4 6 】

30

40

【化62】



10

【0247】

【表2】

表2

	実施例5	実施例6	比較例3	比較例4
連鎖移動剤	E-1	E-2	E-5	E-6
耐刷性(万枚)	13	12	9	9
強制経時(Δ%)	1	1	4	4

20

40

【0248】

本発明の特徴であるチオール化合物を使用した各実施例の感光性平版印刷版においては、 $0.05 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ という高感度条件で露光でき、表1および表2から明らかなように、耐刷性と保存安定性をも両立しており、満足すべき結果を得た。しかし、各比較例の感光性平版印刷版は、保存安定性および高感度条件での耐刷性において不満足なものであった。なお、チオール化合物特有の臭気に関しても、実施例の化合物は比較例で用いた化合物より大幅に改善できることが実験の過程で証明された。

フロントページの続き

(72)発明者 有村 啓佑

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

(72)発明者 後藤 孝浩

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 AA11 AA12 AB03 AC08 AD01 BC13 BC42 BC51 BC66
CA00 CA14 CA28 CA48 CB22 CC20 DA04 FA10 FA17
2H096 BA05 BA06 CA03 EA04 EA23 GA08
4J011 NA25 NB04
4J015 EA04
4J127 AA03 BB031 BB042 BB052 BB082 BB111 BB221 BB222 BC021 BC032
BC121 BC152 BD212 BD412 BD421 BD451 BE24Y BE241 BE28Y BE282
BE34Y BE341 BE342 BF15Y BF152 BF18Y BF182 BF46Y BF462 BF62Y
BF621 BF622 BF63Y BF632 BG05Y BG052 BG142 BG16Y BG162 BG17X
BG17Y BG171 BG172 BG27Y BG271 BG28Y BG282 CA01 DA54 DA55
DA56 EA04 EA09 FA19