

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4701042号
(P4701042)

(45) 発行日 平成23年6月15日(2011.6.15)

(24) 登録日 平成23年3月11日(2011.3.11)

(51) Int.Cl.			F 1		
G03F	7/11	(2006.01)	G03F	7/11	501
G03F	7/00	(2006.01)	G03F	7/00	503
G03F	7/038	(2006.01)	G03F	7/038	501

請求項の数 9 (全 91 頁)

(21) 出願番号	特願2005-240088 (P2005-240088)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成17年8月22日(2005.8.22)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2007-57597 (P2007-57597A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成19年3月8日(2007.3.8)	(74) 代理人	100115107
審査請求日	平成20年2月7日(2008.2.7)		弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100132986
			弁理士 矢澤 清純
		(72) 発明者	森 崇徳
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		審査官	倉本 勝利

最終頁に続く

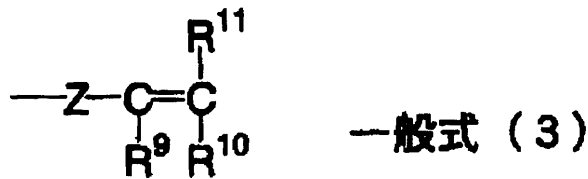
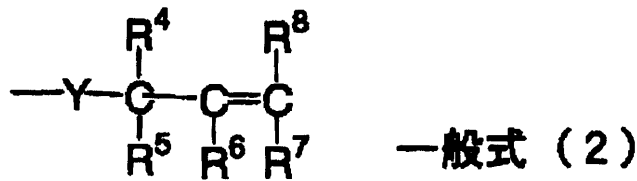
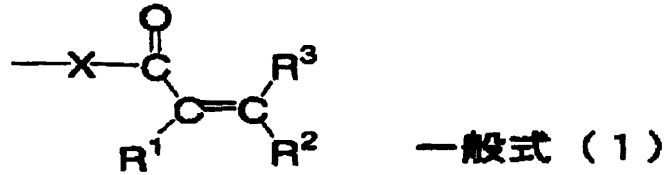
(54) 【発明の名称】 感光性平版印刷版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

親水性支持体上に感光層および保護層をこの順に有し、該感光層が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下記一般式(1)、(2)または(3)で表される架橋性基を有する高分子バインダーを含有し、該保護層がスルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物を、保護層の固形分換算で0.5~10質量%含有することを特徴とする感光性平版印刷版。

【化 1】



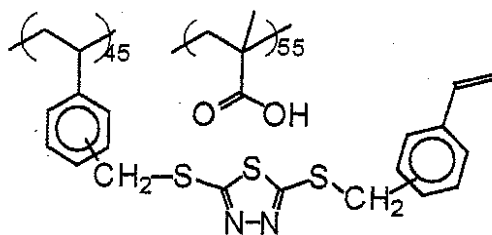
一般式(1)において、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、Xは、酸素原子、硫黄原子または $-N(R^{12})-$ を表し、 R^{12} は、水素原子または1価の有機基を表す。

一般式(2)において、 $R^4 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、Yは、酸素原子、硫黄原子または $-N(R^{12})-$ を表し、 R^{12} は、一般式(1)の R^{12} と同義である。

一般式(3)において、 R^9 は、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基を表し、 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または置換基を有してもよいアリールスルホニル基を表し、Zは、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{13})-$ または置換基を有してもよいフェニレン基を表し、 R^{13} は、置換基を有してもよいアルキル基を表す。

但し、上記高分子バインダーが下記ポリマーであることはない。

【化 2】



【請求項 2】

前記保護層のスルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物が、界面活性剤であることを特徴とする請求項1記載の感光性平版印刷版。

【請求項 3】

10

20

30

40

50

前記スルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物の含有量が、保護層の固形分換算で0.7～8質量%であることを特徴とする請求項1または2記載の感光性平版印刷版。

【請求項4】

前記スルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物の含有量が、保護層の固形分換算で1～5質量%であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の感光性平版印刷版。

【請求項5】

前記感光層の高分子バインダーが、(メタ)アクリル樹脂であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の感光性平版印刷版。

10

【請求項6】

前記保護層が、ポリビニルアルコールを、固形分換算で85質量%以上含有することを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の感光性平版印刷版。

【請求項7】

前記感光層が、赤外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載の感光性平版印刷版。

【請求項8】

前記感光層が、重合開始剤を含有することを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の感光性平版印刷版。

【請求項9】

前記感光層が、連鎖移動剤を含有することを特徴とする請求項8に記載の感光性平版印刷版。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コンピューター等のデジタル信号に基づいてレーザーを走査することにより直接製版できるネガ型感光性平版印刷版に関するものである。

【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て感光層を形成し、所望の画像を露光し、感光層の露光部を重合あるいは架橋させ現像液に不溶化させ、感光層の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光重合性組成物は、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。

30

【0003】

紫外光または可視光レーザー対応のネガ型感光性平版印刷版の代表的なものとして、感光層にラジカル重合系の組成物を用いた感光性平版印刷版が知られている(例えば、特許文献1および2参照。)

40

【0004】

ラジカル重合系は空気中では酸素の重合阻害により感度が大きく低下するので、これを防止するために、通常、ラジカル重合系を用いた感光性平版印刷版には酸素遮断性の保護層が設けられている。しかし、保護層の酸素遮断機能が高いと感度が高くなるため、露光時の散乱光で微量に発生するラジカルによって非画像部までが硬化してしまい、印刷時に汚れを発生する、いわゆるフレア問題があった。これに対しては、低酸素遮断性の保護層を用いることによってフレア問題を改善し、低酸素遮断性による低感度化は、感光層中の重合性化合物の含有率を高めることによって防止することが提案されている(特許文献3参照。)。また、保護層の酸素遮断機能が高い場合は、暗重合によるカブリを生じる、すなわち保存安定性が劣化することがあり、通常これを防ぐためには、感光層に重合禁止剤

50

を添加することが行われる。

【0005】

しかしながら、従来技術ではフレア問題を完全に解決できていないため、特に高精細画像部において、自動現像機のブラシのへたり等によるブラシ圧の変動の影響を受け調子再現性が不安定になることがあった。

【特許文献1】特開平8 - 220758号公報

【特許文献2】特開2000 - 35673号公報

【特許文献3】特開2003 - 98674号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

本発明の目的は、感度を低下させることなく、調子再現性に優れた感光性平版印刷版を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

露光時の散乱光は低エネルギーであるため、感光層の上部のみを硬化させ、感光層の下部では硬化が進行し難く、感光層の深さ方向に現像性差を生じている。このため、高精細画像部においては処理ムラ等の影響を受け、網点再現性を悪化させていると考えられ、感光層の深さ方向に対する現像性を制御することがフレア問題を解決するには非常に重要であると思われる。

20

そこで感光層と保護層との界面状態を制御し、感光層上部の現像液浸透性を向上させることができれば、感光層上部と下部の現像性差が抑制され、結果として調子再現性が向上するものと思われる。

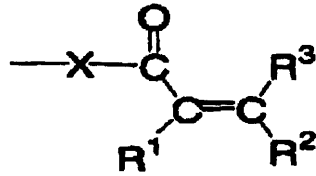
本発明者は、種々研究を重ねた結果、保護層にスルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物を特定量含有させることで、上記目的が達成させることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は以下のとおりである。

【0008】

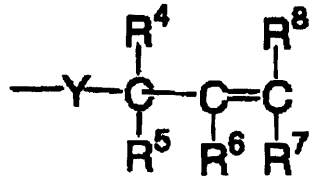
< 1 > 親水性支持体上に感光層および保護層をこの順に有し、該感光層がエチレン性不飽和二重結合を有する化合物および側鎖に下記一般式(1)、(2)または(3)で表される架橋性基を有する高分子バインダーを含有し、該保護層がスルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物を、保護層の固形分換算で0.5~10質量%含有することを特徴とする感光性平版印刷版。

30

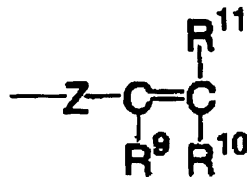
【化1】



一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)

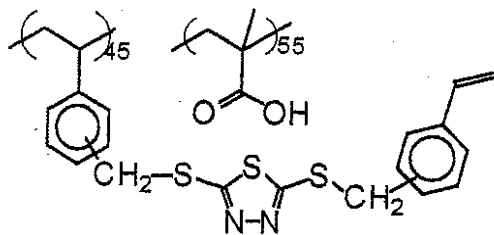
一般式 (1) において、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子または 1 価の有機基を表し、 X は、酸素原子、硫黄原子または $-N(R^{12})-$ を表し、 R^{12} は、水素原子または 1 価の有機基を表す。

一般式 (2) において、 $R^4 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子または 1 価の有機基を表し、 Y は、酸素原子、硫黄原子または $-N(R^{12})-$ を表し、 R^{12} は、一般式 (1) の R^{12} と同義である。

一般式 (3) において、 R^9 は、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基を表し、 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または置換基を有してもよいアリーールスルホニル基を表し、 Z は、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{13})-$ または置換基を有してもよいフェニレン基を表し、 R^{13} は、置換基を有してもよいアルキル基を表す。

但し、上記高分子バインダーが下記ポリマーであることはない。

【化2】



< 2 > 前記保護層のスルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物が、界面活性剤であることを特徴とする < 1 > 記載の感光性平版印刷版。

< 3 > 前記スルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物の含有量が、保護層の固形分換算で 0.7 ~ 8 質量%であることを特徴とする < 1 > または < 2 > 記載の感光性

10

20

30

40

50

平版印刷版。

< 4 > 前記スルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物の含有量が、保護層の固形分換算で1～5質量%であることを特徴とする< 1 >から< 3 >のいずれかに記載の感光性平版印刷版。

< 5 > 前記感光層の高分子バインダーが、(メタ)アクリル樹脂であることを特徴とする< 1 >から< 4 >のいずれかに記載の感光性平版印刷版。

< 6 > 前記保護層が、ポリビニルアルコールを、固形分換算で85質量%以上含有することを特徴とする< 1 >から< 5 >のいずれかに記載の感光性平版印刷版。

< 7 > 前記感光層が、赤外線吸収剤を含有することを特徴とする< 1 >から< 6 >のいずれかに記載の感光性平版印刷版。

< 8 > 前記感光層が、重合開始剤を含有することを特徴とする< 1 >から< 7 >のいずれかに記載の感光性平版印刷版。

< 9 > 前記感光層が、連鎖移動剤を含有することを特徴とする< 8 >に記載の感光性平版印刷版。

本発明は、上記< 1 >～< 9 >に記載の感光性平版印刷版に関するものであるが、その他の事項についても参考のために記載する。

(1) 親水性支持体上に感光層および保護層をこの順に有し、該感光層がエチレン性不飽和二重結合を有する化合物および高分子バインダーを含有し、該保護層がスルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物を、保護層の固形分換算で0.5～1.0質量%含有することを特徴とする感光性平版印刷版。

【0009】

(2) 前記保護層のスルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物が界面活性剤であることを特徴とする(1)記載の感光性平版印刷版。

【0010】

(3) 前記スルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物の含有量が、保護層の固形分換算で0.7～8質量%であることを特徴とする(1)または(2)記載の感光性平版印刷版。

(4) 前記スルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物の含有量が、保護層の固形分換算で1～5質量%であることを特徴とする(1)から(3)のいずれかに記載の感光性平版印刷版。

(5) 前記感光層の高分子バインダーが、(メタ)アクリル系樹脂であることを特徴とする(1)から(4)のいずれかに記載の感光性平版印刷版。

【0011】

(6) 前記保護層が、ポリビニルアルコールを、固形分換算で85質量%以上含むことを特徴とする(1)から(5)のいずれかに記載の感光性平版印刷版。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、感度を低下させることなく、調子再現性に優れた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】

【0013】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0014】

< 保護層 >

本発明の保護層はスルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物を含有することが特長である。ポリビニルアルコール等からなる保護層にスルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物を含有させると、保存安定性が著しく良化する。

スルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物としては、一般式R-SO₃MもしくはR-OSO₃Mで示される化合物が好ましい。Rは置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、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

10

20

30

40

50

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ールアミノ基等が挙げられ、特に置換基を有してもよいアリーール基が好ましく、さらに好ましくは置換基を有してもよいフェニル基または置換基を有してもよいナフチル基が感光層と保護層との界面制御の観点で望ましい。

MはR-SO₃もしくはR-OSO₃と塩を形成する1価のカチオンであり、水に可溶もしくは易溶という観点でアルカリ金属が好ましく、さらに好ましくはナトリウムである。

スルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物の質量平均分子量は、150~1000、好ましくは200~500である。質量平均分子量が小さすぎると親水性が高くなりすぎて感光層と保護層の界面制御効果が少なくなり、逆に大きくなりすぎると水への溶解性が低下する。

スルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物の添加量は保護層全固形分の0.5~10質量%、好ましくは0.7~8.0質量%で、特に好ましくは1~5質量%である。添加量が少なくなると、感光層と保護層の界面制御効果が少なくなり、一方、添加量が多過ぎると保護層の塗布性が劣化し、塗布ムラを生じることがある。

スルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物は、界面活性剤であることが好ましい。

【0015】

スルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ペンチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ヘキシルナフタレンスルホン酸ナトリウム、オクチルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩類、ドデシルスルホン酸ソーダ等のアルキルスルホン酸塩類、ジラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸エステル塩類等のアニオン界面活性剤が挙げられる。

【0016】

また保護層の特性としては、酸素透過性を制御し、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。

【0017】

保護層はバインダーを含有する。保護層のバインダーとしては例えば、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、ポリエステル、ポリウレタン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上、最も良好な結果を与える。

【0018】

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、鹸化度が71~100モル%、重合度が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)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、KL-506、KL-318、KL-118、KM-618、KM-118、C-506、R-2105、R-1130、R-2130、M-205、MP-203、LM15、LM

10

20

30

40

50

20、LM25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量が、固形分換算で85質量%以上である。

【0019】

また保護層には、シリカゲル、雲母といった充填剤を添加し、表面物性を調整することも可能である。更に、無機質の層状化合物を含有してもよい。無機質層状化合物とは、薄い平板状の形状を有する粒子であり、例えば、式 $A(B, C)_{2-5}D_4O_{10}(OH, F, O)_2$ [ただし、AはK, Na, Caの何れか、BおよびCはFe(II), Fe(III), Mn, Al, Mg, Vの何れかであり、DはSiまたはAlである。]で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群、式 $3MgO \cdot 4SiO \cdot H_2O$ で表されるタルク、
10 テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、りん酸ジルコニウムなどが挙げられる。

【0020】

上記雲母群においては、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母および鱗雲母が挙げられる。また、合成雲母としては、フッ素金雲母 $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$ 等の非膨潤性雲母、およびNaテトラシリリックマイカ $NaMg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$ 、NaまたはLiテニオライト $(Na, Li)Mg_2Li(Si_4O_{10})F_2$ 、モンモリロナイト系のNaまたはLiヘクトライト $(Na, Li)_{1/8}Mg_{2/5}Li_{1/8}(Si_4O_{10})F_2$ 等の膨潤性雲母等が挙げられる。更に合成スメクタイトも有用である。
20

【0021】

無機質層状化合物の粒子径は、その平均長径が0.3~20 μ m、好ましくは0.5~10 μ m、特に好ましくは1~5 μ mである。また、該粒子の平均の厚さは、0.1 μ m以下、好ましくは、0.05 μ m以下、特に好ましくは、0.01 μ m以下である。例えば、無機質層状化合物のうち、代表的化合物である膨潤性合成雲母の場合、そのサイズは厚さが1~50nm、面サイズが1~20 μ m程度である。

【0022】

保護層は、25、1気圧下における酸素透過性Aが1.0 A 20 ($cm^3/m^2 \cdot day$)であることが好ましい。酸素透過性を上記範囲内とすることで、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じることなく、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが
30 生ずるといった問題もなく、良好な感度を得られる。

【0023】

本発明の保護層は、前記スルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する界面活性剤に加えて、他の界面活性剤を随時添加することができる。界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン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ルエーテル類、ポリオキシエチレンステアレート等のポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート等のソルビタンアルキルエステル類、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート等のモノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン界面活性剤；ラウリルベタイン、ステアリルベタイン等のアルキルベタイン類、アミノ酸類等の両性界面活性剤が使用可能である。特に、ノニオン界面活性剤は、保護層の膜物性を向上させるために、好ましく用いられる。
40

【0024】

特に好ましい界面活性剤としてはポリオキシエチレンヒマシ油エーテル系界面活性剤が挙げられる。ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル系界面活性剤の主成分であるヒマシ油は、トウゴマの種子から圧搾法によって得られる植物性の不乾性油である。種子全体に対して35~57%の油が含まれる。成分は不飽和カルボン酸のリシノール酸を約85%含
50

有する。リシノール酸は末端のカルボキシル基と12位にヒドロキシル基、9位に不飽和2重結合を有するステアリン酸誘導体である。ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル界面活性剤は、このヒマシ油の主成分であるリシノール酸にエチレンオキシドを付加させて合成されるノニオン系界面活性剤の総称である。付加反応過程で、条件によりリシノール酸のヒドロキシ基とカルボン酸基が反応しポリエステルとなり、分子量が1万から2万にもなる高分子を含む界面活性剤も合成できる。

また、リシノール酸のグリセロールにエチレンオキシドを付加したタイプの界面活性剤も含まれる。

【0025】

本発明において使用されるポリオキシエチレンヒマシ油エーテル界面活性剤は、HLB = 10.0 ~ 16.0、好ましくは、11.0 ~ 15.0である。HLBが10.0より小さいと、水溶性が低く、ポリビニルアルコールの水溶液に添加した時、濁りを生じる。また、HLBが16より大きい場合は、親水性が高すぎて、保護層の吸湿性が増す。また、ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル界面活性剤の質量平均分子量は、800 ~ 5000、好ましくは1000 ~ 3000である。質量平均分子量が小さすぎると、保護層の膜物性を向上させる効果が少なくなり、逆に大きくなりすぎると溶解性が低下する。

このようなポリオキシエチレンヒマシ油エーテル界面活性剤の具体例としては、竹本油脂株式会社製パイオニンD-225、パイオニンD-240-W、パイオニンD-230、パイオニンD-236、パイオニンD-225-K、花王株式会社製エマノンCH-25、エマノンCH-40、エマノンCH-60等を挙げることが出来る。

ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル界面活性剤の添加量は保護層全固形分の1.0 ~ 10質量%、好ましくは2.0 ~ 6.0質量%である。添加量が少なくなると、保護層の膜物性を向上させる効果が小さくなり、一方、添加量が多過ぎると保護層の塗布性が劣化し、塗布ムラを生じる。

【0026】

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

【0027】

<感光層>

本発明の感光性平版印刷版が有する感光層は、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物（以下、「エチレン性不飽和結合含有化合物」と略記する）および高分子バインダー、好ましくは架橋性基を有するアルカリ水可溶性または膨潤性高分子バインダーを含む。感光層は更に重合開始系を含有し、必要に応じ、着色剤、可塑剤、熱重合禁止剤等の種々の化合物を含有する。

【0028】

〔エチレン性不飽和結合含有化合物〕

エチレン性不飽和結合含有化合物とは、エチレン性不飽和結合を少なくとも一つ有する化合物であり、光重合性組成物が活性光線の照射を受けた時、光重合開始剤の作用により付加重合し、架橋、硬化に寄与する。

エチレン性不飽和結合含有化合物は、例えば、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、より好ましくは2 ~ 6個有する化合物の中から任意に選択することができる。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。

【0029】

エチレン性不飽和結合含有化合物の例としては、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

10

20

30

40

50

リコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エ-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。

10

【0030】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、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。

20

【0031】

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。

30

【0032】

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。

前術のエステルモノマーは2種以上を混合して用いてもよい。

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

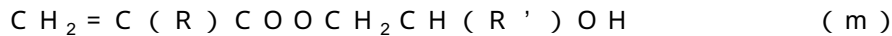
40

【0033】

その他のエチレン性不飽和結合含有化合物の例としては、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、下記的一般式(m)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。

【0034】

50



(ただし、RおよびR'は、それぞれ独立にHあるいはCH₃を示す。)

【0035】

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ができる。さらに日本接着協会誌V o 1 . 2 0 , N o . 7 , 3 0 0 ~ 3 0 8 ペ - ジ (1 9 8 4 年) に記載の光硬化性モノマーおよびオリゴマー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は、

10

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。

【0036】

〔高分子バインダー〕

本発明の感光層には、高分子バインダー、好ましく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。

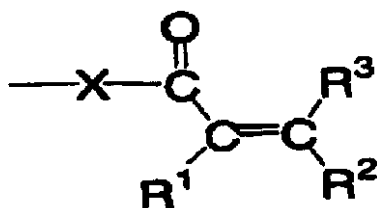
ここで架橋性基とは、感光性平版印刷版を露光した際に感光層中で起こるラジカル重合反応の過程で高分子バインダーを架橋させる基のことである。このような機能の基であれば特に限定されないが、例えば、付加重合反応し得る官能基としてエチレン性不飽和結合基、アミノ基、エポキシ基等が挙げられる。また光照射によりラジカルになり得る官能基

20

であってもよく、そのような架橋性基としては、例えば、チオール基、ハロゲン基、オニウム塩構造等が挙げられる。なかでも、エチレン性不飽和結合基が好ましく、下記一般式(1)~(3)で表される官能基が特に好ましい。

【0037】

【化1】



一般式(1)

30

【0038】

上記一般式(1)において、R¹~R³はそれぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表すが、R¹としては、好ましくは、水素原子また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。

40

【0039】

Xは、酸素原子、硫黄原子、または-N(R¹²)-を表し、R¹²は、水素原子、または1価の有機基を表す。ここで、1価の有機基は、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、R¹²は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル

50

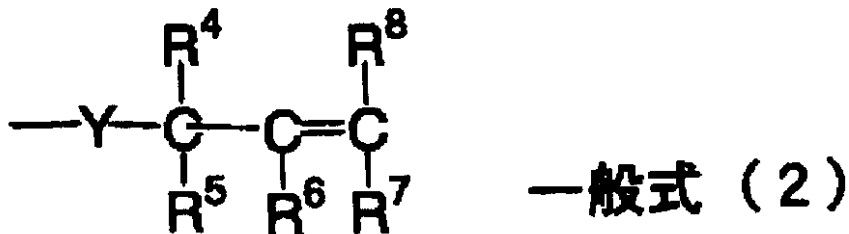
反応性が高いことから好ましい。

【0040】

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。

【0041】

【化2】



10

【0042】

上記一般式(2)において、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ は、それぞれ独立に水素原子または1価の有機基を表すが、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ は、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、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ロキシ基、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。導入し得る置換基としては、一般式(1)において記載のものと同様のものが例示される。

20

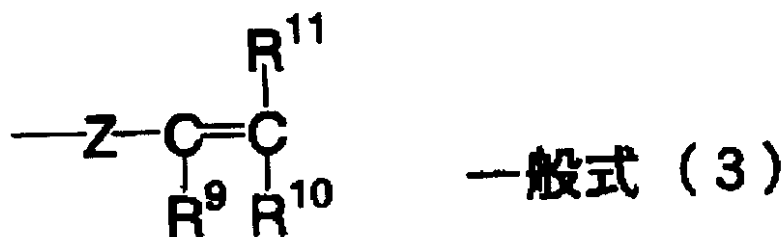
【0043】

Yは、酸素原子、硫黄原子、または $-\text{N}(\text{R}^{12})-$ を表す。 R^{12} は、一般式(1)の R^{12} と同義であり、好ましい例も同様である。

30

【0044】

【化3】



40

【0045】

上記一般式(3)において、 R^9 としては、好ましくは、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基が挙げられ、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ロキシ基、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

50

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。

【 0 0 4 6 】

ここで、導入し得る置換基としては、一般式(1)において記載のものと同様のものが例示される。また、Zは、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{13})-$ 、または置換基を有してもよいフェニレン基を表す。R¹³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、イソプロピル基はラジカル反応性が高いことから好ましい。

10

【 0 0 4 7 】

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、水可溶性である場合には水現像が可能になる。

【 0 0 4 8 】

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も挙げられる。

20

また、本発明の高分子バインダーとしては、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、側鎖に架橋性基を有するポリウレタン樹脂および(メタ)アクリル樹脂がより好ましく、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、良好な耐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。

30

【 0 0 4 9 】

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。

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)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、(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。

40

【 0 0 5 0 】

(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。

【 0 0 5 1 】



【 0 0 5 2 】

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

50

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。

【0053】

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。

10

20

【0054】

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。耐刷性と耐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。

【0055】

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

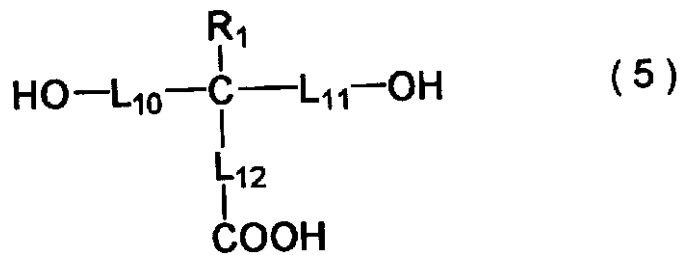
【0056】

(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

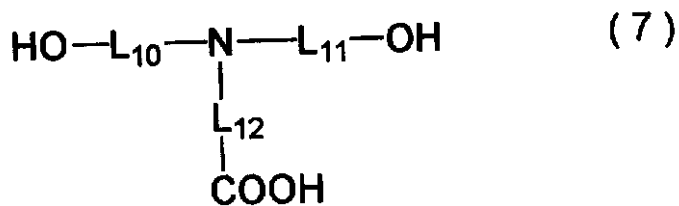
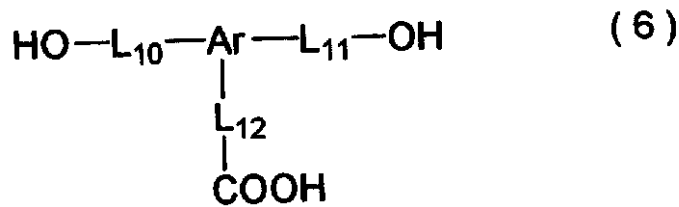
少なくとも1つのカルボキシル基を有するジオール化合物としては、式(5)、(6)、(7)のジオール化合物および/またはテトラカルボン酸2無水物をジオール化合物で開環させた化合物が挙げられる。

【0057】

【化4】



10



20

【0058】

R₁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

40

【0059】

式(5)、(6)または(7)で示される少なくとも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具体的には以下に示すものが含まれる。

【0060】

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

50

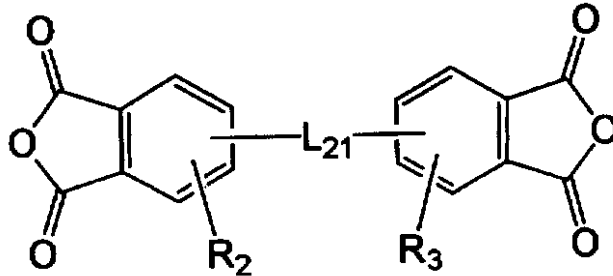
(2-ヒドロキシエチル)-3-カルボキシ-プロピオンアミド等が挙げられる。

【0061】

また、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)、(10)で示されるものが挙げられる。

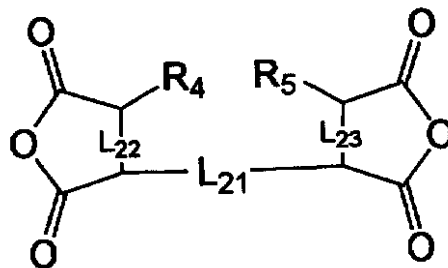
【0062】

【化5】



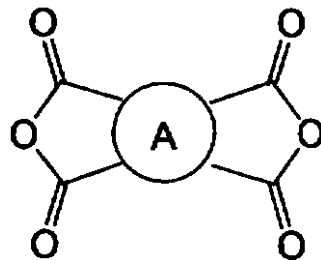
(8)

10



(9)

20



(10)

30

【0063】

式中、 L_{21} は単結合、置換基(例えばアルキル、アラルキル、アリアル、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、アリアル、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個のアリアル、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 のうちの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、アリア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個のアリアル基を示す。また L_{21} 、 R_4 、 R_5 のうちの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。

40

50

【 0 0 6 4 】

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。

【 0 0 6 5 】

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。

【 0 0 6 6 】

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含まれる。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。

【 0 0 6 7 】

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。

【 0 0 6 8 】

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1つのカルボキシル基を有するジオール化合物は、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。

【 0 0 6 9 】

(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また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。

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

10

20

30

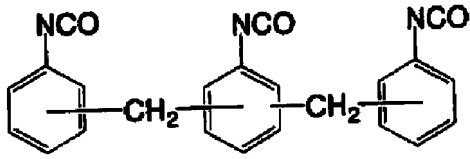
40

50

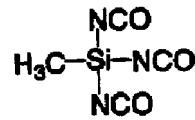
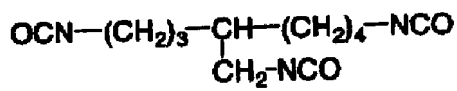
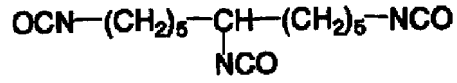
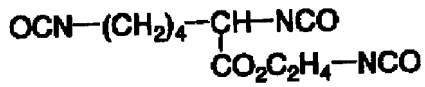
定されるものではない。

【 0 0 7 0 】

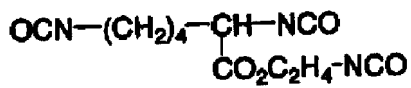
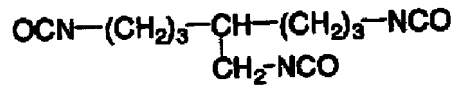
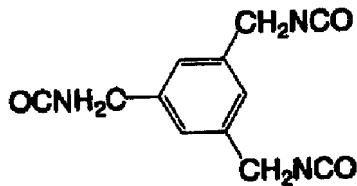
【 化 6 】



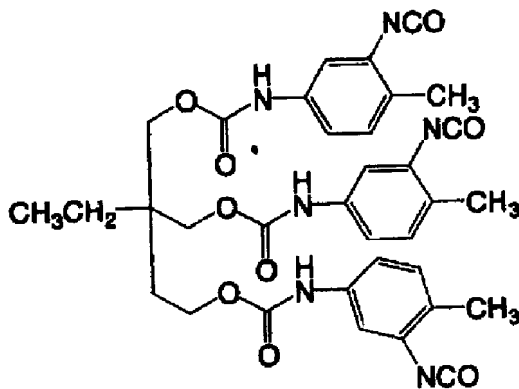
10



20



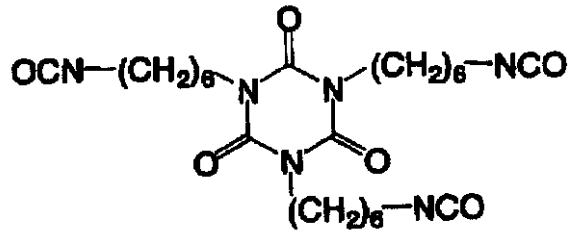
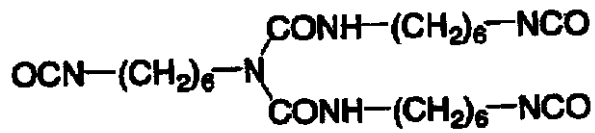
30



40

【 0 0 7 1 】

【化7】



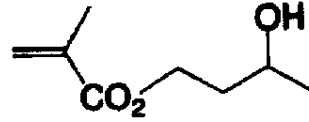
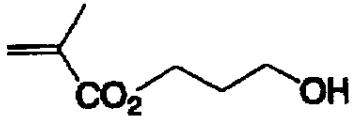
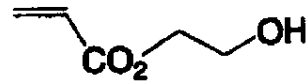
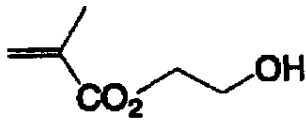
10

【0072】

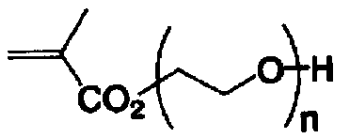
架橋性を有する単官能のアルコールまたは単官能のアミン化合物としては、例えば下記に示すものが挙げられるが、これに限定されるものではない。 20

【0073】

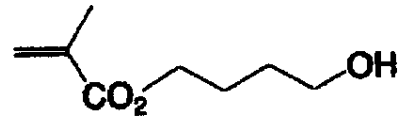
【化8】



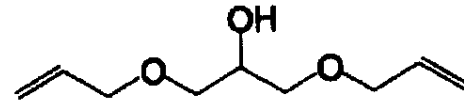
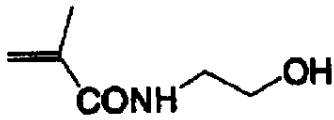
10



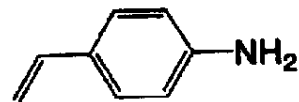
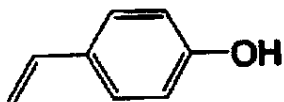
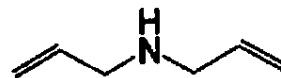
nは2~10の整数



20



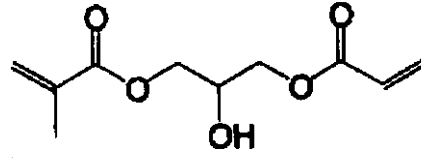
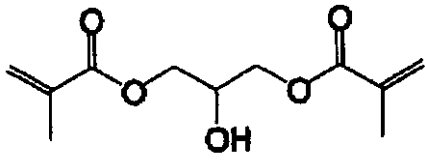
30



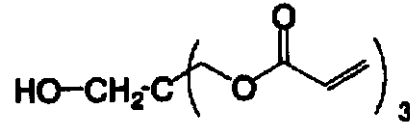
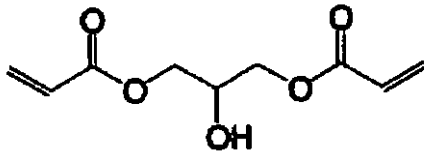
40

【0074】

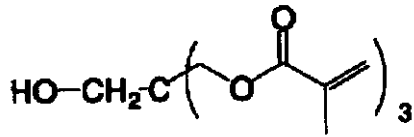
【化9】



10

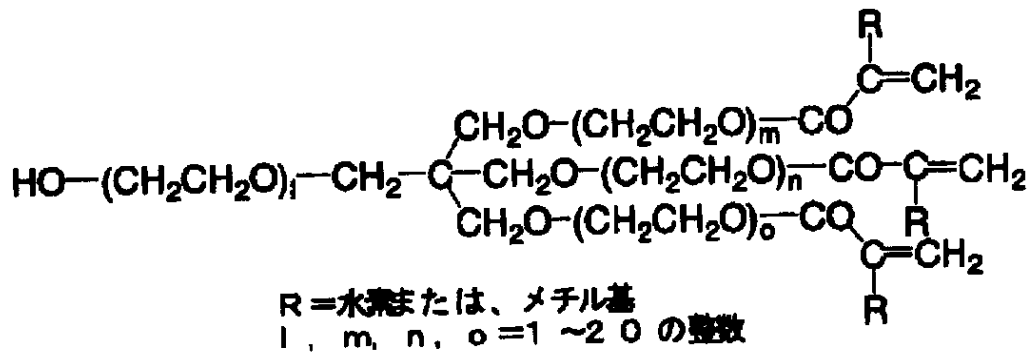


20

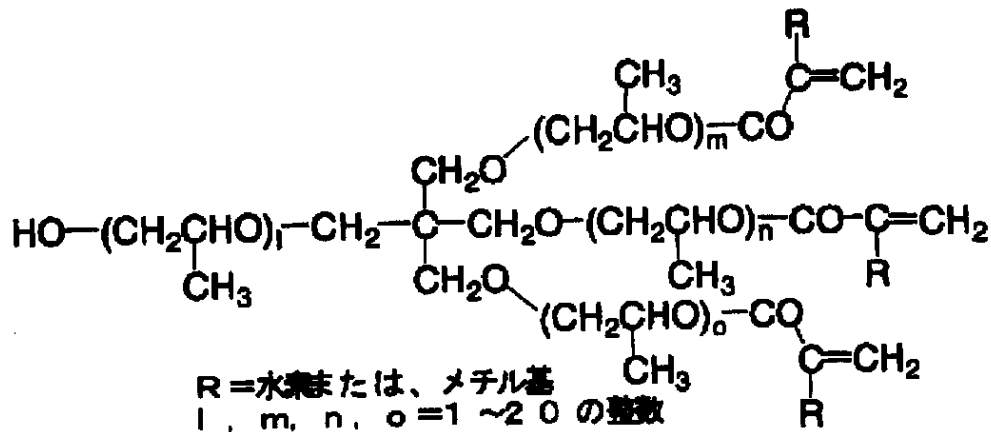


【0075】

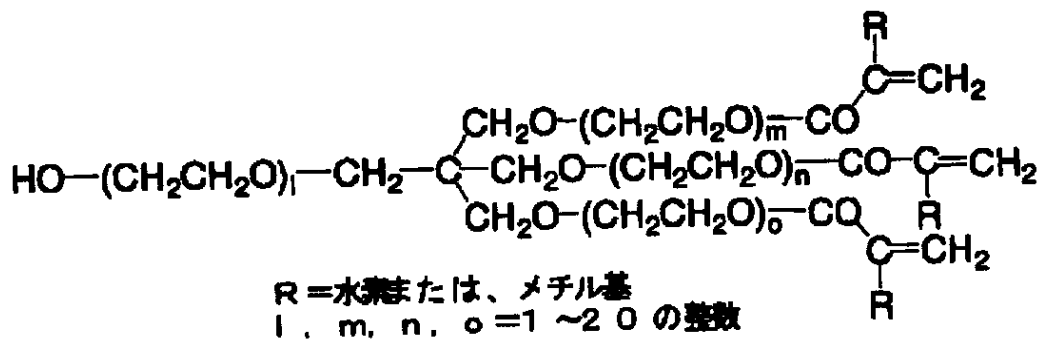
【化10】



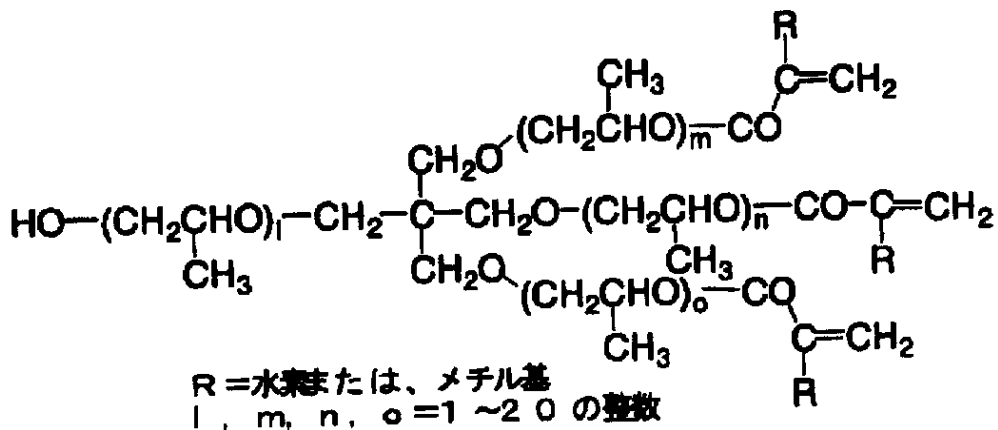
10



20



30

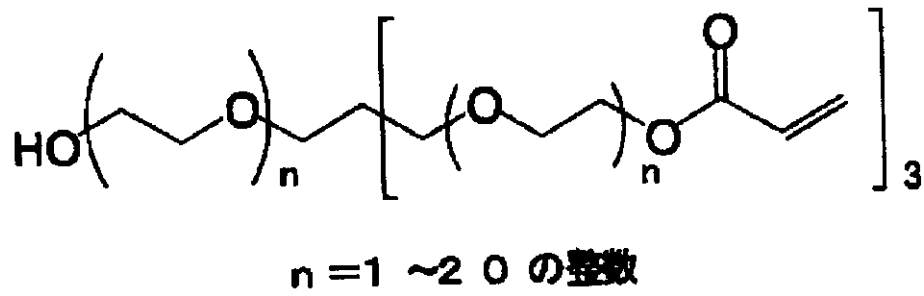


40

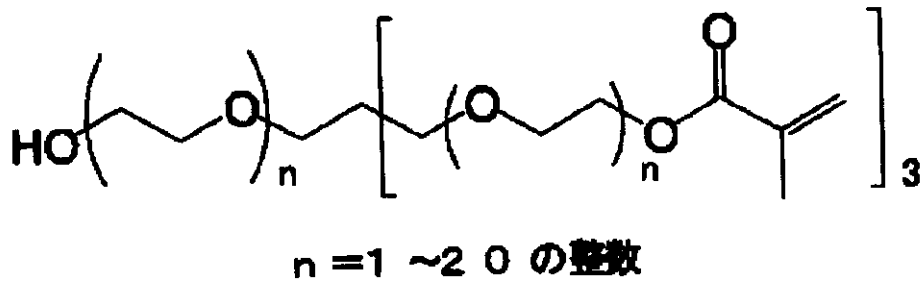
【0076】

50

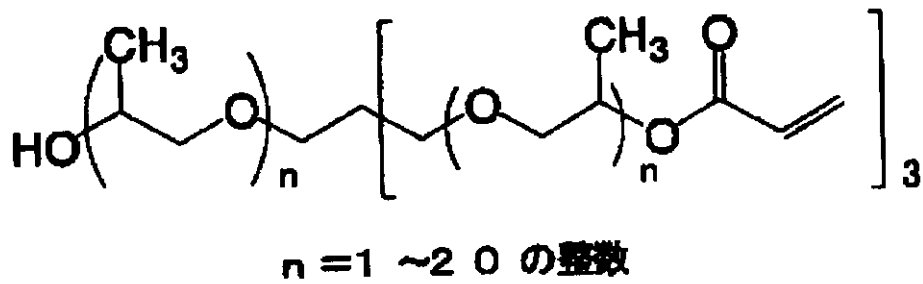
【化 1 1】



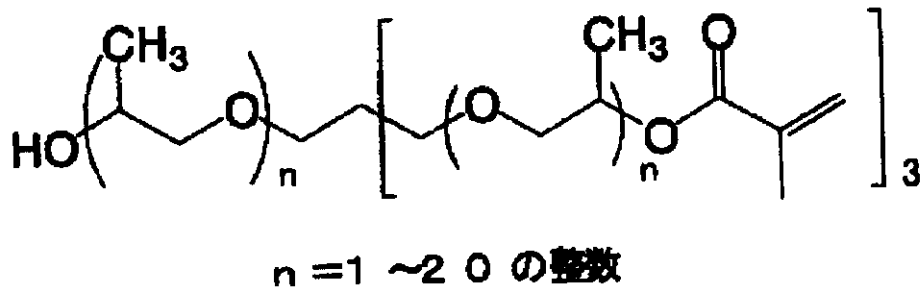
10



20



30



40

【0077】

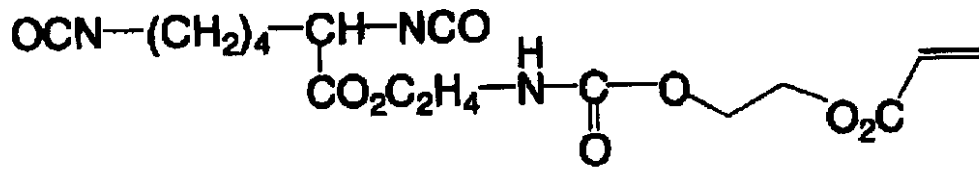
ここで、ポリウレタン樹脂の側鎖に架橋性基を導入する方法としては、ポリウレタン樹脂製造の原料として、側鎖に架橋性基を含有するジイソシアネート化合物を用いる方法が好適である。トリイソシアネート化合物と架橋性基を有する単官能のアルコールまたは単官能のアミン化合物 1 当量とを付加反応させることにより得ることのできるジイソシアネー

50

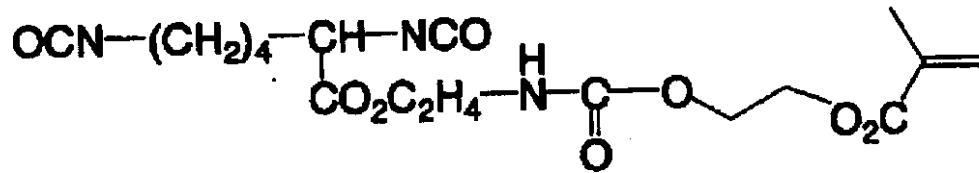
ト化合物であって、側鎖に架橋性基を有するものとしては、例えば、下記に示すものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【 0 0 7 8 】

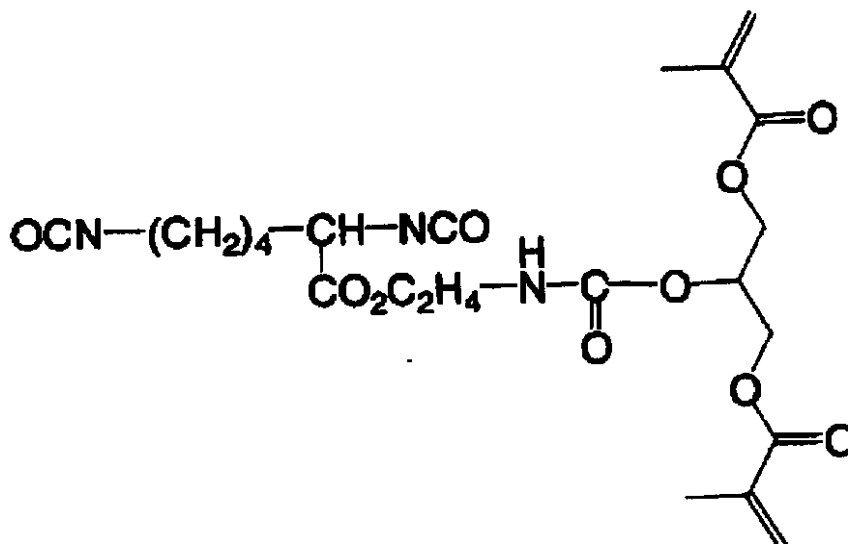
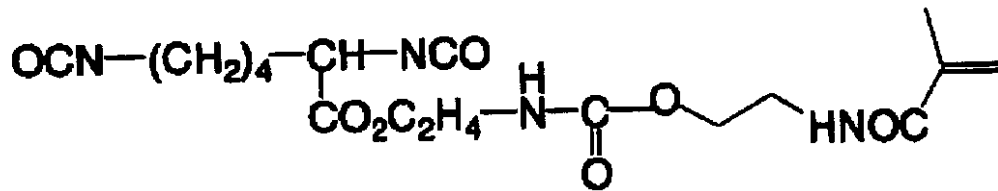
【 化 1 2 】



10



20

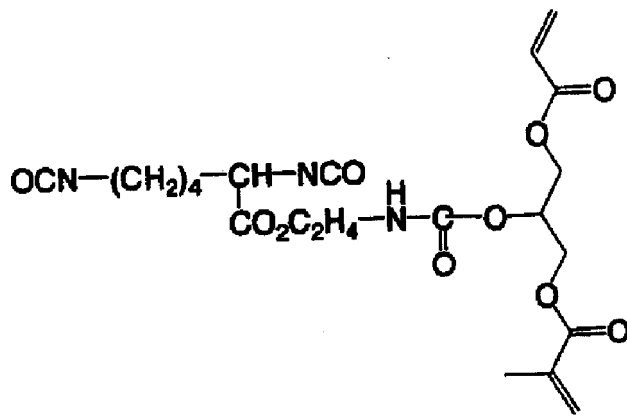


30

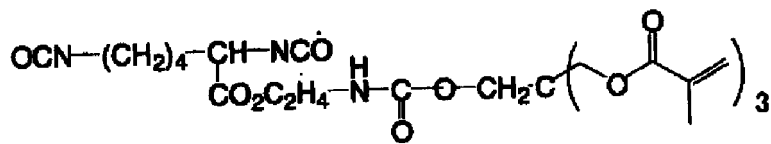
40

【 0 0 7 9 】

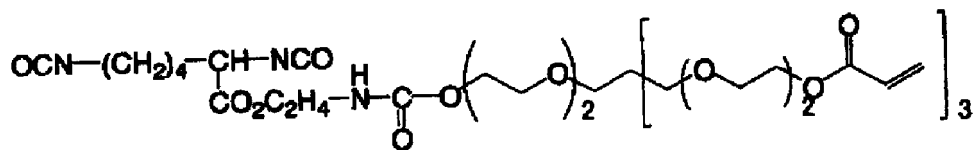
【化 1 3】



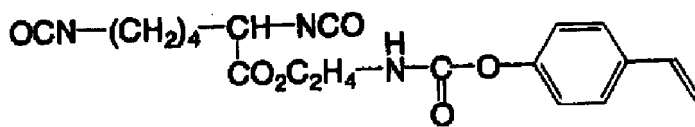
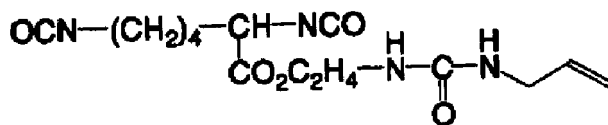
10



20



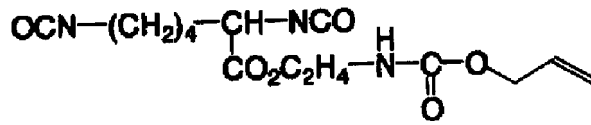
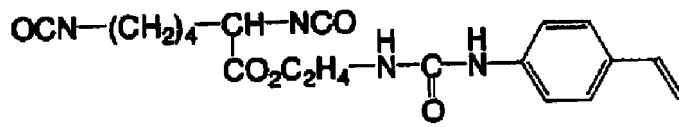
30



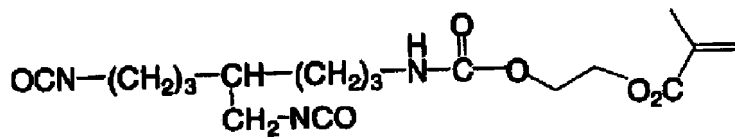
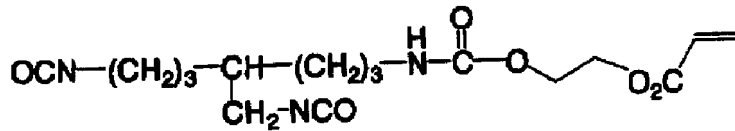
40

【 0 0 8 0 】

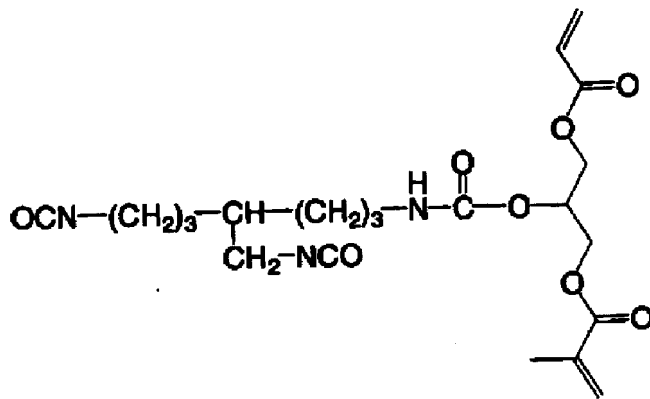
【化 1 4】



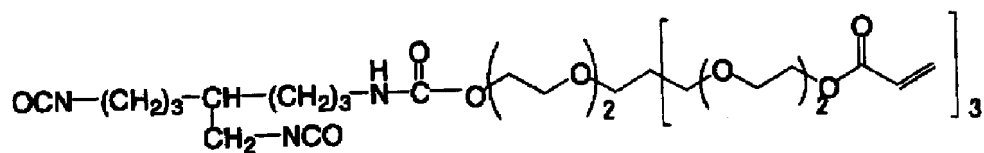
10



20



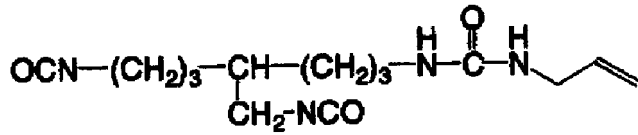
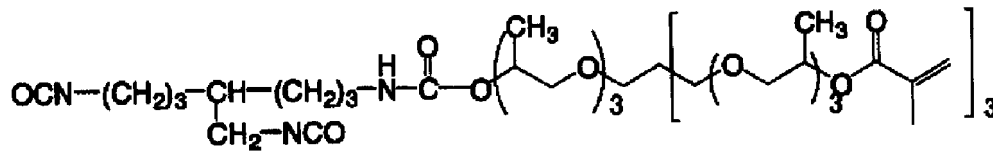
30



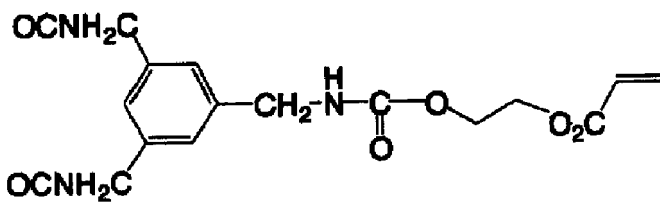
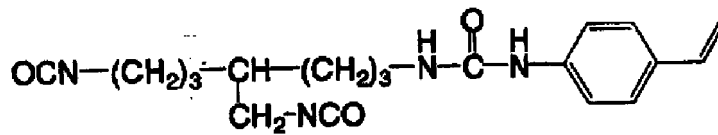
40

【 0 0 8 1】

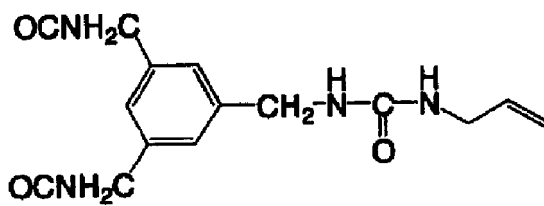
【化 1 5】



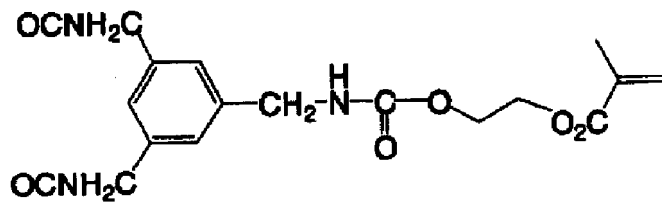
10



20



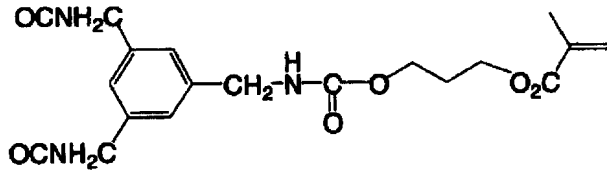
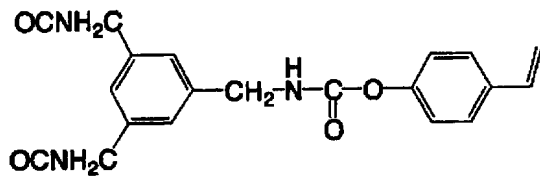
30



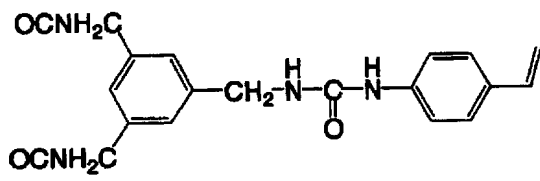
40

【 0 0 8 2 】

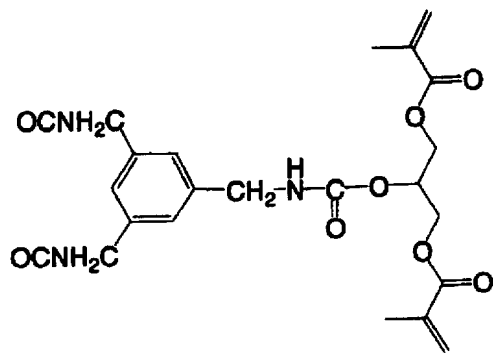
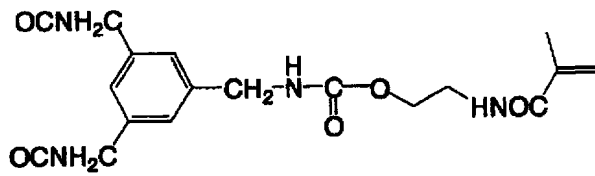
【化 1 6】



10



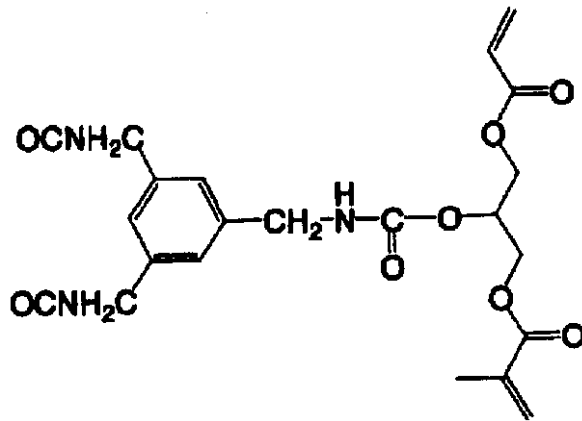
20



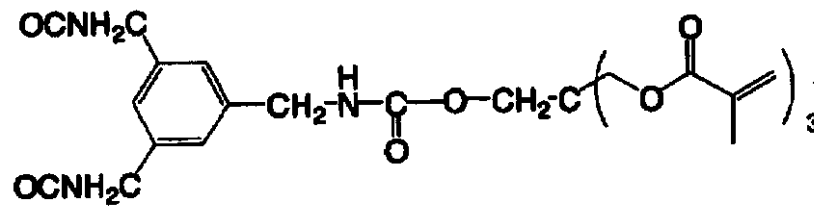
30

【 0 0 8 3 】

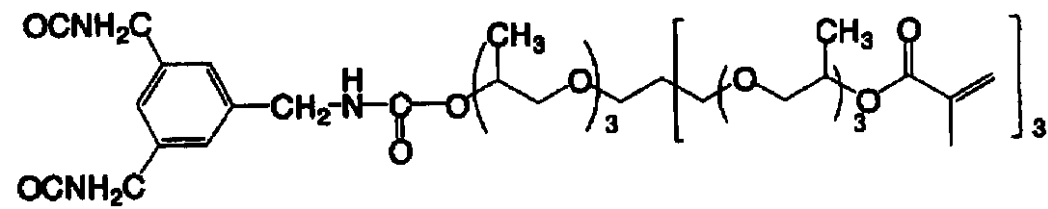
【化 1 7】



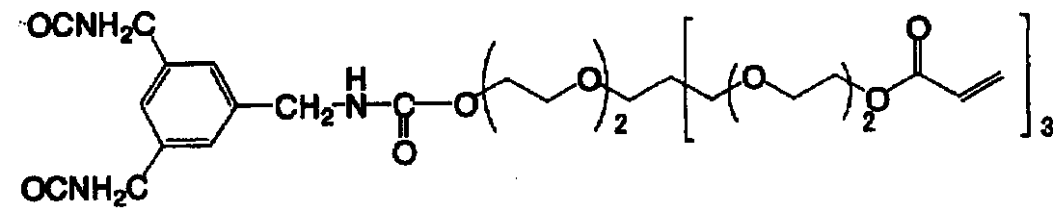
10



20



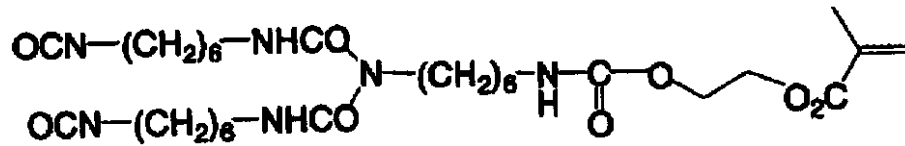
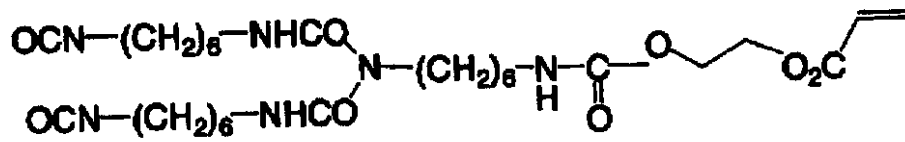
30



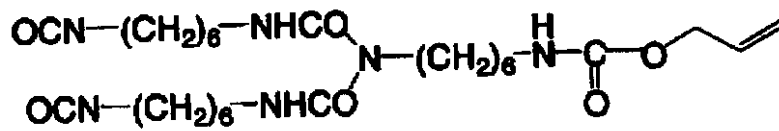
【 0 0 8 4】

40

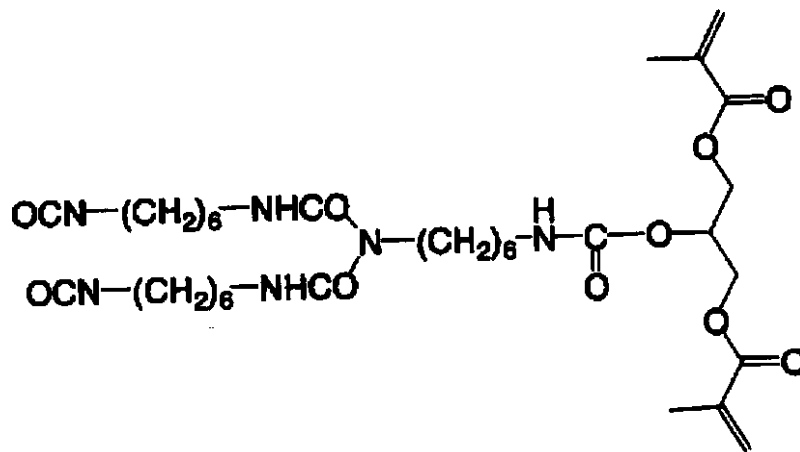
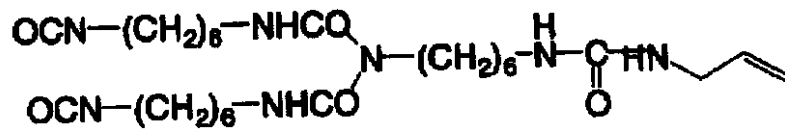
【化 1 8】



10



20

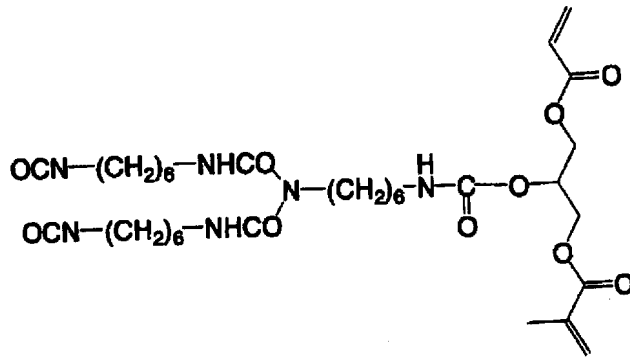


30

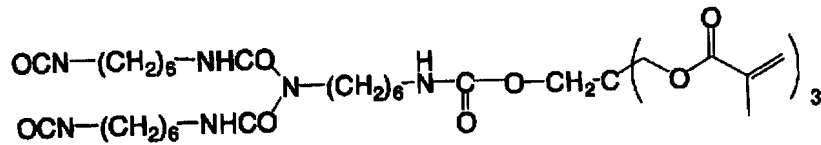
【 0 0 8 5】

40

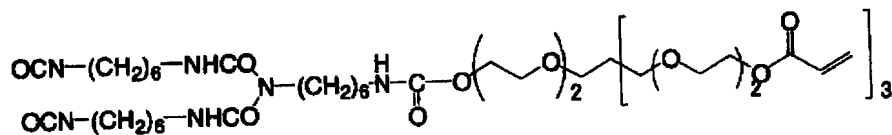
【化 19】



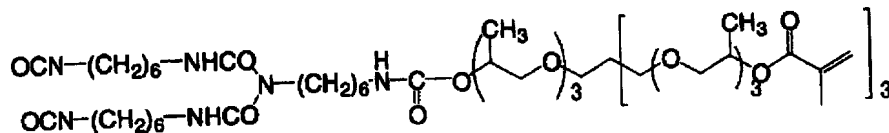
10



20



30



【 0 0 8 6 】

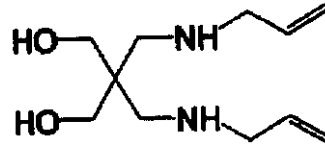
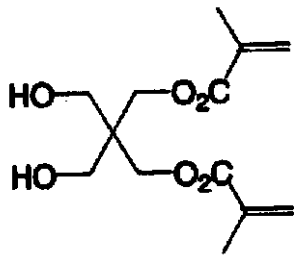
(i v) カルボキシル基を有さないジオール化合物

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。

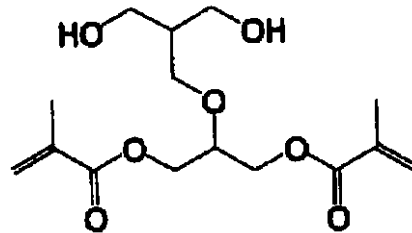
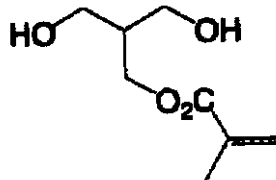
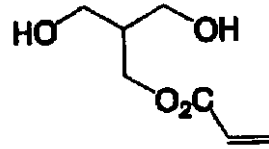
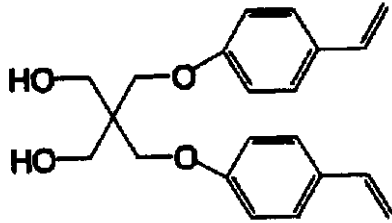
40

【 0 0 8 7 】

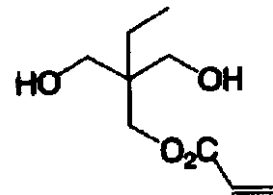
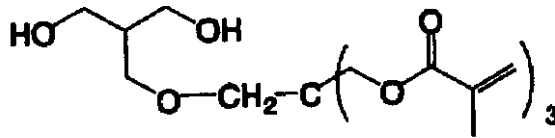
【化 2 0】



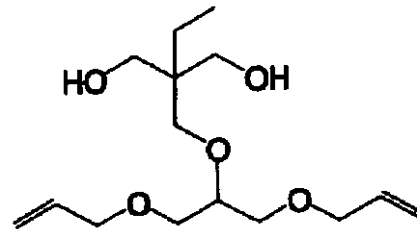
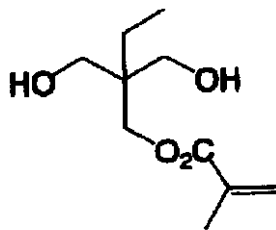
10



20



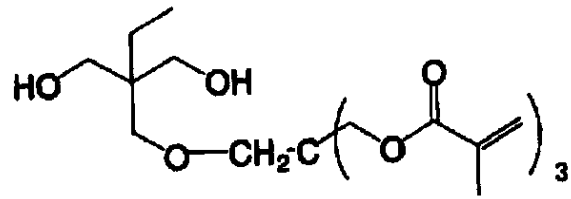
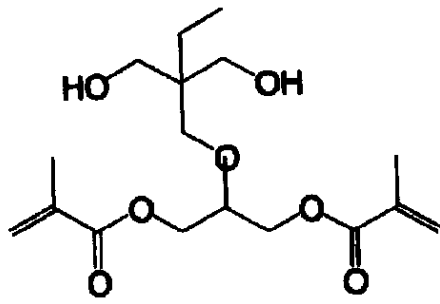
30



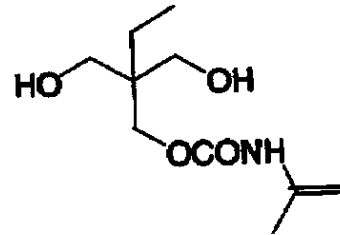
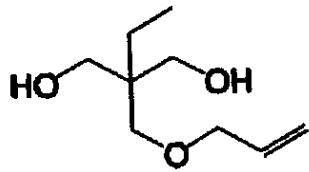
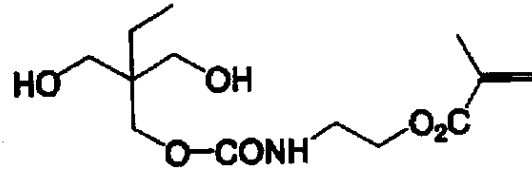
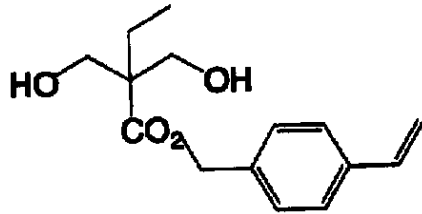
40

【 0 0 8 8】

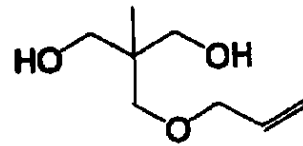
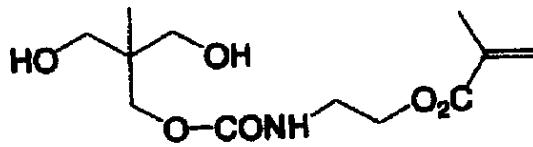
【化 2 1】



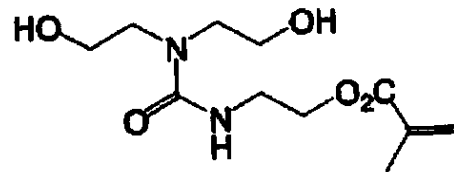
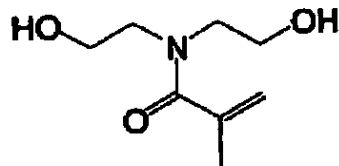
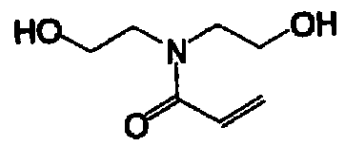
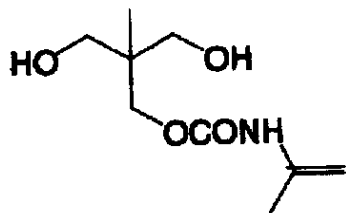
10



20



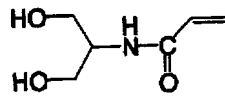
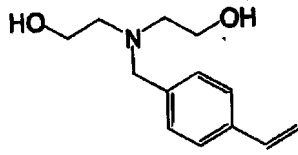
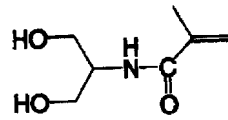
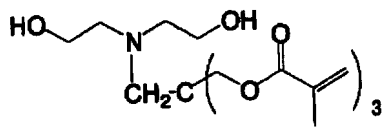
30



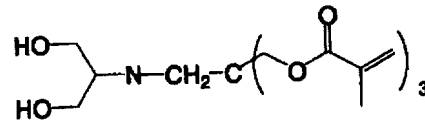
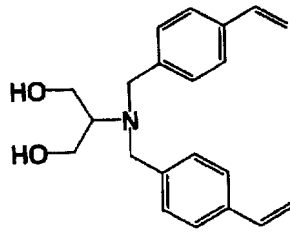
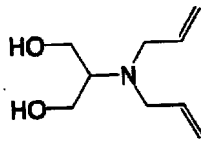
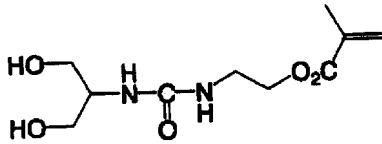
40

【 0 0 8 9 】

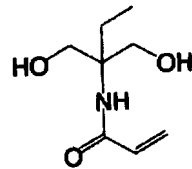
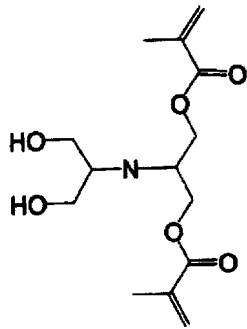
【化 2 2】



10



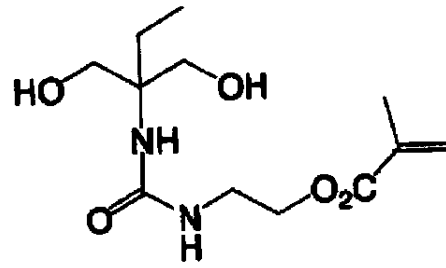
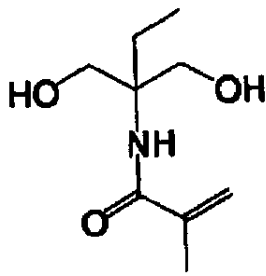
20



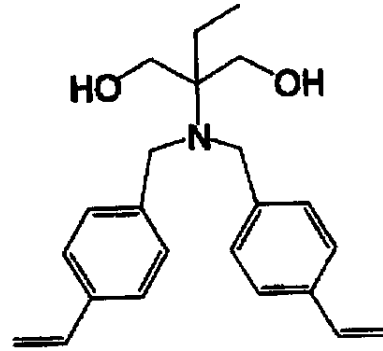
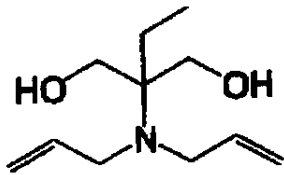
30

【 0 0 9 0 】

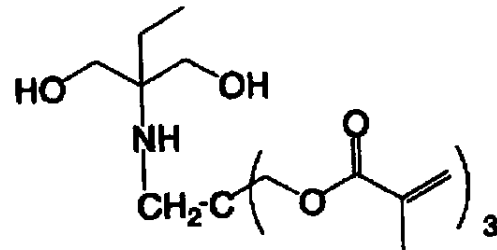
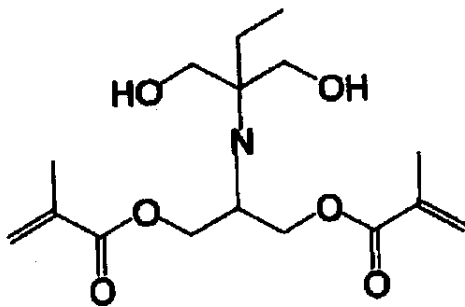
【化23】



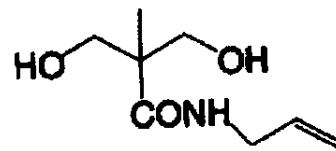
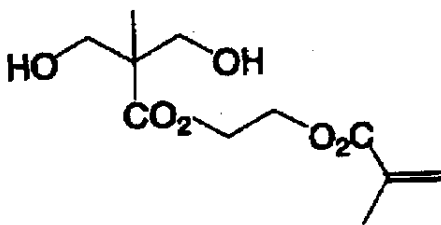
10



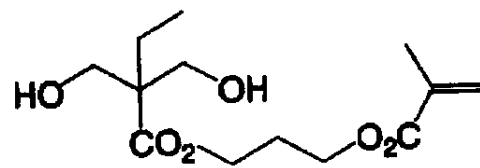
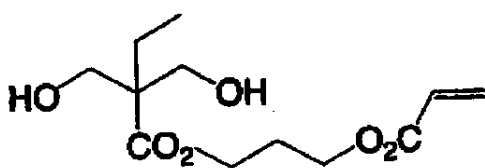
20



30



40



【0091】

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

50

リコール化合物を挙げることができる。

【0092】



(式中、nは1以上の整数を表す。)

【0093】

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。

【0094】

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耐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。

【0095】

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。

【0096】

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。

【0097】

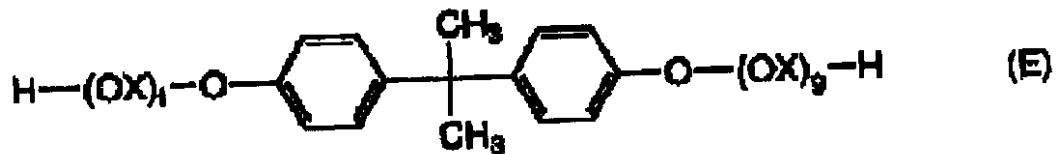
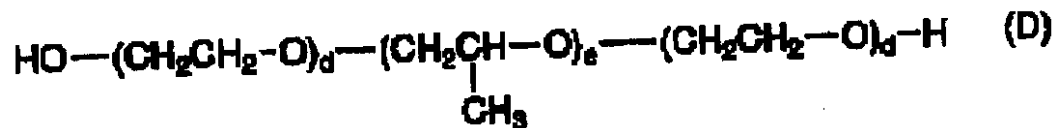
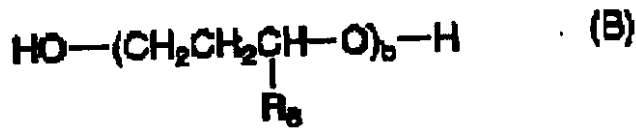
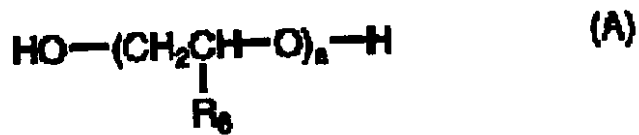
10

20

30

40

【化24】



10

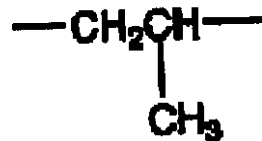
20

【0098】

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。

【0099】

【化25】



30

【0100】

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。

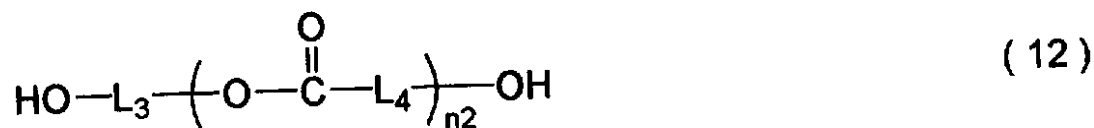
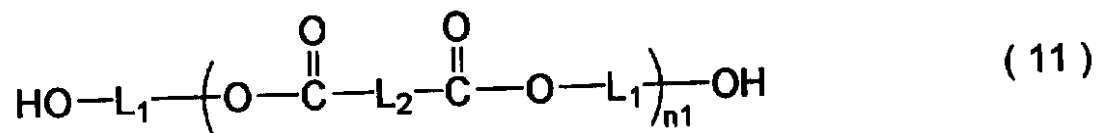
【0101】

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。

【0102】

40

【化26】



10

【0103】

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。

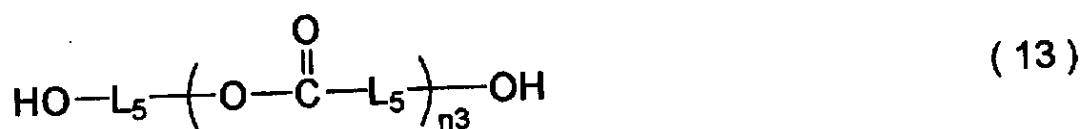
【0104】

20

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。

【0105】

【化27】



30

【0106】

式中、 L_5 は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2以上の整数であり、好ましくは2～100の整数を示す。

【0107】

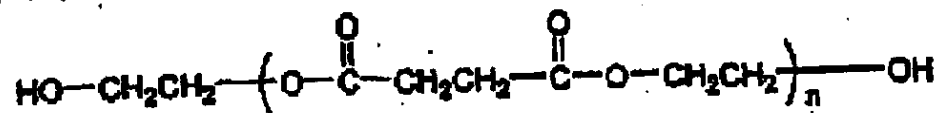
式(11)、(12)または(13)で示されるジオール化合物としては具体的には以下に示すものが含まれる。具体例中の n は2以上の整数である。

40

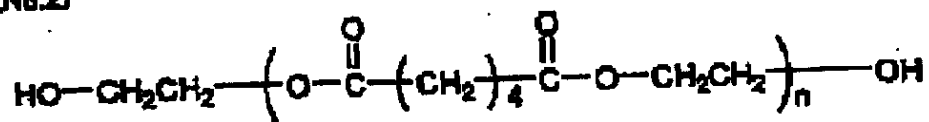
【0108】

【化 2 8】

(No.1)

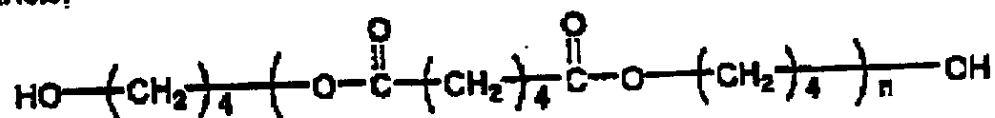


(No.2)



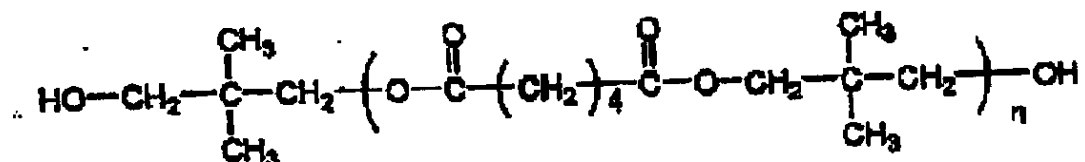
10

(No.3)



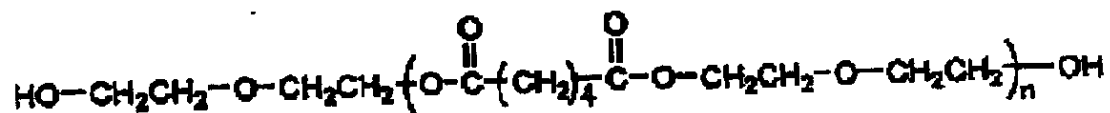
20

(No.4)



30

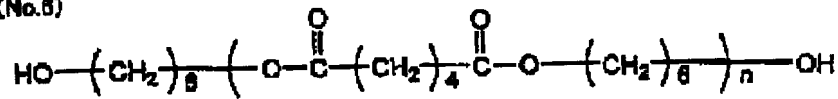
(No.5)



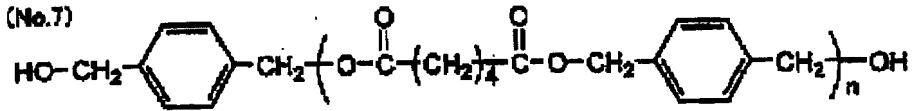
【 0 1 0 9】

【化 2 9】

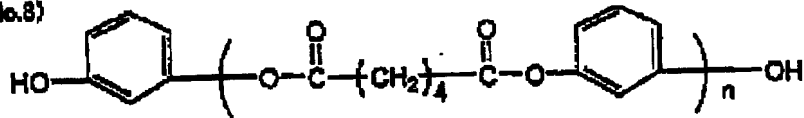
(No.6)



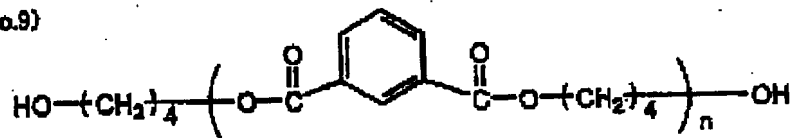
(No.7)



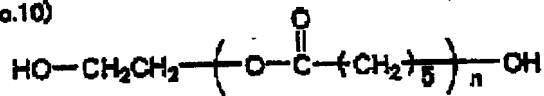
(No.8)



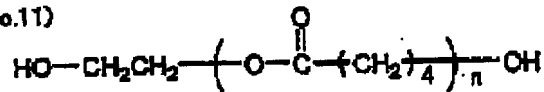
(No.9)



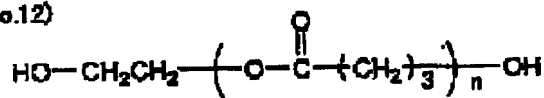
(No.10)



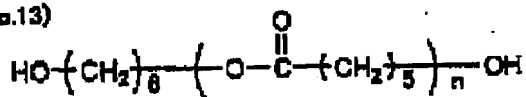
(No.11)



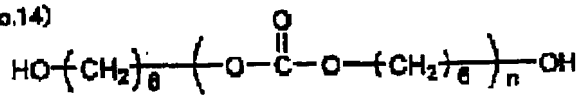
(No.12)



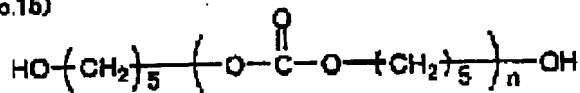
(No.13)



(No.14)



(No.15)



【 0 1 1 0 】

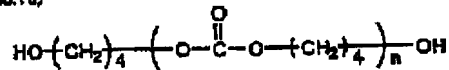
10

20

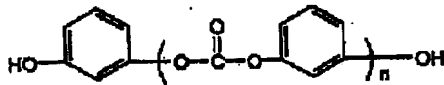
30

【化30】

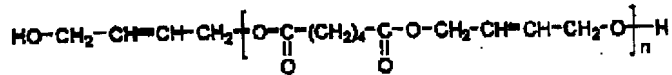
(No.16)



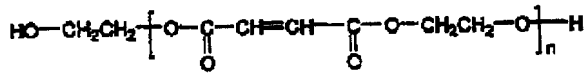
(No.17)



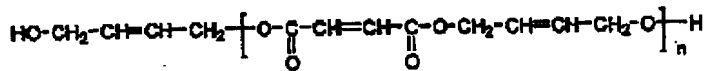
(No.18)



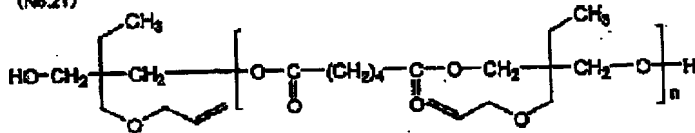
(No.19)



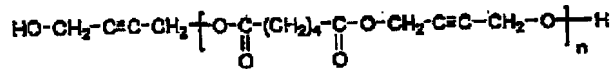
(No.20)



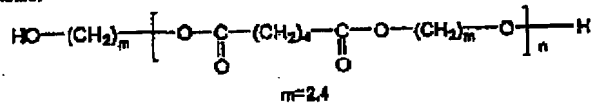
(No.21)



(No.22)



(No.23)

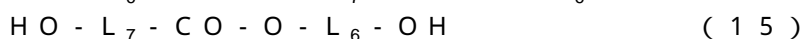
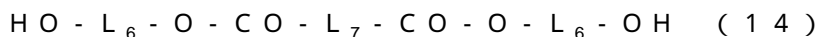


【0111】

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。

【0112】

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。



【0113】

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。

【0114】

10

20

30

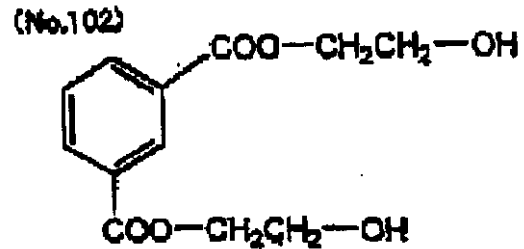
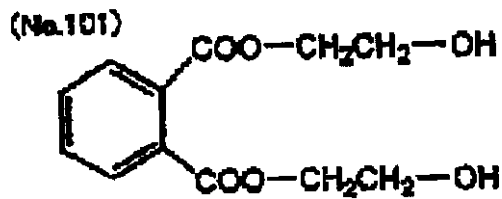
40

50

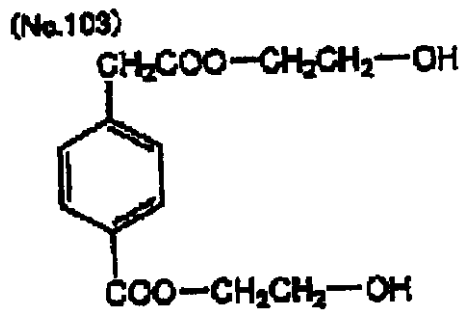
式(14)または(15)で示される化合物の具体例としては以下に示すものが含まれる。

【0115】

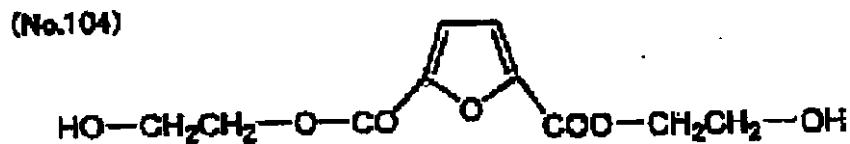
【化31】



10



20

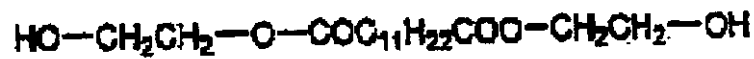


(No.105)



30

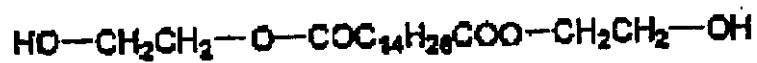
(No.106)



(No.107)



(No.108)

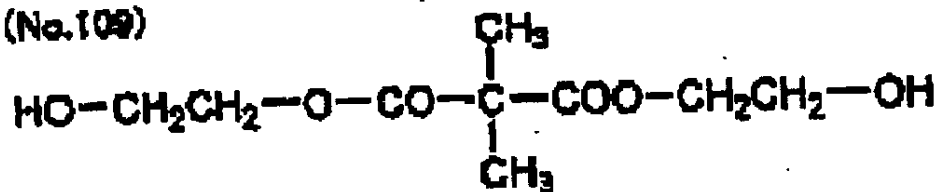


40

【0116】

【化 3 2】

(No.109)

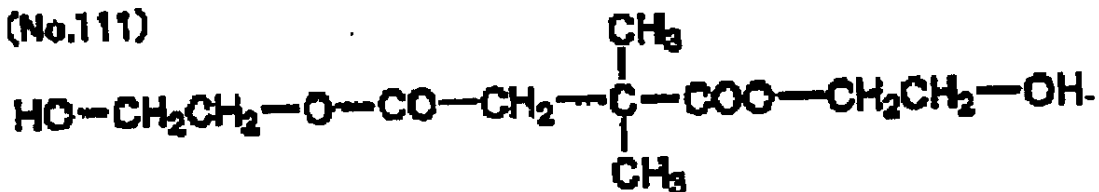


10

(No.110)

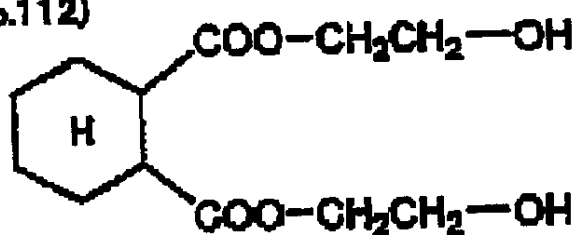


(No.111)



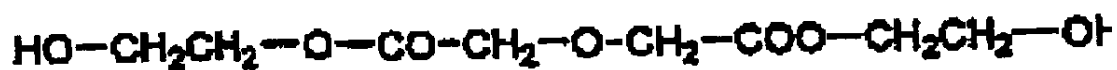
20

(No.112)



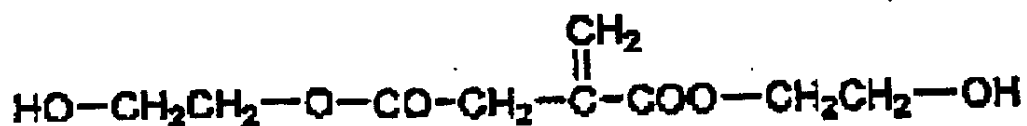
30

(No.113)



40

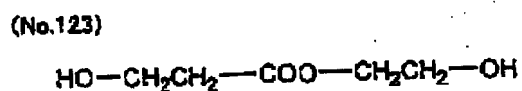
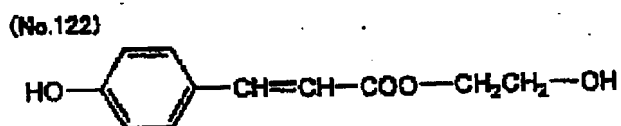
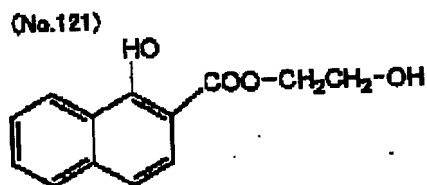
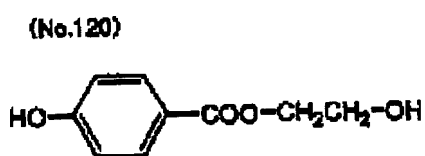
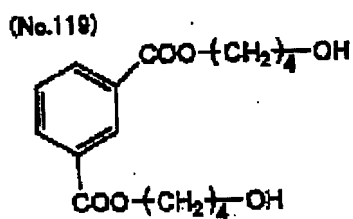
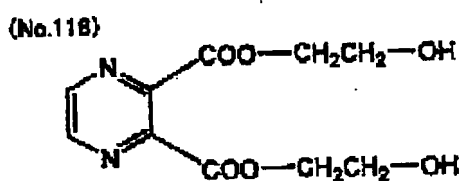
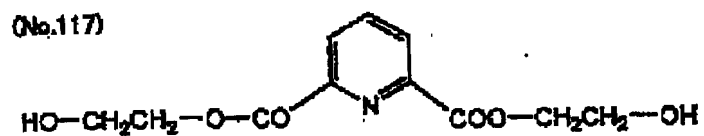
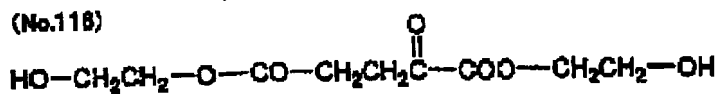
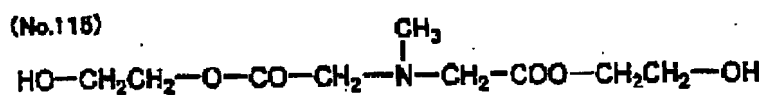
(No.114)



【 0 1 1 7 】

50

【化 3 3】



【 0 1 1 8 】

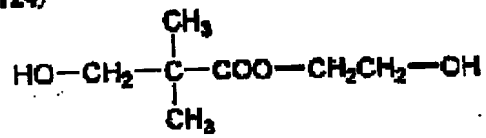
10

20

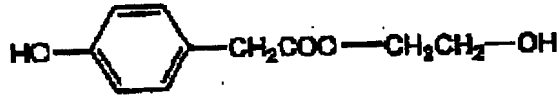
30

【化34】

(No.124)

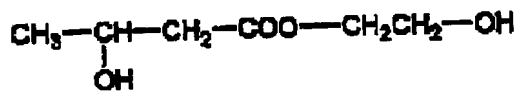


(No.125)

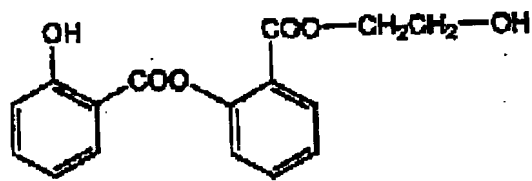


10

(No.126)

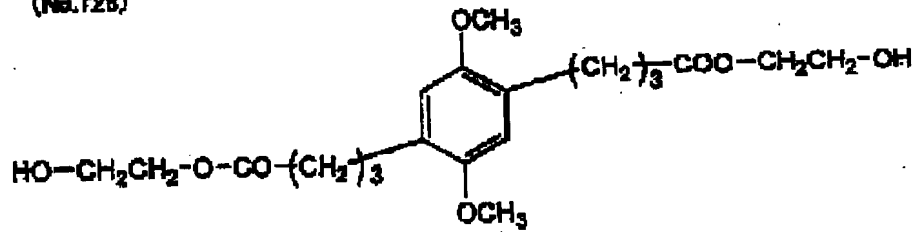


(No.127)



20

(No.128)



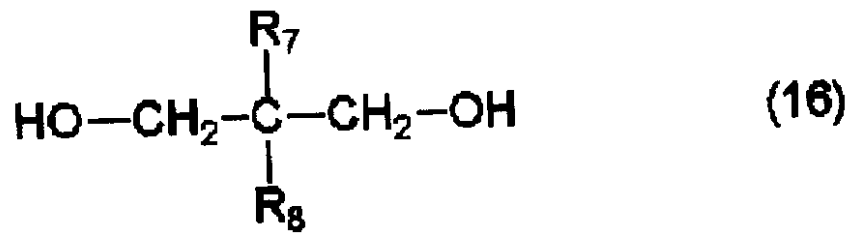
30

【0119】

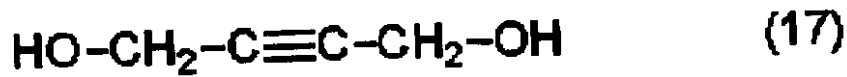
また、下記に示すジオール化合物も好適に使用できる。

【0120】

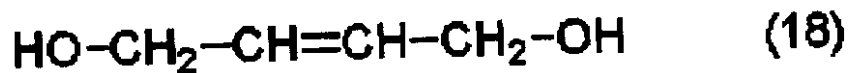
【化 3 5】



10



20



【0 1 2 1】

式中、 R_7 、 R_8 はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、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いてもよく、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。

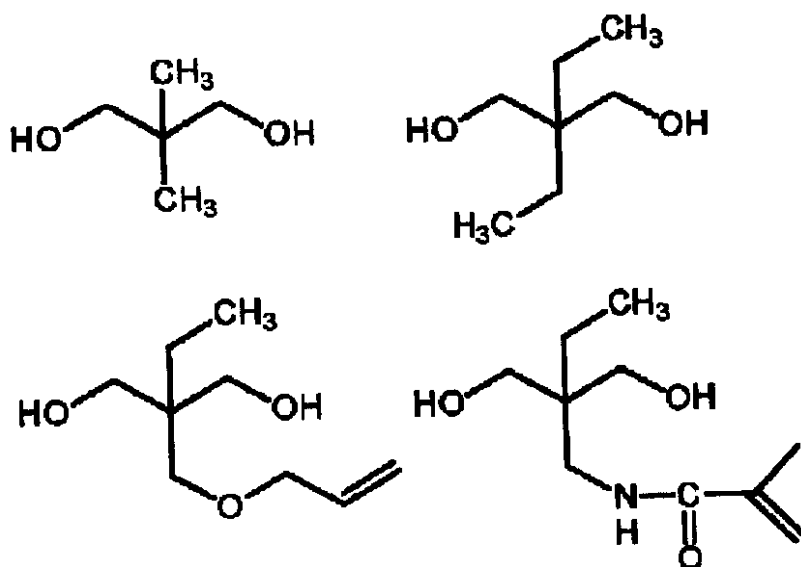
30

【0 1 2 2】

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 3】

【化 3 6】

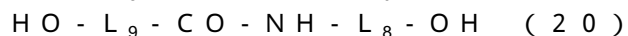


10

【0124】

式(17)としては、2-ブテン-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。

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。



【0125】

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。

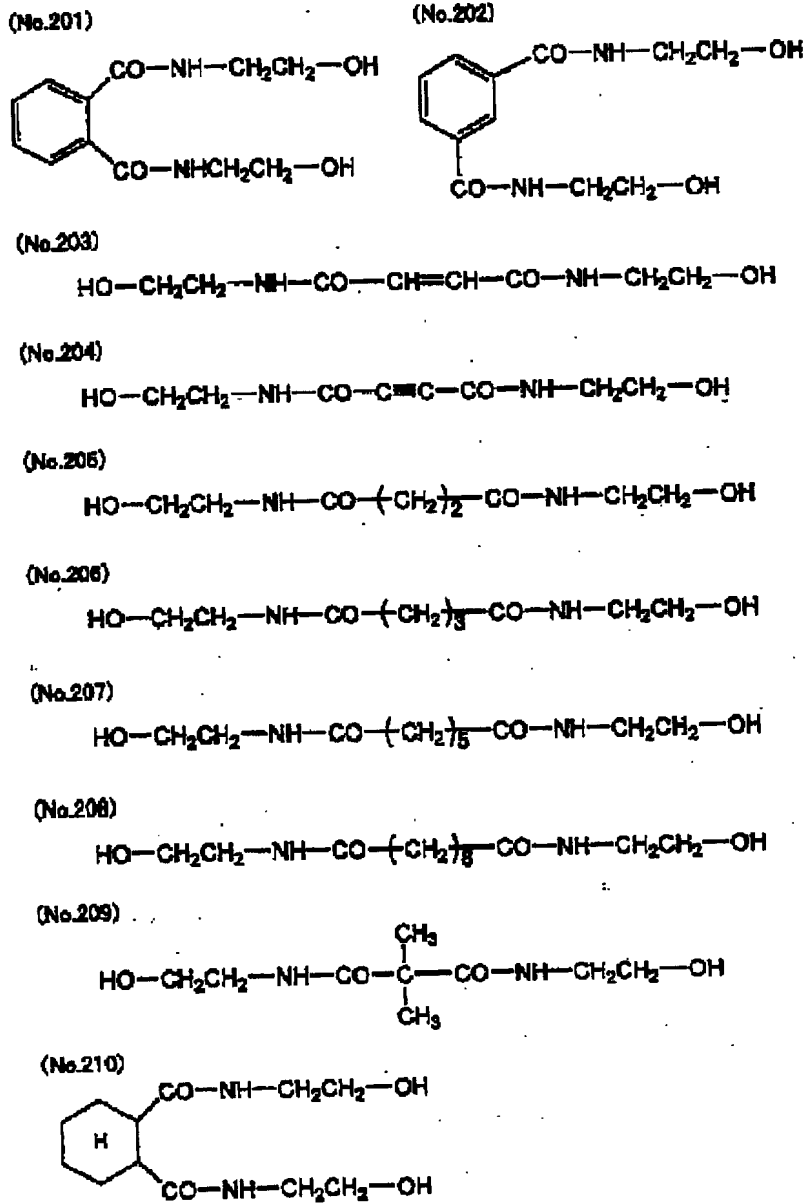
30

【0126】

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。

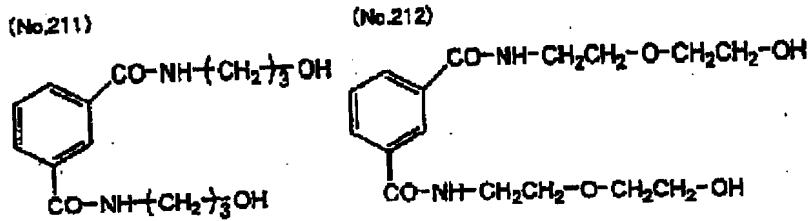
【0127】

【化 3 7】

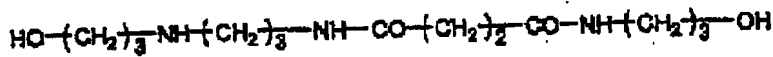


【 0 1 2 8 】

【化38】



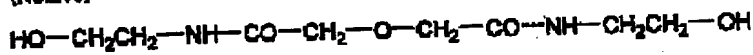
(No.213)



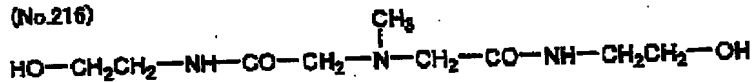
(No.214)



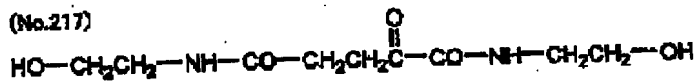
(No.215)



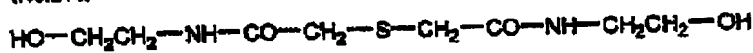
(No.216)



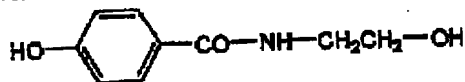
(No.217)



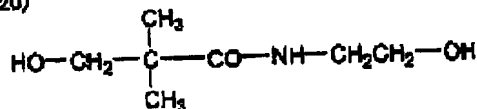
(No.218)



(No.218)

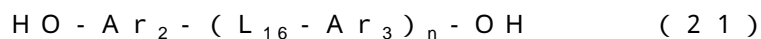


(No.220)



【0129】

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。



【0130】

式中、 L_{16} は置換基(例えば、アルキル、アラルキル、アリアル、アルコキシ、アリーロキシ、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。

【0131】

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

10

20

30

40

50

のが含まれる。

【0132】

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、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。

10

20

【0133】

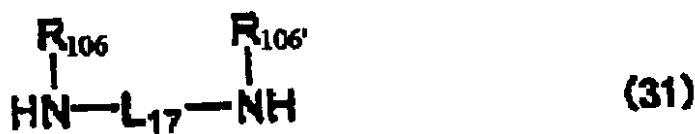
(v) その他のアミノ基含有化合物

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てジイソシアネート化合物と反応させ、ウレア構造を形成してポリウレタン樹脂の構造に組み込んでよい。

【0134】

【化39】

30



40

【0135】

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

50

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。

【0136】

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。

【0137】

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。

【0138】

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号公報に記載される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。

【0139】

次に、側鎖に架橋性基を有する(メタ)アクリル樹脂について、詳しく説明する。

本発明で用いられる側鎖に架橋性基を有する(メタ)アクリル樹脂は、現像性の観点から、下記一般式(i)で表される繰り返し単位を有する樹脂が好ましい。

以下、一般式(i)で表される繰り返し単位を有する樹脂を、適宜、特定(メタ)アクリル樹脂と称し、詳細に説明する。

【0140】

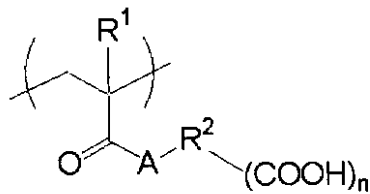
10

20

30

40

【化40】



一般式 (i)

10

【0141】

(一般式(i)中、R¹は水素原子またはメチル基を表し、R²は炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、および硫黄原子からなる群より選択される1以上の原子から構成される連結基を表す。Aは酸素原子または-NR³-を表し、R³は水素原子または炭素数1~10の一価の炭化水素基を表す。nは1~5の整数を表す。)

【0142】

まず、一般式(i)におけるR¹は、水素原子またはメチル基を表し、特にメチル基が好ましい。

【0143】

一般式(i)におけるR²で表される連結基は、炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、および硫黄原子からなる群から選択される1以上の原子から構成されるもので、その置換基を除く原子数が1~82であることが好ましい。具体的には、R²で表される連結基の主骨格を構成する原子数が、1~30であることが好ましく、3~25であることがより好ましく、4~20であることが更に好ましく、5~10であることが最も好ましい。なお、本発明における「連結基の主骨格」とは、一般式(i)におけるAと末端COOHとを連結するためのみに使用される原子または原子団を指し、特に、連結経路が複数ある場合には、使用される原子数が最も少ない経路を構成する原子または原子団を指す。したがって、連結基内に環構造を有する場合、その連結部位(例えば、o-、m-、p-など)により算入されるべき原子数が異なる。

20

【0144】

また、より具体的には、アルキレン、置換アルキレン、アリレン、置換アリレンなどが挙げられ、これらの2価の基がアミド結合やエステル結合で複数連結された構造を有していてもよい。

30

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

【0145】

この中でも、一般式(i)におけるR²で表される連結基は、炭素原子数3から30までの脂肪族環状構造を有する(n+1)価の炭化水素基であることが好ましい。より具体的には、任意の置換基によって一個以上置換されていてもよいシクロプロパン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、ジシクロヘキシル、ターシクロヘキシル、ノルボルナン等の脂肪族環状構造を有する化合物を構成する任意の炭素原子上の水素原子を(n+1)個除き、(n+1)価の炭化水素基としたものを挙げるができる。また、この場合、R²は、置換基を含めて炭素数3から30であることが好ましい。

40

【0146】

脂肪族環状構造を構成する化合物の任意の炭素原子は、窒素原子、酸素原子、または硫黄原子から選ばれるヘテロ原子で、一個以上置き換えられていてもよい。耐刷性の点で、R²は縮合多環脂肪族炭化水素、橋架け環脂肪族炭化水素、スピロ脂肪族炭化水素、脂肪族炭化水素環集合(複数の環が結合または連結基でつながったもの)等、2個以上の環を

50

含有してなる炭素原子数5から30までの置換基を有していてもよい脂肪族環状構造を有する($n+1$)価の炭化水素基であることが好ましい。この場合も炭素数は置換基が有する炭素原子を含めてのものである。

【0147】

R^2 で表される連結基としては、特に、連結基の主骨格を構成する原子数が5~10のものが好ましく、構造的には、鎖状構造であって、その構造中にエステル結合を有するものや、前記の如き環状構造を有するものが好ましい。

【0148】

R^2 で表される連結基に導入可能な置換基としては、水素を除く1価の非金属原子団を挙げることができ、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N',N'-ジアルキルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N',N'-ジアリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N-アリールウレイド基、N',N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド基、N',N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N',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-アリールウレイド基、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、カルボキシ基およびその共役塩基基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO₃H)およびその共役塩基基、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、N-アシルスルファモイル基およびその共役塩基基、N-アルキルスルホニルスルファモイル基(-SO₂NHSO₂(alkyl))およびその共役塩基基、N-アリールスルホニルスルファモイル基(-SO₂NHSO₂(aryl))およびその共役塩基基、N-アルキルスルホニルカルバモイル基(-CONHSO₂(alkyl))およびその共役塩基基、N-アリールスルホニルカルバモイル基(-CONHSO₂(aryl))およびその共役塩基基、アルコキシシリル基(-Si(Oalkyl)₃)、アリーロキシシリル基(-Si(Oaryl)₃)、ヒドロキシシリル基(-Si(OH)₃)およびその共役塩基基、ホスホノ基(-PO₃H₂)およびその共役塩基基、ジアルキルホスホノ基(-PO₃(alkyl)₂)、ジアリールホスホノ基(-PO₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスホノ基(-PO₃(alkyl)

10

20

30

40

50

(aryl))、モノアルキルホスホノ基(-PO₃H(alkyl))およびその共役塩基基、モノアリアルホスホノ基(-PO₃H(aryl))およびその共役塩基基、ホスホノオキシ基(-OPO₃H₂)およびその共役塩基基、ジアルキルホスホノオキシ基(-OPO₃(alkyl)₂)、ジアリアルホスホノオキシ基(-OPO₃(aryl)₂)、アルキルアリアルホスホノオキシ基(-OPO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスホノオキシ基(-OPO₃H(alkyl))およびその共役塩基基、モノアリアルホスホノオキシ基(-OPO₃H(aryl))およびその共役塩基基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルボリル基(-B(alkyl)₂)、ジアリアルボリル基(-B(aryl)₂)、アルキルアリアルボリル基(-B(alkyl)(aryl))、ジヒドロキシボリル基(-B(OH)₂)およびその共役塩基基、アルキルヒドロキシボリル基(-B(alkyl)(OH))およびその共役塩基基、アリアルヒドロキシボリル基(-B(aryl)(OH))およびその共役塩基基、アリアル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

10

【0149】

本発明の感光性平版印刷版では、感光層の設計にもよるが、水素結合可能な水素原子を有する置換基や、特に、カルボン酸よりも酸解離定数(pKa)が小さい酸性を有する置換基は、耐刷性を下げる傾向にあるので好ましくない。一方、ハロゲン原子や、炭化水素基(アルキル基、アリアル基、アルケニル基、アルキニル基)、アルコキシ基、アリーロキシ基などの疎水性置換基は、耐刷を向上する傾向にあるのでより好ましく、特に、環状構造がシクロペンタンやシクロヘキサン等の6員環以下の単環脂肪族炭化水素である場合には、このような疎水性の置換基を有していることが好ましい。これら置換基は可能であるならば、置換基同士、または置換している炭化水素基と結合して環を形成してもよく、置換基は更に置換されていてもよい。

20

【0150】

一般式(i)におけるAが-NR³-である場合のR³は、水素原子または炭素数1~10の一価の炭化水素基を表す。このR³で表される炭素数1~10までの一価の炭化水素基としては、アルキル基、アリアル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-ノルボルニル基等の炭素数1~10までの直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基が挙げられる。

30

アリアル基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、インデニル基等の炭素数1~10までのアリアル基、窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群から選ばれるヘテロ原子を1個含有する炭素数1~10までのヘテロアリアル基、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基等が挙げられる。

アルケニル基の具体例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基等の炭素数1~10までの直鎖状、分枝状、または環状のアルケニル基が挙げられる。

40

アルキニル基の具体例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、1-オクチニル基等の炭素数1~10までのアルキニル基が挙げられる。R³が有してもよい置換基としては、R²が導入し得る置換基として挙げたものと同様である。但し、R³の炭素数は、置換基の炭素数を含めて1~10である。

【0151】

一般式(i)におけるAは、合成が容易であることから、酸素原子または-NH-であることが好ましい。

【0152】

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

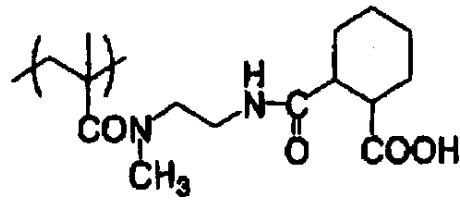
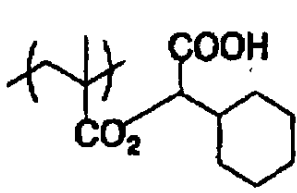
【0153】

50

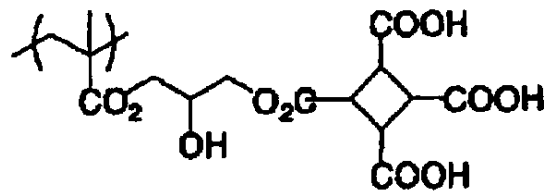
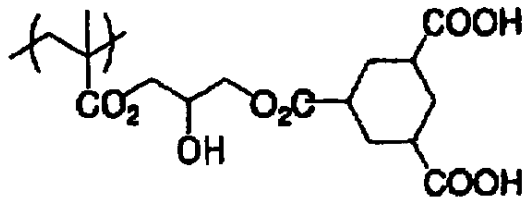
以下に、一般式 (i) で表される繰り返し単位の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 5 4 】

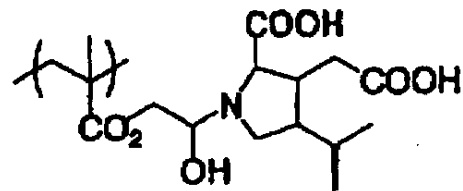
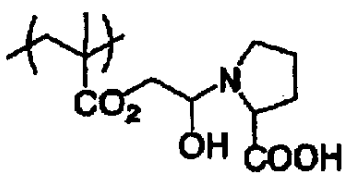
【化 4 1】



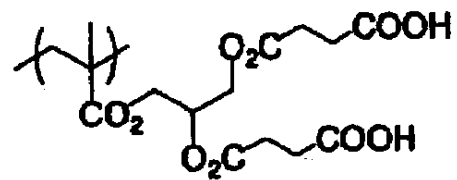
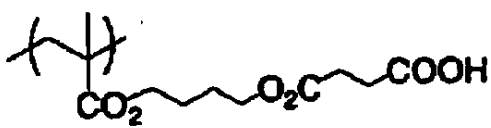
10



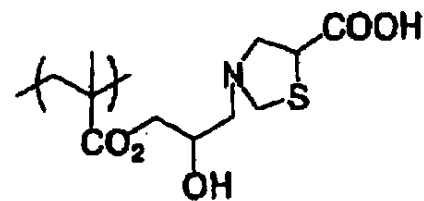
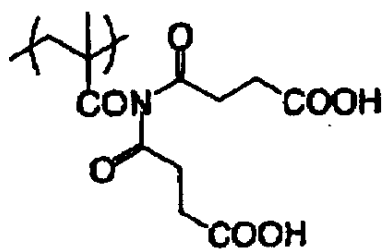
20



30

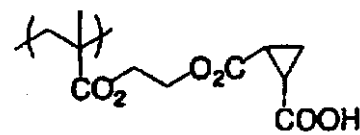
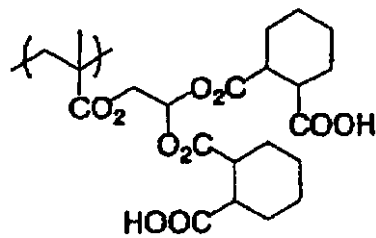
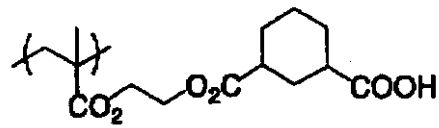
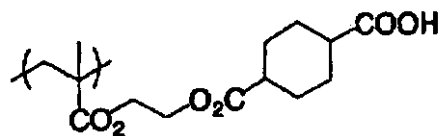
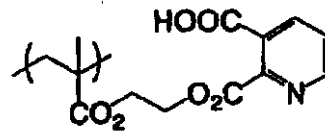
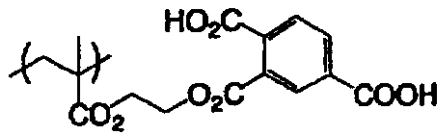
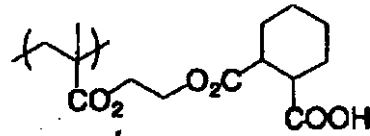
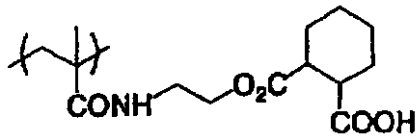
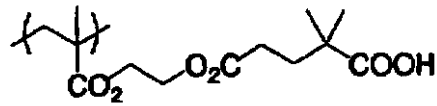
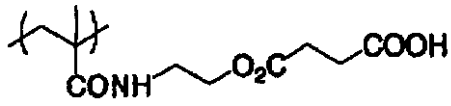
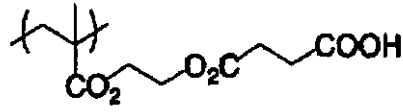
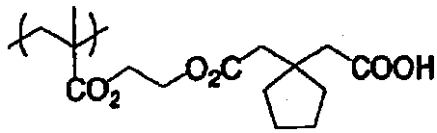


40



【 0 1 5 5 】

【化 4 2】



【 0 1 5 6】

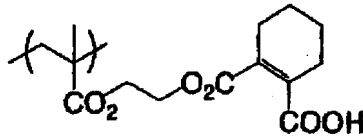
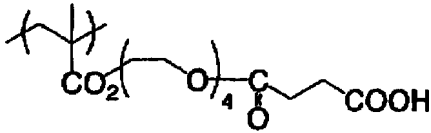
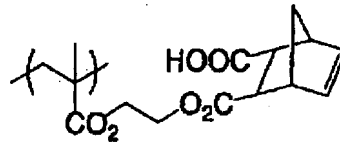
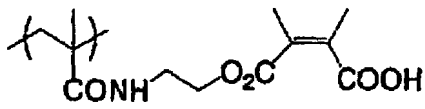
10

20

30

40

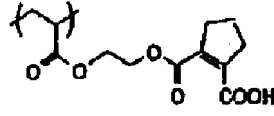
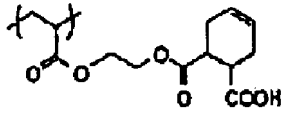
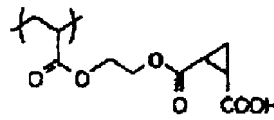
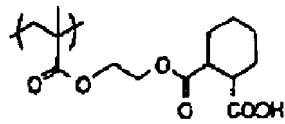
【化 4 3】



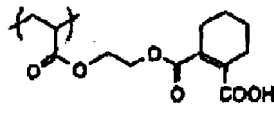
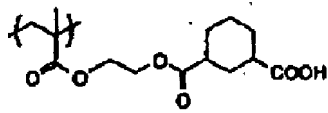
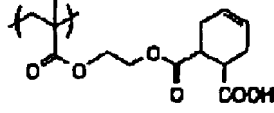
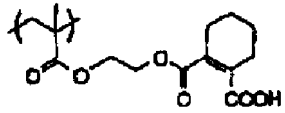
10

【 0 1 5 7 】

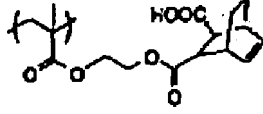
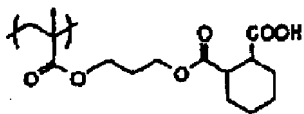
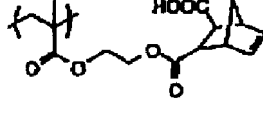
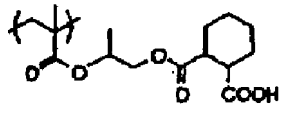
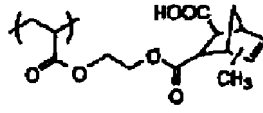
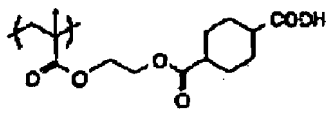
【化 4 4】



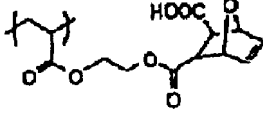
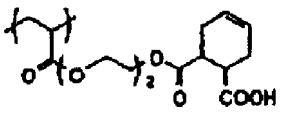
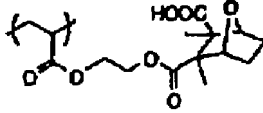
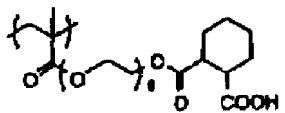
10



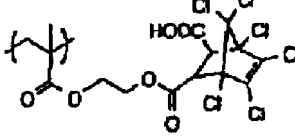
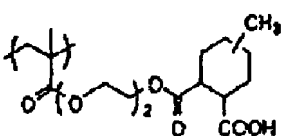
20



30

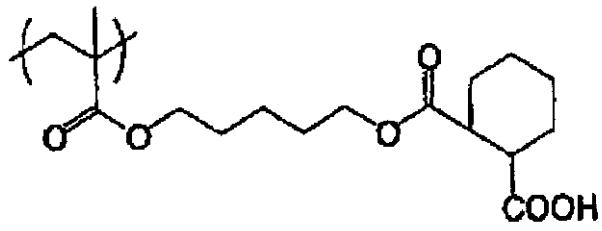


40

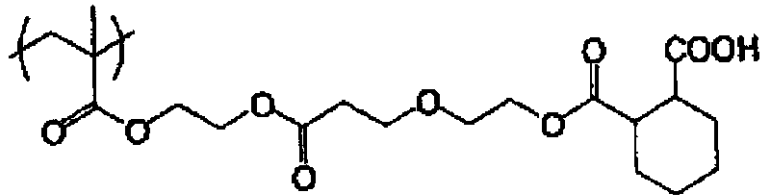


【 0 1 5 8 】

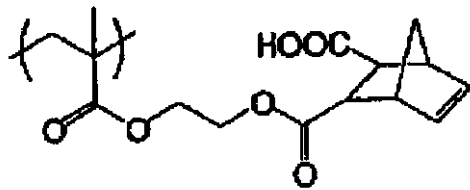
【化 4 5】



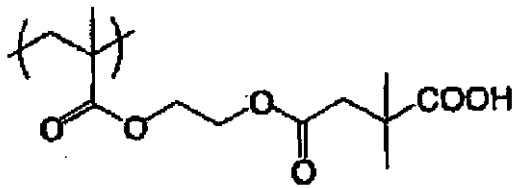
10



20



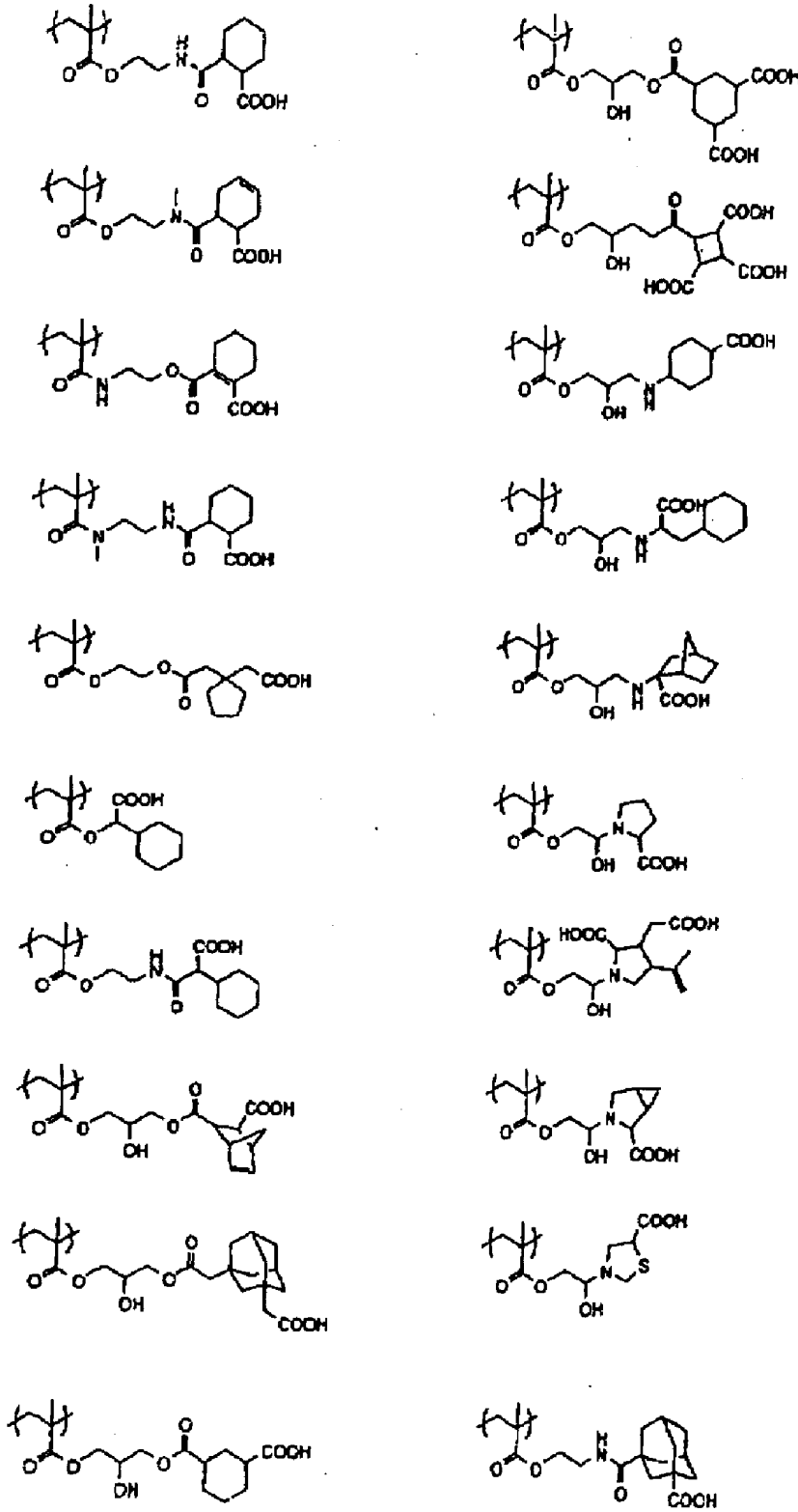
30



40

【 0 1 5 9 】

【化 4 6】



10

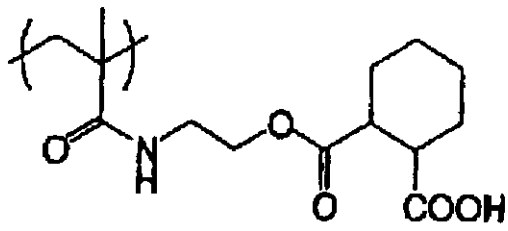
20

30

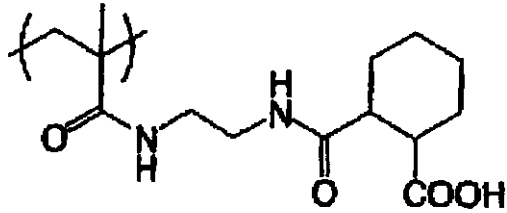
40

【 0 1 6 0 】

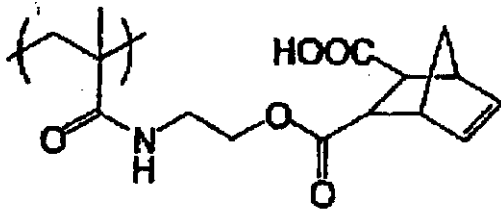
【化 4 7】



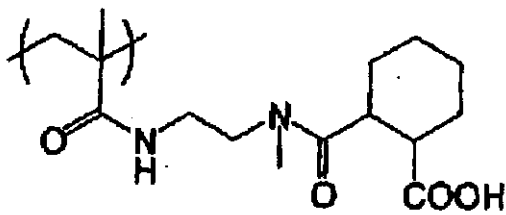
10



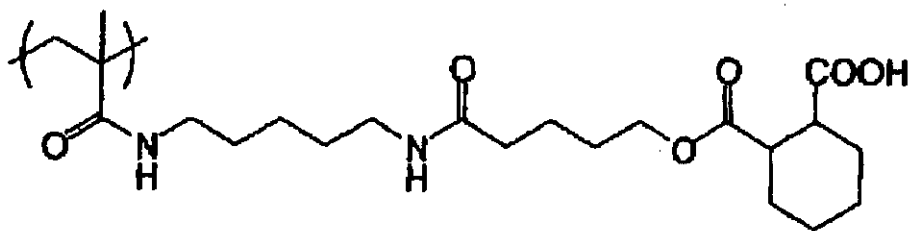
20



30

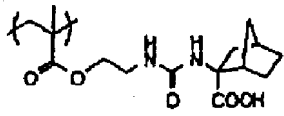
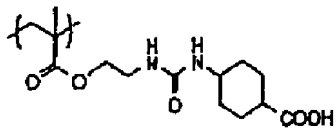


40

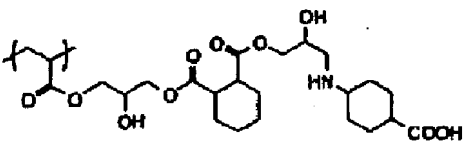
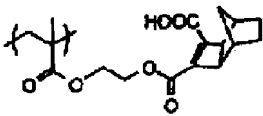
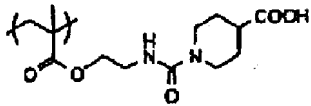


【 0 1 6 1 】

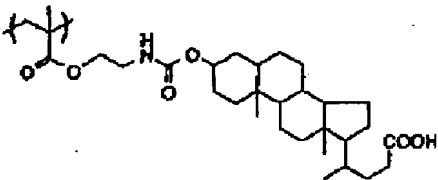
【化 4 8】



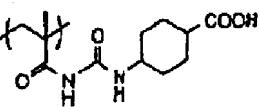
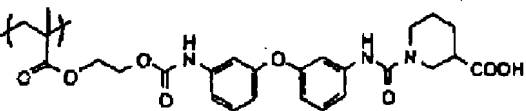
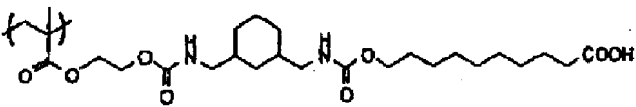
10



20



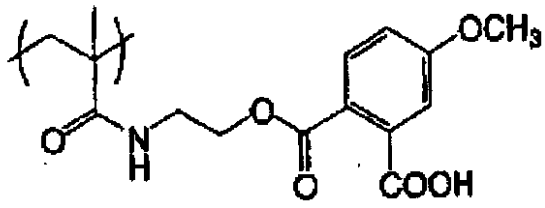
30



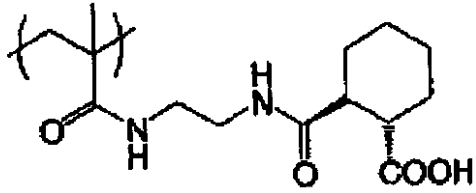
40

【 0 1 6 2】

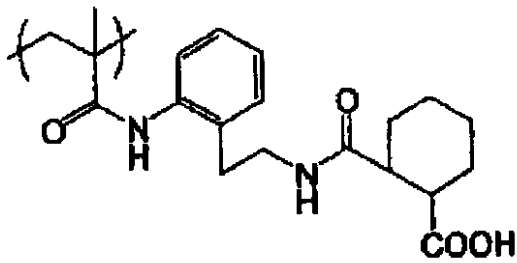
【化 4 9】



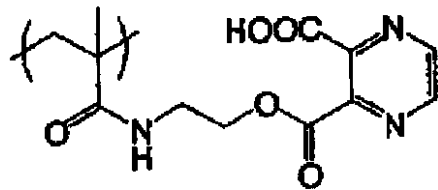
10



20

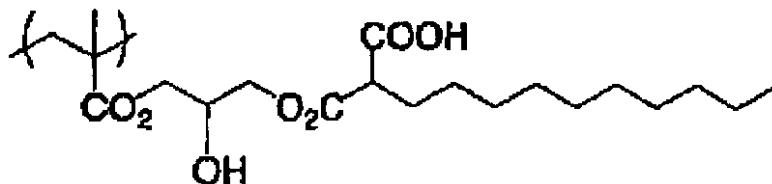
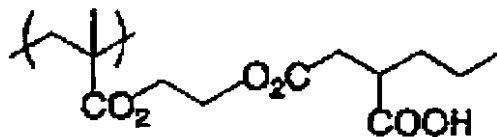
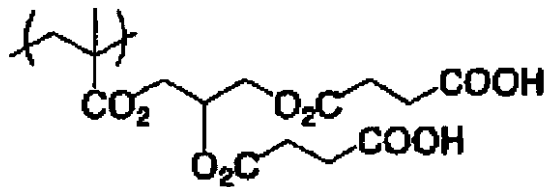
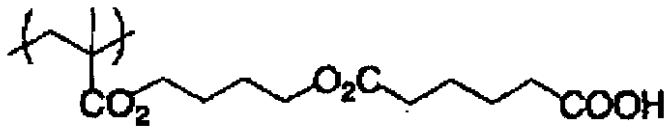
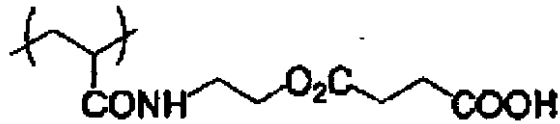
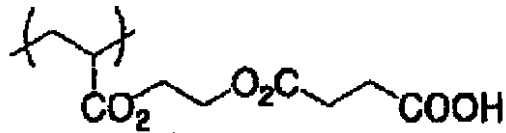


30



【 0 1 6 3 】

【化50】



10

20

30

40

【0164】

本発明における特定(メタ)アクリル樹脂は、一般式(i)で表される繰り返し単位、側鎖に架橋性基(例えば、前記一般式(1)~(3)で表される基)を有する繰り返し単位、および、必要に応じて、他の共重合成分と組み合わせられた共重合体であることが好ましい。一般式(i)で表される繰り返し単位は、特定(メタ)アクリル樹脂中に1種類だけ含有してもよいし、2種類以上含有していてもよい。共重合体における一般式(i)で

50

表される繰り返し単位の総含有量は、その構造や、光重合性組成物の設計等によって適宜決められるが、好ましくは樹脂成分の総モル量に対し、1～99モル%、より好ましくは5～40モル%、更に好ましくは5～20モル%の範囲で含有される。

【0165】

側鎖に架橋性基であるエチレン性不飽和結合を有するポリマーの他の例としては、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドのポリマーであって、エステルまたはアミドの残基(-COORまたは-CONHRのR)がエチレン性不飽和結合を有するポリマーを挙げることができる。

【0166】

エチレン性不飽和結合を有する残基(上記R)の例としては、 $-(CH_2)_n CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2 O)_n CH_2 CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2 CH_2 O)_n CH_2 CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2)_n NH-CO-O-CH_2 CR^1 = CR^2 R^3$ 、 $-(CH_2)_n -O-CO-CR^1 = CR^2 R^3$ および $-(CH_2 CH_2 O)_2 -X$ (式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基もしくはアリールオキシ基を表し、 R^1 と R^2 または R^3 とは互いに結合して環を形成してもよい。nは、1～10の整数を表す。Xは、ジシクロペンタジエニル残基を表す。)を挙げることができる。

エステル残基の具体例としては、 $-CH_2 CH = CH_2$ (特公平7-21633号公報に記載されている。)、 $-CH_2 CH_2 O - CH_2 CH = CH_2$ 、 $-CH_2 C(CH_3) = CH_2$ 、 $-CH_2 CH = CH - C_6 H_5$ 、 $-CH_2 CH_2 OCOCH = CH - C_6 H_5$ 、 $-CH_2 CH_2 - NHCOO - CH_2 CH = CH_2$ および $-CH_2 CH_2 O - X$ (式中、Xはジシクロペンタジエニル残基を表す。)が挙げられる。

アミド残基の具体例としては、 $-CH_2 CH = CH_2$ 、 $-CH_2 CH_2 - Y$ (式中、Yはシクロヘキセン残基を表す。)、 $-CH_2 CH_2 - OCO - CH = CH_2$ が挙げられる。

【0167】

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

【0168】

バインダーポリマー中の架橋性基の含有量(ヨウ素滴定によるラジカル重合可能な不飽和二重結合の含有量)は、バインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.1～10.0mmol、より好ましくは1.0～7.0mmol、最も好ましくは2.0～5.5mmolである。この範囲で、良好な感度と良好な保存安定性が得られる。

【0169】

上記他の共重合成分としては、ラジカル重合可能なモノマーであれば従来公知のものを制限なく使用できる。具体的には、「高分子データハンドブック-基礎編-(高分子学会編、培風館、1986)」記載のモノマー類が挙げられる。このような共重合成分は1種類であってもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0170】

感光層中での架橋性基を有する高分子バインダーの量は、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。

また、光重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物と架橋性基を有する高分子バインダーは、質量比で1/9～9/1の範囲とするのが好ましい。より好ましい範囲は2/8～8/2であり、更に好ましくは3/7～7/3である。

【0171】

10

20

30

40

50

高分子バインダーとして、架橋性基を有する高分子バインダーとともに、他の樹脂を1種以上併用してもよい。併用できる他の樹脂としては、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。

併用される樹脂は、架橋性基を有する高分子バインダーの質量に対し、一般的には50質量%以下、好ましくは30質量%以下で用いられる。

【0172】

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。好ましい質量平均分子量としては、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。

10

【0173】

〔重合開始系〕

本発明の感光層に含有させる重合開始系としては、光重合開始系（フォトンモード開始系）およびヒートモードの開始系のいずれを用いることもできる。

【0174】

（光重合開始系）

本発明の感光性平版印刷版の感光層に含有させる光重合開始系（剤）としては、使用する光源の波長により、特許、文献等で公知である種々の光開始剤、あるいは2種以上の光開始剤の併用系（光開始系）を適宜選択して用いることができる。以下に具体例を列挙するがこれらに制限されるものではない。

20

400nm以上の可視光線、Arレーザー、半導体レーザーの第2高調波、SHG-YAGレーザーを光源とする場合にも、種々の光開始剤が提案されており、例えば、米国特許第2,850,445号に記載のある種の光還元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシンなど、あるいは、染料と開始剤との組み合わせによる系、例えば、染料とアミンの複合開始系（特公昭44-20189号）、ヘキサアリアルピミダゾールとラジカル発生剤と染料との併用系（特公昭45-37377号）、ヘキサアリアルピミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系（特公昭47-2528号、特開昭54-155292号）、環状シス-ジカルボニル化合物と染料の系（特開昭48-84183号）、環状トリアジンとメロシアニン色素の系（特開昭54-151024号）、3-ケトクマリンと活性剤の系（特開昭52-112681号、特開昭58-15503号）、ピミダゾール、スチレン誘導体、チオールの系（特開昭59-140203号）、有機過酸化物と色素の系（特開昭59-1504号、特開昭59-140203号、特開昭59-189340号、特開昭62-174203号、特公昭62-16441号、米国特許第4766055号）、染料と活性ハロゲン化合物の系（特開昭63-258903号、特開平2-63054号など）染料とボレート化合物の系（特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開昭64-13140号、特開昭64-13141号、特開昭64-13142号、特開昭64-13143号、特開昭64-13144号、特開昭64-17048号、特開平1-229003号、特開平1-298348号、特開平1-138204号など）ローダニン環を有する色素とラジカル発生剤の系（特開平2-179643号、特開平2-244050号）、チタノセンと3-ケトクマリン色素の系（特開昭63-221110号）、チタノセンとキサンテン色素さらにアミノ基あるいはウレタン基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和化合物を組み合わせた系（特開平4-221958号、特開平4-219756号）、チタノセンと特定のメロシアニン色素の系（特開平6-295061号）、チタノセンとベンゾピラン環を有する色素の系（特開平8-334897号）等を挙げるることができる。

30

40

【0175】

また、最近400~410nmの波長のレーザー（バイオレットレーザー）が開発され、それに感応する450nm以下の波長に高感度を示す光開始系が開発されており、これらの光開始系も使用される。例えば、カチオン色素/ボレート系（特開平11-8464

50

7)、メロシアニン色素/チタノセン系(特開2000-147763)、カルバゾール型色素/チタノセン系(特開2001-42524号公報)等を挙げることができる。本発明においては特にチタノセン化合物およびヘキサアリアルピイミダゾール化合物が特に好ましいとした。

【0176】

チタノセン化合物としては、種々のものを用いることができるが、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各種チタノセン化合物から適宜選んで用いることができる。さらに具体的には、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ジ-クロライド、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジ-フルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジ-フルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-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-2,6-ジフルオロ-3-(ピル-1-イル)-フェニ-1-イル等を挙げることができる。

10

【0177】

ヘキサアリアルピイミダゾール化合物としては、種々のものを用いることができるが、例えば、特公昭45-37377号、特公昭44-86516号各公報記載のロフィンダイマー類、例えば2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(o,o'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-トリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o,m-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(p-プロモフェニル)ピイミダゾール等が挙げられる。

20

30

中でも好ましくは、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o,m-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(p-プロモフェニル)ピイミダゾールである。

【0178】

更に上記光重合開始系には必要に応じ、光重合開始剤と組み合わせて用いることにより更に光開始能力を高めることが知られている公知の連鎖移動剤、増感助剤などと呼ばれる化合物を用いることができる。そのような化合物として、例えば、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール等のチオール化合物、N-フェニルグリシン、N,N-ジアルキルアミノ芳香族アルキルエステル等のアミン化合物等の水素供与性化合物などが挙げられる。

40

【0179】

これらの光重合開始剤(系)の使用量は前記エチレン性不飽和結合含有化合物100質量部に対し、0.05~100質量部、好ましくは0.1~70質量部、更に好ましくは0.2~50質量部の範囲で用いられる。

【0180】

50

(ヒートモード開始系)

本発明の感光性平版印刷版にはヒートモード重合系を適用することもできる。ヒートモード重合系では、赤外線吸収剤と重合開始剤の組合せが用いられる。重合を促進するための水素供与性化合物や連鎖移動剤などは、必要に応じて、光重合開始系に記載のものを適宜用いることができる。

【0181】

(1) 赤外線吸収剤

赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有している。この際発生した熱により、後述する重合開始剤(ラジカル発生剤)が熱分解し、ラジカルを発生する。本発明において使用される赤外線吸収剤としては、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する染料または顔料であることが好ましい。

10

【0182】

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

【0183】

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

20

【0184】

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

30

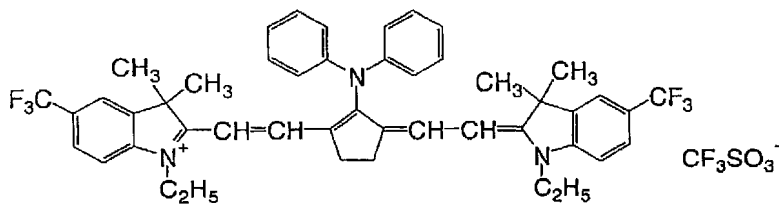
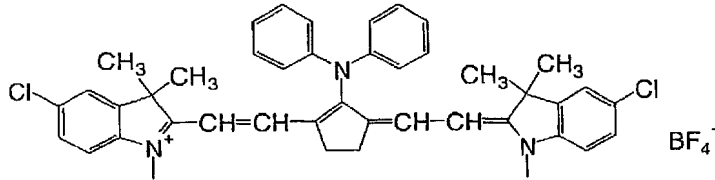
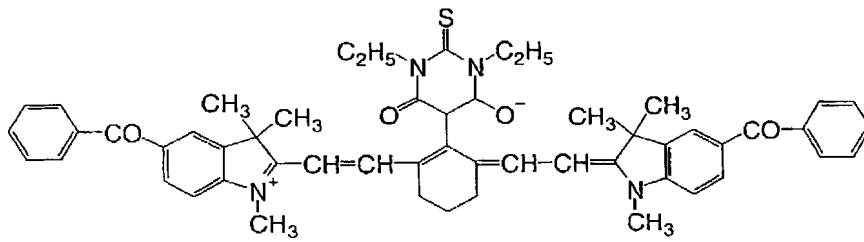
【0185】

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

40

【0186】

【化51】



10

20

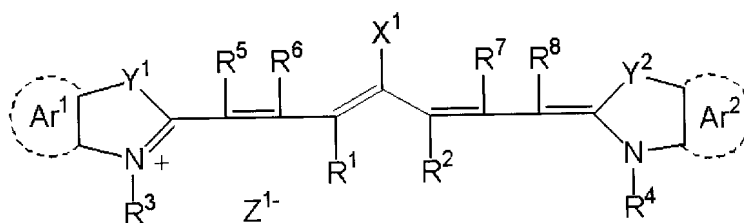
【0187】

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい例として下記一般式(a)で示されるシアニン色素が挙げられる。

【0188】

【化52】

一般式(a)



30

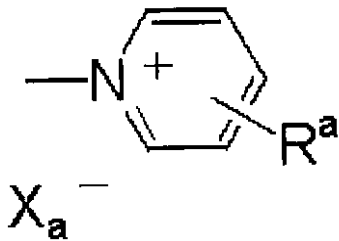
【0189】

一般式(a)中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 または以下に示す基を表す。ここで、 X^2 は酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数1~12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Seを示す。 X^a は後述する Z^{1-} と同様に定義され、 R^a は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表す。

40

【0190】

【化53】



10

【0191】

R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、R¹およびR²は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、更に、R¹とR²とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

【0192】

Ar¹、Ar²は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y¹、Y²は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R³、R⁴は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換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、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z¹⁻は、対アニオンを示す。ただし、一般式(a)で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合にはZ¹⁻は必要ない。好ましいZ¹⁻は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリアルスルホン酸イオンである。

20

30

【0193】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(a)で示されるシアニン色素の具体例としては、特開2001-133969公報の段落番号[0017]から[0019]に記載されたものを挙げることができる。

また、特に好ましい他の例としてさらに、前記した特開2002-278057公報に記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

【0194】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス(C.I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

40

【0195】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料

50

、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0196】

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

10

【0197】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の範囲にあることが更に好ましく、特に $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると感光層の均一性の点で好ましくない。

【0198】

顔料を分散する方法としては、インキ製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

20

【0199】

赤外線吸収剤は、感光層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよいが、ネガ型感光性平版印刷版を作製した際に、感光層の波長 $760\text{nm} \sim 1200\text{nm}$ の範囲における極大吸収波長での吸光度が、反射測定法で $0.5 \sim 1.2$ の範囲にあるように添加する。好ましくは、 $0.6 \sim 1.15$ の範囲である。吸光度がこの範囲外の場合、画像部の強度が低下し、印刷時の印刷枚数が減少する恐れがある。その原因については明確ではないが、吸光度が 0.5 未満の場合は、照射された赤外線を十分に吸収することができず、結果として感光層全般におけるラジカル重合が充分進行しないためと推測できる。また、吸光度が 1.2 より大きい場合は、感光層の最表面だけが赤外線を吸収し、支持体近傍には赤外線が届かないため、結果として支持体近傍でのラジカル重合が起こらず、支持体と感光層の接着力が不足するためと推測できる。

30

感光層の吸光度は、感光層に添加する赤外線吸収剤の量と感光層の厚みにより調整することができる。吸光度の測定は常法により行うことができる。測定方法としては、例えば、アルミニウム等の反射性の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの感光層を形成し、反射濃度を光学濃度計で測定する方法、積分球を用いた反射法により分光光度計で測定する方法等が挙げられる。

【0200】

(2) 重合開始剤

ヒートモード系では、前述した赤外線吸収剤と併用することで、赤外線レーザーを照射した際に赤外線吸収剤が発熱し、その熱によりラジカルを発生する重合開始剤を用いる。ヒートモード用の重合開始剤としては、光重合開始系で述べた重合開始剤から選択することもできるが、オニウム塩が好ましく、特に好適なものとしてスルホニウム塩重合開始剤を挙げることができる。本発明においては、赤外線吸収剤とオニウム塩重合開始剤の組合せにより、高感度なヒートモード記録が可能となる。

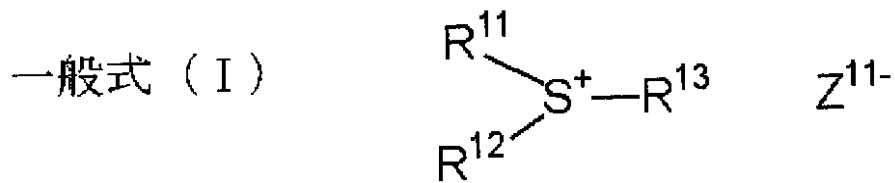
40

【0201】

本発明において好適に用いられるスルホニウム塩重合開始剤としては、下記一般式(I)で表されるオニウム塩が挙げられる。

【0202】

【化54】



10

【0203】

一般式 (I) 中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換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、または炭素原子数 12 個以下のアリーロキシ基が挙げられる。 Z^{11-} 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、およ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、およびアリールスルホン酸イオンである。

20

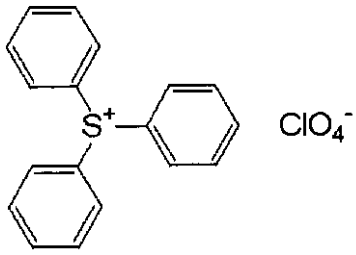
【0204】

以下に、一般式 (I) で表されるオニウム塩の具体例 ([OS-1] ~ [OS-10]) を挙げるが、これらに限定されるものではない。

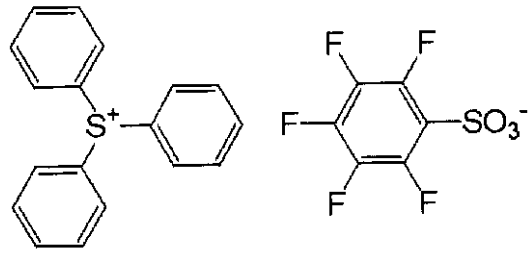
【0205】

【化 5 5】

[OS-1]

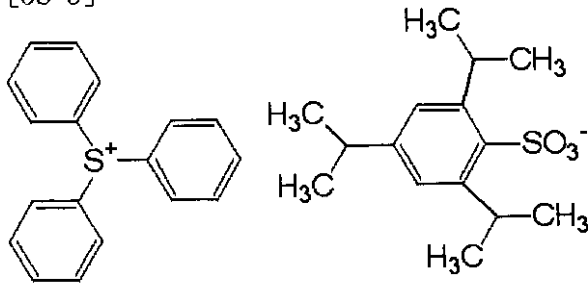


[OS-2]

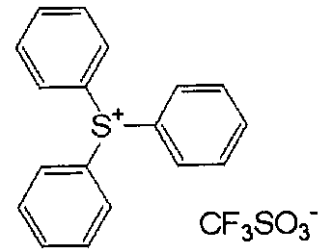


10

[OS-3]

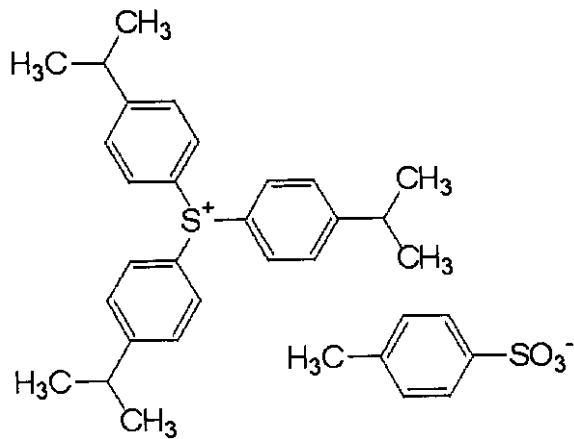


[OS-4]

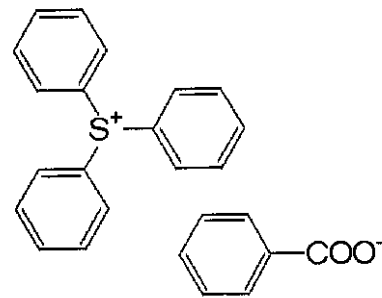


20

[OS-5]



[OS-6]



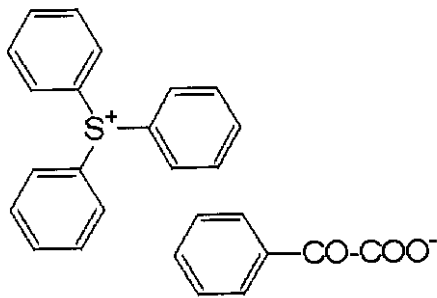
30

【 0 2 0 6 】

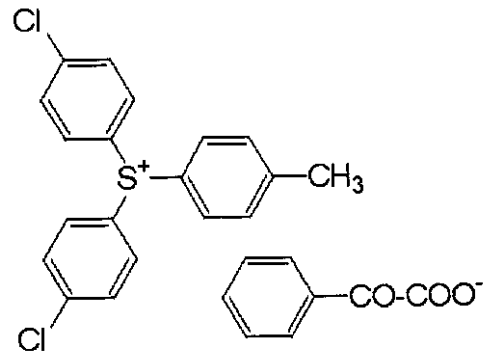
40

【化56】

[OS-7]

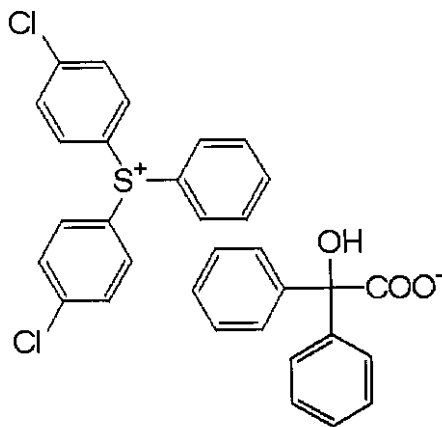


[OS-8]

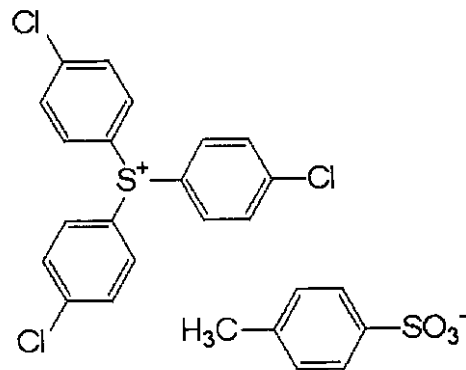


10

[OS-9]



[OS-10]



20

30

【0207】

上記したものその他、特開2002-148790公報、特開2002-148790公報、特開2002-350207公報、特開2002-6482公報に記載の特定の芳香族スルホニウム塩も好適に用いられる。

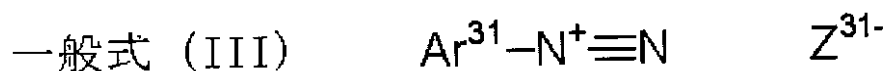
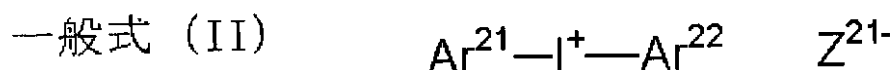
【0208】

本発明においては、上記スルホニウム塩重合開始剤以外のオニウム塩も好適である。

そのようなオニウム塩としては、ヨードニウム塩およびジアゾニウム塩が挙げられる。具体的には、下記一般式(II)および(III)で表されるオニウム塩が挙げられる。

【0209】

【化 5 7】



10

【0210】

一般式 (II) 中、 Ar^{21} と Ar^{22} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下のアリアル基を示す。このアリアル基が置換基を有する場合の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、または炭素原子数 12 個以下のアリアルオキシ基が挙げられる。 Z^{21-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

【0211】

20

一般式 (III) 中、 Ar^{31} は、置換基を有していてもよい炭素原子数 20 個以下のアリアル基を示す。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、炭素原子数 12 個以下のアリアルオキシ基、炭素原子数 12 個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のアリアルアミノ基または、炭素原子数 12 個以下のジアリアルアミノ基が挙げられる。 Z^{31-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

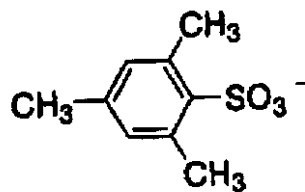
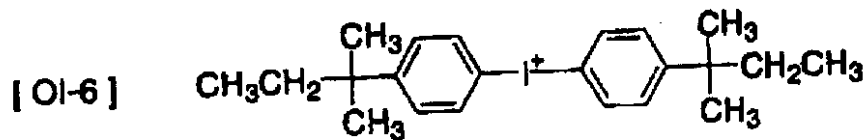
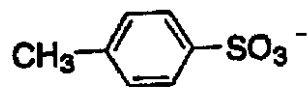
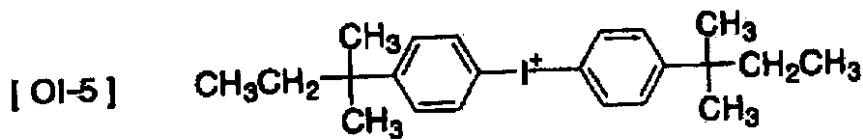
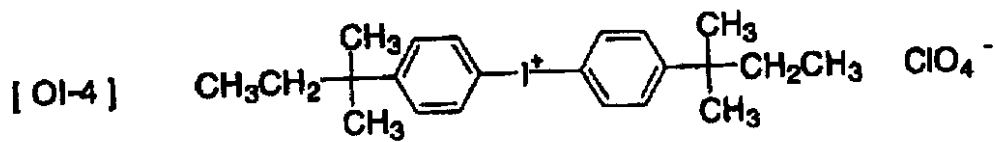
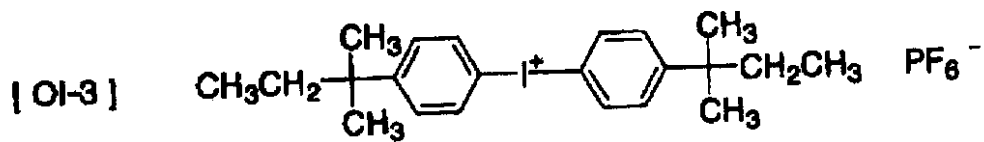
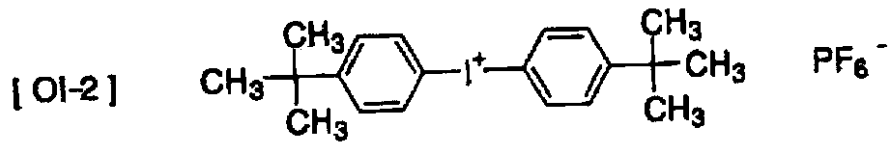
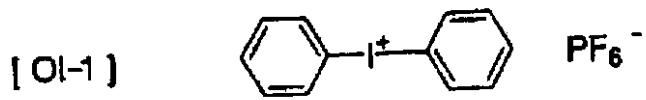
【0212】

以下に、本発明において、好適に用いることのできる一般式 (II) で示されるオニウム塩 ($[\text{OI} - 1] \sim [\text{OI} - 10]$)、および一般式 (III) で示されるオニウム塩 ($[\text{ON} - 1] \sim [\text{ON} - 5]$) の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

30

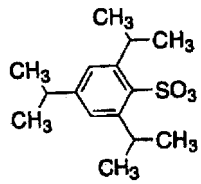
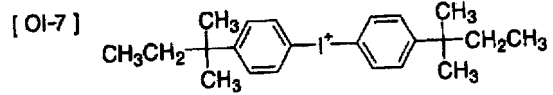
【0213】

【化58】

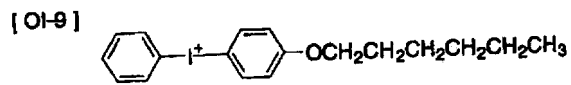
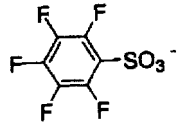
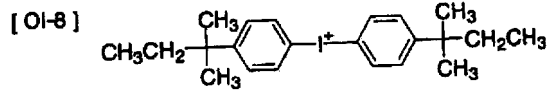


【0214】

【化59】

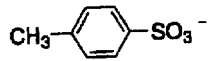
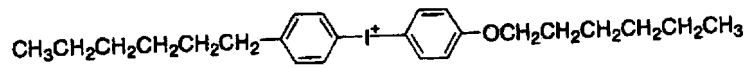


10



20

[OI-10]

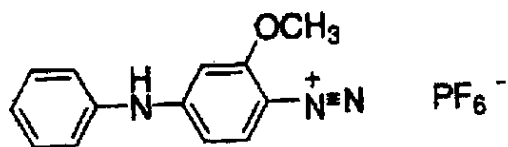


【0215】

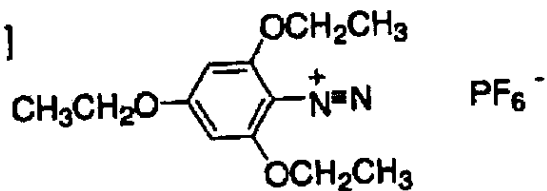
30

【化60】

【ON-1】

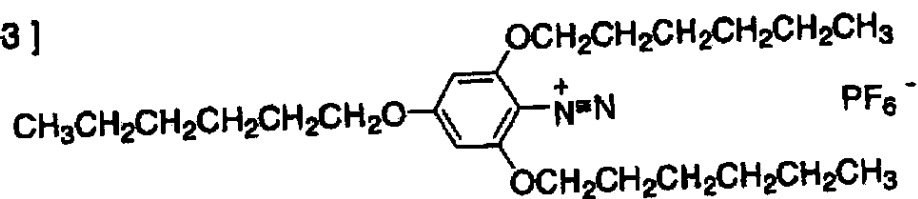


【ON-2】



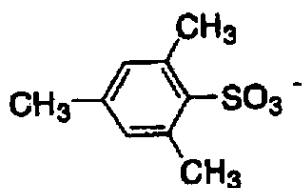
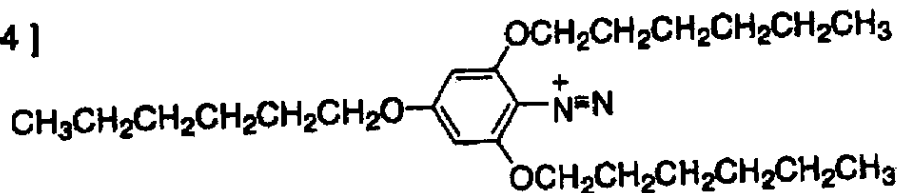
10

【ON-3】



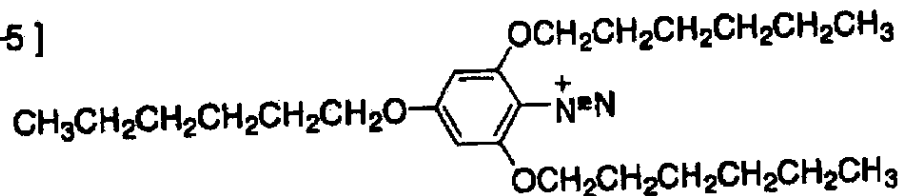
20

【ON-4】

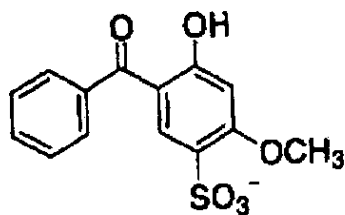


30

【ON-5】



40



【0216】

50

本発明において、重合開始剤として好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、特開2001-133969公報に記載されたもの等を挙げるができる。

【0217】

なお、本発明において用いられる重合開始剤（ラジカル発生剤）は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましく、更に360nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、感光性平版印刷版の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0218】

感光層における重合開始剤の総含有量は、全固形分中、0.1～50質量%、好ましくは0.5～30質量%、特に好ましくは1～20質量%である。

10

【0219】

〔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層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ハロイドキノン、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。

20

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。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、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。

【0220】

〔他の添加剤〕

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全組成物の約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。これらの添加量は全組成物の10質量%以下が好ましい。

30

【0221】

〔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、 -ブ

40

50

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。

塗布溶液中の固形分の濃度は通常1～50質量%である。

【0222】

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。

【0223】

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

【0224】

<支持体>

本発明においては上記感光層を、表面が親水性の支持体上に設ける。親水性の支持体としては、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もしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルム等が含まれ、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。

【0225】

特に、好ましい支持体としては、紙、ポリエステルフィルムまたはアルミニウム板があげられ、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。

【0226】

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。

【0227】

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、JIS 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。

【0228】

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、電解グレイニングなど

10

20

30

40

50

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 $50\text{ C/dm}^2 \sim 400\text{ C/d}^2$ の範囲である。さらに具体的には、 $0.1 \sim 50\%$ の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度 $20 \sim 80$ 、時間1秒 \sim 30分、電流密度 $100\text{ C/dm}^2 \sim 400\text{ C/dm}^2$ の条件で交流および/または直流電解を行うことが好ましい。

10

【0229】

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 $1 \sim 50\%$ 、 $20 \sim 100$ である。エッチングのあと表面に残留する汚れ(スマット)を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸は硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。特に電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような $50 \sim 90$ の温度の $15 \sim 65$ 質量%の硫酸と接触させる方法および特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッチングする方法が挙げられる。以上のように処理された後、処理面の中心線平均粗さRaが $0.2 \sim 0.5\ \mu\text{m}$ であれば、特に方法条件は限定しない。

20

【0230】

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。陽極酸化処理には、硫酸、燐酸、シュウ酸もしくは硼酸/硼酸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 $30 \sim 500\text{ g/リットル}$ 、処理液温 $10 \sim 70$ で、電流密度 $0.1 \sim 40\text{ A/m}^2$ 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。

30

【0231】

さらに、これらの処理を行った後に、水溶性の樹脂、例えばポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体あるいは共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩(例えば硼酸亜鉛)、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたのも好適である。さらに特開平7-159983号公報に開示されているようなラジカルによって付加反応を起こし得る官能基を共有結合させたゾル-ゲル処理基板も好適に用いられる。

40

【0232】

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

50

感光層組成物の有害な反応を防ぐため、かつ感光層の密着性の向上等のために施されるものである。

【0233】

<中間層>

本発明における感光性平版印刷版には、感光層と基板との間の密着性や耐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事ができる。

10

【0234】

<合紙>

本発明では、感光性平版印刷版の保存中あるいは搬送中における保護層の損傷を防止するため合紙が用いられる。

一般に、感光性平版印刷版は、保存中の機械的な衝撃を防ぐために、あるいは搬送中における無用な衝撃を軽減するために、版材相互の間に合紙が挿入された状態で、保存、保管、運搬などが行われており、各種の合紙が知られている。

合紙に用いる紙料としては、木材パルプ、合成パルプ（ポリエチレンファイバー）、麻等の天然繊維、再生セルロース等を用いることができる。

合紙には、一般に、材料コストを抑制するために、低コストの原料が選択されることが多く、例えば、木材パルプを100%使用した紙や、木材パルプとともに合成パルプを混合使用した紙、およびこれらの表面に低密度または高密度ポリエチレン層を設けた紙等を使用することができる。特に合成パルプやポリエチレン層を使用しない紙では材料コストが低くなるので、低コストで合紙を製造することができる。

20

30

具体的には、漂白クラフトパルプを叩解し、4%の濃度に希釈した紙料にサイズ剤を原紙質量の0.1%、紙力剤を0.2%になるように加え、さらに硫酸アルミニウムをPHが5.0になるまで加えた紙料を用いて抄造した紙であり、その坪量が20~60g/m²、好ましくは25~50g/m²（JIS P 8124に規定された測定方法による）で、厚みが42~80μm、好ましくは45~55μm、より好ましくは、40~50μm（JIS P 8118に規定された測定方法による）であり、化学的要件としては、試料20gを細かく切り純水100gに入れ密封110 10分間加熱後北川式ガス検知管（20ppm用）にてNH₃ガスを測定するNH₃ガス検出方法で、NH₃ガスが検出されることが無く、かつ6mlの蒸留水中に3mlの合紙試料を入れその中に1質量%の硝酸銀溶液を2滴滴下し塩化物の白濁の有無を観察する塩化物検出方法で、白濁が認められないような合紙が好ましい。上記した合紙の仕様の中でも、好ましい仕様としては、坪量が30~60g/m²、平滑度が、JIS 8119に規定されたベックの平滑度測定方法で10~100秒、水分量がJIS 8127に規定された含水率測定方法で4~8%、密度が0.7~0.9g/cm³のものである。

40

本発明では、これらの公知の合紙を適宜選択して用いることができる。

【0235】

<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

50

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。

【0236】

〔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。

【0237】

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

【0238】

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 SiO_2 とアルカリ酸化物 M_2O （Mはアルカリ金属またはアンモニウム基を表す。）との混合比率および濃度の調製により、現像性を容易に調節することが出来る。前記アルカリ水溶液の中でも前記酸化珪素 SiO_2 とアルカリ酸化物 M_2O との混合比率（ SiO_2 / M_2O ：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 SiO_2 / M_2O 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、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。

【0239】

また、アルカリ濃度の微妙な調整、感光層の溶解性の補助の目的で、補足的に有機アルカリ剤を併用してもよい。有機アルカリ剤としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等をあげることができる。これらのアルカリ剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。

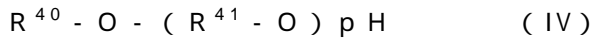
【0240】

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エート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート等のソルビタンアルキルエステル類、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート等のモノグリセリドアルキルエステル類等のノニオン界面活性剤；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ペンチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ヘキシルナフタレンスルホン酸ナトリウム、オクチルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩類、ドデシルスルホン酸ソーダ等のアルキルスルホン酸塩類、ジラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸エステル塩類等のアニオン界面活性剤；ラウリルベタイン、ステアaryl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。

【0241】

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(IV)の構造を有する物が好適に使用される。

【0242】



【0243】

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、または炭素数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のアラルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基、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。尚、これら各基は置換基を有してよく、置換基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～15の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

10

【0244】

上記式(IV)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。

20

【0245】

また式(IV)の $(R^{41} - O)_p$ の部分は、上記範囲であれば、2種または3種の基の組み合わせであっても良い。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またはブロック状に連なったもの等が挙げられる。本発明において、ポリオキシアルキレンエーテル基を有する界面活性剤は単独または複合系で使用され、現像液中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。

【0246】

また上記式(IV)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。

30

【0247】

本発明の製版方法で使用される現像液のpHは、画像形成およ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。

40

【0248】

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組成物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、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。

【0249】

〔露光および現像処理〕

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、

50

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、ヘリウムネオンレーザー、半導体レーザー(350nm~600nm)、赤外線(700~1200nm)を放出する固体または半導体レーザー等の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。

【0250】

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有させることができる。

【0251】

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ことができる。

【0252】

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パ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。

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】

【0253】

以下、実施例および比較例によって、本発明を更に具体的に説明するが、もちろん本発明はこれらに限定されるものではない。

【0254】

〔実施例1~8および比較例1~2〕

(アルミニウム支持体の作製)

厚さ0.3mmのアルミニウム板を10質量%水酸化ナトリウムに60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において、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。

【0255】

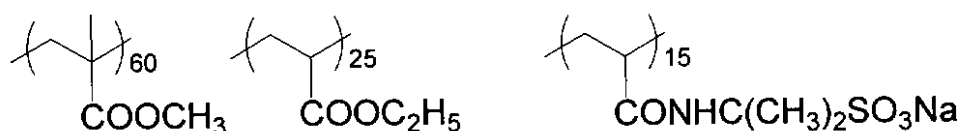
(中間層の形成)

このように処理されたアルミニウム板に、まずパ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。

【0256】

・高分子化合物 A	0 . 0 5 g
・メタノール	2 7 g
・イオン交換水	3 g
【 0 2 5 7 】	
【 化 6 1 】	

高分子化合物 A



10

【 0 2 5 8 】

(感光層の形成)

中間層上に、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 $1 . 4 \text{ g} / \text{m}^2$ 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。

【 0 2 5 9 】

20

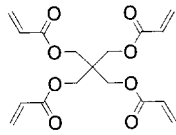
光重合性組成物 P - 1

エチレン性不飽和結合含有化合物 (A - 1)	1.0 質量部
線状有機高分子重合体 (高分子バインダー) (B - 1)	1.0 質量部
増感剤 (C - 1)	0.15 質量部
光重合開始剤 (D - 1)	0.12 質量部
増感助剤 (E - 1)	0.5 質量部
フタロシアニン分散物 (F - 1)	0.02 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)	0.02 質量部
熱重合禁止剤 (クペロン、和光純薬工業社製)	0.02 質量部
メチルエチルケトン	26.0 質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	26.3 質量部

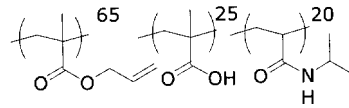
30

【 0 2 6 0 】

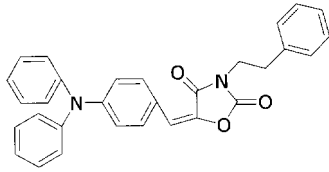
【化62】



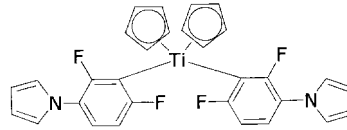
(A-1)



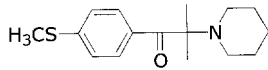
(B-1)



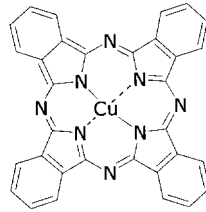
(C-1)



(D-1)



(E-1)



(F-1)

【0261】

(保護層の形成)

この感光層上に表1に記載の組成物を混合、塗布、乾燥して保護層を形成し、ネガ型感光性平版印刷版[P1]を得た。なお、乾燥条件は120℃、1分間であった。

【0262】

【表1】

表1

保護層組成

		保護層 1	保護層 2	保護層 3	保護層 4	保護層 5	保護層 6	保護層 7	保護層 8	比較保護層 1	比較保護層 2
PVA	PVA 105	93	91	89	99	97	97	97	97	93.9	74
化合物	ジブチルナフタレンスルフォネートナトリウム塩	1	3	5	1	1	0	0	0	0.1	20
	ノニルジフェニルサルフェートナトリウム塩	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
	ドデシルベンゼンスルフォネートナトリウム塩	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
	トリイソプロピルナフタレンサルフェートナトリウム塩	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
添加ポリマー	PVPK30	3.5	3.5	3.5	0	0	0	0	0	3.5	3.5
	Luvitac VA64W	2.5	2.5	2.5	0	0	0	0	0	2.5	2.5
界面活性剤	エマレックス 710	0	0	0	0	2	2	2	2	0	0

PVA-105: クラレ(株)製 ポリビニルアルコール(ケン化度98モル%、重合度500)

PVPK30: 和光純薬製 ポリビニルピロリドン

Luvitac VA64W: ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、ICP製

EMALEX710: 日本エマルジョン(株)製、ノニオン性界面活性剤

【0263】

〔評価〕

(感度)

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0.07mJ/cm²になるように調整し、平網50%FM画像(富士写真フイルム(株)製CoReScreening)を用いて描き込みを行った。その後、下記組成のアルカリ現像液を仕込んだ富士写真フイルム(株)製850PIIを用い(標準条件)、液温を28℃に保ち、現像時間20秒で現像した。得られた画像の網点面積測

10

20

30

40

50

定を行った。ここで網点面積は、グレッタグD19C反射濃度計（グレッタグマクベス社製）の網点面積率（%）をシアンモードで測定した。網点面積率が大きいものは高感度であることを示す。

【0264】

（網点再現性）

得られた感光性平版印刷版を富士写真フィルム（株）製V×9600CTP（光源波長：405nm）にて感材上の露光量が0.07mJ/cm²になるように調整し、平網50%FM画像（富士写真フィルム（株）製CoReScreening）を用いて描き込みを行った。その後、下記組成のアルカリ現像液を仕込み、現像部のブラシ圧を上記標準条件より増加させた富士写真フィルム（株）製850PIIを用い（加圧条件）、液温を28℃に保ち、現像時間20秒で現像した。得られた画像の網点面積測定を上記と同様にして行った。ブラシ圧の変動による網点面積差の少ない版材を網点再現性の良い版材と評価した。

10

評価結果を表2に示す。

【0265】

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

【0266】

【表2】

20

表2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2
保護層	1	2	3	4	5	6	7	8	比較保護層1	比較保護層2
感度(50%網点面積)	35	34.5	34	34.5	34.5	35	35	34	36	面状不良
ブラシ圧による網点面積差(%)	1	1.5	0.5	1.2	1.4	1	1.2	1.3	5	面状不良

【0267】

〔実施例9～10および比較例3～4〕

前記実施例と同様にして、中間層上に、下記組成の高感度光重合性組成物P-2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。続いて表3に記載の保護層を設けて、実施例9～10および比較例3～4の感光性平版印刷版を作製し、同様に評価した。評価結果をあわせて表3に示す。

30

【0268】

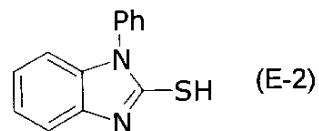
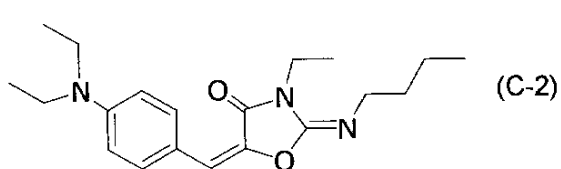
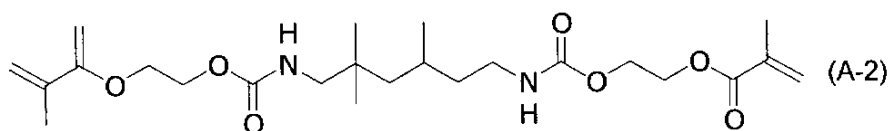
光重合性組成物P-2

エチレン性不飽和結合含有化合物（A-2）	0.46	質量部
線状有機高分子重合体（高分子バインダー）（B-1）	0.51	質量部
増感剤（C-2）	0.03	質量部
ビスイミダゾール	0.12	質量部
連鎖移動剤（E-2）	0.3	質量部
フタロシアン分散物（F-1）	0.47	質量部
フッ素系ノニオン界面活性剤（メガファックF780、大日本インキ化学工業（株）製）	0.009	質量部
熱重合禁止剤（クペロン、和光純薬工業社製）	0.003	質量部
メチルエチルケトン	7.4	質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	7.4	質量部

40

【0269】

【化63】



10

【0270】

【表3】

表3

	実施例 9	実施例 10	比較例 3	比較例 4
保護層	1	8	比較保護層 1	比較保護層 2
感度(50%網点面積)	37	38	39	面状不良
ブラシ圧による網点面積差(%)	0.5	0.7	9	面状不良

20

【0271】

表2および表3から明らかなように、保護層にスルホン酸塩もしくは硫酸エステル塩を有する化合物を添加することにより感度を低下させることなく、調子再現性を向上させることができる。

また、当該化合物の添加量が少ない場合にはブラシ圧による網点面積差が大きい、つまり網点再現性が悪い結果となり、一方、多く添加した場合には面状不良となり、評価に値しなくなることがわかった。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08 - 248639 (JP, A)
特開2004 - 077790 (JP, A)
特開2001 - 125255 (JP, A)
特開2005 - 215399 (JP, A)
特開2005 - 275032 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F7/004 - 7/06 ; 7/075 - 7/115 ;
7/16 - 7/18