

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-41206

(P2005-41206A)

(43) 公開日 平成17年2月17日(2005.2.17)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 N 1/14	B 4 1 N 1/14	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/00	G 0 3 F 7/00 5 0 3	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/004	G 0 3 F 7/004 5 0 5	2 H 1 1 4
G 0 3 F 7/11	G 0 3 F 7/11 5 0 3	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2004-175090 (P2004-175090)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社
(22) 出願日	平成16年6月14日 (2004. 6. 14)		神奈川県南足柄市中沼 2 1 〇 番地
(31) 優先権主張番号	特願2003-272909 (P2003-272909)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
(32) 優先日	平成15年7月10日 (2003. 7. 10)	(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343 弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版及び平版印刷方法

(57) 【要約】

【課題】 赤外線レーザー走査により直接製版可能で、機上現像性及び汚れ難さと高耐刷性とを両立をさせることができる平版印刷版原版及びそれを用いた平版印刷版の印刷方法を提供できる。

【解決手段】 支持体上に、下塗り層と、重合開始剤、重合性化合物および赤外線吸収剤を含み、印刷インキまたは湿し水により除去可能な画像記録層とをこの順に有する平版印刷版原版であって、前記下塗り層が、エチレン不飽和結合と支持体表面に吸着する官能基とを有する化合物を含むことを特徴とする平版印刷版原版、及び、前記平版印刷版原版に、印刷インキと湿し水とを供給して印刷する平版印刷方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、下塗り層と、重合開始剤、重合性化合物および赤外線吸収剤を含み、印刷インキまたは湿し水により除去可能な画像記録層とをこの順に有する平版印刷版原版であって、前記下塗り層が、エチレン不飽和結合と支持体表面に吸着する官能基とを有する化合物を含むことを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項 2】

支持体上に、下塗り層と、重合開始剤、重合性化合物および赤外線吸収剤を含み、印刷インキまたは湿し水により除去可能な画像記録層とをこの順に有する平版印刷版原版であって、前記下塗り層が、エチレン不飽和結合と親水性基とを有する化合物を含むことを特徴とする平版印刷版原版。

10

【請求項 3】

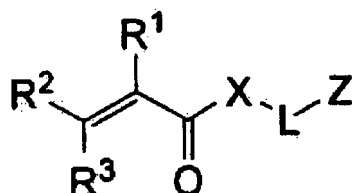
前記エチレン不飽和結合と支持体表面に吸着する官能基とを有する化合物が、さらに分子中に親水性基を有する請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 4】

エチレン不飽和結合と支持体表面に吸着する官能基とを有する化合物が下記式 (I) で表される請求項 1 または 3 に記載の平版印刷版原版：

【化 1】

(I)



20

式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基であり； X は、酸素原子またはイミノであり； L は、二価の連結基であり；そして、 Z は、支持体表面に吸着する官能基である。

30

【請求項 5】

式 (I) において、 L が、複数のポリオキシアルキレン構造を含む二価の連結基である請求項 4 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 6】

前記支持体がシリケート処理されたアルミニウム支持体であり、前記支持体表面に吸着する官能基が酸基である請求項 1 または 3 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 7】

前記赤外線吸収剤、重合開始剤、及び重合性化合物のうち全て又は一部がマイクロカプセル化されている請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

40

【請求項 8】

支持体上に、下塗り層と、重合開始剤、重合性化合物および赤外線吸収剤を含み印刷インキまたは湿し水により除去可能な画像記録層とをこの順に有し、前記下塗り層が、エチレン不飽和結合と支持体表面に吸着する官能基とを有する化合物を含む平版印刷版原版を、印刷機に装着し、レーザーで画像様に露光するか、あるいは、レーザーで画像様に露光してから印刷機に装着した後、平版印刷版原版に印刷インキと湿し水とを供給して、印刷インキまたは湿し水により画像記録層の未露光部分を除去し、印刷する平版印刷方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、平版印刷版原版及びそれを用いる平版印刷方法に関する。詳しくは、コンピュータ等のデジタル信号に基づいて赤外線レーザーを走査することにより直接製版することができる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷版原版、及び、前記平版印刷版原版を印刷機上で現像して印刷する平版印刷方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインキを受容する親油性の画像部と、湿し水を受容する親水性の非画像部とからなる。平版印刷は、水と油性インキが互いに反発する性質を利用して、平版印刷版の親油性の画像部をインキ受容部、親水性の非画像部を湿し水受容部（インキ非受容部）として、平版印刷版の表面にインキの付着性の差異を生じさせ、画像部のみにインキを着肉させた後、紙等の被印刷体にインキを転写して印刷する方法である。

10

【0003】

この平版印刷版を作製するため、従来、親水性の支持体上に親油性の感光性樹脂層（画像記録層）を設けてなる平版印刷版原版（PS版）が広く用いられている。通常は、平版印刷版原版を、リスフィルム等の原画を通した露光を行った後、画像部の画像記録層を残存させ、非画像部の画像記録層をアルカリ性現像液又は有機溶剤によって溶解して除去することで親水性の支持体の表面を露出させる方法により製版を行って、平版印刷版を得ている。

【0004】

従来、平版印刷版原版の製版工程においては、露光の後、非画像部を画像記録層に応じた現像液等によって溶解除去する工程が必要であるが、このような付加的に行われる湿式処理を不要化し又は簡易化することが課題の一つとして挙げられている。特に、近年、地球環境への配慮から湿式処理に伴って排出される廃液の処分が産業界全体の大きな関心事となっているので、上記課題の解決の要請は一層強くなってきている。

20

【0005】

これに対して、簡易な製版方法の一つとして、平版印刷版原版の非画像部の除去を通常の印刷工程の中で行えるような画像記録層を用い、露光後、印刷機上で非画像部を除去し、平版印刷版を得る、機上現像と呼ばれる方法が提案されている。

【0006】

機上現像の具体的方法としては、例えば、湿し水、インキ溶剤又は湿し水とインキとの乳化物に溶解し又は分散することが可能な画像記録層を有する平版印刷版原版を用いる方法、印刷機の圧胴やブランケット胴との接触により、画像記録層の力学的除去を行う方法、湿し水、インキ溶剤等の浸透によって画像記録層の凝集力又は画像記録層と支持体との接着力を弱めた後、圧胴やブランケット胴との接触により、画像記録層の力学的除去を行う方法が挙げられる。

30

【0007】

なお、本発明においては、特別な説明がない限り、「現像処理工程」とは、印刷機以外の装置（通常は自動現像機）を使用し、液体（通常はアルカリ性現像液）を接触させることにより、平版印刷版原版の画像記録層の未露光部分を除去し、親水性支持体表面を露出させる工程を指し、「機上現像」とは、印刷機を用いて、液体（通常は印刷インキ及び/又は湿し水）を接触させることにより、平版印刷版原版の画像記録層の未露光部分を除去し、親水性支持体表面を露出させる方法及び工程を指す。

40

【0008】

一方、近年、画像情報をコンピュータによって電子的に処理し、蓄積し、出力する、デジタル化技術が広く普及してきており、このようなデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきている。これに伴い、レーザー光のような高収斂性の放射線にデジタル化された画像情報を担持させて、その光で平版印刷版原版を走査露光し、リスフィルムを介することなく、直接平版印刷版を製造するコンピュータ・トゥ・プレート（CTP）技術が注目されてきている。従って、このような技術に適応した平

50

版印刷版原版を得ることが重要な技術課題の一つとなっている。

【0009】

上述したように、近年、製版作業の簡易化、乾式化及び無処理化は、地球環境への配慮とデジタル化への適合化との両面から、従来にも増して、強く望まれるようになってきている。

【0010】

しかしながら、従来の紫外から可視領域の光を利用する画像記録方式を機上現像などの製版作業の簡易化に用いた場合、露光後も画像記録層が定着しないため室内光に対する感光性を有し、平版印刷版原版を包装から出した後、機上現像が完了するまでの間、完全に遮光状態に保つ必要があった。

10

【0011】

最近、波長760～1200nmの赤外線を放射する半導体レーザー、YAGレーザー等の高出力レーザーが安価に入手できるようになってきたことから、デジタル化技術に組み込みやすい走査露光による平版印刷版の製造方法として、これらの高出力レーザーを画像記録光源として用いる方法が有望視されるようになってきている。

【0012】

従来の紫外から可視領域の光を利用する製版方法では、感光性の平版印刷版原版に対して低照度から中照度で像様露光を行い、画像記録層における光化学反応による像様の物性変化によって画像記録を行う。これに対して、上述した高出力レーザーを用いる方法では、露光領域に極短時間に大量の光エネルギーを照射して、光エネルギーを効率的に熱エネルギーに変換させ、その熱により、画像記録層において化学変化、相変化、形態又は構造の変化等の熱変化を起こさせ、その変化を画像記録に利用する。従って、画像情報はレーザー光等の光エネルギーによって入力されるが、画像記録は光エネルギーに加えて熱エネルギーによる反応も加味された状態で行われる。通常、このような高パワー密度露光による発熱を利用した記録方式はヒートモード記録と呼ばれ、光エネルギーを熱エネルギーに変えることは光熱変換と呼ばれる。

20

【0013】

ヒートモード記録を用いる製版方法の大きな長所は、室内照明のような通常の照度レベルの光では画像記録層が感光しないこと、及び、高照度露光によって記録された画像の定着が必須ではないことにある。つまり、ヒートモード記録に用いられる平版印刷版原版は、露光前には室内光により感光してしまうおそれがなく、露光後には画像の定着が必須ではない。従って、例えば、高出力レーザーを用いた露光により不溶化し又は可溶化する画像記録層を用い、露光した画像記録層を像様にして平版印刷版とする製版工程を機上現像で行えば、露光後、たとえ室内の環境光に暴露されても画像が影響を受けない印刷システムが可能となることが期待され、その実現が望まれている。

30

【0014】

そのような平版印刷版原版として、例えば、親水性結合剤中に疎水性熱可塑性重合体粒子を分散させた像形成層を親水性支持体上に設けた平版印刷版原版が知られている（例えば、特許文献1参照。）。この平版印刷版原版は、赤外線レーザーにより露光して、疎水性熱可塑性重合体粒子を熱により合体させて画像を形成させた後、印刷機のシリンダー上に取り付け、湿し水及び/又はインキを供給することによって、機上現像することが可能である。

40

【0015】

しかし、このように微粒子の単なる熱融着による合体で画像を形成させる方法は、良好な機上現像性を示すものの、画像強度が極めて弱く、耐刷性が不十分であった。

【0016】

また、親水性支持体上に、重合性化合物を内包するマイクロカプセルを含む画像記録層を有する平版印刷版原版が機上現像可能であることも知られている（特許文献2及び特許文献3参照。）。

【0017】

50

さらに、支持体上に、赤外線吸収剤とラジカル重合開始剤と重合性化合物とを含有する感光層を設けた機上現像可能な平版印刷版原版が知られている（特許文献4参照。）。

【0018】

上記のような重合反応を用いる方法は、重合体微粒子の熱融着により形成される画像部に比べ、画像部の化学結合密度が高いため画像強度を向上させたが、機上現像性や印刷における汚れ難さと高耐刷性との両立には、さらなる改良が必要であった。

【0019】

この問題を解決するため、画像形成層（画像記録層）中にエチレンオキシド鎖を有する化合物を含有させることが提案されている（特許文献5参照）。しかし、この技術によってもなお、機上現像性や汚れ難さと高耐刷性との両立という点では、未だ不十分であった。

10

【0020】

一方、光重合性印刷版の分野においては、密着性の向上のために支持体と光重合層との間に、重合反応性基と支持体吸着性基とを有する化合物を含有する中間層を設けることが知られている。しかしながら、従来知られている技術では、いずれも密着性を高めると非画像部の耐汚れ性が劣化するという問題があった。

【0021】

例えば、特許文献6（特開平7-159983号公報）には、支持体と光重合層との間にゾルゲル中間層が、また特許文献7（特開平9-269593号公報）にはフェノール性化合物やリン酸化合物を添加したゾルゲル中間層が開示されているが、いずれも現像時に非画像部にシリケートを結合させて親水性を向上させるために、現像液としてシリケートを含有するものが専ら用いられている。また別の例では、特許文献8（特開2000-235254号公報）に有機リン酸系化合物を中間層として用いられているが、酸性基であるホスホノ基が、アルカリ現像過程で速やかに解離し、支持体との相互作用を失う、および/または、親水性を付与するものとして記されている。これらの例からわかるように、密着性中間層にはこれまでアルカリ現像が必須であることが当業界の通念であった。

20

【特許文献1】特許第2938397号明細書

【特許文献2】特開2001-277740号公報

【特許文献3】特開2001-277742号公報

【特許文献4】特開2002-287334号公報

30

【特許文献5】特開2002-365789号公報

【特許文献6】特開平2-304441号公報

【特許文献7】特開平9-269593号公報

【特許文献8】特開2000-235254号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

本発明は、従来技術における機上現像性や汚れ難さと高耐刷性との両立は、さらなるレベルアップを必要とするという点に鑑みてなされたものであって、機上現像性及び汚れ難さと高耐刷性とを両立をさせることができる平版印刷版原版及びそれを用いた平版印刷版の印刷方法を提供することを目的としている。

40

【課題を解決するための手段】

【0023】

本発明者らは、支持体と画像記録層との間の下塗り層の組成を工夫することによって、上記課題を達成することができた。

すなわち本発明は以下の通りである。

【0024】

(1) 支持体上に、下塗り層と、重合開始剤、重合性化合物および赤外線吸収剤を含み、印刷インキまたは湿し水により除去可能な画像記録層とをこの順に有する平版印刷版原版であって、前記下塗り層が、エチレン不飽和結合と支持体表面に吸着する官能基とを有

50

する化合物を含むことを特徴とする平版印刷版原版。

(2) 支持体上に、下塗り層と、重合開始剤、重合性化合物および赤外線吸収剤を含み、印刷インキまたは湿し水により除去可能な画像記録層とをこの順に有する平版印刷版原版であって、前記下塗り層が、エチレン不飽和結合と親水性基とを有する化合物を含むことを特徴とする平版印刷版原版。

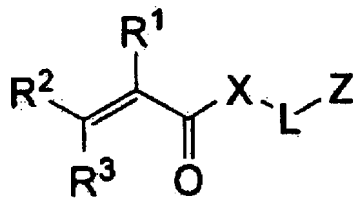
(3) 前記エチレン不飽和結合と支持体表面に吸着する官能基とを有する化合物が、さらに分子中に親水性基を有する前記(1)に記載の平版印刷版原版。

(4) エチレン不飽和結合と支持体表面に吸着する官能基とを有する化合物が下記式(I)で表される前記(1)または(3)に記載の平版印刷版原版：

【0025】

【化1】

(I)



【0026】

式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基であり； X は、酸素原子またはイミノであり； L は、二価の連結基であり；そして、 Z は、支持体表面に吸着する官能基である。

(5) 式(I)において、 L が、複数のポリオキシアルキレン構造を含む二価の連結基である前記(4)に記載の平版印刷版原版。

(6) 前記支持体がシリケート処理されたアルミニウム支持体であり、前記支持体表面に吸着する官能基が酸基である前記(1)または(3)に記載の平版印刷版原版。

(7) 前記赤外線吸収剤、重合開始剤、及び重合性化合物のうち全て又は一部がマイクロカプセル化されている前記(1)~(6)のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

(8) 支持体上に、下塗り層と、重合開始剤、重合性化合物および赤外線吸収剤を含み印刷インキまたは湿し水により除去可能な画像記録層とをこの順に有し、前記下塗り層が、エチレン不飽和結合と支持体表面に吸着する官能基とを有する化合物を含む平版印刷版原版を、印刷機に装着し、レーザーで画像様に露光するか、あるいは、レーザーで画像様に露光してから印刷機に装着した後、平版印刷版原版に印刷インキと湿し水とを供給して、印刷インキまたは湿し水により画像記録層の未露光部分を除去し、印刷する平版印刷方法。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、赤外線レーザー走査により直接製版可能で、机上現像性及び汚れ難さと高耐刷性とを両立をさせることができる平版印刷版原版及びそれを用いた平版印刷版の印刷方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0029】

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、下塗り層と、重合開始剤、重合性化合物および赤外線吸収剤を含み、印刷インキまたは湿し水により除去可能な画像記録層とをこの順に有する平版印刷版原版であって、前記下塗り層が、エチレン不飽和結合と支持体表面に

10

20

30

40

50

吸着する官能基とを有する化合物を含むことを特徴とする。以下、本発明の平版印刷版原
版の各構成要素について説明する。

〔下塗り層〕

本発明の第1の実施態様における下塗り層は、エチレン不飽和結合と支持体表面に吸着
する官能基（吸着性基）とを有する化合物を含有する。該化合物は、さらに分子中に親水
性基を有することが好ましい。また、本発明の第2の実施態様における下塗り層は、エチ
レン不飽和結合と親水性基とを有する化合物を含有する。

【0030】

支持体表面への吸着性の有無に関しては、例えば以下のような方法で判断できる。

試験化合物を易溶性の溶媒に溶解させた塗布液を作成し、その塗布液を乾燥後の塗布量
が $30 \text{ mg} / \text{m}^2$ となるように支持体上に塗布・乾燥させる。試験化合物を塗布した支持
体を、易溶性溶媒を用いて十分に洗浄した後、洗浄除去されなかった試験化合物の残存量
を測定して支持体吸着量を算出する。ここで残存量の測定は、残存化合物量を直接定量し
てもよいし、洗浄液中に溶解した試験化合物量を定量して算出してもよい。化合物の定量
法としては、例えば蛍光X線測定、反射分光吸光度測定、液体クロマトグラフィー測定で
実施できる。支持体吸着性がある化合物は、上記のような洗浄処理を行っても $1 \text{ mg} / \text{m}^2$
以上残存する化合物である。

支持体表面への吸着性基は、支持体表面に存在する物質（例、金属、金属酸化物）ある
いは官能基（例、水酸基）と、化学結合（例、イオン結合、水素結合、配位結合、分子間
力による結合）を引き起こすことができる官能基である。吸着性基は、酸基またはカチオ
ン性基が好ましい。

酸基は、酸解離定数（ pK_a ）が7以下であることが好ましい。酸基の例としては、フ
ェノール性水酸基、カルボキシル基、 $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3$
 H_2 、 $-CONHSO_2-$ 、 $-SO_2NHSO_2-$ および $-COCH_2COCH_3$ が挙げられる
。なかでもリン酸基（ $-OPO_3H_2$ 、 $-PO_3H_2$ ）が特に好ましい。

カチオン性基は、オニウム基であることが好ましい。オニウム基の例としては、アンモ
ニウム基、ホスホニウム基、アルソニウム基、スチボニウム基、オキシニウム基、スルホ
ニウム基、セレノニウム基、スタンニウム基、ヨードニウム基等が挙げられる。なかで
もアンモニウム基、ホスホニウム基およびスルホニウム基が好ましく、アンモニウム基お
よびホスホニウム基がさらに好ましく、アンモニウム基が最も好ましい。

以下に、支持体表面に吸着する官能基の例を示す。

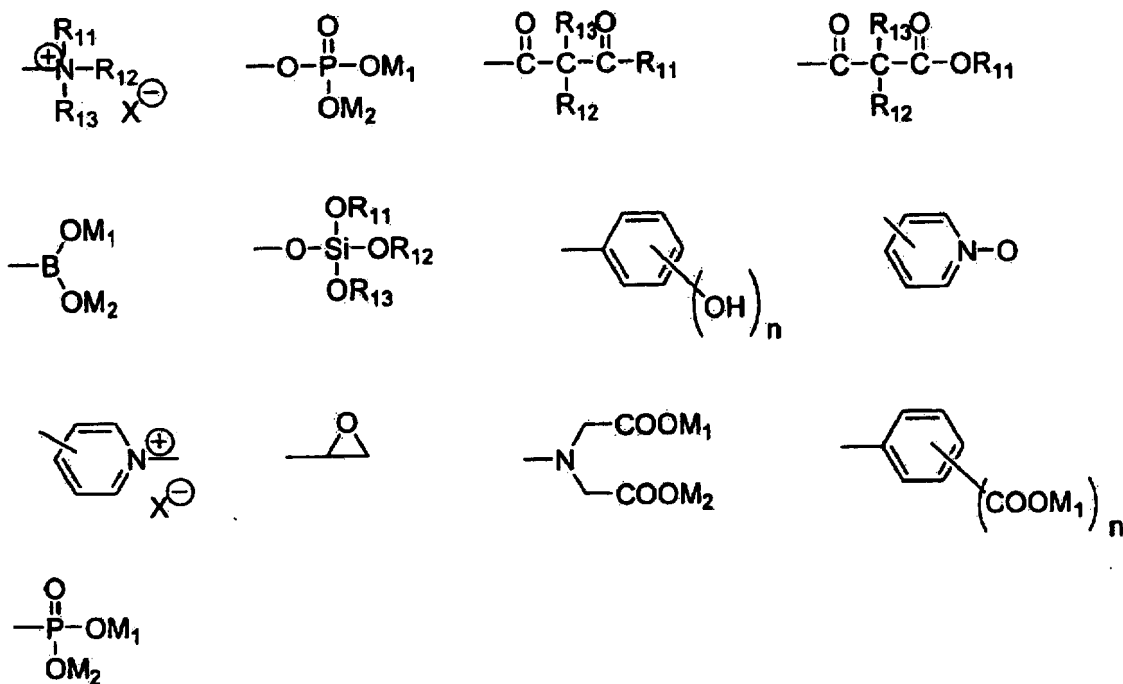
【0031】

10

20

30

【化2】



10

20

【0032】

上記式中、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アルキニル基またはアルケニル基である。 M_1 および M_2 はそれぞれ独立に、水素原子、金属原子またはアンモニウム基である。 X^- はカウンターアニオンである。

吸着性基としては、オニウム基（例、アンモニウム基、ピリジニウム基）、リン酸エステル基、ホウ酸基、 β -ジケトン基（例、アセチルアセトン基）が特に好ましい。

【0033】

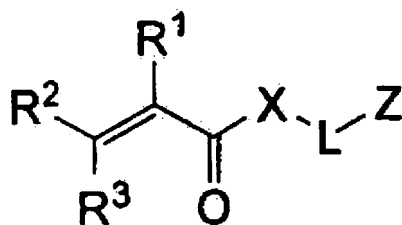
本発明において、エチレン不飽和結合と支持体表面への吸着性基とを有する化合物は、下記式（I）で表されることが好ましい。

30

【0034】

【化3】

(I)



40

【0035】

式（I）において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基である。 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素原子数が1乃至3のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子または

50

メチルであることが最も好ましい。R²およびR³は、水素原子であることが特に好ましい。

式(I)において、Xは、酸素原子(-O-)またはイミノ(-NH-)である。Xは、酸素原子であることがさらに好ましい。

式(I)において、Lは、2価の連結基である。Lは、2価の脂肪族基(アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基)、2価の芳香族基(アリーレン基、置換アリーレン基)または2価の複素環基であるか、あるいはそれらと、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、イミノ(-NH-)、置換イミノ(-NR-)、Rは脂肪族基、芳香族基または複素環基)またはカルボニル(-CO-)との組み合わせであることが好ましい。

10

【0036】

脂肪族基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1乃至20が好ましく、1乃至15がさらに好ましく、1乃至10が最も好ましい。脂肪族基は、不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル、芳香族基および複素環基が挙げられる。

芳香族基の炭素原子数は、6乃至20が好ましく、6乃至15がさらに好ましく、6乃至10が最も好ましい。芳香族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシル、脂肪族基、芳香族基および複素環基を含む。

複素環基は、複素環として5員環または6員環を有することが好ましい。複素環には他の複素環、脂肪族環または芳香族環が縮合していてもよい。複素環基は、置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル、オキソ(=O)、チオ(=S)、イミノ(=NH)、置換イミノ基(=N-R、Rは脂肪族基、芳香族基または複素環基)、脂肪族基、芳香族基および複素環基が挙げられる。

20

【0037】

Lは、複数のポリオキシアルキレン構造を含む二価の連結基であることが好ましい。ポリオキシアルキレン構造は、ポリオキシエチレン構造であることがさらに好ましい。即ち、Lは、-(OCH₂CH₂)_n- (nは、2以上の整数)を含むことが好ましい。

【0038】

式(I)において、Zは、支持体表面に吸着する官能基である。吸着性の官能基については、前述した通りである。

30

【0039】

本発明の化合物に含有することができる親水性基としては、エチレンオキシド基{-(OCH₂CH₂)_n-}が挙げられる。ここで、nは1~50が好ましく、より好ましくは1~20である。

【0040】

本発明の化合物の分子量は1万以下が好ましく、2000以下がより好ましい。

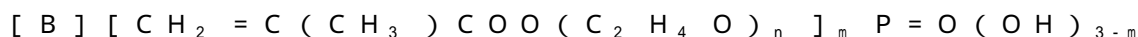
【0041】

本発明の化合物の具体例としては、下記の市販品が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

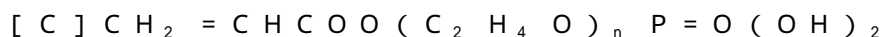
40



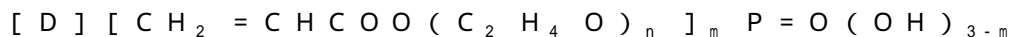
n = 1; ユニケミカル(株); ホスマーM、日本化薬(株); カヤマーPM-1、共栄社油脂(株); ライトエステルP-M、新中村化学(株); NKエステルSA、n = 2; ユニケミカル(株); ホスマーPE2、n = 4~5; ユニケミカル(株); ホスマーPE、n = 8; ユニケミカル(株); ホスマーPE8、



n = 1、m = 1と2の混合物; 大八化学(株); MR-200、



n = 1; ユニケミカル(株); ホスマーA、共栄社油脂(株); ライトエステルP-A、



50

$n = 1$ 、 $m = 1$ と2の混合物；大八化学（株）；AR - 200



$n = 1$ ；大八化学（株）；MR - 204、



$n = 1$ ；大八化学（株）；AR - 204、

[G] $CH_2 = C(CH_3)COO(C_2H_4O)_n P = O(OC_8H_{17})_2$ $n = 1$ ；
大八化学（株）；MR - 208、

[H] $CH_2 = CHCOO(C_2H_4O)_n P = O(OC_8H_{17})_2$ $n = 1$ ；大八化学
（株）；AR - 208、

[I] $CH_2 = C(CH_3)COO(C_2H_4O)_n P = O(OH)(ONH_3C_2H_4OH)$ 10
 $n = 1$ ；ユニケミカル（株）；ホスマーMH、

[J] $CH_2 = C(CH_3)COO(C_2H_4O)_n P = O(OH)(ONH(CH_3)_2C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2)$ $n = 1$ ；ユニケミカル（株）；ホスマーDM、

[K] $CH_2 = C(CH_3)COO(C_2H_4O)_n P = O(OH)(ONH(C_2H_5)_2C_2H_4OCOC(CH_3)=CH_2)$ $n = 1$ ；ユニケミカル（株）；ホスマーDE、

[L] $CH_2 = CHCOO(C_2H_4O)_n P = O(O-ph)_2$ (ph：ベンゼン環
を
示す) $n = 1$ ；大八化学（株）；AR - 260、

[M] $CH_2 = C(CH_3)COO(C_2H_4O)_n P = O(O-ph)_2$ $n = 1$ ；大
八化学（株）；MR - 260、

[Q] $[CH_2 = CHCOO(C_2H_4O)_n]_2 P = O(OC_4H_9)$ $n = 1$ ；大
八化学（株）；PS - A4、

[N] $[CH_2 = C(CH_3)COO(C_2H_4O)_n]_2 P = O(OH)$ $n = 1$ ；
大八化学（株）；MR - 200、日本化薬（株）；カヤマーPM - 2、日本化薬（株）；
カヤマーPM - 21、

[O] $[CH_2 = CHCOO(C_2H_4O)_n]_3 P = O$ $n = 1$ ；大阪有機（株）；ビ
スコート3PA。 30

【0042】

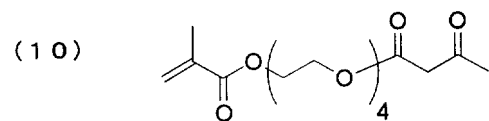
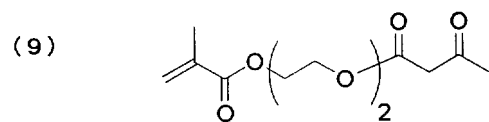
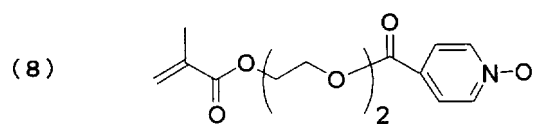
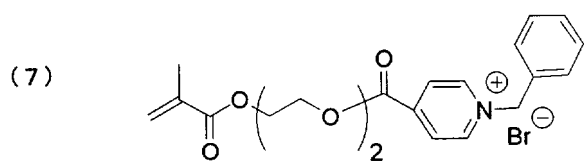
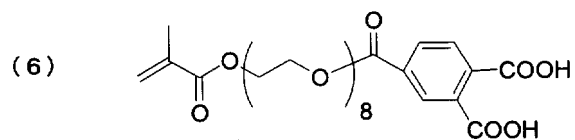
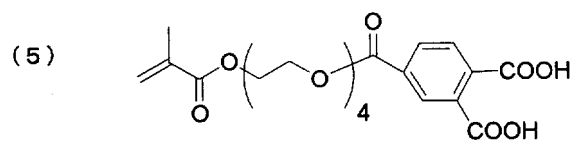
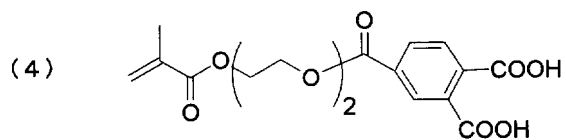
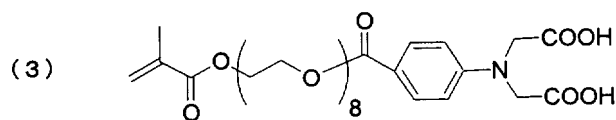
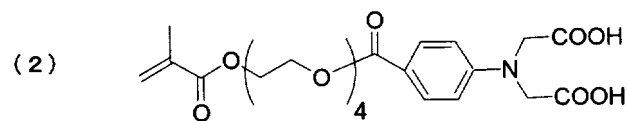
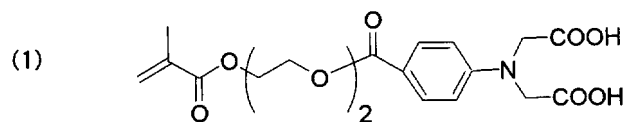
これらの化合物は、「実験化学座講座」や「紫外線硬化システム」加藤清視著等に記載されるように、一般のアクリル系モノマーと同様に、アクリル酸又はメタクリル酸とリン酸化合物とによる脱水反応又はエステル交換により合成することができる。また、リン化合物はいくつかの化合物を任意の比で混合して用いてもよい。式中エチレンオキシドの鎖長 n の数は、合成上 n 数が大きくなるにつれて純品を合成する事が困難であり、前後の混合物となる。具体的な数としては、 $n = 0$ 、 1 、 2 、約 $4 \sim 5$ 、約 $5 \sim 6$ 、約 $7 \sim 9$ 、約 14 、約 23 、約 40 、約 50 であるが、これらに限定されるものではない。

【0043】

また、以下に示す化合物例も本発明のエチレン不飽和結合と支持体表面に吸着する官能基とを有する化合物として好ましく挙げられる。 40

【0044】

【化 4】



10

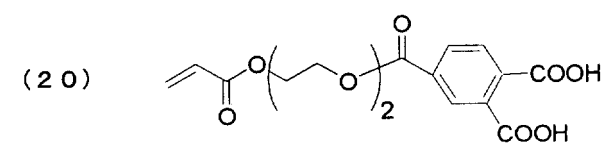
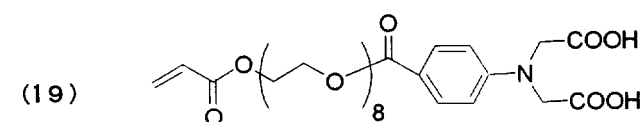
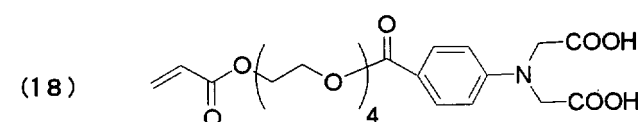
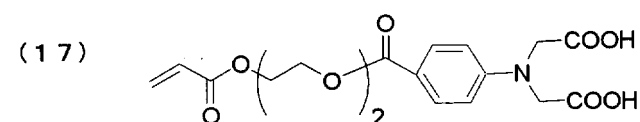
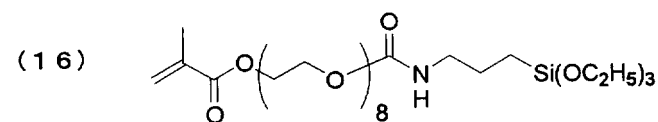
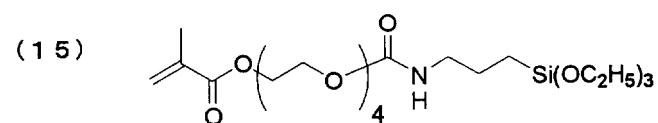
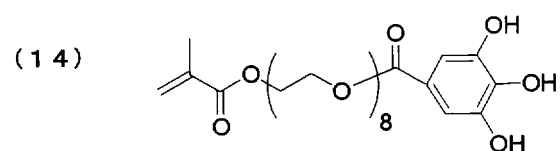
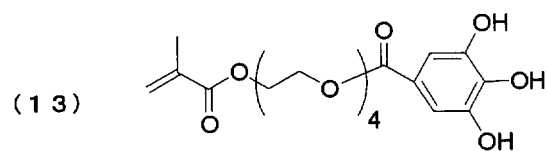
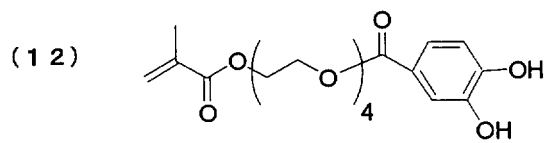
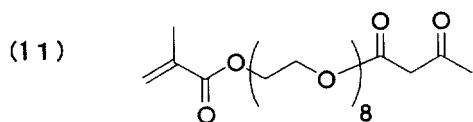
20

30

40

【 0 0 4 5 】

【化 5】



10

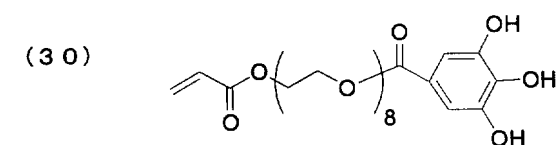
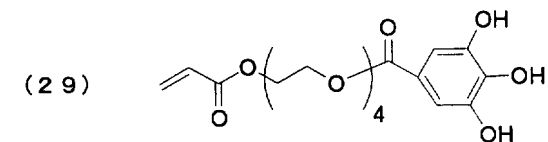
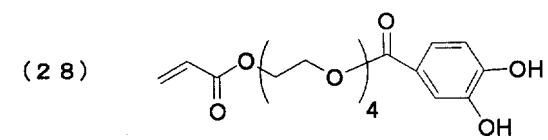
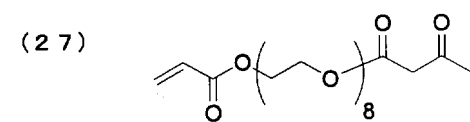
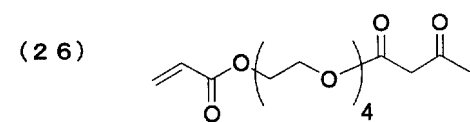
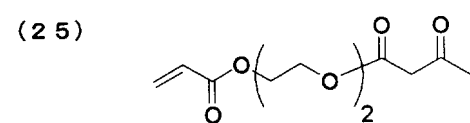
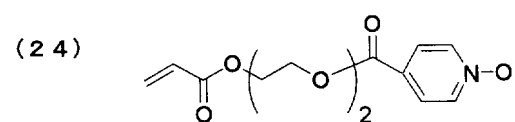
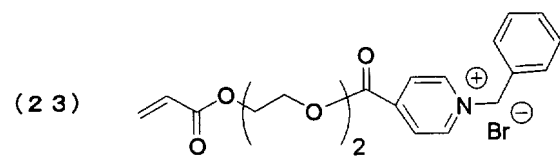
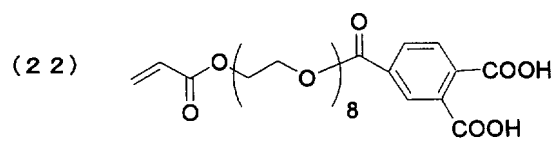
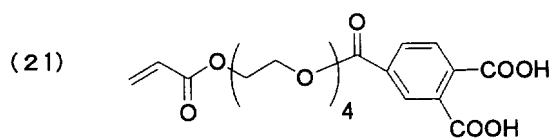
20

30

40

【 0 0 4 6 】

【化 6】



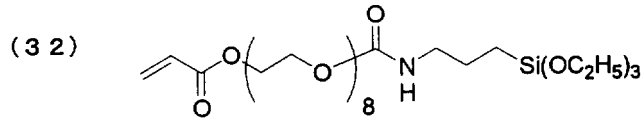
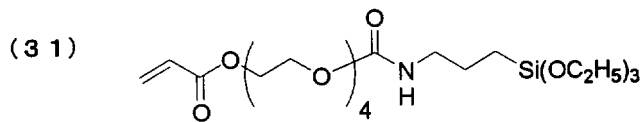
10

20

30

40

【化 7】



10

【0048】

これらの化合物は複数種を任意の比で混合して用いてもかまわない。この下塗り層は、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記化合物を溶解させた溶液を表面処理したアルミニウム支持体上に塗布、乾燥する方法、又は水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記化合物を溶解させた溶液に、表面処理したアルミニウム支持体を浸漬して上記化合物を吸着させ、しかる後、水などによって洗浄、乾燥する方法によって設けることができる。前者の方法では、上記化合物の濃度0.005～10質量%の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布などいずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20質量%、好ましくは0.05～5質量%であり、浸漬温度は20～90、好ましくは25～50であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。下塗り層の乾燥後の被覆量は、0.1～100mg/m²であるのが好ましく、1～30mg/m²であるのがより好ましい。

20

【0049】

〔画像記録層〕

本発明の平版印刷版原版の画像記録層は、(A)赤外線吸収剤、(B)重合開始剤、および(C)重合性化合物を含有し、印刷インキまたは湿し水により除去可能な画像記録層である。以下、画像記録層の各構成成分について説明する。

30

【0050】

(A)赤外線吸収色素)

本発明の画像記録層には、760～1200nmの赤外線を発するレーザーを光源とする画像形成を効率的に行うことを可能にするため、赤外線吸収色素が含有される。赤外線吸収色素は、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。本発明で用いられるかかる赤外線吸収色素は、波長760～1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。

【0051】

染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノロン染料、アントラキノロン染料、フタロシアン染料、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。

40

【0052】

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭60-78787号等の公報に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等の公報に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号

50

、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等の公報に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許第434,875号明細書記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0053】

また、米国特許第5,156,938号明細書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号明細書記載の置換されたアリールベンゾ(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、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号の各公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号の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。

10

【0054】

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、特開2002-278057号公報記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

【0055】

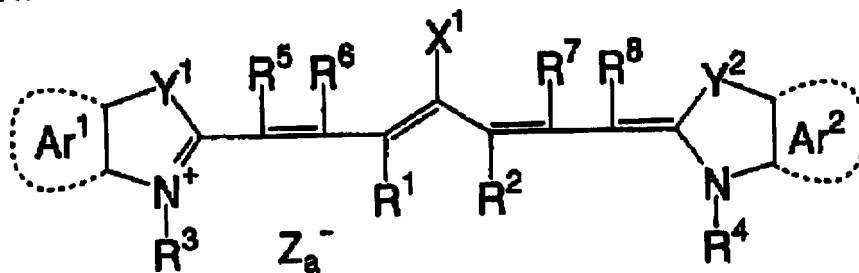
これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。さらに、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい一つの例として下記一般式(i)で示されるシアニン色素が挙げられる。

20

【0056】

【化8】

一般式(i)



30

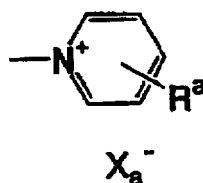
【0057】

一般式(i)中、 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 又は以下に示す基を表す。

40

【0058】

【化9】



50

【0059】

ここで、 X^2 は酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を示し、 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、又は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。 Xa^- は後述する Za^- 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、置換又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。

【0060】

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

10

【0061】

Ar^1 、 Ar^2 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、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 、 R^4 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。 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Za^- は、対アニオンを示す。ただし、一般式(i)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 Za^- は必要ない。好ましい Za^- は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

20

【0062】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(i)で示されるシアニン色素の具体例としては、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。

30

【0063】

また、特に好ましい他の例として、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を挙げることができる。

【0064】

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

40

【0065】

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

【0066】

50

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

【0067】

顔料の粒径は0.01 μm ～10 μm の範囲にあることが好ましく、0.05 μm ～1 μm の範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 μm ～1 μm の範囲にあることが好ましい。この範囲で、顔料分散物の画像記録層塗布液中での良好な安定性と画像記録層の良好な均一性が得られる。

10

【0068】

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

【0069】

これらの赤外線吸収色素は、画像記録層に、画像記録層全固形分量の1～5質量%の範囲で含有される。より好ましくは全固形分量の1～4質量%、特に好ましくは全固形分量の1～3質量%の範囲で含有される。この範囲内で良好な感度を得られる。

20

【0070】

（（B）重合開始剤）

本発明に用いることができる重合開始剤は、熱、光又はその両方のエネルギーにより、ラジカルを発生させ、後述する重合性化合物の硬化反応を開始、進行させる。このための重合開始剤としては、熱により分解してラジカルを発生する熱分解型のラジカル発生剤が有用である。このようなラジカル発生剤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ものであり、これらの組合せによりヒートモード記録が可能となる。

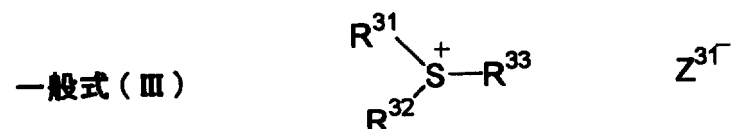
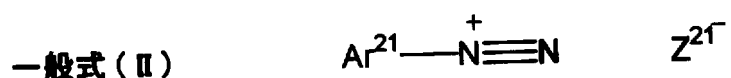
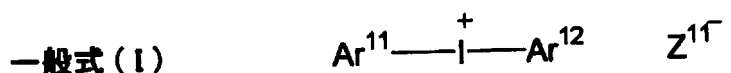
【0071】

ラジカル発生剤としては、オニウム塩、トリハロメチル基を有するトリアジン化合物、過酸化物、アゾ系重合開始剤、アジド化合物、キノンジアジドなどが挙げられるが、オニウム塩が高感度であり、好ましい。以下に、本発明においてラジカル重合開始剤として好適に用い得るオニウム塩について説明する。好ましいオニウム塩としては、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩が挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、ラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において特に好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式（I）～（III）で表されるオニウム塩である。

30

【0072】

【化 10】



10

【0073】

式 (I) 中、 Ar^{11} と Ar^{12} は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数 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、又は炭素原子数 12 個以下のアリアルオキシ基が挙げられる。 Z^{1-} はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、カルボキシレートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、カルボキシレートイオン、及びアリアルスルホン酸イオンである。

20

【0074】

式 (II) 中、 Ar^{21} は、置換基を有していても良い炭素原子数 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又は、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^{2-} は Z^{1-} と同義の対イオンを表す。

30

【0075】

式 (III) 中、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 12 個以下のアリアルオキシ基が挙げられる。 Z^{3-} は Z^{1-} と同義の対イオンを表す。

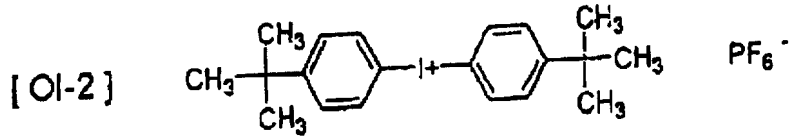
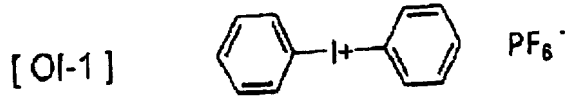
40

【0076】

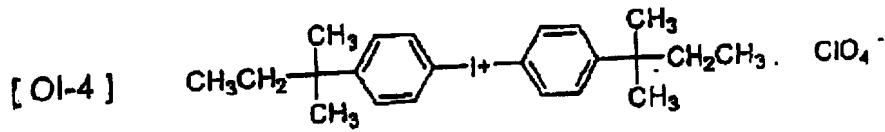
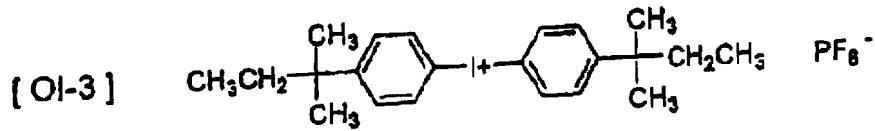
本発明において、ラジカル発生剤として好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、特開 2001-133969 号、特開 2001-343742 号、特開 2002-148790 号の公報に記載されたもの等を挙げることができる。以下に、本発明において、好適に用いることのできる一般式 (I) で示されるオニウム塩 ([OI-1] ~ [OI-10])、一般式 (II) で示されるオニウム塩 ([ON-1] ~ [ON-5])、及び一般式 (III) で示されるオニウム塩 ([OS-1] ~ [OS-10]) の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0077】

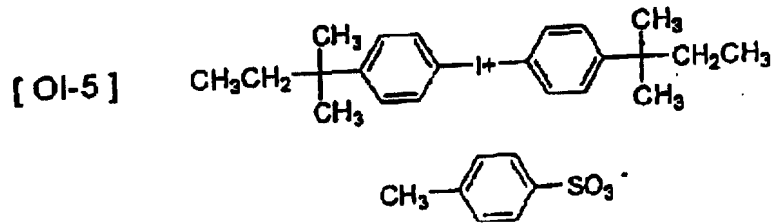
【化 1 1】



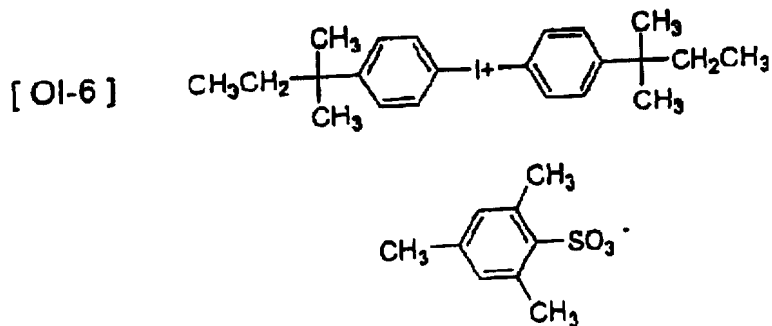
10



20



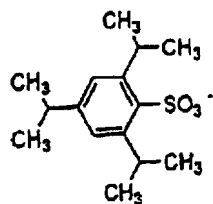
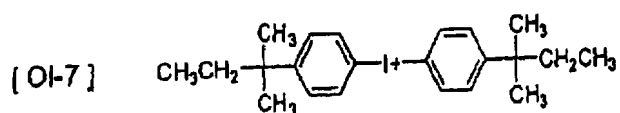
30



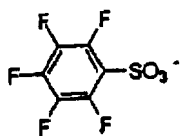
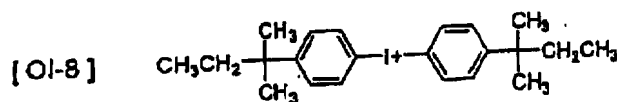
40

【 0 0 7 8 】

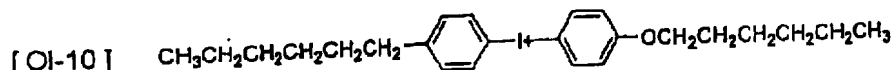
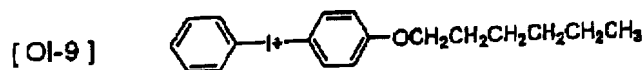
【化 1 2】



10



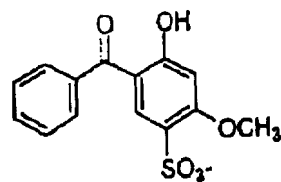
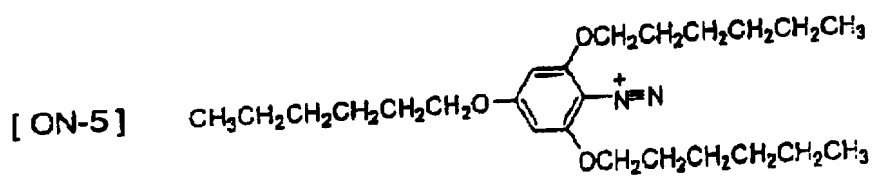
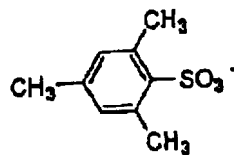
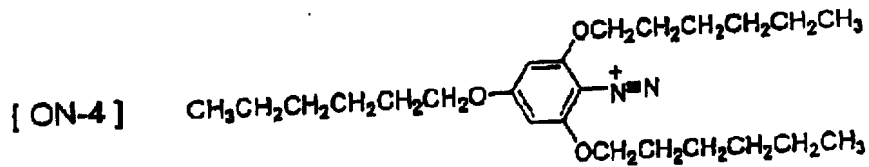
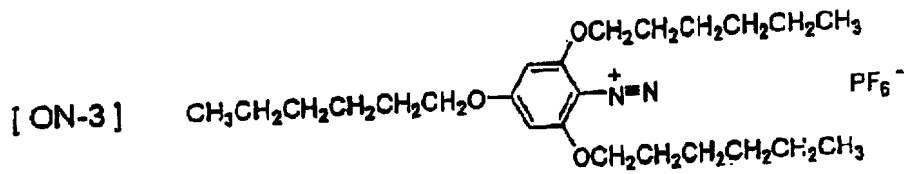
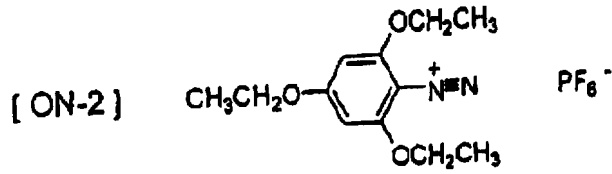
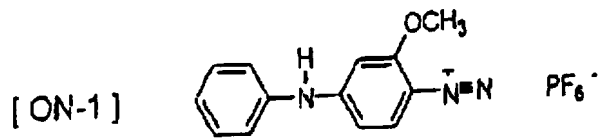
20



30

【 0 0 7 9 】

【化 1 3】



【 0 0 8 0 】

10

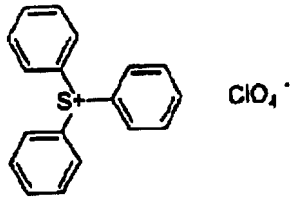
20

30

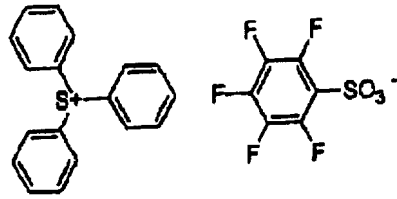
40

【化 1 4】

[OS-1]

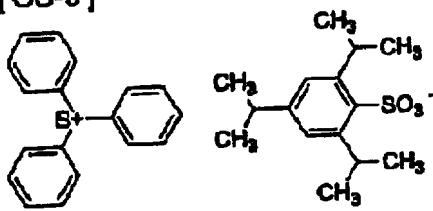


[OS-2]

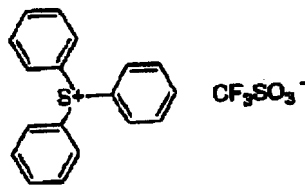


10

[OS-3]

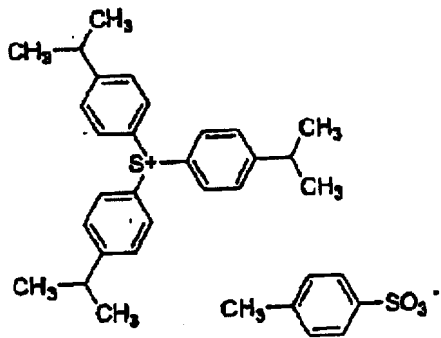


[OS-4]

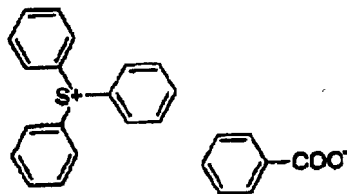


20

[OS-5]

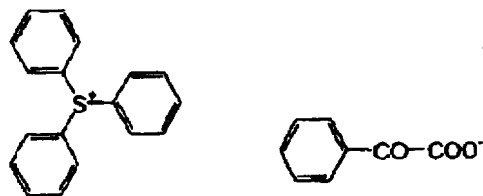


[OS-6]



30

[OS-7]

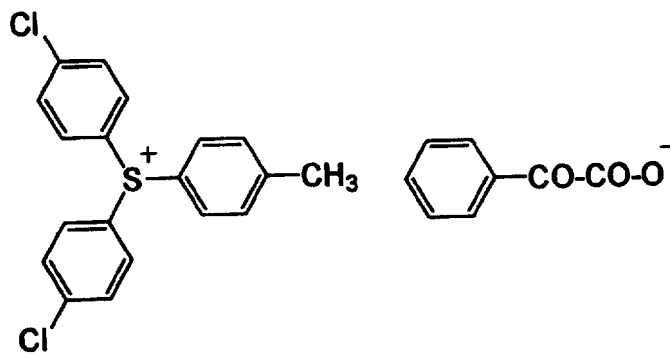


40

【 0 0 8 1 】

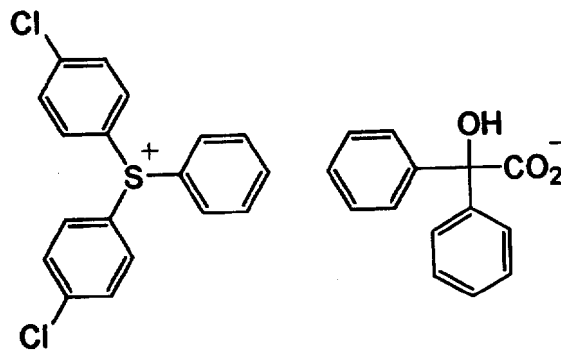
【化 1 5】

[OS-8]



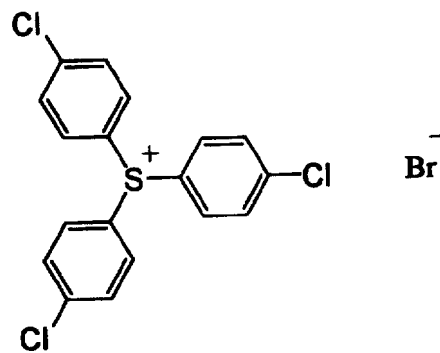
10

[OS-9]



20

[OS-10]



30

【0082】

40

本発明において用いられるラジカル発生剤は、極大吸収波長が400nm以下であることが好ましい。より好ましくは、極大吸収波長が360nm以下であり、最も好ましくは300nm以下である。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、平版印刷版原版の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0083】

これらの重合開始剤は、画像記録層に、前記赤外線吸収色素に対して5より大きい質量比で含有される。該質量比は、5より大きく10より小さいことがより好ましく、5より大きく8より小さいことが特に好ましい。この範囲内で、良好な感度と耐刷性が得られる。該質量比が5未満では、赤外線吸収色素の重合禁止作用に打ち克つ重合効率が得られず、また、10を超えると重合開始剤が画像記録層中で析出を起こすなどの不具合を生じや

50

すくなる。

【0084】

これらの重合開始剤は、画像記録層に0.1～50質量%含有されていることが好ましい。より好ましくは0.5～30質量%、特に好ましくは1～20質量%である。この範囲で、良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。これらの重合開始剤は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。また、これらの重合開始剤は、画像記録層の他に別の層を設け、そこにも添加することができる。

【0085】

((C) 重合性化合物)

本発明に用いる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

10

20

【0086】

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

30

40

【0087】

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

50

リトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス-(p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル)ジメチルメタン等がある。

【0088】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。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。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。

10

【0089】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号の各公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号の各公報に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

20

【0090】

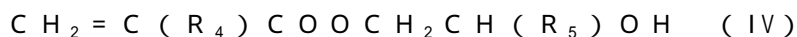
また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

30

【0091】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(IV)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0092】



(ただし、 R_4 及び R_5 は、H又は CH_3 を示す。)

また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平1-105238号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによっては、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

40

【0093】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポ

50

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。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号各公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げるができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0094】

これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。 10

【0095】

感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基(例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。

【0096】

また、画像記録層中の他の成分(例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうることがある。また、支持体や後述のオーバーコート層等との密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。 20

【0097】

重合性化合物は、画像記録層中に、好ましくは5~80質量%、更に好ましくは25~75質量%の範囲で使用される。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、更に場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。 30

【0098】

(バインダーポリマー)

本発明では、画像記録層の皮膜特性や機上現像性の向上のため、バインダーポリマー用いることができる。バインダーポリマーとしては、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有する線状有機ポリマーが好ましい。このようなバインダーポリマーの例としては、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン系樹脂、ノボラック型フェノール系樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム、天然ゴムが挙げられる。

【0099】

バインダーポリマーは、画像部の皮膜強度を向上するために、架橋性を有していることが好ましい。バインダーポリマーに架橋性を持たせるためには、エチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を高分子の主鎖中または側鎖中に導入すればよい。架橋性官能基は、共重合により導入してもよいし、高分子反応によって導入してもよい。 40

【0100】

分子の主鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、ポリ-1,4-ブタジエン、ポリ-1,4-イソプレン等が挙げられる。

【0101】

分子の側鎖中にエチレン性不飽和結合を有するポリマーの例としては、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)の少なくとも一部がエチレン性不飽和結合を有 50

するポリマーを挙げることができる。

【0102】

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。

10

【0103】

エステル残基の具体例としては、 $-CH_2 CH = CH_2$ 、 $-CH_2 CH_2 O - CH_2 CH = CH_2$ 、 $-CH_2 C(CH_3) = CH_2$ 、 $-CH_2 CH = CH - C_6H_5$ 、 $-CH_2 CH_2 OCOCH = CH - C_6H_5$ 、 $-CH_2 CH_2 OCO C(CH_3) = CH_2$ 、 $-CH_2 CH_2 OCOCH = CH_2$ 、 $-CH_2 CH_2 - NHCOO - CH_2 CH = CH_2$ 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。

【0104】

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。

20

【0105】

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。

【0106】

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

30

【0107】

また、画像記録層未露光部の機上現像性向上の観点から、バインダーポリマーは、インキ及び/又湿し水に対する溶解性又は分散性が高いことが好ましい。

【0108】

インキに対する溶解性又は分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親油の方が好ましく、湿し水に対する溶解性又は分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親水の方が好ましい。このため、本発明においては、親油的なバインダーポリマーと親水的なバインダーポリマーを併用することも有効である。

40

【0109】

親水的なバインダーポリマーとしては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボキシレート基、ヒドロキシエチル基、ポリオキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ポリオキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アンモニウム基、アミド基、カルボキシメチル基、スルホン酸基、リン酸基等の親水性基を有するものが好適に挙げられる。

【0110】

具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、デンプン誘導体、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニル-マレイン酸コポリマー類、スチレン-マレイン酸コポリマー類、ポリアクリ

50

ル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、ポリエチレングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニルアルコール類、加水分解度が60質量%以上、好ましくは80質量%以上である加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー、ポリビニルピロリドン、アルコール可溶性ナイロン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンとのポリエーテル等が挙げられる。

【0111】

バインダーポリマーは、重量平均分子量が5000以上であるのが好ましく、1万~30万であるのがより好ましく、また、数平均分子量が1000以上であるのが好ましく、2000~25万であるのがより好ましい。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は、1.1~1.0であるのが好ましい。

【0112】

バインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよいが、ランダムポリマーであるのが好ましい。

【0113】

本発明のバインダーポリマーは、従来公知の方法により合成することができる。なかでも、側鎖に架橋性基を有するバインダーポリマーは、ラジカル重合または高分子反応によって容易に合成できる。ラジカル重合に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過氧化物開始剤等の公知の化合物を用いることができる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上混合して用いられる。

【0114】

バインダーポリマーは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

【0115】

バインダーポリマーの含有量は、画像記録層の全固形分に対して、10~90質量%であるのが好ましく、20~80質量%であるのがより好ましく、30~70質量%であるのがさらに好ましい。この範囲で、良好な画像部の強度と画像形成性が得られる。

【0116】

また、重合性化合物とバインダーポリマーは、質量比で1/9~7/3となる量で用いるのが好ましい。

【0117】

本発明においては、上記の画像記録層構成成分及び後述のその他構成成分を画像記録層に含有させる方法として、いくつかの態様を用いることができる。一つは、例えば、特開2002-287334号公報に記載のごとく、該構成成分を適当な溶媒に溶解して塗布する分子分散型画像記録層である。もう一つの態様は、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、該構成成分の全て又は一部をマイクロカプセルに内包させて画像記録層に含有させるマイクロカプセル型画像記録層である。さらに、マイクロカプセル型画像記録層において、該構成成分は、マイクロ

カプセル外にも含有させることもできる。ここで、マイクロカプセル型画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。より良好な機上現像性を得るためには、画像記録層は、マイクロカプセル型画像記録層であることが好ましい。

【0118】

上記の画像記録層構成成分をマイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる。例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第2800457号、同第2800458号明細書にみられるコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号の各明細書、特公昭38-19574号、同42-446号の各公報にみられる界面重合法による方法、米国特許第3418250号、同第3660304号明細書にみられるポリマーの析出による方法、米国特許第3796669号明細書に見られるイソシアナートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号明細書に見られるイソシアナート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同第4087376号、同第4089802号の各明細書にみられる尿素ホルムアルデヒド系又は尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025445号明細書にみられるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭36-9163号、同51-9079号の各公報にみられるモノマー重合による *in situ* 法、英国特許第930422号、米国特許第3111407号明細書にみられるスプレードライニング法、英国特許第952807号、同第967074号の各明細書にみられる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0119】

本発明に用いられる好ましいマイクロカプセル壁は、3次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプセルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、及びこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレア及びポリウレタンが好ましい。また、マイクロカプセル壁に、上記バインダーポリマー導入可能なエチレン性不飽和結合等の架橋性官能基を有する化合物を導入しても良い。

【0120】

上記のマイクロカプセルの平均粒径は、 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

【0121】

(その他の添加剤)

本発明の画像記録層には、上記の成分以外の添加剤、例えば、界面活性剤、着色剤、焼き出し剤、重合禁止剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機微粒子、低分子親水性化合物等を含有させることができる。かかる添加剤は、画像記録層に分子分散状に添加することもできるが、必要に応じて前記重合性化合物と共にマイクロカプセルに内包することもできる。

【0122】

<界面活性剤>

本発明において、画像記録層には、印刷開始時の機上現像性を促進させるため、および、塗布面状を向上させるために界面活性剤を用いるのが好ましい。界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。界面活性剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0123】

本発明に用いられるノニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、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アルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリ

オキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N, N - ビス - 2 - ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体が挙げられる。

10

【0124】

本発明に用いられるアニオン界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、脂肪酸塩類、アピエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N - メチル - N - オレイルタウリンナトリウム塩、N - アルキルスルホコハク酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン/無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン/無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類が挙げられる。

20

【0125】

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

30

【0126】

本発明に用いられる両性界面活性剤は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミタゾリン類が挙げられる。

【0127】

なお、上記界面活性剤の中で、「ポリオキシエチレン」とあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等の「ポリオキシアルキレン」に読み替えることもでき、本発明においては、それらの界面活性剤も用いることができる。

【0128】

更に好ましい界面活性剤としては、分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系界面活性剤が挙げられる。このようなフッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル等のアニオン型；パーフルオロアルキルベタイン等の両性型；パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン型；パーフルオロアルキルアミンオキシド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基を含有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基を含有するウレタン等のノニオン型が挙げられる。また、特開昭62-170950号、同62-226143号および同60-168144号の各公報に記載されているフッ素系界面活性剤も好適に挙げられる。

40

50

【0129】

界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0130】

界面活性剤は、画像記録層に、0.001～10質量%含有させることが好ましく、0.01～5質量%含有させることがより好ましい。

【0131】

<着色剤>

本発明の画像記録層には、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエン
10
ト化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、および特開昭62-293247号公報に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。

【0132】

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、画像記録層中に、0.01～10質量%の割合が好まし
20
い。

【0133】

<焼き出し剤>

本発明の画像記録層には、焼き出し画像生成のため、酸又はラジカルによって変色する化合物を添加することができる。このような化合物としては、例えばジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、チアジン系、オキサジン系、キサンテン系、アンスラキノン系、イミノキノン系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

【0134】

具体例としては、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリ
30
スタルバイオレット、ベイシックフクシン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、パラメチルレッド、コンゴフレッッド、ベンゾプルプリン4B、
-ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、ピクトリアピュアブルーBOH〔保土ケ谷化学（株）製〕、オイルブルー#603〔オリエン
ト化学工業（株）製〕、オイルピンク#312〔オリエン
ト化学工業（株）製〕、オイルレッド5B〔オリエン
ト化学工業（株）製〕、オイルスカ
40
レット#308〔オリエン
ト化学工業（株）製〕、オイルレッドOG〔オリエン
ト化学工業（株）製〕、オイルレッドRR〔オリエン
ト化学工業（株）製〕、オイルグリーン#502〔オリエン
ト化学工業（株）製〕、スピロンレッドBEHスペシャル〔保土ケ谷化
学工業（株）製〕、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダ
40
ミン6G、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノ
ン、2-カルボキシアニリン-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノ
ン、2-カルボキシステアリルアミノ-4-p-N,N-ビス（ヒドロキシエチル）ア
ミノ-フェニルイミノナフトキノ
ン、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルア
ミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン、1-
-ナフチル-4-p-ジエチルア
ミノフェ
ニルイ
ミノ-5-ピラ
ゾロン
等の染料やp, p', p''-ヘキサメチルトリアミノトリフェ
ニルメタン（ロイコクリスタルバイオレット）、Pergascript Blue SRB（チバガイギー社製）等のロイコ染料が挙げられる。

【0135】

上記の他に、感熱紙や感圧紙用の素材として知られているロイコ染料も好適なものとし
50

て挙げられる。具体例としては、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、2 - (N - フェニル - N - メチルアミノ) - 6 - (N - p - トリル - N - エチル) アミノ - フルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - (N - エチル - p - トルイジノ) フルオラン、3 , 6 - ジメトキシフルオラン、3 - (N , N - ジエチルアミノ) - 5 - メチル - 7 - (N , N - ジベンジルアミノ) - フルオラン、3 - (N - シクロヘキシル - N - メチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N , N - ジエチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N , N - ジエチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - キシリジノフルオラン、3 - (N , N - ジエチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - クロロフルオラン、3 - (N , N - ジエチルアミノ) - 6 - メトキシ - 7 - アミノフルオラン、3 - (N , N - ジエチルアミノ) - 7 - (4 - クロロアニリノ) フルオラン、3 - (N , N - ジエチルアミノ) - 7 - クロロフルオラン、3 - (N , N - ジエチルアミノ) - 7 - ベンジルアミノフルオラン、3 - (N , N - ジエチルアミノ) - 7 , 8 - ベンゾフロオラン、3 - (N , N - ジブチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - (N , N - ジブチルアミノ) - 6 - メチル - 7 - キシリジノフルオラン、3 - ピペリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ピロリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 , 3 - ビス (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) フタリド、3 , 3 - ビス (1 - n - ブチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) フタリド、3 , 3 - ビス (p - ジメチルアミノフェニル) - 6 - ジメチルアミノフタリド、3 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) - 4 - ザフタリド、3 - (4 - ジエチルアミノフェニル) - 3 - (1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル) フタリド、などが挙げられる。

【0136】

酸又はラジカルによって変色する染料は、画像記録層に、0.01 ~ 10 質量%の割合で添加することが好ましい。

【0137】

< 熱重合防止剤 >

本発明の画像記録層には、画像記録層の製造中または保存中において (C) 重合性化合物の不要な熱重合を防止するために、少量の熱重合防止剤を添加するのが好ましい。

【0138】

熱重合防止剤としては、例えば、ヒドロキノン、p - メトキシフェノール、ジ - t - ブチル - p - クレゾール、ピロガロール、t - ブチルカテコール、ベンゾキノン、4 , 4 - チオビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2 , 2 - メチレンビス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、N - ニトロソ - N - フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩が好適に挙げられる。

【0139】

熱重合防止剤は、画像記録層に、約0.01 ~ 約5 質量%含有させるのが好ましい。

【0140】

< 高級脂肪酸誘導体等 >

本発明の画像記録層には、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画像記録層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約0.1 ~ 約10 質量%であるのが好ましい。

【0141】

< 可塑剤 >

本発明の画像記録層は、機上現像性を向上させるために、可塑剤を含有してもよい。

【0142】

可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカプリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジ

イソデシルフタレート、ジアリルフタレート等のフタル酸エステル類；ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステル等のグリコールエステル類；トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；ジイソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレエート等の脂肪族二塩基酸エステル類；ポリグリシジルメタクリレート、クエン酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル等が好適に挙げられる。

【0143】

可塑剤は、画像記録層に、約30質量%以下の割合で含有させることが好ましい。

10

【0144】

<無機微粒子>

本発明の画像記録層は、表面粗面化による界面接着性の強化、画像部の硬化皮膜強度向上及び非画像部の機上現像性向上のために、無機微粒子を含有してもよい。

【0145】

無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムまたはこれらの混合物が好適に挙げられる。

【0146】

無機微粒子は、平均粒径が5nm~10μmであるのが好ましく、0.5μm~3μmであるのがより好ましい。上記範囲であると、画像記録層中に安定に分散して、画像記録層の膜強度を十分に保持し、印刷時の汚れを生じにくい親水性に優れる非画像部を形成することができる。

20

【0147】

上述したような無機微粒子は、コロイダルシリカ分散物等の市販品として容易に入手することができる。

【0148】

無機微粒子の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、20質量%以下であるのが好ましく、10質量%以下であるのがより好ましい。

【0149】

<低分子親水性化合物>

本発明の画像記録層は、機上現像性向上のため、親水性低分子化合物を含有しても良い。親水性低分子化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジブプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類及びそのエーテル又はエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類及びその塩、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類及びその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類及びその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類及びその塩等が上げられる。

30

【0150】

〔画像記録層の形成〕

本発明の画像記録層は、必要な上記各成分を溶剤に分散、又は溶かして塗布液を調製し、塗布される。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、-ブチルラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独又は混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1~50質量%である

40

50

。

【0151】

本発明の画像記録層は、同一又は異なる上記各成分を同一又は異なる溶剤に分散、又は溶かした塗布液を複数調製し、複数回の塗布、乾燥を繰り返して形成することも可能である。

【0152】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、一般的に $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。この範囲で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

【0153】

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができる。例えば、パーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げられる。

【0154】

〔支持体〕

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体は、特に限定されず、寸度的に安定な板状物であればよい。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）、上述した金属がラミネートされまたは蒸着された紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルムおよびアルミニウム板が挙げられる。中でも、寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が好ましい。また、親水性支持体が特に好ましい。

【0155】

アルミニウム板は、純アルミニウム板、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、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。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、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は10質量%以下であるのが好ましい。本発明においては、純アルミニウム板が好ましいが、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、わずかに異元素を含有するものでもよい。アルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のものを適宜利用することができる。

【0156】

支持体の厚さは $0.1 \sim 0.6 \text{ mm}$ であるのが好ましく、 $0.15 \sim 0.4 \text{ mm}$ であるのがより好ましく、 $0.2 \sim 0.3 \text{ mm}$ であるのが更に好ましい。

【0157】

アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化処理、陽極酸化処理等の表面処理を施すのが好ましい。表面処理により、親水性の向上および画像記録層と支持体との密着性の確保が容易になる。アルミニウム板を粗面化処理するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための界面活性剤、有機溶剤、アルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

【0158】

アルミニウム板表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的粗面化処理、電気化学的粗面化処理（電気化学的に表面を溶解させる粗面化処理）、化学的粗面化処理（化学的に表面を選択溶解させる粗面化処理）が挙げられる。

【0159】

機械的粗面化処理の方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。

【0160】

10

20

30

40

50

電気化学的粗面化処理の方法としては、例えば、塩酸、硝酸等の酸を含有する電解液中で交流または直流により行う方法が挙げられる。また、特開昭54-63902号公報に記載されているような混合酸を用いる方法も挙げられる。

【0161】

粗面化処理されたアルミニウム板は、必要に応じて、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液を用いてアルカリエッチング処理を施され、更に、中和処理された後、所望により、耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施される。

【0162】

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成させる種々の電解質の使用が可能である。一般的には、硫酸、塩酸、シュウ酸、クロム酸またはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

10

【0163】

陽極酸化処理の条件は、用いられる電解質により種々変わるので一概に特定することはできないが、一般的には、電解質濃度1~80質量%溶液、液温5~70、電流密度5~60 A/dm²、電圧1~100V、電解時間10秒~5分であるのが好ましい。形成される陽極酸化皮膜の量は、1.0~5.0 g/m²であるのが好ましく、1.5~4.0 g/m²であるのがより好ましい。この範囲で、良好な耐刷性と平版印刷版の非画像部の良好な耐傷性が得られる。

【0164】

陽極酸化処理を施した後、必要に応じて、アルミニウム板の表面に親水化処理を施す。親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号および同第3,902,734号の各明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケート法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウム等の水溶液で浸せき処理し、または電解処理する。そのほかに、特公昭36-22063号公報に記載されているフッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号および同第4,689,272号の各明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が挙げられる。

20

【0165】

支持体は、中心線平均粗さが0.10~1.2 μmであるのが好ましい。この範囲で、画像記録層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られる。

30

【0166】

また、支持体の色濃度としては、反射濃度値として0.15~0.65であるのが好ましい。この範囲で、画像露光時のハレーション防止による良好な画像形成性と現像後の良好な検版性が得られる。

【0167】

〔バックコート〕

支持体に表面処理を施した後または下塗層を形成させた後、必要に応じて、支持体の裏面にバックコートを設けることができる。

【0168】

バックコートとしては、例えば、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、特開平6-35174号公報に記載されている有機金属化合物または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好適に挙げられる。中でも、Si(OC₂H₅)₄、Si(OC₃H₇)₄、Si(OC₄H₉)₄等のケイ素のアルコキシ化合物を用いるのが、原料が安価で入手しやすい点で好ましい。

40

【0169】

〔保護層〕

本発明の平版印刷方法に用いられる本発明の平版印刷版原版においては、画像記録層における傷等の発生防止、酸素遮断、高照度レーザー露光時のアブレーション防止のため、

50

必要に応じて、画像記録層の上に保護層を設けることができる。

【0170】

本発明においては、通常、露光を大気中で行うが、保護層は、画像記録層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素、塩基性物質等の低分子化合物の画像記録層への混入を防止し、大気中での露光による画像形成反応の阻害を防止する。従って、保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、更に、露光に用いられる光の透過性が良好で、画像記録層との密着性に優れ、かつ、露光後の機上現像処理工程で容易に除去することができるものであるのが好ましい。このような特性を有する保護層については、以前より種々検討がなされており、例えば、米国特許第3、458、311号明細書および特開昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

10

【0171】

保護層に用いられる材料としては、例えば、比較的、結晶性に優れる水溶性高分子化合物が挙げられる。具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸等の水溶性ポリマーが挙げられる。

中でも、ポリビニルアルコール(PVA)を主成分として用いると、酸素遮断性、現像除去性等の基本的な特性に対して最も良好な結果を与える。ポリビニルアルコールは、保護層に必要な酸素遮断性と水溶性を与え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、エーテルまたはアセタールで置換されていてもよく、一部が他の共重合成分を有していてもよい。

20

【0172】

ポリビニルアルコールの具体例としては、71~100%加水分解された分子量300~2400の範囲のものが好適に挙げられる。具体的には、例えば、(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が挙げられる。

【0173】

保護層の成分(PVAの選択、添加剤の使用等)、塗布量等は、酸素遮断性および現像除去性のほか、カブリ性、密着性、耐傷性等を考慮して適宜選択される。一般には、PVAの加水分解率が高いほど(即ち、保護層中の未置換ビニルアルコール単位含有率が高いほど)、また、膜厚が厚いほど、酸素遮断性が高くなり、感度の点で好ましい。また、製造時および保存時の不要な重合反応の発生、画像露光時の不要なカブリ、画線の太り等を防止するためには、酸素透過性が高くなりすぎないことが好ましい。従って、25、1気圧下における酸素透過性Aが0.2 A 20(cc/m²·day)であることが好ましい。

30

【0174】

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

40

【0175】

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

【0176】

保護層の膜厚は、0.1~5μmが適当であり、特に0.2~2μmが好適である。

50

【0177】

また、保護層の画像部との密着性、耐傷性等も平版印刷版原版の取り扱い上、極めて重要である。即ち、水溶性高分子化合物を含有するため親水性である保護層を、親油性である画像記録層に積層すると、接着力不足による保護層のはく離が生じやすく、はく離部分において、酸素による重合阻害に起因する膜硬化不良等の欠陥を引き起こすことがある。

【0178】

これに対して、画像記録層と保護層との間の接着性を改良すべく、種々の提案がなされている。例えば、特開昭49-70702号公報および英国特許出願公開第1303578号明細書には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョン、水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体等を20~60質量%混合させ、画像記録層上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明においては、これらの公知の技術をいずれも用いることができる。保護層の塗布方法については、例えば、米国特許第3,458,311号明細書および特開昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

【0179】

更に、保護層には、他の機能を付与することもできる。例えば、露光に用いられる赤外線透過性に優れ、かつ、それ以外の波長の光を効率よく吸収しうる、着色剤(例えば、水溶性染料)の添加により、感度低下を引き起こすことなく、セーフライト適性を向上させることができる。

【0180】

〔平版印刷方法〕

本発明の平版印刷方法においては、上述した本発明の平版印刷版原版を、赤外線レーザーで画像様に露光する。

【0181】

本発明に用いられる赤外線レーザーは、特に限定されないが、波長760~1200nmの赤外線を放射する固体レーザーおよび半導体レーザーが好適に挙げられる。赤外線レーザーの出力は、100mW以上であるのが好ましい。また、露光時間を短縮するため、マルチビームレーザーデバイスを用いるのが好ましい。

【0182】

1画素あたりの露光時間は、20μ秒以内であるのが好ましい。また、照射エネルギー量は、10~300mJ/cm²であるのが好ましい。

【0183】

本発明の平版印刷方法においては、上述したように、本発明の平版印刷版原版を赤外線レーザーで画像様に露光した後、なんらの現像処理工程を経ることなく油性インキと水性成分とを供給して印刷する。

【0184】

具体的には、支持体上に、下塗り層と、重合開始剤、重合性化合物および赤外線吸収剤を含み印刷インキまたは湿し水により除去可能な画像記録層とをこの順に有し、前記下塗り層が、エチレン不飽和結合と支持体表面に吸着する官能基とを有する化合物を含む平版印刷版原版を、印刷機に装着し、レーザーで画像様に露光するか、あるいは、レーザーで画像様に露光してから印刷機に装着した後、平版印刷版原版に印刷インキと湿し水とを供給して、印刷インキまたは湿し水により画像記録層の未露光部分を除去し、印刷する平版印刷方法等が挙げられる。

【0185】

平版印刷版原版を赤外線レーザーで画像様に露光した後、湿式現像処理工程等の現像処理工程を経ることなく水性成分(湿し水)と油性インキ(印刷インキ)とを供給して印刷すると、画像記録層の露光部においては、露光により硬化した画像記録層が、親油性表面を有する油性インキ受容部を形成する。一方、未露光部においては、供給された水性成分および/または油性インキによって、未硬化の画像記録層が溶解しまたは分散して除去され、その部分に親水性の表面が露出する。

10

20

30

40

50

【0186】

その結果、水性成分は露出した親水性の表面に付着し、油性インキは露光領域の画像記録層に着肉し、印刷が開始される。ここで、最初に版面に供給されるのは、水性成分でもよく、油性インキでもよいが、水性成分が未露光部の画像記録層により汚染されることを防止する点で、最初に油性インキを供給するのが好ましい。水性成分および油性インキとしては、通常の平版印刷用の湿し水と油性インキが用いられる。

【0187】

このようにして、平版印刷版原版はオフセット印刷機上で機上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。

【実施例1】

【0188】

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

【0189】

1. 平版印刷版原版の作製

(1) 支持体の作製

A1: 99.5質量%以上、Fe: 0.30質量%、Si: 0.10質量%、Ti: 0.02質量%、Cu: 0.013質量%を含有し、残部は不可避不純物のJIS A1050アルミニウム合金の溶湯に清浄化処理を施し、鑄造した。清浄化処理としては、溶湯中の水素等の不要なガスを除去するために脱ガス処理し、更に、セラミックチューブフィルタ処理を行った。鑄造法はDC鑄造法で行った。凝固した板厚500mmの鑄塊の表面を10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように550で10時間均質化処理を行った。ついで、400で熱間圧延し、連続焼鈍炉中、500で60秒間、中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、厚さ0.30mmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均粗さRaを0.2 μ mに制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。得られたアルミニウム板を、以下に示す表面処理に供した。

【0190】

まず、アルミニウム板の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50で30秒間、脱脂処理を施し、その後、30質量%硫酸水溶液を用いて50で30秒間、中和及びスマット除去処理を施した。

【0191】

ついで、画像記録層と支持体との密着性を良好にし、かつ、非画像部に保水性を与えるため、粗面化処理を施した。具体的には、間接給電セルに供給された、硝酸1質量%及び硝酸アルミニウム0.5質量%を含有する水溶液(液温45)中を、アルミニウム板のウェブを通過させながら、電流密度20A/dm²、duty比1:1の交番波形で、アルミニウム板が陽極時の電気量が240C/dm²となるように電解して、電気化学的粗面化処理を施した。

【0192】

更に、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50で30秒間、エッチング処理を施し、その後、30質量%硫酸水溶液を用いて50で30秒間、中和及びスマット除去処理を施した。

【0193】

その後、耐摩耗性、耐薬品性及び保水性を向上させるために、陽極酸化処理を施した。具体的には、間接給電セルに供給された、20質量%硫酸水溶液(液温35)中を、アルミニウム板のウェブを通過させながら、電流密度14A/dm²の直流で電解して、2.5g/m²の陽極酸化皮膜を形成し、平版印刷版原版の支持体Aを作製した。

〔実施例1〕

上記のようにして得られた支持体Aに、非画像部の親水性を確保するため、1.5質量%3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて70で15秒間、シリケート処理を施した。Siの

10

20

30

40

50

付着量は $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ であった。その後、水洗して、支持体を得た。得られた支持体の中心線平均粗さ R_a は $0.25 \mu\text{m}$ であった。

【0194】

次に、下記組成の下塗り層塗布液(1)を、液量 $7.5 \text{ ml} / \text{m}^2$ となるバーを用いて塗布した後、80、10秒でオープン乾燥した。

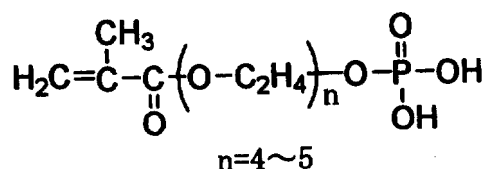
下塗り層塗布液(1)

・水	15 g
・メタノール	135 g
・下記の化合物A	0.72 g

【0195】

10

【化16】



化合物A

20

【0196】

次に、下記組成の画像記録層塗布液(1)をバー塗布した後、100、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 $1.0 \text{ g} / \text{m}^2$ の画像記録層を形成して平版印刷版原版(1)を得た。

【0197】

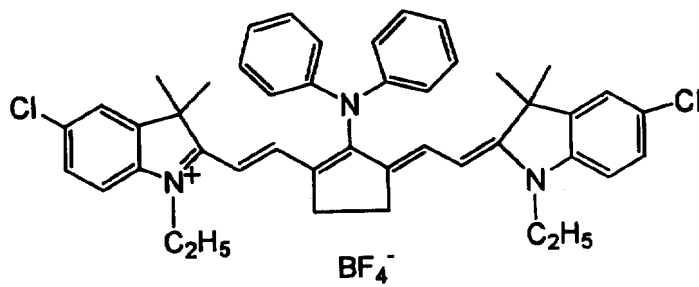
画像記録層塗布液(1)

・下記の赤外線吸収剤(1)	0.05 g
・重合開始剤(本明細書記載のOS-7)	0.2 g
・下記のバインダーポリマー(1)(平均分子量8万)	0.5 g
・重合性化合物	1.0 g
イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート (新中村化学工業(株)製、NKエステルM-315)	
・ピクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩	0.02 g
・下記のフッ素系界面活性剤(1)	0.1 g
・メチルエチルケトン	18.0 g

30

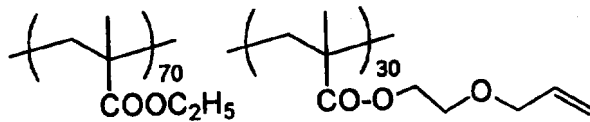
【0198】

【化 1 7】



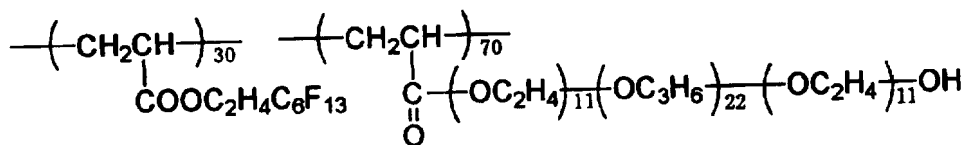
赤外線吸収剤 (1)

10



バインダーポリマー (1)

20



フッ素系界面活性剤 (1)

【0199】

〔実施例 2〕

実施例 1 の下塗り層塗布液 (1) の化合物 A の添加量を 0.72 g から 0.24 g に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で平版印刷版原版 (2) を作製した。

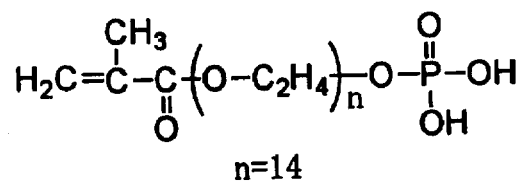
30

〔実施例 3〕

実施例 2 で用いた化合物 A の代わりに化合物 B を用いた以外は、実施例 2 と同様の手順で平版印刷版原版 (3) を作製した。

【0200】

【化 1 8】



n=14

化合物 B

40

【0201】

〔実施例 4〕

実施例 1 の下塗り層塗布液 (1) の化合物 A の添加量を 0.72 g から 0.024 g に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で平版印刷版原版 (4) を作製した。

50

〔実施例 5〕

実施例 1 と同様にシリケート処理し、同じ下塗り層を有する支持体上に、下記組成の画像記録層塗布液 (2) をバー塗布した後、70、60 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0.8 g/m^2 の画像記録層を形成して平版印刷版原版 (5) を得た。

【0202】

画像記録層塗布液 (2)

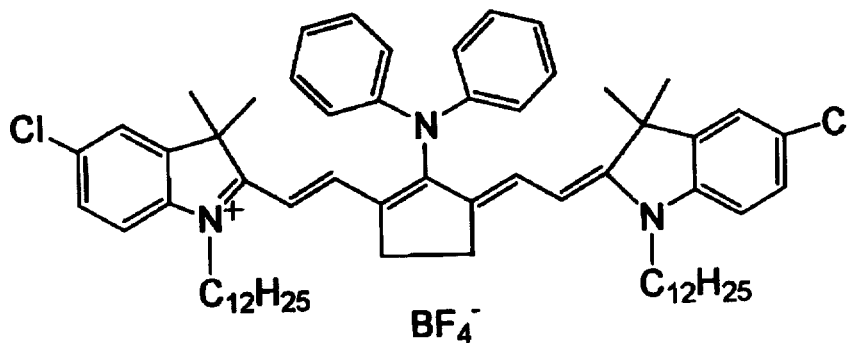
・水	100 g	
・下記のマイクロカプセル (1) (固形分換算で)	5 g	
・重合開始剤 (本明細書記載の OS-7)	0.5 g	
・上記のフッ素系界面活性剤 (1)	0.2 g	10

(マイクロカプセル (1) の合成)

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアネート付加体 (三井武田ケミカル (株) 製、タケネート D-110N) 10 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート (日本化薬 (株) 製、SR444) 3.15 g、下記の赤外線吸収剤 (2) 0.35 g、3-(N,N-ジエチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン (山本化成 (株) 製、ODB) 1 g、及びパイオニン A-41C (竹本油脂 (株) 製) 0.1 g を酢酸エチル 17 g に溶解した。水相成分として PVA-205 の 4 質量% 水溶液 40 g を調製した。油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて 12000 rpm で 10 分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水 25 g に添加し、室温で 30 分攪拌後、40 で 3 時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度を、20 質量% になるように蒸留水を用いて希釈した。平均粒径は $0.3 \mu\text{m}$ であった。

【0203】

【化 19】



赤外線吸収剤 (2)

【0204】

〔実施例 6〕

支持体の作製で得た支持体 A 上に、シリケート処理はしないで、実施例 1 と同じ下塗り層を設けた。ついで、実施例 5 と同様にして画像記録層塗布液 (2) をバー塗布した後、70、60 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 0.8 g/m^2 の画像記録層を形成して平版印刷版原版 (6) を得た。

〔比較例 1〕

下塗り層塗布を行わなかった以外は実施例 1 と同様の手順で平版印刷版原版 (7) を作製した。

〔比較例 2〕

下塗り層塗布を行わなかった以外は実施例 5 と全く同様の手順で平版印刷版原版 (8) を作製した。

〔比較例 3〕

下塗り層塗布を行わなかった以外は実施例 6 と全く同様の手順で平版印刷版原版 (9) を得た。

を作製した。

【0205】

2. 露光及び印刷

得られた平版印刷版原版を水冷式40W赤外線半導体レーザー搭載のCreo社製Trendsetter3244VXにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、解像度2400dpiの条件で画像露光した。ただし実施例5、6および比較例2、3のマイクロカプセル系平版印刷版原版に関しては、出力17W、外面ドラム回転数133rpmの条件で画像露光を行い比較した。

【0206】

得られた露光済み原版を現像処理することなく、ハイデルベルグ社製印刷機SOR-Mのシリンダーに取り付けた。湿し水（EU-3（富士写真フイルム（株）製エッチ液）/水/イソプロピルアルコール=1/89/10（容量比））とTRANS-G(N)墨インキ（大日本インキ化学工業社製）とを用い、湿し水とインキを供給した後、毎時6000枚の印刷速度で印刷を行った。

【0207】

印刷機上で画像記録層の未露光部の除去が完了し、印刷用紙にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性として計測した。

【0208】

機上現像が完了した後、更に印刷を続けた。印刷枚数を増やしていくと徐々に画像記録層が磨耗しインキ受容性が低下するため、印刷用紙におけるインキ濃度が低下した。インキ濃度（反射濃度）が印刷開始時よりも0.1低下したときの印刷枚数を耐刷性として評価した。耐刷性評価の過程でいずれの版の場合も地汚れは生じなかった。

【0209】

上記機上現像性及び耐刷性の評価結果を表1に示す。

【0210】

【表1】

表1 実施例1～6及び比較例1～3

	平版印刷版 原版	画像記録層	下塗り層	耐刷枚数	機上現像 枚数
実施例1	1	画像記録層塗布液（1）	化合物A	40000	40
実施例2	2	画像記録層塗布液（1）	化合物A	20000	40
実施例3	3	画像記録層塗布液（1）	化合物B	20000	25
実施例4	4	画像記録層塗布液（1）	化合物A	10000	40
実施例5	5	画像記録層塗布液（2）	化合物A	10000	20
実施例6	6	画像記録層塗布液（2）	化合物A	7000	50
比較例1	7	画像記録層塗布液（1）	なし	4000	40
比較例2	8	画像記録層塗布液（2）	なし	3000	40
比較例3	9	画像記録層塗布液（2）	なし	3000	300

【0211】

表1から明らかのように、本発明に係わる下塗り層を有する平版印刷版原版は、機上現

像性と耐刷性が共に極めて優れており、両者の両立が可能である。

〔実施例 7〕

化合物 A の塗布量を変化させたプレートを準備し、蛍光 X 線法によって各プレートのリン強度を測定し、化合物 A の塗布量とリン強度の関係を求め、これを検量線とした。

【0212】

下塗り層塗布液 (1) を、液量 7.5 ml/m^2 となるバーを用いて支持体 A に塗布した後、80、10 秒でオープン乾燥し、平版印刷版原版 (7) を作成した。この平版印刷版原版 (7) 上に存在する化合物 A の質量を、蛍光 X 線法を用いて測定し、前記検量線によって化合物 A 量に換算したところ 30 mg/m^2 であった。次に、平版印刷版原版 (7) を水とメタノールの混合溶媒 (質量比 1 : 9) に 10 分間浸漬した後自然乾燥させ、平版印刷版原版 (7) 上に残存した化合物 A の質量を、蛍光 X 線法を用いて測定したところ 28 mg/m^2 であった。また水とメタノールの混合溶媒の代わりにメチルエチルケトンを用い、同様の方法で残存量を測定したところ 28 mg/m^2 であった。

10

【0213】

また、平版印刷版原版 (7) を前記印刷方法にて 500 枚印刷した印刷版の非画像部分に依存した化合物 A の重量を、蛍光 X 線法を用いて測定したところ 27 mg/m^2 であった。これらの結果から化合物 A は支持体に吸着していることが判る。

【0214】

〔実施例 8 ~ 10〕

実施例 1 の下塗り層塗布液 (1) で用いた化合物 A を、下記表 2 に示す化合物に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で平版印刷版原版を作製し、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

20

【0215】

【表 2】

表 2

	画像記録層	下塗り層 化合物	耐刷枚数	機上現像枚数
実施例 10	画像記録層 塗布液 (1)	化合物例 (2)	30000	35
実施例 11	画像記録層 塗布液 (1)	化合物例 (4)	35000	30
実施例 12	画像記録層 塗布液 (1)	化合物例 (10)	30000	30

30

【0216】

〔実施例 11 ~ 13〕

実施例 5 の下塗り層塗布液 (1) で用いた化合物 A を、下記表 3 に示す化合物に変更した以外は、実施例 5 と同様の手順で平版印刷版原版を作製し、実施例 5 と同様の評価を行った。結果を表 3 に示す。

40

【0217】

【表 3】

表 3

	画像記録層	下塗り層 化合物	耐刷枚数	機上現像枚数
実施例 1 1	画像記録層 塗布液 (2)	化合物例 (1)	12000	25
実施例 1 2	画像記録層 塗布液 (2)	化合物例 (1 1)	10000	25
実施例 1 3	画像記録層 塗布液 (2)	化合物例 (2 1)	15000	20

10

【0218】

〔実施例 1 4〕

(画像記録層(3)の形成)

実施例 1 で作成した支持体上に、下記組成の下塗り層塗布液を、液量 $7.5 \text{ ml} / \text{m}^2$ となるバーを用いて塗布した後、80、10秒でオープン乾燥した。

下塗り層塗布液

・水	15 g
・メタノール	135 g
・化合物 A	0.72 g

20

【0219】

次に、下塗り層を塗布した支持体上に、下記組成の画像記録層塗布液(3)をバー塗布した後、70、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 $0.9 \text{ g} / \text{m}^2$ の画像記録層を形成して平版印刷版原版を作製した。

画像記録層塗布液(3)

水	40 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	50 g
メチルエチルケトン	10 g
下記の赤外線吸収染料(3)	0.15 g
平均分子量 8 万の下記バインダーポリマー(2)	0.5 g
マイクロカプセル分散液	(固形分換算で) 5 g
実施例 1 で用いた重合開始剤(1)	0.5 g
実施例 1 で用いたフッ素系界面活性剤(1)	0.1 g

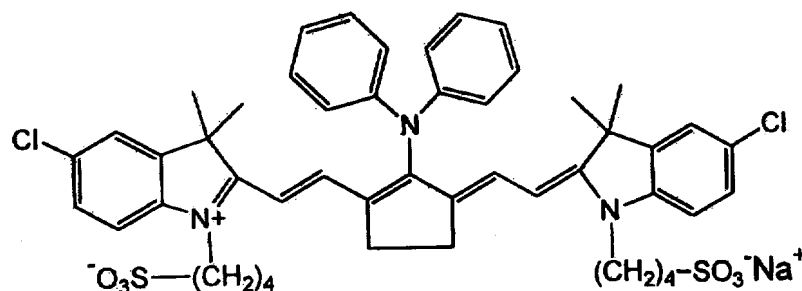
30

【0220】

【化 2 0】

赤外線吸収剤(3)

40

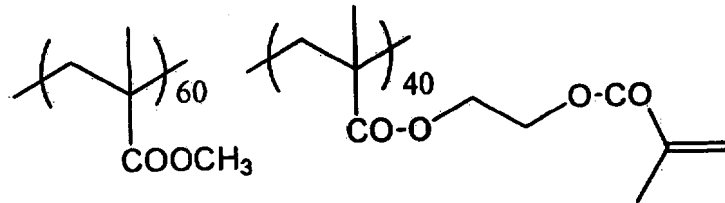


50

【0221】

【化21】

バインダーポリマー (2)



10

【0222】

〔実施例15～18〕

実施例14の下塗り層塗布液で用いた化合物Aを、下記表4に示す化合物に変更した以外は、実施例14と同様の手順で平版印刷版原版を作製した。

実施例14～18で作製した平版印刷版原版について、実施例1と同様の評価を行った。結果を表4に示す。

【0223】

【表4】

20

表4

	画像記録層	下塗り層 化合物	耐刷枚数	机上現像枚数
実施例14	画像記録層 塗布液(3)	(A)	45000	20
実施例15	画像記録層 塗布液(3)	化合物例 (1)	25000	15
実施例16	画像記録層 塗布液(3)	化合物例 (5)	30000	20
実施例17	画像記録層 塗布液(3)	化合物例 (15)	35000	20
実施例18	画像記録層 塗布液(3)	化合物例 (26)	30000	20

30

フロントページの続き

(72)発明者 牧野 直憲

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 光本 知由

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AB03 AC08 AD01 BC32 BC42 BC51 CA18 CA23 CA26 CA28
CA48 CB14 DA35 FA03
2H096 AA08 BA05 BA16 BA20 CA05 EA04
2H114 AA04 AA22 AA23 AA28 BA02 BA10 DA04 DA47 DA74 EA03
EA08 GA01