

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5331288号
(P5331288)

(45) 発行日 平成25年10月30日(2013.10.30)

(24) 登録日 平成25年8月2日(2013.8.2)

(51) Int.Cl.	F 1	
B 4 1 N 1/14 (2006.01)	B 4 1 N	1/14
B 4 1 C 1/055 (2006.01)	B 4 1 C	1/055 5 0 1
B 4 1 M 1/06 (2006.01)	B 4 1 M	1/06
G 0 3 C 1/73 (2006.01)	G 0 3 C	1/73 5 0 3
G 0 3 F 7/00 (2006.01)	G 0 3 F	7/00 5 0 3
請求項の数 6 (全 90 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2005-112346 (P2005-112346)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成17年4月8日(2005.4.8)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2006-117629 (P2006-117629A)	(74) 代理人	100151194 弁理士 尾澤 俊之
(43) 公開日	平成18年5月11日(2006.5.11)	(74) 代理人	100164758 弁理士 長谷川 博道
審査請求日	平成20年2月5日(2008.2.5)	(72) 発明者	柿野 竜輝 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
(31) 優先権主張番号	特願2004-115121 (P2004-115121)	(72) 発明者	大橋 秀和 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
(32) 優先日	平成16年4月9日(2004.4.9)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2004-275449 (P2004-275449)		
(32) 優先日	平成16年9月22日(2004.9.22)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

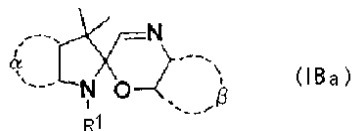
(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版および平版印刷方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に、(1) 赤外線吸収剤、(2) pKaが1.1以下の酸基を発生する基を有する下記一般式(I Ba)で表されるスピロオキサジンフォトクロミック化合物、(3) ラジカル重合性化合物およびラジカル重合開始剤を含有する画像記録層を有することを特徴とする平版印刷版原版。

【化101】



(式(I Ba)中、R¹は置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基を表し、およびはそれぞれ結合する炭素原子と共に形成される環を構成する原子団で、アリール基から水素を1つ除いて得られる2価の連結基を表し、上記pKaが1.1以下の酸基を発生する基がスルホン酸基を発生する基であり、当該スルホン酸基を発生する基がスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩、トリブチルアンモニウム塩、スルホニウム塩もしくはロードニウム塩であり、当該スルホン酸基を発生する基は上記R¹に置換している。)

【請求項2】

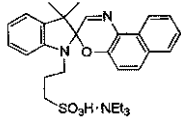
前記R¹で表されるアルキル基が、置換n-プロピル基もしくは置換n-ブチル基であるこ

とを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

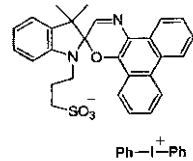
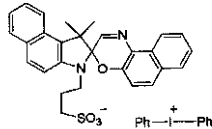
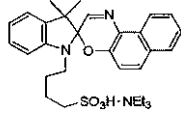
【請求項 3】

前記一般式 (I Ba) で表されるスピロオキサジンフォトクロミック化合物が、下記式で表される化合物から選択されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の平版印刷版原版。

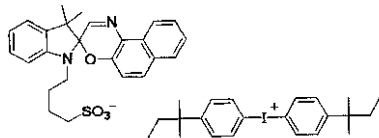
【化 1 0 2】



10



20

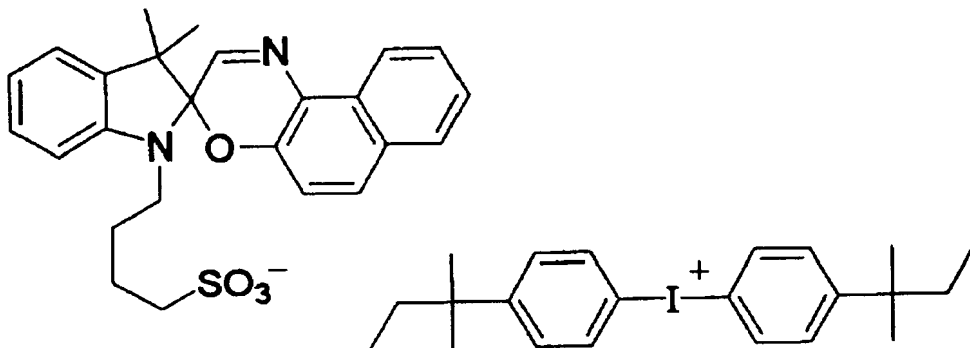


【請求項 4】

前記一般式 (I Ba) で表されるスピロオキサジンフォトクロミック化合物が下記式で表される化合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の平版印刷版原版。

30

【化 1 0 3】



40

【請求項 5】

前記画像記録層が、赤外線レーザー露光により画像記録可能であり、画像記録後に現像処理工程を経ることなく印刷機に装着することにより印刷可能な層であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 6】

請求項 5 に記載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に印刷機に装着し、該平版印刷版原版に印刷インキと湿し水とを供給して、画像記録層の赤外線レー

50

ザー未露光部分を除去することを特徴とする平版印刷版原版の製版方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、画像露光後、視認性の良好な焼き出し画像が得られる画像記録材料、平版印刷版原版、および、該平版印刷版原版を用い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

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また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。

20

【0003】

従来の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また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。

【0004】

これに対して、湿式処理を不要化する無処理（無現像）型としては、露光により湿し水又はインキに対する親和性が表面で変化する画像記録層を有し、画像記録層の除去を伴わずに印刷可能な平版印刷版原版が提案されている。

30

【0005】

また、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。

機上現像の具体的方法としては、例えば、湿し水、インキ溶剤または湿し水とインキとの乳化物に溶解しまた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、印刷機のローラー類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または画像記録層と支持体との接着力を弱めた後、ローラー類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。

40

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、平版印刷版原版の赤外線レーザー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（通常は印刷インキおよび/または湿し水）を接触させることにより、平版印刷版原版の赤外線レーザー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および工程を指す。

【0006】

しかしながら、従来の紫外線や可視光を利用する画像記録方式の画像記録層を用いた場合、露光後も画像記録層が定着しないため、例えば、印刷機に装着するまでの間に、露光後の平版印刷版原版を完全に遮光状態または恒温条件で保存するといった、手間のかかる

50

方法を採る必要があった。

【0007】

一方、近年、画像情報をコンピュータで電子的に処理し、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・プレート技術が注目されてきている。したがって、このような技術に適應した平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。

【0008】

上述したように、近年、製版作業の簡素化、乾式化および無処理化は、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。

【0009】

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手段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。

従来の製版方法では、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露光を行い、画像記録層における光化学反応による像露光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、形態また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。したがって、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。従って、このような画像記録層は感光・感熱層とも呼ばれる。

【0010】

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、および、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。したがって、例えば、高出力レーザーを用いた露光により不溶化また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露光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ような印刷システムが可能となる。よって、ヒートモード記録を利用すれば、機上現像に好適に用いられる平版印刷版原版を得ることも可能となると期待される。

【0011】

これに対して、例えば、特許文献1には、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記載されている。この特許文献1には、上記平版印刷版原版を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、湿し水および/またはインキにより機上現像することが可能である旨記載されている。

しかし、上記のような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、画像強度が弱く、耐刷性が不十分であることがわかった。

【0012】

そのため、重合反応を利用して耐刷性を改良することが提案されている。例えば、特許文献2には、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(感熱層)を有する平版印刷版原版が記載されている。さらに、特許文献3には、支

10

20

30

40

50

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画像記録層（感光層）を設けた平版印刷版原版が記載されている。

【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2002-287334号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

一般に、印刷版を印刷機に取り付ける前工程として、印刷版が目的どおりの画像記録をされているか、何色のインキ用の版であるかなど、印刷版上の画像を検査、識別する作業が行われる。現像処理工程を伴う、通常の平版印刷版原版は、一般に画像記録層を着色しておくことで、製版後（現像処理後）、印刷前（印刷機に印刷版を取り付ける前）に、画像を確認することは容易である。

10

しかし、印刷前に、現像処理工程を伴わない、機上現像型または無処理（無現像）型の平版印刷版原版では、印刷版を印刷機に取り付ける段階では、印刷版上に画像がなく、版の識別ができない。そのため、作業ミスを起こす場合もあった。特に、多色印刷において見当合わせの目印となるトンボ（レジスターマーク）が鮮明に描き込まれているかどうか判別できるか否かは印刷作業にとって重要である。本発明はこの課題を解決するものである。

【0014】

20

すなわち、本発明の目的は、赤外線レーザーで画像状に加熱又は光照射した段階で版の識別が容易にできる大きな視認性を有する焼き出し画像を可能とする機上現像型または無処理（無現像）型の平版印刷版原版を提供することである。また、本発明の別の目的は、かかる機上現像型の平版印刷版原版の製版方法、およびこの平版印刷版原版を用いた平版印刷方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、赤外線吸収剤とフォトリソミック化合物を用いることによって直接色変化をさせ、大きな視認性の焼き出し画像を得ることができることを見出した。また、本発明者らは、特定の構造を有する新規のフォトリソミック化合物が、大きな視認性の焼き出し画像の形成に有効であることを見出した。これらの発見に基づいて本発明は達成された。

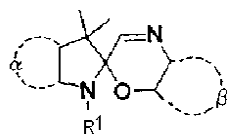
30

【0016】

即ち、本発明は以下のとおりである。

< 1 > 支持体上に、(1)赤外線吸収剤、(2)pKaが11以下の酸基を発生する基を有する下記一般式(I Ba)で表されるスピロオキサジンフォトリソミック化合物、(3)ラジカル重合性化合物およびラジカル重合開始剤を含有する画像記録層を有することを特徴とする平版印刷版原版。

【化104】



(I Ba)

40

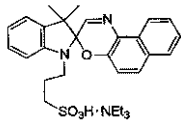
(式(I Ba)中、R¹は置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基を表し、およびはそれぞれ結合する炭素原子と共に形成される環を構成する原子団で、アリール基から水素を1つ除いて得られる2価の連結基を表し、上記pKaが11以下の酸基を発生する基がスルホン酸基を発生する基であり、当該スルホン酸基を発生する基がスルホン酸のトリエチルアンモニウム塩、トリブチルアンモニウム塩、スルホニウム塩もしくはヨードニウム塩であり、当該スルホン酸基を発生する基は上記R¹に置換している。)

50

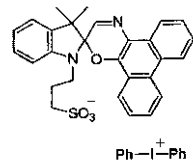
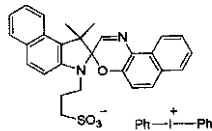
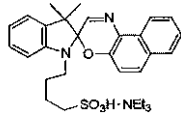
< 2 > 前記 R¹ で表されるアルキル基が、置換n-プロピル基もしくは置換n-ブチル基であることを特徴とする前記 < 1 > に記載の平版印刷版原版。

< 3 > 前記一般式 (I Ba) で表されるスピロオキサジンフォトクロミック化合物が、下記式で表される化合物から選択されることを特徴とする前記 < 1 > 又は < 2 > に記載の平版印刷版原版。

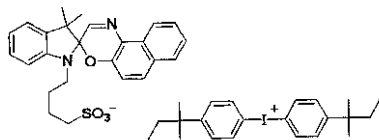
【化 1 0 5】



10



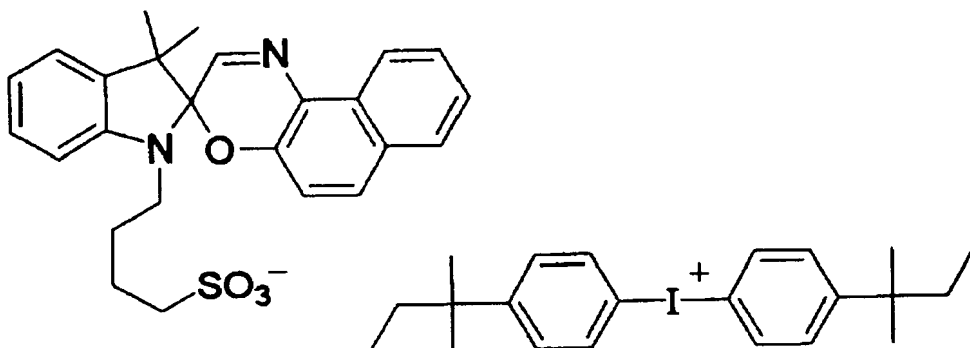
20



< 4 > 前記一般式 (I Ba) で表されるスピロオキサジンフォトクロミック化合物が下記式で表される化合物であることを特徴とする前記 < 3 > に記載の平版印刷版原版。

30

【化 1 0 6】



40

< 5 > 前記画像記録層が、赤外線レーザー露光により画像記録可能であり、画像記録後に現像処理工程を経ることなく印刷機に装着することにより印刷可能な層であることを特徴とする前記 < 1 > ~ < 4 > のいずれか一項に記載の平版印刷版原版。

< 6 > 前記 < 5 > に記載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に印刷機に装着し、該平版印刷版原版に印刷インキと湿し水とを供給して、画像記録層の赤外線レーザー未露光部分を除去することを特徴とする平版印刷版原版的製版方法。

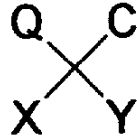
50

本発明は、上記< 1 > ~ < 5 > 記載の平版印刷版原版及び上記< 6 > 記載の平版印刷版原版の製版方法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. 下記一般式 (I) で表される部分構造ならびに p K a が 1 1 以下の酸基、該酸基の誘導体および該酸基を発生する基から選ばれる少なくとも 1 つの基を有する化合物 (A)

【 0 0 1 7 】

【 化 1 】



(I)

10

【 0 0 1 8 】

(式中、 X および Y は、それぞれ独立に、 N、 O および S から選ばれる原子を表し、 Q は C、 N、 O および S から選ばれる原子を表す。)

【 0 0 1 9 】

2. 前記化合物 (A) を含有する画像記録材料。

20

3. さらに、赤外線吸収剤を含有する前記 2 に記載の画像記録材料。

4. 支持体上に、前記化合物 (A) を含有する画像記録層を有する平版印刷版原版。

5. 支持体上に、 (1) 赤外線吸収剤および (2) 前記化合物 (A) を含有する画像記録層を有することを特徴とする平版印刷版原版。

【 0 0 2 0 】

6. 支持体上に、赤外線レーザー露光により画像記録可能な画像記録層を有し、画像記録後に現像処理工程を経ることなく印刷機に装着するか、または、印刷機装着後に画像記録することにより、印刷可能な平版印刷版原版であって、該画像記録層が、 (1) 赤外線吸収剤および (2) 前記化合物 (A) を含有することを特徴とする平版印刷版原版。

7. 支持体上に、 (1) 赤外線吸収剤および (2) フォトクロミック化合物を含有する画像記録層を有することを特徴とする平版印刷版原版。

30

【 0 0 2 1 】

8. 支持体上に、赤外線レーザー露光により画像記録可能な画像記録層を有し、画像記録後に現像処理工程を経ることなく印刷機に装着するか、または、印刷機装着後に画像記録することにより、印刷可能な平版印刷版原版であって、該画像記録層が、 (1) 赤外線吸収剤および (2) フォトクロミック化合物を含有することを特徴とする平版印刷版原版。

9. 前記 (2) フォトクロミック化合物が、スピロピラン、ナフトピラン、スピロオキサジン、フルギド、クロメンおよびジアリールエテン化合物からなる群より選ばれることを特徴とする前記 7 または 8 に記載の平版印刷版原版。

【 0 0 2 2 】

40

10. 該画像記録層が、さらに (3) ラジカル重合性化合物およびラジカル重合開始剤を含有することを特徴とする前記 4 ~ 9 のいずれかに記載の平版印刷版原版。

11. 画像記録層がマイクロゲルを含有することを特徴とする前記 4 ~ 10 のいずれかに記載の平版印刷版原版。

12. ミクロゲルがマイクロカプセルであることを特徴とする前記 11 に記載の平版印刷版原版。

【 0 0 2 3 】

13. 前記 4 ~ 12 のいずれかに記載の平版印刷版原版を、印刷機に装着し、赤外線レーザーで画像様に露光した後、又は赤外線レーザーで画像様に露光した後に印刷機に装着し、該平版印刷版原版に印刷インキと湿し水とを供給して、画像記録層の赤外線レーザー

50

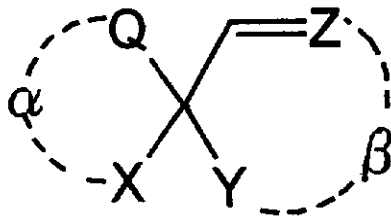
本発明の一般式 (I) で表される部分構造を有する化合物としては、例えば、スピロピラン、スピロオキサジンなどのスピロ化合物、インドリノオキサゾリジン化合物、等が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

スピロ化合物としては、例えば、下記一般式 (I A) で表されるスピロ化合物が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

【 化 4 】



(IA)

10

【 0 0 3 3 】

式 (I A) 中、Q、X、およびYは、式 (I) で表したものと同義である。Zは、C H またはNを表す。は、QおよびXに結合して形成される環を構成する原子団を表す。は、YおよびZに結合して形成される環を構成する原子団を表す。

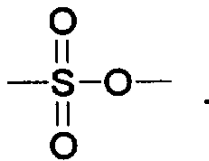
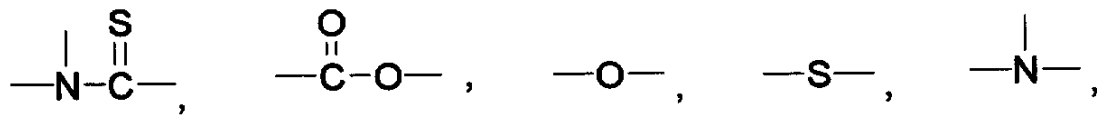
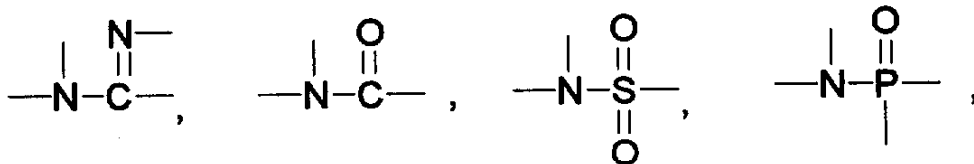
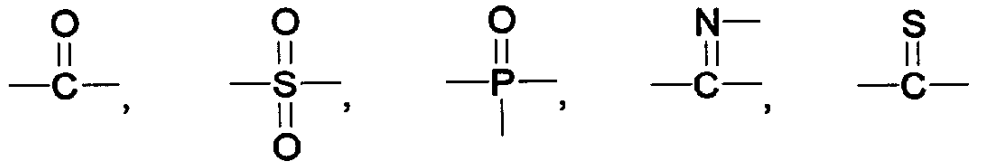
20

【 0 0 3 4 】

式 (I A) において、 、 で表される原子団の具体例としては、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリール基、置換アリール基、およびヘテロアリール基から水素を1つ除いて得られる2価の連結基；ヘテロ原子を有する例えば以下に示す部分構造を有する連結基；または、これら連結基を2つ以上組み合わせたものが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

【化5】



10

20

【0036】

上記のアルキル基及び置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリール基、置換アリール基の具体例としては、以下のものが挙げられる。

30

アルキル基としては炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-ノルボルニル基等を挙げることができる。これらの中では、炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状、ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキル基がより好ましい。

40

【0037】

置換アルキル基は、置換基とアルキレン基との結合により構成され、置換基としては、水素を除く一価の非金属原子団が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N,N-ジアルキルカルバモイルオキシ基、N,N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリー

50

ルスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N - アルキルアシルアミノ基、N - ア
 リールアシルアミノ基、ウレイド基、N' - アルキルウレイド基、N' , N' - ジアルキ
 ルウレイド基、N' - アリールウレイド基、N' , N' - ジアリールウレイド基、N' -
 アルキル - N' - アリールウレイド基、N - アルキルウレイド基、N - アリールウレイド
 基、N' - アルキル - N - アルキルウレイド基、N' - アルキル - N - アリールウレイド
 基、N' , N' - ジアルキル - N - アルキルウレイド基、N' , N' - ジアルキル - N -
 アリールウレイド基、N' - アリール - N - アルキルウレイド基、N' - アリール - N -
 アリールウレイド基、N' , N' - ジアリール - N - アルキルウレイド基、N' , N' -
 ジアリール - N - アリールウレイド基、N' - アルキル - N' - アリール - N - アルキル
 ウレイド基、N' - アルキル - N' - アリール - N - アリールウレイド基、アルコキシカ
 ルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N - アルキル - N - アルコキシカ
 ルボニルアミノ基、N - アルキル - N - アリーロキシカルボニルアミノ基、N - アリール
 - N - アルコキシカルボニルアミノ基、N - アリール - N - アリーロキシカルボニルアミ
 ノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基及びその共役塩基基（以下、カルボキシラ
 ートと称す）、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、
 N - アルキルカルバモイル基、N , N - ジアルキルカルバモイル基、N - アリールカルバ
 モイル基、N , N - ジアリールカルバモイル基、N - アルキル - N - アリールカルバモイ
 ル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリ
 ールスルホニル基、スルホ基（ $-SO_3H$ ）及びその共役塩基基（以下、スルホナト基と
 称す）、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N
 - アルキルスルフィナモイル基、N , N - ジアルキルスルフィナモイル基、N - アリール
 スルフィナモイル基、N , N - ジアリールスルフィナモイル基、N - アルキル - N - アリ
 ールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N - アルキルスルファモイル基、N , N -
 ジアルキルスルファモイル基、N - アリールスルファモイル基、N , N - ジアリールスル
 ファモイル基、N - アルキル - N - アリールスルファモイル基、N - アシルスルファモイ
 ル基及びその共役塩基基、N - アルキルスルホニルスルファモイル基（ $-SO_2NH SO_2$
 (alkyl)）及びその共役塩基基、N - アリールスルホニルスルファモイル基（ $-SO_2N$
 $H SO_2$ (allyl)）及びその共役塩基基、N - アルキルスルホニルカルバモイル基（ $-C$
 $ONH SO_2$ (alkyl)）及びその共役塩基基、N - アリールスルホニルカルバモイル基（
 $-CONH SO_2$ (allyl)）及びその共役塩基基、アルコキシシリル基（ $-Si(Oalkyl)_3$ ）
 及びその共役塩基基、アリーロキシシリル基（ $-Si(Oallyl)_3$ ）、ヒドロキシシリル基（ $-Si(OH)_3$ ）
 及びその共役塩基基、ホスホノ基（ $-PO_3H_2$ ）及びその共役塩基基（以下、
 ホスホナト基と称す）、ジアルキルホスホノ基（ $-PO_3(alkyl)_2$ ）、ジアリールホス
 ホノ基（ $-PO_3(aryl)_2$ ）、アルキルアリールホスホノ基（ $-PO_3(alkyl)(aryl)$ ）
 、モノアルキルホスホノ基（ $-PO_3H(alkyl)$ ）及びその共役塩基基（以後、アルキ
 ルホスホナト基と称す）、モノアリールホスホノ基（ $-PO_3H(aryl)$ ）及びその共役
 塩基基（以後、アリールホスホナト基と称す）、ホスホノオキシ基（ $-OPO_3H_2$ ）及び
 その共役塩基基（以後、ホスホナトオキシ基と称す）、ジアルキルホスホノオキシ基（
 $-OPO_3(alkyl)_2$ ）、ジアリールホスホノオキシ基（ $-OPO_3(aryl)_2$ ）、アルキル
 アリールホスホノオキシ基（ $-OPO_3(alkyl)(aryl)$ ）、モノアルキルホスホノオキ
 シ基（ $-OPO_3H(alkyl)$ ）及びその共役塩基基（以後、アルキルホスホナトオキシ基
 と称す）、モノアリールホスホノオキシ基（ $-OPO_3H(aryl)$ ）及びその共役塩基基
 （以後、アリールホスホナトオキシ基と称す）、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、
 アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0038】

これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ
 、アリール基の具体例としては、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、トリル基、キ
 シリル基、メシチル基、クメニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフ
 ェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エト
 キシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニ

10

20

30

40

50

ル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスホノフェニル基、ホスホナトフェニル基などを挙げる事ができる。また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基、フェニルエチニル基等が挙げられる。

【0039】

好ましい置換アルキル基の具体例としては、クロロメチル基、プロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルブチル基、エトキシカルボニルメチル基、プトキシカルボニルメチル基、アリルオキシカルボニルメチル基、ベンジルオキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルフェニルメチル基、トリクロロメチルカルボニルメチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N,N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホプロピル基、スルホブチル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N,N-ジプロピルスルファモイルプロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスホノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスホノブチル基、ホスホナトヘキシル基、ジエチルホスホノブチル基、ジフェニルホスホノプロピル基、メチルホスホノブチル基、メチルホスホナトブチル基、トリルホスホノヘキシル基、トリルホスホナトヘキシル基、ホスホノオキシプロピル基、ホスホナトオキシブチル基、ベンジル基、フェネチル基、
-メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、および以下に挙げる基等を挙げる事ができる。

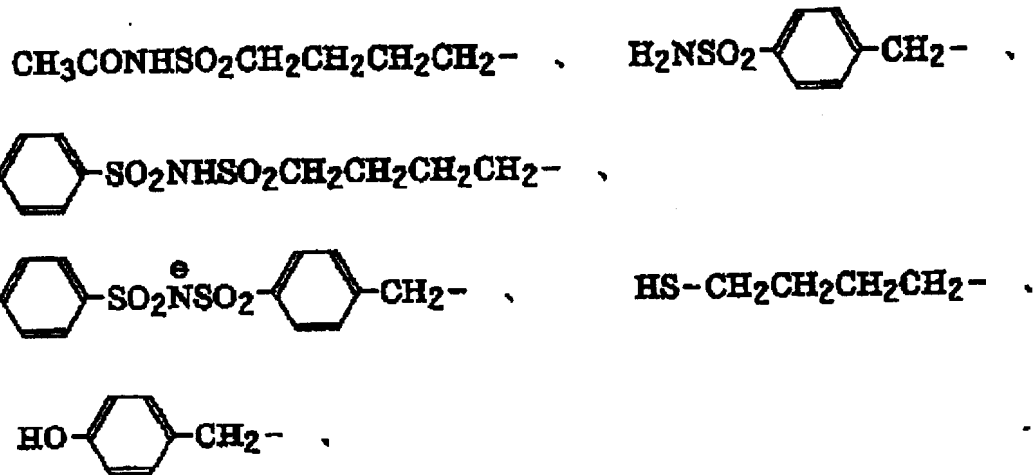
【0040】

10

20

30

【化6】



10

【0041】

アリール基としては1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものをあげることができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナブテニル基、フルオレニル基等を挙げる事ができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

20

【0042】

置換アリール基は、置換基がアリール基に結合したものであり、前述のアリール基の環形成炭素原子上に置換基として、水素を除く一価の非金属原子団を有するものが用いられる。好ましい置換基の例としては前述のアルキル基、置換アルキル基、ならびに、先に置換アルキル基における置換基として示したものを挙げる事ができる。

【0043】

これらの置換アリール基の好ましい具体例としては、ビフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、フルオロフェニル基、クロロメチルフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、メトキシエトキシフェニル基、アリルオキシフェニル基、フノキシフェニル基、メチルチオフェニル基、トリルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、エチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、モルホリノフェニル基、アセチルオキシフェニル基、ベンゾイルオキシフェニル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシフェニル基、N-フェニルカルバモイルオキシフェニル基、アセチルアミノフェニル基、N-メチルベンゾイルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、アリルオキシカルボニルフェニル基、クロロフェノキシカルボニルフェニル基、カルバモイルフェニル基、N-メチルカルバモイルフェニル基、N,N-ジプロピルカルバモイルフェニル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルフェニル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、スルファモイルフェニル基、N-エチルスルファモイルフェニル基、N,N-ジプロピルスルファモイルフェニル基、N-トリルスルファモイルフェニル基、N-メチル-N-(ホスホフェニル)スルファモイルフェニル基、ホスホフェニル基、ホスホナトフェニル基、ジエチルホスホフェニル基、ジフェニルホスホフェニル基、メチルホスホフェニル基、メチルホスホナトフェニル基、トリルホスホフェニル基、トリルホスホナトフェニル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、2-メチルアリルフェニル基、2-メチルプロペニルフェニル基、2-プロピニルフェニル基、2-ブチニルフェニル基、3-ブチニルフェニル基等を挙げる事ができる。

30

40

ヘテロアリール環の好ましい例としては、ピロール環基、フラン環基、チオフェン環基

50

、ベンゾピロール環基、ベソフラン環基、ベンゾチオフェン環基、ピラゾール環基、イソキサゾール環基、イソチアゾール環基、インダゾール環基、ベンゾイソキサゾール環基、ベンゾイソチアゾール環基、イミダゾール環基、オキサゾール環基、チアゾール環基、ベンズイミダゾール環基、ベンズオキサゾール環基、ベンゾチアゾール環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリダジン環基、ピリミジン環基、ピラジン環基、フタラジン環基、キナゾリン環基、キノキサリン環基、アシリジン環基、フェナントリジン環基、カルバゾール環基、プリン環基、ピラン環基、ピペリジン環基、ピペラジン環基、モルホリン環基、インドール環基、インドリジン環基、クロメン環基、シンノリン環基、アクリジン環基、フェノチアジン環基、テトラゾール環基、トリアジン環基、等が挙げられる。

10

また、複素環基は置換基を有していてもよく、ここで導入しうる置換基としては、水素原子以外の一価の非金属原子団からなる基が挙げられる。なお、そのような置換基の例としては、前述したアルキル基、置換アルキル基、ならびに、置換アルキル基における置換基として示したものを挙げる事ができる。

【0044】

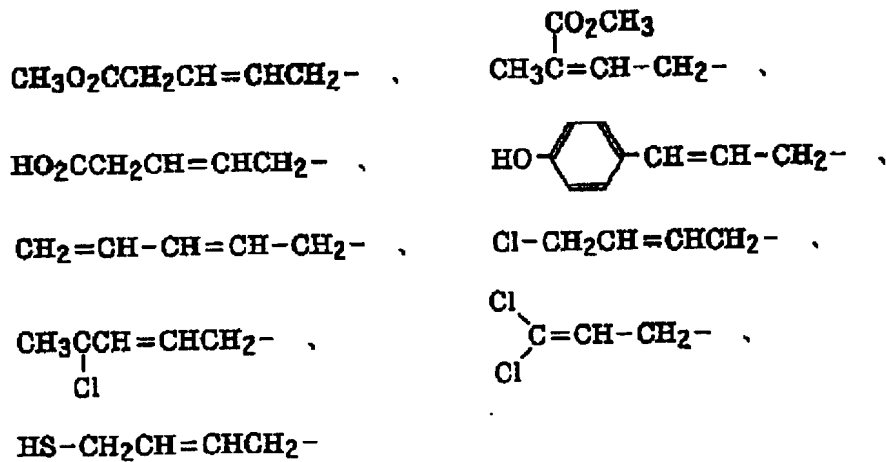
アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。

置換アルケニル基は、置換基がアルケニル基の水素原子と置き換わり結合したものであり、この置換基としては、上述の置換アルキル基における置換基が用いられ、一方アルケニル基は上述のアルケニル基を用いることができる。好ましい置換アルケニル基の例としては、以下に示す基等を挙げる事ができる。

20

【0045】

【化7】



30



40

【0046】

置換アルキニル基は、置換基がアルキニル基の水素原子と置き換わり、結合したものであり、この置換基としては、上述の置換アルキル基における置換基が用いられ、一方アルキニル基は上述のアルキニル基を用いることができる。

【0047】

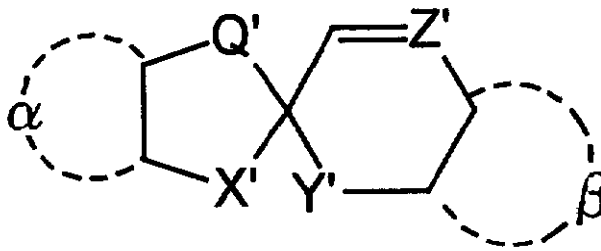
上記一般式(I A)で表されるスピロ化合物のうち、特に好ましくは下記一般式(I B)

50

)で表される化合物である。

【0048】

【化8】



(IB)

10

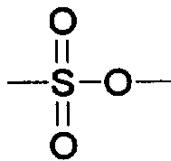
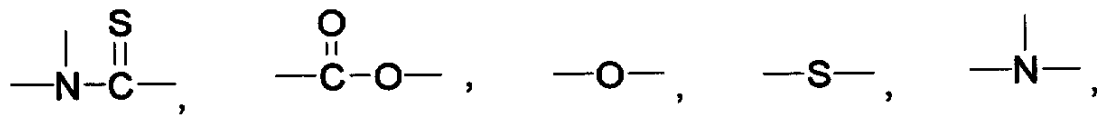
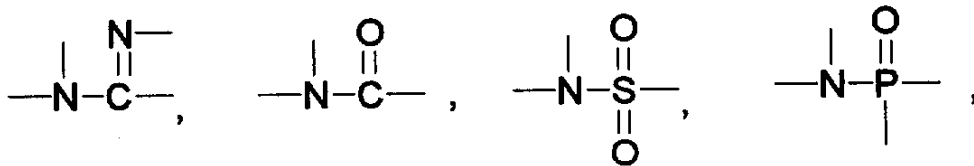
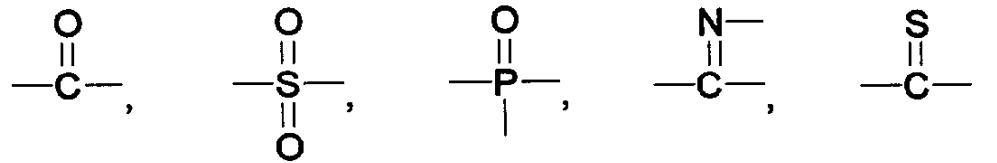
【0049】

式(IB)中、X'はNR¹、OまたはSを表す。ここで、R¹は置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基、置換されていてもよい炭素数2~20のアルケニル基、置換されていてもよい炭素数2~20のアルキニル基、置換されていてもよい炭素数7~20のアラルキル基、または置換されていてもよい炭素数6~19のアリール基を表し、およびはそれぞれ結合する炭素原子と共に形成される環を構成する原子団を表し、具体的には上記したアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アリール基、置換アリール基、およびヘテロアリール基から水素を1つ除いて得られる2価の連結基；ヘテロ原子を有する例えば以下に示す部分構造を有する連結基；または、これら連結基を2つ以上組み合わせたものから選ばれた基を表す。

20

【0050】

【化9】



【0051】

Q'はO、SまたはCR²R³を表わす。Q'がCR²R³を表わす場合、R²、R³が独立の場合は、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数7~20のアラルキル基および炭素数6~19のアリール基から選ばれた置換基を表わし、非独立の場合は、R²とR³で相互に炭素原子を共有し、炭素数3~20の環を形成していてもよい。Y'はN、OまたはSを表し、Z'はCHまたはNを表す。

【0052】

本発明において好適に用いられるスピロピランの具体例としては、例えば1,3,3-トリメチルインドリノ-8'-メトキシベンゾピリロスピラン、1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスピラン、1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロ-8'-メトキシベンゾピリロスピラン、1,3,3-トリメチルインドリノ-5-メトキシ-6'-ニトロベンゾピリロスピラン、1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ブromo-8'-ニトロベンゾピリロスピラン、1,3,3-トリメチルインドリノベンゾピリロスピラン等のベンゾスピロピラン化合物や、1,3,3-トリメチルインドリノ-7'-ニトロナフトピリロスピラン、1,3,3-トリメチルインドリノ-8'-ニトロナフトピリロスピラン、1,3,3-トリメチルインドリノナフトスピロピラン等のナフトスピロピラン化合物、1,3,3-トリメチルインドリノベンゾスピロチオピランなどがあげられる。

【0053】

本発明において好適に用いられるスピロオキサジン化合物の具体的な例としては、1,3,3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2,3'-〔3H〕ピリド〔4,3-f〕〔1,4〕ベンゾオキサジン〕、4-フルオロ-1,3,3-トリメチルスピロ〔2H

10

20

30

40

50

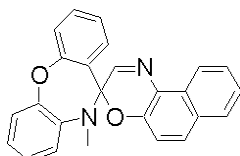
- インドール - 2, 3' - [3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン
 、5-フルオロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]
]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、6-フルオロ-1, 3, 3-ト
 リメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]
]ベンゾオキサジン)、5-クロロ-1, 3, 3-トリメチルスピロ[2H-インドール
 -2, 3'-[3H]ピリド[4, 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、5-プロモ
 -1, 3, 3-トリメチルスピロ[2H-インドール-2, 3'-[3H]ピリド[4,
 3-f][1, 4]ベンゾオキサジン)、1'-メチルジススピロ[シクロヘキサン-1,
 3'-[3H]インドール-2'(1'H), 3"-[3H]ピリド[4, 3-f][1
 , 4]ベンゾオキサジン)、4-フルオロ-1'-メチルジススピロ[シクロヘキサン-1
 , 3'-[3H]インドール-2'(1'H), 3"-[3H]ピリド[4, 3-f][
 1, 4]ベンゾオキサジン)、5-フルオロ-1'-メチルジススピロ[シクロヘキサン-
 1, 3'-[3H]インドール-2'(1'H), 3"-[3H]ピリド[4, 3-f]
][1, 4]ベンゾオキサジン)、6-フルオロ-1'-メチルジススピロ[シクロヘキサン
 -1, 3'-[3H]インドール-2'(1'H), 3"-[3H]ピリド[4, 3-f
][1, 4]ベンゾオキサジン)、5-クロロ-1'-メチルジススピロ[シクロヘキサン
 -1, 3'-[3H]インドール-2'(1'H), 3"-[3H]ピリド[4, 3-f
][1, 4]ベンゾオキサジン)、5-プロモ-1'-メチルジススピロ[シクロヘキサン
 -1, 3'-[3H]インドール-2'(1'H), 3"-[3H]ピリド[4, 3-f
][1, 4]ベンゾオキサジン)、および以下に示す化合物等が挙げられる。

10

20

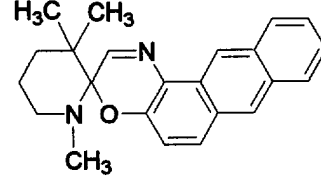
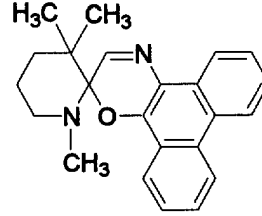
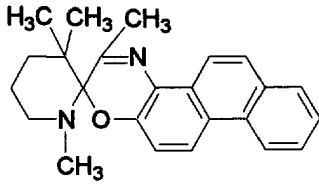
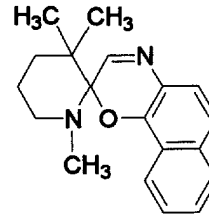
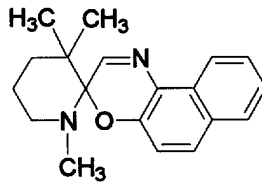
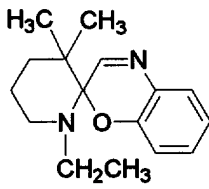
【0054】

【化10】

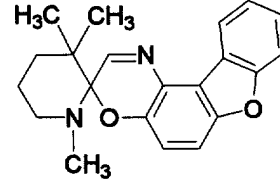
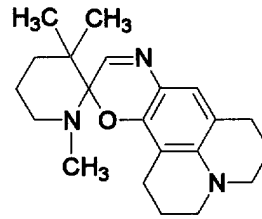
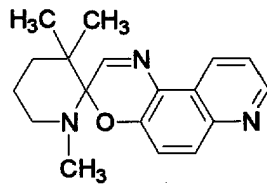


【0055】

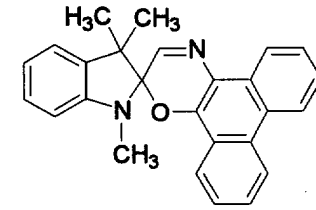
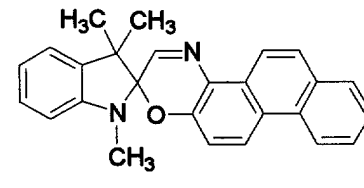
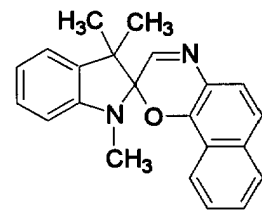
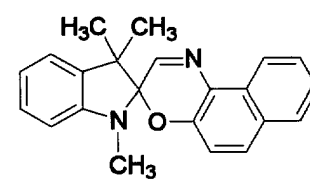
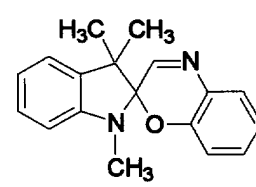
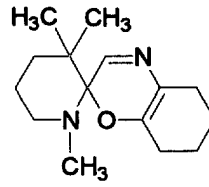
【化 1 1】



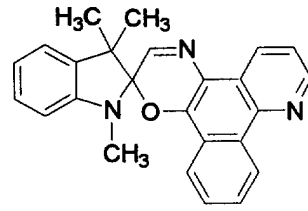
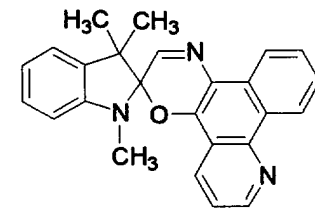
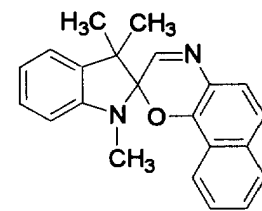
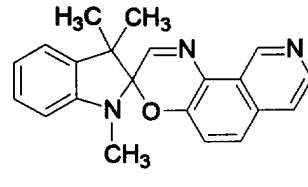
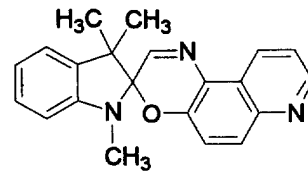
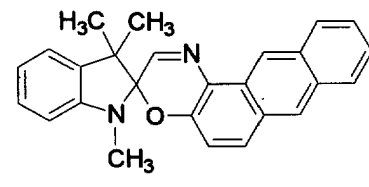
10



20



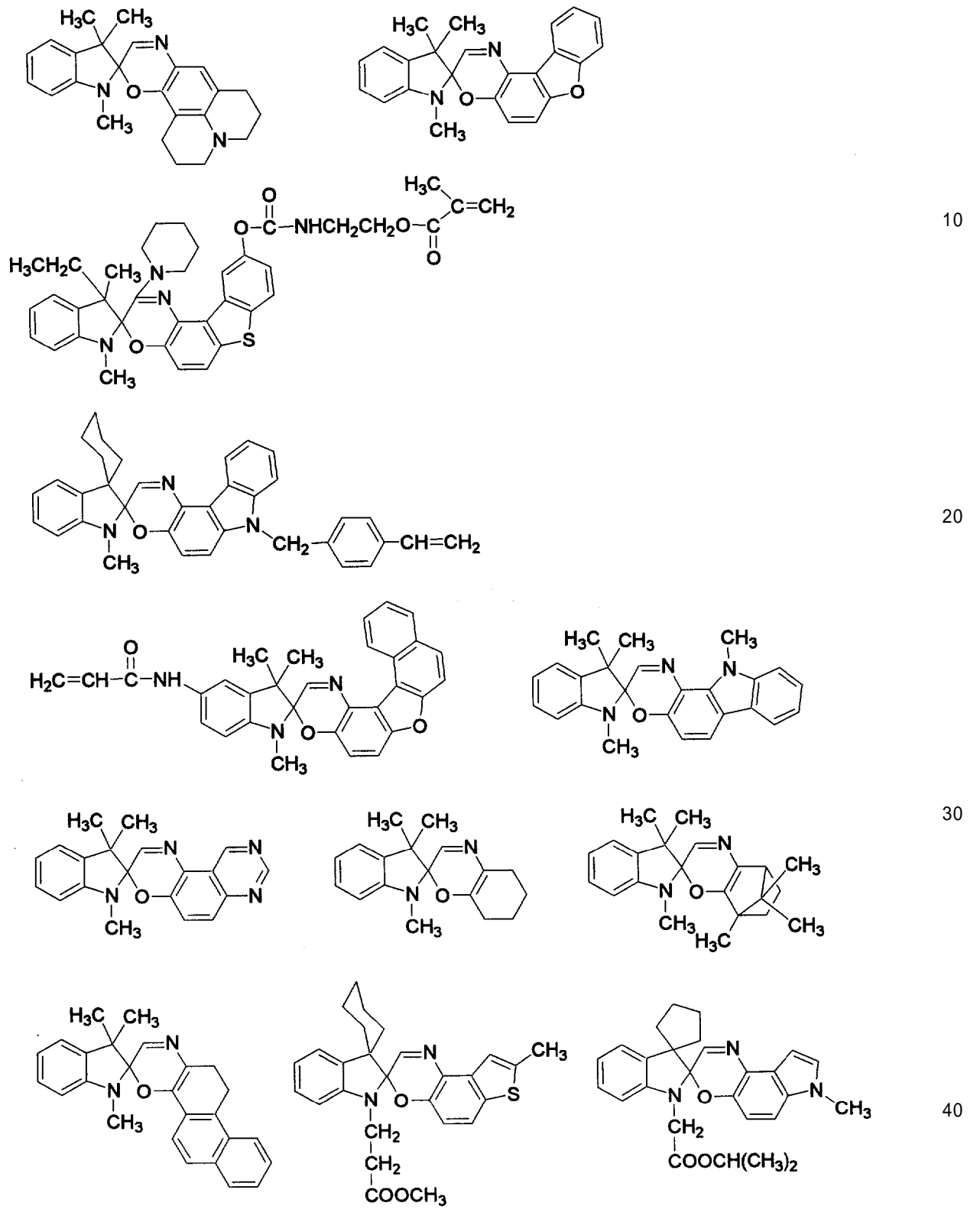
30



40

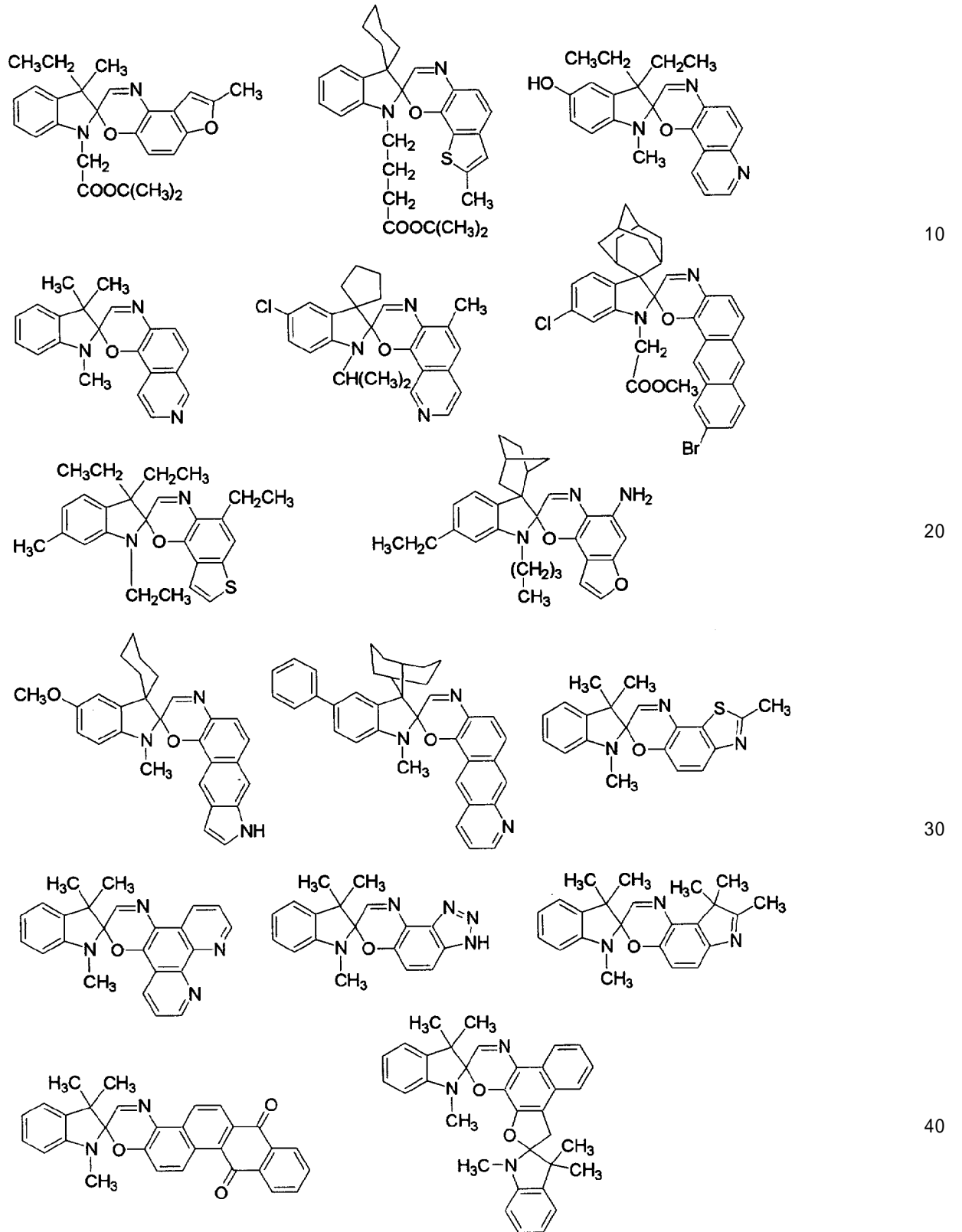
【 0 0 5 6 】

【化 1 2】



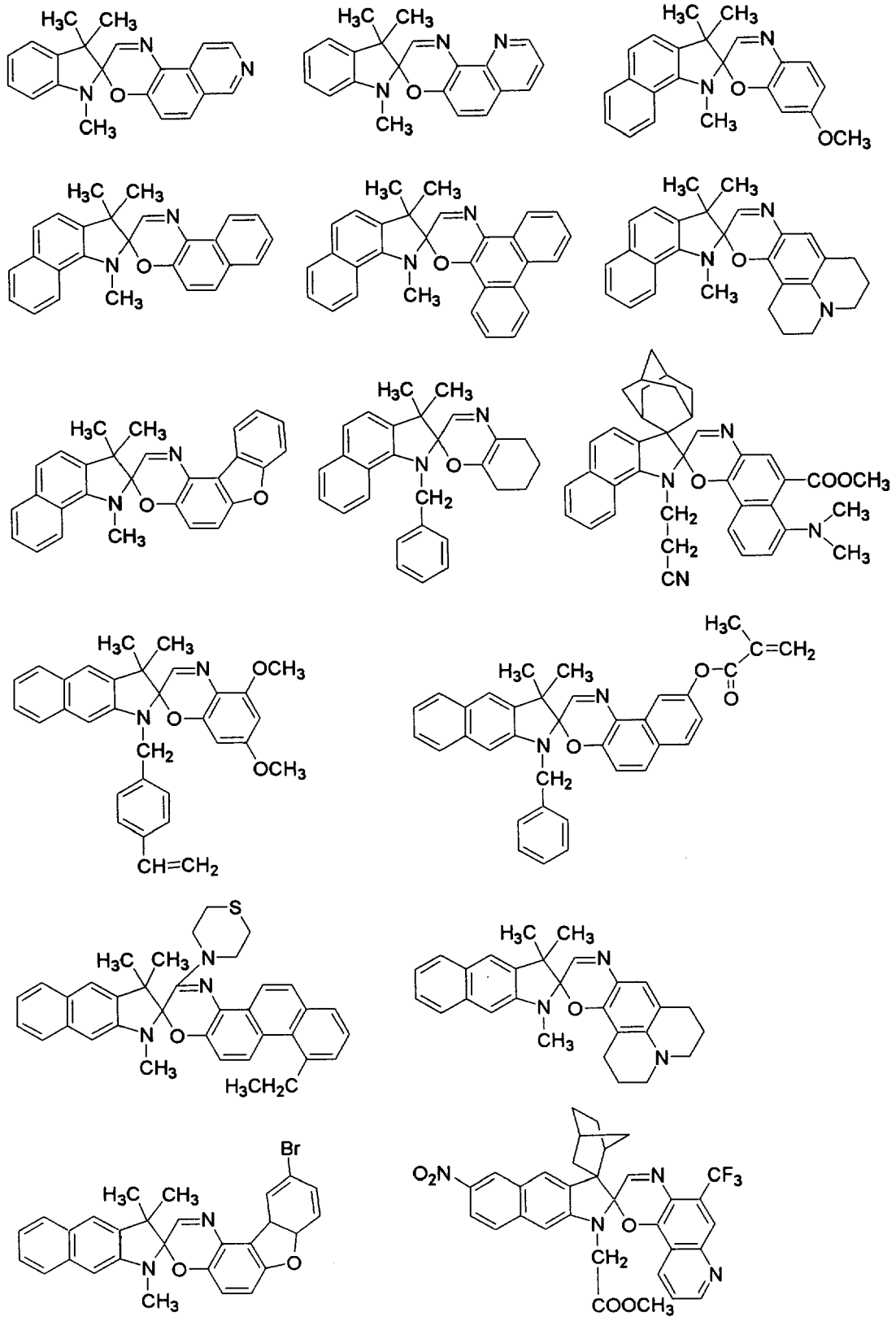
【 0 0 5 7】

【化 1 3】

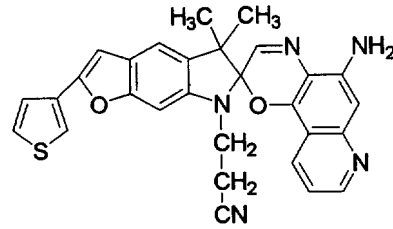
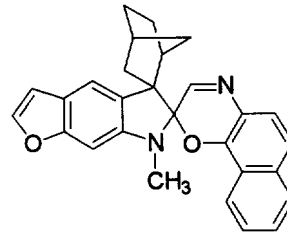
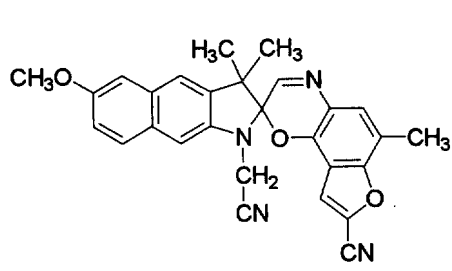


【 0 0 5 8 】

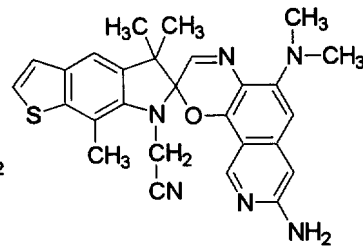
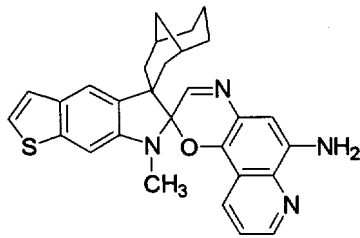
【化 1 4】



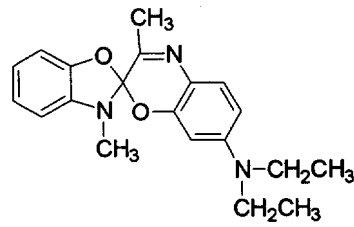
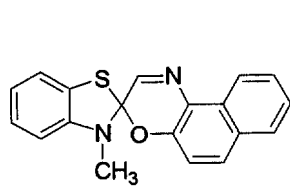
【化 1 5】



10



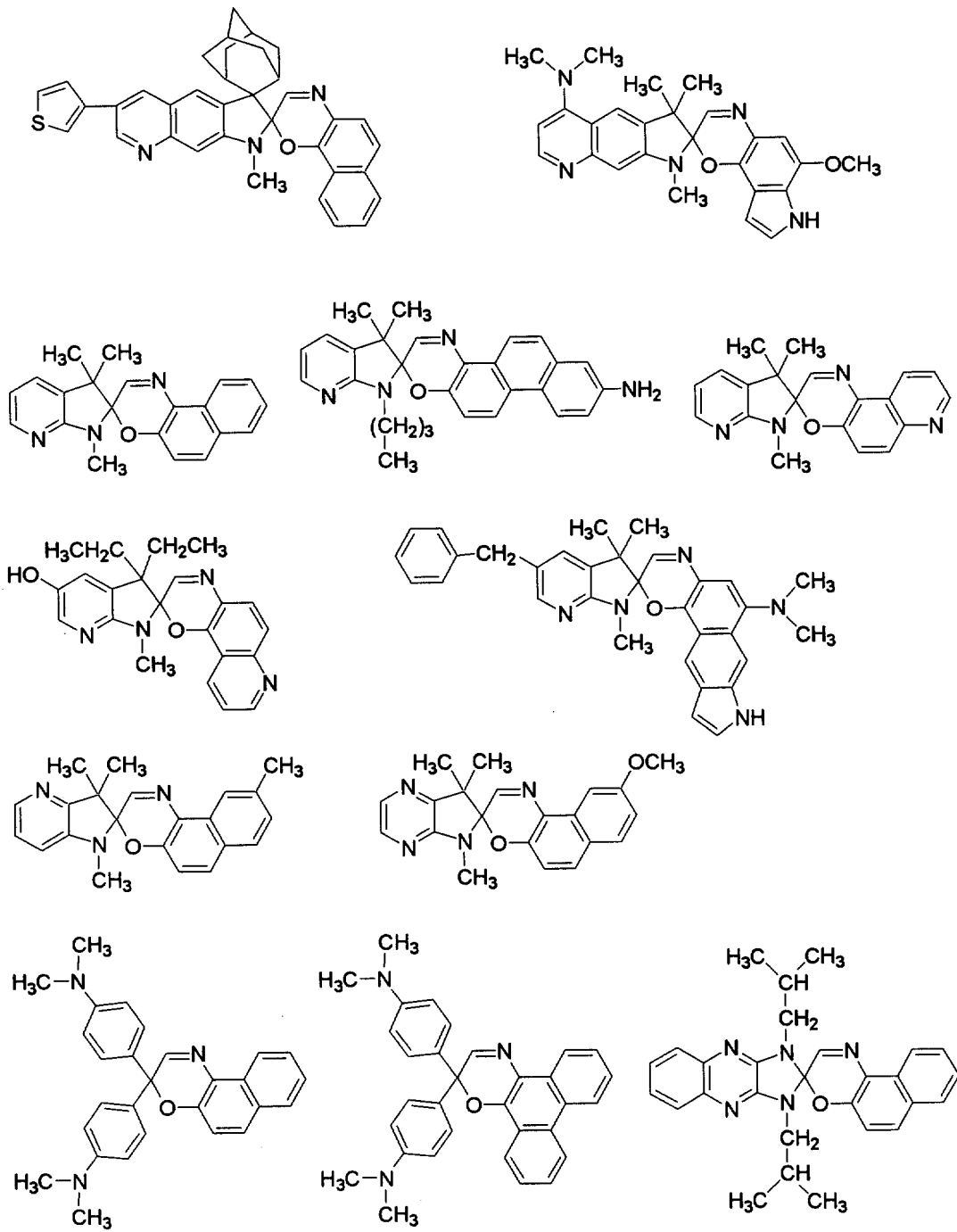
20



30

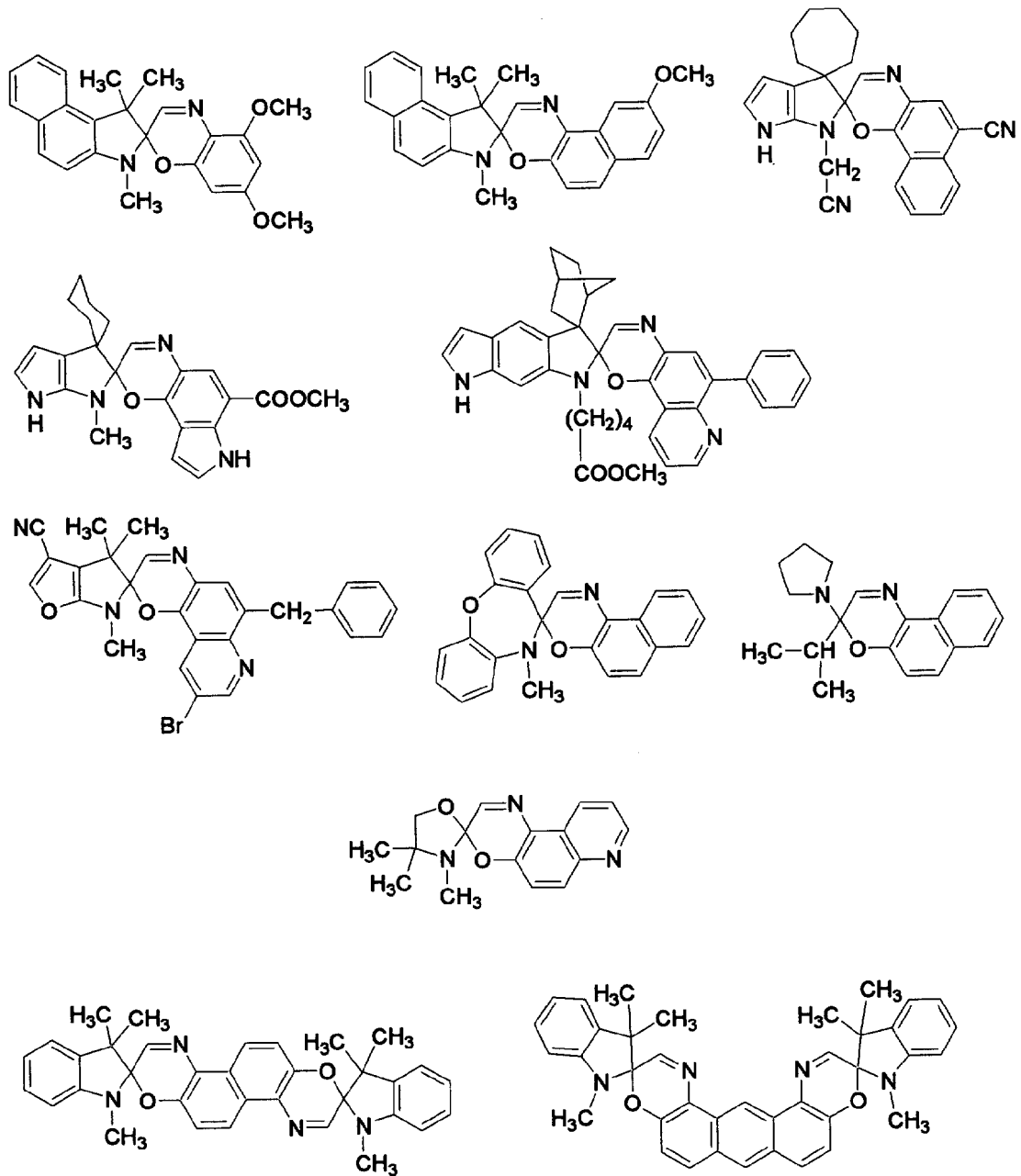
【 0 0 6 0 】

【化 1 6】



【 0 0 6 1】

【化 17】



10

20

30

【0062】

本発明において好適に用いられるインドリノオキサゾリジン化合物の具体的な例としては、2-[2-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]エチル]-3,3-ジメチルインドリノ[2,1-b]オキサゾリジン、2-[4-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]1,3-ブタジエニル]-3,3-ジメチルインドリノ[2,1-b]オキサゾリジン、3,3-ジメチル-2-[2-[9-エチル-3-カルバゾリル]エチル]インドリノ[2,1-b]オキサゾリジン、などが挙げられる。

40

【0063】

上記の化合物の中でも、特にスピロピラン、スピロオキサジンをも母核にするものが、視認性を十分に確保する点から最も好ましい。

【0064】

また、上記のpKaが1以下の酸基としては、下記(1)~(6)に挙げる酸基が好ましい。

50

- (1) フェノール性水酸基 (-Ar-OH)
 (2) スルホンアミド基 (-SO₂NH-R)
 (3) 置換スルホンアミド系酸基
 [-SO₂NHCOR、-SO₂NHSO₂R、-CONHSO₂R]
 (4) カルボン酸基 (-CO₂H)
 (5) スルホン酸基 (-SO₃H)
 (6) リン酸基 (-OPO₃H₂)

【0065】

上記(1)~(6)中、Arは置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、Rは置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。上記(1)~(6)より選ばれる酸基の中でも、(3)置換スルホンアミド系酸基、(4)カルボン酸基、および(5)スルホン酸基を有するものが好ましく、特に(5)スルホン酸基が、視認性を十分に確保する点から最も好ましい。

10

【0066】

pKaが11以下の酸基の誘導体としては、上記のpKaが11以下の酸基のエステル体、アミド体、アセタール体などが挙げられる。それらの中で、エステル体、アセタール体が高感度であるという理由から好ましく、エステル体が特に好ましい。

【0067】

pKaが11以下の酸基を発生する基の具体例としては、例えば、スルホニウム基、ヨードニウム基、ジアゾニウム基などのオニウム基が挙げられる。本発明において好適に用いられるオニウム基は下記一般式(R-I)~(R-III)で表されるオニウム基である。

20

【0068】

【化18】



30



【0069】

式(RI-I)中、Ar₁₁は置換基を1~6個有していてもよい炭素数20以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルケニル基、炭素数1~12のアルキニル基、炭素数1~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数1~12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキルアミノ基、炭素数1~12のジアルキルアミノ基、炭素数1~12のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1~12のチオアルキル基、炭素数1~12のチオアリール基が挙げられる。Z₁₁⁻は1価の陰イオンを表し、具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性の面

40

50

から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオンおよびスルフィン酸イオンが好ましい。

【0070】

式(RI-II)中、 Ar_{21} および Ar_{22} は、各々独立に置換基を1~6個有していても良い炭素数20以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルケニル基、炭素数1~12のアルキニル基、炭素数1~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数1~12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキルアミノ基、炭素数1~12のジアルキルアミノ基、炭素数1~12のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1~12のチオアルキル基、炭素数1~12のチオアリール基が挙げられる。 Z_{21}^- は1価の陰イオンを表し、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンであり、安定性、反応性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。

10

【0071】

式(RI-III)中、 R_{31} 、 R_{32} および R_{33} は、各々独立に置換基を1~6個有していても良い炭素数20以下のアリール基又はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表す。中でも反応性、安定性の面から好ましいのは、アリール基である。置換基としては、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルケニル基、炭素数1~12のアルキニル基、炭素数1~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数1~12のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数1~12のアルキルアミノ基、炭素数1~12のジアルキルアミノ基、炭素数1~12のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数1~12のチオアルキル基、炭素数1~12のチオアリール基が挙げられる。 Z_{31}^- は1価の陰イオンを表す。

20

具体例としては、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性、反応性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。より好ましいものとして特開2001-343742号公報記載のカルボン酸イオン、特に好ましいものとして特開2002-148790号公報記載のカルボン酸イオンが挙げられる。

30

【0072】

これらのオニウム基の中でも、スルホニウム基、ヨードニウム基が好ましく、スルホニウム基が特に高感度であるという点で最も好ましい。

【0073】

本発明の化合物は単独で用いることも可能であるが、2種類以上を併用しても良い。添加量は、 $1\mu\text{mol} \sim 10\text{mmol}/\text{m}^2$ の範囲で使用することが好ましく、 $10\mu\text{mol}$ から $1\text{mmol}/\text{cm}^2$ の範囲で使用することが、さらに好ましい。

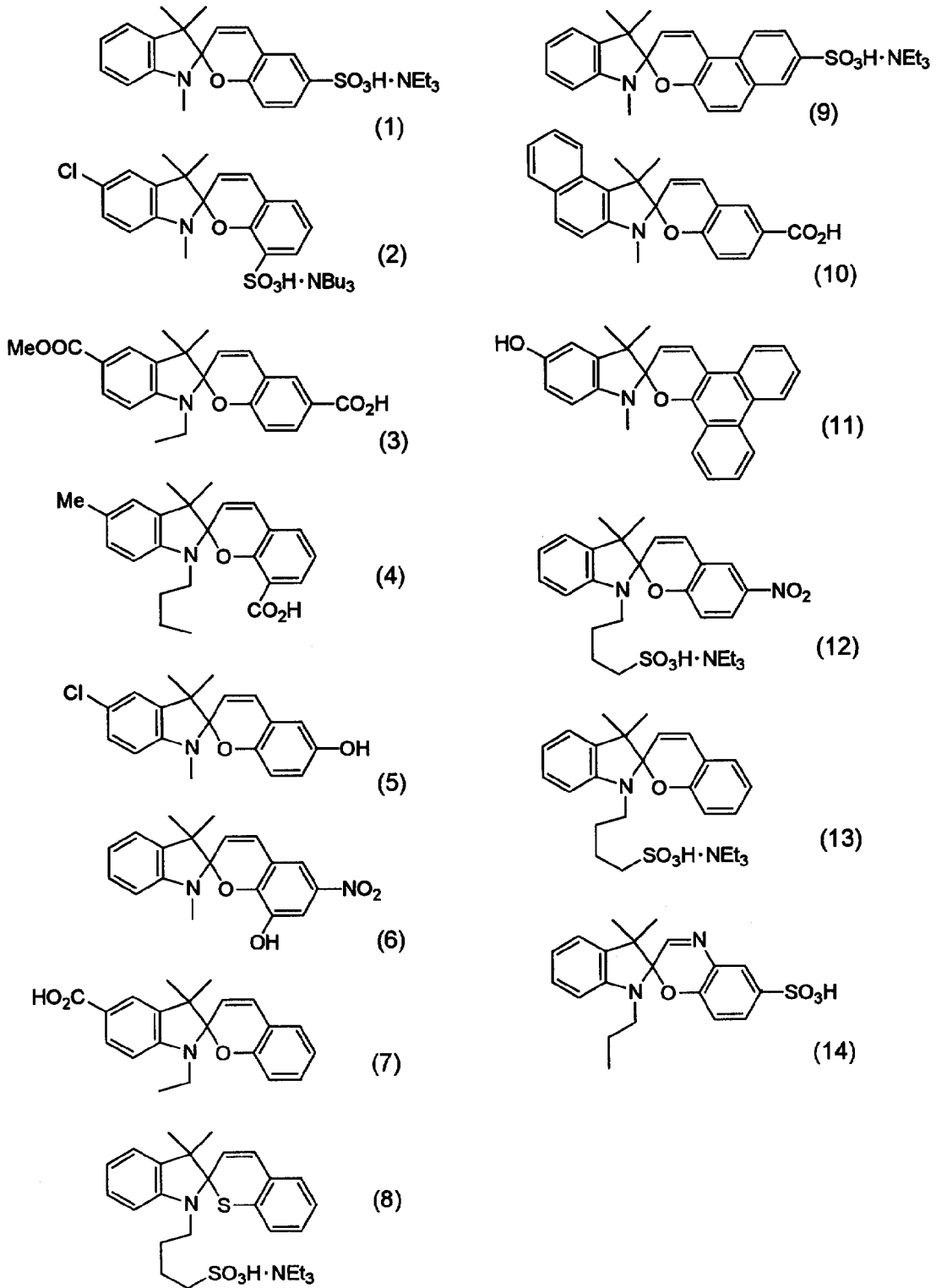
【0074】

以下に本発明の化合物の具体例を挙げるが本発明は何らこれらに限定されるものではない。

40

【0075】

【化 1 9】



10

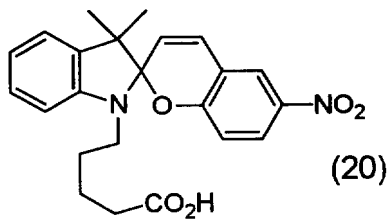
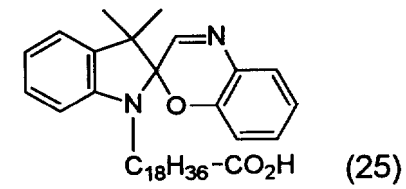
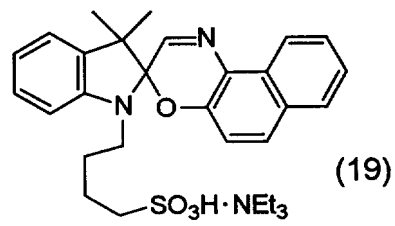
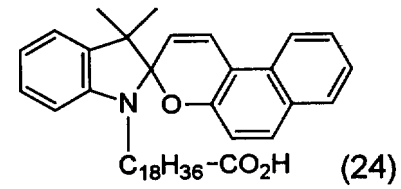
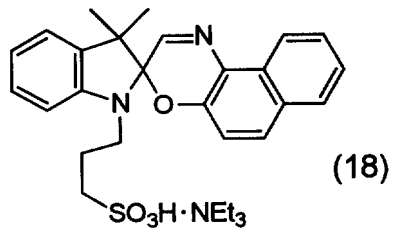
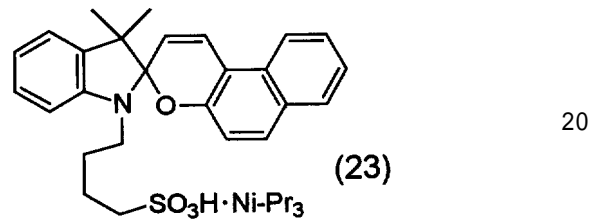
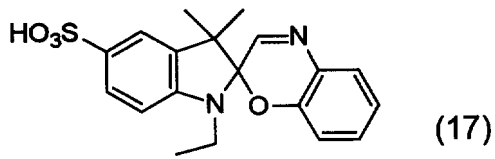
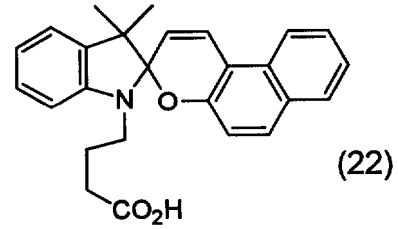
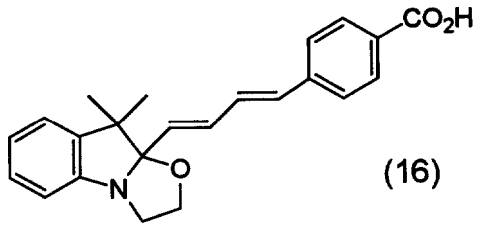
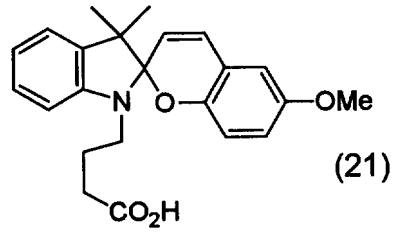
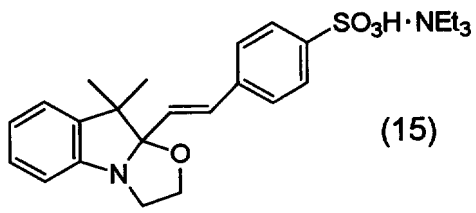
20

30

40

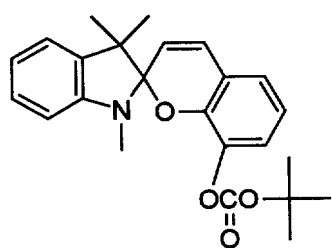
【 0 0 7 6 】

【化 2 0】

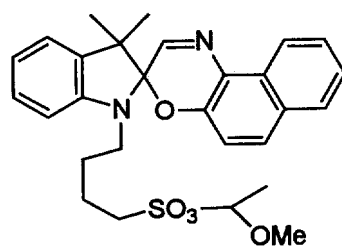


【 0 0 7 7 】

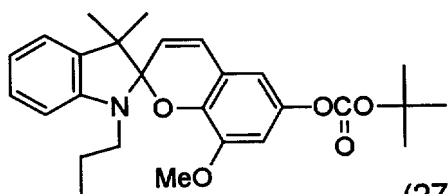
【化 2 1】



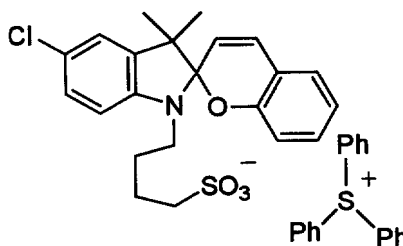
(26)



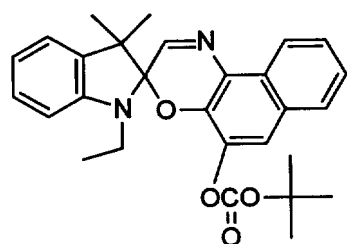
(32)



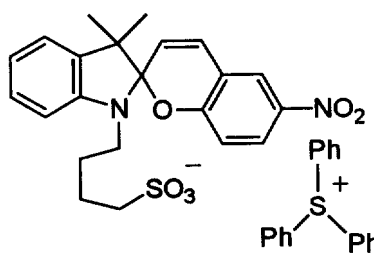
(27)



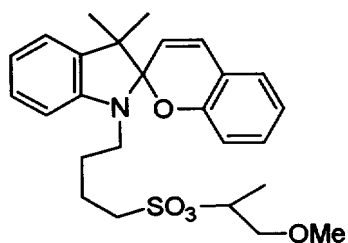
(33)



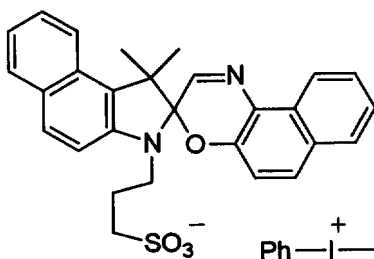
(28)



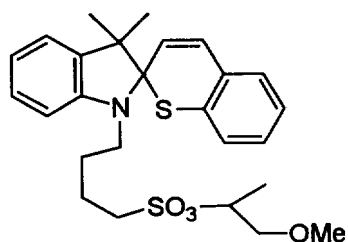
(34)



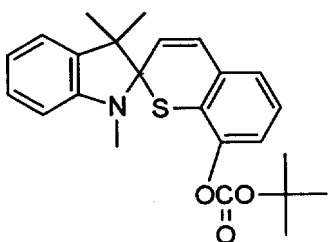
(29)



(35)



(30)



(31)

【 0 0 7 8 】

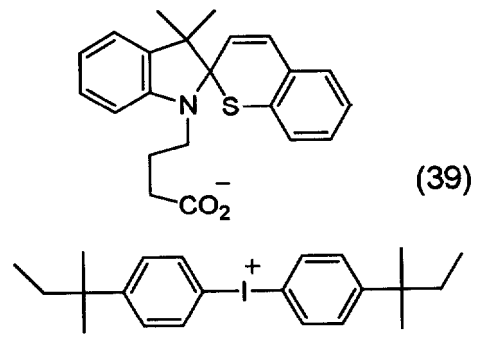
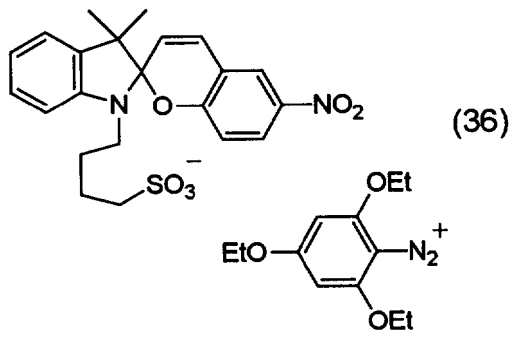
10

20

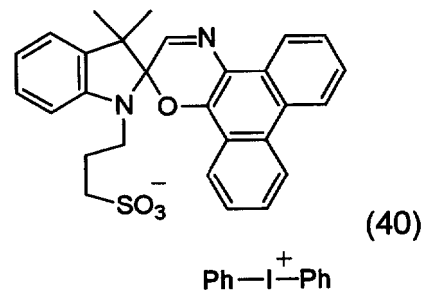
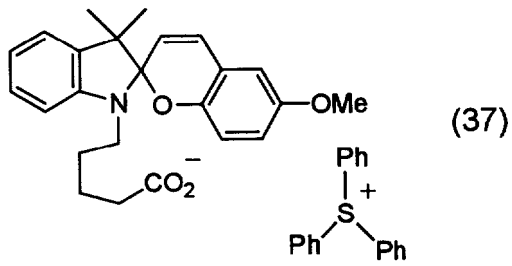
30

40

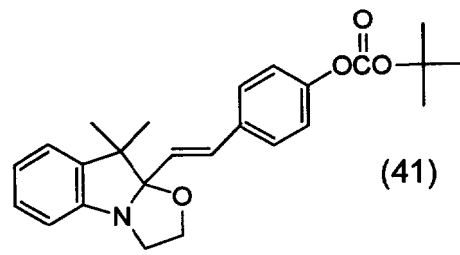
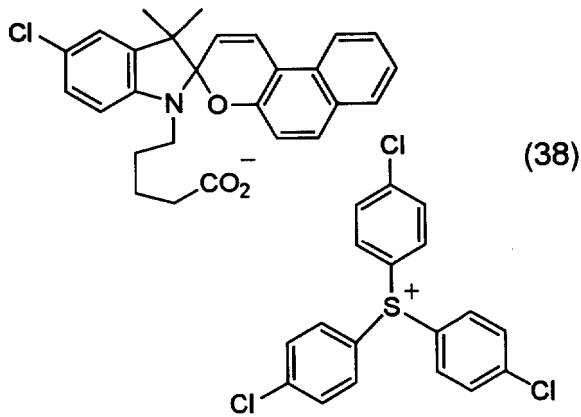
【化 2 2】



10



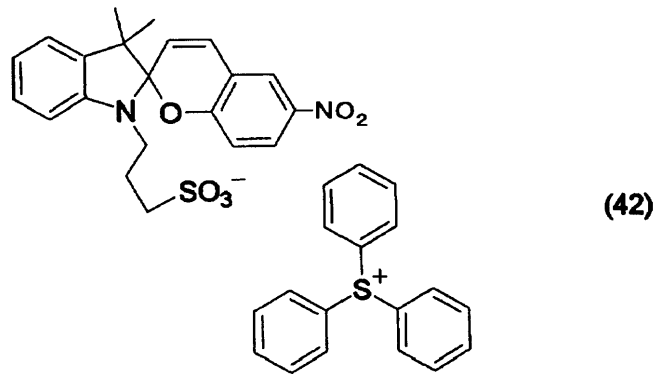
20



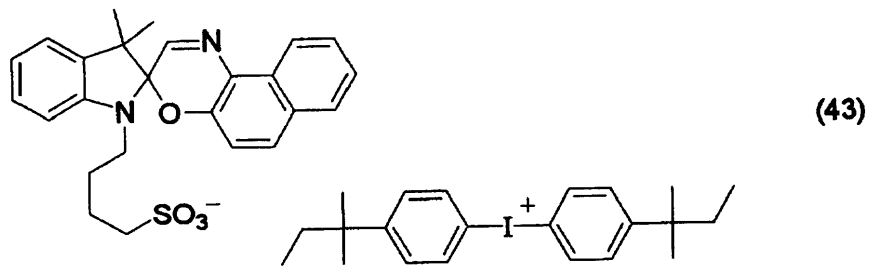
30

【 0 0 7 9 】

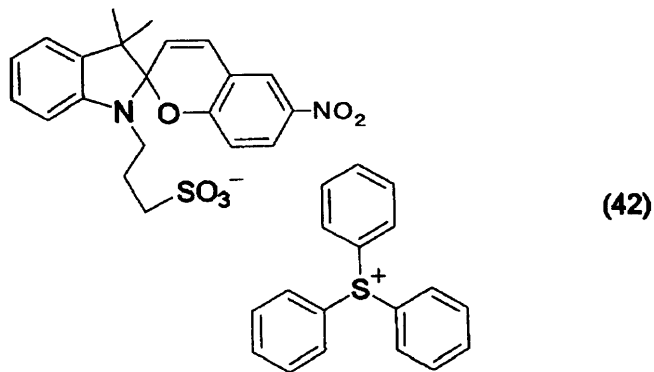
【化 2 3】



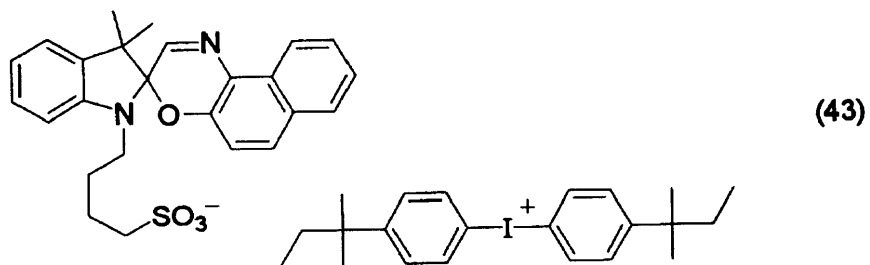
10



20



30



40

【 0 0 8 0 】

< 赤外線吸収剤 >

本発明の画像記録材料は、赤外線レーザーに対する感度を高めるため、赤外線吸収剤を含有することが好ましい。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有している。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760～1200nmに吸収極大を有する染料または顔料である。

50

【0081】

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、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、シアニン染料、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。

【0082】

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、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等の公報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。

10

【0083】

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オピリリウム塩、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。

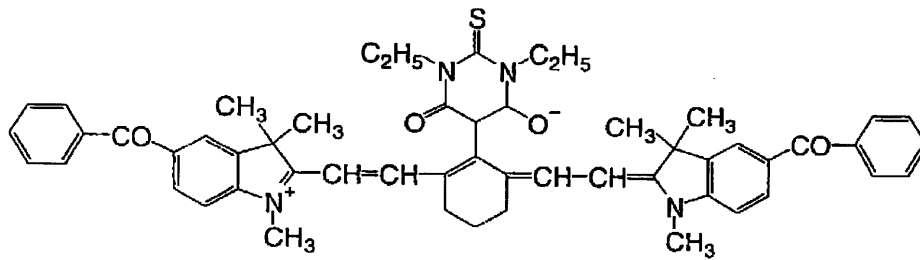
20

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号公報記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

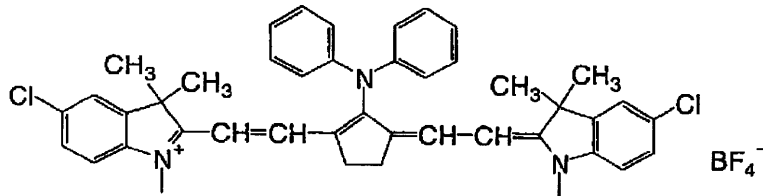
【0084】

30

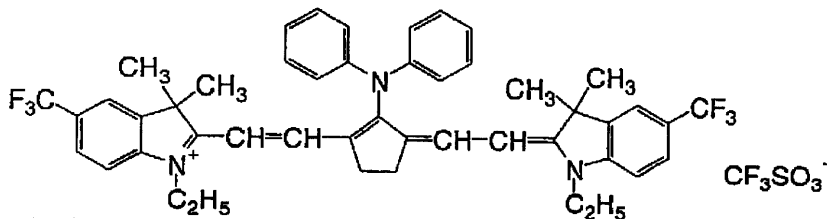
【化 2 4】



10



20



【0085】

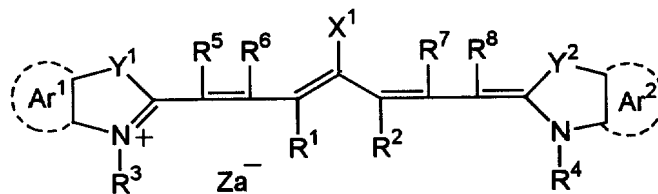
これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。さらに、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい一つの例として下記一般式(II)で示されるシアニン色素が挙げられる。

【0086】

30

【化 2 5】

一般式(II)



40

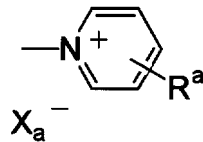
【0087】

一般式(II)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。 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。

【0088】

50

【化 2 6】



【0089】

X²は酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を示し、L¹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_a⁻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。

10

【0090】

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。記録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。

【0091】

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、Z_a⁻は、対アニオンを示す。ただし、一般式(II)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Z_a⁻は必要ない。好ましいZ_a⁻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、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

20

30

【0092】

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

40

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。

【0093】

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。

【0094】

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

50

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、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。

【0095】

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、「金属石鹸の性質と応用」（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

【0096】

顔料の粒径は0.01～10 μm の範囲にあることが好ましく、0.05～1 μm の範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1～1 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。

【0097】

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、デスペーザー、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

【0098】

これらの赤外線吸収剤は、他の成分と同一の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く、また、後述のマイクロカプセルに内包させて添加することもできる。

【0099】

添加量としては、ネガ型平版印刷版原版を作製した際に、画像記録層の波長760nm～1200nm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0.3～1.2の範囲にあるように添加することが好ましく、より好ましくは、0.4～1.1の範囲である。この範囲で、画像記録層の深さ方向での均一な重合反応が進行し、良好な画像部の膜強度と支持体に対する密着性が得られる。

30

画像記録層の吸光度は、画像記録層に添加する赤外線吸収剤の量と画像記録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画像記録層を形成し、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。

【0100】

〔平版印刷版原版〕

本発明の画像記録材料の好ましい態様としては、平版印刷版原版が挙げられる。本発明の平版印刷版原版的画像記録層としては、(i)赤外線吸収剤および前記化合物Aを含有する態様、または、(ii)赤外線吸収剤および(2)フォトクロミック化合物を含有する態様を好ましく挙げる事ができる。

40

【0101】

本発明においてフォトクロミック化合物とは、光を吸収すると分子内で可逆的な異性化反応が起こり、その構造変化に伴い吸収帯が変化する性質をもった化合物のことであり、特公平6-99681号、特開平7-278444号公報等に記載されている。

本発明におけるフォトクロミック化合物としては、具体的には例えば、スピロピラン、

50

ナフトピラン、スピロオキサジンなどのスピロピラン化合物、米国特許第4,882,438号、同4,960,678号、同5,130,058号、同5,106,998号明細書等に記載のフルギド化合物、クロメン化合物およびジアリールエテン化合物等が挙げられる。

【0102】

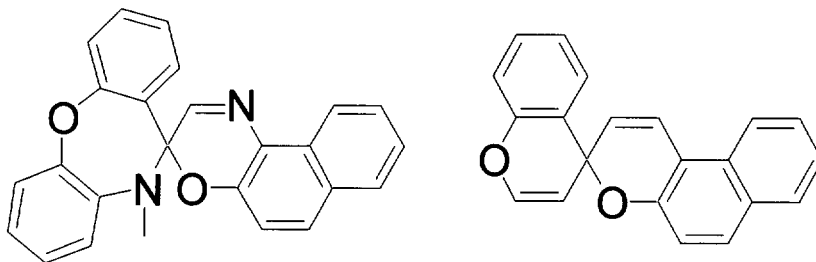
本発明において好適に用いられるスピロピラン、ナフトピラン化合物の具体的な例としては、たとえば、1,3,3-トリメチルインドリノ-8'-メトキシベンゾピリロスピラン、1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスピラン、1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロ-8'-メトキシベンゾピリロスピラン、1,3,3-トリメチルインドリノ-5-メトキシ-6'-ニトロベンゾピリロスピラン、1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-プロモ-8'-ニトロベンゾピリロスピラン、1,3,3-トリメチルインドリノベンゾピリロスピラン、1,3,3-トリメチルインドリノ-8'-ヒドロキシベンゾピリロスピラン、1,3,3-トリメチルインドリノ-7'-ヒドロキシベンゾピリロスピラン、1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ヒドロキシベンゾピリロスピラン、1,3,3-トリメチルインドリノ-8'-カルボキシベンゾピリロスピラン、1-(4-カルボキシベンジル)-3,3-ジメチルインドリノベンゾピリロスピラン、1-(2-カルボキシエチル)-3,3-ジメチルインドリノベンゾピリロスピラン等のベンゾスピロピラン化合物や、1,3,3-トリメチルインドリノ-7'-ニトロナフトピリロスピラン、1,3,3-トリメチルインドリノ-8'-ニトロナフトピリロスピラン等のナフトスピロピラン化合物、さらに下記構造の化合物等

10

20

【0103】

【化27】



30

【0104】

本発明において好適に用いられるスピロオキサジン化合物の具体的な例としては、たとえば、1,3,3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2,3'-〔3H〕ピリド〔4,3-f〕〔1,4〕ベンゾオキサジン〕、4-フルオロ-1,3,3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2,3'-〔3H〕ピリド〔4,3-f〕〔1,4〕ベンゾオキサジン〕、5-フルオロ-1,3,3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2,3'-〔3H〕ピリド〔4,3-f〕〔1,4〕ベンゾオキサジン〕、6-フルオロ-1,3,3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2,3'-〔3H〕ピリド〔4,3-f〕〔1,4〕ベンゾオキサジン〕、5-クロロ-1,3,3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2,3'-〔3H〕ピリド〔4,3-f〕〔1,4〕ベンゾオキサジン〕、5-プロモ-1,3,3-トリメチルスピロ〔2H-インドール-2,3'-〔3H〕ピリド〔4,3-f〕〔1,4〕ベンゾオキサジン〕、1'-メチルジスピロ〔シクロヘキサン-1,3'-〔3H〕インドール-2'(1'H),3''-〔3H〕ピリド〔4,3-f〕〔1,4〕ベンゾオキサジン〕、4-フルオロ-1'-メチルジスピロ〔シクロヘキサン-1,3'-〔3H〕インドール-2'(1'H),3''-〔3H〕ピリド〔4,3-f〕〔1,4〕ベンゾオキサジン〕、5-フルオロ-1'-メチルジスピロ〔シクロヘキサン-1,3'-〔3H〕インドール-2'(1'H),3''-〔3H〕ピリド〔4,3-f〕〔1,4〕ベンゾオキサジン〕、6-フルオロ-1'-メチルジスピロ〔シク

40

50

ロヘキサン - 1, 3' - [3H] インドール - 2' (1' H), 3" - [3H] ピリド [4, 3-f] [1, 4] ベンゾオキサジン)、5 - クロロ - 1' - メチルジスピロ [シクロロヘキサン - 1, 3' - [3H] インドール - 2' (1' H), 3" - [3H] ピリド [4, 3-f] [1, 4] ベンゾオキサジン)、5 - プロモ - 1' - メチルジスピロ [シクロロヘキサン - 1, 3' - [3H] インドール - 2' (1' H), 3" - [3H] ピリド [4, 3-f] [1, 4] ベンゾオキサジン)、などが挙げられる。

【0105】

本発明において好適に用いられるフルギド化合物の具体的な例としては、たとえば、N - シアノメチル - 6, 7 - ジヒドロ - 4 - メチル - 2 - フェニルスピロ (5, 6 - ベンゾ [b] チオフェンジカルボキシイミド - 7, 2 - トリシクロ [3.3.1.1] デカン) 10、N - シアノメチル - 6, 7 - ジヒドロ - 2 - (p - メトキシフェニル) - 4 - メチルスピロ (5, 6 - ベンゾ [b] チオフェンジカルボキシイミド - 7, 2 - トリシクロ [3.3.1.1] デカン)、N - シアノメチル - 6, 7 - ジヒドロ - 4 - メチルスピロ (5, 6 - ベンゾ [b] チオフェンジカルボキシイミド - 7, 2 - トリシクロ [3.3.1.1] デカン)、6, 7 - ジヒドロ - N - メトキシカルボニルメチル - 4 - メチル - 2 - フェニルスピロ (5, 6 - ベンゾ [b] チオフェンジカルボキシイミド - 7, 2 - トリシクロ [3.3.1.1] デカン)、6, 7 - ジヒドロ - 4 - メチル - 2 - (p - メチルフェニル) - N - ニトロメチルスピロ (5, 6 - ベンゾ [b] チオフェンジカルボキシイミド - 7, 2 - トリシクロ [3.3.1.1] デカン)、N - シアノメチル - 6, 7 - ジヒドロ - 4 - シクロプロピル - 3 - メチルスピロ (5, 6 - ベンゾ [b] チオフェンジカルボキシイミド - 7, 2 - トリシクロ [3.3.1.1] デカン)、N - シアノメチル - 6, 7 - ジヒドロ - 4 - シクロプロピル - スピロ (5, 6 - ベンゾ [b] チオフェンジカルボキシイミド - 7, 2 - トリシクロ [3.3.1.1] デカン) などが挙げられる。 20

【0106】

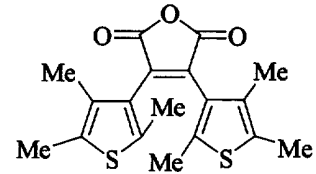
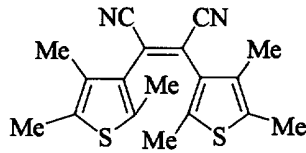
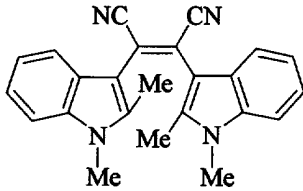
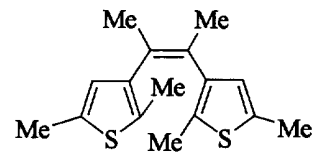
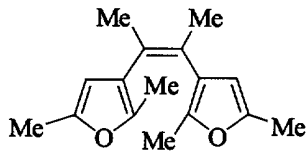
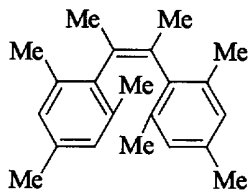
本発明において好適に用いられるクロメン化合物の具体的な例としては、たとえば、スピロ [ノルボルナン - 2, 2' - [2H] ベンゾ [h] クロメン]、スピロ [ピシクロ [3.3.1] ノナン - 9, 2' - [2H] ベンゾ [f] クロメン]、7' - メトキシスピロ [ピシクロ [3.3.1] ノナン - 9, 2' - [2H] ベンゾ [f] クロメン]、7' - メトキシスピロ [ノルボルナン - 2, 2' - [2H] ベンゾ [f] クロメン]、2, 2 - ジメチル - 7 - オクトキシ [2H] ベンゾ [h] クロメン) スピロ [2 - ピシクロ (3.3.1) ノネン - 9, 2' - (2H) ベンゾ (h) クロメン]、スピロ [2 - ピシクロ (3.3.1) ノネン - 9, 2' - (2H) ベンゾ (f) クロメン] などが挙げられる。 30

【0107】

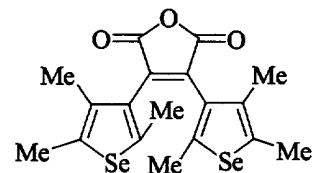
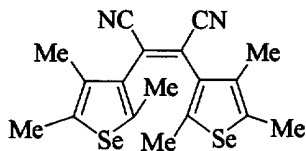
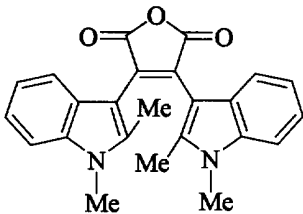
本発明において好適に用いられるジアリールエテン化合物の具体例としては、下記に示すものが挙げられる。

【0108】

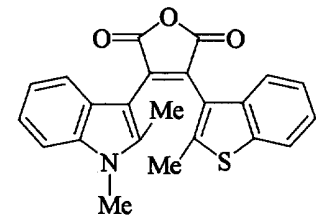
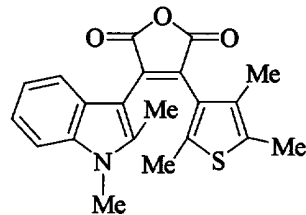
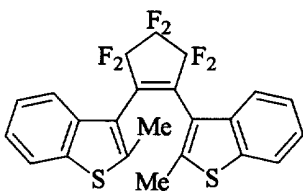
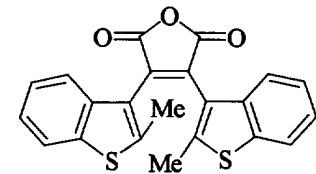
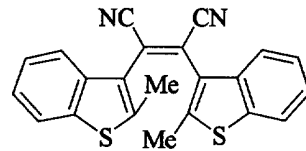
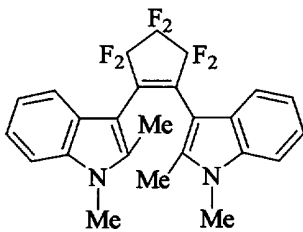
【化 2 8】



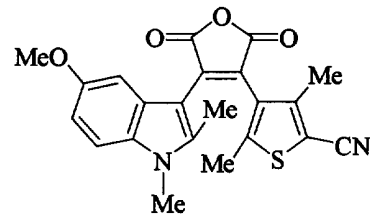
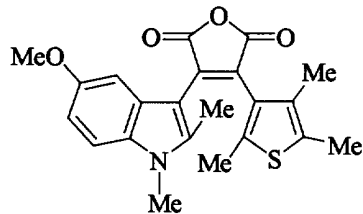
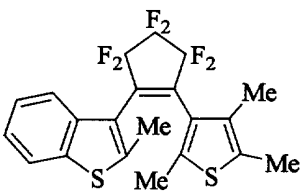
10



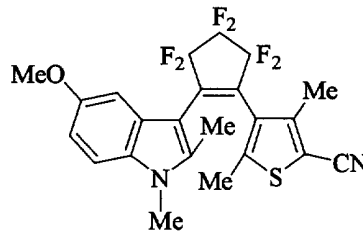
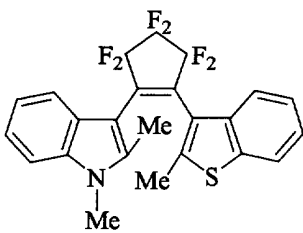
20



30



40



【0109】

上記の化合物の中でも、スピロピラン、ナフトピランおよびスピロオキサジン化合物が好適であり、スピロピラン化合物が特に好ましい。また、本発明のフォトクロミック化

50

合物は単独で用いることも可能であるが、2種類以上を併用しても良い。

本発明のフォトクロミック化合物は、1マイクロモル/m²～10ミリモル/m²の範囲で使用することが好ましく、10マイクロモル/m²～1ミリモル/m²の範囲で使用することが、さらに好ましい。この範囲で良好な視認性が得られる。

【0110】

本発明において好ましい平版印刷版原版としては、下記に示される(1)機上現像型平版印刷版原版および(2)無処理(無現像型)平版印刷版原版が挙げられる。

【0111】

(1)機上現像型平版印刷版原版：

露光により湿し水および/またはインキに対する溶解性もしくは分散性が変化するか、または、露光により湿し水またはインキに対する親和性の異なる隣接層に対する接着性が変化する画像記録層を有し、画像露光後、印刷機上で湿し水および/またはインキを版面に供給することで現像しうる平版印刷版原版。

10

【0112】

(2)無処理(無現像型)平版印刷版原版：

露光により湿し水またはインキに対する親和性が表面で変化する画像記録層を有し、画像露光後、画像記録層の除去を伴わず印刷可能な平版印刷版原版。

【0113】

具体的には、特許第2938397号明細書、特開2001-277740号、特開2001-277742号、特開2002-287334号、特開2001-96936号、特開2001-96938号、特開2001-180141号、特開2001-162960号の各公報、国際公開第00/16987号、国際公開第01/39985号の各パンフレット、欧州特許出願公開第990517号、欧州特許出願公開第1225041号、米国特許第6465152号の各明細書、特開平6-317899号公報、国際公開第96/35143号パンフレット、欧州特許出願公開第652483号明細書、特開平10-10737号、特開平11-309952号の各公報、米国特許第6017677号、米国特許第6413694号の各明細書等に記載の版材が挙げられる。

20

【0114】

(画像記録層)

上記機上現像型および無処理(無現像型)平版印刷版原版の印刷画像形成要素として、本発明の画像記録層には、(A)ラジカル重合を利用する画像形成要素、及び(B)疎水化前駆体の熱融着や熱反応を利用する画像形成要素のいずれをも用いることができる。

30

【0115】

(A)ラジカル重合を利用する画像形成要素

ラジカル重合を利用する画像形成要素においては、本発明の画像記録層は、上記変色剤又は変色系に加えて、ラジカル重合性化合物、及びラジカル発生剤を含有する。

ラジカル重合系要素は、画像形成の感度が高いので、露光エネルギーを焼き出し画像形成に有効に分配することができ、大きい明度差の焼き出し画像を得るのにより好ましい。

【0116】

<ラジカル重合性化合物>

40

本発明の画像記録層には、効率的な硬化反応を行うためラジカル重合性化合物(以下では単に重合性化合物ともいう)を含有させることが好ましい。本発明に用いることができるラジカル重合性化合物は、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、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量体およびオリゴマー、また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。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ま

50

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、および単官能若しくは、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

【0117】

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

20

【0118】

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、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。

30

【0119】

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。

40

【0120】

50

その他のエステル例として、例えば、特公昭51-47334、特開昭57-196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240、特開昭59-5241、特開平2-226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613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。

【0121】

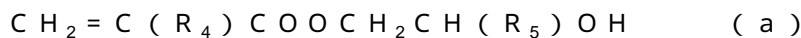
また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げる事ができる。

10

【0122】

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号公報中に記載されている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(a)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。

【0123】



(ただし、 R_4 および R_5 は、Hまたは CH_3 を示す。)

20

【0124】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号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、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号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、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、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。

【0125】

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事ができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げる事ができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号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およびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

30

40

【0126】

これらの付加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。

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。

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

50

ル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - ナトキシナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - フェニルチオ - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - ベンジルチオ - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(ジプロモメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリプロモメチル) - s - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリプロモメチル) - s - トリアジン、2 - メトキシ - 4, 6 - ビス(トリプロモメチル) - s - トリアジン等が挙げられる。

【0132】

上記カルボニル化合物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2 - メチルベンゾフェノン、3 - メチルベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、2 - クロロベンゾフェノン、4 - ブロモベンゾフェノン、2 - カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ヒドトキシ - 2 - メチルフェニルプロパノン、1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル - (p - イソプロピルフェニル)ケトン、1 - ヒドロキシ - 1 - (p - ドデシルフェニル)ケトン、2 - メチル - (4' - (メチルチオ)フェニル) - 2 - モルホリノ - 1 - プロパノン、1, 1, 1 - トリクロロメチル - (p - ブチルフェニル)ケトン等のアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2 - エチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - ジメチルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2, 4 - ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、p - ジメチルアミノ安息香酸エチル、p - ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体等を挙げることができる。

【0133】

上記アゾ系化合物としては例えば、特開平8 - 108621号公報に記載のアゾ化合物等を使用することができる。

【0134】

上記有機過酸化物としては、例えば、トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1 - ビス(tert - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ビス(tert - ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2 - ビス(tert - ブチルパーオキシ)ブタン、tert - ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、tert - ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(tert - ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5 - オキサノイルパーオキシド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ(3 - メチル - 3 - メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、tert - ブチルパーオキシアセテート、tert - ブチルパーオキシピバレート、tert - ブチルパーオキシネオデカノエート、tert - ブチルパーオキシオクタノエート、tert - ブチルパーオキシラウレート、ターシルカーボネート、3, 3', 4, 4' - テトラ - (t - ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ - (t - ヘキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ - (p - イソプロピルクミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、カルボニルジ(t - ブチルパーオキシニ水素ニフタレート)、カルボニルジ(t - ヘキシルパーオキシニ水素ニフタレート)等が挙げられる。

【0135】

上記メタロセン化合物としては、特開昭59 - 152396号公報、特開昭61 - 15

10

20

30

40

50

1197号公報、特開昭63-41484号公報、特開平2-249号公報、特開平2-4705号公報、特開平5-83588号公報記載の種々のチタノセン化合物、例えば、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-2,6-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-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-2,3,5,6-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-2,3,4,5,6-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-メチル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-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、特開平1-304453号公報、特開平1-152109号公報記載の鉄-アレーン錯体等が挙げられる。

10

【0136】

上記ヘキサアリーールビイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6-29285号公報、米国特許第3,479,185号、同第4,311,783号、同第4,622,286号の各明細書等に記載の種々の化合物、具体的には、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2,2'-ビス(o,o'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-トリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

20

【0137】

上記有機ホウ素化合物としては、例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号、特開2000-131837号、特開2002-107916号の各公報、特許第2764769号明細書、特開2002-116539号公報、及び、Kunz, Martin"Rad Tech'98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載される有機ホウ酸塩、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体或いは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が挙げられる。

30

40

【0138】

上記ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号公報、特開2003-328465号公報等記載される化合物が挙げられる。

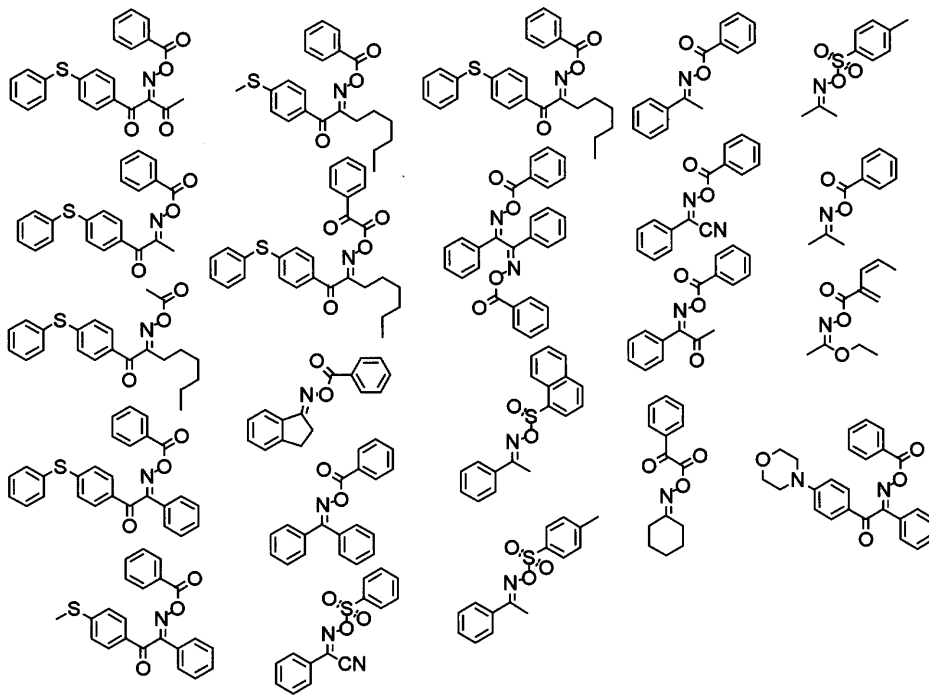
【0139】

上記オキシムエステル化合物としては、J.C.S. Perkin II (1979)1653-1660)、J.C.S. Perkin II (1979)156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995)202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物、具体的には、下記の構造式で示される化合物が挙げられる。

【0140】

50

【化 29】



10

20

【0141】

上記オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、特開平4-365049号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、同第4,069,056号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号の各明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号の各公報に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370,693号、同第390,214号、同第233,567号、同第297,443号、同第297,442号、米国特許第4,933,377号、同第161,811号、同第410,201号、同第339,049号、同第4,760,013号、同第4,734,444号、同第2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同第3,604,580号、同第3,604,581号の各明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

30

40

【0142】

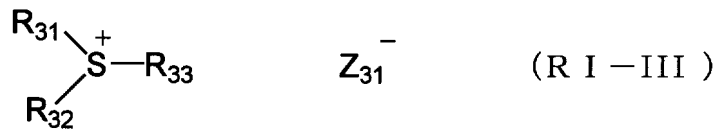
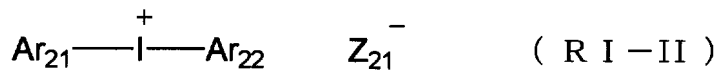
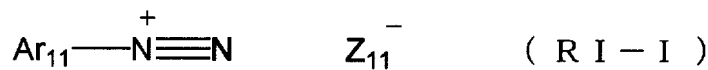
特に反応性、安定性の面から好適なものとして、上記オキシムエステル化合物またはオニウム塩（ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩もしくはスルホニウム塩）が挙げられる。

【0143】

本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(RI-I)~(RI-III)で表されるオニウム塩である。

【0144】

【化 3 0】



10

【 0 1 4 5】

式 (R I - I) 中、 Ar_{11} は置換基を 1 ~ 6 個有していても良い炭素数 20 以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアリール基が挙げられる。 Z_{11}^{-} は 1 価の陰イオンを表し、具体的には、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオンおよびスルフィン酸イオンが好ましい。

20

30

【 0 1 4 6】

式 (R I - II) 中、 Ar_{21} および Ar_{22} は、各々独立に置換基を 1 ~ 6 個有していても良い炭素数 20 以下のアリール基を表し、好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアリール基が挙げられる。 Z_{21}^{-} は 1 価の陰イオンを表し、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンであり、安定性、反応性の面から過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。

40

【 0 1 4 7】

式 (R I - III) 中、 R_{31} 、 R_{32} および R_{33} は、各々独立に置換基を 1 ~ 6 個有していても良い炭素数 20 以下のアリール基又はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表す。中でも反応性、安定性の面から好ましいのは、アリール基である。置換基としては、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 12 のアリール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 12 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 1

50

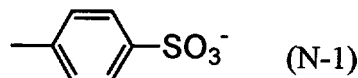
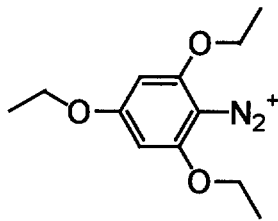
2 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアリール基が挙げられる。Z₃₁⁻ は 1 価の陰イオンを表す。具体例としては、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンが挙げられる。中でも安定性、反応性の面から、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、カルボン酸イオンが好ましい。より好ましいものとして特開 2001-343742 号公報記載のカルボン酸イオン、特に好ましいものとして特開 2002-148790 号公報記載のカルボン酸イオンが挙げられる。

10

上記式 (RI-I) ~ (RI-III) で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0148】

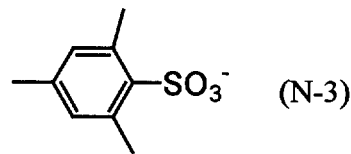
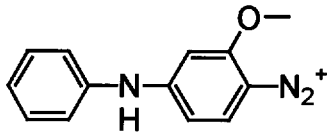
【化31】



(N-1)

(N-2)

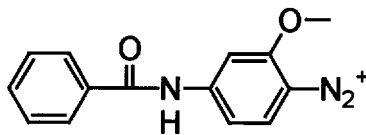
20



(N-3)

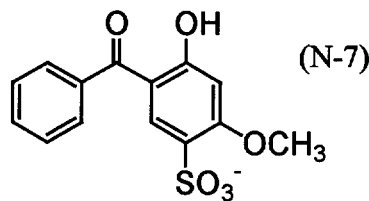
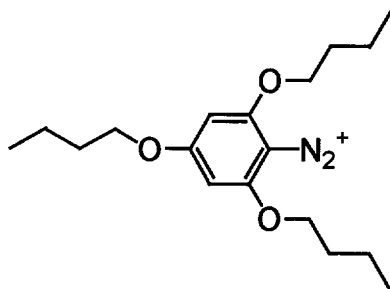
(N-4)

30



(N-5)

(N-6)



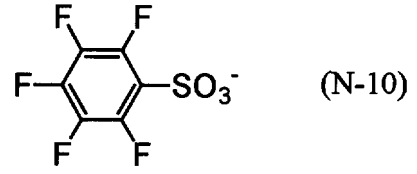
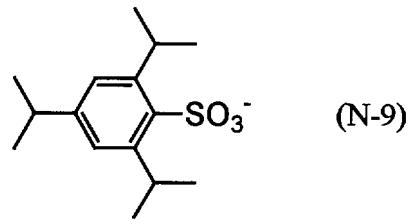
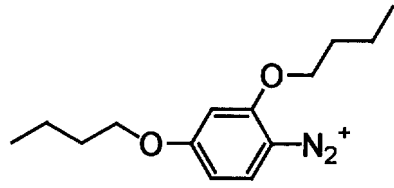
(N-7)

(N-8)

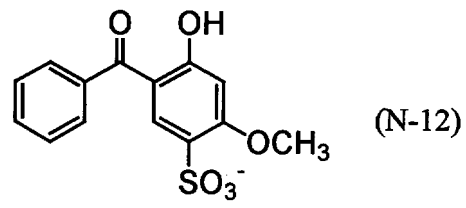
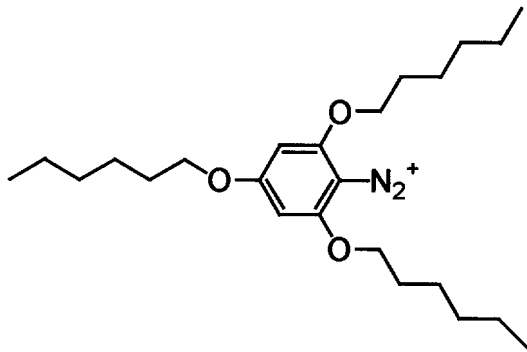
40

【0149】

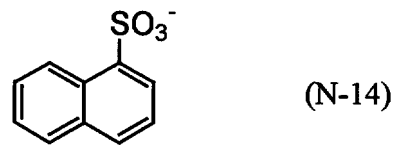
【化 3 2】



10



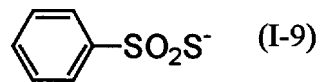
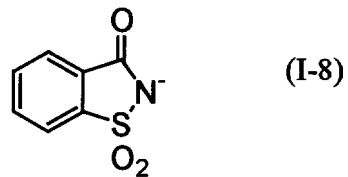
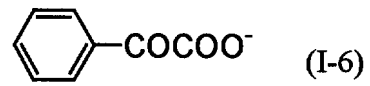
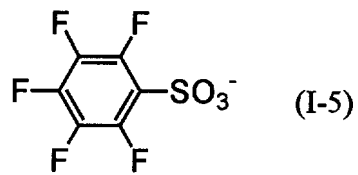
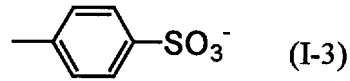
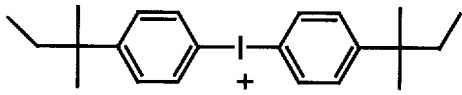
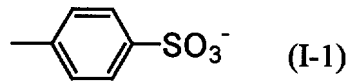
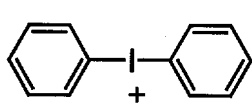
20



30

【 0 1 5 0 】

【化 3 3】



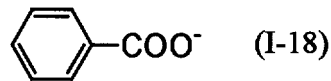
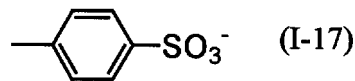
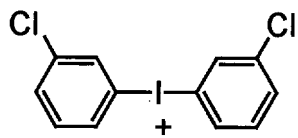
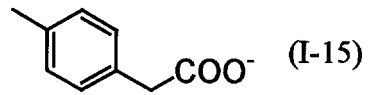
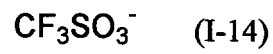
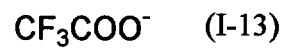
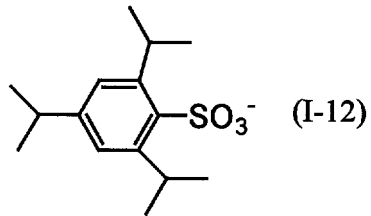
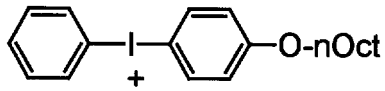
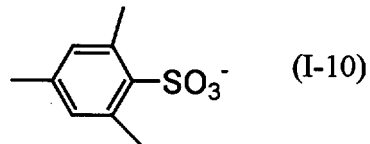
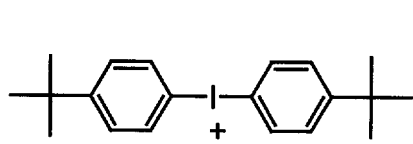
10

20

30

【 0 1 5 1】

【化 3 4】



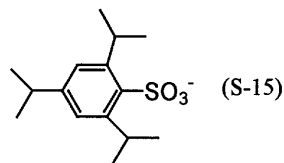
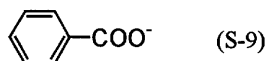
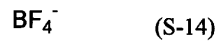
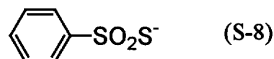
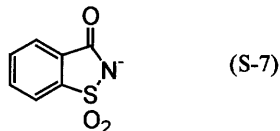
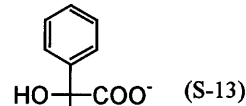
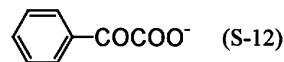
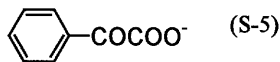
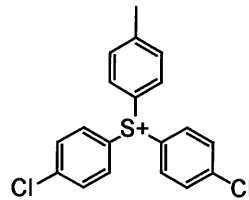
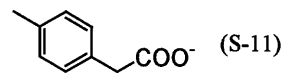
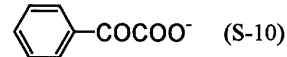
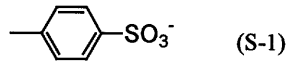
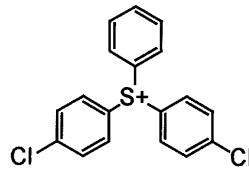
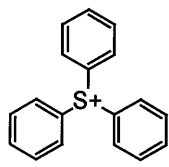
【 0 1 5 2 】

10

20

30

【化 3 5】



【 0 1 5 3 】

これらのラジカル重合開始剤は、画像記録層を構成する全固形分に対し好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは0.5～30質量%、さらに好ましくは1～20質量%の割合で添加することができる。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。これらのラジカル重合開始剤は、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、これらのラジカル重合開始剤は他の成分と同一の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。

【 0 1 5 4 】

<その他の画像記録層成分>

本発明のラジカル重合系画像記録層には、さらに、バインダーポリマー、界面活性剤、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などの添加剤を、必要に応じて含有させることができる。以下、それらについて説明する。

【 0 1 5 5 】

<バインダーポリマー>

本発明の画像記録層には、バインダーポリマーを含有させることができる。本発明に用

10

20

30

40

50

いることができるバインダーポリマーは、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。

【0156】

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。

10

【0157】

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。

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)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。

【0158】

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。

20

【0159】

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。

30

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。

【0160】

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。

40

【0161】

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。

【0162】

また、機上現像性向上の観点から、バインダーポリマーは、インキおよび/又湿し水に対する溶解性または分散性が高いことが好ましい。

50

インキに対する溶解性または分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親油的な方が好ましく、湿し水に対する溶解性または分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親水的な方が好ましい。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。

【0163】

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。

10

【0164】

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モル%以上、好ましくは80モル%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。

20

【0165】

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。

30

【0166】

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、グラフトポリマーのいずれでもよいが、ランダムポリマーがより好ましい。また、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。

【0167】

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。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。

40

バインダーポリマーを合成する際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、過酸化物開始剤等の公知の化合物を用いることができる。

【0168】

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%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

50

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。

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。

【 0 1 6 9 】

<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。

10

【 0 1 7 0 】

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、トリアルキルアミノオキシド、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。

20

【 0 1 7 1 】

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、アビエチン酸塩類、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。

30

40

【 0 1 7 2 】

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。

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。

【 0 1 7 3 】

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

50

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。

【0174】

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サイド、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。

10

【0175】

界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

界面活性剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、0.001~10質量%であるのが好ましく、0.01~7質量%であるのがより好ましい。

【0176】

<重合禁止剤(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)ラジカル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。

20

熱重合防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソ-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。

熱重合防止剤の添加量は、画像記録層の全固形分に対して、約0.01~約5質量%であるのが好ましい。

【0177】

<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。

30

【0178】

<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。

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。

40

可塑剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して、約30質量%以下であるのが好ま

50

しい。

【0179】

<無機微粒子>

本発明の画像記録層は、画像部の硬化皮膜強度向上およ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。

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。これらは光熱変換性でなくても、皮膜の強化、表面粗面化による界面接着性の強化等に用いることができる。

無機微粒子は、平均粒径が5 nm ~ 10 μmであるのが好ましく、0.5 ~ 3 μm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。

10

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。

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。

【0180】

<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およびそのエーテルまた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およびその塩、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およびその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類およびその塩、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およびその塩等が上げられる。

20

【0181】

<ラジカル重合型画像記録層の形成>

本発明においては、上記の画像記録層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態様であり、もう一つは、ミクロゲルを利用する方法である。ミクロゲルとしては、マイクロカプセルが挙げられ、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分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態様(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。マイクロカプセル型画像記録層においては、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させることがより好ましい態様である。

30

40

【0182】

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または

50

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 4 0 2 5 4 4 5 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 3 6 - 9 1 6 3 号、同 5 1 - 9 0 7 9 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 9 3 0 4 2 2 号、米国特許第 3 1 1 1 4 0 7 号明細書にみられるスプレードライイング法、英国特許第 9 5 2 8 0 7 号、同第 9 6 7 0 7 4 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。

【 0 1 8 3 】

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り、マイクロゲルに含まれる。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、およびこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレアおよびポリウレタンが好ましい。また、マイクロカプセル壁に、前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。

10

【 0 1 8 4 】

上記のマイクロカプセルの平均粒径は、0.01 ~ 3.0 μm が好ましい。0.05 ~ 2.0 μm がさらに好ましく、0.10 ~ 1.0 μm 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。

【 0 1 8 5 】

本発明の画像記録層は、必要な上記各成分を溶剤に分散、また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、エチレンジクロリド、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、 γ -ブチロラクトン、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、単独また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。

20

本発明の画像記録層は、同一または異なる上記各成分を同一または異なる溶剤に分散、また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。

30

【 0 1 8 6 】

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 ~ 3.0 g/m^2 が好ましい。この範囲で、良好な感度と感光-感熱層の良好な皮膜特性が得られる。

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、バーコーター塗布、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。

【 0 1 8 7 】

(B) 疎水化前駆体系の画像形成要素

< 疎水性化前駆体 >

本発明において疎水性化前駆体とは、熱が加えられたときに親水性の画像記録層を疎水性に変換できる微粒子である。この微粒子としては、熱可塑性ポリマー微粒子及び熱反応性ポリマー微粒子から選ばれる少なくとも一つの微粒子であることが好ましい。また、熱反応性基を有する化合物を内包したマイクロカプセルであってもよい。

40

【 0 1 8 8 】

本発明の画像記録層に用いられる熱可塑性ポリマー微粒子としては、1992年1月の Research Disclosure No. 3 3 3 0 3、特開平 9 - 1 2 3 3 8 7 号公報、同 9 - 1 3 1 8 5 0 号公報、同 9 - 1 7 1 2 4 9 号公報、同 9 - 1 7 1 2 5 0 号公報及び欧州特許第 9 3

50

1647号明細書などに記載の熱可塑性ポリマー微粒子を好適なものとして挙げることができる。かかるポリマー微粒子を構成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾールなどのモノマーのホモポリマーもしくはコポリマー又はそれらの混合物を挙げることができる。その中で、より好適なものとして、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルを挙げることができる。

【0189】

本発明に用いられる熱可塑性ポリマー微粒子の平均粒径は0.01~2.0 μmが好ましい。このような熱可塑性ポリマー微粒子の合成方法としては、乳化重合法、懸濁重合法の他に、これら化合物を非水溶性の有機溶剤に溶解し、これを分散剤が入った水溶液と混合乳化し、さらに熱をかけて、有機溶剤を飛ばしながら微粒子状に固化させる方法（溶解分散法）がある。

【0190】

本発明に用いられる熱反応性ポリマー微粒子としては、熱硬化性ポリマー微粒子及び熱反応性基を有するポリマー微粒子が挙げられる。

【0191】

上記熱硬化性ポリマーとしては、フェノール骨格を有する樹脂、尿素系樹脂（例えば、尿素又はメトキシメチル化尿素など尿素誘導体をホルムアルデヒドなどのアルデヒド類により樹脂化したもの）、メラミン系樹脂（例えば、メラミン又はその誘導体をホルムアルデヒドなどのアルデヒド類により樹脂化したもの）、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。中でも、特に好ましいのは、フェノール骨格を有する樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂及びエポキシ樹脂である。

【0192】

好適なフェノール骨格を有する樹脂としては、例えば、フェノール、クレゾールなどをホルムアルデヒドなどのアルデヒド類により樹脂化したフェノール樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂、及びN-(p-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、p-ヒドロキシフェニルメタクリレートなどのフェノール骨格を有するメタクリルアミドもしくはアクリルアミド又はメタクリレートもしくはアクリレートの重合体又は共重合体を挙げることができる。

【0193】

本発明に用いられる熱硬化性ポリマー微粒子の平均粒径は0.01~2.0 μmが好ましい。このような熱硬化性ポリマー微粒子は、溶解分散法で容易に得られるが、熱硬化性ポリマーを合成する際に微粒子化してもよい。しかし、これらの方法に限らない。

【0194】

本発明に用いる熱反応性基を有するポリマー微粒子の熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でも良いが、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基など）、付加反応を行うイソシアナート基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基など）、縮合反応を行うカルボキシル基及び反応相手であるヒドロキシル基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシル基などを好適なものとして挙げることができる。

【0195】

これらの官能基のポリマー微粒子への導入は、重合時に行ってもよいし、重合後に高分子反応を利用して行ってもよい。

【0196】

重合時に導入する場合は、上記の官能基を有するモノマーを乳化重合又は懸濁重合することが好ましい。上記の官能基を有するモノマーの具体例として、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、2-(ビニルオキ

10

20

30

40

50

シ) エチルメタクリレート、p - ビニルオキシスチレン、p - { 2 - (ビニルオキシ) エチル } スチレン、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、2 - イソシアナートエチルメタクリレート又はそのアルコールなどによるブロックイソシアナート、2 - イソシアナートエチルアクリレート又はそのアルコールなどによるブロックイソシアナート、2 - アミノエチルメタクリレート、2 - アミノエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、2 官能アクリレート、2 官能メタクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 1 9 7 】

本発明では、これらのモノマーと、これらのモノマーと共重合可能な、熱反応性基をもたないモノマーとの共重合体も用いることができる。熱反応性基をもたない共重合モノマーとしては、例えば、スチレン、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどを挙げることができるが、熱反応性基をもたないモノマーであれば、これらに限定されない。

10

【 0 1 9 8 】

熱反応性基の導入を重合後に行う場合に用いる高分子反応としては、例えば、国際公開第 9 6 / 3 4 3 1 6 号パンフレットに記載されている高分子反応を挙げることができる。

【 0 1 9 9 】

上記熱反応性基を有するポリマー微粒子の中で、ポリマー微粒子同志が熱により合体するものが好ましく、その表面は親水性で水に分散するものが特に好ましい。ポリマー微粒子のみを塗布し、凝固温度よりも低い温度で乾燥して作製した皮膜の接触角(空中水滴)が、凝固温度よりも高い温度で乾燥して作製した皮膜の接触角(空中水滴)よりも低くなるのが好ましい。このようにポリマー微粒子表面を親水性にするには、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールなどの親水性ポリマーもしくはオリゴマー又は親水性低分子化合物をポリマー微粒子表面に吸着させてやればよい。しかし、表面親水化の方法は、これに限定されない。

20

【 0 2 0 0 】

これらの熱反応性基を有するポリマー微粒子の凝固温度は、70 以上が好ましいが、経時安定性を考えると100 以上がさらに好ましい。ポリマー微粒子の平均粒径は、0 . 0 1 ~ 2 . 0 μ m が好ましいが、その中でも0 . 0 5 ~ 2 . 0 μ m がさらに好ましく、特に0 . 1 ~ 1 . 0 μ m が最適である。この範囲内で良好な解像度及び経時安定性が得られる。

30

【 0 2 0 1 】

本発明に用いられる熱反応性基を有する化合物を内包するマイクロカプセルにおける熱反応性基としては、前記の熱反応性基を有するポリマー微粒子に用いられるものと同じ熱反応性基を好適なものとして挙げることができる。以下に、熱反応性基を有する化合物について説明する。

【 0 2 0 2 】

ラジカル重合性不飽和基を有する化合物としては、前記ラジカル重合系のマイクロカプセルように示したのと同じ化合物が好適に用いられる。

40

【 0 2 0 3 】

本発明に好適なビニルオキシ基を有する化合物としては、特開 2 0 0 2 - 2 9 1 6 2 号公報に記載の化合物が挙げられる。具体例として、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、1, 4 - ビス { 2 - (ビニルオキシ) エチルオキシ } ベンゼン、1, 2 - ビス { 2 - (ビニルオキシ) エチルオキシ } ベンゼン、1, 3 - ビス { 2 - (ビニルオキシ) エチルオキシ } ベンゼン、1, 3, 5 - トリス { 2 - (ビニルオキシ) エチルオキシ } ベンゼン、4, 4 ' - ビス { 2 - (ビニルオキシ) エチルオキシ } ビフェニル、4, 4 ' - ビス { 2 - (ビニルオキシ) エチルオキシ

50

ジフェニルエーテル、4,4'-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ジフェニルメタン、1,4-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}ナフタレン、2,5-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}フラン、2,5-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}チオフェン、2,5-ビス{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}イミダゾール、2,2-ビス[4-{2-(ビニルオキシ)エチルオキシ}フェニル]プロパン{ビスフェノールAのビス(ビニルオキシエチル)エーテル}、2,2-ビス{4-(ビニルオキシ)メチルオキシ}フェニル}プロパン、2,2-ビス{4-(ビニルオキシ)フェニル}プロパンなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0204】

本発明に好適なエポキシ基を有する化合物としては、2個以上エポキシ基を有する化合物が好ましく、多価アルコールや多価フェノールなどとエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテル化合物又はそのプレポリマー、更に、アクリル酸グリシジル又はメタクリ酸グリシジルの重合体もしくは共重合体等を挙げることができる。

10

【0205】

具体例としては、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、レソルシノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル又はエピクロロヒドリン重付加物、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル又はエピクロロヒドリン重付加物、ハロゲン化ビスフェノールAのジグリシジルエーテル又はエピクロロヒドリン重付加物、ビフェニル型ビスフェノールのジグリシジルエーテル又はエピクロロヒドリン重付加物、ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化合物等、更に、メタクリ酸メチル/メタクリ酸グリシジル共重合体、メタクリ酸エチル/メタクリ酸グリシジル共重合体等が挙げられる。

20

【0206】

上記化合物の市販品としては、例えば、ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコート1001(分子量約900、エポキシ当量450~500)、エピコート1002(分子量約1600、エポキシ当量600~700)、エピコート1004(約1060、エポキシ当量875~975)、エピコート1007(分子量約2900、エポキシ当量2000)、エピコート1009(分子量約3750、エポキシ当量3000)、エピコート1010(分子量約5500、エポキシ当量4000)、エピコート1100L(エポキシ当量4000)、エピコートYX31575(エポキシ当量1200)、住友化学(株)製のスミエポキシESC N-195XHN、ESC N-195XL、ESC N-195XF等を挙げることができる。

30

【0207】

本発明に好適なイソシアナート化合物としては、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、シクロヘキサンフェニレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、シクロヘキシルジイソシアナート、又は、これらをアルコールもしくはアミンでブロックした化合物を挙げることができる。

40

【0208】

本発明に好適なアミン化合物としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ポリエチレンジアミンなどが挙げられる。

【0209】

本発明に好適なヒドロキシル基を有する化合物としては、末端メチロール基を有する化合物、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール、ビスフェノール・ポリフェノール類などを挙げることができる。

50

【 0 2 1 0 】

本発明に好適なカルボキシル基を有する化合物としては、ピロメリット酸、トリメリット酸、フタル酸などの芳香族多価カルボン酸、アジピン酸などの脂肪族多価カルボン酸などが挙げられる。本発明に好適な酸無水物としては、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物などが挙げられる。

【 0 2 1 1 】

上記の熱反応性基を有する化合物のマイクロカプセル化は、ラジカル重合系の説明で前記した公知の方法で行うことができる。

【 0 2 1 2 】

< その他の画像記録層成分 >

本発明の画像記録層には、機上現像性や画像記録層自体の皮膜強度向上のため親水性樹脂を含有させることができる。親水性樹脂としては、例えばヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、アミド基などの親水基を有するものが好ましい。また、親水性樹脂は、疎水化前駆体の有する熱反応性基と反応し架橋することによって画像強度が高まり、高耐刷化されるので、熱反応性基と反応する基を有することが好ましい。例えば、疎水化前駆体がビニルオキシ基又はエポキシ基を有する場合は、親水性樹脂としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基などを有するものが好ましい。中でも、ヒドロキシル基又はカルボキシル基を有する親水性樹脂が好ましい。

【 0 2 1 3 】

親水性樹脂の具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、ソヤガム、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース及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、ポリアクリル酸類及びそれらの塩、ポリメタクリル酸類及びそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、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、加水分解度が少なくとも60モル%、好ましくは少なくとも80モル%の加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸のホモポリマー及びコポリマー、2-メタクロイルオキシエチルホスホン酸のホモポリマー及びコポリマー等を挙げることができる。

【 0 2 1 4 】

上記親水性樹脂の画像記録層への添加量は、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

【 0 2 1 5 】

また、上記親水性樹脂は印刷機上で未露光部が機上現像できる程度に架橋して用いてもよい。架橋剤としては、グリオキサール、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂などのアルデヒド類、N-メチロール尿素やN-メチロールメラミン、メチロール化ポリアミド樹脂などのメチロール化合物、ジビニルスルホンやビス(-ヒドロキシエチルスルホン酸)などの活性ビニル化合物、エピクロロヒドリンやポリエチレングリコ-ルジグリシジルエーテル、ポリアミド、ポリアミン、エピクロロヒドリン付加物、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂などのエポキシ化合物、モノクロル酢酸エステルやチオグリコール酸エステルなどのエステル化合物、ポリアクリル酸やメチルビニルエーテル/マレイン酸共重合体などのポリカルボン酸類、ホウ酸、チタニルスルフェート、Cu、Al、Sn、V、Cr塩などの無機系架橋剤、変性ポリアミドポリイミド樹脂などが挙げ

10

20

30

40

50

られる。その他、塩化アンモニウム、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等の架橋触媒を併用できる。

【0216】

本発明の画像記録層は、前記熱反応基の反応を開始又は促進する反応促進剤を含有することができる。かかる反応促進剤としては、前記の、変色系における光酸発生剤又はラジカル発生剤、重合系におけるラジカル重合開始剤を好適なものとして挙げることもできる。

【0217】

上記反応促進剤は2種以上を組み合わせて用いることもできる。また、反応促進剤の画像記録層への添加は、画像記録層塗布液への直接添加でも、ポリマー微粒子中に含有させた形での添加でもよい。画像記録層中の反応促進剤の含有量は、画像記録層全固形分の0.01~20質量%が好ましく、より好ましくは0.1~10質量%である。この範囲内で、機上現像性を損なわず、良好な反応開始又は促進効果が得られる。

【0218】

本発明の疎水化前駆体系の画像記録層には、耐刷力を一層向上させるために多官能モノマーを画像記録層マトリックス中に添加することができる。この多官能モノマーとしては、重合性化合物として例示したものをを用いることができる。なかでも好ましいモノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどを挙げることもできる。

【0219】

また、本発明の疎水化前駆体系の画像記録層には、前記重合系画像記録層の<その他の画像記録層成分>に記載の界面活性剤、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などの添加剤を、必要に応じて含有させることができる。

【0220】

<疎水化前駆体系の画像記録層の形成>

本発明の疎水化前駆体系の画像記録層は、前記ラジカル重合系画像記録層の場合と同様に、必要な上記各成分を溶剤に分散又は溶解した塗布液を調製し、支持体上に塗布、乾燥して形成される。

【0221】

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0.5~5.0g/m²が好ましい。

【0222】

上記疎水化前駆体系の画像記録層を用いると、機上現像可能な平版印刷版原版を作ることができる。

一方、上記疎水化前駆体系の画像記録層を未露光でも十分な耐刷力のある「架橋構造を有する親水性層」にすることによって、本発明の平版印刷版原版を無処理(無現像)型の平版印刷版原版に適用することができる。

【0223】

かかる架橋構造を有する親水性層としては、架橋構造を形成してなる親水性樹脂、及び、ゾル-ゲル変換によって形成される無機親水性結着樹脂のうちの少なくとも1種を含むことが好ましい態様である。これらのうち、まず、親水性樹脂について説明する。この親水性樹脂を添加することにより、エマルジョンインキ中の親水成分との親和性が良好となり、且つ、画像記録層自体の皮膜強度も向上するという利点をも有する。親水性樹脂としては、例えばヒドロキシル、カルボキシル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、アミノ、アミノエチル、アミノプロピル、カルボキシメチルなどの親水基を有するものが好ましい。

【0224】

親水性樹脂の具体例として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、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

10

20

30

40

50

リアクリ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、ならびに加水分解度が少なくとも60モル%、好ましくは少なくとも80モル%の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、アクリルアミドホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルアミド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ホモポリマーおよびコポリマー等を挙げることができる。

10

【0225】

上記親水性樹脂を本発明に係る画像記録層に用いる場合には、親水性樹脂を架橋して用いればよい。架橋構造を形成するために用いる架橋剤としては、前記架橋剤として挙げたものが用いられる。

【0226】

また、無処理（無現像）型の画像記録層の好ましい態様として、ゾル-ゲル変換によって形成される無機親水性結着樹脂を含有させるものを挙げることができる。好適なゾル-ゲル変換系結着樹脂は、多価元素から出ている結合基が酸素原子を介して網目状構造、即ち、三次元架橋構造を形成し、同時に多価金属は未結合の水酸基やアルコキシ基も有して

いてこれらが混在した樹脂状構造となっている高分子体であって、アルコキシ基や水酸基が多い段階ではゾル状態であり、脱水縮合が進行するに伴って網目状の樹脂構造が強固となる。ゾル-ゲル変換を行う水酸基やアルコキシ基を有する化合物の多価結合元素は、アルミニウム、珪素、チタン及びジルコニウムなどであり、これらはいずれも本発明に用いることができる。中でも、より好ましいのは珪素を用いたゾル-ゲル変換系であり、特に好ましいのはゾル-ゲル変換が可能な、少なくとも一つのシラノール基を有するシラン化合物を含んだ系である。以下に、珪素を用いたゾル-ゲル変換系について説明するが、アルミニウム、チタン、ジルコニウムを用いたゾル-ゲル変換系は、下記説明の珪素をそれぞれの元素に置き換えて実施することができる。

20

【0227】

ゾル-ゲル変換系結着樹脂は、好ましくはシロキサン結合及びシラノール基を有する樹脂であり、本発明の画像記録層には、少なくとも一つのシラノール基を有する化合物を含んだゾル系である塗布液を用い、塗布乾燥過程でシラノール基の縮合が進んでゲル化し、シロキサン骨格の構造が形成されるプロセスによって含有させられる。

30

【0228】

また、ゾル-ゲル変換系結着樹脂を含む画像記録層は、膜強度、膜の柔軟性など、物理的性能の向上や塗布性の改良などを目的として、前記親水性樹脂や架橋剤と併用することも可能である。

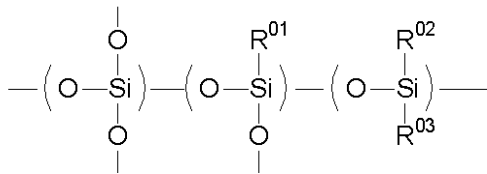
【0229】

ゲル構造を形成するシロキサン樹脂は、下記一般式(III)で、又少なくとも一つのシラノール基を有するシラン化合物は、下記一般式(IV)で示される。又、画像記録層に添加される物質系は、必ずしも一般式(IV)のシラン化合物単独である必要はなく、一般には、シラン化合物が部分縮合したオリゴマーもしくは一般式(IV)のシラン化合物とオリゴマーの混合物あってもよい。

40

【0230】

【化 3 6】
一般式(III)



【 0 2 3 1】

一般式(III)のシロキサン樹脂は、一般式(IV)で示されるシラン化合物の少なくとも1種を含有する分散液からゾル - ゲル変換によって形成される。ここで、一般式(III)の $R^{01} \sim R^{03}$ の少なくとも一つは水酸基を表し、他は一般式(IV)中の記号 R^0 及び Y から選ばれる有機残基を表す。

10

【 0 2 3 2】

一般式(IV) $(R^0)_n Si(Y)_{4-n}$

【 0 2 3 3】

ここで、 R^0 は水酸基、炭化水素基又はヘテロ環基を表す。 Y は水素原子、ハロゲン原子、 $-OR^1$ 、 $-OCOR^2$ 、又は $-N(R^3)(R^4)$ を表す。 R^1 、 R^2 は、それぞれ炭化水素基を表し、 R^3 、 R^4 は同じでも異なってもよく、炭化水素基又は水素原子を表す。 n は0、1、2又は3を表す。

【 0 2 3 4】

R^0 の炭化水素基又はヘテロ環基とは、例えば炭素数1～12の置換されてもよい直鎖状もしくは分岐状のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等；これらの基に置換される基としては、ハロゲン原子(塩素原子、フッ素原子、臭素原子)、ヒドロキシル基、チオール基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、エポキシ基、 $-OR'$ 基(R' は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、2-ヒドロキシエチル基、3-クロロプロピル基、2-シアノエチル基、 N, N -ジメチルアミノエチル基、2-ブromoエチル基、2-(2-メトキシエチル)オキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、3-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、ベンジル基等を示す)、 $-OCOR''$ 基(R'' は、前記 R' と同一の内容を表す)、 $-COOR''$ 基、 $-COR''$ 基、 $-N(R''')(R''')$ 基(R''' は、水素原子又は前記 R' と同一内容を表し、それぞれ同一でも異なってもよい)、 $-NHCONHR''$ 基、 $-NHCOOR''$ 基、 $Si(R'')_3$ 基、 $-CONHR''$ 基等が挙げられる。これらの置換基はアルキル基中に複数置換されてもよい。炭素数2～12の置換されてもよい直鎖状又は分岐状のアルケニル基(例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基等；これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられる)、炭素数7～14の置換されてもよいアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基等；これらに置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられ、又複数個置換されてもよい)、炭素数5～10の置換されてもよい脂環式基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、ノルボニル基、アダマンチル基等；これらに置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられ、又複数個置換されてもよい)、炭素数6～12の置換されてもよいアリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基で、置換基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられ、又複数個置換されてもよい)、又は、窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含有する縮環してもよいヘテロ環基(例えば、ピラン環、フラン環、チオフェン環、モルホリン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピリジン環、ピペリジン環、ピロリドン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサ

20

30

40

50

ゾール環、キノリン環、テトラヒドロフラン環等で、置換基を含有してもよい。置換基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられ、又複数個置換されてもよい)、を表す。

【0235】

一般式(IV)のYの $-OR^1$ 基、 $-OCOR^2$ 基又は $-N(R^3)(R^4)$ 基の置換基としては、例えば以下の置換基を表す。 $-OR^1$ 基において、 R^1 は炭素数1~10の置換されてもよい脂肪族基〔例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、ペンチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘプテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシエチル基、2-(2-メトキシエチル)オキシエチル基、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル基、2-メトキシプロピル基、2-シアノエチル基、3-メチルオキシプロピル基、2-クロロエチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロオクチル基、クロロシクロヘキシル基、メトキシシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、ジメトキシベンジル基、メチルベンジル基、プロモベンジル基等が挙げられる〕を表す。

【0236】

$-OCOR^2$ 基において R^2 は R^1 と同一の内容の脂肪族基又は炭素数6~12の置換されてもよい芳香族基(芳香族基としては、前記Rのアリール基で例示したと同様のものが挙げられる)を表す。又 $-N(R^3)(R^4)$ 基において、 R^3 、 R^4 は、互いに同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1~10の置換されてもよい脂肪族基(例えば、前記の $-OR^1$ 基の R^1 と同様の内容のものが挙げられる)を表す。より好ましくは、 R^3 と R^4 の炭素数の総和が16以内である。一般式(IV)で示されるシラン化合物の具体例としては、以下のものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0237】

テトラクロロシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-プロピルシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリクロロシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメトキシジトリエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、 $-$ グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $-$ グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $-$ グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $-$ メタクリロキシキシプロピルトリメトキシシラン、 $-$ アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $-$ アミノプロピルトリエトキシシラン、 $-$ メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $-$ メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $-$ メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $-$ (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げらる。

【0238】

本発明の画像記録層には一般式(IV)のシラン化合物と共に、Ti、Zn、Sn、Zr、Al等のゾル-ゲル変換の際に樹脂に結合して製膜可能な金属化合物を併用することができる。用いられる金属化合物として、例えば、 $Ti(OR'')_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $Zn(OR'')_2$ 、 $Zn(CH_3COCHCOCH_3)_2$ 、 $Sn(OR'')_4$ 、 $Sn(CH_3COCHCOCH_3)_4$ 、 $Sn(OCOR'')_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $Zr(OR'')_4$ 、 $Zr(CH_3COCHCOCH_3)_4$ 、 $(NH_4)_2ZrO(CO_3)_2$ 、 $Al(OR'')_3$ 、 $Al(CH_3COCHCOCH_3)_3$ 等が挙げられる。ここで R'' は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等を表す。

【0239】

10

20

30

40

50

更に一般式(IV)で示される化合物、更に併用する前記金属化合物の加水分解及び重縮合反応を促進するために、酸性触媒又は塩基性触媒を併用することが好ましい。触媒は、酸又は塩基性化合物をそのままか、又は水もしくはアルコールなどの溶媒に溶解させた状態のもの(以下、それぞれ酸性触媒、塩基性触媒という)を用いる。その時の濃度については特に限定しないが、濃度が濃い場合は加水分解、重縮合速度が速くなる傾向がある。ただし、濃度の濃い塩基性触媒を用いると、ゾル溶液中で沈殿物が生成する場合があるため、塩基性触媒の濃度は1N(水溶液での濃度換算)以下が望ましい。

【0240】

酸性触媒の具体例としては、塩酸などのハロゲン化水素酸、硝酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、過酸化水素、炭酸、蟻酸や酢酸などのカルボン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸が挙げられる。塩基性触媒の具体例としては、アンモニア水などのアンモニア性塩基、エチルアミンやアニリンなどのアミン類などが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0241】

以上述べたゾル-ゲル法を用いた画像記録層は、本発明に係る画像記録層の構成として特に好ましい。上記ゾル-ゲル法の更に詳細は、作花済夫著「ゾル-ゲル法の科学」(株)アグネ承風社刊(1988年)、平島碩著「最新ゾル-ゲル法による機能性薄膜作製技術」総合技術センター刊(1992年)等に記載されている。

【0242】

架橋構造を有する画像記録層における親水性樹脂の添加量は、画像記録層固形分の5~70質量%が好ましく、5~50質量%がさらに好ましい。

20

【0243】

〔支持体〕

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体は、親水性支持体であれば特に限定されず、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。

30

【0244】

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。

40

【0245】

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

【0246】

アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化処理、親水性皮膜形成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

50

。

【0247】

<粗面化処理>

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。

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、プラスト研磨法、パフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。

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。

10

【0248】

<親水性皮膜の形成>

以上のようにして粗面化処理および必要に応じて他の処理を施されたアルミニウム板に、低熱伝導率の親水性皮膜を設けるための処理を施す。親水性皮膜は、膜厚方向の熱伝導率が 0.05 W/mK 以上であり、好ましくは 0.08 W/mK 以上であり、また、 0.5 W/mK 以下であり、好ましくは 0.3 W/mK 以下であり、より好ましくは 0.2 W/mK 以下である。膜厚方向の熱伝導率を $0.05\sim 0.5\text{ W/mK}$ とすると、レーザー光の露光により画像記録層に発生する熱が支持体に拡散することを抑制することができる。その結果、本発明の平版印刷版原版を機上現像タイプ、無処理型として用いる場合には、レーザー露光により発生する熱を有効に利用可能となるため、感度が高くなり、十分な印刷画像形成および焼き出し画像形成が可能となる。

20

【0249】

以下、本発明で規定する親水性皮膜の膜厚方向の熱伝導率について説明する。薄膜の熱伝導率測定方法としては種々の方法がこれまでに報告されている。1986年にはONORAがサーモグラフを用いて薄膜の平面方向の熱伝導率を報告している。また、薄膜の熱物性の測定に交流加熱方法を応用する試みも報告されている。交流加熱法はその起源を1863年の報告にまでさかのぼることができるが、近年においては、レーザーによる加熱方法の開発やフーリエ変換との組み合わせにより様々な測定法が提案されている。レーザーオングストローム法を用いた装置は実際に市販もされている。これらの方法はいずれも薄膜の平面方向（面内方向）の熱伝導率を求めるものである。

30

【0250】

しかし、薄膜の熱伝導を考える際にはむしろ深さ方向への熱拡散が重要な因子である。種々報告されているように薄膜の熱伝導率は等方的でないといわれており、特に本発明のような場合には直接、膜厚方向の熱伝導率を計測することが極めて重要である。このような観点から薄膜の膜厚方向の熱物性を測定する試みとしてサーモコンパレータを用いた方法がLambropoulosらの論文（*J. Appl. Phys.*, 66(9) (1 November 1989)）およびHenagerらの論文（*APPLIED OPTICS*, Vol. 32, No. 1 (1 January 1993)）で報告されている。更に、近年、ポリマー薄膜の熱拡散率を、フーリエ解析を適用した温度波熱分析により測定する方法が橋本らによって報告されている（*Netsu Sokutei*, 27(3) (2000)）。

40

【0251】

本発明で規定する親水性皮膜の膜厚方向の熱伝導率は、上記サーモコンパレータを用いる方法で測定される。以下、上記方法を具体的に説明するが、上記方法の基本的な原理については、上述したLambropoulosらの論文およびHenagerらの論文に詳細に記載されている。本発明では、特開2003-103951号公報の図3に示されているサーモコンパレータを用い、同公報記に記載の方法で測定した。

【0252】

上記各温度と皮膜の熱伝導率の関係は、下記数式(1)のようになる。

50

【 0 2 5 3 】

【 数 1 】

$$\frac{(T_r - T_b)}{(T_r - T_t)} = \left(\frac{4K_1 r_1}{K_{tf} A_3} \right) t + \left(1 + \left(\frac{4K_1 r_1}{K_2 A_2} \right) t_2 + \left(\frac{K_1 r_1}{K_4 r_1} \right) \right) \quad (1)$$

【 0 2 5 4 】

ただし、上記式(1)中の符号は、以下の通りである。

T_t : チップ先端温度、 T_b : ヒートシンク温度、 T_r : リザーバ温度、 K_{tf} : 皮膜熱伝導率、 K_1 : リザーバ熱伝導率、 K_2 : チップ熱伝導率(無酸素銅の場合、 400 W/mK)、 K_4 : (皮膜を設けない場合の)金属基体熱伝導率、 r_1 : チップ先端曲率半径、 A_2 : リザーバとチップとの接触面積、 A_3 : チップと皮膜との接触面積、 t : 膜厚、 t_2 : 接触厚み(0)

10

【 0 2 5 5 】

膜厚(t)を変化させて各温度(T_t 、 T_b および T_r)を測定しプロットすることにより、上記式(1)の傾きを求め、皮膜熱伝導率(K_{tf})を求めることができる。即ち、この傾きは上記式(1)から明らかのように、リザーバ熱伝導率(K_1)、チップ先端の曲率半径(r_1)、皮膜熱伝導率(K_{tf})およびチップと皮膜との接触面積(A_3)によって決まる値であり、 K_1 、 r_1 および A_3 は、既知の値であるから、傾きから K_{tf} の値

20

【 0 2 5 6 】

本発明者らは、上記の測定方法を用いてアルミニウム基板上に設けた親水性皮膜(陽極酸化皮膜 Al_2O_3)の熱伝導率を求めた。膜厚を変えて温度を測定し、その結果のグラフの傾きから求められた Al_2O_3 の熱伝導率は、 0.69 W/mK であった。これは、上述したLambropoulosらの論文の結果とよい一致を示している。そして、この結果は、薄膜の熱物性値がバルクの熱物性値(バルクの Al_2O_3 の熱伝導率は、 28 W/mK)とは異なることも示している。

【 0 2 5 7 】

本発明の平版印刷版原版の親水性皮膜における膜厚方向の熱伝導率の測定に上記方法を用いると、チップ先端を微小なものにし、かつ、押し付け荷重を一定に保つことにより、平版印刷版用に粗面化された表面についてもバラツキのない結果を得ることができるので好ましい。熱伝導率の値は、試料上の異なる複数の点、例えば、5点で測定し、その平均値として求めるのが好ましい。

30

【 0 2 5 8 】

親水性皮膜の膜厚は、傷付きにくさおよび耐刷性の点で、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上であるのがより好ましく、 $0.6 \mu\text{m}$ 以上であるのが特に好ましく、また、製造コストの観点から、厚い皮膜を設けるためには多大なエネルギーを必要とすることを鑑みると、 $5 \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $3 \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $2 \mu\text{m}$ 以下であるのが特に好ましい。

40

【 0 2 5 9 】

本発明の親水性皮膜は、断熱性への効果及び皮膜強度、印刷での汚れ難さの観点から、密度が $1000 \sim 3200 \text{ kg/m}^3$ であることが好ましい。

【 0 2 6 0 】

密度の測定法としては、例えば、メイソン法(クロム酸/リン酸混合液溶解による陽極酸化皮膜重量法)による質量測定と、断面をSEMで観察して求めた膜厚から、以下の式によって算出することができる。

【 0 2 6 1 】

密度(kg/m^3) = (単位面積あたりの親水性皮膜質量 / 膜厚)

【 0 2 6 2 】

50

親水性皮膜を設ける方法としては、特に限定されず、陽極酸化法、蒸着法、CVD法、ゾルゲル法、スパッタリング法、イオンプレティング法、拡散法等を適宜用いることができる。また、親水性樹脂またはゾルゲル液に中空粒子を混合した溶液を塗布する方法を用いることもできる。

【0263】

中でも、陽極酸化法により酸化物を作製する処理、即ち、陽極酸化処理を用いるのが最も好適である。陽極酸化処理はこの分野で従来行われている方法で行うことができる。具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等の単独のまたは2種以上を組み合わせた水溶液または非水溶液の中で、アルミニウム板に直流または交流を流すと、アルミニウム板の表面に、親水性皮膜である陽極酸化皮膜を形成することができる。陽極酸化処理の条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液濃度1~80質量%、液温5~70、電流密度0.5~60 A/dm²、電圧1~200V、電解時間1~1000秒であるのが適当である。これらの陽極酸化処理の中でも、英国特許第1,412,768号明細書に記載されている、硫酸電解液中で高電流密度にて陽極酸化処理する方法、および、米国特許第3,511,661号明細書に記載されている、リン酸を電解浴として陽極酸化処理する方法が好ましい。また、硫酸中で陽極酸化処理し、更にリン酸中で陽極酸化処理するなどの多段陽極酸化処理を施すこともできる。

10

【0264】

本発明においては、陽極酸化皮膜は、傷付きにくさおよび耐刷性の点で、0.1g/m²以上であるのが好ましく、0.3g/m²以上であるのがより好ましく、2g/m²以上であるのが特に好ましく、3.2g/m²以上であるのがさらに好ましい。また、厚い皮膜を設けるためには多大なエネルギーを必要とすることを鑑みると、100g/m²以下であるのが好ましく、40g/m²以下であるのがより好ましく、20g/m²以下であるのが特に好ましい。

20

【0265】

陽極酸化皮膜には、その表面にマイクロポアと呼ばれる微細な凹部が一様に分布して形成されている。陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアの密度は、処理条件を適宜選択することによって調整することができる。マイクロポアの密度を高くすることにより、陽極酸化皮膜の膜厚方向の熱伝導率を0.05~0.5W/mKとすることができる。また、マイクロポアの径は、処理条件を適宜選択することによって調整することができる。マイクロポアの径を大きくすることにより、陽極酸化皮膜の膜厚方向の熱伝導率を0.05~0.5W/mKとすることができる。また、マイクロポアの径は、処理条件を適宜選択することによって調整することができる。マイクロポアの径を大きくすることにより、陽極酸化皮膜の膜厚方向の熱伝導率を0.05~0.5W/mKとすることができる。

30

【0266】

本発明においては、熱伝導率を下げる目的で、陽極酸化処理の後、マイクロポアのポア径を拡げるポアワイド処理を行うことが好ましい。このポアワイド処理は、陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム基板を酸水溶液またはアルカリ水溶液に浸漬することにより、陽極酸化皮膜を溶解し、マイクロポアのポア径を拡大するものである。ポアワイド処理は、陽極酸化皮膜の溶解量が、好ましくは0.01~20g/m²、より好ましくは0.1~5g/m²、特に好ましくは0.2~4g/m²となる範囲で行われる。

40

【0267】

ポアワイド処理に酸水溶液を用いる場合は、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸等の無機酸またはこれらの混合物の水溶液を用いることが好ましい。酸水溶液の濃度は10~1000g/Lであるのが好ましく、20~500g/Lであるのがより好ましい。酸水溶液の温度は、10~90であるのが好ましく、30~70であるのがより好ましい。酸水溶液への浸漬時間は、1~300秒であるのが好ましく、2~100秒であるのがより好ましい。一方、ポアワイド処理にアルカリ水溶液を用いる場合は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムからなる群から選ばれる少なくとも一つのアルカリの水溶

50

液を用いることが好ましい。アルカリ水溶液のpHは、10～13であるのが好ましく、11.5～13.0であるのがより好ましい。アルカリ水溶液の温度は、10～90であるのが好ましく、30～50であるのがより好ましい。アルカリ水溶液への浸漬時間は、1～500秒であるのが好ましく、2～100秒であるのがより好ましい。しかしながら、最表面のマイクロポア径を拡大しすぎると、印刷時の汚れ性能が劣化することから、最表面のマイクロポア径は40nm以下にすることが好ましく、20nm以下にすることがより好ましく、10nm以下にすることが最も好ましい。したがって、断熱性と汚れ性能を両立する。より好ましい陽極酸化皮膜形状としては、表面のマイクロポア径が0～40nmで、内部のマイクロポア径が20～300nmである。例えば、電解液の種類が同じであれば、電解によって、生成するポアのポア径は電解時の電解電圧に比例することが知られている。その性質を利用して電解電圧を徐々に上昇させていくことで底部分の広がったポアが生成する方法を用いることができる。また、電解液の種類を変えるとポア径が変化することが知られていて、硫酸、シュウ酸、リン酸の順にポア径が大きくなる。従って、1段階目に電解液に硫酸を用いて、2段階目にリン酸を用いて陽極酸化する方法を用いることができる。また、陽極酸化処理、及びあるいはポアワイド処理して得られた平版印刷版用支持体に後述の封孔処理を行ってもよい。

10

【0268】

また、親水性皮膜は、上述した陽極酸化皮膜のほかに、スパッタリング法、CVD法等により設けられる無機皮膜であってもよい。無機皮膜を構成する化合物としては、例えば、酸化物、チッ化物、ケイ化物、ホウ化物、炭化物が挙げられる。また、無機皮膜は、化合物の単体のみから構成されていてもよく、化合物の混合物により構成されていてもよい。無機皮膜を構成する化合物としては、具体的には、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化クロム；チッ化アルミニウム、チッ化ケイ素、チッ化チタン、チッ化ジルコニウム、チッ化ハフニウム、チッ化バナジウム、チッ化ニオブ、チッ化タンタル、チッ化モリブデン、チッ化タングステン、チッ化クロム、チッ化ケイ素、チッ化ホウ素；ケイ化チタン、ケイ化ジルコニウム、ケイ化ハフニウム、ケイ化バナジウム、ケイ化ニオブ、ケイ化タンタル、ケイ化モリブデン、ケイ化タングステン、ケイ化クロム；ホウ化チタン、ホウ化ジルコニウム、ホウ化ハフニウム、ホウ化バナジウム、ホウ化ニオブ、ホウ化タンタル、ホウ化モリブデン、ホウ化タングステン、ホウ化クロム；炭化アルミニウム、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化ニオブ、炭化タンタル、炭化モリブデン、炭化タングステン、炭化クロムが挙げられる。

20

30

【0269】

<封孔処理>

本発明においては、上述したようにして親水性皮膜を設けて得られた本発明の平版印刷版用支持体に封孔処理を行ってもよい。本発明に用いられる封孔処理としては、特開平4-176690号公報および特開平11-301135号公報に記載の加圧水蒸気や熱水による陽極酸化皮膜の封孔処理が挙げられる。また、ケイ酸塩処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム塩処理、電着封孔処理、トリエタノールアミン処理、炭酸バリウム塩処理、極微量のリン酸塩を含む熱水処理等の公知の方法を用いて行うこともできる。封孔処理皮膜は、例えば、電着封孔処理をした場合にはポアの底部から形成され、また、水蒸気封孔処理をした場合にはポアの上部から形成され、封孔処理の仕方によって封孔処理皮膜の形成され方は異なる。そのほかにも、溶液による浸漬処理、スプレー処理、コーティング処理、蒸着処理、スパッタリング、イオンプレーティング、溶射、鍍金等が挙げられるが、特に限定されるものではない。中でも特に好ましいのは、特開2002-214764号公報記載の平均粒径8～800nmの粒子を用いた封孔処理が挙げられる。

40

【0270】

粒子を用いた封孔処理は、平均粒径8～800nm、好ましくは平均粒径10～500

50

nm、より好ましくは平均粒径10～150nmの粒子によって行われる。この範囲内で、親水性皮膜に存在するマイクロポアの内部に粒子が入り込んでしまうおそれが少なく、高感度化の効果が十分得られ、また、画像記録層との密着性が十分となり、耐刷性が優れたものとなる。粒子層の厚さは、8～800nmであるのが好ましく、10～500nmであるのがより好ましい。

【0271】

本発明に用いられる粒子は、熱伝導率が60W/mK以下であるのが好ましく、40W/mK以下であるのがより好ましく、0.3～10W/mK以下であるのが特に好ましい。熱伝導率が60W/mK以下であると、アルミニウム基板への熱拡散の抑制が十分となり、高感度化の効果が十分に得られる。

10

【0272】

粒子層を設ける方法としては、例えば、溶液による浸漬処理、スプレー処理、コーティング処理、電解処理、蒸着処理、スパッタリング、イオンプレーティング、溶射、鍍金等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0273】

電解処理は、直流または交流を用いることができる。上記電解処理に用いられる交流電流の波形としては、サイン波、矩形波、三角波、台形波等が挙げられる。また、交流電流の周波数は、電源装置を製作するコストの観点から、30～200Hzであるのが好ましく、40～120Hzであるのがより好ましい。交流電流の波形として台形波を用いる場合、電流が0からピークに達するまでの時間 t_p はそれぞれ0.1～2msecであるのが好ましく、0.3～1.5msecであるのがより好ましい。上記 t_p が0.1msec未満であると、電源回路のインピーダンスが影響し、電流波形の立ち上がり時に大きな電源電圧が必要となり、電源の設備コストが高くなる場合がある。

20

【0274】

親水性粒子としては、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 および ZrO_2 を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いるのが好ましい。電解液は、例えば、前記親水性粒子を含有量が全体の0.01～20質量%となるように、水等に懸濁させて得られる。電解液は、電荷をプラスまたはマイナスに帯電させるために、例えば、硫酸を添加するなどして、pHを調整することもできる。電解処理は、例えば、直流を用い、アルミニウム板を陰極として、上記電解液を用い、電圧10～200Vで1～600秒間の条件で行う。この方法によれば、容易に、陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアの内部に空隙を残しつつ、その口をふさぐことができる。

30

【0275】

また、封孔処理として特開昭60-149491号公報に記載されている、少なくとも1個のアミノ基と、カルボキシル基およびその塩の基ならびにスルホ基およびその塩の基からなる群から選ばれた少なくとも1個の基とを有する化合物からなる層、特開昭60-232998号公報に記載されている、少なくとも1個のアミノ基と少なくとも1個のヒドロキシ基を有する化合物およびその塩から選ばれた化合物からなる層、特開昭62-19494号公報に記載されているリン酸塩を含む層、特開昭59-101651号公報に記載されているスルホ基を有するモノマー単位の少なくとも1種を繰り返し単位として分子中に有する高分子化合物からなる層等をコーティングによって設ける方法が挙げられる。

40

【0276】

また、カルボキシメチルセルロース；デキストリン；アラビアガム；2-アミノエチルホスホン酸等のアミノ基を有するホスホン酸類；置換基を有していてもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸、エチレンジホスホン酸等の有機ホスホン酸；置換基を有していてもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸、グリセロリン酸等の有機リン酸エステル；置換基を有していてもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸、グリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸；グリシン、 - アラニン等の

50

アミノ酸類；トリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれる化合物の層を設ける方法も挙げられる。

【0277】

封孔処理には、不飽和基を有するシランカップリング剤を塗設処理してもよい。シランカップリング剤としては、例えば、N-3-(アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)ジメチルメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、3-(N-ア릴アミノ)プロピルトリメトキシシラン、ア릴ジメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-ブテニルトリエトキシシラン、2-(クロロメチル)アリルトリメトキシシラン、メ
10
タクリルアミドプロピルトリエトキシシラン、N-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、(メタクリロキシメチル)ジメチルエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリス(メトキシエトキシ)シラン、メトキシジメチルビニルシラン、1-メトキシ-
20
3-(トリメチルシロキシ)ブタジエン、スチリルエチルトリメトキシシラン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)-プロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルジフェニルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、O-(ビニロキシエチル)-N-(トリエトキシシリルプロピル)ウレタン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ-t-ブトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ジアリルアミノプロピルメトキシシランが挙げられる。中でも、不飽和基の反応性が速いメタクリロイル基、アクリロイル基を有するシランカップリング剤が好ましい。

【0278】

そのほかにも、特開平5-50779号公報に記載されているゾルゲルコーティング処理、特開平5-246171号公報に記載されているホスホン酸類のコーティング処理、
30
特開平6-234284号公報、特開平6-191173号公報および特開平6-230563号公報に記載されているバックコート用素材をコーティングにより処理する方法、特開平6-262872号公報に記載されているホスホン酸類の処理、特開平6-297875号公報に記載されているコーティング処理、特開平10-109480号公報に記載されている陽極酸化処理する方法、特開2000-81704号公報および特開2000-89466号公報に記載されている浸漬処理方法等が挙げられ、いずれの方法を用いてもよい。

【0279】

親水性皮膜を形成した後、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
40
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漬処理し、または電解処理する。そのほかにも、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。

【0280】

本発明の支持体としてポリエステルフィルムなど表面の親水性が不十分な支持体を用いる場合は、親水層を塗布して表面を親水性にすることが望ましい。親水層としては、特開
50
2001-199175号公報に記載の、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪

素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモン及び遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物又は水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層や、特開2002-79772号公報に記載の、有機親水性ポリマーを架橋あるいは疑似架橋することにより得られる有機親水性マトリックスを有する親水層や、ポリアルコキシシラン、チタネート、ジルコネート又はアルミネートの加水分解、縮合反応からなるゾル-ゲル変換により得られる無機親水性マトリックスを有する親水層、あるいは、金属酸化物を含有する表面を有する無機薄膜からなる親水層が好ましい。中でも、珪素の酸化物又は水酸化物のコロイドを含有する塗布液を塗布してなる親水層が好ましい。

【0281】

また、本発明の支持体としてポリエステルフィルム等を用いる場合には、支持体の親水性層側または反対側、あるいは両側に、帯電防止層を設けるのが好ましい。帯電防止層を支持体と親水性層との間に設けた場合には、親水性層との密着性向上にも寄与する。帯電防止層としては、特開2002-79772号公報に記載の、金属酸化物微粒子やマツト剤を分散したポリマー層等が使用できる。

【0282】

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。

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。

【0283】

〔バックコート層〕

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。

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、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 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。

【0284】

〔下塗層〕

本発明の平版印刷版原版においては、必要に応じて、画像記録層と支持体との間に下塗層を設けることができる。下塗層が断熱層として機能することにより、赤外線レーザーによる露光により発生した熱が支持体に拡散せず、効率よく利用されるようになるため、高感度化が図れるという利点がある。また、未露光部においては、画像記録層の支持体からはく離を生じやすくさせるため、機上現像性が向上する。

下塗層としては、具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物等が好適に挙げられる。

下塗層の塗布量(固形分)は、0.1~100 mg/m^2 であるのが好ましく、1~30 mg/m^2 であるのがより好ましい。

【0285】

〔保護層〕

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、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。

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

10

20

30

40

50

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。したがって、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号明細書および特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

【0286】

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。

10

【0287】

ポリビニルアルコールの具体例としては、71~100モル%加水分解された重合度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、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8が挙げられる。

20

【0288】

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に不要な重合反応、画像露光時の不要なカブリおよび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 $0.2 \leq A \leq 20$ ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)であることが好ましい。

30

【0289】

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水溶性高分子化合物に対して数質量%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。

40

保護層の膜厚は、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ が適当であり、特に $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ が好適である。

【0290】

また、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、画像記録層が親油性である場合に、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。

【0291】

50

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、このような公知の技術をいづ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号明細書および特公昭55-49729号公報に詳細に記載されている。

【0292】

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線の透過性に優れ、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。

【0293】

〔製版方法および印刷方法〕

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

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。

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。

【0294】

本発明の平版印刷版原版を用いる印刷方法においては、上述したように、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。

具体的には、平版印刷版原版を赤外線レーザーで露光した後、現像処理工程を経ることなく印刷機に装着して印刷する方法、平版印刷版原版を印刷機に装着した後、印刷機上において赤外線レーザーで露光し、現像処理工程を経ることなく印刷する方法等が挙げられる。

【0295】

例えば、ネガ型の機上現像型平版印刷版原版の一態様では、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と油性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。

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印刷インキが用いられる。

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】

【0296】

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。

なお、以下の実施例1~20は参考例である。

10

20

30

40

50

【0297】

(合成例1：本発明の化合物13の合成)

2,3,3-トリメチルインドレニン159.2g(1.0mol)に、トルエン300mlを加え溶解させた。そこへ、1,4-ブタンスルトン136.2g(1.0mol)を添加し、その後、内温120で2時間反応させた。析出した固体をろ取およびトルエン洗浄し、本発明の化合物13の前駆体13-Aを白色固体として得た(244g、収率83%)。

【0298】

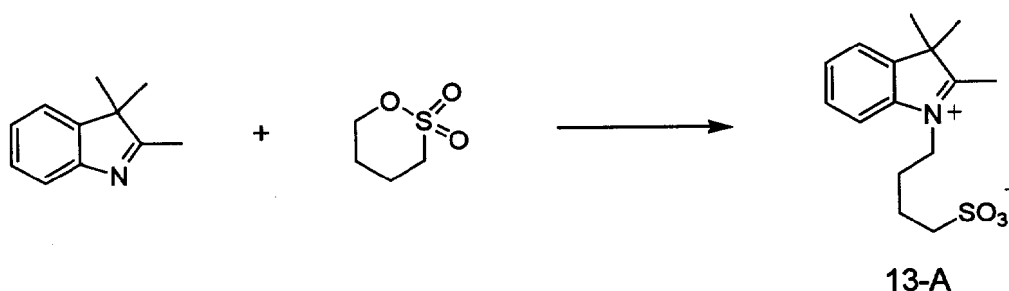
得られた白色固体の物性は以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) : [8.06~8.02 (m, 1H)、7.87~7.82 (m, 1H)、7.63~7.60 (m, 2H)、4.48 (t, 2H)、2.86 (s, 3H)、2.54~2.50 (m, 2H)、2.02~1.92 (m, 2H)、1.80~1.70 (m, 2H)、1.53 (s, 6H)]

以下に本合成例における化学反応式を示す。

【0299】

【化37】



【0300】

次に、13-A 25.0g(0.085mol)、サリチルアルデヒド(0.085mol)、トリエチルアミン(0.085mol)をエタノール100mlに溶解させた。その後、内温110で2時間反応させた。反応混合液からエタノールを減圧ポンプにて減圧除去し、得られた個体を酢酸エチル40mlで3回洗浄することにより化合物13を得た。

【0301】

得られた化合物の物性は以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (Acetone- d_6) : [7.18~7.08 (m, 4H)、6.99 (d, 1H)、6.84~7.74 (m, 2H)、6.65~6.61 (m, 2H)、5.87 (d, 1H)、3.22~3.13 (m, 8H)、2.66~2.54 (m, 2H)、1.84~1.68 (m, 4H)、1.34~1.27 (m, 12H)、1.17 (s, 3H)]

以下に本合成例における化学反応式を示す。

【0302】

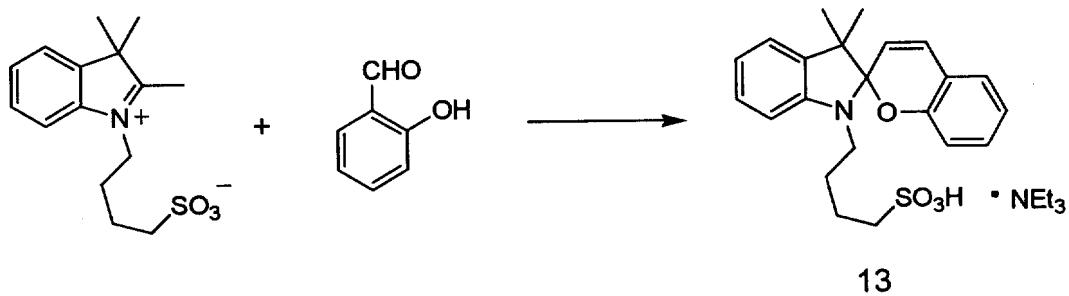
10

20

30

40

【化38】



10

【0303】

(合成例2：本発明の化合物42の合成)

トリフェニルスルホニルプロミド 0.4 g (1.16 mmol) にアセトニトリル 28 ml、水 9 ml を加え溶解させた。そこへ、アセトニトリル 28 ml、水 9 ml に溶解させた酢酸銀 0.208 g (1.25 mmol) を添加するとすぐに白色粉末が析出した。その後、室温で15分間攪拌し、析出した固体を濾過し、濾液に、アセトニトリル 28 ml、水 9 ml に溶解させた SP-150 (林原生物化学研究所製) 0.6 g (1.13 mmol) を添加し、室温にて30分間攪拌した。その後、減圧濃縮し、得られた混合物にクロロホルム 20 ml を加えた。該クロロホルム溶液を水 30 ml で3回洗浄した後濃縮

20

することにより目的とする化合物42を得た。

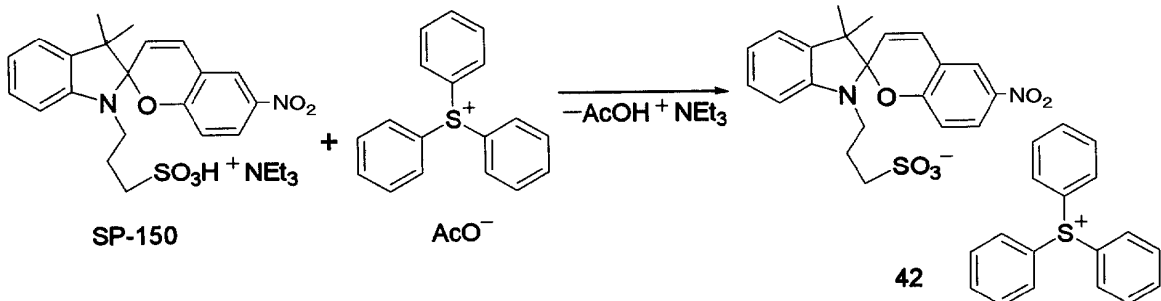
得られた化合物42の物性は以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : [8.00 ~ 7.93 (m, 2H)、7.82 ~ 7.63 (m, 1.5H)、7.17 ~ 7.03 (m, 2H)、6.88 ~ 6.80 (m, 2H)、6.71 ~ 6.64 (m, 2H)、5.92 ~ 5.87 (d, 1H)、3.38 ~ 3.21 (m, 2H)、2.97 ~ 2.80 (m, 2H)、2.28 ~ 2.17 (m, 2H)、1.25 (s, 3H)、1.17 (s, 3H)]

以下に合成例における化学反応式を示す。

【0304】

【化39】



30

40

【0305】

(合成例3：本発明の化合物43の合成)

合成例1にて得られた13-A 5.9 g (0.02 mmol)、1-ニトロソ-2-ナフトール 3.47 g (0.02 mmol)、酢酸ナトリウム 1.64 g (0.02 mmol) をエタノール 300 ml に溶解させた。その後、内温 100 で2.5時間反応させた。その後、減圧濃縮を行い、43-Aを含む混合物を得た。

次に、下記に記載のヨードニウム塩 A 1.2 g (2.12 mmol)、 Ag_2O 0.491 g (2.12 mmol) をメタノールに溶解させ、室温で2時間反応させた。その後、析出した固体を濾過し、濾液に酢酸 0.3 ml、および上記で得られた43-A 1.0 g (2.12 mmol) を加えて1時間反応させた。その後、反応混合物を濾過し

50

、得られた濾液を濃縮することにより目的とする化合物 43 を得た。

得られた化合物 43 の物性は以下の通りである。

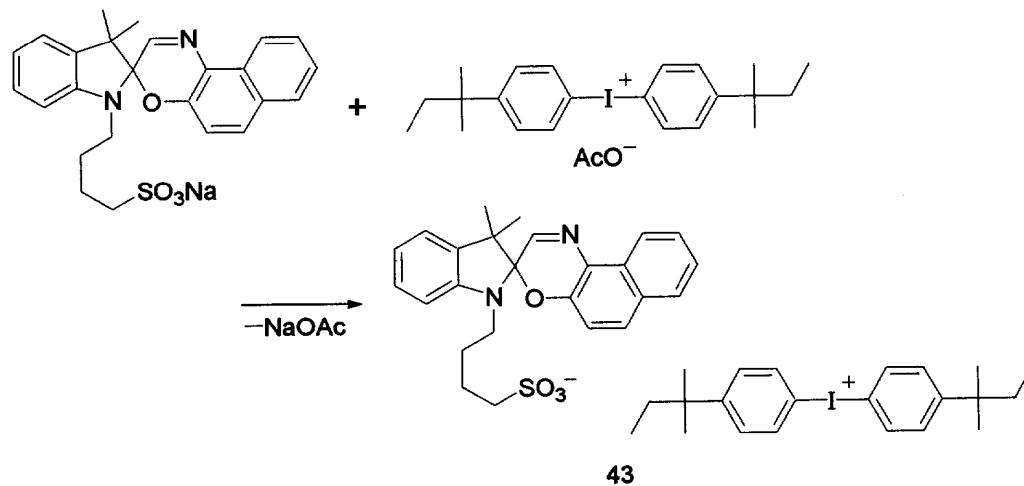
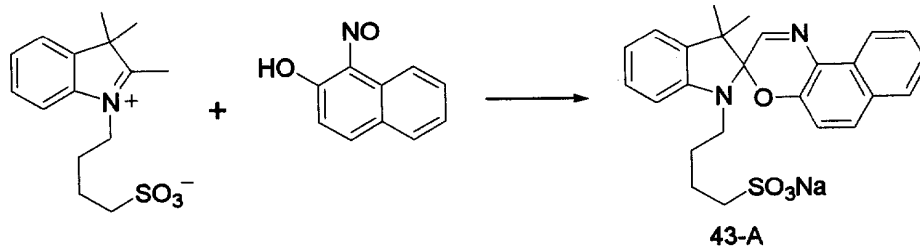
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d₆) : [8.49 ~ 8.47 (d, 1H)、8.07 (m, 4H)、7.90 ~ 7.75 (m, 3H)、7.66 ~ 7.56 (m, 2H)、7.43 (m, 5H)、7.16 ~ 7.09 (m, 4H)、6.80 (t, 1H)、6.65 (d, 1H)、3.14 (bs, 2H)、2.33 (m, 2H)、1.60 (m, 4H)、1.21 (s, 18H)、0.85 (m, 2H)、0.57 (t, 6H)]

以下に本合成例における化学反応式を示す。

【0306】

【化40】

10



20

30

【0307】

〔実施例1〕

<アルミニウム支持体の作製>

厚み 0.3 mm のアルミニウム板 (材質 1050) 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、脱脂処理を施した後、毛径 0.3 mm の束植ナイロンブラシ 3 本とメジアン径 2.5 μm のパミス - 水懸濁液 (比重 1.1 g/cm³) を用いアルミ表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を 45 の 2.5 質量% 水酸化ナトリウム水溶液に 9 秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さら

40

【0308】

次に、60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 1 質量% 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む)、液温 50 であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 0.8 msec、duty 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm²、補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量 175 C/dm² であった。

50

その後、スプレーによる水洗を行った。

【0309】

次に、塩酸0.5質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温50の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量50C/dm²の条件で、硝酸電解と同様の方法で、電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。この板を15%硫酸（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）を電解液として電流密度15A/dm²で2.5g/m²の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥し、さらに、珪酸ナトリウム2.5質量%水溶液にて30で10秒処理した。この支持体の中心線平均粗さ（Ra）を直径2μmの針を用いて測定したところ、0.51μmであった。

【0310】

<下塗層の形成>

上記支持体上に、下記組成の下塗層塗布液（1）をバー塗布した後、80、20秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量0.005g/m²の下塗層を形成した。

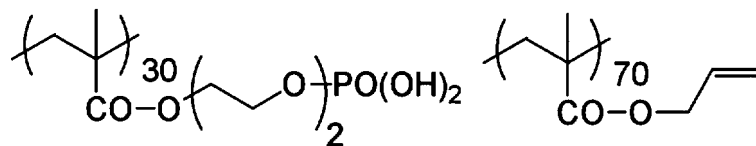
【0311】

下塗層塗布液（1）

・水	10g
・メタノール	90g
・下記のポリマー（1）	0.09g

【0312】

【化41】



ポリマー（1）

【0313】

<画像記録層の形成>

上記下塗層上に、下記組成の画像記録層塗布液（1）をバー塗布した後、70、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0g/m²の画像記録層を形成して平版印刷版原版1を得た。

【0314】

画像記録層塗布液（1）

・水	50g
・プロピレングリコールモノメチルエーテル	50g
・下記のマイクロカプセル（1）（固形分換算で）	6g
・下記のマイクロカプセル（2）（固形分換算で）	2.5g
・下記の重合開始剤（1）	1g
・イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート （東亜合成（株）製アロニックスM-315）	0.5g
・下記のフッ素系界面活性剤（1）	0.1g

【0315】

10

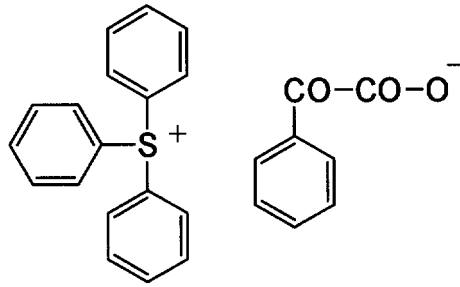
20

30

40

【化42】

重合開始剤 (1)

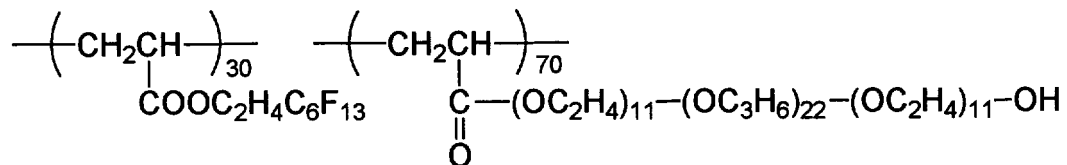


10

【0316】

【化43】

フッ素系界面活性剤 (1)



20

【0317】

(マイクロカプセル(1)の合成)

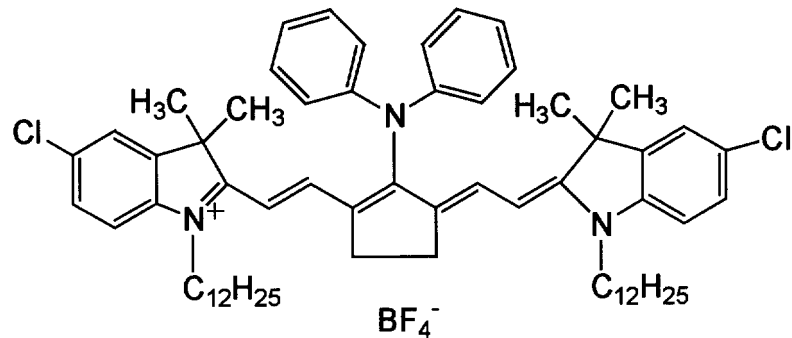
油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアネート付加体(三井武田ケミカル(株)製、タケネートD-110N) 8.7g、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(昭和電工(株)製、カレンズMOI) 1g、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート(東亜合成(株)製アロニックスM-315) 5.5g、下記の赤外線吸収剤(1) 0.5g、及びドデシルベンゼンスルホン酸Na塩(竹本油脂(株)製、パオニンA-41C) 0.1gを酢酸エチル17gに溶解した。水相成分としてPVA-205の4質量%水溶液40gを調製した。油相成分及び水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物に、蒸留水25gを添加し、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0.3μmであった。

30

【0318】

【化44】

赤外線吸収剤(1)



10

【0319】

(マイクロカプセル(2)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ナート付加体(三井武田ケミカル(株)製、タケネートD-110N)10g、1,3,3-トリメチルインドリノ-8'-カルボキシベンゾピリロスピラン(東京化成(株)製)5g、上記の赤外線吸収剤(1)0.5g、及びドデシルベンゼンスルホン酸Na塩(竹本油脂(株)製、パイオニンA-41C)0.1gを酢酸エチル17gに溶解した。水相成分としてPVA-205の4質量%水溶液40g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12000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物に、テトラエチレンペンタミン0.38gと蒸留水25gを添加し、室温で30分攪拌後、65℃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0.3μmであった。

20

【0320】

〔実施例2〕

下記組成の画像記録層塗布液(2)をバー塗布した後、100℃、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0g/m²の画像記録層を形成する以外は、実施例1と同様にして平版印刷版原版2を得た。

30

【0321】

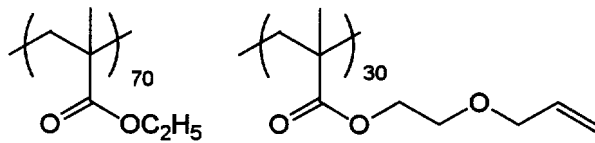
画像記録層塗布液(2)

・上記の赤外線吸収剤(1)	0.3g
・上記の重合開始剤(1)	0.9g
・下記のバインダーポリマー(1)	2.5g
・重合性化合物	5.4g
イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート (東亜合成(株)製アロニックスM-315)	
・1,3,3-トリメチルインドリノ-8'- カルボキシベンゾピリロスピラン(東京化成工業(株)製)	0.8g
・上記のフッ素系界面活性剤(1)	0.1g
・メタノール	4g
・メチルエチルケトン	96g

40

【0322】

【化 4 5】



バインダーポリマー (1)

【0323】

10

〔実施例 3〕

下記組成の画像記録層塗布液 (3) をバー塗布した後、80、60 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 1.0 g/m^2 の画像記録層を形成する以外は、実施例 1 と同様にして平版印刷版原版 3 を得た。

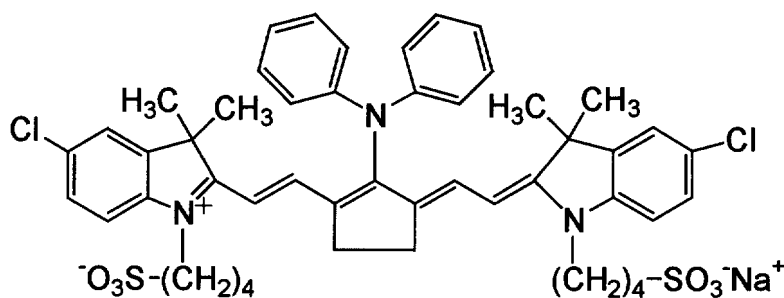
【0324】

画像記録層塗布液 (3)

・ 下記の赤外線吸収剤 (2)	0.3 g	
・ 上記の重合開始剤 (1)	0.9 g	
・ 上記のバインダーポリマー (1)	2.5 g	
・ 重合性化合物	5.4 g	20
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)		
・ 上記のマイクロカプセル (2) (固形分換算で)	2.5 g	
・ 上記のフッ素系界面活性剤 (1)	0.1 g	
・ メタノール	10 g	
・ 水	35 g	
・ プロピレングリコールモノメチルエーテル	50 g	

【0325】

【化 4 6】



赤外線吸収剤 (2)

30

【0326】

40

〔実施例 4〕

下記組成の画像記録層塗布液 (4) 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 g/m^2 の画像記録層を形成する以外は、実施例 1 と同様にして平版印刷版原版 4 を得た。

【0327】

画像記録層塗布液 (4)

・ 上記の赤外線吸収剤 (2)	0.3 g	
・ 上記の重合開始剤 (1)	0.9 g	
・ 上記のバインダーポリマー (1)	1.8 g	50

・重合性化合物	2.0 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）	
・上記のマイクロカプセル（2）（固形分換算で）	2.5 g
・下記のマイクロカプセル（3）（固形分換算で）	2.5 g
・上記のフッ素系界面活性剤（1）	0.1 g
・メタノール	10 g
・水	35 g
・プロピレングリコールモノメチルエーテル	50 g

【0328】

（マイクロカプセル（3）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ナート付加体（三井武田ケミカル（株）製、タケネートD-110N）8.7 g、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（昭和電工（株）製、カレンズMOI）1 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）6 g、及びドデシルベンゼンスルホン酸Na塩（竹本油脂（株）製、パイオニンA-41C）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。得られた乳化物に、蒸留水25 gを添加し、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 μmであった。

【0329】

〔実施例5〕

実施例4の画像記録層上に、さらに、下記保護層塗布液（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0.5 g/m²の保護層を形成する以外は、実施例4と同様にして平版印刷版原版5を得た。

【0330】

保護層塗布液（1）

・ポリビニルアルコール（ケン化度98.5%） （クラレ（株）製、PVA105）	1.0 g
・ポリオキシエチレンラウリルエーテル （日本エマルジョン（株）製、エマレックス710）	0.01 g
・水	19.0 g

【0331】

〔比較例1〕

画像記録層塗布液（1）のマイクロカプセル（2）を下記のマイクロカプセル（4）に全て置き換える以外は、実施例1と同様にして平版印刷版原版C1を得た。

【0332】

（マイクロカプセル（4）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ナート付加体（三井武田ケミカル（株）製、タケネートD-110N）10 g、上記の赤外線吸収剤（1）0.5 g、及びドデシルベンゼンスルホン酸Na塩（竹本油脂（株）製、パイオニンA-41C）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。得られた乳化物に、テトラエチレンペンタミン0.38 gと蒸留水25 gを添加し、室温で30分攪拌後、65 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 μmであった。

【0333】

〔比較例2〕

画像記録層塗布液（2）を下記組成の画像記録層塗布液（5）に置き換える以外は、実

10

20

30

40

50

施例 2 と同様にして平版印刷版原版 C 2 を得た。

【 0 3 3 4 】

画像記録層塗布液 (5)

・上記の赤外線吸収剤 (1)	0 . 3 g	
・上記の重合開始剤 (1)	0 . 9 g	
・上記のバインダーポリマー (1)	2 . 5 g	
・重合性化合物	5 . 4 g	
イソシアヌール酸 E O 変性トリアクリレート (東亜合成 (株) 製アロニックス M - 3 1 5)		
・上記のフッ素系界面活性剤 (1)	0 . 1 g	10
・メタノール	4 g	
・メチルエチルケトン	9 6 g	

【 0 3 3 5 】

〔 比較例 3 〕

画像記録層塗布液 (3) のマイクロカプセル (2) を上記の組成のマイクロカプセル (4) に全て置き換える以外は、実施例 3 と同様にして平版印刷版原版 C 3 を得た。

【 0 3 3 6 】

〔 比較例 4 〕

画像記録層塗布液 (4) のマイクロカプセル (2) を上記の組成のマイクロカプセル (4) に全て置き換える以外は、実施例 3 と同様にして平版印刷版原版 C 4 を得た。

【 0 3 3 7 】

〔 比較例 5 〕

比較例 4 の画像記録層上に、さらに、上記保護層塗布液 (1) をバー塗布した後、1 0 0 、 6 0 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 $0 . 5 \text{ g} / \text{m}^2$ の保護層を形成する以外は、比較例 4 と同様にして平版印刷版原版 C 5 を得た。

【 0 3 3 8 】

〔 平版印刷版原版の評価 〕

1 . 露光部と未露光部の明度差 L の測定 (焼き出し画像の評価)

得られた平版印刷版原版を水冷式 4 0 W 赤外線半導体レーザー搭載の C r e o 社製 T r e n d s e t t e r 3 2 4 4 V X にて、表 1 に示す版面エネルギー量にて、解像度 2 4 0 0 d p i の条件で露光した。

焼き出し画像を評価するため、色差計 (色彩色差計 C R - 2 2 1 、ミノルタ (株) 製) を用いて露光部と未露光部の L^* 値を測定し、その差の絶対値から明度差 L を求めた。

結果を表 1 に、絶対値と、実施例 1 の L 値を基準 (1 0 0) とした指数とで示す。この L 指数は、数字が大きいくほど視認性が高く好ましいと言える。

表 1 から明らかなように、本発明の平版印刷版原版は、露光部と未露光部のコントラストは良好であり、細線や文字が認識できた。

【 0 3 3 9 】

2 . 機上現像性及び印刷評価

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 S O R - M のシリンダーに取り付けた。湿し水 (E U - 3 (富士写真フィルム (株) 製エッチ液) / 水 / イソプロピルアルコール = 1 / 8 9 / 1 0 (容量比)) と T R A N S - G (N) 墨インキ (大日本インキ化学工業 (株) 製) とを用い、湿し水とインキを供給した後、毎時 6 0 0 0 枚の印刷速度で印刷を 1 0 0 枚行った。

画像記録層の未露光部の印刷機上での機上現像が完了し、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ところ、本発明の平版印刷版原版を用いた場合は、1 0 0 枚以内で非画像部の汚れのない印刷物が得られた。

また、その後、5 千枚の印刷を実施したところ、本発明の平版印刷版原版を用いた場合は、画像部のインキ濃度の低下及び非画像部の汚れのない良好な印刷物が得られた。

10

20

30

40

50

【 0 3 4 0 】

【表 1】

表 1 明度差 ΔL の測定結果

	使用した 平版印刷版原版	露光エネルギー (mJ/cm^2)	明度差 ΔL	
			絶対値	指数
実施例 1	1	100	5	100
実施例 2	2	100	5.5	110
実施例 3	3	100	5.75	115
実施例 4	4	100	5.25	105
実施例 5	5	100	6.25	125
比較例 1	C 1	100	0.25	5
比較例 2	C 2	100	0.5	10
比較例 3	C 3	100	0.5	10
比較例 4	C 4	100	0.5	10
比較例 5	C 5	100	0.5	10

10

20

【 0 3 4 1 】

〔実施例 6〕

画像記録層塗布液(1)のマイクロカプセル(2)を下記のマイクロカプセル(5)に全て置き換える以外は、実施例1と同様にして平版印刷版原版6を得た。

【 0 3 4 2 】

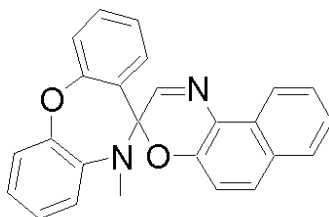
(マイクロカプセル(5)の合成)

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)10g、下記構造のスピロオキサジン(1)(東京化成(株)製)5g、上記の赤外線吸収剤(1)0.5g、及びドデシルベンゼンスルホン酸Na塩(竹本油脂(株)製、パイオニンA-41C)0.1gを酢酸エチル17gに溶解した。水相成分としてPVA-205の4質量%水溶液40g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12000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物に、テトラエチレンペンタミン0.38gと蒸留水25gを添加し、室温で30分攪拌後、65℃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 μm であった。

30

【 0 3 4 3 】

【化 4 7】



スピロオキサジン(1)

40

【 0 3 4 4 】

〔実施例 7〕

50

画像記録層塗布液(2)の1,3,3-トリメチルインドリノ-8'-カルボキシベンゾスピランを上記スピロオキサジン(1)に置き換える以外は実施例2と同様にして平版印刷版原版7を得た。

【0345】

〔実施例8〕

画像記録層塗布液(3)のマイクロカプセル(2)を上記組成のマイクロカプセル(5)に全て置き換える以外は、実施例3と同様にして平版印刷版原版8を得た。

【0346】

〔実施例9〕

画像記録層塗布液(4)のマイクロカプセル(2)を上記組成のマイクロカプセル(5)に全て置き換える以外は、実施例4と同様にして平版印刷版原版9を得た。

10

【0347】

〔実施例10〕

実施例9の画像記録層上に、さらに、上記保護層塗布液(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0.5g/m²の保護層を形成する以外は、実施例9と同様にして平版印刷版原版10を得た。

実施例6~10で得られた各平版印刷版原版に関して、実施例1と同様に明度差Lを測定した。測定結果を表2に示す。

【0348】

【表2】

20

表2

	明度差ΔL	
	絶対値	指数
実施例6	6	120
実施例7	6.5	130
実施例8	6.75	135
実施例9	5.75	115
実施例10	7.5	150

30

【0349】

〔実施例11〕

上記下塗層上に、下記組成の画像記録層塗布液(6)をバー塗布した後、70、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0g/m²の画像記録層を形成して平版印刷版原版11を得た。

【0350】

画像記録層塗布液(6)

40

- ・水 50g
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテル 50g
- ・下記のマイクロカプセル(6)(固形分換算で) 6g
- ・下記のマイクロカプセル(7)(固形分換算で) 2.5g
- ・上記の重合開始剤(1) 1g
- ・イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート
(東亜合成(株)製アロニックスM-315) 0.5g
- ・上記のフッ素系界面活性剤(1) 0.1g

【0351】

(マイクロカプセル(6)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

50

ンジイソシアナート付加体（三井武田ケミカル(株)製、タケネートD - 110N）8.7 g、2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（昭和電工(株)製、カレンズMOI）1 g、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート（東亜合成(株)製M - 315）5.5 g及びドデシルベンゼンスルホン酸Na塩（竹本油脂(株)製、パイオニンA - 41C）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。得られた乳化物に、蒸留水25 gを添加し、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 μmであった。

10

【0352】

（マイクロカプセル（7）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ナート付加体（三井武田ケミカル(株)製、タケネートD - 110N）10 g、本発明の化合物（本明細書例示化合物（13））5 g、上記の赤外線吸収剤（1）0.5 g、及びドデシルベンゼンスルホン酸Na塩（竹本油脂(株)製、パイオニンA - 41C）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。得られた乳化物に、テトラエチレンペンタミン0.38 gと蒸留水25 gを添加し、室温で30分攪拌後、65 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 μmであった。

20

【0353】

〔実施例12〕

下記組成の画像記録層塗布液（7）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 g/m²の画像記録層を形成する以外は、実施例1と同様にして平版印刷版原版12を得た。

【0354】

画像記録層塗布液（7）

・上記の赤外線吸収剤（1）	0.3 g	30
・上記の重合開始剤（1）	0.9 g	
・上記のバインダーポリマー（1）	2.5 g	
・重合性化合物	5.4 g	
イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート		
（東亜合成(株)製アロニックスM - 315）		
・本発明の化合物（例示化合物（13））	0.8 g	
・上記のフッ素系界面活性剤（1）	0.1 g	
・メタノール	4 g	
・メチルエチルケトン	9.6 g	

30

【0355】

〔実施例13〕

下記組成の画像記録層塗布液（8）をバー塗布した後、80 、60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0 g/m²の画像記録層を形成する以外は、実施例1と同様にして平版印刷版原版13を得た。

40

【0356】

画像記録層塗布液（8）

・上記の赤外線吸収剤（2）	0.3 g	
・上記の重合開始剤（1）	0.9 g	
・上記のバインダーポリマー（1）	2.5 g	
・重合性化合物	5.4 g	50

50

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）	
・上記のマイクロカプセル（7）（固形分換算で）	2.5 g
・上記のフッ素系界面活性剤（1）	0.1 g
・メタノール	10 g
・水	35 g
・プロピレングリコールモノメチルエーテル	50 g

【0357】

〔実施例14〕

下記組成の画像記録層塗布液（9）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 g/m²の画像記録層を形成する以外は、実施例1と同様にして平版印刷版原版14を得た。 10

【0358】

画像記録層塗布液（9）

・上記の赤外線吸収剤（2）	0.3 g	
・上記の重合開始剤（1）	0.9 g	
・上記のバインダーポリマー（1）	1.8 g	
・重合性化合物	2.0 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）		
・上記のマイクロカプセル（7）（固形分換算で）	2.5 g	
・上記のマイクロカプセル（3）（固形分換算で）	2.5 g	20
・上記のフッ素系界面活性剤（1）	0.1 g	
・メタノール	10 g	
・水	35 g	
・プロピレングリコールモノメチルエーテル	50 g	

【0359】

〔実施例15〕

実施例14の画像記録層上に、さらに、前記保護層塗布液（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0.5 g/m²の保護層を形成する以外は、実施例14と同様にして平版印刷版原版15を得た。

【0360】

〔実施例16～20〕

実施例11～15で用いた本発明の例示化合物（13）を例示化合物（42）に変更した以外は、実施例11～15と同様にして平版印刷版原版16～20を得た。 30

【0361】

〔実施例21～25〕

実施例11～15で用いた本発明の例示化合物（13）を例示化合物（43）に変更した以外は、実施例11～15と同様にして平版印刷版原版21～25を得た。

【0362】

〔比較例6〕

画像記録層塗布液（6）のマイクロカプセル（7）をマイクロカプセル（4）に全て置き換える以外は、実施例11と同様にして平版印刷版原版C6を得た。 40

【0363】

〔平版印刷版原版11～25およびC6の評価〕

実施例1～10と同様に評価した。結果を表3に示す。なお露光版面エネルギー量は100 mJ/m²であった。

【0364】

【表 3】

表 3

	使用した 平版印刷版原版	明度差 ΔL	
		絶対値	指数
実施例 1 1	1 1	7. 6	1 5 2
実施例 1 2	1 2	6. 8	1 3 6
実施例 1 3	1 3	5. 9	1 1 8
実施例 1 4	1 4	7. 1	1 4 2
実施例 1 5	1 5	7. 2	1 4 4
実施例 1 6	1 6	8. 6	1 7 2
実施例 1 7	1 7	9. 1	1 8 2
実施例 1 8	1 8	7. 5	1 5 0
実施例 1 9	1 9	8. 2	1 6 4
実施例 2 0	2 0	8. 3	1 6 6
実施例 2 1	2 1	6. 5	1 3 0
実施例 2 2	2 2	6. 6	1 3 2
実施例 2 3	2 3	5. 6	1 1 2
実施例 2 4	2 4	6. 9	1 3 8
実施例 2 5	2 5	6. 9	1 3 8
比較例 6	C 6	0. 3	6

10

20

30

【 0 3 6 5 】

上記の結果から明らかなように、本発明による平版印刷版原版は、露光によって明度差が大きく、良好な視認性を有する焼き出し画像を生成する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
G 0 3 F 7/004 (2006.01)		G 0 3 F 7/004 5 0 5
C 0 7 D 498/10 (2006.01)		G 0 3 F 7/004 5 0 7
		G 0 3 F 7/004 5 1 4
		C 0 7 D 498/10 S

(72)発明者 大島 康仁
 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 國田 一人
 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 坂崎 恵美子

(56)参考文献 特開2003-084432(JP,A)
 特開2004-106544(JP,A)
 特開平02-105136(JP,A)
 特開平04-053893(JP,A)
 特開平04-001196(JP,A)
 特開平09-123387(JP,A)
 特開2002-137562(JP,A)
 特開2001-277740(JP,A)
 特開2002-046361(JP,A)
 特開2002-287334(JP,A)
 特開昭52-015703(JP,A)
 米国特許第04225661(US,A)
 特開2003-057785(JP,A)
 特開昭61-067848(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 4 1 N 1 / 1 0
 G 0 3 F 7 / 0 0
 C 0 7 D 4 9 8 / 0 0
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)