

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5297617号  
(P5297617)

(45) 発行日 平成25年9月25日(2013.9.25)

(24) 登録日 平成25年6月21日(2013.6.21)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>B 4 1 N</b>	<b>1/14</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 N 1/14
<b>G 0 3 F</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	G 0 3 F 7/00 5 0 3
<b>G 0 3 F</b>	<b>7/11</b>	<b>(2006.01)</b>	G 0 3 F 7/11 5 0 1
<b>B 4 1 M</b>	<b>1/06</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 M 1/06

請求項の数 5 (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願2007-245330 (P2007-245330)	(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19年9月21日(2007.9.21)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2009-73089 (P2009-73089A)	(74) 代理人	100151194 弁理士 尾澤 俊之
(43) 公開日	平成21年4月9日(2009.4.9)	(74) 代理人	100164758 弁理士 長谷川 博道
審査請求日	平成22年2月2日(2010.2.2)	(72) 発明者	青島 徳生 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
		審査官	谷山 稔男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版原版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 赤外線吸収剤、(B) 重合開始剤及び(C) 重合性化合物を含有する画像記録層と、無機層状化合物並びに平均粒子径が0.03~0.5 μmである無機球状フィラー及び無機-有機複合球状フィラーの少なくともいずれかを含む最表面の酸素遮断性オーバーコート層を有することを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項 2】

前記無機球状フィラー及び無機-有機複合球状フィラーの平均粒子径が0.05~0.2 μm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】

前記無機球状フィラー及び無機-有機複合球状フィラーの無機成分がシリカであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の平版印刷版原版。

【請求項 4】

前記酸素遮断性オーバーコート層がバインダーを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版原版を画像露光した後に印刷機に装着し、印刷インキと湿し水とを供給して機上現像処理を行い、印刷することを特徴とする印刷方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、レーザーによる画像記録が可能な平版印刷版原版に関する。さらに詳しくは、白灯安全性と積層体にしたときの合紙と平版印刷版原版の滑りによるズレを改良した平版印刷版原版に関する。

## 【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、紙など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、リスフィルムなどの原画を通した露光を行った後、画像部に対応する画像記録層を残存させ、非画像部に対応する不要な画像記録層をアルカリ性現像液又は有機溶剤含有現像液によって溶解除去し、親水性の支持体表面を露出させて非画像部を形成する方法により製版を行って、平版印刷版を得ている。

## 【0003】

20

従来の平版印刷版原版の製版工程においては、露光の後、不要な画像記録層を現像液など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又は簡易化することが課題の一つとして挙げられている。特に、近年、地球環境への配慮から湿式処理に伴って排出される廃液の処分が産業界全体の大きな関心事となっているので、上記課題の解決の要請は一層強くなってきている。

## 【0004】

これに対して、簡易な製版方法の一つとして、画像記録層の不要部分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、印刷機上で画像記録層の不要部分を除去して平版印刷版を得る、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、インキ溶剤又は湿し水とインキとの乳化物に溶解し又は分散することが可能な画像記録層を有する平版印刷版原版を用いる方法、印刷機のローラー類やブランケットとの接触により、画像記録層の力学的除去を行う方法、湿し水、インキ溶剤などの浸透によって画像記録層の凝集力又は画像記録層と支持体との接着力を弱めた後、ローラー類やブランケットとの接触により、画像記録層の力学的除去を行う方法が挙げられる。

30

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、平版印刷版原版の未露光部分の画像記録層を除去し、親水性支持体表面を露出させる工程を指し、「機上現像」とは、印刷機を用いて、液体（通常は印刷インキ及び/又は湿し水）を接触させることにより、平版印刷版原版の未露光部分の画像記録層を除去し、親水性支持体表面を露出させる方法及び工程を指す。

40

## 【0005】

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応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。

## 【0006】

50

上述したような製版作業の簡素化、乾式化又は無処理化では、露光後の画像記録層が現像処理によって定着されていないので感光性を有し、印刷までの間にかぶってしまう可能性があるため、明室又は黄色灯下で取り扱い可能な画像記録層及び光源が必要とされる。

そのようなレーザー光源としては、波長760～1200nmの赤外線を放射する半導体レーザー及びYAGレーザー等の固体レーザーは、高出力かつ小型のものを安価に入手できるようになったことから、極めて有用である。また、UVレーザーも用いることができる。

#### 【0007】

この赤外線レーザーで画像記録をする機上現像型の平版印刷版原版として、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（画像記録層）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、湿し水及び/又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。

このように微粒子の単なる熱融着による合体で画像を形成させる方法は、良好な機上現像性を示すものの、画像強度が極めて弱く、耐刷性が不十分であるという問題を有していた。

#### 【0008】

また、特許文献2及び3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平版印刷版原版が記載されている。

さらに、特許文献4及び5には、支持体上に、赤外線吸収剤とラジカル重合開始剤と重合性化合物とを含有する感光層を設けた平版印刷版原版が記載されている。さらにエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する高分子化合物を含有する感光層を設けた平版印刷版が記載されている。このように重合反応を用いる方法は、重合体微粒子の熱融着により形成される画像部に比べ、画像部の化学結合密度が高いため画像強度が比較的良好であるという特徴を有するが、機上現像性と、細線再現性や耐刷性との両立という点では未だ不十分であった。

#### 【0009】

上述の重合反応を利用した平版印刷版原版においては、通常、酸素による重合阻害を防止するため酸素遮断性を有するオーバーコート層（保護層とも呼ばれる。）を画像記録層の上に設ける。オーバーコート層の酸素遮断性の素材として、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、ポリアクリル酸等の水溶性アクリル樹脂、ゼラチン、アラビアゴム、セルロース系ポリマー（例：カルボキシメチルセルロース）が用いられる。なかでもポリビニルアルコールが、酸素遮断性が優れていることで知られている。

しかし、画像形成後の現像処理を中性に近い水溶液で行う非アルカリ現像液型平版印刷版や、印刷機上の湿し水やインキで現像を行う機上現像型平版印刷版では、現像工程を速やかに行うためには画像記録層を水浸透性にする必要があり、このような平版印刷版原版の酸素遮断性素材としてポリビニルアルコールを用いると、オーバーコート層塗設時に親水性のポリビニルアルコールが下層の画像記録層へ混入し、層が親水化され、画像形成不良を引き起こす問題がある。

これに対して、オーバーコート層に無機質の層状化合物を含有させることによって酸素遮断性を向上させ、平版印刷版原版の高感度化と保存安定性を図る方法が知られている（例えば、特許文献7、8参照）。

#### 【0010】

【特許文献1】特許第2938397号明細書

【特許文献2】特開2001-277740号公報

【特許文献3】特開2001-277742号公報

【特許文献4】特開2002-287334号公報

【特許文献5】特開2006-111860号公報

10

20

30

40

50

【特許文献6】特開2006-116941号公報

【特許文献7】特開2001-171250号公報

【特許文献8】特開2005-119273号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

無機質層状化合物をオーバーコート層に含有させることによって、良好な酸素遮断性が得られ、重合が容易になり、耐刷性や細線再現性が向上する。しかし、雲母など高アスペクト比の無機層状化合物は酸素遮断性が大きいと、酸素透過性の細かな制御が難しく、十分な画像形成性を得るため添加量を増やすと、蛍光灯などの白灯下に長時間曝された場合にカブリ易くなる傾向が見られた。また、無機層状化合物は劈開により摩擦係数を下げる作用があり、加工時に、合紙と平版印刷版原版を交互に重ねた積層体がズレてしまい、作業性を著しく低下させる問題があった。

10

本発明はこれらのことを鑑みて成されたものである。すなわち、本発明の目的は、白灯安全性に優れ、合紙と平版印刷版原版との滑りによるズレを改良した平版印刷版原版を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは鋭意検討の結果、無機層状化合物を含有するオーバーコート層に、球状フィラーを含有させることによって上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。本発明は以下のとおりである。

20

< 1 > (A) 赤外線吸収剤、(B) 重合開始剤及び(C) 重合性化合物を含有する画像記録層と、無機層状化合物並びに平均粒子径が0.03~0.5µmである無機球状フィラー及び無機-有機複合球状フィラーの少なくともいずれかを含む最表面の酸素遮断性オーバーコート層を有することを特徴とする平版印刷版原版。

< 2 > 前記無機球状フィラー及び無機-有機複合球状フィラーの平均粒子径が0.05~0.2µm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 > 前記無機球状フィラー及び無機-有機複合球状フィラーの無機成分がシリカであ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。

< 4 > 前記酸素遮断性オーバーコート層がバインダーを含むことを特徴とする前記< 1 >~< 3 >のいずれか1項に記載の平版印刷版原版。

30

< 5 > 前記< 1 >~< 4 >のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を画像露光した後に印刷機に装着し、印刷インキと湿し水とを供給して機上現像処理を行い、印刷することを特徴とする印刷方法。

本発明は、上記< 1 >~< 5 >に記載の平版印刷版原版及び印刷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。

【0013】

1. 最表面の酸素遮断性オーバーコート層に無機層状化合物と、無機球状フィラー及び無機-有機複合球状フィラーの少なくともいずれかを含むことを特徴とする平版印刷版原版。

40

2. 前記無機球状フィラー及び無機-有機複合球状フィラーの平均粒子径が0.5µm未満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. 前記無機球状フィラー及び無機-有機複合球状フィラーの平均粒子径が0.2µm未満であることを特徴とする前記2に記載の平版印刷版原版。

4. 前記無機球状フィラー及び無機-有機複合球状フィラーの無機成分がシリカであることを特徴とする前記1~3のいずれかに記載の平版印刷版原版。

5. 前記1~前記4のいずれか1項に記載の平版印刷版原版を画像露光した後に印刷機に装着し、印刷インキと湿し水とを供給して機上現像処理を行い、印刷することを特徴とする印刷方法。

【0014】

50

本発明では、無機球状フィラーあるいは無機 - 有機複合球状フィラーをこの無機層状化合物を含むオーバーコート層に添加することにより、課題を解決できた。その作用機構は、明確ではないが、下記のように推測される。

これらのフィラーを無機層状化合物含有のオーバーコート層に添加すると、球状フィラーが無機層状化合物間に入り込んでその層状形態を乱し、酸素の侵入経路長が短くなる。このことを利用して、適度な酸素遮断性の低下など、酸素遮断度合いの制御が可能になり、白灯安全性を改良できた。

また、本発明の無機球状フィラー及び無機 - 有機複合球状フィラーは親水性であり、表面エネルギーが大きいことから摩擦係数が大きく、合紙と平版印刷版原版表面との間でズレを抑制する効果が得られる。

10

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、レーザー露光による画像記録が可能であり、白灯安全性に優れ、合紙と平版印刷版原版との滑りによるズレを改良した平版印刷版原版を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

〔平版印刷版原版〕

本発明の平版印刷版原版は、支持体上に画像記録層を有し、最表面にオーバーコート層を有する。また、所望により下塗り層、バックコート層などの任意の層を設けることができる。以下、本発明の平版印刷版原版の構成及び成分について順次説明する。

20

【0017】

(オーバーコート層)

本発明のオーバーコート層には、無機球状フィラー及び無機 - 有機複合球状フィラーの少なくともいずれかを含有する。またこれら球状フィラーは2種類以上混合されてもよく、無機球状フィラーを2種類以上あるいは無機 - 有機球状フィラーを2種類以上あるいは無機球状フィラーと無機 - 有機球状フィラーを混合してもよい。

【0018】

<無機球状フィラーあるいは無機 - 有機複合球状フィラー>

無機フィラーとしては、金属及び金属化合物、例えば、酸化物、複合酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、窒化物、炭化物、硫化物及びこれらの少なくとも2種以上の複合化物等が挙げられ、具体的には、ガラス、酸化亜鉛、シリカ、アルミナ、酸化ジルコン、酸化錫、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、硼酸アルミニウム、酸化マグネシウム、硼酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化チタン、塩基性硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、窒化珪素、窒化チタン、窒化アルミ、炭化珪素、炭化チタン、硫化亜鉛及びこれらの少なくとも2種以上の複合化物等が挙げられる。好ましくは、ガラス、シリカ、アルミナ、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、硼酸アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム等が挙げられる。

30

40

これらのフィラーは市販品を用いることもできる。例えば、シリカフィラーである、日産化学工業(株)製のスノーテックス50(粒子径0.025 $\mu$ m)、スノーテックスO-40(粒子径0.025 $\mu$ m)、スノーテックスCM(粒子径0.025 $\mu$ m)、スノーテックス20L(粒子径0.045 $\mu$ m)、スノーテックスXL(粒子径0.05 $\mu$ m)、スノーテックスYL(粒子径0.65 $\mu$ m)、スノーテックスZL(粒子径0.85 $\mu$ m)、MP1040(粒子径0.1 $\mu$ m)、MP2040(粒子径0.2 $\mu$ m)、MP3040(粒子径0.3 $\mu$ m)、MP1040(粒子径0.1 $\mu$ m)、MP4540M(粒子径0.45 $\mu$ m)、富士シリシア化学(株)製のサイリシア310(粒子径1.4 $\mu$ m)、サイリシア320(粒子径1.6 $\mu$ m)、サイリシア350(粒子径1.8 $\mu$ m)、サイリシア370(粒子径3.0 $\mu$ m)、サイリシア530(粒子径1.9 $\mu$ m)、サイリシ

50

ア 5 5 0 ( 粒子径 2 . 7  $\mu\text{m}$  )、サイリシア 2 5 0 ( 粒子径 2 . 7  $\mu\text{m}$  )、サイリシア 4 3 0 ( 粒子径 2 . 5  $\mu\text{m}$  ) 等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

無機 - 有機複合フィラーとしては無機フィラーの複合化合物が挙げられ、例えば、合成樹脂粒子、天然高分子粒子等が挙げられ、好ましくはアクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンイミン、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、デンプン、キチン、キトサン等の樹脂粒子であり、より好ましくはアクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の樹脂粒子の表面を上記無機フィラーで被覆したものが挙げられる。

10

【 0 0 2 0 】

これら無機球状フィラー及び無機 - 有機複合球状フィラーの中で、無機成分がシリカ (  $\text{SiO}_2$  ) であることが、塗布液とした時の分散安定性、コスト、摩擦係数の高さの観点で特に好ましい。

【 0 0 2 1 】

フィラーの大きさは、平均粒子径が 0 . 0 0 1 ~ 1  $\mu\text{m}$  であることが好ましく、より好ましくは、平均粒子径が 0 . 0 3 ~ 0 . 5  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、平均粒子径が 0 . 0 5 ~ 0 . 2  $\mu\text{m}$  である。大きすぎると酸素遮断性の低下が著しいため画像形成感度が低下し、また、フィラーの接触面積が少ないため摩擦係数を大きくする効果が充分得られずズレが生じ易くなる。小さすぎると無機層状化合物の構造を乱すことができずカブリ抑制効果が得られない。摩擦係数も表面への凸量が小さくなるため添加量に対する十分な効果が得られず、画像形成性とのバランスが取れなくなる問題が生じる。

20

【 0 0 2 2 】

上記平均粒子径は、粒度分布測定装置 BI-DCP ( Brookhaven Instruments 製 ) を用い、遠心沈降法で測定を行った。

【 0 0 2 3 】

オーバーコート層に含まれる全フィラー成分の含有量は、好ましくは 0 . 1 ~ 8 0 質量 %、より好ましくは 1 ~ 5 0 質量 %、さらに好ましくは 5 ~ 3 0 質量 % である。

【 0 0 2 4 】

< フィラー以外のオーバーコート層成分 >

30

本発明のオーバーコート層は酸素遮断によって画像形成阻害反応を抑制する機能の他、画像記録層での傷の発生防止、高照度レーザー露光時のアブレーション防止などの機能も有する。

このようなオーバーコート層については、例えば、米国特許第 3 , 4 5 8 , 3 1 1 号明細書及び特公昭 5 5 - 4 9 7 2 9 号公報に記載されており、本発明ではそこに記載の成分を用いることができる。以下では、上記フィラー以外の本発明で用いることのできるオーバーコート層成分について説明する。

【 0 0 2 5 】

本発明のオーバーコート層は無機質の層状化合物、すなわち、無機化合物であって層状構造を有し、かつ、平板状の形状を有する化合物を含有する。このような無機質の層状化合物を併用することにより、酸素遮断性はさらに高まり、また、オーバーコート層の膜強度が一層向上して耐キズ性が向上する他、特定オーバーコート層にマット性を付与することができる。

40

無機質の層状化合物としては、例えば、下記一般式  $\text{A}(\text{B}, \text{C})_2 - 5\text{D}_4\text{O}_{10}$  (  $\text{OH}, \text{F}, \text{O}$  )<sub>2</sub> [ ただし、A は  $\text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg}$ 、有機カチオンの何れか、B 及び C は  $\text{Fe}(\text{II}), \text{Fe}(\text{III}), \text{Mn}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{V}$  の何れかであり、D は  $\text{Si}$  又は  $\text{Al}$  である。 ] で表される天然雲母、合成雲母等の雲母群、式  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、リン酸ジルコニウムなどが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

50

雲母化合物のうち、天然雲母としては白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母及び鱗雲母が挙げられる。また、合成雲母としては、フッ素金雲母  $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$ 、カリ四ケイ素雲母  $KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$  等の非膨潤性雲母、及び Na テトラシリックマイカ  $NaMg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$ 、Na 又は Li テニオライト ( $Na, Li$ )  $Mg_2Li(Si_4O_{10})F_2$ 、モンモリロナイト系の Na 又は Li ヘクトライト ( $Na, Li$ )  $1/8Mg_2/5Li_1/8(Si_4O_{10})F_2$  等の膨潤性雲母等が挙げられる。また合成スメクタイトも有用である。

#### 【0027】

上記雲母化合物の中でも、合成の層状化合物であるフッ素系の膨潤性雲母が特に有用である。すなわち、雲母、モンモリロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ベントナイト等の膨潤性粘土鉱物類等は、10～15 程度の厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘度鉱物より著しく大きい。その結果、格子層は正電荷不足を生じ、それを補償するために層間に  $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、アミン塩、第4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩及びスルホニウム塩等の有機カチオンの陽イオンを吸着している。これらの層状化合物は水により膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。ベントナイト及び膨潤性合成雲母はこの傾向が強く、本発明に有用であり、特に、入手容易性、品質の均一性の観点から、膨潤性合成雲母が好ましく用いられる。

#### 【0028】

層状化合物の形状は平板状であり、拡散制御の観点からは、その厚さは薄ければ薄いほどよく、平面サイズは塗布面の平滑性や活性光線の透過性を阻害しない限りにおいて大きいほどよい。従って、アスペクト比は20以上であり、好ましくは100以上、特に好ましくは200以上である。なお、アスペクト比は粒子の長径に対する厚さの比であり、たとえば、粒子の顕微鏡写真による投影図から測定することができる。アスペクト比が大きい程、得られる効果が大きい。

#### 【0029】

層状化合物の粒子径は、その平均長径が0.3～20  $\mu m$ 、好ましくは0.5～10  $\mu m$ 、特に好ましくは1～5  $\mu m$ である。粒子径が0.3  $\mu m$ よりも小さいと酸素や水分の透過の抑制が不十分であり、効果を十分に発揮できない。また20  $\mu m$ よりも大きいと塗布液中での分散安定性が不十分であり、安定的な塗布を行うことができない問題が生じる。また、該粒子の平均の厚さは、0.1  $\mu m$ 以下、好ましくは、0.05  $\mu m$ 以下、特に好ましくは、0.01  $\mu m$ 以下である。例えば、無機質の層状化合物のうち、代表的化合物である膨潤性合成雲母のサイズは厚さが1～50 nm、面サイズが1～20  $\mu m$ 程度である。

#### 【0030】

このようにアスペクト比が大きい無機質の層状化合物の粒子をオーバーコート層に含有させると、塗膜強度が向上し、また、酸素や水分の透過を効果的に防止しうるため、変形などによるオーバーコート層の劣化を防止し、高湿条件下において長期間保存しても、湿度の変化による平版印刷版原版における画像形成性の低下もなく保存安定性に優れる。

#### 【0031】

次に、層状化合物をオーバーコート層に用いる場合の一般的な分散方法の例について述べる。

まず、水100質量部に先に層状化合物の好ましいものとして挙げた膨潤性の層状化合物を5～10質量部添加し、充分水になじませ、膨潤させた後、分散機にかけて分散する。ここで用いる分散機としては、機械的に直接力を加えて分散する各種ミル、大きな剪断力を有する高速攪拌型分散機、高強度の超音波エネルギーを与える分散機等が挙げられる。具体的には、ボールミル、サンドグラインダーミル、ピスコミル、コロイドミル、ホモジナイザー、ティゾルパー、ポリトロン、ホモキサー、ホモブレンダー、ケディミル、ジェットアジター、毛細管式乳化装置、液体サイレン、電磁歪式超音波発生機、ポールマン笛を有する乳化装置等が挙げられる。上記の方法で分散した無機質層状化合物5～10

10

20

30

40

50

質量%の分散物は高粘度あるいはゲル状であり、保存安定性は極めて良好である。

この分散物を用いてオーバーコート層用塗布液を調製する際には、水で希釈し、充分攪拌した後、バインダー溶液と配合して調製するのが好ましい。

【 0 0 3 2 】

オーバーコート層中の無機質層状化合物の含有量は、オーバーコート層に使用されるバインダーの量に対し、質量比で5 / 1 ~ 1 / 1 0 0であることが好ましい。複数種の無機質の層状化合物を併用した場合でも、これら無機質の層状化合物の合計量が上記の質量比に適合することが好ましい。

【 0 0 3 3 】

酸素遮断性の材料として、またバインダーとして用いられる材料としては、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができる。具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニルの部分鹸化物、エチレン - ビニルアルコール共重合体、水溶性セルロース誘導体、ゼラチン、デンプン誘導体、アラビアゴム等の水溶性ポリマーや、ポリ塩化ビニリデン、ポリ(メタ)アクリロニトリル、ポリサルホン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアミド、セロハン等のポリマー等が挙げられる。

これらは、必要に応じて2種以上を併用して用いることもできる。

【 0 0 3 4 】

上記材料中で比較的有用な素材としては、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、ポリビニルイミダゾール、ポリアクリル酸等の水溶性アクリル樹脂、ゼラチン、アラビアゴム等が好適であり、なかでも、水を溶媒として塗布可能であり、かつ、印刷時における湿し水により容易に除去されるという観点から、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾールが好ましい。その中でも、ポリビニルアルコール(PVA)は、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。

【 0 0 3 5 】

オーバーコート層に用い得るポリビニルアルコールは、必要な水溶性を有する実質的量の未置換ビニルアルコール単位を含有するがぎり、一部がエステル、エーテル、及びアセタールで置換されていてもよい。また、同様に一部が他の共重合成分を含有していてもよい。例えば、カルボキシル基、スルホ基等のアニオンで変性されたアニオン変性部位、アミノ基、アンモニウム基等のカチオンで変性されたカチオン変性部位、シラノール変性部位、チオール変性部位等種々の親水性変性部位をランダムに有す各種重合度のポリビニルアルコール、前記のアニオン変性部位、前記のカチオン変性部位、シラノール変性部位、チオール変性部位、さらにはアルコキシ変性部位、スルフィド変性部位、ビニルアルコールと各種有機酸とのエステル変性部位、前記アニオン変性部位とアルコール類等とのエステル変性部位、エポキシ変性部位等種々の変性部位をポリマー鎖末端に有す各種重合度のポリビニルアルコール等も好ましく用いられる。

【 0 0 3 6 】

これら変性ポリビニルアルコールは71 ~ 100モル%加水分解された重合度300 ~ 2400の範囲の化合物が好適に挙げられる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105, PVA-110, PVA-117, PVA-117H, PVA-120, PVA-124, PVA-124H, PVA-CS, PVA-CST, PVA-HC, PVA-203, PVA-204, PVA-205, PVA-210, PVA-217, PVA-220, PVA-224, PVA-217EE, PVA-217E, PVA-220E, PVA-224E, PVA-405, PVA-420, PVA-613, L-8等が挙げられる。

また、変性ポリビニルアルコールとしては、アニオン変性部位を有すKL-318、KL-118、KM-618、KM-118、SK-5102、カチオン変性部位を有すC-318、C-118、CM-318、末端チオール変性部位を有すM-205、M-1

10

20

30

40

50

15、末端スルフィド変性部位を有すMP-103、MP-203、MP-102、MP-202、高級脂肪酸とのエステル変性部位を末端に有すHL-12E、HL-1203、その他反応性シラン変性部位を有すR-1130、R-2105、R-2130等が挙げられる。

【0037】

オーバーコート層の他の添加物として、例えば、グリセリン、ジブロピレングリコール、プロピオンアミド、シクロヘキサンジオール、ソルビトール等を前記水溶性又は水不溶性ポリマーに対して数質量%相当量添加して可撓性を付与することができる。また、皮膚の物性改良のため水溶性の(メタ)アクリル系ポリマー、水溶性可塑剤などの公知の添加剤を加えることができる。

10

【0038】

さらに、本発明におけるオーバーコート層はオーバーコート層用塗布液を用いて形成されるが、この塗布液には、画像記録層との密着性、塗布液の経時安定性を向上するための公知の添加剤を加えてもよい。

すなわち、オーバーコート層用塗布液には、塗布性を向上させるためのアニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、フッ素系界面活性剤、具体的には、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添加することができる。これら界面活性剤の添加量は前記水溶性又は水不溶性ポリマーに対して0.1~100質量%

20

【0039】

また、画像部との密着性を良化させるため、例えば、特開昭49-70702号公報及び英国特許出願公開第1303578号明細書には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョン、水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体等を20~60質量%混合させ、画像記録層上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明においては、これらの公知の技術をいずれも用いることができる。

【0040】

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

30

【0041】

オーバーコート層の形成は、上記オーバーコート層成分を溶媒に分散又は溶解して調製されたオーバーコート層用塗布液を、画像記録層上に塗布、乾燥して行われる。

塗布溶剤は、バインダーとの関連において適宜選択することができるが、水溶性ポリマーを用いる場合には、蒸留水、精製水を用いることが好ましい。

【0042】

オーバーコート層の塗布方法は、特に制限されるものではなく、米国特許第3,458,311号明細書又は特公昭55-49729号公報に記載されている方法など公知の方法を適用することができる。

40

具体的には、例えば、オーバーコート層を形成する際には、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、グラビア塗布法、ロールコーティング塗布法、スプレー塗布法、ディップ塗布法、バー塗布法等が用いられる。

【0043】

オーバーコート層の塗布量としては、乾燥後の塗布量で、0.01~10g/m<sup>2</sup>の範囲であることが好ましく、0.02~3g/m<sup>2</sup>の範囲がより好ましく、最も好ましくは0.02~1g/m<sup>2</sup>の範囲である。

【0044】

50

## (画像記録層)

本発明の画像記録層における画像形成機構としては、〔１〕(Ａ)赤外線吸収剤、(Ｂ)重合開始剤、及び、(Ｃ)重合性化合物を含有し、露光領域が重合硬化して画像部を形成する態様、ならびに、〔２〕(Ａ)赤外線吸収剤、及び、(Ｄ)疎水化前駆体を含有し、露光領域で疎水化前駆体が互いに熱融着や反応で融着して疎水性領域(画像部)を形成する態様が挙げられる。〔１〕重合型の画像記録層に、さらに(Ｄ)疎水化前駆体を含有させてもよい。また、これらの画像記録層には、目的に応じて種々の成分を添加することができる。以下、本発明における画像記録層の構成成分について説明する。

## 【００４５】

## &lt;(Ａ)赤外線吸収剤&gt;

本発明の平版印刷版原版は、(Ａ)赤外線吸収剤を含有することにより、760～1200nmの赤外線を発するレーザー等の赤外線を光源とする画像形成が可能となる。

赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能と赤外線により励起して後述の重合開始剤(ラジカル発生剤)に電子移動/エネルギー移動する機能を有する。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又は顔料である。

## 【００４６】

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

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

## 【００４７】

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アピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号の各公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号の各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)及び(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げる事ができる。

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

## 【００４８】

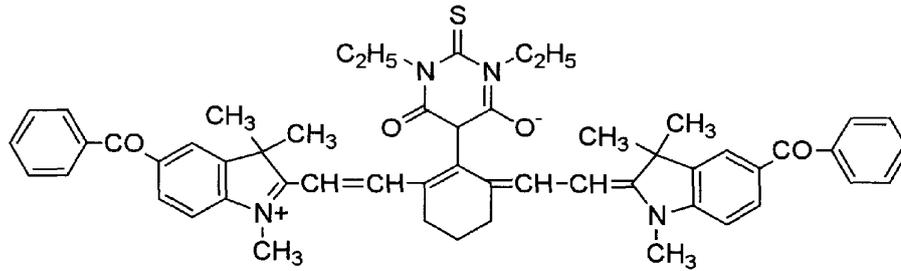
10

20

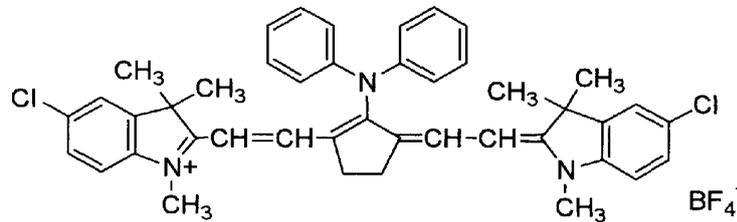
30

40

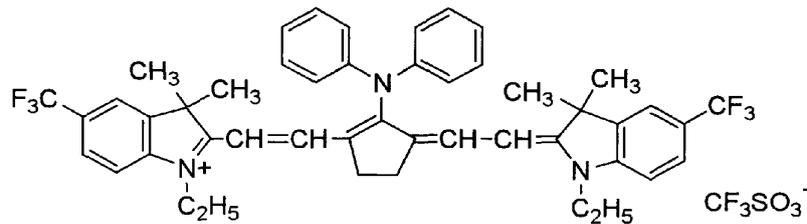
## 【化1】



10



20



## 【0049】

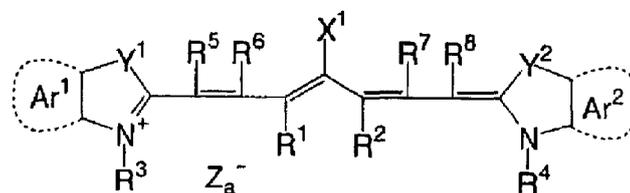
これらの染料のうちなかでも好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。さらに、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい一つの例として下記一般式(i)で示されるシアニン色素が挙げられる。

## 【0050】

## 【化2】

30

## 一般式(i)



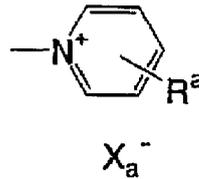
## 【0051】

一般式(i)中、 $X^1$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 $X^2-L^1$ 又は下記構造式で表される基を表す。ここで、 $X^2$ は酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を示し、 $L^1$ は、炭素原子数1~12の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、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、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、ハロゲン原子、セレン原子を示す。 $R^a$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される置換基を表し、 $X_a^-$ は後述する $Z_a^-$ と同様に定義される。

40

## 【0052】

## 【化3】



## 【0053】

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

10

## 【0054】

Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられ、炭素原子数12個以下の炭化水素基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が最も好ましい。Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>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、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が最も好ましい。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z<sub>a</sub><sup>-</sup>は、対アニオンを示す。ただし、一般式(i)で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合にはZ<sub>a</sub><sup>-</sup>は必要ない。好ましいZ<sub>a</sub><sup>-</sup>は、画像記録層用塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリアルスルホン酸イオンである。

20

30

## 【0055】

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

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。

## 【0056】

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

40

## 【0057】

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

50

しいものはカーボンブラックである。

【0058】

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）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0059】

顔料の粒径は0.01 $\mu\text{m}$ ～10 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、0.05 $\mu\text{m}$ ～1 $\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 $\mu\text{m}$ ～1 $\mu\text{m}$ 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用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。

【0060】

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

【0061】

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、別の画像記録層を設けそこへ添加してもよいが、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。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。

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。

【0062】

本発明における画像記録層中の(A)赤外線吸収剤の含有量を、具体的な添加量で述べれば、画像記録層の全固形分の0.1～10.0質量%が好ましく、より好ましくは0.5～5.0質量%である。

【0063】

<(B)重合開始剤>

本発明に用いられる(B)重合開始剤としては、光、熱あるいはその両方のエネルギーによりラジカルを発生し、(C)重合性化合物の重合を開始、促進する化合物を示す。本発明において使用しうる重合開始剤としては、公知の熱重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物、光重合開始剤などを使用することができる。

本発明における重合開始剤としては、例えば、(a)有機ハロゲン化合物、(b)カルボニル化合物、(c)アゾ系重合開始剤、(d)有機過酸化物、(e)メタロセン化合物、(f)アジド化合物、(g)ヘキサアリールピイミダゾール化合物、(h)有機ホウ酸塩化合物、(i)ジスルホン化合物、(j)オキシムエステル化合物、(k)オニウム塩化合物、が挙げられる。

【0064】

(a)有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等、「Bull Chem. Soc Japan」42、2924(1969)、米国特許第3,905,815号明細書

10

20

30

40

50

、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号の各公報、M. P. Hutt "Journal of Heterocyclic Chemistry" 1 (No 3), (1970) 等に記載の化合物が挙げられ、特に好ましいものとして、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物、s-トリアジン化合物が挙げられる。

【0065】

より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、又はトリハロゲン置換メチル基が結合したs-トリアジン誘導体及びオキサジアゾール誘導体が挙げられる。具体的には、例えば

2, 4, 6-トリス(モノクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-プロピル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-( , , -トリクロロエチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3, 4-エポキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-プロモフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-フルオロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリフルオロメチルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2, 6-ジクロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2, 6-ジプロモフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ピフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4'-クロロ-4-ピフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-シアノフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-アセチルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-エトキシカルボニルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-フェノキシカルボニルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メチルスルホニルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-ジメチルスルホニウムフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン・テトラフルオロボレート、

【0066】

2-(2, 4-ジフルオロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-ジエトキシホスホリルフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[4-(4-ヒドロキシフェニルカルボニルアミノ)フェニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[4-(p-メトキシフェニル)-1, 3-ブタジエニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-i-プロピルオキシスチリル)-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-メトキシナフチル)-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、2-(o-メトキシスチリル)-5-トリクロ

10

20

30

40

50

ロメチル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - (3, 4 - エポキシスチリル) - 5 - トリクロロメチル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - [1 - フェニル - 2 - (4 - メトキシフェニル) ビニル] - 5 - トリクロロメチル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - (p - ヒドロキシスチリル) - 5 - トリクロロメチル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - (3, 4 - ジヒドロキシスチリル) - 5 - トリクロロメチル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - (p - t - ブトキシスチリル) - 5 - トリクロロメチル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール等が挙げられる。

【0067】

(b) 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、1 - 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。

【0068】

(c) アゾ化合物としては、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。

【0069】

(d) 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 - ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジハイドロパーオキシド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、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、過酸化コハク酸、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。

【0070】

(e) メタロセン化合物としては、特開昭 59 - 152396 号公報、特開昭 61 - 151197 号公報、特開昭 63 - 41484 号公報、特開平 2 - 249 号公報、特開平 2

10

20

30

40

50

- 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、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロ-3-(ピロール-1-イル)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。

【0071】

(f)アジド化合物としては、2,6-ビス(4-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン等の化合物を挙げるができる。

(g)ヘキサアリアルピ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号等の明細書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'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(m-メトキシフェニル)ピイジダゾール、2,2'-ビス(o,o'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-トリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール等が挙げられる。

【0072】

(h)有機ホウ酸塩化合物としては、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、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ある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具体例として挙げられる。

【0073】

(i)ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号、特開2003-328465号公報等に記載の化合物が挙げられる。

【0074】

(j)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)156-1

10

20

30

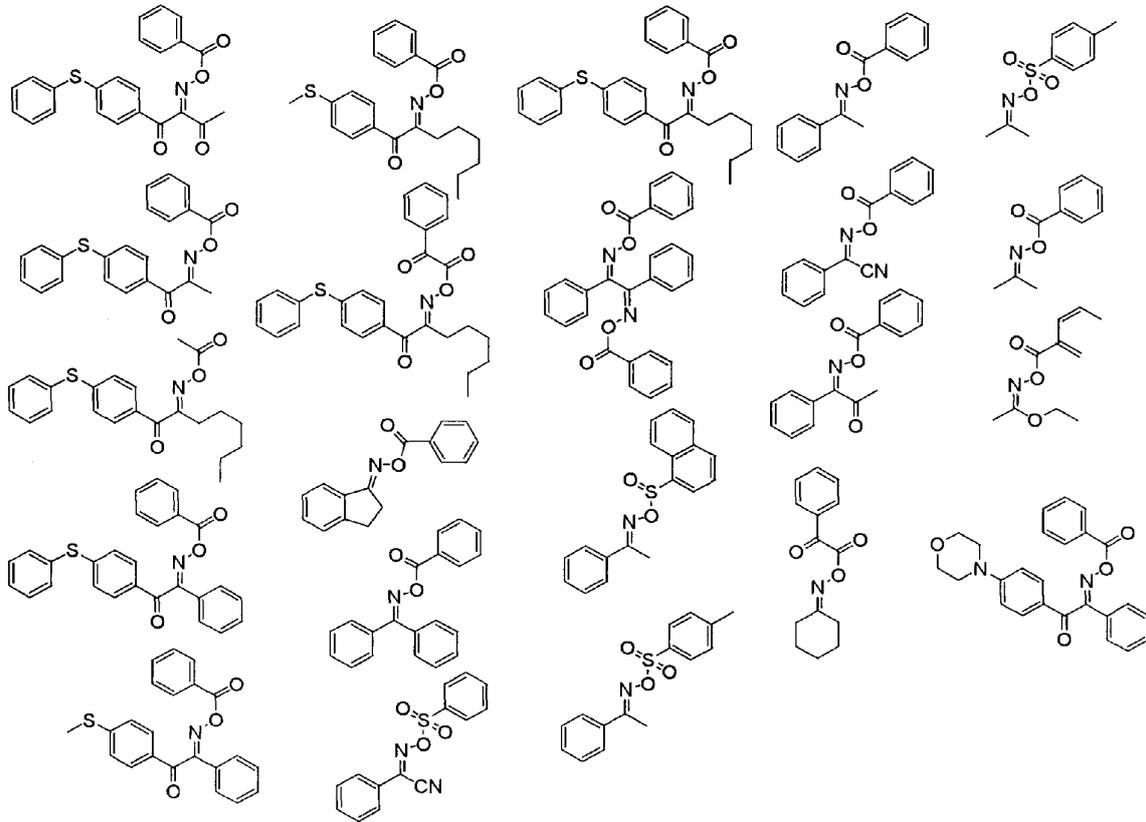
40

50

62、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が挙げられる。具体例としては下記の構造式で示される化合物が挙げられる。

【0075】

【化4】



10

20

【0076】

(k) 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390,214号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同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)に記載のセレンニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, 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

【0077】

特に、反応性、安定性の面から上記オキシムエステル化合物あるいはジアゾニウム塩、

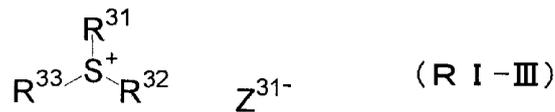
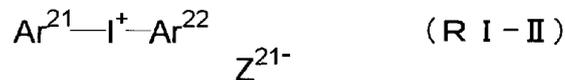
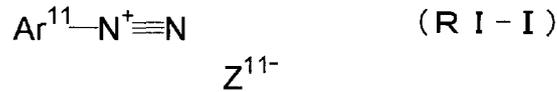
50

ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好適なものとして挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、イオン性のラジカル重合開始剤として機能する。

本発明に好適なオニウム塩は、下記一般式 (R I - I) ~ (R I - III) で表されるオニウム塩である。

【0078】

【化5】



10

【0079】

式 (R I - I) 中、 $\text{Ar}^{11}$  は置換基を 1 ~ 6 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 のチオアリーール基が挙げられる。 $\text{Z}^{11-}$  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、焼き出し画像の視認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が好ましい。

20

30

【0080】

式 (R I - II) 中、 $\text{Ar}^{21}$ 、 $\text{Ar}^{22}$  は各々独立に置換基を 1 ~ 6 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 のチオアリーール基が挙げられる。 $\text{Z}^{21-}$  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、焼き出し画像の視認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

【0081】

式 (R I - III) 中、 $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$  は各々独立に置換基を 1 ~ 6 有していてもよい炭素数 20 以下のアリール基又はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表し、好ましくは反応性、安定性の面から、アリーール基であることが望ましい。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 のアリーール基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素

50

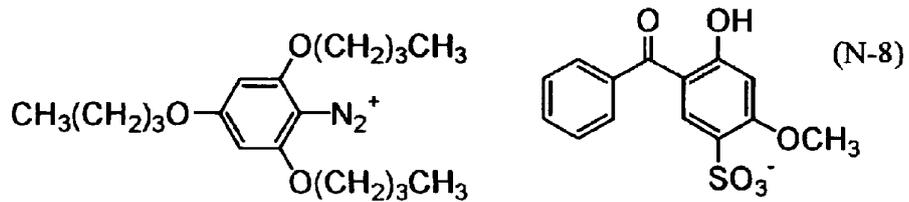
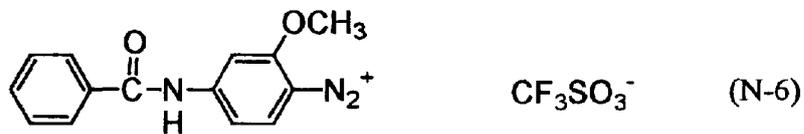
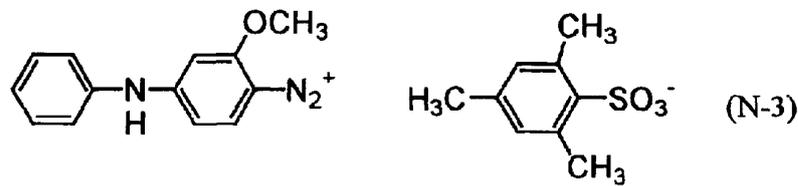
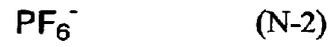
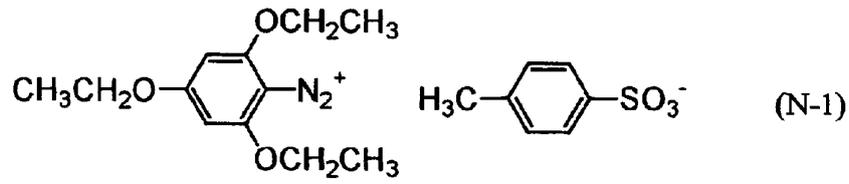
数 1 ~ 12 のアリーロキシ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルアミド基又はアリールアミド基、カルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、スルホニル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のチオアリール基が挙げられる。Z<sup>3 1 -</sup> は 1 価の陰イオンを表し、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、テトラフルオロボレートイオン、スルホン酸イオン、スルフィン酸イオン、チオスルホン酸イオン、硫酸イオンであり、安定性、焼き出し画像の視認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く、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、特に好ましくは特開 2002 - 148790 号公報記載のカルボン酸イオンが挙げられる。

【0082】

以下に、本発明において重合開始剤として好適に用いられるオニウム塩の例を挙げるが、本発明はこれら制限されるものではない。

【0083】

【化6】



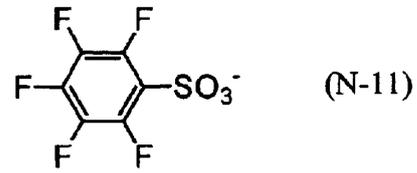
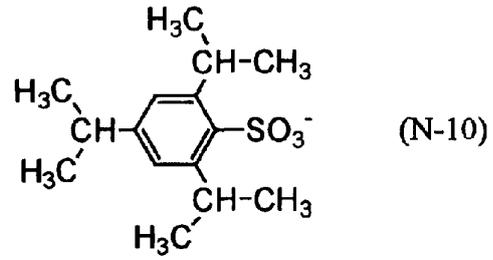
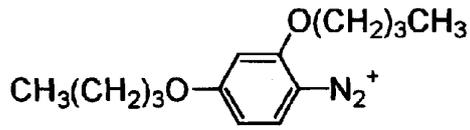
【0084】

10

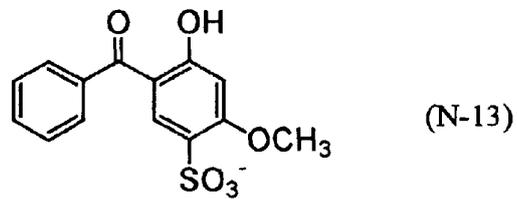
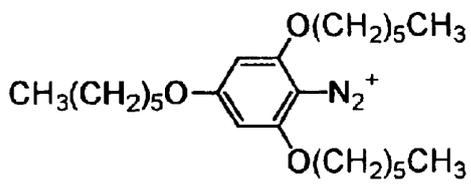
20

30

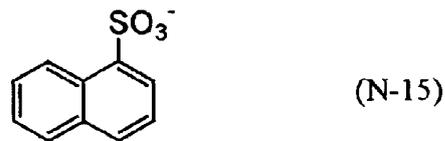
【化7】



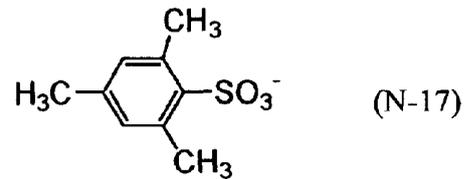
10



20



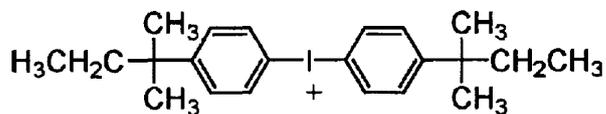
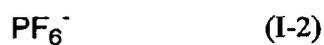
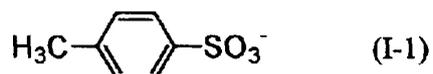
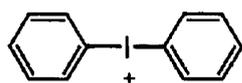
30



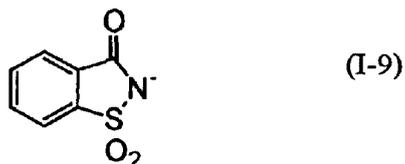
40

【0085】

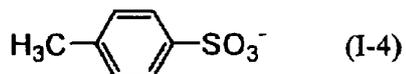
【化 8】



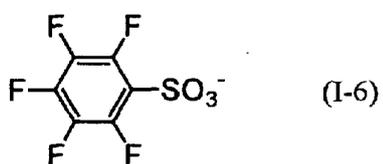
10



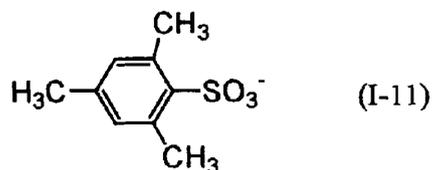
(I-9)



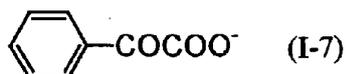
(I-10)



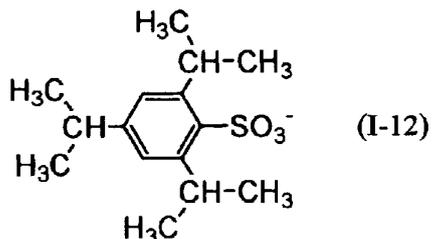
(I-6)



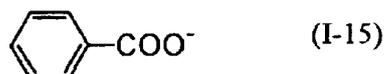
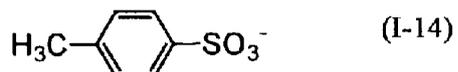
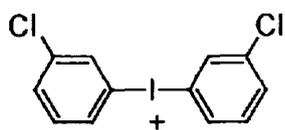
(I-11)



(I-7)



(I-12)

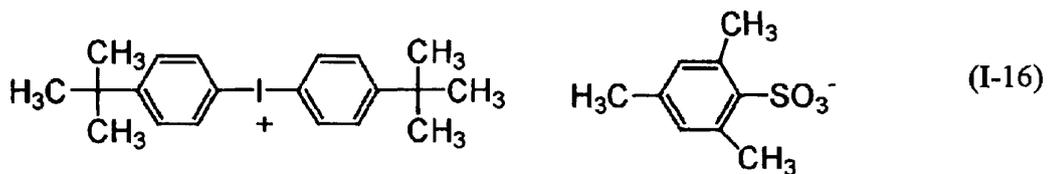


(I-15)

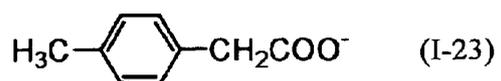
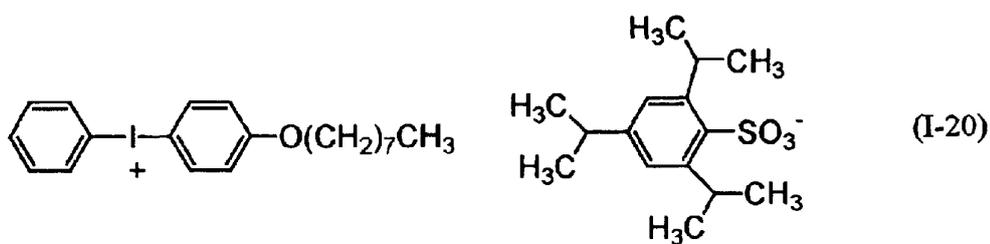
40

【 0 0 8 6 】

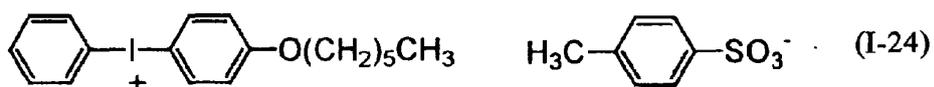
【化 9】



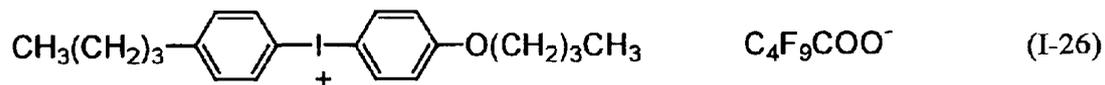
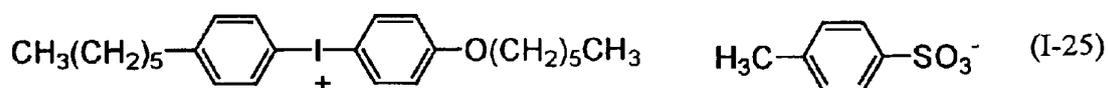
10



20



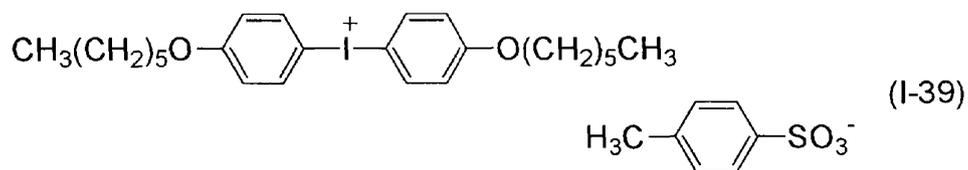
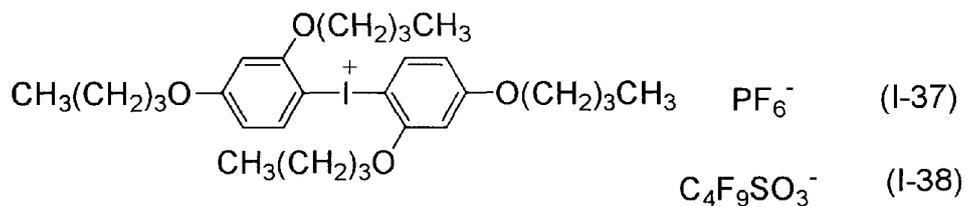
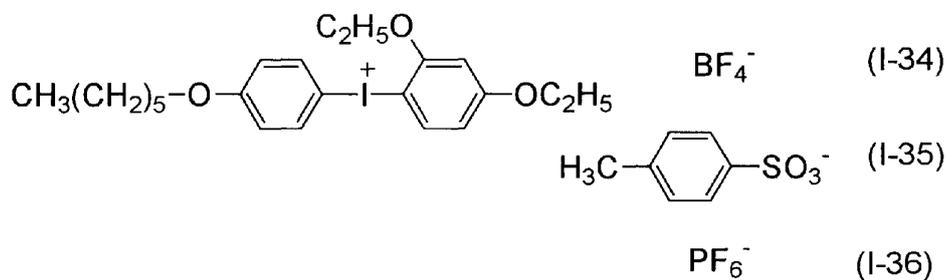
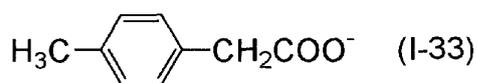
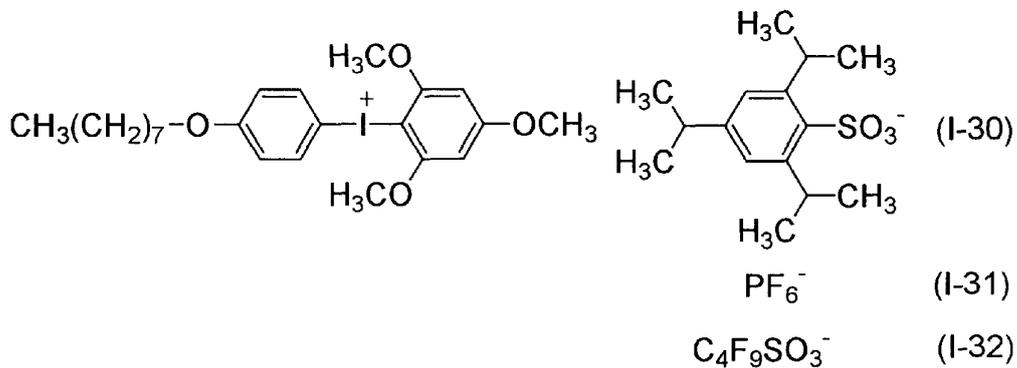
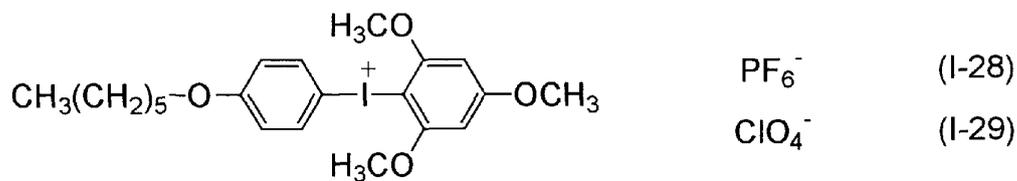
30



40

【 0 0 8 7 】

【化 1 0】



【 0 0 8 8 】

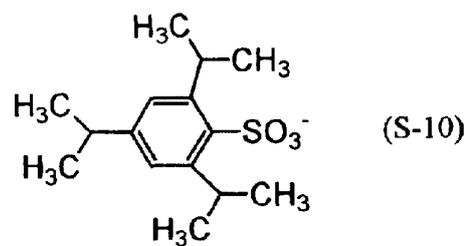
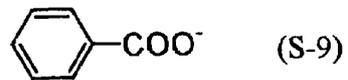
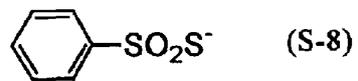
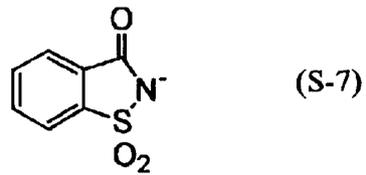
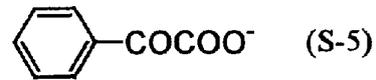
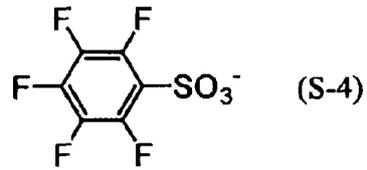
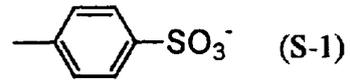
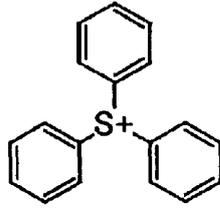
10

20

30

40

【化 1 1】



10

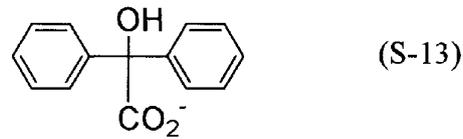
20

30

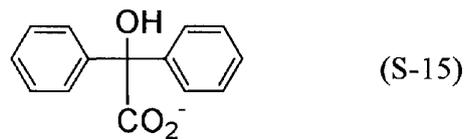
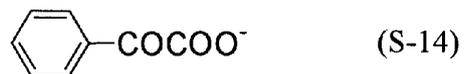
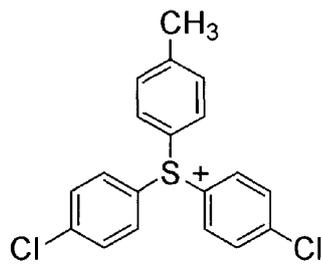
40

【 0 0 8 9 】

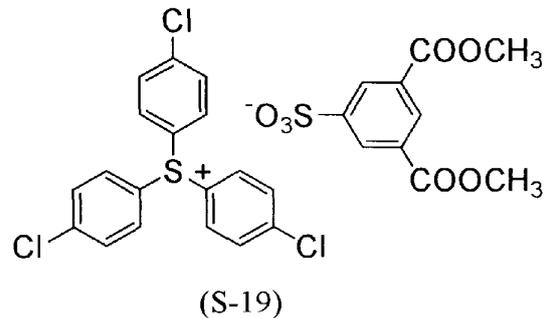
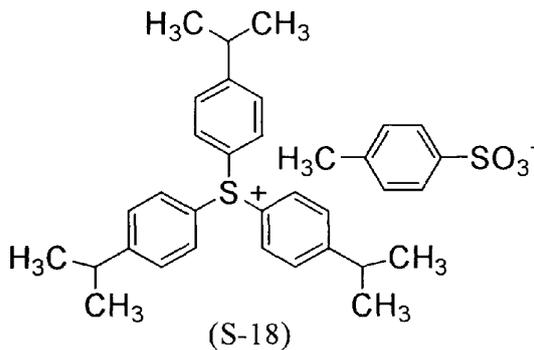
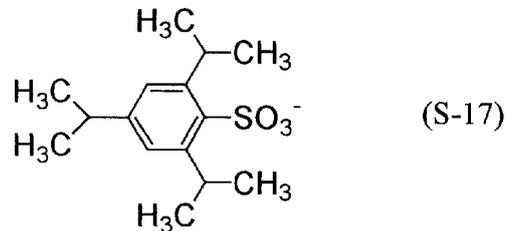
## 【化 1 2】



10



20



30

## 【 0 0 9 0 】

(B) 重合開始剤としては、上記に限定されないが、特に反応性、安定性の面から、(a) 有機ハロゲン化合物、なかでも、これに包含されるトリアジン系開始剤、(j) オキシムエステル化合物、(k) オニウム塩化合物に包含されるジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩がより好ましい。また、これらの重合開始剤の中でも赤外線吸収剤との組み合わせで焼き出し画像の視認性向上を図る観点からは、オニウム塩であって、対イオンとして無機アニオン、例えば、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$  など、を有するものが好ましい。さらに、発色に優れていることから、オニウム塩としては、ジアリールヨードニウムが好ましい。

40

## 【 0 0 9 1 】

これらの(B) 重合開始剤は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

(B) 重合開始剤は、画像記録層を構成する全固形分に対し0.1~50質量%が好ましく、より好ましくは0.5~30質量%、特に好ましくは0.8~20質量%の割合で

50

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。

また、これらの（Ｂ）重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、画像記録層中や、これに隣接して別の層を設けそこに添加してもよい。

【 0 0 9 2 】

<（Ｃ）重合性化合物>

本発明に用いることができる（Ｃ）重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも１個、好ましくは２個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち２量体、３量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物、並びにそれらの（共）重合体などの化学的形態をもつ。

【 0 0 9 3 】

モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、及び単官能も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あるいはアミド類と単官能も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、さらにハロゲン基や、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あるいはアミド類と単官能も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。

【 0 0 9 4 】

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

【 0 0 9 5 】

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

10

20

30

40

50

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。

【0096】

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。

【0097】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭51 - 47334号、特開昭57 - 196231号の各公報記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59 - 5240号、特開昭59 - 5241号、特開平2 - 226149号の各公報記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1 - 165613号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。さらに、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。

【0098】

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ができる。

【0099】

また、イソシアネートとヒドロキシ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(ii)で示されるヒドロキシ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。

【0100】

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^4)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}^5)\text{OH}$  一般式(ii)  
(ただし、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は、それぞれ、H又は $\text{CH}_3$ を示す。)

【0101】

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

【0102】

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

10

20

30

40

50

キシ樹脂とアクリル酸もしくはメタクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げるができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号、各公報記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げるができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

#### 【0103】

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、さらに、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、重合開始剤、着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうることがある。また、支持体やオーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

#### 【0104】

本発明において、(C)重合性化合物は、画像記録層中の不揮発性成分に対して、好ましくは5~80質量%、さらに好ましくは25~75質量%の範囲で使用される。

そのほか、付加重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から、適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては、下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

#### 【0105】

<(D)疎水化前駆体>

本発明における疎水性化前駆体としては、熱が加えられたときに画像記録層を疎水性に変換できる微粒子が挙げられる。この微粒子としては、疎水性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ひとつの粒子が好ましい。

#### 【0106】

画像記録層に用いられる疎水性熱可塑性ポリマー微粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No.33303、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載の疎水性熱可塑性ポリマー微粒子を好適なものとして挙げるができる。

このような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ができる。

#### 【0107】

本発明に用いられる疎水性熱可塑性ポリマー微粒子の平均粒径は0.01~2.0 $\mu$ mが好ましい。

疎水化前駆体として用いうる前記粒径の疎水性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、懸濁重合法が挙げられ、その他に、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

10

20

30

40

50

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。

【0108】

本発明において疎水化前駆体として用い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、これらは、熱反応による架橋、及びその際の官能基変化により疎水化領域を形成する。

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。なかでも、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。

10

【0109】

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、ヒドロキシステレン樹脂、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。

【0110】

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0.01~2.0µmが好ましい。

20

このような熱硬化性ポリマー微粒子は、公知の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の形態をとるようにして作製することも可能である。熱硬化性ポリマー微粒子の製造方法はこれらに限定されず、公知の方法を適宜採用することができる。

【0111】

本発明に用いる熱反応性基を有するポリマー微粒子における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よいが、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基などを好適なものとして挙げることができる。

30

【0112】

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。

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-(ビニルオキシ)エチルメタクリレート、p-ビニルオキシステレン、p-{2-(ビニルオキシ)エチル}ステレン、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。

40

【0113】

50

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。

【0114】

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96/34316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。

【0115】

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。

10

【0116】

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、0.01 ~ 2.0 μm が好ましいが、その中でも0.05 ~ 2.0 μm がさらに好ましく、特に0.1 ~ 1.0 μm 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。

20

【0117】

疎水化前駆体硬化型の画像記録層を形成する場合、これらの(D)疎水化前駆体と(A)赤外線吸収剤、さらに本発明のアンモニウム塩を含有する塗布液を作製し、支持体の表面に塗布すればよい。画像記録層塗布液中の(A)赤外線吸収剤の含有量は固形分濃度で0.1 ~ 10.0 質量%の範囲であることが感度の観点から好ましく、(D)疎水化前駆体は、固形分濃度で10 ~ 98 質量%の範囲であることが画像形成性の観点から好ましい。アンモニウム塩の含有量は、前述の通りである。

30

なお、(D)疎水化前駆体は、前記重合型の画像記録層に添加剤として用いることも可能であるが、その場合の含有量としては、固形分濃度で5 ~ 90 質量%の範囲であることが好ましく、添加により、画像部強度を向上させることができる。

【0118】

<マイクロカプセル及び/又はマイクロゲル>

本発明における画像記録層は、良好な機上現像性を得るといった観点から、マイクロカプセル及び/又はマイクロゲルを含有する態様をとることが好ましい。すなわち、上記の画像記録層構成成分(A) ~ (C)及び後述のその他構成成分をマイクロカプセルやマイクロゲルに内包させる態様である。

本発明で用いられるマイクロカプセルは、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分の全て又は一部をマイクロカプセルに内包させたものである。なお、画像記録層の構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。さらに、マイクロカプセルを含有する画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性の構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。

40

【0119】

一方、本発明においては、画像記録層が、架橋樹脂粒子、すなわちマイクロゲルを含有する態様であってもよい。このマイクロゲルは、その中及び/又は表面に、前述の(A) ~ (C)成分の一部を含有することができる。特に、(C)重合性化合物をその表面に有することによって反応性マイクロゲルとした態様が、画像形成感度や耐刷性の観点から特に好ま

50

しい。

【0120】

画像記録層の構成成分をマイクロカプセル化、もしくはミクログエル化する方法としては、公知の方法が適用できる。

【0121】

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

【0122】

本発明に用いられる好ましいマイクロカプセル壁は、3次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプセルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、及びこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレア及びポリウレタンが好ましい。また、マイクロカプセル壁に、後述のバインダーポリマーに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よい。

【0123】

一方、ミクログエルを調製する方法としては、特公昭38-19574号、同42-446号明細書に記載されている界面重合法による造粒、特開平5-61214号明細書に記載されているような非水系分散重合による造粒を利用することが可能である。但し、これらの方法に限定されるものではない。

上記界面重合法を利用する方法としては、上述した公知のマイクロカプセル製造方法を応用することができる。

【0124】

本発明に用いられる好ましいミクログエルは、界面重合により造粒され3次元架橋を有するものである。このような観点から、使用する素材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、及びこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレア及びポリウレタンが好ましい。

【0125】

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

【0126】

<その他の成分>

本発明における画像記録層には、必要に応じて、他の成分を含有することができる。

以下、本発明における画像記録層を構成する他の成分について説明する。

【0127】

(1) バインダーポリマー

本発明における画像記録層には、画像記録層の膜強度を向上させるため、バインダーポ

10

20

30

40

50

リマーを用いることができる。本発明に用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。

#### 【0128】

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、架橋性を有していてもよい。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又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

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、アクリル酸又はメタクリル酸のエステル又はアミドのポリマーであって、エステル又はアミドの残基(-COOR又は-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。

#### 【0129】

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、 $-(CH_2)_nCR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2O)_nCH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2CH_2O)_nCH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_nNH-CO-O-CH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_n-O-CO-CR^1=CR^2R^3$ 及び $-(CH_2CH_2O)_2-X$ (式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20のアルキル基、アリアル基、アルコキシ基もしくはアリアルオキシ基を表し、 $R^1$ と $R^2$ 又は $R^3$ 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

エステル残基の具体例としては、 $-CH_2CH=CH_2$ (特公平7-21633号公報に記載されている。)、 $-CH_2CH_2O-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2CH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2OCOCH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2-NHCOO-CH_2CH=CH_2$ 及び $-CH_2CH_2O-X$ (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、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2-Y$ (式中、Yはシクロヘキセン残基を表す。)、 $-CH_2CH_2-OCO-CH=CH_2$ が挙げられる。

#### 【0130】

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(重合開始ラジカル又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又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。又は、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

#### 【0131】

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。

#### 【0132】

また、画像記録層未露光部の機上現像性向上の観点から、バインダーポリマーは、インキ及び/又は湿し水に対する溶解性又は分散性が高いことが好ましい。インキに対する溶解性又は分散性を向上させるためには、バインダーポリマーは、親油的な方が好ましく、

50

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

【0133】

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。

【0134】

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、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。

【0135】

バインダーポリマーは、質量平均モル質量が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、数平均モル質量が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(質量平均モル質量/数平均モル質量)は、1.1~10であるのが好ましい。

【0136】

バインダーポリマーは、市販品を購入するか、あるいは公知の方法で合成することによって入手できる。

【0137】

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、5~90質量%であり、5~80質量%であるのが好ましく、10~70質量%であるのがより好ましい。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、(C)重合性化合物とバインダーポリマーは、質量比で0.5/1~4/1となる量で用いるのが好ましい。

【0138】

(2) 界面活性剤

本発明における画像記録層には、機上現像性を促進するため、及び塗布面状を向上させるため、界面活性剤を用いることができる。

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。

【0139】

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

10

20

30

40

50

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

10

## 【0140】

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サルホン酸塩類、アルカンサルホン酸塩類、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サルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンサルホン酸塩類、アルキルナフタレンサルホン酸塩類、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、石油サルホン酸塩類、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、ナフタレンサルホン酸塩ホルマリン縮合物類が挙げられる。

20

## 【0141】

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

30

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。

## 【0142】

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

## 【0143】

さら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及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及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、親水性基及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及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号及び同60-168144号の各公報に記載されているフッ素系界面活性剤も好適に挙げられる。

40

## 【0144】

50

界面活性剤は、単独で又は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、0.01～5質量%であるのがより好ましい。

#### 【0145】

##### (3) 着色剤

本発明における画像記録層には、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエン化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI 42555）、メチルバイオレット（CI 42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI 145170B）、マラカイトグリーン（CI 42000）、メチレンブルー（CI 52015）等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン等の顔料も好適に用いることができる。

これらの着色剤を用いると、画像形成後の画像部と非画像部の区別が付きやすくなるので、添加する方が好ましい。

なお、添加量は、画像記録層の全固形分に対し、0.01～10質量%の割合である。

#### 【0146】

##### (4) 焼き出し剤

本発明における画像記録層には、焼き出し画像の生成のため、酸又はラジカルによって変色する化合物を添加することができる。

このような化合物としては、例えば、ジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、チアジン系、オキサジン系、キサントレン系、アンスラキノン系、イミノキノン系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

#### 【0147】

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

#### 【0148】

上記の他に、感熱紙や感圧紙用の素材として知られているロイコ染料も好適なものとして挙げられる。具体例としては、クリスタルバイオレトラクトン、マラカイトグリーンラクトン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、2-(N-フェニル-N-メチルアミノ)

- 6 - ( N - p - トリル - N - エチル ) アミノ - フルオラン、 2 - アニリノ - 3 - メチル  
 - 6 - ( N - エチル - p - トルイジノ ) フルオラン、 3 , 6 - ジメトキシフルオラン、 3  
 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 5 - メチル - 7 - ( N , N - ジベンジルアミノ ) - フル  
 オラン、 3 - ( N - シクロヘキシル - N - メチルアミノ ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフル  
 オラン、 3 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3  
 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 6 - メチル - 7 - キシリジノフルオラン、 3 - ( N , N  
 - ジエチルアミノ ) - 6 - メチル - 7 - クロロフルオラン、 3 - ( N , N - ジエチルアミ  
 ノ ) - 6 - メトキシ - 7 - アミノフルオラン、 3 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 7 - ( 4  
 - クロロアニリノ ) フルオラン、 3 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 7 - クロロフルオ  
 ラン、 3 - ( N , N - ジエチルアミノ ) - 7 - ベンジルアミノフルオラン、 3 - ( N , N  
 - ジエチルアミノ ) - 7 , 8 - ベンゾフロオラン、 3 - ( N , N - ジブチルアミノ ) - 6  
 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 - ( N , N - ジブチルアミノ ) - 6 - メチル - 7  
 - キシリジノフルオラン、 3 - ピペリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 -  
 ピロリジノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、 3 , 3 - ビス ( 1 - エチル - 2 - メ  
 チルインドール - 3 - イル ) フタリド、 3 , 3 - ビス ( 1 - n - ブチル - 2 - メチルイン  
 ドール - 3 - イル ) フタリド、 3 , 3 - ビス ( p - ジメチルアミノフェニル ) - 6 - ジメ  
 チルアミノフタリド、 3 - ( 4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル ) - 3 - ( 1 -  
 エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 4 - ザフタリド、 3 - ( 4 - ジエチルアミ  
 ノフェニル ) - 3 - ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) フタリド、 などが  
 挙げられる。

10

20

## 【 0 1 4 9 】

酸又はラジカルによって変色する染料の好適な添加量は、画像記録層固形分に対して 0  
 . 0 1 ~ 1 0 質量% の割合であることが好ましい。

## 【 0 1 5 0 】

## ( 5 ) 重合禁止剤

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

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。

30

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 . 0 1 ~ 約 5 質量% で  
 あるのが好ましい。

## 【 0 1 5 1 】

## ( 6 ) 高級脂肪酸誘導体等

本発明における画像記録層には、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。

40

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 1 0 質量  
 % であるのが好ましい。

## 【 0 1 5 2 】

## ( 7 ) 可塑剤

本発明における画像記録層は、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

50

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。

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しい。

#### 【0153】

##### (8) 無機微粒子

本発明における画像記録層は、硬化皮膜強度向上及び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、又はこれらの混合物が好適に挙げられる。これらは皮膜の強化、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5nm~10 $\mu$ mであるのが好ましく、0.5 $\mu$ m~3 $\mu$ m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た非画像部を形成することができる。

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、40質量%以下であるのが好ましく、30質量%以下であるのがより好ましい。

#### 【0154】

##### (9) 低分子親水性化合物

本発明における画像記録層は、耐刷性を低下させることなく機上現像性を向上させることから、低分子親水性化合物を含有してもよい。

低分子親水性化合物としては、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及びそのエーテル又はエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシ類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンモノエタノールアミン等の有機アミン類及びその塩、アルキルスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類及びその塩、アルキルスルファミン酸等の有機スルファミン酸類及びその塩、アルキル硫酸、アルキルエーテル硫酸等の有機硫酸類及びその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類及びその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類及びその塩等が挙げられる。

これらの中でも、有機スルホン酸、有機スルファミン酸、有機硫酸のナトリウム塩やリチウム塩などの有機硫酸塩が好ましく使用される。

#### 【0155】

有機スルホン酸塩の具体的な化合物としては、ノルマルブチルスルホン酸ナトリウム、イソブチルスルホン酸ナトリウム、sec-ブチルスルホン酸ナトリウム、tert-ブチルスルホン酸ナトリウム、ノルマルペンチルスルホン酸ナトリウム、1-エチルプロピルスルホン酸ナトリウム、ノルマルヘキシルスルホン酸ナトリウム、1,2-ジメチルプロピルスルホン酸ナトリウム、2-エチルブチルスルホン酸ナトリウム、シクロヘキシルスルホン酸ナトリウム、ノルマルヘプチルスルホン酸ナトリウム、ノルマルオクチルスルホン酸ナトリウム、tert-オクチルスルホン酸ナトリウム、ノルマルノニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、2-メチルアリルスルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、p-ヒドロキシベ

10

20

30

40

50

ンゼンスルホン酸ナトリウム、p - スチレンスルホン酸ナトリウム、イソフタル酸ジメチル - 5 - スルホン酸ナトリウム、1, 3 - ベンゼンジスルホン酸ジナトリウム、1, 3, 5 - ベンゼントリスルホン酸トリナトリウム、p - クロロベンゼンスルホン酸ナトリウム、3, 4 - ジクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム、1 - ナフチルスルホン酸ナトリウム、2 - ナフチルスルホン酸ナトリウム、4 - ヒドロキシナフチルスルホン酸ナトリウム、1, 5 - ナフチルジスルホン酸ジナトリウム、2, 6 - ナフチルジスルホン酸ジナトリウム、1, 3, 6 - ナフチルトリスルホン酸トリナトリウム、及びこれらのリチウム塩交換体などが挙げられる。

## 【0156】

有機スルファミン酸塩の具体的な化合物としては、ノルマルブチルスルファミン酸ナトリウム、イソブチルスルファミン酸ナトリウム、tert - ブチルスルファミン酸ナトリウム、ノルマルペンチルスルファミン酸ナトリウム、1 - エチルプロピルスルファミン酸ナトリウム、ノルマルヘキシルスルファミン酸ナトリウム、1, 2 - ジメチルプロピルスルファミン酸ナトリウム、2 - エチルブチルスルファミン酸ナトリウム、シクロヘキシルスルファミン酸ナトリウム、及びこれらのリチウム塩交換体などが挙げられる。

## 【0157】

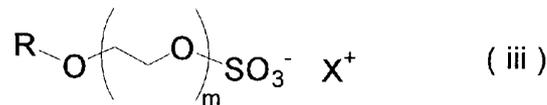
これらの化合物は疎水性部分の構造が小さくて界面活性作用がほとんどなく、長鎖アルキルスルホン酸塩や長鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩などが良好に用いられる前述の界面活性剤とは明確に区別される。

## 【0158】

有機硫酸塩としては、特に下記一般式 (iii) で示される化合物が好ましく使用される。

## 【0159】

## 【化13】



## 【0160】

上記一般式 (iii) 中、R は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、又は複素環基を表し、m は 1 ~ 4 の整数を表し、X はナトリウム、カリウム、又はリチウムを表す。

## 【0161】

R は、好ましくは、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 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 20 以下のアリール基が挙げられる。これらの基はさらに置換基を有していてもよく、その場合、導入可能な置換基としては、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 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、ハロゲン原子、炭素数 20 以下のアリール基が挙げられる。

## 【0162】

一般式 (iii) で表される化合物の好ましい例としては、オキシエチレン - 2 - エチルヘキシルエーテル硫酸ナトリウム、ジオキシエチレン - 2 - エチルヘキシルエーテル硫酸ナトリウム、ジオキシエチレン - 2 - エチルヘキシルエーテル硫酸カリウム、ジオキシエチレン - 2 - エチルヘキシルエーテル硫酸リチウム、トリオキシエチレン - 2 - エチルヘキシルエーテル硫酸ナトリウム、テトラオキシエチレン - 2 - エチルヘキシルエーテル硫酸ナトリウム、ジオキシエチレンヘキシルエーテル硫酸ナトリウム、ジオキシエチレンオクチルエーテル硫酸ナトリウム、ジオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等が挙げられる。なかでも、最も好ましい化合物としては、ジオキシエチレン - 2 - エチルヘキシルエーテル硫酸ナトリウム、ジオキシエチレン - 2 - エチルヘキシルエーテル硫酸カリウム、ジオキシエチレン - 2 - エチルヘキシルエーテル硫酸リチウムが挙げられる。

## 【0163】

これら低分子親水性化合物の画像記録層への添加量は、画像記録層全固形分量の0.5質量%以上20質量%以下であることが好ましい。より好ましくは1質量%以上10質量%以下であり、さらに好ましくは2質量%以上8質量%以下である。この範囲で良好な機上現像性と耐刷性が得られる。

これらの化合物は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

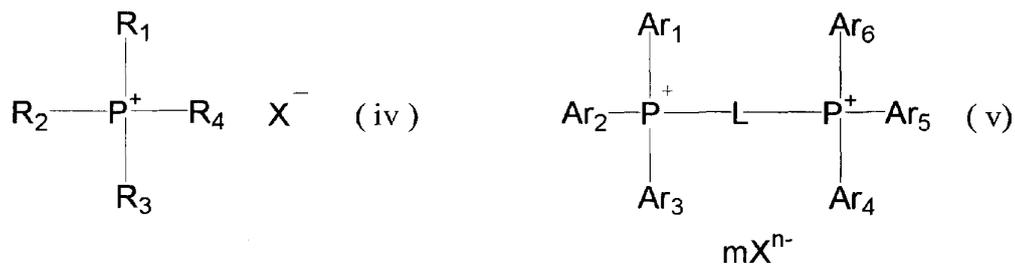
## 【0164】

## (10) 感脂化剤

本発明の平版印刷版原版では、着肉性向上のため、画像記録層及び/又はオーバーコート層に感脂化剤としてホスホニウム化合物を添加することができる。好適なホスホニウム化合物としては、特開2006-297907号公報に記載の下記一般式(iv)又は特開2007-50660号公報に記載の下記一般式(v)で表される化合物が挙げられる。

## 【0165】

## 【化14】



## 【0166】

一般式(iv)において、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、複素環基又は水素原子を表す。 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。 $X^-$ はカウンターアニオンを示す。

## 【0167】

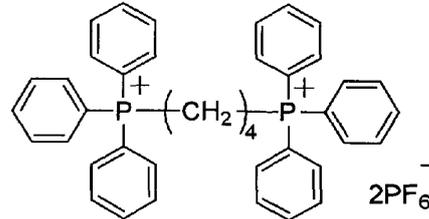
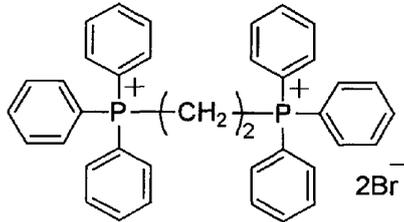
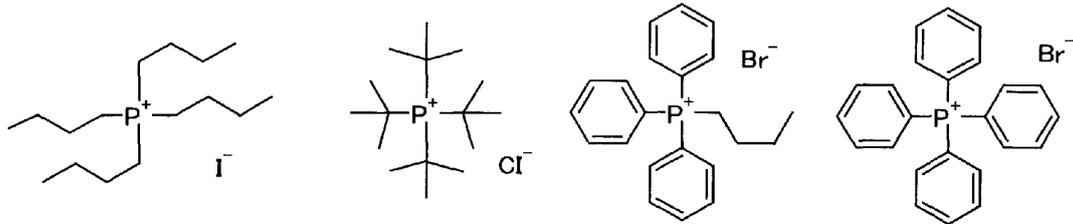
一般式(v)において、 $Ar_1 \sim Ar_6$ は、各々独立してアリール基又は複素環基を表し、 $L$ は2価の連結基を表し、 $X$ は $n$ 価のカウンターアニオンを表し、 $n$ は1~3の整数を表し、 $m$ は $n \times m = 2$ を満たす数を表す。ここでアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、ジメチルアミノフェニル基などが好適なものとして挙げられる。複素環基としては、ピリジル基、キノリル基、ピリミジニル基、チエニル基、フリル基などが挙げられる。 $L$ は2価の連結基を表す。連結基中の炭素数は6~15が好ましく、より好ましくは、炭素数6~12の連結基である。 $X^-$ はカウンターアニオンを表し、好ましいものとしては、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ などのハロゲンアニオン、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、硫酸エステルアニオン、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、過塩素酸アニオンなどが挙げられる。なかでも、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ などのハロゲンアニオン、スルホン酸

## 【0168】

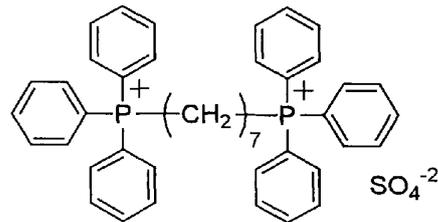
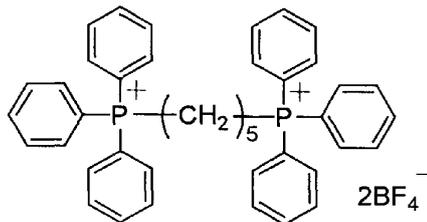
上記一般式(iv)又は(v)で表されるホスホニウム化合物の具体例を以下に示す。

## 【0169】

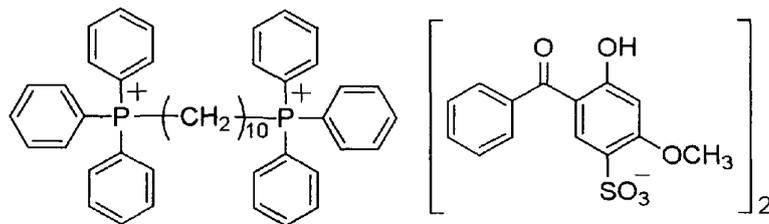
## 【化15】



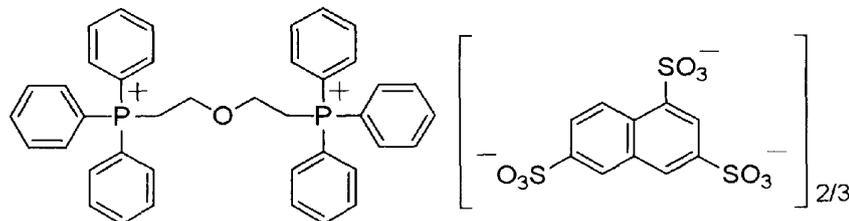
10



20



30



## 【0170】

感脂化剤としてはホスホニウム化合物の他に、特開2006-297907号公報に記載の炭素数1～24の飽和もしくは不飽和炭化水素基を有する第3級又は第4級アンモニウム塩も好適なものとして挙げられる。

40

## 【0171】

画像記録層又はオーバーコート層への感脂化剤の添加量としては、各層の固形分中0.01～20質量%が好ましく、0.05～10質量%がさらに好ましく、0.1～5質量%がもっとも好ましい。これらの範囲内で良好なインキ着肉性が得られる。

## 【0172】

<画像記録層の形成>

本発明における画像記録層は、必要な上記各成分を溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、これを支持体上に塗布、乾燥することで形成される。

ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチ

50

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、 $\gamma$ -ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独又は混合して使用される。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1~50質量%である。

#### 【0173】

本発明における画像記録層は、同一又は異なる上記各成分を同一又は異なる溶剤に分散又は溶解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、多層構造の画像記録層を形成することも可能である。

10

#### 【0174】

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<sup>2</sup>が好ましい。この範囲で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

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、ロール塗布等が挙げられる。

#### 【0175】

（支持体）

20

本発明の平版印刷版原版に用いられる支持体は、特に限定されず、寸度的に安定な板状物であればよい。例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上述した金属がラミネートされ又は蒸着された紙又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及びアルミニウム板が挙げられる。なかでも、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

#### 【0176】

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、又は、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、ピスマス、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。

#### 【0177】

40

アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化処理、陽極酸化処理等の表面処理を施すのが好ましい。表面処理により、親水性の向上及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。

#### 【0178】

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。また、アルミニウムの圧延段階において

50

凹凸を設けたロールで凹凸形状を転写する転写法も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又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。

【0179】

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

【0180】

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

陽極酸化処理の条件は、用いられる電解質により種々変わるので一概に特定することはできないが、一般的には、電解質濃度1~80質量%溶液、液温5~70、電流密度5~60 A/dm<sup>2</sup>、電圧1~100V、電解時間10秒~5分であるのが好ましい。形成される陽極酸化皮膜の量は、1.0~5.0 g/m<sup>2</sup>であるのが好ましく、1.5~4.0 g/m<sup>2</sup>であるのがより好ましい。この範囲で、良好な耐刷性と平版印刷版の非画像部の良好な耐傷性が得られる。

【0181】

本発明で用いられる支持体としては、上記のような表面処理をされ陽極酸化皮膜を有する基板そのままでもよいが、上層との接着性、親水性、汚れ難さ、断熱性などを一層改良するため、必要に応じて、特開2001-253181号公報や特開2001-322365号公報に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理や封孔処理、及び親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化処理などを適宜選択して行うことができる。もちろん、これら拡大処理、封孔処理はこれらに記載のものに限られたものではなく従来公知の何れも方法も行うことができる。例えば、封孔処理としては、蒸気封孔のほかフッ化ジルコン酸の単独処理、フッ化ナトリウムによる処理、塩化リチウムを添加した蒸気封孔でも可能である。

【0182】

本発明に用いられる封孔処理は、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができるが、なかでも、無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、水蒸気による封孔処理及び熱水による封孔処理が好ましい。以下にそれぞれ説明する。

【0183】

<1> 無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理

無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理に用いられる無機フッ素化合物としては、金属フッ化物が好適に挙げられる。

具体的には、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ジルコン酸ナトリウム、フッ化ジルコン酸カリウム、フッ化チタン酸ナトリウム、フッ化チタン酸カリウム、フッ化ジルコン酸アンモニウム、フッ化チタン酸アンモニウム、フッ化チタン酸カリウム、フッ化ジルコン酸、フッ化チタン酸、ヘキサフルオロケイ酸、フッ化ニッケル、フッ化鉄、フッ化リン酸、フッ化リン酸アンモニウムが挙げられる。なかでも、フッ化ジルコン酸ナトリウム、フッ化チタン酸ナトリウム、フッ化ジルコン酸、フッ化チタン酸が好ましい。

【0184】

水溶液中の無機フッ素化合物の濃度は、陽極酸化皮膜のマイクロポアの封孔を十分に行う点で、0.01質量%以上であるのが好ましく、0.05質量%以上であるのがより好ましく、また、耐汚れ性の点で、1質量%以下であるのが好ましく、0.5質量%以下であるのがより好ましい。

【0185】

10

20

30

40

50

無機フッ素化合物を含有する水溶液は、さらに、リン酸塩化合物を含有するのが好ましい。リン酸塩化合物を含有すると、陽極酸化皮膜の表面の親水性が向上するため、機上現像性及び耐汚れ性を向上させることができる。

【0186】

リン酸塩化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の金属のリン酸塩が好適に挙げられる。

具体的には、例えば、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸一アンモニウム、リン酸一カリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸カルシウム、リン酸水素アンモニウムナトリウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸第一鉄、リン酸第二鉄、リン酸二水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸鉛、リン酸二アンモニウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸リチウム、リントングステン酸、リントングステン酸アンモニウム、リントングステン酸ナトリウム、リンモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムが挙げられる。なかでも、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウムが好ましい。

10

無機フッ素化合物とリン酸塩化合物の組み合わせは、特に限定されないが、水溶液が、無機フッ素化合物として、少なくともフッ化ジルコン酸ナトリウムを含有し、リン酸塩化合物として、少なくともリン酸二水素ナトリウムを含有するのが好ましい。

20

【0187】

水溶液中のリン酸塩化合物の濃度は、機上現像性及び耐汚れ性の向上の点で、0.01質量%以上であるのが好ましく、0.1質量%以上であるのがより好ましく、また、溶解性の点で、20質量%以下であるのが好ましく、5質量%以下であるのがより好ましい。

【0188】

水溶液中の各化合物の割合は、特に限定されないが、無機フッ素化合物とリン酸塩化合物の質量比が、1/200~10/1であるのが好ましく、1/30~2/1であるのがより好ましい。

また、水溶液の温度は、20以上であるのが好ましく、40以上であるのがより好ましく、また、100以下であるのが好ましく、80以下であるのがより好ましい。

30

また、水溶液は、pH1以上であるのが好ましく、pH2以上であるのがより好ましく、また、pH11以下であるのが好ましく、pH5以下であるのがより好ましい。

無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理の方法は、特に限定されず、例えば、浸漬法、スプレー法が挙げられる。これらは単独で1回又は複数回用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

なかでも、浸漬法が好ましい。浸漬法を用いて処理する場合、処理時間は、1秒以上であるのが好ましく、3秒以上であるのがより好ましく、また、100秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

【0189】

<2>水蒸気による封孔処理

40

水蒸気による封孔処理は、例えば、加圧又は常圧の水蒸気を連続的に又は非連続的に、陽極酸化皮膜に接触させる方法が挙げられる。

水蒸気の温度は、80以上であるのが好ましく、95以上であるのがより好ましく、また、105以下であるのが好ましい。

水蒸気の圧力は、(大気圧-50mmAq)から(大気圧+300mmAq)までの範囲(1.008×10<sup>5</sup>~1.043×10<sup>5</sup>Pa)であるのが好ましい。

また、水蒸気を接触させる時間は、1秒以上であるのが好ましく、3秒以上であるのがより好ましく、また、100秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

【0190】

50

### < 3 > 熱水による封孔処理

熱水による封孔処理としては、例えば、陽極酸化皮膜を形成させたアルミニウム板を熱水に浸漬させる方法が挙げられる。

熱水は、無機塩（例えば、リン酸塩）又は有機塩を含有していてもよい。

熱水の温度は、80 以上であるのが好ましく、95 以上であるのがより好ましく、また、100 以下であるのが好ましい。

また、熱水に浸漬させる時間は、1秒以上であるのが好ましく、3秒以上であるのがより好ましく、また、100秒以下であるのが好ましく、20秒以下であるのがより好ましい。

#### 【0191】

前記親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号及び同第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又は電解処理する。そのほかに、特公昭36-22063号公報に記載されているフッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号及び同第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。

#### 【0192】

本発明における支持体として、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及び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。なかでも、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。

#### 【0193】

また、本発明における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又は反対側、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。

#### 【0194】

支持体は、中心線平均粗さが0.10~1.2 $\mu$ m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。

#### 【0195】

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い。

#### 【0196】

(バックコート層)

支持体に表面処理を施した後又は下塗り層(後述)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層を設けることができる。

バックコート層としては、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又は無機金属化合物を加水分解及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。なかでも、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、

10

20

30

40

50

$\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 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。

【0197】

(下塗り層)

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り層を設けることができる。

下塗り層は、未露光部において、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。また、赤外線レーザー露光の場合は、下塗り層が断熱層として機能することにより、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。

10

【0198】

下塗り層用化合物としては、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。

最も好ましい下塗り層用化合物としては、吸着性基、親水性基、及び架橋性基を有する高分子樹脂が挙げられる。この高分子樹脂は、吸着性基を有するモノマー、親水性基を有するモノマー、及び架橋性基を有するモノマーを共重合してなることが好ましい。

【0199】

下塗り層用の高分子樹脂は、親水性支持体表面への吸着性基を有することが好ましい。親水性支持体表面への吸着性の有無に関しては、例えば、以下のような方法で判断できる。

20

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

30

【0200】

親水性支持体表面への吸着性基は、親水性支持体表面に存在する物質(例えば、金属、金属酸化物)、あるいは官能基(例えば、ヒドロキシ基)と、化学結合(例えば、イオン結合、水素結合、配位結合、分子間力による結合)を引き起こすことができる官能基である。吸着性基は、酸基又はカチオン性基が好ましい。

酸基は、酸解離定数(pKa)が7以下であることが好ましい。酸基の例は、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシル基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{OPo}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{CONHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ が挙げられる。なかでも、 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、及び $-\text{PO}_3\text{H}_2$ が特に好ましい。またこれら酸基は、金属塩であっても構わない。

40

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

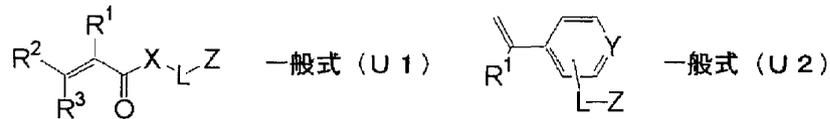
【0201】

下塗り層用化合物として好適な高分子樹脂を合成する際に用いられる、吸着性基を有するモノマーの特に好ましい例としては、下記一般式(U1)又は一般式(U2)で表される化合物が挙げられる。

【0202】

50

## 【化16】



## 【0203】

上記一般式(U1)及び(U2)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素原子数が1乃至6のアルキル基である。

$R^1$ 、 $R^2$ 、及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素原子数が1乃至6のアルキル基であることが好ましく、水素原子、又は炭素原子数が1乃至3のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子、又はメチル基であることが最も好ましい。 $R^2$ 及び $R^3$ は、水素原子であることが特に好ましい。

Zは、親水性支持体表面に吸着する官能基であり、該吸着性の官能基については、前述した通りである。

## 【0204】

一般式(U1)及び(U2)において、Lは、単結合、又は2価の連結基である。

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

## 【0205】

前記2価の脂肪族基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。2価の脂肪族基の炭素原子数は、1乃至20が好ましく、1乃至15がさらに好ましく、1乃至10が最も好ましい。また、2価の脂肪族基は、不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。さらに、2価の脂肪族基は、置換基を有していてもよく、その置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、芳香族基、複素環基が挙げられる。

前記2価の芳香族基の炭素原子数は、6乃至20が好ましく、6乃至15がさらに好ましく、6乃至10が最も好ましい。また、2価の芳香族基は、置換基を有していてもよく、その置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基、複素環基が挙げられる。

前記2価の複素環基は、複素環として5員環又は6員環を有することが好ましい。また、複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環が縮合していてもよい。2価の複素環基は、置換基をしていてもよく、その置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基(=O)、チオキソ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N-R、Rは脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、脂肪族基、芳香族基、複素環基が挙げられる。

## 【0206】

本発明において、Lは、複数のポリオキシアルキレン構造を含む二価の連結基であることが好ましい。ポリオキシアルキレン構造は、ポリオキシエチレン構造であることがさらに好ましい。言い換えると、Lは、 $-(OCH_2CH_2)_n-$ (nは2以上の整数)を含むことが好ましい。

一般式(U1)において、Xは、酸素原子(-O-)、又はイミノ(-NH-)である。Xは、酸素原子であることがさらに好ましい。

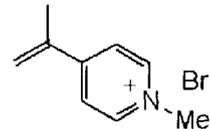
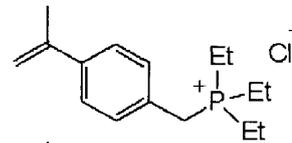
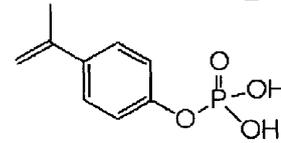
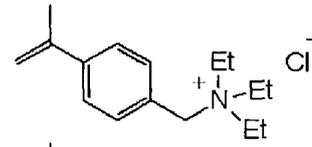
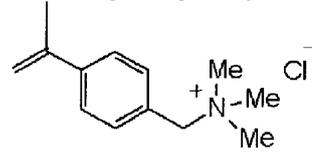
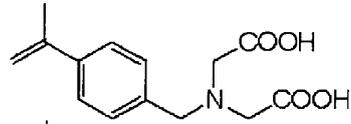
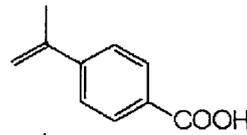
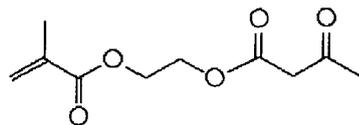
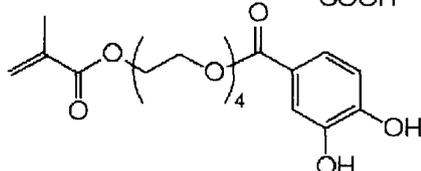
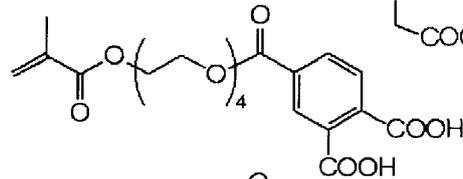
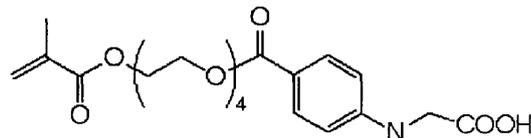
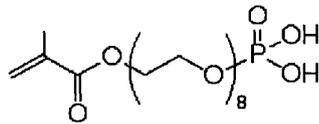
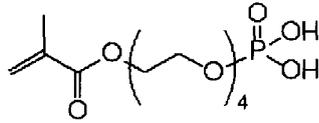
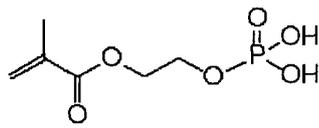
一般式(U2)において、Yは炭素原子又は窒素原子である。Y=窒素原子でY上にLが連結し四級ピリジニウム基になった場合、それ自体が吸着性を示すことからZは必須ではなく、Zが水素原子でもよい。

## 【0207】

以下に、一般式(U1)又は一般式(U2)で表される代表的な化合物の例を示す。

【 0 2 0 8 】

【 化 1 7 】



10

20

30

【 0 2 0 9 】

下塗り層用化合物として好適な高分子樹脂は親水性基を有することが好ましく、この親水性基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、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、スルホ基、リン酸基等が好適に挙げられる。なかでも、高親水性を示すスルホ基が好ましい。

【 0 2 1 0 】

スルホ基を有するモノマーの具体例としては、メタリルオキシベンゼンスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、メタリルスルホン酸、アクリルアミド-t-ブチルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(3-アクリロイルオキシプロピル)ブチルスルホン酸のナトリウム塩、アミン塩が挙げられる。なかでも、親水性能及び合成の取り扱いから、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム塩が好ましい。

40

これらは下塗り層用化合物として好適な高分子樹脂を合成する際に好適に用いられる。

【 0 2 1 1 】

本発明における下塗り層用の高分子樹脂は架橋性基を有することが好ましい。架橋性基によって画像部との密着の向上が得られる。下塗り層用の高分子樹脂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側鎖中に導入したり、高分子樹脂の極性置換基と対荷電を有する置換基とエチレン性不飽和結合を有する化合物で塩

50

構造を形成させたりして導入することができる。

【0212】

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、アクリル酸又はメタクリル酸のエステル又はアミドのポリマーであって、エステル又はアミドの残基(-COOR又は-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。

【0213】

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、 $-(CH_2)_nCR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2O)_nCH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2CH_2O)_nCH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_nNH-CO-O-CH_2CR^1=CR^2R^3$ 、 $-(CH_2)_n-O-CO-CR^1=CR^2R^3$ 、及び $-(CH_2CH_2O)_2-X$ (式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数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 $R^2$ 又は $R^3$ とは互いに結合して環を形成してもよい。 $n$ は、1~10の整数を表す。 $X$ は、ジシクロペンタジエニル残基を表す。)を挙げることができる。

エステル残基の具体例としては、 $-CH_2CH=CH_2$ (特公平7-21633号公報に記載されている。)、 $-CH_2CH_2O-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2CH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2OCOCH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2NHCOO-CH_2CH=CH_2$ 、及び $-CH_2CH_2O-X$ (式中、 $X$ はジシクロペンタジエニル残基を表す。)が挙げられる。

アミド残基の具体例としては、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2O-Y$ (式中、 $Y$ はシクロヘキセン残基を表す。)、 $-CH_2CH_2OCO-CH=CH_2$ が挙げられる。

下塗り層用の高分子樹脂の架橋性基を有するモノマーとしては、上記架橋性基を有するアクリル酸又はメタクリル酸のエステル又はアミドが好適である。

【0214】

下塗り層用高分子樹脂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、高分子樹脂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、良好な感度と汚れ性の両立、及び良好な保存安定性が得られる。

【0215】

下塗り層用の高分子樹脂は、質量平均モル質量が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、数平均モル質量が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(質量平均モル質量/数平均モル質量)は、1.1~10であるのが好ましい。

下塗り層用の高分子樹脂は、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等のいずれでもよいが、ランダムポリマーであるのが好ましい。

【0216】

下塗り用の高分子樹脂は単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

下塗り層用塗布液は、上記下塗り用の高分子樹脂を有機溶媒(例えば、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトンなど)及び/又は水に溶解して得られる。

下塗り層用塗布液には、赤外線吸収剤を含有させることもできる。

下塗り層用塗布液を支持体に塗布する方法としては、公知の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ることができる。

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

〔印刷方法〕

本発明の印刷方法は、前述の本発明の平版印刷版原版を画像露光する工程と、露光後の平版印刷版原版になんらの現像処理を施すことなく、油性インキと水性成分とを供給して

10

20

30

40

50

、印刷する印刷工程とを有し、該印刷工程の途上において平版印刷版原版の未露光部分が除去されることを特徴とする。画像様の露光は、まず、平版印刷版原版を印刷機に装着して行ってもよく、露光後の平版印刷版原版を印刷機に装着してもよく、その後、該印刷機を用い、印刷インキと湿し水とを供給してそのまま印刷することにより、印刷途上の初期の段階で机上現像処理、すなわち、未露光領域の画像記録層が除去され、それに伴って親水性支持体表面が露出して湿し水受容領域となり、印刷することができる。

以下、本発明の印刷方法について詳細に説明する。

#### 【0217】

本発明において画像露光に用いられる光源としては、レーザーが好ましい。本発明に用いられるレーザーは、特に限定されないが、波長760～1200nmの赤外線を照射する固体レーザー及び半導体レーザーなどが好適に挙げられる。

10

赤外線レーザーに関しては、出力は100mW以上であることが好ましく、1画素当たりの露光時間は20マイクロ秒以内であるのが好ましく、また照射エネルギー量は10～300mJ/cm<sup>2</sup>であるのが好ましい。レーザーにおいては、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。

#### 【0218】

露光された平版印刷版原版は、印刷機の版胴に装着される。レーザー露光装置付きの印刷機の場合は、平版印刷版原版を印刷機の版胴に装着したのち画像露光される。

#### 【0219】

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湿し水と印刷インキとを供給して印刷すると、画像記録層の露光部においては、露光により硬化した画像記録層が、親油性表面を有する印刷インキ受容部を形成する。一方、未露光部においては、供給された湿し水及び/又は印刷インキによって、未硬化の画像記録層が溶解又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、湿し水は露出した親水性の表面に付着し、印刷インキは露光領域の画像記録層に着肉して印刷が開始される。

20

#### 【0220】

ここで、最初に版面に供給されるのは、湿し水でもよく、印刷インキでもよいが、湿し水が除去された画像記録層成分によって汚染されることを防止する点で、最初に印刷インキを供給するのが好ましい。湿し水及び印刷インキとしては、通常の平版印刷用の湿し水と印刷インキが用いられる。

30

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机上現像され、そのまま多数枚の印刷に用いられる。

#### 【0221】

なお、本発明の平版印刷版原版は、米国特許第6902865号明細書及び特開2006-106700号公報に記載のように、赤外線レーザーで画像露光後、pH2～10の水性現像液で未露光部を除去する現像方法によって製版することもできる。

#### 【実施例】

#### 【0222】

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、実施例5及び6は「参考例」と読み替えるものとする。

40

#### 【0223】

##### [実施例1～7及び比較例1]

##### 1. 平版印刷版原版の作製

##### (1) 支持体の作製

厚み0.3mm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0.3mmの束植ナイロンブラシ3本とメジアン径25μmのパミス-水懸濁液(比重1.1g/cm<sup>3</sup>)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25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

50

に60で20質量%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約 $3\text{ g/m}^2$ であった。

次に、60Hz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0.8msec、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 $30\text{ A/dm}^2$ 、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 $175\text{ C/dm}^2$ であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

10

続いて、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 $50\text{ C/dm}^2$ 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質量%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 $15\text{ A/dm}^2$ で $2.5\text{ g/m}^2$ の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥した。最後に、3号珪酸ナトリウム2.5質量%水溶液にて70で13秒処理し支持体を得た。この支持体の中心線平均粗さ（Ra）を直径 $2\text{ }\mu\text{m}$ の針を用いて測定したところ、 $0.51\text{ }\mu\text{m}$ であった。

## 【0224】

## (2) 下塗り層の形成

20

次に、得られた支持体上に、下記下塗り層用塗布液(1)を乾燥塗布量が $18\text{ mg/m}^2$ になるよう塗布し、乾燥させて、下塗り層を形成した。

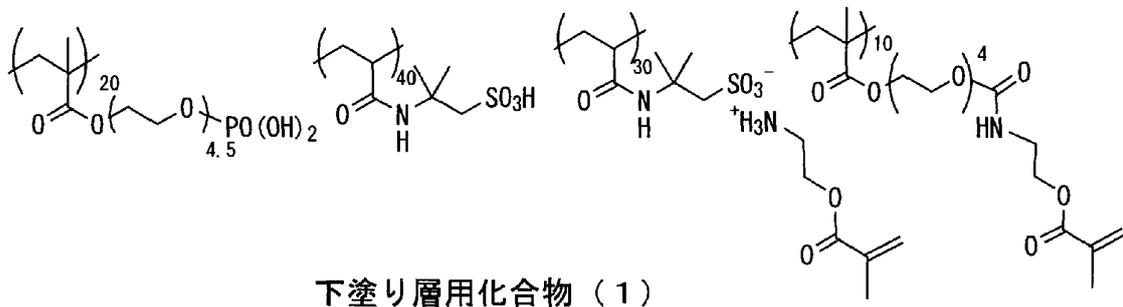
## 【0225】

<下塗り層用塗布液(1)>

・下記構造の下塗り層用化合物(1)	0.18 g
・メタノール	55.24 g
・水	6.15 g

## 【0226】

## 【化18】



30

## 【0227】

## (3) 画像記録層の形成

40

上記のようにして形成された下塗り層上に、下記画像記録層用塗布液(1)をバー塗布した後、120、40秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 $1.2\text{ g/m}^2$ の画像記録層を形成した。

## 【0228】

<画像記録層塗布液用(1)>

・赤外線吸収剤(1)	0.31 g
・重合開始剤(1)	1.60 g
・バインダーポリマー(1)(Mw 8万)	2.41 g
・トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート (新中村化学工業(株)製 NKエステルA-9300)	1.92 g

50

・トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート （東京化成工業（株）製）	0.64 g	
・低分子親水性化合物（１）	0.50 g	
・感脂化剤（１）	0.44 g	
・フッ素系界面活性剤（１）	0.04 g	
・マイクロカプセル（１）（固形分 21.9 質量% 水溶液）	16.51 g	
・メチルエチルケトン	25.54 g	
・プロピレングリコールモノメチルエーテル	70.24 g	
・メタノール	17.03 g	
・水	0.75 g	10

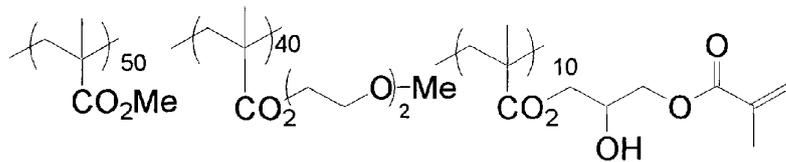
【 0 2 2 9 】

上記の、赤外線吸収剤（１）、重合開始剤（１）、バインダーポリマー（１）、低分子親水性化合物（１）、感脂化剤（１）、及び、フッ素系界面活性剤（１）の構造は、以下に示す通りである。

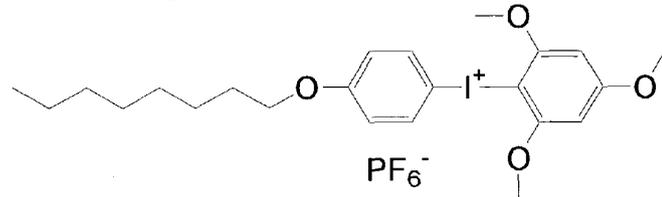
また、上記表 1 中に記載のマイクロカプセル（１）は、以下のようにして合成されたものである。

【 0 2 3 0 】

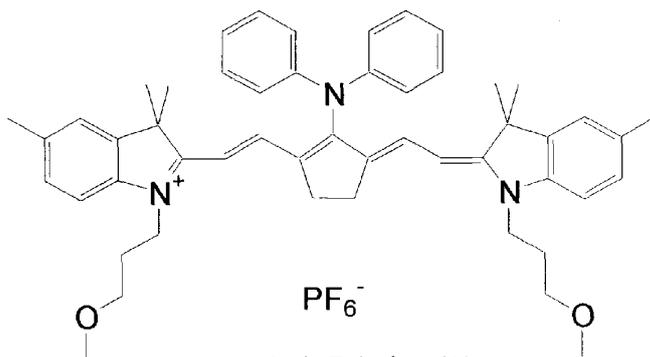
【 化 1 9 】



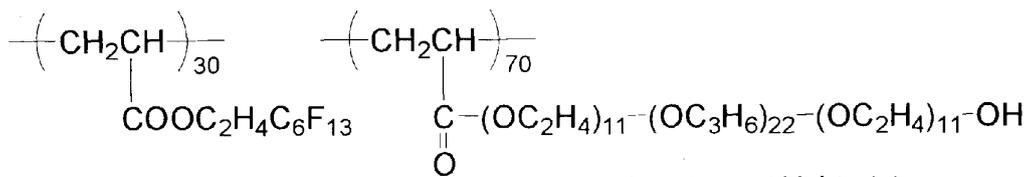
バインダーポリマー (1)



重合開始剤 (1)



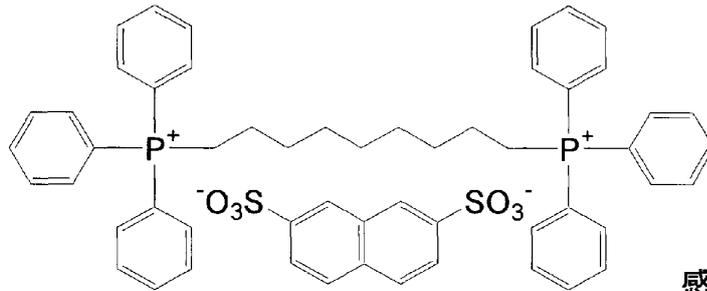
赤外線吸収剤 (1)



フッ素系界面活性剤 (1)

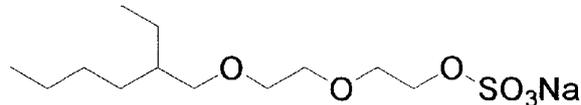
【 0 2 3 1 】

## 【化20】



感脂化剤 (1)

10



低分子親水性化合物 (1)

## 【0232】

< マイクロカプセル (1) の合成 >

油相成分として、下記構造の多官能イソシアナート (三井化学ポリウレタン製; 75 質量% 酢酸エチル溶液) 4.46 g、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアナート、メチル片末端ポリオキシエチレン付加体 (三井化学ポリウレタン製; 50 質量% 酢酸エチル溶液) 0.86 g、ペンタエリスリトールテトラアクリレート (サートマー製、SR399E) 1.72 g、及びパイオニン A-41-C (竹本油脂製; メタノール 70 質量% 溶液) 0.05 g を酢酸エチル 4.46 g に溶解した。油相成分及び水相成分としての水 17.30 g を混合し、ホモジナイザーを用いて 10000 rpm で 15 分間乳化した。得られた乳化物を、40 で 4 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、21.8 質量% になるように水を用いて希釈した。平均粒径は 0.25 μm であった。

20

## 【0233】

(4) オーバーコート層の形成

続いて、画像記録層上に、下表 1 に記載の組成のオーバーコート層用塗布液を塗布量 7.5 ml/m<sup>2</sup> となるよう塗布した後、125、75 秒でオープン乾燥し、オーバーコート層を形成し、平版印刷版原版を得た。

30

## 【0234】

< オーバーコート層用塗布液 >

- |  |           |  |
|--|-----------|--|
| ・ポリビニルアルコール (PVA-405、(株)クラレ製)<br>(けん化度 81.5 モル%、重合度 500) | 0.16 g    |  |
| ・末端スルホン酸変性ポリビニルアルコール CKS-50<br>(日本合成化学工業(株)製)            | 0.49 g    |  |
| ・EMAL EX 710 (日本エマルジョン(株)製、界面活性剤)                        | 0.13 g    |  |
| ・合成雲母ソマシフ MEB-3L<br>(コープケミカル(株)製 3.2 質量% 水溶液)            | 22.28 g   |  |
| ・本発明のフィラー (表 1 記載)                                       | (表 1 記載量) |  |
| ・水   | (表 1 記載量) |  |

40

## 【0235】

2. 平版印刷版原版の評価

下記の要領で、白灯安全時間及び積層体における合紙と平版印刷版原版とのズレ量の評価し、結果を表 1 に示した。

## 【0236】

50

(1) 白灯安全時間

得られた平版印刷版原版を版面上の明るさが1600(1x)になるよう蛍光灯下に一定時間曝した後、水冷式40W赤外線半導体レーザー搭載のCreo社製Trendsetter3244VXにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、解像度2400dpiの条件で露光した。得られた露光済み原版を現像処理することなく、(株)小森コーポレーション製スプリント25印刷機のシリンダーに取り付けた。ECOLITY-2湿し水(富士フイルム(株)製)の2容量%水溶液と、FUSION-G(N)墨インキ(大日本インキ化学工業(株)社製)とを用い、まず、湿し水を湿し水付けローラーより版胴5回転分供給し、その後、湿し水供給を続けた状態で、連続してインキをインキ付けローラーより版胴3回転分供給した後、印刷を開始した。

10

【0237】

上記のようにして、毎時8000枚の印刷速度で印刷を行ったところ、機上現像が行われ、印刷を続けると非画像部に汚れのない良好な印刷物を得た。100枚目の印刷物の非画像部に汚れが残らない蛍光灯下での暴露時間を白灯安全時間WST(時間)として評価した。

【0238】

(2) 積層体の合紙と平版印刷版原版とのズレ

また、加工包装し易さの指標として、得られた平版印刷版原版を以下に示す方法で作製した合紙1と交互に100枚積層した。積層完了から30秒経過した後、積層体を静止状態から一定の加速度で1秒間移動させたときの合紙と平版印刷版原版とのズレ量が0.5mm以上発生する加速度G0.5(m/秒<sup>2</sup>)を測定した。

20

【0239】

<合紙1の作製>

漂白クラフトパルプを叩解し、4質量%の濃度に希釈した紙料にロジン系サイズ剤を0.4質量%加え、硫酸アルミニウムをpHが5.0になるまで加えた。この紙料に、でんぷんを主成分とする紙力剤を3.0質量%塗布して抄紙し、ネガ型記録層側の最表面に接する面のベック平滑度60秒、密度0.8g/cm<sup>3</sup>、水分6.0質量%、坪量38g/m<sup>2</sup>の合紙1を作製した。

【0240】

【表 1】

表1 実施例1～7及び比較例1

	使用したフィラー		水 (g)	白灯安全 時間 WST (時間)	加速度 G0.5 (m/s <sup>2</sup> )	
	種類	(g)				
実施例1	コロイダルシリカ スノーテックス20L (日産化学工業製、平均粒径0.045 $\mu$ m) (20質量%水溶液)		1.50	51.34	2.5	1.3
実施例2	コロイダルシリカ スノーテックスXL (日産化学工業製、平均粒径0.05 $\mu$ m) (40質量%水溶液)		0.75	52.09	3.0	1.5
実施例3	コロイダルシリカ MP1040 (日産化学工業製、平均粒径0.1 $\mu$ m) (40質量%水溶液)		0.75	52.09	4.0	1.5
実施例4	コロイダルシリカ MP4540 (日産化学工業製、平均粒径0.45 $\mu$ m) (40質量%水溶液)		0.75	52.09	5.0	1.1
実施例5	シリカ粒子 サイリシア310 (富士シリシア化学製 平均粒径1.4 $\mu$ m)		0.30	52.54	5.5	0.8
実施例6	シリカ粒子 サイリシア370 (富士シリシア化学製 平均粒径3.0 $\mu$ m)		0.30	52.54	6.0	0.6
実施例7	シリカ表面被覆メラミン樹脂粒子 オプトビーズ500S (日産化学工業製、平均粒径0.5 $\mu$ m)		0.30	52.54	5.0	1.1
比較例1	なし		0.00	52.84	2.0	0.3

10

20

## 【0241】

上記の結果から、本発明の平版印刷版原版は、白灯安全性が改良され、合紙と平版印刷版原版との滑りによるズレも改良されたことがわかる。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-199647(JP,A)  
特開2006-096027(JP,A)  
特開2004-013093(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41N	1/14
G03F	7/00