

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-51656
(P2006-51656A)

(43) 公開日 平成18年2月23日(2006.2.23)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 N 1/08 (2006.01)	B 4 1 N 1/08	2 H 0 2 5
B 4 1 N 3/03 (2006.01)	B 4 1 N 3/03	2 H 0 9 6
C 2 5 D 11/04 (2006.01)	C 2 5 D 11/04 E	2 H 1 1 4
C 2 5 D 11/16 (2006.01)	C 2 5 D 11/04 3 0 8	
C 2 5 F 3/04 (2006.01)	C 2 5 D 11/16 3 0 1	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-234204 (P2004-234204)	(71) 出願人	303000420 コニカミノルタエムジー株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成16年8月11日 (2004.8.11)	(72) 発明者	▲高▼木 宏司 東京都八王子市石川町2970番地コニカ ミノルタエムジー株式会社内
		Fターム(参考)	2H025 AA04 AA12 AB03 AC08 AD01 AD03 BC13 BC42 BH03 CA00 CB13 CB14 CB29 CC11 DA18 DA20 DA36 FA10 2H096 AA06 BA01 BA09 CA03 EA04 EA23 2H114 AA04 AA10 AA11 AA14 DA04 DA64 EA03 EA08 FA01 GA08 GA09

(54) 【発明の名称】 平版印刷版材料用支持体及び平版印刷版材料

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、調子再現性及び耐刷性に優れる平版印刷版材料及びそれを与える平版印刷版材料用支持体を提供することである。

【解決手段】 アルミニウム板の一方の面に、電気化学的粗面化処理および陽極酸化処理が施された粗面を有する平版印刷版材料用支持体であって、該粗面が a) 算術平均粗さ (Ra) が 0.30 ~ 0.55 μm であり、 b) 3次元表面粗さ曲線の振幅分布曲線において頻度がピークとなる位置 (ピーク深さ) に対する、該振幅分布曲線の浅い領域側への拡がり (幅) X a と深い領域側への拡がり (幅) X b の比 (X a / X b) が 0.40 ~ 0.70 である表面形状を有することを特徴とする平版印刷版材料用支持体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム板の一方の面に、電気化学的粗面化処理および陽極酸化処理が施された粗面を有する平版印刷版材料用支持体であって、該粗面が a) 算術平均粗さ (Ra) が $0.30 \sim 0.55 \mu\text{m}$ であり、b) 3次元表面粗さ曲線の振幅分布曲線において頻度がピークとなる位置 (ピーク深さ) に対する、該振幅分布曲線の浅い領域側への拡がり (幅) Xa と深い領域側への拡がり (幅) Xb の比 (Xa / Xb) が $0.40 \sim 0.70$ である表面形状を有することを特徴とする平版印刷版材料用支持体。

【請求項 2】

前記アルミニウム板が、その元素組成として Mg を $0.1 \sim 0.4$ 質量% 含有していることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版材料用支持体。

10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の平版印刷版材料用支持体上に画像形成層を有することを特徴とする平版印刷版材料。

【請求項 4】

前記画像形成層が感熱画像形成層であることを特徴とする請求項 3 に記載の平版印刷版材料。

【請求項 5】

前記画像形成層が光重合型画像形成層であることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の平版印刷版材料。

20

【請求項 6】

前記画像形成層が印刷機上現像可能な層であることを特徴とする請求項 3 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の平版印刷版材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、平版印刷版材料及びそれに用いられるアルミニウム板支持体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、オフセット印刷用の印刷版の作製技術において、画像のデジタルデータをレーザー光源で直接感光性印刷版に記録する CTP が開発され、実用化が進んでいる。

30

【0003】

これらのうち、比較的高い耐刷力を要求される印刷の分野においては、アルミニウム板を支持体としてその上に画像記録層を有する印刷版材料を用いることが知られている。

【0004】

アルミニウム板としては、一般的に粗面化処理及び陽極酸化処理を施したものが使用されている。

【0005】

アルミニウム板の粗面化処理として、均一な凹凸を得やすいことなどから、電解粗面化処理が知られており、この電解粗面化処理としては、とくに塩酸または硝酸水溶液中で行う電解粗面化処理が主に用いられてきた。

40

【0006】

又、印刷適性を向上させるためのアルミニウム支持体の表面形状としては、下記のように種々の構造が知られている。

【0007】

例えば、特開平 8 - 300844 号公報に記載の中波と小波の開口径を規定した大波、中波および小波を有する 3 重構造、特開平 11 - 99758 号公報、特開平 11 - 208138 号公報に記載の大小の 2 重構造において小波の径を規定する構造、特開平 11 - 167207 号公報に記載の大小の 2 重の凹部 (ピット) に加えて更に微小な突起を付与する技術、特許第 2023476 号明細書に記載の開口径を規定した 2 重構造、特開平 8 -

50

300843号公報に記載の表面の滑らかさを示す因子を規定した2重構造、特開平10-35133号公報に記載の複数の電気化学的粗面化処理に際して重畳されるピット径の比を規定した構造及び表面に存在する深さ $3\mu\text{m}$ 以上の凹部の数が $60\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であり、3次元表面粗さ曲線の振幅分布曲線において頻度がピークとなる位置(ピーク深さ)に対する、該振幅分布曲線の浅い領域側への拡がり(幅) X_a と深い領域側への拡がり(幅) X_b の比(X_a/X_b)が $0.80\sim 1.2$ である表面形状(特許文献1参照)などが知られている。

【0008】

しかしながら、これらの平版印刷版用アルミニウム支持体に画像形成層を形成した平版印刷版材料では、調子再現性が十分とはいえず、また、耐刷性、特に小点の耐刷性と非画像部の汚れ防止性の面での耐刷性が不十分であり、特に最近環境上の観点より使用されるようになった脱VOC印刷インキ(VOC:揮発性有機化合物)を使用する印刷において調子再現性、小点の耐刷性と非画像部の汚れ防止性における耐刷性が不十分であった。

10

【特許文献1】特開2004-98456号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、調子再現性及び耐刷性に優れる平版印刷版材料及びそれを与える平版印刷版材料用支持体を提供することであり、特に脱VOC印刷インキ(VOC:揮発性有機化合物)を使用する印刷において調子再現性及び耐刷性に優れる平版印刷版材料及びそれを与える平版印刷版材料用支持体を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の目的は、下記の構成により達成される。

【0011】

(請求項1)

アルミニウム板の一方の面に、電気化学的粗面化処理および陽極酸化処理が施された粗面を有する平版印刷版材料用支持体であって、該粗面がa)算術平均粗さ(R_a)が $0.30\sim 0.55\mu\text{m}$ であり、b)3次元表面粗さ曲線の振幅分布曲線において頻度がピークとなる位置(ピーク深さ)に対する、該振幅分布曲線の浅い領域側への拡がり(幅) X_a と深い領域側への拡がり(幅) X_b の比(X_a/X_b)が $0.40\sim 0.70$ である表面形状を有することを特徴とする平版印刷版材料用支持体。

30

【0012】

(請求項2)

前記アルミニウム板が、その元素組成としてMgを $0.1\sim 0.4$ 質量%含有していることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版材料用支持体。

【0013】

(請求項3)

請求項1または2に記載の平版印刷版材料用支持体上に画像形成層を有することを特徴とする平版印刷版材料。

40

【0014】

(請求項4)

前記画像形成層が感熱画像形成層であることを特徴とする請求項3に記載の平版印刷版材料。

【0015】

(請求項5)

前記画像形成層が光重合型画像形成層であることを特徴とする請求項3または4に記載の平版印刷版材料。

【0016】

(請求項6)

50

前記画像形成層が印刷機上現像可能な層であることを特徴とする請求項3乃至5のいずれか1項に記載の平版印刷版材料。

【発明の効果】

【0017】

本発明の構成により、調子再現性、小点耐刷性及び非画像部の汚れ防止性における耐刷性に優れる平版印刷版材料及びそれを与える平版印刷版材料用支持体が提供でき、特に脱VOC印刷インキ（VOC：揮発性有機化合物）を使用する印刷において調子再現性及び耐刷性に優れる平版印刷版材料及びそれを与える平版印刷版材料用支持体が提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0019】

本発明は、アルミニウム板の一方の面に、電気化学的粗面化処理および陽極酸化処理が施された粗面を有する平版印刷版材料用支持体において、該粗面がa)算術平均粗さ(Ra)が $0.30 \sim 0.55 \mu\text{m}$ であり、b)3次元表面粗さ曲線の振幅分布曲線において頻度がピークとなる位置(ピーク深さ)に対する、該振幅分布曲線の浅い領域側への拡がり(幅)Xaと深い領域側への拡がり(幅)Xbの比(Xa/Xb)が $0.40 \sim 0.70$ である表面形状を有することを特徴とする。

【0020】

本発明においては、アルミニウム支持体の表面形状を上記の構造とすることにより、特に脱VOCインキを用いた印刷での調子再現性、小点の耐刷性及び非画像部の汚れ防止性の面での耐刷性に優れた平版印刷版材料が得られる。

【0021】

(支持体)

本発明の平版印刷版材料用支持体は、アルミニウム板が使用され、アルミニウム板としては、純アルミニウム板またはアルミニウム合金板どちらも用いることができる。

【0022】

アルミニウム合金としては、種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられ、各種圧延方法により製造されたアルミニウム板が使用

【0023】

また、近年普及しつつあるスクラップ材およびリサイクル材などの再生アルミニウム地金を圧延した再生アルミニウム板も使用できる。

【0024】

また本発明では、アルミニウム板が、その元素組成としてMgを $0.1 \sim 0.4$ 質量%含有していることが汚れの観点からの耐刷性の点でより好ましい。

【0025】

本発明に係る振幅分布曲線の浅い領域側への拡がり(幅)Xaと深い領域側への拡がり(幅)Xbの比(Xa/Xb)について図1～図3を用いて説明する。

【0026】

図3は、支持体表面の3次元表面粗さを測定したイメージを表す3次元表面粗さ測定データの一例を示す図であり、このデータから振幅分布曲線を得る。

【0027】

図1は、表面の粗さ曲線および振幅分布曲線を模式的に表す図であり、図1(a)は振幅分布曲線において浅い領域側への拡がり(幅)よりも深い領域側の拡がりXbの方が大きい(以下、単に「深い領域側の拡がり大きい」という場合がある。)表面形状を説明する図であり、図1(b)は浅い領域側の拡がり(幅)と深い領域側の拡がり(幅)が等しい表面形状を説明する図であり、図1(c)は深い領域側の拡がりXbよりも浅い領域側の拡がりXaの方が大きい(以下、単に「浅い領域側の拡がり大きい」という場合がある。)表面

10

20

30

40

50

形状を説明する図である。

【0028】

図2は図1に示した振幅分布曲線の拡大図であり、それぞれXaおよびXbを示した図である。

【0029】

本発明の平版印刷版材料用支持体において、上記振幅分布曲線の比(Xa/Xb)の測定方法は、以下の通りである。

【0030】

レーザー顕微鏡を用いて表面の400μm×400μmを非接触で0.01μmピッチで走査して3次元データを求め、この3次元データをコンピュータに取り込み、演算処理を行って振幅分布曲線を得る(例えば、ISO4287参照)。

10

【0031】

得られた振幅分布曲線のピーク深さから浅い領域側への拡がり(幅)Xaと深い領域側への拡がり(幅)Xbの長さを測定して、Xbに対するXaを算出する。

【0032】

上記測定を5視野行い、その平均値を振幅分布曲線の比(Xa/Xb)とする。

【0033】

本発明に係る粗面は、算術平均粗さ(Ra)が0.30~0.55μmである必要がある。

【0034】

本発明でいう算術平均粗さRaとは、ISO4287により定義される。

20

【0035】

すなわち、算術平均粗さ(Ra)は、粗さ曲線からその中心線の方に測定長さLの部分抜き取り、カットオフ値0.8mmとして、この抜き取り部分の中心線をX軸、縦倍率の方向をY軸、粗さ曲線をY=f(X)で表したとき、下式によって求められる値をマイクロメートル(μm)で表したものをいう。

【0036】

【数1】

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

30

【0037】

算術平均粗さ(Ra)を測定することのできる測定装置としては、例えば、接触式粗さ計(SE1700、小坂研究所製)等を挙げることができる。

【0038】

本発明に係る上記の表面形状は下記の方法により得ることができる。

【0039】

本発明の平版印刷版材料用支持体は、電気化学的粗面化するに先立って表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。

40

【0040】

脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。

【0041】

又、脱脂処理には、苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には、燐酸、硝酸、硫酸、ク

50

クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬しデスマット処理を施すことが好ましい。

【0042】

本発明に係る電気化学的粗面化に先立ち、機械的粗面化処理、硝酸を主体とする電解粗面化処理などによるプレ粗面化を施しても良い。

【0043】

機械的粗面化方法は特に限定されるものではないが、ブラシ研磨法、ホーニング研磨法が好ましい。ブラシ研磨法による粗面化は、例えば、直径0.2~0.8mmのブラシ毛を使用した回転ブラシを回転し、支持体表面に、例えば、粒径10~100 μ mの火山灰の粒子を水に均一に分散させたスラリーを供給しながら、ブラシを押し付けて行うことができる。ホーニング研磨による粗面化は、例えば、粒径10~100 μ mの火山灰の粒子を水に均一に分散させ、ノズルより圧力をかけ射出し、支持体表面に斜めから衝突させて粗面化を行うことができる。又、例えば、支持体表面に、粒径10~100 μ mの研磨剤粒子を、100~200 μ mの間隔で、 $2.5 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ 個/cm²の密度で存在するように塗布したシートを張り合わせ、圧力をかけてシートの粗面パターンを転写することにより粗面化を行うこともできる。

10

【0044】

上記の機械的粗面化法で粗面化した後は、支持体の表面に食い込んだ研磨剤、形成されたアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、リン酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でも、水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、0.5~5g/m²が好ましい。アルカリ水溶液で浸漬処理を行った後、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

20

【0045】

硝酸を主体とするプレ電解粗面化処理は、1~50ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、10~30ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。

【0046】

電流密度は、10~200A/dm²の範囲を用いることができるが、20~100A/dm²の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、100~5000c/dm²の範囲を用いることができるが、100~2000c/dm²の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は、10~50の範囲を用いることができるが、15~45の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における硝酸濃度は0.1~5質量%が好ましい。電解液には、必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、リン酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、しゅう酸、アルミニウムイオン等を加えることができる。

30

【0047】

上記の硝酸を主体とする電解粗面化処理後は、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、リン酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。

40

【0048】

表面のアルミニウムの溶解量としては、0.5~5g/m²が好ましい。又、アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【0049】

本発明に係る電気化学的粗面化処理としては、塩酸を主体とする電解液中での交流電解粗面化処理が好ましく用いられる。

【0050】

塩酸を主体とする電解液中での交流電解粗面化処理は、塩酸濃度は5~20g/lであ

50

り、好ましくは6.5～16g/lである。電解液の温度は15～35であり、好ましくは18～38である。

【0051】

電解液中のアルミニウムイオン濃度は0.5～15g/lであり、好ましくは0.7～10g/lである。電解液中には酢酸または硼酸を含有することが好ましく濃度は1～20g/lであり、好ましくは3～15g/lである。また塩酸濃度との比は0.5～1.5が好ましい。電流密度は15～120A/dm²であり、好ましくは20～90A/dm²である。電気量は400～2000C/dm²であり、好ましくは500～1200C/dm²である。周波数は40～150Hzの範囲で行うことが好ましい。

【0052】

本発明の平版印刷版材料用支持体は、上記の電気化学的粗面化処理の電解条件を上記の範囲の中で調整することにより得られ、例えば、電解液中のアルミニウムイオン濃度が3～7g/l、電解液中の酢酸または硼酸の濃度が7～13g/lで塩酸濃度との比が0.7～1.2、電流密度が15～90A/dm²、電気量が500～1200C/dm²の範囲の中で調整することが好ましい。

10

【0053】

交流電解処理は、数段階に分けてもよく、例えば、電流密度を多段階的に変化させる方法、交流波形を多段階に変化させる方法、周波数を多段階に変化させる方法、酸性電解液濃度を多段階に変化させる方法、が使用できる。

【0054】

上記の塩酸を主体とする電解液中で電解粗面化処理即ち本願の電気化学的粗面化処理を施した後は、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でも燐酸または水酸化ナトリウムの水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、0.1～2g/m²が好ましい。又、アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

20

【0055】

電気化学的粗面化処理の次には、陽極酸化処理を行う。

30

【0056】

陽極酸化処理の方法は特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理により支持体上には酸化皮膜が形成される。陽極酸化処理は、一般的には、電解液として、硫酸またはリン酸または両者の混合水溶液を用い、直流電解することにより行われる。本発明においては、陽極酸化処理は、電解液として硫酸を用いて行うことが好ましい。硫酸の濃度は、5～50質量%が好ましく、10～35質量%が特に好ましい。温度は10～50が好ましい。処理電圧は18V以上であることが好ましく、20V以上であることが更に好ましい。電流密度は1～30A/dm²が好ましい。電気量は100～500C/dm²が好ましい。

【0057】

形成される陽極酸化被覆量は、1～50mg/dm²が適当であり、好ましくは10～40mg/dm²である。陽極酸化被覆量は、例えばアルミニウム板を燐酸クロム酸溶液（燐酸85%液：35ml、酸化クロム（IV）：20gを1Lの水に溶解して作製）に浸漬し、酸化被膜を溶解し、板の被覆溶解前後の質量変化測定等から求められる。陽極酸化皮膜にはマイクロポアが生成されるが、マイクロポアの密度は、400～700個/μm²が好ましく、400～600個/μm²が更に好ましい。

40

【0058】

陽極酸化処理された支持体は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。

50

【0059】

更に、本発明では、これらの処理を行った後に、親水化処理を施すことが好ましい。親水化処理は特に限定されないが、水溶性の樹脂、たとえばポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩（例えばホウ酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたものが使用できる。更に、特開平5-304358号公報に開示されているようなラジカルによって付加反応を起し得る官能基を共有結合させたゾル-ゲル処理基板も用いられる。好適なのは、ポリビニルホスホン酸で支持体表面を親水化処理を行うことである。処理としては、塗布式、スプレー式、ディップ式等限定されないが、設備を安価にするにはディップ式が好適である。ディップ式の場合には、ポリビニルホスホン酸を0.05～3%の水溶液で処理することが好ましい。処理温度は20～90、処理時間は10～180秒が好ましい。処理後、過剰に積層したポリビニルホスホン酸を除去するため、スキージ処理または水洗処理を行うことが好ましい。更に乾燥処理を行うことが好ましい。乾燥温度としては、90～250が好ましい。

10

【0060】

（画像形成層）

本発明の平版印刷版材料は、上記の平版印刷版材料用支持体の粗面を有する側に画像形成層を有する。

【0061】

本発明に係る画像形成層は、画像露光によって画像を形成し得る層であり、従来平版印刷版の感光層として用いられているネガ型、ポジ型どちらの画像形成層も用いることができる。

20

【0062】

本発明に係る画像形成層は、特に感熱画像形成層あるいは重合型画像形成層である場合に本発明は有効である。

【0063】

感熱画像形成層としては、レーザー露光により生じた熱を利用して画像形成可能な変化を生じるものが好ましく用いられる。

【0064】

レーザー露光により生じた熱を利用する感熱画像形成層としては、例えば酸により分解可能な物質を含むポジ型の感熱画像形成層あるいは、重合成分を含む感熱画像形成層や熱可塑性物質を含む感熱画像形成層などのネガ型の感熱画像形成層が好ましく用いられる。

30

【0065】

感熱画像形成層の除去は印刷機上で行われるのが好ましい。即ち感熱画像形成層が印刷機上現像可能な層である態様が好ましい。

【0066】

印刷機上現像可能な層とは、画像露光後、平版印刷における湿し水及びまたは印刷インキにより非画像部の画像形成層が除去され得る層をいう。

【0067】

上記の酸により分解可能な物質を含むポジ型の画像形成層としては、例えば特開平9-171254号に記載のレーザー露光により酸を発生する光酸発生剤と発生した酸により分解し、現像液への溶解性が増大する酸分解化合物および赤外線吸収剤からなる画像形成層が挙げられる。

40

【0068】

光酸発生剤としては、各種の公知化合物及び混合物が挙げられる。例えば、ジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム、及びヨードニウムの BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- などの塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノン-ジアジドスルホニルクロリド、及び有機金属/有機ハロゲン化合物も活性光線の照射の際に酸を形成又は分離する活性光線感光性成分であり、光酸発生剤として使用することができる。原理的には遊離基形成性の光開始剤として知られるすべての有機ハロゲン化合物は、ハロゲン化水素酸を

50

形成する化合物で、光酸発生剤として使用することができる。前記のハロゲン化水素酸を形成する化合物の例としては、米国特許第3,515,552号、同3,536,489号及び同3,779,778号及び西ドイツ国特許第2,243,621号に記載されているものが挙げられ、又、例えば、西ドイツ国特許第2,610,842号に記載の光分解により酸を発生させる化合物も、使用することができる。また、特開昭50-36209号に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲン化物を用いることができる。

【0069】

光酸発生剤として、有機ハロゲン化合物が赤外線露光による画像形成における感度及び画像形成材料の保存性の面から好ましい。該有機ハロゲン化合物としては、ハロゲン置換アルキル基を有するトリアジン類及びハロゲン置換アルキル基を有するオキサジアゾール類が好ましく、ハロゲン置換アルキル基を有するs-トリアジン類が特に好ましい。

10

【0070】

光酸発生剤の含有量は、その化学的性質及び画像形成層の組成あるいは物性によって広範囲に変えることができるが、画像形成層の固形分の全質量に対して、約0.1~約20質量%の範囲が適当であり、好ましくは0.2~10質量%の範囲である。

【0071】

酸分解化合物としては、具体的には特開昭48-89003号、同51-120714号、同53-133429号、同55-12995号、同55-126236号、同56-17345号等に記載されているC-O-C結合を有する化合物、特開昭60-37549号、同60-121446号に記載されているSi-O-C結合を有する化合物、特開昭60-3625号、同60-10247号に記載されているその他の酸分解化合物。さらにまた特願昭61-16687号に記載されているSi-N結合を有する化合物、特願昭61-94603号に記載されている炭酸エステル、特願昭60-251744号に記載されているオルト炭酸エステル、特願昭61-125473号に記載されているオルトチタン酸エステル、特願昭61-125474号に記載されているオルトケイ酸エステル、特願昭61-155481号に記載されているアセタール及びケタール、特願昭61-87769号に記載されているC-S結合を有する化合物などが挙げられるが、これらのうち、前記特開昭53-133429号、同56-17345号、同60-121446号、同60-37549号及び特願昭60-251744号、同61-155481号に記載されているC-O-C結合を有する化合物、Si-O-C結合を有する化合物、オルト炭酸エステル、アセタール類、ケタール類及びシリルエーテル類が好ましい。

20

30

【0072】

酸分解化合物の含有量は、画像形成層を形成する組成物の全固形分に対し、5~70質量%が好ましく、特に好ましくは10~50質量%である。酸分解化合物は1種を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0073】

この感熱画像形成層は、露光光を熱に変換する光熱変換材を含む態様が好ましい態様である。光熱変換材としては、下記の光変換色素、その他の光熱変換材が用いられる。

【0074】

[光熱変換色素]

光熱変換色素としては下記のようなものを用いることができる。

40

【0075】

一般的な赤外吸収色素であるシアニン系色素、クロコニウム系色素、ポリメチン系色素、アズレニウム系色素、スクワリウム系色素、チオピリリウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノン系色素などの有機化合物、フタロシアニン系、ナフトロシアニン系、アゾ系、チオアミド系、ジチオール系、インドアニリン系の有機金属錯体などが挙げられる。具体的には、特開昭63-139191号、特開昭64-33547号、特開平1-160683号、特開平1-280750号、特開平1-293342号、特開平2-2074号、特開平3-26593号、特開平3-30991号、特開平3-34891号

50

、特開平3-36093号、特開平3-36094号、特開平3-36095号、特開平3-42281号、特開平3-97589号、特開平3-103476号等に記載の化合物が挙げられる。これらは一種又は二種以上を組み合わせることができる。

【0076】

また、特開平11-240270号、特開平11-265062号、特開2000-309174号、特開2002-49147号、特開2001-162965号、特開2002-144750号、特開2001-219667号に記載の化合物も好ましく用いることができる。

【0077】

[その他の光熱変換材]

上記光熱変換色素に加えて、それ以外の光熱変換材を併用することも可能である。

【0078】

好ましく用いられる光熱変換材としては、カーボン、グラファイト、金属、金属酸化物等が挙げられる。

【0079】

カーボンとしては特にファーンブラックやアセチレンブラックの使用が好ましい。粒度(d50)は100nm以下であることが好ましく、50nm以下であることが更に好ましい。

【0080】

グラファイトとしては粒径が0.5μm以下、好ましくは100nm以下、更に好ましくは50nm以下の微粒子を使用することができる。

【0081】

金属としては粒径が0.5μm以下、好ましくは100nm以下、更に好ましくは50nm以下の微粒子であれば何れの金属であっても使用することができる。形状としては球状、片状、針状等何れの形状でも良い。特にコロイド状金属微粒子(Ag、Au等)が好ましい。

【0082】

金属酸化物としては、可視光域で黒色を呈している素材、または素材自体が導電性を有するか、半導体であるような素材を使用することができる。

【0083】

前者としては、黒色酸化鉄(Fe₃O₄)や、二種以上の金属を含有する黒色複合金属酸化物が挙げられる。

【0084】

後者としては、例えばSbをドープしたSnO₂(ATO)、Snを添加したIn₂O₃(ITO)、TiO₂、TiO₂を還元したTiO(酸化窒化チタン、一般的にはチタンブラック)などが挙げられる。

【0085】

又、これらの金属酸化物で芯材(BaSO₄、TiO₂、9Al₂O₃・2B₂O、K₂O・nTiO₂等)を被覆したのも使用することができる。

【0086】

これらの粒径は、0.5μm以下、好ましくは100nm以下、更に好ましくは50nm以下である。

【0087】

これらの光熱変換材のうち、二種以上の金属を含有する黒色複合金属酸化物がより好ましい素材として挙げられる。

【0088】

具体的には、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sb、Baから選ばれる二種以上の金属からなる複合金属酸化物である。これらは、特開平8-27393号公報、特開平9-25126号公報、特開平9-237570号公報、特開平9-241529号公報、特開平10-231441号公報等に関示されている方法により製

10

20

30

40

50

造することができる。

【0089】

本発明に用いる複合金属酸化物としては、特にCu-Cr-Mn系またはCu-Fe-Mn系の複合金属酸化物であることが好ましい。Cu-Cr-Mn系の場合には、6価クロムの溶出を低減させるために、特開平8-27393号公報に開示されている処理を施すことが好ましい。これらの複合金属酸化物は添加量に対する着色、つまり、光熱変換効率が良好である。

【0090】

これらの複合金属酸化物は平均1次粒子径が1 μ m以下であることが好ましく、平均1次粒子径が0.01~0.5 μ mの範囲にあることがより好ましい。平均1次粒子径が1 μ m以下とすることで、添加量に対する光熱変換能がより良好となり、平均1次粒子径が0.01~0.5 μ mの範囲とすることで添加量に対する光熱変換能がより良好となる。

【0091】

ただし、添加量に対する光熱変換能は、粒子の分散度にも大きく影響を受け、分散が良好であるほど良好となる。

【0092】

したがって、これらの複合金属酸化物粒子は、層の塗布液に添加する前に、別途公知の方法により分散して、分散液(ペースト)としておくことが好ましい。平均1次粒子径が0.01未満となると分散が困難となるため好ましくない。分散には適宜分散剤を使用することができる。分散剤の添加量は複合金属酸化物粒子に対して0.01~5質量%が好ましく、0.1~2質量%がより好ましい。

【0093】

この画像形成層は、必要に応じ結着剤を適宜含んでもよい。

【0094】

またポジ型の画像形成層として、O-ナフトキノンジアジド化合物を含むものも好ましく利用できる。

【0095】

上記の光熱変換材は画像形成層に含有されてもよいし、画像形成層に隣接する層を設けこの隣接層に含有されていてもよい。

【0096】

上記の重合成分を含む感熱画像形成層としては、例えば(a)波長700nmから1300nmの範囲に吸収を有する光熱変換材、(b)重合開始剤、(c)重合可能な不飽和基含有化合物を含有する感熱画像形成層が挙げられる。

【0097】

((a)波長700nmから1300nmの範囲に吸収を有する光熱変換材)

波長700nmから1300nmの範囲に吸収をもつ光熱変換材としては、上記の赤外吸収剤などを用いることができ、好ましくは、シアニン色素、スクアリリウム色素、オキソノール色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素、ポリメチン色素、油溶性フタロシアニン色素、トリアリールアミン色素、チアゾリウム色素、オキサゾリウム色素、ポリアニリン色素、ポリピロール色素、ポリチオフェン色素が用いられる。

【0098】

その他、カーボンブラック、チタンブラック、酸化鉄粉、コロイド銀等の顔料類も好ましく用いる事ができる。吸光係数、光熱変換効率、価格等の観点から、染料類として特に好ましいのは、シアニン色素であり、顔料類として特に好ましいのは、カーボンブラックである。

【0099】

波長700nmから1300nmの範囲に吸収をもつ光熱変換材の、画像形成層中の添加量は、光熱変換材の吸光係数により異なるが、露光波長における平版印刷版材料の反射濃度が、0.3~3.0の範囲となる量を添加することが好ましい。更に好ましくは、該濃度が0.5から2.0の範囲となる添加量とすることである。例えば、上記の好ましい

10

20

30

40

50

具体例に挙げたシアニン色素の場合は、該濃度とするために、 $10 \sim 100 \text{ mg} / \text{m}^2$ 程度となる量を画像形成層中に添加する。

【0100】

これらの光熱変換材は、上記と同様に画像形成層に含有させてもよいし、画像形成層に隣接する隣接層を設けこの隣接層に含有させてもよい。

【0101】

((b) 重合開始剤)

重合開始剤は、レーザー露光により、重合可能な不飽和基、を有する化合物の重合を開始し得る化合物であり、例えば J. コーサー (J. K o s a r) 著「ライト・センシティブ・システムズ」第5章に記載されるようなカルボニル化合物、有機硫黄化合物、過硫化物、レドックス系化合物、アゾ並びにジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素などが挙げられる。更に具体的な化合物は英国特許 1, 459, 563号に開示されている。

10

【0102】

即ち、重合開始剤としては、次のようなものを使用することができる。

【0103】

ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン - i - プロピルエーテル、
 - フェニルアセトフェノン等のベンゾイン誘導体；ベンゾフェノン、2, 4 - ジクロロベンゾフェノン、o - ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4 - ビス (ジメチルアミノ)
 ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；2 - クロロチオキサントン、2 - i - プロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；2 - クロロアントラキノン、2 - メチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体；N - メチルアクリドン、N - ブチルアクリドン等のアクリドン誘導体；
 - ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、フルオレノン、キサントン、ウラニル化合物の他、特公昭 59 - 1281号公報、同 61 - 9621号公報ならびに特開昭 60 - 60104号公報記載のトリアジン誘導体；特開昭 59 - 1504号公報、同 61 - 243807号公報記載の有機過酸化物；特公昭 43 - 23684号公報、同 44 - 6413号公報、同 44 - 6413号公報、同 47 - 1604号公報ならびに米国特許 3, 567, 453号記載のジアゾニウム化合物；米国特許 2, 848, 328号、同 2, 852, 379号ならびに同 2, 940, 853号記載の有機アジド化合物；特公昭 36 - 22062号公報、同 37 - 13109号公報、同 38 - 18015号公報ならびに同 45 - 9610号公報記載の o - キノンジアジド類；特公昭 55 - 39162号公報、特開昭 59 - 14023号公報ならびに「マクロモレキュルス (M a c r o m o l e c u l e s)」10巻、1307頁 (1977年) 記載の各種オニウム化合物；特開昭 59 - 142205号公報記載のアゾ化合物；特開平 1 - 54440号公報、ヨーロッパ特許 109, 851号、同 126, 712号ならびに「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス (J . I m a g . S c i .)」30巻、174頁 (1986年) 記載の金属アレン錯体；特願平 4 - 56831号公報及び同 4 - 89535号公報記載の (オキソ) スルホニウム有機硼素錯体；特開昭 59 - 152396号公報、開昭 61 - 151197号公報記載のチタノセン類；「コーディネーション・ケミストリー・レビュー (C o o r d i n a t i o n C h e m i s t r y R e v i e w)」84巻、85 ~ 277頁 (1988年) ならびに特開平 2 - 182701号公報記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体；特開平 3 - 209477号公報記載の 2, 4, 5 - トリアリールイミダゾール二量体；四臭化炭素、特開昭 59 - 107344号公報記載の有機ハロゲン化合物等。

20

30

40

【0104】

さらに、重合開始剤の例としては、特表 2002 - 537419号公報記載のラジカルを生成可能な化合物、特開 2001 - 175006号公報、特開 2002 - 278057号公報、特開 2003 - 5363号公報記載の重合開始剤等を用いることができる他、特開 2003 - 76010号公報記載の、一分子中にカチオン部を二個以上有するオニウム塩、特開 2001 - 133966号公報の N - ニトロソアミン系化合物、特開 2001 - 343742の熱によりラジカルを発生する化合物、特開 2002 - 6482号公報の熱

50

により酸又はラジカルを発生する化合物、特開2002-116539号公報のボレート化合物、特開2002-148790号公報の熱により酸又はラジカルを発生する化合物、特開2002-207293号公報の重合性の不飽和基を有する光又は熱重合開始剤、特開2002-268217号公報の2価以上のアニオンを対イオンとして有するオニウム塩、特開2002-328465号公報の特定構造スルホニルスルホン化合物、特開2002-341519号公報の熱によりラジカルを発生する化合物、等の化合物も使用できる。

【0105】

中でも好ましいものはオニウム塩化合物及びポリハロゲン化合物である。

【0106】

オニウム塩化合物としては、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)等に記載のジアゾニウム塩；米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同4,027,992号等に記載のアンモニウム塩；D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩；J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩；J. V. Crivello et al, Polymer J., 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114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、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等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)等に記載のセレノニウム塩；C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)等に記載のアルモニウム塩等が挙げられる。

【0107】

以上挙げたオニウム塩のなかでも、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩が特に好ましく用いられる。

【0108】

スルホニウム塩の好ましい具体例としては、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、メチルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート、4-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート、トリ(4-フェノキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロフォスフェート、ジ(4-エトキシフェニル)メチルスルホニウムヘキサフルオロアルゼネート、4-アセトニルフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-チオメトキシ

10

20

30

40

50

フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(メトキシスルホニルフェニル)メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(ニトロフェニル)フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(カルボメトキシフェニル)メチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-アセトアミドフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルナフチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフルオロメチルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、p-(フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、10-メチルフェノキサチニウムヘキサフルオロホスフェート、5-メチルチアントレニウムヘキサフルオロホスフェート、10-フェニル-9,9-ジメチルチオキサントニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートを挙げることができる。

10

【0109】

ヨードニウム塩の好ましい具体例としては、ジフェニルヨードニウムヨージド、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-クロロフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、4-トリフルオロメチルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアゼネート、ジトリールヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウムクロリド、(4-メチルフェニル)フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ(2,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、2,2'-ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、トリルクミルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等を挙げることができる。

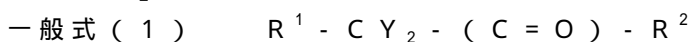
20

【0110】

ポリハロゲン化合物は、トリハロゲンメチル基、ジハロゲンメチル基又はジハロゲンメチレン基を有する化合物であり、特に下記一般式(1)で表されるハロゲン化合物及び上記基がオキサジアゾール環に置換した化合物が好ましく用いられる。この中でもさらに、下記一般式(2)で表されるハロゲン化合物が特に好ましく用いられる。

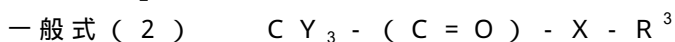
30

【0111】



式中、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、イミノスルホニル基またはシアノ基を表す。 R^2 は一価の置換基を表す。 R^1 と R^2 が結合して環を形成してもかまわない。 Y はハロゲン原子を表す。

【0112】



式中、 R^3 は、一価の置換基を表す。 X は、 $-O-$ 、 $-NR^4-$ を表す。 R^4 は、水素原子、アルキル基を表す。 R^3 と R^4 が結合して環を形成してもかまわない。 Y はハロゲン原子を表す。これらの中でも特にポリハロゲンアセチルアミド基を有するものが好ましく用いられる。

40

【0113】

又ポリハロゲンメチル基がオキサジアゾール環に置換した化合物も好ましく用いられる。

【0114】

重合開始剤の画像形成層中への添加量は特に制限はないが、好ましくは、画像形成層の構成成分中、0.1~20質量%の範囲が好ましい。さらに、好ましくは0.8~15質量%である。

【0115】

50

((c) 重合可能な不飽和基含有化合物)

重合可能な不飽和基含有化合物は分子内に、重合可能な不飽和基、を有する化合物であり、一般的なラジカル重合性のモノマー類、紫外線硬化樹脂に一般的に用いられる分子内に付加重合可能なエチレン性二重結合を複数有する多官能モノマー類や、多官能オリゴマー類を用いることができる。

【 0 1 1 6 】

これらの重合可能なエチレン性二重結合含有化合物に特に限定は無いが、好ましいものとして、例えば、2 - エチルヘキシルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、1, 3 - ジオキサンアルコールの ϵ -カプロラクトン付加物のアクリレート、1, 3 - ジオキソランアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えば、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、ペンタエリスリトールジアクリレート、ハイドロキノンジアクリレート、レゾルシンジアクリレート、ヘキサジオ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、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートのジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの ϵ -カプロラクトン付加物のジアクリレート、2 - (2 - ヒドロキシ - 1, 1 - ジメチルエチル) - 5 - ヒドロキシメチル - 5 - エチル - 1, 3 - ジオキサンジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレートの ϵ -カプロラクトン付加物、1, 6 - ヘキサジオールのジグリシジルエーテルのジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えばトリメチロールプロパンリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、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テトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの ϵ -カプロラクトン付加物、ピロガロールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ヒドロキシピバリンアルデヒド変性ジメチロールプロパンリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル酸、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル等を挙げることができる。

【 0 1 1 7 】

また、プレポリマーも上記同様に使用することができる。プレポリマーは、1種又は2種以上を併用してもよいし、上述の単量体及び/又はオリゴマーと混合して用いてもよい。

【 0 1 1 8 】

プレポリマーとしては、例えばアジピン酸、トリメリット酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、ハイミック酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、イタコン酸、ピロメリット酸、フマル酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒドロフタル酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレンオキサイド、1, 4 - ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール等の多価のアルコールの結合で得られるポリエステルに(メタ)アク

10

20

30

40

50

リル酸を導入したポリエステルアクリレート類、例えば、ビスフェノールA・エピクロルヒドリン・(メタ)アクリル酸、フェノールノボラック・エピクロルヒドリン・(メタ)アクリル酸のようにエポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したエポキシアクリレート類、例えば、エチレングリコール・アジピン酸・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルフタルメタクリレート・キシレンジイソシアネート、1,2-ポリブタジエングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパン・プロピレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレートのように、ウレタン樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したウレタンアクリレート、例えば、ポリシロキサンアクリレート、ポリシロキサン・ジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート等のシリコン樹脂アクリレート類、その他、油変性アルキッド樹脂に(メタ)アクリロイル基を導入したアルキッド変性アクリレート類、スピラン樹脂アクリレート類等のプレポリマーが挙げられる。

【0119】

この画像形成層には、ホスファゼンモノマー、トリエチレングリコール、イソシアヌール酸EO(エチレンオキシド)変性ジアクリレート、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、アルキレングリコールタイプアクリル酸変性、ウレタン変性アクリレート等の単量体及び該単量体から形成される構成単位を有する付加重合性のオリゴマー及びプレポリマーを含有することができる。

【0120】

更に、併用可能な化合物として、少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基を含有するリン酸エステル化合物が挙げられる。該化合物は、リン酸の水酸基の少なくとも一部がエステル化された化合物である。

【0121】

その他に、特開昭58-212994号公報、同61-6649号公報、同62-46688号公報、同62-48589号公報、同62-173295号公報、同62-187092号公報、同63-67189号公報、特開平1-244891号公報等に記載の化合物などを挙げることができ、更に「11290の化学商品」化学工業日報社、286頁~294頁に記載の化合物、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」高分子刊行会、11頁~65頁に記載の化合物なども本発明においては好適に用いることができる。これらの中で、分子内に2以上のアクリル基又はメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、更に分子量が10,000以下、より好ましくは5,000以下のものが好ましい。

【0122】

また分子内に三級アミノ基を含有する付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体もを好ましく用いることができる。構造上の限定は特に無いが、水酸基を有する三級アミン化合物を、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸クロリド、アクリル酸クロリド等で変性したものが好ましく用いられる。具体的には、特開平1-165613号公報、公開平1-203413号公報、公開平1-197213号公報記載の重合可能な化合物等が好ましく用いられる。

【0123】

さらに本発明では、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物、および分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物も好ましく用いられる。特に、3級アミノ基及びアミド結合を有する化合物が好ましく用いられる。

【0124】

ここでいう、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコールとしては、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブ

10

20

30

40

50

チルジエタノールアミン、N - tert - ブチルジエタノールアミン、N, N - ジ (ヒドロキシエチル) アニリン、N, N, N', N' - テトラ - 2 - ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、p - トリルジエタノールアミン、N, N, N', N' - テトラ - 2 - ヒドロキシエチルエチレンジアミン、N, N - ビス (2 - ヒドロキシプロピル) アニリン、アリルジエタノールアミン、3 - (ジメチルアミノ) - 1, 2 - プロパンジオール、3 - ジエチルアミノ - 1, 2 - プロパンジオール、N, N - ジ (n - プロピル) アミノ - 2, 3 - プロパンジオール、N, N - ジ (iso - プロピル) アミノ - 2, 3 - プロパンジオール、3 - (N - メチル - N - ベンジルアミノ) - 1, 2 - プロパンジオール等が挙げられるが、これに限定されない。

【 0 1 2 5 】

ジイソシアネート化合物としては、ブタン - 1, 4 - ジイソシアネート、ヘキサン - 1, 6 - ジイソシアネート、2 - メチルペンタン - 1, 5 - ジイソシアネート、オクタン - 1, 8 - ジイソシアネート、1, 3 - ジイソシアナートメチル - シクロヘキサノン、2, 2, 4 - トリメチルヘキサン - 1, 6 - ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 2 - フェニレンジイソシアネート、1, 3 - フェニレンジイソシアネート、1, 4 - フェニレンジイソシアネート、トリレン - 2, 4 - ジイソシアネート、トリレン - 2, 5 - ジイソシアネート、トリレン - 2, 6 - ジイソシアネート、1, 3 - ジ (イソシアナートメチル) ベンゼン、1, 3 - ビス (1 - イソシアナート - 1 - メチルエチル) ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 1 2 6 】

分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物としては、例えば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、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピレン - 1, 3 - ジメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピレン - 1 - メタクリレート - 3 - アクリレート等が挙げられる。

【 0 1 2 7 】

これらの反応は、通常のジオール化合物、ジイソシアネート化合物、ヒドロキシル基含有アクリレート化合物の反応で、ウレタンアクリレートを合成する方法と同様に行うことが出来る。

【 0 1 2 8 】

これらの分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物、および分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物において具体例を以下に示す。

M - 1 : トリエタノールアミン (1 モル)、ヘキサン - 1, 6 - ジイソシアネート (3 モル)、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート (3 モル) の反応生成物

M - 2 : トリエタノールアミン (1 モル)、イソホロンジイソシアネート (3 モル)、2 - ヒドロキシエチルアクリレート (3 モル) の反応生成物

M - 3 : N - n - ブチルジエタノールアミン (1 モル)、1, 3 - ビス (1 - イソシアナート - 1 - メチルエチル) ベンゼン (2 モル)、2 - ヒドロキシプロピレン - 1 - メタクリレート - 3 - アクリレート (2 モル) の反応生成物

M - 4 : N - n - ブチルジエタノールアミン (1 モル)、1, 3 - ジ (イソシアナートメチル) ベンゼン (2 モル)、2 - ヒドロキシプロピレン - 1 - メタクリレート - 3 - アクリレート (2 モル) の反応生成物

M - 5 : N - メチルジエタノールアミン (1 モル)、トリレン - 2, 4 - ジイソシアネート (2 モル)、2 - ヒドロキシプロピレン - 1, 3 - ジメタクリレート (2 モル) の反応生成物

M - 6 : トリエタノールアミン (1 モル)、1, 3 - ビス (1 - イソシアナート - 1 - メチルエチル) ベンゼン (3 モル)、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート (3 モル) の反応生成物

M - 7 : エチレンジアミンテトラエタノール (1 モル)、1, 3 - ビス (1 - イソシアナ

10

20

30

40

50

ート - 1 - メチルエチル)ベンゼン(4モル)、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート(4モル)の反応生成物

この他にも、特開平1 - 105238号公報、特開平2 - 127404号公報記載の、アクリレートまたはアルキルアクリレートが用いることが出来る。

【0129】

重合可能な不飽和基含有化合物の添加量は、画像形成層層に対して、5 ~ 80質量%が好ましく15 ~ 60質量%であることがより好ましい。

【0130】

上記の重合成分を含む感熱画像形成層は、アルカリ可溶性高分子化合物を含むことが好ましい。

10

【0131】

アルカリ可溶性高分子化合物は、酸価を有する高分子化合物であり、具体的には以下の様な各種の構造を有する共重合体を好適に使用することが出来る。

【0132】

上記共重合体として、アクリル系重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、その他の天然樹脂等が使用出来る。これらを2種以上併用してもかまわない。

【0133】

これらのうちカルボキシ基、水酸基を有するポリマーが好ましく用いられ、特にカルボキシ基を有するポリマーが好ましく用いられる。

20

【0134】

これらのうちアクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合が好ましく用いられる。さらに、共重合組成として、(a)カルボキシル基含有モノマー、(b)メタクリル酸アルキルエステル、またはアクリル酸アルキルエステルの共重合体であることが好ましい。

【0135】

カルボキシル基含有モノマーの具体例としては、 α 、 β - 不飽和カルボン酸類、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。その他、フタル酸と2 - ヒドロキシメタクリレートのハーフエステル等のカルボン酸も好ましい。

30

【0136】

メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等の無置換アルキルエステルの他、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル等の環状アルキルエステルや、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸 - 2 - クロロエチル、N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸 - 2 - クロロエチル、N, N - ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等の置換アルキルエステルも挙げられる。

40

【0137】

さらに、他の共重合モノマーとして、下記(1) ~ (14)に記載のモノマー等を用いたものも使用できる。

【0138】

1) 芳香族水酸基を有するモノマー、例えばo - (又はp - , m -)ヒドロキシステレン、o - (又はp - , m -)ヒドロキシフェニルアクリレート等。

50

【0139】

2) 脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば2-ヒドロキシ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、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等。

【0140】

3) アミノスルホニル基を有するモノマー、例えばm-(又はp-)アミノスルホニルフェニルメタクリレート、m-(又はp-)アミノスルホニルフェニルアクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等。

10

【0141】

4) スルホンアミド基を有するモノマー、例えばN-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド等。

【0142】

5) アクリルアミド又はメタクリルアミド類、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ニトロフェニル)アクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド等。

20

【0143】

6) 弗化アルキル基を含有するモノマー、例えばトリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、N-ブチル-N-(2-アクリロキシエチル)ヘプタデカフルオロオクチルスルホンアミド等。

【0144】

7) ビニルエーテル類、例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等。

30

【0145】

8) ビニルエステル類、例えばビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等。

【0146】

9) スチレン類、例えばスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等。

【0147】

10) ビニルケトン類、例えばメチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等。

40

【0148】

11) オレフィン類、例えばエチレン、プロピレン、i-ブチレン、ブタジエン、イソブレン等。

【0149】

12) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等。

【0150】

13) シアノ基を有するモノマー、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、o-(又はm-, p-)シアノスチレン等。

【0151】

50

14) アミノ基を有するモノマー、例えばN, N - ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N - ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリブタジエンウレタンアクリレート、N, N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N - i - プロピルアクリルアミド、N, N - ジエチルアクリルアミド等。

【0152】

さらに、これらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを共重合してもよい。

【0153】

又、上記ビニル系共重合体の分子内に存在するカルボキシル基に、分子内に(メタ)アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物を付加反応させる事によって得られる、不飽和結合含有ビニル系共重合体も好ましく用いられる。

10

【0154】

分子内に不飽和結合とエポキシ基を共に含有する化合物としては、具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、特開平11-271969号に記載のあるエポキシ基含有不飽和化合物等が挙げられる。

【0155】

これらのアルカリ可溶性高分子化合物の中でも、酸価が30~200の化合物が好ましく、このうち特に質量平均分子量が15,000~500,000であるものが、さらに好ましい。

【0156】

これらのうち重合可能な不飽和基を有するものが好ましく、特に重合可能な不飽和基を有する単位の割合が、高分子化合物全体の繰り返し単位に対して、5~50%であるものが好ましい。

20

【0157】

重合性不飽和基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、公知の方法を制限無く使用できる。

【0158】

例えば、カルボキシル基にグリシジル基を反応させる方法、水酸基にイソシアネート基を反応させる方法等を挙げることができる。

【0159】

具体的には、カルボキシル基を有するモノマー単位を有する共重合体に、例えば、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、 α -エチルグリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジルイソクロトネート、クロトニルグリシジルエーテル、イタコン酸モノアルキルモノグリシジルエステル、フマル酸モノアルキルモノグリシジルエステル、マレイン酸モノアルキルモノグリシジルエステル等の脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物、又は、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等の脂環式エポキシ基、不飽和基含有化合物を、該カルボキシル基と反応させることにより得られた反応生成物である。本発明においては、該カルボキシル基とエポキシ基、不飽和基含有化合物が反応したモル%をユニット比率とし、感度、耐刷性の面で反応した単位が5~50モル%であることが好ましく、特に好ましくは10~30モル%である。

30

【0160】

カルボキシル基を有するモノマー単位を有する共重合体とエポキシ基、不飽和基含有化合物との反応は、例えば、80~120程度の温度、1~50時間程度で反応させることができる。該反応生成物の合成方法としては、一般的に知られた重合方法にて合成することができ、例えば、「高分子合成実験法」東京化学同人、W. R. Sorenson、T. W. Campbell共著等の文献や特開平10-315598号、同11-271963号等に記載された方法及びこれに準じて合成することができる。

【0161】

アルカリ可溶性高分子化合物の添加量は、画像形成層に対して、10~90質量%が好

50

ましく 15 ~ 70 質量%であることがより好ましい。特に好ましくは 20 ~ 50 質量%である。

【0162】

又、上記カルボキシル基を有するモノマー単位を有する共重合体として、下記(1)~(17)のモノマーの少なくとも1種を構成要素として有する共重合体が挙げられる。

【0163】

- (1) 芳香族水酸基を有するモノマー、
- (2) 脂肪族水酸基を有するモノマー、
- (3) アミノスルホニル基を有するモノマー、
- (4) スルホンアミド基を有するモノマー、
- (5) , - 不飽和カルボン酸類、
- (6) 置換又は無置換のアルキルアクリレート、
- (7) 置換又は無置換のアルキルメタクリレート、
- (8) アクリルアミド又はメタクリルアミド類、
- (9) 弗化アルキル基を含有するモノマー、
- (10) ビニルエーテル類、
- (11) ビニルエステル類、
- (12) スチレン類、
- (13) ビニルケトン類、
- (14) オレフィン類、
- (15) N - ビニルピロリドン、N - ビニルカルバゾール、4 - ビニルピリジン等、
- (16) シアノ基を有するモノマー、
- (17) アミノ基を有するモノマー。

10

20

【0164】

具体的な化合物としては、例えば 2 - エチルヘキシルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、1, 3 - ジオキサランアルコールの - カプロラクトン付加物のアクリレート、1, 3 - ジオキサランアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類、あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル；例えば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、ペンタエリスリトールジアクリレート、ヒドロキノンジアクリレート、レゾルシンジアクリレート、ヘキサンジオ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、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートのジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの - カプロラクトン付加物のジアクリレート、2 - (2 - ヒドロキシ - 1, 1 - ジメチルエチル) - 5 - ヒドロキシメチル - 5 - エチル - 1, 3 - ジオキサンジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレートの - カプロラクトン付加物、1, 6 - ヘキサンジオールのジグリシジルエーテルのジアクリレート等の 2 官能アクリル酸エステル類、あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル；例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、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テトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの - カプロラクトン付加物、ピロガロールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトール

30

40

50

テトラアクリレート、ヒドロキシピバリルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル酸、及びこれらのEO変性体、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル等を挙げることができる。

【0165】

(高分子結合材)

上記の感熱画像形成層は、さらに高分子結合材を含有することができる。

【0166】

高分子結合材としては、アクリル系重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シエラック、その他の天然樹脂等が使用出来る。また、これらを2種以上併用してもかまわない。

10

【0167】

(重合禁止剤)

上記の感熱画像形成層は、重合禁止剤を必要に応じ含有することができる。

【0168】

重合禁止剤としては、例えば塩基定数(pKb)が7~14であるピペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物等が挙げられる。

【0169】

重合禁止剤の添加量は、重合可能な不飽和基含有化合物に対して、約0.001~10質量%が好ましく、0.01~10質量%が特に好ましく、さらに0.1~5質量%が好ましい。

20

【0170】

上記感熱画像形成層には、上記した重合禁止剤の他に、他の重合禁止剤を添加してもよい。他の重合禁止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート等があげられる。

30

【0171】

また、上記感熱画像形成層には着色剤も使用することができ、着色剤としては、市販のものを含め従来公知のものが好適に使用できる。例えば、改訂新版「顔料便覧」、日本顔料技術協会編(誠文堂新光社)、カラーインデックス便覧等に述べられているものが挙げられる。

【0172】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、赤色顔料、褐色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料等が挙げられる。具体的には、無機顔料(二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化亜鉛、プルシアンブルー、硫化カドミウム、酸化鉄、ならびに鉛、亜鉛、バリウム及びカルシウムのクロム酸塩等)及び有機顔料(アゾ系、チオインジゴ系、アントラキノン系、アントアンスロン系、トリフェンジオキサジン系の顔料、バット染料顔料、フタロシアニン顔料及びその誘導体、キナクリドン顔料等)が挙げられる。

40

【0173】

これらの中でも、使用する露光レーザーに対応した分光増感色素の吸収波長域に実質的に吸収を持たない顔料を選択して使用することが好ましく、この場合、使用するレーザー波長での積分球を用いた顔料の反射吸収が0.05以下であることが好ましい。又、顔料の添加量としては、上記組成物の固形分に対し0.1~10質量%が好ましく、より好ましくは0.2~5質量%である。

【0174】

50

上記感熱画像形成層の上側には、保護層を設けることが好ましい。該保護層（酸素遮断層）は、後述の現像液（一般にはアルカリ水溶液）への溶解性が高いことが好ましく、具体的には、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンを中心とする層を挙げることができる。ポリビニルアルコールは酸素の透過を抑制する効果を有し、またポリビニルピロリドンは隣接する画像形成層との接着性を確保する効果を有する。

【0175】

上記2種のポリマーの他に、必要に応じ、ポリサッカライド、ポリエチレングリコール、ゼラチン、膠、カゼイン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチル澱粉、アラビアゴム、サクローズオクタアセテート、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアミン、ポリエチレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリル酸、水溶性ポリアミド等の水溶性ポリマーを併用することもできる。

10

【0176】

本発明に係る上記重合型画像形成層は、重合開始剤、重合可能な不飽和基含有化合物及び光増感色素を含有する画像形成層であり、上記の重合成分を含む感熱画像形成層に用いられる重合開始剤、重合可能な不飽和基含有化合物と同様のものを用いることができる。

【0177】

重合型画像形成層に用いられる、光重合開始剤としては、チタノセン化合物、モノアルキルトリアリールボレート化合物、鉄アレーン錯体化合物、トリハロアルキル化合物などが好ましく用いられる。

20

【0178】

チタノセン化合物としては、特開昭63-41483、特開平2-291に記載される化合物等が挙げられるが、更に好ましい具体例としては、ビス(シクロペンタジエニル)-Ti-ジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)-Ti-ビス-フェニル、ビス(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ル、ビス(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ル、ビス(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ル、ビス(シクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニル、ビス(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ル、ビス(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ル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニル(IRUGACURE727L:チバスペシャルティ-ケミカルズ社製)、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウム(IRUGACURE784:チバスペシャルティ-ケミカルズ社製)、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2,4,6-トリフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウムビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2,4,6-トリフルオロ-3-(2-5-ジメチルピリ-1-イル)フェニル)チタニウム等が挙げられる。

30

【0179】

モノアルキルトリアリールボレート化合物としては、特開昭62-150242、特開昭62-143044に記載される化合物等挙げられるが、更に好ましい具体例としては、テトラ-n-ブチルアンモニウム n-ブチルトリナフタレン-1-イル-ボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニル-ボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウム n-ブチルトリ-(4-tert-ブチルフェニル)-ボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウム n-ヘキシルトリ-(3-クロロ-4-メチルフェニル)-ボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウム n-ヘキシルトリ-(3-フルオロフェニル)-ボレート等が挙げられる。

40

【0180】

鉄アレーン錯体化合物としては、特開昭59-219307に記載される化合物等挙げ

50

られるが、更に好ましい具体例としては、
 - ベンゼン - (- シクロペンタジエニル)
 鉄ヘキサフルオロホスフェート、
 - クメン - (- シクロペンタジエニル) 鉄ヘキサフル
 オロホスフェート、
 - フルオレン - (- シクロペンタジエニル) 鉄ヘキサフルオロ
 ホスフェート、
 - ナフタレン - (- シクロペンタジエニル) 鉄ヘキサフルオロホスフ
 ェート、
 - キシレン - (- シクロペンタジエニル) 鉄ヘキサフルオロホスフェート、
 - ベンゼン - (- シクロペンタジエニル) 鉄テトラフルオロボレート等が挙げられる
 。

【 0 1 8 1 】

トリハロアルキル化合物としては、上記のトリハロアルキル化合物を使用することがで
 きる。

10

【 0 1 8 2 】

その他に、前記と同様に任意の光重合開始剤の併用が可能である。

【 0 1 8 3 】

重合開始剤としては、例えば特開平 8 - 1 2 9 2 5 8 号公報の B - 1 から B - 2 2 のク
 マリン誘導体、特開 2 0 0 3 - 2 1 9 0 1 号公報の D - 1 から D - 3 2 のクマリン誘導体
 、特開 2 0 0 2 - 3 6 3 2 0 6 号公報の 1 から 2 1 のクマリン誘導体、特開 2 0 0 2 - 3
 6 3 2 0 7 号公報の 1 から 4 0 のクマリン誘導体、特開 2 0 0 2 - 3 6 3 2 0 8 号公報の
 1 から 3 4 のクマリン誘導体、特開 2 0 0 2 - 3 6 3 2 0 9 号公報の 1 から 5 6 のクマリ
 ン誘導体等も好ましく使用可能である。

【 0 1 8 4 】

20

(光増感色素)

重合型画像形成層に用いられる増感色素としては、使用する光源の波長付近に吸収極大
 波長を有する増感色素が好ましく用いられる。

【 0 1 8 5 】

可視光から近赤外までの波長増感させる化合物、すなわち、350nmから1300nm
 の間に吸収極大有する色素としては、例えばシアニン、フタロシアニン、メロシアニン
 、ポルフィリン、スピロ化合物、フェロセン、フルオレン、フルギド、イミダゾール、ペ
 リレン、フェナジン、フェノチアジン、ポリエン、キサントゲン、アゾ化合物、ジフェニル
 メタン、トリフェニルメタン、ポリメチンアクリジン、クマリン、クマリン誘導体、ケト
 クマリン、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、
 ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバ
 ルビツール酸誘導体等、ケトアルコールボレート錯体が挙げられ、更に欧州特許 5 6 8 ,
 9 9 3 号、米国特許 4 , 5 0 8 , 8 1 1 号、同 5 , 2 2 7 , 2 2 7 号、特開 2 0 0 1 - 1
 2 5 2 5 5 号、特開平 1 1 - 2 7 1 9 6 9 号等に記載の化合物も用いられる。

30

【 0 1 8 6 】

上記の光重合開始剤と増感色素の組合せの具体例としては、特開 2 0 0 1 - 1 2 5 2 5
 5 号、特開平 1 1 - 2 7 1 9 6 9 号に記載のある組合せが挙げられる。

【 0 1 8 7 】

増感色素の、画像形成層中への添加量は、露光光源波長における、版面の反射濃度が、
 0 . 1 から 1 . 2 の範囲となる量であることが好ましい。この範囲となる、色素の画像形
 成層中における質量比率は、各色素の分子吸光係数と、画像形成層中における結晶性の程
 度により、大幅に異なるが、一般的には、0 . 5 質量パーセントから、1 0 質量パーセ
 ントの範囲であることが多い。

40

【 0 1 8 8 】

重合型画像形成層は、高分子結合剤として、前記の高分子結合材を含むことができる。

【 0 1 8 9 】

(各種添加剤)

本発明に用いられる重合型画像形成層には、上記した成分の他に、平版印刷版材料の製
 造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和二重結合単量体の不要な重合を
 阻止するために、ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物およびその

50

他の重合防止剤を添加してもよい。

【0190】

ヒンダードアミン系化合物の例としては、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、1-[2-{3-(3,5-ジ-t-ブチル-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-4-[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、8-アセチル-3-ドデシル-7,7,9,9-テトラメチル-1,3,8-トリアザスピロ[4.5]デカン-2,4-ジオン等が挙げられる。

10

【0191】

その他の重合防止剤としてはハイドロキノン、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-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン誘導体等のヒンダードアミン類等があげられる。

【0192】

重合防止剤の添加量は、上記組成物の全固形分の質量に対して、約0.01%~約5%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加したり、塗布後の乾燥の過程で光重合型層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5%~約10%が好ましい。

20

【0193】

本発明に用いることができる重合型画像形成層には、上記した成分の他に、上記と同様に、着色剤も使用することができる。

【0194】

(塗布)

本発明に係る画像形成層を形成するための画像形成層用塗布液を調製する際に使用する溶剤としては、例えば、アルコール類：sec-ブタノール、イソブタノール、n-ヘキサノール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール等；エーテル類：プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等；ケトン類、アルデヒド類：ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等；エステル類：乳酸エチル、乳酸ブチル、シュウ酸ジエチル、安息香酸メチル等；が好ましく挙げられる。

30

【0195】

調製された塗布組成物(画像形成層用塗布液)は、従来公知の方法で支持体上に塗布し、乾燥し、光重合型平版印刷版材料を作製することができる。塗布液の塗布方法としては、例えばエアドクタコート法、ブレードコート法、ワイヤバー法、ナイフコート法、ディップコート法、リバースロールコート法、グラビヤコート法、キャストコーティング法、カーテンコート法及び押し出しコート法等を挙げることができる。

40

【0196】

画像形成層の乾燥温度は、60~160の範囲が好ましく、より好ましくは80~140、特に好ましくは90~120の範囲である。

【0197】

(保護層)

本発明に係る画像形成層の上側には、保護層を設けることが好ましい。保護層(酸素遮断層)は、現像液(一般にはアルカリ水溶液)への溶解性が高いことが好ましい。

【0198】

50

保護層を構成する素材として好ましくは、ポリビニルアルコール、ポリサッカライド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ゼラチン、膠、カゼイン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチル澱粉、アラビアゴム、サクローズオクタアセテート、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアミン、ポリエチレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリル酸、水溶性ポリアミド等が挙げられる。これらの化合物を単独又は2種以上併用し保護層塗布組成物とし用いることができる。特に好ましい化合物としてはポリビニルアルコールが挙げられる。

【0199】

保護層塗布組成物を調製するには、上記の素材を適当な溶剤に溶解して塗布液とすることができ、この塗布液を本発明に係る光重合型画像形成層上に塗布し、乾燥して保護層を形成することができる。保護層の厚みは0.1~5.0 μm が好ましく、特に好ましくは0.5~3.0 μm である。保護層には、更に必要に応じて界面活性剤、マツト剤等を含有することができる。

10

【0200】

保護層の塗布方法としても、上記画像形成層用塗布液の塗布において挙げた公知の塗布方法を好適に用いることができる。保護層の乾燥温度は、画像形成層の乾燥温度よりも低い方が好ましく、好ましくは画像形成層乾燥温度との差が10以上、より好ましくは20以上であり、上限はせいぜい50程度である。

【0201】

また、保護層の乾燥温度が、画像形成層が含有するバインダーのガラス転移温度(T_g)より低いことが好ましい。保護層の乾燥温度と、画像形成層が含有するバインダーのガラス転移温度(T_g)の差は20以上であることが好ましく、より好ましくは40以上であり、上限はせいぜい60程度である。

20

【0202】

(製版 - 印刷)

本発明の平版印刷版材料は、画像露光により画像形成され必要に応じ現像処理を施されて、印刷に供される。

【0203】

画像露光の光源としては、例えば、レーザー、発光ダイオード、キセノンランプ、キセノンフラッシュランプ、ハロゲンランプ、カーボンアーク燈、メタルハライドランプ、タングステンランプ、高圧水銀ランプ、無電極光源等を挙げることができる。

30

【0204】

一括露光する場合には、光重合型が上に、所望の露光画像のネガパターンを遮光性材料で形成したマスク材料を重ね合わせ、露光すればよい。

【0205】

発光ダイオードアレイ等のアレイ型光源を使用する場合や、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、タングステンランプ等の光源を、液晶、PLZT等の光学的シャッター材料で露光制御する場合には、画像信号に応じたデジタル露光をすることが可能であり好ましい。この場合は、マスク材料を使用せず、直接書込みを行うことができる。

40

【0206】

レーザー露光の場合には、光をビーム状に絞り画像データに応じた走査露光が可能なので、マスク材料を使用せず、直接書込みを行うのに適している。又、レーザーを光源として用いる場合には、露光面積を微小サイズに絞ることが容易であり、高解像度の画像形成が可能となる。

【0207】

本発明においては、レーザー光により画像露光を行い、画像形成することが好ましい。

【0208】

即ち、前記請求項3乃至6に記載の平版印刷版材料をレーザー光により画像露光を行い画像形成し、その後印刷を行うことを特徴とする印刷方法が好ましい態様である。

50

【0209】

レーザーの走査方法としては、円筒外面走査、円筒内面走査、平面走査などがある。円筒外面走査では、記録材料を外面に巻き付けたドラムを回転させながらレーザー露光を行い、ドラムの回転を主走査としレーザー光の移動を副走査とする。円筒内面走査では、ドラムの内面に記録材料を固定し、レーザービームを内側から照射し、光学系の一部又は全部を回転させることにより円周方向に主走査を行い、光学系の一部又は全部をドラムの軸に平行に直線移動させることにより軸方向に副走査を行う。平面走査では、ポリゴンミラーやガルバノミラーとf レンズ等を組み合わせてレーザー光の主走査を行い、記録媒体の移動により副走査を行う。円筒外面走査及び円筒内面走査の方が光学系の精度を高め易く、高密度記録には適している。

10

【0210】

現像処理が必要な場合には、自動現像機を用いて平版印刷版材料を現像処理する方法が態様である。

【0211】

印刷は、一般的な平版印刷機を用いて行うことができる。

【0212】

近年印刷業界においても環境保全の面から、印刷インキにおいては石油系の揮発性有機化合物(VOC)を使用しないインキが開発されその普及が進みつつあるが、本発明の効果はこのような環境対応の印刷インキを使用した場合に特に顕著である。

【0213】

即ち本発明においては、前記請求項3乃至6に記載の平版印刷版材料をレーザー光により画像露光を行い画像形成し、その後、石油系の揮発性有機化合物(VOC)を含まない印刷インキを用いて印刷を行うことを特徴とする印刷方法が好ましい態様である

20

環境対応の印刷インキとしては大日本インキ化学工業社製の大豆油インキ“ナチュラルス100”、東洋インキ社製のVOCゼロインキ“TKハイエコーNV”、東京インキ社製のプロセスインキ“ソイセルボ”等があげられる。

【実施例】

【0214】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。尚、実施例における「部」は、特に断りない限り「質量部」を表す。

30

【0215】

実施例1

(支持体1~11の作製)

厚さ0.3mmのアルミニウム板(下記に記載)を50 に保たれた3%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、30秒間の脱脂処理を行った後、水洗した。

【0216】

この脱脂アルミニウム板を、25 に保たれた5%硝酸水溶液中に10秒間浸漬して中和した後、水洗した。

【0217】

次いで、表1に記載の条件の酸性溶液中で交流正弦波形を用いて、電解粗面化処理を行った。

40

【0218】

電解粗面化した後には、55 に保たれた75g/l 燐酸水溶液中で10秒間浸漬しデスマット処理を行い、水洗した。

【0219】

次いで、直流電源を使用し、濃度200g/l、溶存アルミ濃度1.5g/l、温度25の硫酸水溶液中で、電流密度5A/dm²で皮膜質量20mg/dm²の陽極酸化処理を行い、水洗した。

【0220】

更に、0.2%のポリビニルホスホン酸水溶液に、60、30秒間ディップ処理を行

50

い、次いで蒸留水で水洗し、150 の熱風で30秒間乾燥し、支持体1～11を作製した。

【0221】

この支持体の算術平均粗さ(Ra)、振幅分布曲線の比(Xa/Xb)を表1に示す。

【0222】

アルミニウム板1：材質1052，Al：99.3%以上、Na：0.003%、Mg：0.20%、Si：0.08%、Ti：0.006%、Mn：0.004%、Fe：0.32%、Ni：0.004%、Cu：0.002%、Zn：0.015%、Ga：0.007%を含有

アルミニウム版2：材質1050，Al：99.5%以上、Na：0.006%、Mg：0.01%、Si：0.04%、Ti：0.03%、Mn：0.004%、Fe：0.32%、Ni：0.004%、Cu：0.006%、Zn：0.005%、Ga：0.01%を含有

(算術平均粗さRaの測定)

接触式粗さ計(SE1700、小坂研究所製)で2次元粗さ測定を行い、ISO4287に規定されている算術平均粗さRaを5回測定し、その平均値を用いた。

【0223】

粗さ測定は、以下の条件で行った。Cut off 0.8mm、測定長4mm、走査速度0.1mm/sec、触針先端計2μm。

【0224】

(振幅分布曲線の比)

レーザー顕微鏡(VK5800、KEYENCE製)を用いて、ISO4287に準拠して行った。

【0225】

400μm×400μmを0.01μmピッチで走査して3次元データを求め、この3次元データをコンピュータに取り込み、演算処理を行って振幅分布曲線を得た。得られた振幅分布曲線のピーク深さから浅い領域への広がり(幅)Xaと深い領域側への広がり(幅)Xbの長さを測定して、Xbに対するXaを算出した。上記測定を5回行い、その平均値を用いた。

【0226】

10

20

30

【表 1】

支持体 ※1	第1工程電解条件										第2工程電解条件					算術 平均粗さ Ra	振幅 分布曲線 Xa/Xb	考 備	
	電解液				電解 時間 t1 (sec)	電流密度 D1 (A/dm ²)	電解 時間 t2 (sec)	電流密度 D2 (A/dm ²)	温度 (°C)	電解液			電解 時間 t2 (sec)	電流量 Q2 (C/dm ²)					
	塩酸 (g/l)	硝酸 (g/l)	Alイオン (g/l)	酢酸 (g/l)						塩酸 (g/l)	Alイオン (g/l)	酢酸 (g/l)							
1	11		5	10	25	50	15	750	11	5	10	25	20	15	300	1050	0.50	0.50	本発明
2	11		5	10	25	50	15	750	11	5	10	25	20	15	300	1050	0.49	0.52	本発明
3	11		5	10	25	50	10	500	11	5	10	25	20	10	200	700	0.31	0.60	本発明
4	11		5	10	25	50	16	800	11	5	10	25	20	16	320	1120	0.54	0.48	本発明
5	11		5	10	25	50	10	500	11	5	10	25	20	20	400	900	0.52	0.42	本発明
6	11		5	10	25	50	18	900	11	5	10	25	20	5	100	1000	0.54	0.68	本発明
7	11		5	30	25	50	20	1000								1000	0.55	0.75	比較例
8		11	5	30	25	40	15	600								600	0.29	0.80	比較例
9		11	5	30	25	40	15	600	11	5	10	25	20	10	200	800	0.35	0.85	比較例
10	11		5		25	50	15	750	11	5	10	25	20	15	300	1050	0.54	0.39	比較例
11	11		5	10	25	50	20	1000	11	5	10	25	20	10	200	1200	0.58	0.68	比較例

※1:アルミニウム板

10

20

30

40

【0227】

(FD-YAGレーザー光源(532nm)対応フォトポリマータイプ平版印刷版材料

50

1 ~ 1 1 の作製)

前記支持体 1 ~ 1 1 に、下記組成の光重合性画像形成層塗布液を乾燥時 1.6 g/m^2 になるようワイヤーバーで塗布し、95 で 1.5 分間乾燥した。

【0228】

その後、更に該画像形成層上に、下記組成の保護層塗布液を乾燥時 1.7 g/m^2 になるようにアプリケーションで塗布し、75 で 1.5 分間乾燥して、画像形成層上に保護層を有する光重合性平版印刷版材料を作製した。

【0229】

(光重合性画像形成層塗布液)

高分子結合剤 B - 1 (下記)	40.0 部	10
増感色素 D - 1 と D - 2 を 1 : 1 (下記)	3.0 部	
光重合開始剤 - クメン - (- シクロペンタジエニル) 鉄ヘキサフルオロホスフェート	4.0 部	
付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合含有単量体 M - 3 (前記)	40.0 部	
付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合含有単量体 NK エステル 4 G (新中村化学社製ポリエチレングリコールジメタクリレート)	15.0 部	
ヒンダードアミン系化合物 (LS - 770 : 三共社製)	0.1 部	
トリハロアルキル化合物 E - 1 (下記)	1.0 部	
フタロシアニン顔料 (MHI 454 : 御国色素社製)	4.0 部	
弗素系界面活性剤 (F178K : 大日本インキ化学工業社製)	0.5 部	20
メチルエチルケトン	80 部	
シクロヘキサノン	820 部	

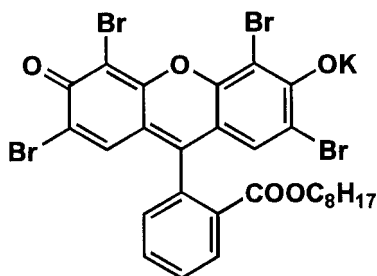
(高分子結合材 B - 1 の合成)

窒素気流下の三口フラスコに、メチルメタクリレート (125 部 : 1.25 モル)、エチルメタクリレート (12 部 : 0.10 モル)、メタクリル酸 (63 部 : 0.73 モル)、シクロヘキサノン (240 部)、イソプロピルアルコール (160 部) 及び、
- アゾビスイソブチロニトリル (5 部) を入れ、窒素気流中 80 のオイルバスで 6 時間反応させて高分子重合体を得た。その後、該重合体に、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド 4 部及びグリシジルメタクリレート (52 部 : 0.73 モル) を加えて、温度 25 で 3 時間反応させて高分子結合剤 B - 1 を得た。重量平均分子量は約 55,000 (GPC : ポリスチレン換算) であった。

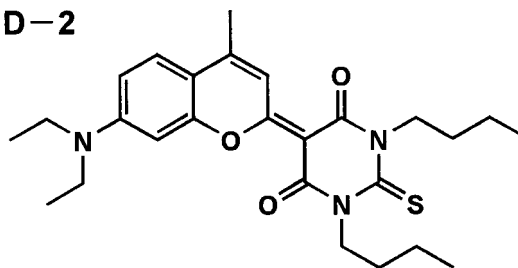
【0230】

【化 1】

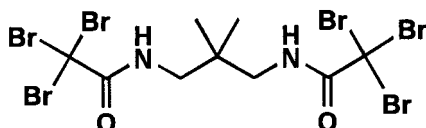
D-1



D-2



E-1



40

50

【0231】

(保護層塗布液)

ポリビニルアルコール (GL-05 : 日本合成化学社製)	84部
ポリビニルピロリドン (K-30 : ISPジャパン社製)	15部
界面活性剤 (サーフィノール465 : 日信化学工業社製)	0.5部
水	900部

(画像形成)

このようにして作製した光重合性平版印刷版材料について、FD-YAGレーザー光源を搭載したCTP露光装置 (Tiger cat : ECRM社製) を用いて2400 dpi (dpiとは1インチ即ち2.54cm当たりのドット数を表す) の解像度で175線の画像を150 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ で露光を行った。露光した画像はベタ画像と1~99%の網点画像とを含むものである。 10

【0232】

次いで、現像前に、加熱装置部、保護層を除去する前水洗部、下記現像液組成を充填した現像部、版面に付着した現像液を取り除く水洗部、画線部保護のためのガム液 (GW-3 : 三菱化学社製を2倍希釈したもの) を備えたCTP自動現像機 (PHW23-V : Technigraph社製) で現像処理を行い、平版印刷版1~11を得た。

【0233】

このとき加熱装置部は、版面温度105、版滞在時間15秒となるように設定した。

【0234】

また露光終了から自現機の加熱装置部への版挿入は30秒以内に行った。 20

【0235】

現像液組成 (下記添加剤を含有する水溶液)

珪酸カリウム水溶液 (SiO ₂ : 26%、K ₂ O : 13.5%)	40.0 g/L
水酸化カリウム	4.0 g/L
エチレンジアミンテトラ酢酸	0.5 g/L
ポリオキシエチレン (13) ナフチルエーテルスルホン酸塩	20.0 g/L
水にて1Lとした。pHは12.3であった。	

【0236】

(印刷方法)

露光、現像して作製した平版印刷版を、印刷機 (DAIYA1F-1 : 三菱重工業製) で、コート紙、印刷インキ (大豆油インキ ナチュラリス100 : 大日本インキ化学工業社製) 及び湿し水 (H液SG-51濃度1.5% : 東京インク社製) を用いて印刷を行った。 30

【0237】

(調子再現性)

上記露光方法をリニア補正をして行い、版面上に1~99%の網点画像をリニアに再現した。

【0238】

次いで上記印刷を行い、1000枚目をサンプリングし、印刷紙面上の50%網点のドットゲイン量およびシャドウ部の最大目開き網点%を調子再現性の指標として示す。 40

【0239】

ドットゲイン量が小さいほど、またシャドウ部の最大目開き網点%が大きいほど調子再現性が良好であることを表す。結果を表2に示す。

【0240】

(小点耐刷性)

上記露光方法をリニア補正をして行い、版面上に1~99%の網点画像をリニアに再現した。上記印刷を行い、5%網点が再現しなくなった印刷枚数を小点耐刷性を示す指標として示す。印刷枚数が多いほど高耐刷性であることを表す。結果を表2に示す。

【0241】

(耐刷汚れ防止性)

上記印刷条件にて、50000枚印刷を行い、停止した。次に、インキ着けローラーを版面に接触させ、版面全体にインキを付着させた。

【0242】

その後印刷をスタートし、非画像部の汚れが完全に除去できる印刷枚数を耐刷汚れ防止性を示す指標とする。非画像部の汚れが完全に除去できる印刷枚数が少ないほど耐刷汚れ防止性が良好であることを示す。結果を表2に示す。

【0243】

表2から本発明の支持体を用いた平版印刷版材料は、調子再現性に優れ、かつ小点における耐刷性、非画像部の汚れ防止における耐刷性に優れていることが分かる。

【0244】

【表2】

平版印刷版	支持体	調子再現性		小点耐刷性 枚数	耐刷汚れ防止性 汚れ回復枚数	備考
		ドットゲイン量 (%)	シャドウ部の 最大目開き網点%			
1	1	13	90	350000	15	本発明
2	2	13	90	300000	20	本発明
3	3	14	90	350000	16	本発明
4	4	14	90	350000	15	本発明
5	5	14	90	350000	17	本発明
6	6	14	90	350000	18	本発明
7	7	16	85	250000	25	比較例
8	8	20	75	200000	回復しない	比較例
9	9	19	80	200000	30	比較例
10	10	22	70	150000	回復しない	比較例
11	11	15	85	250000	30	比較例

【0245】

(violet光源対応フォトポリマータイプ平版印刷版材料12~22の作製)

前記支持体1~11に、下記組成の光重合性画像形成層塗布液を乾燥時1.9g/m²になるようワイヤーバーで塗布し、95℃で1.5分間乾燥した。

【0246】

その後、更に該画像形成層上に、前記組成の保護層塗布液を乾燥時1.7g/m²になるようにアプリケーションで塗布し、75℃で1.5分間乾燥して、画像形成層上に保護層を有する光重合性平版印刷版材料を作製した。

【0247】

(光重合性画像形成層塗布液)

高分子結合剤	B-1(前記)	40.0部
光重合開始剤	-クメン-(-シクロペンタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェート	3.0部
増感色素	D-3とD-4を1:1(下記)	4.0部
付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合含有単量体	M-3(前記)	40.0部
付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合含有単量体	NKエステル4G(新中村化学社製ポリエチレングリコールジメタクリレート)	7.0部
カチオン重合可能な基を有する化合物	C-1(下記)	8.0部
ヒンダードアミン系化合物	(LS-770:三共社製)	0.1部
トリハロアルキル化合物	E-1(前記)	5.0部

10

20

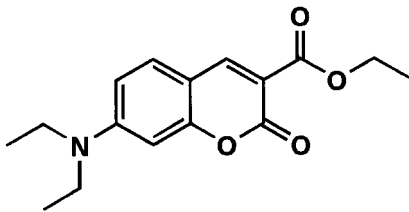
30

40

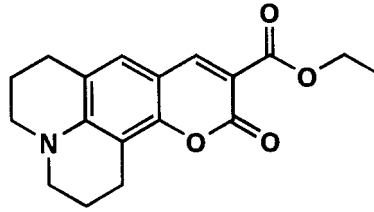
50

フタロシアニン顔料 (MHI 454 : 御国色素社製)	7.0部
弗素系界面活性剤 (F178K : 大日本インキ化学工業社製)	0.5部
メチルエチルケトン	80部
シクロヘキサノン	820部
【0248】	
【化2】	

D-3

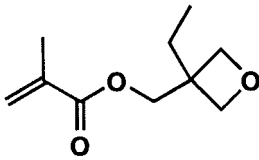


D-4



10

C-1



20

【0249】

(画像形成)

このようにして作製した光重合性平版印刷版材料について、408nm、30mW出力のレーザーを備えた光源を備えたプレートセッター(タイガーキャット:ECRM社製改造品)を用いて2400dpi(dpiとは1インチ即ち2.54cm当たりのドット数を表す)の解像度で175線の画像を50μJ/cm²で露光を行った。露光した画像はベタ画像と1~99%の網点画像とを含むものである。

30

【0250】

次いで、現像前に、加熱装置部、保護層を除去する前水洗部、前記現像液組成を充填した現像部、版面に付着した現像液を取り除く水洗部、画線部保護のためのガム液(GW-3:三菱化学社製を2倍希釈したもの)を備えたCTP自動現像機(PHW23-V:Technigraph社製)で現像処理を行い、平版印刷版12~22を得た。

【0251】

このとき加熱装置部は、版面温度105、版滞在時間15秒となるように設定した。また露光終了から自現機の加熱装置部への版挿入は30秒以内に行った。

40

【0252】

(印刷方法、調子再現性、小点耐刷性、耐刷汚れ防止性)

前記と同様の方法で、評価を行った。結果を表3に示す。

【0253】

表3から本発明の支持体を用いた平版印刷版材料は、調子再現性に優れ、かつ小点における耐刷性、非画像部の汚れ防止における耐刷性に優れていることが分かる。

【0254】

【表 3】

平版印刷版	支持体	調子再現性		小点耐刷性 枚数	耐刷汚れ防止性 汚れ回復枚数	備 考
		ドットゲイン量 (%)	シャドウ部の 最大目開き網点%			
12	1	13	85	300000	15	本発明
13	2	13	85	250000	20	本発明
14	3	14	85	300000	16	本発明
15	4	14	85	300000	15	本発明
16	5	14	85	300000	17	本発明
17	6	14	85	300000	18	本発明
18	7	16	80	200000	25	比較例
19	8	20	70	150000	回復しない	比較例
20	9	19	75	150000	30	比較例
21	10	22	65	100000	回復しない	比較例
22	11	15	80	200000	30	比較例

10

【0255】

20

(赤外レーザー光源(830nm)対応フォトリソタイプ平版印刷版材料23~33の作製)

前記支持体1~11に、下記組成の画像形成層塗布液を乾燥時1.5g/m²になるようワイパーで塗布し、95で1.5分間乾燥した。その後、更に該画像形成層上に、前記組成の保護層塗布液を乾燥時1.7g/m²になるようにアプリケーションで塗布し、75で1.5分間乾燥して、画像形成層上に保護層を有する平版印刷版材料を作製した。

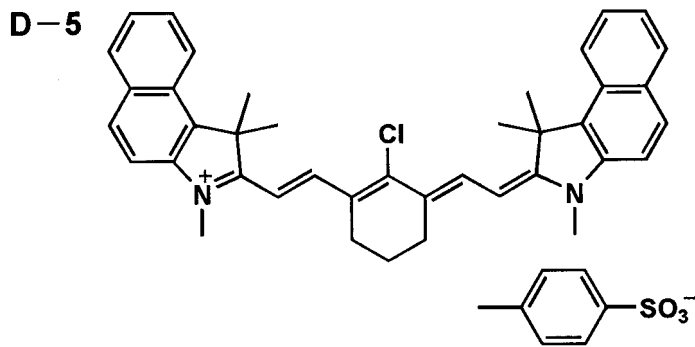
【0256】

(画像形成層塗工液)

高分子結合剤 B-1(前記)	40.0部	30
赤外線吸収剤 D-5(下記)	2.5部	
N-フェニルグリシンベンジルエステル	4.0部	
付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合含有単量体M-3(前記)	40.0部	
付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合含有単量体NKエステル4G(新中村化学社製)	7.0部	
カチオン重合可能な基を有する化合物 C-1(前記)	8.0部	
ヒンダードアミン系化合物(LS-770:三共社製)	0.1部	
トリハロアルキル化合物 E-1(前記)	5.0部	
フタロシアニン顔料(MHI454:御国色素社製)	7.0部	
弗素系界面活性剤(F178K:大日本インキ化学工業社製)	0.5部	40
メチルエチルケトン	80部	
シクロヘキサノン	820部	

【0257】

【化 3】



10

【0258】

(画像形成)

このようにして作製した平版印刷版材料について、830nmの光源を備えたプレートセッター(トレンドセッター3244:Creo社製)を用いて2400dpi(dpiとは1インチ即ち2.54cm当たりのドット数を表す)の解像度で175線の画像を150mJ/cm²で露光を行った。露光した画像はベタ画像と1~99%の網点画像とを含むものである。

【0259】

次いで、現像前に、加熱装置部、保護層を除去する前水洗部、前記現像液組成を充填した現像部、版面に付着した現像液を取り除く水洗部、画線部保護のためのガム液(GW-3:三菱化学社製を2倍希釈したもの)を備えたCTP自動現像機(PHW23-V:Technigraph社製)で現像処理を行い、平版印刷版23~33を得た。

20

【0260】

このとき加熱装置部は、版面温度115、版滞在時間15秒となるように設定した。また露光終了から自現機の加熱装置部への版挿入は30秒以内に行った。

【0261】

(印刷方法、調子再現性、小点耐刷性、耐刷汚れ防止性)

前記と同様の方法で、評価を行った。結果を表4に示す。

30

【0262】

表4から本発明の支持体を用いた平版印刷版材料は、調子再現性に優れ、かつ小点における耐刷性、非画像部の汚れ防止における耐刷性に優れていることが分かる。

【0263】

【表 4】

平版印刷版	支持体	調子再現性		小点耐刷性 枚数	耐刷汚れ防止性 汚れ回復枚数	備 考
		ドットゲイン量 (%)	シャドウ部の 最大目開き網点%			
23	1	13	90	250000	15	本発明
24	2	13	90	200000	20	本発明
25	3	14	90	250000	16	本発明
26	4	14	90	250000	15	本発明
27	5	14	90	250000	17	本発明
28	6	14	90	250000	18	本発明
29	7	16	85	150000	25	比較例
30	8	20	75	100000	回復しない	比較例
31	9	19	80	100000	30	比較例
32	10	22	70	50000	回復しない	比較例
33	11	15	85	150000	30	比較例

10

【0264】

(赤外レーザー光源(830nm)対応ポジ型平版印刷版材料34~44の作製)
前記支持体1~11に、下記組成の画像形成層塗布液を乾燥時1.5g/m²になるようワイヤーバーで塗布し、95℃で1.5分間乾燥し、平版印刷版材料を作製した。

20

【0265】

(画像形成層塗工液)

ノボラック樹脂(m-クレゾール/p-クレゾール=60/40重量平均分子量7,000、未反応クレゾール0.5質量%含有) 1.0部

赤外線吸収剤 D-5(前記) 0.1部

テトラヒドロ無水フタル酸 0.05部

p-トルエンスルホン酸 0.002部

エチルバイオレットの対イオンを6-ヒドロキシ-1-ナフタレンスルホン酸にしたもの 0.02部

30

弗素系界面活性剤(F178K:大日本インキ化学工業社製) 0.5部

メチルエチルケトン 1.2部

(画像形成)

このようにして作製した平版印刷版材料について、830nmの光源を備えたプレートセッター(トレンドセッター3244:Creo社製)を用いて2400dpi(dpiとは1インチ即ち2.54cm当たりのドット数を表す)の解像度で175線の画像を150mJ/cm²で露光を行った。露光した画像はベタ画像と1~99%の網点画像とを含むものである。

【0266】

次いで、現像前に、加熱装置部、保護層を除去する前水洗部、下記現像液組成を充填した現像部、版面に付着した現像液を取り除く水洗部、画線部保護のためのガム液(GW-3:三菱化学社製を2倍希釈したもの)を備えたCTP自動現像機(PHW23-V:Technigraph社製)で現像処理を行い、平版印刷版34~44を得た。

40

【0267】

このとき加熱装置部の加熱はオフとし、保護層を除去する前水洗部は給水を行わなかった。また露光終了から自現機への版挿入は30秒以内に行った。

【0268】

現像液組成(下記添加剤を含有する水溶液)

非還元糖と塩基を組み合わせたD-ソルビット/酸化カリウムK₂Oよりなるカリウム

50

塩 50.0 g / L
 オルフィンAK-02 (日信化学社製) 0.15 g / L
 $C_{12}H_{25}N(CH_2CH_2COONa)_2$ 1.0 g / L
 水にて1Lとした。

【0269】

(印刷方法、調子再現性、小点耐刷性、耐刷汚れ防止性)
 前記と同様の方法で、評価を行った。結果を表5に示す。

【0270】

表5から本発明の支持体を用いた平版印刷版材料は、調子再現性に優れ、かつ小点における耐刷性、非画像部の汚れ防止における耐刷性に優れていることが分かる。

10

【0271】

【表5】

平版印刷版	支持体	調子再現性		小点耐刷性 枚数	耐刷汚れ防止性 汚れ回復枚数	備考
		ドットゲイン量 (%)	シャドウ部の 最大目開き網点%			
34	1	13	95	200000	17	本発明
35	2	13	95	150000	22	本発明
36	3	14	95	200000	18	本発明
37	4	14	95	200000	17	本発明
38	5	14	95	200000	19	本発明
39	6	14	95	200000	20	本発明
40	7	16	90	100000	27	比較例
41	8	20	80	50000	回復しない	比較例
42	9	19	85	50000	32	比較例
43	10	22	75	25000	回復しない	比較例
44	11	15	90	100000	32	比較例

20

【0272】

(赤外レーザー光源(830nm)対応機上現像タイプ平版印刷版材料45~55の作製)

30

(親水性層の作製)

下記組成の素材をホモジナイザを用いて十分に攪拌混合した後、濾過して、固形分15質量%の親水性層の塗布液を作成した。

【0273】

前記支持体1~11上に親水性層の塗布液を、ワイヤーバーを用いて乾燥後の付量が2.0g/m²となるように塗布し、100で3分間乾燥した。次いで、60~24時間のエイジング処理を行った。

【0274】

40

(親水性層)

光熱変換機能を有する金属酸化物粒子

黒色酸化鉄粒子: ABL-207 (チタン工業社製、八面体形状、平均粒子径: 0.2 μm、比表面積: 6.7 m²/g、Hc: 9.95 kA/m、s: 85.7 Am²/kg、r/s: 0.112) 12.50 質量部

コロイダルシリカ(アルカリ系)スノーテックス-XS (日産化学社製、固形分20質量%) 60.62 質量部

リン酸三ナトリウム・12水(関東化学社製試薬)の10質量%の水溶液

1.13 質量部

水溶性キトサン フローナックS (共和テクノス社製)の10質量%の水溶液

50

	2.50 質量部
界面活性剤：サーフィノール465（エアプロダクツ社製）の1質量%の水溶液	
	1.25 質量部
純水	22.00 質量部

次いで、下記画像形成層塗布液をワイヤーバーを用いて塗布を行い、乾燥し、その後エイジング処理を行ない、平版印刷版材料を得た。

【0275】

画像形成層：乾燥付き量 1.50 g/m²、乾燥条件 55 / 3分、エイジング条件：40 / 24時間

（画像形成層塗布液）

水系ポリウレタン樹脂：タケラックW-615（三井武田ケミカル社製）固形分35質量%：	17.1 質量部
--	----------

水系ブロックイソシアネート：タケネートXWB-72-N67（三井武田ケミカル社製）固形分45質量%：	7.1 質量部
--	---------

ポリアクリル酸ナトリウム：アクアリックDL522（日本触媒社製）の水溶液、固形分10質量%：	5.0 質量部
--	---------

光熱変換色素：ADS830AT（American Dye Source社製）のエタノール溶液、1質量%：	30.0 質量部
--	----------

純水：	40.8 質量部
-----	----------

（画像形成）

このようにして作製した平版印刷版材料について、830nmの光源を備えたプレートセッター（トレンドセッター3244：Creo社製）を用いて2400dpi（dpiとは1インチ即ち2.54cm当たりのドット数を表す）の175線の画像を220mJ/cm²で画像露光を行い、平版印刷版45～55を得た。露光した画像はベタ画像と1～99%の網点画像とを含むものである。

【0276】

（印刷方法）

露光後、そのままの状態での印刷機（DAIYA1F-1：三菱重工業製）の板胴に取り付け、コート紙、印刷インキ（大豆油インキ ナチュラリス100：大日本インキ化学工業社製）及び湿し水（H液SG-51濃度1.5%：東京インク社製）を用いて印刷を行った。

【0277】

（印刷方法、調子再現性、小点耐刷性、耐刷汚れ防止性）

前記と同様の方法で、評価を行った。

【0278】

但し耐刷汚れ性は10000枚印刷後行った。結果を表6に示す。

【0279】

表6から本発明の支持体を用いた平版印刷版材料は、調子再現性に優れ、かつ小点における耐刷性、非画像部の汚れ防止における耐刷性に優れていることが分かる。

【0280】

10

20

30

40

【表 6】

平版印刷版	支持体	調子再現性		小点耐刷性 枚数	耐刷汚れ防止性 汚れ回復枚数	備 考
		ドットゲイン量 (%)	シャドウ部の 最大目開き網点%			
45	1	16	85	150000	20	本発明
46	2	16	85	100000	25	本発明
47	3	17	85	150000	21	本発明
48	4	17	85	150000	20	本発明
49	5	17	85	150000	22	本発明
50	6	17	85	150000	23	本発明
51	7	19	80	50000	30	比較例
52	8	23	70	25000	50	比較例
53	9	22	75	25000	35	比較例
54	10	25	65	20000	50	比較例
55	11	18	80	50000	35	比較例

10

【図面の簡単な説明】

【0281】

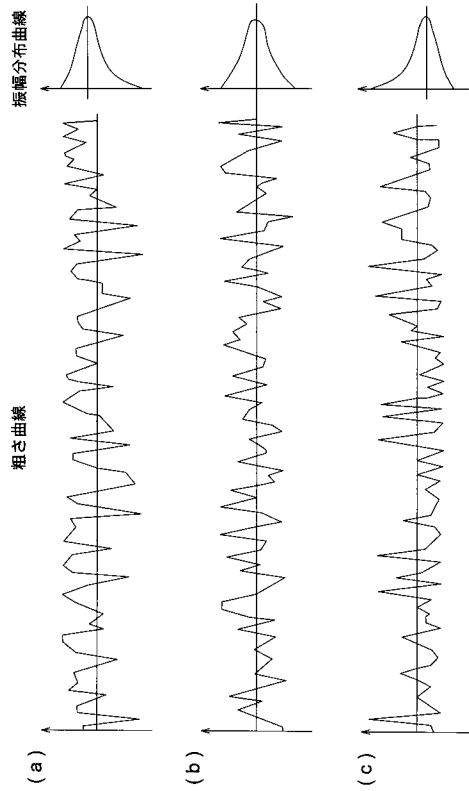
20

【図 1】表面粗さ曲線および振幅分布曲線を模式的に表す図であり、図 1 (a) は振幅分布曲線において深い領域側の拡がり大きい表面形状を説明する図であり、図 1 (b) は浅い領域側の拡がり大きいと深い領域側の拡がり等しい表面形状を説明する図であり、図 1 (c) は浅い領域側の拡がり大きい表面形状を説明する図である。

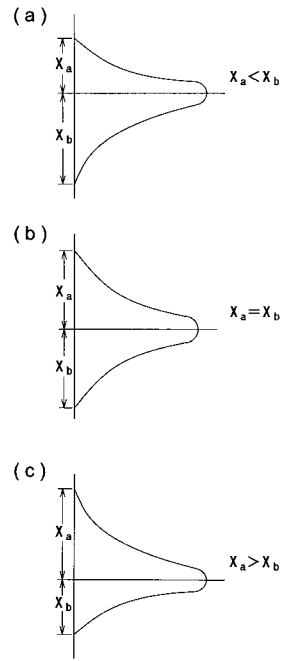
【図 2】図 2 (a) は図 1 5 (a) に示した振幅分布曲線の拡大図であり、図 2 (b) は図 1 (b) に示した振幅分布曲線の拡大図であり、図 2 (c) は図 1 (c) に示した振幅分布曲線の拡大図であり、それぞれ X a および X b を示した図である。

【図 3】図 3 は、支持体表面の 3 次元表面粗さを測定したイメージを表す 3 次元表面粗さ測定データの一例を示す図である。

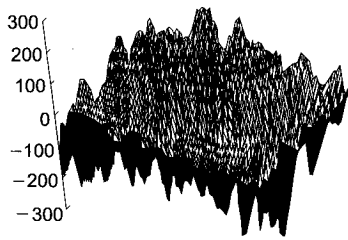
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
G 0 3 F	7/00	(2006.01)	C 2 5 F	3/04		B
G 0 3 F	7/09	(2006.01)	G 0 3 F	7/00	5 0 3	
			G 0 3 F	7/09	5 0 1	